

〈特別研究課題〉 高速吸放熱応答を示す住宅用潜熱蓄熱
パネル材料の開発

助成研究者 名古屋大学 小橋 眞



高速吸放熱応答を示す住宅用潜熱蓄熱パネル材料の開発

小橋 眞
(名古屋大学)

Development of heat storage panel with high-speed response for residential purposes

Makoto KOBASHI
(Nagoya University)

Abstract :

Aiming at an effective utilization of the solar heat, we investigated some elemental technologies for developing a construction-use panel which capsules a phase change heat storage materials. Especially, we focused on (i) the mechanical properties and deformation behavior of porous aluminum, (ii) thermal conductivity of heat storage material/porous aluminum composites, and (iii) manufacturing method for porous aluminum alloys by a space-holder method. The morphological characteristic of porous aluminum is one of the important factors for improving the mechanical property. Cell edges with low aspect ratios (low length/diameter ratio) are beneficial to the high compressive strength. Since aluminum is a highly heat conductive metal, the hybridization of aluminum with the heat storage material was proved to be an effective method to improve the heat conductivity. A novel processing technique, the space-holder method, was employed to fabricate the porous aluminum. The space-holder method was proved to be the effective method for producing porous aluminum alloys with a controlled pore size and porosity.

1. はじめに

震災による電力事情の変化に伴い、冷暖房を始めとする電力消費の少ない住宅の開発は非常に重要な課題となっている。環境に調和した省エネルギー技術としては、太陽光発電・太陽熱蓄熱技術

を始めとして、数多くの研究が実施されている。これらの中で熱エネルギーの有効利用方法である蓄熱技術は、熱を他の形のエネルギーに変換しないで、熱エネルギーの形態で貯蔵する技術である。一般に、蓄熱の方法は図1に示すように顕熱と潜熱といった熱エネルギーを利用する直接蓄熱と、化学エネルギーを利用する間接蓄熱の2種類

に大きく分けられる。本研究では直接蓄熱である潜熱蓄熱を用いた技術開発を行う。表1に潜熱蓄熱剤の代表的な素材と単位重量当たりの蓄熱容量を示す。これらの蓄熱剤の中でも、潜熱蓄熱剤は、一定温度で大量の熱エネルギーを蓄えることが可能である。また、潜熱蓄熱剤を含有するパネル建材は、相変態以上の温度では太陽熱を蓄え、相変態温度以下では、蓄えた熱を放出する。これにより、居住空間の温度が一定に保たれ、電力需要の平準化に寄与することが期待できる。現在、蓄熱パネルとしては蓄熱量が大きい潜熱型蓄熱剤をケーシングしたサンドイッチ構造パネルが提案されている。しかしながら、パネル材は使用中に外力が作用するため、その強度の向上は重要な課題である。さらに、代表的な潜熱蓄熱剤である酢酸ナトリウム3水和物($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、または、硫酸ナトリウム10水和物($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)の熱伝導率は大変低い(例えば、酢酸ナトリウム3水和物の熱伝導率は約 $0.2 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ であり、アルミニウムの1/1000程度)、吸放熱速度が致命的に遅いという欠点を有する(図2)。また、蓄熱時に液相に変態するために、蓄熱時は強度がゼロに

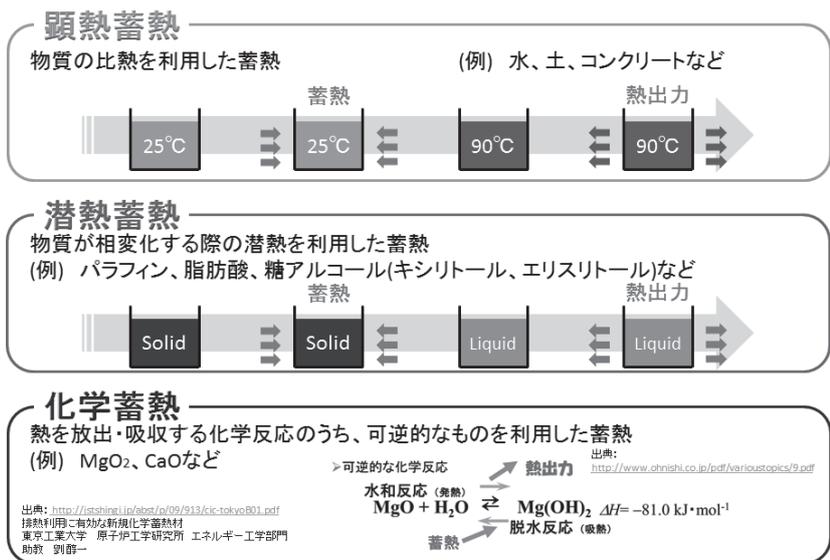


図1 代表的な蓄熱技術(顕熱蓄熱, 潜熱蓄熱, 化学蓄熱)

