

令和 3 年 6 月 25 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K14166

研究課題名（和文）固相変態制御によって様々な温度で潜熱蓄熱可能な耐高温酸化性Fe基蓄熱体

研究課題名（英文）High-Temperature Resistant Fe-Based Heat Storage Materials Capable of Latent Heat Storage at Various Temperatures by Solid Phase Transformation

研究代表者

丸岡 大佑 (Maruoka, Daisuke)

東北大学・環境科学研究科・助教

研究者番号：20753792

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：Fe-Mn-C合金の固相変態の温度依存性に着目し、様々な温度で潜熱蓄熱可能な蓄熱体の開発を目的とした。また材料表面にAlを濃化させるアルミナ化処理を行うことで、高い蓄熱性能と耐高温酸化性の向上の両立を目指した。2%のMnを添加することで、Mn無添加材料比較して潜熱蓄熱温度を低下させることに成功した。またアルミナ化処理によって試料表面にFeAl₃層が生成し、その層が高温酸化雰囲気中で酸化することでアルミナを生成し、保護性酸化皮膜として働くことを明らかにした。本試料をラボスケールのロータリーキルンに装入して1時間運転後においてもアルミナ皮膜は残存しており、高い耐酸化性を維持していた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

木質系バイオマスはカーボンニュートラルな特性を有する原燃料であり、化石燃料由来のCO₂排出量削減への寄与が期待されている。一般に木質系バイオマスは事前に炭化処理が行われるが、熱源が必要である。これまでに金属球蓄熱体を介して排ガス中の顕熱を回収し、カーボンニュートラルな木質系バイオマスの炭化粉砕処理を行うプロセスを提案している。本プロセスにおいて、金属球蓄熱体は蓄熱性能、耐酸化性、機械的強度が求められる。本研究成果により、蓄熱性能と耐高温酸化性を両立させた金属蓄熱体の開発に成功した。本金属蓄熱体を上記のバイオマス炭化プロセスに応用することで、木質バイオマスと排熱の有効利用が期待できる。

研究成果の概要（英文）：In this study, we focused on the temperature dependence of the solid phase transformation of Fe-Mn-C alloys and aimed to develop a heat storage material that can store latent heat at various temperatures. In addition, an aluminizing treatment was used to concentrate Al on the surface of the material to achieve both high heat storage performance and improved resistance of high temperature oxidation. By adding 2% Mn, we succeeded in lowering the latent heat storage temperature compared to the non-doped material. Aluminizing produced a FeAl₃ layer on the surface of the sample, which was oxidized in a high-temperature oxidizing atmosphere to form alumina. The alumina acted as a protective oxide film. The alumina film remained on the surface of the sample even after one hour of operation in a lab-scale rotary kiln type furnace, and the sample maintained its high oxidation resistance.

研究分野：高温酸化

キーワード：マンガン 木質バイオマス 高温酸化 アルミナ化 パックセメンテーション 鉄鋼 固相変態 潜熱蓄熱

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

木質系バイオマス¹⁾は国内外に広く存在すると共にカーボンニュートラルな特性を有する原燃料であり、化石燃料由来のCO₂排出量削減への寄与が期待されている。これまでに本研究グループでは金属球蓄熱体を介して排ガス顕熱を回収し木質系バイオマスの炭化粉碎処理を行うプロセスを提案している (Fig. 1)。本プロセスは蓄熱体によって排熱を間接的に回収するため、排熱源の自由度拡大に寄与する。バイオマス迅速炭化・粉碎プロセスにおける蓄熱体は排ガスからの顕熱回収、木質系バイオマスの炭化および粉碎に関わるため、蓄熱体の性能向上が本プロセスの実現において重要である。蓄熱量を向上させる手法として相変態を利用した潜熱蓄熱が挙げられる。潜熱蓄熱と顕熱蓄熱を併用することで蓄熱量を増大させるとともに、相変態温度において一定の熱量を供給することが可能になる。しかし潜熱蓄熱を利用する材料の多くは有機物の固-液変態を利用しており、室温から200°C程度の比較的低温度を対象としているが⁷⁾、本プロセスの蓄熱体は600°C以上の排熱源からの顕熱回収およびバイオマスへの伝熱が想定されている。さらに高温酸化雰囲気において利用するため耐高温酸化性を有する必要がある。また炉内壁との衝突・摩擦も生じるため、耐高温酸化性および高い機械的強度も要求される。

