

電気泳動堆積を用いた PNN 系圧電セラミックス傾斜機能材料の成形とその機械的性質

Functionally graded PNN piezoelectric ceramics with electrophoretic forming and their mechanical properties

知能機械システム工学コース

機能性材料工学研究室 1215025 幡野 利史

1. 緒言

圧電セラミックスは、電気的エネルギーと機械的エネルギーを可逆的に変換できる素子として、センサやアクチュエータなどに広く利用されている。中でもチタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) は応答性、圧電性に優れており、圧電セラミックスの代表的材料である。圧電セラミックスを用いたアクチュエータは大きく積層型とバイモルフ型に分類できる。弾性板の両面に PZT を貼り合わせたバイモルフアクチュエータは、逆圧電効果によって表裏両面の圧電セラミックスが互いに逆方向に伸縮し大きな屈曲変位を出力できる。しかしながら、弾性板と圧電セラミックスとの接合部では長期の使用において損傷が生じやすく、強度的信頼性の低いことが問題とされている。

この問題に対し圧電特性を厚さ方向に変化するよう分布させることで異種材料接合部を有しない傾斜機能化モノモルフ型アクチュエータの研究が行われている⁽¹⁾。この傾斜機能圧電セラミックスを作製する方法として、電気泳動堆積法 (EPD) を利用することが可能である。セラミックスの一般的な作製方法は仮焼粉を押し固めてから焼成する加圧成形法である。これに対し、EPD は液体中に粒子を分散させた懸濁液に 2 枚の電極を浸し、この極板間に電界を印加して粒子を泳動、堆積させる成形方法である。簡易的な装置で基板形状に応じた堆積や、圧電特性の異なるセラミックス粒子を順次堆積させることで多層化、傾斜機能化が可能となる。この手法による傾斜機能圧電セラミックスの作製プロセスに関する研究もいくつか報告されている⁽²⁾。

本研究では EPD を用いた傾斜機能圧電セラミックス PNN-PZT の作製プロセスについて検討を行い、さらにその手法で傾斜機能化モノモルフ型アクチュエータを作製した。また EPD で成形した圧電セラミックスの曲げ強度について調査した。

2. 実験方法

2.1. 材料

本実験ではリラクサー型強誘電体セラミックスで一般に PNN-PZT と呼ばれる $0.55\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.45\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ ⁽³⁾ (以下 A 材)、および $0.3\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.7\text{Pb}(\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.56})\text{O}_3$ ⁽⁴⁾ (以下 B 材) を用いた。原材料として PbO, NiO, Nb₂O₅, ZrO₂, および TiO₂ を使い、化学量的に計量した後、遊星ボールミルによってエタノール中で 1 時間の湿式粉碎を行い、電気炉を用いて 900 °C で 4 時間の仮焼きを行った。また鉛の蒸発量を考慮して両材料とも PbO を 3 wt% だけ多く混合している。

仮焼後の各材料の X 線回折を行った結果、各材料はペロブスカイト構造のピークが確認できた。この仮焼粉にバインダー (PVA) を加えて練合して単軸加圧成形法により成形し、2 時間で焼結させて、直径 10 mm、厚さ 1 mm の試験片を得た。表面を研磨して銀電極を焼付け、シリコンオイル中で分極 (2kV/mm, 30 min) を行った。各材料の圧電定数 d_{33} 、比誘電率 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ を測定した結果を表 1 に示す。

Table 1. Piezoelectric constants of materials.

	d_{33} [pC/N]	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	Sintering temp. [°C]
A	240	3.62×10^3	1250
B	297	1.11×10^3	1250~1270

2.2. 実験方法

EPD による堆積装置を図 1 に示す。懸濁液は無水エタノール 50 ml に仮焼粉 5.0 g を混合したものである。分散剤としてヨウ素エタノール溶液を加えた。L 字形の電極 (面積 10×15 mm²) には純銅を使用し、電極間の距離を 10 mm とした。印加電圧は直流 300 V に設定した。

A 材のみを含む懸濁液 50 ml から出発し、5 分毎に A 材のみを含む懸濁液と 10 ml ずつ入れ替えて合計 30 分 EPD により堆積させることで傾斜機能材を作製した。理論的には A, B の混合割合は A : B = 0 : 100 から 33 : 67 となっている。この成形材を 1250 °C、2 時間で焼結し、5 層圧電セラミックスを得た。

