

## 低熱伝導率ナノ断熱材 KROTECT® の開発

### The development of low thermal conductivity insulation material “KROTECT™”

鶴賀俊光\*, 山下翔悟\*, 森清義則\*\*, 佐々山博亘\*\*\*

Toshimitsu TSURUGA\*, Shogo YAMASHITA\*, Yoshinori MORIKIYO\*\*  
and Hironobu SASAYAMA\*\*\*

#### 要 旨

当社ではカーボンニュートラルや SDGs に貢献する付加価値の高い製品として KROTECT® の開発に取り組んでいる。本開発ではフュームドシリカの粒子径と鎖状構造に着目し、BET 比表面積並びに DBP 吸収量のパラメータ検討を行った。その結果、これらの値が大きいほど断熱材は低熱伝導率化並びに圧縮応力が向上した。これにより、当社従来品に対して熱伝導率が 31 % 低減且つ圧縮応力 (10 % 圧縮) が 276 % 増加した断熱材を得た。また、CAE により熱計算を行ったところ、断熱材を低熱伝導率化したことで溶銑鍋や燃料電池の断熱効果がより向上し、CO<sub>2</sub> 削減量が増加する試算結果を得た。

#### Abstract

At our company, we are working on the development of KROTECT™, a high-value-added product that contributes to carbon neutrality and the SDGs. In this development, we focused on the particle size and chain structure of fumed silica, and investigated the parameters of BET specific surface area and DBP absorption number. As a result, with the increase in the parameters of fumed silica, it was obtained low thermal conductivity and high compressive stress for the insulation material. Consequently, we obtained an insulation material with 31 % reduction in thermal conductivity and 276 % increase in compressive stress (10 % compression) compared to our conventional product. In addition, thermal calculations by CAE showed that the insulation effect of the hot metal ladle and the fuel cell was improved by reducing the thermal conductivity of the insulation material, and the reduction in CO<sub>2</sub> emissions was increased.

#### 1 緒言

近年の地球温暖化の進行は予断を許さない状況にあり、脱炭素社会の実現に向けて、日本をはじめ世界の多くの国々において 2050 年までにカーボンニュートラルを目指すことが表明されている<sup>1)</sup>。その実現のために省エネ化による CO<sub>2</sub> 排出量の削減や水素社会の実現に向けた取組みが今後も加速していくと考えられる。

例えば、日本の鉄鋼業における CO<sub>2</sub> 排出量は国内産業部門全体の約 38 % (2022 年度) を占めており<sup>2)</sup>、鉄鋼メーカーにおいても CO<sub>2</sub> 削減は急務の課題となっている。製鉄プロセスでは溶銑鍋、

#### 1 Introduction

The progression of global warming in recent years has reached a critical stage, prompting many countries including Japan declared their goal of achieving carbon neutrality by 2050<sup>1)</sup>. To realize this goal, efforts to reduce CO<sub>2</sub> emissions through energy saving and the establishment of a hydrogen society are expected to accelerate.

For instance, the steel industry in Japan accounts for approximately 38 % of the total CO<sub>2</sub> emissions from the domestic industrial sector (FY2022)<sup>2)</sup>, making CO<sub>2</sub> reduction an urgent issue for steel manufacturers. In the steelmaking process, energy saving is improved by enhancing the thermal insulation of linings in hot metal ladles, torpedo cars, and tundishes using insulation materials<sup>3)</sup>, making

\* セラミックス事業部 サーマルセラミックス部 マネージャー Manager, Thermal Ceramics Department., Ceramics Division  
\*\* セラミックス事業部 サーマルセラミックス部 グループ長 Group Manager, Thermal Ceramics Department., Ceramics Division  
\*\*\* セラミックス事業部 サーマルセラミックス部 部長 General Manager, Thermal Ceramics Department., Ceramics Division

混鉄車、タンディッシュ等において、断熱材を用いてライニングの断熱性を強化することで省エネ性の向上に取り組んでおり<sup>3)</sup>、CO<sub>2</sub>削減に断熱技術の活用が有効となっている。

また、水素社会の実現に欠かせない燃料電池やSOEC (Solid Oxide Electrolysis Cell) 水素製造技術では、発電部を700℃以上の高温に維持するために耐熱性の高性能断熱材が使用されている<sup>4)</sup>。燃料電池の普及を加速させるためには発電効率の向上や省スペース化、コスト低減などに積極的に取り組む必要があり、その実現には断熱性能の向上が不可欠となる。

断熱材を低熱伝導化した場合、製品や装置の断熱性能の向上、内容積の増加(断熱厚さの削減により同じ外形サイズで内容積を増加)、省スペース化(断熱性能を維持しながら外形サイズを縮小)など数多くのメリットを享受できるため、その重要性はますます高まっている。当社ではこれまでに培った様々な知識、経験を元にして断熱材の低熱伝導化(断熱性向上)の技術開発に取り組んできた。その結果、当社従来品よりも断熱性能を向上したナノ断熱材 KROTECT<sup>®</sup> (以下、本開発品)を開発するに至った。本報告では、その技術開発の取組みについて述べると共に、ハンドリング性や耐圧性を考慮した圧縮応力の向上についても評価したので併せて報告する。

## 2 ナノ断熱材の概略と開発方針

断熱材の外観写真を図1に示す。本検討対象の断熱材はフュームドシリカを主原料とし、その他に赤外線不透過材等を含んでいるボード状のナノ多孔質材料であり、耐熱温度は約900～1000℃である。用いられるフュームドシリカの一次粒子は粒子径が20 nm以下であるが、単独で存在することは無く、図2に示すように一次粒子が鎖状に連なった複雑な構造を形成している(一次凝集体(二次粒子)の粒子径約100～400 nm)。その鎖状構造は多くの微細気孔を形成しているので静止空気より更に低熱伝導率という特徴を有している<sup>3)</sup>。

insulation technology effective for CO<sub>2</sub> reduction.

Additionally, high performance thermal insulation materials with high heat resistance are used to maintain the power generation units of fuel cells and SOEC (Solid Oxide Electrolysis Cell) hydrogen production technology at temperatures above 700 °C, which are essential for realizing a hydrogen society<sup>4)</sup>. To accelerate the spread of fuel cells, it is necessary to actively work on improving power generation efficiency, space-saving, and cost reduction, for which enhancing thermal insulation performance is indispensable.

When thermal insulation materials are made low thermal conductivity, numerous benefits can be enjoyed, such as improved thermal insulation performance of products and equipment, increased internal volume (by reducing insulation thickness while maintaining the same external size), and space-saving (by reducing the external size while maintaining insulation performance). Therefore, it is important for these materials to make low thermal conductivity. Based on the various knowledge and experience accumulated so far, our company has been working on the technological development of thermal insulation materials with low thermal conductivity (improved insulation performance). As a result, we have developed a nano-insulation material, KROTECT<sup>TM</sup> (hereinafter referred to as the developed product), which has improved insulation performance compared to our conventional products. This report describes the efforts in the technological development of this product and also evaluates the improvement in compressive stress considering handling and pressure resistance.

## 2 Overview and development policy of nano-insulation material

Figure 1 shows a photograph of the insulation material. The insulation material is a board-shaped and nano-sized porous material with fumed silica as the main raw material, containing other materials such as infrared shielding materials, and has a heat resistance temperature of about 900-1000 °C. The primary particles of the fumed silica have a particle size of 20 nm or less, but they do not exist independently and form a complex structure where primary particles are connected in chains, as shown in Fig. 2 (the particle size of primary aggregates (secondary particles) is about 100-400 nm). This chain structure forms many fine pores, resulting in a lower thermal conductivity than still air<sup>3)</sup>.

