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

山本 寿史 片山 陽平 鈴木 賢紀
勝山 茂 田中 敏宏

大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 76, No. 12 (2012), pp. 661-668
© 2012 The Japan Institute of Metals

Preparation of Needle-Shaped Crystals on the Surface of Slag Compact to Control Its Light Absorption Properties

Toshifumi Yamamoto, Yohei Katayama, Masanori Suzuki,
Shigeru Katsuyama and Toshihiro Tanaka

Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, Suita 565-0871

It has been found that metals and semiconductors with high surface asperity readily absorb sunlight. In our previous work, iron and copper substrates with porous surface layers were prepared by redox treatment. The metal substrates with porous surface layers absorbed more light of ultraviolet-visible-infrared wavelength than those with flat surfaces. In the present study, we attempt to enhance the light absorption properties of ceramic materials made from blast furnace slag, using needle-shaped hydrate crystals formed on the surface of the slag compact by hydrothermal reaction. Under the hydrothermal conditions used, blast furnace slag particles react with highly pressurized water to form a hydrate glass phase containing H_2O , and form needle- or plate-shaped hydrate crystals such as Tobermorite ($5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) between original slag particles and on the surface of the slag compact. The slag compact with needle-like crystals on its surface absorbed ultraviolet-visible-infrared light more poorly than that with a flat surface. However, after the surface of slag compact was coated with metal, the sample with needle- or plate-shaped hydrate crystals on its surface absorbed light significantly better than that with a flat surface, exceeding 90% over ultraviolet-visible-infrared wavelengths.

(Received July 24, 2012; Accepted September 26, 2012; Published December 1, 2012)

Keywords: solar absorption, slag, hydrothermal reaction, surface microstructure, Tobermorite

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%程度と低いものに対して、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、著者らはこれまで、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に着目し、表面に微細孔組織を有する固体金属への熔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、最近の研究において、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⁷⁾。一般に、金属材料は電磁波吸収性が低い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こと、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℃、高压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。著者らはこれまでに、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およ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⁸⁻¹⁶⁾。

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、微細な針状およ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。

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压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压の状態にすることを水熱処理という。Fig. 1 に H₂O の平衡状態図を示す。H₂O は、常圧下では 100℃ にて液体から気体へ相変化するが、1 気圧よりも高压の条件では 200℃ 以上の高温でも液体の状態で存在することができる。このような高温高压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。

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、まず高温高压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とガラス相を形成する。さらに水熱反応が進むと、Tobermorite (5CaO ·

Fig. 1 Phase diagram of H₂O.

6SiO₂ · 6H₂O), Xonotlite (6CaO · 6SiO₂ · H₂O) といった水和水和物結晶が原料粒子間に生成し、水と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、著者らが行った過去の研究では、例えば SiO₂-Na₂O-B₂O₃ 系のガラスに対して水熱処理を施すと、多量の水を含む水と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⁸⁻¹²⁾。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 などの水和水和物結晶がスラグ粒子間に生成する¹³⁻¹⁶⁾。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¹⁷⁻²¹⁾。

3. 実験方法

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 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. 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。

本研究では、上述の高炉水砕スラグ粉末(粒径 63 μm 以下)を約 2 g 秤量し、20 mmφ の成型ホルダーに試料粉末を添加、プレス機を用いて 100 MPa にて 10 分間保持し、20 mmφ × 約 4 mm 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. 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および冷却による容器の収縮時におい

Table 1 Chemical composition of water-cooled blast furnace slag. (mass%)

	CaO	SiO ₂	Al ₂ O 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. 2 XRD patterns of water-cooled blast-furnace slag used in this study.

でも、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。

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、高温高压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. 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. 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°C まで 250°C/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°C/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°C 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。

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、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

Fig. 3 Schematic diagrams of autoclave apparatus for hydrothermal reaction of slag compact with (a) high temperature pressurized water, and (b) highly pressurized water vapor.

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 BaSO₄ 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、BaSO₄ 標準試料に対する絶対反射率の文献値²²⁾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。

Absolute spectral absorption index =

$1 - (\text{Relative spectral reflectivity})$

$\times (\text{Absolute spectral reflectivity of BaSO}_4)$ (1)

さらに、著者らが前報⁷⁾で見出した、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 0.3 μm の Al₂O₃ 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。

4. 実験結果および考察

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压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

Fig. 4 Surface microstructure of slag compact after hydrothermal reaction under highly pressurized water at 150°C, showing the effect of holding time. (a), (a') 4 h; (b), (b') 8 h; (c), (c') 24 h. ((a), (b), (c): $\times 2000$, (a'), (b'), (c'): $\times 10000$)

Fig. 5 Surface microstructure of slag compact after hydrothermal reaction under highly pressurized water at 200°C, showing the effect of holding time. (a), (a') 4 h; (b), (b') 8 h; (c), (c') 24 h. ((a), (b), (c): $\times 2000$, (a'), (b'), (c'): $\times 10000$)

表面微細構造の変化を調査した。150, 200, 250°C 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. 4, Fig. 5, Fig.

Fig. 6 Surface microstructure of slag compact after hydrothermal reaction under highly pressurized water at 250°C, showing the effect of holding time. (a), (a') 4 h; (b), (b') 8 h; (c), (c') 24 h. ((a), (b), (c): $\times 2000$; (a'), (b'), (c'): $\times 10000$)

Fig. 7 XRD patterns of surface of slag compact after hydrothermal reaction under highly pressurized water at 150°C, showing the effect of holding time. (a) 4 h, (b) 24 h.

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. 7, Fig. 8, Fig. 9 にそれぞれ示す。150°C 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. 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

Fig. 8 XRD patterns of surface of slag compact after hydrothermal reaction under highly pressurized water at 200°C, showing the effect of holding time. (a) 4 h, (b) 8 h, (c) 24 h.

