

卒業論文要旨

多孔質圧電セラミックスにエポキシ樹脂を含浸させた材料の機械的および圧電特性

Mechanical and piezoelectric properties of porous piezoelectric ceramics impregnated with epoxy resin

システム工学群

材料強度学研究室 1250089 鈴木 将太

1. 緒言

世界的な目標であるSDGsには「エネルギーをクリーンに」というゴールが挙げられている。このような意識の高まりとともに、環境中に存在する微小なエネルギーを電気エネルギーに変換するエネルギーハーベスト技術が注目されている。エネルギーハーベスタの対象として、IoTセンサデバイスへの電力給電が挙げられ、その方法として多く用いられているのが圧電材料による振動発電である。この用途に使用される圧電材料は信頼性が高く、高い圧電性能が求められる。しかし、高い電荷出力を持つ圧電セラミックスは脆性材料であり、微小なき裂から生じる欠陥が容易な破断につながってしまうという信頼性における問題が生じてしまう。そのため、圧電セラミックスにフレキシビリティを持たせるような材料の開発が求められる。

本研究では高い誘電率や圧電特性を示すリラクサー強誘電体であるPNN-PZTを用い、これに高い絶縁性や耐水性、耐腐食性を持つエポキシ樹脂と複合化することで、フレキシビリティ向上を目指した。複合化方法として、気孔を導入した圧電セラミックスにエポキシ樹脂を含浸する手法を採用し、これによる圧電複合材料の機械的、圧電特性を調査した。

2. 材料および実験方法

2.1 試験片材料

圧電セラミックスにはPNN-PZTを使用し、含浸させるエポキシ樹脂として、主剤に801N（三菱ケミカル株式会社）、硬化剤にダイトクラル 3080（大都産業株式会社）を用いた。使用した圧電セラミックスの組成、および原材料を表1に示す。

2.2 試験片作製

表1に示した原材料をボールミルで混合、粉碎し、これを900℃で仮焼きを行い、PNN-PZT粉末を作製した。このPNN-PZT粉にアクリル樹脂（PMMA）を5、10、20wt%の割合で混合し、型に入れて90kNで成形した。この成形体を焼結することでPMMAを焼失させ、気孔を導入した。焼結条件は1200℃で2時間保持とした。真空中で30分間エポキシ樹脂を気孔に含浸させ、24時間以上常温で硬化させた後80℃、3時間の条件でポストキュアを行い圧電セラミックス複合材料を作製した。

作製した圧電セラミックス複合材料を曲げ試験用、圧電特性測定用にそれぞれ5×35×0.8mm、10×10×0.8mmの寸法の直方体に加工し試験片とした。

2.3 圧電特性測定

コロナ分極装置を用い、8.0kV/mm、110℃、30minで分極処理を行った試験片に対し圧電特性を測定した。圧電定数 d_{33} を d_{33} メータ（PIEZOTEST, PM-200）を用いて、また比誘電率 ϵ_r をLCRメータを用いてそれぞれ測定した。

2.4 曲げ試験

電磁力微小材料試験機（SHIMAZU, MMT-101N）を用い、スパン長25mmでの3点曲げ試験を行い、曲げ強度とヤング率 E を評価した。なお、ヤング率については、曲げ変位を0.2から0.3mmの範囲で0.2Hzで繰返し与えたときの曲げ剛性より算出した。

2.5 曲げ疲労試験

先に記述した試験機を用いて、上部、下部支点間距離を $s = 10\text{ mm}$ 、 $l = 25\text{ mm}$ 、片振りの条件で4点曲げ疲労試験を行った。正弦波状の繰返し荷重を10Hzで負荷し、疲労試験を行い破断までの繰返し回数を測定した。

3. 実験結果

3.1 圧電特性

混合したPMMAの重量割合を変えた場合の圧電定数 d_{33} 、比誘電率 ϵ_r を図1に示す。PMMAを加えずに作製したPNN-PZTの d_{33} および ϵ_r はそれぞれ235pC/N、3748であった。エポキシ樹脂を複合化することで、 d_{33} が89%以上、 ϵ_r が95%以上低下した。また、PMMAの添加割合を増やすと d_{33} および ϵ_r が低下することがわかった。