また、放射伝熱の抑制のために、赤外線を反射、吸収、散乱等する材料として赤外線不透過材（炭化けい素等）が使用されており、ナノ断熱材は他の一般的な断熱材に比べて高温環境下でも低熱伝導率を実現している。参考として、断熱材の熱伝導率を比較したグラフを図3に示す<sup>5)</sup>。

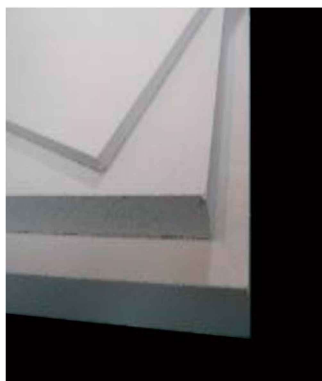


Fig. 1 Nano-insulation materials.

Additionally, it is used infrared shielding materials (such as silicon carbide) that reflect, absorb, and scatter infrared rays to suppress radiative heat transfer, therefore the nano-insulation material achieves low thermal conductivity even in high temperature environments compared to other general insulation materials. For reference, Fig. 3 shows a graph comparing the thermal conductivity of insulation materials<sup>5)</sup>.

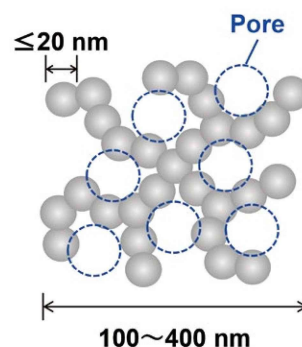


Fig. 2 The structure of fumed silica.

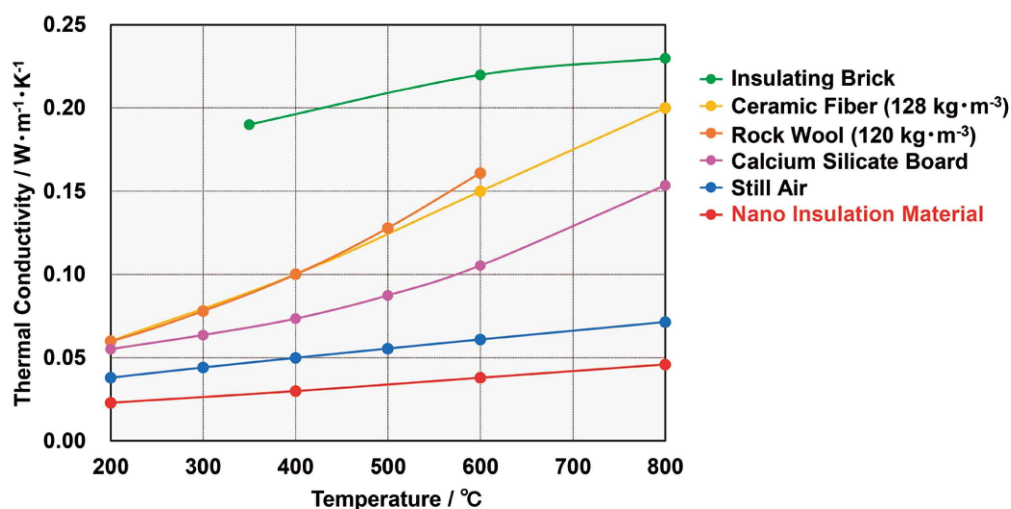


Fig. 3 Thermal conductivity characteristics of various insulations.

断熱材の熱伝導率 $\lambda$ は式(1)のように表される<sup>6)</sup>。微細気孔中では対流項である $\lambda_c$ は無視できる。本開発では、 $\lambda_s$ 、 $\lambda_g$ の低減のためにフュームドシリカについて検討することにした。

$$\lambda = \lambda_s + \lambda_g + \lambda_c + \lambda_r \quad (1)$$

$\lambda$  : 断熱材の熱伝導率

The thermal conductivity  $\lambda$  of the insulation material is expressed in equation (1)<sup>6)</sup>. In fine pores, the convection term  $\lambda_c$  can be ignored. In this development, we decided to examine fumed silica to reduce  $\lambda_s$  and  $\lambda_g$ .

$$\lambda = \lambda_s + \lambda_g + \lambda_c + \lambda_r \quad (1)$$

where:

$\lambda$  : Thermal conductivity of the insulation material

$\lambda_s$ : 断熱材を形成する固体の熱伝導率  
 $\lambda_g$ : 断熱材内部の気体の熱伝導率  
 $\lambda_c$ : 対流伝熱による熱伝導率  
 $\lambda_r$ : 放射（輻射）伝熱による熱伝導率

$\lambda_s$ : Thermal conductivity of the solid forming the insulation material  
 $\lambda_g$ : Thermal conductivity of the gas inside the insulation material  
 $\lambda_c$ : Thermal conductivity due to convective heat transfer  
 $\lambda_r$ : Thermal conductivity due to radiative heat transfer

断熱材の開発方針としては、断熱材内部の細孔径（モード径など）や細孔数に着目し、それらに大きく関係するフュームドシリカの粒子径並びに鎖状構造が熱伝導率と圧縮応力に与える影響について検討した。具体的にはそれぞれの物性に対応する BET 比表面積並びに DBP（フタル酸ジブチル）吸収量のパラメータ検討を行った。

また、得られた熱伝導率測定結果に対し、熱解析による断熱性改善効果の試算並びに CO<sub>2</sub> 削減量の推算により、製品への適用効果について検証した。

As the development policy of the insulation material, we focused on the pore size (modal diameter, etc.) and the number of pores inside the insulation material, and examined the effects of the particle size and chain structure of fumed silica, which are significantly related to these factors, for thermal conductivity and compressive stress. Specifically, we examined the parameters of BET specific surface area and DBP (dibutyl phthalate) absorption number corresponding to each physical property.

Furthermore, we verified the application effects on products using the obtained thermal conductivity measurement results by estimating the improvement in thermal insulation performance through thermal analysis and the amount of CO<sub>2</sub> reduction.

### 3 実験方法

#### 3.1 試料作製

表 1 の物性の原料を用いて断熱材の原板を作製した。

### 3 Experimental methods

#### 3.1 Test materials

The raw materials with the properties shown in **Table 1** were used to produce the raw boards of the insulation material.

**Table 1 Properties of raw materials for insulation**

|                             |                                                             | A   | B   | C   | D   | E   |
|-----------------------------|-------------------------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Fumed silica                | BET specific surface area / m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> | 200 | 300 | 380 | 400 | 450 |
|                             | DBP absorption number / ml·100g <sup>-1</sup>               | 354 | 394 | 378 | 437 | 449 |
|                             | Content rate / mass%                                        | 72  | 72  | 72  | 72  | 72  |
| Infrared shielding material | Material                                                    | SiC | SiC | SiC | SiC | SiC |
|                             | Content rate / mass%                                        | 20  | 20  | 20  | 20  | 20  |
| Others                      | Content rate / mass%                                        | 8   | 8   | 8   | 8   | 8   |

#### 3.2 測定方法

##### 3.2.1 熱伝導率

断熱材の熱伝導率を熱線法（直交法）による熱伝導率測定装置（JIS R 2251-1 準拠）により測定した。温度設定は 25 °C 又は 800 °C とした。試料サイズは長さ 230 mm，幅 114 mm，厚さ 20 mm であり，2 枚一組とした。

#### 3.2 Measurement methods

##### 3.2.1 Thermal conductivity

The thermal conductivity of the insulation material was measured using a thermal conductivity measurement device (in accordance with JIS R 2251-1) by the hot wire method (orthogonal method). The temperature settings were 25 °C or 800 °C. The sample size was 230 mm in length, 114 mm in width, and 20 mm in thickness, with two pieces as a set.



