

2024（令和6）年度 修士学位論文

PNN-PZT とエポキシ樹脂からなる
圧電複合材料の特性評価

Characteristics of PNN-PZT/epoxy resin
piezoelectric composites

2025 年 2 月 21 日

高知工科大学大学院 工学研究科基盤工学専攻
知能機械工学コース

1275002 朝倉 菜月

指導教員 楠川 量啓

目次

1 章 緒言	1
1.1 研究背景	1
1.2 圧電効果	1
1.3 セラミックス圧電材料.....	2
1.4 圧電複合材料	3
1.5 振動発電	4
1.6 圧電方程式と諸定数	5
1.7 誘電正接	7
1.8 研究目的	7
2 章 0-3 複合材	8
2.1 緒言.....	8
2.2 圧電材料	8
2.3 0-3 複合材作製方法	10
2.4 0-3 圧電複合材+グラファイト作製方法	13
2.5 分極処理	13
2.5.1 コロナ分極法.....	13
2.6 実験方法	14
2.6.1 表面観察	14
2.6.2 弾性係数	15
2.6.3 引張強度	16
2.6.4 引張疲労寿命	16
2.6.5 曲げ疲労寿命	16
2.6.7 圧電定数・静電容量	18
2.6.7 出力電圧	19
2.7 実験結果	22
2.7.1 組織観察	22
2.7.2 弾性係数	24
2.7.3 引張強度	24
2.7.4 引張疲労寿命	26
2.7.5 曲げ疲労寿命	28
2.7.6 圧電定数 d_{33}	28
2.7.7 出力電圧	29
2.7.8 比誘電率	29
2.7.9 圧電定数 g_{33}	30
2.7.10 FOM 指数	30
2.7.11 0-3 圧電複合材+グラファイト 圧電定数	31
3 章 多孔質複合材	33
3.1 緒言.....	33
3.2 PNN-PZT 単体での試験片作製.....	33

3.3 多孔質複合材作製方法.....	35
3.4 分極処理	38
3.4.1 直接分極法.....	38
3.4.2 コロナ分極法.....	38
3.5 実験方法	39
3.5.1 密度測定	39
3.5.2 表面観察	39
3.5.3 弾性係数	39
3.5.4 曲げ強度	39
3.5.5 曲げ疲労寿命.....	40
3.5.6 圧電特性	40
3.6 実験結果	41
3.6.1 PNN-PZT 単体.....	41
3.6.2 密度測定	42
3.6.3 表面観察	42
3.6.4 弾性係数	43
3.6.5 機械的強度.....	44
3.6.6 曲げ疲労試験.....	45
3.6.7 圧電定数 d_{33}	46
3.6.8 比誘電率	46
3.6.9 圧電定数 g_{33}	47
3.6.10 FOM 指数	48
4章 有限要素法によるシミュレーション	49
4.1 解析モデル.....	49
4.2 解析結果	51
5章 結言	54
参考文献	56
謝辞.....	57
付録.....	58

1 章 緒言

1.1 研究背景

近年、小型、低電力、ポータブル、およびリモートデバイスの開発における改善により、非在来型電源の導入がもたらされた [1]。このような技術はウェアラブルデバイスに応用されている。しかし、ウェアラブルデバイスは従来、電気化学電池で駆動されてきており、バッテリーの再充電や交換が必要となり手間と費用がかかる。また、バッテリーは比較的大きな重量とサイズを要するため小型化が困難であるという欠点がある [2]。このためウェアラブルデバイスにおける課題として、消費電力の低減や電力供給方法の改善が挙げられ、これらに対応するために環境発電技術が注目されている [3]。環境発電の中でも、コンパクトな構造で作製でき、周囲の機械的エネルギーを電力に変換する圧電エネルギーハーベスティングが注目されている [2]。しかしながら、圧電材の中でも広範に使用されている圧電セラミックスは脆性材料であり、一般に衝撃や欠陥を起点とする破壊が生じやすいという課題がある [4]。この課題を解決するため、圧電セラミックスとポリマーの複合材が研究されている [5]。

1.2 圧電効果

機能性材料である圧電材料は以下の図 1.1 に模式的に示すように、力を加えてひずみを発生させるとひずみに応じて電荷を誘起する正圧電効果と、電界を加えるとひずみが発生して変形する逆圧電効果を有している。この二つは総称して圧電効果と呼ばれ、一般に可逆的な特性である [6]。

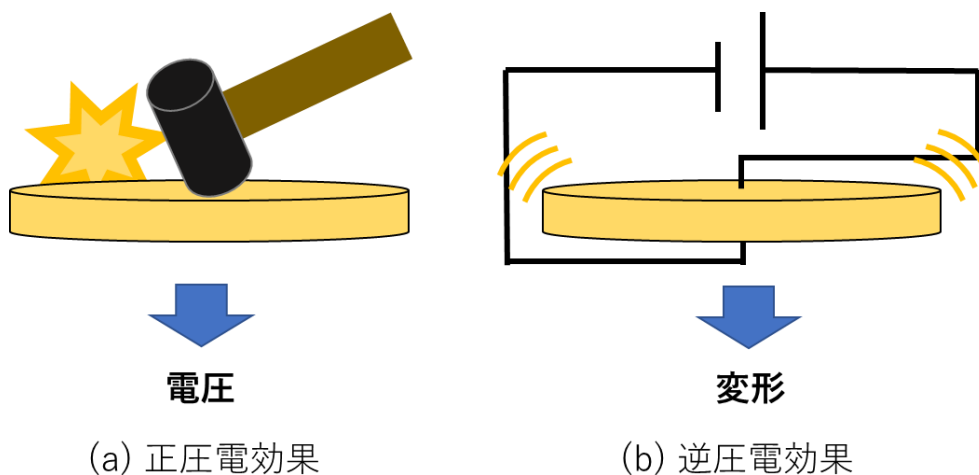


図 1.1 圧電効果と逆圧電効果

1.3 セラミックス圧電材料

セラミックスの一般的特徴として、物理的、化学的に極めて安定であるという点が挙げられる。セラミックス圧電材料はこういった特徴を生かし、実に広範な用途で使用されている。

セラミックス圧電材料のなかでも、チタン酸ジルコン酸鉛 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT) の巨大な圧電性が報告されたことから、以降 PZT がセラミックス圧電材料応用の中心となる。現在、実用されているセラミックス圧電材料は一部例外を除き、ほとんどが PZT、またはチタン酸鉛を基本組成とする、いわゆる鉛系ペロブスカイト化合物で構成されている。

図 1.2 にペロブスカイト構造の模式図を示す。この構造は通常、 ABO_3 の化学式で表され、A の金属元素からなる骨格の中に、B の金属元素酸素から構成される酸素八面体と呼ばれるサブ構造が入る構造をとる。多くのペロブスカイト化合物の強誘電性は、酸素八面体の B 金属元素と酸素の間に生じる電気分極を主な起源としている [7]。

このペロブスカイト構造は高温の常誘電体相では自発分極を持たないが、キュリー温度と呼ばれる相転移点 T_c 以下では自発分極を生じ、結晶構造が縦長となる [8]。

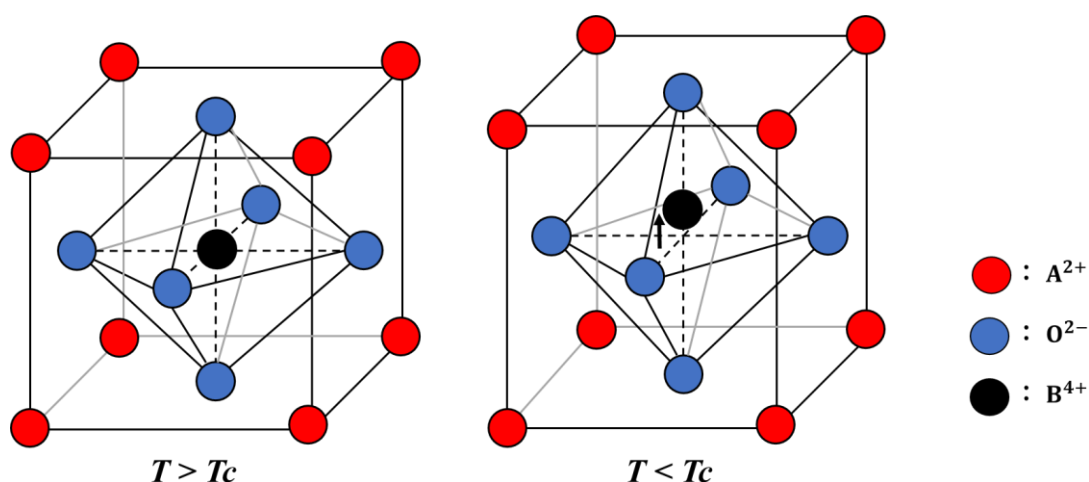


図 1.2 ペロブスカイト構造

通常、セラミックスは多数の結晶粒子がランダムに並んだ多結晶体であり、結晶の異方性は全体として相殺されている。しかし、圧電効果は異方性を持つ物質に応力を加えたときに、その物質が機械的にひずみ、電気的な分極を生じる効果であり、その物質が異方性を持つがゆえに生じる効果である。このため、焼結で得たセラミックスは、そのままでは圧電体としての性質を示さない、そこで、圧電セラミックスが圧電体となり得るために、外部からの電圧印可によって、結晶中の偏りである自発分極を同じ方向に揃え、結晶が本来持つ異方性を引き出す必要がある [7]。

以下の図 1.3 にセラミックス圧電材料における分極処理の概略を示す。

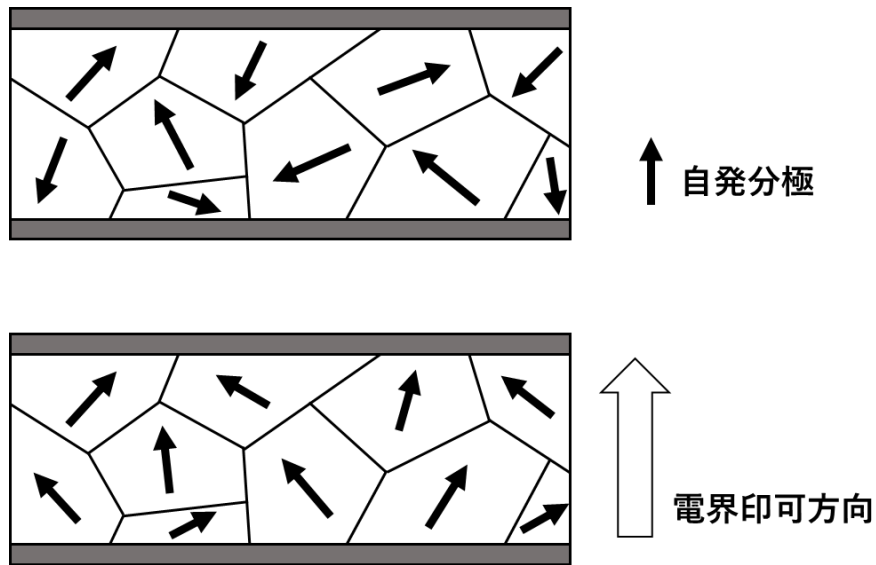


図 1.3 電界の印可による自発分極の反転（上図：分極処理前，下図：分極処理後）

1.4 圧電複合材料

Pb (Zr, Ti) O₃をはじめとする圧電セラミックスは電気機械結合係数が大きく，誘電率も適当な大きさで，誘電的・機械的な損失も小さくて圧電体として非常に優れているが，弾性コンプライアンスが小さすぎる等の欠点を有している．また，1969年に発見された PVDF 圧電高分子材料は圧電セラミックスに比べて，弾性コンプライアンスが大きく，極めて薄く面積の大きなフィルムを作製できるなどの点では優れているが，電気機械結合係数が比較的小さく誘電率が小さく，誘電的・機械的損失が大きく，厚いものが得られにくいなどの欠点を有している．

このような背景をもとにセラミックスと高分子材料の長所を生かし短所を補うものとして圧電セラミックスと高分子の複合体の研究が始められた．この結果，厚み縦振動電気機械結合係数が圧電セラミックス以上に大きく，誘電率は適当に大きく，誘電的・機械的損失も小さく，可とう性の面でも優れるものが現れた．

セラミックスと高分子の複合体は，成分であるセラミックスと高分子の各々が何次元（接続方向の数）に自己結合しているかにより分類される．すなわち圧電セラミックスが複合体の中で連なっている次元数 m と高分子が連なっている次元数 n で $(m-n)$ 複合体と表示する [9]．

以下の図 1.4 に複合形態の概略図を示す．また，図 1.4 に示した 2 種以外にも，多孔質圧電セラミックスにポリマー材料を充填し作製する，圧電セラミックス材料と有機高分子材料が 3 次元的に連結している 3-3 結合の複合体の研究もおこなわれている [10]．

近年では，0-3 複合材については，機械的安定性に優れている炭素繊維(CFRP)を電極としたニオブ酸カリウム (KNN) 圧電樹脂／CFRP 複合材 [11]や，ポリマーにはゴムを使用することで柔軟性を高めた圧電複合材 [12]の研究が行われている．また，多孔質複合材については圧電性能の向上のため，圧電体が整列した材料構造を作製し，複合材を何層にも重ねた多層多孔質圧電複合材 [13]の研究が行われている．圧電粒子の配置や圧電粒子の自己結合の違いによる圧電特性の違いについては，解析による調査が実施されている [14]．

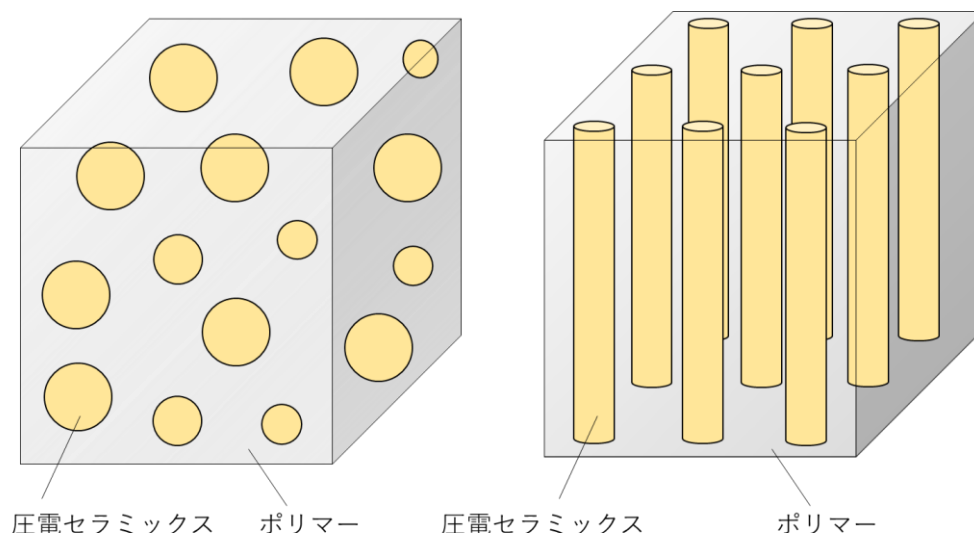


図 1.4 圧電複合材料の概略図（左：0-3 コンポジット，右：1-3 コンポジット）

1.5 振動発電

現在，環境中に存在する希薄なエネルギーを電気エネルギーに変換するエナジーハーベスト技術が注目されている．対象となるエネルギーに，身の回りに存在する微小振動の未利用希薄エネルギーがある．エナジーハーベストの中で最も出力が高いものは太陽電池であるが，太陽光の届かない室内等では，比較的大きな出力が得られる振動等の機械的な環境エネルギーが注目されている．特に，低消費電力機器への電力供給減として期待が高まっている．例えば，輸送機器や橋梁等構造物，回転機器等の使用時に振動が発する環境で振動エネルギーを電気に変換し，センサ等のデバイスを駆動することが考えられている [15]．センサの電源には一般に電池が使用されるが，代替として振動発電を利用することで，電池交換時のランニングコスト削減ができる利点がある．橋梁部材の振動発電を利用したモニタリングシステムの開発も行われている [16]．

また近年では，電子機器の進歩によりスマートフォン，電子時計，スマートグラス，ワイヤレスヘッドセット等の日常生活で不可欠な機器の開発がトレンドとなっており，モバイル機器の場合，身体の動きを電力に変換できるウェアラブル圧電ハーベスターが持続可能でポータブルなエネルギー源の性質を実現する最も有望な方法とされている [17]．

1.6 圧電方程式と諸定数

誘電体が圧電性を持つ場合、

$$\delta S = \frac{\partial S}{\partial T} \delta T + \frac{\partial S}{\partial E} \delta E = s^E \delta T + d \delta E \quad (1.1)$$

ここで、 S はひずみ、 s は材料の柔らかさを表すコンプライアンス、 T は応力、 E は電界を表す。
式 (1.1) のように、応力 T だけでなく、電界 E によってひずみが生じる。

$$\delta D = \frac{\partial D}{\partial T} \delta T + \frac{\partial D}{\partial E} \delta E = d \delta T + \varepsilon^T \delta E \quad (1.2)$$

ここで、 ε は誘電率を表す。

また、式 (1.2) のように電界 E を加えて、応力 T も電束密度 D を生じさせる原因となる。

この一組の関係式を圧電方程式と呼ぶ。電気パラメータと機械パラメータを結びつける項、すなわち電界によるひずみを表す $d \delta T$ や、応力による電束密度を表す $d \delta E$ の比例係数 d を圧電定数と呼び、以下で表せられる [18].

$$d = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial D}{\partial T} \quad (1.3)$$

圧電定数 d は圧電材料に印加される機械適応力の単位あたりに得られる分極、または印加される電界の単位あたりに圧力材料が受ける機械的ひずみである [19].

d 定数には 2 つの添え字が付き、最初の添え字は分極処理の際に印可された電界の方向を示し、2 番目の添え字は応力（またはひずみ方向）を示す。以下の図 1.5 に圧電体の電界-応力軸の図を示す [20].

