

卒業論文要旨

電気泳動堆積法を用いて成形した PZT の

強度向上における焼成前加圧の効果

システム工学群
材料強度学研究室 1221002 和田美槻

1. 緒言

圧電セラミックスとは機械的エネルギーと電気的エネルギーの相互変換が可能な素材であり、近年その特性が注目されている。

弾性板の両面に圧電セラミックス貼り合わせたバイモルフ型アクチュエータは大きな屈曲変位を出力できる。しかし、弾性板と圧電セラミックスの接合部では長期の使用において損傷が生じやすく、強度の信頼性が低いとされる。これに対して、圧電特性を厚さ方向に変化するように分布させることで、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)

本研究では電気泳動体堆積法 (EPD) を利用する。懸濁液中に二枚の電極を浸し、懸濁液の極板間に電界を印加し、粒子が持つ電荷とは逆の符号の電極に向かって移動させ、蓄積させる方法である。簡易的な装置で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、傾斜機能化が可能である。先行研究では EPD のプロセスにおいて空隙が生じて境界が発生したことで、加圧成形材と比較して EPD 材の曲げ強度が低くなっていることが確認された。(2)

本研究では、異なる圧電特性を持つ二種類の圧電セラミックス粉末を作製し、EPD により単層材料を作製後、加圧成形により強度の向上を試みる。また、焼結時間が与える強度特性、圧電特性の影響を検証する。

2. 実験方法

2.1 材料

本研究では圧電特性の異なる二種類のリラクサー型強誘電体セラミックスである PNN-PZT を用いた。組成式 $0.55\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.45\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ (以下 A 材) (3) および $0.15\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.5\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ (以下 B 材) (4) に従って調合を行った。PbO は焼結時に蒸発しやすいため 3wt% だけ多く加える。これらの原材料を遊星ボールミルによって無水エタノール中で混合、粉砕する。その後エタノールを蒸発させ粉末状にした後、 $250\mu\text{m}$ のふるいに通し電気炉で $900^\circ\text{C}\times 4$ 時間の仮焼きを行い $160\mu\text{m}$ のふるいに通るまで粉砕を行う。完成した A 材、B 材の圧電定数、比誘電率を表 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 電気泳動法による成形

無水エタノール 200ml に仮焼き粉 20g を加え、遊星ボールミルで 30 分の粉砕を行い、懸濁液を作製した。分散材としてヨウ素エタノール溶液を $560\mu\text{l}$ 加えた。L 字型の銅電極 (堆積面 $25\times 40\text{mm}$) を電極間の距離が 10mm になるよう懸濁液中に浸漬させ、300V の電圧を印加して堆積させた。剥離時に試験片に亀裂が生じるのを防ぐために、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、電気炉により 1270°C で焼結した。単層材は 30 分堆積させることで作製した。EPD の概略図を図 1 に示す。

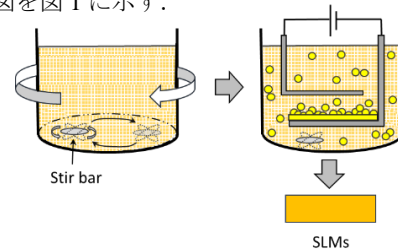


Fig. 1 Schematic illustration of electrophoretic deposition system.

2.3 加圧成形

EPD でセラミックス粒子を堆積後、電極を懸濁液から引き上げ乾燥させた後、堆積物を電極から剥がしカーボンを除去し、加圧成形を施す。加圧成形の条件は負荷圧力が 100MPa 、負荷時間は 60sec、成形型寸法は $30\times 4\text{mm}$ とする。加圧後、型から剥がし、電気炉を用いて焼結を行う。焼結時間が及ばず効果を検証するため、A 材、B 材それぞれ焼結を 4, 6, 8 時間の 3 パターン行い、計 6 つの成形品の検討する。

2.3 曲げ試験

厚さ 1mm に研磨した後、曲げ試験の引張り側となる面を鏡面研磨、面取りを行い、ダイヤモンドカッターを使用して幅 4mm ごとに切断し三点曲げ試験を行い、強度特性を求めた。クロスヘッド送り速度は 0.5mm/min 、支点間距離を 12mm とする。

試験後、結果をワイブルプロットで統計した。また、破面を走査型顕微鏡 (SEM) で観察した。

3. 実験結果

3.1 曲げ強度

EPD のみの成形品の強度 (先行研究より引用) と EPD 後、加圧成形を行った成形品の強度を比較した。平均強度の結果を表 2 に示す。

EPD のみの成形では強度は低いが、加圧成形を加えると強度が大幅に向上することがわかる。また、焼結時間と強度の間には特に相関性は見られなかった。焼結 8 時間において A 材、B 材それぞれ 59. 4、61. 7 となり、平均強度観点から 8 時間は適正といえる。

Table 2 Average bending strength(MPa).