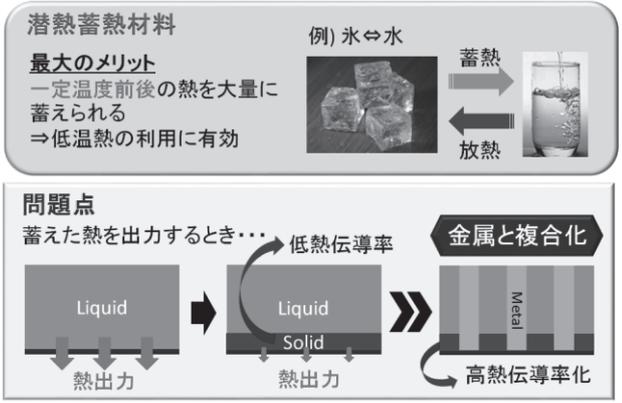


図2 潜熱蓄熱剤の課題点

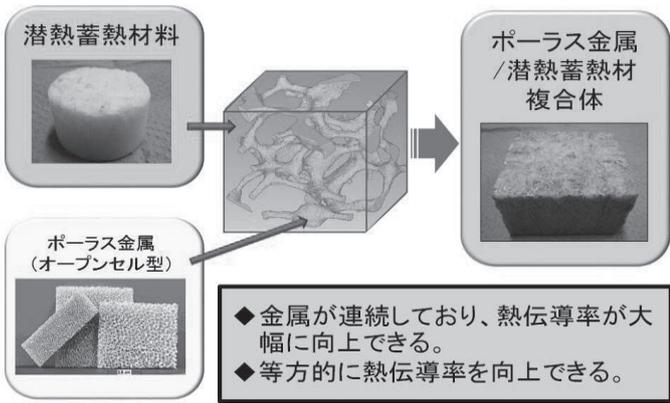


図3 オープンセル型ポラスアルミニウムと潜熱蓄熱剤との複合化

なってしまう。そこで、本研究では軽量構造用材料として利用されているオープンセル型ポーラスアルミニウム(アルミニウムフォーム)の空間部分に潜熱型蓄熱剤を充填した蓄熱剤/アルミニウム複合材料を作製し、①ポーラスアルミニウムを強化材として利用してパネル強度を向上することと、②熱伝導率が200 W/m・Kと、一般的な潜熱蓄熱剤より1000倍程度高いアルミニウムの高熱伝導性を利用して蓄熱剤の有効熱伝導率を改善することを目的とした要素技術の開発を行った。具体的には、スポンジ状構造を持つ連通気孔型ポーラスアルミニウムを用い、図3に示すようにその気孔部に潜熱蓄熱剤を充填した複合材料を製造することに取り組んだ。これは、アルミニウムが3次元等方的に連結する構造なので、高い有効熱伝導率が期待できる。これにより、従来型の材料と比べて、高強度・高剛性であり、さらに飛躍的に吸放熱速度が高い蓄熱型蓄熱パネルの実現を目指す。また、スペースホルダー法を用いたポーラスアルミニウム合金の作製にも取り組んだ。

表1 各種潜熱蓄熱剤の融点と単位重量当たりの蓄熱量

蓄熱材名前	融点(°C)	潜熱量(J/g)
キシリトール	94	280
エリスリトール	121	344
硫酸ナトリウム十水和物	32	210
酢酸ナトリウム三水和物	57	210

2. 実験に用いた試料

本研究では、利用する熱源が太陽熱を想定しているため、表1に示した各種潜熱蓄熱剤の中でも融点が高温度である糖アルコール類(キシリトール, エリスリトール)は除外した。また、硫酸ナトリウム十水和物は融点が32°Cであり、もっとも研究目的に合致しているが、オープンセル型ポーラスアルミニウムとの複合化による熱伝導率向上効果を評価するためには、融点が低すぎて熱伝導率の測定が正確に実施できないことが懸念されたので、今回の実験では、図4に示すような粉末状の酢酸ナトリ

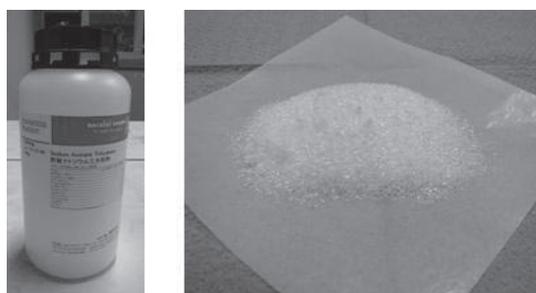


図4 酢酸ナトリウム三水和物

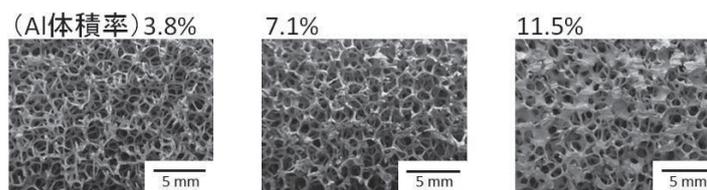


図5 オープンセル型ポーラスアルミニウム(Duocel®)

ウム三水和物を利用した。次にオープンセル型ポーラスアルミニウムとしては、インベストメント鑄造法で作製され、相対密度(アルミニウム体積率)が3.8%, 7.1%, 11.5%であるDuocel®(ERG)を用いた。オープンセル型ポーラスアルミニウムの気孔構造を図5に示す。

