塑性変形による熱電変換の高効率化

東京都立多摩科学技術高等学校

工 藤 遥 人

1. はじめに

私たちの身の回りには多量の熱エネルギーが存在している。太陽熱や地熱などの自然の熱エネルギーだけでなく、人間の活動によって生み出される熱エネルギーもあり、その量は膨大である。実際、日本で消費される1次エネルギーの約7割は未利用の廃熱となっている。

このような未利用熱を新たなエネルギー源として活用するため、熱電発電に注目した。これは既に一部の惑星間探査機、腕時計、パイプラインの電食防止用電源などに使われている。しかし、現在の熱電変換材料はビスマス・テルルというレアメタルを含み、コストが高いだけでなく、資源に限りがある。そのため、身近な場面では普及があまり進んでいない。このような状況を踏まえ、比較的安価な汎用金属を加工し、ビスマス・テルル系熱電材料の代替として使用できないかと考えた。

2. 研究目的

熱電能を示すゼーベック係数は金属材料で数～数十 [$\mu\text{V/K}$]、ビスマス・テルル系熱電材料は約 200 [$\mu\text{V/K}$] である。したがって、金属を代替熱電材料として使うにはゼーベック係数を少なくとも 10 倍以上大きくする必要がある。そこで、金属加工による金属組織の変化によって、ゼーベック係数を大きくできないかと考えた。

本研究では、熱電発電の効率を評価するのにゼーベック係数に着目し、銅の塑性加工や焼きなましによるゼーベック係数の影響を検討する。

3. 基礎理論

〈3・1〉 熱電発電とゼーベック効果 物質の両端に温度差を与えると、図1のように自由電子が低温側に移動し、電子の密度差が現れる。

図2は異種の金属線の両端を互いに接続した閉回路を表している。両連結部の温度が異なるとき、電位差の大きさの違いから起電力が生じる。

このとき接点に生ずる起電力 V は、

$$V = S \times \Delta T \quad \cdots (1)$$

で表される。ここで ΔT は異種金属の接続部における温度差を表す。 S はゼーベック係数と呼ばれ、回路を構成する金属によって定まり、その形状には影響しない。

図1 温度差による電子の移動

図2 ゼーベック効果

図3 塑性加工

また、(1)式からわかるように、ゼーベック係数が大きいほど、生じる起電力も大きくなる。

熱電発電とはこのゼーベック効果を利用し、熱エネルギーを直接電気エネルギーに変換する技術である。

〈3・2〉 金属加工 塑性加工は金属の展延性を利用し、力を加えて金属の形を変形させる金属加工である。金属に応力が加わると、図3のようにひずみや転位が蓄積し、金属組織が変形する。これにより、内部応力や電気伝導度も変わる。

図4 焼きなまし

一方、焼きなましは金属材料を炉の中でゆっくりと適切な温度で加熱する熱処理である。これにより、塑性加工によって発生したひずみや転位を除去し、図4のように金属組織を元の状態に戻すことができる。また、内部応力や電気伝導度も加工前の状態に戻る。

4. 実験方法

図5に示すように実験装置を設置した。まず、試料の測定方法について(1)～(4)の説明を以下に記す。

(1) 回路の作成 銅は身近に手に入る安価な金属の中で、特に加工性に優れている。このことから、銅線にさまざまな加工を行い、その銅線から回路を作成し、回路の起電力を測ることにした。

まず、冷却を十分に行うため、金属線の束の片端にアルミホイルを巻き、圧着させた。その反対側にはアルミテープで巻いて金属線を繋げ、図6のような形にした。

(2) 加熱部 ヒーターは図7のように電熱線を使用し、電熱線に流す電圧は電源装置を用いることで加熱の温度を150℃に設定した。

また、電熱線と回路の接触部分に絶縁体であるガラスクロステープを貼りつけた。

(3) 冷却部 冷水は低温を長時間維持するため、容器を二重にし、内側には冷水、外側には氷水を入れた。外側の氷水は測定ごとに入れ替え、毎回冷水の温度も記録した。

(4) 測定 (1)で作成した回路を図9のように設置し、150℃の温度差を維持するよう温度計で確認を行った。また、起電力は回路に電圧計を繋ぎ、測定した。

温度計と電圧計に表示される値をまとめて写真に撮り、同時に記録した。1回の測定につき、20回撮影を行い、そこから算出した20回分のゼーバック係数の平均値を求めた。

〈4・1〉 実験方法1 実験1では、ねじりによるゼーバック係数の変動を調べた。

図10は銅線を20回ねじったときの様子である。このように、銅線、錫メッキ銅線のねじる回数を5回、10回、20回に変更し、計6種類束を作った。これを20回ねじったニクロム線と接合した。ねじる範囲はすべて30cmにした。最後に、これらのゼーバック係数の値を算出することで、ねじりによる影響を調べた。