	EPD+Pressure molding			
	EPD	Sintering 4h	Sintering 6h	Sintering 8h
A	43. 0	57. 8	45. 2	59. 4
B	23. 0	75. 6	65. 9	61. 7

3. 2 強度の統計処理

セラミックスは強度がばらつきやすい材料であるため、曲げ試験の結果をワイブル統計で整理し、強度のばらつき度合いを調べた。図 2、3 に A 材、B 材の EPD+加圧成形材それぞれの焼結時間のワイブルプロットを示す。⁽⁵⁾ また、図の傾きである形状係数を表 3 に示す。傾き(形状係数)が大きいほどばらつきは小さくなることから、A 材、B 材ともに加圧成形後焼結 8 時間がそれぞれ 11. 11、12. 61 となり、最も強度が安定していることがわかる。また、先行研究より EPD のみの成形と比較してばらつき度合いが、加圧成形より改善されていることがわかる。

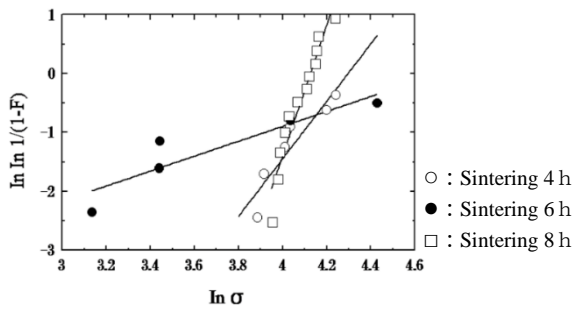


Fig. 2 Weibull plot of A material-average bending strength of EPD + uniaxial press.

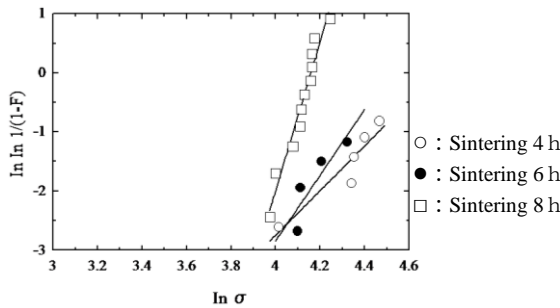


Fig. 3 Weibull plot of B material-average bending strength of EPD + uniaxial press.

Table 3 Weibull modulus.

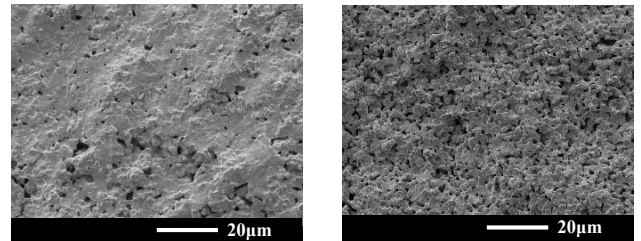
	EPD+Pressure molding			
	EPD	Sintering 4h	Sintering 6h	Sintering 8h
A	5.3	4.87	1.28	11.11
B	4.8	3.78	5.56	12.61

(c)EPD+uniaxial press-A. (d)EPD+uniaxial press-B.
Fig4 SEM images of fracture surface.

3. 2 破面観察

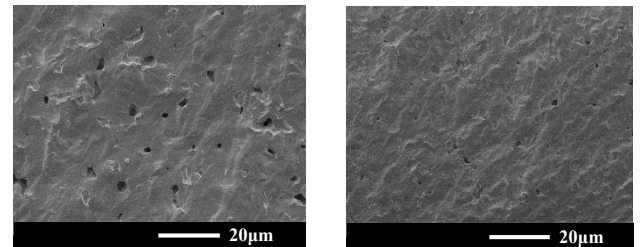
図 4 に三点曲げ試験後の試験片の破面を観察した結果を示す。(a)(b)は先行研究より EPD のみで成形された A 材、B 材の破面である。(c)(d)は EPD 後に加圧成形を加えて成形した A 材、B 材の破面を示す。また、焼結時間が 8 時間の試験片を観察したものである。

加圧成形を施した材料は先行研究より破断面はなめらかであり、空隙も少ないことから粒子の結合が強いことがわかる。焼結前の加圧成形は粒子の焼結性を高め、強度の向上に關与することがわかる。



(a)EPD-A.

(b)EPD-B.



(c)EPD+uniaxial press-A.

(d)EPD+uniaxial press-B.

Fig4 SEM images of fracture surface.

4. 結論

- (1) EPD による成形後、加圧成形を加えることで堆積された粒子間の空隙を減少することができ、焼結性は高まり強度は大幅に改善させる。
- (2) A 材、B 材ともに焼結 8 時間が平均強度が高く、強度のばらつきも安定している。また、加圧成形により強度のばらつきも改善され一様な強度特性を得ることができる。

参考文献

- (1) 上田 敏幸. “磁歪材料を用いた振動発電とアクチュエータの実用化, 現状と展望”精密工学会誌 Vol. 79, No. 4, 2013
- (2) 幡野 利史. “電気泳動堆積法を用いた PNN-PZT 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”2019 (平成 30) 年度 高知工科大学修氏学位論文
- (3) 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.
- (4) Ruijuan Can, et al. “ The piezoelectric and Dielectric Properties of 0. 3Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-xPbTiO₃-(0. 7-x)PbZrO₃ Ferroelect Ceramics Near the Morphotropic Phase Boundary.
- (5) 松尾 陽太郎. “セラミックスの寿命と破壊-ワイブル統計の利用-”内田老鶴圃 (1989)