3. オープンセル型アルミニウムフォームの変形挙動解析

3.1 はじめに

潜熱蓄熱剤と複合化するオープンセル型アルミニウムフォームは熱伝導率の向上だけでなく、建材を始めとする蓄熱構造物として利用する際には、力学特性の強化材としての効果も期待できる。特に、僭越型蓄熱剤は、吸熱時に液相になっているので、外力に抵抗することができない。この場合、アルミニウムフォームが外力に対して、十分な抵抗力を示す必要がある。そこで、強化相となりうるアルミニウムフォームの変形挙動の調査を実施した。本節では、オープンセル型アルミニウムフォームへ圧縮荷重を負荷した際の応力-ひずみ関係を測定するとともに、X線CTを用いた3次元画像を用いて圧縮変形挙動を解析した。

3.2 試料準備

本研究では、供試材料としてオープンセル型アルミニウムフォーム(相対密度: 3.6, 7.1, 11.5%, 気孔径40 ppi, ERG製Duocel[®])を用いた。アルミニウムフォームは、放電加工によってφ15 mm, 高さ22.5 mmの円柱形に加工して、圧縮試験に供した。

3.3 圧縮試験による強度測定

アルミニウムフォームの圧縮中の変形の様子を連続写真を図6に示す。一見、アルミニウムフォーム全体が均一に変形しているように見えるが、詳細にみると点線で囲んだ変形帯が観察され、この部分のみに局所的な変形が集中していた。また、ある変形帯で密化が進行した後、新たな変形帯に変形の集中が移動することで全体の変形が進むことがわかった。一般にクローズドセル型アルミニウムフォームの圧縮変形には密度差が影響しており、密度が低い面から順に変形していくことが知られている。このことから、今回用いたオープンセル型アルミニウムフォームが同様な変形を示した原因として、試験片内のわずかな密度差が影響していると考えられる。

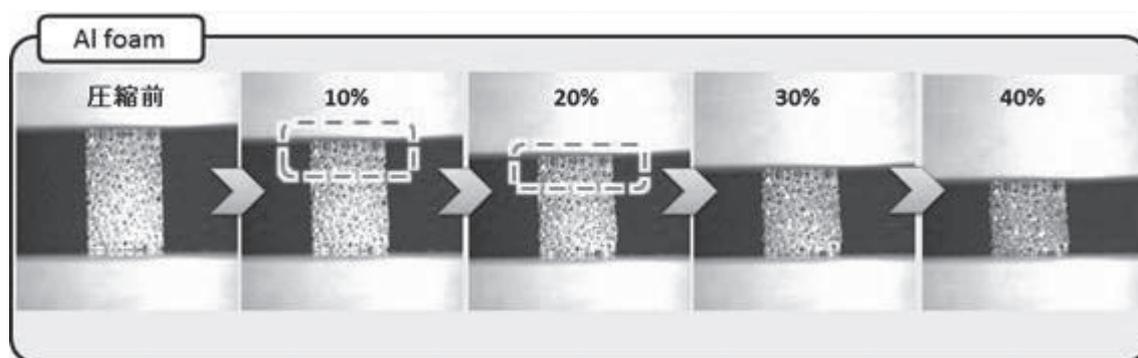


図6 オープンセル型アルミニウムフォームの圧縮変形過程

図7に相対密度の異なる試料の圧縮変形時の応力-ひずみ線図を示す。いずれの相対密度の試料においても、一定の応力レベルで大きく変形が進む領域(プラトー領域)がみられる。このプラトー領域で、先に示したような局所的な変形帯の密化が連続的に生じている。このようなプラトー応力がX軸に平行に滑らかに表れていることは、実験に利用したアルミニウムフォームが比較的均質であることを示している。ここで、フォームを構成しているエッジ(梁)の長さ、アスペクト比(長さ)と直径の比)などの要因が力学特性に大きな影響を与えることは明らかであるが、このような

フォームの形(構造)に起因する力学特性の変化は、図6、7に示したような巨視的な力学特性のみからは理解ができない。そこで、微視的な変形挙動を明らかにするために、X線CTを用いたオープンセル型アルミニウムフォームの変形挙動観察を行った。

4. X線CTを用いた微視的変形挙動の観察

4.1 X線CTによる3次元モデル作成

オープンセル型アルミニウムフォー

ムの変形挙動は局所的で、大変、複雑な現象であるので、現時点では、十分な理解がされているとは言い難い。そこで、アルミニウムフォーム中に発生する応力分布を正確に予測するためにX線CTにより撮影した3次元モデルを用いたイメージベースシミュレーションを実施した。X線CT装置は、TOSCANER-32252 μ hd(東芝ITコントロールシステム(株))を用いた。装置の外観を図8に示す。いずれの撮影時

も、X線管の管電流、管電圧はそれぞれ50kV、100 μ Aとした。また、CT像の3Dモデル化はVOXELCON 2011((株)くいんと)を用いた。

X線CTで撮影した透過画像は、図9に示す

ように断面画像に再構成し、それを積層することにより3次元画像を得た。本研究では、積層した画像を立方体の積み重ねであるボクセルモデルとした。ボクセルモデルは、オープンセル型ポーラスアルミニウムのような複雑な構造をモデル化する際に、非常に強力な解析を進めることができるので、これを採用した。