### 3・2・2 圧縮応力 (10 % 圧縮)

断熱材の圧縮応力 (10 % 圧縮) を万能試験機により測定した。試料サイズを長さ 50 mm, 幅 50 mm, 厚さ 20 mm とし, 圧縮速度は  $0.5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$  とした。このとき, 初期の厚みから 10 % 圧縮した時点での試験力を圧縮面の面積で除した値を圧縮応力 (10 % 圧縮) とした。

### 3・2・3 細孔分布

断熱材の細孔分布を JIS R 1655 に基づいて水銀ポロシメーターにより測定した。測定条件は表面張力を  $0.480 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ , 接触角を  $140^\circ$ , 測定範囲を  $0.004 \sim 500 \text{ } \mu\text{m}$  とした。

Log 微分細孔容積分布 ( $dV/d(\log D)$ ,  $V$ : 細孔容積,  $D$ : 細孔径) において, 70 nm 以下の範囲内に見られるピークにおける細孔径を「モード径 ( $\leq 70 \text{ nm}$ )」とした。

全細孔数  $N(\text{個} \cdot \text{g}^{-1})$  は式(2)を用いて算出した。すなわち, 水銀ポロシメーターでの測定で得られる平均細孔直径  $R(4V/A, A$ : 側面積) を用い, 細孔の形を球状に代表して, 球の体積の公式より細孔 1 個当たりの容積 ( $\text{ml} \cdot \text{個}^{-1}$ ) を求めたうえで, 全細孔容積  $V(\text{ml} \cdot \text{g}^{-1})$  を細孔 1 個当たりの容積で除すことで求めた。

$$N = \frac{V}{\frac{4}{3}\pi\left(\frac{R}{2}\right)^3} \quad (2)$$

## 3・3 断熱効果の試算

本開発品による製品への適用効果については, 表 2 の熱伝導率と表 3 の計算条件を用い, 溶銑鍋と燃料電池を例にとって CAE (SOLIDWORKS® Simulation) により定常熱計算を行ってシミュレーションした。

### 3・2・2 Compressive stress (10 % compression)

The compressive stress (10 % compression) of the insulation material was measured using an universal tester. The sample size was 50 mm in length, 50 mm in width, and 20 mm in thickness, with a compression speed of  $0.5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ . The compressive stress (10 % compression) was calculated by dividing the test force at the point of 10 % compression from the initial thickness by the area of the compression surface.

### 3・2・3 Pore size distribution

The pore size distribution of the insulation material was measured using a mercury porosimeter in accordance with JIS R 1655. The measurement conditions were a surface tension of  $0.480 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ , a contact angle of  $140^\circ$ , and a measurement range of  $0.004\text{-}500 \text{ } \mu\text{m}$ .

In the log differential intrusion ( $dV/d(\log D)$ ,  $V$ : intrusion volume,  $D$ : pore diameter), the pore diameter at the peak observed within the range of 70 nm or less was defined as the “modal diameter ( $\leq 70 \text{ nm}$ )”.

The number of all pores  $N(\text{nos.} \cdot \text{g}^{-1})$  was calculated using equation (2). Specifically, the volume per a pore ( $\text{ml} \cdot \text{nos.}^{-1}$ ) was calculated by the formula for the volume of a sphere using the average pore diameter  $R(4V/A, A$ : lateral surface area) obtained from the mercury porosimeter measurement, and it was obtained by dividing total intrusion volume  $V(\text{ml} \cdot \text{g}^{-1})$  by the volume per a pore.

## 3・3 Estimation of thermal insulation effect

The application effect of the developed product on products was verified by steady-state thermal calculations for a hot metal ladle and a fuel cell as examples using CAE (SOLIDWORKS® Simulation) with the thermal conductivity in Table 2 and the calculation conditions in Table 3.

**Table 2 Thermal conductivity of insulation materials for calculation**

|                                                                          |        | Conventional product | Sample D |
|--------------------------------------------------------------------------|--------|----------------------|----------|
| Thermal conductivity<br>/ $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ | 25 °C  | 0.032                | 0.030    |
|                                                                          | 600 °C | 0.056                | 0.039    |
|                                                                          | 800 °C | 0.068                | 0.047    |

**Table 3 CAE calculation parameters**

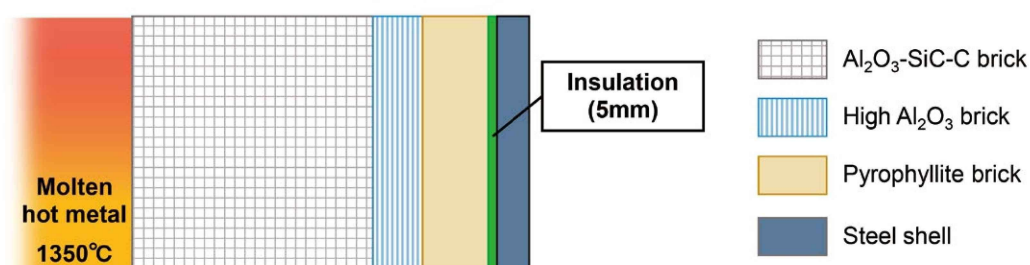
|               |                                                                            | Hot metal ladle | Fuel cell |
|---------------|----------------------------------------------------------------------------|-----------------|-----------|
| Inner surface | Surface temp. / °C                                                         | 1350            | 800       |
| Outer surface | Atmosphere temp. / °C                                                      | 30              | 25        |
|               | Heat transfer coefficient / $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ | 15              | 15        |
| Insulation    | Thickness / mm                                                             | 5               | 50        |

### 3・3・1 溶銑鍋における熱解析並びに CO<sub>2</sub> 削減量の推算

図 4 で示すように、溶銑鍋を例に取った一般的なライニングを独自に想定し、CAE により定常熱計算を行って鉄皮表面温度と放散熱量をシミュレーションした。

また、CO<sub>2</sub> 削減量の試算に際し、2020 年度における日本製鉄グループでの粗鋼生産 1 t あたりの CO<sub>2</sub> 排出量原単位 2.09 t-CO<sub>2</sub>/t-steel(暫定値)<sup>7)</sup> を粗鋼生産 1 t 当たりのエネルギー原単位 24.5 GJ/t-steel<sup>7)</sup> で除すことで、製鉄にて消費されるエネルギーに対する CO<sub>2</sub> 排出量  $k=0.085 \text{ t}\cdot\text{GJ}^{-1}$  を求めた。このとき断熱材未適用時の放散熱量  $Q_1$  ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ ) 並びに CO<sub>2</sub> 排出量  $v_1$  (t)、断熱材適用時の放散熱量  $Q_2$  ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ ) 並びに CO<sub>2</sub> 排出量  $v_2$  (t) として、受銑時間  $t=1000 \text{ h}$  とした場合における断熱材施工面積  $S=1 \text{ m}^2$  あたりの CO<sub>2</sub> 削減量  $v$  (t) (CO<sub>2</sub> 排出量  $v_1$ ,  $v_2$  の差分) を以下の式 (3) により試算した<sup>5)</sup>。

$$v = v_1 - v_2 = k(Q_1 - Q_2)tS \quad (3)$$

**Fig. 4 Lining of the hot metal ladle for calculation.**

### 3.3.2 燃料電池における熱解析

図5で示すような燃料電池のホットモジュール（発電部）筐体（幅500 mm，奥行300 mm，高さ400 mm）を独自に想定し，筐体の内面に断熱材を配置する構成として，CAEにより定常熱計算を行って筐体の外側表面温度と放散熱量をシミュレーションした。また，当社従来品とサンプルD（開発品）において放散熱量が同等となる断熱材の厚さを求め，材料の削減量と筐体サイズの小型化について試算した。

