

ステンレス鋼選択吸収面の研究

Study on the selective absorption
surface of the stainless steel

石 橋 敏 宏*

Toshihiro Ishibashi

堀 部 欽 也**

Kinya Horibe

Abstract

An absorption refrigerating unit, which has conventionally required the temperature of 100~130°C for cooling operation is now capable of cooling operation with the hot water temperature of 75°C. So, cooling operation with solar energy becomes correspondingly simple. In the heat collection system for the cooling and heating and for the hot water supply, a flat plate-type solar collector is generally used. As the flat plate-type, the solar water heater for hot water supply, is familiar. In this heater, the surface of heat collecting plates is coated with a black paint, having a radiation absorption rate close to the perfect black body. In this system, the heat collection efficiency is relatively high when the temperature can be raised by 20~30°C above that of the outside air. With further rise of the temperature, however, emission of the heat collector increases, leading to considerable lowering of the collection efficiency. Means which improves this respect, is the use of a selective absorption surface. Concerning the efficiency of the solar collector, there is F. F. Simon's report, NASA, in which are described the decrease in efficiency of a black coating material with rise of the collecting temperature, and the effects of a selective absorption surface, a vacuum type collector and an anti-reflection film.

In setting up the solar collector with selective absorption surface outdoors, deterioration of the efficiency must be minimized. In this connection, variations in the spectral characteristics of such surface have been studied in a number of experiments with stainless steel and copper.

1. 緒 言

冷暖房給湯を行う場合の集熱システムは、一般に平板型集熱器が使用される^{1,2)}。平板型集熱器として従来から給湯用の温水器があり、集熱板の表面を黒色塗料³⁾などの完全黒体に近い物質を塗布したりして集熱している。この方式は外気温に対し、20~30°C 上昇の集熱には比較的良好な集熱効率を示すが、温度がさらに上昇するにつれ、集熱器からの放熱が増大し、集熱効率を著しく下げる。これを改善する方法の1つに選択吸収面の利用がある。

選択吸収面には種々な材料、製法および構成⁴⁾のものがある。最も一般的なものは銅を基板とし、化学的に酸化させ、銅表面に酸化銅選択吸収面を生成させるものである。その他に経済性、耐熱性などの観点から、基板を鉄やアルミニウムにし、その上に光沢ニッ

ケルを施こし、さらにその上に黒色ニッケル、または黒色クロムを生成させ選択吸収性を得ているもの⁵⁾もある。

実験室的な選択吸収面には蒸着膜が多い⁶⁾が、これは選択吸収膜の光学的、物理的解析に対し、有効な手段であるとともに、この膜と基板を任意に選ぶことが出来るからである。得られた選択吸収面の特性は、酸化法や化成処理法と比較し、優れた光学的特性を有する。しかし、蒸着法にも多くの問題点が残されており、製作コスト、大面积への均一蒸着、膜の密着性など解決しにくい点が多い。

太陽集熱器の実用化に際し、経済性はもちろんのこと

* 団体会員 矢崎部品株式会社 取締役 空調開発部長
YAZAKI BUHIN CO.,Ltd. Director R&D Dept.
** 団体会員 矢崎部品株式会社 空調開発部 主担当 工博
YAZAKI BUHIN CO.,Ltd. Chief engineer (Dr.)

と性能および耐久性についての考慮がなされなければならない。性能に関しては選択吸収面の形状、基板表面の形状が大きく関与することを確認したので耐久性と合せて報告する。

