

卒業論文要旨

電気泳動法により作製した圧電セラミックスの強度特性

システム工学群

機能性材料工学研究室 1190092 高田いずみ

1. 緒言

圧電体は機械的エネルギーと電気的エネルギーを相互に変換できる性質を持つ結晶体であり、この性質を圧電性という。圧電体の1種である圧電セラミックスは、その中でも優れた圧電性を持つことで知られている。

圧電セラミックスを用いたアクチュエータの1つであるバイモルフ型アクチュエータは、弾性板の両面に圧電セラミックスを接着した構造を持ち、大きな変位を得られる一方、繰返し変形により弾性板と圧電セラミックスの接着面で剥離等の損傷が生じやすく、長時間使用時の信頼性に問題があるとされている⁽¹⁾。このような問題に対し、傾斜機能化した圧電セラミックスを使用したモノモルフ型アクチュエータの研究が進められている。弾性板など異種材料接合を必要としないため長時間使用時の信頼性を高めることができる。

一般的な圧電セラミックスの作製法の1つに、材料を加圧し焼結させる加圧成形法がある。これに対し本研究では、傾斜機能化圧電セラミックスの成形に電気泳動堆積法(EPD)を用いる。EPDは材料粉末を含んだ懸濁液中に電極を浸漬させ、外部電界を印加することで、帯電した粒子を電極表面に泳動、堆積させる方法である。先行研究⁽²⁾において、EPDを用いて傾斜機能化圧電セラミックス試験片を作製したが、強度特性はまだ明らかにされていない。本研究ではそれらの3点曲げ試験を行い強度特性の評価を行う。

2. 実験方法

2.1. 仮焼き粉の作製

本研究では圧電特性の異なる2種類のニッケルニオブ酸鉛-チタン酸ジルコン酸鉛(PNN-PZT)系圧電セラミックスを用いた。

仮焼き粉の作製量を決め、組成式に基づき計算した原材料の必要量を計り取った。組成式は、 $0.55\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.45\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ (以下 A 材)⁽³⁾および $0.3\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.7\text{Pb}(\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.56})\text{O}_3$ (以下 B 材)⁽⁴⁾の2種類である。PbOは焼結時に蒸発しやすいため3wt%だけ多く加えた。それら原材料を無水エタノールとともに遊星ボールミルで粉砕、混合した。その後、スラリーからエタノールを蒸発させ粉末状にした。250 μm のふるいに通し電気炉で仮焼きを行った。仮焼き後、150 μm のふるいを通るように粉砕し仮焼き粉の完成とした。A材、B材の加圧成形焼結材の圧電特性を表1に示す。

Table 1 Piezoelectric properties

	Piezoelectric constant $d_{33}(\text{pC/N})$	Relative permittivity
A	240	3.62×10^3
B	297	1.11×10^3

2.2. EPDによる試験片作製

懸濁液は、無水エタノール50mlに仮焼き粉5.0gを加えて作製した。分散剤としてヨウ素エタノール溶液を140 μl 加えた。

L字型の銅電極(堆積面10 \times 20mm)を電極間の距離が10mmになるようにして懸濁液中に浸漬させ、300Vの電圧を印加して堆積させた。剥離時に試験片にき裂が生じることを防ぐために、堆積面の大きさに切り出したカーボン薄板を敷いた。電極を懸濁液から引き上げ、側面の堆積物を除去し乾燥させた後、堆積物を電極から剥がしカーボンを除去、電気炉で焼結した。A材は1250 $^{\circ}\text{C}$ 、B材は1270 $^{\circ}\text{C}$ 、傾斜機能材は1250 $^{\circ}\text{C}$ で焼結した。5 \times 20mmに切断後、研磨、面取りし、曲げ試験の引張側となる面を鏡面研磨した。

単層材は、30分間堆積させることで作製した。傾斜機能材を作製する場合、A材、B材それぞれの懸濁液を用意し、まず5分間A材を堆積させた。その後電極を浸漬している懸濁液から10ml流出、B材の懸濁液から10ml流入させた。これを5分間ごと5回行い30分間堆積させることで作製した。図1に概略図を示す。