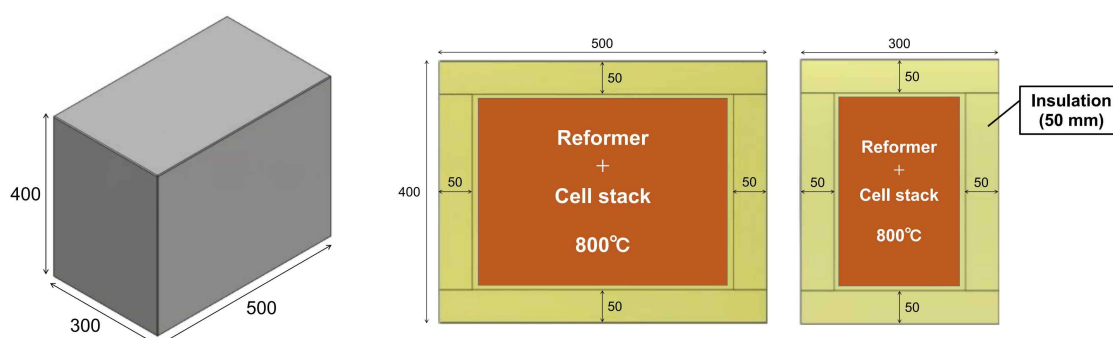
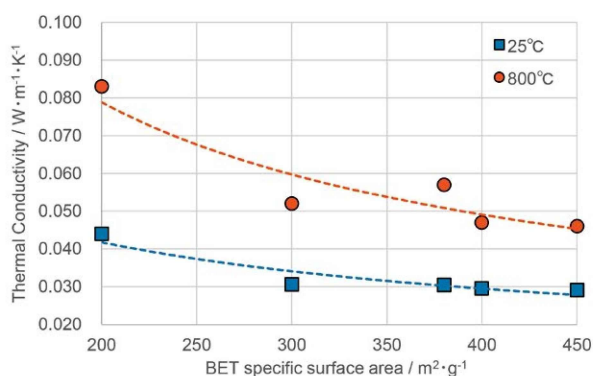


Fig. 5 Hot module model of the fuel cell.

## 4 結果と考察

### 4.1 熱伝導率

フュームドシリカの BET 比表面積および DBP 吸収量と熱伝導率との関係を示すグラフを図6に示す。BET 比表面積，DBP 吸収量については25℃，800℃のいずれにおいても値が大きくなるほど熱伝導率は低減する傾向が見られた。それらが最も大きいサンプルEはそれらが最も小さいサンプルAに対し，800℃において45%の熱伝導率低減が認められた。



## 4 Results and discussion

### 4.1 Thermal conductivity

Figure 6 shows the graph of the relationship between the BET specific surface area and DBP absorption number of fumed silica and the thermal conductivity. The thermal conductivity tended to decrease as the BET specific surface area and DBP absorption number increased at both 25℃ and 800℃. Sample E, which had the largest values, showed 45% reduction in thermal conductivity at 800℃ compared to sample A, which had the smallest values.

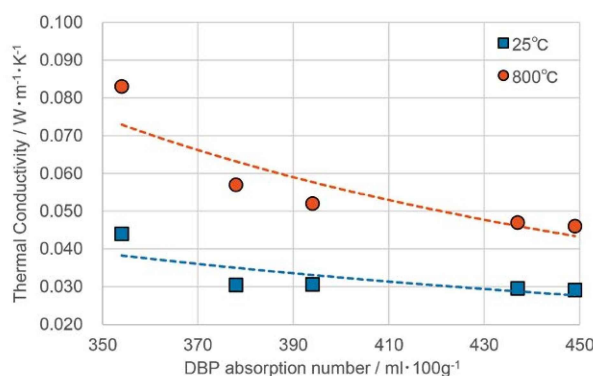


Fig. 6 Thermal conductivity of insulations.

#### 4.2 圧縮応力 (10 % 圧縮)

フュームドシリカの BET 比表面積および DBP 吸収量と圧縮応力 (10 % 圧縮) との関係を示すグラフを図 7 に示す。BET 比表面積, DBP 吸収量のいずれも, 値が大きくなるほど圧縮応力 (10 % 圧縮) は増加する傾向が見られた。それらが最も大きいサンプル E はそれらが最も小さいサンプル A に対して 74 % の圧縮応力 (10 % 圧縮) 向上が認められた。

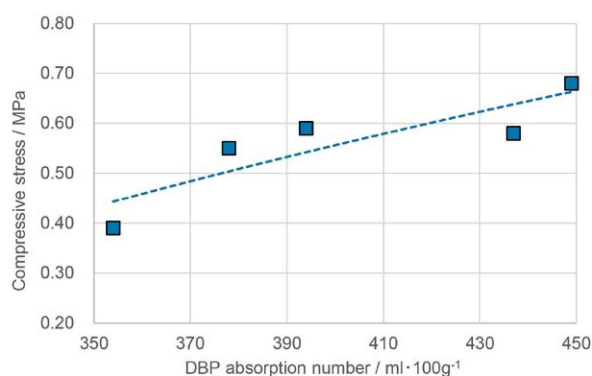
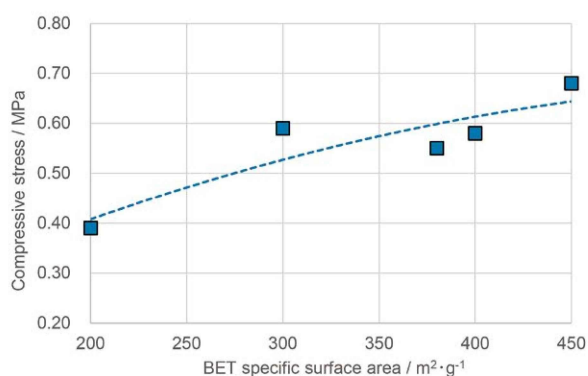


Fig. 7 Compressive stress (10 % compression) of insulations.

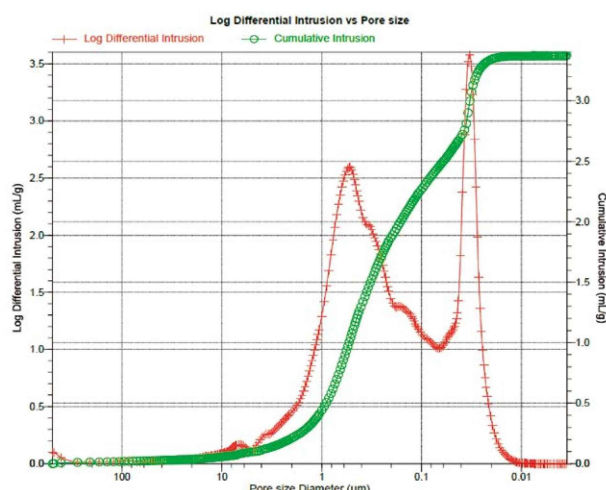
#### 4.3 細孔分布

細孔分布測定結果として, サンプル A 及び D の測定で得られたグラフを図 8 に, 測定結果をまとめたものを表 4 に示す。フュームドシリカの BET 比表面積及び DBP 吸収量が大きくなるにつれて平均細孔直径やモード径 ( $\leq 70$  nm) が小さくなり, 全細孔数は増加する傾向が見られた。また, 当社従来品はサンプル B, C, D, E と比較して平均細孔直径やモード径 ( $\leq 70$  nm) が大きく, 全細孔数が少ないことが見て取れる。尚, 全細孔容積と細孔容積 ( $\leq 70$  nm) (細孔分布の 70 nm 以下の範囲における細孔容積) については特に傾向は見られなかった。