EPD により作製した材料を 1250 °C、2 時間で焼結させた後、これから長さ 15 mm、幅 4 mm の曲げ試験片を切り出し、自作の試験機を用いて 3 点曲げ試験を行った。スパンは 12 mm、負荷速度は 0.5 mm/min とした。

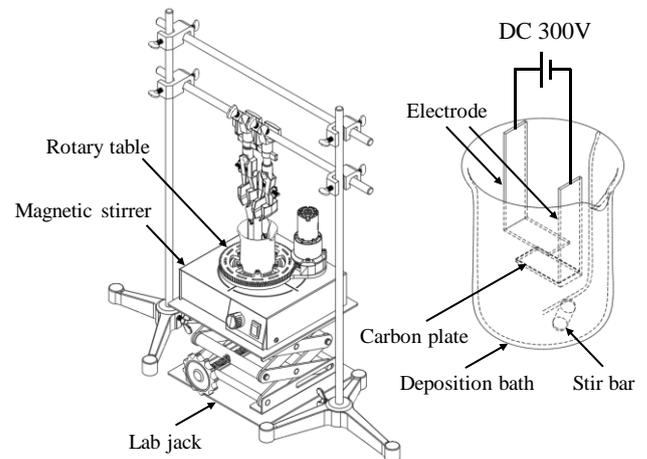


Fig1 Schematic illustration of EPD system.

3. 実験結果および考察

3.1. アクチュエータ特性

作製した傾斜機能圧電セラミックスの表裏面に銀電極を焼き付けて分極処理を行い、長さ 11 mm、幅 6.5 mm、厚さ 1.5 mm のモノモルフ型アクチュエータを作製した。試験片を測定治具に取付け、固定端から 8 mm の片持ち式とした。図 2 にレーザードップラー変位計と測定治具を示す。200 V の交流電圧 (50 Hz ~ 1.8 kHz) を負荷し、アクチュエータ先端と中心の変位を測定した。図 3 に周波数と変位の関係を示す。先端と中心は同様の周波数特性を示したことから屈曲変位が生じたことを確認できた。また 1.5 kHz 付近において共振と考えられる出力ピークが確認された。

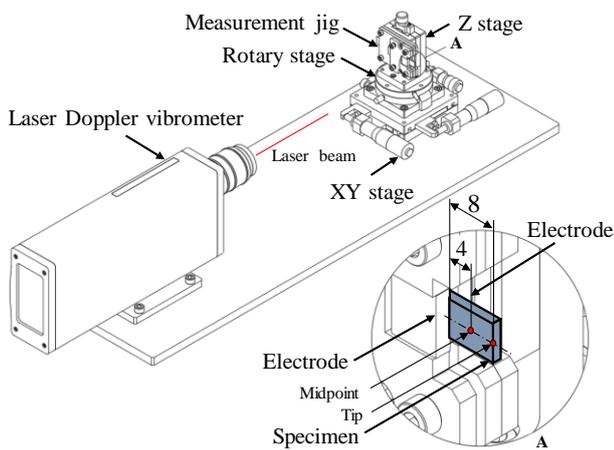


Fig2 Schematic illustration of laser Doppler vibrometer.

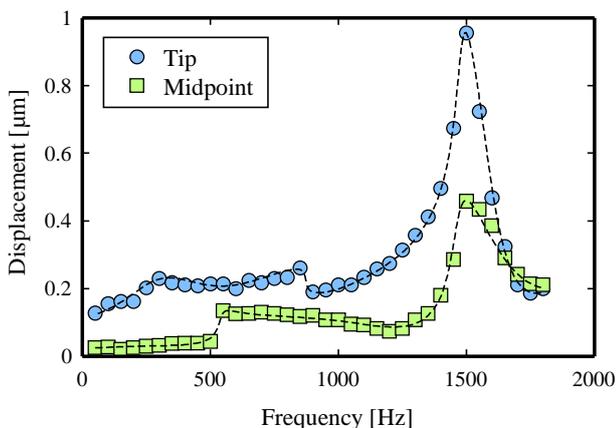


Fig3 Relationship between deflection and frequency.