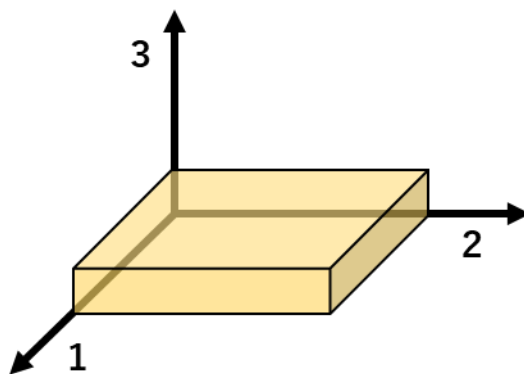


図 1.5 圧電係数 d の添え字の電界-応力軸

圧電定数 g は、圧電材料が受ける電圧変位の単位当たりの機械的ひずみ、または圧電材料が与える機械的応力の単位当たりの電界である。これは圧電材料をセンサ用途に用いる際に重要な指数となる。以下に g 定数と d 定数の間の関係式を示す。

$$g = \frac{d}{\varepsilon_0 \varepsilon^T} \quad (1.4)$$

このとき ε_0 は真空での誘電率、 ε^T は一定応力における誘電率表す [19]。

圧電エネルギーハーベスタの場合、外部応力が加わると、発生する出力 P は材料の圧電係数 d_{33} と比誘電率 ε_r に大きく影響され、次の式で表される。

$$P = \frac{d_{33}^2 \cdot F^2 \cdot f \cdot \delta}{\varepsilon_r \cdot A} \quad (1.5)$$

ここで、 F 、 f 、 δ 、および A は押圧された外部応力、振動周波数、厚さおよび圧電素子の面積を表します。この式より出力が d_{33}^2 / ε_r の値に比例することから、性能指数 (FOM) は以下で定義することができる。

$$\text{FOM} = \frac{d_{33}^2}{\varepsilon_r} \quad (1.6)$$

圧電エネルギーハーベスタの発電容量を大きくするには、 d_{33} の値を高くすることが効果的である [21]。

1.7 誘電正接

理想的な絶縁体の両端に交流電圧を加えると、電流は電圧より完全に 90° 進むが、実際は完全な絶縁体ではないため、 90° よりいくぶん小さくなるのが普通である。この損失は誘電体の内部に一種の抵抗分があって、 I^2R のエネルギー損を生ずるためである。この損失を誘電損といい、この大小によって絶縁体の良否を知ることができる。

図 1.6 は絶縁体に交流電圧 V を加えたときの電流 I のベクトル図である。この場合の電力、すなわち損失 P は、次式で表すことができる。

$$P = VI\cos\theta = VI\sin\delta \quad (1.7)$$

δ が非常に小さいと考えれば、以下の式が考えられる。

$$\sin\delta \cong \tan\delta \cong \delta \quad (1.8)$$

この δ を誘電損角いい、その正接 $\tan\delta$ を誘電正接と呼び、誘電損の目安としているが、絶縁体材料としてはこの値が小さいことが望まれる [22]。

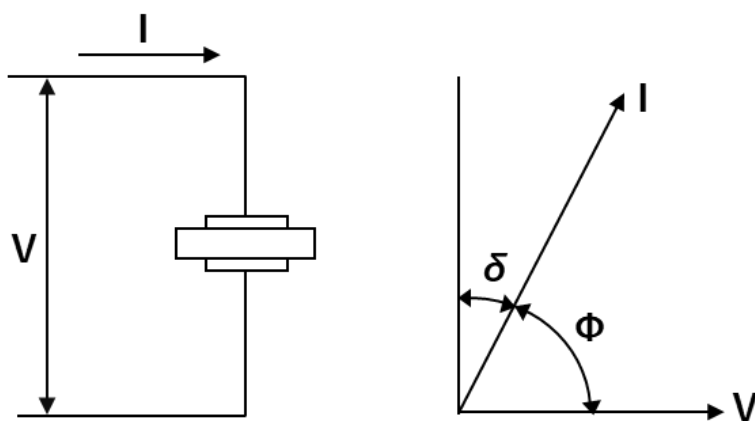


図 1.6 絶縁物中の電圧と電流の関係

1.8 研究目的

本研究では、高い圧電特性を持つリラクサー型強誘電体ニオブ酸ニッケル酸鉛-チタン酸ジルコン酸鉛 (PNN-PZT) と、電気絶縁性、耐水性、耐薬品性に優れたエポキシ樹脂を組み合わせた圧電セラミックス/ポリマー複合材料を作製した。複合化には、エポキシ樹脂に圧電体仮焼粉を混合させる方法で 0-3 複合材、多孔質圧電セラミックスにエポキシ樹脂を含浸させる方法で多孔質複合材を作製した。これらの複合材の圧電特性や機械的性質に及ぼす圧電体とエポキシ割合の影響について調査した。

2 章 0-3 複合材

2.1 緒言

この 2 章ではエポキシ樹脂に圧電体を混合した 0-3 型複合材を作製し，その機械的特性，圧電特性の調査を行った．

2.2 圧電材料

本研究で使用した圧電セラミックスであるニッケルニオブ酸鉛 - チタン酸ジルコン酸鉛 (PNN-PZT) の組成式を式 (2.1) に示す．

$$0.55\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.45\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3 \quad (2.1)$$

原材料として酸化鉛 (PbO)，酸化ニッケル (NiO)，酸化ニオブ (Nb₂O₅)，酸化チタン (TiO₂)，酸化ジルコニウム (ZrO₂) を使用し，組成式に基づき合計 200 g になるように計量した．各原材料の混合量を表 2.1 に示す．Pb は高温環境下で蒸発することを考慮し 3 wt% 増やした．図 2.1 に示すステンレス球 (直径 10mm) が入ったステンレス容器 (500ml) に表 2.1 で示した量の原材料と無水エタノールを容器の 2/3 程入れ，図 2.2 に示す遊星ボールミルを用いて湿式粉碎した．粉碎の手順は 300 rpm で 10 分毎に公転の方向を逆にして 30 分間，次に 200 rpm で同様に 30 分間回転を加えることとした．その後出来た混合物をビーカーに移し替え，図 2.3 に示すマントルヒーターにビーカーを入れてエタノールを蒸発させ，粉末状にした．次にアルミナ製のるつぼに入れ，図 2.4 に示す電気炉にて仮焼きを行った．電気炉の温度パターンは図 2.5 に示す．その後乳鉢ですり潰し，目の開きが 150 μm のふるいにかけ，PNN-PZT を作製した．

表 2.1 合計 200 g に対する各原材料

原材料種類	PbO	NiO	Nb ₂ O ₅	ZrO ₂	TiO ₂
重量[g]	136.34→ 140.43	8.36	29.77	10.16	15.37



図 2.1 ステンレス球とステンレス容器



図 2.2 遊星ボールミル
(FRITSCH.P-6 Classic Line)



図 2.3 マントルヒーター
(大科電器, GB-5)



図 2.4 電気炉
(DENKEN-HIGHDENTAL, KDF
P90G)

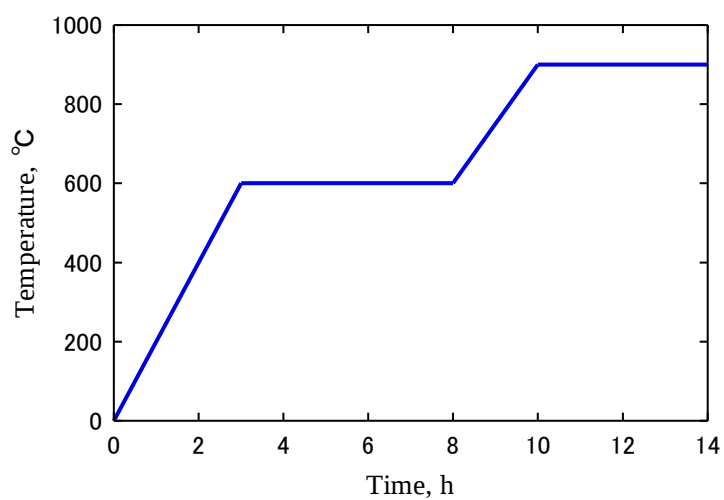


図 2.5 仮焼きの温度パターン

2.3 0-3 複合材作製方法

PNN-PZT とエポキシ樹脂を用いて複合材料を作製する．PNN-PZT，エポキシ樹脂の主剤と硬化剤を 50 rpm で 5 分間混合した．このとき PNN-PZT の重量割合を 40, 50, 60, 70, 80 wt% と変化させ作製した．図 2.6 に示す真空ポンプで約 30 分間脱泡を行った．さらに，脱泡を行った混合物をシリコン型に入れ，さらに 30 分間の脱泡を行った．次にシリコン型に入った PNN-PZT とエポキシ樹脂の混合物を 24 h 常温で硬化させた後，図 2.7 に示すオーブンをを用いて，80℃で 3 h 硬化させた．硬化後 PNN-PZT 圧電樹脂を切断，150, 500, 1000 番で順に研磨し厚みを調整した．表 2.2 に使用したエポキシ樹脂の硬化温度と時間を示す．

表 2.2 エポキシ樹脂とオープン硬化温度と時間

主剤	硬化剤	硬化温度	時間
801N (三菱ケミカル株式会社)	ダイトクラール 3080 (大都産業株式会社)	80℃	3 h



図 2.6 真空ポンプ

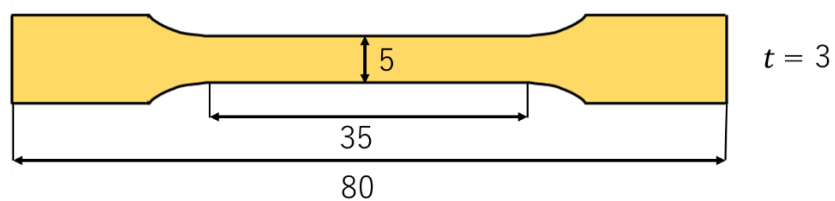


図 2.7 Drying Oven (ISUZU)

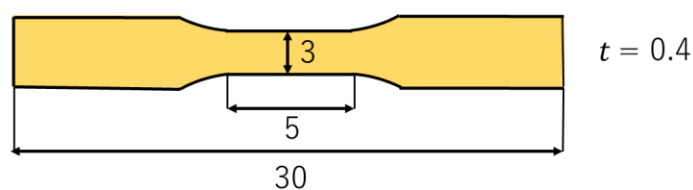
試験片は 5 種類作製を行った．以下の表 2.3 に試験片の測定用途，形，サイズ，図番号を示す．また，図 2.8 に試験片サイズを示し，図 2.9 に実際に作製した試験片を示す．

表 2.3 0-3 複合材試験片

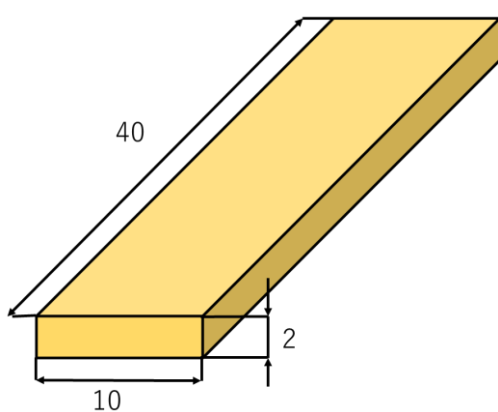
測定用途	形	サイズ [mm]	図番号
引張強度	ダンベル型	平行部の幅：5 厚み：3	2.8 (a)
引張疲労	ダンベル型	平行部の幅：3 厚み：0.4	2.8 (b)
曲げ疲労	長方形	40×10×2	2.8 (c)
ヤング率 出力電圧	長方形	40×10×0.4	2.8 (d)
圧電定数	正方形	10×10×0.4	2.8 (e)



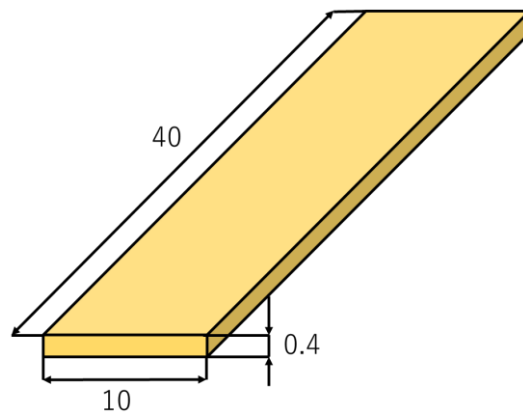
(a) 引張強度測定用の試験片



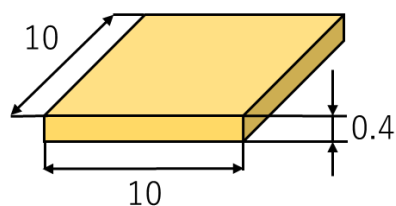
(b) 引張疲労測定用の試験片



(c) 曲げ疲労強度測定用の試験片

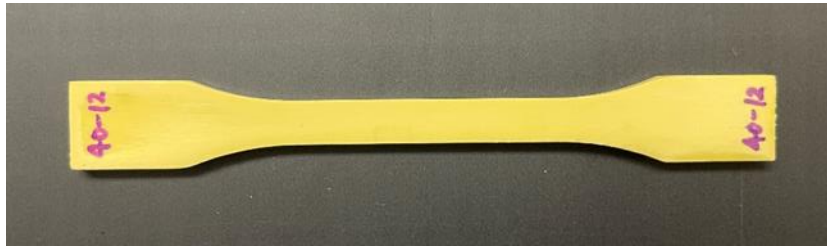


(d) ヤング率，出力電圧
測定用の試験片



(e) 圧電定数測定用の試験片

図 2.8 0-3 複合材試験片サイズ



(a) 引張強度測定用の試験片



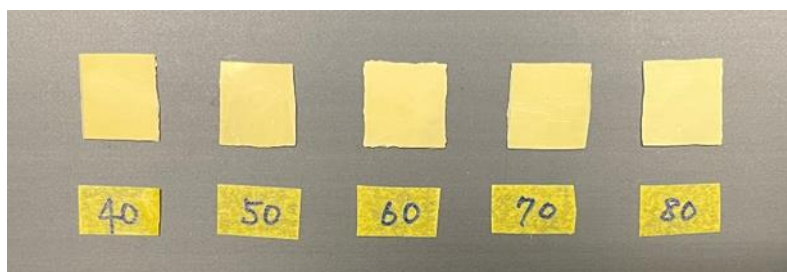
(b) 引張疲労強度測定用の試験片



(c) 曲げ疲労強度測定用の試験片



(d) ヤング率測定用の試験片



(e) 圧電定数測定用の試験片

図 2.9 作製した 0-3 圧電複合材試験片

2.4 0-3 圧電複合材+グラファイト作製方法

PNN-PZT とエポキシ樹脂とグラファイトを用いた複合材料を作製する。導電体を入れることによって、分極軸方向に導電ネットワークができ、圧電特性の向上につながると考えたためグラファイトを混合した。PNN-PZT、エポキシ樹脂の主剤と硬化剤、グラファイトを 50 rpm で 5 分間混合した。このとき PNN-PZT の重量割合を 80 wt%とし、グラファイトの重量割合を 0.1, 0.3, 0.5, 1.0, 2.0 wt%と変えて作製した。図 2.6 に示す真空ポンプで約 30 分間脱泡を行った。さらに、脱泡を行った混合物をシリコン型に入れ、さらに 30 分間の脱泡を行った。次にシリコン型に入った PNN-PZT とエポキシ樹脂の混合物を 24 h 常温で硬化させた後、図 2.7 に示すオーブンを用いて、80℃で 3 h 硬化させた。硬化後 PNN-PZT 圧電樹脂を切断、150, 500, 1000 番で順に研磨し厚みを調整した。試験片は圧電定数を測定するため図 2.8 (e) に示すサイズのものを作製した。使用したエポキシ樹脂は 0-3 圧電複合材に使用したのと同じものを使用した。図 2.10 に作製した試験片の画像を示す。



図 2.10 作製した 0-3 圧電複合材+グラファイト試験片

2.5 分極処理

試験片に巨視的な圧電性を発現させるために、試験片を厚さ方向に分極した。

2.5.1 コロナ分極法

図 2.11 に示すコロナポーリングシステム (ELC-01N, Element CO. LTD.) を用い、分極を行った。図 2.8 (e) に示した圧電定数測定用試験片は電界が 20 kV/mm、分極時間を 30 分、分極温度を 90, 100 および 110℃の 3 条件で、図 2.8 (d) に示した出力電圧測定用試験片は電界が 20 kV/mm、分極時間を 30 分、分極温度を 110℃の条件で分極を行った。グラファイト入りのものは、電界が 20 kV/mm、分極時間を 30 分、分極温度を 110℃の条件で分極を行った。その後、それぞれホットプレートを切り、温度が常温 (30℃) になるまで分極を続けた。



図 2.11 コロナポーリングシステム (ELC-01N, Element CO. LTD.)

2.6 実験方法

2.6.1 表面観察

エポキシ樹脂内に PNN-PZT 粒子がどのように分布しているか観察を行うため、走査型顕微鏡（以下 SEM）を用いて試験片の表面観察を行った。作製した試験片を図 2.12 に示す研磨機を使用し、鏡面研磨を行い、洗浄用エタノールに研磨した試験片を浸けて洗浄を行った。次に洗浄した試験片を乾かした後、円筒試験台上に、導電性カーボン両面テープ（日新 EM 株式会社）で試験片を固定した。作製した試料を真空状態の高電圧下で金イオンを上から吹き付け、試料表面に薄膜を生成できる図 2.13 に示すスパッタ装置に入れ、スパッタリングを 90 秒間行った。その後、図 2.14 に示す SEM を用いて表面観察を行った。以下の図 2.15 にスパッタリングを行った試験片を示す。

また、画像解析ソフトの“ImageJ”を用いて PNN-PZT 粒子の面積割合を求めた。PNN-PZT 粒子とエポキシ樹脂の SEM 画像によって白と黒色に表されるが、白と黒を判定するための閾値設定はデフォルトで設定されているもの（IsoData 法）を用いた。

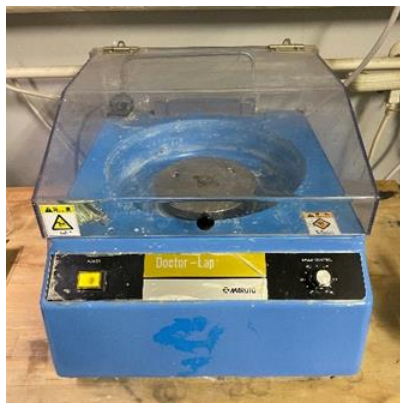


図 2.12 研磨機
(MARUTO, ML-180)



図 2.13 スパッタ装置
(CRESSINGTON, Sputter Coater 108auto)



図 2.14 走査型顕微鏡
(JEOL, JCM-5000)

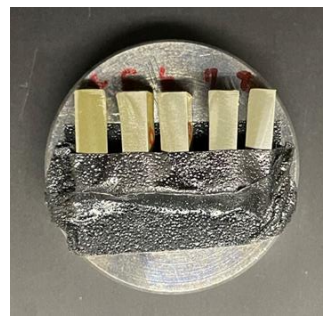


図 2.15 スパッタリング後試験片

2.6.2 弾性係数

図 2.16 に示すサーボ試験機を用いて、3 点曲げ負荷によりヤング率を測定した。測定には、図 2.8 (d) に示したヤング率測定用の試験片を用いた。支点間距離を $\ell = 30 \text{ mm}$ ，変位制御でストローク幅を約 1 mm ，繰り返し周期を 0.2 Hz とした。概略図を図 2.17 に示す。測定された荷重と変位より，式 (2.2) に示す，はりにおける集中荷重とたわみの関係の式からヤング率を求めた。

$$\delta = \frac{Pl^3}{48EI} \quad (2.2)$$

なお，式中の δ は変位， P は荷重， ℓ は支点間距離， E はヤング率， I は断面二次モーメントとする。



図 2.16 サーボ試験機 (SHIMAZU, MMT-101N)

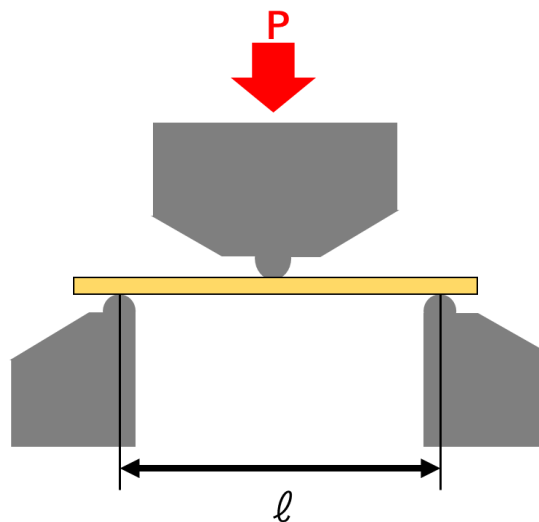


図 2.17 3 点曲げ試験概略図

2.6.3 引張強度

図 2.19 に示す万能試験機（ロードセル容量 5 kN）を使用して、引張り試験を行った。測定には、図 2.8 (a) に示したサイズの引張強度測定用の試験片を用いた。変位速度を 1.0 mm/min で試験片が破断するまでの荷重およびクロスヘッド変位を調査した。

また 2.6.2 節で記述した 3 点曲げによって PNN-PZT の含有率が 40, 50, 60, 70, 80 wt% の 0-3 複合試験片のヤング率は測定するが、引張試験では 3 点曲げ試験で行ったヤング率の値が正しいか確かめるために、図 2.18 に示すように試験片にひずみゲージを張り付けて図 2.19 に示す万能試験機を用いた引張試験でヤング率を調査した。負荷条件は 1 mm/min で、弾性域である 0~20 N で繰り返し負荷した。

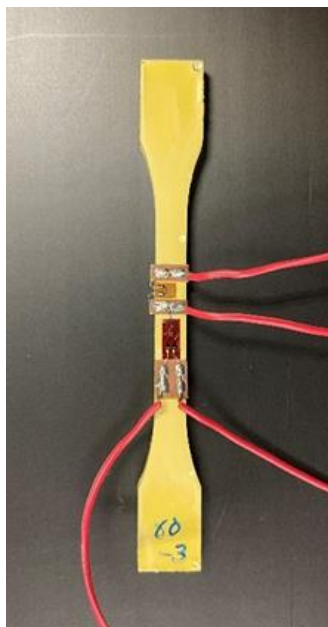


図 2.18 ひずみゲージ貼付試験片



図 2.19 万能引張試験機
(AUTOGRAPH AG 1000kNG)

2.6.4 引張疲労寿命

図 2.16 に示すサーボ試験機（容量 100 N）を用いて、引張疲労試験を行った。試験条件は、応力比 0.1, 繰り返し速度 10 Hz, 応力波形は正弦波とし、荷重制御での引張疲労試験を行った。測定には、図 2.8 (b) に示す引張疲労測定用のダンベル型試験片を用いた。また、引張強度の確認のためこの試験サイズにおいても引張試験を行った。条件は変位速度を 0.5 mm/min で試験片が破断するまでの荷重およびクロスヘッド変位を調査した。

