HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Study on high-temperature latent heat storage using Al-Si alloy [an abstract of entire text]
Author(s)	坂井, 浩紀
Description	この博士論文全文の閲覧方法については、以下のサイトをご参照ください。 https://www.lib.hokudai.ac.jp/dissertations/copy-guides/
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第14867号
Issue Date	2022-03-24
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/85236
Type	doctoral thesis
File Information	Hiroki_Sakai_summary.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 内 容 の 要 約

博士の専攻分野の名称　博士（工学）　氏名　坂井　浩紀

学 位 論 文 題 目

Study on high-temperature latent heat storage using Al-Si alloy
（Al-Si 合金を用いた高温潜熱蓄熱に関する研究）

カーボンニュートラルの実現に向けて、エネルギーの最終消費の約半分を占める熱の有効利用技術の確立が必須である。蓄熱技術は、産業排熱の有効活用や変動性再生可能エネルギー用の蓄エネルギー技術として有望である。相変化物質（Phase Change Material: PCM）が固液相変化を利用する潜熱蓄熱技術は、蓄熱密度が高く、熱安定性、耐久性に優れ、間欠熱源を恒温熱源へ変換可能等の優れた特徴を持つ。Al-Si 合金は、500 ℃以上の高温に融点（共晶温度）を持ち、蓄熱密度が高く、かつ高い熱伝導率を持つことから高温用 PCM として期待されている。しかし、Al-Si 合金は蓄熱槽の構成材料となる鉄基合金に対して高い腐食性を持つことが課題であった。近年、この高い腐食性から派生する技術的課題を解決可能な材料として、Al-Si 合金をコア、アルミナをシェルとする相変化マイクロカプセル（MEPCM: Micro Encapsulated Phase Change Material）が開発された。一方、MEPCM を利用した蓄熱システムを設計するには、蓄熱体の開発やマイクロカプセル内に閉じ込められた Al-Si 合金の相変化挙動の理解とそこから派生する過冷却現象の抑制が課題となる。本論文では、これらの課題を解決し、産業排熱回収や再生可能エネルギー安定利用のための Al-Si 合金を用いた高温潜熱蓄熱の利用法を提示することが目的である。

第一章では、本研究の背景及び目的を述べる。

第二章では、MEPCM による潜熱蓄熱体の設計について述べる。MEPCM はアルミナでカプセル化されているため、アルミナマイクロ粒子同様に様々な形状の蓄熱体を成型可能であると考えた。本章では、MEPCM と焼結助剤となるガラス材または易焼結性アルミナを混合、成型、焼成することで、MEPCM を母材とした蓄熱体を開発した。MEPCM と焼結助剤を重量比で 1 : 1 となるように混合し、ガラス材使用時は 800°C、易焼結性アルミナ使用時は 1300°C で焼成した。その結果、MEPCM は融点を超える高温の焼成でも合金の漏出なく焼成前の形状を保持した。また、MEPCM は蓄熱体内部で球体を保持し、製品断面の元素分布はカプセル内部で酸化されずに残存した合金相を示した。加えて蓄熱体は MEPCM と焼結助剤それぞれの成分のみから構成されていた。即ち、MEPCM と焼結助剤は化学的に反応しなかった。以上の結果から MEPCM カプセルは圧力印加と熱処理を伴う蓄熱体成型プロセス中も破損せず、MEPCM コアの合金相を保護することが示された。製品の DSC 分析の結果、MEPCM コアの Al-Si 合金の共晶温度と同程度の温度での吸熱ピークが見られた。

製品はMEPCMとガラス材との蓄熱体で122J g^{-1}、MEPCMと易焼結性アルミナから作製した蓄熱体で73.5 J g^{-1}の蓄熱密度を示した。易焼結性アルミナ使用時、焼成温度は1000°C超の高温であり、MEPCM内部のコア合金の一部は酸化されうる。そのため、蓄熱体内の潜熱蓄熱機能を発揮する合金成分が減少し、結果 MEPCM とガラス材からなる蓄熱体よりもMEPCM と易焼結性アルミナからなる蓄熱体の方が、蓄熱密度が小さくなったと推察した。本章の結果より、MEPCMを用いた蓄熱体の開発に成功し、焼成温度が製品の蓄熱密度に影響することが明らかとなった。

