The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	低環境負荷プロセスによる金属・スラグの表面微細構造改質の試みとその応用
Author(s)	山本, 寿史
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/52127
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

博士学位論文

低環境負荷プロセスによる金属・スラグの表面微細構造改質の試みとその応用

山本　壽史

2015 年 1 月

大阪大学大学院工学研究科
マテリアル生産科学専攻

目　次

第１章　　序論. 1
1.1 循環型社会構築のためのエネルギーの有効利用.....1
1.1.1　エネルギーの現状 1
1.1.2　再生エネルギーとしての太陽光エネルギー.....3
1.1.3　太陽光エネルギーなどの輻射エネルギーの利用.....4
1.1.3.1　熱光起電力（Thermophotovolatic;TPV）発電.....4
1.1.3.2　潜熱蓄熱材（Phase Change Materials：PCM.....5
1.1.4　輻射熱の有効利用のための
金属表面の改質による電磁波吸収性の向上.....7
1.2　循環型社会構築のための資源の再利用.....9
1.2.1　高炉スラグの高付加価値化.....9
1.2.2　多成分系スラグおよび廃ガラスの高付加価値化の可能性.....10
1.2.3　水熱反応を利用した機能性セラミックス材料の創製.....14
1.3　本研究の目的.....15
1.4　本論文の構成.....16
参考文献.....17

第２章　　酸化・還元処理による表面多孔質層を有する金属の光吸収. 19
2.1 緒言..... 19
2.2　実験方法..... 20
2.2.1　酸化・還元処理による金属表面の多孔質層の形成.....20
2.2.2　金属による光吸収測定..... 21
2.3　結果と考察.....22
2.3.1　酸化･還元処理による多孔質層を有する銅基板の光吸収..... 22
2.3.2　酸化･還元処理による多孔質層を有する鉄基板の光吸収.....24
2.4　結言.....32
参考文献.....33

第３章　　酸化・還元処理を施した
鉄基板の表面微細組織の形態と電磁波吸収性の関係. . . . 35
3.1 緒言..... 35
3.2　実験方法..... 36
3.2.1　酸化・還元処理による金属表面微細孔材の作製.....36
3.2.2　酸化・還元処理による
表面微細孔組織を形成させた鉄基板の電磁波吸収性評価.....38

3.3　実験結果および考察..... 38
3.3.1　酸化処理を施した鉄基板試料の表面微細構造の変化..... 38
3.3.2　酸化・還元処理に伴う鉄基板の表面微細孔構造の形態の変化
および表面微細孔組織を有する鉄基板の電磁波吸収性.....40
3.3.2.1　酸化処理温度 873K の場合の
酸化・還元後鉄基板に対する電磁波吸収性.....40
3.3.2.2　酸化処理温度 973K の場合の
酸化・還元後鉄基板に対する電磁波吸収性.....44
3.3.2.3　酸化処理温度 1073K の場合の
酸化・還元後鉄基板に対する電磁波吸収性.....47
3.3.3　表面微細組織を有する電磁波吸収材料の最適条件.....51
3.4　結言.....53
参考文献.....54

第４章　　Mo 基板の酸化・還元処理による
表面微細構造の形成と光吸収性の評価....55
4.1　緒言.....55
4.2　Mo 基板の酸化・還元処理による
表面微細構造の形成と光吸収性の評価.....56
4.2.1　実験方法.....56
4.2.1.1　酸化試料の作製 56
4.2.1.2　還元試料の作製 57
4.2.2　結果及び考察.....57
4.2.2.1　還元時間の制御による表面微細構造と光吸収性への影響.....57
4.2.2.2　再酸化による微細構造と光吸収性への影響..... 62
4.2.2.3　再酸化条件での再現性の検討.....65
4.3　酸化・還元処理を施した
Mo 基板の TPV 発電固体素子材料としての利用の試み.....66
4.3.1　実験方法.....66
4.3.2　実験結果及び考察..... 70
4.4　TPV 発電固体素子の吸収面に本研究結果を、
放出面に周期的加工を施した先行研究結果を用いた際に
太陽電池から得られるエネルギーの試算.....75
4.5　結言.....78
参考文献.....79

第５章　　多重反射を生じるための、
表面微細構造の形態条件に対する一考察. . . . 81
5.1　緒言.....81
5.2　多重反射を生じるための、表面微細構造の形態条件に対する一考察.....81
5.3　結言.....91
参考文献.....92

第６章　　針状表面構造を有する高炉水砕スラグ水熱固化体の
作製ならびに電磁波吸収性の評価. . . . 93
6.1　緒言.....93
6.2　水熱反応を利用した機能性セラミックス材料の創製.....95
6.3　実験方法.....96
6.3.1　水熱反応を利用した
針状表面構造を有する高炉スラグ固化体の作製.....96
6.3.2　針状構造を有する高炉スラグ固化体表面の電磁波吸収性評価.....98
6.4.　実験結果及び考察.....99
6.4.1　水熱反応に伴う高炉スラグ固化体における表面微細構造の変化.... 99
6.4.2　針状表面構造を有する高炉スラグ水熱固化体の電磁波吸収性.....108
6.5　結言.....112
参考文献.....113

第７章　　スラグ含有発泡ガラス材料の作製の試み
ならびにスラグ固着金属材料の作製の試み. . .　115
7.1　緒言.....115
7.2　スラグ含有発泡ガラス材料の作製.....117
7.2.1　実験方法.....117
7.2.1.1　混合粉末試料の作製.....117
7.2.1.2　水熱反応実験.....117
7.2.1.3　水熱反応後試料に対する再加熱実験.....119
7.2.1.4　水熱反応による重量変化割合(含水率) 119
7.2.1.5　再加熱による重量変化割合(水分蒸発率) 119
7.2.2　実験結果及び考察.....119
7.2.2.1　水熱固化体の発泡性に及ぼすスラグ含有量変化の影響.....119
7.2.2.2　水熱固化体の発泡性に及ぼす
水熱反応時間の影響及び結晶生成の観察.....123
7.2.2.3　水熱固化体の発泡性に及ぼす
原料粒子径の影響及び結晶生成の観察.....129

7.2.2.4　粒子径の異なる粉末を用いた
混合試料における発泡材料作製の試み.....137
7.3　スラグ固着金属材料の作製.....140
7.3.1　実験方法.....140
7.3.1.1　金属基板試料の作製.....140
7.3.1.2　金属基板試料の酸化及び還元処理.....140
7.3.1.3　水熱反応実験.....142
7.3.2　実験結果及び考察.....143
7.3.2.1　酸化鉄基板とスラグの固着の調査.....143
7.3.2.2　酸化後還元基板とスラグとの固着の調査.....146
7.4　結言.....150
参考文献.....151

第８章　　結言.....153
謝　辞.....158
本学位論文に関係する投稿論文.....159

第１章　　序論

1.1　循環型社会構築のためのエネルギーの有効利用

1.1.1　エネルギーの現状

近年、地球温暖化やエネルギー資源の枯渇といった地球規模の問題がクローズアップされている。これらの主な原因は、人類が化石資源を大量消費しているからであり、人類は化石資源の燃焼により生じるエネルギーを利用して現在の文明を維持しており、これを維持するためには化石資源の消費はやむを得ないが、何らかの対応をしなければ、地球環境は益々悪化することが懸念される。

世界のエネルギー消費量は、経済発展を背景に増大している。Fig.1.1 には世界のエネルギー需要の実績と予測を示す[1]。2000 年に石油換算で約 98 億トンであったものが、2035 年には 169 億トンに達すると見込まれている。特に非 OECD 加盟国で大きな伸びを示しており、今後、人口の増加と経済成長にともなって、さらに増大し続けることが予想される。中でも、アジア地域は、中国やインドなどの急激な経済成長に伴って、エネルギー需要が急激に増加している。

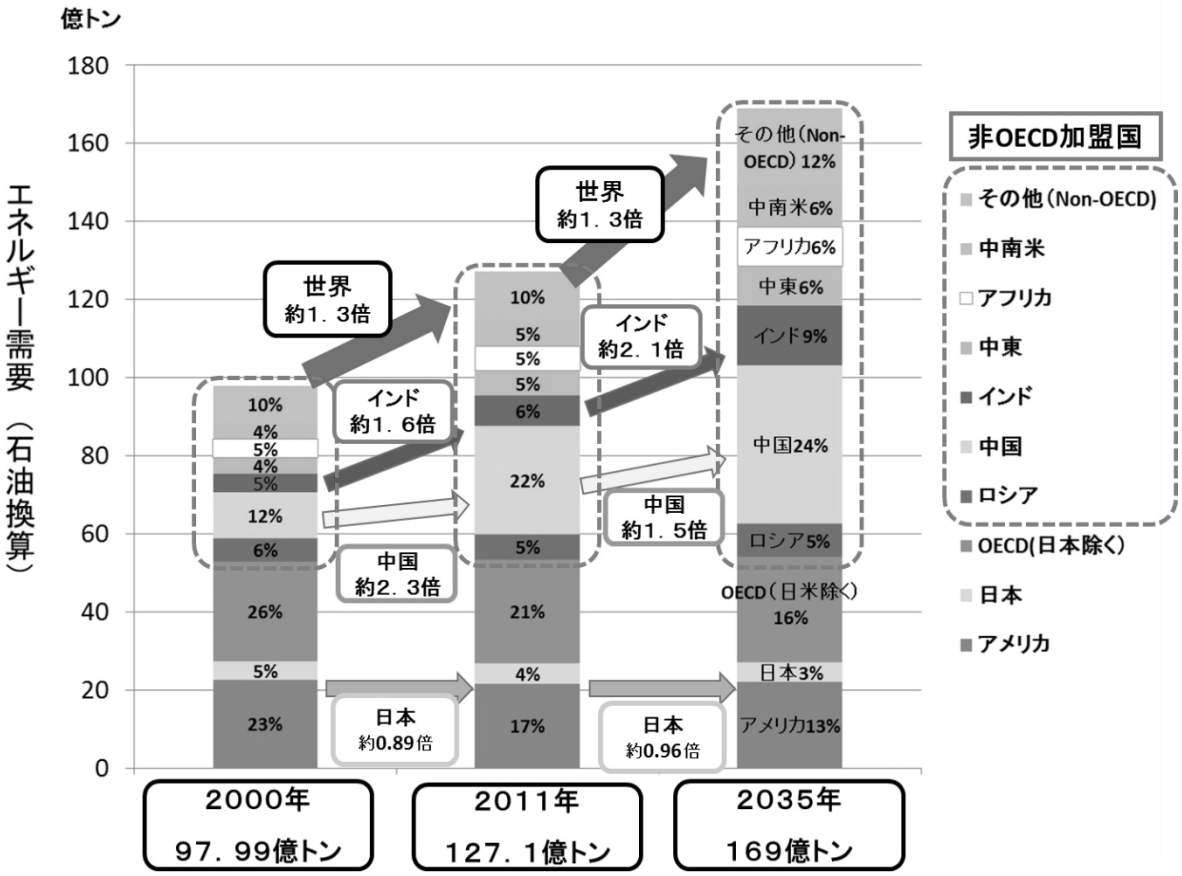


Fig.1.1　世界のエネルギー需要の実績と予測[1]

エネルギー資源の持続年数についてはさまざまな論議がなされている。Fig.1.2に世界のエネルギー資源確認埋蔵量を示す[2]。このエネルギー資源確認埋蔵量は、石炭とウランが約 100 年、石油と天然ガスは 50～60 年ほどと見られている。今後この数字は変わっていく可能性はあるが、いつかは尽き果てる限りあるエネルギー資源である。これらの限られた資源を後世に残すためには、資源の有効活用はもちろんのこと、これに変わる新しいエネルギー供給源を近い将来に確保することは重要な課題である。

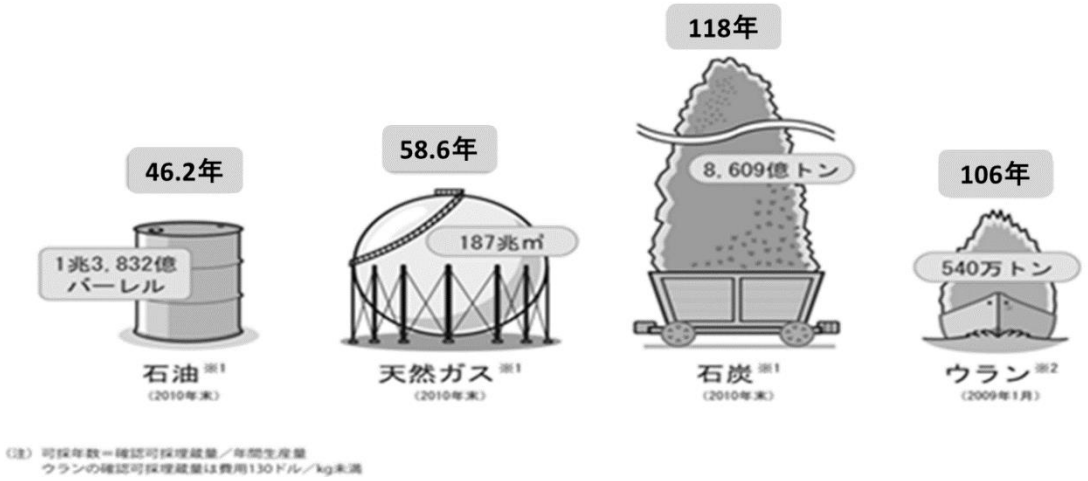


Fig.1.2　世界のエネルギー資源確認埋蔵量[2]

また、2011年3月11日の東北地方を襲った東日本大震災と、その後に発生した東京電力福島第一原子力発電所での大事故は、首都圏での大規模停電や大電力不足を発生させた。この事故を受け、日本のみならず世界的に脱原子力の議論が高まり、新しいエネルギー供給源として原子力に変わる風力、太陽光、太陽熱、地熱などの再生可能エネルギーがにわかに注目されるようになってきた。

再生可能エネルギーの中でも、とりわけ太陽光は潜在的なエネルギーが膨大であり、地球に吸収され地表で熱となる太陽エネルギーの量は約1.2×10^{14}kWである。もし、地球全体に降り注ぐ太陽光エネルギーを100%電気エネルギーに変換可能だとすれば、世界の年間消費エネルギーをわずか1時間でまかなうことができると言われている。

1.1.2　再生可能エネルギーとしての太陽光エネルギー

現在、わが国の主なエネルギー源である石油・石炭などの化石燃料は限りのあるエネルギー資源である。これに対して、太陽光、太陽熱、水力、風力、地熱などのエネルギーは、資源が枯渇しないエネルギーであり、再生可能エネルギーと言われている。

再生可能エネルギーとは、「エネルギー源として永続的に利用することができると認められたもの」として太陽光、風力、水力、地熱、太陽熱、大気中の熱その他の自然界に存在する熱、バイオマスが法律に規定されている。

再生可能エネルギーは、資源が枯渇せず、繰り返し利用ができ、発電時や熱利用時に地球温暖化の原因となる二酸化炭素をほとんど排出しない地球環境に優しいエネルギーである。再生可能エネルギーの中でも、再生可能エネルギー固定価格買取制度がスタートするのに伴って太陽光エネルギーが注目を浴びている。

太陽光エネルギーの利用方法には、例えば、太陽熱温水器のような熱的利用と、太陽光発電（太陽電池）のように、太陽光エネルギーを直接電気エネルギーに変換して利用する方法があるが、エネルギー変換効率の観点から考えると、太陽光エネルギーを電気エネルギーへ変換する方法ではエネルギー変換効率が20％程度と低いのに対して、太陽光エネルギーを熱エネルギーに変える方法では 40％以上のエネルギー利用が可能であるという利点がある[3]。したがって、太陽光エネルギーを高効率に吸収し、熱エネルギーへ変換することが望ましい。

太陽光エネルギーの他に熱エネルギーとして使用されるものとしては、化石資源の石油、天然ガス、核燃料としてのウラン、トリウム、そして再生可能エネルギーとしては地熱エネルギーやバイオマスエネルギー、そして高温を扱う製鉄所などやごみ焼却場などから発生する輻射エネルギーなどがある。化石燃料、核燃料が枯渇していく中で、これらに代わるエネルギーの問題は人類にとって深刻な課題である。太陽光発電など有望なものもあるが、コスト面、技術面においてまだまだ難関が多い。しかしながら、太陽光エネルギーという再生可能エネルギーを上手に使いこなしていかなければならいないことには間違いない。

太陽光エネルギーの利用に関しては、様々な取り組みがなされているが、火力発電所、製鉄所やごみ焼却場から大量に発生する輻射エネルギーに関しては、その多くが大気中に放出され、未利用であるのが現状である。高温のプロセスを扱う製鉄所においては様々な取り組みがなされているが、「輻射エネルギー」の利用に対しては立ち遅れている。

1.1.3　太陽光エネルギーなどの輻射エネルギーの利用

1.1.3.1　熱光起電力（Thermophotovolatic;TPV）発電

太陽電池を用いて発電する方法において、太陽電池に利用できる波長域は光子エネルギーがバンドギャップ程度の大きさでなければならず、太陽エネルギーをすべて利用できないという欠点がある。例えば、太陽電池に使われる半導体として代表的なシリコンは、単結晶の場合、バンドギャップエネルギーが約1.12eV程度であり、1.11μm以上の波長の赤外光は発電に寄与できない。また、これより短い波長の光は発電に寄与できるものの、波長が短くなるほどバンドギャップを超えるための電子の励起に関わるエネルギー以外は熱として捨てられるので、無駄になるエネルギーが大きくなる。これらは太陽エネルギーを電気エネルギーに変換するための発電方法の課題であり、これらの課題を解決するために、太陽光からの電磁波を変換して太陽電池に照射する試みが行われている。

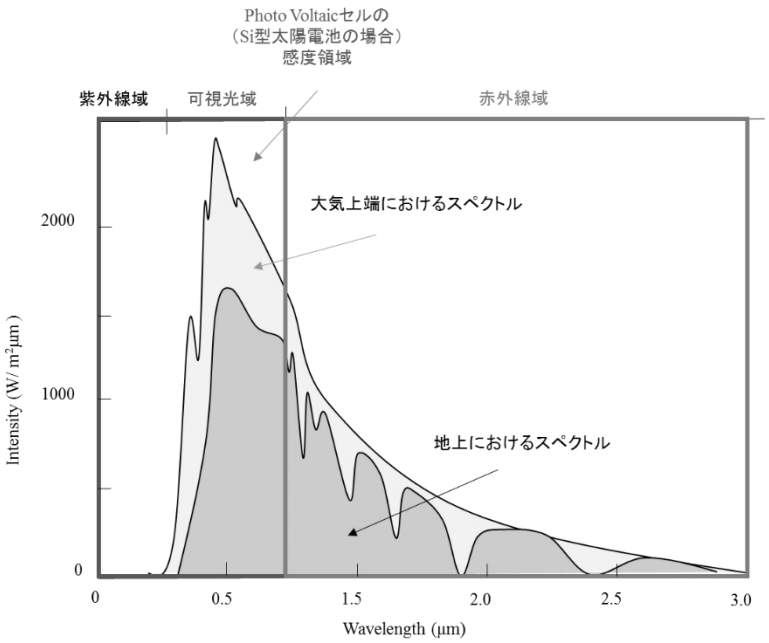


Fig.1.3　太陽光のスペクトル分布　概略図[4]

Fig.1.3は太陽光のスペクトル分布の概略図[4]である。Fig.1.3から、地上に降り注ぐ太陽光は太陽電池が感知できる可視光領域にて最大値を持っているが、地上に降り注いでいる太陽光エネルギーの約半分は太陽電池が感知できない赤外線領域の光であることが分かる。

この赤外線領域の光を有効利用するための仕組みとして考えられた方法の代

表例として、熱光起電力（Thermophotovolatic;TPV）発電が考えられる。TPV発電システムとは、広い波長域にわたる輻射光のエネルギーを電気エネルギーに効率よく変換するシステムである。

Fig.1.4にTPV発電システムの概略図[5]を示す。TPV発電は、主として熱源、固体素子、太陽光電池の3つの要素で構成される。先述のように赤外線を含む輻射光をそのまま太陽光電池に照射しても、現状の太陽電池では電気エネルギーに変換することができない。そこで、TPV発電では固体素子を熱源と太陽光電池の間に設置し、固体素子が熱源からの輻射光（主に赤外線領域の光）を吸収し、その吸収したエネルギーを太陽電池が反応できる可視光域の光に変換して放出することによって、輻射エネルギーを電気エネルギーに変換して有効利用することができる。

このようにして、太陽光の可視光領域の輻射光だけでなく赤外線領域の輻射光も余すことなく有効に電気エネルギーへの変換に寄与させることができることがTPV発電の特徴である。

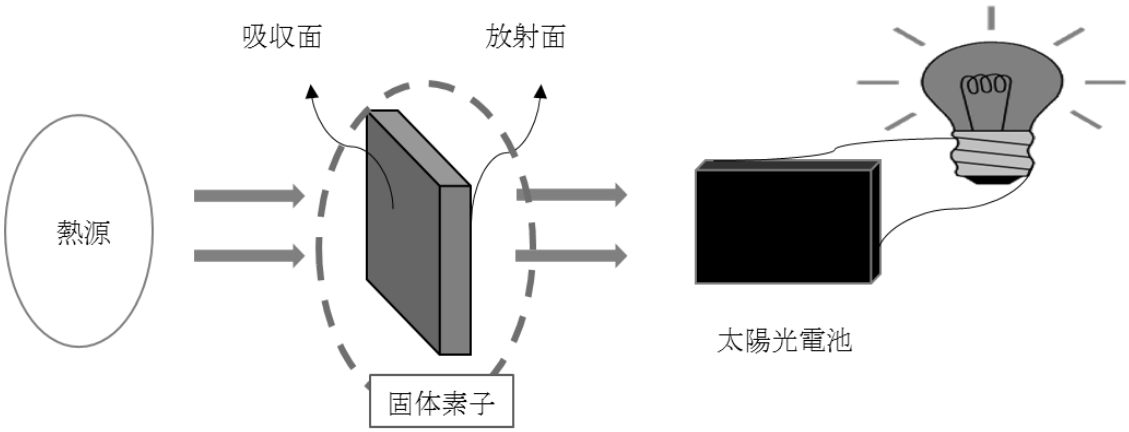


Fig.1.4　TPV発電の概略図[5]

1.1.3.2　潜熱蓄熱材（Phase Change Materials : PCM）

熱エネルギーを熱の形で貯蔵する形態に潜熱蓄熱がある。これは固体・液体・気体の間の相変化を利用した蓄熱システムである。潜熱蓄熱材を用いた代表的なものに熱輸送としてトランスヒートコンテナシステムがある。この技術はドイツの航空宇宙研究所で研究開発され、1999 年に実用化されたものである。熱源施設（火力発電所、製鉄所などの輻射熱）から排出される 200℃以下の低温排熱を作動流体の熱媒油を介してコンテナ内に充填した潜熱蓄熱材に貯え、熱利

用施設（病院、オフィスなど）へトレーラーなどの車両でオフライン輸送する方法である。Fig.1.5 にトランスヒートコンテナシステムの概略図[6]を示す。

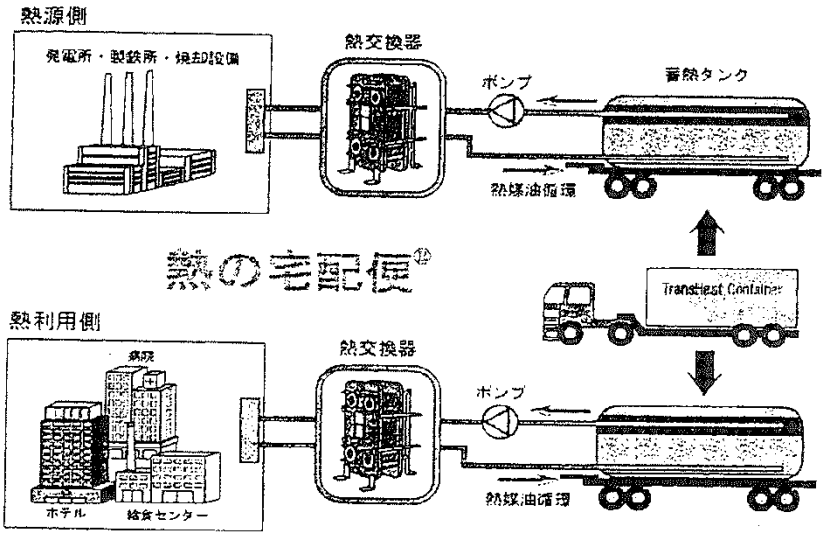


Fig.1.5　トランスヒートコンテナシステムの概略図

このシステムは、Fig.1.6 に示すようにコンテナ下方から蓄熱された熱媒油を供給して直接熱交換して蓄熱する。供給時は上部から熱媒油を吸引し熱交換器で熱交換し利用側へ熱を送るものである[7]。

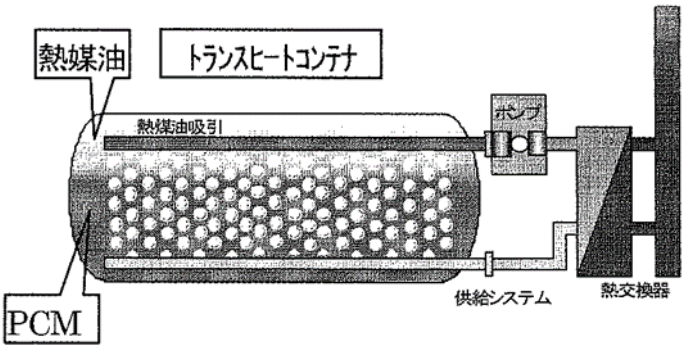


Fig.1.6　トランスヒートコンテナの概略図

1.1.4　輻射熱の有効利用のための金属表面の改質による電磁波吸収性の向上

太陽光エネルギーは単位面積あたりのエネルギー密度が低く、太陽光から多くのエネルギーを得るためには、受光面の大面積化と光吸収効率の上昇が重要となる。

これまでに金属や半導体材料の表面に凹凸構造を形成することによって、入射光の多重反射並びに光の封じ込め効果を引き起こし、電磁波吸収性を増加させるという提唱が過去になされている[8]。

製造されている太陽電池の 80%以上が単結晶または多結晶のシリコンウェーハを用いた結晶系シリコンである。この太陽電池の表面反射率を低下させる技術の一つとしてシリコンウェーハ表面に微細な凹凸形状をもった構造（テクスチャ構造）を形成させる方法がある。Fig.1.7 にピラミッド型テクスチャ構造の SEM 写真を示す。一般的なテクスチャ構造は数 μm～数十 μm サイズの凹凸である。また Fig.1.8 にはテクスチャ構造の効果についての模式図を示す。表面微細構造の効果の一つとして、表面微細構造をもった基板に入射した光は、微細構造間で多重反射され、光吸収率が増加する効果がある（①「光の多重反射による効果」)。また①の「光の多重反射による効果」の他にも、②「光路長の増大」、③「内部全反射による閉じ込め効果」の 3 つの効果が知られている[9]。

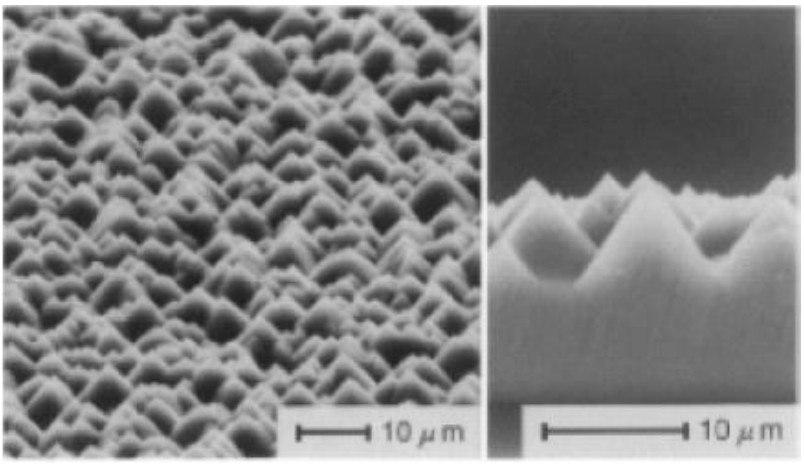


Fig.1.7　異方性アルカリエッチングにより形成されたピラミッド型テクスチャ構造の SEM 写真[11]

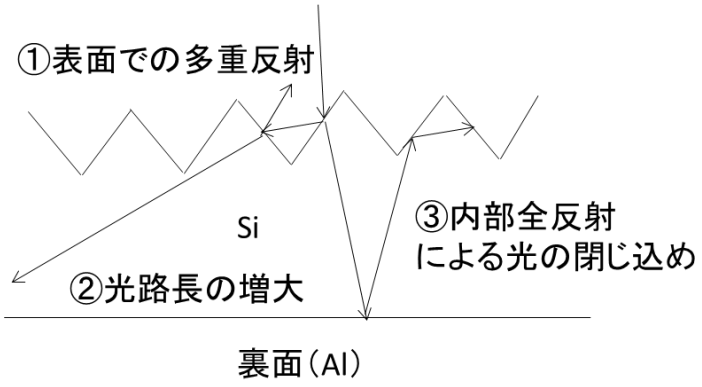


Fig.1.8　テクスチャ構造による光吸収効果

Nakano らによると、タングステン金属表面にプラズマ照射を施すと表面にナノサイズの繊維状の微細構造が形成される。そしてこの微細構造を有するタングステン金属表面が高い電磁波吸収性を示すことがわかっている[10]。

また、Yamamoto らによると、ステンレス鋼にスパッタエッチングを行うと、表面に微細なリング状、柱状あるいは壁状の突起物が形成され、この突起物構造は、可視光域において絶対吸収率 96%以上と非常に優れた光吸収性を示すこともわかっている[11]。

しかし、これらの手法による材料作製は製造プロセスが高価で、局所的な加工しかできない問題点があり、光エネルギーを利用するにあたって大面積化の課題に対応できない。

一方、筆者が属する研究室では、鉄や銅の金属基板の表面を空気雰囲気下において酸化させて数十 μm の酸化物層を作ったのち、水素雰囲気下において還元すると、Fig.1.9 に示すように、酸化物相中の酸素が抜けた後 1～2μm 程度の微細孔が生成し、さらにその微細孔が 3 次元に繋がった微細孔層が生成することを見出している[12,13,14]。

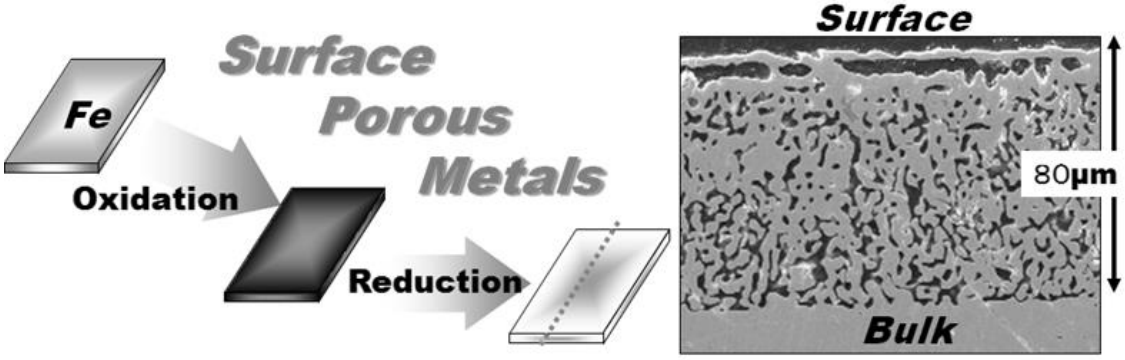


Fig.1.9　金属表面の酸化・還元による微細孔層の形成

この手法では、金属基板を酸化・還元する程度の簡便な方法を用いて表面に微細構造を形成でき、通常は光を反射する金属を利用して、太陽光の輻射エネルギーを多重反射によって吸収し、その熱エネルギーを素早く反対の面に移動させて、熱の貯蔵や、熱光起電力法ならびに熱電材料による電気エネルギーへの変換などに利用できる可能性がある。

そこで本研究では、太陽光からより多くの熱エネルギーを取り出すために、光吸収率向上を目指すためのより簡易な手法を探索し、金属基板表面における微細構造形成を試みることとした。

1.2　循環型社会構築のための資源の再利用

1.2.1　高炉スラグの高付加価値化

自然に優しい循環型社会の構築のためには、環境に負荷をかけない再生可能エネルギーの活用とともに、エネルギー資源の乏しい我が国では、資源の再利用は重要な課題となってくる。本研究では、製鉄所の製鉄プロセスの副産物である鉄鋼スラグの内、高炉スラグに注目をした。

日本の粗鋼生産量は、平成 25 年度では年間 1 億 1000 万トンを超えており、製鉄プロセスの副産物である鉄鋼スラグの内、高炉スラグは約 2500 万トン生成されている。Table.1.1 に平成 25 年度の高炉水砕スラグ使用実績を示す。高炉水砕スラグは約 70%がセメントに使用されており、その他路盤材や骨材などに利用されている[15]。大量に生成する高炉スラグの新たな用途開発は資源問題などの解決に役立つと考えられるため、重要な課題である。

Table.1.1　平成 25 年度高炉スラグ使用実績[15]

使用量 25,871	道路 3,708	路盤材	3,337
		アスコン材	92
		その他	279
	地盤改良材		88
	土木 466	港湾工事	72
		土木工事	395
	セメント		18,640
		（輸出 9,686 含む）	
	コンクリート骨材 2,378	粗骨材	239
		細骨材	2,139
	他利用 591	肥料等	186
		建築用	249
		その他	156
	埋立等		0

注：使用量とは、利用量に埋立等を加えたもので、いわゆる総出荷量に相当する。

本研究では、高炉スラグの利材化の手法として水熱反応に着目した。筆者が属する研究室では Sato らがホウケイ酸ガラス(Na_2O-SiO_2-B_2O_3 系)に水熱反応を適用し、水を含む水熱ガラスを作製している。この水熱ガラスは大気中で加熱すると発泡し多孔質構造が得られる[16]。高炉スラグはホウケイ酸ガラスと同様に SiO_2 を主成分とする。そこで本研究では水熱反応を利用したこの技術が、高炉スラグに対しても有効であるかを検討し、スラグの高付加価値化の可能性を探ることとした。

1.2.2　多成分系スラグおよび廃ガラスの高付加価値化の可能性

一般に、スラグや廃ガラスはいずれも SiO_2 を主成分とする多成分系の酸化物である。この多成分系の酸化物に対して「材料学」はどのような貢献ができる

のだろうか。言い換えると付加価値の高い材料を生み出せるかが問題である。付加価値の高い材料を創製することは材料工学における重要な視点の一つであるが、［付加価値が高い］ことはどのように評価すれば良いのであろうか。

その指標として、

$$Exergy \quad = \Delta H - T_0 \cdot \Delta S$$

で示される「エクセルギー」がある。

エクセルギーとは、ある系または物質から有効に利用することのできる最大の仕事量を意味する。上式は、常温 T_0 を基準として、エネルギー ΔH が高く、エントロピー ΔS が小さい状態あるいは材料であるほど、エクセルギーが高く、有益な仕事をすることができ、付加価値の高い状態あるいは材料であることを意味している。

例えば、材料に着目すると、金属は発熱反応によって酸化物になるので、金属のほうがエネルギーが高く、エクセルギーが大きい。また混合状態では乱雑さが増えてエントロピーが高くエクセルギーが低いことになる。このことから、Fig.1.10 に示すように、常温にある多数の酸化物が原子あるいはイオン状態で混合したスラグやガラスはエクセルギーが非常に低く、付加価値の高いものへ再資源化することは非常に難しいことがわかる。

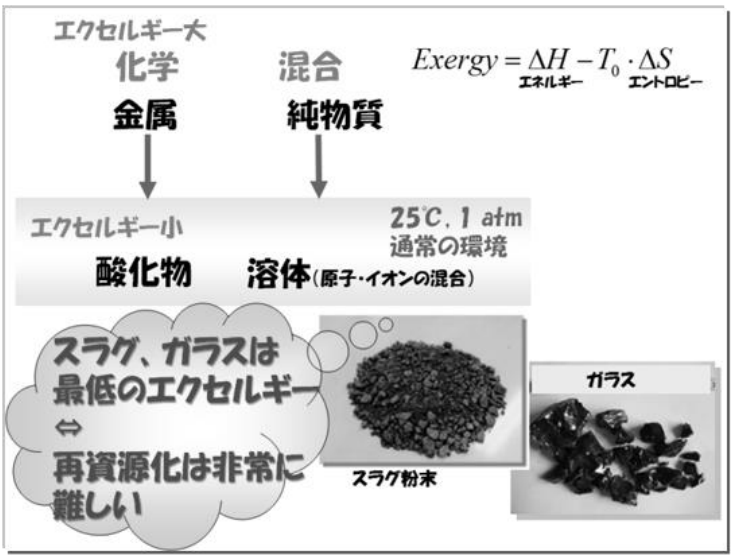


Fig.1.10　金属と酸化物ならびに純物質と混合物のエクセルギーの比較

しかしながら、Fig.1.11 に示すようにスラグやガラスに界面を導入し、「微細孔材料」を作ることができれば、この微細孔材料は、断熱材や不純物除去用のフィルターに利用できエコ社会構築に寄与できる。ただし、この微細孔材料作

製のためには、(1) 省エネルギー等、環境負荷が小さなプロセスであること、(2) 自己組織的にこの微細孔組織が形成されるなどの条件を満たす必要がある。そこで筆者が属する研究室では、Fig.1.12 に示すように、250℃前後の温度とオートクレーブ内で得られる高圧下の水熱反応によってガラス組織中に H_2O を溶解させ、その後、Fig.1.13 に示すように、常圧下で再度、加熱すると、このガラスが 200℃前後でガラス軟化温度を有する場合には、当初ガラス内に溶解した H_2O が放出される際に自発的に膨張ガラスが得られ、微細孔組織材料を作ることができることを示した[16]。

水熱反応とは高温高圧の水が関与する反応であり、一般的には原料を含む水溶液を密閉性オートクレーブに封入し、水の沸点以上の温度まで加熱して高温高圧の状態にすることを水熱処理という。Fig.1.14 に H_2O の平衡状態図を示す。H_2O は、常圧下では 100℃にて液体から気体へ相変化するが、1 気圧よりも高圧の条件では 200℃以上の高温でも液体の状態で存在することができる。このような高温高圧の水はセラミックスやガラスなどに対する反応性が高く、溶解ならびに結晶生成などの反応を引き起こすことができる。

上述の一連の反応では、廃棄ガラスを素材にし、H_2O を利用し、工場の排熱である 200～300℃の温度で自己組織化によって付加価値材を作製でき、上述の２つの条件を満たしている。このように特殊な元素を加えなくても、表面改質を行うことによって付加価値の高い材料を創製することができる。

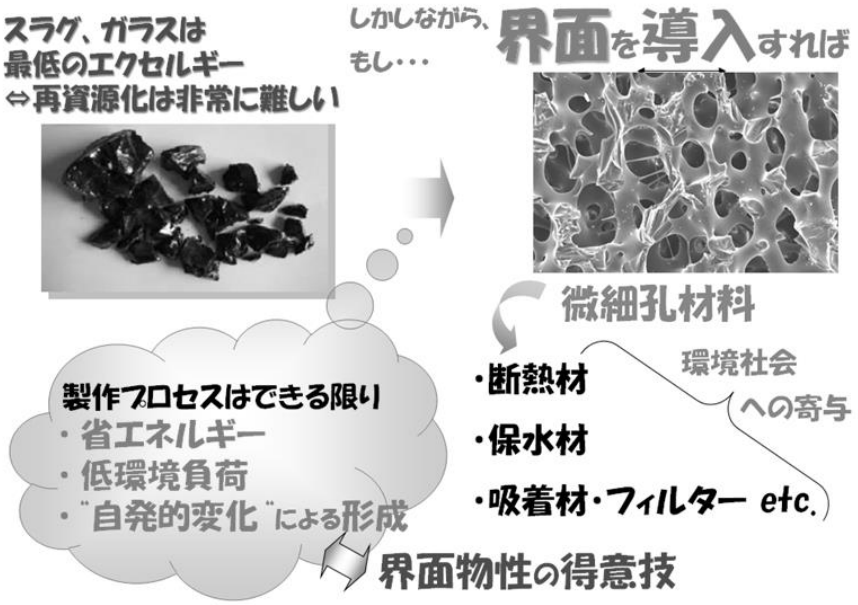


Fig.1.11　再資源化に際し、付加価値の低い素材から「界面」の導入によって高付加価値材を創る試み

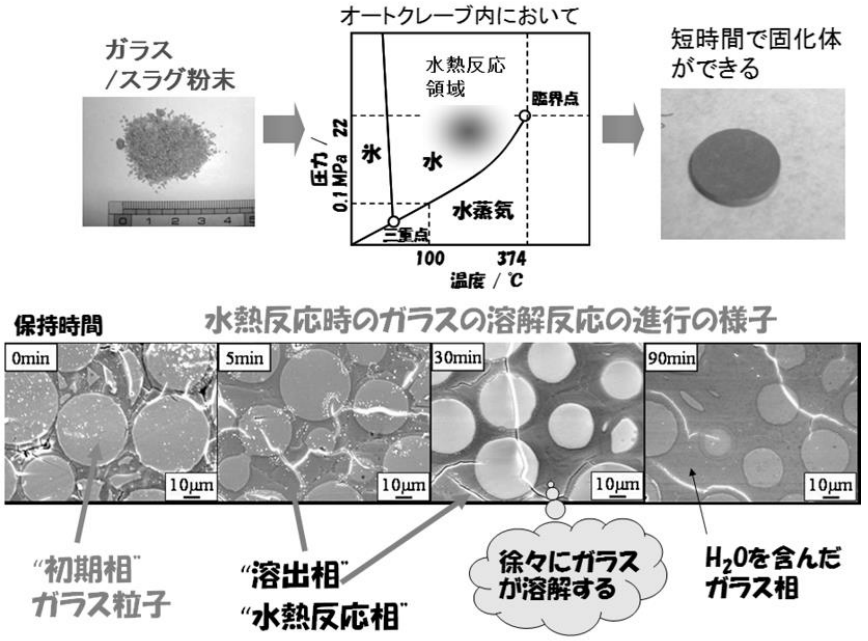


Fig.1.12　　水熱反応による H_2O 含有ガラスの作製プロセスの概要

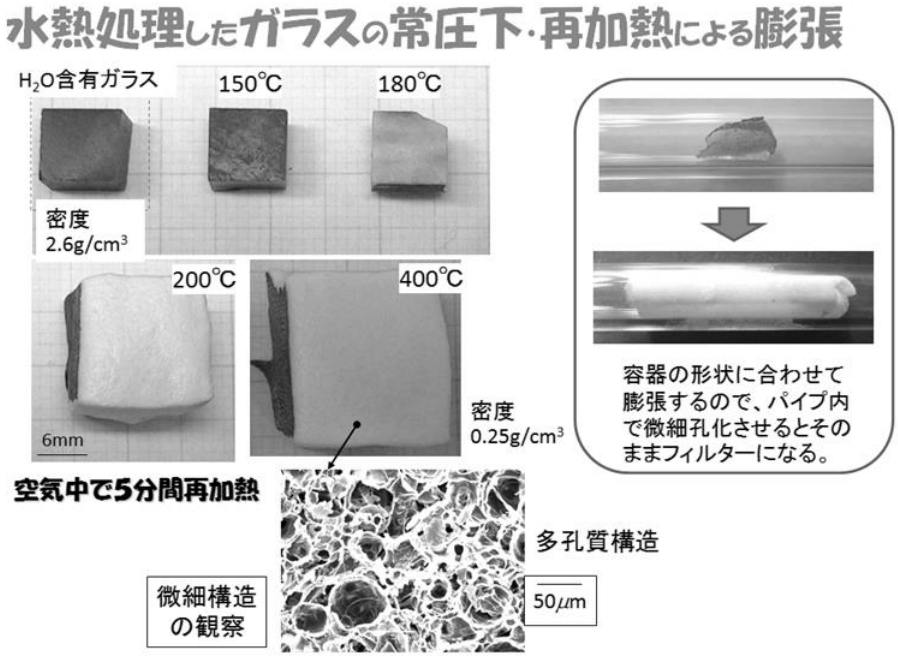


Fig.1.13 水熱反応によって作製した H_2O 含有ガラスの常圧下における膨張による微細孔材料作製の概要

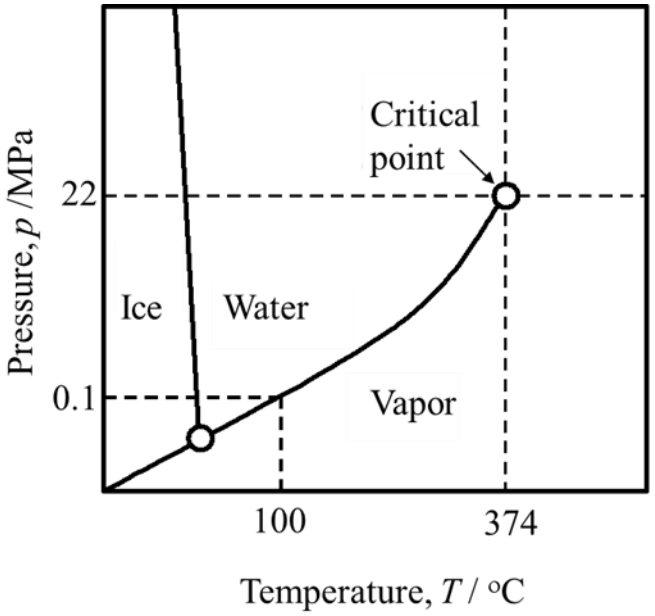


Fig.1.14　水の平衡状態図

1.2.3　水熱反応を利用した機能性セラミックス材料の創製

上述のように、スラグやガラスなどのセラミックス材料に水熱処理を施すと、まず高温高圧の水または水蒸気がスラグまたはガラスと反応して原料粒子の隙間に水を多量に含んだ水和ガラス相を形成する。さらに水熱反応が進むと、Tobermorite　($5CaO・6SiO_2・6H_2O$)、Xonotlite（$6CaO・6SiO_2・H_2O$）といった水和物結晶が原料粒子間に生成し、水和ガラス相とともに原料スラグまたはガラス粒子を連結させることによってセラミックス固化体が形成される。

水熱処理を利用した機能性セラミックス材料の作製は、建材用のケイ酸カルシウム材料の合成などへも応用されている。一方、筆者の属する研究室で行われた過去の研究では、上述のように、例えば SiO_2-Na_2O-B_2O_3 系のガラスに対して水熱処理を施すと、多量の水を含む水和ガラス相がガラス粒子間に形成され、さらに水熱処理後のガラスを再加熱することによってガラス中の水が蒸発し、これに伴ってガラスが膨張し、発泡による微細孔構造がガラス内部に形成されることを見出している[17-21]。また、鉄鋼プロセスから生ずる高炉水砕スラグに対して水熱処理を施すと、針状または板状の構造を有する Tobermorite などの水和物結晶がスラグ粒子間に生成する[18-21]。なお、水熱反応を利用した高炉スラグの固化体作製については上記の他にも種々の報告がなされている[26-30]。

1.3　本研究の目的

以上の背景を踏まえて、本研究では、循環型社会構築のために、エネルギーの有効利用と副生成物の再資源化を目指して、金属や酸化物の表面構造を改質し、太陽光エネルギーなどの輻射エネルギーの吸収とその利用、ならびにスラグなどの低エクセルギー素材に対して、低環境負荷プロセスである水熱反応を利用して、表面微細孔などを導入することによって、付加価値の高い材料を創製するための基礎研究を行うこととした。

特に本研究では、PCM を利用したシステムへの応用を目指し、効率よく太陽光の熱エネルギーを吸収し、より速く、より無駄なく、その熱を PCM に伝える受光面の作製を試みた。受光体としては、熱を片方の面で吸収し、その熱を PCM と接するもう一つの面に素早く伝えることが望ましい。そのためには、金属材料、特に Cu や Fe などの安価で熱伝導率の高い物質が望まれる。しかしながら、金属材料は、基本的に特に赤外線波長域における電磁波の吸収率が低いため、太陽光の吸収には不適切である問題も抱えている。そこで、Fe、Cu の金属材料の表面構造を酸化・還元法により微細化し、金属材料を用いて太陽光の熱エネルギーを効率よく吸収する可能性を検討した。

また、太陽光エネルギーや製鉄所などの輻射エネルギーを利用した TPV 発電システムへの応用として、熱伝導性の高い金属に着目し、熱源として製鉄所から発生する未利用熱を活用することを考え、コストが低く現実的な TPV 発電の固体素子材料の吸収面として、高融点金属材料である Mo を用い、金属材料の表面に酸化・還元法による微細構造を施すことで高い光吸収性をもつ固体素子を作ることを試みた。

さらに本研究では、表面微細構造を有するセラミックスの作製も試みた。水熱反応を利用して高炉スラグから表面微細構造を有するセラミックスを作製し、太陽光の熱エネルギーを効率よく吸収する可能性を検討した。また、高炉スラグを用いた発泡材料の作製を試みるとともに、金属とセラミックスの複合材料を作製し、この複合材料による太陽光の熱エネルギーを吸収する可能性を検討することにした。

1.4　本論文の構成

本論文は以下の 8 章から構成されている。

第 1 章は序論であり、エネルギー問題や資源の再利用について述べ、表面改質による電磁波吸収性の向上および水熱反応を利用した機能性セラミックス材料の創製に関する従来の研究について概説した。さらに本研究の目的を述べた。

第 2 章では、電磁波を吸収できる金属表面微細構造作製を目指して、銅基板と鉄基板を用いて表面細孔径と多孔質層の厚みに対する酸化・還元条件の影響を調査した結果について述べた。

第 3 章では、鉄を基板材料として、電磁波吸収性のより優れた金属材料を創製することを目的に、鉄基板表面に対する酸化時間を 1 時間、還元処理の温度を 773K に固定し、酸化温度と還元処理の保持時間を変えることにより、表面微細組織の変化およびその変化にともなう鉄基板表面の電磁波吸収性について検討した結果を述べた。

第 4 章では、製鉄所の未利用熱を有効利用することを目指し、TPV 発電固体素子材料の吸収面の作製を試みた。Mo 基板に酸化・還元処理を施すことによって形成される表面微細構造および光吸収性への影響を調査した。

また、その実用的利用として、酸化・還元処理を施し表面微細構造が形成された Mo 基板を TPV 発電固体素子材料吸収面としての利用を試みた。

第 5 章では酸化還元処理を行うことによって形成される表面微細構造の形態と光吸収率の増加に対する関係について考察を行った。

第 6 章では、高炉スラグに水熱処理を施すことによって、微細な針状及び板状の水和物結晶をスラグ固化体の表面に生成させ、さらにこのような針状または板状の水和物結晶を表面に有するスラグ固化体材料に対する電磁波吸収性の向上を試みた。そのために、高炉スラグに水熱処理を施すことによる表面微細構造を有するスラグ固化体の作製方法、ならびに表面微細構造を有するスラグ固化体の電磁波吸収性について検討した結果を述べた。

第 7 章では、表面・界面特性を活かし、また省エネルギーかつ低環境負荷である水熱反応を利用した高炉スラグの新たな利材化方法を見出すために、ホウケイ酸ガラスと高炉水砕スラグの混合物に水熱処理を施した後、大気中での再加熱によってスラグ含有発泡ガラス材料の作製を試みた。

さらに、セラミックスコーティングの新手法として、水熱反応を利用し、金属材料表面にセラミックスであるスラグが固着した材料の作製を試みた。

最後に第 8 章として、本研究の内容を総括した。

参考文献

[1] 平成 25 年度エネルギーに関する年次報告（エネルギー白書 2014）
経済産業省　新エネルギー庁

[2] （財）日本原子力文化振興財団:「原子力・エネルギー」図面集 2012　1-1-16

[3] Japan Solar Energy Society, Utilization technique of solar energy, (Ohm Corp., 2006) pp. 42-91.

[4] 近藤純正『地表面に近い大気の科学』図 2.5

[5] 東北大学大学院工学研究科　湯上/井口研究室
http://www.energy.mech.tohoku.ac.jp/research.html

[6] 岩井良博,定塚徹治,ふぇらむ,12(1)pp34～38(2007)

[7] 岩井良博,定塚徹治,飯島和明,山下植也,太陽エネルギー,34(3),pp9-14(2008)

[8] A.W. Smith and A. Rohatgi: Sol. Energy Mater. Sol. Cells **29** (1993) 37-49.

[9] 辻埜和也, 松村道雄： 表面技術,; Vol. **56**(2005), p.843

[10] S. Kajita, W. Sakaguchi, N. Ohno, N. Yoshida and T. Saeki: Nucl. Fusion **49** (2009) 095005.

[11] K. Nakasa, M. Kato, T. Kubo, A. Yamamoto: J. Japan Inst. Metals, **75** (2011), 502-508.

[12] 高平信幸、田中敏宏、李俊昊、原　茂太：日本金属学会誌, **69** (2005), 465-471.

[13] 髙平信幸、田中敏宏：熱物性, **20**(2006),70-74.

[14] 髙平信幸、田中敏宏：日本金属学会誌, **70**(2006),599-605.

[15] 鉄鋼スラグ統計年報（平成 25 年度実績）　鉄鋼スラグ協会

[16] T. Yoshikawa, S. Sato, T. Tanaka : ISIJ Int., **48** (2008)130-133

[17] M. Nakamoto, J. Lee, T. Tanaka, J. Ikeda and S. Inagaki: ISIJ Int., **45** (2005) 1567-1571.

[18] T. Tanaka, S. Maeda, N. Takahira, N. Hirai and J. Lee: Materials Science Forum, **512** (2006) 305-308.

[19] T. Yoshikawa, S, Sato and T. Tanaka: Materials Science Forum, **561-565** (2007), 1673-1676.

[20] T. Yoshikawa, S. Sato and T. Tanaka: ISIJ Int., **48** (2008) 130-133.

[21] S. Sato, T. Yoshikawa, M. Nakamoto, T, Tanaka, J. Ikeda: ISIJ Int., **48** (2008) 245-250.

[22] T. Yoshikawa, M. Hosokawa and T. Tanaka: ISIJ Int., **48** (2008) 557 - 562.

[23] N.Hirai, S. Maeda, S. Katsuyama, T. Tanaka: Tetsu-to-Hagane, **95** (2009) 1-6.

[24] T. Yoshikawa, S. Hirano, N. Hirai and T. Tanaka: ISIJ Int., **48** (2008) 1322-1324.

[25] S-J. Tae, T. Tanaka and K. Morita, ISIJ Int., **49** (2009) 1259-1264.

[26] T. Hashida, T. Kei, R. Ryu: Final Report on New Trend toward Utilization of Steel Slags as Construction Materials, (2004), 24-33.

[27] Z.Jing, E.H.Ishida, F.Jin, T.Hashida, and N.Yamasaki: Ind.Eng.Chem.Res., **45** (2006). 7470-7474.

[28] Z.Jing F.Jin, T.Hashida, N.Yamasaki and H.Ishida: J. Mater. Sci., **42** (2007), 8236-8241.

[29] Z.Jing F.Jin, T.Hashida, N.Yamasaki and E.H.Ishida: J. Mater. Sci., **43** (2008), 2356-2361.

[30] Z.Jing F.Jin, T.Hashida, N.Yamasaki and H.Ishida: Cem. Concr. Res., **38** (2008), 976-982.