2.6.5 曲げ疲労寿命

図 2.16 に示すサーボ試験機（容量 100 N）を用いて、4 点曲げ疲労試験を行った。試験条件は、荷重比 0.1, 繰り返し速度 10 Hz, 応力波形は正弦波とし、荷重制御での引張疲労試験を行った。測定には、図 2.8 (c) に示す曲げ疲労強度測定用の矩形試験片を用いた。また曲げ疲労試験を行う前に、数本の曲げ強度試験も行った。破壊強度の測定条件は荷重制御で行い、1 N/sec で行った。支点間距離は $S=10$ mm, 荷重負荷点間距離は $W=30$ mm とした。以下図 2.20 に 4 点曲げ試験の概略図を示す。

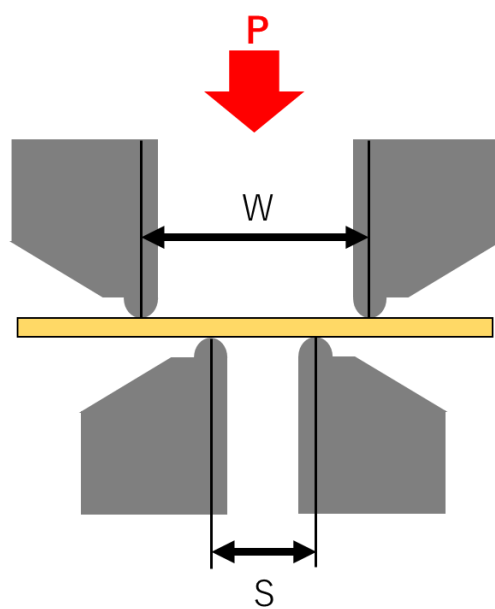


図 2.20 4点曲げ試験概略図

2.5.7 圧電定数・静電容量

分極処理を行った試験片の圧電定数を図 2.21 に示す d_{33} メータを用いて測定した。また、図 2.22 に示す LCR メータを用いて静電容量の測定も行った。ここで測定した静電容量から、以下の式 (2.3) を用いて比誘電率を求めた。静電容量を C_p 、電極面距離を d 、真空の誘電率を ε_0 、電極面積を A とする。

$$\varepsilon_r = \frac{C_p \cdot d}{\varepsilon_0 \cdot A} \quad (2.3)$$



図 2.21 d_{33} メータ (PIEZOTEST, PM-200)

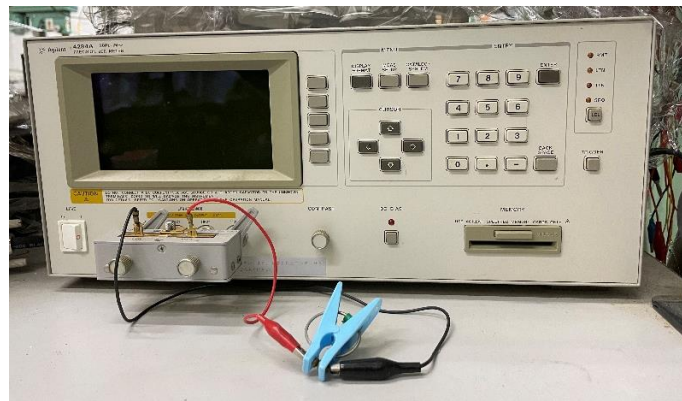


図 2.22 LCR メータ (Agilent Technologies, 4248A Precision LCR Meter)

2.6.7 出力電圧

出力電圧測定を行うため、図 2.8 (d) に示す出力電圧測定用の矩形試験片の両面に、図 2.23 に示す導電ペーストを塗布した。次に先に錘を付けた SUS304 製片持ちはりを加振機に取り付け図 2.24 に示すような、作製した試験片へ周期的に打撃を与える装置を作製した。加振機の周波数は共振が起こった 30 Hz とし、カンチレバー先のゴムと試験片間の距離は可変として、最大の電圧が観察できる位置で出力電圧を測定した。測定には図 2.25 に示すデジタルオシロスコープ、図 2.26 に示す加振機を用いた。

共振が起こる周波数の確認として、式 (2.4) に示す固有振動数 f_n の式を用いて計算した。

$$f_n = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (2.4)$$

k の値は式 (2.4) のはりの力とたわみの関係から以下の式 (2.5) で表す。

$$k = \frac{3EI}{l^3} \quad (2.5)$$

なお、式中の m は質量、 E はステンレスのヤング率、 l はカンチレバーの加振器固定位置から重り中心位置までの距離、 I は断面二次モーメントとする。

計算から算出された固有振動数は 32.9 Hz であった。計算でも実験で得られた共振周波数と同等の振動数が得られた。



図 2.23 導電性樹脂材料 (株式会社スリーボンド)

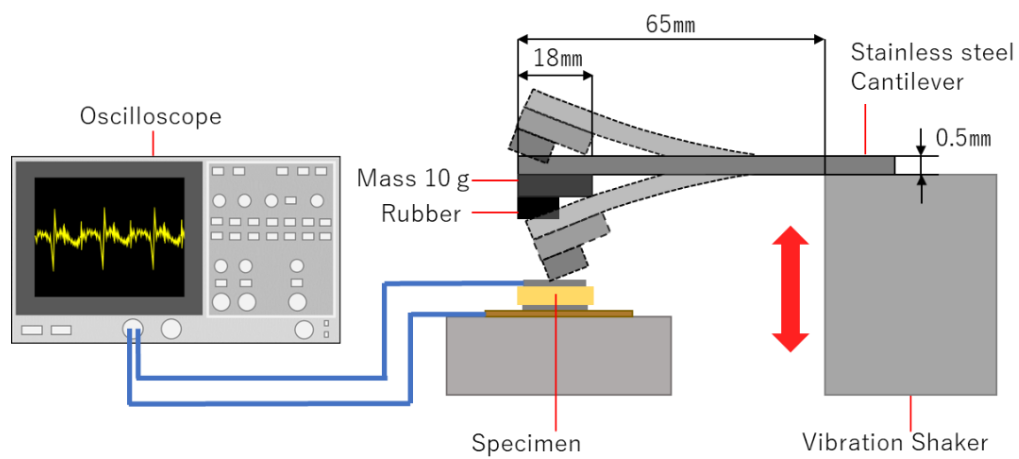


図 2.24 電気出力測定概略図

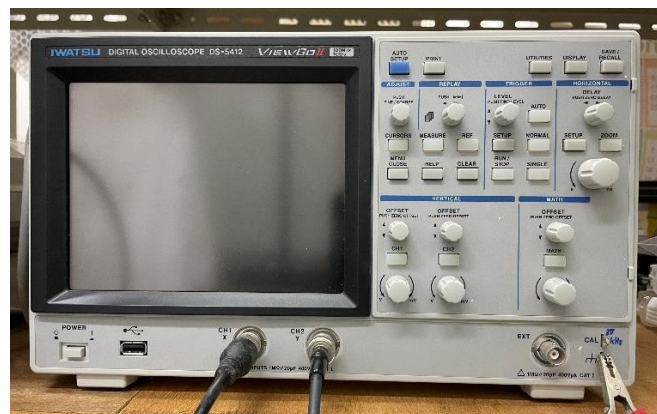


図 2.25 デジタルオシロスコープ
(IWATSU DS-5412)

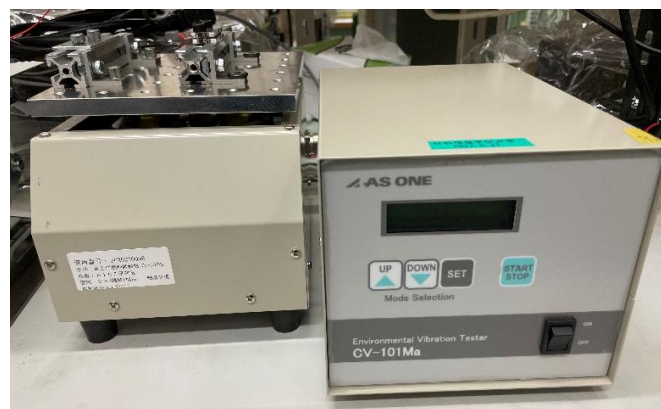


図 2.26 卓上型振動試験機
(AS ONE CV-101Ma)

次に電気出力測定を行った際、試験片にかかっている荷重の強さを調査した。かかる荷重が最も大きいとき最大の電圧が測定されと考えられる。そのため、出力電圧測定のと様様に、カンチレバー先のゴムと試験片間の距離は可変として、最大の荷重が観察できる位置で測定を行った。ロードセルに 10 N の力がかかったとき、オシロスコープに 1 V が出力されるように設定し、測定を行った。以下に図 2.27 に測定の概略図を示す。測定には図 2.28 に示すロードセルとアンプ、図 2.25 に示すオシロスコープ、図 2.26 に示す加振機を用いた。

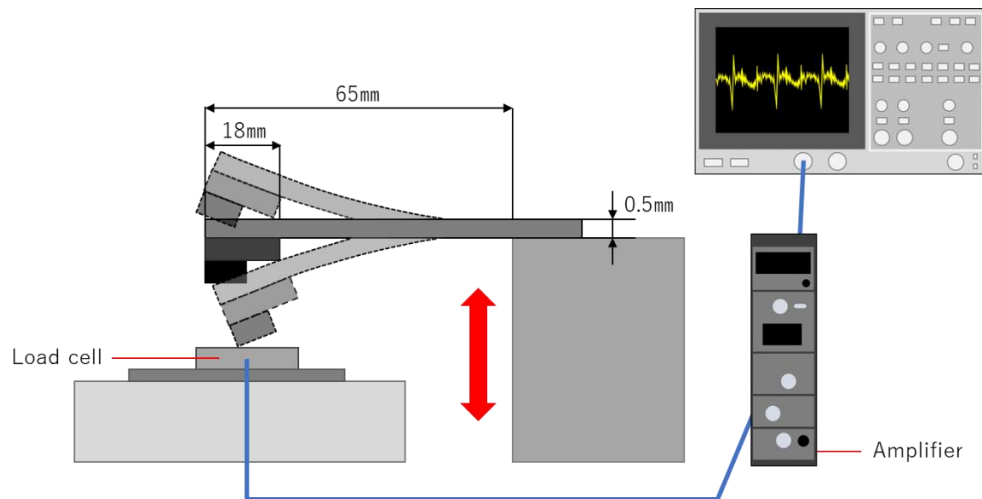


図 2.27 電気出力測定 概略図



図 2.28 左：ロードセル 右：DC Strain Amp
(Minebea DAS-406C)

2.7 実験結果

2.7.1 組織観察

PNN-PZT の混合率を 40wt% から 10wt% ずつ増加させ、作製した 0-3 複合材料の微視的様相を、SEM を用いて倍率 400 倍で観察した結果を図 2.29 に示す。灰色部が PNN-PZT、黒色部がエポキシ樹脂となっている。

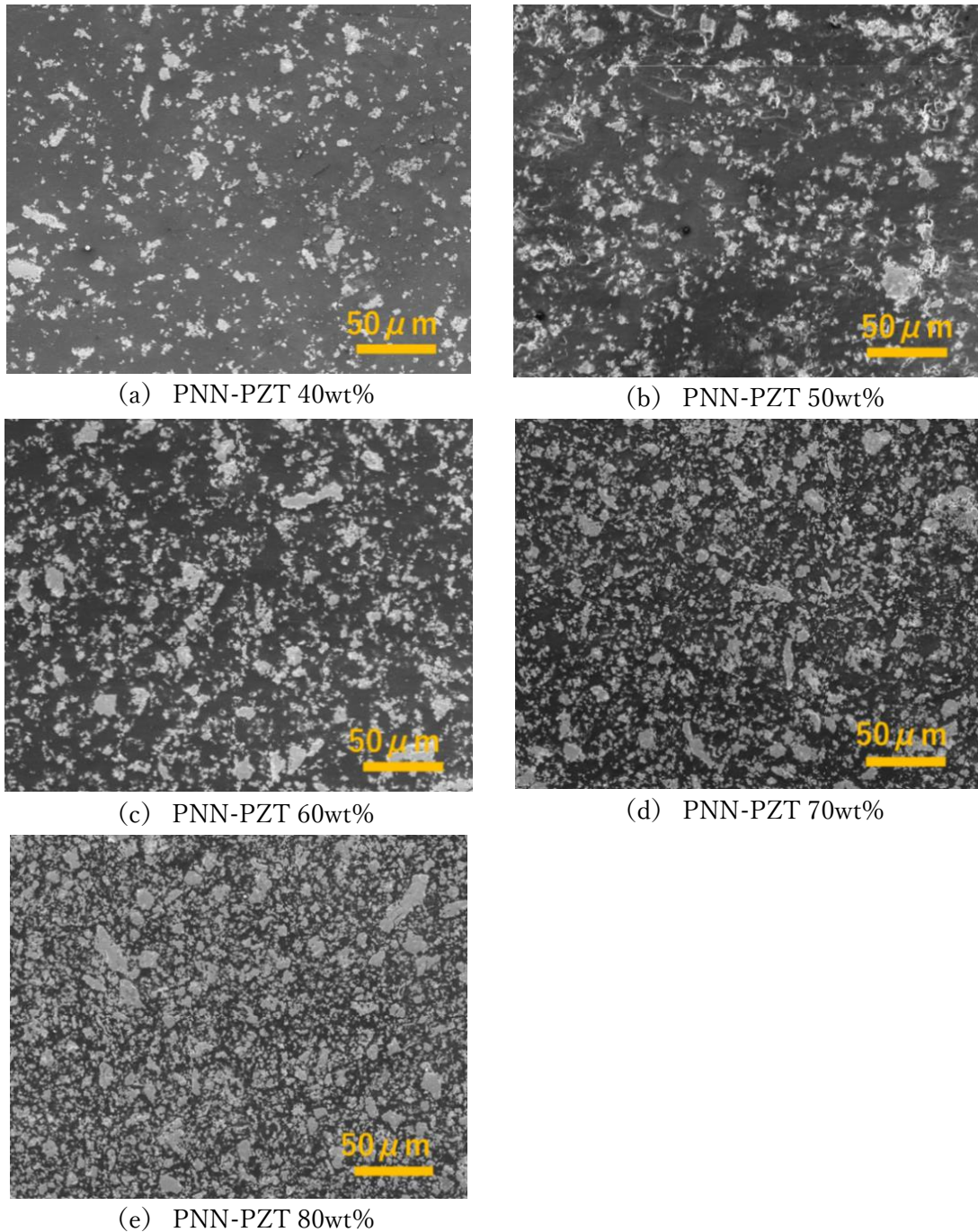


図 2.29 0-3 複合材の微視的様相

画像解析ソフト“imageJ”を用いて 0-3 複合材の解析を行い、PNN-PZT の重量割合とその平均粒子径の関係について調査したものを図 2.30 に示す。

PNN-PZT の混合割合を増やすほど、“imageJ”で測定した PNN-PZT 粒子サイズは大きくなった。これより PNN-PZT 粒子が増えるほど粒子同士が凝集すると考えられる。

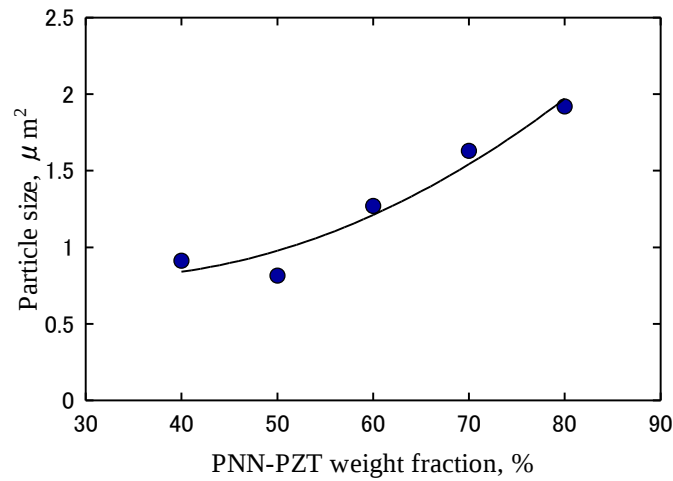


図 2.30 0-3 複合材の重量割合と粒子サイズの関係

“imageJ”を用いて 0-3 複合材の解析を行い、PNN-PZT の重量割合と体積割合について調査したものを図 2.31 と表 2.4 に示す。面観察で得られる面積分率はそのまま体積分率として用いることが出来る [23] ため面積割合を体積分割合として表記する。今後はこの表 2.4 の体積分割合の値を用いて特性評価を行う。

PNN-PZT の重量割合を増やすと、体積分割合は直線的に増加した。この結果より、エポキシと PNN-PZT がうまく分散できていると考えられる。

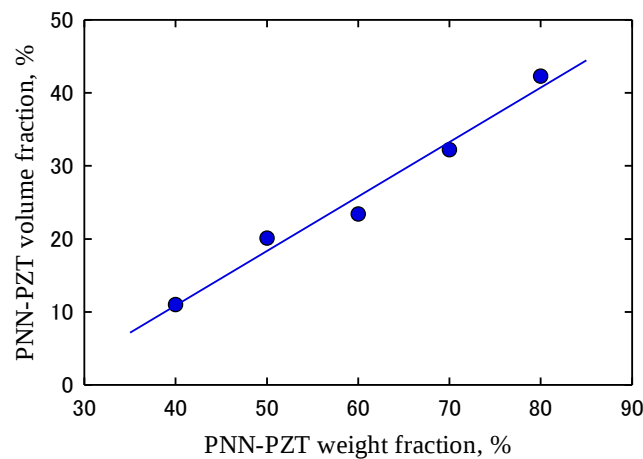


図 2.31 0-3 複合材の重量割合と体積割合の関係

表 2.4 PNN-PZT 重量割合と PNN-PZT 体積割合の関係

PNN-PZT 重量割合 [wt%]	40	50	60	70	80
PNN-PZT 体積割合 [vol%]	11.0	20.1	23.4	32.2	42.3

2.7.2 弾性係数

PNN-PZT の混合率が 11.0, 20.1, 23.4, 32.2, 42.3 vol%のときの 0-3 複合材料の 3 点曲げ試験によるヤング率の測定結果を図 2.32 に示す。PNN-PZT の含有率が多くなる程ヤング率の値が高くなった。しかし 11.0 と 20.1 vol%では差があまり見られなかった。これは PNN-PZT の割合が低いほど硬化前の粘度が低く、圧電セラミックスの粒子が沈殿してしまうこと、また気泡が出現する上部表面を主に研磨して作製するため、目的とする含有率になっていないことが原因と考えられる。また、試験片下部表面に PNN-PZT 粒子が集まることは、3 点曲げ負荷試験という表面に大きい応力のかかる試験方法に影響しやすくなっていると考えられる。

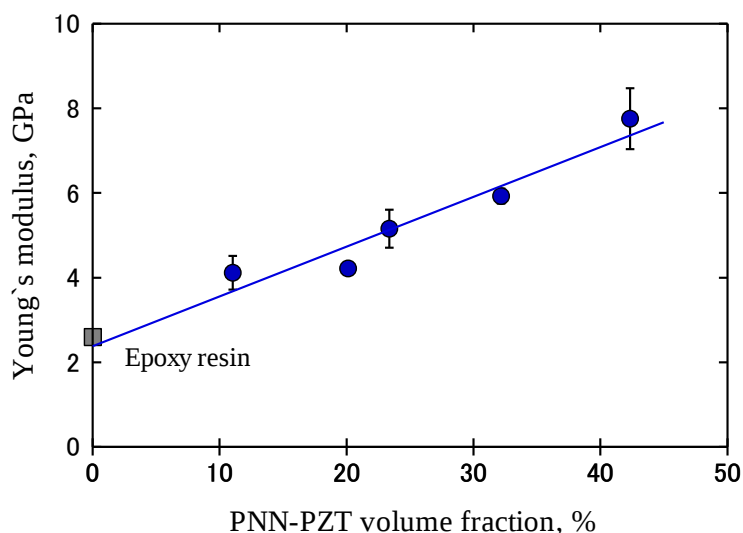


図 2.32 0-3 複合材のヤング率

2.7.3 引張強度

PNN-PZT の混合率が 0, 11.0, 42.3 vol%のときの 0-3 圧電複合材料の引張強度を図 2.33 に示す。また、各割合で 10 本の引張試験を行った内、それぞれ一本ずつ選び、荷重－変位線図を図 2.33 に示す。