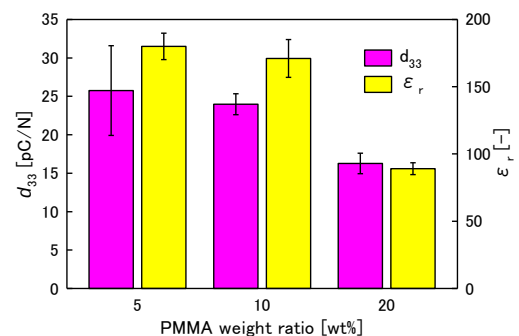


Fig. 1 Piezoelectric constant and dielectric constant.

3.2 組織観察

走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて材料を微細に観察した結果を図2に示す。これからエポキシ樹脂の体積割合を算出した。PMMAがエポキシ樹脂に完全に置き換わった場合のエポキシ樹脂の体積割合を理論値とし、これとの比較を図3に示す。

Table 1 Material composition
 $0.55\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.45\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$

Material	PbO	NiO	Nb ₂ O ₅	ZrO ₂	TiO ₂
Mass [g]	140.43	8.36	29.77	10.16	15.37 (200 g)

図3に示すように、5, 10wt%において、理論値より実測した樹脂の体積割合の方が大きくなった。これは図2の断面図のエポキシ樹脂（黒色部）部で、PMMAの粒子直径10 μm より小さい領域が存在していることから、焼結時に消失したPMMAによる気孔以外で形成された気孔にエポキシ樹脂が含浸したためと考えられる。

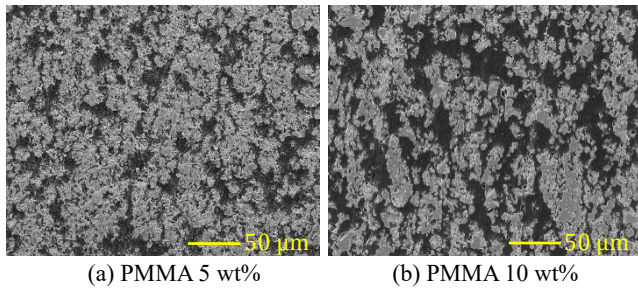


Fig. 2 (a), (b) SEM images of surface.

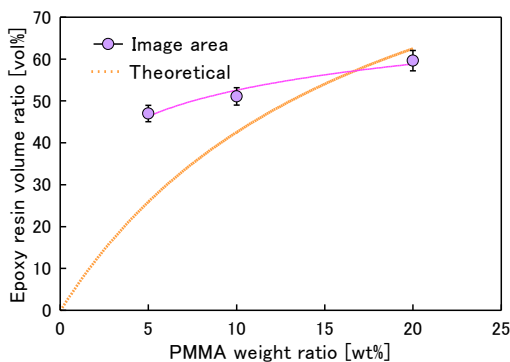


Fig. 3 Comparison of Image area ratio and theoretical.

3.3 曲げ強度、剛性

曲げ試験より得られたヤング率 E 、曲げ強度 $\sigma_{\max}$ を図4に示す。曲げ強度についてはそれぞれ83.8, 78.6, 81.7 MPaとなり、エポキシ樹脂の割合にはあまり依存しない結果となった。また、複合化していないPNN-PZTの曲げ強度が73 MPaであることより、エポキシ樹脂を含浸させた場合は強度が若干向上した。これは前述で述べたように、複合化しなければ、セラミックス自体に存在する気孔が欠陥として作用するが、この気孔がエポキシ樹脂によって占められることで、強度が向上したと考えられる。

ヤング率 E はそれぞれ17.5, 9.17, 5.80 GPaとなり、エポキシ樹脂の割合が増えるほど減少した。このことから、PNN-PZTにエポキシ樹脂を含浸するほどフレキシビリティが向上することが確認できた。