第三章では、触媒と MEPCM の組合せによる化学反応の熱制御について述べる。MEPCMを用いて作製した蓄熱体に触媒を担持することで、PCM と触媒がマイクロスケールで近接配置される。発熱反応では蓄熱材の吸熱により触媒近傍のホットスポットの発生を抑制し、触媒劣化を抑制できる可能性がある。吸熱反応では蓄熱材の放熱により触媒の活性な温度を保持できる可能性がある。本章では、MEPCM から粒子状の潜熱蓄熱体を作製し、Ni 触媒を含浸担持することで、触媒機能付きの潜熱蓄熱粒子を作製し、触媒の性能と蓄熱材による温度保持機能について調査した。触媒性能は吸熱反応であるエタノールの水蒸気改質反応によって調査した。ガラス管中に Ni 触媒担持蓄熱粒子を充填し、Ar、エタノール、水蒸気を流通させ、出口ガスの組成を分析し、水素収率を求めた。特にガス余熱部以外の電気炉を停止させ、粒子充填層への外側からの熱供給がない状態で触媒性能試験を実施した。調製したNi触媒担持蓄熱粒子は2 mm程度の粒子状であり、表面には数10 nmのNi粒子が観察された。組成はMEPCMと焼結助剤及びNi触媒からなっており、含浸担持によるMEPCM合金内部の腐食は認められなかった。触媒性能試験の結果は、蓄熱材の相変化温度付近で触媒槽温度低下の停滞と、それに伴う水素収率の低下の停滞を示した。比較のため用意したNi担持アルミナ粒子では温度変化の停滞に伴う水素収率低下の抑制効果は見られなかった。調整した Ni 担持蓄熱粒子は触媒性能と蓄熱材による温度変化の制御効果を発揮することが示された。即ち、本章では触媒を担持した潜熱蓄熱粒子による化学反応の熱制御が達成された。

第四章ではAl-Si 二元合金系のMEPCMの過冷却現象について述べる。MEPCMはカプセル内の核生成可能な領域が小さく、凝固反応がカプセルを超えて伝播しなくなるため、一般的に過冷却が発現しやすい。PCM 利用において過冷却は放熱開始温度の低温化や蓄放熱温度の不一致を意味し、第三章で示したような温度制御が求められる応用用途において致命的である。また、Al-Si合金はSi組成により初晶の有無、種類が異なり、凝固組織も異なるため、組成の違いが過冷却へ影響することが予想されるにも関わらず、組成が過冷却に及ぼす影響は未解明である。加えて、合金系の材料は融点以上の過熱度の違いが過冷却に影響を与えることが知られている。そこで本章では、Si 組成、即ち初晶の種類と有無が与える影響、カプセル内部の領域の大きさ、即ち粒径が与える影響及び融点以上での保持温度、即ち過熱度が過冷却度に与える影響を調査した。Al-5mass%Si（亜共晶）、Al-12mass%Si（共晶）、Al-25mass%Si（過共晶）の 3 種の異なる組成の合金粒子を用意し、それぞれを 20、37、53、

75、106 μm の目開きのナイロン篩により分級することで Si 組成と粒形の異なる MEPCM を用意した。融解・凝固温度は DSC を用いて測定し、測定条件は操作速度 5 K min^{-1}、Ar 雰囲気下とした。Si 組成と粒径が与える影響は 800°C までの昇降温時の結果を比較することで、過熱度の影響は 650°C、800°C、1000°C で 5 分保持後の冷却時の結果を比較することで調査した。組成が過冷却度に大きく影響をお呼びし、Al 初晶の析出が認められる亜共晶組成の MEPCM では Al 初晶と共晶反応の 2 つの発熱ピークが見られ、共晶反応に対する過冷却は見られなかった。一方、共晶、過共晶組成の MEPCM ではおおむね 30 度前後の過冷却が認められた。粒径の違いも過冷却度に影響を及ぼした。亜共晶組成では共晶反応は粒径に寄らず過冷却を示さなかったが、A 初晶の析出に該当する発熱ピークは粒径が増大するほど高温で発現した。また、共晶組成、過共晶組成では 20-37μm で分級したものと 75-106 μm で分級したものでそれぞれ約 10°C、6°C ほど大粒子がより高温で凝固反応を示した。加えて過熱度の増加に伴って過冷却度は増大した。特に亜共晶組成では 2 つの発熱ピークが、1000°C までの過熱後は低温側に 1 つのみとなった。過熱度の影響をさらに調査するため、測定後の試料の断面観察を実施した。亜共晶組成において発熱ピークが 2 つ存在する条件では Al 初晶とみられる部分と Al-Si の共晶を示す組織が見られた一方、発熱ピークが 1 つのみの条件ではカプセル全体で共晶組織が見られた。また、共晶組成においては過熱度に関わらず共晶組織が、過共晶組成においても過熱度に関わらず Si 初晶とみられる部分と共晶組織が見られた。先行研究では Al-Si 合金において、液相中に Si のナノクラスターが存在し、また純 Al においても融解時の液相中に不純物クラスターが存在することが示唆されている。研究ではクラスターは凝固時の核生成サイトとなりうるが、過熱により液相内に融解しクラスター数の減少やサイズの減少することが示されている。本章の結果も同様の結果を示した。即ち過熱度の上昇により MEPCM 内部の核生成サイトとなりうるクラスター数が減少することで、過冷却度の増大が引き起こされたと考察できる。特に亜共晶組成を 1000°C まで加熱した際に発熱ピークが 1 つとなったのは、過熱により Al 初晶の核生成サイトとなっていたクラスターが消失することで Al 初晶の析出が抑制され、共晶反応温度よりも過冷却した結果、カプセル内部全体で凝固反応が進行したためである。断面組織の観察結果もカプセル全体での凝固反応を示している。以上の結果より、Al 初晶の存在が共晶反応の過冷却を大いに抑制する一方、Al 初晶が析出しない組成、過熱度では大きく過冷却することが明らかとなった。