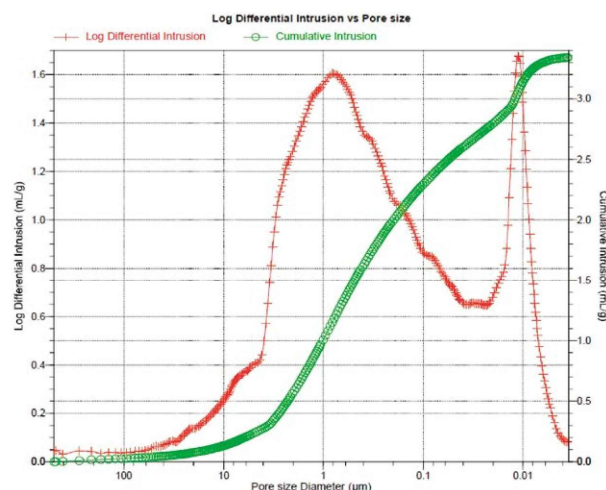
#### 4.3 Pore size distribution

The results of the pore size distribution measurements for samples A and D are shown in Fig. 8, and the summarized results are presented in Table 4. As the BET specific surface area and DBP absorption number of fumed silica increased, the average pore diameter and modal diameter ( $\leq 70$  nm) decreased, and the number of all pores increased. Additionally, our conventional product had larger average pore diameters and modal diameters ( $\leq 70$  nm), and fewer pores compared to samples B, C, D, and E. However, no particular trend was observed for the total intrusion volume and the intrusion volume ( $\leq 70$  nm) within the pore distribution range of 70 nm or less.





(1) Sample A



(2) Sample D

Fig. 8 Pore size distribution of insulations by mercury porosimetry.

Table 4 Result of pore size distribution measurement

|                                                                 | A    | B    | C    | D    | E    | Conventional product |
|-----------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|----------------------|
| Total intrusion volume / ml·g <sup>-1</sup>                     | 3.37 | 3.11 | 3.22 | 3.34 | 3.10 | 4.03                 |
| Intrusion volume (≤ 70nm) / ml·g <sup>-1</sup>                  | 0.94 | 1.00 | 0.90 | 0.92 | 0.90 | 0.95                 |
| Average pore diameter (4V/A) / nm                               | 93.8 | 50.1 | 51.9 | 47.3 | 41.4 | 83.6                 |
| Modal diameter (≤ 70nm) / nm                                    | 32.9 | 15.8 | 13.2 | 11.2 | 9.3  | 21.9                 |
| The number of all pores / 10 <sup>16</sup> nos.·g <sup>-1</sup> | 0.8  | 4.7  | 4.4  | 6.0  | 8.3  | 1.3                  |

#### 4.4 フュームドシリカの物性に関する考察

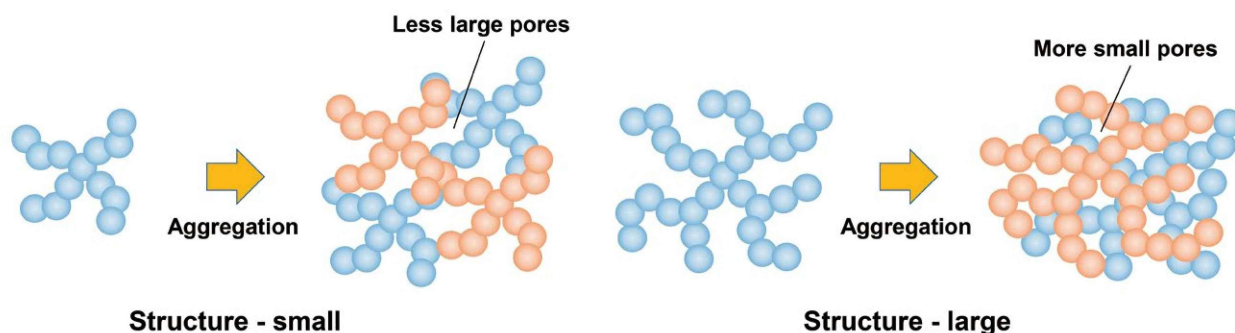
フュームドシリカの BET 比表面積が大きいほど一次粒子径が小さくなるため、一次凝集体の鎖状構造により形成される隙間が小さくなることから、細孔分布において平均細孔直径やモード径 (≤ 70 nm) が小さくなったと考えられる。細孔径がより小さくなることで、仮に振動、回転、伸縮等の分子運動により細孔の大きさが多少変化したとしても、細孔径が空気中の分子の平均自由行程よりは小さくなると推察され、気体分子の伝熱が抑制されることで熱伝導率が低減したと考えられる。また、一次粒子径が小さくなることで粒子間における点接触数が増えると推察され、圧縮応力が向上することが考えられる。

#### 4.4 Discussion on the physical properties of fumed silica

As the BET specific surface area of fumed silica increases, the primary particle size decreases, thus it result in smaller pores formed by the chain structure of primary aggregates. This leads to a decrease in the average pore diameter and modal diameter (≤70 nm) in the pore distribution. With smaller pore diameters, even if the pore size changes slightly due to molecular movements such as vibration, rotation, or expansion, it is presumed that the pore diameter remains smaller than the mean free path of air molecules, thereby suppressing heat transfer by gas molecules and reducing thermal conductivity. Additionally, as the primary particle size decreases, the number of point contacts between particles increases, which is thought to enhance compressive stress.

また、フュームドシリカの DBP 吸収量が大きいほどストラクチャー（一次凝集体における鎖状、分岐構造の大きさ）が大きくなる。平均細孔直径がより小さくなり、かつ細孔数が増加するため、**図 9**で示すように、一次凝集体同士における鎖状構造の凝集によって細孔がより緻密化していると推察される。よって、鎖状構造によって空間の仕切り数が増えることで空気による伝熱がより抑制され、断熱性が向上すると考えられる。更には、仕切り数が増えれば粒子間における点接触が増えるため、圧縮応力が向上すると考えられる。

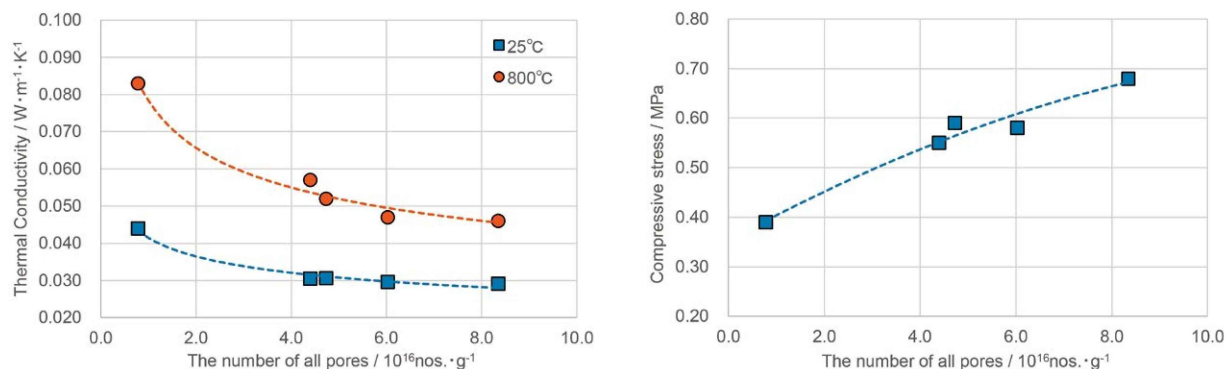
Furthermore, as the DBP absorption number of fumed silica increases, the structure (size of the chain and branched structures in primary aggregates) becomes larger. This results in a smaller average pore diameter and an increased number of pores. Therefore, as shown in **Fig. 9**, it is presumed that the aggregation of chain structures between primary aggregates leads to a denser pore structure. Therefore, it is considered that thermal insulation improves due to further suppression of heat transfer by air because of increasing number of partitions in the space by the chain structure. Moreover, as the number of partitions increases, the number of point contacts between particles also increases, which is thought to enhance compressive stress.