そのため本研究では液相を介さない固相変態を利用した蓄熱体に着目し、Feを基材としたFe-Mn-C合金を選定した。Fe-C合金は723°Cにおいて共析変することに加えてMn添加量を増加させることで、 γ 相と $\alpha+\theta$ 相の共析点が低下する。したがってMn添加量を変化させることで、異なる排熱温度から潜熱回収が可能である。またFe基合金であるためバイオマスの粉碎に利用するには十分な強度を有している。一方、Fe-Mn-C合金は状態図が作成されているが、本プロセスで想定するような昇降温速度および繰り返し昇降温における相変態挙動については検討されていないため、その検討が必要である。またFe-Mn-C合金の耐高温酸化性は非常に低く、Al等の元素添加による耐酸化性の向上では α 相を安定化させるとともに、所望の合金組成を調製することが困難である。そこで本研究ではアルミナ化処理に着目した。アルミナ化処理は材料表面にAlを拡散浸透させてAl濃化層を生成し、酸化処理によってAl₂O₃皮膜を生成させる手法である。アルミナ化処理によって蓄熱体の耐高温酸化性と潜熱蓄熱の両立が可能になると期待されるが、Fe-Mn-C合金へのアルミナ化処理について検討した例はなく、アルミナ化の処理条件および生成した酸化皮膜の耐衝撃性も不明である。

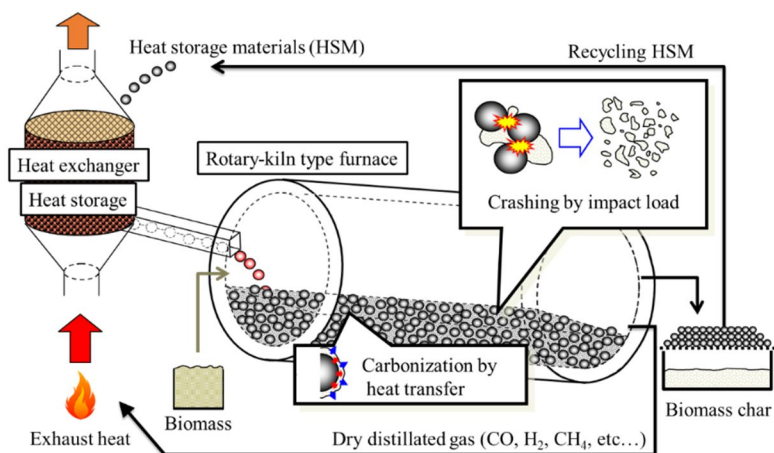


Fig. 1 Concept of waste heat recovery and rapid carbonization process of biomass applying heat storage media.

2. 研究の目的

本研究では、迅速炭化プロセスに適用可能な蓄熱体として Fe-Mn-C 合金を提案し、各 Mn 添加量の Fe 基合金における相変態挙動を調査する。また各条件でアルミナイジング処理した Fe-Mn-C 合金に対して耐高温酸化性、相変態量の変化、耐衝撃性および耐摩耗性の検討を行う。

3. 研究の方法

Fe-0.77mass% C (0%Mn)、Fe-2mass%Mn-0.7mass%C(2%Mn)および Fe-4.5mass%Mn-0.6mass%C (4.5%Mn) インゴットをアーク溶解炉によって作製した。

各試料に対して示差走査型熱量測定 (DSC) を実施し、蓄熱性能を調査した。また 2%Mn 試料に対して、耐酸化性の検討として、パックセメンテーション法を用いたアルミナイジング処理を行った。アルミナイジング処理後の試料に対して、熱重量測定 (TG) を用い大気組成雰囲気において 1000°C で 24 h 保持中の重量変化を測定した。重量変化量と実験前の試料重量の比から重量変化率を算出した。その後、酸化による試料の潜熱量変化を調査するため、DSC を用いて再度相変態温度および潜熱量を測定した。

酸化皮膜の耐衝撃性および耐摩耗性を評価するため、ラボスケールのロータリーキルン型電気炉を用いて炭化粉碎実験を行った。アルミナイジング処理した 2%Mn を酸化させ、ロータリーキルン型電気炉に装入し、N₂ (0.5 L/min) 流通下 800°C 到達後、回転数 30 rpm で 1 h 保持した。実験後試料に対して、SEM および EDS を用いて酸化層の観察および元素分析を行った。