第２章　　酸化･還元処理による表面多孔質層を有する金属の光吸収

2.1　緒言

太陽光は、紫外－可視－赤外光から構成されており、これらの波長は太陽のエネルギーに対応している。重要な熱供給源として効率よく太陽光エネルギーを吸収・利用するために、金属材料において表面微細構造の改質が行われている。微細な表面の凹凸を持つ金属では、金属表面上の入射光が複数の多重反射を繰り返し、平坦な面を有するものより光吸収の高い効率を示すことがわかっている[1] [2]。例えば、ナノスケールの表面の凹凸をプラズマ照射を応用してタングステンの表面に作製することができる[3]。その結果として生じる凹凸をもった金属表面は、高い赤外線吸収を示すことが明らかにされている。さらに、この吸収したエネルギーは熱エネルギーとして利用することができる。しかしながら、金属板の広い範囲に表面の凹凸を作製する際には、このようなプラズマ照射などの従来の方法を適用することは困難である。したがって、低エネルギーかつ簡便な方法によって、大規模な金属表面にでも微細かつ均一な凹凸構造を作製するための新たな手法の開発が求められている。

金属表面に凹凸構造を形成するための簡単で便利な方法として、本研究では酸化・還元処理による金属表面に微細孔層の形成に焦点を当てている。Hayes らは乾式冶金プロセスの観点から、金属酸化物の還元によって形成された金属形態を調査し、金属酸化物の還元時に微細孔構造が金属表面で形成されることを明らかにしている[4-6]。これに対し、田中らは、金属表面を酸化・還元処理することにより、金属表面に微細孔層を形成させることができ、さらにこの多孔質構造は三次元的にお互いに繋がっていることを明らかにしている。さらに多孔性金属基板上に毛細管現象による液体金属の異常な濡れ性を観察している[7-9]。これらの微細孔層中の細孔径は、酸化・還元の温度と時間条件に依存しており、ナノサイズの細孔を有する微細孔層を金属表面上で得ることができ、多孔質層を有する還元金属は光吸収の高い効率を示すことが予想される。

そこで本研究では、PCM を利用した熱貯蔵及び運搬のシステムへの応用を目指し、より早く、より無駄なく輻射エネルギーの熱を吸収面から PCM に伝える受光体を作製するため、金属材料を用いて、酸化・還元処理によって形成された表面微細孔層をもった金属の紫外－可視－赤外光の吸収性を調査した。本章では、銅基板と鉄基板を用いて細孔径と多孔質層の厚みに対する酸化・還元条件の影響を調査した結果について述べる。

2.2　実験方法

2.2.1　酸化・還元処理による金属表面の多孔質層の形成

20mm×20mm×1mm の大きさの純粋な銅（99.994%）と鉄（99.5%）基板（ニラコ社製）を用いて、その表面に多孔質層を形成するために以下の条件下で酸化・還元処理を行った。

Fig.2.1 に酸化・還元装置の模式図を示す。基板は炉の均熱帯の中央に吊るし、所定の酸化・還元温度に到達するまで純粋な Ar ガス雰囲気下に保った。所定温度に達するまでの間の試料の酸化を防ぐために、Ar ガス（99.999%）を、シリカゲル、過塩素酸マグネシウムとマグネシウム片を加熱した炉を通すことにより水蒸気と酸素を取り除いて純粋なものとした。均熱帯が所定の温度に到達した後、Ar-20vol%O_2 ガスおよび純粋な H_2 ガス（99.9999%）を、基板の酸化・還元処理を行うために炉内に流した。酸化・還元処理を行った後、Ar ガスを再注入し、さらに基板を均熱帯の外へ移動させることによって試料の冷却を行った。

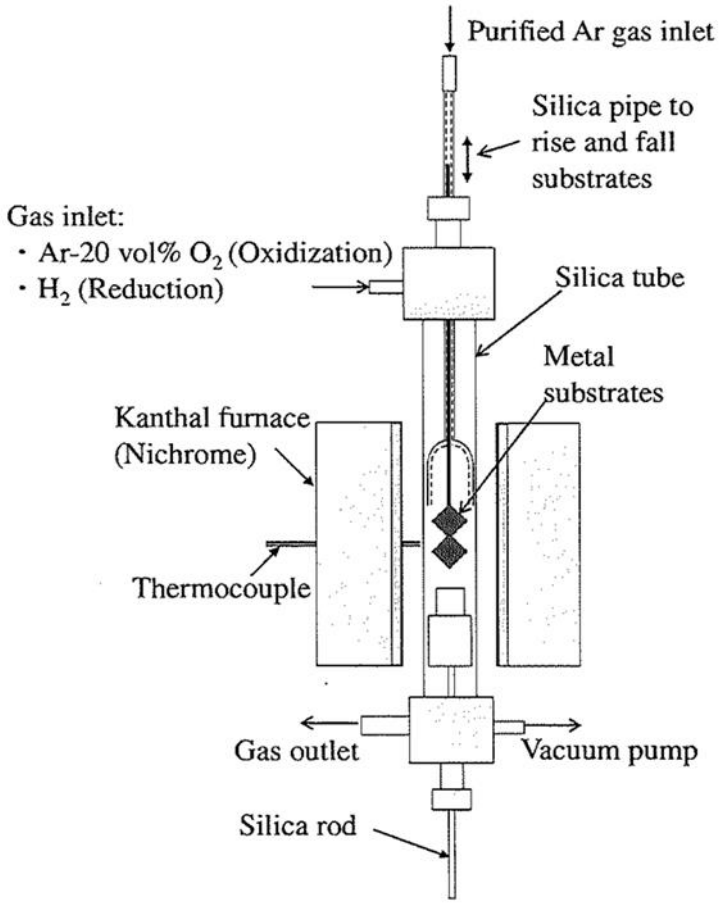


Fig.2.1　　酸化・還元装置の模式図

最初に、銅および鉄の基板を 873 K から 1073 K の間の所定温度で最大 1 時間保持し、Ar-20vol%O_2 雰囲気下で酸化した。その後、それぞれの基板の表面に多孔質層を形成するために、表面を酸化した基板を H_2 雰囲気下で還元処理を行った。得られた多孔質構造中の微細孔の粗大化を防止するために、還元保持温度と時間を慎重に選択した。具体的には、銅基板に対しては 473 K から 673 K の間の温度を、鉄基板に対しては 773 K から 973 K の間の温度を選択し、両基板とも最大保持時間を 1 時間とした。還元した銅ならびに鉄基板の表面に形成された多孔質層の微細構造は、15 kV の励起電圧下において日立製作所製 TM-1000 走査型電子顕微鏡（SEM）で観察した。

2,2.2　金属による光吸収測定

酸化・還元処理により形成された表面多孔質層を有する試料の紫外－可視－近赤外光の吸収を調査した。その際、光吸収に及ぼす金属表面の多孔質構造の影響を評価するために鏡面研磨した金属に対しても光吸収を調査し、得られた結果を比較した。一般に不透明な金属またはセラミックス材料の電磁波吸収性を評価する場合、分光光度計を用いて電磁波反射率をまず測定し、材料内部への電磁波の透過率はゼロにほぼ等しいとみなして電磁波吸収率を評価する方法が有効であり、広く用いられている。本研究では、紫外-可視-近赤外分光光度計（島津製作所 UV-3600）を用い、標準試料として紫外－可視－赤外光の広い波長域で高い電磁波反射率を示す $BaSO_4$ 粉末を用いて、波長 220～2600 nm の範囲で各酸化・還元鉄基板試料の標準試料に対する相対反射率の測定を行い、酸化・還元鉄基板表面に対する電磁波吸収性の評価を次式を用いて行った[10]。

Absolute spectral absorption index =
1 – (*Relative spectral reflectivity*) × (*Absolute spectral reflectivity of* BaSO4) – (1)

2.3　結果と考察

2.3.1　酸化・還元処理による多孔質層を有する銅基板の光吸収

Fig.2.2 に、Ar-20vol%O_2 雰囲気下、1073 K で 1 時間酸化処理したあとの酸化銅基板の表面および断面の顕微鏡写真を示す。均一な微細構造が酸化した銅基板の表面上に形成されていることがわかる。この最表面の酸化物相は CuO に対応している。また酸化した銅基板の断面顕微鏡写真から CuO 相と Cu_2O 相の両方が存在していることが認められた。CuO 相の層の厚さは、酸化過程の温度や保持時間に依存すると考えられる。

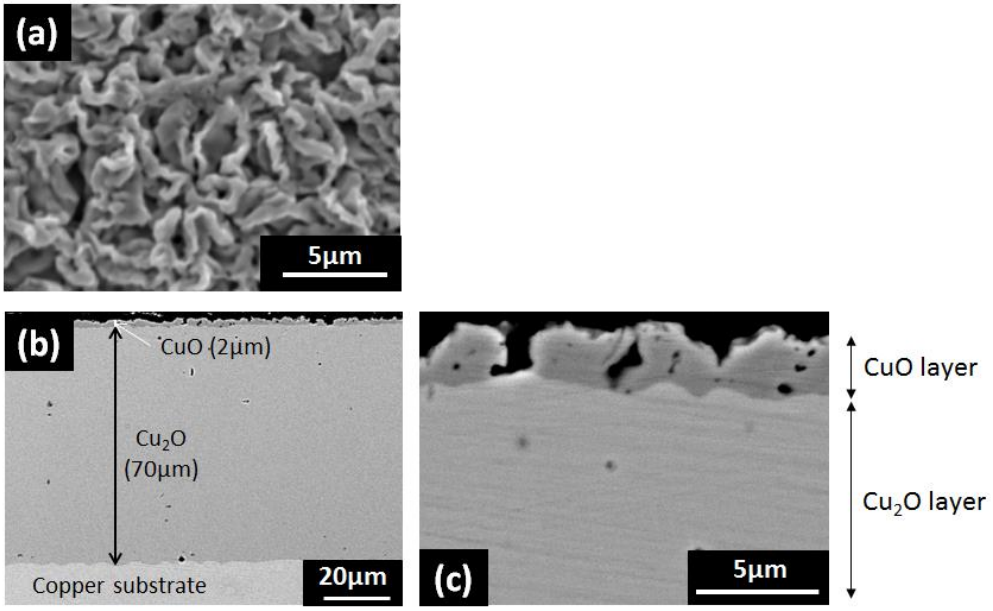


Fig.2.2　　酸化後の銅基板表面及び断面 SEM 像（1073K, 1h 酸化）
(a) 表面，(b) 断面（低倍率），(c) 断面（高倍率）

H_2 雰囲気下で、異なる温度において 1 時間還元処理した銅基板の表面および断面の組織写真を Fig.2.3 に示す。多孔質の表面構造が観察され、またその細孔径は、還元温度が上昇するにつれて大きくなることがわかる。さらに還元した銅基板の断面写真から、還元の際の保持温度が上昇するとともに気孔率が低下することが確認された。基板上の酸化物相を還元する際に、粗い多孔質になると考えられ、保持温度が高く、保持時間が長くなるとともに気孔率は減少し、細孔径は大きくなると考えられる。

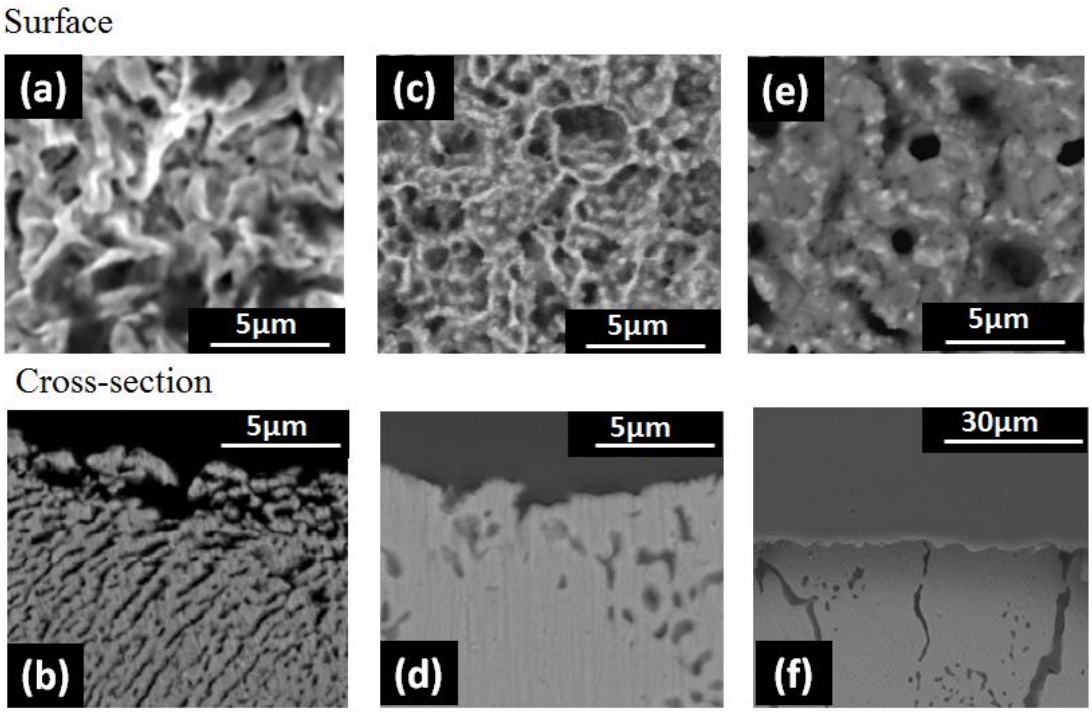


Fig.2.3　酸化・還元後の銅基板表面及び断面 SEM 像（1073K, 1h 酸化）
(a), (b) 473K, 1h 還元,　(c). (d)　673K, 1h 還元,
(e), (f)　873K, 1h 還元

1073 K で酸化した後、異なる温度で還元した銅基板に対する光吸収測定を行った。その結果を Fig.2.4 に示す。比較のために、鏡面処理した銅基板の光吸収測定も行った酸化・還元処理により形成された多孔質層を有する銅基板の光吸収能を鏡面研磨表面に対する結果と比べると、紫外と可視光の波長において表面微細孔を有する基板は高い光吸収効率を示した。特に多孔質層を有する銅基板の光吸収は、還元の保持温度が低下するにつれて高くなった。このことは還元の保持温度が低下するほど、より微細な多孔質層が表面に形成されたためであると考えられる。銅表面の多孔質構造が、細孔表面に入射した光の多重反射と表面積の増大により多くの光の吸収に寄与するため、光吸収は波長にかかわらず増強されたと考えられる。

しかしながら、多孔質表面と鏡面処理した基板との間の光吸収能の違いを評価するためには、銅基板は赤外線領域において低い吸収を示し、必ずしも適切な金属基板ではないと思われる。そこで、多孔質な金属表面構造の形成による赤外光波長の光吸収性の向上を確認するためには、本質的により高い赤外線波長での光吸収をもった金属基板を選択する必要がある。

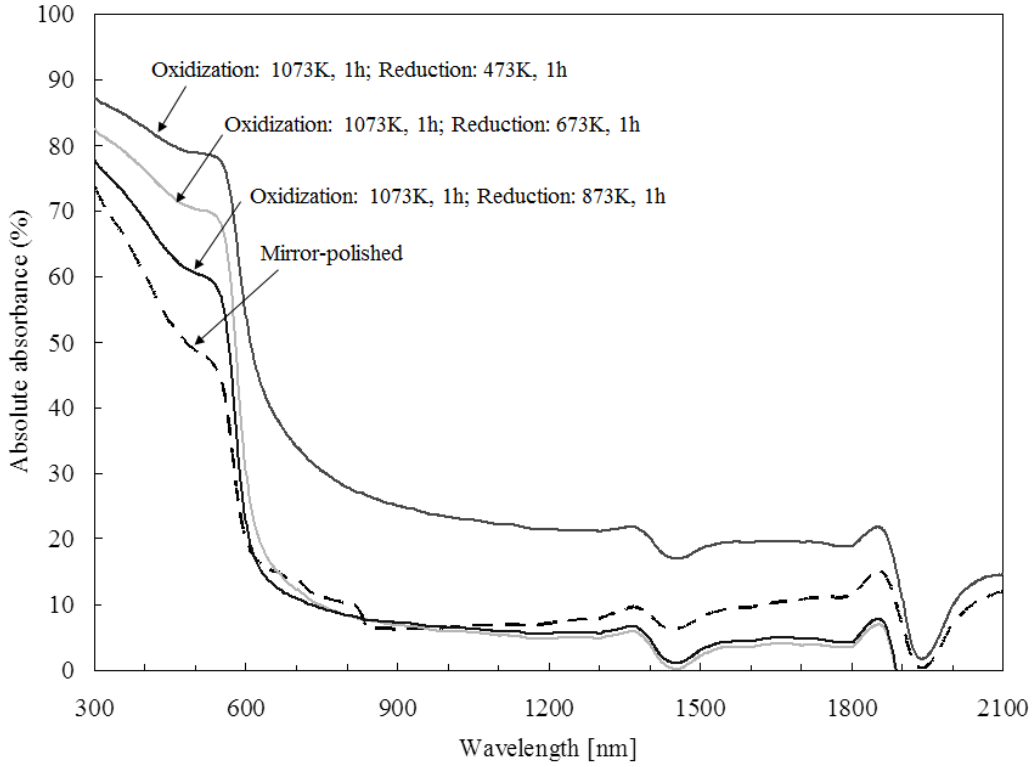


Fig.2.4　酸化・還元後の多孔質表面を有する銅基板の光吸収率
1073K,1h 酸化の後、異なる温度（473K, 673K, 873K）で 1h 還元

2.3.2　酸化･還元処理による多孔質層を有する鉄基板の光吸収

次に基板として鉄を選択し、上記と同様の実験を試みた。

先ず最初に、Fig.2.5 に、紫外－可視－近赤外光の波長範囲にわたって鏡面研磨した鉄と銅の基板に対して測定された光吸収効率を示す。鉄基板は、銅基板よりも広い波長域で高い光吸収効率を示した。これより、鉄は酸化・還元処理によって得られる多孔質表面構造形成による赤外光吸収性の向上を確認するためには、より適切な基板材料であることが確認できた。

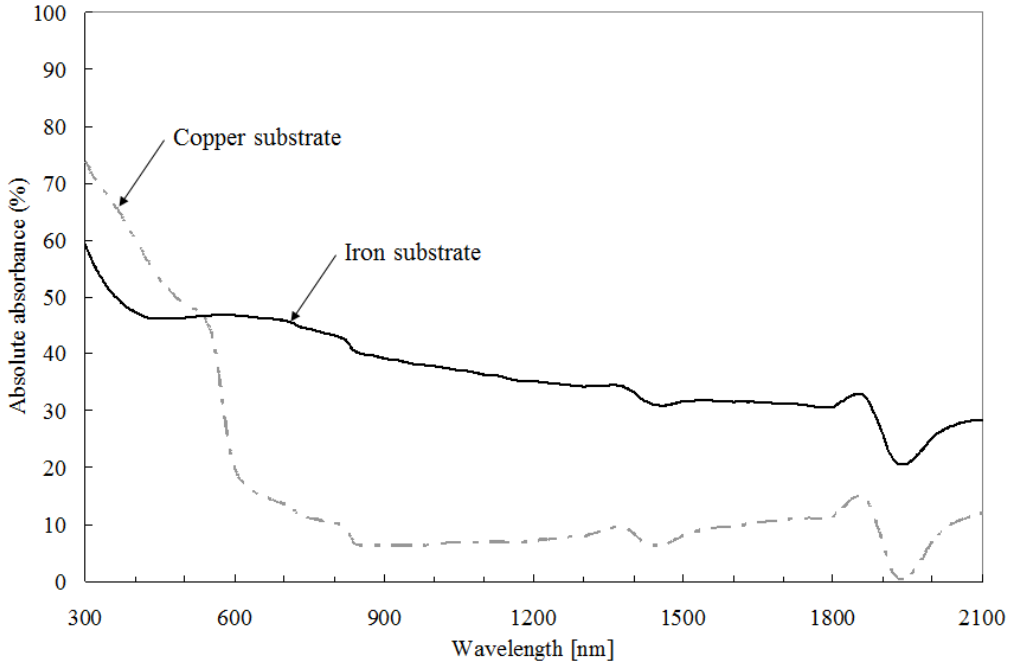


Fig.2.5　鏡面処理後の鉄基板及び銅基板の光吸収率

Fig.2.6(a)に Ar-20vol%O_2 雰囲気下で 1073 K において 1 時間酸化後の鉄基板の表面構造を示す。同図に示すように、表面微細構造が酸化鉄基板上に均一に形成していることがわかる。Fig.6(b)、(c)は上述の表面酸化処理鉄基板を H_2 雰囲気下で 923 K および 773 K で 1 時間還元処理した表面構造を示している。還元した基板表面に均質な多孔質構造が形成していることがわかる。また、923 K で還元した基板の細孔の大きさは 1～2μm であった。一方、773 K で還元した後の鉄基板の表面形態は、微細な多孔質構造とひだ状構造から成っていることがわかる。鉄基板表面の還元保持時間の影響を Fig.2.6(c)、(d)および(e)に示す。同図から、還元の保持時間の増加は細孔径の増加や組織の粗大化に影響していることがわかる。これは銅基板の酸化・還元処理で観察された結果と同様であった。

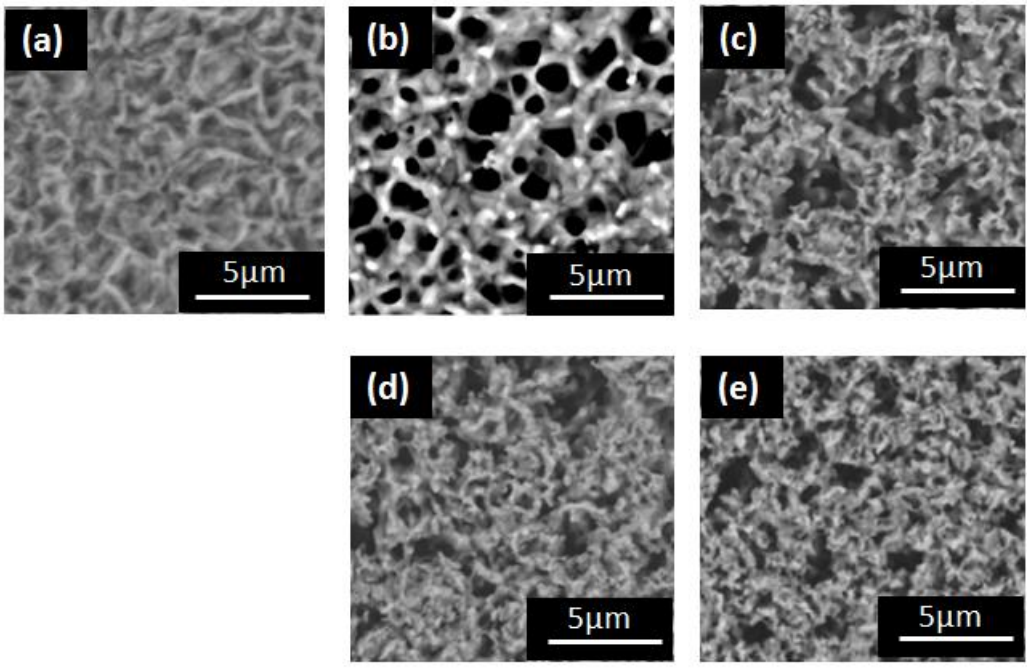


Fig.2.6　鉄基板の表面構造
(a) 1073K, 1h 酸化，(b) 1073K, 1h 酸化、923K, 1h 還元，
(c) 1073K, 1h 酸化、773K, 1h 還元，(d) 1073K, 1h 酸化、773K, 0.5h 還元，(e) 1073K, 1h 酸化、773K, 0.25h 還元

Fig.2.7 に、Ar-20vol%O_2 雰囲気下で 1073 K で 1 時間酸化した後、H_2 雰囲気下で様々な温度と保持時間の条件下で還元した鉄基板の断面構造を示す。表面酸化層を還元した結果として、金属多孔質層がこれらの基板の表面上に形成されていることがわかるが、未還元の酸化層も認められた。これは、1073 K、1 時間で形成した酸化鉄層が厚かったために完全に還元されなかったためである。還元時間の増加とともに金属多孔質層の厚さが増加しているが、773K で還元した多孔質層には縦の亀裂が発生していた。これは、酸化層中のウスタイト相の分解によって金属鉄相とマグネタイト相が形成されたことによる可能性がある。

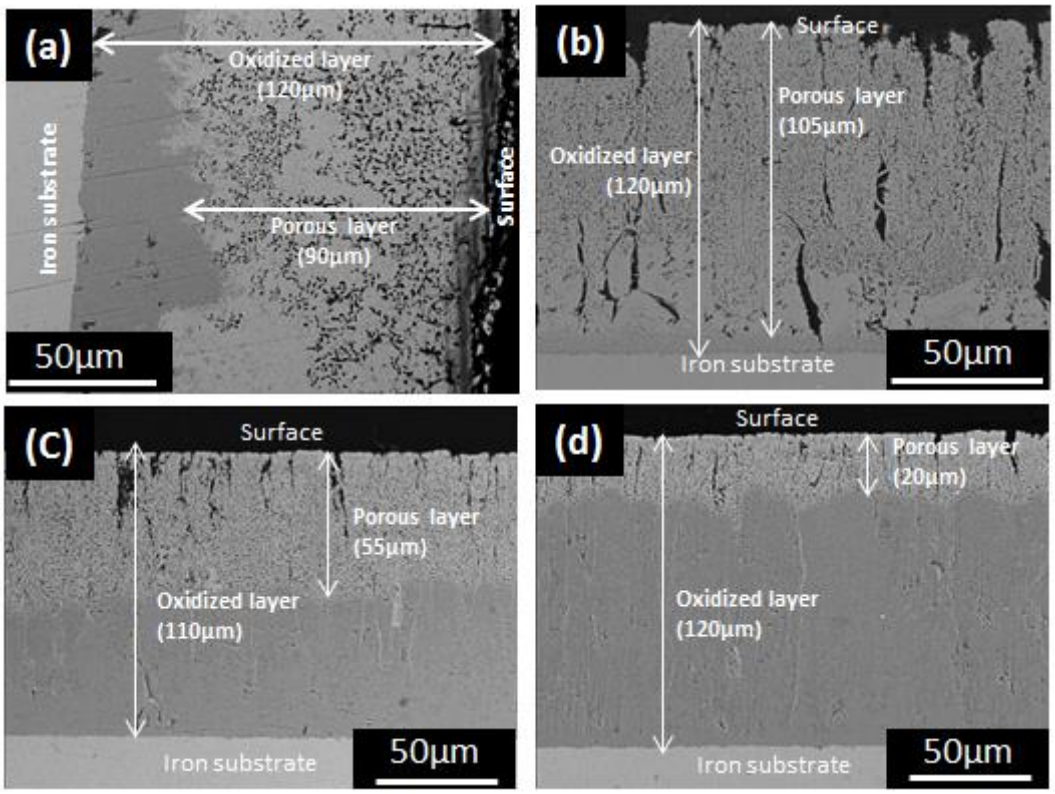


Fig. 2.7　鉄基板の断面構造

(a) 1073K, 1h 酸化、923K, 1h 還元, (b) 1073K, 1h 酸化、773K, 1h 還元, (c) 1073K, 1h 酸化、773K, 0.5h 還元,　(d) 1073K, 1h 酸化、773K, 0.25h 還元

Fig.2.8 に、1073 K で 1 時間酸化した後、種々の温度および保持時間で還元した鉄基板の光吸収測定の結果を示す。酸化・還元処理により形成された表面多孔質層を有する鉄基板は、紫外－可視－近赤外波長の全測定範囲にわたって鏡面研磨面を持つ基板よりも高い光吸収効率を示すことがわかった。例えば、1073 K, 1 時間酸化した後、773K で 0.25 時間還元した鉄基板は、紫外－可視－近赤外の波長領域にわたって 75～80%を超える光吸収を示した。この光吸収率は、平坦な表面を有する従来の金属基板による光の吸収よりもはるかに高くなっている。さらに還元温度と保持時間が減少すると還元された鉄基板の光吸収が増加することがわかった。

上記の実験結果は、鉄基板の表面の多孔質層の形態、例えば細孔の大きさが、還元過程における温度と時間によって制御されており、その結果として鉄基板の光吸収が、酸化・還元処理により形成される表面形態に依存していることを示している。

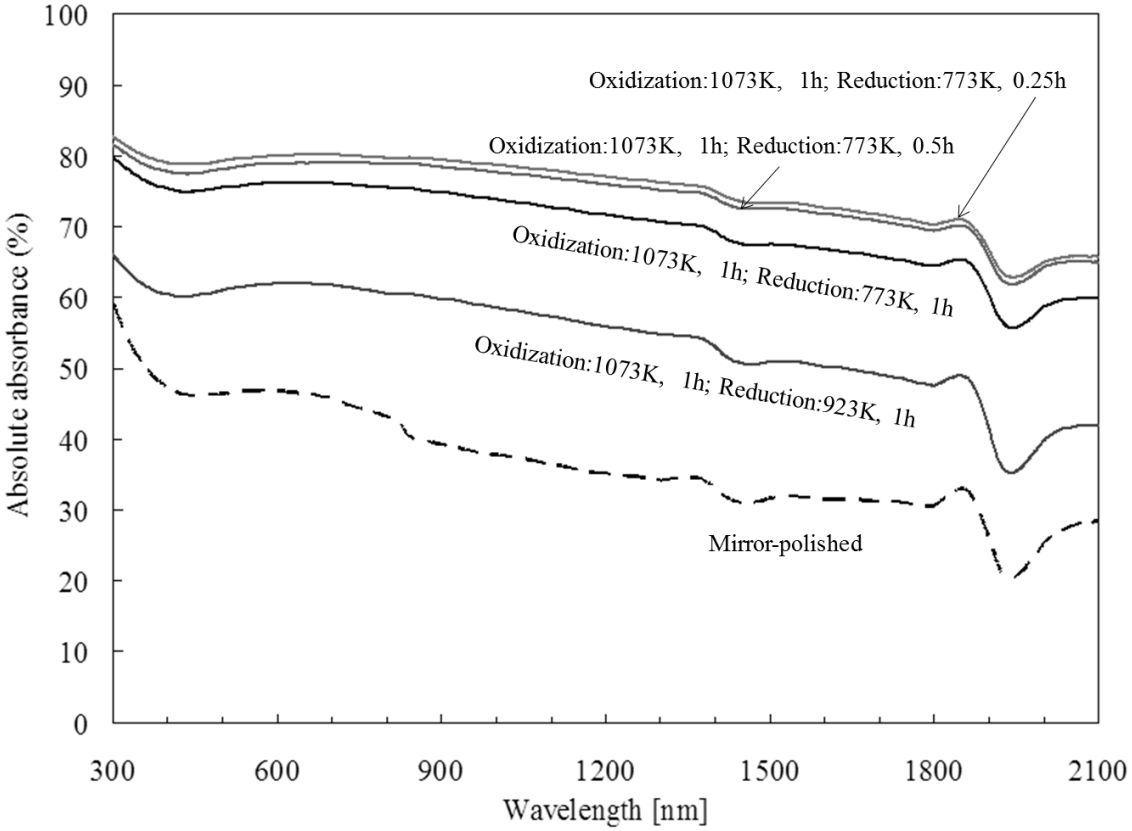


Fig.2.8　酸化・還元後の多孔質表面を有する鉄基板の光吸収率
1073K,1h 酸化の後、異なる温度（773K, 973K）及び時間（0.25h,0.5h,1h）で還元

さらに、鉄基板表面に微細孔径を有する薄い多孔質層を形成するために、低温での酸化・還元処理を行った。Fig.2.9 は、Ar-20vol%O_2 雰囲気下で 873 K において 1 時間酸化した後の鉄基板の表面構造を示している。同図に示すように、微細な多孔質構造が均一に表面上に形成されていることがわかる。Fig.2.10 に H_2 雰囲気下、773K で様々な時間還元を行った鉄基板の断面構造を示す。保持時間の増加とともに孔径が大きくなっていることがわかる。Fig.2.10(b)、(d)および(f)に示した還元した鉄基板の断面構造からは、未還元の酸化層は認められず、さらに表面の多孔質層の厚みは、Fig.2.7 に示したように 1073K で酸化し、773K で還元して得られた鉄基板に形成された表面微細孔層よりもさらに薄くなっていることがわかる。

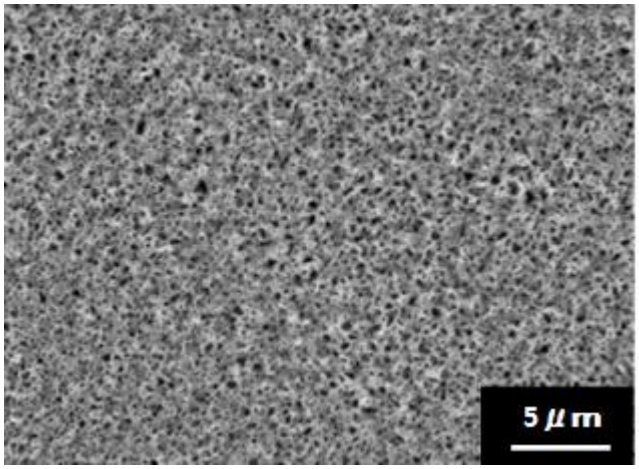


Fig.2.9　　酸化後の鉄基板表面構造　（873K, 1h 酸化）

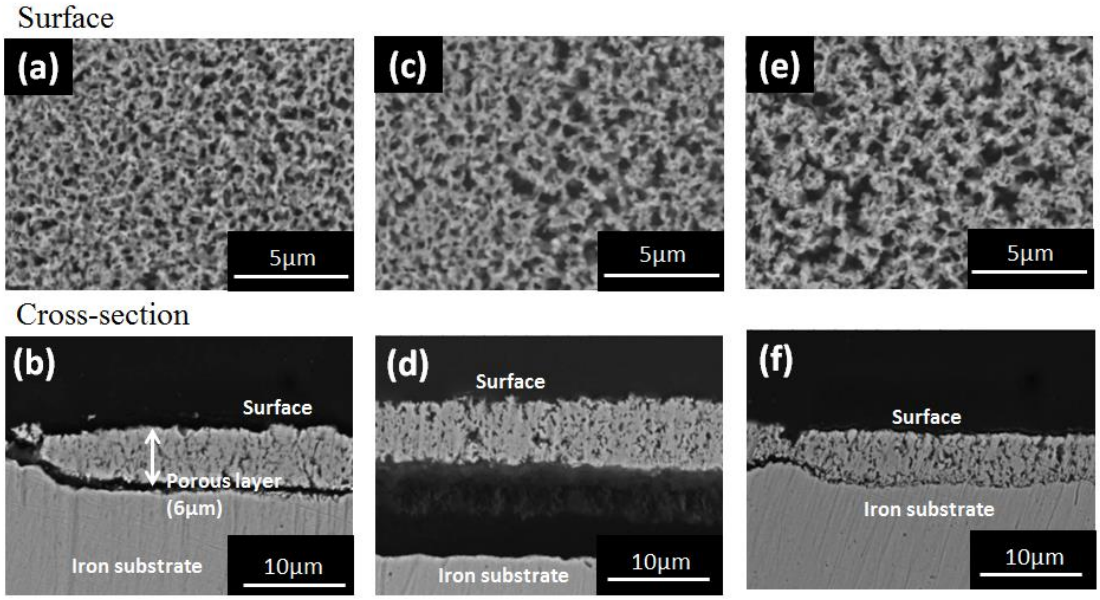


Fig.2.10　酸化・還元後の鉄基板の表面及び断面構造
873K,1h 酸化後、773K で 0.25h，0.5h，1h 還元
(a), (b) 773K, 0.25h 還元，(c). (d) 773K, 0.5h 還元,
(e), (f) 773K, 1h 還元

Fig.2.11 に、873 K で 1 時間酸化した後、773 K で異なる保持時間で還元した鉄基板の光吸収測定の結果を示す。酸化・還元処理した鉄基板は、紫外－可視－近赤外光の波長間で鏡面研磨した基板よりも高い光吸収効率を示した。特に 873K, 1 時間酸化した後、773K で 1 時間還元して形成された薄い多孔質層と微細な多孔質構造を持つ鉄基板は、紫外－可視－近赤外光の波長領域において 75～80%を超える高い光吸収を示した。これは、1073 K, 1 時間酸化した後、773 K で 1 時間還元することにより形成された厚い多孔質層と微細多孔質構造を有する鉄基板で観察された吸収効率に匹敵するものであった。この結果より、薄くても表面微細多孔質層の形成が、紫外－可視－近赤外の波長領域において鉄基板の光吸収を 75～80%まで向上させるのに十分であることが明らかとなった。

しかしながら、還元前に 1073 K で酸化されたものとは異なり、873 K で酸化し、長い時間還元した鉄基板は、還元保持時間の増加とともに細孔の大きさが増加するにもかかわらず高い光吸収効率を示した。金属基板の光吸収効率の向上と酸化・還元処理による表面多孔質構造の形成との相関関係を明らかにするために、さらなる酸化・還元条件下における検討が必要である。

上述の結果は、酸化・還元処理により形成された多孔質層を有する鉄基板において高い光吸収効率が得られることを示している。これより、酸化・還元処理は、金属表面に多孔質の凹凸構造を形成し、さらに赤外光を含む広い波長領域において金属の光吸収効率を向上させるための簡便な方法であることが明らかとなった。

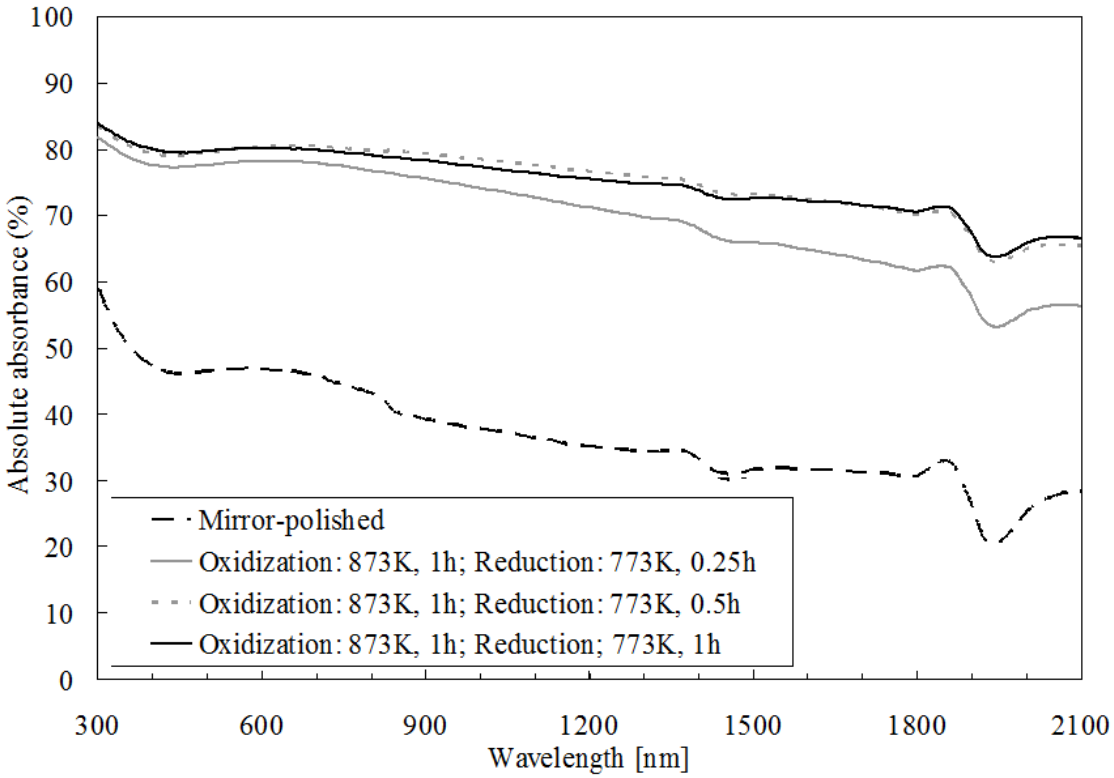


Fig.2.11　酸化・還元後の多孔質表面を有する鉄基板の光吸収率
873K,1h 酸化後、773K で 0.25h，0.5h，1h 還元

2.4　結言

金属基板表面を酸化・還元処理することによって得られた表面多孔質層を有する銅と鉄の基板に対し、紫外－可視－赤外光の吸収能の検討を行った。

表面多孔質層の細孔径および多孔質層の厚さは酸化・還元処理温度と時間に依存していることがわかった。例えば、微細多孔質構造は、低温で還元した酸化鉄基板の表面で観察された。還元の保持時間が増加するとともに、銅と鉄両方ともに細孔構造は粗大化し、細孔径は大きくなった。銅と鉄基板の光吸収測定の結果、鏡面処理を施した表面を有する基板よりも多孔質層を有する基板の方が、広範囲の波長領域においてより高い光吸収効率を示し、より高い光吸収効率は、微細多孔質構造を有する金属基板に対して得られた。特に、紫外－可視－近赤外波長領域において 75～80%を超える光吸収が、低温で酸化・還元した微細多孔質構造を有する鉄基板で得られた。

この光吸収率は、従来の平らな表面を有する金属基板の光吸収よりも高く、鉄酸化物や銅酸化物のような酸化物基板に匹敵するものである。還元された金属表面は一般的に高い熱伝導率を有しているため、表面の多孔質構造を有する金属基材は、太陽光エネルギーの高効率利用のための有益な材料であることが期待できる。このように酸化・還元処理は、金属の表面に多孔質の凹凸構造を作るための、また紫外－可視－赤外光の波長にわたって高い光吸収効率を得るための簡便な方法であることが明らかとなった。

参考文献

[1] A.W. Smith andA.Rohatgi: Sol. EnergyMater. Sol. Cells **29** (1993) 37-49.

[2] A.W. Smith andA.Rohatgi: Sol. EnergyMater. Sol. Cells **29** (1993) 51-65.

[3] S.Kajita,W. Sakaguchi,N.Ohno,N.Yoshida andT. Saeki:Nucl. Fusion **49** (2009) 095005.

[4] D.H. St.John and P.C.Hayes:Metall. Trans. B **13B** (1982) 117-124.

[5] D.H. St.John and P.C.Hayes:Metall. Trans. B **15B** (1984) 701-708.

[6] S. P.Matthew,T.R.Cho and P.C.Hayes:Metall.Trans.B **21B** (1990) 733-741.

[7] N.Takahira, T.Tanaka, S.Hara and J. Lee:Mater. Trans. **46** (2005) 3008-3014.

[8] N.Takahira and T. Tanaka:Mater.Trans. **48** (2007) 2179-2185.

[9] N.Takahira,T.Yoshikawa, T. Tanaka and L.Holappa:Mater.Trans. **48** (2007) 3126-3131.

[10] F.Grumand G.W. Luckey:Appl.Opt. **7** (1968) 2289-2294.

第３章　酸化・還元処理を施した鉄基板の表面微細組織の形態と電磁波吸収性の関係

3.1　緒言

筆者が属する研究室では、未利用熱エネルギーの有効活用を目指して、太陽光エネルギーに焦点をあて、種々の取り組みを行っている。その中でも、特に太陽光の赤外線波長領域における熱エネルギーの有効利用に着目している。このエネルギーは太陽電池による起電力には利用できないため、熱エネルギーとしての有効利用が望まれている。その際、100℃以下のエネルギーとして有効に利用することを考慮して、例えば、相変化による熱貯蔵物質（PCM）への熱エネルギーの貯蔵とその運搬が有効な一手段となりうると考えている。

エネルギー変換効率の観点から考えると、太陽光エネルギーを電気エネルギーへ変換する方法では、エネルギー変換効率が 20%程度と低いのに対して、太陽光エネルギーを熱エネルギーに変える方法では 40%以上のエネルギー利用が可能であるという利点がある[1]。したがって太陽光エネルギーを高効率に吸収し、熱エネルギーへ変換することが望ましい。

太陽光は、主に赤外光、可視光、紫外光の波長域を持つ電磁波から成り立っている。その中でも赤外線は分子運動に直接影響を及ぼし、物質の温度上昇に寄与することから、太陽光を熱エネルギーとして利用する場合には、特に赤外光を効率よく吸収することが重要である。

そこで筆者らは金属材料を用いた太陽光の受光を試みてきた。金属は一般的に光を反射するため、特に赤外線領域における光の吸収率を高める必要がある。

材料表面の改質による電磁波吸収性の向上について、これまでに金属や半導体材料の表面に凹凸構造を形成することによって、入射光の多重反射ならびに光の閉じ込め効果を引き起こし、電磁波吸収性を増加させるという試みが過去になされており[2]、この考え方に基づき、タングステン金属表面にプラズマ照射を施して表面にナノサイズの繊維状の微細構造を形成することによる電磁波吸収性の向上例が報告されている[3]。しかしながら、上述の方法では、表面微細構造の作製方法に多大な手間とエネルギー消費を要したり、大表面積への適用性に関して課題が残されている。

一方、前章で述べたように、筆者らは銅および鉄基板の表面に酸化・還元処理を施すことによって、サブミクロンサイズの表面微細孔組織が形成されることを見出した。さらに、表面に微細孔組織を有する固体金属への溶融金属の特異濡れ現象など種々の応用展開も試みられている[4-6]。特に前章では、銅および鉄基板に対する表面酸化・還元処理によって上記の表面微細孔組織を形成させた金属材料に対する電磁波吸収特性を調査した結果、平滑な表面を有する金属よりも高い電磁波吸収性を示すことを見出した。

一般に、金属材料は電磁波吸収性が低いが熱エネルギーを蓄熱部へ伝えるための熱伝導率が高く、また加工性に優れるため、上述の表面酸化・還元処理といった簡易な処理によって、電磁波吸収性に優れた金属材料を作製できる可能性がある。前章で述べたように、鉄基板を1073Kで1時間酸化した後、773Kおよび923Kで1時間還元した場合には、両者の結果を比較すると、773Kで還元した鉄基板の方が電磁波吸収性がより優れていることが明らかとなった。また、鉄基板の酸化処理の保持時間を変化させ(0.25時間, 1時間)、その後773Kで一定の保持時間条件のもとで還元処理を行うと、酸化処理の温度に関係なく、酸化処理の保持時間が長い1時間の方が、一定条件で還元処理後の鉄基板に対する電磁波吸収率が高いことが明らかとなった。

そこで本章では、前章と同様にPCMを利用した熱貯蔵及び運搬のシステムへの応用を目指し、輻射エネルギーの熱をより吸収するための受光体の作製を試みた。鉄を基板材料として、電磁波吸収性のより優れた金属材料を創製することを目的に、鉄基板表面に対する酸化処理保持時間を1時間とし、還元処理温度を773Kに固定し、酸化処理時の温度、ならびに還元処理時の保持時間を変化させることにより、表面微細組織の変化およびその変化にともなう鉄基板表面の電磁波吸収性について検討を行った。

3.2　実験方法

3.2.1　酸化・還元処理による金属表面微細孔材の作製

本研究においては20×20×1mmの鉄板(純度99.5%)を金属基板試料として用いた。表面の粗さの異なるエメリー紙を用いて鉄板を研磨し、0.3μm のアルミナ粉を用いたバフ研磨により鏡面まで研磨した。その後、エタノールで洗浄した試料を金属基板として用いた。

Fig. 3.1に本研究で用いた酸化・還元のための実験装置の概略図を示す。本研究ではカンタル発熱体を有する縦型の電気管状炉を用いた。炉心管は外径30mm、内径26mm、長さ800mm の石英管である。また、炉心管の上下にステンレス製のジャケットを取り付け、炉内の気密性を確保した。本研究では純Ar ガス、Ar-20％O_2 ガス及び純H_2 ガスを用いて炉内雰囲気を制御した。これらのガスの供給経路内にシリカゲルと過塩素酸マグネシウムを設置し、脱水処理を施した。また炉上部から導入するAr ガスは昇降温時の試料の酸化を防止するために、シリカゲルと過塩素酸マグネシウムを通した後さらにマグネシウムチップ炉に流通して脱酸処理を施した。

基板試料を炉上部の石英パイプ先端に吊るし、Ar ガスを炉上部から流通させながら650K/h の昇温速度で各酸化温度(873, 973, 1073K)まで昇温し、所定温度に到達後Ar ガスの供給を止め、代わりにAr-20%O_2 ガスを流量150cm^3/min で流通

させ、1時間保持して基板試料の表面に酸化処理を行った。酸化処理後は石英パイプを引き上げ、基板試料を急冷すると共にAr-20%O_2 ガスの供給を止め、再びAr ガスを流通させ、酸化基板試料を作製した。

また、基板試料を酸化・冷却後、再び炉内まで試料を下ろし、脱酸したArガスを流通させながら、650K/h の昇温速度で773Kまで昇温した。到達後Ar ガスの供給を止め、純H_2 ガスに置換し100cm^3/min で流通しながら一定時間保持し、その後試料を引き上げて急冷し還元基板試料を作製した。本研究で実験を行った鉄基板の表面酸化・還元処理条件をTable 3.1に示す。

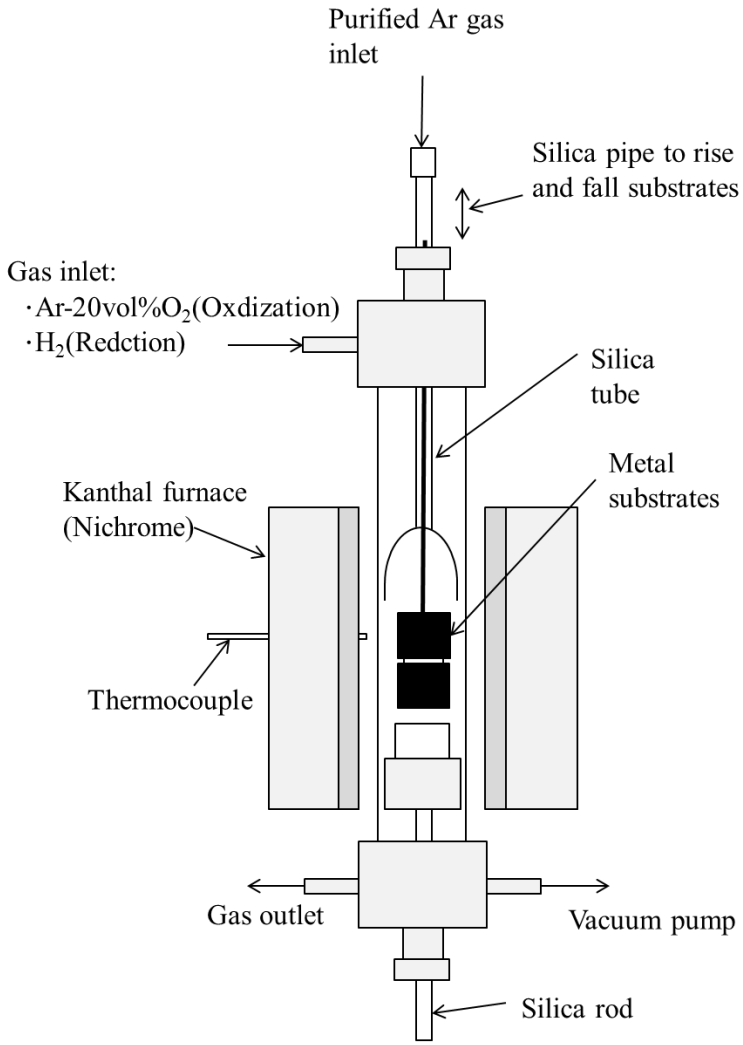


Fig.3.1 酸化・還元装置の模式図

Table 3.1 鉄基板の表面酸化・還元処理条件

Oxidization		Reduction	
Temperature (K)	Time (h)	Temperature (K)	Time (h)
873 973 1073	1	773	0.25, 0.5, 1

3.2.2 酸化・還元処理により表面微細孔組織を形成させた鉄基板の電磁波吸収性評価

微細孔組織の形成による電磁波吸収性の向上の有無を明らかにするため、3.2.1 節で作製した表面微細孔組織を有する鉄基板試料に対する電磁波吸収率の評価を行い、表面を研磨して得た平滑な表面を有する鉄基板に対する電磁波吸収率との比較を行った。

一般に不透明な金属またはセラミックス材料の電磁波吸収性を評価する場合、分光光度計を用いて電磁波反射率をまず測定し、材料内部への電磁波の透過率はゼロにほぼ等しいとみなして電磁波吸収率を評価する方法が有効であり、広く用いられている。本研究では前章で述べた実験[7,8]と同様に、紫外-可視-近赤外分光光度計（島津製作所 UV-3600）を用い、標準試料として紫外－可視－赤外光の広い波長域で高い電磁波反射率を示す $BaSO_4$ 粉末を用いて、波長 220～2600 nm の範囲で各酸化･還元鉄基板試料の標準試料に対する相対反射率の測定を行い、この結果を用いて酸化・還元鉄基板表面に対する電磁波吸収性の評価を行った。

3.3 実験結果および考察

3.3.1 酸化処理を施した鉄基板試料の保持温度による表面微細構造の変化

初めに、鉄基板を酸化処理した試料について、保持温度による表面微細構造の変化を調べた。Ar-20vol%O_2 中 873K, 973K および 1073K で 1 時間酸化した試料の表面構造を Fig. 3.2 に示す。酸化処理温度が 873K, 973K, 1073K のいずれの場合も均一なひだ状の表面微細組織が形成され、酸化処理温度が高くなるにつれ、ひだ状の表面微細組織は大きくなることがわかった。

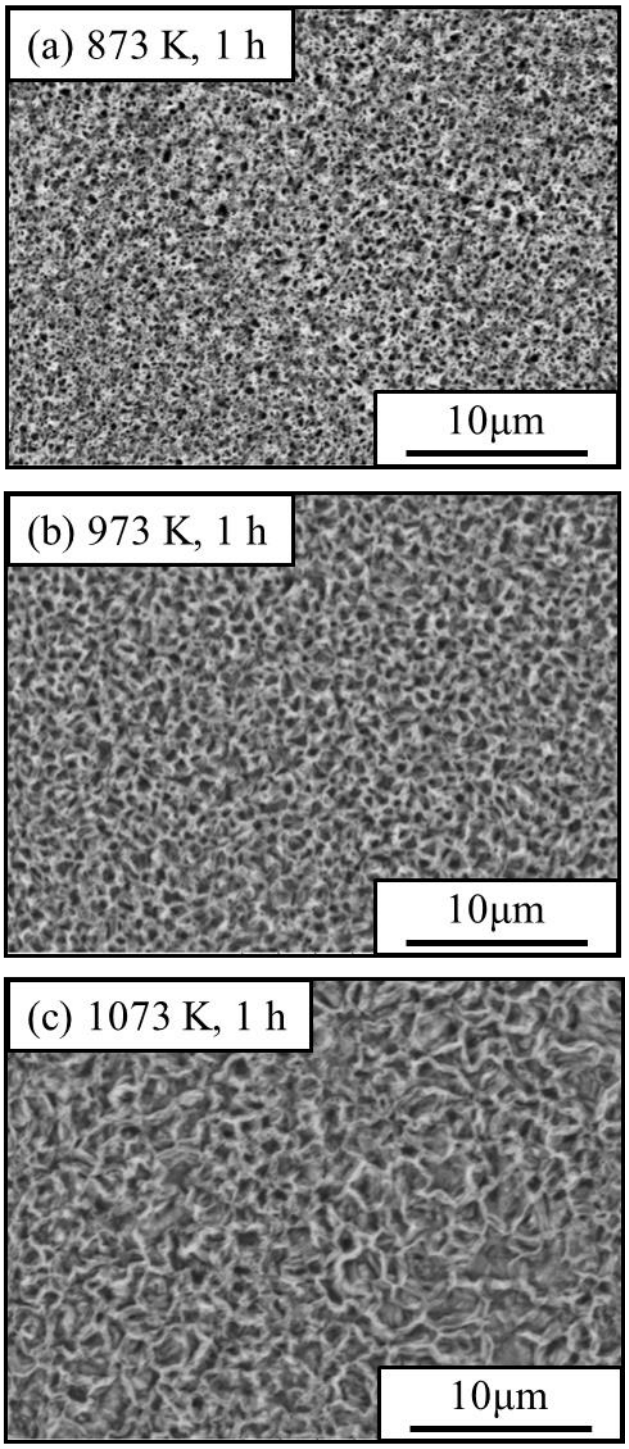


Fig.3.2 酸化後の鉄基板の表面構造
(a) 873K, 1h, (b) 973K, 1h, (c) 1073K, 1h,

3.3.2　酸化・還元処理に伴う鉄基板の表面微細孔構造の形態の変化および表面微細孔組織を有する鉄基板の電磁波吸収性

鉄基板に酸化・還元処理を施すことによって形成される表面微細孔構造を利用した電磁波吸収性の高い鉄基板材料の作製を試みた。以下では酸化処理保持時間を 1 時間とし、還元処理温度を 773K に固定し、酸化処理時の温度、ならびに還元処理時の保持時間を変化させて鉄基板の表面微細構造の変化および電磁波吸収性について検討を行った。

3.3.2.1　酸化処理温度 873K の場合の酸化・還元後鉄基板に対する電磁波吸収性

Ar-20vol%O_2 雰囲気中 873K で 1 時間酸化し、その後 H_2 雰囲気中 773K で各時間(0.25, 0.5, 1 時間)還元した鉄基板の「表面構造」を Fig.3.3 に示す。また、上記の各条件の下で酸化・還元処理を行って得られた鉄基板の「断面構造」の観察結果を Fig. 3.4 に示す。

Fig. 3.3 に示す酸化・還元処理後の鉄基板の表面構造について、還元処理の保持時間を長くするにつれて微細孔組織の分布ならびに孔径がより均一になる傾向が見られた。

また、Fig. 3.4 に示す断面構造から 873K で 1 時間酸化した鉄基板に対する酸化物層は約 5.6μm であった。ポーラス層と鉄基板との間に亀裂が認められた。この要因として、酸化処理後の冷却時に酸化物層が下地基板から剥離したか、還元処理時の焼結によって細孔がつながり、亀裂に発展したことが考えられる。

以上の条件で作製した鉄基板表面に対する電磁波吸収率の測定結果を Fig. 3.5 に示す。還元処理の保持時間が 0.25 時間よりも長くなると鉄基板表面に対する電磁波吸収率が高くなることがわかった。ただし、還元処理時間を 0.5 時間よりも長くした場合には、電磁波吸収性について明確な変化は見られなかった。

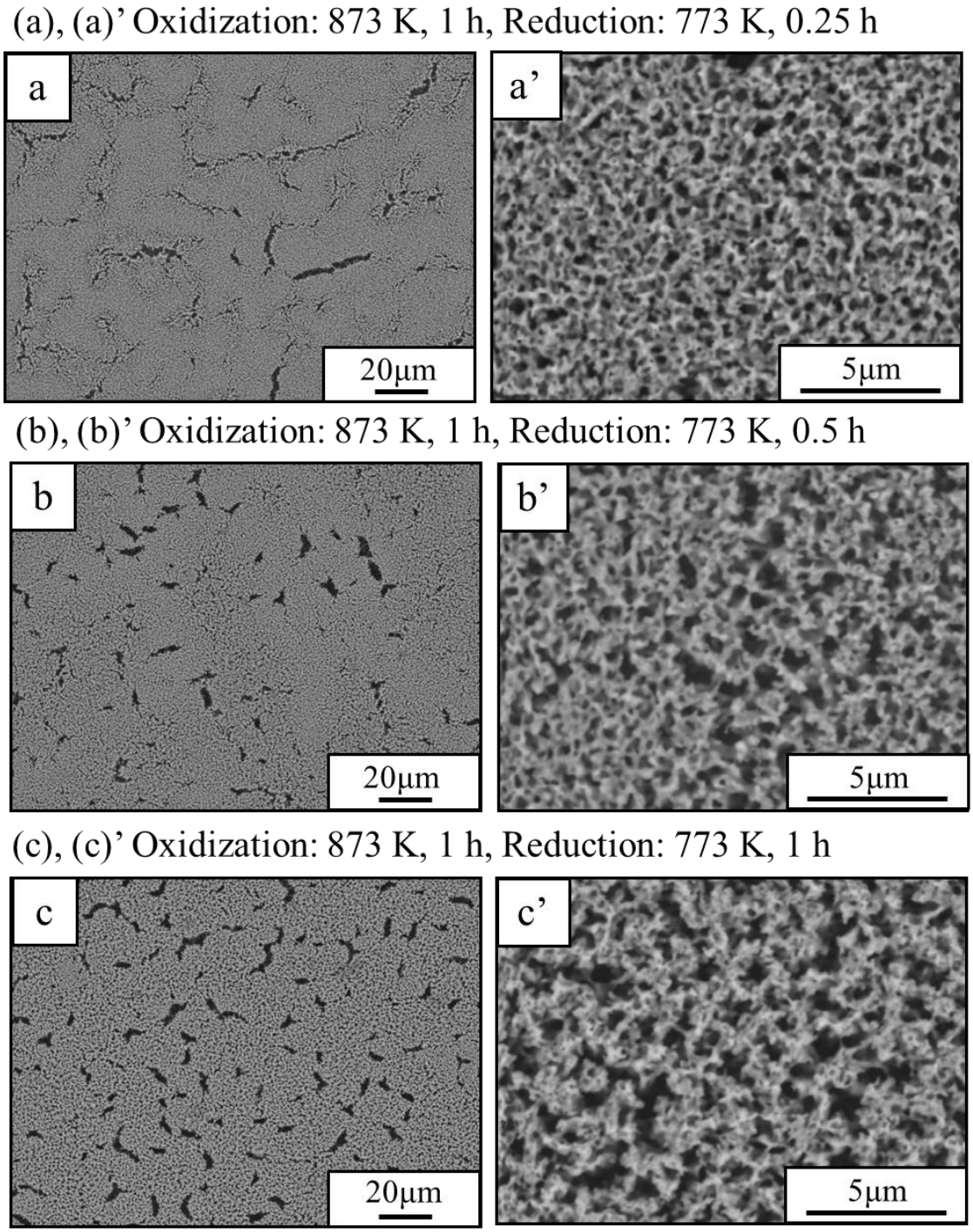


Fig.3.3 酸化・還元後の鉄基板の表面構造（還元保持時間の効果）
873K, 1h 酸化の後、773K で 0.25h, 0.5h, 1h 還元.
(a), (a') 873K, 1h 酸化, 773K, 0.25h 還元、(b), (b') 873K, 1h 酸化, 773K, 0.5h 還元,(c), (c') 873K, 1h 酸化, 773K, 1h 還元