図10は、相対密度の異なるオープンセル型ポーラスアルミニウムの外観とX線CTで撮影した3次元ボクセルモデルを示す。いずれのボクセルモデルも、アルミニウム部分と空間部分のX線強度の閾値を適切に調整することにより、気孔率と気孔形態を正確に再現するボクセルモデルを作成することができた。

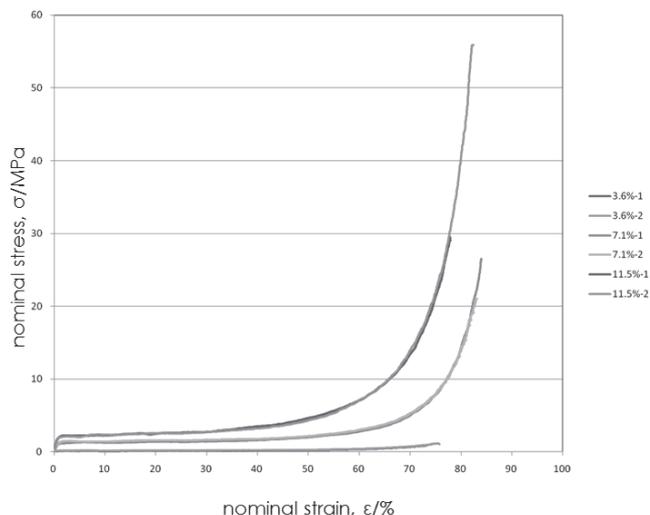


図7 オープンセル型アルミニウムフォームの圧縮の応力-ひずみ線図

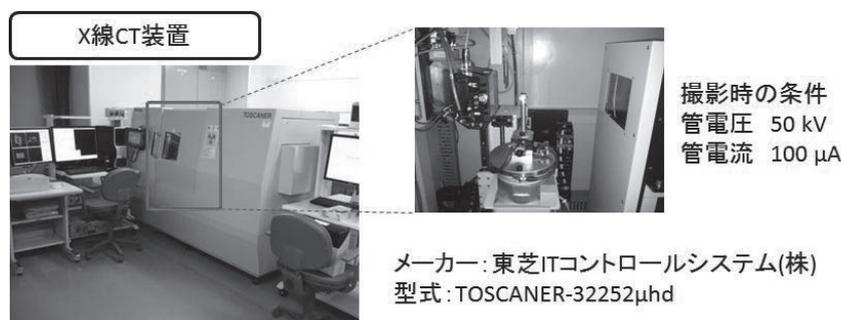


図8 構造解析に利用したX線CT装置

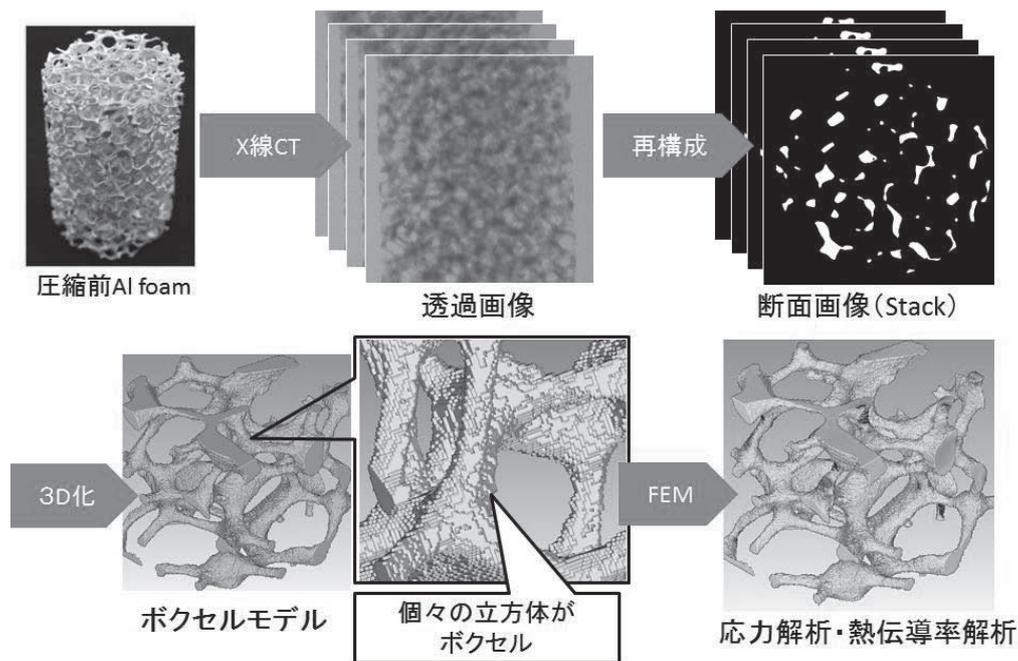


図9 切り出したサンプルからボクセルモデルを作成する手順

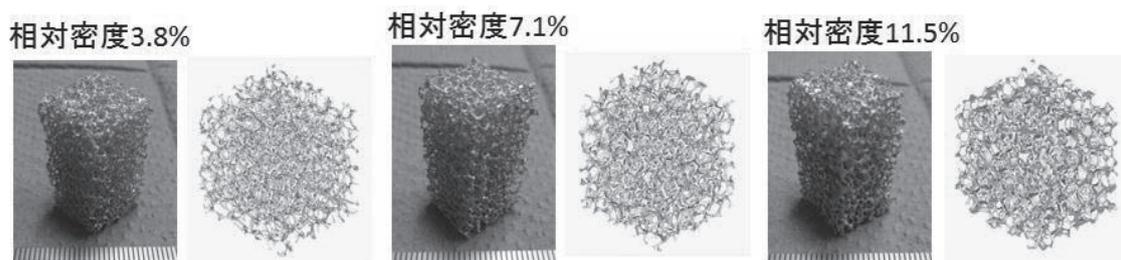


図10 相対密度の異なるオープンセル型ポーラスアルミニウムの外観とX線CTで撮像した3次元ボクセルモデル

4.2 変形挙動のX線CTによる観察

最初に、荷重無負荷時のアルミニウムフォームのX線CTを撮像した。その後、各試料を5%、10%、20%、40%と圧縮していくそれぞれの段階で同様にX線CTを撮像し、モデル化することで圧縮変形過程のアルミニウムフォームの様子を観察した。圧縮変形は、(株)東京衝機製造所製<油圧式万能材料試験機：最大荷重50tf>を用いて施した。試験片はφ20mm、高さ28mmの円柱を用いた。圧縮試験は、試験温度：室温、クロスヘッド移動速度：1.5mm/minで行った。また、試料と圧盤間の摩擦をテフロンシートにより軽減させた。