4. 研究成果

Fig. 2 に各 Mn 濃度試料の DSC 結果を示す。吸熱温度は Mn 添加量の増加に伴い低下する。一方、発熱温度は Mn 濃度の増加に伴い顕著に減少する。潜熱量に着目すると、0%Mn および 2%Mn の吸熱量はそれぞれ 70.4 および 76.9 J/g であるが、4.5%Mn では 43.8 J/g と大きく減少する。発熱量についても同様の傾向を示す。これは平衡状態における共析温度が減少するにつれて、より大きな過冷却が生じるためと考えられる。そのため Mn 添加量が大きい場合は高温・長時間での熱交換を想定し、本迅速炭化粉碎プロセスに導入する必要がある。

Fig. 3 に各条件でアルミナイジング処理した 2%Mn における酸化実験中の重量変化率を示す。アルミナイジング処理を未実施の試料は実験後から質量変化率が増大し、24 h 後には 40% 程度に達してい

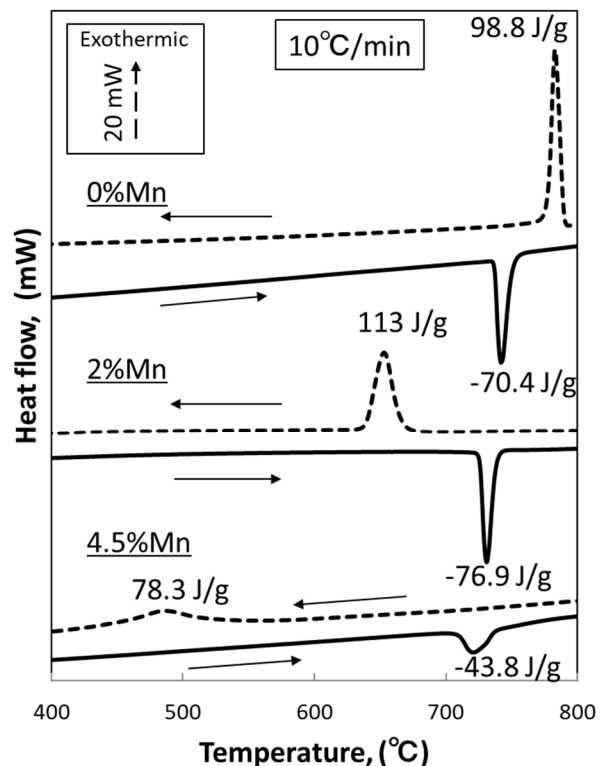


Fig. 2 DSC profiles of the samples observed with heating and cooling rates of 10°C/min.

た。一方 900 °C、3h のアルミナ化処理を実施した 2 %Mn 試料は、いずれも重量変化率が 1%程度まで低下している。

酸化実験後の試料断面観察より、Al および Fe 濃度の異なる 2 層と、2 層界面から内側へ向かって黒いコントラストの領域が観察された。元素分析結果から試料表面に近い層は Fe_2Al_5 であり、その内側は $FeAl$ であると考えられ、黒いコントラストの領域は $FeAl_3$ であると推定された。アルミナ化の処理時間を 10 min 程度に短くした条件において $FeAl_3$ および $FeAl$ 層が現れていたため、アルミナ化初期に $FeAl_3$ が生成するとともに $FeAl$ 層が成長し、その後表面を Fe_2Al_5 層

が覆ったものと思われる。酸化後の試料による DSC 結果から、潜熱蓄熱量は Fig. 2 で示したアルミナ化処理を未実施の 2%Mn より若干低下したものの、大きな値を示した。DSC を 3 回繰り返した結果においても吸発熱量に有意な差は認められなかったため、アルミナ化処理によって生成した Al_2O_3 皮膜の剥離や試料の酸化は認められないといえる。

Fig. 4 にアルミナ化処理および酸化処理を行った 2%Mn の断面 SEM 像および元素マッピングを示す。試料表面にはそれぞれ厚さ 5 μm 程度の 2 層構造が認められる。最表面は Al_2O_3 からなる酸化皮膜であり、その内側は鉄系酸化物とみられる。 Al_2O_3 皮膜は一部粒状で存在しており、粒状の Al_2O_3 が連なることで一様な酸化層を生成したと考えられる。一様な Al_2O_3 皮膜が生成するまで基材は酸化性雰囲気に曝露されていたと考えられるため、2 層構造を形成したとみられる。Fig. 5 にアルミナ化および酸化処理を行った 2%Mn を用いて、ロータリーキルン型電気炉によりバイオマスの迅速炭化粉碎実験を実施後の球面部断面 SEM 像および元素マッピングを示す。Fig.4 と同様に Al_2O_3 皮膜が認められ、内側に鉄系酸化物が存在しており、一部 Al_2O_3 皮膜と混合している様子が観察される。ロータリーキルン型電気炉内で 2 %Mn 試料は他の蓄熱体や炉壁と衝突するため、最表面の Al_2O_3 皮膜が衝突によって圧縮され、機械的に鉄系酸化物と混合したと考えられる。試験前後の重量変化率を測定したところ 0.01%以下と極めて小さかった。これは、実験中の酸化皮膜の剥離や酸化層の成長が顕著でなく、アルミナ化が効果的に蓄熱体の耐酸化性向上に寄与していることを示している。本研究のより詳細な定量的データは”丸岡ら、鉄と鋼、106 (2020), 527-533.”に掲載しているため参照いただきたい。