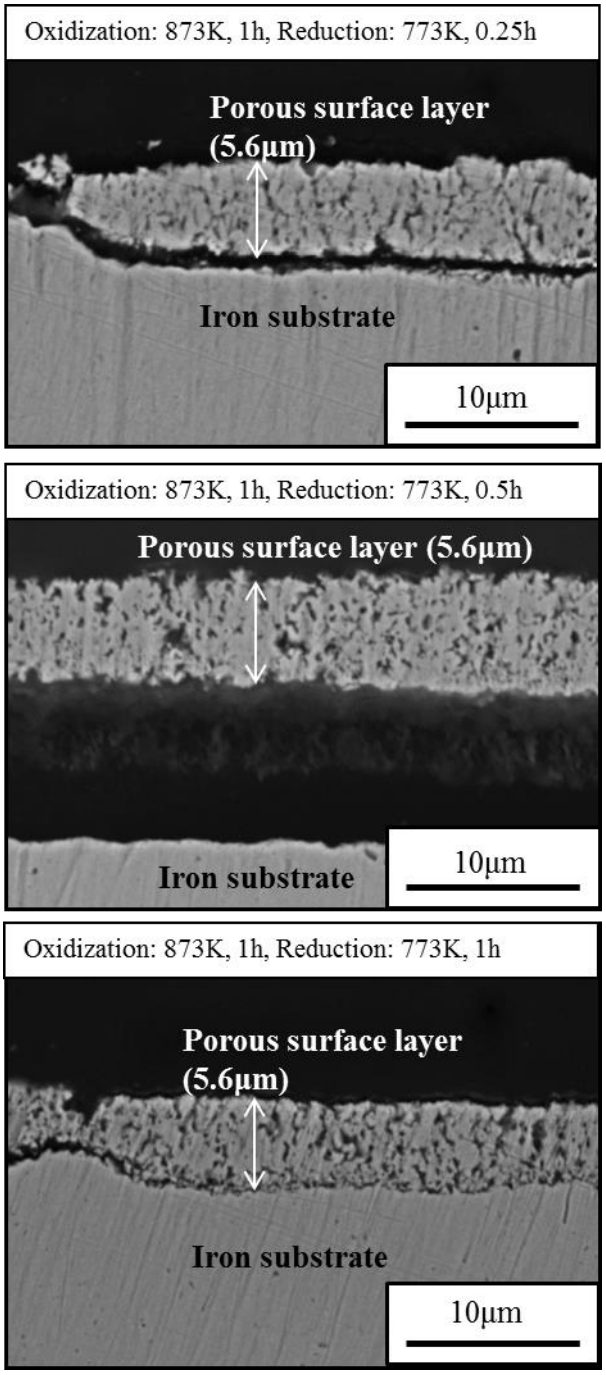


Fig.3.4 酸化・還元後の鉄基板の断面構造（還元保持時間の効果）
873K，1h 酸化の後、773K で 0.25h，0.5h，1h 還元

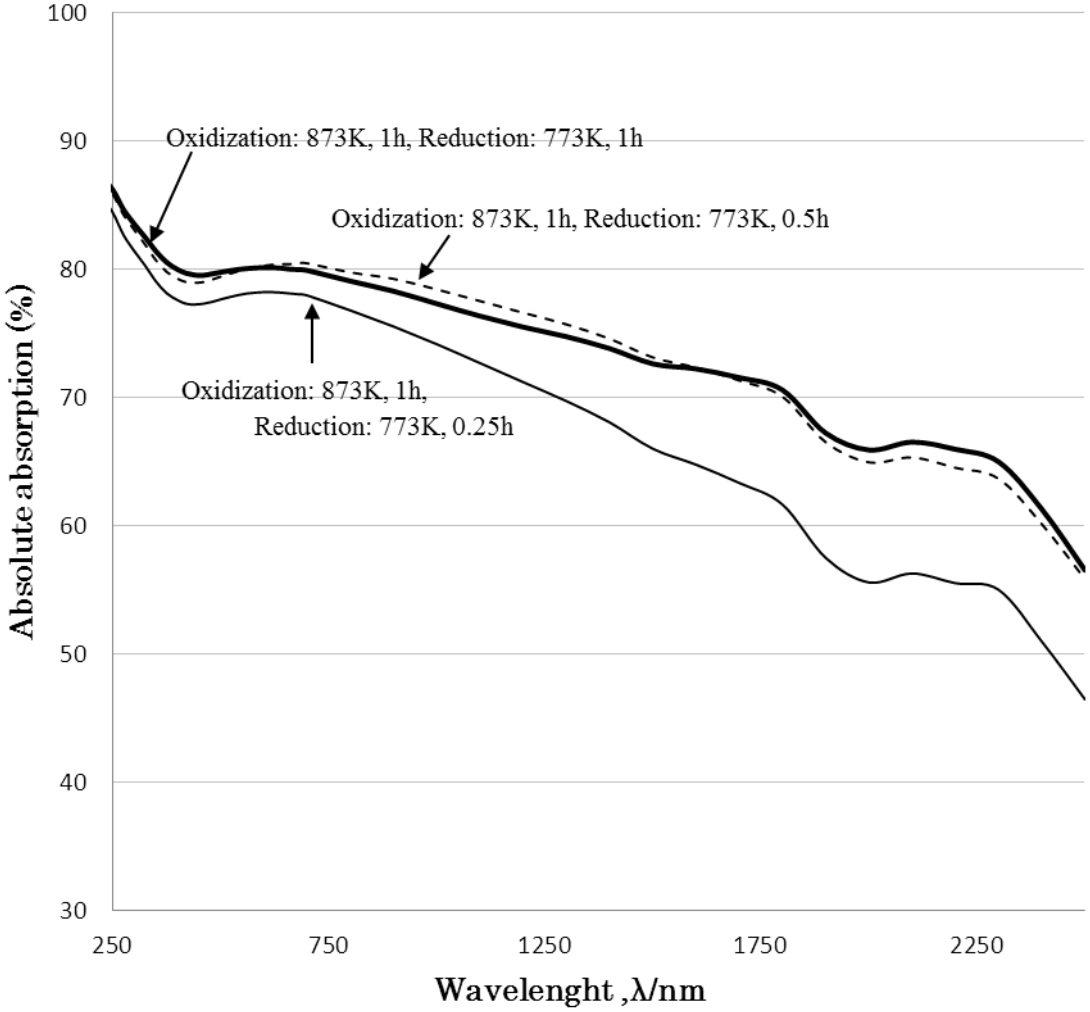


Fig.3.5 酸化・還元後の多孔質表面を有する鉄基板の光吸収率
（還元保持時間の効果）
873K, 1h 酸化の後、773K で 0.25h, 0.5h, 1h 還元

3.3.2.2　酸化処理温度 973K の場合の酸化・還元後鉄基板に対する電磁波吸収性

Ar-20vol%O_2 雰囲気中 973K で 1 時間酸化し、その後 H_2 雰囲気中 773K で還元した鉄基板の表面構造を Fig.3.6 に示す。還元処理時間 0.25 時間の場合わずかに認められた表面の亀裂は、還元処理時間 1 時間の場合では多数認められた（Fig. 6(a),(b))。また、還元処理時間が 0.25 時間の場合では、試料表面に形成された微細孔の直径は 1μm 以下であったが、還元処理時間 1 時間では、直径が 1～1.5 μm の微細孔が多数形成されていた。すなわち還元処理時間の増加に伴い微細孔組織の孔径が大きくなっていることがわかる。

以上の条件で作製した鉄基板試料の断面構造を Fig. 3.7 に示す。酸化処理温度 973K，保持時間 1 時間の鉄基板試料においては、酸化物層は約 38μm であり、873K で 1 時間酸化した鉄基板に比べて約 7 倍の厚みであった。なお表面に見られた亀裂は、ポーラス層の深部にまで広がっていることがわかる。また、還元処理時間 0.25 時間の場合には酸化物層の還元が完了しておらず、下地基板の上部に酸化物層が残存していたが、還元処理時間を 1 時間とした場合には酸化物層は完全に還元されており、さらに微細孔構造の粗大化が進んでいることがわかった。

以上の条件で作製した鉄基板表面に対する電磁波吸収率の測定結果を Fig. 3.8 に示す。鉄基板を 873K で酸化した試料を 773K で還元したときは、還元処理の保持時間が 0.25 時間よりも長い方が電磁波吸収率は高くなることが確認されたが、973K で酸化した場合には還元処理の保持時間を 0.25 時間よりも長くすると、波長 1500nm 以下の領域では電磁波吸収率が低下する傾向が認められる。しかしながら、波長 1500nm 以上の範囲では、還元保持時間の違いによる電磁波吸収性の明確な変化は見られなかった。

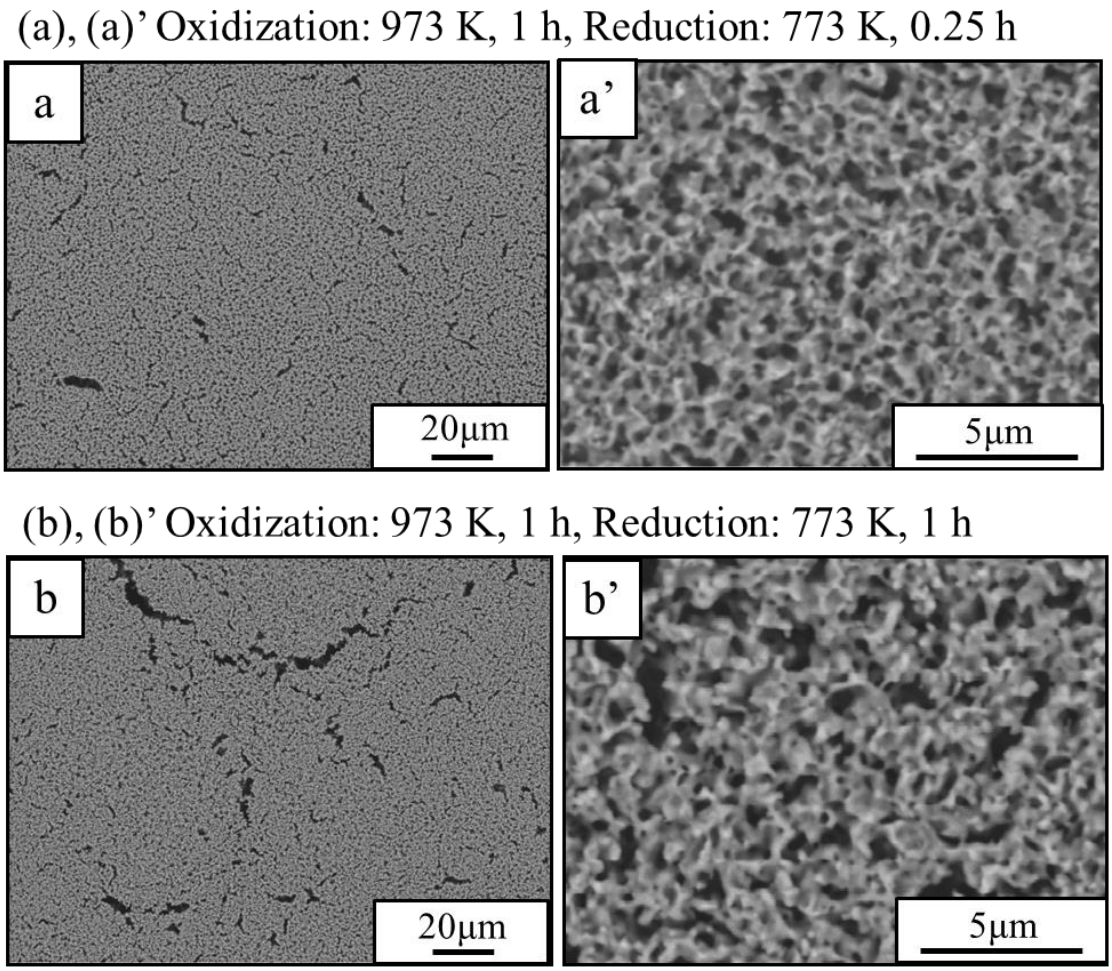


Fig.3.6　酸化・還元後の鉄基板の表面構造（還元保持時間の効果）
973K, 1h 酸化の後、773K で 0.25h, 1h 還元.
(a) , (a') 973K, 1h 酸化, 773K, 0.25h 還元、
(b) , (b') 973K, 1h 酸化, 773K, 1h 還元

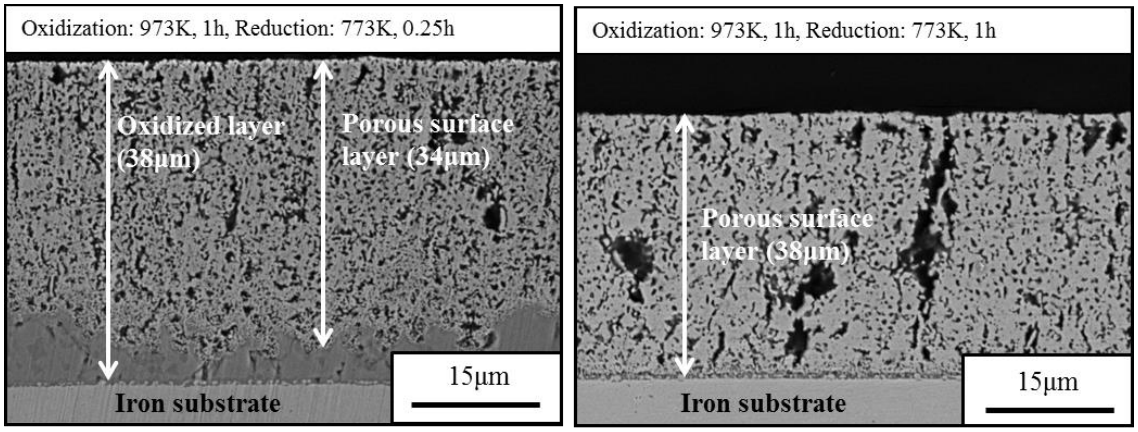


Fig.3.7 酸化・還元後の鉄基板の光吸収率（還元保持時間の効果）
973K, 1h 酸化の後、773K で 0.25h, 1h 還元

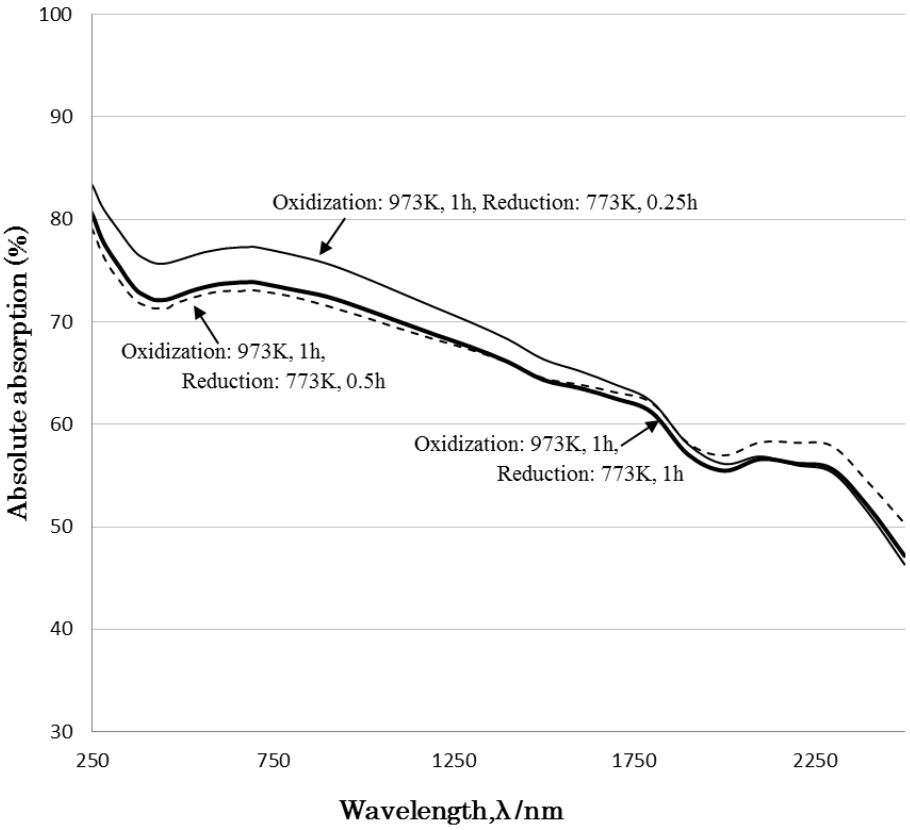


Fig.3.8 酸化・還元後の多孔質表面を有する鉄基板の光吸収率
（還元保持時間の効果）
973K, 1h 酸化の後、773K で 0.25h, 0.5h, 1h 還元

3.3.2.3　酸化処理温度1073Kの場合の酸化･還元後鉄基板に対する電磁波吸収性

Ar-20vol%O_2雰囲気中 1073K で 1 時間酸化し、その後 H_2雰囲気中 773K で還元した鉄基板の表面構造を Fig.3.9 に示す。還元処理の保持時間を 0.25 時間とした場合では試料表面全体に直径 1μm 以下の微細なポーラス構造および亀裂が形成された(Fig. 3.9 (a),(a’))。還元処理の保持時間が 0.5 時間になると、微細孔の孔径は 1～2μm と大きくなり(Fig.3. 9 (b),(b’))、さらに還元処理時間を 1 時間とした場合においては、微細孔の孔径はさらに大きくなり、直径が 3μm に達するものも認められた(Fig. 3.9 (c),(c’))。以上の結果は、酸化処理温度を 973K とした場合ときと同様の傾向であった。

上述の条件で作製した鉄基板のポーラス層の断面構造を Fig. 3.10 に示す。1073K で 1 時間酸化処理を行うと、酸化物層の厚みは約 120μm であった。この試料を 773K で所定の時間(0.25, 0.5, 1 時間)還元すると、還元処理時間が 0.5 時間で酸化物層の約半分が、そして還元処理時間が 1 時間の場合では酸化物層は完全に還元されポーラス構造を形成していた。

以上の条件で作製した鉄基板表面に対する電磁波吸収率の測定結果を Fig. 3.11 に示す。還元処理の保持時間の増加に伴い、鉄基板表面に対する電磁波吸収率が低くなることが確認された。

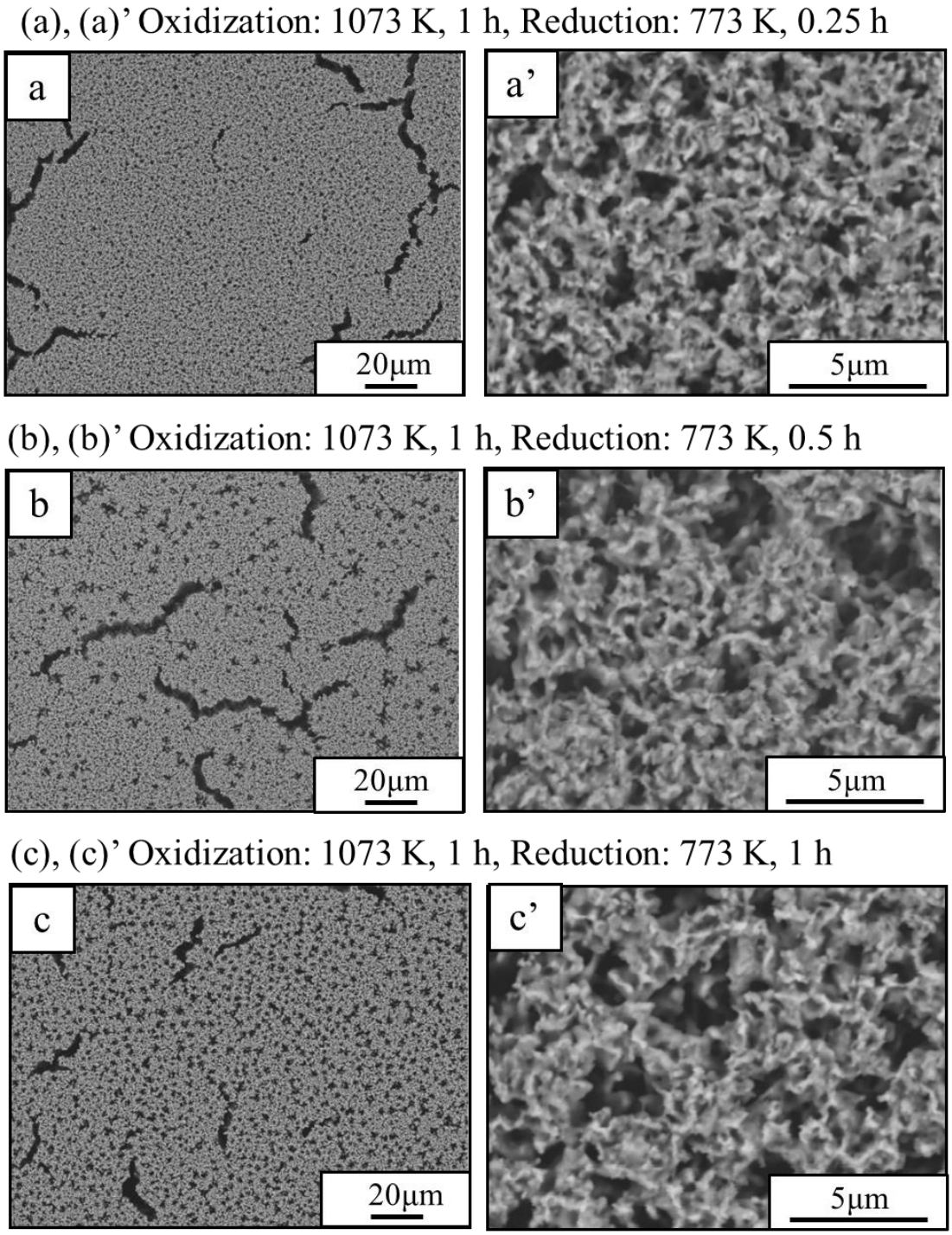


Fig.3.9　酸化・還元後の鉄基板の表面構造（還元保持時間の効果）
1073K, 1h 酸化の後、773K で 0.25h, 0.5h, 1h 還元.
(a), (a') 1073K, 1h 酸化, 773K, 0.25h 還元、(b), (b') 1073K, 1h 酸化, 773K, 0.5h 還元,(c), (c') 1073K, 1h 酸化, 773K, 1h 還元

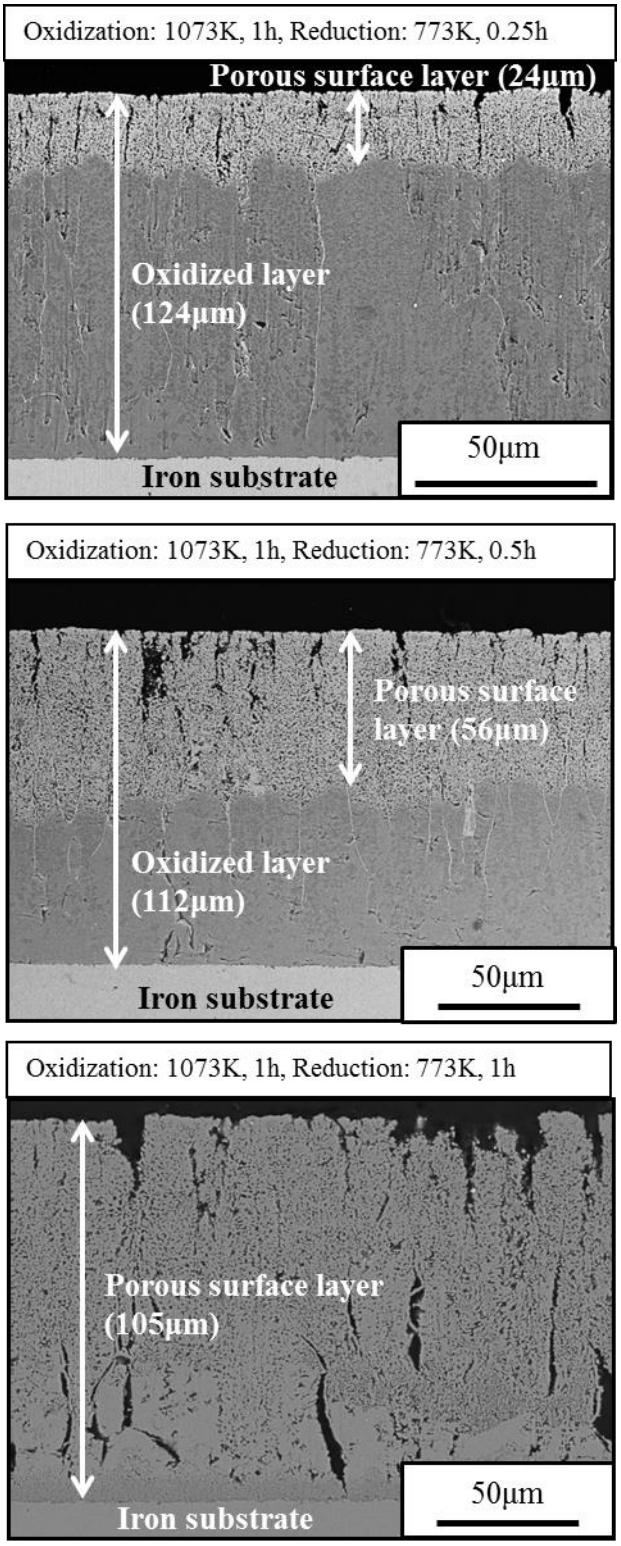


Fig.3.10 酸化・還元後の鉄基板の断面構造（還元保持時間の効果）
1073K, 1h 酸化の後、773K で 0.25h, 0.5h, 1h 還元

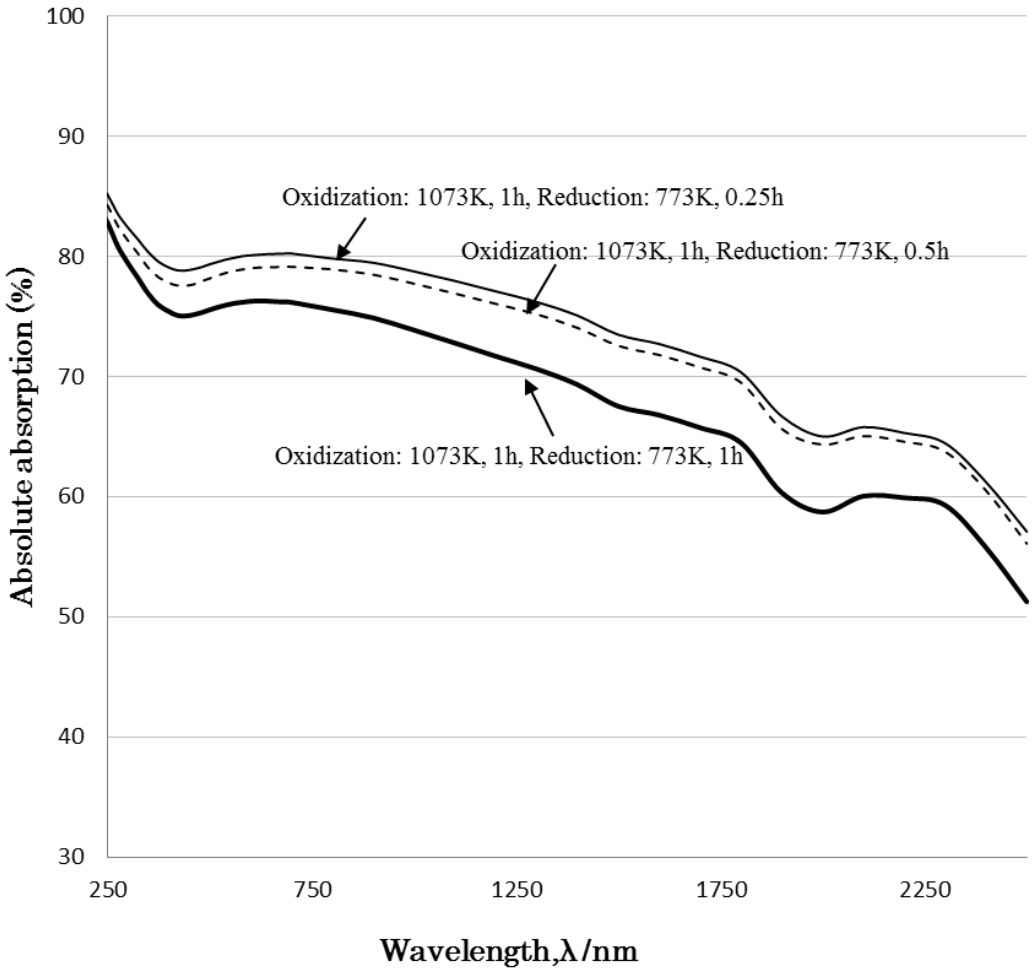


Fig.3.11 酸化・還元後の多孔質表面を有する鉄基板の光吸収率
（還元保持時間の効果）
1073K, 1h 酸化の後、773K で 0.25h, 0.5h, 1h 還元

3.3.3　表面微細組織を有する電磁波吸収材料の最適条件

酸化処理の条件を一定にし、還元処理の保持時間を変化させて還元を行った場合には、酸化処理の温度によって異なる結果が得られた。鉄基板を 873K で酸化し、773K で保持時間を 0.25 , 0.5, 1 時間変えて還元処理を行うと、還元処理の経過とともに鉄基板表面に対する電磁波吸収率が高くなることがわかった(Fig.3.5)。また、予備実験の結果から酸化処理の時間に関係なく、還元処理の保持時間が 0.25 時間と短い条件のときは、表面の微細組織が不均一であるが、還元処理の保持時間の経過に伴い表面の微細組織が均一になっていることが観察された。以上の結果から、還元処理の保持時間が短い場合では、基板表面の微細孔組織の孔径および分布が不均一であるため、一因として入射した電磁波が乱反射するなどして電磁波吸収率が低くなるが、還元処理の保持時間が長くなると基板表面の微細孔組織の孔径および分布が均一となることに伴って電磁波吸収率が高くなると考えられる。これに対して酸化処理温度を 973K および 1073K に固定し、773K で 0.25, 0.5, 1 時間と保持時間を変えて還元を行うと、還元処理の保持時間の増加と伴に鉄基板の電磁波吸収率が低くなることがわかった(Figs. 3.8, 3.11)。また、0.25 時間と短い還元処理時間ですでに表面微細孔組織の径および分布が均一となっており、さらに還元処理の保持時間の増加とともに微細孔組織の径は大きくなることが認められた(Figs. 3.6, 3.9)。以上の結果から還元処理の保持時間の増加とともに微細孔組織は焼結の影響を受けて細孔径が大きくなり、このことが一因となって鉄基板表面の電磁波吸収率が低下すると考えられる。

本研究において目指す、金属を母材とした電磁波吸収材材料の最適条件としては、①電磁波吸収性に優れていること、②酸化物層ができるだけ薄く、かつ完全に還元されていることが挙げられる。Figs. 3.12 に 873K, 973K 及び 1073K で 1 時間酸化処理した後、773K で所定の時間(0.25, 1 時間)還元した鉄基板表面に対する電磁波吸収率の測定結果を纏めて示す。条件を変えて酸化・還元処理を行ったがそれぞれにおいて顕著な差は認められなかった。Figs. 3.12 から、873K, 1 時間酸化の後 773K, 1 時間還元した場合と、1073K, 1 時間酸化の後 773K, 0.25 時間還元した場合の２つの条件において、電磁波吸収率が最も高く、鏡面処理した鉄基板の表面に対する電磁波吸収率よりも約 50%向上した。これら２つの条件で作製した試料のポーラス層の断面構造はそれぞれ Fig. 3.4 および Fig. 3.10 に示したものである。873K, 1 時間酸化の後 773K, 1 時間還元した場合の酸化物層は約 5.6 μm であるのに対して 1073K, 1 時間酸化の後 773K, 0.25 時間還元した場合の酸化物層は約 124 μm とかなり厚くなっていた。また、前者は完全に還元されているのに対して、後者は還元処理の保持時間が 0.25 時間と短いために酸化物層は完全に還元されずに残っており、ポーラス層の厚さは酸化物層の厚さの 1/5 程度であった。

これらのことから、1073K, 1 時間酸化の後 773K, 0.25 時間還元した場合は、

鉄基板表面に対する電磁波吸収率は高いが、Fig. 3.10 に示した断面構造から酸化物層が完全に還元しておらず、電磁波吸収材料の最適条件とは言い難い。これに対して 873K, 1 時間酸化の後 773K, 1 時間還元した場合は、電磁波吸収率は高く、また Fig. 3.4 に示すように酸化物層は完全に還元されポーラス層を形成しており、本研究における実験条件下では電磁波吸収材料として最適な条件であると言える。

残された問題としては、吸収した電磁波のエネルギーを熱として下地金属へ効率良く伝達するために、下地金属とポーラス層の間にできる亀裂の生成と拡大を防ぐことが今後の課題である。

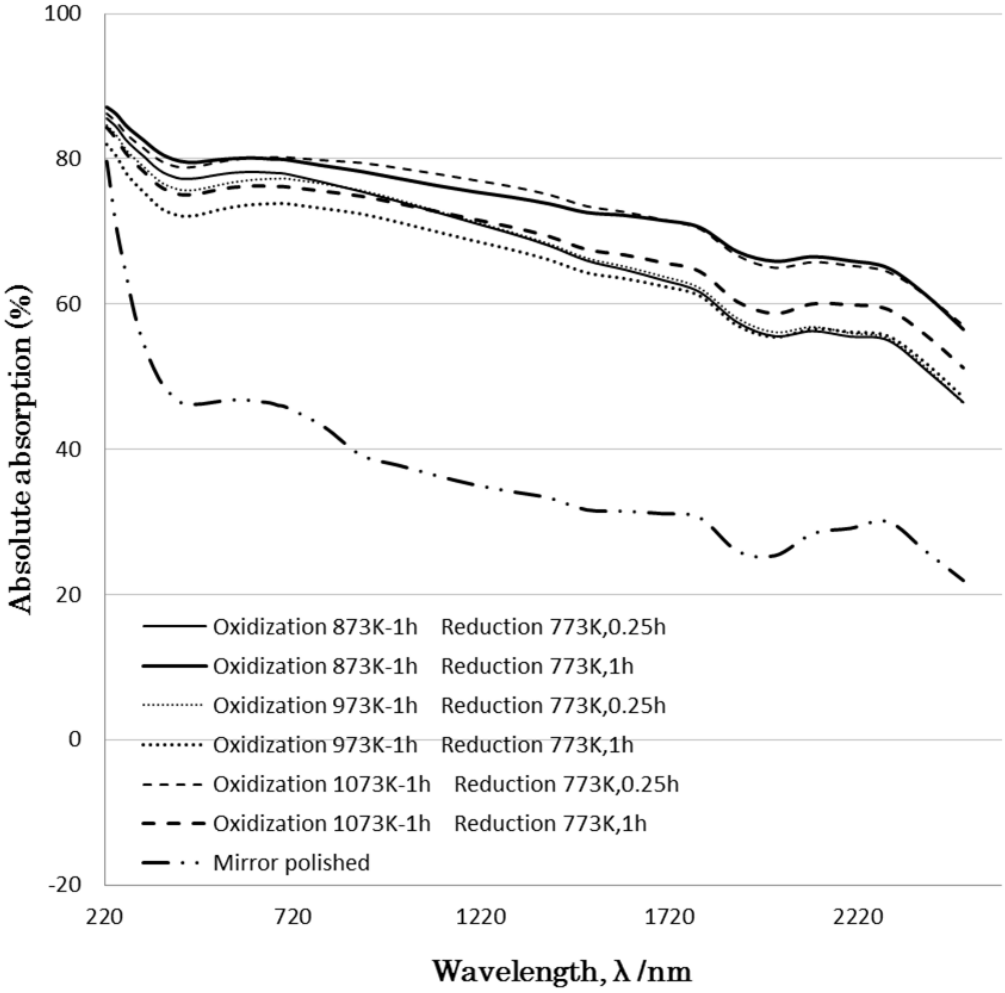


Fig.3.12 様々な条件下における酸化・還元後の多孔質表面を有する鉄基板の光吸収率

3.4　結言

本章では、鉄基板を用いて電磁波吸収性の優れた材料を作製するために、鉄基板表面に対する酸化・還元処理の温度と保持時間を変えて、表面微細構造の変化およびその変化に伴う基板表面の電磁波吸収特性について検討を行い、以下の知見を得た。

(1) 酸化処理の温度ならびに保持時間を固定し、還元処理の時間のみを変化させて還元を行った場合には、酸化処理の温度によって異なる傾向が得られた。酸化処理の温度を 873K に固定し、一定時間による酸化処理を行った後、還元温度を 773K に固定して様々な保持時間のもとで還元すると、還元処理の保持時間の増加に伴い基板表面に対する電磁波吸収率は高くなることがわかった。この要因としては、表面微細孔構造の分布および径が不均一であったものが、還元処理の保持時間の経過と伴に均一性が増したことが影響している可能性がある。一方、酸化処理の温度を 973K および 1073K に固定し、一定時間による酸化処理を行った後、還元温度を 773K に固定して様々な保持時間のもとで還元すると、873K で酸化処理を行った場合とは反対に還元処理の保持時間の増加とともに鉄基板表面の電磁波吸収率が低くなることがわかった。この要因としては、SEM 像から還元処理の保持時間の増加とともに焼結が進み、表面微細孔構造の細孔径が粗大化し、不均一性が増したことが影響している可能性がある。

(2) 本研究における実験条件下で、鉄基板を用いた電磁波吸収材料作製のための最適条件としては、873K, 1 時間酸化の後 773K, 1 時間還元した場合であり、この条件での電磁波吸収率は、鏡面処理した鉄基板の表面に対する電磁波吸収率よりも約 50%向上した。

(3) 本研究による以上の実験結果から、酸化・還元処理した鉄基板表面に対する電磁波吸収特性の向上は、表面微細孔構造の分布および細孔径の均一性が重要な要因であることが明らかとなった。

参考文献

[1] Japan Solar Energy Society, *Utilization technique of solar energy*, (Ohm Corp., 2006) pp. 42-91.

[2] A.W.Smith and A.Rohatgi: Sol. EnergyMater. Sol. Cells **29** (1993) 37-49.

[3] S. Kajita,W. Sakaguchi, N. Ohno, N.Yoshida and T. Saeki: Nucl. Fusion **49** (2009) 095005.

[4] N. Takahira, T. Tanaka, S. Hara and J. Lee:Mater.Trans., **46** (2005) 3008-3014.

[5] N. Takahira, T. Tanaka:Mater.Trans., **48** (2007) 2179-2185.

[6] N. Takahira, T. Yoshikawa, T. Tanaka and L. Holappa:Mater.Trans., **48** (2007)3126-3131.

第４章　Mo 基板の酸化･還元処理による表面微細構造の形成と光吸収性の評価

4.1　緒言

第１章で述べたように、地上に降り注ぐ太陽光エネルギーの約半分は太陽電池が感知できない赤外線領域の光である。この赤外線領域の光を有効利用するための仕組みの一つとして、熱光起電力（Thermophotovolatic;TPV）発電が考えられる。TPV発電システムとは、広い波長域にわたる輻射光のエネルギーを電気エネルギーに効率よく変換するシステムである。

太陽光は天候に左右されるが、この発電方法は太陽光を熱源とすることに限らず、輻射光を放つあらゆる物体を熱源として考えることができる。そのため、住宅・オフィスビルや工場など、我々の身の回りの様々な部分に存在している未利用熱の有効利用法として注目されている。その未利用熱の一つとして、製鉄所から発生する未利用熱の有効利用に着目した。

TPV発電では固体素子の役割が非常に大切であり、その役割は①輻射光を効率よく吸収し、吸収したエネルギーを損失なく放射面に伝えること、②吸収したエネルギーを可視光に変換して太陽光電池に照射することである。

光吸収率が高い素材ということであれば、高温にも耐えられ、赤外線域にて高い光吸収率を持つセラミックスが挙げられる。しかし、TPV発電の固体素子の役割の一つは吸収したエネルギーを損失なく放射面に伝えること、つまり熱伝導性に優れた素材を選ぶべきである。その素材としては、元来、高い熱伝導性を持つ金属が適していると考えられる。

しかしながら、輻射光からより多くのエネルギーを取り出すためには、受光面の光吸収率の向上が重要となる。一般に、金属では入射した光の大部分が反射してしまい光吸収率が低い傾向にある。そこで、光吸収率を向上させる方法として表面加工による微細構造が有効である。

第２章及び第３章で述べたとおり、銅及び鉄基板の表面に酸化・還元処理を施すことによって、サブミクロンサイズの表面微細構造が形成されることを見出した。そして、この表面微細構造を形成させた金属材料に対する電磁波吸収特性を調査した結果、平滑な表面を有する金属よりも高い電磁波吸収性を示すことを見出した。

そこで本章では、固体素子の材料として、熱伝導性の高い金属に着目し、金属表面に酸化・還元法による微細構造を施すことで高い光吸収性をもつ固体素子を作ることを考えた。また、熱源として製鉄所から発生する未利用熱を活用することを考えると、製鉄所の溶鉄周辺の温度にも耐えうる金属の選択が必要となる。そこでよりコストが低く現実的なTPV発電の固体素子材料の吸収面として、高融点金属材料であるMoを基板材料として用いることを考え、Mo基板表面に対する還元時間の制御による表面微細構造と光吸収性への影響及び再酸化

による微細構造と光吸収性への影響について検討を行った。さらに、その実用的利用として、酸化・還元処理を施し表面微細構造が形成されたMo基板のTPV発電固体素子材料吸収面への適用性について検討を行った。

4.2　Mo 基板の酸化・還元処理による表面微細構造の形成と光吸収性の評価

4.2.1　実験方法

4.2.1.1　酸化試料の作製

試料は Mo 板（ジャパンメタルサービス、0.8×200×200mm、純度 99.99%）を 20×20mm の大きさに切り出したものを使用した。

酸化時には、鏡面研磨した試料を Fig.4.1 に示した酸化・還元装置の内部に設置し、ロータリーポンプで 0.1Pa まで真空に引き、10 分たった後にマグネシウムチップ炉を通した Ar ガスを導入して置換し、昇温した。1073K に達したのちに Ar-O_2 混合ガス（Ar ガス 80%, O_2 ガス 20%）を 100ml/min で導入した。この時点を酸化開始時間として、30 分間保持し、表面を酸化させた。保持後は、試料を炉内上部のヒーターによって暖められていない場所まで引き上げマグネシウムチップ炉を通した Ar ガスを吹き付けて空冷した。

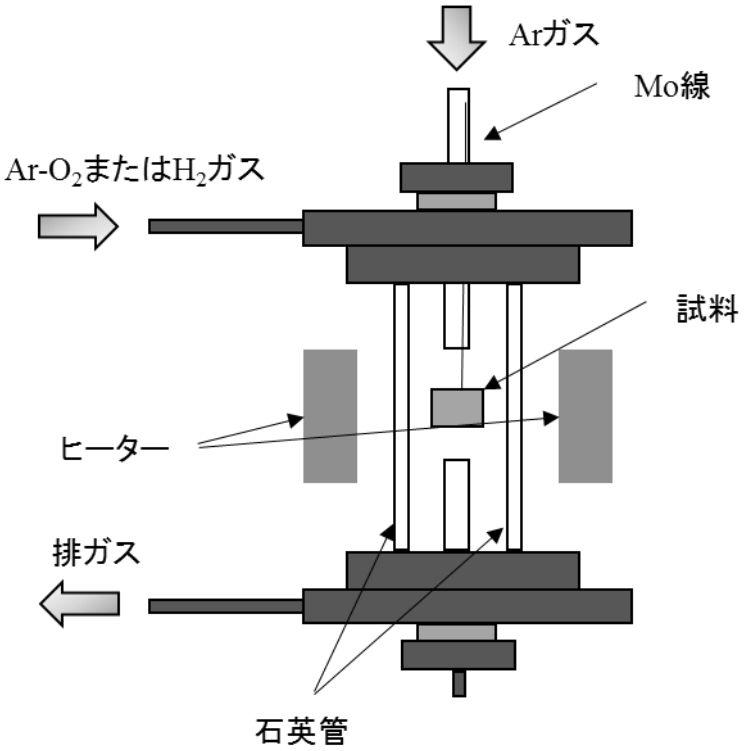


Fig.4.1　酸化・還元装置の概略図

4.2.1.2　還元試料の作製

還元は酸化同様に酸化・還元炉を用いて行った。

4.2.1.1 で酸化させた試料を、酸化・還元炉に設置した。還元時には、酸化時と同様に、炉内を 0.1Pa まで真空に引いたのち 10 分置き、マグネシウムチップ炉を通した Ar ガスを導入して置換し、昇温した。所定の温度に達したのちに、水素ガスを導入し、この時を還元開始時間として所定時間還元を行った。還元時間を経たのちに、試料を炉内上部のヒーターによって暖められていない場所へ引き上げて、マグネシウムチップ炉を通した Ar ガスを流して冷却した。

酸化・還元処理後の試料は XRD を使って試料表面を解析した。また、SEM を使って試料表面と断面状態を観察するとともに紫外-可視光-近赤外分光光度計を使って酸化・還元処理後の試料の光吸収率を測定した。

4.2.2　結果及び考察

4.2.2.1　還元時間の制御による表面微細構造と光吸収性への影響

4.2.1.1 の実験条件にて、1073K で 30 分間酸化した試料の表面を SEM で観察した結果を Fig.4.2 に示す。左側が低倍率、右側が高倍率で撮影した画像である。

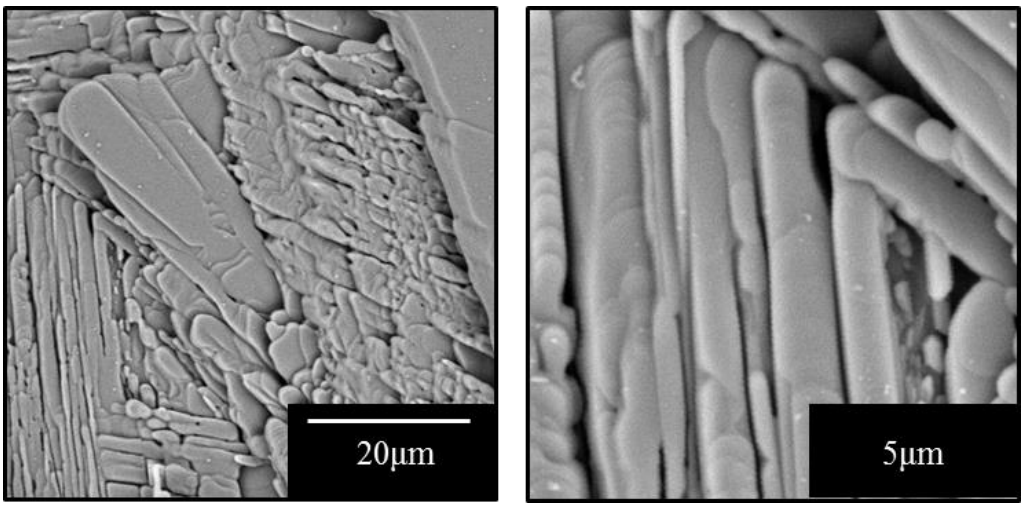


Fig.4.2　1073K 30min 酸化した Mo 試料の表面構造

Fig.4.2 に示すように、3～10μm 程度の棒状の組織が連なっている組織が観察された。これは明らかに鏡面状態の Mo の表面構造と異なる組織であり、Mo 基板の表面に酸化物が形成していると考えられる。

次に、4.2.1.1 の実験条件にて酸化した試料の組成を調査すべく、XRD 解析を行った結果を Fig.4.3 に示す。

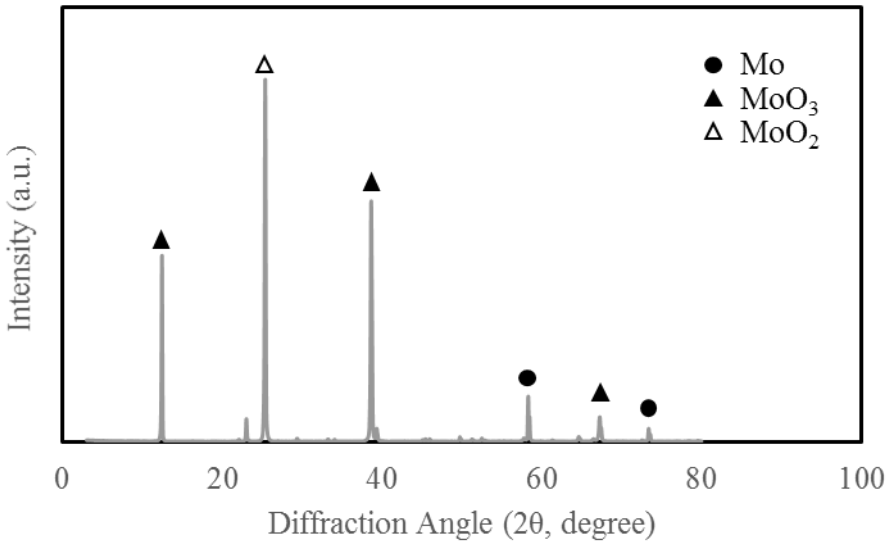


Fig.4.3　1073K で 30 分間酸化した Mo 試料の表面 XRD プロファイル

XRD 測定結果、表面層に存在する物質は主に MoO_3、MoO_2 であることがわかる。この結果から、1073K 30min の酸化で Mo 基板の表面には十分酸化物が生成したと考えられる。

4.2.1.2 の実験条件にて、1073K で 30 分間酸化した Mo 試料を還元し、表面微細構造を持つ試料の作製を試みた。還元条件は 873K において 30, 60, 120 分間保持する条件とした。各条件で得られた試料に対し、SEM を用いて表面構造観察を行った結果を Fig.4.4 に示す。左側が低倍率、右側が高倍率で撮影した画像である。

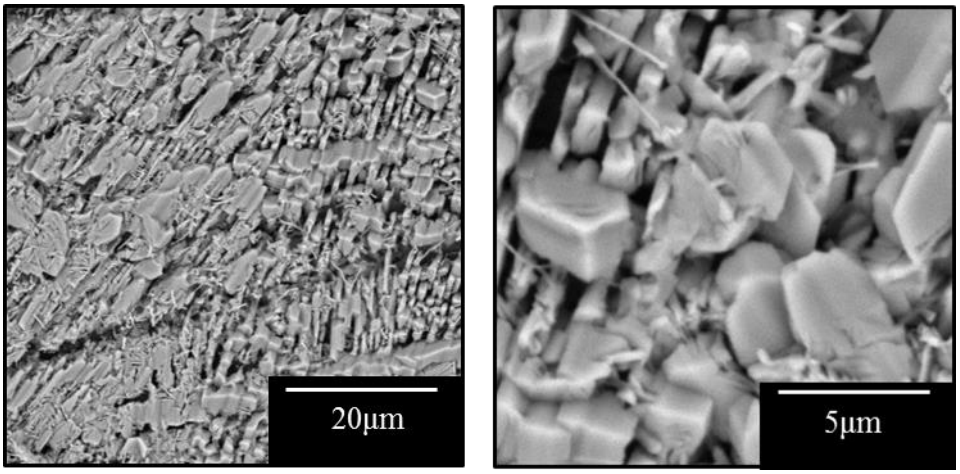


Fig. 4.4a　1073K30min 酸化・873K30min 還元 Mo 試料の表面構造

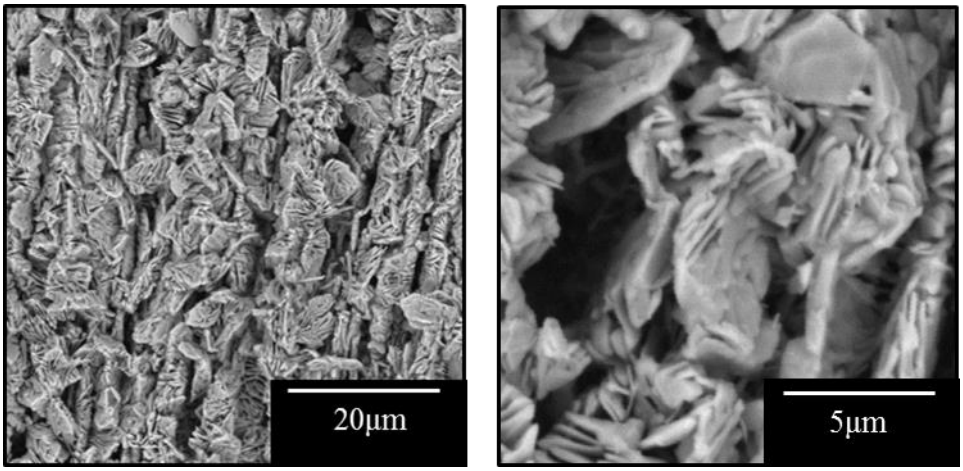


Fig. 4.4b　1073K30min 酸化・873K60min 還元 Mo 試料の表面構造

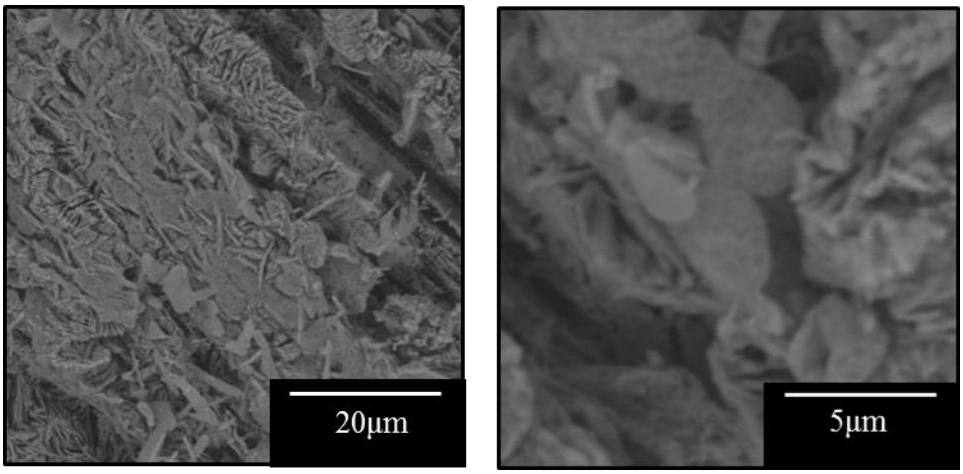


Fig. 4.4c　1073K30min 酸化・873K120min 還元 Mo 試料の表面構造

上記の画像から先述の酸化･還元条件で処理した Mo 試料の表面構造は一つ一つの結晶粒が重なり合った表面微細構造であることが分かる。

次に、各実験条件にて酸化・還元処理した試料の組成を調査すべく、各試料に対して XRD 解析を行った結果を Fig. 4.5 に示す。

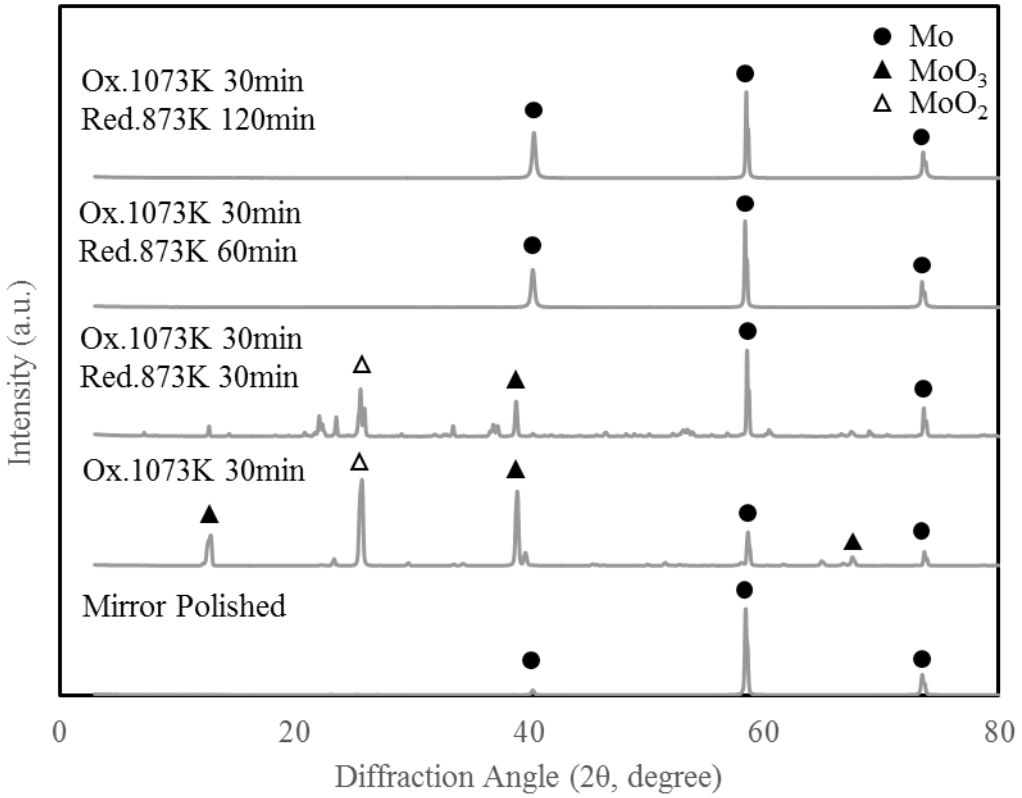


Fig. 4.5　鏡面研磨と各実験条件で酸化・還元処理を施した Mo 試料の表面 XRD プロファイル

Fig. 4.5 に示すように還元保持時間を長くすることにより､表面の MoO_3､MoO_2 層は Mo へと還元されていき、還元時間 30～60 分の間で酸化物は完全に消失していることがわかる。

