



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Study on Zn-Al Alloy as Phase Change Material [an abstract of entire text]
Author(s)	川口, 貴大
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15838号
Issue Date	2024-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/94252
Type	doctoral thesis
File Information	KAWAGUCHI_Takahiro_summary.pdf



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 川 口 貴 大

学位論文題名

Study on Zn-Al Alloy as Phase Change Material
(相変化物質としての Zn-Al 合金に関する研究)

本論文は、再生可能エネルギーや産業排熱の有効利用、システムの熱管理のための中高温(300-500℃)蓄熱システムの実現のために、Zn-Al 合金の相変化物質としての利用可能性の提示を目的とし、以下の 5 章から構成されている。

第 1 章は序論として本研究の背景と目的を示した。中高温域の熱利用では材料の比熱に基づく顕熱蓄熱が主に利用されている。一方、相変化物質(Phase change material, PCM)の固液相変化を利用した潜熱蓄熱は高蓄熱密度かつ一定温度の蓄放熱や繰り返し利用可能な点で有望である。中高温域では合金や熔融塩が PCM として提案されている。特に合金は高熱伝導率なため有望だが熔融時の腐食性の高さが課題となる。そこで、合金を酸化物で覆った相変化マイクロカプセル(Microencapsulated PCM, MEPCM)は PCM の耐腐食性の改善が期待できる。一方、中高温域で作動する MEPCM は報告されておらず、同温度帯で作動する MEPCM の作製により、新たな熱の応用用途への適用及び創出が期待できる。そこで新たな合金 PCM として 380-660℃で熔融する Zn-Al 系合金に着目し、特に Zn-10 及び 30 mass% Al は中高温域で熔融する有望な PCM であることを述べた。

第 2 章は Zn-10 及び 30 mass% Al 合金をコアとした MEPCM の作製を示した。第 1 節では、Zn-30 mass% Al 合金粒子に対し水酸化物の前駆体被膜を形成後、高温処理により合金と酸化物からなるコア-シェル構造を実現できると着想し、100℃水中での化成処理と酸素雰囲気中での熱酸化処理で MEPCM の作製を提示した。化成処理後の試料表面には AlOOH 被膜、熱酸化処理後は ZnO と Al₂O₃ の二重被膜が得られ、MEPCM の形成が確認できた。第 2 節では、MEPCM の繰り返し耐久性向上のために、化成処理時の処理液に Al(OH)₃ を添加し、化成処理後に処理液を 75℃に冷却後、16 h 保持する晶析処理を作製プロセスに加えた MEPCM の作製を述べた。晶析処理後の Al 水酸化物被膜の膜厚は Al(OH)₃ の添加量に伴い増大した。酸化処理後の被膜は表面から ZnO、ZnAl₂O₄、