PNN-PZT を 42.3 vol%混合することで樹脂単体の強度に対し約 36 %低下した。PNN-PZT の硬い粒子がマトリクス中に存在することで強度が急激に低下する。同時に破断時の伸びは PNN-PZT の混合量を増すに従い低下する傾向にあった。また強度のばらつきも大きくなった。これは PNN-PZT が欠陥として振舞うことに加えて、その割合が高いほど硬化前の粘度が高く、作製した試験片中の気泡を十分除去できなかったことも一因と考えられる。図 2.34 より、破断までの変位量は大幅に減少していた。

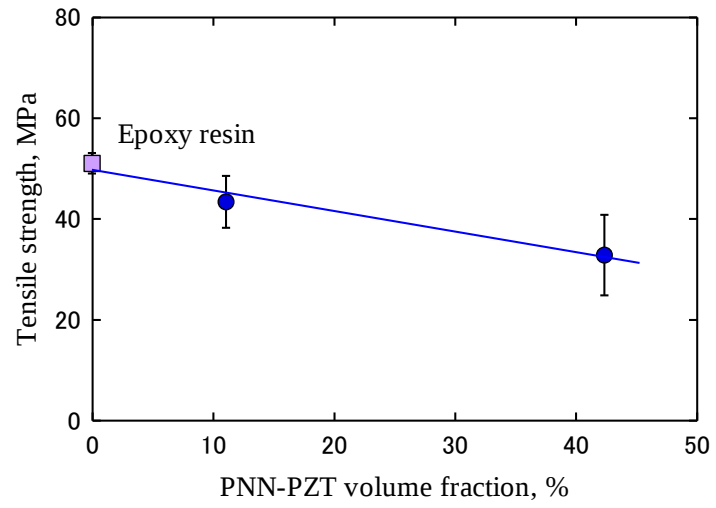


図 2.33 0-3 複合材の引張強度

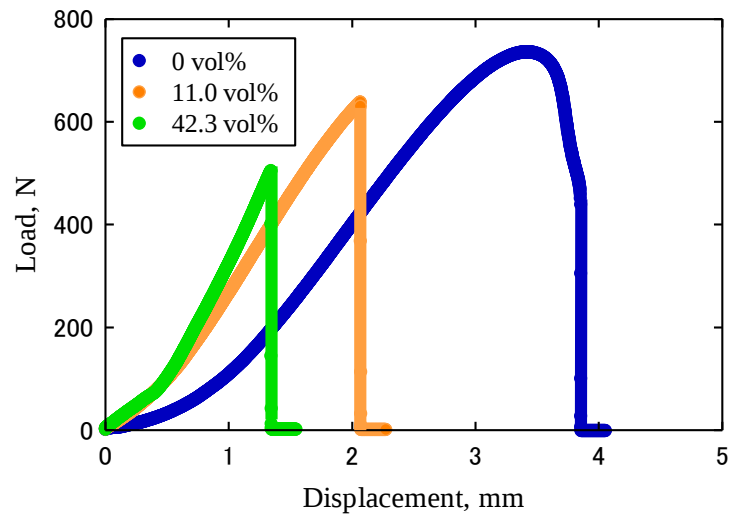


図 2.34 0-3 複合材の荷重－変位線図

PNN-PZT の混合率が 11.0, 42.3 vol%のときの 0-3 複合材の 3 点曲げ試験と引張試験によるヤング率の測定結果を図 2.35 に示す。

PNN-PZT の混合率が 11.0 vol%のとき、3 点曲げおよび、引張りでヤング率を求めた結果はほとんど同じ値が得られた。ヤング率測定のための引張試験は 11.0 vol%で 1 本、42.3 vol%で 3 本行った。42.3 vol%での引張試験で求めたヤング率は 12.7, 7.77, 9.69 GPa, とばらつきが大きくなった。試験本数が少なく、ばらつきも大きいため 3 点曲げ試験の値とは差が出てしまった。

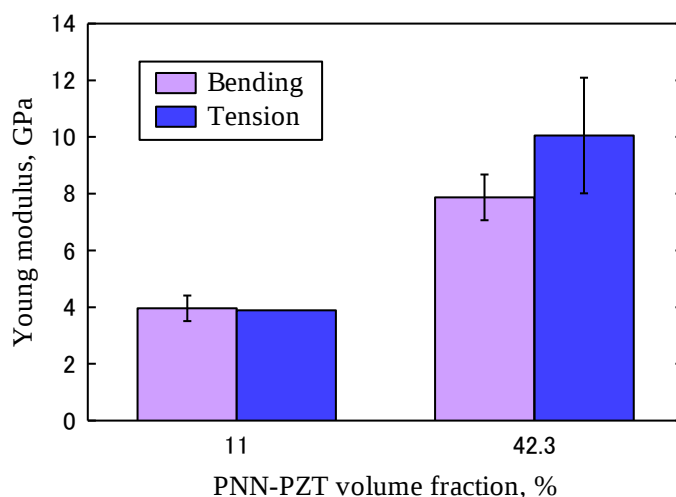


図 2.35 三点曲げ試験と引張試験で求めたヤング率

2.7.4 引張疲労寿命

PNN-PZT の重量割合が 0, 42.3 vol%のそれぞれで、引張疲労試験を行ったときの結果を、縦軸に応力振幅 σ_a 、横軸に破断回数 N を対数でとる SN 曲線として図 2.36 に示す。

図 2.36 の引張疲労試験の結果から、PNN-PZT を 42.3 vol%添加した試験片は PNN-PZT を添加していない試験片と比較して、疲労寿命は短くなった。疲労試験の打ち切り繰返し数を 3×10^6 回として実験を行ったが、PNN-PZT の重量割合が 42.3 vol%, 応力振幅が 8 MPa のときに試験片は破断しなかった。

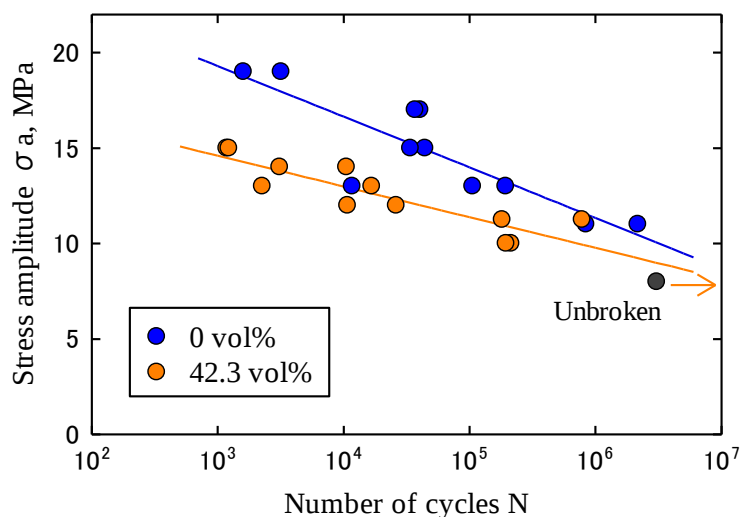


図 2.36 SN 曲線における疲労寿命に及ぼす PNN-PZT 添加の影響

2.7.3 節で引張強度について調べたが、試験片サイズが異なっているため引張疲労用に作製した図 2.8 (b) に示す試験片においても確認として引張試験を行い、引張強度を調べた。

PNN-PZT の混合率が 0, 42.3 vol% のときの 0-3 圧電複合材料の引張強度を図 2.37 に示す。PNN-PZT の添加割合を変えて作製した試験片のそれぞれ 1 つ選び、図 2.38 に荷重-変位線図にして示す。図 2.37 の結果より、PNN-PZT を添加すると引張強度は低下する結果が得られた。2.7.3 節で得られた引張強度の結果と同様の傾向が得られた。しかし、図 2.33 と比較して 0, 42.3 vol% の両方で 17.9, 42.1 % 引張強度は高くなった。これは、試験片サイズが薄く、小さくなったことで、空孔等の欠陥が少なくなる体積効果によるものだと考えられる。特に脆性材料である PNN-PZT が含まれている 42.3 vol% 試験片で差が生まれたと考えられる。

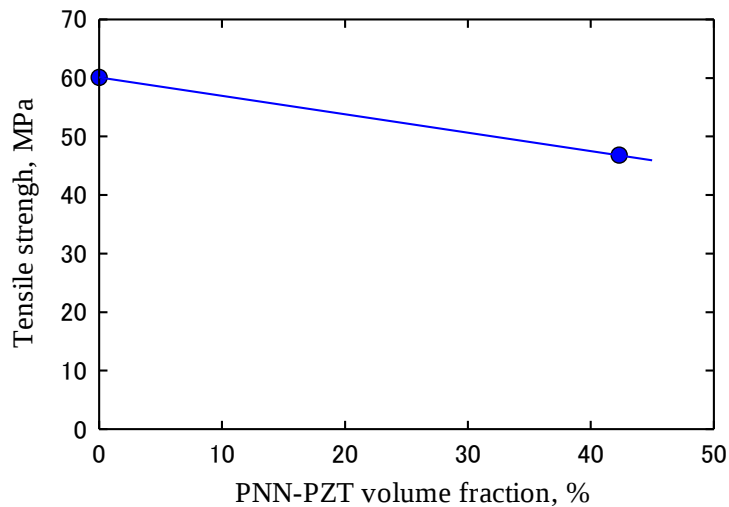


図 2.37 0-3 複合材の引張強度（引張疲労試験片）

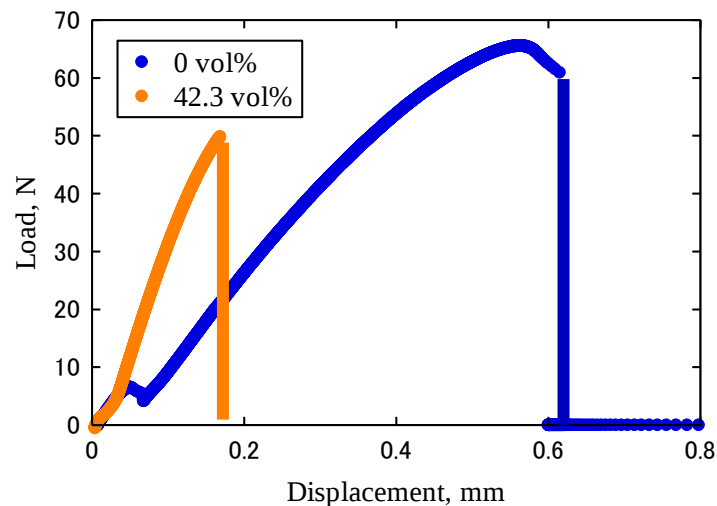


図 2.38 0-3 複合材の荷重-変位線図（引張疲労試験片）

2.7.5 曲げ疲労寿命

PNN-PZT の混合率が 42.3 vol% の 0-3 圧電複合材を使用したときの、4 点曲げ試験による疲労試験の測定結果を図 2.40 に示す。

PNN-PZT の混合率が 0, 11.0 vol% のときは、作製した試験片が可とう性が大きく、曲げ試験で破壊することができなかったため、42.3 vol% の結果だけを示す。 2×10^6 回を繰り返し曲げ試験の打ち切り回数に設定した。応力振幅が 13.5 MPa では試験片は壊れなかった。また、破壊試験は 3 本行い、気泡が入っておりすぐに破壊したものを除くと、曲げ破壊強度は 68.1 MPa であった。

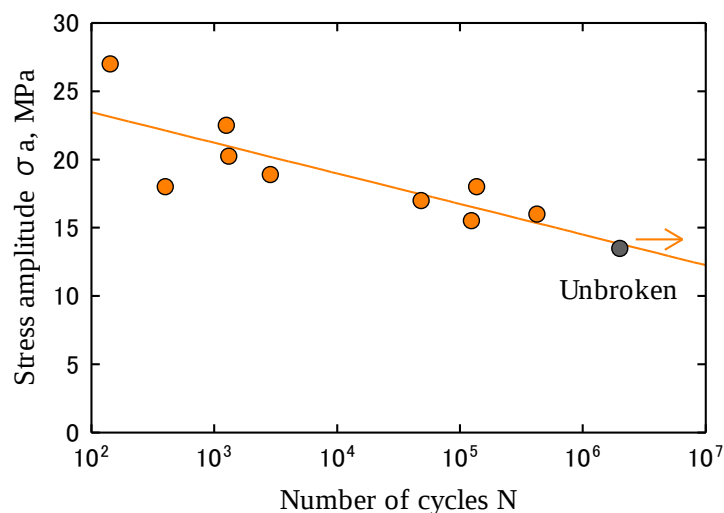


図 2.39 SN 曲線における疲労寿命

2.7.6 圧電定数 d_{33}

各温度で分極した 0-3 複合材試験片の圧電定数 d_{33} を測定した結果を図 2.40 に示す。PNN-PZT の体積割合が増える程 d_{33} の値が直線的に増加していることが分かる。32.2 vol% から 42.3 vol% に体積割合を増やしたとき、圧電定数 d_{33} が分極温度により異なる傾向が若干見られるようになり、分極温度が高いほど d_{33} は向上する傾向にあった。PNN-PZT のバルク焼結体の d_{33} は約 500 pC/N [24] と高い圧電定数を有するが、複合化により d_{33} は著しく低下することが分かる。

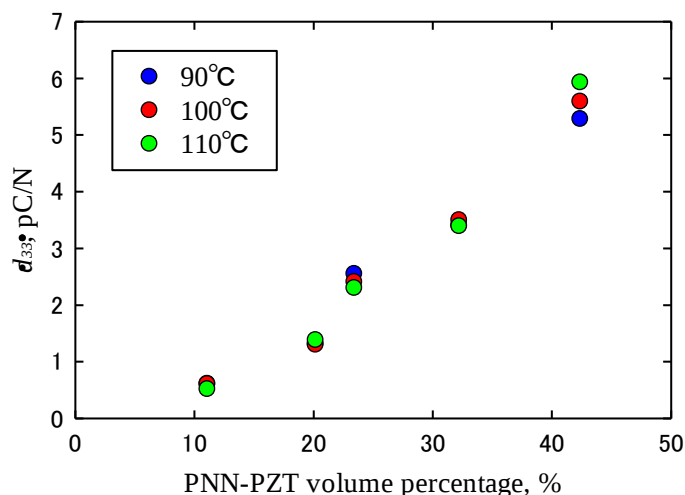


図 2.40 PNN-PZT 混合割合と分極温度における圧電定数の値

2.7.7 出力電圧

図 2.40 で示した 0-3 複合材を 110°C で分極したときの圧電定数と、0-3 複合材料に 2.6.7 節で述べた方法で、衝撃負荷を与えた時に生じる出力電圧の関係を図 2.41 に示す。ロードセルでの測定より、出力電圧測定を行った際に試験片にかかる荷重は約 1.8 N であった。図 2.41 に示したとおり PNN-PZT の体積割合が増える程、 d_{33} が増加するがこれに対応し、出力電圧も増加する。体積の増加に伴う出力の増加割合は、徐々に大きくなる。これは、圧電セラミックスの粒子が増え、粒子同士が接触することでパーコレーション効果をもたらした結果であると考えられる。

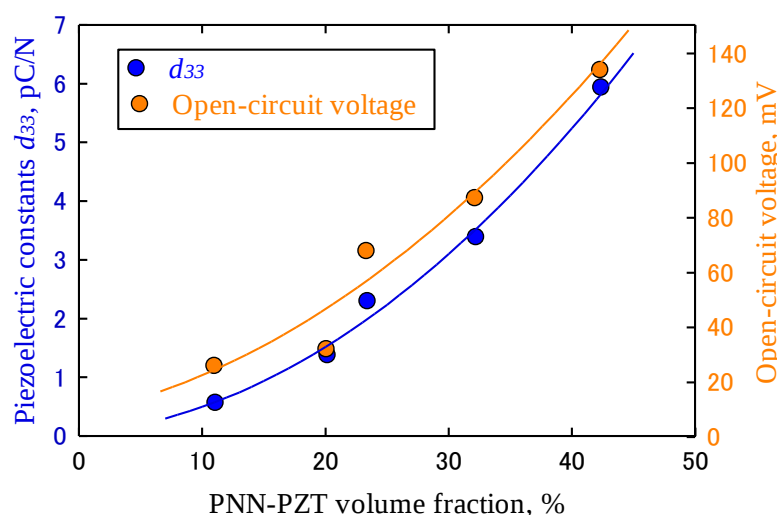


図 2.41 PNN-PZT 混合割合における出力電圧の値

2.7.8 比誘電率

測定した静電容量から式 (2.3) を用いて、比誘電率を求めた。11.0, 20.1, 23.4, 32.2, 42.3 vol% のときの 0-3 圧電複合材料の比誘電率を図 2.42 に示す。

PNN-PZT の混合割合が多くなると、比誘電率は指数関数的に増加する傾向が得られた。PNN-PZT 焼結体の比誘電率 ϵ_r は 5473 [24] であるため、PNN-PZT 焼結体と比較して誘電率の値が大幅に 99.3 % 減少したことが分かった。

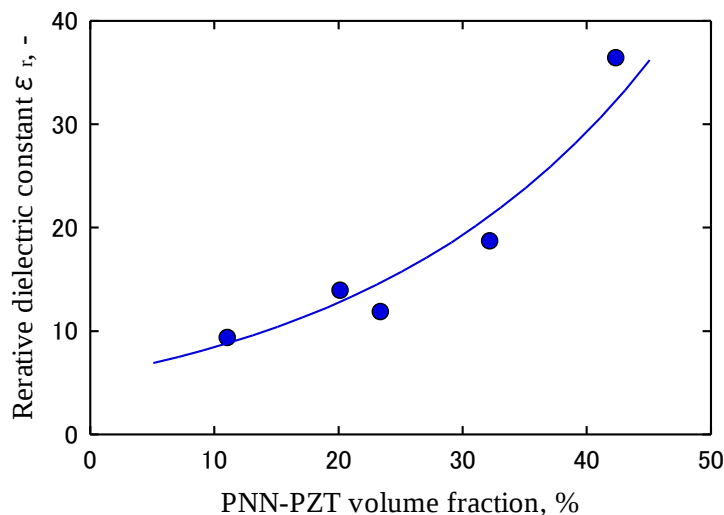


図 2.42 PNN-PZT 体積割合と比誘電率の関係

2.7.9 圧電定数 g_{33}

測定した比誘電率と圧電定数の値から式 (1.4) を用いて、0-3 複合材の圧電定数 g_{33} を求めた。以下に 11.0, 20.1, 23.4, 32.2, 42.3 vol% のときの 0-3 圧電複合材料の圧電定数 g_{33} を図 2.43 に示す。

体積割合が 23.4 vol% まで圧電定数 g_{33} は増加する傾向が得られたが、体積割合がさらに増加すると圧電定数 g_{33} は減少した。圧電定数 d_{33} が増加すると比誘電率も増加する傾向にあるため、高い圧電定数 g_{33} を得るためには、両者のバランスを考慮することが大切であると分かった。今回の 0-3 圧電複合材では PNN-PZT の混合割合が 23.4 vol% の試験片で最も高い圧電定数 g_{33} が得られた。PNN-PZT 焼結体の圧電定数 d_{33} は 473 pC/N, 比誘電率 ϵ_r は 5473 [24] であるため、圧電定数 g_{33} は 9.30 [mV*m/N] であった。最も高い圧電定数 g_{33} が得られた 23.4 vol% と比較して、圧電定数 g_{33} の値は PNN-PZT 焼結体のものより 36 % 増加した。

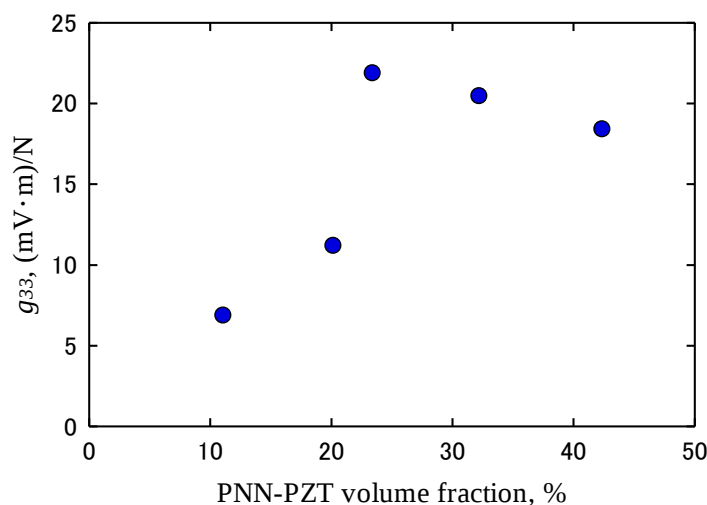


図 2.43 PNN-PZT 体積割合と圧電定数 g_{33} の関係

2.7.10 FOM 指数

測定した比誘電率と圧電定数の値から式 (1.6) を用いて、0-3 複合材の性能指数 FOM を測定した。以下に 11.0, 20.1, 23.4, 32.2, 42.3 vol% のときの 0-3 圧電複合材料の FOM を図 2.44 に示す。