2. 実験

2.1 試料

2.1.1 基板

本実験に供した基板の素材は、ステンレス鋼、銅および銅被覆アルミニウムである。

ステンレス鋼はSUS 430系で、その弱点である溶接性、耐食性を改善した極低炭素フェライト系ステンレス鋼で18 Cr-2 Mo-Nb鋼を使用した。

銅は市販の日本工業規格で称せられているDCuP-1-Aを使用した。

銅被覆アルミニウム材料⁷⁾は、基材であるアルミニウムまたはアルミニウム合金の表面に塩化銅の粉末を混練したハイドロカーボンを薄く塗布し、加熱する。これによりハイドロカーボン、ハロゲンなどは昇華し、金属銅となり、アルミニウム表面に銅層を形成する。この銅層は、拡散浸透層、合金層および純銅層の三層よりなる。最終的にはこの三層の最外層の純銅層は電気メッキで銅を電析させ、均一な鏡面のような表面に仕上げる。このような銅被覆アルミニウム材料はカッパーライジングと称し、市販されている。

2.1.2 選択吸収面

(i) ステンレス鋼

選択吸収面の作成にあたり、表面をエメリーペーパー紙や羽布などで鏡面に研磨し、溶剤脱脂、界面活性剤脱脂後50%硝酸水溶液で表面の活性度を均一にし、安定化させる。このように前処理を施したステンレス鋼基板を、次の液組成、条件にて選択吸収面処理を行う。

液組成 $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ 100 g/l

H_2SO_4 400 g/l

条件 比重(25°C) 1.32~1.33

温度 106~108°C

時間 20~30 min

(ii) 銅または銅被覆アルミニウム

銅選択吸収面はアルカリ処理方法で行った。ステンレス鋼選択吸収面の場合と同様に、基板を研磨し、溶剤脱脂、界面活性剤脱脂などの前処理後、選択吸収面処理を行うが、その組成および条件は下記の通りである。

液組成 $NaOH$ 50~250 g/l

$NaClO_2$ 50~250 g/l

条件	温度	60°C
	時間	2~6 min

2.2 選択吸収面の評価方法

選択吸収面の評価は分光光度計により、集熱面の太陽放射に対する吸収率(α)と373°K=100°Cの黒体放射に対する放射率(ε)および選択吸収面効率(η_{ss})とによって行う。

2.2.1 吸收率

太陽放射に対する吸収率(α)は分光光度計による分光反射特性より算出するが、太陽放射のスペクトル分布状態は大気質量($M=2$)のものを使用する。太陽放射エネルギーの分布は0.34 μm以下で0.32%，2.12 μm以下で99.92%である⁸⁾。したがって2.5 μmをほぼ100%と考え0.34~2.5 μmを吸収率の算出に必要と考えて妥当であろう。

測定に当っては、通常、積分球を主に使用し、選択吸収面の半球反射成分をとらえて評価する。

半球反射成分は正反射成分と拡散反射成分とによる。選択吸収面の波長選択性には各種あるが、膜厚によるもの、粒子の大きさによるもの、表面形状によるものなどがあり、吸収の仕方もそれぞれ異なるようである。吸収特性を解析するには、これらを考慮し、正反射特性、拡散反射特性、反射の角度依存性を知る必要がある。

積分球はその内面を酸化マグネシウムの煙着層より成り、標準試料として MgO の粉末を用い、試料面法線に対し、6°の入射角度で測定する。

正反射測定は標準試料をAl蒸着面とし、入射角度は6°としている。

2.2.2 放射率(ε)

黒体放射に対する放射率は分光光度計による分光反射特性より算出する。算出に際し、黒体放射のスペクトル分布状態は373°Kの黒体放射のものを使用する。この放射エネルギー分布は、100°Cにおいて、波長3.5 μm以下で0.45%，25 μm以下で89.87%，50 μm以下で98.26%となっている。

赤外線も積分球により半球反射でとらえれば良いが、目下困難である。そこで放射率計により放射率を測定し、赤外分光光度計と比較検討する。

2.2.3 選択吸収面効率(η_{ss})