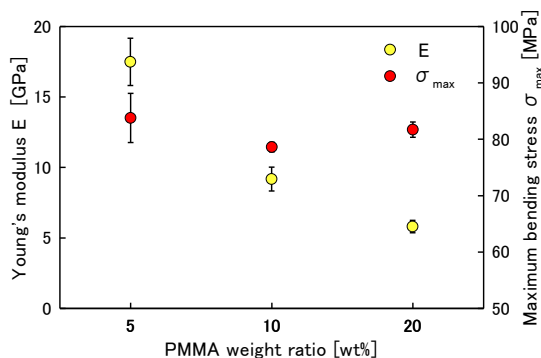


Fig. 4 Mechanical properties.

3.4 疲労強度

疲労試験結果として、応力振幅 σ_a と破断までのサイクル数 N_f の関係（S-N線図）を図5に示す。S-N線図では、プロット点は大きくばらつくため、 $\sigma_a = 20$ MPaの場合で比較する。この応力振幅において、 $\log N_f$ の平均値で比較すると、5, 10 wt% PMMAを添加したものは、添加していないものに比べそれぞれ105%, 161%増加し、エポキシ樹脂の割合が増加するほど寿命が増加した。これは図6(a)に示すようにPNN-PZT単体では凹凸が少なく、粒内割れの脆的な破断が見られたのに対し、図6(b)に示すような複合化した場合、滑らかな面が少なく破面に凹凸が多く存在する。以上のことから、複合化することでセラミックス中の欠陥における急速な裂の進展が生じなかったことを示している。すなわちエポキシ樹脂によって裂の進展が抑制されたと考えられる。

また、図5に示す結果からも短寿命で破断したものはエポキシ樹脂の割合が少ない材料が多く、これは単体のPNN-PZTが $N_f = 1.74 \times 10^2$ 以下のみで破断していることとも合致する。

以上から、PNN-PZT/エポキシ樹脂複合材料はエポキシ樹脂が含浸されていない材料よりも、疲労寿命が向上していることがわかった。

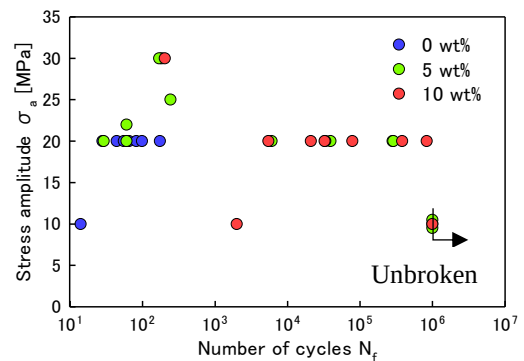
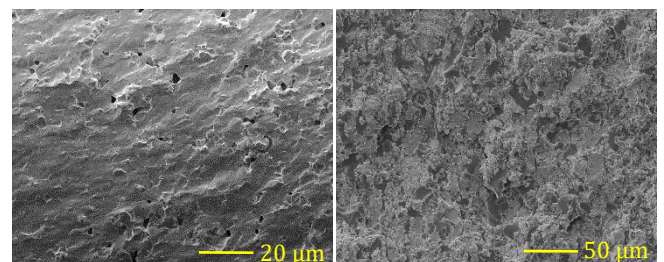


Fig. 5 S-N plots.



(a) 0 wt%, $\sigma_a = 20$ MPa (b) 10 wt%, $\sigma_a = 20$ MPa

Fig. 6 Fracture surface of PNN-PZT.

4. 結言

PNN-PZT/エポキシ複合材料について、機械的、圧電特性を調べた。

- (1) 圧電定数、比誘電率は複合化によって大きく減少し、樹脂部の割合が大きいほど低くなった。
- (2) 曲げ強度はエポキシ樹脂の割合を変えても変化しなかった。
- (3) ヤング率はエポキシ樹脂の割合が大きいほど小さくなった。
- (4) 曲げ疲労において、エポキシ樹脂の割合が大きい材料の方が、繰返し荷重に対する強度は向上した。

参考文献省略