〈4・2〉 実験方法2 実験2では焼きなましによるゼーバック係数の変動を調べた。

実験1と同様に作成した20回巻の銅線を0分、5分、10分の時間で加熱した。加熱温度はすべて180℃にした。実験1と同様にゼーバック係数の測定を行った。加熱時間0分の回路は実験1の結果（銅線20回巻）から引用した。

図5 実験方法

図6 作成した回路

図7 絶縁体テープで固定した電熱線

図8 冷水

図9 回路

図10 ねじった銅線の束

図 11 銅線のゼーベック係数（ねじり）

図 13 銅線のゼーベック係数（熱処理）

図 12 錫メッキ銅線のゼーベック係数（ねじり）

5. 実験結果

〈5・1〉 実験結果 1：ねじりによる効果 図 11 から、同じ回路のゼーベック係数でも多少バラつきがあるが、銅線のねじり回数が多い程、ゼーベック係数が増加しているように見える。また、図 12 から、錫メッキ銅線でも同じ傾向が見られる。

そこで、各ゼーベック係数の平均値を 5 回巻きと比較した結果、以下の増加率であることが分かった。

また、5 回巻きと 10 回巻き、10 回巻きと 20 回巻き、5 回巻きと 20 回巻きの組み合わせで t 検定を行った。有意水準

表 1 ゼーベック係数の増加率

	10 回巻	20 回巻
銅線	13.8%	25.0%
錫メッキ銅線	16.0%	33.3%

である p 値は 0.017 とした。その結果、銅線の 5 回と 10 回の場合を除いた全ての p 値が 0.017 を下回った。

〈5・2〉 実験結果 2：焼きなましによる効果 図 13 から、焼きなましの時間が長い程、ゼーベック係数が減少した。実験 1 と同様に t 検定を行った結果、全ての p 値が 0.017 を下回った。

6. 評価

〈6・1〉 考察 1 ねじりによる増加を確認できたが、銅線のゼーベック係数は 5 回巻きと 10 回巻を比較した p 値が 0.017 を超えてしまった。図 11 より、5 回巻きにおける分散が大きいことが原因だと考えられる。このゼーベック係数の値が小さい原因は回路の冷却が不十分だったためと考えているが、今後詳しい原因を調べていく必要がある。

しかしながら、10 回巻きと 20 回巻の間と錫メッキ銅線には有意差があり、ゼーベック係数の増加が確認できた。したがって、金属加工はゼーベック係数に影響を与えているといえる。

〈6・2〉 考察 2 実験結果 1 とは真逆の傾向が見られた。この結果から、焼きなましにより銅の組織が元に戻り、ゼーベック係数を変化させた原因は加工による銅の組織の変化が原因だったと考えられる。

7. ま と め

金属加工によって金属の組織を変化させることができれば、ゼーベック係数を変化させることができると分かった。

しかし、実験で得られたゼーベック係数は最大で 3.12 [$\mu\text{V/K}$] であり、ビスマス・テルル系熱電材料の 1.58%ほどの熱電能でしかない。また、金属は一定以上の力をかけると、破断するため、塑性加工によるゼーベック係数の増加には限度がある。

以上のことから、より熱電能を向上させるために、他の金属加工や試料を用いて研究を続けていきたい。

文 献

- (1) NEDO : 「これからの未利用熱活用にむけて」,
<https://www.nedo.go.jp/content/100902074.pdf>
- (2) Feature Articles : 「熱あるところ“発電”あり!」,
https://www.kikusui.co.jp/knowledgeplaza/from_saws/05_thermoele.pdf
- (3) 希土類材料研究センター : 「令和 2 年度講義資料 No.3」,
http://www3.muroran-it.ac.jp/hydrogen/lec/zaika_file/zaika_b3.pdf
- (4) (株) ベネッセ : 「udemy メディア 統計の中でも最重要分野のひとつ、t 検定について徹底解説」,
https://udemy.benesse.co.jp/data-science/data-analysis/t-test_statistics.html
- (5) Mizumoto : 「3 つの z のグループの平均を比べる」,
<http://mizumot.com/handbook/wp-content/uploads/ANOVA1.pdf>
- (6) 田澤 R&D 技術士事務 : 「ペルチェ効果の基礎理論」,
<http://www.tzwrdr.co.jp/technology/toragi/toragiAppen0703.pdf>