Fig.4.5 から、873K で 30 分間還元した試料は、酸化物が表面に残っていることを確認でき､還元反応が途中であることを示している｡事実､Fig.4.4a と Fig.4.4b におけるそれぞれの結晶粒の表面に注目すると、Fig.4.4a の結晶粒の表面は Fig.4.4b と比較して滑らかであり、1073K で 30 分間酸化した試料の表面微細造を残している状態であることが分かる。このことから、Fig.4.4a の状態は 1073K で 30 分間酸化した試料の表面微細構造から Fig.4.4b の表面微細構造に向う途中

の構造であることがわかる。

Fig.4.5 から、873K で 60 分間還元した試料は酸化物が完全に消失していることが確認できる。したがって Fig. 4.4b の表面微細構造は金属 Mo によって構成されている表面微細構造である。Fig. 4.4a と比較すると、一つ一つの結晶粒の表面に凹凸が増え針状のような組織を持ち、より多重反射を期待できる構造をとっている。

Fig. 4.4b、Fig. 4.4c は Fig. 4.4a と比べて、一つ一つの結晶粒の表面の凹凸が減少し平滑な面を生成している。このことから、還元保持時間長くなると、表面の凹凸が平滑になっていく傾向があると言える。これは、表面自由エネルギーが大きな Mo が表面自由エネルギーを下げるために、表面を平滑にしようと凸部から凹部へ原子が拡散していった結果と考えられる。

次に、各実験条件で還元した Mo 試料の光吸収率の測定結果を Fig.4.6 に示す。還元保持時間 30 分の場合には表面構成物質に酸化物が含まれているが、その酸化物層の膜厚が小さいことから熱伝導率の影響は小さいと考え、酸化物が残存している試料と、完全に還元され Mo のみで構成される試料を併せて示す。
また、比較試料として鏡面研磨した Mo と 1073K で 30 分間酸化した Mo 試料の光吸収率を記載している。

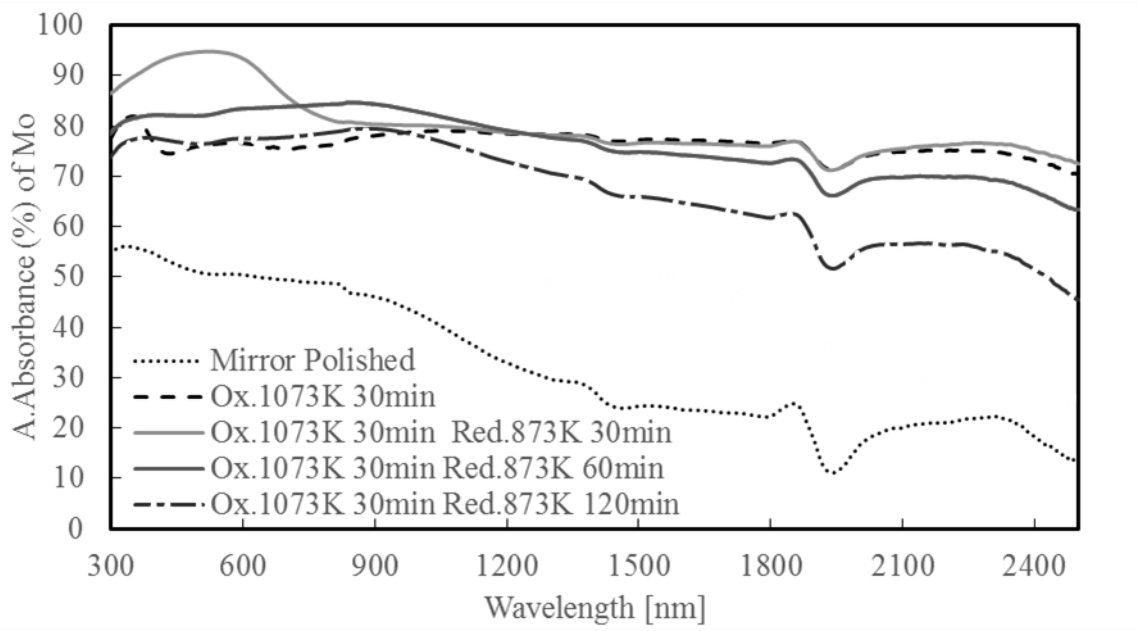


Fig. 4.6　鏡面研磨した Mo 試料、1073K で 30 分間酸化した Mo 試料と異なる条件で還元した Mo 試料の光吸収率

Fig. 4.6 において、点線が鏡面研磨した Mo 試料, 破線が 1073K で 30 分間酸化した Mo 試料、灰色の実線が 873K で 30 分間還元した Mo 試料、黒色の実線が 873K で 60 分間還元した Mo 試料、黒色の長鎖線が 873K で 120 分間還元した Mo 試料の光吸収率を示している。

Fig. 4.6 より、1073K で 30 分間酸化し、873K で 30 分間還元した Mo 試料の光吸収率は可視光領域で最高約 95%、近赤外領域においても約 80%という数値を示した。

また、1073K で 30 分間酸化し、873K で 60, 120 分間還元した Mo 試料は時間が長いほど吸収率が低下する結果となった。還元保持時間が長くなるにつれて、酸化・還元によりできた多重散乱が期待できる空間が、粒成長により小さくなったことが原因であると考えられる。

近赤外線領域に注目して光吸収率を評価すると、鏡面研磨した Mo が約 20%であるのに対して、酸化・還元処理をして微細構造を持たせた Mo 試料は約 80%と 4 倍程度の数値を持つ結果となり、酸化・還元処理の有効性が明らかとなった。酸化膜の厚さが熱伝導率に無視できるほど薄いと仮定すると、最も光吸収率が高いのは 1073K で 30 分間酸化し、873K で 30 分間還元した試料である。これらの結果から、一番高い吸収率を示す構造は酸化物＋微細構造であると期待できる。

4.2.2.2　再酸化による微細構造と光吸収性への影響

4.2.2.1 において、1073K で 30 分間酸化した試料を 873K で所定時間還元することによって微細構造を持ち、光吸収率が大きく向上することが分かった。
更なる光吸収率の向上を考えると、酸化・還元法によって微細構造を施した Mo 試料に対して、元来光吸収率が高い酸化物を薄く覆うことが出来れば酸化・還元のみの Mo 試料よりも高い光吸収率を持たせることが出来るのではないかと考えた。

そこで、還元反応が十分に完了したと思われる 873K で 60 分間還元した Mo 試料を 673K で 30 分間再度酸化することを検討した。

1073K で 30 分間酸化した Mo 試料に対して 873K で 60 分間還元し、673K で 30 分間再酸化して得られた試料に対し、SEM を用いて表面構造観察を行った結果を Fig. 4.7 に示す。左側が低倍率、右側が高倍率で撮影した画像である。

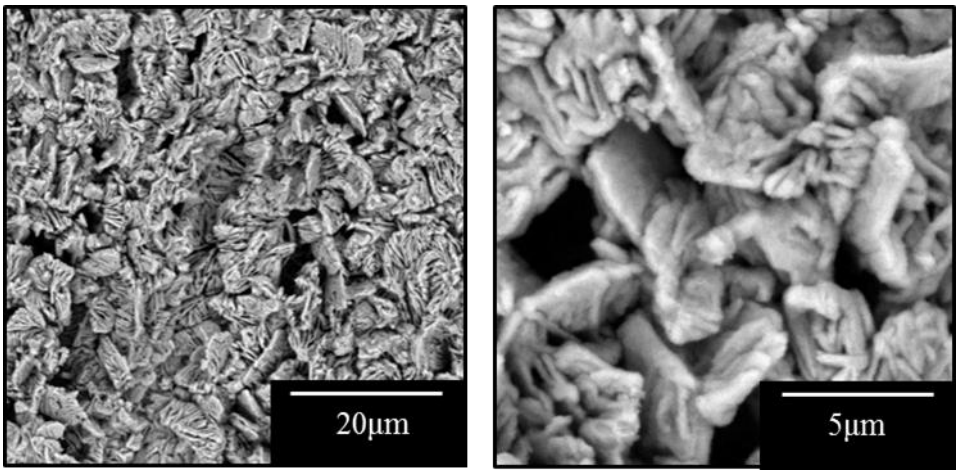


Fig.4.7　1073K で 30 分間酸化した Mo 試料に対して 873K で 60 分間還元し、673K で 30 分間再酸化して得られた試料の表面構造観察

Fig.4.7 から 673K で 30 分間再酸化した Mo 試料の表面微細構造は、再酸化前の酸化・還元処理後の表面微細構造と、一つ一つの粒の大きさや粒の表面に形成されている針状の組織において同じような構造を持っていることが確認できた。

次に、再酸化した試料の XRD プロファイルを以下に示す。Fig.4.8 から 673K で 30 分間再酸化した Mo 試料の表面には確かに Mo の酸化物が存在することが確認できた。

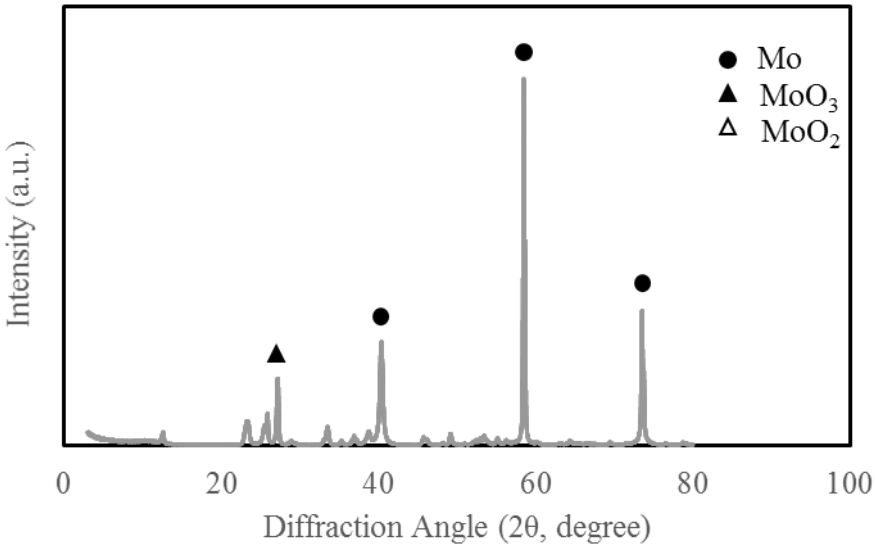


Fig.4.8　673K で 30 分間再酸化 Mo 試料の XRD プロファイル

Fig.4.4 と Fig.4.7 から、表面微細構造が酸化・還元処理後と粒の大きさや空隙の密度に大差がないこと、また、再酸化後の Mo 試料の試料表面には酸化物が少量存在していることから、再酸化では酸化・還元処理後の表面微細構造に酸化物層が薄く形成されていると考えることが出来る。

次に Fig.4.9 に再酸化 673K で 30 分間再酸化した Mo 試料の光吸収率測定結果を示す。比較試料として、鏡面研磨した Mo 基板と 1073K で 30 分間酸化した Mo 基板、1073K で 30 分間酸化した後に 673K で 60 分間還元した Mo 試料の光吸収率を示している。

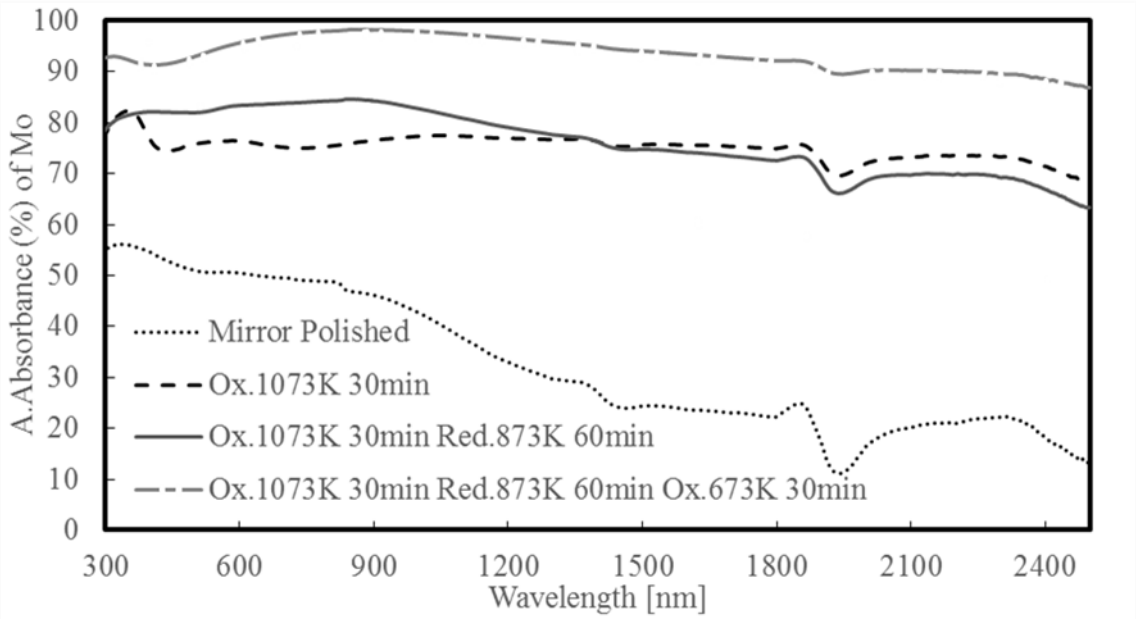


Fig.4.9　673K で 30 分間再酸化した Mo 試料、鏡面研磨した Mo 試料と各条件で酸化・還元処理をした Mo 試料の光吸収率

Fig.4.9 から 673K で 30 分間再酸化した Mo 試料は近赤外線領域においても約 90%という極めて高い光吸収率を持つことが確認できる。これは、酸化・還元処理によって施された表面微細構造に元来光吸収率が高い酸化物が合わさって生じた影響によるものであると考えられる。

4.2.2.3　再酸化条件での再現性の検討

4.2.2.2 で再酸化した Mo 試料が非常に高い光吸収率を持つことを示した。そこで、再酸化した Mo 試料に対する表面微細構造と光吸収率について再現性を検討した。

1073K で 30 分間酸化した Mo 試料に対して 873K で 60 分間還元し、673K で 30 分間再酸化するという実験条件で再現性を検討するために、同実験条件で 3 回繰り返した。得られた試料に対し、SEM を用いて表面構造観察を行った結果を Fig.4.10 に示す。

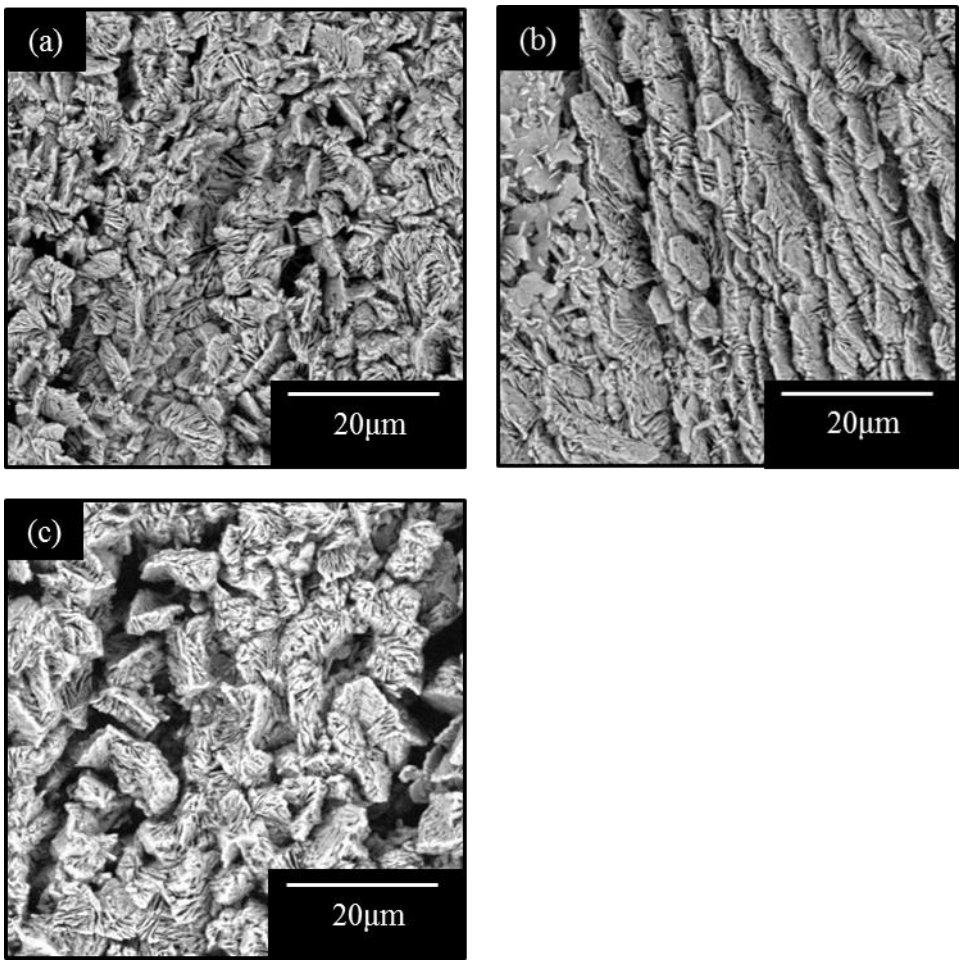


Fig.4.10　673K で 30 分間再酸化した Mo 試料の表面 SEM 画像
(a)　一回目、(b)　二回目、(c)　三回目

次に、得られた試料の光吸収率を Fig.4.11 に示す。Fig.4.11 からそれぞれの光吸収率には多少のばらつきがあるものの、依然として高い吸収率を示しており、再現性が確認できたといえる。

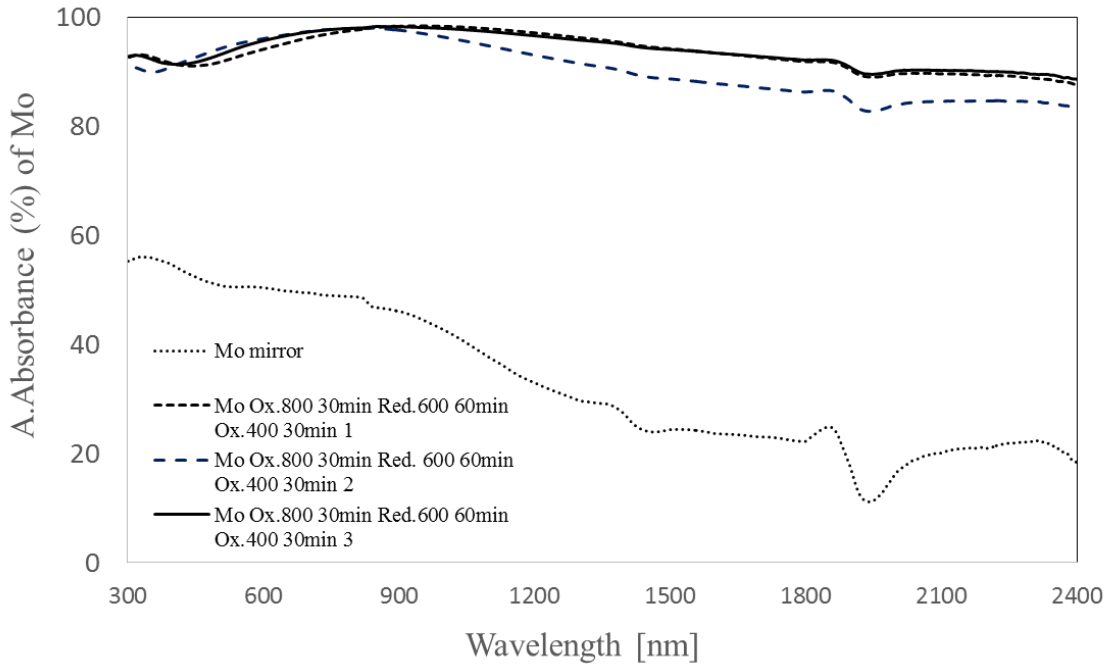


Fig.4.11　673K で 30 分間再酸化した Mo 試料の光吸収率測定結果

4.3　酸化・還元処理を施した Mo 基板の TPV 発電固体素子材料としての利用の試み

4.3.1　実験方法

試料は Mo 基板（ジャパンメタルサービス、0.8×200×200mm、純度 99%）を 0.8×36×36mm の大きさに切り出したものを使用した。また、本実験における、酸化・還元処理は試料の大きさを考慮し、Fig.4.12 に示す横型炉を用いて処理した。横型炉は大気雰囲気から遮断された状態で、炉内横部フランジに取り付けた HB 保護管を左右に移動させることにより試料を移動させることが可能である。

次に、横型炉を用いた酸化・還元処理について説明する。酸化時には、試料を均熱帯位置に設置してから、炉内を真空に引き、1.0Pa となった時点から、30 分間真空に引き続けた。その後、Ar ガスを炉内に導入し、Ar 雰囲気下で 1073K まで昇温した。1073K に到達してから温度が安定するまで 10 分間保持し、HB 保護管を炉から引き抜いて、大気を導入すると同時に Ar ガスの導入を停止した。

大気を導入した時点を酸化開始時間とし、30 分間保持して反応を進行させた。30 分間保持した後、HB 保護管を再び炉内に挿入し大気を遮断して、Ar ガスを導入すると同時に、試料を炉内端部のヒーターによって暖められていない場所まで移動させて空冷した。この時、試料はガス導入口に近い位置にあり、Ar ガスを吹きつける形となっている。炉内が室温まで降温した後、試料を取り出した。

還元時には、酸化時と同様に、酸化した試料を均熱帯位置に設置してから、炉内を真空に引き、1.0Pa となった時点から、30 分間真空に引き続けた。その後、Ar ガスを炉内に導入し、Ar 雰囲気下で 873K まで昇温した。873K に到達してから温度が安定するまで 10 分間保持し、H_2 ガスを導入した。H_2 ガスを導入した時点を還元開始時間とし、60 分間保持して反応を進行させた。60 分間保持した後、H_2 ガス Ar ガスに切り替え、同時に試料を炉内端部のヒーターによって暖められていない場所まで移動させて空冷した。炉内が室温まで降温した後、試料を取り出した。

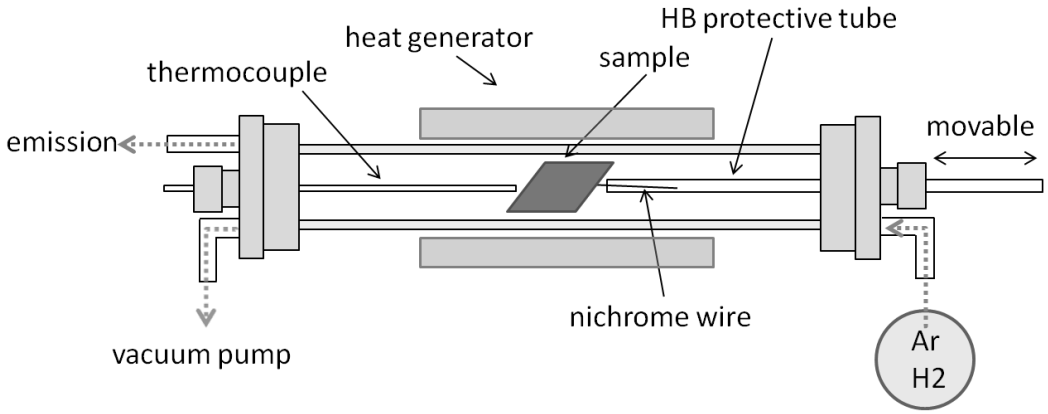


Fig.4.12　横型炉の概略図

次に TPV 発電実験について説明する。

この実験では、発熱体として黒鉛を用いる。高周波炉によって黒鉛を所定温度まで昇温し、黒鉛から放たれる輻射光を Mo 基板の吸収面にて吸収させる。そして、Mo 基板の放射面から放たれる輻射光を太陽電池に照射させて生じる起電力を測定する。

Fig.4.13 に使用した高周波炉誘導炉の概略図を示す。φ20mm、高さ 40mm の黒鉛をアルミナ管に設置する。アルミナ管の内部には黒鉛から放たれる輻射光を反射させるように Mo 箔で覆っている。黒鉛から約 45mm 離れた場所に鏡面状態あるいは酸化・還元処理を施した Mo 基板を設置する。Mo 基板にはφ3mm の穴を開けており、石英管上部から放射温度計を二つ用いて黒鉛の温度と Mo 基板の温度測定を行った。Mo 基板の放射面側には、Mo 基板からの輻射光を反射させるために、可視光領域にて反射率の高いアルミナ管を設置している。

太陽電池にはデジタルマルチメーター（7351E,ADCMT）を接続し、熱起電力を測定した。また、太陽電池の特性である、太陽電池自身の温度上昇に伴って出力が低下する問題を考慮し、太陽電池の裏側に冷却水シンクを設置した。

次に実験手順について説明する。

Fig.4.13 のように装置を設置した後に、炉内を真空に引き、1.0Pa となった時点から、測定終了に至るまで継続して引き続けた。黒鉛に誘導電流を生じさせ、黒鉛が約 1343K になるまで昇温した。黒鉛が 1343K に達した後に、温度が安定するまで 20 分間保持した時の Mo 基板の温度を黒鉛 1343K に対する Mo 基板の温度とした。同時に、太陽電池を石英ガラス管から十分に離れた位置から、石英管上部まで移動させ、Mo 基板放射面側の多孔質アルミナ管の内径の中央に達したところから 5 分間にわたって起電力測定をした。なお、Mo 基板の温度測定は一回のみの測定であり、得られる起電力に対しては再現性を確認するために、5 分間測定した後に、同じ実験を 3 回繰り返した。

その後に、黒鉛の温度が 1573K になるまで昇温した。黒鉛が 1573K に達した後に、温度が安定するまで 20 分間保持した時の Mo 基板の温度を黒鉛 1573K に対する Mo 基板の温度とした。同時に、太陽電池を石英管上部まで移動させ、中央に達したところから 5 分間にわたって起電力測定をした。なお、Mo 基板の温度測定は一回のみの測定であり、得られる起電力に対しては 1343K の測定と同様に、再現性を確認するために、5 分間測定した後に、同じ実験を 3 回繰り返した。

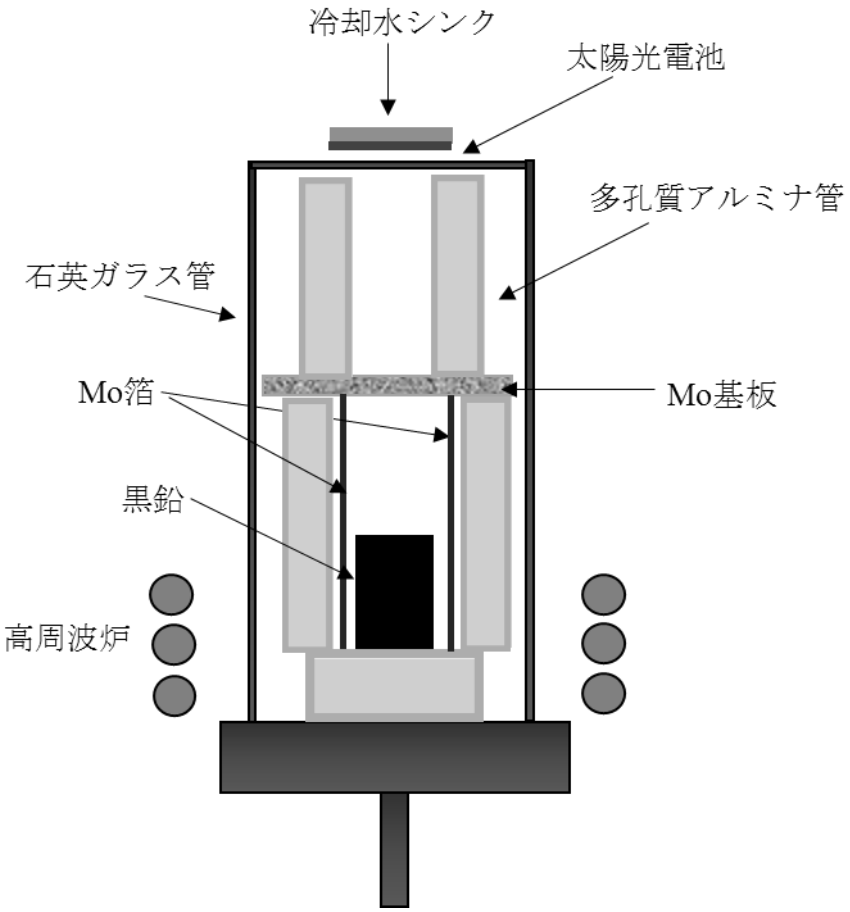


Fig.4.13　TPV 発電実験装置　概略図

また、本実験で TPV 発電固体素子材料吸収面として用いた Mo 試料について Table. 4.1 に示す。本実験で用いる固体素子吸収面の Mo 試料として、鏡面研磨した Mo 基板を試料 1、1073K で 30 分間酸化した後に 873K で 60 分間還元した Mo 基板を試料 2、1073K で 30 分間酸化した後に 873K で 60 分間還元し、さらに 673K で 30 分間再酸化した Mo 基板を試料 3 とした。

Table. 4.1　TPV 発電固体素子吸収面の Mo 試料に施した酸化・還元処理

試料1	試料2	試料3
Mirror Polished	Ox.1073K30min Red.873K 60min	Ox.1073K 30min Red.873K 60min Ox.673K 30min

4.3.2　実験結果及び考察

4.3.1 に示した手順で得られた結果を Table 4.2 に示す。

Table 4.2　黒鉛 1343K、黒鉛 1573K に対する試料 1、試料 2、試料 3 の Mo 基板の表面温度

発熱体温度(K)	Mo基板表面温度(K)		
Graphite	試料1 （鏡面）	試料2 （酸化還元）	試料3 （酸化還元後再酸化）
1343	1053	1233	1287
1573	1253	1443	1413

Table 4. 2 の結果から、高周波炉によって黒鉛が 1343K まで昇温されたとき、黒鉛から放たれる輻射光を吸収して鏡面研磨した Mo の表面温度は 1053K まで上昇した。

これに対して、試料 2 の表面温度は 1233K まで上昇し、鏡面研磨した Mo 試料の表面温度に対して 180K 高い温度を示した。これは、酸化・還元処理による表面微細構造による光吸収率の向上によるものだと考えられる。

試料 3 の表面温度は 1287K まで上昇し、鏡面研磨した Mo 試料の表面温度に対して 234K 高い温度を示した。しかしながら、試料 2 の表面温度と比較すると、54K 高い温度を示した。これは表面微細構造＋酸化物という組み合わせで、4.2.2. 2 で最も高い光吸収率を示した構造であることの結果と一致する。

高周波炉によって黒鉛が 1573K まで昇温されたとき、黒鉛から放たれる輻射光を吸収して試料 1 の表面温度は 1253K まで上昇した。

これに対して、試料 2 の表面温度は 1443K まで上昇し、鏡面研磨した Mo 試料の表面温度に対して 190K 高い温度を示した。これは、黒鉛が 1573K まで昇温した状況でも、酸化・還元処理によって形成された表面微細構造による高い光吸収率が影響した結果だと考えられる。

試料 3 の表面温度は 1413K まで上昇し、鏡面研磨した Mo 試料の表面温度に対して 160K 高い温度を示した。また、試料 2 の表面温度と比較すると、30K 低い温度を示した。これは、黒鉛の温度を 1343K から 1573K まで昇温する過程で、揮発性のある Mo の酸化物が揮発したために、酸化物＋表面微細構造という組織から、金属のみの表面微細構造を有する組織と変化し、酸化物の持つ高い光吸収率を失った結果と考えることができる。事実、降温後に試料を確かめた際に、

TPV 起電力測定の実験の前の再酸化によって青色の表面をしていた Mo 基板が、酸化・還元処理後の表面色である灰色になっており、Mo 箔に青色の物質が蒸着していることを確認した。

次に TPV 発電によって得られた起電力について以下に示す。Fig.4.14～Fig.4.16 に示す結果は黒鉛が 1343K まで昇温した時に、各 Mo 試料を固体素子吸収面として利用した時に得られた起電力である。なお、黒鉛が 1343K に達した後に、各 Mo 試料の温度が安定するまで 20 分間保持した後に測定を開始し、5 分間測定を続けた結果である。

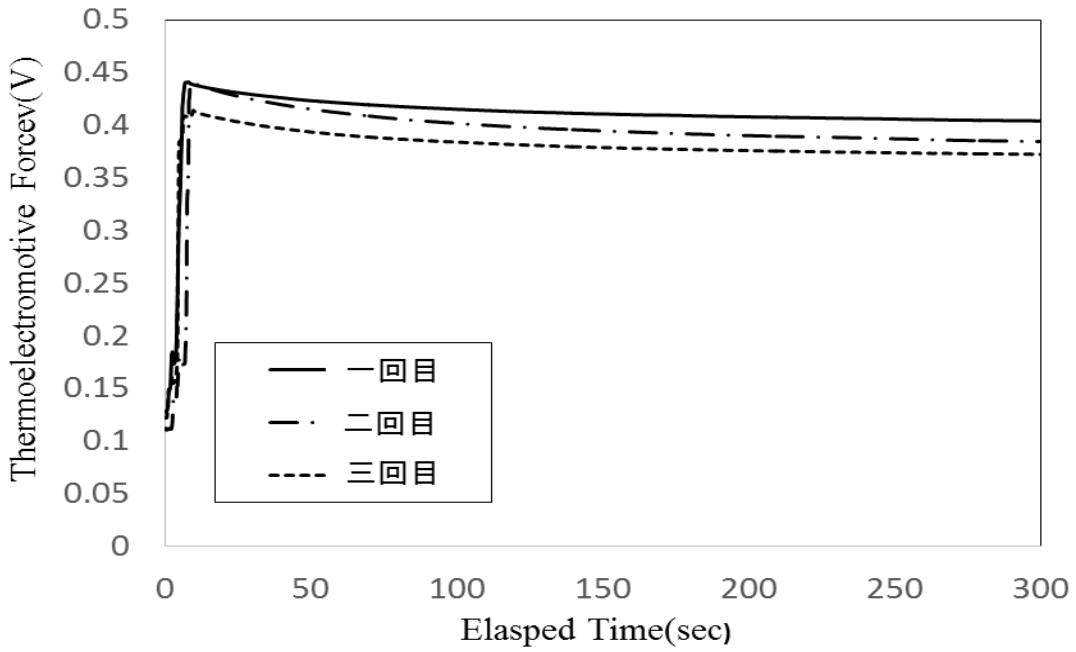


Fig.4.14　黒鉛を 1343K まで昇温し、試料 1 を TPV 発電固体素子吸収面として利用した際に得られた起電力

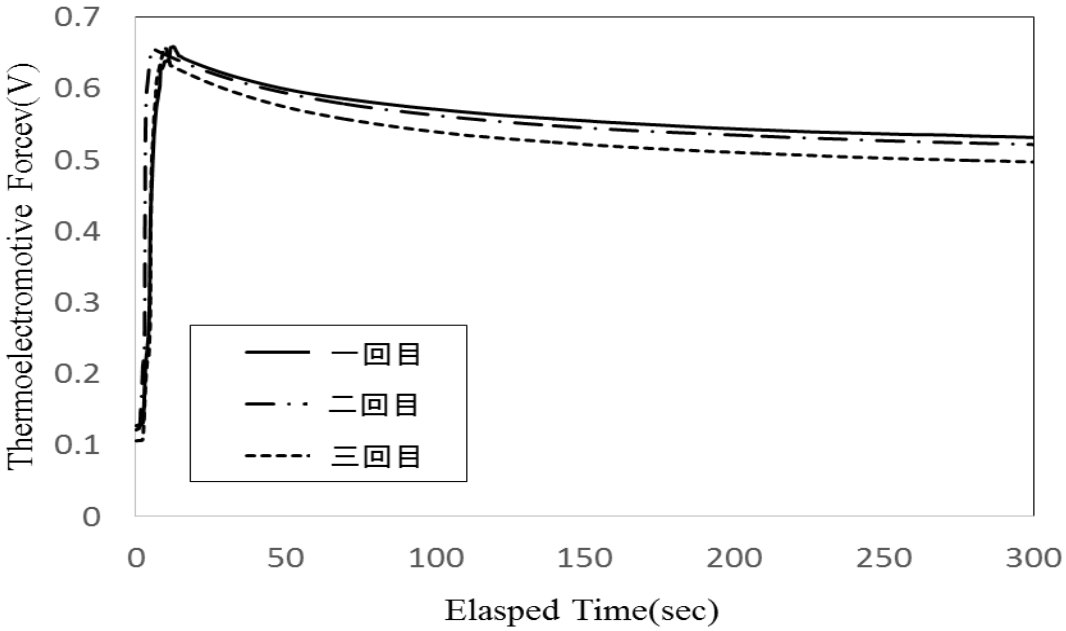


Fig.4.15　黒鉛を 1343K まで昇温し、試料 2 を TPV 発電固体素子吸収面として利用した際に得られた起電力

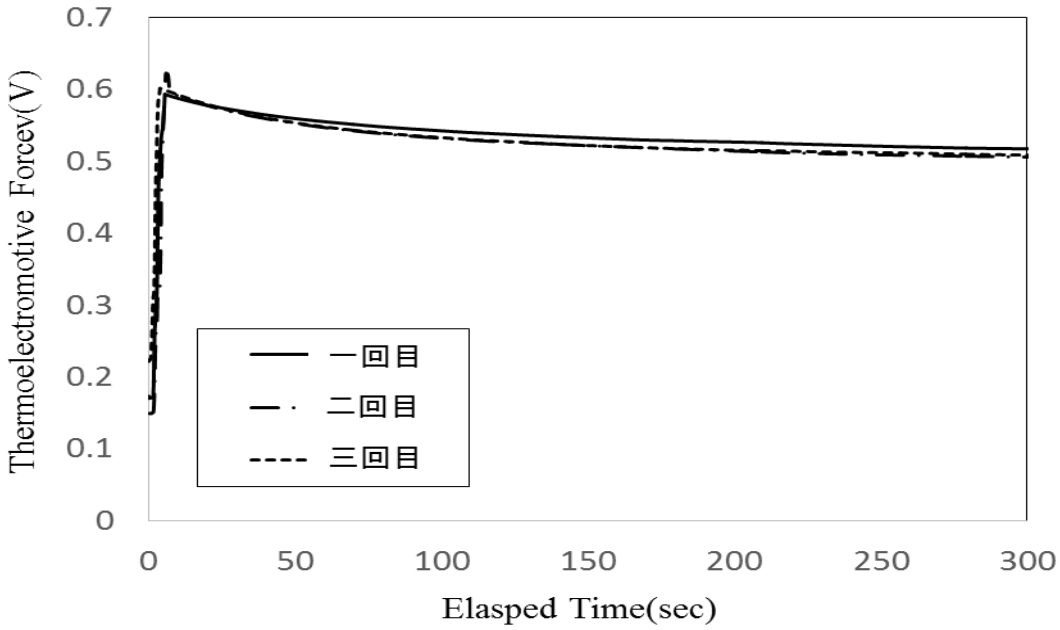


Fig.4.16　黒鉛を 1343K まで昇温し、試料 3 を TPV 発電固体素子吸収面として利用した際に得られた起電力

Fig.4.14～Fig.4.16 の結果から鏡面研磨した Mo 板に対して、1073K で 30 分間酸化した後に、873K で 60 分間還元した Mo 板は最大 0.2V 程度高い起電力を示していることがわかる。また、起電力が時間の経過につれて低下しているのは、太陽電池の太陽電池自身の温度が上がると起電力が低下するという特性によるものである。本実験では冷却水を用いて、温度上昇を抑えていたにも関わらずこのような結果となった。

Fig.4.17～Fig.4.19 に示す結果は黒鉛が 1573K まで昇温した時に、各 Mo 試料を固体素子吸収面として利用した時に得られた起電力である。Fig.4.17～Fig.4.19 までの結果から、1073K で 30 分間酸化した後に、873K で 60 分間還元した Mo 板は最大で 0.25V 高い起電力を示していることが分かる。

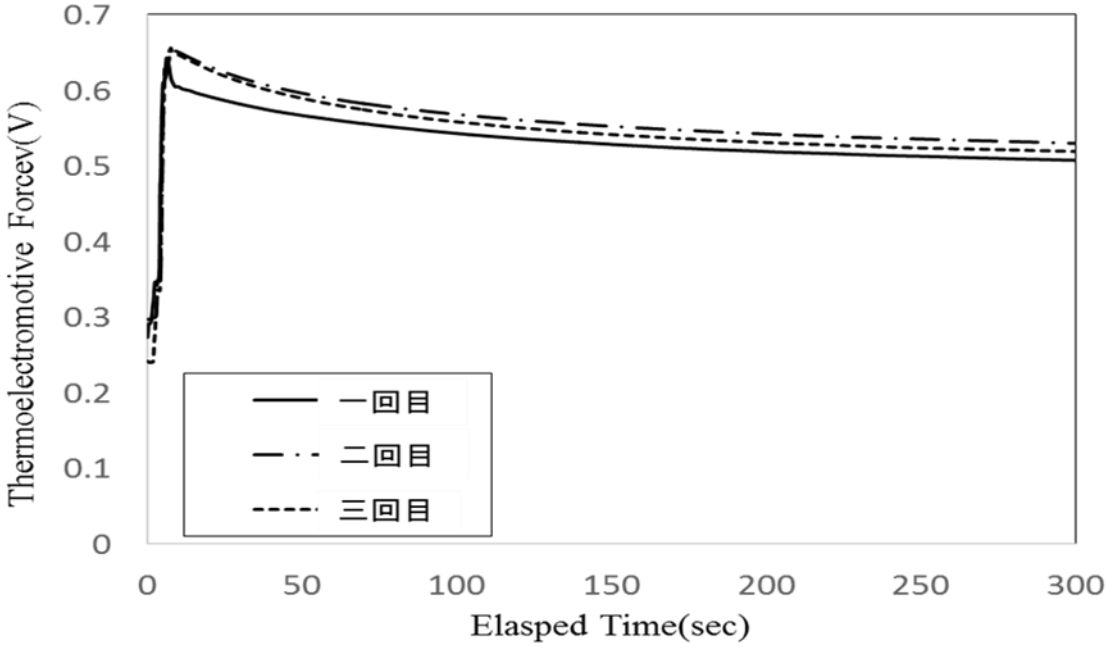


Fig.4.17　黒鉛を 1573K まで昇温し、試料 1 を TPV 発電固体素子吸収面として利用した際に得られた起電力

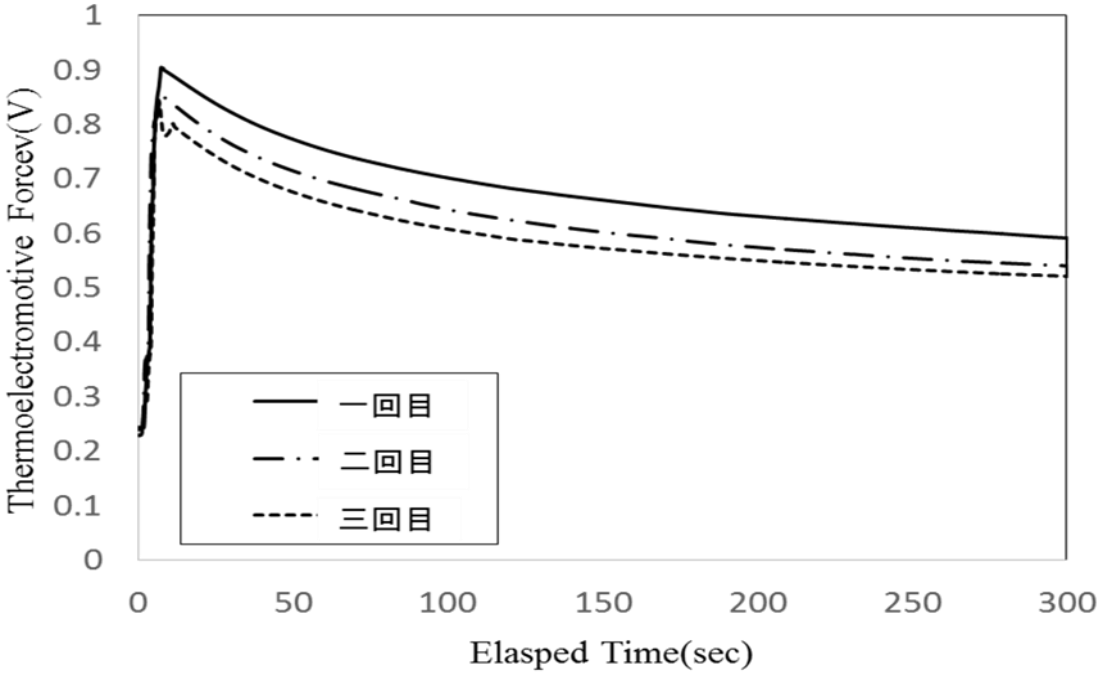


Fig.4.18　黒鉛を 1573K まで昇温し、試料 2 を TPV 発電固体素子吸収面として利用した際に得られた起電力

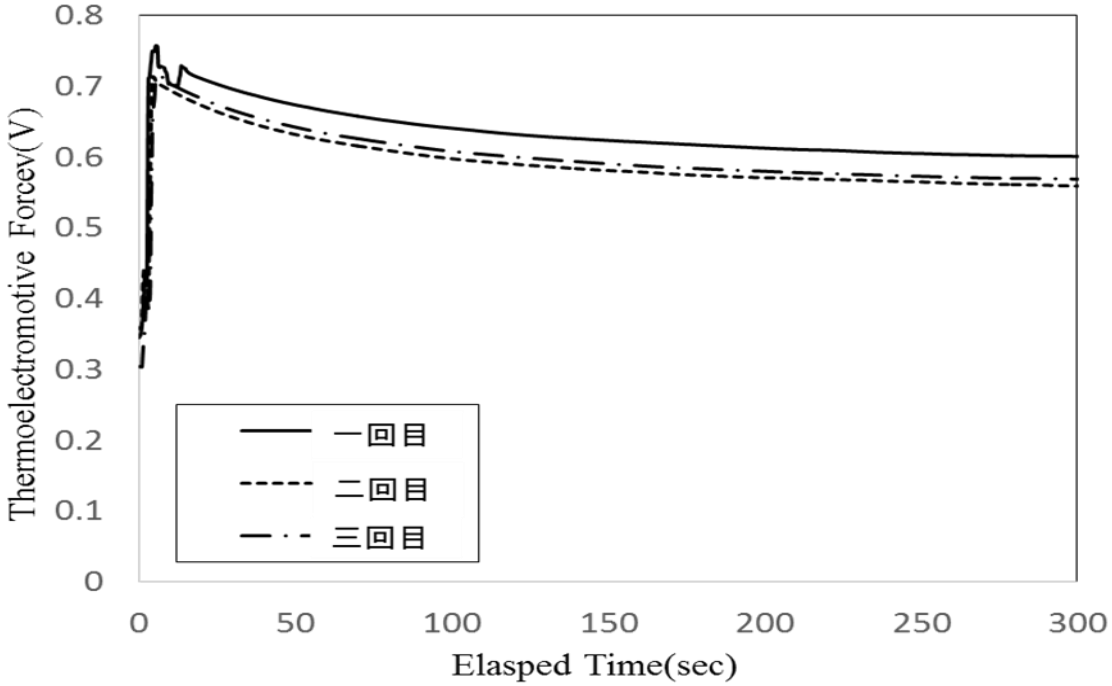


Fig.4.19　黒鉛を 1573K まで昇温し、試料 3 を TPV 発電固体素子吸収面として利用した際に得られた起電力

以上の結果から、酸化・還元処理を用いた表面微細構造形成によって高い光吸収率を持つ Mo 試料を TPV 発電固体素子の吸収面として用いた場合、熱源からの輻射光を吸収し、鏡面研磨状態の Mo 試料よりも高い温度を示した。

また、その結果として固体素子として用いた Mo 基板の放射面から放つ輻射光の総量が増加し、太陽電池にてより高い起電力を得られることが分かった。

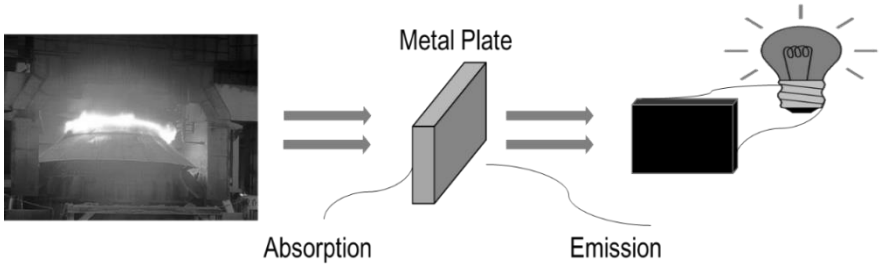
4.4　TPV 発電固体素子の吸収面に本研究結果を、放出面に周期的加工を施した先行研究結果を用いた際に太陽電池から得られるエネルギーの試算

4.3 では酸化・還元法を施し表面微細構造を有する Mo 試料を TPV 発電固体素子吸収材料として利用した結果、鏡面研磨した Mo 基板と比較して最大 1.5 倍の起電力を取り出せることを確認した。

しかし、これらは TPV 発電固体素子の吸収面のみに注目し、酸化・還元処理を施したものであり、固体素子の放出面に関しては最適な加工を施していない。

そこで、4.4 ではTPV発電の有用性を示すために、TPV発電を使うことによってどれほどのエネルギーを取り出すことができるか試算した。

Mo 基板吸収面の吸収率は、Fig. 4.7 に示した本研究の研究結果である、1073K で 30 分間酸化して 874K で 30 分間還元した Mo 試料の近赤外線領域の平均値である約 80%を採用した。



この数値を使って実際に溶鉄（1773K）の放射エネルギーをステファン・ボルツマンの式を用いて計算すると

$$E_b = \varepsilon_{Fe} \times \delta T^4 (\delta = 5.67 \times 10^{-8} (\mathrm{W/m^2 \cdot K^4}),\ \text{Feの放射率}\varepsilon_{Fe}=0.35)$$

$$=166000\ (\mathrm{W}/m^2)$$

Mo 基板の吸収面の吸収率を研究結果から約 80%とすると, Mo 基板が吸収するエネルギーは

$$132000\ (\mathrm{W}/m^2)$$

次に溶鉄からの輻射エネルギーを吸収・放出する中で、定常状態になった Mo 基板の基板温度を求める。定常状態では吸収エネルギー＝放出エネルギーと考えられ、以下の方程式が成立する。

$$132000 = \varepsilon_{Mo,Ave} \times 5.67 \times 10^{-8} \times T^4$$

Mo の平均放射率$\varepsilon_{Mo,Ave} = 0.5$と仮定すると、

$$T^4 = \frac{132000}{0.5 \times 5.67 \times 10^{-8}}$$

$$T = 1470K$$

実際には、輻射光の減衰、金属基板での熱損失を考慮する必要があり、算出温度より低くなると予想されるが、吸収面では十分なエネルギーを吸収できると考えられる。

上述の損失を考慮し、仮に放射側の金属基板の温度が 1200K となる場合を考えると Fig.4.20 に示したエッチングしたタングステンの放射率[1]を用いて、Mo の放射率を近似的に 0.3~0.8μm にて 0.9、0.8~1.5μm にて 0.8、1.5~3.0μm にて 0.4、3.0~100μm にて 0.2 と仮定すると PV セルに照射される可視光領域エネルギーは 2260（W/m^2）となる。

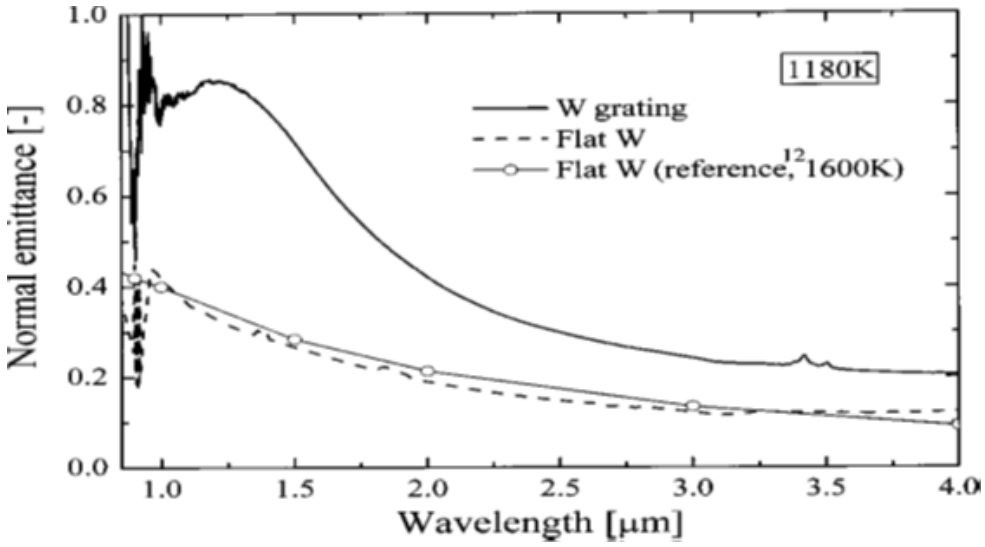


Fig.4.20　エッチングしたタングステンの放射率[4]

PV セルが受け取った可視光領域のエネルギーのうち、電気エネルギーに変換される効率は約 0.2 であるので、変換されるエネルギーは 450（W/m^2）となる。

太陽光発電の発電量が 100（W/m^2）[2]であると仮定すると、太陽光発電の約 4.5 倍の効率を持つ計算値となり、TPV発電の有用性が伺える。

また、熱源の温度を 1473K、1273K とした時に取り出せる電気エネルギーについても 1773K と同様の手順で考えた。Table. 4.3 に計算結果を示す。

Table. 4.3　各熱源温度に対する Mo 基板温度と取り出せる電気エネルギー

熱源の温度(K)	1773	1473	1273
Mo基板の温度(K)	1470	1373	1187
取り出せる 電気エネルギー(W/m^2)	450	215	120

Table. 4.3 より、熱源の温度が 1273K の時に一般的な太陽光発電と同等の発電量が期待できることが分かった。これにより、高炉や転炉などのバッチ式精錬プロセスだけでなく、連続鋳造機などの側に置いても有効な発電量が期待できるとともに、製鉄所内での熱源の対象を幅広く考えることができることになる。

4.5　結言

本研究では、製鉄所の未利用熱を有効利用することを目指し、TPV 発電固体素子材料の吸収面の作製を目的として、Mo 基板に酸化・還元法を施すことによって形成される表面微細構造および光吸収性への影響を調査し、その実用的利用として、酸化・還元処理を施し表面微細構造が形成された Mo 基板を TPV 発電固体素子材料吸収面としての利用を試みた。
その結果、以下の知見を得た。

(1) 酸化・還元法により Mo 基板に表面微細構造が形成され、その光吸収率は鏡面状態の Mo 基板に比べて最大 7 倍向上し、赤外線領域においても 70%となった。

(2) 酸化・還元法によって表面微細構造が形成された Mo 基板に、再酸化を施すことで表面微細構造による光吸収率向上と、元来光吸収率が高い酸化物の形成の両方の影響を受け、鏡面状態の Mo 基板に比べて最大 9 倍光吸収率が向上した。また、再酸化した試料では酸化・還元のみの試料よりも高い光吸収率を示し、その光吸収率は赤外線領域においても 90%となった。

(3) 表面微細構造を持つ Mo 基板を TPV 発電固体素子材料の吸収面として用いた結果、その表面温度は鏡面状態の Mo 基板より最大約 200K 上昇した。また、得られた起電力は、鏡面状態の Mo 基板より最大 0.25V 高い値を示すことが分かった。

参考文献

[1] Sai, Kanamori, and Yugami: Appl. Phys. Lett., Vol. 82, No.11(2003),1686-1687
[2] 林豊、黒川浩助: 応用物理, Vol. 63, No.8(1994), 792-797

第５章　多重反射を生じるための、表面微細構造の形態条件に対する一考察

5.1　緒言

第 2 章、第 3 章および第 4 章から、銅、鉄、ならびに Mo 基板に対して酸化・還元処理を行うと、基板表面に微細構造が形成することがわかった。そして表面の微細構造を有する金属基板に太陽光を照射すると、紫外－可視－赤外光の波長にわたって高い光吸収効率が得られることがわかった。

そこで本章では、銅および鉄、ならびに Mo 基板に対して、酸化・還元処理を行うことによって形成される表面微細構造の形態と光吸収率の増加に対する関係について考察する。

5.2　多重反射を生じるための、表面微細構造の形態条件に対する一考察

Fig.5.1 に示すように、ある波長の光が、材料表面に形成されたポーラス構造へ垂直に入射する場合の多重反射条件を考える。また、ポーラス構造の形態はある傾斜角 θ を持つ円錐状の単一細孔であるとする。

（記号の定義は Fig.5.1 参照）

まず、反射回数 N=0 の場合、反射光がポーラス構造の内部へ入る条件は

$2\theta_0 - 90° > 0 \quad \Rightarrow \quad \theta_0 > 45°$

N=1 の場合、反射光がポーラス構造の内部へ入る条件は

$2(\theta_1+2\theta_0-180°)-(2\theta_0-90°)>0$

$\Rightarrow 2\theta_1+2\theta_0-270°>0$

$\Rightarrow \theta_1 > 135° - \theta_0$

N=2 の場合、入射光と反射面の垂線とのなす角は

$(180°-\theta_2) - (2\theta_1+2\theta_0-270°) = 450°-2\theta_1-2\theta_0-\theta_2$

$90°-(450°-2\theta_0-2\theta_1-\theta_2) = 2\theta_0+2\theta_1+\theta_2-360°$

反射光がポーラス構造の中へ入る条件は

$2(2\theta_0+2\theta_1+\theta_2-360°) - (2\theta_1+2\theta_0-270°)>0$

$\Rightarrow 2\theta_0+2\theta_1+2\theta_2-450°>0$

$\Rightarrow \theta_2 > 225° - \theta_0 - \theta_1$

以上を繰り返すと、N=n　の時、反射光が細孔から抜け出ることなく、ポーラス構造の内部へ入る条件は、

$\theta_n > 45°+90°\times n - (\theta_0+\theta_1+\theta_2+\cdots+\theta_{n-1})$・・・(※)