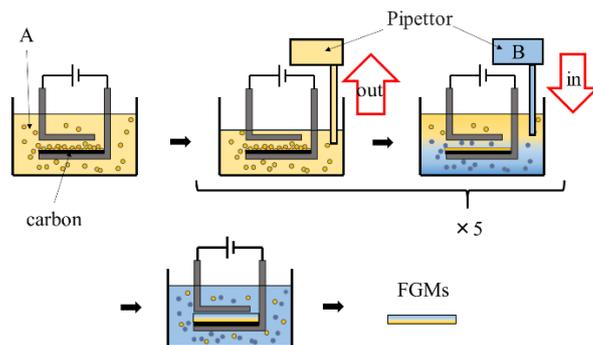


Fig.1 Schematic illustration of FGMs by EPD

2.3. 曲げ試験

先行研究⁽⁵⁾で作製した試験機を用いて3点曲げ試験を行い、強度特性を求めた。負荷速度は0.5mm/min、支点間距離は12mmとした。また3点曲げ試験の結果をワイブルプロットで整理した。ワイブルプロットの傾きである形状係数を求め、強度のばらつきを比較した。

3. 実験結果

3.1. 曲げ強さ

3点曲げ試験により得た平均強度を表2に示す。比較のために加圧成形材の値も示す。表中の温度は焼結温度を示しており、傾斜機能材についてはA材を引張側、圧縮側と区別して試験を行った。

EPD単層材の強度はいずれも加圧成形単層材に劣ることが分かった。特にEPD-B材は加圧成形B材の3分の1の値となるため、EPDの焼結温度パターンの検討が必要であると考えられる。EPD材においてはA材の強度が高く、B材や傾斜機能材はその2分の1程度の値となった。傾斜機能材ではA材を引張側、圧縮側と区別しても強度の差は生じないことが分かった。混合材はB材の焼結温度で焼結すると強度が高くなったため、傾斜機能材もB材の焼結温度で焼結することで強度を改善することができると考えられる。

Table 2 Bending strength(MPa)

	A	B	FGMs		Mixed (A:B=33:67)	
			A under	A over	1250 °C	1270 °C
EPD	43.0	23.0	20.0	19.9	-	
Uniaxial press	70.4	73.4	-		38.7	62.1

3.2. 強度の統計処理

図2にEPD材のワイブルプロットを、表3に形状係数を示す。形状係数は、比較のために加圧成形材の値も示す。表中の温度は焼結温度を示しており、傾斜機能材についてはA材を引張側、圧縮側と区別して試験を行った。

図、および表から分かるようにEPD材では形状係数に大きな違いはなく、同程度のばらつきであった。傾斜機能材ではA材を引張側、圧縮側と区別しても大きな差は生じないことが分かった。単層材は加圧成形材よりEPD材の方がばらつくため、EPDの焼結温度パターンを検討が必要であると考えられる。混合材はB材の焼結温度で焼結すると形状係数の値が大きくなったため、傾斜機能材もB材の焼結温度で焼結することでばらつきを改善できると考えられる。

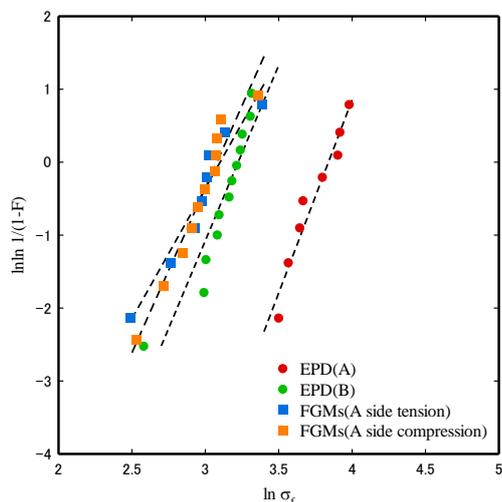


Fig.2 Weibull plot of EPD

Table 3 Weibull modulus

	A	B	FGMs		Mixed (A:B=33:67)	
			A under	A over	1250 °C	1270 °C
EPD	5.3	4.8	3.6	4.5	-	
Uniaxial press	9.2	12.3	-		9.9	14.9

