

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

知能機械工学コース

材料強度学研究室 1275002 朝倉 菜月

1. 緒言

近年、小型・低電力・ポータブルデバイスの進化により、ウェアラブルデバイスの普及が進んでいる。しかしウェアラブルデバイスにはバッテリーの再充電や交換の手間、費用がかかるという課題がある。そのため、消費電力の低減や電力供給方法の改善が求められ、環境発電技術が注目されている。なかでも、周囲の機械的エネルギーを電力に変換可能な圧電エネルギーハーベスティングが注目されている。圧電体には圧電セラミックスが広く使用されているが、圧電セラミックスは脆性材料であるため、一般に衝撃や欠陥を起点とする破壊が生じやすい欠点がある。この課題を解決するために、圧電セラミックス/ポリマー複合材料が研究されている。

本研究では、高い圧電特性を持つリ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。この複合材料について圧電特性や機械的性質の調査を行い、PNN-PZTの混合割合の影響について調査した。

2. 材料

2.1 PNN-PZT

本実験では圧電体としてニオブ酸ニッケル酸鉛とチタン酸ジルコン酸鉛の固溶体である $0.55\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.45\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ を使用した。以下PNN-PZTと記す。原材料となる試薬を化学量論的に調合し、遊星ボールミルを用いて無水エタノールにより湿式粉碎した。無水エタノールを蒸発させた後、マッフル炉で仮焼きを行った。仮焼き条件は 600°C で2h保持した後、 900°C で2h保持とした。

2.2 圧電複合材料

本研究ではエポキシ樹脂に圧電体を混合する0-3型複合材料を作製した。エポキシ樹脂には主剤にjER801N(三菱ケミカル株式会社)、硬化剤にダイトクラール3080(大都産業株式会社)を用いた。PNN-PZT仮焼き粉の重量割合が全体の40, 50, 60, 70および80wt%になるように混合し、30分間脱泡を行った。この混合物をシリコン型に入れ24h常温で硬化させた後、乾燥炉を用いて 80°C で3hポストキュアを行った。硬化後、各特性調査のための試験片として所定の寸法にこの圧電複合材料を機械加工した。作製した試験片のPNN-PZTの体積割合(VF)を顕微鏡で測定した。PNN-PZTの混合割合が40, 50, 60, 70および80wt%である試験片のVFはそれぞれ11.0, 20.1, 23.4, 32.2および42.3%であった。

2.3 分極処理

材料に巨視的な圧電性を発現させるために、各試験片を厚さ方向に分極した。分極にはコロナポーリングシステム(ELC-01N, Element Co. Ltd.)を用いた。0-3型圧電複合材の試験片を、温度を 110°C 、20 kV/mmの電界下30 minの条件で分極を行った。

3. 実験方法

3.1 機械的性質

電磁力微小材料試験機を用いて、繰返し3点曲げ試験における荷重-変位関係からヤング率を測定した。また引張強さについては、幅5 mm、厚さ2 mmのダンベル型試験片を作製し、万能材料試験機による引張り試験により求めた。電磁力微小材料試験機を用いて、幅3 mm、厚さ0.4 mmのダンベル型試験片について、応力比0.1、繰返し速度10 Hz、応力波形は正弦波の条件で、荷重制御引張疲労試験を行った。

3.2 圧電特性

圧電定数 d_{33} を d_{33} メータを用いて測定した。試験片寸法は 10×10 mmの正方形板で、厚さ0.4 mmのものを用いた。また、有限要素法によるシミュレーション(FEM)により、複合材の圧電解析を行った。解析モデルにエポキシ樹脂のマトリクス中に、円形の圧電セラミックスをランダムに配置した0-3複合材を作製した。圧電セラミックスの材料特性は、 d_{33} は実測値で、他は日本セラテック社(現 NTK セラテック)のPZT-D材のデータを使用した。

作製した複合材料の機械的負荷による出力電圧を評価した。図1に示すような自作の打撃試験機を用いて実験を行った。先端に98 mNの重りを取り付けたSUS304製片持ちばりを、加振機を用いて振動させ、試験片を打撃し出力電圧をオシロスコープで測定する装置となっている。加振周波数は、ばりの共振点付近の約30 Hzで、約1.8 Nの衝撃力を負荷した。

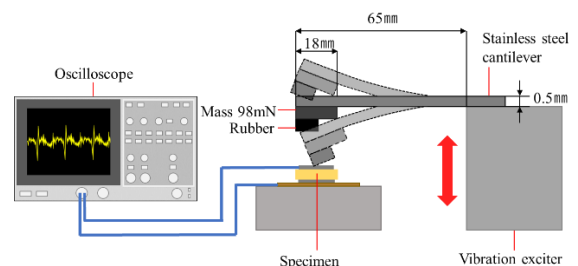


Fig. 1 Schematic illustration of experimental setup for measuring electrical output

4 実験結果および考察

4.1 機械的特性

引張り試験で得られた引張強度を図2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VFが増加する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。