選択吸収面の評価として有用な選択吸収面効率は次式で示される。

$$\eta_{ss} = \alpha - \frac{\varepsilon E_b}{\pi}$$

$$= \alpha - 1.18 \varepsilon$$

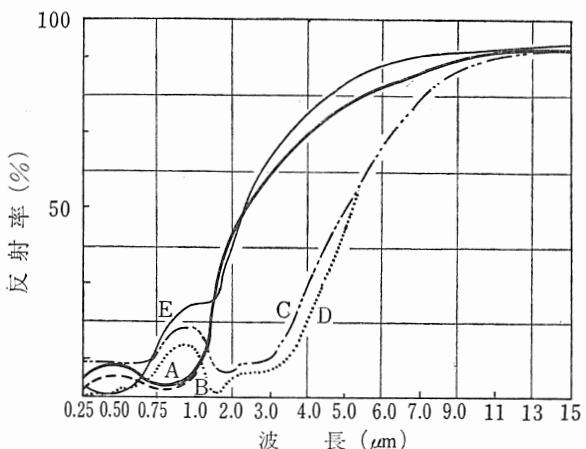


図1 正反射および半球反射の吸収特性

表 1

図1の記号	選択吸収面の種別	測定内容	吸収率(α)
A	ステンレス鋼選択吸収面	半球反射率	0.93
B	ステンレス鋼選択吸収面	正反射率	0.95
C	銅選択吸収面	半球反射率	0.88
D	銅選択吸収面	正反射率	0.93
E	銅選択吸収面	半球反射率	0.87

 η_{SS} ; 選択吸収面効率 π ; 日射量 ($800 \text{ kcal}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$) α ; 吸収率 (太陽放射 $M=2$ に対するもの) ε ; 放射率 (100°C の黒体放射に対するもの) E_b ; 100°C における黒体放射

$$E_b = \sigma T^4 = 944 \text{ kcal}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$$

(σ ; ステファン・ボルツマン常数

$$= 4.88 \times 10^{-8} \text{ kcal}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot {}^\circ\text{K}^4$$

3. 結果および考察

表面形態をほぼ同じ鏡面に研磨し、選択吸収面処理を施した場合のステンレス鋼選択吸収面と銅選択吸収面の反射特性曲線を図1に示す。この図ではステンレス鋼、銅の両選択吸収面の反射特性曲線の違いとそれらの正反射率曲線と半球反射率曲線の違いを示した。結果を表1にまとめた。

以後単に銅選択吸収面と称した場合は図1および表1のCおよびDの特性曲線を持つものを言う。

太陽放射エネルギーのスペクトル分布から考えると、ステンレス鋼選択吸収面はカット・オフ (Cut off) 点がやや短波長に寄り過ぎて、銅の選択吸収面の方が良いように思われるが、 $1.5 \mu\text{m}$ 以下の波長における半球反射率は、銅の選択吸収面の方がステンレス鋼選択吸収面と比較して高い。正反射率だけを比較すると2%程度の差であるが、半球反射率では5%の

差が生ずる。これは太陽放射エネルギーのスペクトル分布域において、銅の選択吸収面の方が、拡散成分が非常に多く、特に $0.75 \mu\text{m}$ 以下の短波長域では正反射と拡散反射との差が顕著である。これに対し、ステンレス鋼選択吸収面の場合、短波長ではやや拡散反射もあるが、その差は銅のそれより比較的少ない。図1からもわかるように、ステンレス鋼選択吸収面と銅選択吸収面の特性曲線は、吸収率および放射率の適正な（選択吸収面効率の良い）条件で観察すると、それぞれ $0.9, 1.5 \mu\text{m}$ 近辺に1次吸収を持ち、 $0.45, 0.9 \mu\text{m}$ 近辺に1次ピークを有する。銅選択吸収面はさらに、 $0.3 \sim 0.5 \mu\text{m}$ に二次吸収を持つ。このように1次吸収を持ち、1次ピークを持つステンレス鋼選択吸収面は1次ピークの波長の色、すなわち青みを帯びた黒色を呈する。銅の選択吸収面はマットグレーと称せられる色彩を呈する。曲線Eのビロード状銅選択吸収面は1次吸収を $0.3 \sim 0.5 \mu\text{m}$ に持ち、 $0.6 \sim 1.1 \mu\text{m}$ にかけてやや小さな反射を示す。このような曲線の色彩はやや赤みを帯びた黒色を呈する。