第五章では、MEPCM 内部に不純物元素を添加して過冷却の抑制を試みた。過冷却の抑制には有効な核生成剤の添加が効果的である。先行研究により Al 基合金において Ti の添加による凝固時の核生成サイトの増加と組織の微細化効果が知られている。そこで本章では、Al-Si 合金系 MEPCM 内部への Ti 添加を試みた。カプセル化後に Ti を添加するのは困難であるため、MEPCM の原料へ Ti 源を添加し、その後カプセル化処理を施すことによるカプセル内部への Ti 添加を検討した。Ti 源の添加法として高速気流中衝撃処理法を採用した。本方法は、粒子の表面改質法の一つである。粒径に 10 倍程度の差がある 2 種の粒子をあら

かじめ混合しておき装置内に投入する。装置内の高速気流により粒子に繰り返し衝撃が加わることで、小粒子が大粒子状に固着する。結果、大粒子表面への子粒子の複合化が達成される。本章では大粒子として 20-37 μm の Al-25mass%Si 合金粒子を、小粒子として 0.5 μm の TiO_2 を採用した。TiO_2 量が 1, 3, 5mass%となるように Al-Si 合金粉と TiO_2 粉を秤量した後、高速気流中衝撃処理装置に混合粉を投入し、TiO_2 を導入した Al-Si 粉を得た。得られた複合粉にマイクロカプセル化処理、即ち沸騰水との化成皮膜処理及び酸素雰囲気下での熱処理を施した。本行程で MEPCM コア成分の Al に TiO_2 を還元させ、MEPCM 内部へと Ti を取り込ませた。製品の断面の元素分布調査の結果、酸化物カプセルの内部に Ti の合金相が観察された。また、金属 Ti の分布は Si の分布と重なっていた。製品の XRD による組成分析の結果、製品からは MEPCM の主要相である Al、Si、α-Al_2O_3 の他、$TiSi_2$ と TiO_2 が検出された。以上の結果より、MEPCM 内部への Ti の導入に成功した。また、一部の TiO_2 は反応せずカプセル部分に取り残された。検出された TiO_2 のピークは TiO_2 添加量が多いほど大きい傾向にあった。製品の熱特性を DSC で測定した結果、TiO_2 の添加がない製品に比べ発熱ピークは高温側に大きくブロード化し、Ti 添加による過冷却の抑制効果が示された。MEPCM の DSC 測定結果は粒子一つ一つの熱的な挙動を反映しており、ピーク形状は粒子ごとの反応開始温度の統計的な分布を反映する。この観点からピークのブロード化は粒子ごとの発熱開始温度の分布が広がったことを示唆している。製品の発熱ピークは大きくブロード化しており、過冷却抑制効果の強さが粒子ごとに異なることを意味している。以上の結果から、Al-Si 合金系の MEPCM に対する Ti の導入と過冷却の抑制に成功した。過冷却の抑制効果は製品ごとに強弱があることが示された。

第六章では、本論文の結論を述べた。

以上をまとめると、本研究は新たな蓄熱技術開発のため、合金系 MEPCM を用いた応用用途のコンセプトの実証、及び合金系 MEPCM の過冷却特性の調査とその抑制手法を示した。その結果、高温用 MEPCM の応用展開に関する知見を獲得し、蓄熱工学の発展に貢献した。