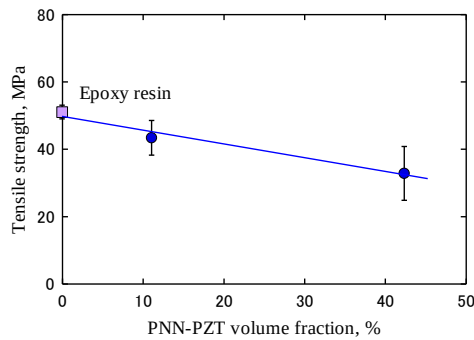


Fig.2 Tensile strength of PNN-PZT/epoxy

ヤング率の測定結果を図3に示す。PNN-PZTのVFが増加するに従いヤング率がほぼこれに比例して、増加することが分かった。また、VF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VF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単体でのヤング率は69.1 GPaであった。

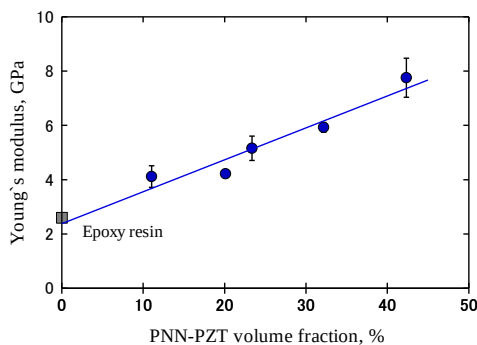


Fig.3 Young's modulus of PNN-PZT/epoxy

引張疲労試験を行ったときのS-N線図を図4に示す。PNN-PZTを添加した試験片は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。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、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。

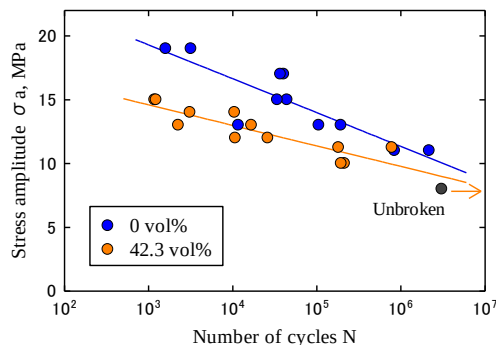


Fig.4 S-N curves

4.2 圧電特性

圧電定数 d_{33} と複合材料に負荷を与えた時に生じる出力電圧の測定結果を図5に示す。VF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。PNN-PZTのバルク焼結体の d_{33} は約500 pC/N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。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。また、PNN-PZTのVF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。VF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。

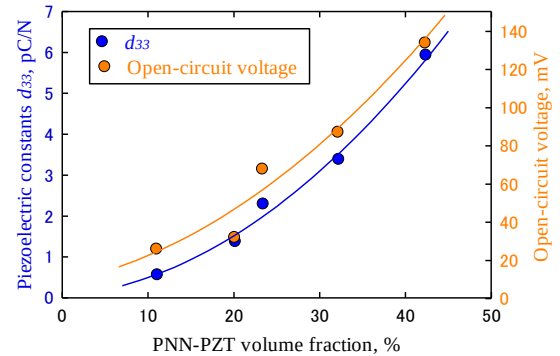


Fig.5 Effect of PNN-PZT content on piezoelectric constant and output voltage by impacting

FEMを用いた0-3複合材の圧電定数の解析結果を図6に示す。圧電セラミックスのVFが増加するに従い、圧電定数が指数関数的に増加した。これは図5に示したものと同様の増加傾向であった。しかし、図5に示した結果と比較して大幅に低い値であった。これは0-3圧電複合体の解析モデルを圧電粒子同士が接触しないという条件で製作したため、分極軸方向の電気的接続性が失われたことが要因であると考えられる。

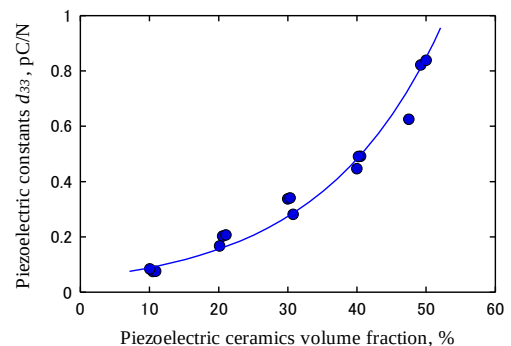


Fig.6 Piezoelectric analysis by FEM

5 結言

PNN-PZT/エポキシ樹脂の0-3複合材の各種特性に及ぼすPNN-PZTの混合割合の影響を調査した。

- (1) PNN-PZTの混合割合が増加するにつれ、引張強度が低下し、ヤング率の値が高くなった。
- (2) PNN-PZTを混合すると、引張疲労寿命が短くなった。
- (3) PNN-PZTの混合割合が増加するにつれ、圧電定数は増加した。また、圧電定数の増加に伴い出力電圧も同様の増加傾向を示した。
- (4) FEMにおいて、PNN-PZTの混合割合が増加するにつれ、 d_{33} が増加し、測定データと同様の増加傾向を示した。

(参考文献省略)