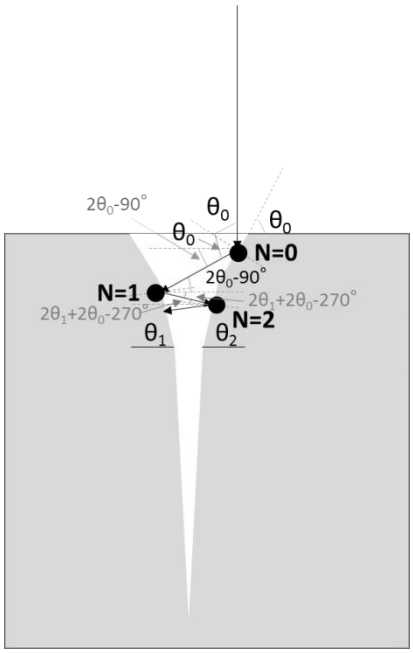


Fig.5.1　材料表面に形成されたポーラス構造へ光が入射する場合の多重反射の模式図。

以下、ポーラス構造に対する 2 つの具体例を考えて、それらに対する多重反射のための条件を考察する。

（例１）単純な円錐型の単一細孔の場合： $\theta_0=\theta_1=\theta_2=\cdots=\theta_{n-1}=\theta$　（Fig.5.2）

n 回分の多重反射を生じるための条件は、

$\theta_n > 45°+90°\times n-(\theta_0+\theta_1+\theta_2+\cdots+\theta_{n-1})$・・・(※)

N=1, 2, …, n について、$\theta_N<90°$であるので、

$\theta_0=\theta_1=\theta_2=\cdots=\theta_{n-1}=\theta$ とすると、

$45°+90°\times n-\theta\times n < \theta_n < 90°$

$\Rightarrow \theta > (90°\times n - 45°)/n = 90° - 45°/n$

細孔の傾斜角 θ が 90°に近いほど、多重反射を生じ易い。ただし、細孔表面の間口が狭いので、細孔が密に存在しない限り、材料全体の光吸収率を増加させることは難しい。

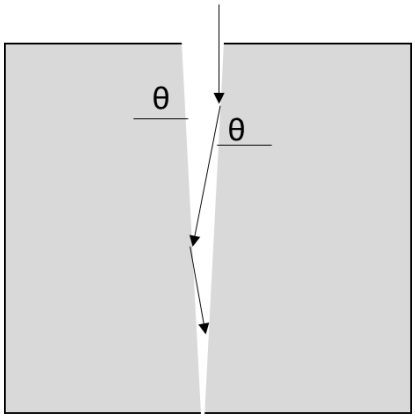


Fig.5.2　単純な円錐型の単一細孔（$\theta_0=\theta_1=\theta_2=\cdots=\theta_{n-1}=\theta$）へ光が入射する場合の多重反射の模式図。

（例２）２段式の円錐型細孔の場合：$\theta_0=60°$，$\theta_1=\theta_2=\cdots=\theta_{n-1}=\theta$（Fig.53）

n 回分の多重反射を生じるための条件は、

$\theta_n > 45°+90°\times n - (\theta_0+\theta_1+\theta_2+\cdots+\theta_{n-1})$・・・(※)

$\theta_0=60°$、$\theta_1=\theta_2=\cdots=\theta_{n-1}=\theta$ とすると、$\theta<90°$であるので

$45°+90°\times n - \{60°+\theta\times(n-1)\} < \theta_n < 90°$

$\Rightarrow \theta > \{90°\times(n-1) - 15°)/(n-1) = 90° - 15°/(n-1)$

したがって、多重反射を生じるためには、内部の細孔については傾斜角がほぼ 90°である必要がある。

しかし、細孔表面の間口が広いので、多くの入射光を細孔内部へ導くことができる。

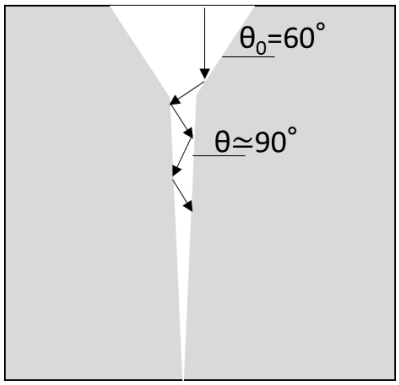


Fig.5.3　２段式の円錐型細孔（$\theta_0=60°$，$\theta_1=\theta_2=\cdots=\theta_{n-1}=\theta$）へ光が入射する場合の多重反射の模式図。

次に、多重反射による光吸収率の増加[1-2)]について考える。ある波長 λ の入射光の強度を$I_0^i(\lambda)$とし、材質としての光吸収率を α とすると、
1 回目の反射の際、吸収される光の強度は

$$I_1^a = \alpha I_0^i$$

2 回目の入射光強度は、1 回目の反射光強度に等しく

$$I_1^i = I_1^r = (1-\alpha)I_0^i$$

以上を繰り返すと、n 回目の入射光強度は

$$I_{n-1}^i = (1-\alpha)^{n-1} I_0^i$$

また、n 回目の反射までに吸収される光の全強度は以下の式で表される。

$$\sum_{k=1}^{n} I_k^a = \sum_{k=1}^{n} \alpha(1-\alpha)^{k-1} I_0^i = \alpha I_0^i \cdot \frac{1-(1-\alpha)^n}{1-(1-\alpha)} = \{1-(1-\alpha)^n\} I_0^i$$

したがって、n 回の多重反射が起こる場合、材料の光吸収率は

$$\alpha_n = \sum_{k=1}^{n} I_k^a \Big/ I_0^i = \{1-(1-\alpha)^n\} \quad \cdot\cdot\cdot (※※)$$

Fig.5.4 には、(※※)式を用いて、材質としての光吸収率を 20%とした場合の、多重反射回数（＝吸収回数）と絶対吸収率の関係に対する計算結果を示す。この結果から、材質としての光吸収率が 20%であっても、10 回の多重反射を繰り返すことによって、材料全体の光吸収率は 90%にまで増加することがわかる。

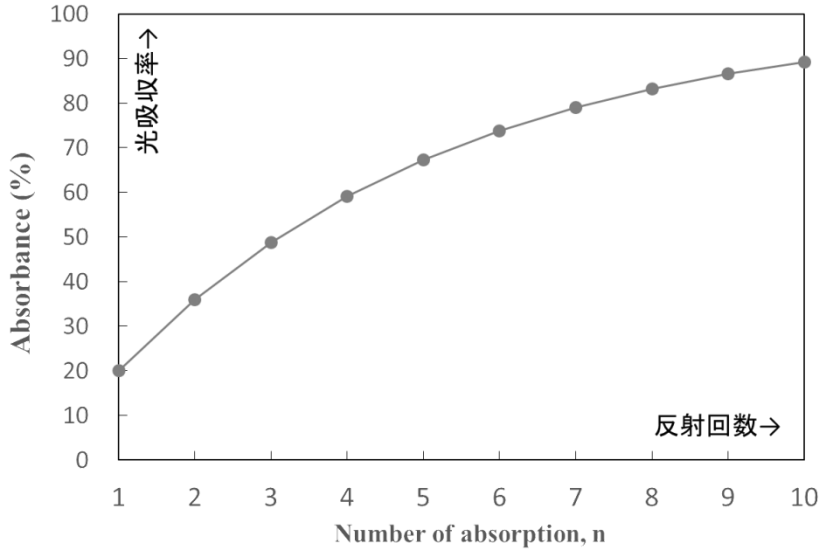


Fig.5.4　材料の光吸収率と、反射回数の関係
（材質としての光吸収率を 20%とする）。

次に、鉄基板を対象として考え、波長 300～2400nm の範囲の入射光に対して、同一の多重反射回数を仮定した場合の、多重反射回数と絶対吸収率の関係に対する計算結果を Fig.5.5 に示す。Fig.5.5 において、N=1（1 回のみ反射）の場合の光吸収率としては、本研究で得られた鏡面鉄基板に対する光吸収率の実測値を用いている。Fig.5.5 の結果から、鉄基板を対象とした場合には、9 回以上の多重反射が起こると、300～2400nm の波長範囲の全体にわたって、光吸収率が 90% 以上となることがわかる。

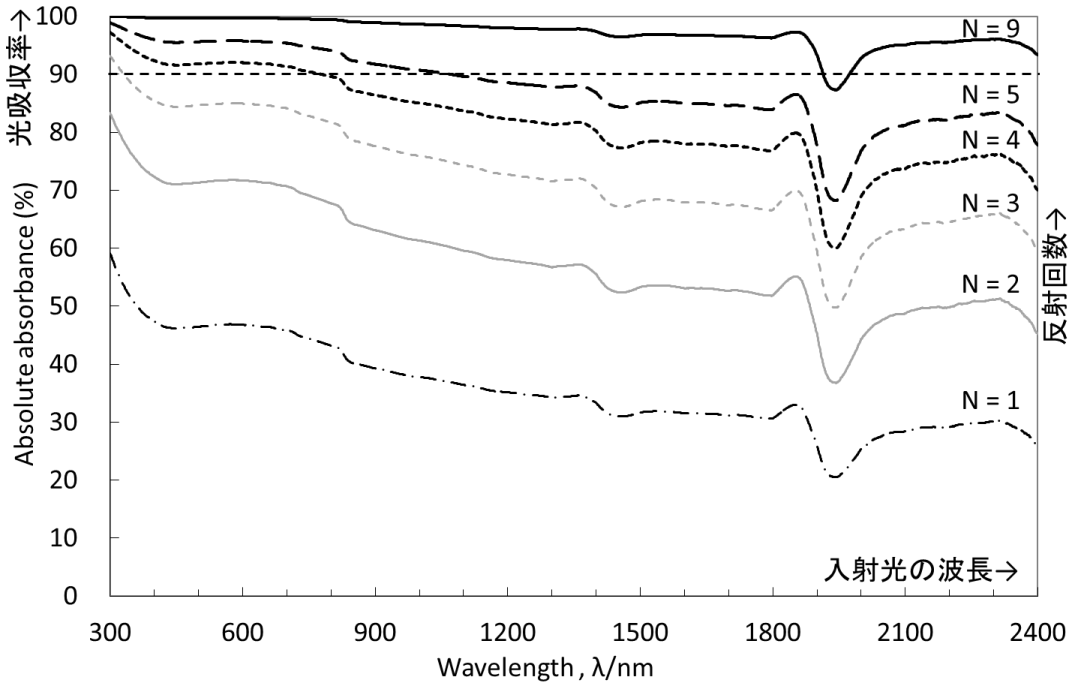


Fig.5.5　鉄基板の光吸収率に対する表面での多重反射の影響に対する計算結果。

ただし、以上の考察においては、多重反射に対する入射光の波長の関係を考慮していないことに注意すべきである。すなわち、ある微細構造を持つ金属表面に対して様々な波長の光が同一の角度で入射した場合、入射光の波長によって多重反射の回数に違いが生じる可能性が考えられる。具体的には、例えば表面ポーラス構造を考えた場合、細孔径よりも波長の長い光に対しては、細孔の内部に入っていくことができず、波長の短い光よりも多重反射回数が減少する可能性が考えられる。

次に、これまでの研究で行った、表面微細構造を有する各種金属基板の光吸収率評価結果について、表面微細構造による入射光の多重反射の観点から考察を行う。

まず、銅および Cu-Sn 合金の場合について、Fig.5.6 (a)および Fig.5.7 (a)にはそれぞれ、鏡面研磨した銅および Cu-Sn 合金基板に対する絶対光吸収率（黒実線）

と、全ての波長範囲に対して同程度の多重反射を仮定した場合の絶対光吸収率の計算結果（灰色実線および灰色破線）を示しており、また酸化・還元処理（酸化：Ar-20%O_2, 773K, 30min; 還元：H_2, 473K, 40min）によって表面ポーラス構造を形成させた基板に対する絶対光吸収率の結果をこれらと比較して示す。さらに、Fig.5.6 (b)および Fig5.7(b)には、酸化・還元処理後の銅または Cu-Sn 合金に対する表面ポーラス構造の観察結果を示す。Fig.5.6 (a)および Fig.5.7 (a)から、まず短波長である紫外～可視光域において、鏡面銅および鏡面 Cu-Sn 合金に対する光吸収率はある程度高く、この場合には数回の多重反射を仮定するのみで光吸収率が飛躍的に増加することがわかる。

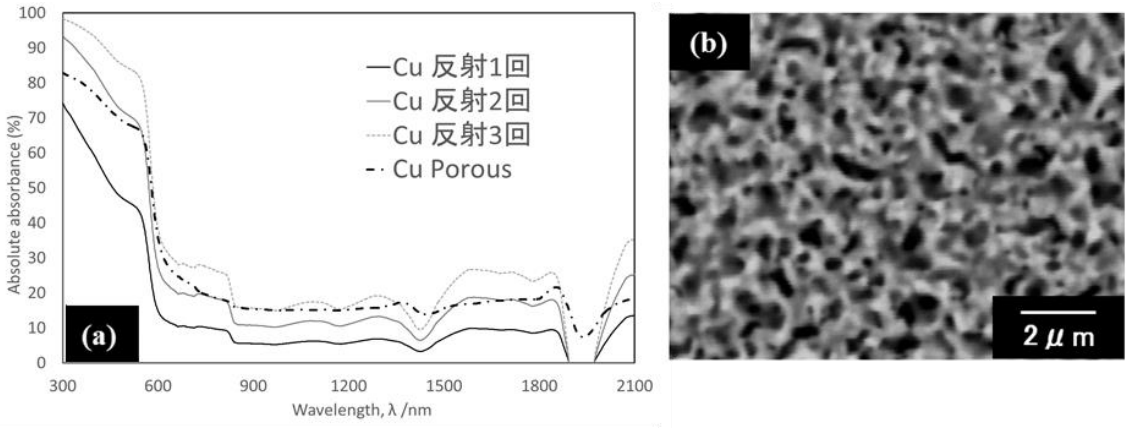


Fig.5.6 (a)多重反射を仮定した場合の銅基板に対する光吸収率の計算結果と、表面ポーラス構造を有する銅基板に対する光吸収率の比較。
(b) 酸化：Ar-20%O_2, 773K, 30min; 還元：H_2, 473K, 40min の条件で作製した、銅基板に対する表面ポーラス構造の表面構造。

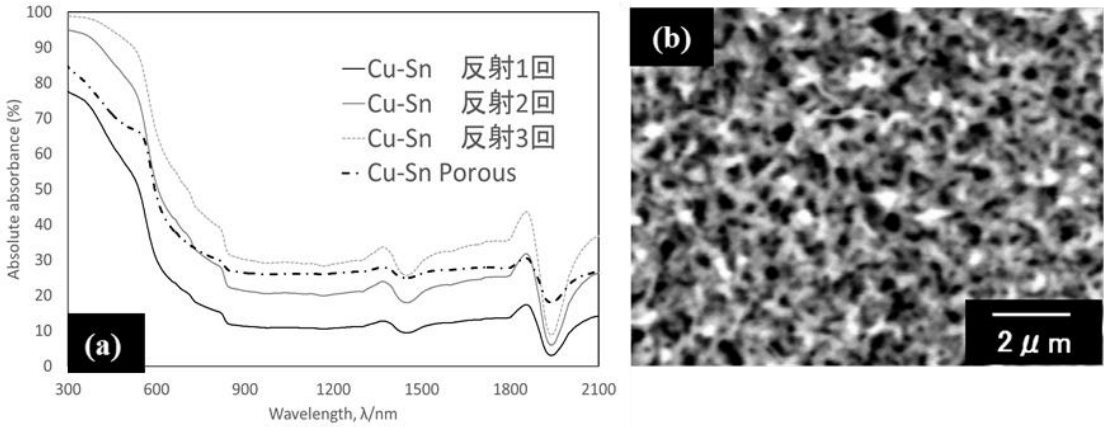


Fig.5.7 (a)多重反射を仮定した場合の Cu-Sn 基板に対する光吸収率の計算結果と、表面ポーラス構造を有する Cu-Sn 基板に対する光吸収率の比較。
(b) 酸化:Ar-20%O_2, 773K, 30min; 還元:H_2, 473K, 40min の条件で作製した、Cu-Sn 基板に対する表面ポーラス構造の表面構造。

一方、長波長である赤外光域において、鏡面銅および Cu-Sn 合金に対する光吸収率は元々低く、このような場合には多重反射を考慮しても光吸収率の増加量は少ないことがわかる。

また、酸化・還元処理によって表面ポーラス構造を形成させた銅および Cu-Sn 合金に対する光吸収率の結果は、いずれも 2 回の多重反射を仮定した場合の鏡面銅または Cu-Sn 基板に対する光吸収率の計算結果と同程度であることがわかる。したがって、銅または Cu-Sn 合金に対して、表面ポーラス構造の形成による多重反射の効果を仮定した場合、表面ポーラス構造の形成による多重反射回数の増加はそれほど大きくなく、また入射光の波長による多重反射回数の差異も少ないものと考えられる。また、同一の酸化・還元条件で銅または Cu-Sn 合金に表面ポーラス構造を形成させた場合、それらの構造が多重反射回数に及ぼす影響の程度に差異はなく、おおよそ同程度のものであると考えられる。

次に、鉄を対象とした場合を考える。Fig.5.8 (a)には鏡面研磨した鉄基板に対する、絶対光吸収率の測定結果（長二点鎖線）と、多重反射を想定した場合の光吸収率の計算結果（反射 2 回：灰色実線、反射 3 回：灰色破線、反射 4 回：黒破線、反射 5 回：黒一点鎖線）を示しており、また 2 種類の酸化・還元条件（酸化：Ar-20%O_2, 873K, 1h; 還元：H_2, 773K, 1h・・・黒実線、酸化：Ar-20%O_2, 873K, 1h; 還元：H_2, 773K, 0.25h・・・長破線）によって得られた、表面ポーラス構造を有する鉄基板に対する絶対光吸収率の測定結果をこれらと比較して示す。さらに、Fig.5.8 (b)および Fig.5.8 (c)には、上記 2 種類の酸化・還元条件に対する鉄基板の表面組織、また Fig.5.8 (d)および Fig.5.8 (e)には、断面組織の観察結果をそれぞれ示している。

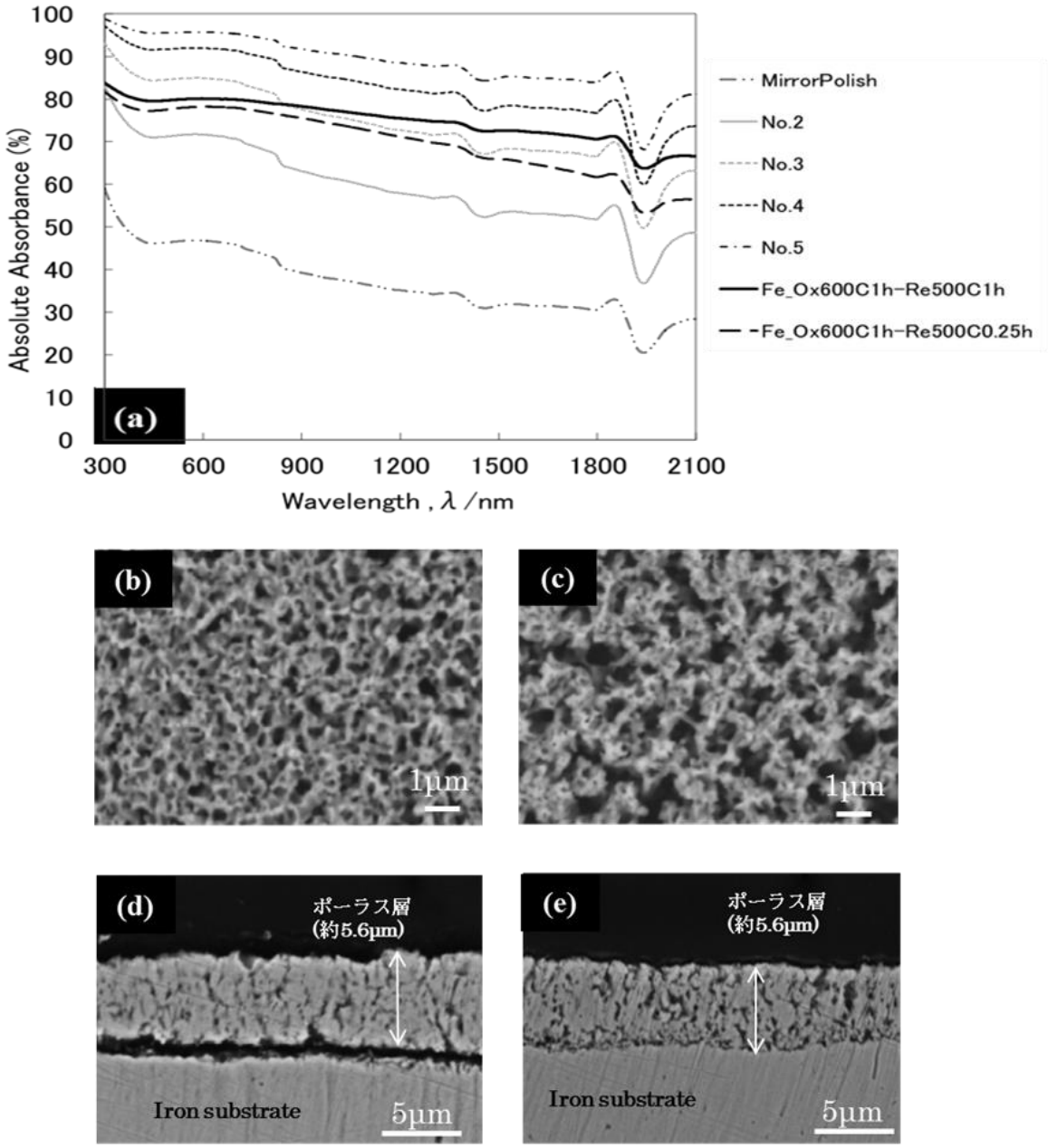


Fig.5.8 (a)多重反射を仮定した場合の鉄基板に対する光吸収率の増加と、表面ポーラス構造を有する鉄基板に対する光吸収率の比較。(b)酸化：Ar-20%O_2, 873K, 1h; 還元：H_2, 773K, 0.25h の条件で作製した、鉄基板に対する表面ポーラス構造の表面組織。(c)酸化：Ar-20%O_2, 873K, 1h; 還元：H_2, 773K, 1h の条件で作製した、鉄基板に対する表面ポーラス構造の表面組織。(d) 酸化：Ar-20%O_2, 873K, 1h; 還元：H_2, 773K, 0.25h の条件で作製した、鉄基板に対する表面ポーラス構造の断面組織。(e) 酸化:Ar-20%O_2, 873K, 1h; 還元:H_2, 773K, 1h の条件で作製した、鉄基板に対する表面ポーラス構造の断面組織

Fig.5.8(a)の結果から、表面ポーラス構造を有する鉄基板に対する光吸収率の測定結果は、全波長域に対して 3 回の多重反射を仮定した場合の光吸収率と同程度であり、銅または Cu-Sn 合金の場合よりも、表面ポーラス構造の形成による多重反射の程度が大きいことがわかる。また、Fig. 5.8(b)および Fig. 5.8 (c)に示す表面組織も含めて、酸化・還元条件の異なる鉄基板に対して比較すると、還元処理時間が長く、細孔径の大きな細孔を部分的に含む表面ポーラス構造を持つ鉄基板（Fig.5.8(c)）の方が、還元処理時間が短く、細孔径の小さな細孔が一様に分布した表面ポーラス構造を持つ鉄基板（Fig.5.8(b)）よりも、長波長の光に対する電磁波吸収性に優れていることがわかる。このことは、細孔径の大きな細孔が最表面に多数分散することによって、長波長域の光が細孔内部へ入り込みやすくなり、その結果多重反射の頻度が増加することに対応すると考えられる。したがって、緻密な細孔組織に加えて、細孔径の大きな細孔が部分的に分散したポーラス構造を形成させることが、紫外～可視光域における光吸収性を増加させつつ、長波長の光に対する多重反射の回数をさらに増加させ、赤外光域に対する光吸収性を増加させることに対して好適であると考えられる。ただし、例えば還元処理において表面ポーラス構造に対する焼結がさらに進み、最表面において細孔が緻密に分布しなくなった場合には、多重反射を生じることのできる表面領域が減少するため、多重反射を生じる確率が少なく、光吸収率の増加量は少なくなる可能性が考えられる。

次に、Mo を対象とした場合について、Fig.5.9 には鏡面研磨した Mo 基板に対する、絶対光吸収率の測定結果（黒実線）と、多重反射を想定した場合の光吸収率の計算結果（反射 2 回：灰色実線、反射 3 回：灰色破線、反射 4 回：黒破線）を示しており、また酸化・還元処理（酸化：Ar-20%O_2, 1073K, 30min; 還元：H_2, 873K, 30min）によって得られた、表面微細構造を有する Mo 基板に対する絶対光吸収率の測定結果（黒実線）をこれらと比較して示す。さらに、Fig.5.9 (b)には、上記の酸化・還元条件に対する Mo 基板の表面組織、また Fig.5.9 (c)には、断面組織の観察結果をそれぞれ示している。Fig.5.9(a)の結果から、酸化・還元処理を施した Mo 基板に対する光吸収率の測定結果は、紫外～可視光の短波長域では 2～3 回程度の多重反射に対する光吸収率の計算結果に対応するが、一方で赤外光を含む長波長域ではさらに多重反射回数の多い場合の光吸収率の計算結果に対応することがわかる。Fig.5.9(b)および Fig.5.9 (c)に示す表面および断面組織の観察結果から、基板を Mo とした場合には銅や鉄の場合と異なり、微細な針状組織が複雑に積み重なることによる微細な表面構造を形成しており、その結果細孔径の種々異なる細孔が緻密に連なって形成されていることがわかる。また、銅基板や鉄基板の場合に見られた、深さ方向に対して一様な細孔径を持つ表面ポーラス構造の場合とは異なり、Mo 基板上に生成した表面微細構造は、表面付近では細孔径が大きいが、内部では細孔径が小さい傾向があることがわか

る。このような表面微細構造の場合、入射光を細孔組織の内部へ導くための間口が広いことから、赤外光も含む広い波長範囲の光に対して多重反射効果を生じさせることができると考えられ、また長波長の光に対して多重反射を生じるのに有利な形態であると考えられる。さらに、細孔組織が密に存在することから、多重反射を生じる表面領域が大きく、基板としての光吸収率の大幅な向上が期待できる。以上の多重反射に対する表面構造の形態条件の結果、酸化・還元処理を施した Mo 基板に対しては広い波長範囲に対して光吸収率が高く、特に赤外光など長波長域の光吸収性が高くなる結果が得られたと考えられる。

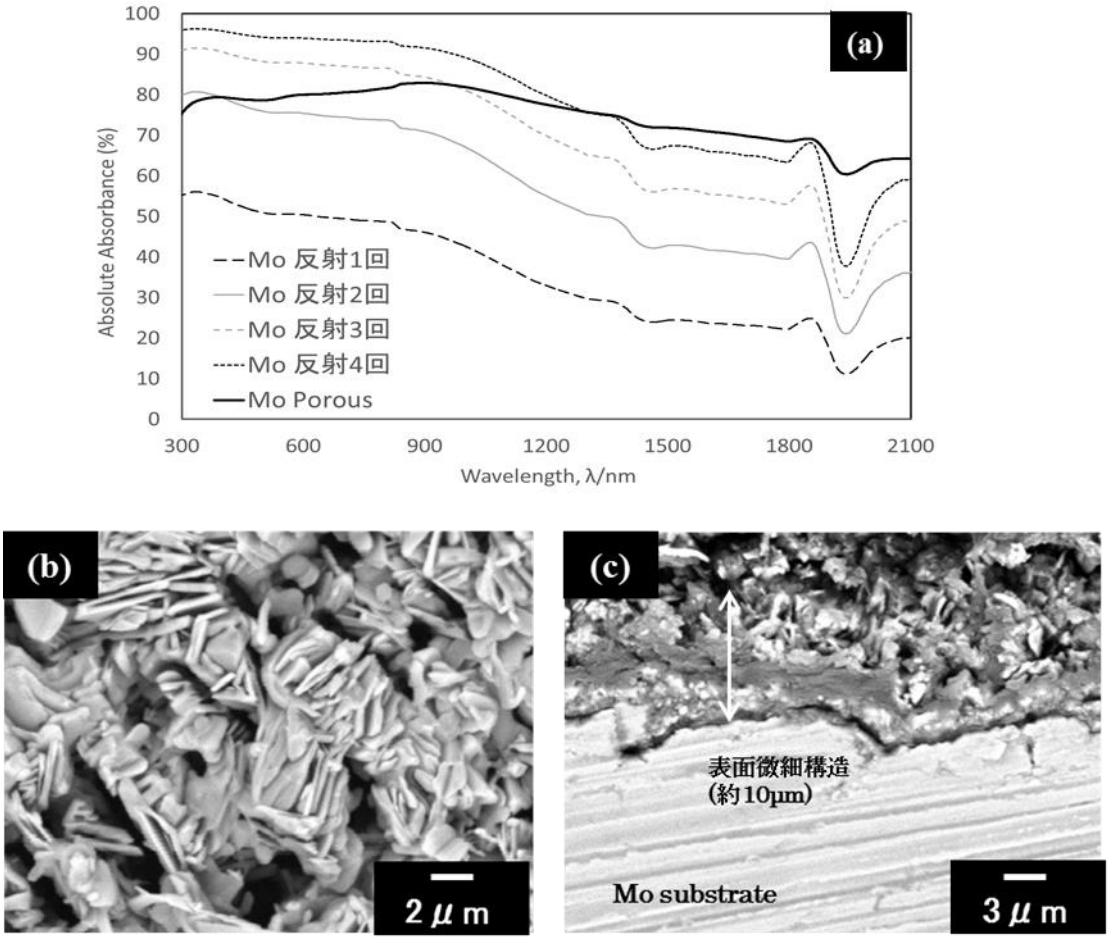


Fig.5.9 (a)多重反射を仮定した場合の Mo 基板に対する光吸収率の増加と、表面微細構造を有する Mo 基板に対する光吸収率の比較。(b) 酸化：Ar-20%O_2, 1073K, 30min; 還元：H_2, 873K, 30min の条件で作製した、Mo 基板に対する表面微細構造の表面組織。(c) 酸化：Ar-20%O_2, 1073K, 30min; 還元：H_2, 873K, 30min の条件で作製した、Mo 基板に対する表面微細構造の断面組織。

5.3　結言

以上で述べた考察から、銅および Cu-Sn 合金、鉄、ならびに Mo 基板に対して、酸化・還元処理を行うことによって形成される表面微細構造の形態と、光吸収率の増加に対する関係はおよそ次のように総括される。

(1) 材料に対する光吸収率が元々高い値を持つ場合には、少ない回数の多重反射を仮定するのみで光吸収率の飛躍的な増加が見込まれる。一方、光吸収率が元々低い場合には、表面構造の改質による多重反射の効果を仮定しても、予想される光吸収率の増加量は少ない。

(2) 表面微細構造へ光が入射した場合に多重反射を生じる確率は入射光の波長に依存する可能性があり、細孔径の小さな細孔が密に存在する場合よりも、細孔径の大きな細孔組織が最表面で密に分散している場合の方が、長波長域の光に対する多重反射を促進し、長波長に対する電磁波吸収性を向上させることができる。

(3) 基板材料が銅や鉄の場合に形成される表面ポーラス構造よりも、基板が Mo の場合に形成される針状組織の集合体から成る表面微細構造の方が、特に長波長域における電磁波吸収率の増加に対して有効である。

参考文献

[1] A. W. Smith and A. Rohatgi: Sol. Energy Mater. Sol. Cells **29** (1993) 37-49.
[2] A. W. Smith and A .Rohatgi: Sol. Energy Mater. Sol. Cells **29** (1993) 51-65.

第６章　針状表面構造を有する高炉水砕スラグ水熱固化体の作製ならびに電磁波吸収性の評価

6.1　緒言

従来の化石燃料を利用したエネルギー供給に代わり、太陽光をはじめとする自然エネルギーの有効利用が近年課題とされている。

太陽光エネルギーの利用方法には、例えば、太陽熱温水器のような熱的利用と、太陽光発電（太陽電池）のように、太陽光エネルギーを直接電気エネルギーに変換して利用する方法があるが、エネルギー変換効率の観点から考えると、太陽光エネルギーを電気エネルギーへ変換する方法ではエネルギー変換効率が10 %程度と低いのに対して、太陽光エネルギーを熱エネルギーに変える方法では40 %以上のエネルギー利用が可能であるという利点がある[1]。したがって、太陽光エネルギーを高効率に吸収し、熱エネルギーへ変換することが望ましい。

太陽光は、主に赤外光、可視光、紫外光の波長域を持つ電磁波から成り立っている。その中でも赤外線は分子運動に直接影響を及ぼし、物質の温度増加に寄与することから、太陽光を熱エネルギーとして利用する場合には、特に赤外光を効率よく吸収することが重要である。

材料表面の改質による電磁波吸収性の向上について、これまでに金属や半導体材料の表面に凹凸構造を形成することによって、入射光の多重反射ならびに光の閉じ込め効果を引き起こし、電磁波吸収性を増加させるという提唱が過去になされており[2]、この提唱に基づき、タングステン金属表面にプラズマ照射を施して表面にナノサイズの繊維状の微細構造を形成することによる電磁波吸収性の向上例がある[3]。しかしながら、上述の方法では、表面微細構造の作製方法に多大な手間とエネルギー消費を要するといった問題点がある。

一方、筆者が属する研究室ではこれまでに、銅及び鉄基板の表面に酸化・還元処理を施すことによって、サブミクロンサイズの表面微細孔組織が形成されることに着目し、表面に微細孔組織を有する固体金属への溶融金属の特異濡れ現象などへの応用を試みてきた[4-6]。さらに、前章までに述べたように、銅及び鉄基板に対する表面酸化・還元処理によって上記の表面微細孔組織を形成させた金属材料に対する電磁波吸収特性を調査した結果、平滑な表面を有する金属よりも高い電磁波吸収性を示すことを見出した。一般に、金属材料は電磁波吸収性が低いが熱エネルギーを蓄熱部へ伝えるための熱伝導率が高く、また加工性に優れるため、上述の表面酸化・還元処理といった簡易な処理によって、電磁波吸収性に優れた金属材料を作製できる可能性がある。

本研究では、金属の場合のみならずセラミックス材料においても微細な凹凸構造を表面に形成させることによる電磁波吸収性増加の可能性について検討した。もし、セラミックスを主原料として高い電磁波吸収性を示す表面構造を有

する材料を創製できれば、セラミックスは熱容量が大きいため、太陽光エネルギーを直接熱源として利用することが可能であることから、給湯や暖房のみならず乾燥や土壌殺菌など幅広い分野での利用が可能であると考えられる。

さらに本研究では、表面微細構造を有するセラミックス材料の創製のために、低環境負荷である水熱反応プロセスを用いた鉄鋼系高炉スラグの改質に着目した。焼結法による従来のセラミックス材料製造プロセスには1000℃程度の高温を必要とするのに対し、水熱反応は200～300℃、高圧の水を媒体に用いることから、エネルギー消費が少なく、かつ環境にもやさしい材料プロセスであるといえる。また、セラミックス原料として鉄鋼製錬や溶融ごみ処理から副生物として生ずるスラグを利用することができれば、スラグの再資源化ならびにリサイクルの観点からも有用である。筆者らの属する研究室ではこれまでに、水熱反応を利用して鉄鋼製錬から生ずる高炉スラグやガラス材から様々な機能性セラミックス固化体材料の作製を行っており、特に、高炉スラグへ水熱処理を施した場合には、スラグ粒子同士の界面に微細な針状及び板状の水和物結晶が生成し、強固な固化体の作製に寄与することを見出している[7-15]。

本研究においては、高炉スラグに水熱処理を施すことによって、微細な針状及び板状の水和物結晶をスラグ固化体の表面に生成させ、さらにこのような針状または板状の水和物結晶を表面に有するスラグ固化体材料に対する電磁波吸収性の向上を試みた。そのために、高炉スラグに水熱処理を施すことによる表面微細構造を有するスラグ固化体の作製方法、ならびに表面微細構造を有するスラグ固化体の電磁波吸収性について検討を行った。

6.2　水熱反応を利用した機能性セラミックス材料の創製

水熱反応とは、高温高圧の水が関与する反応であり、一般的には原料を含む水溶液を密閉性オートクレーブに封入し、水の沸点以上の温度まで加熱して高温高圧の状態にすることを水熱処理という。Fig. 6.1にH_2Oの平衡状態図を示す。H_2Oは、常圧下では100℃にて液体から気体へ相変化するが、1気圧よりも高圧の条件では200℃以上の高温でも液体の状態で存在することができる。このような高温高圧の水はセラミックスやガラスなどに対する反応性が高く、溶解ならびに結晶生成などの反応を引き起こすことができる。

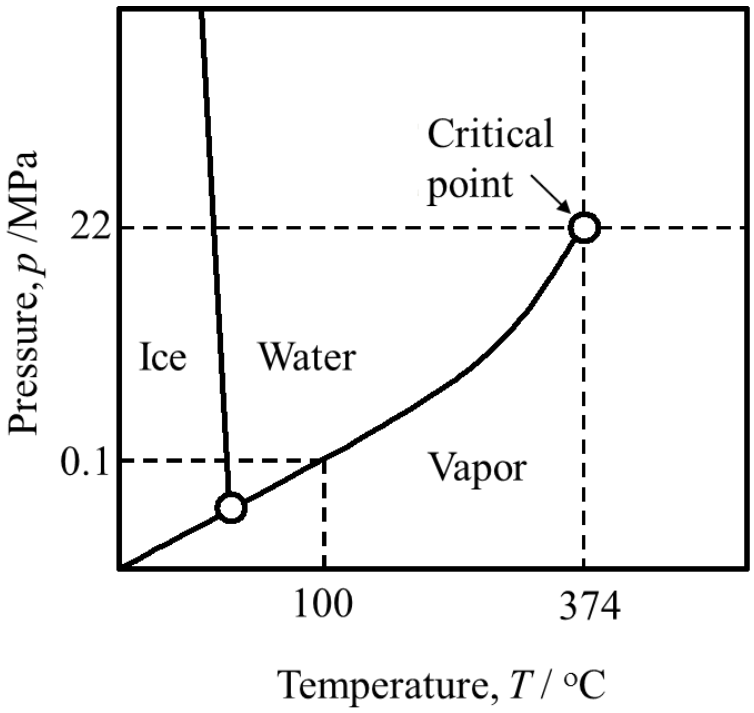


Fig.6.1　水の平衡状態図

スラグやガラスなどのセラミックス材料に水熱処理を施すと、まず高温高圧の水または水蒸気がスラグまたはガラスと反応して原料粒子の隙間に水を多量に含んだ水和ガラス相を形成する。さらに、水熱反応が進むと、Tobermorite ($5CaO・6SiO_2・6H_2O$)、Xonotlite（$6CaO・6SiO_2・H_2O$）といった水和物結晶が原料粒子間に生成し、水和ガラス相とともに原料スラグまたはガラス粒子を連結させることによってセラミックス固化体が形成される。

水熱処理を利用した機能性セラミックス材料の作製は、建材用のケイ酸カルシウム材料の合成などへも応用されている。一方、筆者が属する研究室で行った過去の研究では、例えばSiO_2-Na_2O-B_2O_3系のガラスに対して水熱処理を施すと、

多量の水を含む水和ガラス相がガラス粒子間に形成され、さらに水熱処理後のガラスを再加熱することによってガラス中の水が蒸発し、これに伴ってガラスが膨張し、発泡による微細孔構造がガラス内部に形成されることを見出した[7-11]。また、鉄鋼プロセスから生ずる高炉水砕スラグに対して水熱処理を施すと、針状または板状の構造を有するTobermoriteなどの水和物結晶がスラグ粒子間に生成する[12-15]。なお、水熱反応を利用した高炉スラグの固化体作製については我々の研究の他にも種々の報告がなされている[16-20]。

6.3　実験方法

6.3.1　水熱反応を利用した針状表面構造を有する高炉スラグ固化体の作製

Table 6.1には、本研究で水熱反応に供した高炉水砕スラグの組成を示す。Fig. 6.2には原料に用いた高炉水砕スラグに対するXRD分析結果を示しており、特定の結晶相に対応するピークが見られないことから、この試料はガラス状態であることがわかる。

Table 6.1　高炉水砕スラグの組成表(mass%).

	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	MnO	T.Fe	S
water-cooled slag	42	35	14 - 15	5.5 - 7.4	0.3	0.2 - 1.6	0.8

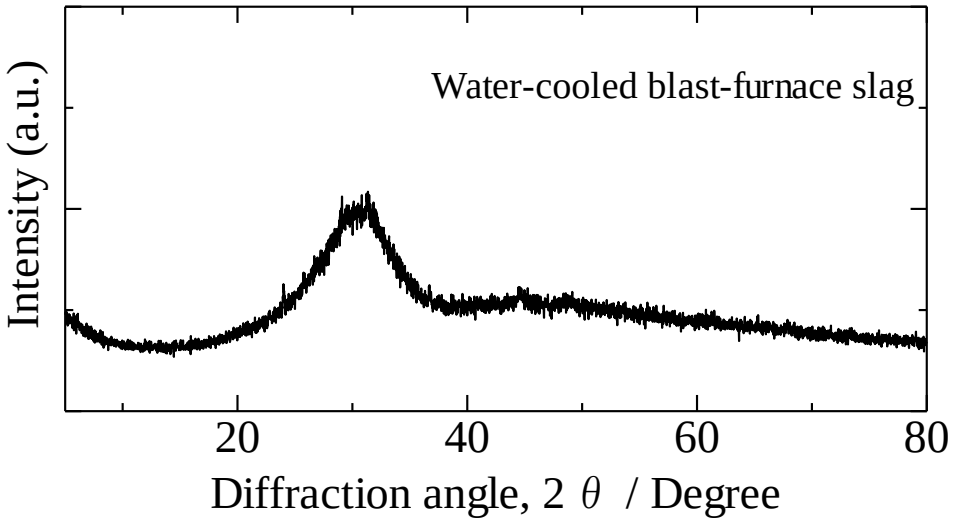


Fig. 6.2　高炉水砕スラグのXRDパターン

本研究では、上述の高炉水砕スラグ粉末（粒径63μm以下）を約2g 秤量し、20mmφの成型ホルダーに試料粉末を装填、プレス機を用いて100MPa にて10分間保持し、20mmφ×約4mm の圧粉体に成型した。
高炉水砕スラグに水熱処理を施して固化体を作製するために、本研究ではFig. 6.3に示す内圧式の水熱オートクレーブ装置を用いた。容器内に試料と水を封入し、オートクレーブを加熱することにより、飽和水蒸気圧下における試料の水熱処理が可能である。このオートクレーブではテフロン容器の加熱による内圧の上昇及び冷却による容器の収縮時においても、あらかじめボルトにより押さえつけられた皿状のバネが内部のテフロン容器を圧搾するため、内部の気密を保つことが可能である。

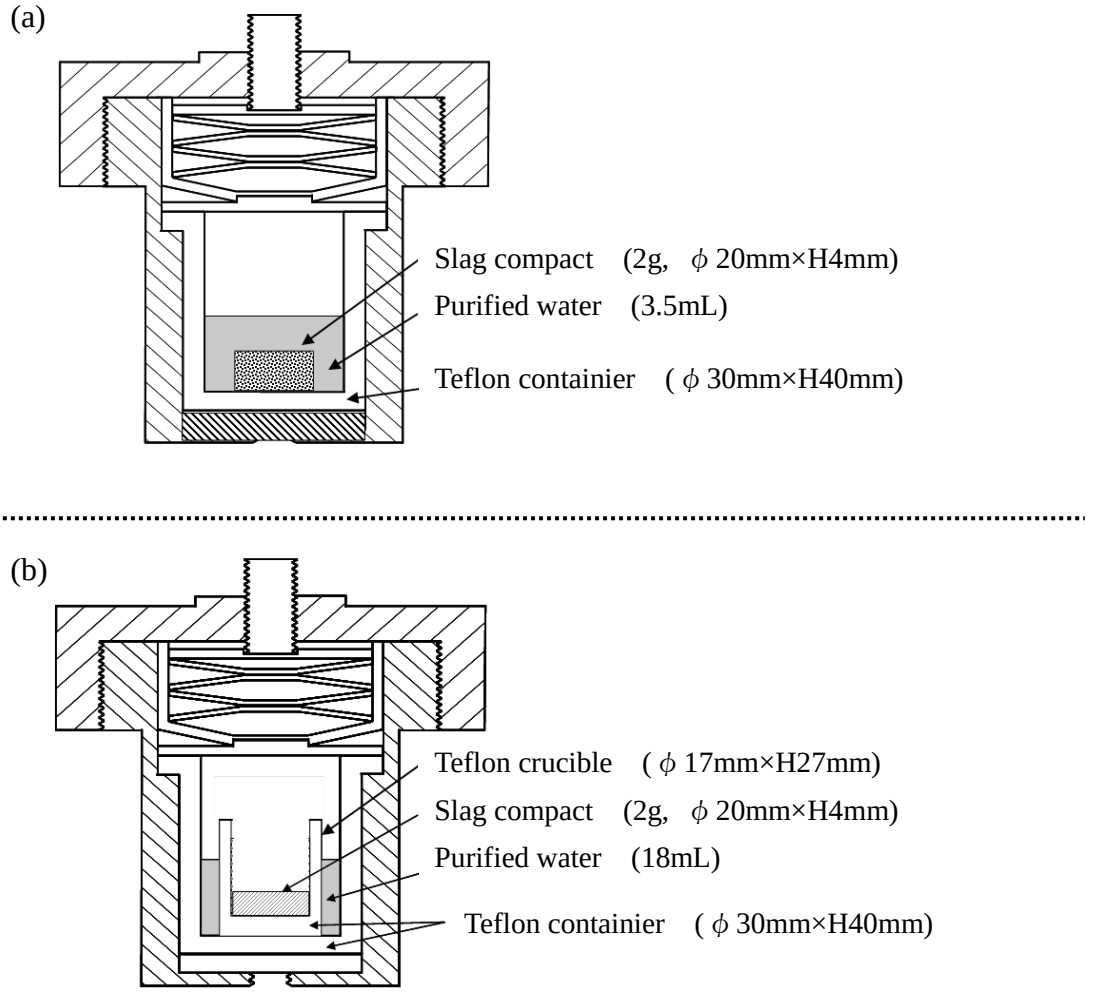


Fig.6.3 スラグ固化体作製のための水熱オートクレーブ装置の模式図
（a）水とスラグ試料を直接接触させる方法（高温高圧の水）,（b）水と接触しないように設置する方法（高温高圧の水蒸気）

上述の内圧式オートクレーブを用いて、高炉水砕スラグ圧粉体および超純水3.5 mL をオートクレーブ内部のテフロン製容器へ導入した。この際、高温高圧の水または水蒸気を媒体とした場合の水熱反応におけるスラグ改質挙動の違いを調査するために、Fig. 6.3 (a)に示すように水とスラグ試料を直接接触させる方法と、Fig. 6.3 (b)のようにスラグ試料を水と接触しないように設置する方法の２通りについて実験を行った。また、それぞれの条件において、導入した水の分量は内容器に対して充填率12%である。次いで水熱反応を行うために、スラグ試料と水を封入したオートクレーブを室温から所定の温度150℃，200℃，250℃まで250℃/h で昇温し、それぞれの温度にて4，8，24 時間保持した。その後、炉内にて2℃/h で水熱反応後の試料を徐冷した。取り出した試料は流水にて表面を洗い流し、エタノールで脱水した後に真空乾燥機内を用いて1×10^{-1}Pa程度の減圧下、80℃で10 時間保持して乾燥させた。得られたスラグ固化体試料に対しては、XRD（RIGAKU社製RINT2500V）による表面部分の結晶相同定を行うとともに、SEM（日立㈱製TM-1000）による表面微細構造の観察を行った。

6.3.2　針状構造を有する高炉スラグ固化体表面の電磁波吸収性評価

針状表面構造の形成による電磁波吸収性の向上の有無を明らかにするため、6.3.1節で作製した針状表面構造を有する高炉スラグ水熱固化体試料に対する電磁波吸収率の評価を行い、表面を研磨して得た平滑な表面を有するスラグ固化体に対する電磁波吸収率との比較を行った。

一般に不透明な金属またはセラミックス材料の電磁波吸収性を評価する場合、分光光度計を用いて電磁波反射率をまず測定し、材料内部への電磁波の透過率はゼロにほぼ等しいとみなして電磁波吸収率を評価する方法が有効であり、広く用いられている。本研究では紫外-可視-近赤外分光光度計（島津製作所UV-3600）を用い、標準試料として紫外－可視－赤外光の広い波長域で高い電磁波反射率を示す$BaSO_4$粉末を用いて、波長220～2600 nmの範囲で各スラグ固化体試料の標準試料に対する相対反射率の測定を行った。次に、$BaSO_4$標準試料に対する絶対反射率の文献値[21]を用い、以下の式(1)によって各スラグ固化体試料に対する絶対吸収率を導出した。

$$\textit{Absolute spectral absorption index} = 1 - (\textit{Relative spectral reflectivity}) \times (\textit{Absolute spectral reflectivity of } BaSO_4) \qquad -(1)$$

さらに、前章までに述べたように、一般に電磁波吸収率の低い金属材料に対しても表面における微細孔組織の形成によって電磁波吸収性が飛躍的に向上するという結果に基づくと、本研究で作製した針状結晶を有する高炉スラグ水熱固化体の表面を金属状態とすることによっても電磁波吸収性の向上の可能性が

考えられる。本研究ではこのことを調査するため、高炉スラグ固化体試料表面にAuPd 蒸着による金属コーティングを施した場合についても電磁波吸収性の評価を行った。ここで、上述の針状構造を有する金属表面に対する電磁波吸収性と比較するため、粒径0.3μmのAl_2O_3粉末を用いて鏡面研磨を施したSUS303板にAuPd を蒸着した試料を基準物質として用いた。

6.4. 実験結果及び考察

6.4.1 水熱反応に伴う高炉スラグ固化体における表面微細構造の変化

初めに、高炉水砕スラグ圧粉体を高温高圧の水と共存させて水熱反応を行ったスラグ固化体について、保持時間による表面微細構造の変化を調査した。150℃, 200℃, 250℃の各温度について、異なる保持時間の下で水熱処理を行ったスラグ試料に対する表面微細構造の観察結果をFig. 6.4，Fig. 6.5，Fig. 6.6にそれぞれ示す。また、以上の条件で作製したスラグ水熱固化体の表面に対するXRDの解析結果をFig. 6.7，Fig.6.8，Fig. 6.9にそれぞれ示す。150℃で水熱処理を行った場合には、保持時間の経過に伴って原料スラグ粒子同士を繋ぐように海綿状組織が形成される様子が観察できたが、特段の結晶相の成長は確認されなかった。また、Fig. 6.7に示すXRDの解析結果からも結晶相の存在を示す特段のピークは認められないことから、この場合には24時間の保持による水熱反応過程でも結晶相の生成は起こっていないことがわかる。これに対し、200℃で水熱反応を行った場合には、初め4時間保持後のスラグ試料においては150℃での水熱反応の場合と同様に海綿状組織が形成される（Fig. 6.5 (a), (a’)）が、さらに8時間、24時間と保持時間を長くするにつれて、板状の水和物結晶が試料表面に一様に成長する様子が確認できた（Fig. 6.5 (b), (b’), (c), (c’)）。また、Fig. 6.8 に示すXRD解析の結果から、Tobermorite構造におけるSi原子の一部がAl原子に置換した水和物結晶であるAluminum tobermorite、ならびにHibschite結晶に対応するピーク強度が保持時間に対して相対的に増加することがわかる。さらに、250℃で水熱反応を行った場合には、4時間保持の段階から上述の板状結晶が生成し、スラグ固化体の表面において一様に成長することがわかった。またFig. 6.9に示すXRDの解析結果からも、保持時間の増加に伴うAluminum tobermoriteならびにHibschite結晶相の生成を確認できた。なおFig. 6.10に示すように、250℃で水熱反応を行った場合には、板状結晶の他に針状結晶がスラグ固化体表面全体に成長する様子も観察できた。

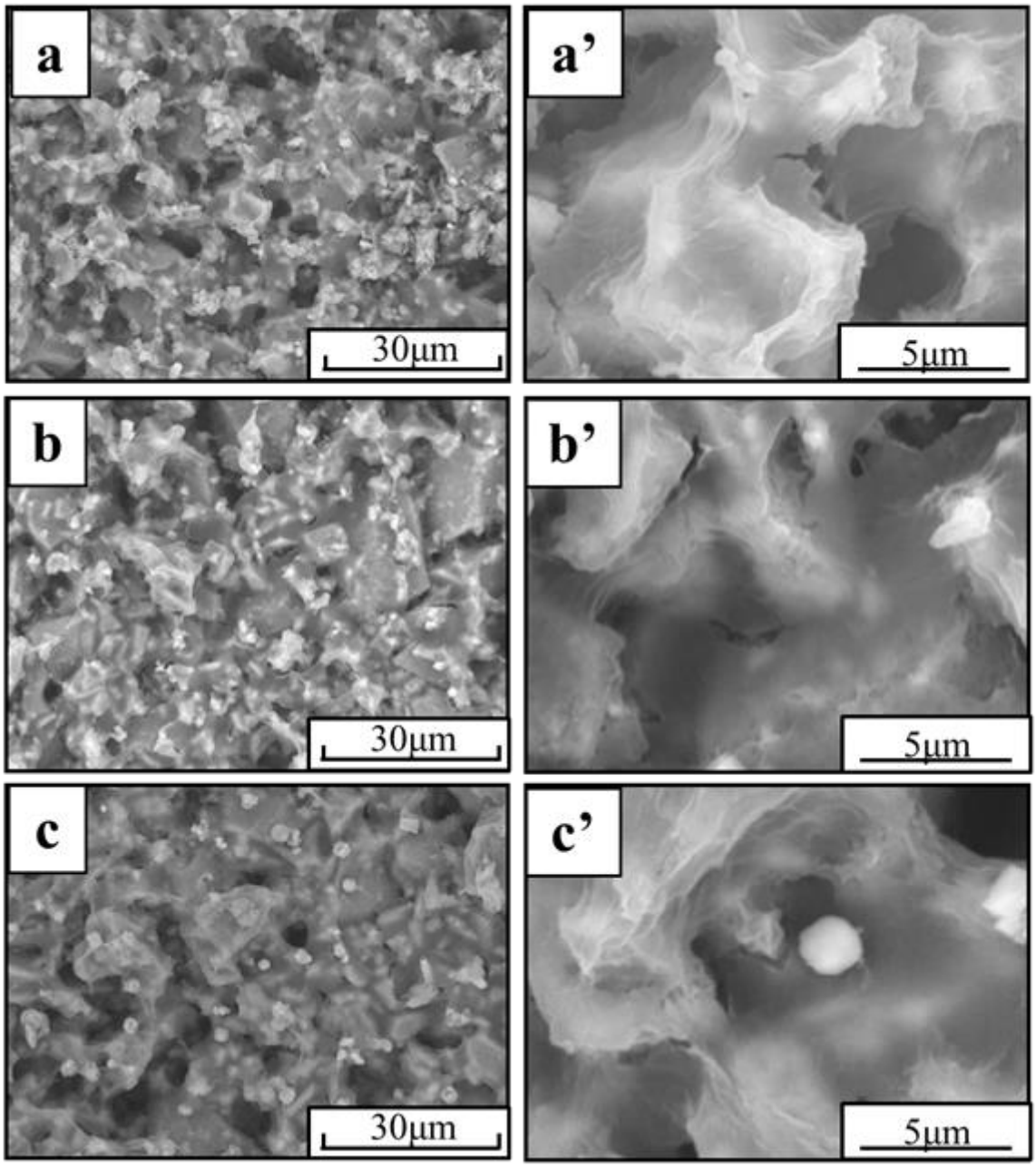


Fig. 6.4　高温高圧水下（150℃）で水熱処理を施したスラグ固化体の表面構造（保持時間の効果）

(a), (a’) 4h,　(b), (b’)　8h,　(c), (c’)　24h.　((a), (b), (c): ×2000, (a’), (b’), (c’): ×10000)