太陽放射エネルギーのスペクトル分布の最大強度が $0.45 \sim 0.5 \mu\text{m}$ に存在するところから察すると、銅の選択吸収面の方が正反射では $0.4 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 近辺に低い反射を示すためにステンレス鋼選択吸収面より優れているようであるが、前述したようにステンレス鋼選択吸収面より高い反射率を示し、結局吸収率(α)の差が出てくる。それではCut off点をステンレス鋼選択吸収面と同様な波長に銅の選択吸収面を持ってくると（曲線E、ビロード状選択吸収面）、1次吸収点は $0.4 \sim 0.5 \mu\text{m}$ で非常に低い反射率を示し、好結果が期待されるが、 $0.5 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 近辺の反射率が大きくなるため、吸収率としてはかえって小さくなり、結果は表1の通りであった。これらのことから、吸収率は表面形状に左右されるところが多いと考えられる。写真1、2、3は走査型電子顕微鏡でとらえた、ステンレス鋼、および銅の選択吸収面の表面写真で、倍率はいずれも5,000倍である。写真1は鏡面に研磨したステンレス鋼選択吸収面で、 $\alpha=0.93, \varepsilon=0.11$ の性能を持つ。写真2はアルミニウム基板上にカッパーライジングし、その表面を酸化させて作った選択吸収面で、 $\alpha=0.88, \varepsilon=0.10$ の性能を持つ。写真3は図1の曲線Eの試料で、マクロ的観察ではビロード状になっている。その色彩はやや赤みを帯びた黒色を呈している。写真1を観察すると、ステンレス鋼選択吸収面は非常に滑らかな表面である。それに対し、写真2の銅選択吸収面はかなり凹凸のある表面である。写真3



写真 1 ステンレス鋼選択吸収面

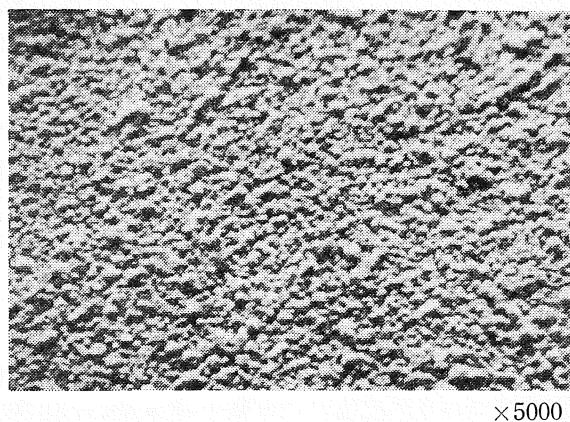


写真 2 銅選択吸収面（銅被覆アルミニウム基材）



写真 3 銅選択吸収面

のビロード状のものは、写真2の銅選択吸収面のものより表面の凹凸が微少であるが、形状は類似している。その大きさは1000~3000 Å程度で、形状の大きな写真2のものはCut off点は長波長側に移行している。これらのことから表面形状が波長の選択性に関与している説もうなづけるが、ステンレス選択吸収面のように表面形状が非常に滑らかでありながら選択性を持つのは、酸化皮膜の厚みからくる干渉作用によるものであり、その反射率曲線は1次吸収、2次吸収を持つ。銅の選択吸収面も同様に、図1の曲線C、Dおよ