PNN-PZT の混合割合が多くなると、FOM は増加する傾向が得られた。PNN-PZT 焼結体の圧電定数 d_{33} は 473 pC/N, 比誘電率 ϵ_r は 5473 [24] であるため、FOM は 3.89×10^{-23} [m²/V²] であった。42.3 vol% と比較して、FOM の値は PNN-PZT 焼結体のものより 97.5 % 減少した。FOM には、圧電定数の 2 乗で効くため、複合化によって圧電定数が大幅に減少したことで、FOM の値も圧電定数の値以上に大幅に減少してしまった。

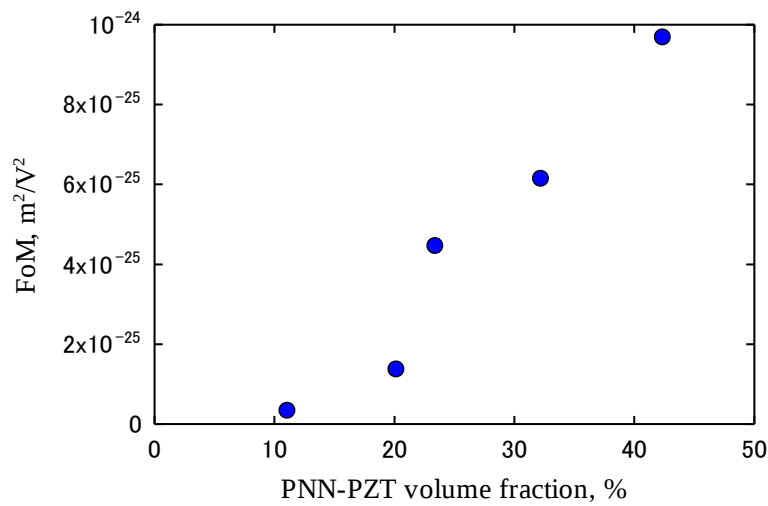


図 2.44 PNN-PZT 体積割合と FOM の関係

2.7.11 0-3 圧電複合材+グラファイト 圧電定数

0-3 圧電複合材にグラファイトを入れた試験片の圧電定数 d_{33} の結果を図 2.45 に示す。グラファイトの含有率が 0.5 wt% までは圧電定数がわずかに高くなる傾向が得られた。しかしこれ以上グラファイトの量を増やすと、圧電定数は減少する傾向にあった。グラファイトを入れたもので最も高い値をとる 0.5 wt% グラファイトと、グラファイトを入れていないものを比較すると、グラファイトを入れていないものより、0.5 wt% グラファイトを入れたものの圧電定数が約 5.4 % 上昇した。グラファイトを入れても、圧電定数の上昇にはあまり寄与しないことが分かった。圧電定数が 2 wt% を超えると放電が起こり、分極ができなかった。これより、グラファイトの含有量を増やすと、高い導電性を持つようになり、分極の際に電流が流れやすくなることで圧電定数が下がっていくと考えられる。

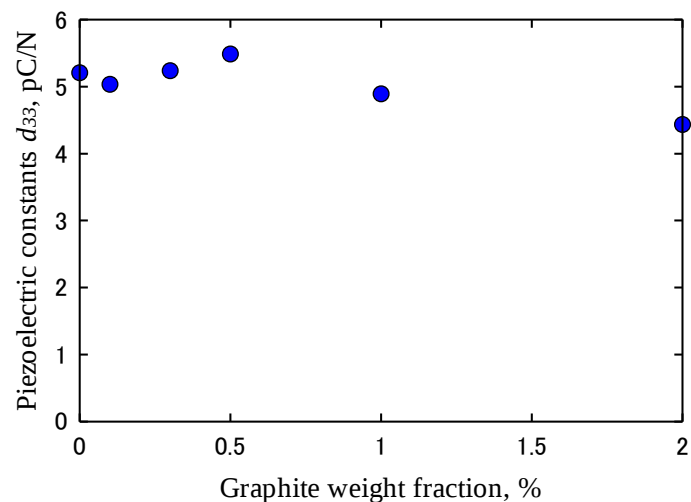


図 2.45 グラファイト混合割合と圧電定数の関係

0-3 圧電複合材に 0.5 wt% のグラファイトを入れた試験片の圧電定数 d_{33} の結果を図 2.46 に示す。試験片を 8 kV で分極して、試験片厚さによる圧電定数の値が変化量を調べた。試験片の厚さが 0.2~0.4 mm で圧電定数を調べた。厚みが大きいと分極ができず圧電定数が下がると考えたが、試験片が 0.2~0.4 mm 程と薄いとは圧電定数がほとんど変化しないことが分かった。これより、分極によるドメインの配向は最大限できているのではないかと考えた。

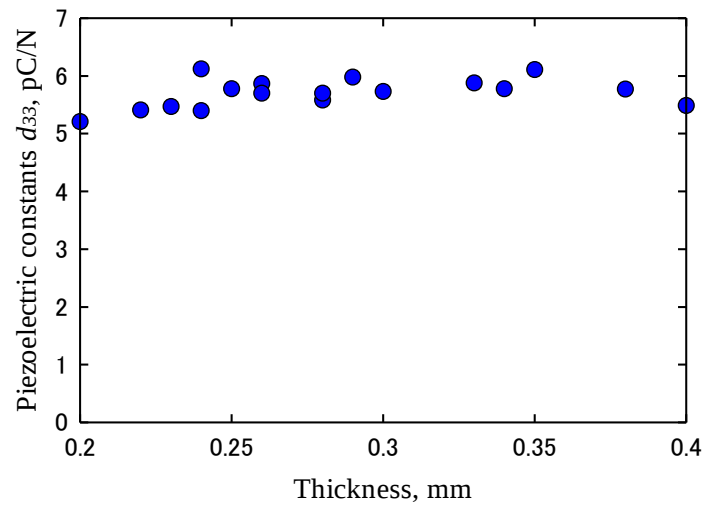


図 2.46 試験片の厚みと圧電定数の値

3 章 多孔質複合材

3.1 緒言

この3章では多孔質圧電セラミックスにエポキシ樹脂を含浸させる方法で多孔質複合材を作製し、その機械的特性、圧電特性を調査した。

3.2 PNN-PZT 単体での試験片作製

作製した PNN-PZT 焼結体の性能の調査を行うため、PNN-PZT 焼結体の試験片作製を行った。4 g の PNN-PZT に対して、表 3.1 に示す割合で作製したバインダーを 0.24 cc 加え乳鉢で練合した。この PNN-PZT 粉末 0.8 g を、図 3.1 に示す円形成形型と図 3.2 に示す一軸加圧成型機を用いて 23 kN で 1 分間加圧成形を行った。厚さは約 1 mm であった。その後図 3.3 に示す高温炉を用いて焼結した。焼結の温度パターンを図 3.4 に示す。焼きあがった試験片の両面に鏡面研磨を行い、図 3.5 に示す導電性ペーストを両面に塗り、図 3.3 に示す高温炉で電極膜を成形した。図 3.6 に導電性ペースト焼き付けの温度パターンを示す。電極焼き付け後の試験片を図 3.7 に示す。

表 3.1 バインダー原料成分

精製水	150ml
ポリビニルアルコール	2 g
グリセリン	1 g
無水エタノール	10 g



図 3.1 円形成形型（直径 12mm）



図 3.2 一軸加圧成型機



図 3.3 高性能高温小型電気炉
(FT-105FM-ST)

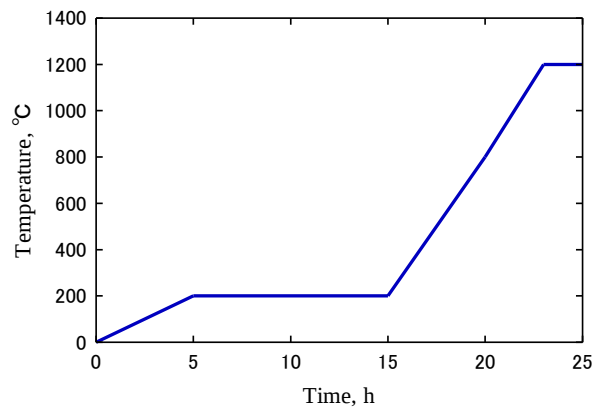


図 3.4 焼結温度パターン



図 3.5 導電性ペースト
(DOTITE, D-550)

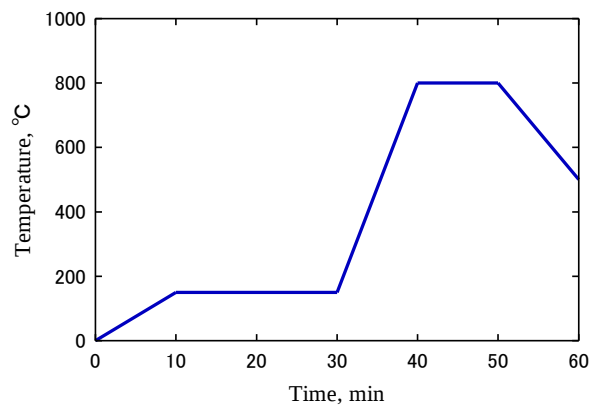


図 3.6 導電性ペースト焼き付け
温度パターン



図 3.7 導電体ペースト焼き付け後の円形試験片

3.3 多孔質複合材作製方法

多孔質状態にした PNN-PZT を作製し，エポキシ樹脂を含浸させる方法で複合材作製を行った．表 3.1 に示す原料成分で作製したバインダー液を PNN-PZT が 10 g に対して 0.5 cc の割合で加えた．さらに，PMMA（ポリメタクリル酸メチル）と呼ばれるアクリル樹脂を加え，すり鉢で練合した後，目の開きが $150\text{ }\mu\text{m}$ のふるいにかけた．このとき PMMA の重量割合は 5，10，20 wt% と変えて作製した．出来上がった混合物をプラスチック製の容器に入れ，図 3.8 に示す加振機により 3 分間攪拌を行った．次に図 3.9 に示す成形型と図 3.10 に示す一軸加圧成形機を用いて，90 kN で 2 分間の一軸加圧成形を行った．なお，バインダー，PNN-PZT，PMMA の混合物の成形型に対する必要量は 5 g とした．その後，図 3.11 に示す高温炉を用いて焼結した．温度パターン条件は図 3.12 に示す．真空ポンプを用いて真空状態でエポキシ樹脂を含浸させ，一日常温で硬化させた後，図 2.7 に示すオーブンに入れ $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 3 h 硬化させた．その後，図 3.13 に示すダイヤモンドカッターを使用し，試験片を以下の表 3.2 に示すサイズに切断した．図 2.13 に示す研磨機で試験片を 500，1000 番の順で研磨し，厚さを 0.8 mm に制御した．エポキシ樹脂には 0-3 複合材作製で用いた表 2.2 に示すエポキシ樹脂を用いた．



図 3.8 加振機

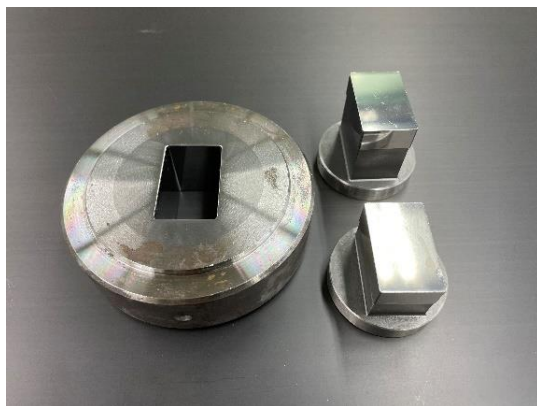


図 3.9 矩形成形型 ($40\times 25\text{mm}$)

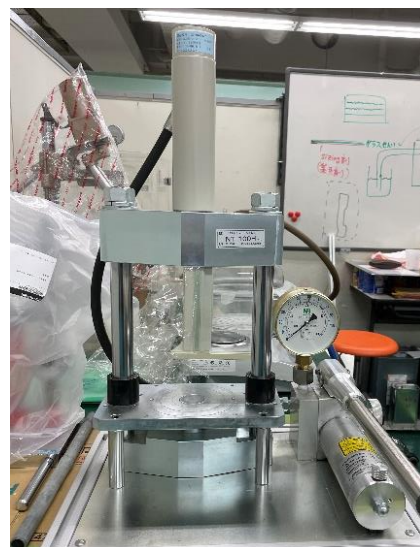


図 3.10 卓上型ニュートンプレス
(Shinsho Industry, NT-100H)



図 3.11 高温炉
(YAMADA DENKI, MSFT-1020)

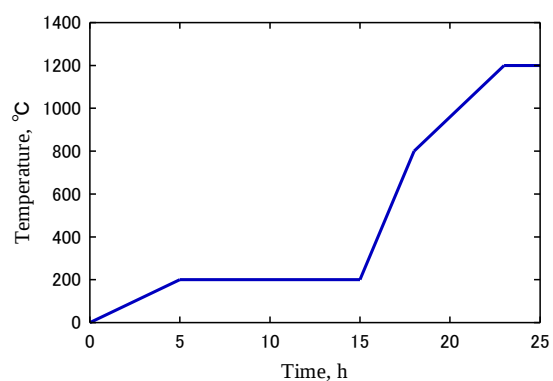


図 3.12 焼結温度パターン

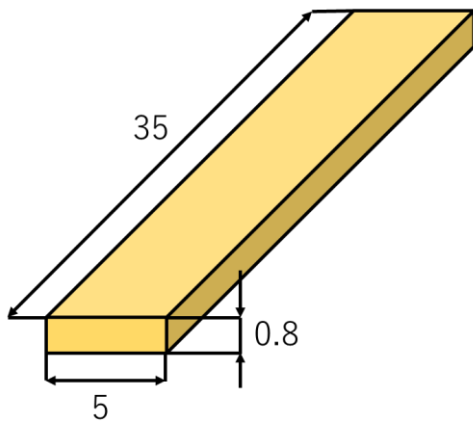


図 3.13 ダイヤモンドカッター
(MARUTO, Micro cutter MC-201N)

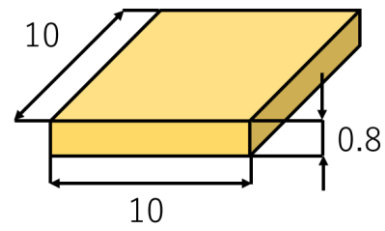
試験片は2種類作製を行った。以下の表 3.2 に試験片の測定用途，形，サイズ，図番号を示す。また，図 3.14 に試験片サイズを示し，図 3.15 に実際に作製した試験片を示す。

表 3.2 多孔質複合材試験片

測定用途	形	サイズ[mm]	図番号
曲げ強度 曲げ疲労 ヤング率	長方形	35×5×0.8	3.14 (a)
圧電定数	正方形	10×10×0.8	3.14 (b)

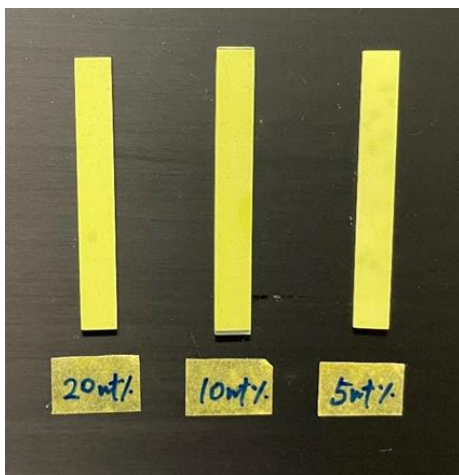


(a) 曲げ強度, 曲げ疲労, ヤング率
測定用の試験片

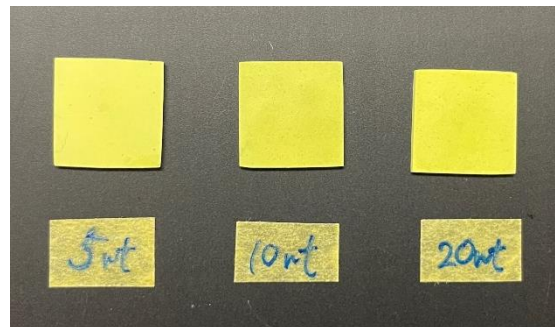


(b) 圧電定数測定用の試験片

図 3.14 多孔質複合材の試験片サイズ



(a) 曲げ強度, 曲げ疲労, ヤング率
測定用試験片



(b) 圧電定数測定用の試験片

図 3.15 多孔質複合材の試験片

3.4 分極処理

試験片に巨視的な圧電性を発現させるために、試験片を厚さ方向に分極した。

3.4.1 直接分極法

PNN-PZT 単体の円形試験片は直接分極法により分極を行った。試験片をシリコンオイル中に浸漬させ、図 3.16 に示す高圧電源を使用し、高電圧をかけて分極を行った。印加後の試験片は 12 h 以上シリコンオイルに浸し、エイジングを行った。図 3.17 に分極処理の概略図を示す。電界が 3 kV/mm 、分極時間を 30 分、分極温度を 90°C の条件で分極を行った。



図 3.16 高圧電源 (Max Electronics, LS50-9P1)

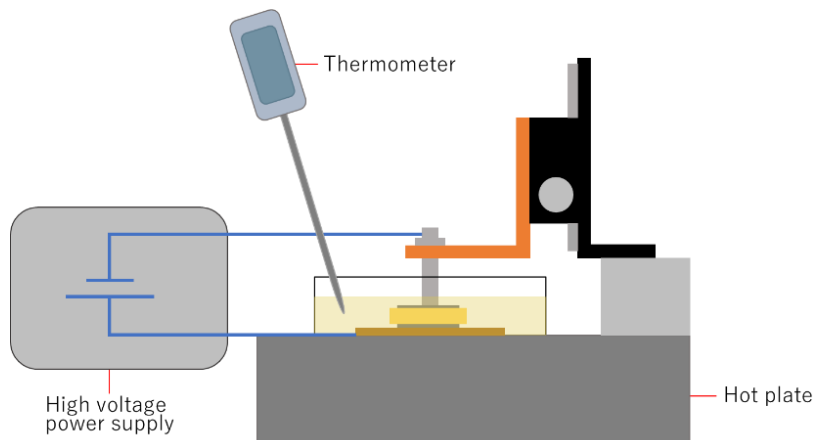


図 3.17 分極処理の概略図

3.4.2 コロナ分極法

図 2.12 に示すコロナポーリングシステム (ELC-01N, Element CO. LTD.) を用い、多孔質複合材の分極を行った。図 3.14 (b) に示した圧電定数測定用に作製した試験片を電界が 8 kV/mm 、分極時間を 30 分、分極温度を 110°C の条件で、分極を行った。このときホットプレートを切り、温度が常温 (30°C) になるまで電界を保持した。

3.5 実験方法

3.5.1 密度測定

PNN-PZT 焼結体とエポキシ樹脂の密度を測定するためにアルキメデス法を用いて、図 3.18 のように体積測定を行った。水を入れたビーカーに目印を付けた位置まで、糸を入れ質量を計り、水に浸けた部分の糸の体積を計算する。次に、糸に測りたい試験片を括り付け、糸につけた目印まで水に浸け、質量を計り、体積を計算する。ここから最初に計算した水に浸かっている部分の糸の体積を引き、試験片の体積を求めた。試験片の質量を体積で割り、密度の計算を行った。

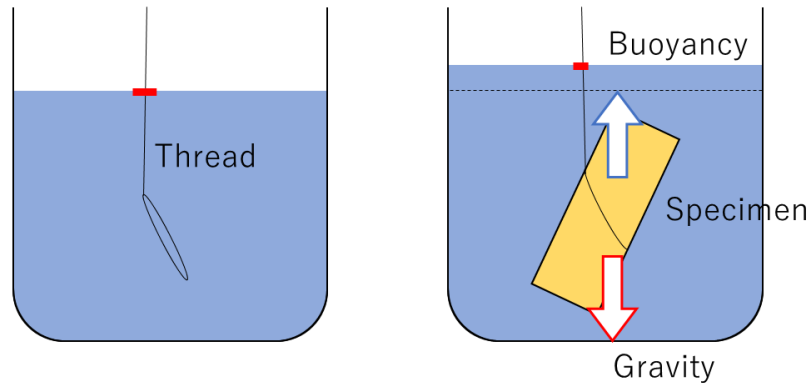


図 3.18 密度測定方法概略図

3.5.2 表面観察

2.6.1 節に示す 0-3 圧電複合材の表面観察と同様の操作で、多孔質圧電複合材料の表面観察を行った。

3.5.3 弾性係数

2.6.2 節に示す 0-3 圧電複合材と同様に、図 2.17 に示すサーボ試験機を用いて 3 点曲げ試験によって、多孔質複合材料の弾性係数測定を行った。測定には、図 3.14 (a) に示すヤング率測定用の試験片を用いた。支点間距離を $\ell = 25 \text{ mm}$ 、変位制御でストローク幅を約 0.1 mm 、繰り返し周期を 0.2 Hz とした。試験の概要図を図 2.18 に示す。