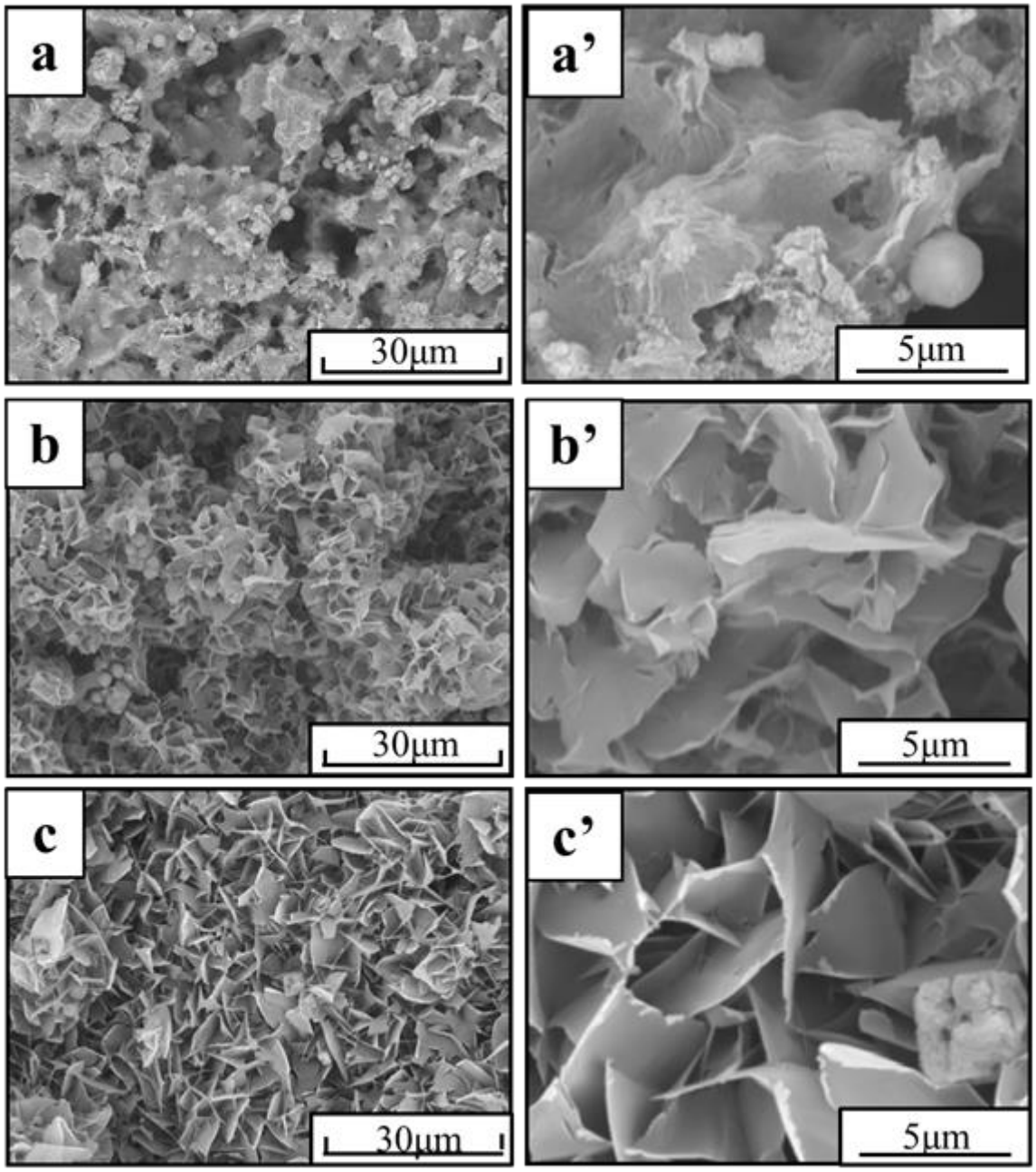


Fig. 6.5 高温高圧水下（200℃）で水熱処理を施したスラグ固化体の表面構造（保持時間の効果）

(a), (a') 4h, (b), (b') 8h, (c), (c') 24h. ((a), (b), (c): ×2000, (a'), (b'), (c'): ×10000)

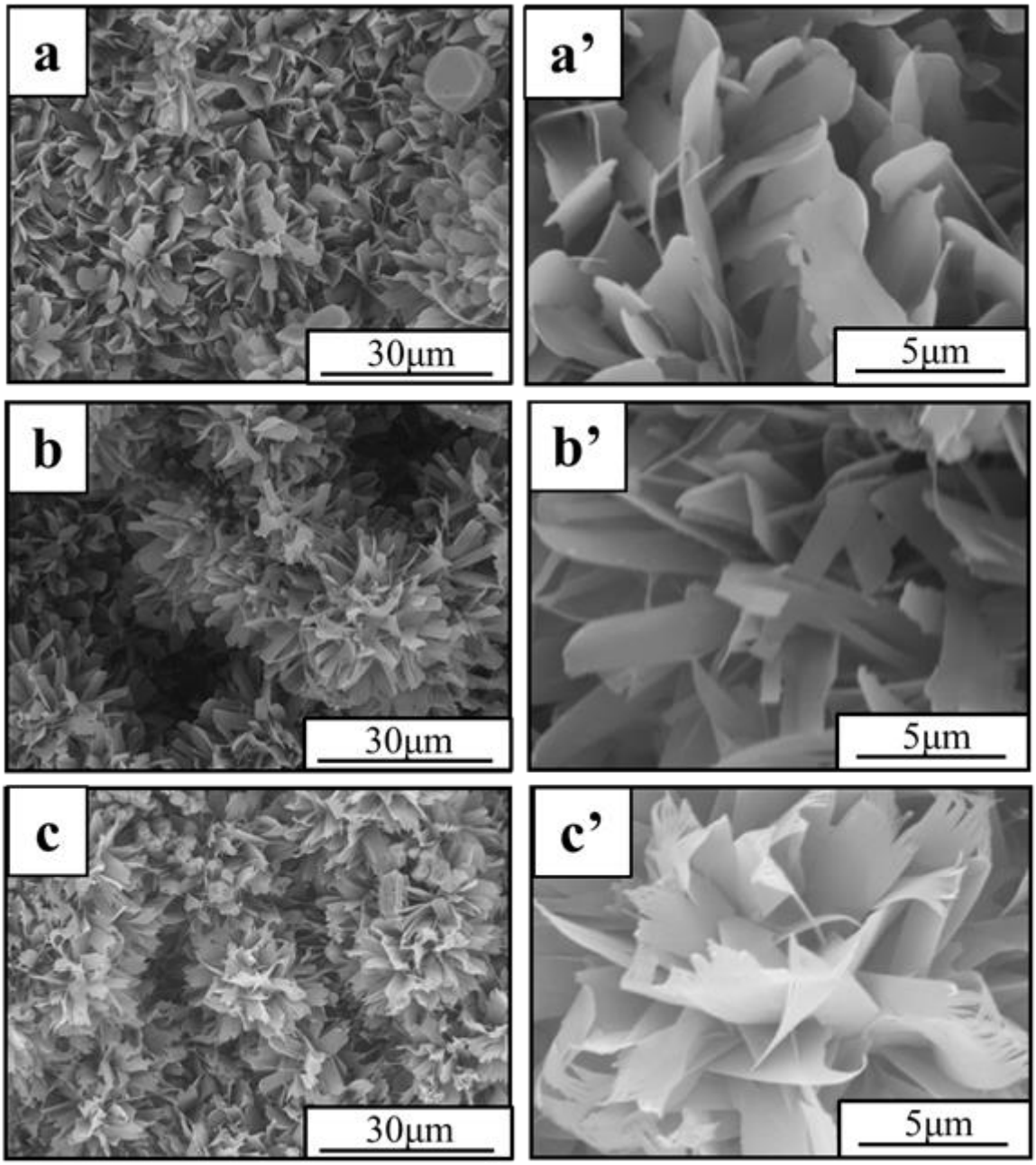


Fig. 6. 6　高温高圧水下（250℃）で水熱処理を施したスラグ固化体の表面構造（保持時間の効果）

(a), (a') 4h,　(b), (b')　8h,　(c), (c')　24h.　((a), (b), (c): ×2000, (a'), (b'), (c'): ×10000)

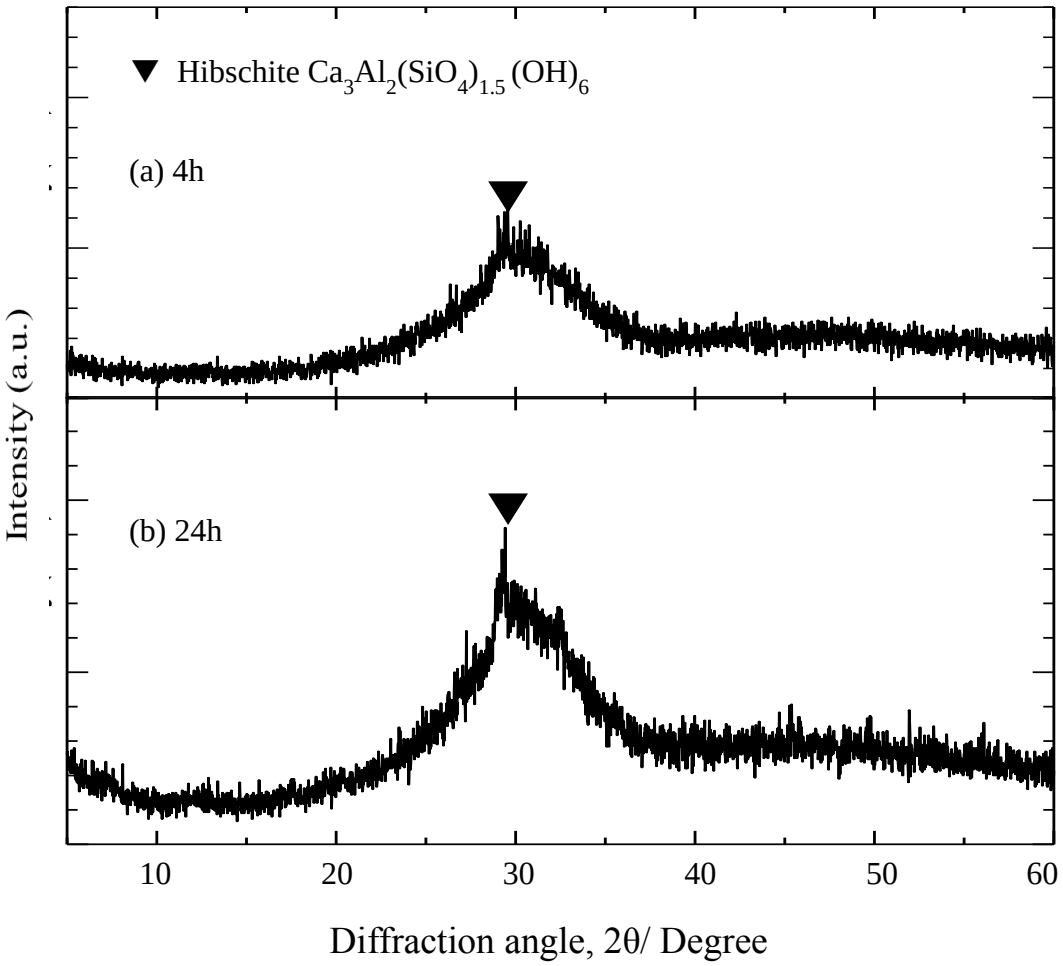


Fig. 6.7 高温高圧水下（150℃）で水熱処理を施したスラグ固化体の表面 XRD パターン（保持時間の効果）
(a) 4h,　(b) 24h

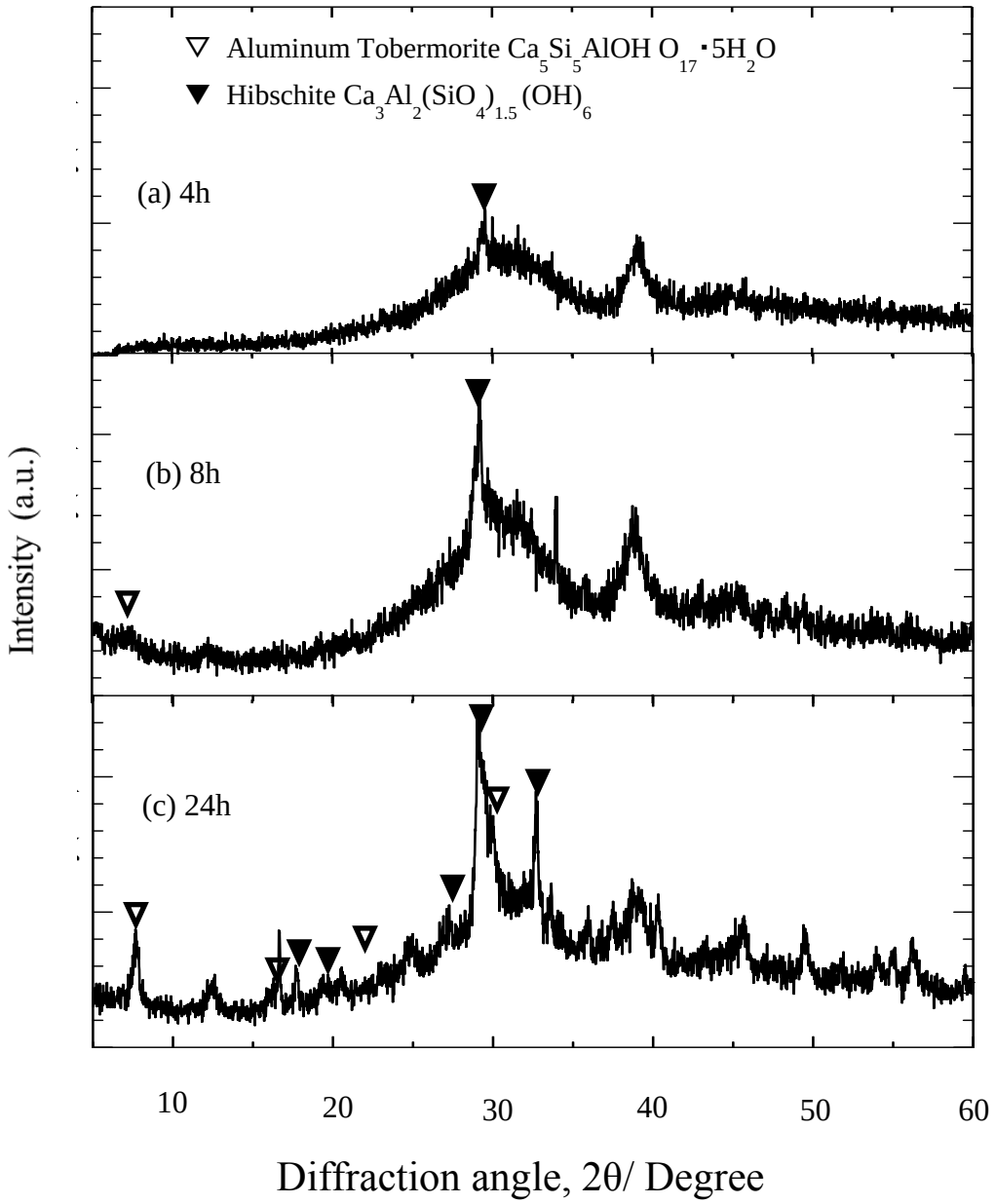


Fig. 6.8 高温高圧水下（200℃）で水熱処理を施したスラグ固化体の表面 XRD パターン（保持時間の効果）
(a) 4h,　(b) 8h, (c) 24h

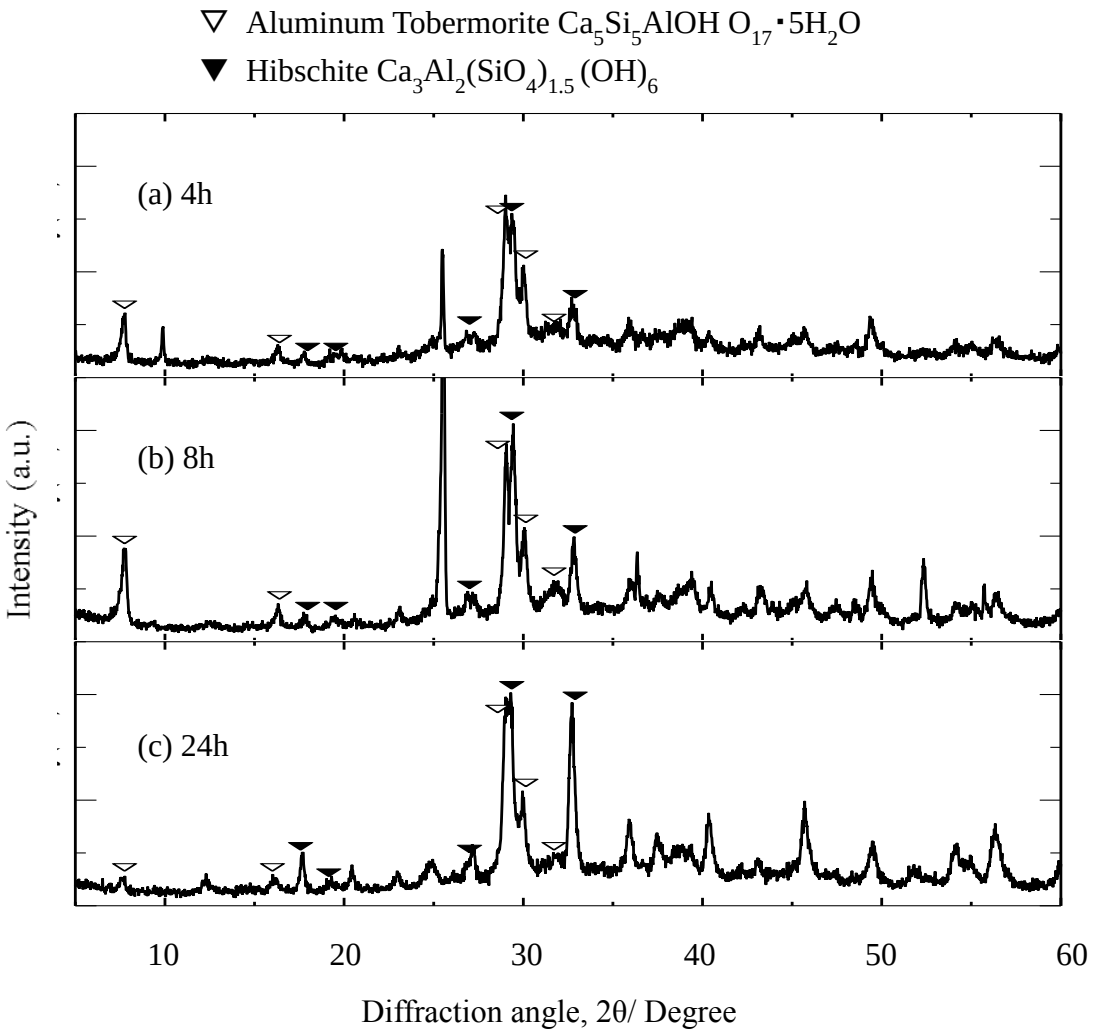


Fig. 6.9 高温高圧水下（250℃）で水熱処理を施したスラグ固化体の表面 XRD パターン（保持時間の効果）
(a) 4h,　(b) 8h,　(c) 24h

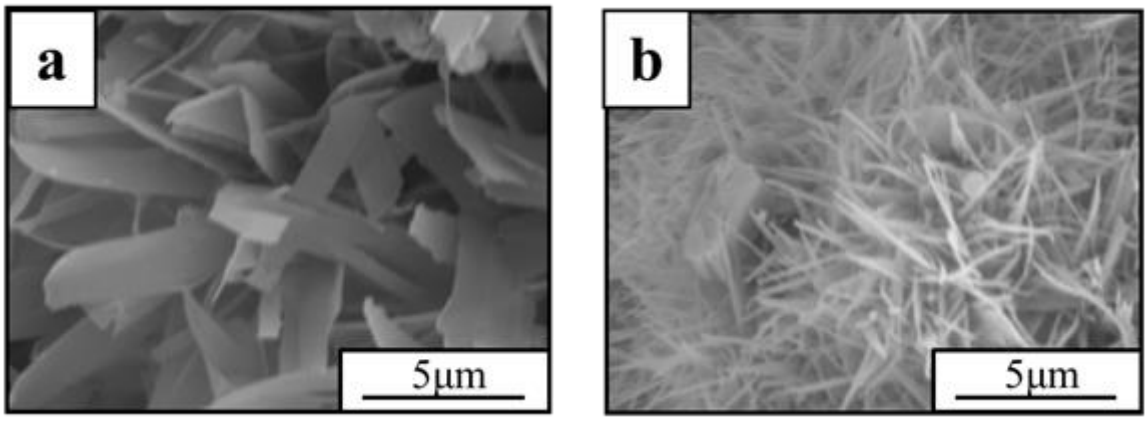


Fig. 6.10　高温高圧水下で水熱処理を施したスラグ固化体の表面構造（250℃,8h）
(a)　板状の水和物結晶，(b)　針状の水和物結晶

筆者の属する研究室における過去の研究から、ガラス状態である高炉水砕スラグに対して水熱反応を施すと、まず高炉スラグ構成成分と高温高圧下の水が反応して、Fig. 6.4, Fig. 6.5 (a), (a’)において見られる海綿状組織のように、スラグ粒子間に水を多量に含む水和ガラス相が形成され、さらに原料スラグ粒子/水和ガラス相の界面においてTobermoriteやHibschiteなどの水和物結晶が生成することがわかっている[12-14]。また、Tobermorite水和物結晶は層状の結晶構造を有し、主に針状または板状の形態をとることが知られている。一方、Hibschite結晶は主に球状の組織を形成する[18-21]。以上のことから、水熱処理後のスラグ固化体表面に生成した板状の結晶相はTobermorite水和物結晶に相当するものと考えられる。

一方、高温高圧の水蒸気と高炉水砕スラグ試料を反応させた場合について、Fig. 6.11には250℃で24時間水熱処理を行い、その後オートクレーブの水冷処理によって急冷した高炉スラグ水熱固化体試料の表面微細構造の観察結果を示す。高温高圧の水とスラグ試料を反応させた場合(Fig. 6.9(c))と比べると、針状及び板状構造の水和物結晶の生成量は少なく、試料表面には主にHibschite結晶相に対応すると考えられる球状組織が一様に形成されている様子が観察された。また、針状及び板状の水和物結晶は、球状組織の周囲から成長している様子が確認された。高温の飽和水蒸気を用いた場合の水熱反応では高温高圧の水を用いた場合よりも水熱反応に関わるH_2Oのモル量が少ないことから、水熱反応が進みにくいものと考えられる。

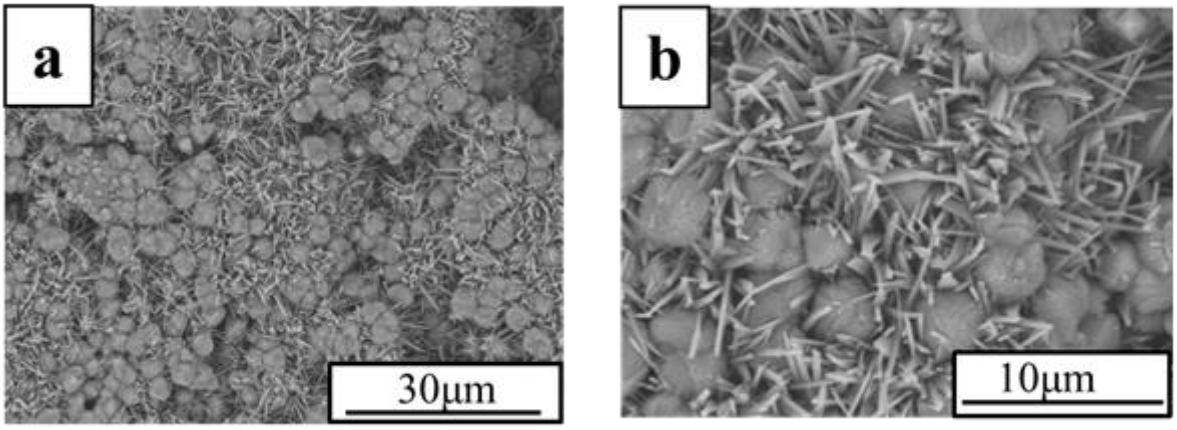


Fig. 6.11 高温高圧水蒸気下で水熱処理を施したスラグ固化体の表面（250℃,24h）
(a) ×2000, (b) ×6000

この実験結果に関連して、Matsuiら[22-23]は高炉水砕スラグと同様にCaO, SiO_2, Al_2O_3を主成分とするセメント材に対して水熱反応を施し、Tobermoriteの生成挙動を水熱反応時間に対して詳細に調査しており、その結果、HibschiteなどのHydrogarnet相がTobermorite結晶相の生成に必要なSi^{4+}, Ca^{2+}などを供給し、Tobermorite結晶相の形成の起点となっている可能性を報告している。したがって、本研究結果においても、Hibschite結晶相に対応する球状組織がTobermorite結晶相に対応する針状結晶の生成の起点となっている可能性が考えられる。

さらに、Matsuiらによる研究では、水熱反応過程で生成するTobermorite結晶相は主にc軸方向へ優先的に成長することが見出されており[22-23]、このような特定の面方位に対する結晶の優先的成長が起こる結果、Tobermorite結晶相は板状または針状の構造を形成するものと考えられる。

以上の実験結果から、高炉水砕スラグ圧粉体に水熱処理を施した際の表面における微細構造の形成挙動については以下のように考えられる。すなわち、まず水熱反応の初期段階において、高温高圧の水とスラグ成分が反応して原料スラグ粒子同士の隙間に水を含む水和ガラス相を形成する。次に後期段階において、水和ガラス相の内部もしくは原料スラグ粒子/水和ガラス相の界面にHibschite結晶による球状組織が形成され、さらに球状組織の周囲から、板状または針状構造を有するTobermorite系水和物結晶が生成し、スラグ固化体の表面へ一様に成長するものと考えられる。ただし、Fig. 6.10に示すように、高炉水砕スラグ圧粉体に対して同条件で水熱処理を施した場合でも、スラグ固化体表面に生成する水和物結晶の形態が板状もしくは針状と異なる要因については現在のところ不明であり、高炉水砕スラグへの水熱処理による表面への水和物結晶の

形成挙動について今後更なる検討を行う必要がある。

6.4.2　針状表面構造を有する高炉スラグ水熱固化体の電磁波吸収性

まず、水熱処理を施した高炉水砕スラグ固化体表面に対して紫外－可視－赤外光域の波長範囲で相対反射率を測定し、この結果を用いて高炉水砕スラグ固化体表面に対する電磁波吸収性の評価を行った。250℃で高温高圧の水と高炉スラグ粒子を接触させた場合の水熱反応によって生成した、針状または板状結晶構造を有する高炉水砕スラグ固化体表面に対する電磁波吸収率の結果をFig. 6.12に示す。前章までに示したように、銅や鉄などの金属に対しては微細な細孔構造を表面に形成することによって、平滑面の場合よりも電磁波吸収性が増加することがわかっている。

これに対して、Fig. 6.12に示す結果から、高炉スラグ水熱固化体表面に対しては、板状または針状結晶を表面に有する場合の方が平滑な表面を有する水熱固化体よりも電磁波吸収性が低い、言い換えれば電磁波反射性が高いことがわかった。また、針状または板状のいずれの結晶構造を有する固化体表面に対しても電磁波吸収率は最大でも50%程度と低く、電磁波吸収率よりも反射率の方が高いことがわかった。なお、板状結晶を有する固化体表面について、水熱反応時間を増加させた場合でも電磁波吸収率に顕著な変化は見られなかった。以上のように、金属材料の場合とは逆に、微細な凹凸構造として針状または板状結晶を表面に有するスラグ水熱固化体表面に対して平滑表面の場合よりも電磁波吸収性が低下する結果となった。しかしながら、その理由については、現時点では明らかにすることができなかった。したがって、残酸化物材料に対する電磁波吸収性に及ぼす表面微細構造の影響を明らかにするために、今後更なる調査が必要であると考えられる。

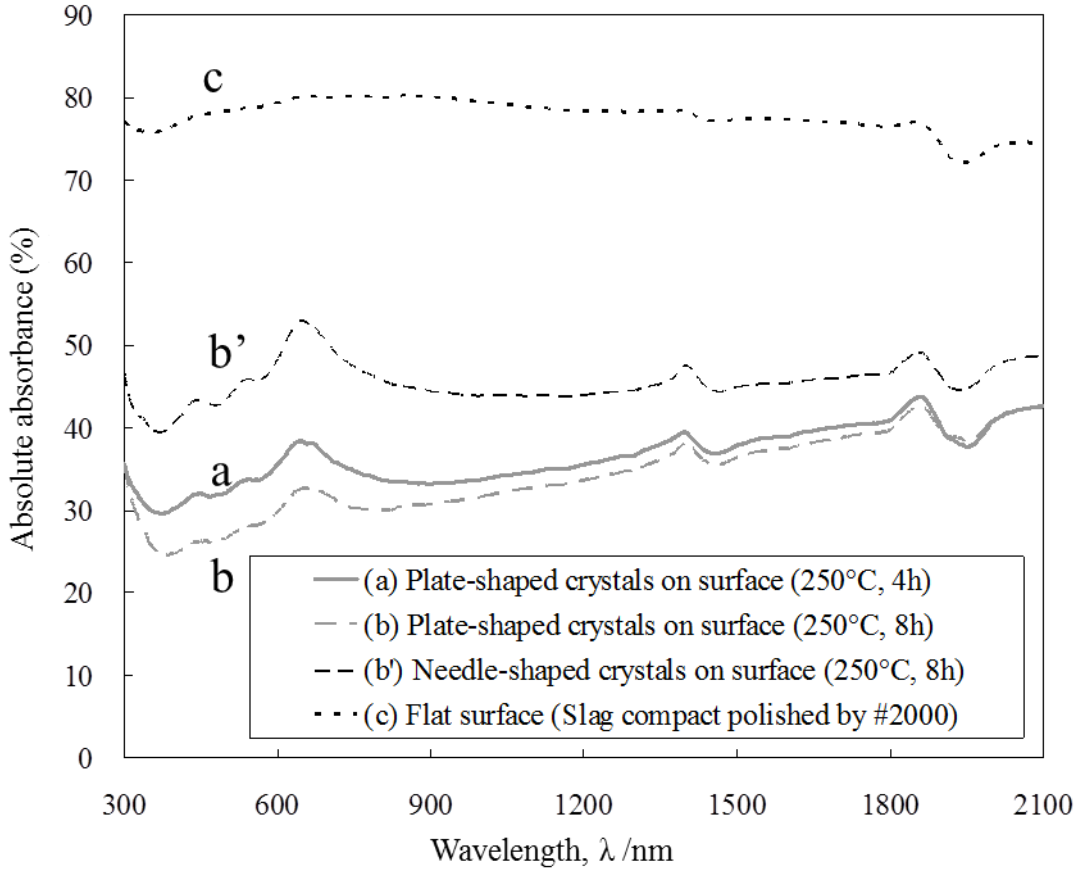


Fig. 6. 12　高温高圧水下で水熱処理を施したスラグ固化体表面の電磁波吸収率
(a),(b)　板状結晶，(b’) 針状結晶
(a)　250℃,4h,　(b),(b)　250℃,8h，(c) 平滑面

そこで、高炉スラグ水熱固化体表面に形成された針状または板状の微細構造に対する光吸収の結果を生かして電磁波吸収性を増加させるために、スラグ固化体表面にAuPd 蒸着による金属コーティングを施し、金属状態とした表面に対して電磁波吸収率の評価を行った。その結果を、AuPd蒸着を施したSUS板の平滑面に対する電磁波吸収率の結果と比較してFig. 6.13に示す。AuPd蒸着を施した針状または板状構造を有する金属表面は、同じAuPd蒸着処理を行ったSUS板の平滑面よりも電磁波吸収率が高く、絶対値としても300～1800 nmの広い波長範囲に対して90%以上の高い電磁波吸収性を示すことがわかった。さらに、表面構造の形態による電磁波吸収性への影響について調査した結果をFig. 6.14に示

す。この図から、300～1500 nmの波長範囲に対して板状構造よりも針状構造を表面に有する場合の方が高い電磁波吸収率を示すことがわかった。したがって、より微細な表面構造を有する金属表面について電磁波吸収性が増加することが示唆された。

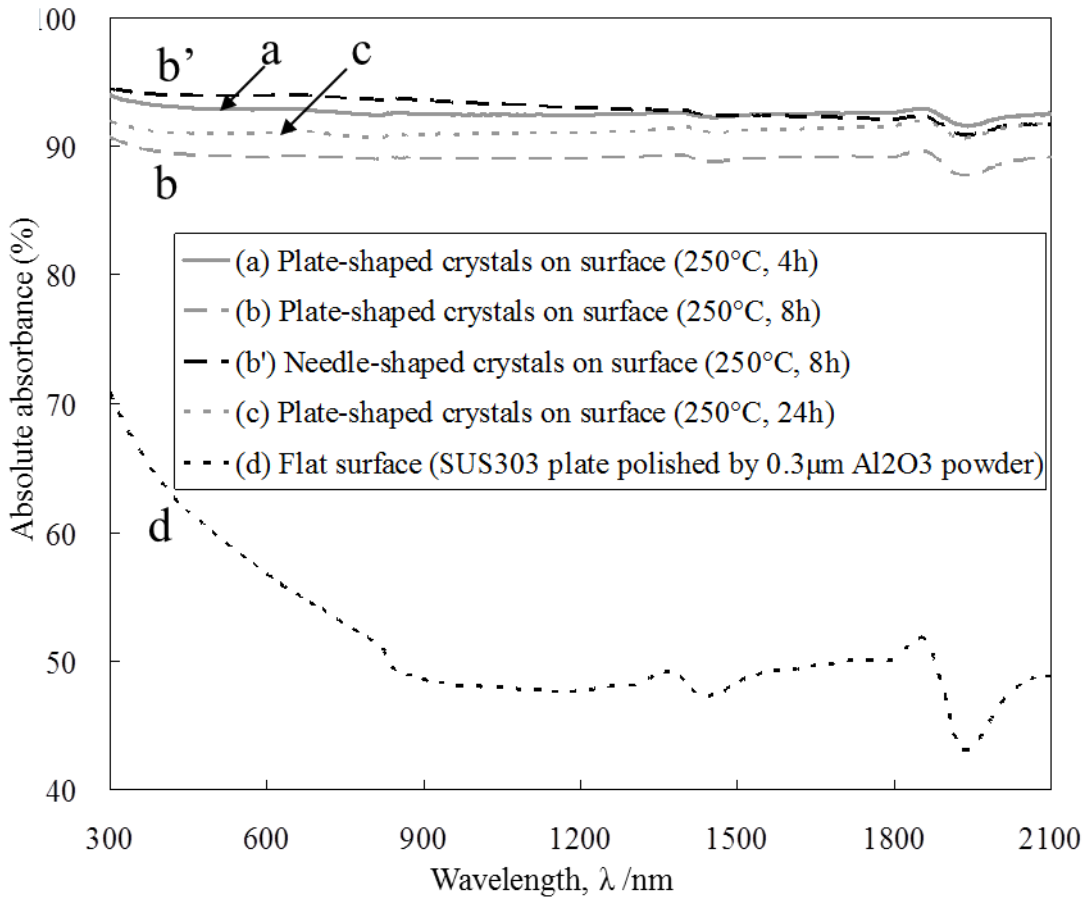


Fig. 6.13 高温高圧水下で水熱処理を施したスラグ固化体表面（AuPd 蒸着）の電磁波吸収率

(a),(b),(c) 板状結晶, (b’) 針状結晶 (a) 250℃,4h, (b),(b) 250℃,8h (c) 250℃,24h, (d) AuPd蒸着を行ったSUS303の平滑面

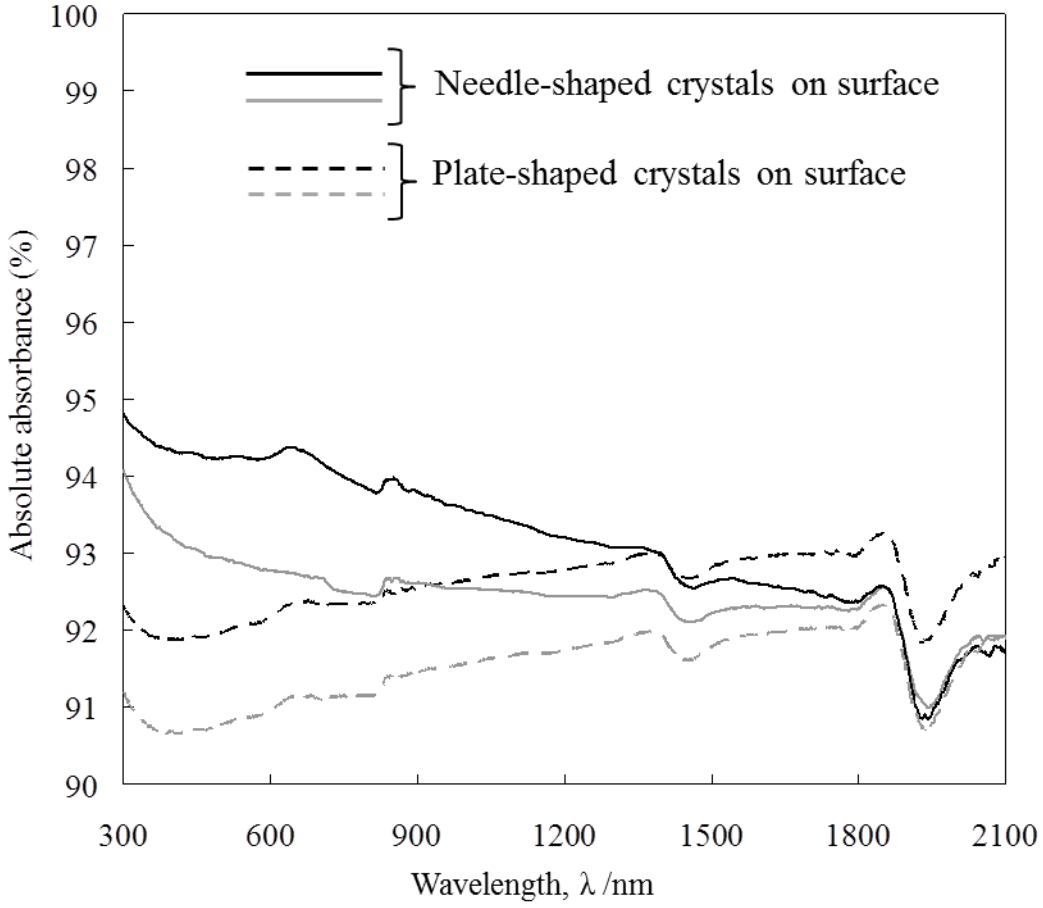


Fig. 6.14 高温高圧水下で水熱処理を施したスラグ固化体表面（AuPd 蒸着）の電磁波吸収率
水熱処理条件：250℃, 8h　実線は針状結晶。破線は板状結晶を表す。

以上の結果から、高炉水砕スラグへ水熱処理を施すことによって形成される針状もしくは板状の水和物結晶を表面に有するスラグ固化体について、表面がセラミックスである場合には電磁波吸収性は低いが、表面に金属コーティングを施すことによって平滑面の場合よりも高い電磁波吸収性を示すことが明らかとなった。このような高い電磁波吸収性を示す表面構造を有するセラミックス材料は、高い断熱性ゆえに太陽光エネルギーを直接熱源として利用することが可能であることから、太陽光エネルギー有効利用のために有用な材料となり得るものと期待される。

6.5　結言

太陽光エネルギーの有効利用を目指した高い電磁波吸収性を示す表面構造の形成のために、高炉水砕スラグに水熱処理を施し、針状表面構造を有する固化体の作製を試みた。その結果、200℃以上の温度で水熱反応を進行させることによって板状または針状の水和物結晶を表面に有するスラグ水熱固化体が得られることがわかった。また、板状または針状結晶を有するスラグ水熱固化体について、固化体表面に生成した化合物の同定を試みた結果、固化体表面にはTobermorite系水和物結晶ならびにHibschite結晶が形成されることが分かった。

次に板状または針状表面構造を有するスラグ水熱固化体の電磁波吸収性を調査した結果、表面構造における板状もしくは針状結晶の有無に関わらず水熱反応後のスラグ固化体に対する電磁波吸収率は50％以下と低く、さらに針状または板状表面構造を形成した場合には電磁波吸収率は平滑面の場合よりも低くなることがわかった。一方、板状もしくは針状構造を有するスラグ固化体表面にAuPd 蒸着を施すことによって得た金属表面に対しても電磁波吸収性を調査した結果、同じくAuPd蒸着を施した 平滑板よりも高い電磁波吸収率を示し、その値は紫外－可視－近赤外の幅広い波長範囲で90％以上となることがわかった。さらに、微細構造同士で比較すると針状の結晶形態を有する金属表面の方が板状の結晶を持つ金属表面構造よりも高い電磁波吸収性を示すことがわかった。

以上の結果から、高炉水砕スラグに水熱処理を施すことによって板状または針状の結晶をスラグ固化体表面に形成させ、さらに表面を金属状態とすることによって電磁波吸収率を大幅に向上できることが明らかとなった。

参考文献

[1] Japan Solar Energy Society, *Utilization technique of solar energy*, (Ohm Corp., 2006) pp. 42-91.

[2] A.W.Smith and A.Rohatgi: Sol. Energy Mater. Sol. Cells **29** (1993) 37-49.

[3] S. Kajita, W. Sakaguchi, N. Ohno, N. Yoshida and T. Saeki: Nucl. Fusion **49** (2009) 095005.

[4] N.Takahara. T.Tanaka, S.Hara and J.Lee: Mater.Trans., **46** (2005) 3008-3014.

[5] N.Takahara, T.Tanaka: Mater.Trans., **48** (2007) 2179-2185.

[6] N.Takahara, T.Yoshikawa, T.Tanaka and L.Holappa:Mater.Trans., **48** (2007) 3126-3131.

[7] M. Nakamoto, J. Lee, T. Tanaka, J. Ikeda and S. Inagaki: ISIJ Int., **45** (2005) 1567-1571.

[8] T. Tanaka, S. Maeda, N. Takahira, N. Hirai and J. Lee: Materials Science Forum, **512** (2006) 305-308.

[9] T. Yoshikawa, S, Sato and T. Tanaka: Materials Science Forum, **561-565** (2007), 1673-1676.

[10] T. Yoshikawa, S. Sato and T. Tanaka: ISIJ Int., **48** (2008) 130-133.

[11] S. Sato, T. Yoshikawa, M. Nakamoto, T, Tanaka, J. Ikeda: ISIJ Int., **48** (2008) 245-250.

[12] T. Yoshikawa, M. Hosokawa and T. Tanaka: ISIJ Int., **48** (2008) 557 - 562.

[13] N.Hirai, S. Maeda, S. Katsuyama, T. Tanaka: Tetsu-to-Hagane, **95** (2009) 1-6.

[14] T. Yoshikawa, S. Hirano, N. Hirai and T. Tanaka: ISIJ Int., **48** (2008) 1322-1324.

[15] S-J. Tae, T. Tanaka and K. Morita, ISIJ Int., **49** (2009) 1259-1264.

[16] T. Hashida, T. Kei, R. Ryu: Final Report on New Trend toward Utilization of Steel Slags as Construction Materials, (2004), 24-33.

[17] Z.Jing, E.H.Ishida, F.Jin, T.Hashida, and N.Yamasaki: Ind.Eng.Chem.Res., **45** (2006). 7470-7474.

[18] Z.Jing F.Jin, T.Hashida, N.Yamasaki and H.Ishida: J. Mater. Sci., **42** (2007), 8236-8241.

[19] Z.Jing F.Jin, T.Hashida, N.Yamasaki and E.H.Ishida: J. Mater. Sci., **43** (2008), 2356-2361.

[20] Z.Jing F.Jin, T.Hashida, N.Yamasaki and H.Ishida: Cem. Concr. Res., **38** (2008), 976-982.

[21] F. Grum and G. W. Luckey: Appl. Opt. **7** (1968), 2289-2294.

[22] J. Kikuma, M. Tsunashima, T. Ishikawa, S. Matsuno, A. Ogawa, K. Matsui, M. Sato: J. Am. Ceram. Soc., **93** (2010), 2667-2674.

[23] K. Matsui, J. Kikuma, M. Tsunashima, T. Ishikawa, S. Matsuno, A. Ogawa, M. Sato: Cem. Concr. Res., **41** (2011), 510-519.

第 7 章　スラグ含有発泡ガラス材料の作製の試みならびにスラグ固着金属材料の作製の試み

7.1　緒言

日本の粗鋼生産量は、平成 22 年度では年間 1 億 1000 万トンを超えており、製鉄プロセスの副産物である鉄鋼スラグの内、高炉スラグは約 2500 万トン生成されている。Fig.7.1 に平成 22 年度の高炉水砕スラグ使用内訳を示す。高炉水砕スラグは主にセメントや路盤材などに利用されている[1]。大量に生成する高炉スラグの新たな用途開発は資源問題などの解決に役立つと考えられるため、重要な課題である。

近年、水熱反応を利用して高炉スラグから高付加価値材料を作製する試みに関する研究が行われている。Sugano らは水酸化ナトリウム水溶液中で高炉スラグに水熱反応を適用し、ガス吸着、分子ふるい、触媒作用、蓄熱等の機能を持つ Zeolite を合成する研究を行った[2]。当研究室では、平井らは水熱ホットプレス法を用いて高炉スラグ粉末を原料とした水熱固化体を作製し、原料スラグ粒子の粒径の調整により、水熱固化体の嵩密度と熱伝導率を制御して木材と同程度の断熱性能の付与が可能であることを示した[3]。また、Hosokawa らは高炉スラグ中の MgO の存在により、Tobermorite($5CaO・6SiO_2・5H_2O$)や Xonotlite($6CaO・6SiO_2・H_2O$)の微細な針状結晶の生成を促進し、針状結晶の生成による強固な水熱固化体の作製を行った[4]。そして、Hirano らはスラグ粒子の接点のみで反応を促して保水機能性を有する多孔質材料の作製を行った[5]。また、高炉スラグから生成した Tobermorite が溶液中の Pb の除去に有効であると Nakahira らは示した[6]。さらに、須賀らは製鋼スラグの組成調整及び水熱反応によって生成した Tobermorite による溶液中の Pb の除去が可能であると示した[7]。

また、ガラス材から付加価値材料を作製する試みに関する研究も行われている。当研究室では Sato らがホウケイ酸ガラス(Na_2O-SiO_2-B_2O_3 系)に水熱反応を適用し、水を含む水熱ガラスを作製している。この水熱ガラスは大気中で加熱すると発泡し多孔質構造が得られる[8]。

スラグを含めたセラミックスは耐摩耗性、耐腐食性に優れるという長所に対して、脆く加工が困難であるという欠点が一般的にあげられる。一方、金属材料は靭性、加工性に優れるという長所に対して、耐摩耗、耐腐食性がセラミックスよりも劣るという欠点がある。これら互いの長所を活かした材料としてセラミックコーティングを施した金属材料がある。これは加工性に優れる金属材料表面に数十 μm 単位の薄膜セラミックスコーティングを施すことにより金属材料表面の耐摩耗性、耐腐食性の向上を実現するものである。金属材料へのセラミックコーティング手法の例としてはプラズマ電解法や AD（エアロゾルデポ

ジション）法などがある。プラズマ電解法は大電力によるパルス電解処理により皮膜セラミックスを得るプロセスであり、高温を使用する。また、AD 法は室温において、ガスを用いて成膜粒子を攪拌・混合しエアロゾル（固相-気相状態）化させ、基板に衝突させ、成膜を実現するプロセスである。

本章では、表面・界面特性を活かし、かつ省エネルギーかつ低環境負荷である水熱反応を利用した高炉スラグの新たな利材化方法を見出すために以下の研究を行った。

第一に、溶液中の Pb の除去性能を有する Tobermorite などの水和物の結晶相を多孔質構造の表面に有し、溶液・廃液等から高効率に Pb などの重金属を除去するフィルターとしての利用が可能である材料の作製を目指した。その目的のためにホウケイ酸ガラスと高炉水砕スラグの混合物に水熱処理を施した後、大気中での再加熱によって発泡・膨張し多孔質な構造を有すると共に、構造内部に Tobermorite などの水和物の結晶相が生成する材料の作製を試みた。

第二に、セラミックスコーティングの新手法として、省エネルギーかつ低環境負荷のプロセスである水熱反応を利用し、金属材料表面にセラミックスであるスラグが固着した材料の作製を試みた。

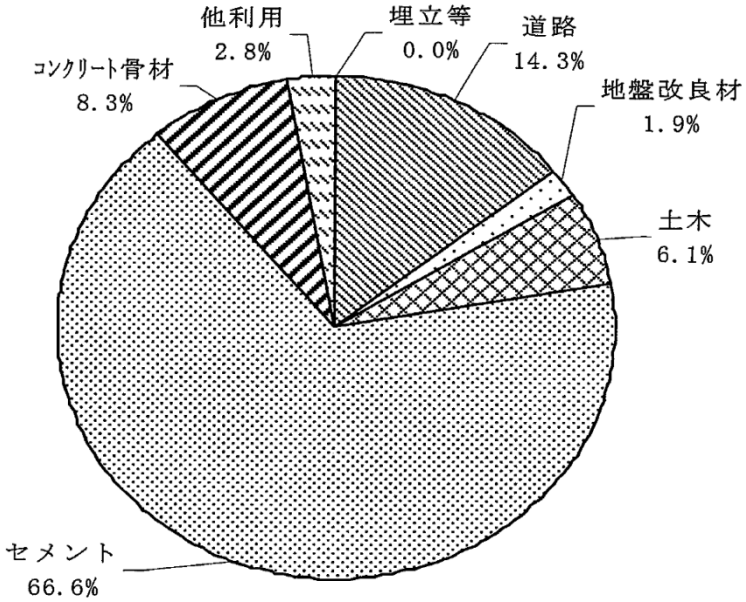


Fig.7.1　平成 22 年度高炉水砕スラグ使用内訳 [1)]

7.2　スラグ含有発泡ガラス材料の作製

7.2.1　実験方法

7.2.1.1　混合粉末試料の作製

本研究では、Table 7.1 に示す組成のホウケイ酸ガラス及び高炉水砕スラグを用いた。ホウケイ酸ガラス及び高炉水砕スラグはそれぞれ所定の粒径の粉末にステンレスの乳鉢及び乳棒を用いて粉砕・整粒したものを使用した。混合粉末はホウケイ酸ガラス粉末に混合する高炉水砕スラグ粉末の割合を重量比で変化させ、全量が 0.5g になるように秤量しメノウの乳鉢にて混合し試料を作製した。

Table 7.1　ホウケイ酸ガラス及び高炉水砕スラグの組成表[mass%]

	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	MnO	T-Fe	S	Na_2O	B_2O_3
高炉水砕スラグ	41.5	35.8	15.3	5.48	0.28	1.58	0.79	0	0
ホウケイ酸ガラス	0	63	0	0	0	0	0	27	10

7.2.1.2　水熱反応実験

本研究で用いた水熱オートクレーブ装置の模式図を Fig.7.2 に示す。この装置は、外側のステンレス容器の内側にテフロン容器が備わっており、このテフロン容器内に試料と水を封入し、オートクレーブの加熱により、飽和水蒸気圧下における試料の水熱反応が可能である。このオートクレーブではテフロン容器の加熱による内圧の上昇及び冷却による容器の収縮時においても、あらかじめボルトにより押さえつけられた皿状の板バネが内部のテフロン容器を圧縮するため、内部の気圧の保持が可能である。

本研究では、オートクレーブ内のテフロン容器の内側にさらに小型のテフロン容器を入れ、試料を小型のテフロン容器内部へ入れ、水熱反応時に試料と水蒸気の反応を実現した。本研究でのオートクレーブの加熱には東洋製作所製、低温乾燥機 DRN320DA を使用した。

Fig.7.3 に示すテフロンの容器を用いてシールテープで隙間を塞ぎ、テフロン容器 A 及び B を用意した。混合粉末試料を A に入れ、超純水 5ml を B に入れた。A を B に水が試料に触れないようにして入れ、蓋をしてシールテープで隙間を塞いだ。この状態によって飽和水蒸気圧下の蒸気と試料を反応させた。テフロン容器をオートクレーブにて密閉し、所定の温度に昇温保持している低温乾燥機に入れ、所定の時間保持し水熱反応を行った。反応後オートクレーブを低温乾燥機から取り出し空冷した。

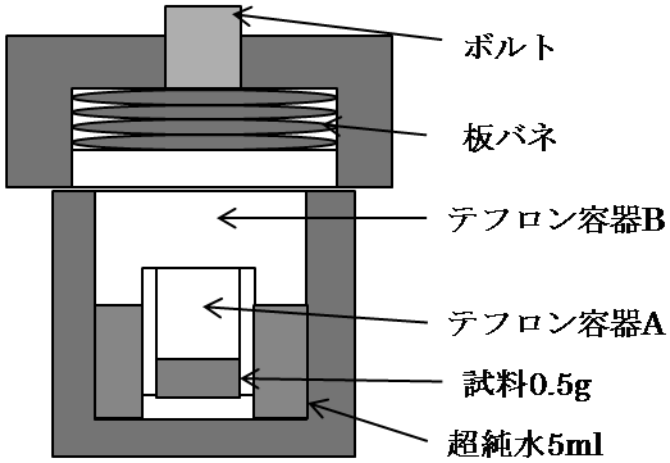


Fig.7.2　オートクレーブ概略図

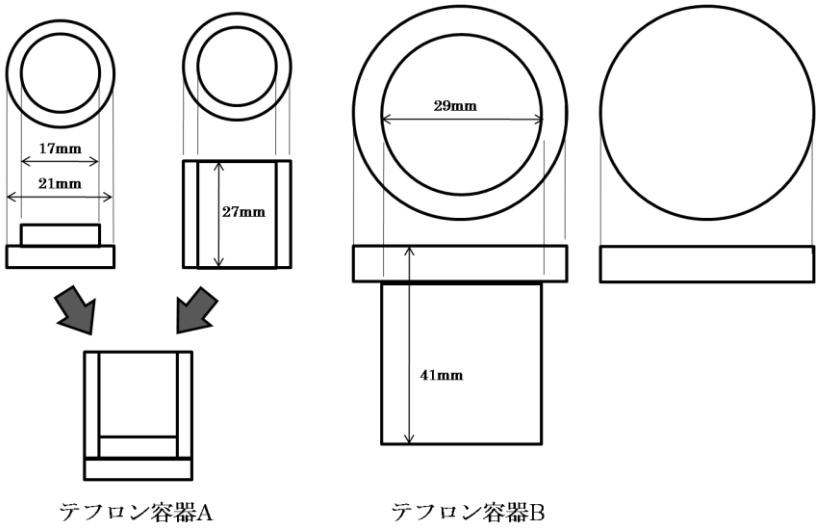


Fig.7.3　テフロン容器図

7.2.1.3　水熱反応後試料に対する再加熱実験

水熱反応実験後の冷却した試料をテフロン容器 A ごとオートクレーブより取り出し、80℃に昇温保持している低温乾燥機にいれ、大気中で 10 時間保持し乾燥した。その後、試料の一部を切断しガスバーナーを用いて 10 分間加熱し、発泡性の有無を調査した。

7.2.1.4　水熱反応による重量変化割合(含水率)

水熱反応実験の前後の試料重量を測定し、重量変化の割合を次の式から求め、水熱反応条件の違いに対する影響を検討した。

水熱反応後重量[g]:W_{b1}

水熱反応前重量[g]:W_{a1}

$$\text{水熱反応による重量変化割合}[\%] = \frac{W_{b1} - W_{a1}}{W_{b1}} \times 100$$

水熱反応による重量変化割合は水熱反応によって増加した試料重量の割合であり、これより水熱反応によって試料に取り込まれた水の量の割合(含水率)の比較が可能であると考えられる。

7.2.1.5　再加熱による重量変化割合(水分蒸発率)

再加熱実験の前後の試料重量を測定し、重量変化の割合を次の式から求め、水熱反応条件の違いに対する影響を検討した。

加熱前重量[g]:W_{b2}

加熱後重量[g]:W_{a2}

$$\text{再加熱による重量変化割合}[\%] = \frac{W_{b2} - W_{a2}}{W_{b2}} \times 100$$

再加熱による重量変化割合は再加熱によって減少した試料重量の割合であり、これより発泡・膨張現象によって試料から抜けだした水の量の割合(水分蒸発率)の比較が可能であると考えられる。

7.2.2　実験結果及び考察

7.2.2.1　水熱固化体の発泡性に及ぼすスラグ含有量変化の影響

ガラス及びスラグの 32～63μm の粉末を用いてガラス粉末に混合するスラグ粉末の割合を変化させて試料を作製し、水熱反応温度を 200℃及び 250℃、反応時間を 4 時間として水熱反応を行い、その後の再加熱による発泡性へのスラグ

含有量及び水熱反応温度の影響を調査した。また、含水率及び水分蒸発率のスラグ含有量による変化の傾向を検討した。Fig.7.4 及び Fig.7.5 に水熱反応による重量変化割合と再加熱による重量変化割合を示す。また、Fig.7.6 に再加熱前後の試料外観写真を、Fig.7.7 にスラグ 30mass%含有、水熱反応温度 200℃の試料の再加熱前後の試料断面 SEM 像を示す。

Fig.7.4 及び 7.5 より、スラグ含有量の増加に従って水熱反応による重量変化割合の値が減少していく傾向があり、同様に再加熱による重量変化割合の値も減少していく傾向が認められる。つまりスラグ含有量の増加により含水率及び水分蒸発率が減少する傾向があるといえる。これはスラグ含有量の増加に伴うガラスの割合の減少が影響していると考えられる。Fig.7.7 より、再加熱後の試料断面にポーラス構造が観察された。この構造は再加熱前の試料断面では観察されないため、再加熱による発泡によって形成されたと分かる。

Fig.7.6 より、スラグ含有ガラス試料においても再加熱による発泡性が確認できた。しかし、スラグ含有量の増加に従って発泡性は小さくなる傾向にあり、スラグ 40mass%混合試料では発泡はわずかしか確認できなかった。このことより、ガラスの水熱反応による含水量がスラグを含有すると減少し、含水量の低下が発泡性に影響していると考えられる。

また、Fig.7.4 及び Fig.7.5 より、水熱反応温度の違い(200℃と 250℃)による含水率及び水分蒸発率への影響は小さいといえる。

本実験より、スラグ含有ガラスでも水熱反応により含水し、再加熱による発泡性が確認できた。しかし、スラグ含有量が増加すると水熱反応による含水率が低下し、発泡性が小さくなる。そこで、スラグ含有量の多いガラスにおいて含水率を高くするため、次節で述べる実験を行った。