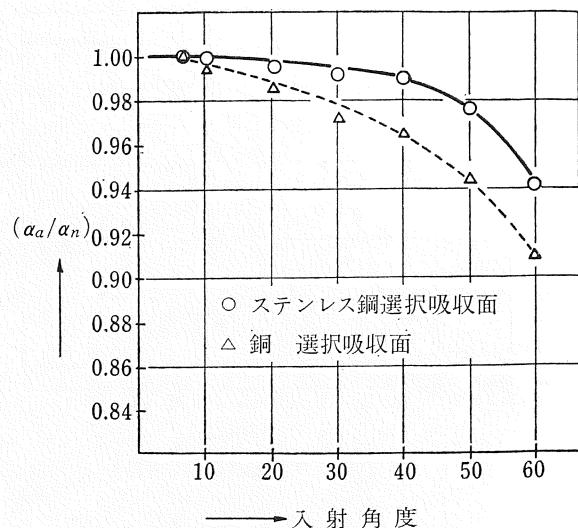


図2 選択吸収面の角度依存

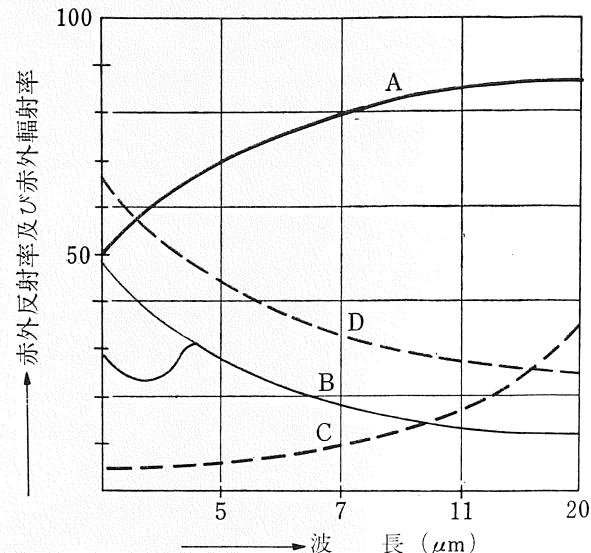


図3 表面状態の異なる試料の反射率と輻射率

よりEに観察される1次吸収、2次吸収をやや変則ながら持つことから、干渉作用が大きく関与していると考える。

このように選択吸収面に光が垂直入射した場合に、表面形状の差が吸収特性を左右することから、光の入射角度により、どのように吸収特性が変化していくかを当然考慮しなければならない。そこで測定を行った結果を図2に示す。図中の α_n は垂直入射時の吸収率を示し、垂直入射時を1.00として、その減少率を表わした。すなわち、入射角度60°のときの銅の選択吸収面は垂直入射時の91%，ステンレス選択吸収面のその値は94%になっている。このような現象も前述の表面のミクロ的形状が微妙に影響していると思われる。

図3は表面状態の異なる試料の赤外域での分光反射率と放射率との違いを示す。

図中曲線Aは鏡面に研磨 ($R_a=0.08 \mu$) したステンレス鋼選択吸収面の赤外域での分光反射率曲線で、これより 100°C の黒体放射に対する放射率を算出すると、 $\varepsilon=0.148$ である。同一サンプルを放射率計(試料温度 100°C)にて測定すると、曲線Bになり、 $\varepsilon=0.144$ である。それぞれの測定結果から ε の値はほぼ一致する。

一方粗面化した $R_a=0.6 \mu$ のステンレス鋼選択吸収面の反射率曲線はCになり、 $\varepsilon=0.898$ であるのに對し、放射率計で測定すると曲線Dになり、その放射率は $\varepsilon=0.328$ になる。

この分光反射率特性と放射率特性からの各放射率の値の違いは、分光反射測定に於いては、カウンターに入る反射光はほとんど正反射成分であるのに対し、上記のように粗面化した選択吸収面はかなり拡散成分が多いので、正反射測定から ε を求めるに反して放射率が低く、したがって放射率は高くなる。本来拡散成分が存在する場合は積分球を使用することが望ましいが、赤外、遠赤外域で反射性能の高い拡散体がなく、日本においてはその使用例は見当らないため、放射率計を用いた。すなわち、対称側に 100°C の黒体を置き、試料側も選択吸収面のサンプルを同じ 100°C に保ち垂直方向の微小立体角における放射率を測定すると、前述のように分光反射率測定の値より低い ε が得られた。黒体の放射強度は角度依存性がなく、半球面ではいかなる場所においても同じであるが、通常の物質はある程度角度依存性があるため、あらゆる角度の半球面での放射率を測定する必要がある。残念ながら筆者らの測定値においては垂直方向のみについてであるが、上記の結果のごとく、拡散反射成分の多い試料については反射測定の値より放射率からの値の方が眞の値に近いと思われる。