撮像したモデル全体を10等分し、各部位の気孔率(X線CT画像から計測)を比較した結果を図11に示す。図11より、図中の試料上部にあたる部位⑧、⑩の気孔率が高い(相対密度が低い)ことが明らかである。また、この試料の内部のミーゼス相当応力分の解析結果から、気孔率の低い試料上部に高い応力が作用することも明らかになった。

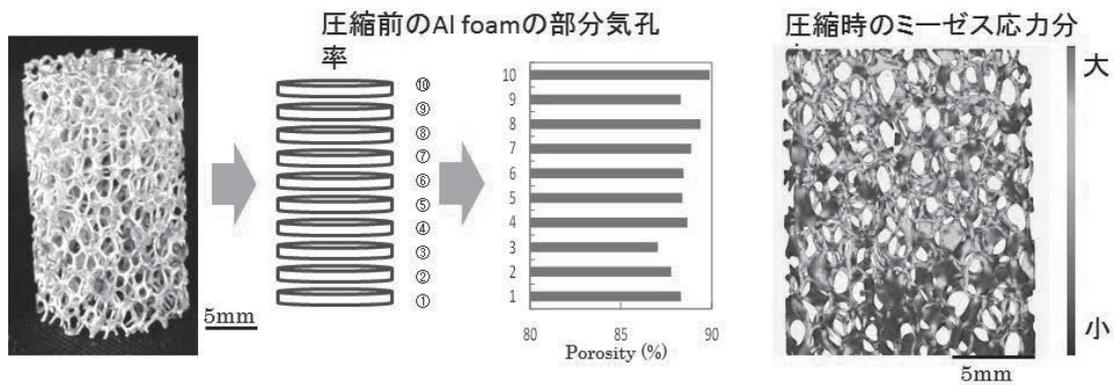


図11 圧縮変形前のアルミニウムフォームの気孔率の分布

図12にX線CT画像を用いた変形挙動の観察結果を示す。図から、オープンセル型アルミニウムフォームは比較的気孔率の高いモデル上部から変形が開始し、その周囲から局所的な変形が起きていることが明確に示されている。ビデオ画像を用いたマクロ観察では、判別が困難であった変形挙動がX線CTを用いた解析により、より鮮明に解析可能である。

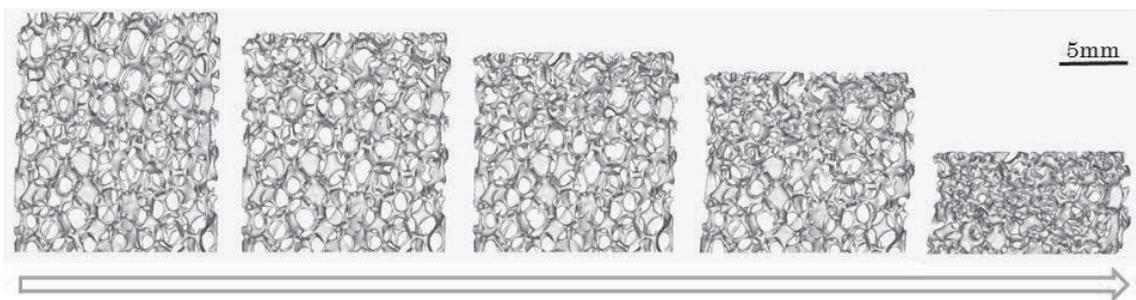


図12 X線CT画像を用いた変形挙動の観察

次に、変形過程のアルミニウムフォームの様子を、より拡大して観察した3次元画像を図13に示す。ここでは、代表として圧縮前に圧縮軸にほぼ平行なエッジを四角、圧縮軸にほぼ垂直なエッジを楕円で囲い、その圧縮に伴う変形挙動を観察した。まず、圧縮軸にほぼ平行なエッジは圧縮の初期段階で座屈変形をしているのが分かった。そして圧縮軸に垂直なエッジは圧縮に伴って曲げ変形をしていた。特に、圧縮軸方向にあるセルエッジがよく変形していた。また、アスペクト比の小さい(太くて短い)エッジは変形していない様子が観察できた。