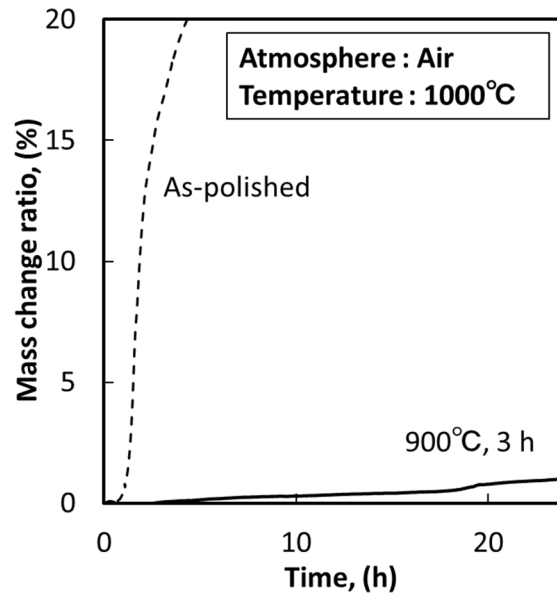


Fig. 3 TG profiles of the 2%Mn after

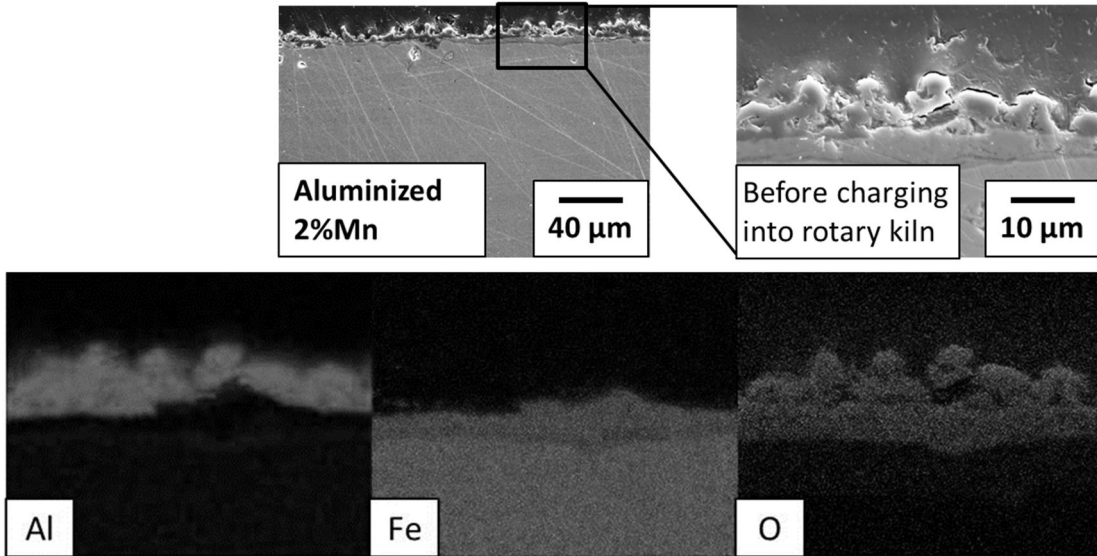


Fig. 4 Cross sectional SEM images and EDS mappings of 2%Mn after aluminizing at 900°C for 3 h oxidation test (before the experiment by the rotary kiln type furnace)