γ - Al_2O_3 の三重被膜、または ZnAl_2O_4 と γ - Al_2O_3 の二重被膜だった。 ZnO は酸化処理時に Al_2O_3 被膜の亀裂から Zn が揮発及び漏出し、最表面で酸素と反応して形成されたと考えられる。MEPCM の潜熱量と蓄熱温度は 100 J g^{-1} 及び $430\text{-}506^\circ\text{C}$ であり、100 回の繰り返し試験後もそれらの形状と潜熱量は保持していた。晶析処理時の $\text{Al}(\text{OH})_3$ の添加で前駆体被膜に微細亀裂が導入され、合金熔融時の体積膨張に伴い被膜に加わる力が微細亀裂により分散されたため、高耐久性の MEPCM が得られたと考えられる。第 3 節では $\text{Zn-10 mass\% Al MEPCM}$ の作製について述べた。 Al 含有量の低い $\text{Zn-10 mass\% Al}$ は第 2 章第 2 節で示した方法での被膜形成が困難である。そこで、被膜の元になる微細粒子を外部から合金表面に導入することで MEPCM が作製できると着想し、高速気流中衝撃(high-speed impact blending, HIB)法により 20-40 vol.% の AlOOH 微粒子を合金表面に打ち付け、その後熱酸化処理により MEPCM の作製を試みた。HIB 処理により、合金表面に Zn ナノ粒子を含む AlOOH 被膜が形成された。800 $^\circ\text{C}$ かつ 3 h の熱酸化処理後、 ZnO ナノ粒子を含む α - Al_2O_3 の密及び疎な酸化被膜が得られた。 α - Al_2O_3 は ZnO ナノ粒子を核生成サイトとして低温で形成されたと考えられる。MEPCM の潜熱量及び蓄熱温度は $381\text{-}428^\circ\text{C}$ 及び $82\text{-}87 \text{ J g}^{-1}$ だった。また、300 回の繰り返し試験後もその形状と潜熱量を保持していた。緻密かつ高強度の α - Al_2O_3 被膜の存在により MEPCM は高い繰り返し耐久性を有していたと考えられる。以上より高蓄熱量及び高繰り返し耐久性の Zn-10 及び $30 \text{ mass\% Al}$ をコアとした MEPCM が得られ、さらに被膜形成メカニズムも解明できた。

第 3 章は MEPCM を用いた潜熱蓄熱コンポジットの作製を示した。MEPCM は酸化被膜の存在によりセラミックス粒子としての取り扱いが期待できる。従って MEPCM は焼結助剤となる粒子と混合及び熱処理により蓄熱構造体をボトムアップ的に設計できると着想し、 $\text{Zn-30 mass\% Al MEPCM}$ とガラスフリット(GF)との混合及び焼結による円柱状の潜熱蓄熱コンポジットの作製を試みた。30 または 50 vol.% の MEPCM と GF と混合及び成形後、熱処理により潜熱蓄熱コンポジットが得られた。潜熱蓄熱コンポジットに対する断面観察より、GF は MEPCM の周囲をマトリックスとして存在する構造が確認された。さらに MEPCM の ZnO 被膜と GF の界面には Zn と B を含む混合酸化物が存在する可能性が示された。MEPCM を 50vol.% 含む潜熱蓄熱コンポジットの潜熱量は 49 J g^{-1} だった。潜熱蓄熱コンポジットの形状は 1000 回の繰り返し試験後も保持され、潜熱量は作製後から 88% が維持されていた。GF が MEPCM にとって第二の被膜として機能したため、潜熱蓄熱コンポジット化により繰り返し耐久性が向上したと考えられる。以上より中高温域で蓄熱可能な潜熱蓄熱コンポジットが作製できた。

第 4 章は $\text{Zn-30 mass\% Al MEPCM}$ を使用した電熱変換と潜熱蓄熱が可能な蓄熱抵

抗体と命名した新規材料を示した。蓄熱発電システムは電熱変換のためのヒーター部と蓄熱部を含み、特にヒーター/熱媒間及び熱媒/蓄熱部間の複数回の熱交換やモジュール間の熱輸送によるシステムのエネルギー効率の低下が課題となる。そこで蓄熱抵抗体の作製により、ヒーター部と蓄熱部が統合され、電気から変換された熱をその場での貯蔵可能かつ熱交換回数を削減した高効率モジュールを設計できる可能性がある。第2章第2節の Zn-30 mass% Al MEPCM は ZnO を最表面に有するため、通電による抵抗加熱と合金 PCM による潜熱蓄熱が実現できると着想し、MEPCM と GF を混合及び焼結した潜熱蓄熱コンポジットを作製後、通電した。試料は通電により 590 °C まで昇温され、冷却時に 470 °C 及び 220 °C で PCM の相変化潜熱による温度停滞を示した。通電による繰り返し利用 10 回後も試料の潜熱量は保持された。以上より、試料は蓄熱抵抗体として利用可能であることを示した。

第5章は本論文の結論を示した。