3.5.4 曲げ強度

図 2.17 に示すサーボ試験機（容量 100 N ）を用いて、多孔質複合材の 3 点曲げ試験を行った。荷重制御で負荷速度を 0.2 N/sec で試験片が破断する荷重を調査した。測定には、図 3.14 (a) に示す曲げ強度測定用の試験片を用いた。

3.5.5 曲げ疲労寿命

2.6.5 節に示す 0-3 圧電複合材と同様に，図 2.17 に示すサーボ試験機（容量 100 N）を用いて，多孔質複合材の 4 点曲げ疲労試験を行った．試験条件は，応力比 0.1，繰返し速度 10 Hz，応力波形は正弦波とし，荷重制御での曲げ疲労試験を行った．測定には，図 3.14（a）に示す曲げ疲労強度測定用の試験片を用いた．支点間距離は $S=10\text{ mm}$ ，荷重負荷点間距離は $W=25\text{ mm}$ とした．図 2.21 に 4 点曲げ試験の概略図を示す．

3.5.6 圧電特性

0-3 圧電複合材のときと同様の操作を行い，圧電定数 d_{33} ，静電容量，誘電正接の測定を行った．測定には，図 3.14（b）に示す曲げ圧電定数測定用の試験片を用いた．

3.6 実験結果

3.6.1 PNN-PZT 単体

3.2 節で述べた作製方法による PNN-PZT 単体試験片の圧電特性の測定結果を以下に示す。A, B, C のアルファベットはバルクのロットの違いを表しており, 1, 2, 3 の数字は同じロットのバルクから作製した試験片の番号を表している。表 3.3 に圧電定数 d_{33} , 表 3.4 に静電容量 C_p , 誘電正接 D を示す。なお C1 は分極中に短絡してしまったため, $\times$ と表記した。

表 3.3 より PNN-PZT の圧電定数は A, B, C で同じであり, 安定した圧電定数を持つ PNN-PZT が作製できていることが分かった。この実験結果から, PNN-PZT の圧電定数は約 150 pC/N であると分かった。しかし, 一般的に PNN-PZT の圧電定数は 500 pC/N 程である [24] ことが知られている。今回の実験で圧電定数が小さくなった原因として, ホットプレートの電源を切ると同時に高電圧の負荷を止めてしまったため, 圧電セラミックスが高温状態のままであり, 脱分極を起こした可能性があると考えられる。

表 3.4 より静電容量と誘電正接が A と B, C で差があったが, B と C では静電容量が約 4nF, 誘電正接が約 0.03 であると分かった。

表 3.3 圧電定数 d_{33}

PNN-PZT 圧電定数 d_{33} [pC/N]					
A1	73	B1	132	C1	$\times$
A2	156	B2	142	C2	137
A3	171	B3	176	C3	158
平均	133	平均	150	平均	148

表 3.4 静電容量 C_p , 誘電正接 D

	静電容量 C_p [nF]	誘電正接 D [-]	C_p 平均	D 平均
A1	2.76	0.0492	3.04	0.0543
A2	2.81	0.0555		
A3	3.55	0.0581		
B1	4.09	0.0336	4.14	0.0363
B2	4.27	0.0400		
B3	4.05	0.0354		
C1	$\times$	$\times$	4.25	0.0338
C2	4.33	0.0342		
C3	4.16	0.0334		

3.6.2 密度測定

測定した PNN-PZT とエポキシ樹脂の密度を以下表 3.5 に示す。また，多孔質圧電複合材作製の際に，エポキシに含浸する前の多孔質圧電焼結体の質量と含浸後の質量を計り，表 3.5 で求めた密度から試験片に含まれる PNN-PZT の体積割合を調べた。PMMA が 5，20 wt% の試験片で調べた結果を表 3.6 に示す。

表 3.5 密度測定値

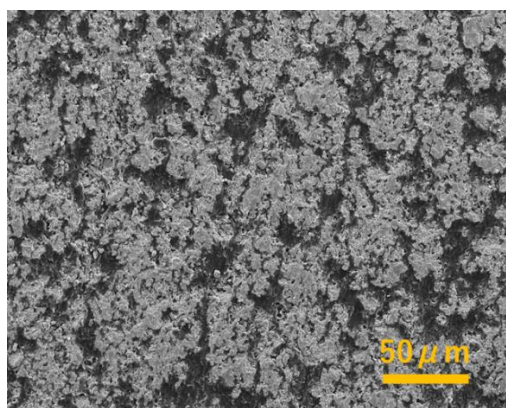
密度 [g/cm ³]	PNN-PZT	8.00
	エポキシ樹脂	1.09

表 3.6 PNN-PZT 体積割合測定値

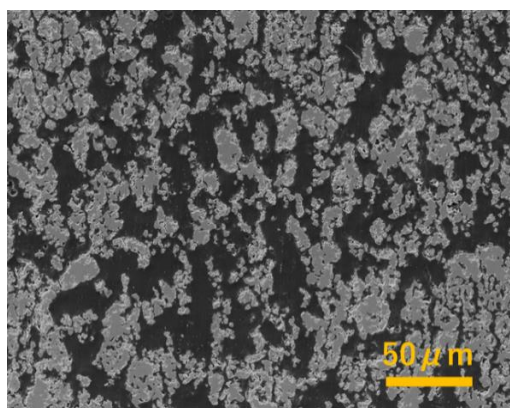
PMMA 重量割合[wt%]	5	20
PNN-PZT 体積割合[vol%]	51.5	41.2

3.6.3 表面観察

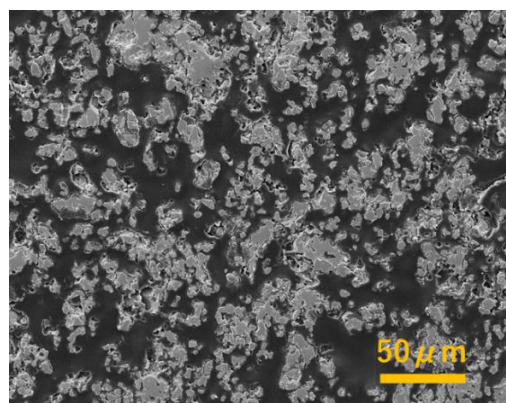
PMMA の混合率が 5，10，20 wt% の多孔質複合材料の微視的様相を，SEM を用いて倍率 400 倍で観察した結果を図 3.19 に示す。灰色部が PNN-PZT，黒色部がエポキシ樹脂となっている。



(a) PMMA 5wt%



(b) PMMA 10wt%



(c) PMMA 20wt%

図 3.19 多孔質複合材の微視的様相

画像解析ソフト“imageJ”で多孔質複合材の解析を行い、PMMA の重量割合と PNN-PZT の体積割合を調査したものを図 3.20 と表 3.7 に示す。この結果は表 3.6 で求めた結果と誤差が±5 %以下であり、近い値であった。このため今後はこの表 3.7 の面積割合の値を用いて特性評価を行う。

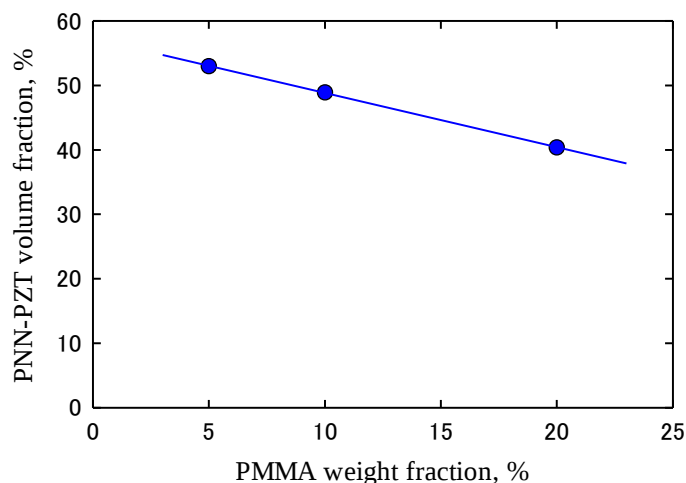


図 3.20 PMMA 重量割合と PNN-PZT 体積割合の関係

表 3.7 重量割合と体積割合の関係

PMMA 重量割合 [wt%]	5	10	20
PNN-PZT 体積割合 [vol%]	53.0	48.9	40.4

以後、0-3 複合材と多孔質複合材の結果を体積割合（vol%）で統一して示す。

3.6.4 弾性係数

PNN-PZT の混合率が 11.0, 20.1, 23.4, 32.2, 42.3 vol%のときの 0-3 複合材料と 53.0, 48.9, 40.4 vol%のときの多孔質複合材の 3 点曲げ試験によるヤング率の測定結果を図 3.21 に示す。

PNN-PZT の体積割合が増加するに従いヤング率が増加することが分かった。体積割合が 50 vol%までは 0-3 複合材と多孔質複合材のタイプに依らずヤング率は同様の増加傾向を示すが、体積割合が 50 vol%を超えると急激に値が大きくなった。この結果より、50 vol%未満ではヤング率はエポキシの特性が支配的であるが、50 vol%を超えるとセラミックスの特性が現れてくるのではないかと考えた。また、体積が増加するほど測定値のばらつきが大きくなった。これらの結果は体積割合が大きくなると、セラミックスの分布がより不均一となることに起因していると考えられる。また、PNN-PZT 単体でのヤング率が 69.1 GPa [24]であることから、複合化によってヤング率は大幅に減少していることが分かる。

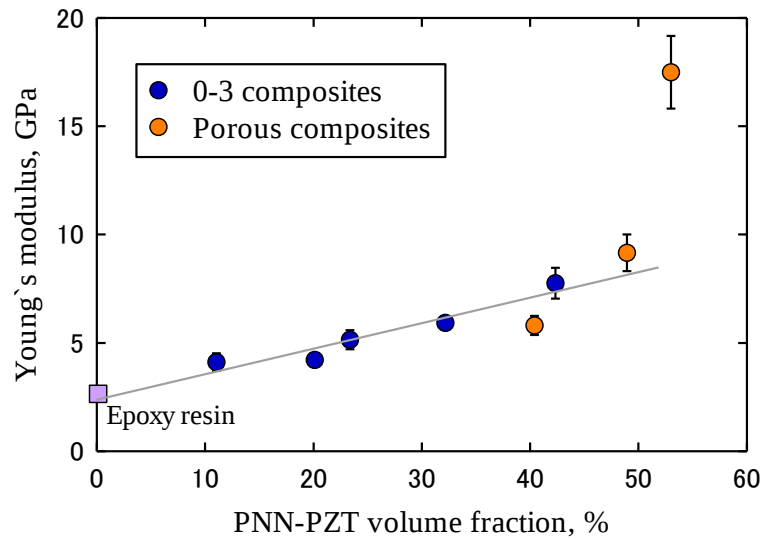


図 3.21 PNN-PZT/エポキシ複合体のヤング率

3.6.5 機械的強度

PNN-PZT の混合率が 0, 11.0, 42.3 vol%のときの 0-3 圧電複合材の引張強度と PNN-PZT の混合率が 53.0, 48.9, 40.4 vol%のときの多孔質圧電複合材の曲げ強度の結果を合わせて図 3.22 に示す。

0-3 複合材については体積割合が増えることで強度が低下した。マトリックス中に PNN-PZT の硬い粒子の割合が増すことで強度が低下したものである。またこのため強度のばらつきも大きくなった。一方、多孔質複合材については体積割合が 40.4, 48.9, および 53.0 vol%と変化しても強度にはほとんど変化が見られず、約 80 MPa の値が得られた。また、PNN-PZT 単体での曲げ強度は 73.1 MPa（最大では 87.7 MPa）[24]であることから、多孔質複合材では PNN-PZT の曲げ強度が支配的となり、複合化しても曲げ強度はほとんど変化しないと考えられる。

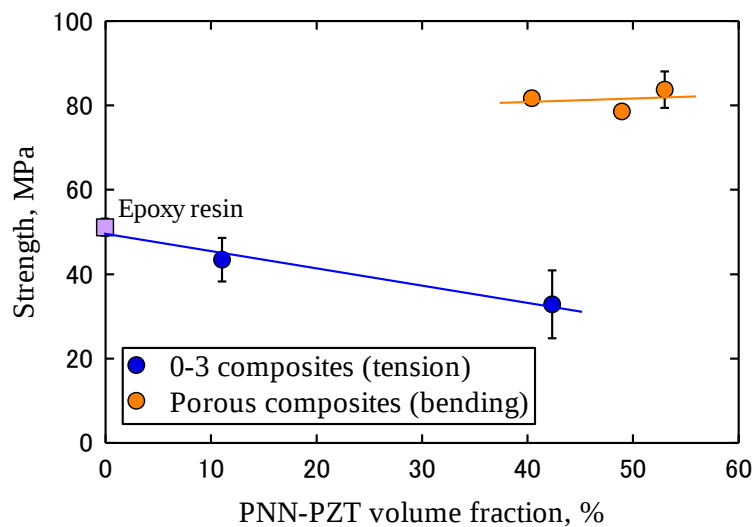


図 3.22 PNN-PZT/エポキシ複合体の機械的強度

3.6.6 曲げ疲労試験

PNN-PZT の混合率が 48.9, 53.0, 100 vol% のときの多孔質圧電複合材の曲げ疲労の結果を図 3.23 に示す。

全体的にばらつきが大きいため、試験本数の多い、応力振幅 20MPa で比較して評価する。また、PNN-PZT が 48.9, 53.0, 100 vol% の試験片の内、53.0 vol% が特にばらつきが大きく比較が困難であるため、それぞれ割合の試験片での平均破断繰返し数を求めた。結果を表 3.8 に示す。

表 3.8 より PNN-PZT 単体と、PNN-PZT が 48.9 vol% 試験片で疲労寿命を $\log N_f$ で比較して、後者の疲労寿命が前者よりも約 136 % 向上した。これは脆性材料である PNN-PZT 単体だと、き裂が発生した際にすぐに破断が生じるが、エポキシ樹脂を含浸することで、エポキシがき裂の進展を阻害するため、疲労寿命が延びたと考えられる。多孔質圧電複合材は 0-3 圧電複合材の曲げ疲労試験と比較して、PNN-PZT の割合が高いことから、疲労寿命はそれより低下すると推察したが、PNN-PZT が 48.9 vol% の多孔質圧電複合材と図 2.40 に示す 0-3 複合材の結果では、前者の疲労寿命が長くなった。これは、0-3 圧電複合材では PNN-PZT を焼結しておらず、エポキシ樹脂の強度だけで形を保つことになるからであると考えられる。また、エポキシに多量の PNN-PZT が含まれることによって、これが不純物として働き疲労寿命が短くなると考えられる。

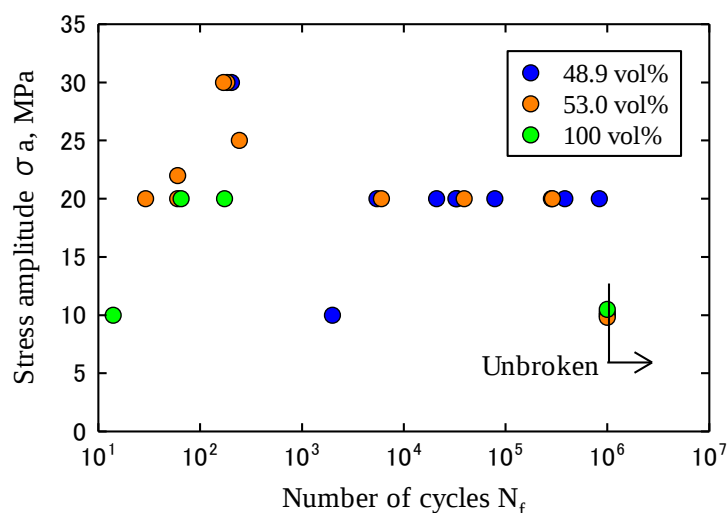


図 3.23 多孔質複合体の曲げ疲労寿命

表 3.8 応力振幅 20MPa での破断繰返し数

PNN-PZT 体積割合 [vol %]	48.9	53.0	100
破断繰返し数 $\log N_f$	4.78	3.75	2.03

3.6.7 圧電定数 d_{33}

110 °Cで分極した 0-3 複合材と多孔質複合材の圧電定数 d_{33} の結果を図 3.24 に示す。両タイプとも体積割合が増加するに従い d_{33} の値が高くなっていることが分かる。しかしながら、0-3 複合材と多孔質複合材の d_{33} を統一的に体積割合で整理することはできず、後者の d_{33} は前者のそれに比べかなり大きくなる。多孔質複合材は焼結した PNN-PZT で構成されており、体積が 40 %でも圧電体が基材として機能するため、 d_{33} が大きくなると考えられる。一方、0-3 複合材料は圧電粒子がエポキシ樹脂中でほぼ孤立しているため、圧電定数が低くなっていると考えられる。PNN-PZT のバルク焼結体の d_{33} は約 500 pC/N [24]と高い圧電定数を有しており、複合化により d_{33} は著しく低下した。

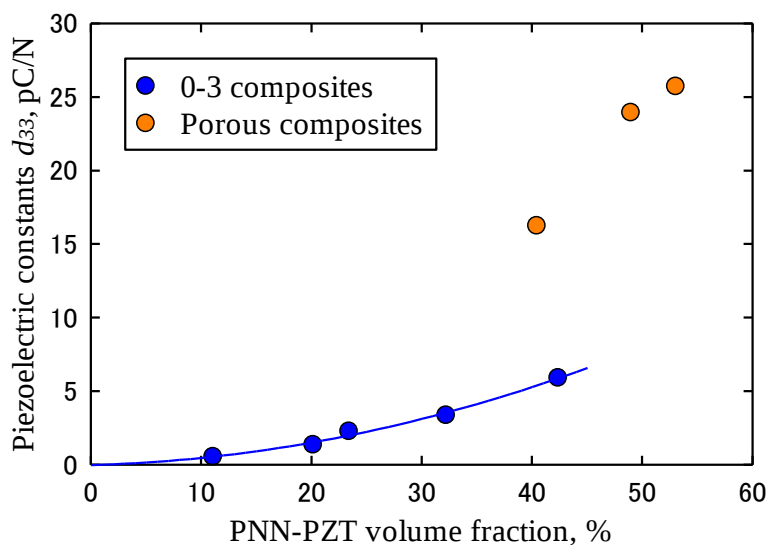


図 3.24 圧電定数に及ぼす PNN-PZT 体積率の影響

3.6.8 比誘電率

測定した静電容量から式 (2.3) を用いて、比誘電率を求めた。0-3 圧電複合材と多孔質圧電複合材の比誘電率を図 3.25 に示す。

PNN-PZT の体積割合が増えると、比誘電率は増加した。図 3.25 に示す圧電定数 d_{33} と比較すると同様の増加傾向となっていることが分かり、圧電定数が増加すると比誘電率も同様に増加すると考えられる。PNN-PZT 焼結体の比誘電率 ϵ_r は 5473 [24]であるため、比誘電率が最も高い PNN-PZT の体積割合が 53.0 vol%の多孔質複合材と比較して、誘電率の値は 96.6 %大幅に減少した。

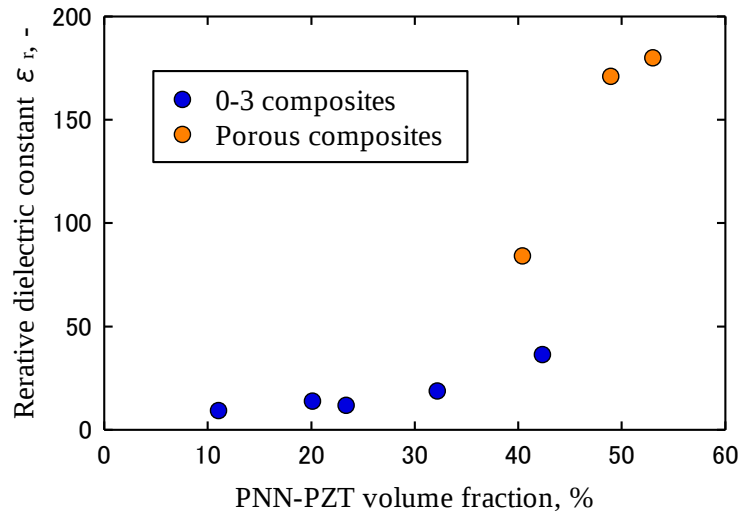


図 3.25 PNN-PZT の体積割合と比誘電率の関係

3.6.9 圧電定数 g_{33}

測定した比誘電率と圧電定数の値から式 (1.4) を用いて、圧電定数 g_{33} を求めた。0-3 圧電複合材と多孔質圧電複合材の圧電定数 g_{33} を図 3.26 に示す。