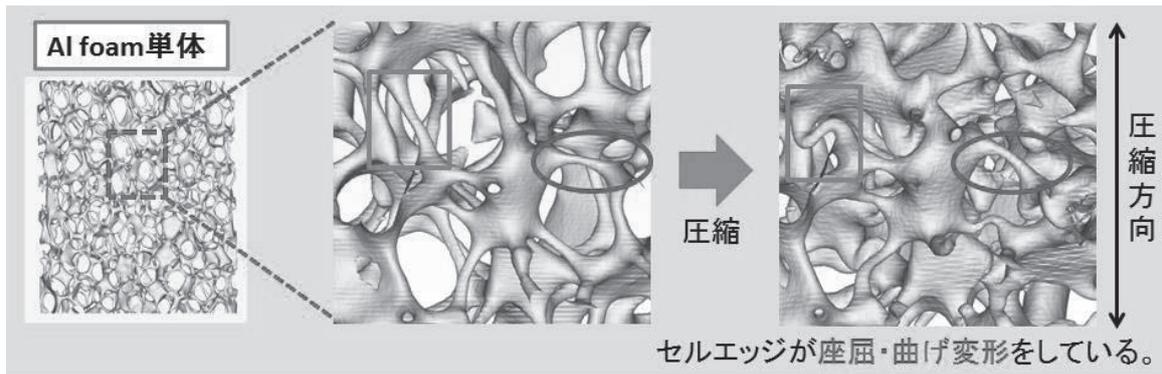


図13 変形挙動の微視的観察

本章で得られた結論の確定には一層の検討が必要であるものの、上記の結果から、エッジ部分の形状制御により、力学特性の向上が望めるという結論を得ることができる。すなわち、アルミニウムフォームとしては、気孔率分布が均質であり、エッジ部分のアスペクト比が小さい(太短い)ものを利用すると、一層の高強度化が望めると考えられる。

5 複合材料の作製

5.1 はじめに

本章では、潜熱蓄熱剤との複合化および熱的特性に関する結果を報告する。まず、予備実験として本研究で取り扱う酢酸ナトリウム三水和物の融解時の挙動を調べてみた。融点が58℃であるので、電気炉を用いて10gを100℃で2時間保持してみたところ、中心部は融解していたが、図14に示すように表面が白色の固体になっていた。酢酸ナトリウム三水和物は120℃から脱水を開始するので、この表面の白色の物質は脱水が起こって酢酸ナトリウム無水和物になったものと考えられる。酢酸ナトリウム無水和物は融点が320℃で、これ自体は蓄熱剤として使えないため、よ