3.3. 破面観察

図3に3点曲げ試験後のEPD材試験片の破面を観察した結果を示す。

図3(b)のB材、図3(c)左の傾斜機能材は、それらより強度の高い図3(a)のA材と比べて焼結性が悪く、空隙が多い。これが強度の低い原因となったと考えられる。傾斜機能材は図3(c)右のように低倍率で観察すると5つの層になっており、層の境界に空隙が生じていることが確認された。これらは、懸濁液の流出時にセラミックス粉末の濃度が低くなったことで生じたもので、これが強度の低い原因となったと考えられる。

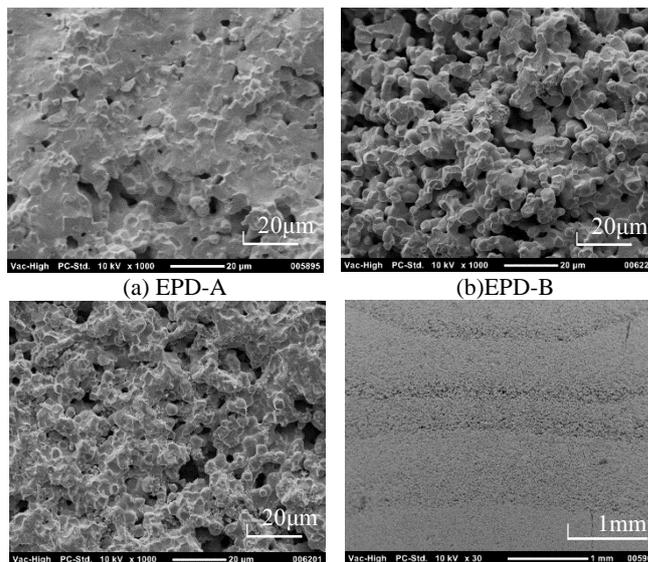


Fig.3 SEM images of fracture surface

4. 結言

- EPD材は、加圧成形材と比べて強度が低いことが分かった。EPD材は破面の焼結性が悪く、空隙が存在しており、これらが原因であると考えられる。またEPD-B材は特に強度が低く、ばらつきも大きかった。焼結温度が同じ加圧成形B材では高い強度が得られ、またばらつきも小さいため、EPDの焼結温度パターンの検討が必要であると考えられる。
- EPD材において、A材の強度が高く、B材や傾斜機能材はそれ以下の値となった。傾斜機能材ではA材を引張側、圧縮側と区別しても強度に差は生じなかった。破面を観察すると、B材や傾斜機能材はA材に比べ焼結性が悪く、空隙が多い。これが、強度が低い原因となったと考えられる。
- 混合材はB材の焼結温度で焼結した場合、高い強度が得られ、またばらつきが小さくなったため、傾斜機能材もB材の焼結温度で焼結することで、強度やばらつきが改善されることが考えられる。
- 傾斜機能材は低倍率で破面を観察すると5つの層になっており、層の境界に空隙が生じていることが確認された。これは、懸濁液の流出時にセラミックス粉末の濃度が低くなり生じたもので、これが強度の低い原因となったと考えられる。

参考文献

- 河合高志, 宮崎俊一. “傾斜機能圧電アクチュエータの開発” Journal of the Ceramic Society of Japan(日本セラミックス協会学術論文誌) 98.1140 (1990):900-904.
- 上田翔平. “電気泳動堆積を用いた PNN-PZT 圧電セラミックスの傾斜機能化に関する研究” 2017(平成29)年度高知工科大学修士学位論文
- Du, Jianzhou, et al. “Effects of Fe₂O₃ doping on the microstructure and piezoelectric properties of 0.55Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.45Pb(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O₃ ceramics.” Materials Letters vol.66, No.1 (2012):P 153-155.
- Ruijuan Cao, et al. “The Piezoelectric and Dielectric Properties of 0.3Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-xPbTiO₃-(0.7-x)PbZrO₃ Ferroelectric Ceramics Near the Morphotropic Phase Boundary.
- 幡野利史, 楠川量啓, 高坂達郎. “電気泳動堆積させた多層圧電セラミックスの曲げ強度” 日本機械学会中国四国学会第47回講演論文集(2017)