表面を研磨した選択吸収面においては図中の曲線A、Bのごとく分光反射率曲線より得られた放射率と放射率計より得られた放射率が一致しているが、これは基板自体が鏡面反射体であるからである。このように赤外線に対する光学的性質は物体の光学的物性と表面形状などを考慮して測定する必要がある。

以上のように吸収率、放射率の測定を種々行ったが、前記の結果に基づいてステンレス鋼選択吸収面の最適条件はいかなる分光特性が最も効率が高いかを検討したのが図4である。このステンレス鋼選択吸収面は前述のように光の干渉作用を利用したもので、図1の曲線Aのよう $0.8 \mu\text{m}$ の波長附近に吸収点を持っている。この1次吸収点の位置は膜厚が増すとともに長波長側に移動する。このように1次吸収点をCut

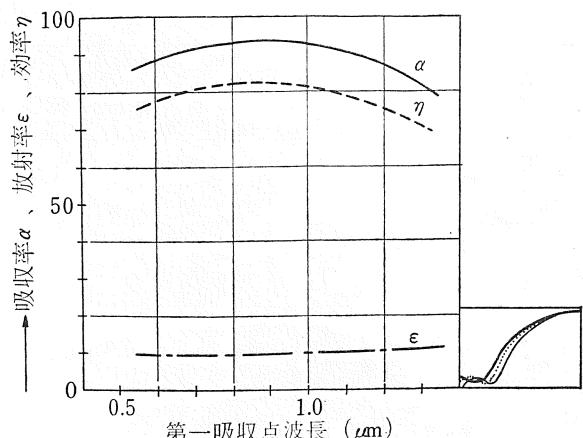


図4 干渉作用と選択吸収性

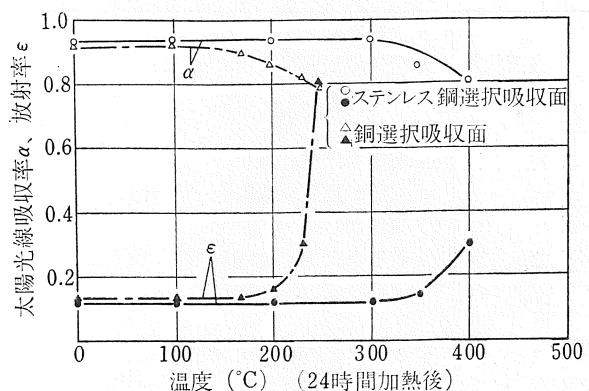


図5 加熱温度と選択吸収性能の関係

*off*点近辺に持たせたり、太陽エネルギー放射スペクトル分布の最大ピーク波長に1次吸収点を持たせたりしても、放射率との関係などで最適集熱効率は得られず、図4に示したような、 $0.8\sim0.9 \mu\text{m}$ の波長に1次吸収点を持つことが、もっともステンレス鋼選択吸収面の集熱効率が高いことを意味している。この1次吸収点の位置がわずかに青みがかった色彩を呈する原因になる。

つぎに耐久性について検討した結果を記述する。

図5はステンレス鋼選択吸収面と銅選択吸収面の空気炉中にて、24時間 $100\sim400^{\circ}\text{C}$ の 100°C ごとの各温度で加熱し、その吸収率と放射率の変化を示す。銅の選択吸収面は、 180°C 近辺より吸収率の低下、放射率の増加現象をきたす。それに対し、ステンレス鋼選択吸収面は 300°C まではほとんど変化がみられない。

一般的に平板型集熱器において、集熱器内の水がない空焚運転をした場合 200°C 近辺にも達することから銅の場合は、何らかの耐熱処理、空焚防止処置を考慮しなければならないであろう。