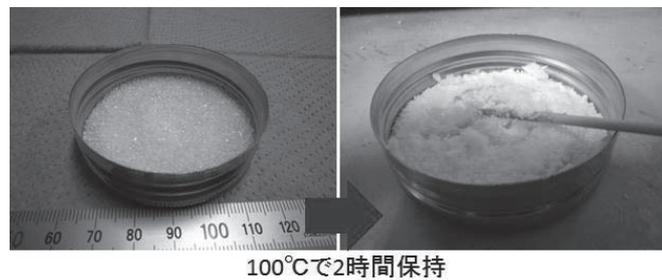


図14 電気炉で100℃まで加熱した酢酸ナトリウム三水和物の変化の様子

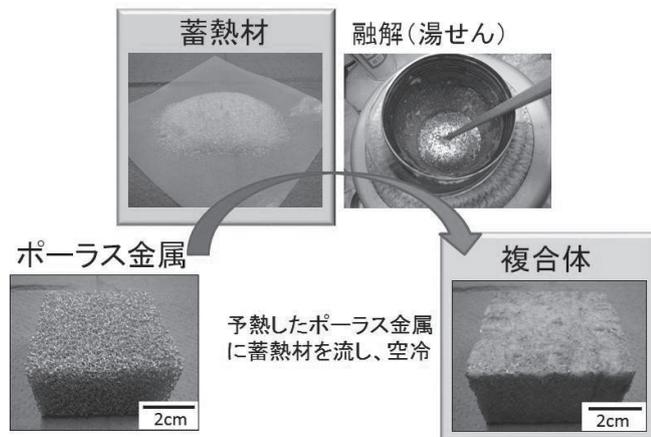


図15 湯せんを利用した複合化プロセス

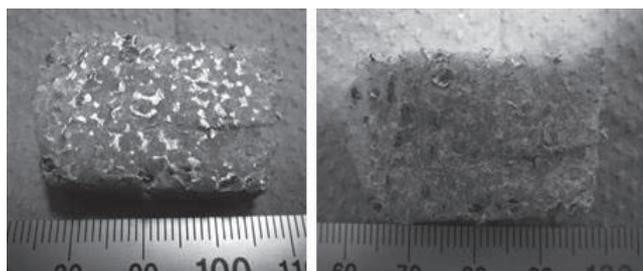


図16 複合化した試料の外観と断面写真

り低温で融かす必要があることがわかった。そこで、次は、湯せんを使って融かすことにした。マントルヒーターを用いて湯せんにかけて融解したところ、脱水現象が生じることはなく、融かして樹脂型に流し込んで成形することができたので、本研究では、湯せんを利用することにした。液状時の粘度も、ほぼ水のような状態であった。そこで、図15に示すようにオープンセル型ポラスアルミニウムの切れ端の上から流し入れることによる複合化を試みた。まずは、アルミニウムフォームに湯せんにより融解した酢酸ナトリウム3水和物を流し込んだが、試料上部に多数の気泡が残存した。そこで、真空脱泡を試みたが、酢酸ナトリウム3水和物は真空引きをすると沸騰してしまい試料作製ができなかった。このため、予め必要な厚さよりも1 cmほど厚く蓄熱剤を添加し、固化後に不必要な部分を切除することにして健全な試料を作製することに成功した。図16に、この方法で作製した試料の外観写真と断面写真を示す。

5.2 熱伝導率の測定

4章で作製した蓄熱複合材料の熱伝導率は、定常法によって計測した。厚さ方向の熱伝導率を測定した。実験方法の概略を図17に示す。定常法は、試料を2本の構成棒で挟み、片方を加熱、もう片方を冷却することで試料に定常熱流を流す。そのときの構成棒内数点の温度を測定し、位置-温度グラフにプロットして直線を引くことで測定試料の厚さ内(今回の計測では、 $\Delta x = 0.005 \text{ m}$)の温度変化を求め、それをもとに次式より熱伝導率 $\lambda \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ を求めた。

$$\lambda = \lambda_r (dT/dx)_r (L / \Delta T)$$

λ_r : 標準試料の熱伝導率

$(dT/dx)_r$: 標準試料の温度傾斜

L : 試料厚さ

ΔT : 試料の上下面の温度差

測定装置の都合上、サンプルサイズに $50 \times 50 \times 12 \text{ (mm)}$ という制限があるので、まずそのサイズにメタルソー(電動鋸)で切断加工を試みたが、厚さが不均一であった。そこで、放電加工を用いて切断をしたところ均一な板厚の試料を得ることができた。熱伝導率の測定は、以下の4種類の試料について実施した(図18)。