3. 2. EPD 成形材料の曲げ強度

曲げ試験で得られた平均強度を表 2 に示す。EPD 材は加圧成形材に比べて強度が低くなっている。傾斜機能材は各材料の単層材よりも低い値を示した。また、曲げ試験時に A 材を引張、圧縮に分けて曲げ試験を行ったが差異は生じなかった。

EPD 材と加圧成形材の曲げ強さ σ_f のワイブルプロットを図 4 に示す。EPD 材は加圧成形材と比較してばらつきが大きくなった。

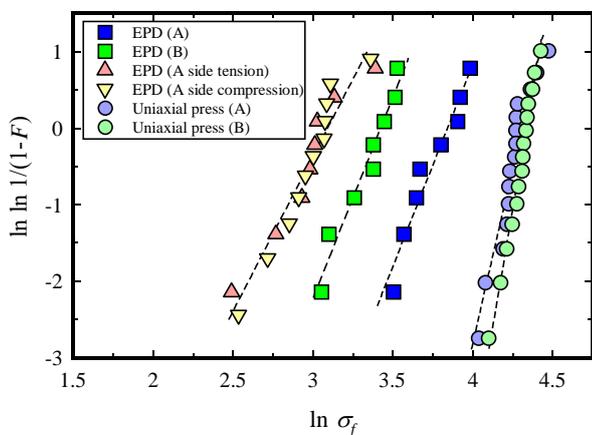


Fig4 Weibull plots of bending strength of EPD and uniaxial press.

Table 2. Bending strength of each material. [MPa]

	Uniaxial press	EPD	Sintering temp. [°C]
A	70.4	43.0	1250
B	40.7	28.3	1270
	73.4	23.0	1250
Mixed	38.7		1250
A:B = 33:67	62.1		1270
FGMs		20.0 ^{*i}	1250
		19.9 ^{*ii}	1250

Bending direction, *i Tension, *ii Compression

3. 3. 破面観察

傾斜機能材の断面の SEM 画像を図 5 に示す。堆積方向は図中において上向きである。空隙によって境界が形成された 5 層材であることが確認できた。これは堆積プロセスにおける懸濁液の流入出の回数と一致した。懸濁液の排出時に堆積槽の水位が下がり、電極付近のセラミックス濃度が希薄な状態で堆積したため空隙が生じ、境界が形成されたと考えられる。また、境界は試験片の底面に対して平行とは限らず、曲率を有していた。これは攪拌によって生じた懸濁液の流動によると考えられ、攪拌方法の再検討が必要である。

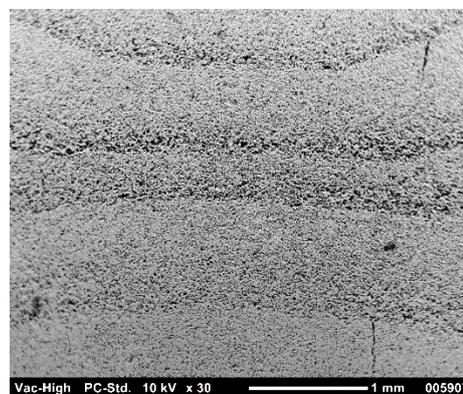


Fig5 SEM image of fracture surface (FGMs material).

4. 結論

- (1) 2 種類の PNN-PZT を EPD により傾斜機能化させ、アクチュエータとして駆動できた。
- (2) 加圧成形材と比較して EPD 材は曲げ強度が低かった。
- (3) 傾斜機能材の作製プロセスにおいて空隙が生じて境界を形成したことで強度が低下し、傾斜機能材は各単層材よりも曲げ強度が低くなった。

文献

- (1) Li, Jing - Feng, et al. "Fabrication and evaluation of porous piezoelectric ceramics and porosity-graded piezoelectric actuators." *Journal of the American Ceramic Society* 86.7 (2003), pp. 1094-1098
- (2) Chen, Y. H., T. Li, and J. Ma. "Development of piezoelectric monomorph actuator using electrophoretic deposition." *Journal of materials science* 41.24 (2006): 8079-8085.
- (3) Du, Jianzhou, et al. "Effects of Fe₂O₃ doping on the microstructure and piezoelectric properties of 0.55 Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.45 Pb(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O₃ ceramics." *Materials Letters* 66.1 (2012): 153-155.
- (4) Cao, Ruijuan, et al. "The piezoelectric and dielectric properties of 0.3 Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-xPbTiO₃-(0.7-x)PbZrO₃ ferroelectric ceramics near the morphotropic phase boundary." *Journal of the American Ceramic Society* 93.3 (2010): 737-741.