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°C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°C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. 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樣に成長する様子が確認できた(Fig. 5(b), (b'), (c), (c'))。また、Fig. 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°C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樣に成長することがわかった。またFig. 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. 10に示すように、250°C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。

著者らによる過去の研究から、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压下の水が反応して、Fig. 4, Fig. 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¹³⁻¹⁵⁾。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

Fig. 9 XRD patterns of surface of slag compact after hydrothermal reaction under highly pressurized water at 250°C, showing the effect of holding time. (a) 4 h, (b) 8 h, (c) 24 h.

Fig. 10 Microstructure of (a) plate-shaped, and (b) needle-shaped hydrate crystals on the surface of slag compact after hydrothermal reaction under highly pressurized water at 250°C for 8 h. (Magnification: $\times 10000$)

Fig. 11 Surface microstructure of slag compact after hydrothermal reaction under highly pressurized vapor at 250°C for 24 h. ((a): $\times 2000$, (b): $\times 6000$)

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、高温高压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. 11には250°Cで24h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。高温高压の水とスラグ試料を反応させた場合(Fig. 9(c))と比

べると、針状およ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 Hibsichte 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、針状およ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压の水を用いた場合よりも水熱反応にかかわる 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。

この実験結果に関連して、Matsui ら^{23,24)}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 Hibsichte 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、Hibsichte 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^{23,24)}、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、高温高压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 Hibsichte 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. 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さらなる検討を行う必要がある。

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℃ で高温高压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. 12 に示す。前報で示したように、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⁷⁾。これに対して Fig. 12 に示す

Fig. 12 Light absorption indices of slag compact with (a), (b) plate- or (b') needle-shaped crystals on its surface after hydrothermal reaction under highly pressurized water. (a) 250 °C, 4h; (b), (b') 250 °C, 8h; (c) slag compact with flat surface.

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率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本研究からは明らかにすることができなかった。したがって、金属ならびにセラミックス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、今後さらなる調査が必要であると考えられる。

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. 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. 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. 13 Light absorption indices of AuPd-coated slag compact with (a), (b), (c) plate- or (b') needle-shaped crystals on its surface after hydrothermal reaction under highly pressurized water. (a) 250°C, 4 h; (b), (b') 250°C, 8 h; (c) 250°C, 24 h; (d) AuPd-coated SUS303 plate after mirror-polishing.

Fig. 14 Light absorption indices of AuPd-coated slag compacts with plate- or needle-shaped crystals on their surface that were obtained by hydrothermal reaction under highly pressurized water at 250°C for 8 h. Solid lines: needle-shaped crystals, dashed lines: plate-shaped crystals.

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、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。

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°C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を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 Hibsichte 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かか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。

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 and 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. Suzuki, T. Yamamoto, Y. Katayama, S. Kuwata and T. Tanaka: *Mater. Trans.* **53**(2012) 1556-1562.
- 8) M. Nakamoto, J. Lee, T. Tanaka, J. Ikeda and S. Inagaki: *ISIJ Int.* **45**(2005) 1567-1571.
- 9) T. Tanaka, S. Maeda, N. Takahira, N. Hirai and J. Lee: *Mater. Sci. Forum* **512**(2006) 305-308.
- 10) T. Yoshikawa, S. Sato and T. Tanaka: *Mater. Sci. Forum* **561-565**(2007) 1673-1676.
- 11) T. Yoshikawa, S. Sato and T. Tanaka: *ISIJ Int.* **48**(2008) 130-133.
- 12) S. Sato, T. Yoshikawa, M. Nakamoto, T. Tanaka and J. Ikeda: *ISIJ Int.* **48**(2008) 245-250.
- 13) T. Yoshikawa, M. Hosokawa and T. Tanaka: *ISIJ Int.* **48**(2008) 557-562.
- 14) N. Hirai, S. Maeda, S. Katsuyama and T. Tanaka: *Tetsu-to-Hagane* **95**(2009) 1-6.
- 15) T. Yoshikawa, S. Hirano, N. Hirai and T. Tanaka: *ISIJ Int.* **48**

- (2008) 1322–1324.
- 16) S.-J. Tae, T. Tanaka and K. Morita: *ISIJ Int.* **49**(2009) 1259–1264.
- 17) T. Hashida, T. Kei and R. Ryu: Final Report on New Trend toward Utilization of Steel Slags as Construction Materials, (2004) pp. 24–33.
- 18) Z. Jing, E. H. Ishida, F. Jin, T. Hashida and N. Yamasaki: *Ind. Eng. Chem. Res.* **45**(2006) 7470–7474.
- 19) Z. Jing F. Jin, T. Hashida, N. Yamasaki and H. Ishida: *J. Mater. Sci.* **42**(2007) 8236–8241.
- 20) Z. Jing, F. Jin, T. Hashida, N. Yamasaki and E. H. Ishida: *J. Mater. Sci.* **43**(2008) 2356–2361.
- 21) Z. Jing, F. Jin, T. Hashida, N. Yamasaki and H. Ishida: *Cem. Concr. Res.* **38**(2008) 976–982.
- 22) F. Grum and G. W. Luckey: *Appl. Opt.* **7**(1968) 2289–2294.
- 23) J. Kikuma, M. Tsunashima, T. Ishikawa, S. Matsuno, A. Ogawa, K. Matsui and M. Sato: *J. Am. Ceram. Soc.* **93**(2010) 2667–2674.
- 24) K. Matsui, J. Kikuma, M. Tsunashima, T. Ishikawa, S. Matsuno, A. Ogawa and M. Sato: *Cem. Concr. Res.* **41**(2011) 510–519.