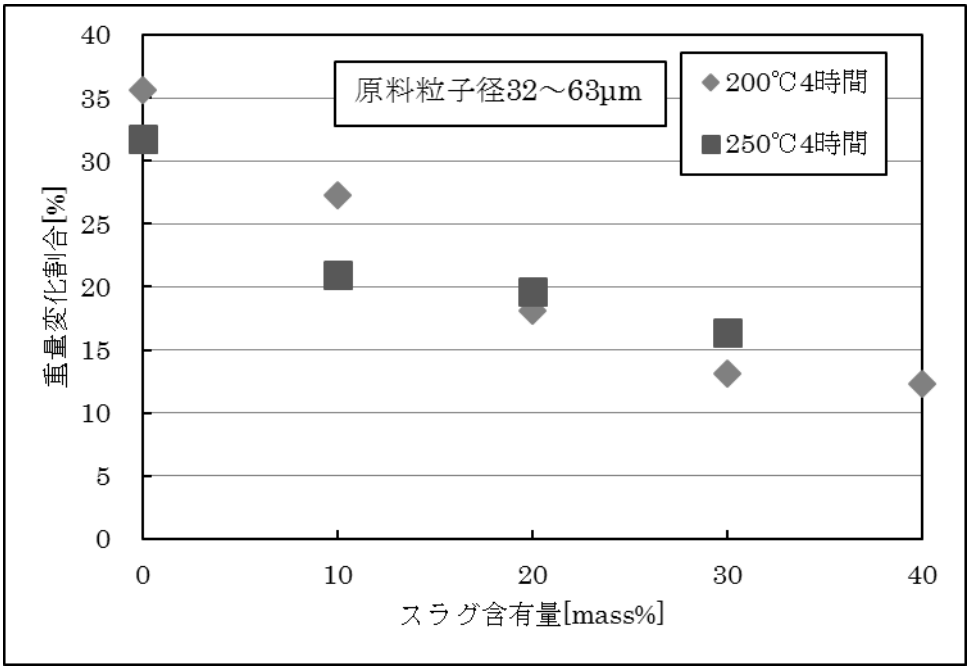


Fig.7.4　スラグ含有量変化に対する水熱反応による重量変化割合

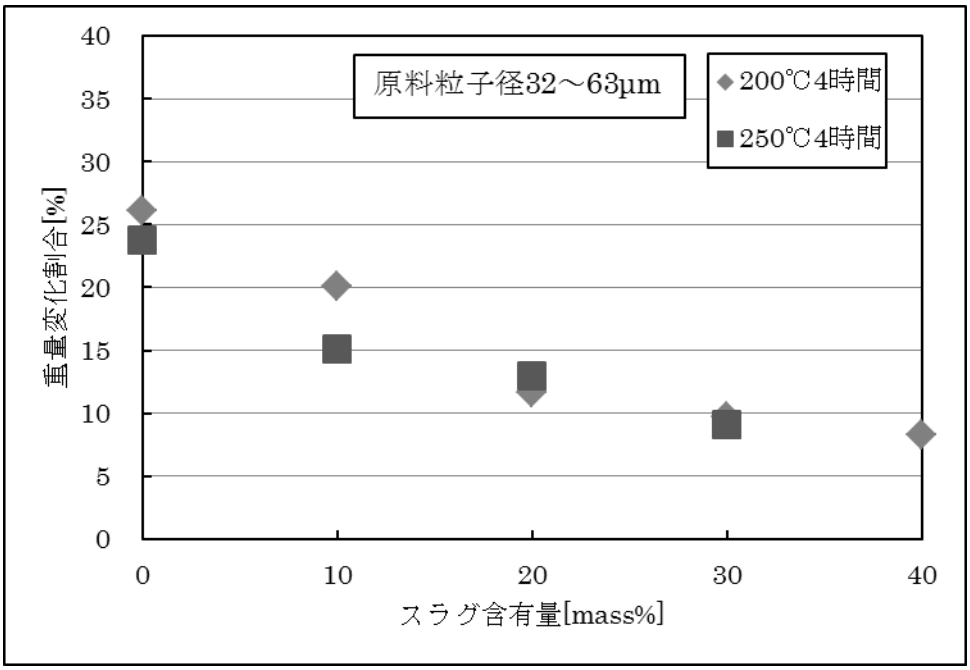


Fig.7.5　スラグ含有量変化に対する再加熱による重量変化割合

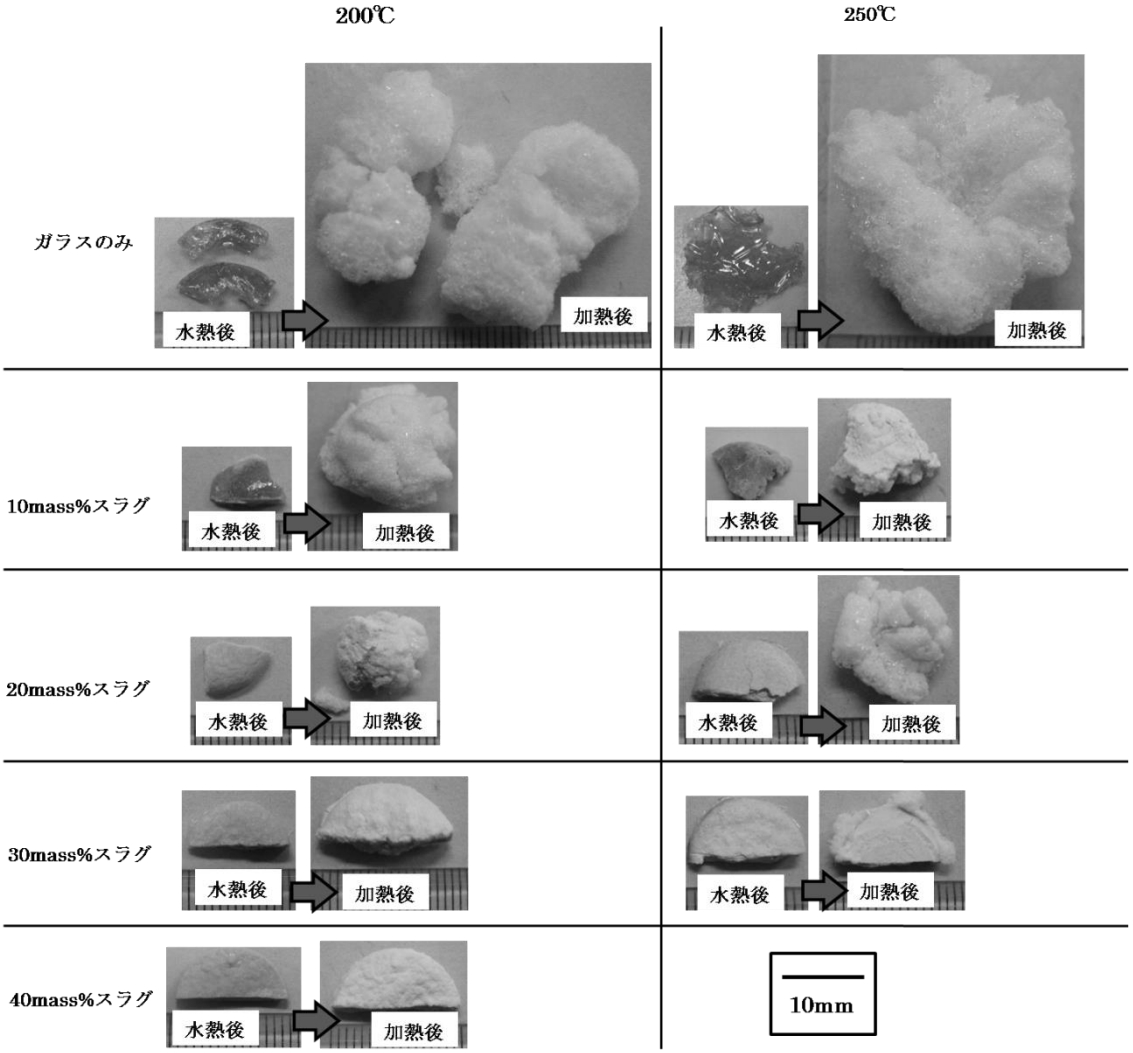


Fig.7.6　再加熱前後の試料外観写真(スラグ含有量変化)
(水熱反応時間 4 時間)

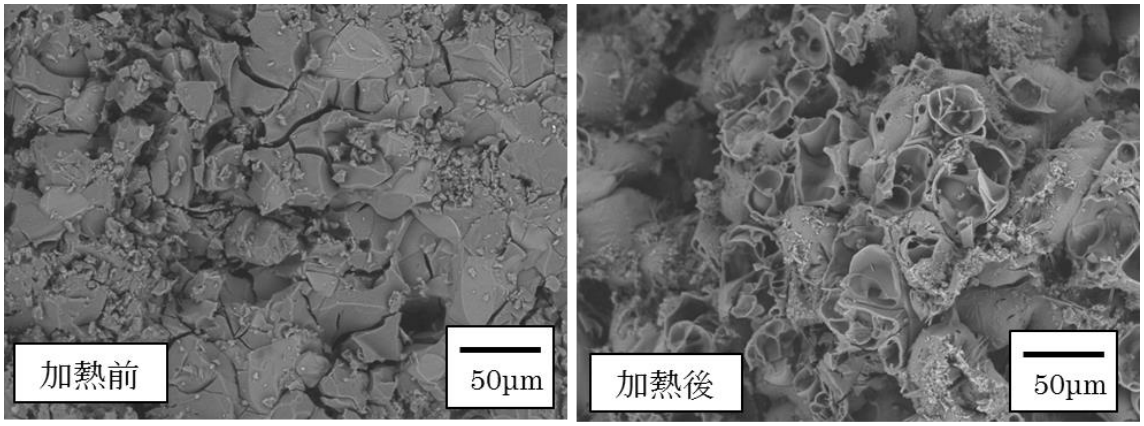


Fig.7.7　30mass%スラグ含有試料水熱反応後断面 SEM 像
（水熱反応条件 200℃4 時間）

7.2.2.2　水熱固化体の発泡性に及ぼす水熱反応時間の影響及び結晶生成の観察

スラグ含有量の増加に伴って水熱反応後の再加熱による発泡性の減少が 7.2.2.1 節から明らかになった。そこで、長時間の水熱反応によって含水率が増加し、発泡性も大きくなるように、スラグ含有量が多いガラスにおいても発泡性の保持を試みた。ガラスのみ及びスラグ 30mass%含有ガラスの試料に対して、水熱反応温度を 200℃とし反応時間を 4、6、8、16 時間と変化させて水熱反応実験を行い、発泡性への影響を調査した。また、水熱反応時間の変化による結晶生成の過程を観察した。Fig.7.8 及び 7.9 に水熱反応による重量変化割合と再加熱による重量変化割合を示す。Fig.7.10 及び 7.11 に再加熱前後の試料外観写真を、Fig.7.12 に水熱反応時間 6 時間の試料の再加熱後の試料断面 SEM 像を示す。また、Fig.7.13 に時間変化に対する水熱反応後の XRD 分析結果の比較を示す。

Fig.7.8～Fig.7.11 より、ガラスのみの試料では水熱反応時間が長時間になるに従って重量変化割合の値は増加する傾向があり、同様に再加熱による重量変化割合の値も増加する傾向が認められる。しかし、水熱反応による重量変化割合の増加ほどは再加熱による重量変化割合の増加はなく、また発泡性は小さくなる傾向が認められる。これより、含水率は水熱反応時間に比例して増加するが試料に吸収された H_2O の全てが再加熱時に蒸発し、発泡性に寄与はしていないと考えられる。

一方、スラグ 30mass%含有ガラス試料では水熱反応時間が長時間においても水熱反応による重量変化割合の値が大きく増加はせず、同様に再加熱による重量変化割合の値も増加しない。Fig.7.12 より、再加熱後の試料断面にはポーラス構造と共に微細な針状結晶が観察され、発泡性を有しかつ結晶の生成が確認できた。以上より、スラグ含有量の多いガラスでは長時間水熱反応をすると含水率は増加せず、発泡性を大きくはできなかった。

Fig.7.13 より、スラグ 30mass%含有ガラス試料では、水熱反応時間が 4 時間では全体がガラス相である。8 時間以上ではガラス相はなくなり結晶相が生成している。生成している結晶相は Hibschite($Ca_3Al_2(SiO_4)_2(OH)_4$)と Analcime(Na Al $Si_2O_6(H_2O)$)という水和物であった。これより、短時間の水熱反応では観察されなかった微細な針状結晶が生成していたといえる。

以上の結果より水熱反応時間が長時間になると結晶相の生成が進み、さらにガラス相の比率が減少し、これが発泡しない要因であると考えられる。つまり、発泡性を有しかつ結晶の生成を実現するには水を含むガラス相が残存しつつ結晶生成が起こる適切な水熱反応時間を選択する必要があるといえる。

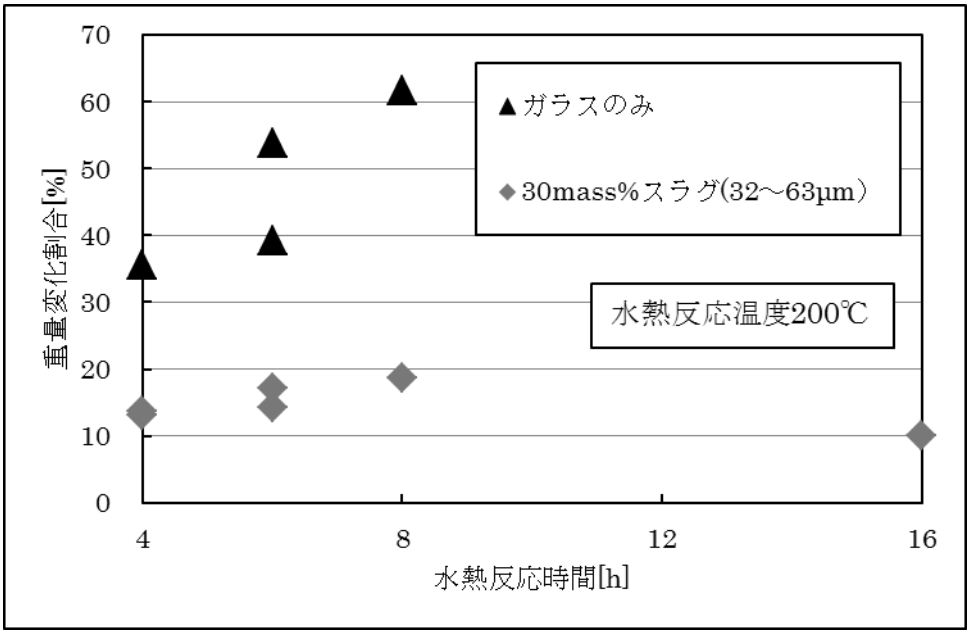


Fig.7.8　水熱反応時間の変化に対する水熱反応による重量変化割合

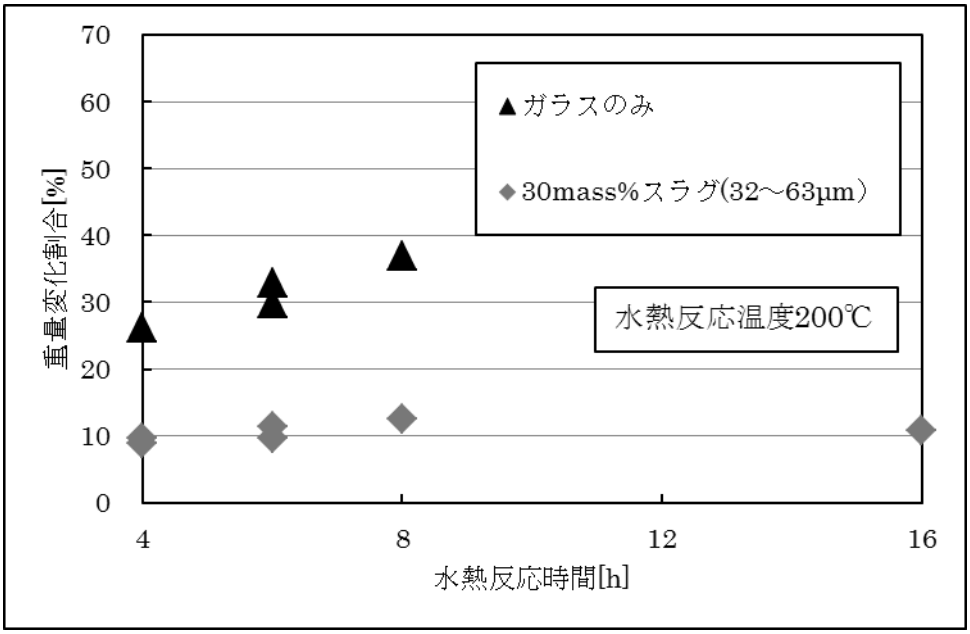


Fig.7.9　水熱反応時間の変化に対する再加熱による重量変化割合

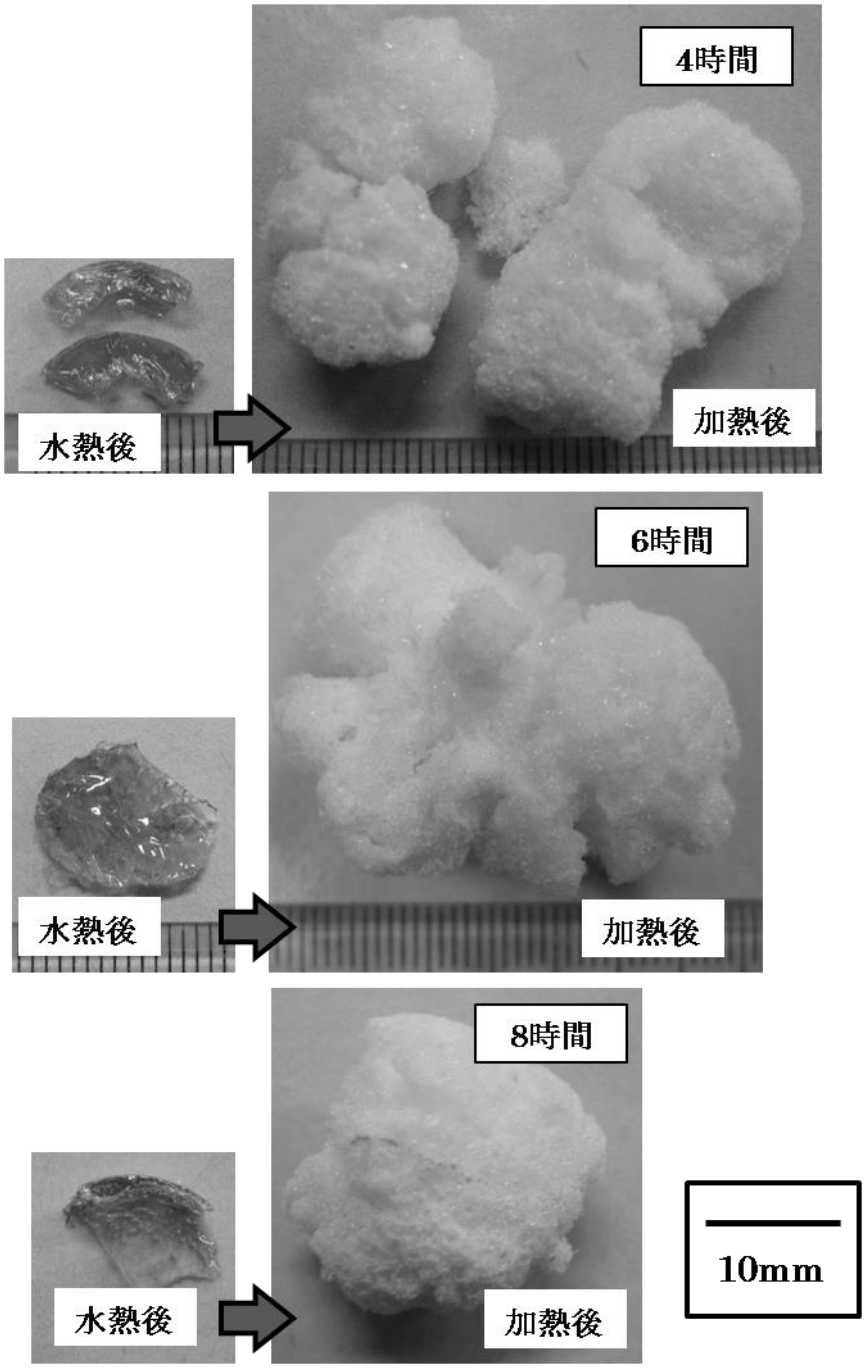


Fig.7.10　ガラスのみを用いた場合の再加熱前後の試料外観写真
（水熱反応温度 200℃）

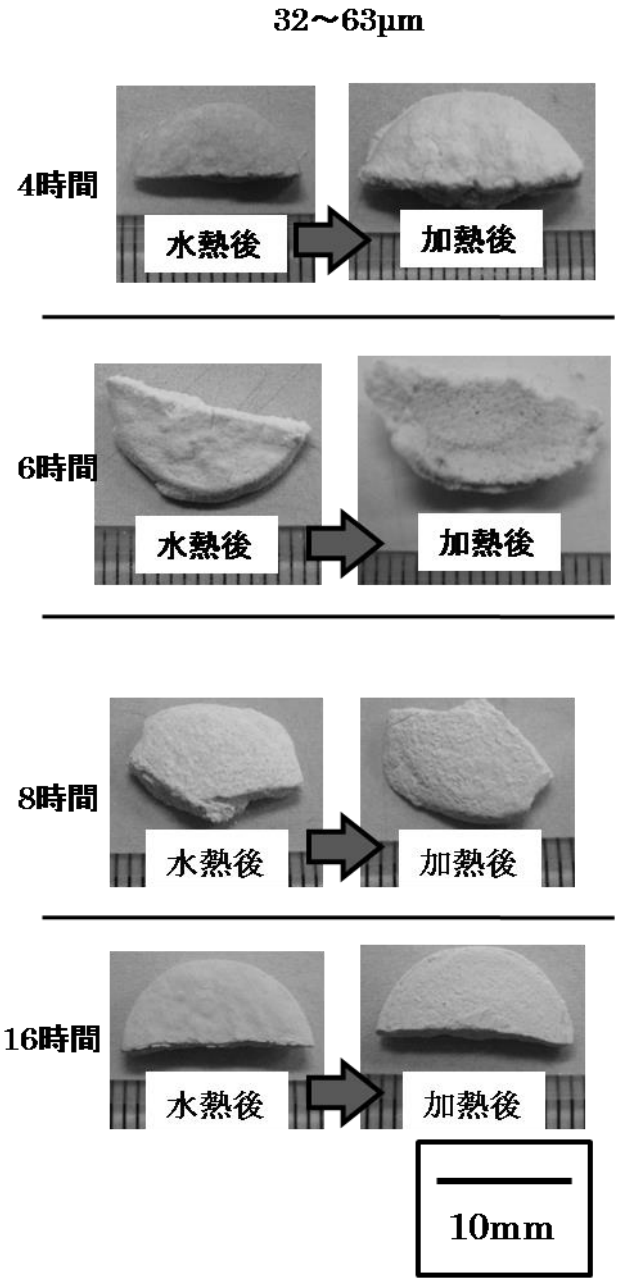


Fig.7.11　スラグ 30mass%含有ガラス試料における再加熱前後の試料外観写真
（水熱反応温度 200℃）

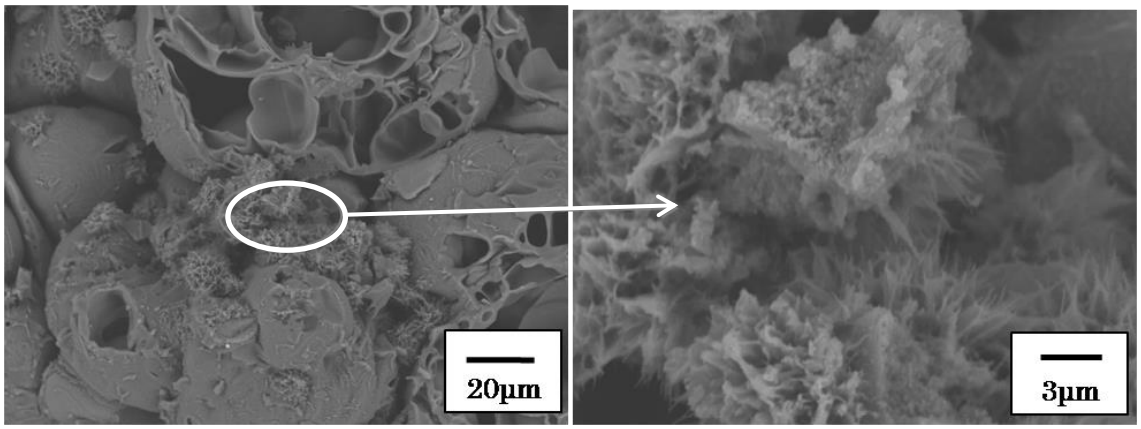


Fig.7.12　30mass%スラグ含有ガラス試料における再加熱後試料断面 SEM 像
（水熱反応条件 200℃6 時間）

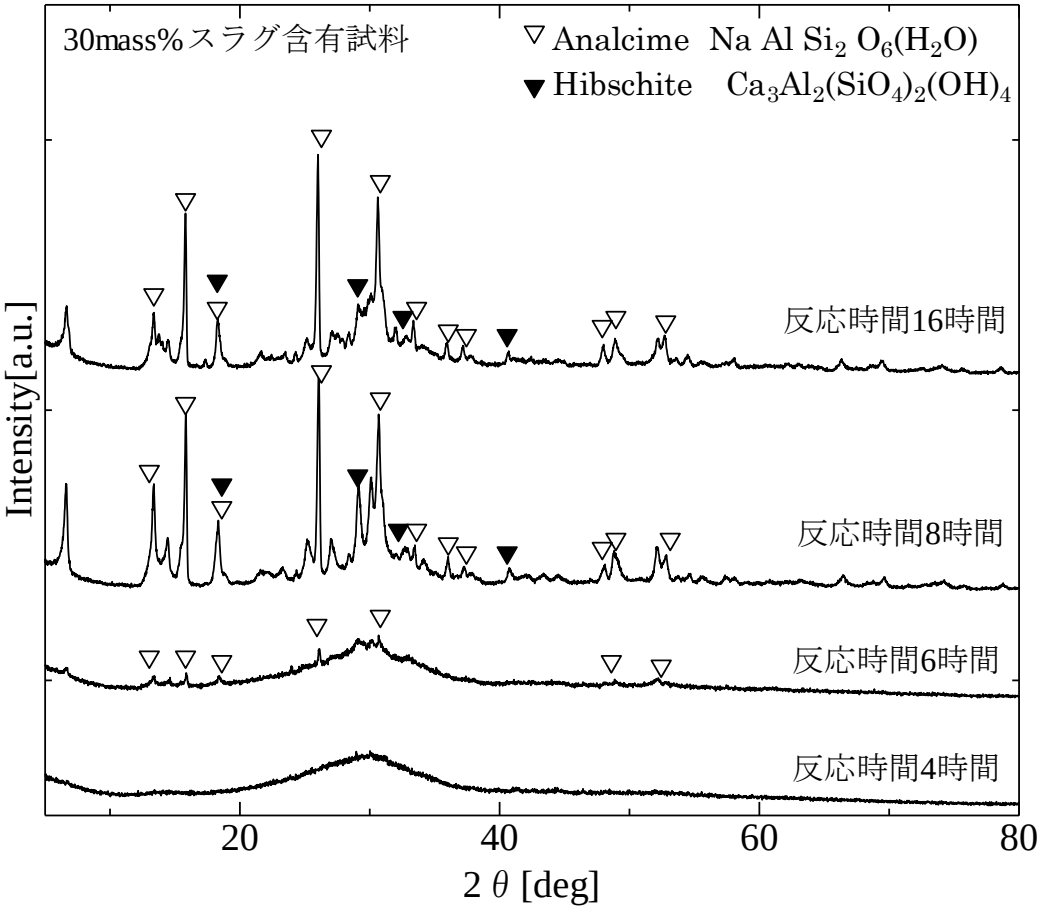


Fig.7.13　水熱反応時間の変化に対する XRD 分析結果の比較
（水熱反応温度 200℃）

7.2.2.3　水熱固化体の発泡性に及ぼす原料粒子径の影響及び結晶生成の観察

発泡性を有しかつ微細な針状結晶が生成するには、短い水熱反応時間でスラグ成分から結晶の生成が起きる必要があると考えられる。スラグ粒子が偏在する状態の方が結晶の生成が容易であると考えられるため、原料粒子径の大きな粉末を用いれば、不均一な混合粉末が作製でき、スラグ粉末が偏在する状態において水熱反応が可能であると考えた。そこで、ガラス及びスラグの粒子径を32～63μm、63～125μm、180～250μm の 3 種類の粉末を用意し、ガラス粉末に混合するスラグ粉末の割合を変化させて試料を作製し、水熱反応温度を 200℃、反応時間を 4、6、8 時間として水熱反応を行い、その後の再加熱による発泡性への影響を調査した。また、含水率及び水分蒸発率の変化の傾向を検討した。Fig.7.14～7.17 に水熱反応による重量変化割合と再加熱による重量変化割合を示す。また、Fig.7.18～Fig.7.21 に再加熱前後の試料外観写真を示す。Fig.7.22 及び Fig.7.23 に再加熱後試料断面の SEM 像を示す。

Fig.7.14～Fig.7.21 より、原料粒子として大粒子を用いた場合の方が小粒子の場合に比べて水熱反応による重量変化割合及び再加熱による重量変化割合が大きく、発泡性も大きい。原料粒子径が 32～63μm の小粒子の場合ではスラグ40mass%含有ガラス試料では発泡しないが、180～250μm の大粒子の場合では40mass%含有ガラス試料でも顕著に発泡した。Fig.7.22 及び Fig.7.23 より、大粒子を用いたスラグ 30mass%含有ガラスにおいて 200℃にて 6 時間水熱反応を行い、再加熱を行った後の試料断面にはポーラス構造が観察された。しかし、小粒子を用いて同条件で水熱反応を行った試料断面(Fig.7.12)において観察された微細な針状結晶は大粒子を用いた場合には確認できなかった。ただし、大粒子を用いた場合でも、水熱反応時間が 8 時間と長くなると発泡後試料に微細な板状結晶を観察された。以上より、原料粒子径が大きい場合には水熱反応による含水率は高くなるが水和物結晶の生成には水熱反応時間が長時間必要であり、一方、原料粒子径が小さい場合には結晶の生成は短い水熱反応時間で容易に起こりうると分かった。

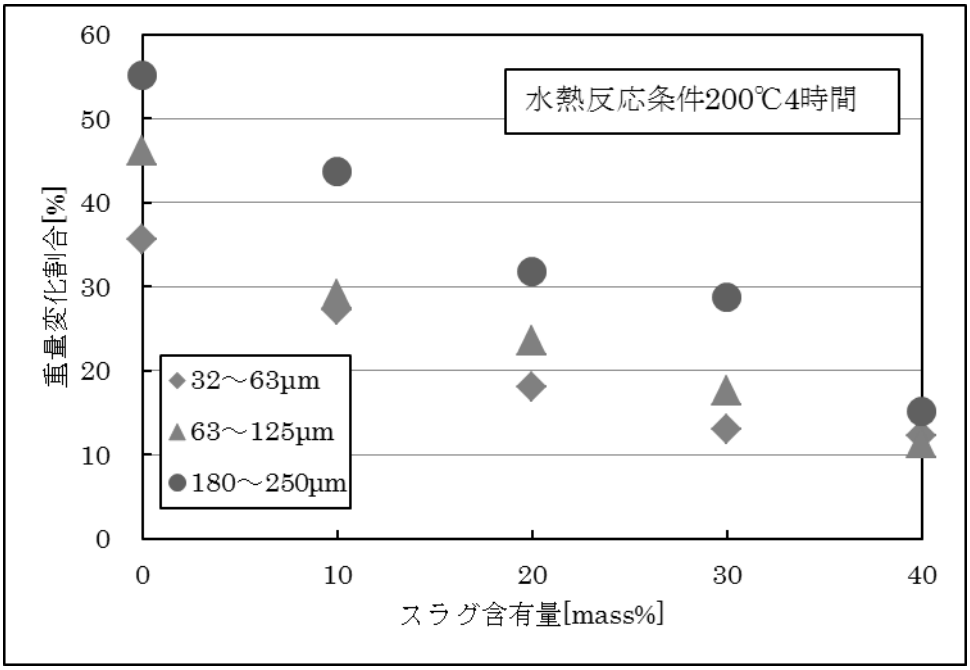


Fig.7.14　原料粒子径変化に対する水熱反応による重量変化割合
(スラグ含有量変化)

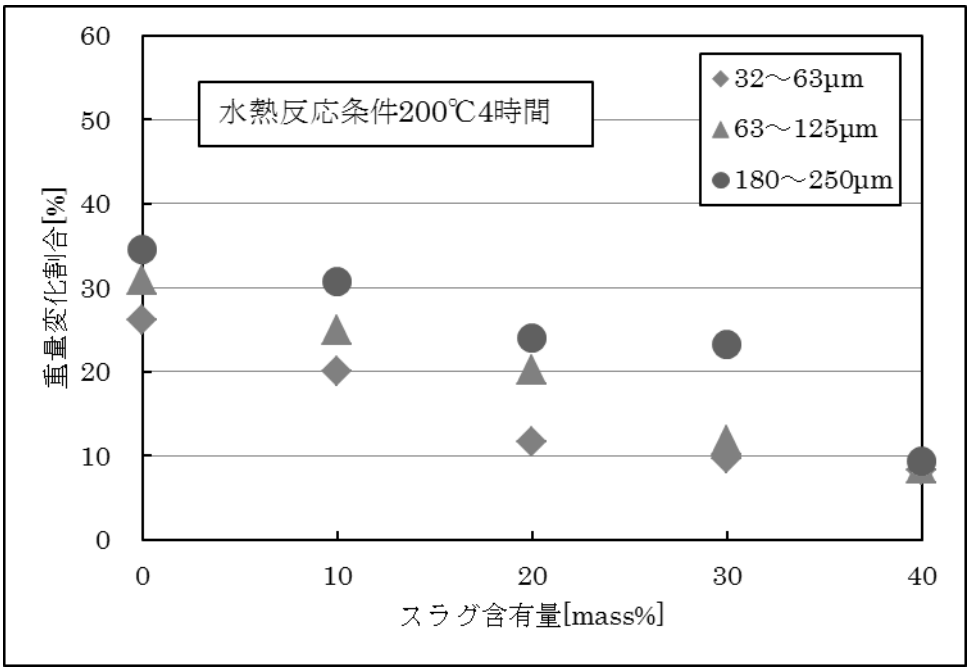


Fig.7.15　原料粒子径変化に対する再加熱による重量変化割合
(スラグ含有量変化)

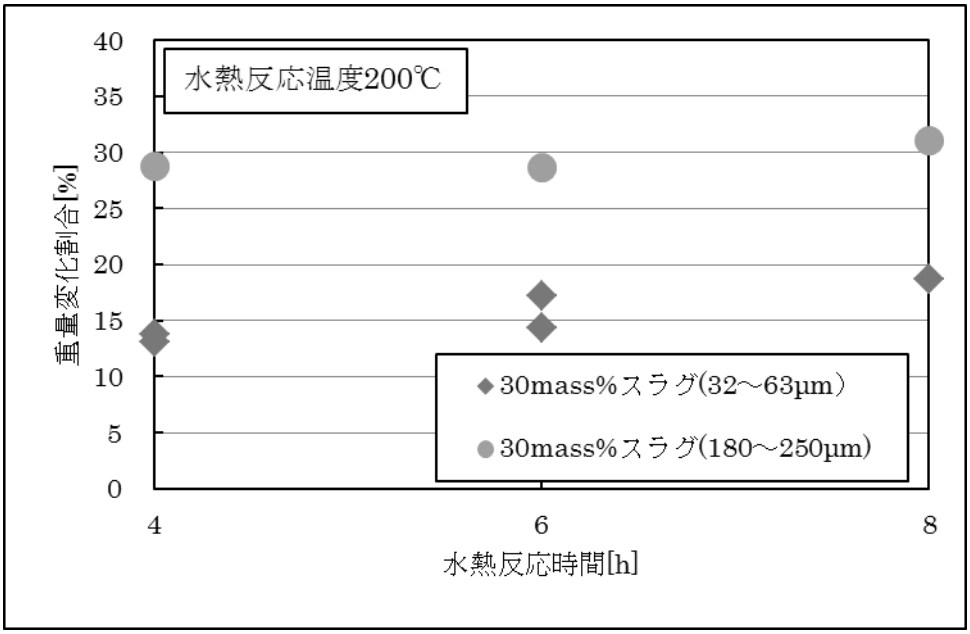


Fig.7.16　原料粒子径変化に対する水熱反応による重量変化割合
(スラグ 30mass%含有ガラス、水熱反応時間変化)

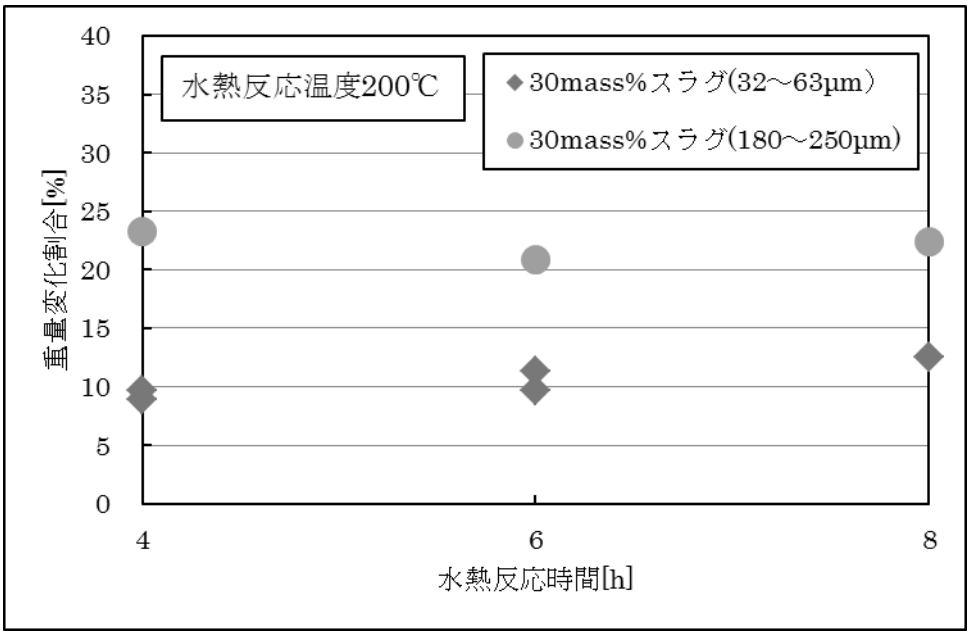


Fig.7.17　原料粒子径変化に対する再加熱による重量変化割合
(スラグ 30mass%含有ガラス、水熱反応時間変化)

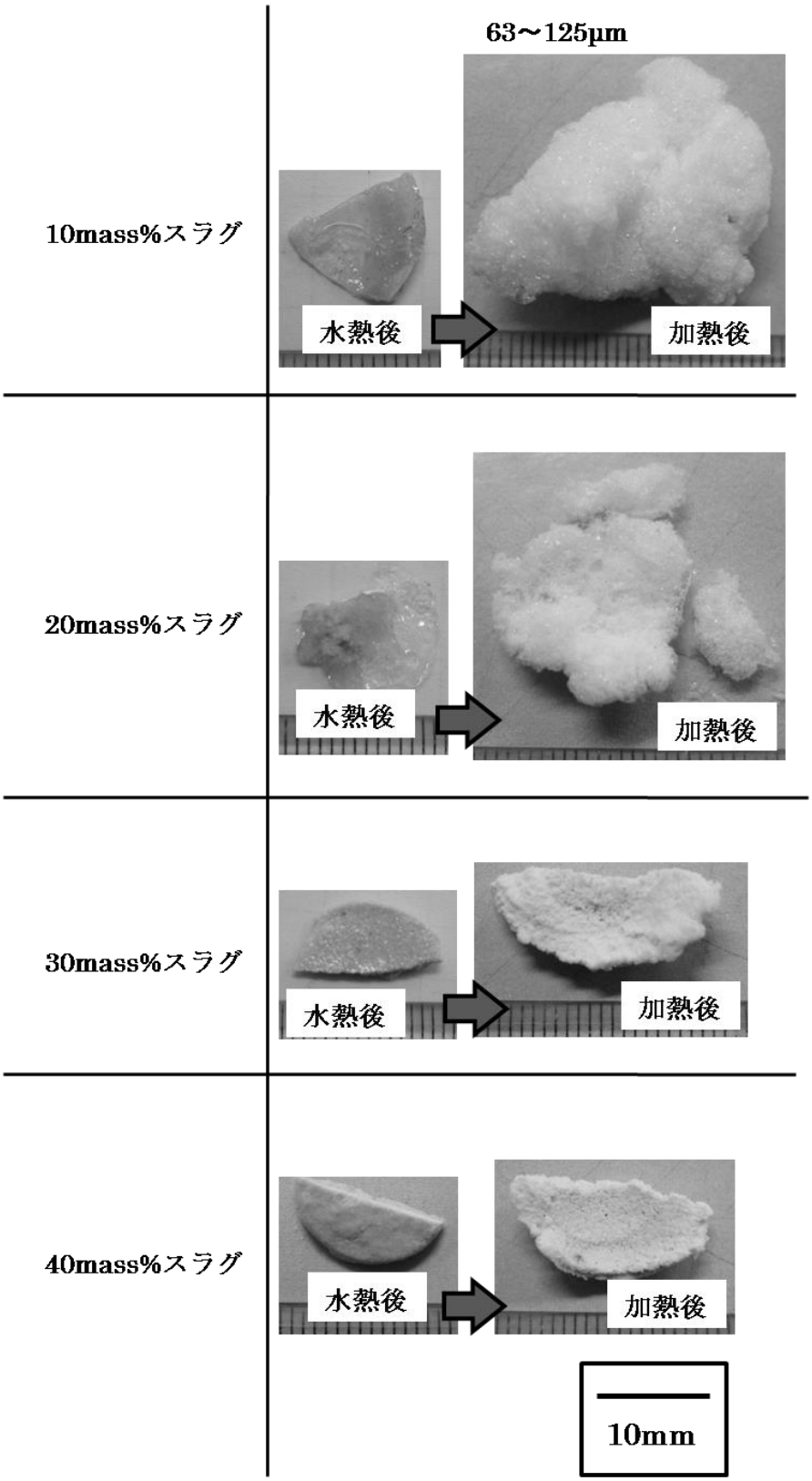


Fig.7.18　再加熱前後の試料外観写真(原料粒子 63～125μm)
(水熱反応条件 200℃4 時間)

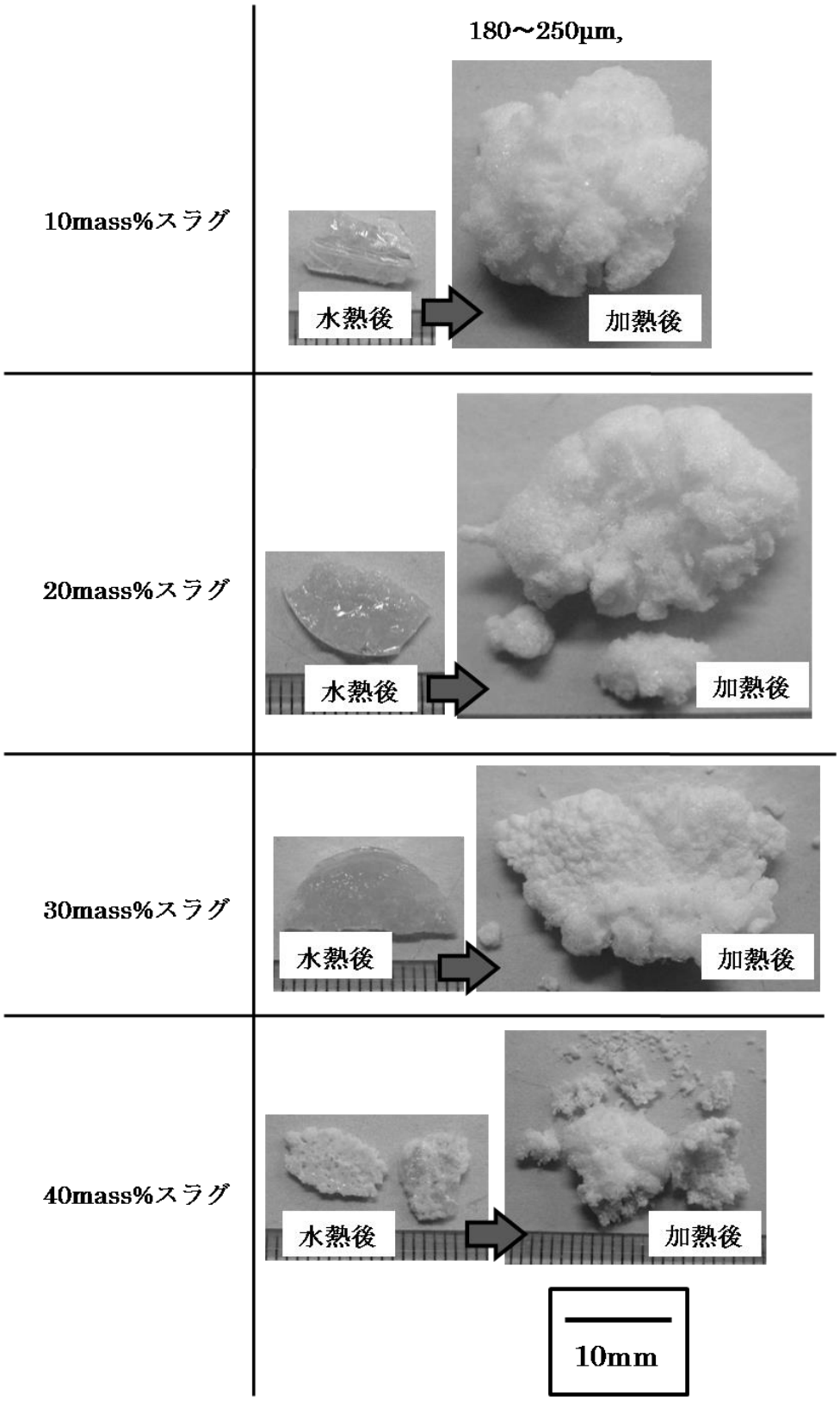


Fig.7.19　再加熱前後の試料外観写真(原料粒子 180～250μm)
(水熱反応条件 200℃4 時間)

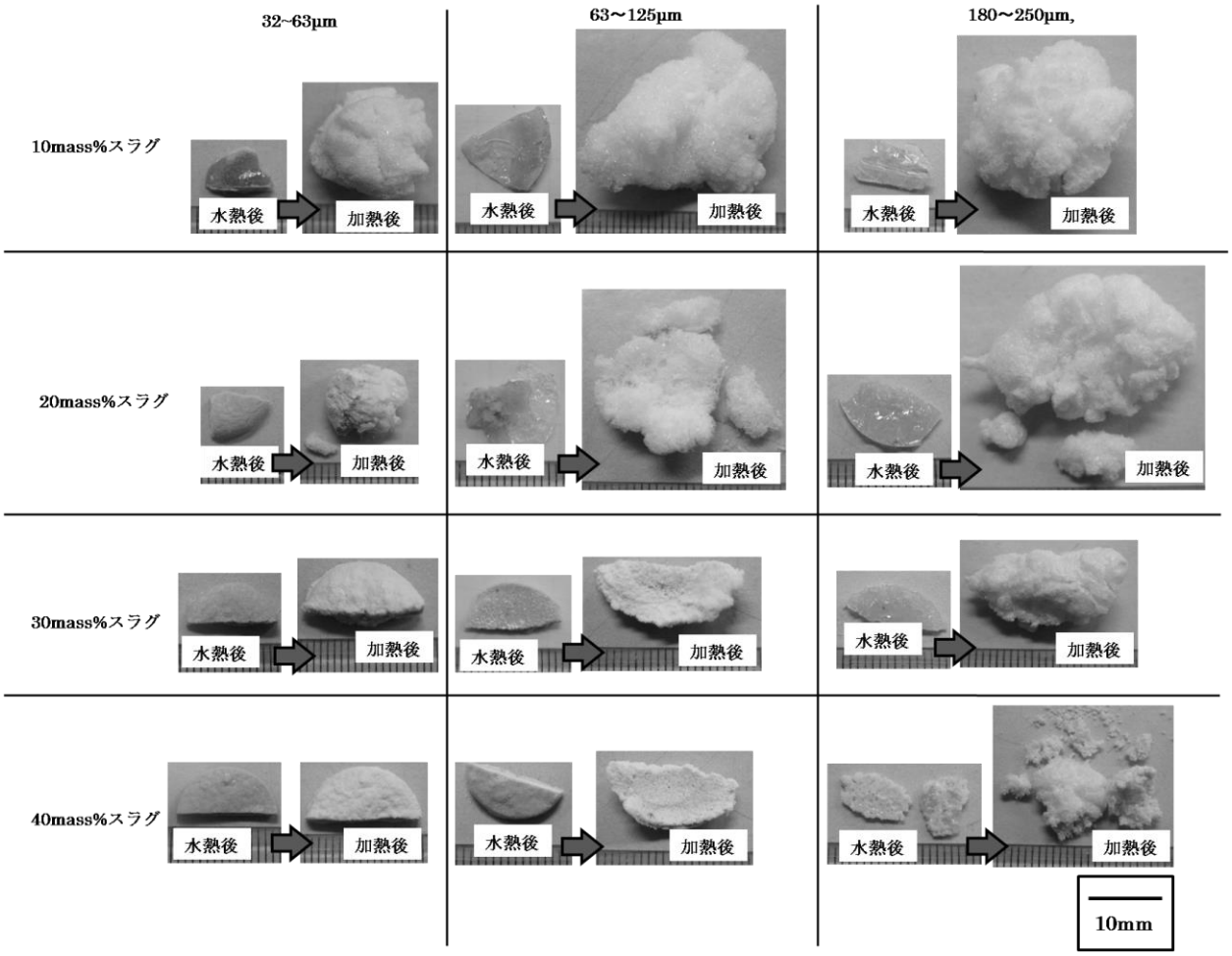


Fig.7.20 再加熱前後の試料外観写真（原料粒子径変化）
（水熱反応条件 200℃4 時間）

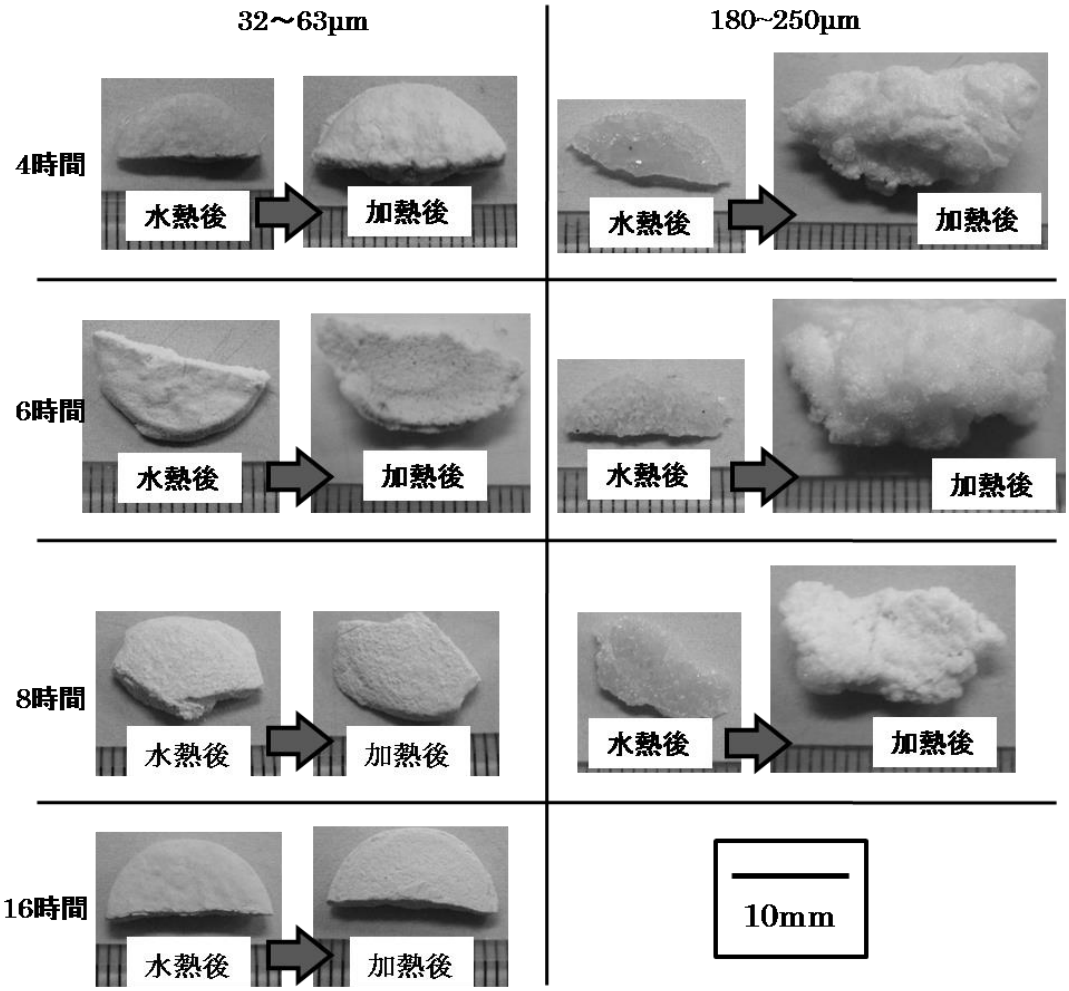


Fig.7.21　再加熱前後の試料外観写真
（スラグ 30mass%含有ガラス、水熱反応条件 200℃時間変化）

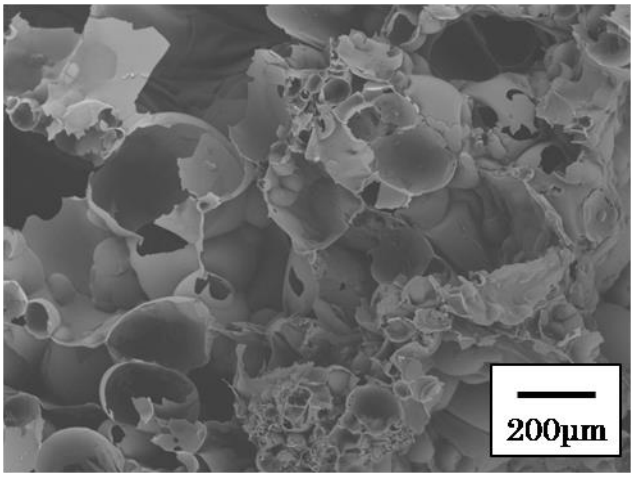


Fig.7.22　再加熱後試料断面 SEM 像
（スラグ 30mass%含有ガラス、180～250μm 粉末、水熱反応条件 200℃6 時間）

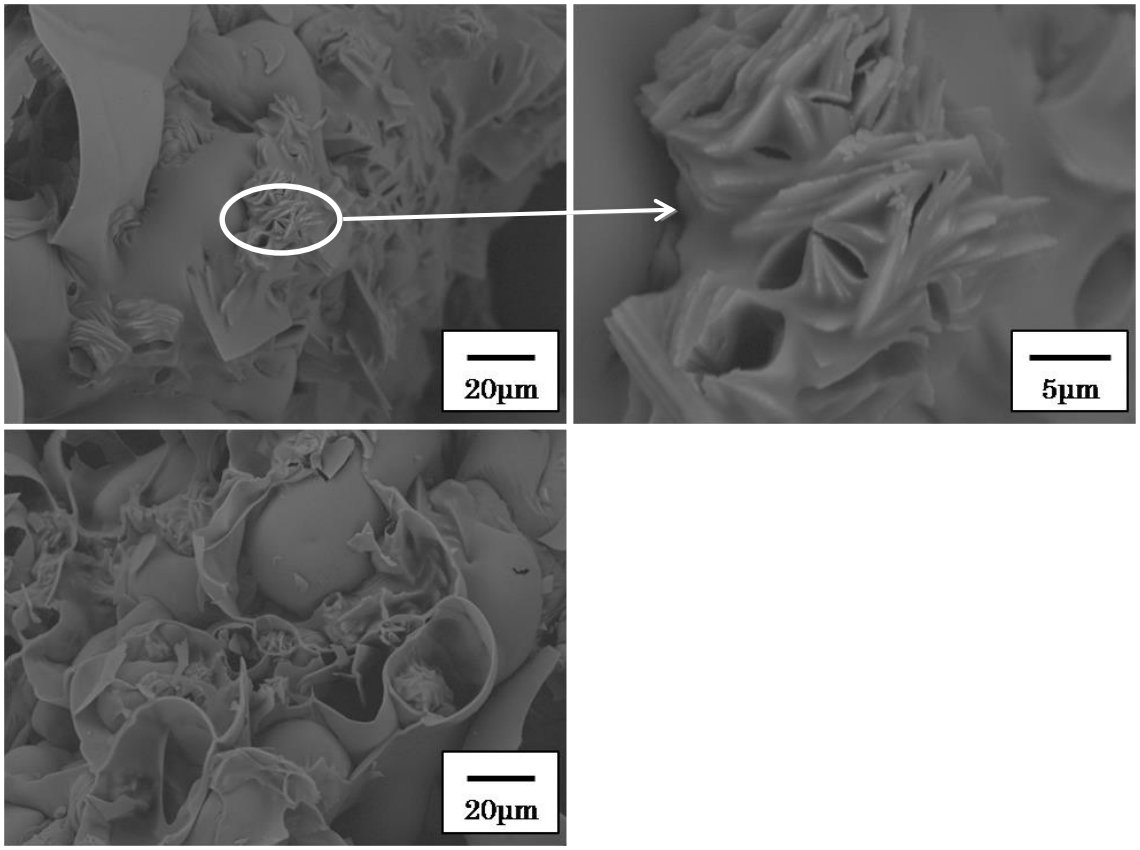


Fig.7.23　再加熱後試料断面 SEM 像
（スラグ 30mass%含有ガラス、180～250μm 粉末、水熱反応条件 200℃8 時間）

7.2.2.4　粒子径の異なる粉末を用いた混合試料における発泡材料作製の試み

大粒子を用いると水熱反応による含水率が高く、再加熱による発泡性も大きいが結晶の生成に長時間の水熱反応が必要である。一方、小粒子を用いると含水率は小さくなるが短時間の水熱反応においても結晶が生成する。これより、小粒子スラグと大粒子ガラスを水熱反応すれば高含水率で発泡性も大きくかつ結晶相の生成が実現できると考えた。よって、32～63μm のスラグ粉末と 180～250μm のガラス粉末によるスラグ 30mass%及び 40mass%含有ガラス試料を作製し、200℃にて 8 時間水熱反応を行い、その後再加熱により発泡性を調査した。Fig.7.24 に再加熱前後の試料外観写真を、Fig.7.25 及び 7.26 にスラグ 30mass%及び 40mass%含有ガラスの試料の再加熱後の試料断面 SEM 像を示す。

Fig.7.24～Fig.7.26 より、スラグ 30mass%及び 40mass%含有ガラスの試料共に再加熱による発泡は僅かしか確認できなかったものの再加熱後の試料断面にはポーラス構造及び微細な針状結晶が観察された。これより、小粒子のスラグと大粒子のガラスの混合試料は再加熱によって僅かではあるが発泡によってポーラス構造が形成され、その周囲に微細な針状結晶の生成する材料が作製できた。