静岡県湖西市において大気暴露を行った結果、銅の選択吸収面は8カ月で変色し、選択性を減ずるが、ス

表2 選択吸収面の耐候性能比較

		試験前	大気暴露試験 静岡県湖西市18カ月経過後	耐候促進試験 川崎市6カ月経過後	塩水噴霧試験1000時間経過後	塩水噴霧試験1500時間経過後
ステンレス鋼面	選択吸収性	$\alpha=0.93$ $\epsilon=0.11$	不変 ○	不変 △	不変 ○	不変 ○
	表面状態	—	○	○	○	○
	密着性	—	○	○	○	○
	色調	—	○	○	○	○
銅選択吸収面	選択吸収性	$\alpha=0.90$ $\epsilon=0.12$	静岡県湖西市 (12カ月経過後) $\alpha=0.92$ $\epsilon=0.82$	$\alpha=0.92$ $\epsilon=0.78$	$\alpha=0.91$ $\epsilon=0.81$	
	表面状態	—	×	×	×	×
	密着性	—	×	×	×	×
	色調	—	×	×	×	×

表面状態
 ○異常なし
 △若干の表面生成物あり
 ×極度の劣化
 密着性
 ○良好
 △若干のはがれあり
 ×表面が極度に劣化し、密着性低下
 色調
 ○変色なし
 △若干の変色、退色あり
 ×極度の変色、退色あり

テンレス鋼のそれは36カ月現在、何ら変化しない。その他、サンシャインカーボンアーク形促進耐候試験1000時間、高低温高湿サイクル試験(-20°C+80°C、湿度88%以上)400サイクルを行った結果、ステンレス鋼選択吸収面は何ら変化が観察されないのに対し、銅の選択吸収面は特に劣化が激しく、雨水、湿気に弱いことがわかった。大気暴露では放射率 $\epsilon=0.12$ が $\epsilon=0.82$ まで変化し、ほぼ選択性を失った。

表2に促進試験の結果をまとめた。

4. 結論

以上述べて来た結果から次のような結論を得た。

- 1) ステンレス鋼選択吸収面の性能は $\alpha=0.91\sim0.94$ 、 $\epsilon=0.11$ 以下である。
- 2) 1次吸収点を $0.9\mu\text{m}$ の波長近辺におくと1次

ピーク点は $0.4\mu\text{m}$ 近辺にわずかにピークを持つことから、その外観は青みがかった黒色を呈する。

- 3) ステンレス鋼選択吸収面は銅のそれと比較すると拡散成分が少ないため吸収率が大きく、したがって、光の入射角度依存性は少ない。
- 4) ステンレス鋼選択吸収面は銅と比較し、耐久性耐熱性が著しく優れている。

参考文献

- 1) John I. Yellot : Solar oriented architecture, 1975, Research report prepared for ; The AIA Reserch Corporation and The National Bureau of standards.
- 2) J. W. Ramsey, J. T. Borzoni and. T. H. Holland : "Development of flat-plate solar collectors for the heating and cooling of buildings" NASA CR-134804 Flat plate solar collector ICS-10148
- 3) Farrington Daniels : Direct use of the sun's energy, 1973, 51 Yale university press.
- 4) Farrington Daniels : Direct use of the sun's energy, 1973, 212 Yale university press.
- 5) Frederik F. Simon : "Flat-plate solar-collector performance evalution with a solar simulator as a basis for collector selection and performance prediction" NASA technical memorandum NASA TMX-71793
- 6) Lovis F. Drummetter, Jr. Georgy Hass : "Solar absorptance and thermal emittance of evaporated coating", Physics of thin film, 1964 vol. 2 305
- 7) 石橋敏宏 : "太陽放射エネルギー集熱板の製造方法" 公開特許公報, 特開 昭50-141531
- 8) Lovis F. Drummetter, Jr. Georgy Hass : Physics of thin film, 1964 vol. 2 305

(原稿受理 昭和52年9月19日)