**Fig. 9** Schematic diagrams of fumed silica's aggregation.

断熱材の全細孔数と熱伝導率、圧縮応力（10 % 圧縮）との関係を**図 10**に示す。細孔数はこれらのパラメータとの関係性が高いことが見て取れる。BET 比表面積と DBP 吸収量の増大により全細孔数を増加させることで、断熱材をより低熱伝導化し、圧縮応力を向上できることが見出された。

**Figure 10** shows the relationship between the number of all pores and thermal conductivity and compressive stress (10 % compression). It can be seen that the number of pores has a high correlation with these parameters. By increasing the number of all pores through the increase in BET specific surface area and DBP absorption number, it was found that the insulation material could be made to have lower thermal conductivity and higher compressive stress.



**Fig. 10** Each properties of insulations against the number of all pores.



#### 4・5 断熱材の開発成果

当社従来品及び本開発品（サンプル D）の全細孔数と熱伝導率（800℃）、圧縮応力（10％圧縮）を図 11 に示す。本開発品は当社従来品よりも全細孔数が  $4.7 \times 10^{16}$  個・ $\text{g}^{-1}$  増加（約 4.6 倍）し、31％の熱伝導率低減と 276％の圧縮応力向上が認められた。

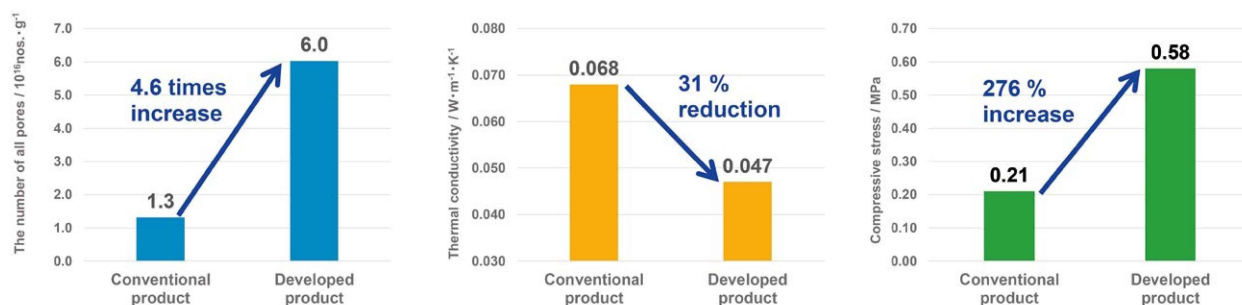


Fig. 11 The number of all pores, thermal conductivity and compressive stress of insulations.

#### 4・6 断熱効果の試算結果

##### 4・6・1 溶銑鍋

鉄皮表面温度と放散熱量の熱解析結果と  $\text{CO}_2$  削減量の試算結果を示すグラフを図 12 に示す。断熱材として当社従来品及びサンプル D（本開発品）が適用された溶銑鍋への断熱効果は、鉄皮温度がそれぞれ 127℃低減、152℃低減、放散熱量がそれぞれ 48％低減、56％低減となり、大幅に低減した。また、溶銑鍋への断熱材適用による  $\text{CO}_2$  削減量はそれぞれ 1.4 t、1.6 t（受銑時間 1000 h、断熱材施工面積  $1 \text{ m}^2$  あたり）と試算され、 $\text{CO}_2$  大幅削減の可能性が示唆された。

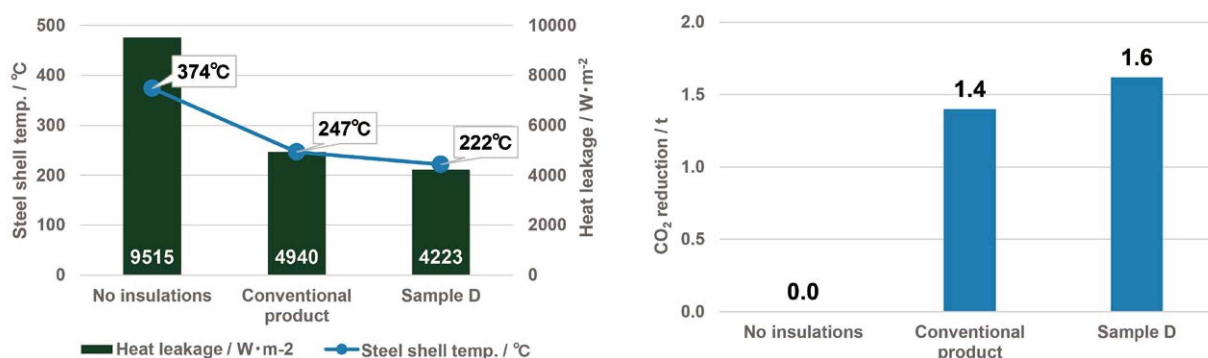


Fig. 12 CAE calculation results and simulations of carbon dioxide reduction.

#### 4・5 Development results of insulation material

Figure 11 shows the number of all pores, thermal conductivity (at 800  $^{\circ}\text{C}$ ), and compressive stress (10 % compression) of our conventional product and the developed product (sample D). The developed product showed increase of  $4.7 \times 10^{16}$  nos.・ $\text{g}^{-1}$  (approximately 4.6 times) in the number of all pores, 31 % reduction in thermal conductivity, and 276 % increase in compressive stress compared to our conventional product.

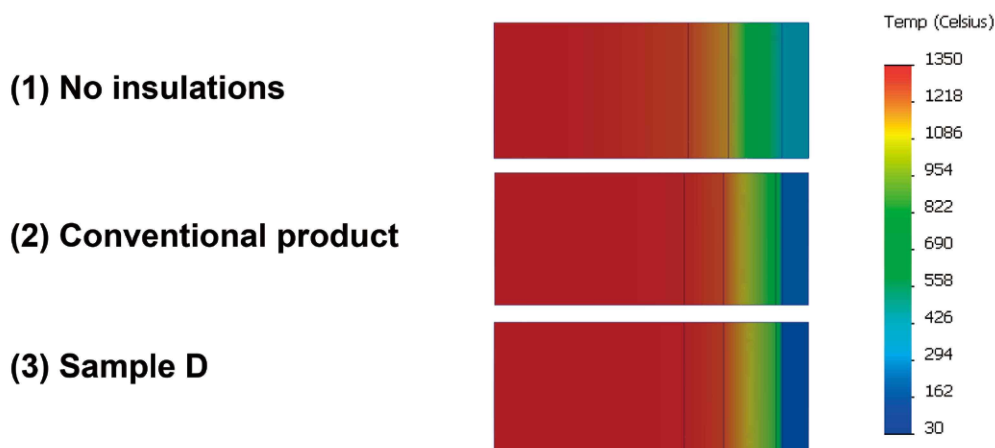
#### 4・6 Estimation results of thermal insulation effect

##### 4・6・1 The hot metal ladle

Figure 12 shows the thermal analysis results of the steel shell surface temperature and heat leakage, and the estimated  $\text{CO}_2$  reduction. The thermal insulation effect of the hot metal ladle with our conventional product and sample D (the developed product) as insulation materials showed reduction in steel shell temperature by 127  $^{\circ}\text{C}$  and 152  $^{\circ}\text{C}$ , respectively, and reduction in heat leakage by 48 % and 56 %, respectively. Additionally, the estimated  $\text{CO}_2$  reduction for the hot metal ladle with insulation material was 1.4 t and 1.6 t (per 1  $\text{m}^2$  of insulation material application area for 1000 hours of receiving time), respectively, suggesting a significant potential for  $\text{CO}_2$  reduction.