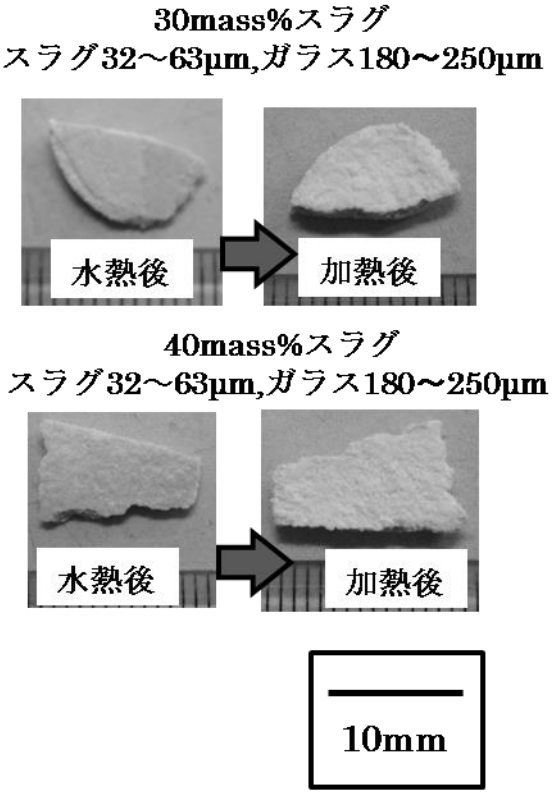


Fig.7.24　再加熱前後の試料外観写真（異なる粒子径による混合試料）
（水熱反応条件 200℃8 時間）

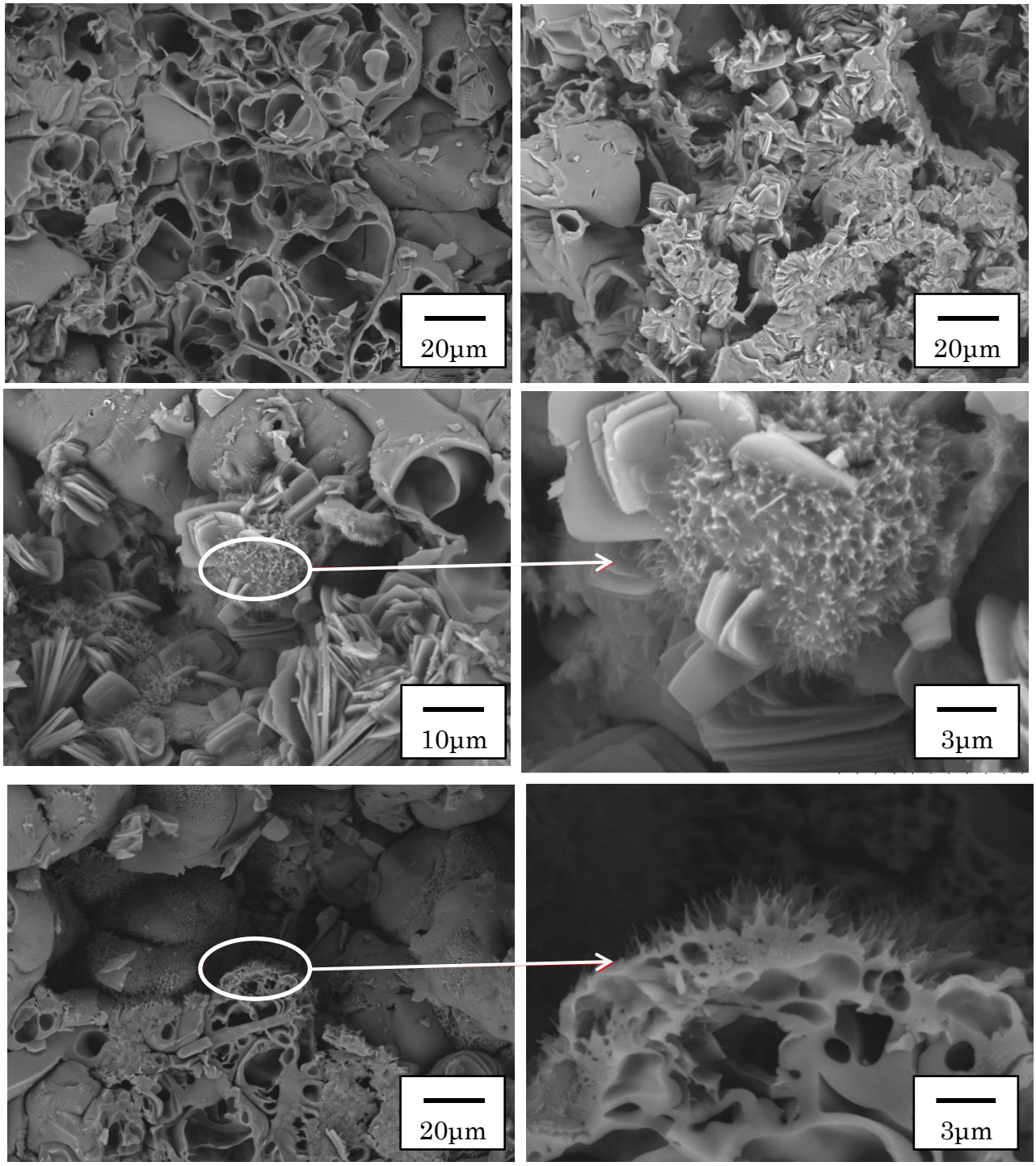


Fig.7.25　再加熱後試料断面 SEM 像
(スラグ 30mass%含有ガラス、
スラグ 32～63μm ガラス 180～250μm 粉末
水熱反応条件 200℃8 時間)

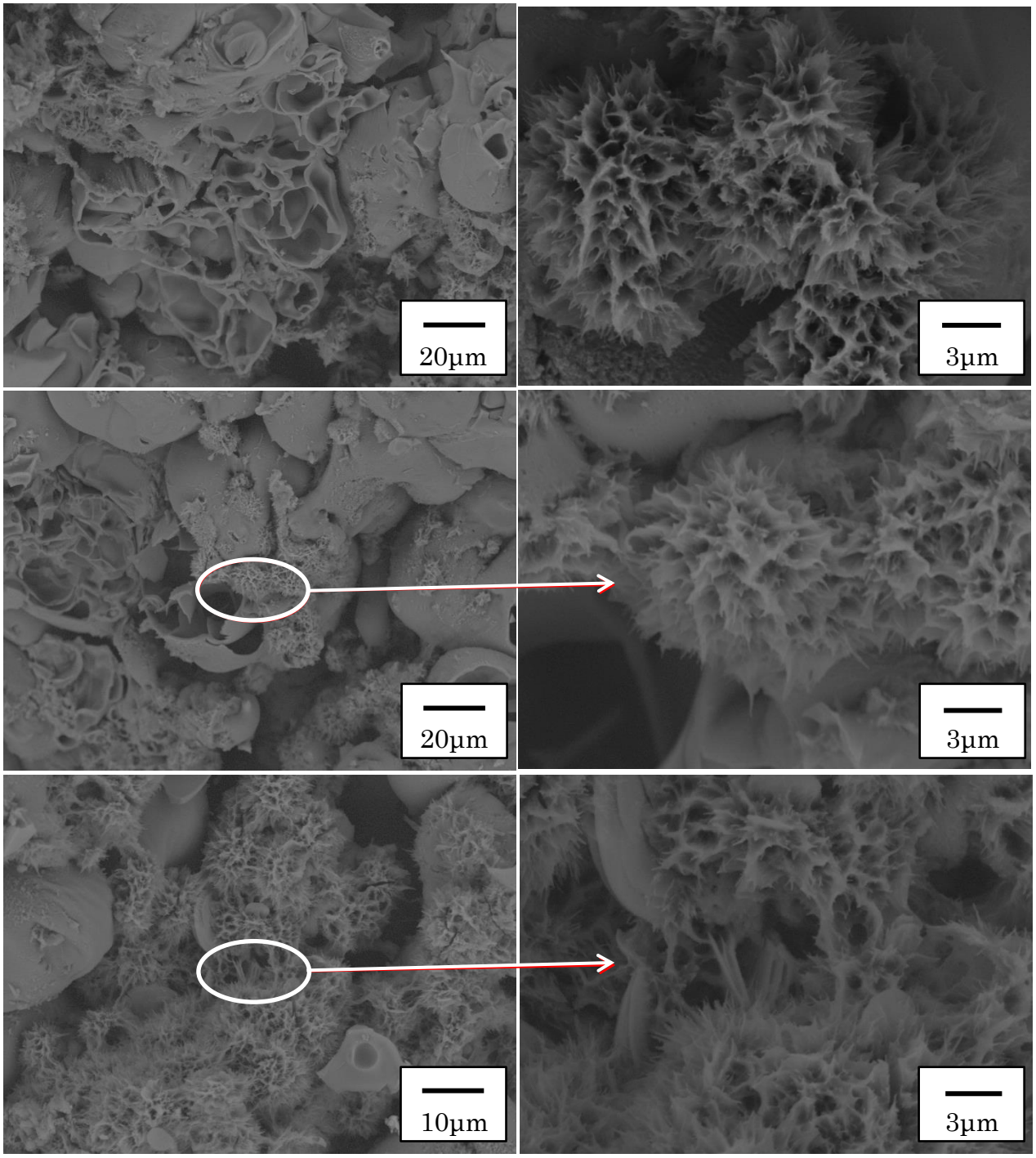


Fig.7.26　再加熱後試料断面 SEM 像
（スラグ 40mass%含有ガラス、
スラグ 32～63μm ガラス 180～250μm 粉末
水熱反応条件 200℃8 時間）

7.3　スラグ固着金属材料の作製

前節では、スラグとガラスの混合によって発泡材料を作るプロセスについて述べた。そこで、この手法と 5 章までで述べた金属表面の微細孔組織を融合し、新たな付加価値材料創製を試みることとした。

本節では、セラミックスコーティングの新手法として、省エネルギーかつ低環境負荷のプロセスである水熱反応を利用し、微細孔表面を有する金属材料表面にセラミックスであるスラグを固着させる材料の作製を試みた。

7.3.1　実験方法

7.3.1.1　金属基板試料の作製

金属基板試料としては厚さ 1mm の鉄板(純度 99.5%)を用いた。鉄板を 20mm×20mm の正方形に切断し、四隅に φ1.5mm の穴をドリルであけた。表面をエメリー紙の＃180、＃320、＃600、＃1000、＃2000 を用いて研磨し、0.3μm のアルミナ粉を用いたバフ研磨により鏡面まで研磨した。その後、エタノールにて洗浄したものを金属基板試料として用いた。

7.3.1.2　金属基板試料の酸化及び還元処理

本研究で用いた酸化・還元のための実験装置の概略図を Fig.7.27 に示す。本研究ではカンタル発熱体を有する電気管状炉を縦型に用いた。炉心管は外径 30mm、内径 26mm、長さ 800mm の石英管である。また、炉心管の上下にステンレス製のジャケットを取り付け、炉内の気密性を確保した。さらにジャケットは各々 O-ring を用いて石英管と密着させ、ロータリーポンプで真空に引ける程度に気密性を確保した。本研究では純 Ar ガス、Ar-20％O_2 ガス及び純 H_2 ガスを用いて炉内雰囲気を制御した。これらのガスに関して、ガスボンベ内に H_2O などの不純物が微量に含まれると考えられるため、実験装置へのガス供給経路内にシリカゲルと過塩素酸マグネシウムを設置し、脱水処理を施した。また炉上部から導入する Ar ガスは昇降温時の試料の酸化を防止するために、シリカゲルと過塩素酸マグネシウムを通した後に加熱してあるマグネシウムチップ炉に流通してさらに脱酸処理を施した。また、フタル酸ジブチルに雰囲気ガスを流通させて、炉の内圧をわずかに大気圧より加圧し炉内雰囲気を保持した。

基板試料を炉上部の石英パイプに取り付け、一度炉内の大気をロータリーポンプで引き、炉内にマグネシウムチップ炉を通して脱酸した Ar ガスを流通させながら 400℃/h の昇温速度で 800℃まで昇温し、到達後に炉上部からの Ar ガスの供給を止め、代わりに Ar-20%O_2 ガスを流量 150cm^3/min で流通させ、1 時間保持して基板試料の表面に酸化処理を行った。酸化後は石英パイプを引き上げ、基板試料を急冷すると共に Ar-20%O_2 ガスの供給を止め、再び脱酸した Ar ガスを流通させ、酸化基板試料を作製した。

また、基板試料を酸化し冷却後に、再び炉内まで試料を下ろし、脱酸した Ar ガスを流通させながら、400℃/h の昇温速度で 650℃まで昇温する。到達後に Ar ガスの供給を止め、純 H_2 ガスに置換し 100cm^3/min で流通しながら 1 時間保持し、その後試料を引き上げて急冷し還元基板試料を作製した。

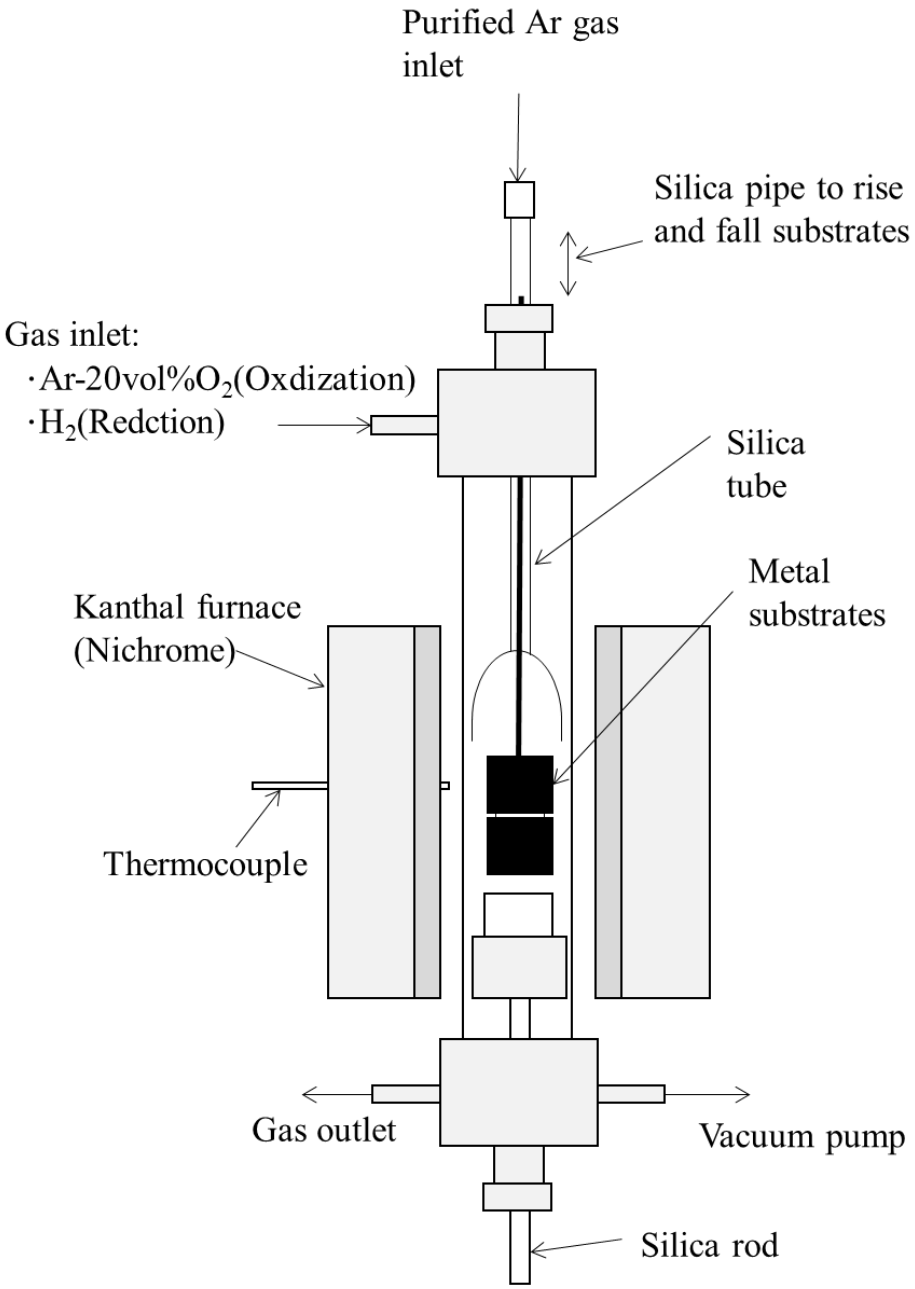


Fig.7.27　酸化・還元装置の概略図

7.3.1.3　水熱反応実験

本研究で用いた水熱オートクレーブ装置の概略図を Fig.7.28 に示す。この装置は外側のステンレス容器の内側にテフロン容器が備わっており、このテフロン容器内に試料と水を封入し、オートクレーブの加熱により、飽和水蒸気圧下における試料の水熱反応が可能である。このオートクレーブではテフロン容器の加熱による内圧の上昇及び冷却による容器の収縮時においても、あらかじめボルトにより押さえつけられた皿状の板バネが内部のテフロン容器を圧縮するため、内部の気圧を保つことが可能である。本研究ではオートクレーブ内のテフロン容器の内側にさらに小型のテフロン容器を入れ、容器上部に試料を置いて水熱反応時に試料と水蒸気の反応により、処理を行った。本実験でのオートクレーブの加熱には東洋製作所製、低温乾燥機 DRN320DA を使用した。

Table 7.2 に示す組成の高炉水砕スラグをステンレスの乳鉢及び乳棒を用いて 32～63μm に粉砕・整粒したスラグ粉末と超純水を重量比 1:1 で混合し、メノウの乳鉢にて混合し泥状のスラリーを作製した。その後、ドクターブレード法を用いて厚さ 0.5mm で均一に酸化処理または酸化・還元処理を施した基板表面にスラリー状のスラグを塗り付けた。試料をテフロン容器に超純水 6ml と共に、互いに接しないように入れ蓋をし、シールテープで隙間を塞ぎ、気密性をもたせた。この状態により飽和水蒸気圧下における蒸気と試料の反応を実現した。テフロン容器をオートクレーブにて密閉し、250℃に昇温保持してある低温乾燥機に入れ、24 時間保持し水熱処理を行った。処理後低温乾燥機からオートクレーブを取り出し、空冷した。冷却後の試料は低温乾燥機にて 80℃で 10 時間保持し、乾燥した。

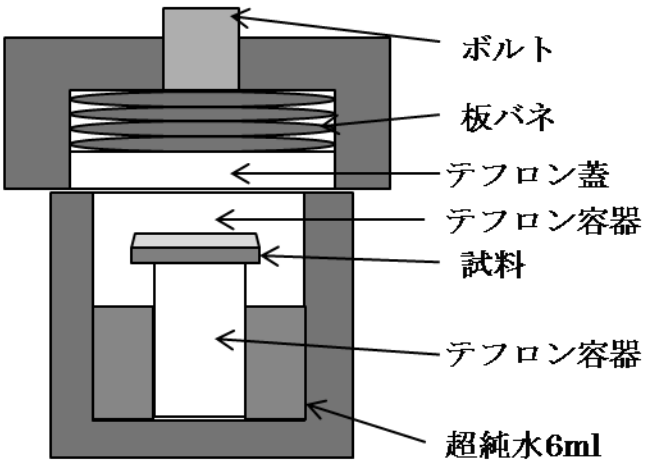


Fig.7.28　オートクレーブ概略図

Table 7.2　高炉水砕スラグ組成[mass%]

	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	MnO	T-Fe	S
高炉水砕スラグ	41.5	35.8	15.3	5.48	0.28	1.58	0.79

7.3.2　実験結果及び考察

7.3.2.1　酸化鉄基板とスラグの固着の調査

金属と酸化物であるスラグは一般的に接合が難しいと言われている。そのため金属表面に酸化処理を行い、酸化膜を作製した。酸化膜とスラグであれば酸化物同士であるため水熱反応によって化合物の生成が期待できるので、この方法によるスラグと金属基板の固着を試みた。

7.3.1.2 の酸化方法により作製した酸化基板を用いて 7.3.1.3 の水熱反応実験を行った。Fig.7.29 に実験後の試料断面の SEM 像を示す。また、Fig.7.30 に実験後の試料表面の SEM 像及び Fig.7.31 に試料表面 XRD 分析結果を示す。

Fig.7.29 より、水熱反応後の試料断面は基板、酸化膜、スラグの層がはっきりと分かれており固着が実現しているとはいえない。Fig.7.30 より表面には微細な針状の結晶が観察できた。

Fig.7.31 より表面には Hibschite($Ca_3Al_2(SiO_4)_2(OH)_4$)の生成が確認された。

スラグの表面には微細な針状の結晶が生成しており、この非常に微細な凸凹を持つ表面を水熱反応で容易に作製できた。

酸化基板を用いた場合では金属基板とスラグの固着は実現していないと考えられる。水熱反応によって酸化膜とスラグの酸化物同士の化合物の生成を考えていたが実現しなかった。Fig.7.29 よりスラグと酸化膜の間には明瞭な境界面が存在しており化合物の生成は見られない。また、酸化膜と基板の間に隙間が存在し、酸化膜は金属基板から容易に剥離する可能性があるため、この点からも固着が実現できていないと考えられる。

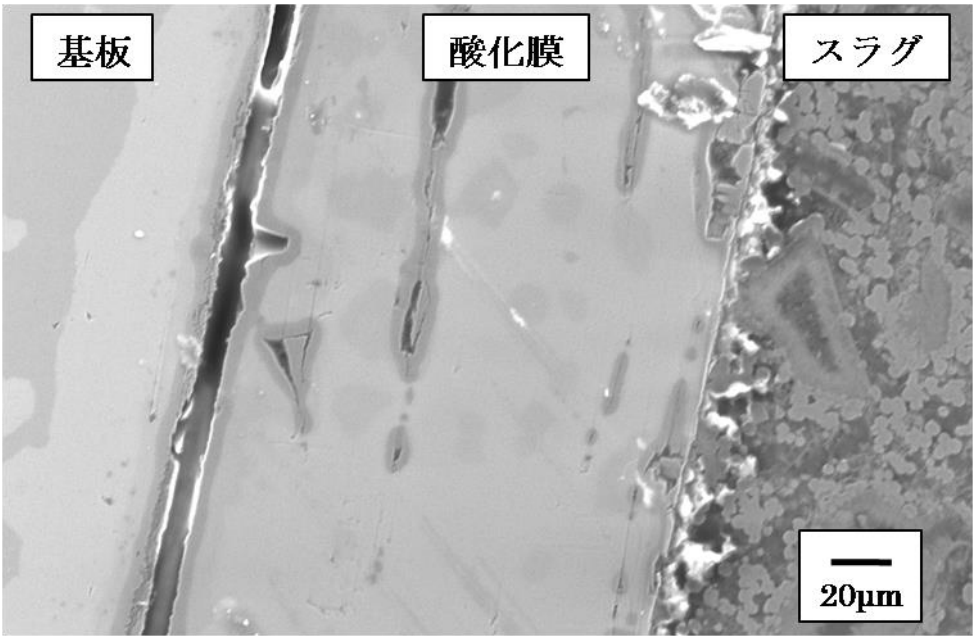


Fig.7.29　酸化基板の水熱処理後断面 SEM 像
(酸化条件 800℃1 時間 Ar-20%O_2 ガス雰囲気中)
(水熱反応条件 250℃24 時間)

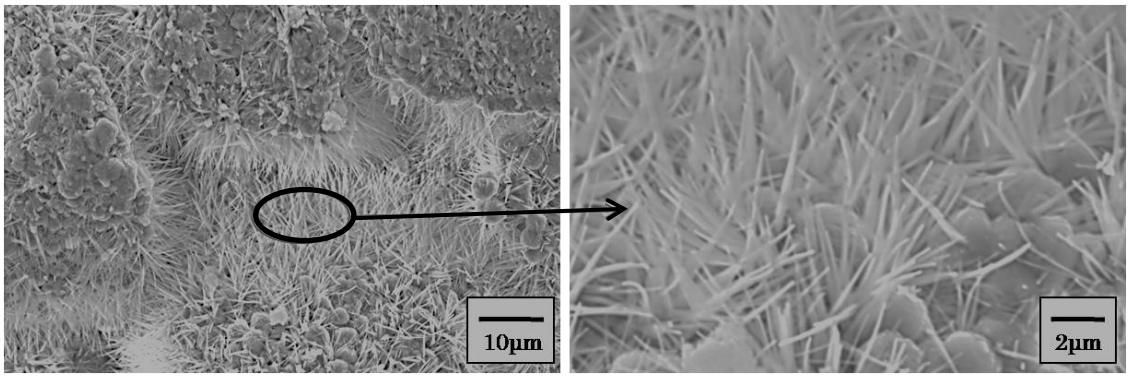


Fig.7.30　酸化基板の水熱処理後表面 SEM 像
(酸化条件 800℃1 時間 Ar-20%O_2 ガス雰囲気中)
(水熱反応条件 250℃24 時間)

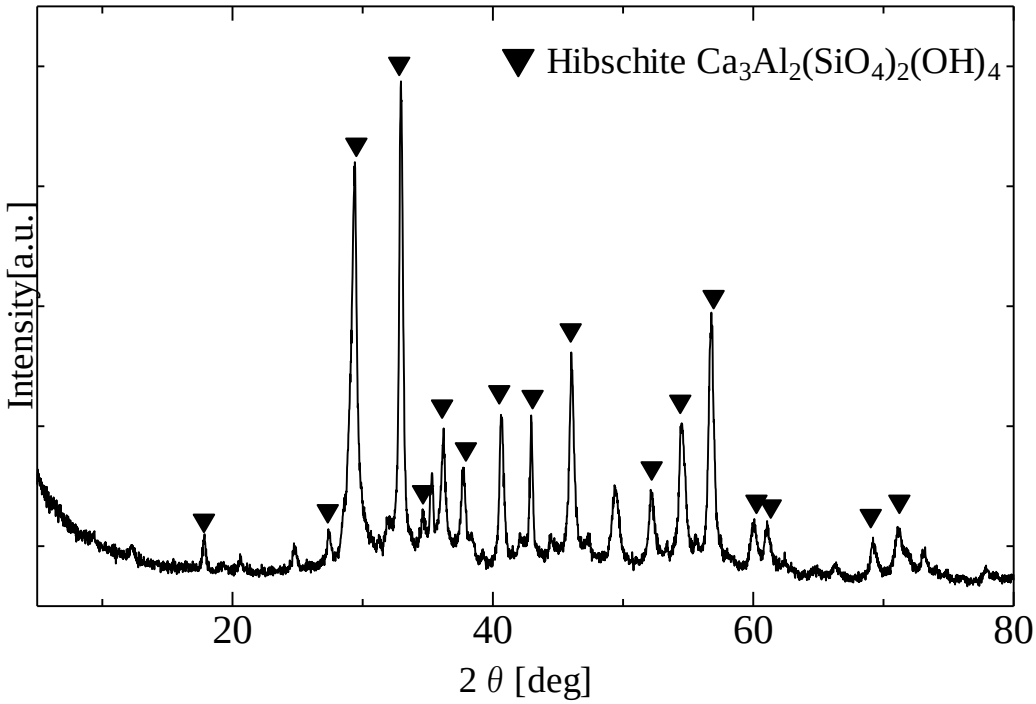


Fig.7.31　酸化基板の水熱後試料表面における XRD 分析結果
（酸化条件 800℃1 時間 Ar-20%O_2 ガス雰囲気中）
（水熱反応条件 250℃24 時間）

7.3.2.2　酸化後還元基板とスラグとの固着の調査

鉄基板を酸化した後に還元すると、酸化膜であった部分がポーラス構造を形成する[9]。また、7.3.2.1 の結果から、スラグは水熱処理によって微細な針状結晶を生成する。これらのことから、表面にポーラスの構造を有する基板にスラリーを塗りつけて水熱処理を行えば、ポーラス構造内部にてスラグが針状結晶を生成し、それによって基板とスラグの固着が実現できると考えた。

7.3.1.2 の酸化及び還元方法によって作製した還元基板を用いて 7.3.1.3 の水熱反応実験を行った。Fig.7.32 及び Fig.7.33 に還元処理後の基板表面と断面の SEM 像を示す。また、Fig.7.34 及び Fig.7.35 に還元処理後基板にスラリーを塗りつけ水熱処理を行った後の試料表面と断面の SEM 像を示す。

Fig.7.32 より、酸化・還元処理により基板表面には一様にポーラス構造が形成していた。しかし、Fig.7.33 より、基板の最表面ではポーラス構造が形成しているが少し内部では色の異なる相が存在し、その部分ではポーラス構造が存在していなかった。Fig.7.34 より、水熱反応後の基板表面には Fig.7.32 のようなポーラス構造は観察されず、Fig.7.30 で観察されたものと同様の微細な針状の結晶が観察された。また、針状の結晶以外にもブロック状の結晶も観察された。Fig.7.35 に示す試料断面より、拡大した画像では酸化・還元処理によってできたポーラス構造の内部に僅かではあるがスラグによる固化体が侵入しており、ポーラス内部に根を張った様な状態であることが観察された。水熱反応後の試料断面では基板表面に隙間が存在し、ポーラス構造を持つ層とポーラス構造を持たない層に分離していた。

酸化・還元処理によって最表面には一様にポーラス構造ができたものの断面を見るとポーラス構造の内側にはコントラストの異なる部分が観察され、この部分は酸化膜が完全には還元しきれておらず残存していると考えられる。水熱反応後の試料断面に見られるポーラス構造の層と基板との隙間はこの酸化膜が水熱反応によって基板から剥離したためにできたと考えられる。しかし、最表面のポーラス構造の内部にスラグの固化体が侵入しており、基板表面において金属鉄とスラグの固着が実現していると考えられる。

元の金属基板とポーラス構造の層の分離は酸化・還元処理の条件を調整し酸化膜を完全に還元すれば防ぐことが可能であると考えられる。またスラグが侵入しているのはポーラス構造の僅かに内部であり、このことから酸化・還元処理によって形成するポーラス構造は基板の最表面だけで良いと考えられる。本研究において用いたスラグ粉末は 32～63μm であり、より細かい粒径の粉末を用いればポーラス構造のより内部に侵入した状態で固化し強固な固着が可能であると考えられる。

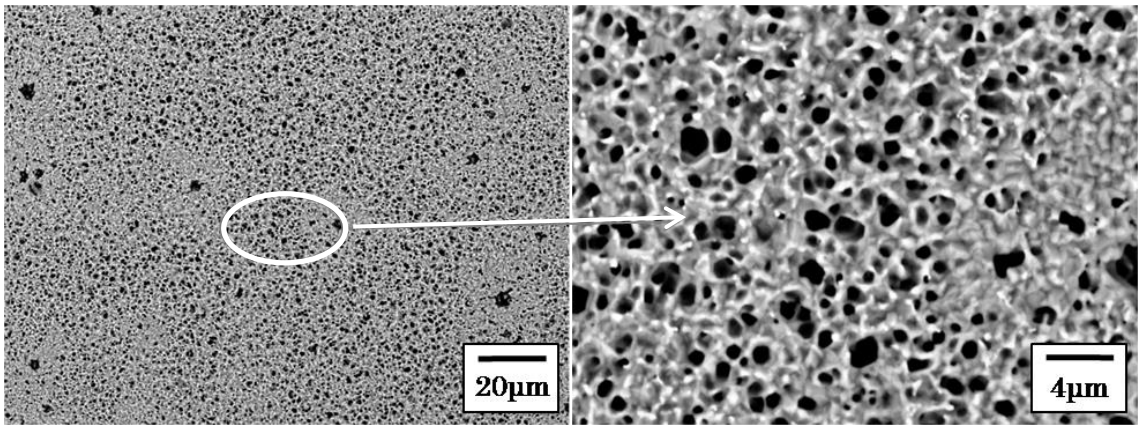


Fig.7.32　還元後基板表面 SEM 像
（大気中 800℃1 時間酸化後 H_2 ガス雰囲気中 650℃1 時間還元）

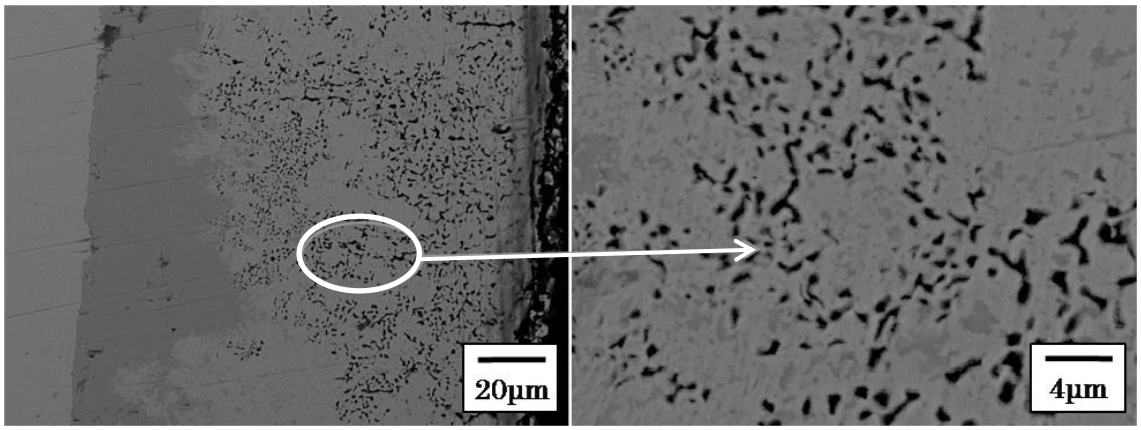


Fig.7.33　還元後基板断面 SEM 像
（大気中 800℃1 時間酸化後 H_2 ガス雰囲気中 650℃1 時間還元）

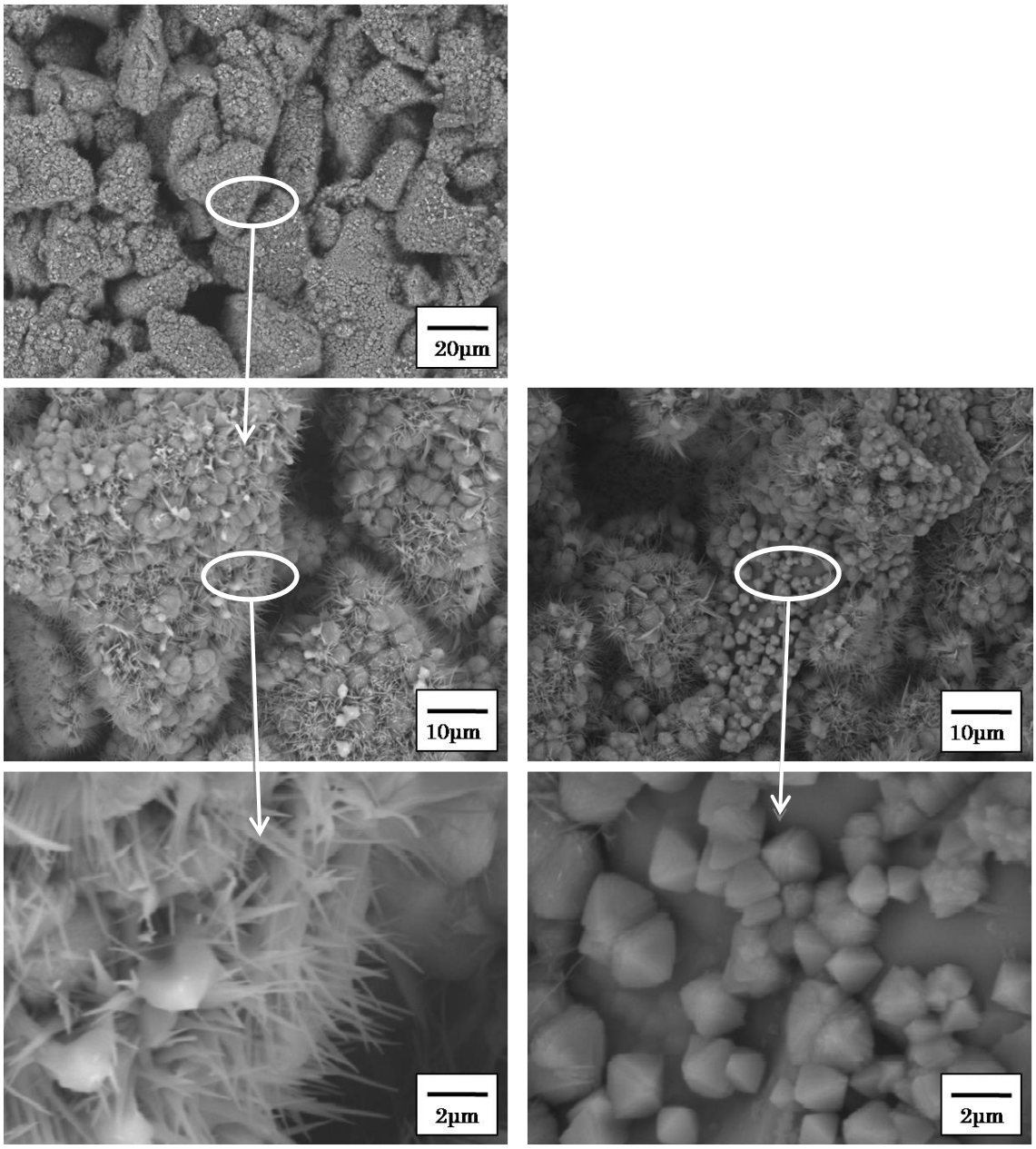


Fig.7.34　還元基板にスラグを塗りつけた鉄基板の水熱処理後表面 SEM 像
（大気中 800℃1 時間酸化後 H_2 ガス雰囲気中 650℃1 時間還元）
（水熱反応条件 250℃24 時間）

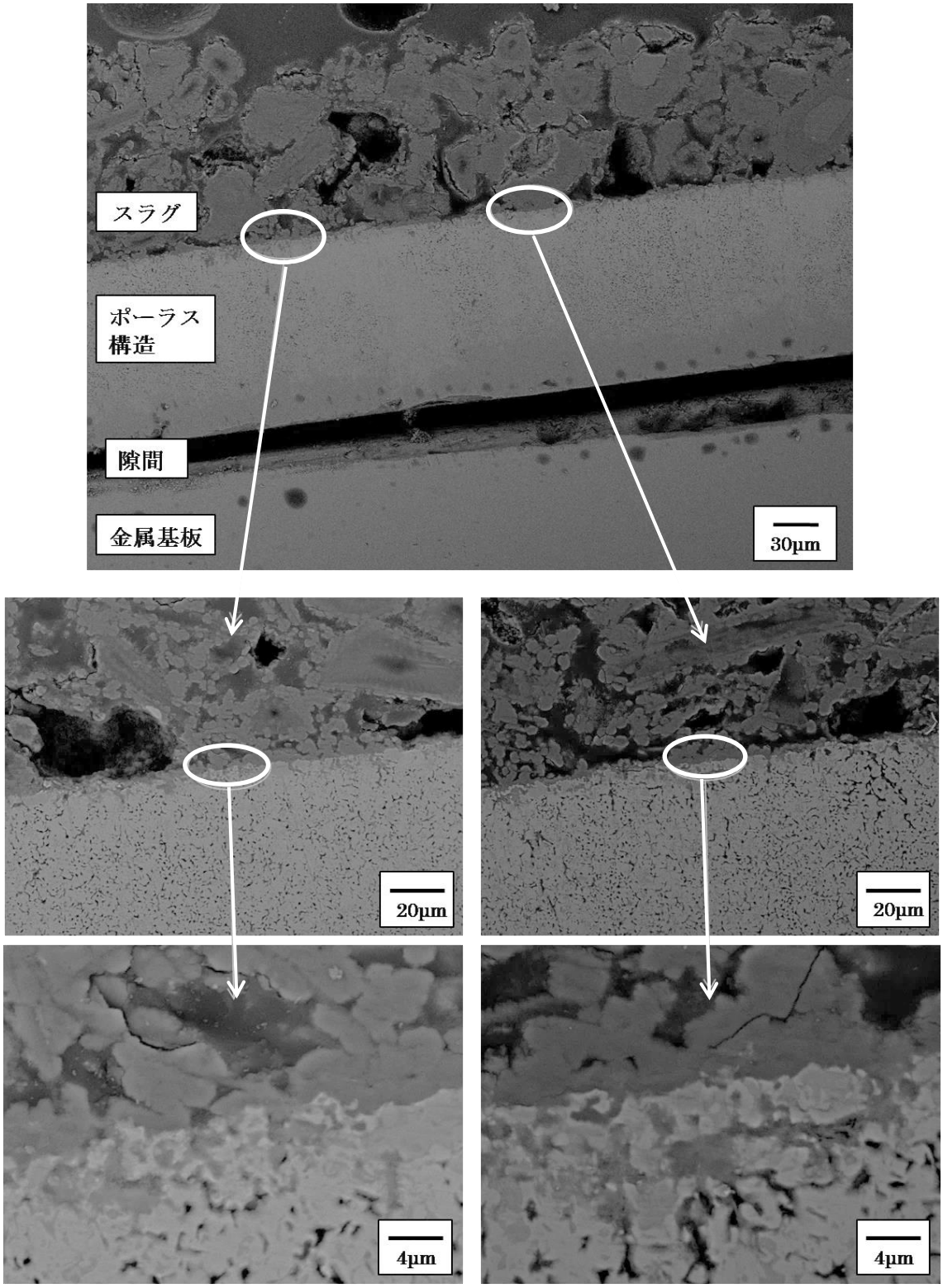


Fig.7.35　還元基板にスラグを塗りつけた鉄基板の水熱処理後断面 SEM 像
(大気中 800℃1 時間酸化後 H_2 ガス雰囲気中 650℃1 時間還元)
(水熱反応条件 250℃24 時間)

7.4　結言

本研究では、スラグの利材化のために水熱反応を利用してスラグ含有発泡ガラス材料の作製及びスラグ固着金属材料の作製を試み、以下の知見を得た。

(1) 高炉水砕スラグを混合したホウケイ酸ガラスにおいて、スラグ含有量が30mass%までは 200℃で 4 時間水熱反応を行うと、再加熱により発砲する材料が得られた。

(2) 30mass%高炉水砕スラグを混合したホウケイ酸ガラスにおいて、200℃で 8 時間水熱反応を行うと、微細な針状結晶を生成する材料が得られた。しかし、水熱反応時間が長時間になるに従い発泡性は失われていった。

(3) 高炉水砕スラグを混合したホウケイ酸ガラスに水熱反応を行った場合、小粒子(32～63μm)よりも大粒子(180～250μm)の方が大きな発泡性を有する材料が得られた。

(4) 小粒子の高炉水砕スラグと大粒子ホウケイ酸ガラスを混合した原料において、200℃で 8 時間水熱反応を行うと、微細な針状結晶を生成し、再加熱によりポーラス構造を形成する材料が得られた。

(5) 酸化・還元処理によって鉄基板の表面にはポーラス構造が形成し、水熱反応によってスラグがポーラス構造内部に侵入した状態で固化し、鉄基板表面にスラグが固着した材料が得られた。

参考文献

[1] 鉄鋼スラグ協会：鉄鋼スラグ統計年報(平成 22 年度実績)

[2] Y. Sugano, R. Sahara, T. Murakimi et al.：ISIJ Int., 45(2005), 6, pp.937-945

[3] 平井信充，前田荘一郎，勝山茂，田中敏宏：鉄と鋼，95(2009)，1，pp.1-6

[4] T. Yoshikawa, M. Hosokawa, T. Tanaka : ISIJ Int.,48(2008), 5, pp.557-562

[5] T. Yoshikawa, S. Hirano, N. Hirai and T. Tanaka : ISIJ Int., 48 (2008), pp.1322-1324.

[6] A. Nakahira, H. Naganuma, T. Kubo and Y. Yamasaki：J. Ceram. Soc. Japan, 116(2008), pp.500-504

[7] 須賀洋之：大阪大学工学部卒業論文 (平成 20 年度)

[8] T. Yoshikawa, S. Sato, T. Tanaka : ISIJ Int., 48(2008), 2, pp.130-133

[9] 高平信幸，吉川健，田中敏宏：日本金属学会誌，72(2008), pp.254-260

第８章　結言

本研究では、金属やスラグ・廃ガラスのようなエクセルギーの低い素材に対しても、低環境負荷プロセスを利用して表面微細構造を改質し、持続型環境社会の設計・構築に寄与できる材料機能の創出を試みることを目的として各種検討を行った。以下に、本研究により得られた知見を総括する。

第１章　　序論

エネルギー問題や資源の再利用について述べ、表面改質による電磁波吸収性の向上および水熱反応を利用した機能性セラミックス材料の創製に関する従来の研究について概説した。また、それらを踏まえて本研究の目的について述べた。

第２章　　酸化･還元処理による表面多孔質層を有する金属の光吸収

金属基板表面を酸化・還元することによって得られた表面多孔質層を有する銅と鉄の基板に対し、紫外－可視－赤外光の吸収能について検討した。

表面多孔質層の細孔径および多孔質層の厚さは酸化・還元処理温度と時間に依存していることがわかった。例えば、より小さな孔径の微細多孔質構造は、低温で還元した酸化鉄基板の表面で観察された。還元の保持時間が増加するとともに、銅と鉄両方ともに細孔構造は粗大化し、細孔径は大きくなった。銅と鉄基板の光吸収測定の結果、鏡面処理を施した表面を有する基板よりも多孔質層を有する基板の方が、広範囲の波長領域においてより高い光吸収効率を示し、最も高い光吸収効率は、微細多孔質構造を有する金属基板に対して得られた。特に、紫外－可視－近赤外波長領域において 75～80%を超える光吸収が、低温で酸化・還元した微細多孔質構造を有する鉄基板で得られた。

この光吸収率は、従来の平らな表面を有する金属基板の光吸収率よりも高く、鉄酸化物や銅酸化物のような酸化物基板に匹敵するものであり、還元された金属表面は一般的に高い熱伝導率を有しているため、表面の多孔質構造を有する金属基材は、太陽光エネルギーの高効率利用のための有益な材料であることが期待できることがわかった。このように、酸化・還元処理は、金属の表面に多孔質の凹凸構造を作るための、また紫外－可視－赤外光の波長にわたって高い光吸収効率を得るための簡便な方法であることが明らかとなった。

第３章　　酸化・還元処理を施した鉄基板の表面微細組織の形態と電磁波吸収性の関係

鉄基板を用いて電磁波吸収性の優れた材料を作製するために、鉄基板表面に対する酸化・還元処理の温度と保持時間を変えて、表面微細構造の変化および

その変化に伴う基板表面の電磁波吸収特性について検討した。

酸化処理の温度ならびに保持時間を固定し、還元処理の時間のみを変化させて還元を行った場合には、酸化処理の温度によって異なる傾向が得られた。酸化処理の温度を 873K に固定し、一定時間による酸化処理を行った後、還元温度を 773K に固定して様々な保持時間のもとで還元すると、還元処理の保持時間に伴い基板表面に対する電磁波吸収率は高くなることがわかった。この要因としては、表面微細孔構造の分布および径が不均一であったものが、還元処理の保持時間の経過と伴に均一性が増したことが影響している可能性がある。一方、酸化処理の温度を 973K および 1073K に固定し、一定時間による酸化処理を行った後、還元温度を 773K に固定して様々な保持時間のもとで還元すると、873K で酸化処理を行った場合とは反対に還元処理の保持時間の経過とともに鉄基板表面の電磁波吸収率が低くなることがわかった。この要因としては、SEM 像から還元処理の保持時間の経過とともに焼結が進み、表面微細孔構造の細孔径が粗大化し、不均一性が増したことが影響している可能性があることがわかった。

また、本研究における実験条件下で、鉄基板を用いた電磁波吸収材料作製のための最適条件としては、873K, 1 時間酸化の後 773K, 1 時間還元した場合であり、この条件での電磁波吸収率は、鏡面処理した鉄基板の表面に対する電磁波吸収率よりも約 50%向上した。

以上の実験結果から、酸化・還元処理した鉄基板表面に対する電磁波吸収特性の向上は、表面微細孔構造の分布および細孔径の均一性が重要な要因であることが明らかとなった。

第４章　Ｍｏ基板の酸化・還元処理による表面微細構造の形成と光吸収性の評価

製鉄所の未利用熱を有効利用することを目指し、TPV 発電固体素子材料の吸収面の作製を目的として、Mo 基板に酸化・還元法を施すことによって形成される表面微細構造および光吸収性への影響を調査し、その実用的利用として、酸化・還元処理を施し表面微細構造が形成された Mo 基板を TPV 発電固体素子材料吸収面としての利用を試みた。

酸化・還元法により Mo 基板に表面微細構造が形成され、その光吸収率は鏡面状態の Mo 基板に比べて最大 7 倍向上し、赤外線領域においても 70%となることがわかった。酸化・還元法によって表面微細構造が形成された Mo 基板に、再酸化を施すことによって、表面微細構造による光吸収率向上と、元来光吸収率が高い酸化物の形成の両方の影響を受け、鏡面状態の Mo 基板に比べて最大 9 倍光吸収率が向上した。また、酸化・還元のみの Mo 試料よりも高い光吸収率を示し、その光吸収率は赤外線領域においても 90%となることがわかった。

さらに、表面微細構造を持つ Mo 基板を TPV 発電固体素子材料の吸収面とし

て用いた結果、その表面温度は鏡面状態の Mo 基板より最大約 200K 上昇し、得られた起電力は、鏡面状態の Mo 基板より最大 0.25V 高い値を示すことが明らかになった。

第５章　　多重反射を生じるための、表面微細構造の形態条件に対する一考察

第 2～4 章から、銅、鉄、ならびに Mo 基板に対して酸化・還元処理を行うと、基板表面に微細構造が形成することがわかった。そして表面の微細構造を有する金属基板に太陽光を照射すると、紫外－可視－赤外光の波長にわたって高い光吸収効率が得られることがわかった。そこで本章では、銅および鉄、ならびに Mo 基板に対して、酸化・還元処理を行うことによって形成される表面微細構造の形態と光吸収率の増加に対する関係について考察を行った。その結果、銅および Cu-Sn 合金、鉄、ならびに Mo 基板に対して、酸化・還元処理を行うことによって形成される表面微細構造の形態と光吸収率の増加に対する関係はおよそ次のように総括できることがわかった。

先ず、材料に対する光吸収率が元々高い値を持つ場合には、少ない回数の多重反射を仮定するのみで光吸収率の飛躍的な増加が見込まれることが分かった。一方、光吸収率が元々低い場合には、表面構造の改質による多重反射の効果を仮定しても、予想される光吸収率の増加量は少ないことが明らかとなった。

次に、表面微細構造へ光が入射した場合に多重反射を生じる確率は入射光の波長に依存する可能性があり、細孔径の小さな細孔が密に存在する場合よりも、細孔径の大きな細孔組織が最表面で密に分散している場合の方が、長波長域の光に対する多重反射を促進し、長波長に対する電磁波吸収性を向上させることができることがわかった。

さらに、基板材料が銅や鉄の場合に形成される表面ポーラス構造よりも、基板が Mo の場合に形成される針状組織の集合体から成る表面微細構造の方が、特に長波長域における電磁波吸収率の増加に対して有効であることがわかった。

第６章　　針状表面構造を有する高炉水砕スラグ水熱固化体の作製ならびに電磁波吸収性の評価

第 2 章、第 3 章及び第 4 章では、金属基板表面を酸化・還元することによって得られた表面多孔質層を有する銅、鉄及び Mo の基板に対し、電磁波吸収性について検討した。

第 6 章では、高炉水砕スラグに水熱処理を施し、針状表面構造を有する固化体の作製を試みた。その結果、200℃以上の温度で水熱反応を進行させることによって板状または針状の水和物結晶を表面に有するスラグ水熱固化体が得られることがわかった。また、板状または針状結晶を有するスラグ水熱固化体について、固化体表面に生成した化合物の同定を試みた結果、固化体表面には

Tobermorite 系水和物結晶ならびに Hibschite 結晶が形成されることがわかった。

次に板状または針状表面構造を有するスラグ水熱固化体の電磁波吸収性を調査した結果、表面構造における板状もしくは針状結晶の有無に関わらず水熱反応後のスラグ固化体に対する電磁波吸収率は50%以下と低く、さらに針状または板状表面構造を形成した場合には電磁波吸収率は平滑面の場合よりも低くなることがわかった。一方、板状もしくは針状構造を有するスラグ固化体表面に AuPd 蒸着を施すことによって得た金属表面に対しても電磁波吸収性を調査した結果、同じくAuPd蒸着を施した 平滑板よりも高い電磁波吸収率を示し、その値は紫外～可視～近赤外の幅広い波長範囲で90%以上となることがわかった。

さらに、微細構造同士で比較すると針状の結晶形態を有する金属表面の方が板状の結晶を持つ金属表面構造よりも高い電磁波吸収性を示すことがわかった。

以上の結果から、高炉水砕スラグに水熱処理を施すことによって板状または針状の結晶をスラグ固化体表面に形成させ、さらに表面を金属状態とすることによって電磁波吸収率を大幅に向上できることが明らかとなった。

第７章　スラグ含有発泡ガラス材料の作製の試みならびにスラグ固着金属材料の作製の試み

高炉水砕スラグの利材化のために水熱反応を利用してスラグ含有発泡ガラス材料の作製ならびにスラグ固着金属材料の作製を試みた。

高炉水砕スラグを混合したホウケイ酸ガラスにおいて、スラグ含有量が30mass%までは 200℃で 4 時間水熱反応を行うと、再加熱により発泡する材料が得られた。30mass%高炉水砕スラグを混合したホウケイ酸ガラスにおいて、200℃で 8 時間水熱反応を行うと、微細な針状結晶を生成する材料が得られた。しかし、水熱反応時間が長時間になるに従い発泡性は失われていった。高炉水砕スラグを混合したホウケイ酸ガラスに水熱反応を行った場合、小粒子（32～63μm）よりも大粒子（180～250μm）の方が大きな発泡性を有する材料が得られた。小粒子の高炉水砕スラグと大粒子ホウケイ酸ガラスを混合した原料において、200℃で 8 時間水熱反応を行うと、微細な針状結晶を生成し、再加熱によりポーラス構造を形成する材料が得られた。

また、酸化・還元処理によって鉄基板の表面にはポーラス構造が形成し、水熱反応によってスラグがポーラス構造内部に侵入した状態で固化し、鉄基板表面にスラグが固着した材料が得られることが明らかになった。

本研究では、以上説明したように、Cu、Fe、Mo 基板に対して酸化・還元処理を施すと金属基板表面に表面多孔質層が形成されること、また表面多孔質層を有する金属基板の太陽光吸収性が向上することを明らかにした。また、高炉水砕スラグに対して水熱処理を施すと針状表面構造を有する固化体を作製するこ

とにも成功した。そして針状表面構造を有する固化体に金属薄膜を蒸着すると、表面多孔質層を有する金属基板同様に太陽光吸収性が向上した。

さらに高炉水砕スラグの利材化のために水熱反応を利用してスラグ含有発泡ガラス材料の作製にも成功した。

電磁波吸収金属表面の実用的利用として、酸化・還元処理を施し表面微細構造が形成された Mo 基板を TPV 発電固体素子材料吸収面としての利用を試みた結果、熱源からの輻射光を吸収し、鏡面研磨状態の Mo 試料よりも高い温度を示した。また、その結果として固体素子として用いた Mo 基板の放射面から放つ輻射光の総量が増加し、太陽電池にてより高い起電力を得られることが分かった。

本研究が、低環境負荷プロセスを利用して金属および酸化物の表面微細構造を改質し、環境社会の設計・構築に寄与できる材料機能創出のための基礎情報を提供するものとなり、材料工学の発展の一助になれば幸いである。

謝辞

本論文は大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻・教授　田中 敏宏　先生のご指導のもとに、「低環境負荷プロセスによる金属・スラグの表面微細構造改質の試みとその応用」についてまとめたものである。

本研究の遂行と本論文の作成にあたり、田中 敏宏　教授には、多大かつ非常に有益なるご教示ならびにご指導を賜りましたことに対して心から厚く感謝申し上げます。

本論文の作成にあたりご指導をいただきました大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻・教授　竹内 栄一先生、大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻・教授　宇都宮 裕先生、大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻・准教授　勝山 茂先生に深く感謝申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、有益なご教示ならびにご助言を賜りました大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻・助教　鈴木 賢紀先生、大阪大学大学院工学研究科・鉄鋼元素循環・新日鐵住金共同研究講座・特任助教　中本将嗣先生に深く感謝申し上げます。

本研究の機会を与えてくださるとともに、暖かなご指導を賜りました水の科学と技術に関する研究所・代表　山崎 仲道先生に心より厚く感謝申し上げます。

研究室に暖かく迎えてくださるとともに、ご協力を賜りました大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻　界面制御工学領域　田中研究室のみなさまに深く感謝の意を表します。

そして最後に、私がここまでたどり着くまでに、励ましてくださったすべての方々に感謝の意を表します。多くの方々に支えられて、私は今日まで無事に研究を続けることができました。ここに言葉で書き尽くせないほどの感謝の意を表し、心より厚く感謝申し上げます。

本学位論文に関係する投稿論文

(1) Masanori Suzuki, Toshifumi Yamamoto, Yohei Katayama, Soichiro Kuwata and Toshihiro Tanaka, “Light Absorption by Metals with Porous Surface Layer Formed by Oxidization-Reduction Treatment”, Materials Transactions, Vol.53, No.9 (2012), pp.1556-1562.

(2) 山本寿史、片山陽平、鈴木賢紀、勝山茂、田中敏宏: “水熱反応を利用した針状表面構造を有する高炉水砕スラグ水熱固化体の作製ならびに電磁波吸収特性の評価”、日本金属学会誌, Vol.76, No.12, (2012),pp.661-668.

(3) Masanori Suzuki, Toshifumi Yamamoto, Soichiro Kuwata, Bora Derin, Nakamichi Yamasaki and Toshihiro Tanaka, “Fabrication of Porous Glass Material accompanying Needle-shaped Hydrate Crystals using Hydrothermal Treatment for Blast-furnace Slag and Borosilicate Glass Mixture”, Materials Transactions,Vol.54, No.9, (2013),pp-1741-1749.

その他の論文：

Kana Hosogi, Toshifumi Yamamoto, Hiroshi Inamaru, Yuri Mori, Zhixia Li, Nakamichi Yamasaki and Toshihiro Tanaka, “Carbonization of Bamboo and Japanese Cedar under Soft Hydrothermal Conditions”, Journal of American Institute of Physics, Milville, New York, 2010, AIP CONFERENCE PROCEEDINGS 1251, (2010), pp.292-295.