体積割合が 23.4 vol% の 0-3 圧電複合材が最も高い圧電定数 g_{33} となった。多孔質圧電複合材では圧電定数 d_{33} は 0-3 圧電複合材よりも大幅に高い値をとるが、比誘電率が圧電定数 d_{33} よりの増加量より大きく増加するため、圧電定数 g_{33} は下がった。

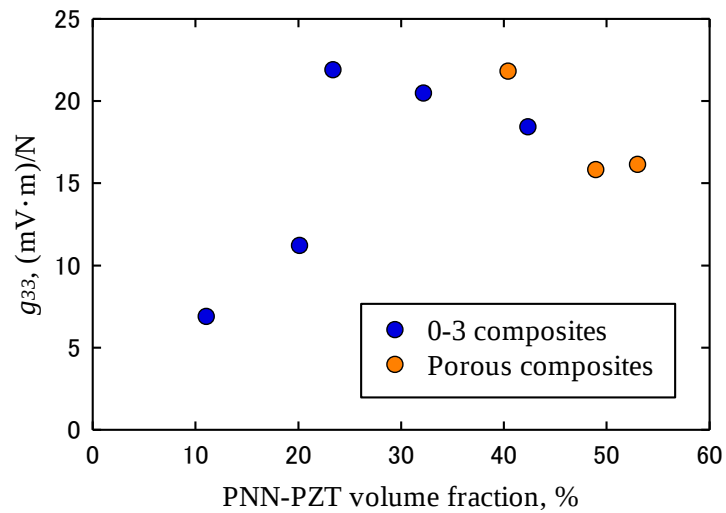


図 3.26 PNN-PZT 体積割合と圧電定数 g_{33} の関係

3.6.10 FOM 指数

測定した比誘電率と圧電定数の値から式 (1.6) を用いて、FOM 指数を測定した。0-3 圧電複合材と多孔質圧電複合材の FOM を図 3.27 に示す。

PNN-PZT の混合割合が多くなると、FOM は増加する傾向が得られた。0-3 圧電複合材と比較して多孔質圧電複合材は高い FOM の値が得られた。PNN-PZT 焼結体の圧電定数 d_{33} は 473 pC/N，比誘電率 ϵ_r は 5473 [24]であるため，FOM は $3.89 \times 10^{-23} [\text{m}^2/\text{V}^2]$ であった。最も高い FOM の値である PNN-PZT の体積割合が 42.3 vol%の多孔質圧電複合材と比較して，FOM の値は PNN-PZT 焼結体のものより 91.0 %減少した。FOM には，圧電定数の 2 乗で効くため，複合化によって圧電定数が大幅に減少したことで，FOM の値も圧電定数の値以上に大幅に減少してしまった。

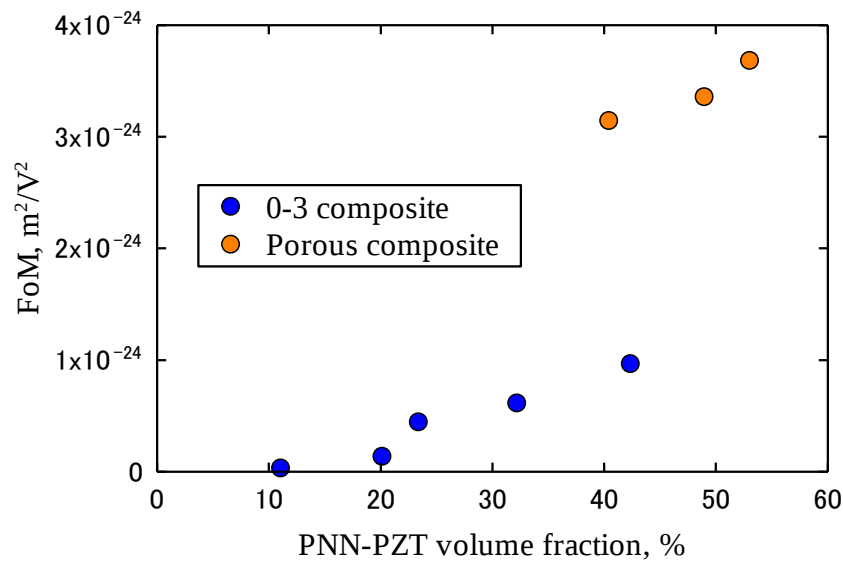


図 3.27 PNN-PZT 体積割合と FOM の関係

4 章 有限要素法によるシミュレーション

4.1 解析モデル

本解析では、ANSYS2021R1 を用いて 0-3 圧電複合材をモデル化し、複合材の特性シミュレーションを行った。

$15 \times 15 \mu\text{m}^2$ エポキシ樹脂マトリクスに圧電セラミックスをランダムに配置した 2 次元の構造を作製した。圧電体の分極方向は y 軸として圧電体の材料特性を指定した。図 4.1 に 0-3 複合材モデルにメッシュをかけた図、図 4.2 に 0-3 圧電複合の解析モデル図を示す。モデルの作製に PLANE 223 (2 次元 8 節点連成場ソリッド) を用いた。解析のために作製したコードは付録に示す。

以下に解析に使用した圧電セラミックスとエポキシ樹脂の材料特性を示す。圧電マトリクスの d_{33} は実測値で、他は日本セラテック社(現 TK セラテック)の PZT-D 材のデータを使用した。

【圧電セラミックス】

圧電マトリクス d [$\mu\text{m}/\text{V}$]

$$d = \begin{bmatrix} 0 & -250e-6 & 0 \\ 0 & 472e-6 & 0 \\ 0 & -250e-6 & 0 \\ 850e-6 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 850e-6 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

比誘電率 ε_r [-]

$$\varepsilon_r = \begin{bmatrix} 5656 & 0 & 0 \\ 0 & 5600 & 0 \\ 0 & 0 & 5656 \end{bmatrix}$$

弾性コンプライアンス S [$\mu\text{m}^2/\text{N}$]

$$S = \begin{bmatrix} 14.5 & -3.59 & -4.46 & 0 & 0 & 0 \\ -3.59 & 16.11 & -3.59 & 0 & 0 & 0 \\ -4.46 & 0 & 14.5 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 44.3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 44.3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 37.9 \end{bmatrix}$$

密度 ρ [$\text{kg}/\mu\text{m}^3$]

$$\rho = 7.8 \times 10^{-15}$$

【エポキシ樹脂】

比誘電率 ε_r [-]

$$\varepsilon_r = \begin{bmatrix} 3.5 & 0 & 0 \\ 0 & 3.5 & 0 \\ 0 & 0 & 3.5 \end{bmatrix}$$

ヤング率 E [$\text{N}/\mu\text{m}^2$]

$$E = 3.2 \times 10^{-3}$$

小ポアソン比 ν [-]

$$\nu = 0.3$$

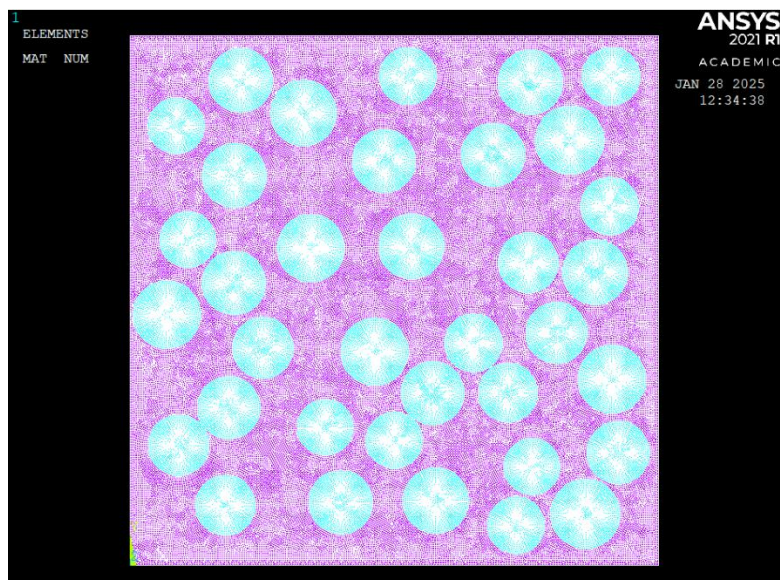


図 4.1 0-3 圧電複合材メッシュ
(節点数：354100, 要素数：114933)

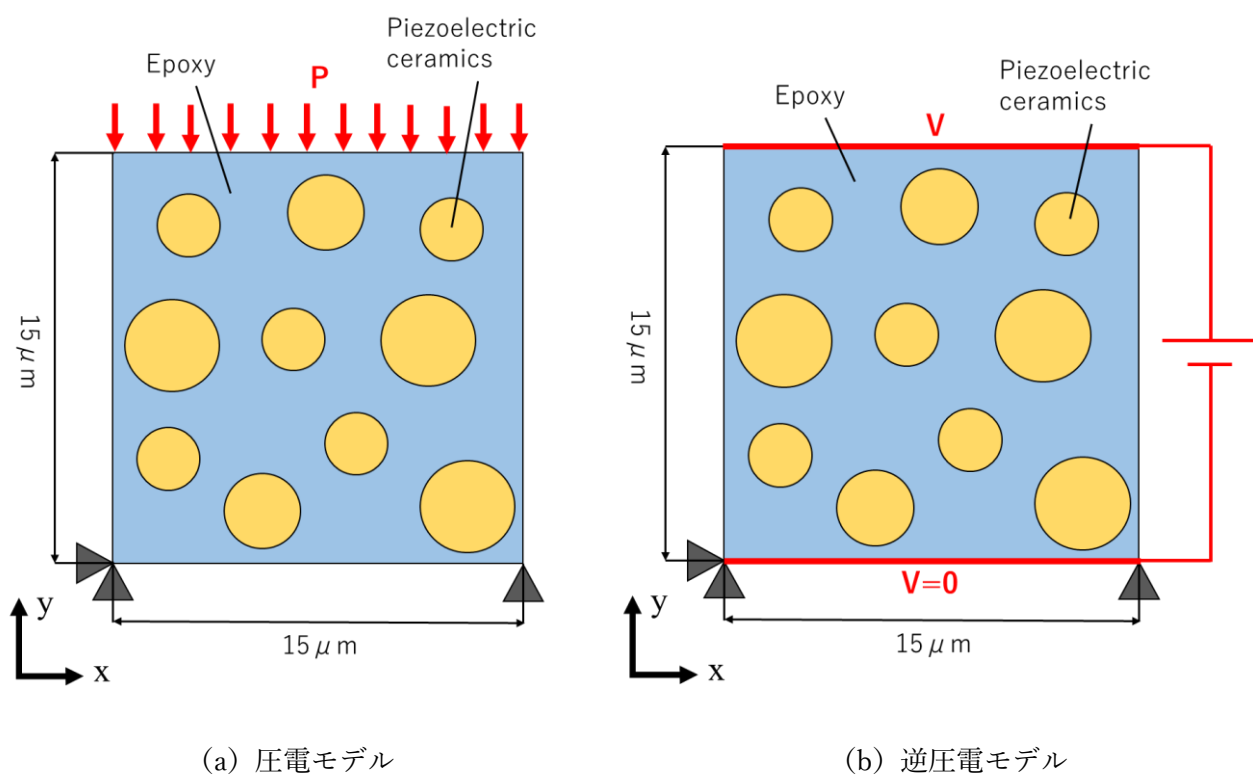


図 4.2 0-3 圧電複合材解析モデル概略図

4.2 解析結果

図 4.2 (a) の圧電モデルを使用して、1 MPa を負荷し、圧電セラミックスの体積割合を変化させたときの変位量と誘起電界の結果を図 4.3 に示す。圧電セラミックスの体積割合を増やすと、変位量は減少した。これは硬い圧電セラミックスの量が増えたことで、変位量が減少したと考える。変位量が減少に反比例して、誘起電界が増える結果となった。実験により測定した図 2.41 の出力電圧の結果から、体積割合が増えると圧電定数が指数関数的に増加するのではないかと考えたが、誘起電界は直線的に増加した。これは実験では衝撃荷重をかけたことに対し、FEM では静荷重をかけたことで、荷重をかけたときの試験片の変位量に違いが出たため、このような結果になったのではないかと考えた。

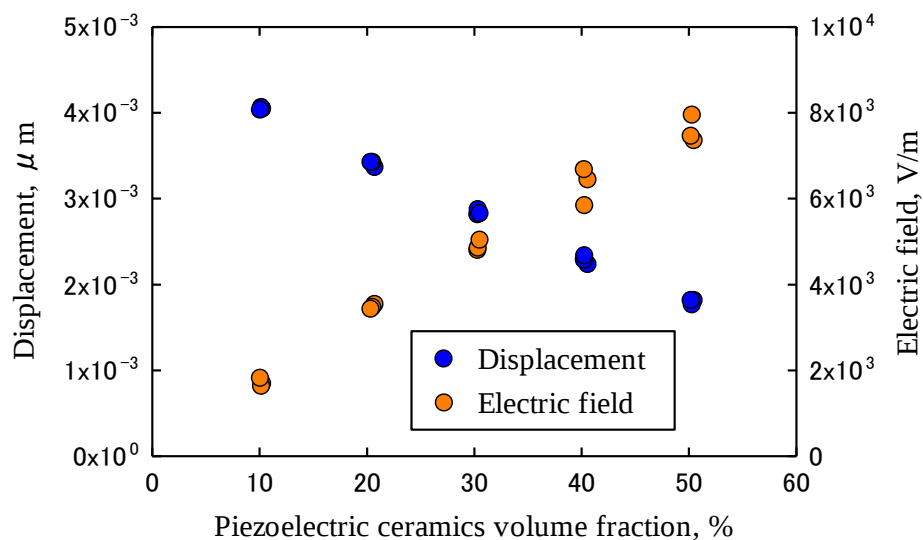


図 4.3 圧電セラミックス体積割合と変位と出力電圧の関係

図 4.2 (a) の圧電モデルを使用して、圧電セラミックスの体積割合が 40 vol% の複合体に対して、負荷する応力を変化させたときの変位量と誘起電界の結果を図 4.4 に示す。負荷する圧力を大きくすると、複合体の変位量と誘起電界が同様に増加する結果が得られた。

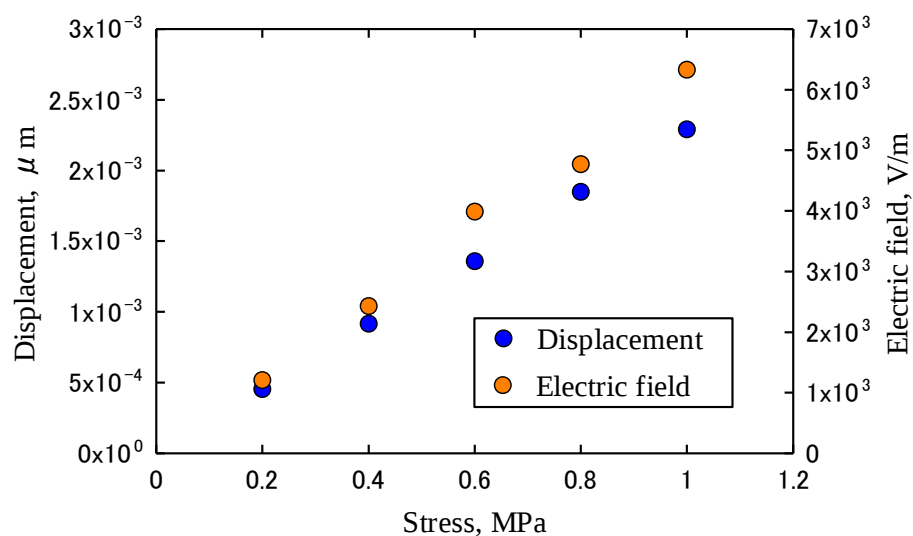


図 4.4 負荷する圧力と変位と出力電圧の関係

図 4.2 (b) 逆圧電モデル使用して、100 V の電圧を付加し、圧電セラミックスの体積割合を変化させたときの圧電定数を図 4.5 に示す。圧電セラミックスの体積割合を増やすと、圧電定数は増加した。40 vol%までは直線的な増加傾向であったが、50 vol%では変化量が指数関数的に増加した。圧電セラミックスの量が増えることにより、導電ネットワークが分極方向である y 軸方向にできるためではないかと考えられる。また、図 2.41 に示す 0-3 複合材の実験結果と比較して圧電セラミックスの体積割合を増すと、両者ともに圧電定数は指数関数的に増加したと分かった。

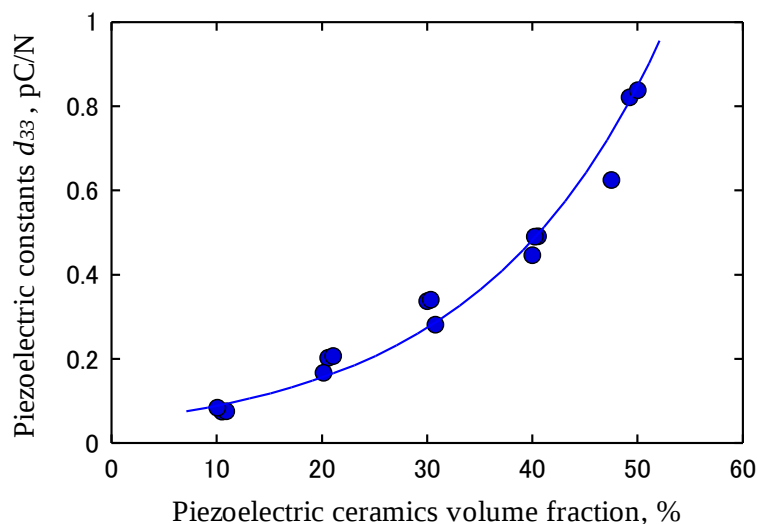


図 4.5 圧電セラミックス体積割合と変位の関係

図 4.2 (b) 逆圧電モデルを使用して、圧電セラミックスの体積割合が 40 vol%の複合材に対して、付加する電圧を変化させたときの変位量と圧電定数 d_{33} の結果を図 4.6 に示す。負荷する電圧を大きくすると、複合材の変位量は増加し、圧電定数はほとんど一定である結果が得られた。

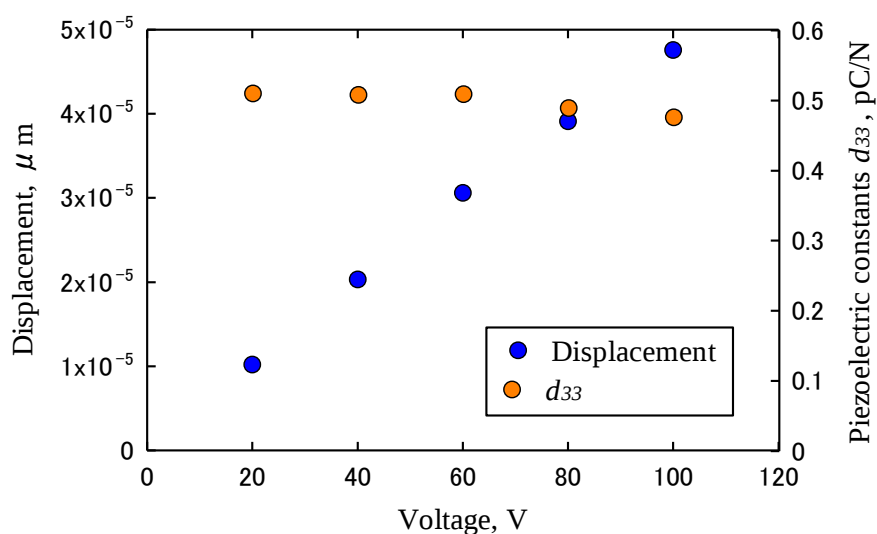


図 4.6 付加電圧と変位と圧電定数の関係

図 4.2 (a) の圧電モデルを使用して、圧電セラミックスの体積割合が 40 vol% の複合材に対して、添加する圧電セラミックスの粒径を変化させたときの変位量と出力電圧の結果を図 4.7 に示す。圧電セラミックスのサイズによって、体積割合を 40 vol% で制御することは出来ないが体積割合は最大のものと最小のもので誤差が 4.8 % 以下であるため、比較できるものとする。