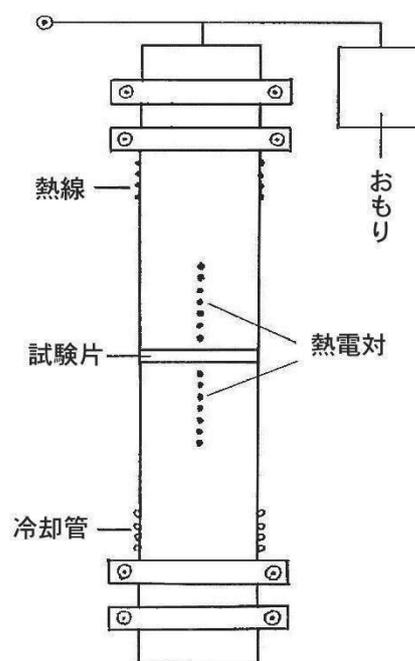


図17 熱伝導率測定に用いた定常法の模式図

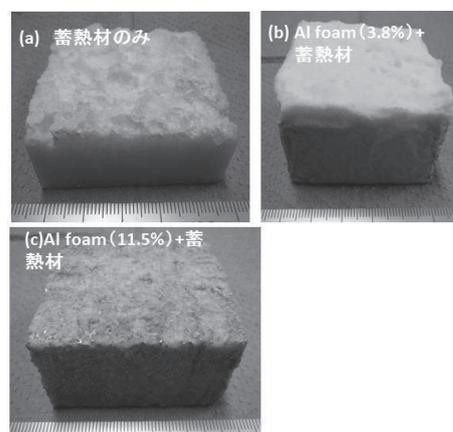


図18熱伝導率測定用試料

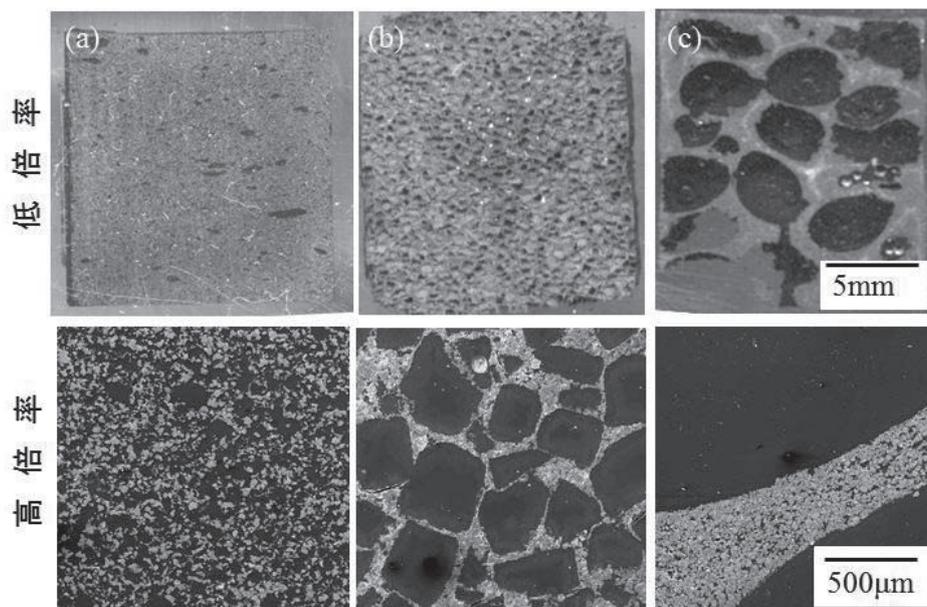


図21 スペースホルダー粉末を用いて作製した試料の断面
 (a) 30-50 μm , (b) 300-500 μm , (c) 3000-5600 μm)

次に、スペースホルダー物質の配合量による気孔率の制御に取り組んだ。NaCl添加量を60-90 vol%の範囲で変化させ試料作製を試みた。その結果、図22に示すように、60-80 vol%NaClの範囲で金属フォームが製造できることが確認された。90 vol%NaClでは、水洗によるNaClの除去時に試料が崩壊してしまい、金属フォームの作製が不可であった。これはNaCl粉末によりアルミニウム粉末の接触や連結を妨げる事が原因であると考えられる。

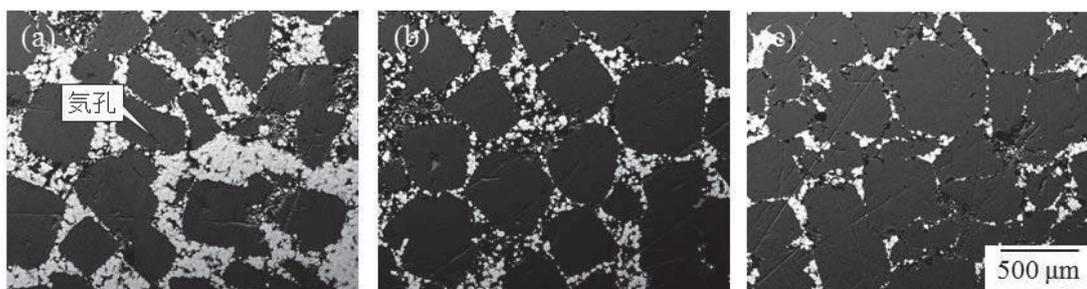


図22 スペースホルダーNaCl粉末を用いて作製した試料の断面
 (a) 60 vol%, (b) 70 vol%, (c) 80 vol%)

7. まとめ

太陽熱の有効利用を目的として、潜熱型蓄熱剤を内包する建材パネルを開発する際に必要な要素技術の開発を行った。特に、①ポーラスアルミニウムの力学特性と変形挙動、②蓄熱剤/ポーラスアルミニウム複合材料の熱伝導率測定、③スペースホルダー法を用いたポーラスアルミニウム合金の製造方法の3点を検討し、以下の結果を得た。

- ・ ポーラスアルミニウムの変形は、荷重に対して垂直な層が圧潰することで生じる。このため、相対密度(気孔率)にばらつきが存在すると、最も相対密度の低い層に変形が集中して発生する。X線CTを用いた3次元画像によるポーラスアルミニウムの変形挙動観察から、エッジ部分の形状制御により、力学特性の向上が望める。すなわち、アルミニウムフォームとしては、

気孔率分布が均質であり、エッジ部分のアスペクト比が小さい(太くて短い)ものを利用すると、一層の高強度化が望めると考えられる。

- ・ ポーラスアルミニウムと潜熱蓄熱剤の複合化は、蓄熱剤を湯せんにて融解することと、複合化に必要な所定量より多めの蓄熱剤を用いることが重要であった。アルミニウムが高熱伝導性の材料であることから、複合化により蓄熱剤の熱伝導率は大幅(約10倍程度)に向上することが示され、従来にない高熱伝導率蓄熱剤を得ることができた。
- ・ NaClをスペースホルダー物質として用いるプロセスにより気孔率が最大80%となるポーラスアルミニウム合金を製造した。気孔率を90%とすると、試料の強度が弱くなった。気孔のサイズは、スペーサー物質(NaCl)の大ききで正確に制御可能であった。スペースホルダー法は、気孔サイズおよび気孔率の制御性にすぐれ、本研究の目的である、潜熱蓄熱剤と複合化する金属フォームの製造方法として非常に有望であることが示された。

以上のように、蓄熱剤と金属フォームとの複合化が、蓄熱パネルへの応用展開に有効であることを示すことができた。今回の研究の範囲では、気孔サイズ、気孔率を変化させた蓄熱剤/金属フォームの複合材料を製造し、特性を評価するまでには、至らなかったが、今後、継続的に研究を推進し、蓄熱複合材料の製造プロセスとしての優位性を検証していきたい。

謝辞

本研究の成果は、名古屋大学大学院 マテリアル理工学専攻材料工学分野 金武・小橋研究室の皆様のご協力の賜物である。ここに記して謝意を表する次第である。