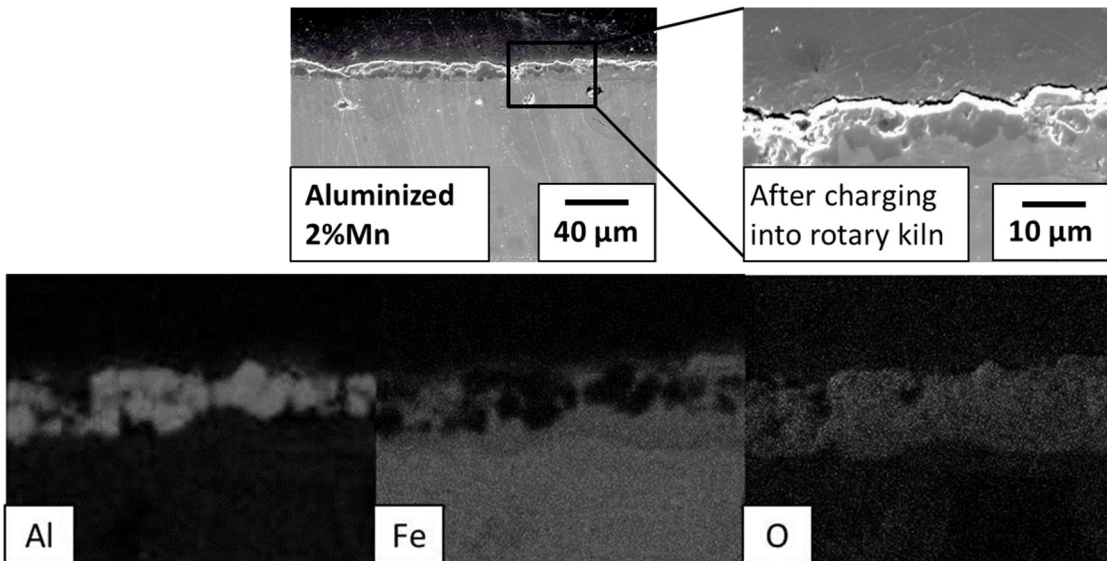


Fig. 5 Cross sectional SEM images and EDS mappings of 2%Mn after aluminizing at 900°C for 3 h and oxidation test (after the experiment by the rotary kiln type furnace)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Daisuke Maruoka, Hiroaki Sumikawa, Taichi Murakami and Eiki Kasai	4. 巻 60
2. 論文標題 Simultaneous Carbonization and Pulverization Behaviors of Woody Biomass by a Rapid Carbonization Process Applying Heat Storage Materials	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ISIJ International	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 丸岡 大佑、佐藤 滉祐、三浦 駿、村上 太一、葛西 栄輝	4. 巻 106
2. 論文標題 バイオマス迅速炭化・粉砕プロセスのための耐高温酸化性鉄基蓄熱材料の開発	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 鉄と鋼	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Daisuke Maruoka, Hiroaki Sumikawa, Taichi Murakami and Eiki Kasai
2. 発表標題 Effects of Simultaneous Carbonization and Pulverization process of Biomass via Heat Storage Materials at high temperatures
3. 学会等名 4th European Steel Technology and Application Days (4th ESTAD) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 丸岡 大佑、嶋 翼、村上 太一、葛西 栄輝
2. 発表標題 鉄系凝結材の酸化挙動に対する酸素分圧の影響
3. 学会等名 第178回秋季講演大会、日本鉄鋼協会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 丸岡 大佑、佐藤 滉祐、三浦 駿、村上 太一、葛西 栄輝
2. 発表標題 アルミナイジングによる鉄基蓄熱体の耐高温酸化性向上
3. 学会等名 第166回春季講演大会、日本金属学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Daisuke Maruoka, Takumasa Nakamura, Hiroaki Sumikawa, Taichi Murakami and Eiki Kasai
2. 発表標題 Rapid Carbonization and Pulverization Process of biomass Using Heat Storage Materials
3. 学会等名 7th Baosteel Biennial Academic Conference (BAC2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Daisuke Maruoka, Yuta Kunibu, Kentaro Harada, Taichi Murakami and Eiki kasai
2. 発表標題 High Temperature corrosion behavior on Ni/Al ₂ O ₃ self-healing ceramics by molten salts
3. 学会等名 e International Symposium of High-temperature Oxidation and Corrosion 2018 (ISHOC 2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Daisuke Maruoka, Takumasa Nakamura, Hiroaki Sumikawa, Taichi Murakami and Eiki Kasai
2. 発表標題 Simultaneous Carbonization and Pulverization Behaviors of Biomass in the Rapid Carbonization Process Applying Heat Storage Materials
3. 学会等名 第176回日本鉄鋼協会秋季講演大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------