ライニングにおける  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$  れんがや高  $\text{Al}_2\text{O}_3$  れんが、ろう石れんがの熱伝導率が断熱材に対して高いため、断熱材が適用されたライニングでは溶銑鍋の断熱性能が改善し、鉄皮表面温度と放散熱量が大幅に低減したと考えられる。ライニングの温度コンター図を図 13 に示す。断熱材はこれらのれんがに対して大幅に薄いが、熱伝導率の差が著しく大きいいため断熱材中における温度勾配が最も大きくなり、高いパフォーマンスを発揮していることが窺える。更にサンプル D は当社従来品よりも熱伝導率がより低いため、断熱性能がより改善したと考えられる。また、 $\text{CO}_2$  削減量は式 (3) の通り放散熱量の差に依存するため、断熱性能がより高い（放散熱量がより小さい）サンプル D の方が当社従来品よりも削減効果が高くなったと考えられる。

Due to the high thermal conductivity of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$  bricks, high  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bricks, and pyrophyllite bricks in the lining, it was improved the thermal insulation performance of the hot metal ladle with the application of insulation materials, therefore it was significantly reduced the steel shell temperature and heat leakage. **Figure 13** shows the temperature contour diagram of the lining. Although the insulation material is significantly thinner than these bricks, the large difference in thermal conductivity results in the highest temperature gradient within the insulation material, indicating high performance. Furthermore, since sample D has a lower thermal conductivity than our conventional product, it is thought that the thermal insulation performance was further improved. Additionally, since the  $\text{CO}_2$  reduction depends on the difference in heat leakage as per equation (3), the higher thermal insulation performance (lower heat leakage) of sample D resulted in a higher reduction effect compared to our conventional product.



**Fig. 13 Temperature contour diagrams of each lining.**

#### 4・6・2 燃料電池

解析モデルの温度コンター図を図 14、筐体の外側表面温度と放散熱量の熱解析結果を図 15 に示す。断熱材としてサンプル D（本開発品）が適用された燃料電池ホットモジュールへの断熱効果は当社従来品に対して外側表面温度（中央部）が  $11.6\text{ }^{\circ}\text{C}$  低減、放散熱量が 19 % 低減となり、それぞれ大幅に低減した。また、サンプル D の厚さを 38 mm に削減した場合 (-12 mm)、放散熱量が当

#### 4・6・2 The fuel cell

**Figure 14** shows the temperature contour diagram of the analysis model, and **Fig. 15** shows the thermal analysis results of the outer surface temperature and heat leakage of the casing. The thermal insulation effect of the fuel cell hot module with sample D (the developed product) as the insulation material showed reduction in the outer surface temperature (central part) by  $11.6\text{ }^{\circ}\text{C}$  and reduction in heat leakage by 19 % compared to our conventional product. Additionally, when the thickness of sample D was reduced to 38 mm

社従来品と同等になった。このときの断熱材の削減量は 29 vol% となり，更にはホットモジュール筐体のサイズが各辺 24 mm ずつ縮小可能となる試算結果が得られた。

(-12 mm), the heat leakage became equivalent to that of our conventional product. The reduction amount of the insulation material was 29 vol%, and it was estimated that the size of the hot module casing could be reduced by 24 mm on each side.

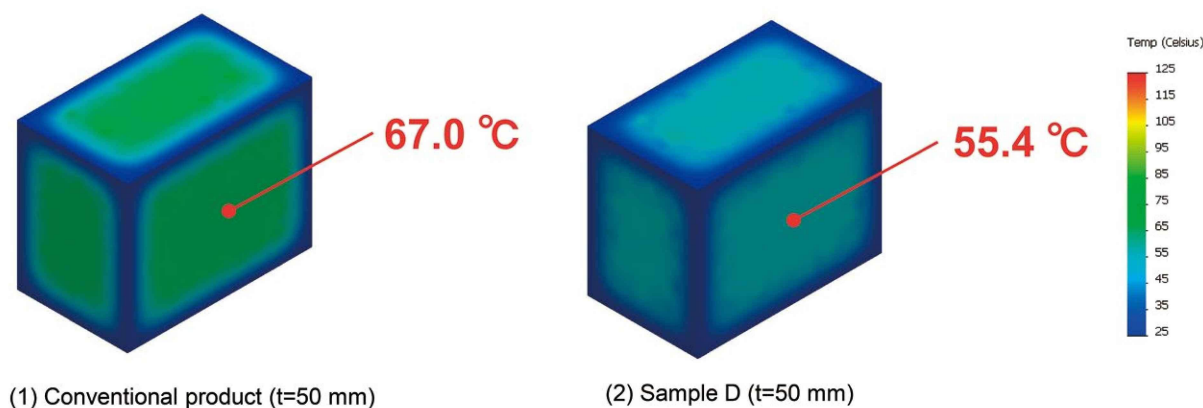


Fig. 14 Temperature contour diagrams of fuel cell hot module.

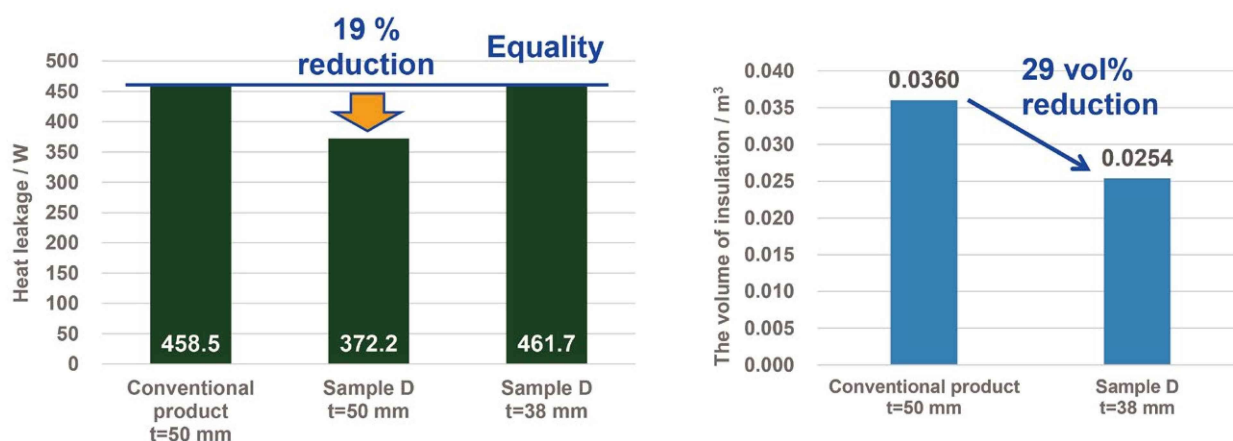


Fig. 15 CAE calculation results of fuel cell hot module.