圧電セラミックスの直径が $2.2\ \mu\text{m}$ のときに最も誘起電界が増えた。粒径を大きくすることで、誘起電界が増加し、変位量は減少した。このことからエポキシより硬い圧電セラミックスに応力がかかりやすくなったと推察される。これは界面効果の影響により、圧電セラミックスとエポキシ樹脂との界面が減少することで応力の伝達がしやすくなったのではないかと考察する。粒径を $2.2\ \mu\text{m}$ より大きくすると誘起電界は減少した。この原因として、荷重を加えると、圧電セラミックスは硬く、柔らかいエポキシ樹脂に応力が集中するため誘起電界が減少したのではないかと考えられる。また、他の要因として、圧電セラミックスの粒径が大きくなることで、隣接する粒子間の距離が増え、電氣的接続性が失われることも要因であると考えられる。この結果より圧電セラミックスの混合量によって圧電セラミックスが凝集し、見かけ上の粒子の大きさが変わることによって発電性能にわずかながら影響を与える可能性が示唆された。図 2.30 と図 2.41 の 0-3 複合材の実験結果より、パーコレーション効果をもたらした結果、出力電圧の増加割合が徐々に大きくなると考察したが、図 4.7 の結果からそれ以外にも応力分布や界面効果の影響もあるのではないかと考えた。

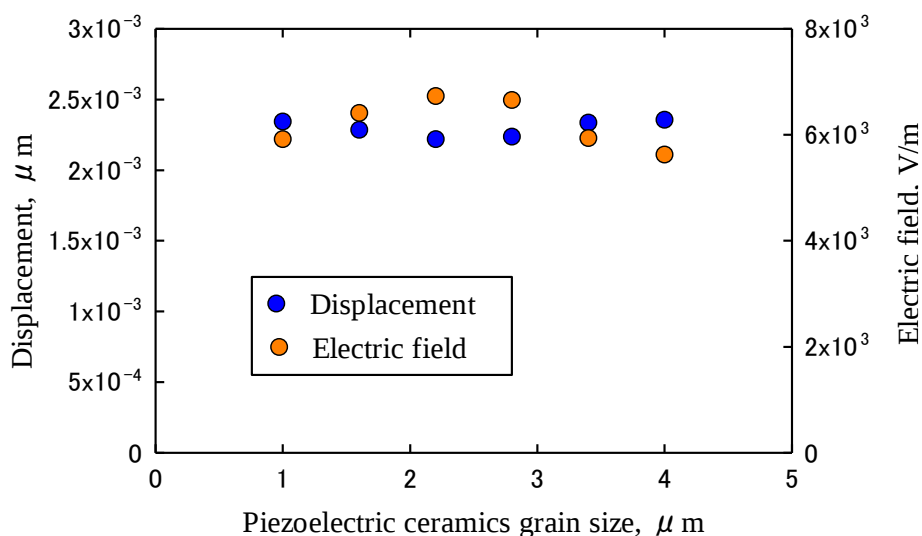


図 4.7 圧電セラミックスの大きさと変位と出力電圧の関係

5 章 結言

振動エネルギーハーベスタ用の材料として変形性能を高めた圧電セラミックス/ポリマー複合材料を 2 種類の方法で作製し、その特性を調査した。0-3 複合材に関しては、有限要素法を用いた解析を行った。得られた結果を以下に示す。

0-3 複合材

- (1) PNN-PZT の体積割合が増加するにつれ、ヤング率は高くなった。このヤング率の増加は体積割合に比例していた。
- (2) PNN-PZT の体積割合が増加するにつれ、引張強度は低下し、破断までの変位量は減少した。
- (3) PNN-PZT を添加すると引張疲労寿命が短くなった。
- (4) PNN-PZT の体積割合が増加するにつれ、圧電定数 d_{33} は増加した。また PNN-PZT の混合割合が少ないときは分極温度の圧電定数への影響はほとんど見られなかったが、42.3 vol% 混合すると若干の温度依存性が生じた。
- (5) PNN-PZT の体積割合が増加するにつれ、圧電定数 d_{33} が増加し、それに比例して出力電圧が大きくなることが分かった。
- (6) PNN-PZT の体積割合が増加するにつれ、比誘電率の値は高くなった。
- (7) PNN-PZT の体積割合が 23.4 vol% のとき、圧電定数 g_{33} が最も高く、PNN-PZT 単体より 35.5 % 上昇した。
- (8) PNN-PZT の体積割合が増加するにつれ、FOM 値は高くなった。
- (9) グラファイトを 0-3 複合材に添加しても、圧電定数の値にほとんど影響を与えなかった。

多孔質複合材

- (1) ヤング率は 0-3 圧電複合材と多孔質複合材で体積割合が 50 vol% までは同様の増加傾向が得られたが、それ以上の多孔質複合材で急激にヤング率が大きくなった。
- (2) 曲げ強度は PNN-PZT 体積割合の依存性は見られなかった。
- (3) PNN-PZT 焼結体と比較して、複合材の曲げ疲労寿命は大幅に向上した。また、エポキシ樹脂の体積割合が増加するほど、疲労寿命は向上した。
- (4) PNN-PZT の体積割合が増加するにつれ、圧電定数 d_{33} は増加した。0-3 複合材と比較して、多孔質複合材は大幅に高い圧電定数 d_{33} が得られた。
- (5) PNN-PZT の体積割合が増加するにつれ、比誘電率の値は高くなった。圧電定数 d_{33} と同様に 0-3 複合材と比較して、多孔質複合材は大幅に高い比誘電率が得られた。
- (6) 多孔質複合材では PNN-PZT の体積割合が 53.0 vol% のとき、最も高い圧電定数 g_{33} をとるが、PNN-PZT の体積割合がこれより増加すると圧電定数 g_{33} は減少した。
- (7) PNN-PZT の体積割合が 53.0 vol% のとき最も高い FOM 値を示すが、PNN-PZT 焼結体と比較すると、91.0 % 低下した。

有限要素法によるシミュレーション

- (1) 圧電モデルを使用して複合材に 1 MPa を負荷し、圧電セラミックスの体積割合を増加させたとき、変位量は減少し、それに反比例するように誘起電界は増加した。
- (2) 圧電モデルを使用して複合材に負荷する応力を変化させたとき、変位量と誘起電界は同様に増加した。

- (3) 逆圧電モデル使用して，複合材に 100 V の電圧を付加し，圧電セラミックスの体積割合を変化させたとき，測定で得られた結果と同様に圧電定数が指数関数的に増加した。
- (4) 逆圧電モデルを使用して，複合材に付加する電圧を変化させたとき，変位量は直線的に増加した。
- (5) 圧電モデルを使用して複合材に 1 MPa を負荷し，添加する圧電セラミックスの粒径を変化させたとき，圧電セラミックスの粒径が 2.2 μm のまでは誘起電界は増加し，これより粒径が大きくなると減少した。

参考文献

- [1] H. A. S. a. S. R. A. Mohsen Safaei, “A review of energy harvesting using piezoelectric materials: state-of-the-art a decade later (2008–2018),” 2019 Smart Mater. Struct. 28 113001.
- [2] M. K. Nurettin Sezer, “A comprehensive review on the state-of-the-art of piezoelectric energy harvesting,” Nano Energy, Volume 80, February 2021, 105567.
- [3] 竹. 敬治, “ウェアラブルデバイス向けエネルギーハーベスティング技術,” Electrochemistry The Electrochemical Society of Japan, March 5, 2016.
- [4] M.-A. K. A. Sridhar, “A phase-field model for anisotropic brittle fracturing of piezoelectric ceramics,” Computational Mechanics, Volume 220, pages 221–242, (2019).
- [5] G. M.-A. e. al., “Homogenization of porous piezoelectric materials,” International Journal of Solids and Structures Volumes 113–114, 15 May 2017, Pages 218–229.
- [6] 中. 毅, 柴田優, “圧電・光アクチュエータ,” 日本ロボット学会誌 Vol.21 No.7.pp731~735, 2003, 2003.
- [7] 木村雅彦, 高分子圧電材料と無機圧電セラミックスの基礎から応用, シーエムシー出版 PP.14-24, 2014.
- [8] K. Uchino, “強誘電体デバイス,” 森北出版株式会社.
- [9] 塩崎忠, 圧電セラミックスの応用, 株式会社学献社, 1989.
- [10] 大内宏, 西田正光, “圧電セラミックスとエポキシ樹脂から作製した複合材料の圧電的性質,” 一般社団法人粉体粉末冶金協会, 1991.
- [11] H. K. H. N. F. N. Zhenjin Wang, “Potassium sodium niobate lead-free piezoelectric nanocomposite generators based on carbon-fiber-reinforced polymer electrodes for energy-harvesting structures,” Composites Science and Technology 199 (2020) 108331.
- [12] 間々田祥吾, “圧電ゴムの圧電性能向上に関する研究,” 2015 年 3 月.
- [13] S. L. Q. X. Z. X. X. Y. K. Z. D. Z. Q. W. C. B. J. Z. Y. Z. Mingyang Yan, “Enhanced energy harvesting performance in lead-free multi-layer piezoelectric composites with a highly aligned pore structure,” Nano Energy 106 (2023) 108096.
- [14] L. G. L. B. Y. M. C. B. C. G. S. W. C. V. B Chambion, “Optimization of the piezoelectric response of 0-3 composites: A modeling approach,” Smart Mater. Struct. 20 (2011) 115006 (8pp).
- [15] 神野伊策, “振動エネルギーによる環境発電（振動発電）”.
- [16] 吉田義紀, 小林裕介, 内山太郎, “鋼鉄道橋の振動を利用したモニタリングシステムの開発,” 土木学会論文集 A1（構造・地震工学）, 2014.
- [17] M.-J. L. M.-G. K. H. G. M. S.-J. Y. S.-H. B. C.-Y. K. Woo-Suk Junga, “Powerful curved piezoelectric generator for wearable applications,” Nano Energy (2015) 13, 174–181, 2014.
- [18] 森田剛, “圧電現象,” 森北出版株式会社 pp29.
- [19] M. L. P. Demeke Girma, “Optimizing Piezoelectric Energy Harvesting from Mechanical Vibration for Electrical Efficiency,” electronics, Volume 13,issue5, 2024.
- [20] “圧電セラミック テクニカル・ハンドブック,” 株式会社富士セラミックス pp.13.

- [21] Y. H. T. Y. Xinyue Lu, “Achieving superior energy harvesting performance in Sr-doped (Pb,La,Sb)(Zr,Ti)O₃ ceramics based on optimization of FOM,” J Mater Sci: Mater Electron (2023) 34:653, 2023.
- [22] 田中政直, 電気材料 新材料利用の方向づけ, 東京電機大学出版局, pp48, 1995.
- [23] 池田 輝之, “熱電材料の組織制御のために,” The Journal of the Thermoelectrics Society of Japan Vol. 12 No. 2, 2015.
- [24] 岸本 直也, “2022（令和4）年度 修士学位論文 細孔構造を有する PNN-PZT セラミックスを用いた圧電アクチュエータに関する研究,” 2023.

謝辞

最後に、本研究の実施に際して貴重なご指導を頂きました楠川量啓教授に深謝いたします。

付録

/PREP7

! 材料 1 : PZT 材料 2 : エポキシ樹脂

ET,1,PLANE223,1001,0,0,0,, !要素タイプ

ET,2,PLANE223,1001,0,0,0,, !要素タイプ

! 密度

MP,DENS,1,7.8e-15 ! PZT の密度

MP,DENS,2,1.2e-15 ! エポキシ樹脂の密度

! 電気圧電特性

!比誘電率

MP,PERX,1,5656 ! 圧電セラミックスの比誘電率

MP,PERY,1,5600

MP,PERZ,1,5656

MP,PERX,2,3.5 !エポキシの比誘電率

MP,PERY,2,3.5

MP,PERZ,2,3.5

!圧電定数[$\mu\text{ m/V}$]

TB,PIEZ,1,,1 !PZT の圧電定数

TBDATA,2,-250e-3

TBDATA,5,472e-3

TBDATA,8,-250e-3

TBDATA,10,850e-3

TBDATA,15,850e-3

! 弾性特性[$\mu\text{ m}^2/\text{N}$]

TB,ANEL,1,,1 !PZT の弾性コンプライアンス

TBDATA,1,14.5, -3.59, -4.46

TBDATA,7,16.11,-3.59

TBDATA,12,14.5

TBDATA,16,44.3

TBDATA,19,44.3

TBDATA,21,37.9

MP,ex,2,3.2e-3 !エポキシのヤング率

MP,nuxy,2,0.3 !エポキシの小ポアソン比

!ここまで物性値

!ここから構造作製

xy=15

! 素材 1 の寸法とキーポイントの作成

K, 1, 0, 0

K, 2, xy, 0

K, 3, xy, xy

K, 4, 0, xy

! 素材 1 のエリアを作成

A, 1, 2, 3, 4 !1

!エリア 1（正方形エリア）を epoxy_area と名前を付けてコンポーネント化

CM, epoxy_area, AREA

!フルセットに戻す

ASEL, ALL

! 円（素材 2）の半径の範囲

radius_min = 0.8

radius_max = 1.0

! 配置領域の範囲

x_min = radius_max

x_max = xy-radius_max

y_min = radius_max

y_max = xy-radius_max

!目標エリア（円エリアが--%）

total_circle_area = 0

target_circle_area = 0.30*xy*xy !このサイズの範囲の円だと 40～50%が限界

!多めに円の個数を入力

num_circles = 1000

!配列を用意して円の位置と半径を保存

*DIM, centers, ARRAY, num_circles, 3

!1 個目の円をランダムに配置

!ランダムな半径の設定

radius = RAND (radius_min,radius_max)

!ランダムな中心座標の設定

x_center = RAND (x_min, x_max)

y_center = RAND (y_min, y_max)

!円の作成 (素材 2)

CYL4, x_center, y_center, 0, 0, radius, 360

!円情報の保存

gen_circles_num = 1 !実際に生成される円の数

centers (gen_circles_num, 1) = x_center !円の中心 X 座標を保存

centers (gen_circles_num, 2) = y_center !円の中心 Y 座標を保存

centers (gen_circles_num, 3) = radius !円の半径を保存

gen_circles_num = gen_circles_num + 1

!2 個目以降の円をランダムに配置

*DO, i, 2, num_circles

!ランダムな半径の設定

radius = RAND (radius_min, radius_max)

!ランダムな中心座標の設定

x_center = RAND (x_min, x_max)

y_center = RAND (y_min, y_max)

!重なりチェックフラグ

overlap = 0

!すでに配置された円と重ならないかチェック

*DO, j, 1, gen_circles_num - 1

 x_dist = x_center - centers (j, 1)

 y_dist = y_center - centers (j, 2)

 dist = SQRT (x_dist**2 + y_dist**2)

!円が重なったとき, overlap=1 とする

*IF, dist, LT, (radius+centers (j, 3)) ,THEN

 overlap = 1

!重ならなかった場合, Do 文を継続

*ELSE

overlap = 0

*ENDIF

!円が重なったとき Do ループから脱出する (EXIT)

*IF, dist,LT, (radius + centers (j, 3)) ,EXIT

*ENDDO

! 重なりがなければ円を作成し、面積に追加

*IF, overlap, EQ, 0, THEN

!円の面積を計算

circle_area = 3.141592 * radius * radius

!円を作成

CYL4, x_center, y_center,0,0,radius,360

!円の合計面積を計算

*GET, max_area, AREA, 0, NUM, MAX ! 最大エリア番号を取得

ASEL, S, AREA, , 2, max_area

ASUM

*GET, total_circle_area, AREA, 0, AREA

! 円の情報を保存

centers (gen_circles_num, 1) = x_center ! 円の中心 X 座標を保存

centers (gen_circles_num, 2) = y_center ! 円の中心 Y 座標を保存

centers (gen_circles_num, 3) = radius ! 円の半径を保存

gen_circles_num = gen_circles_num + 1

! 重なった場合

*ELSE

overlap = 1

*ENDIF

! 円の合計面積が--%を超えたらループを終了

*IF, total_circle_area, GE, target_circle_area, EXIT

*ENDDO

*GET, max_area, AREA, 0, NUM, MAX ! 最大エリア番号を取得

! エリア番号の範囲を指定してエリア 2 から最大エリアを選択
ASEL, S, AREA,, 2, max_area ! エリア 2 から最大エリアまでを選択

! 選択エリアを epoxy_area と名前を付けてコンポーネント化
CM, PZT_area, AREA

! エリア 1 が表示されていない状態なのでフルセットに戻す
ASEL, ALL

ASBA,epoxy_area,PZT_area,,DELETE,KEEP

ASEL, ALL

! 最大エリア番号を取得
*GET, new_epoxy_area, AREA, 0, NUM, MAX

! 穴の開いたエポキシの番号を取得
ASEL, S, AREA,,new_epoxy_area

! 穴の開いたエポキシエリアを hole_epoxy_area と名前を付けてコンポーネント化
CM, hole_epoxy_area, AREA

ASEL,ALL

!-----ファイル保存-----

gen_circles_num = gen_circles_num - 1 ! 実際に生成された円は-1 した数

*DIM, centers_W, ARRAY, gen_circles_num, 3

*DO, i, 1, gen_circles_num ! gen_circles_num は実際に生成された円の数

! 初めに用意した配列だと数が多すぎて保存段階で不備ありのため

centers_W (i, 1) = centers (i, 1)

centers_W (i, 2) = centers (i, 2)

centers_W (i, 3) = centers (i, 3)

*ENDDO

```

*CFOPEN, circle_data30, txt,,          !データ名の変更も

*VWRITE, centers_W (1,1) , centers_W (1,2) , centers_W (1,3)
(3F8.4)

*CFCLOS
!-----

!ここまで構造作製

! --- 各辺の分割数を設定（節点数を揃える） ---
num_div = 200          ! 各辺の分割数
LESIZE,1,,,num_div     ! 下辺（ライン 1）の節点数を num_div に設定
LESIZE,2,,,num_div     ! 右辺（ライン 2）の節点数を num_div に設定
LESIZE,3,,,num_div     ! 上辺（ライン 3）の節点数を num_div に設定
LESIZE,4,,,num_div     ! 左辺（ライン 4）の節点数を num_div に設定


!メッシュ, 固定等

!メッシュサイズ
AESIZE, hole_epoxy_area, 0.05
AESIZE, PZT_area, 0.05


!メッシング

!PZT エリアのメッシング
MAT,1  !PZT
AMESH, PZT_area

!エポキシエリアのメッシング
MAT,2
AMESH, new_epoxy_area


/SOLU

NSSEL,S,LOC,X,0
NSSEL,R,LOC,Y,0

```

```
D,all,UX,0
D,all,UY,0
D,all,VOLT,0
```

```
NSEL,all
```

```
DL,1,,UY,0
!DL,1,,VOLT,0
```

```
!DL,3,,VOLT,500
SFL,3,pres,1E-6 !1MPa
```

```
SOLVE
FINISH
```

```
/POST1
```

```
!座標増加分の計算
x_inc = xy / num_div
inc = 0
V_sum = 0
U_sum = 0
```

```
*DO, n, 1, num_div+1
```

```
!下側の節点を取得
NSEL, S, LOC, X, inc ! X座標が 0 の節点を選択 (1 回目)
NSEL, R, LOC, Y, 0 ! Y座標が 0 の節点を選択
*GET, Num_bottom, NODE, 0, NUM, MIN
*GET, V_bottom, NODE, Num_bottom, VOLT
*GET, U_bottom, NODE, Num_bottom, UY
```

```
!上側の節点を取得
NSEL, S, LOC, X, inc ! X座標が 0 の節点を選択 (1 回目)
NSEL, R, LOC, Y, xy ! Y座標が xy の節点を選択
*GET, Num_top, NODE, 0, NUM, MIN
*GET, V_top, NODE, Num_top, VOLT
```

*GET, U_top, NODE, Num_top, UY

V_diff = V_top - V_bottom ! 電位差の計算

V_sum = V_diff + V_sum

U_sum = U_sum + U_top

*ENDDO

V_average = V_sum/ (num_div+1)

U_average = U_sum/ (num_div+1)

V_Displacement = V_average ! ライン 1 と ライン 3 の電圧

U_Displacement = U_average ! ライン 3 の変位量

NSEL,ALL

SET, LAST

FINISH