## 5 まとめ

断熱材の低熱伝導化並びに圧縮応力の向上を検討するにあたり，フュームドシリカの粒子径と鎖状構造に着目し，BET 比表面積並びに DBP 吸収量のパラメータ検討を行った。また，断熱材の適用効果の検証として，溶銑鍋と燃料電池を例にとって CAE による断熱性向上効果と CO<sub>2</sub> 削減量について試算したところ，以下の結果が得られた。

- (1) フュームドシリカの BET 比表面積や DBP 吸収量が多いほど断熱材は低熱伝導化し，圧

## 5 Summary

In considering the reduction of thermal conductivity and the increase in compressive stress of insulation materials, we focused on the particle size and chain structure of fumed silica and examined the parameters of BET specific surface area and DBP absorption number. Additionally, as a verification of the application effect of the insulation material, we estimated the improvement in thermal insulation performance and the amount of CO<sub>2</sub> reduction through CAE for a hot metal ladle and a fuel cell. As a result, it was obtained the following results:

- (1) The larger the BET specific surface area and

縮応力は増加した。それらが最も大きいサンプル E はそれらが最も小さいサンプル A に対して 45 % の熱伝導率低減 (@800 °C) と 74 % の圧縮応力 (10 % 圧縮) 向上が認められた。平均細孔直径やモード径が小さくなり全細孔数が増加したことで気体分子の伝熱が抑制されると共に、粒子間における点接触が増えたことにより圧縮応力が向上したものと考えられる。

- (2) 本開発品は当社従来品に対して熱伝導率が 31 % 低減 (@800 °C) し、圧縮応力 (10 % 圧縮) が 276 % 向上した。
- (3) 溶銑鍋に対する本開発品の断熱効果は鉄皮温度 152 °C 低減、放散熱量 56 % 低減、CO<sub>2</sub> 削減量 1.6 t (受銑時間 1000 h、断熱材施工面積 1 m<sup>2</sup> あたり) と試算された。断熱材を低熱伝導化したことで溶銑鍋の断熱効果がより向上し、CO<sub>2</sub> 削減量が増加する試算結果を得た。
- (4) 燃料電池に対する本開発品の断熱効果は外側表面温度 (中央部) 11.6 °C 低減、放散熱量 19 % 低減と試算され、当社従来品に対して優位な差を得た。また、断熱材の厚さを削減しても従来品と断熱性能を同等にできることでホットモジュール筐体のサイズを縮小可能とする試算結果が得られた。

当社ではナノ断熱材 KROTECT® の量産化に向けた準備を鋭意進めている。今後も低熱伝導断熱材をはじめとした高付加価値製品の開発、提供を通じ、「熱を操る」技術によりカーボンニュートラル社会への貢献を図る。

DBP absorption number of fumed silica, the lower the thermal conductivity and the higher the compressive stress of the insulation material. Sample E, which had the largest values, showed 45 % reduction in thermal conductivity (at 800 °C) and 74 % increase in compressive stress (10 % compression) compared to sample A, which had the smallest values. The reduction in average pore diameter and modal diameter, and the increase in the number of all pores, suppressed heat transfer by gas molecules and increased point contacts between particles, resulting in higher compressive stress.

- (2) The developed product showed 31 % reduction in thermal conductivity (at 800 °C) and 276 % increase in compressive stress (10 % compression) compared to our conventional product.
- (3) The thermal insulation effect of the developed product for the hot metal ladle was estimated to reduce the steel shell temperature by 152 °C, reduce heat leakage by 56 %, and reduce CO<sub>2</sub> emissions by 1.6 t (per 1 m<sup>2</sup> of insulation material application area for 1000 hours of receiving time). The lower thermal conductivity of the insulation material improved the thermal insulation effect of the hot metal ladle, resulting in an estimated increase in CO<sub>2</sub> reduction.
- (4) The thermal insulation effect of the developed product for the fuel cell was estimated to reduce the outer surface temperature (central part) by 11.6 °C and reduce heat leakage by 19 %, showing a significant advantage over our conventional product. Additionally, it was estimated that the thickness of the insulation material could be reduced while maintaining equivalent thermal insulation performance, allowing for the miniaturization of the hot module casing.

Our company is actively preparing for the mass production of the nano-insulation material KROTECT™. We will continue to contribute to a carbon neutral society through the development and provision of high-value-added products, including low thermal conductivity insulation materials, by leveraging our “CONTROL THE HEAT” technology.



## 文 献

- 1) 環境省：2050 年カーボンニュートラルを巡る国内外の動き,  
<https://www.env.go.jp/content/900445133.pdf>, (2021-01-27).
- 2) 国立研究開発法人国立環境研究所：日本の温室効果ガス排出量データ (1990 ～ 2022 年度),  
[https://www.nies.go.jp/gio/archive/ghgdata/pi5dm3000010bn3l-att/L5-7gas\\_2024\\_gioweb\\_ver1.0.xlsx](https://www.nies.go.jp/gio/archive/ghgdata/pi5dm3000010bn3l-att/L5-7gas_2024_gioweb_ver1.0.xlsx), (2024-04-12).
- 3) 松尾幸久, 桂 裕氏：セラミックス, **49** [8] 638-642 (2014).
- 4) 黒崎播磨株式会社：“当社の断熱材がエネファーム部品の一部として採用されています”,  
<https://www.krosaki.co.jp/sdgs/heat-insulating>, (2024-06-19).
- 5) 鶴賀俊光：耐火材料, **169** 63-68 (2021).
- 6) 栗田 満：熱測定, **12** [4] 196-198 (1985).
- 7) 日本製鉄株式会社：日本製鉄 サステナビリティレポート 2021,  
<https://www.nipponsteel.com/common/secure/csr/report/nsc/pdf/report2021.pdf>, (2024-08-19).

本論文は以下の報文に加筆・再構成して転載したものである。

鶴賀俊光, 山下翔悟, 森清義則, 佐々山博亘：第 23 回環境と耐火物研究会報告集, 耐火物技術協会 (2024) pp.1-9.

## References

- 1) Ministry of the Environment: Domestic and international movements regarding carbon neutrality by 2050,  
<https://www.env.go.jp/content/900445133.pdf>, (2021-01-27).
- 2) National Institute for Environmental Studies: Japan's GHG emissions data (FY1990-2022),  
[https://www.nies.go.jp/gio/archive/ghgdata/pi5dm3000010bn3l-att/L5-7gas\\_2024\\_gioweb\\_ver1.0.xlsx](https://www.nies.go.jp/gio/archive/ghgdata/pi5dm3000010bn3l-att/L5-7gas_2024_gioweb_ver1.0.xlsx), (2024-04-12).
- 3) Y. Matsuo and Y. Katsura: Ceramics Japan, **49** [8] 638-642 (2014).
- 4) Krosaki Harima Corporation: “Our insulation material is used for Ene-Farm components”,  
<https://www.krosaki.co.jp/sdgs-en/heat-insulating-en>, (2024-06-19).
- 5) T. Tsuruga: Krosaki Harima Technical Report, **169** 63-68 (2021).
- 6) M. Awata: Netsu Sokutei, **12** [4] 196-198 (1985).
- 7) Nippon Steel Corporation: Nippon Steel Sustainability Report 2021,  
<https://www.nipponsteel.com/common/secure/csr/report/nsc/pdf/report2021.pdf>, (2024-08-19).

This paper is reprinted with some additions and reconstructions to the following paper:

T. Tsuruga, S. Yamashita, Y. Morikiyo and H. Sasayama: Proceedings of the 23th Symposium on Environment and Refractories, Technical Association of Refractories, Japan (2024) pp.1-9.