

令和 5 年 6 月 9 日現在

機関番号：32613

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15053

研究課題名（和文）局所的分極方向制御を可能とした金属基圧電複合材料の創製と新機能発現

研究課題名（英文）Fabrication of Metal Matrix Piezoelectric Composite Realize Local Poling Control and New Function Expression

研究代表者

柳迫 徹郎（Yanaseko, Tetsuro）

工学院大学・工学部・准教授

研究者番号：80784628

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：局所的な分極制御可能な金属基圧電複合材料の創製を目的とし、内部電極を複数有した金属基圧電複合材料の作製条件検討および分極処理最適化を行った。本複合材料は、内部電極として表面に酸化膜を有した金属繊維を用いるが、この電極間において分極処理を行うことで圧電セラミックスの分極状態を局所的に制御すること可能である。本研究において、内部電極を2本有する圧電セラミックスの作製条件検討により、欠陥を抑制可能な条件を見出した。加えて直列キャパシタモデルを使用し分極処理条件最適化手法を構築した。その結果、酸化膜の絶縁耐圧および誘電率が分極処理最適化に大きく影響することを明らかとした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、災害等の損傷を監視する構造ヘルスマモニタリングが注目を浴びている。この技術は監視対象である構造物に多数のセンサを取り付けて構造物の寿命・状態を監視している。これらのセンサは災害時の極めて高い負荷に耐えられる強度が必要であり、また、センサ数は電源および信頼性確保の観点から低減することが望ましい。これらの観点より、圧電セラミックスを金属中へ複合化することによりロバスト性を有したセンサと使用可能な金属基圧電複合材料の社会的意義は極めて高いものと言える。加えて局所的な分極制御可能とすることでセンサ単体で多軸応力測定を可能としセンサ数の低減への寄与が期待できる。

研究成果の概要（英文）：We investigated the fabrication conditions and optimized the polarization treatment of a metal matrix piezoelectric composite with multiple internal electrodes to control local area polarization. This composite material uses metal fibers with oxide films on the surface as inner electrodes, and the polarization of piezoelectric ceramics can be controlled locally by polarization treatment between these electrodes. In this study, fabrication conditions for piezoelectric ceramics with two inner electrodes were investigated and found conditions that can suppress defects. In addition, a method for optimizing polarization processing conditions using a series capacitor model was developed. As a result, it was clarified that the dielectric breakdown voltage and dielectric constant of the oxide film have a significant influence on the optimization of the polarization process.

研究分野：スマート材料

キーワード：スマート材料 金属基圧電複合材料 金属基複合材料 分極 センサ

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

圧電セラミックスはその優れた機能により、センサ、アクチュエータ、エネルギーハーベスト材料として広く実用化されている。加えて、近年各国が研究を推進する IoT(Internet of Things) 技術においても、その高い機械・電気エネルギー変換効率からセンサおよび発電材料として依然注目を浴びる機能性材料である。この IoT 技術研究において、圧電セラミックスにはより高い機械的、圧電特性に加え、構造材料への融合が求められている。これは、IoT 技術において災害が頻発する我が国における一つの実用化の形態である構造ヘルスマモニタリングにおいて、強度信頼性が高いロバストなセンサが求められているからである。構造ヘルスマモニタリングにおいては構造物へセンサを多数実装し、構造物の状態・寿命監視を行うが、地震などの極めて高い負荷が生じた際に構造物より先にセンサが機能喪失してしまうと意味をなさないからである。またセンサを多数必要としたシステムであることから、センサ数の増大に伴いシステムの信頼性低下および電源確保が困難となることからセンサ数の低減も課題となっている。

2. 研究の目的

内部電極を複数有する金属基圧電複合材料の創製を行うことを目的とする。内部電極を複数有することで電極-母材間の分極のみならず、電極-電極間の分極を可能とすることにより局所的な分極制御を可能とする(図1)。この局所的分極制御により、単軸ではなく多軸応力またはひずみという新機能発現を試みる。この新機能と金属中への複合化による機械的特性向上を実現することで上記の構造ヘルスマモニタリングにおけるセンサの課題解決を試みる。また、併せて金属基圧電複合材料の性能を最大限に発揮させる分極処理最適化手法の構築を試みる。

3. 研究の方法

1) 内部電極を2本有する金属基圧電複合材料の作製条件検討

圧電セラミックスとしてチタン酸ジルコン酸鉛粉体(PZT, 林化学工業, MPT, 平均粒径 0.1 μm 以下), および内部電極としてニッケル繊維(純度 99%以上, 直径 0.5 mm) とチタン繊維(純度 99%以上, 直径 0.5 mm), および金属母材として純アルミニウム板(A1050P, 厚さ 1.0 および 2.5 mm), インサート材として銅箔(C1220, 厚さ 0.02 mm) 実験に供した。また, 純水 200 g, ポリビニルアルコール(日本酢ビ・ポパール株式会社, JF-17) 2 g, エタノール(今津薬品工業株式会社, 純度 99.5%) 24 g, グリセリン(林純薬工業) 1.2 g を混合し, バインダ溶液として用いた。

内部電極として用いるニッケルおよびチタン繊維に金属母材と内部電極間の導通および PZT と内部電極間の化学反応を防ぐための表面酸化膜付与処理を行った。繊維は 40 mm に切断し、

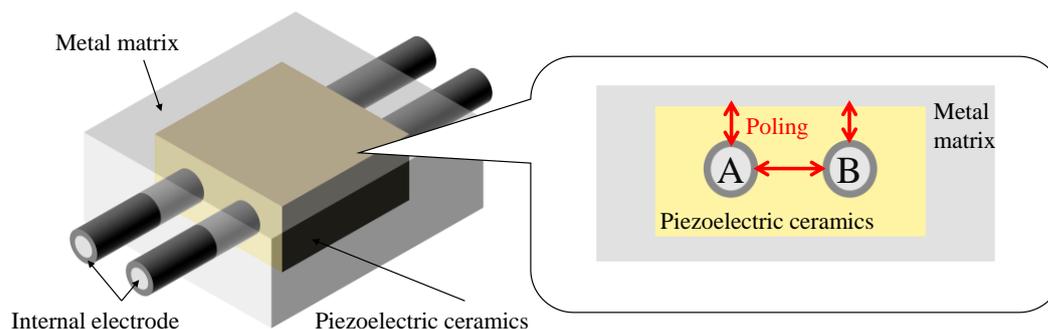


図1 複数の内部電極により局所的分極制御を可能とした金属基圧電複合材料。

ニッケル繊維は温度 1323 K, 保持時間 7.2 ks, チタン繊維は温度 1073 および 1273 K, 保持時間 28.2 および 14.4 ks でマッフル炉による大気中での加熱で表面酸化膜を付与した。

この後, PZT 粉体とバインダ溶液を 1:1 で混合し, 乾燥させた後, 粉碎してふるいにかけて, 粒径を 100 μm 以下とした粉体を作製し, この粉体を金型に投入し, プレス機で圧縮することで一軸成型をした後, 2 本の内部電極を挿入し, 再度粉体を投入し一軸成型をすることで試料を作製した。良好な焼結体を得るため, 圧縮圧力を 25, 50, 75, 100, 150 MPa, 保持時間を 60 s とし, 1 回目と 2 回目の粉体投入量をそれぞれ 2.0 g に対して 2.2, 2.4, 2.6 g とし, 3.0 g に対して 3.4, 3.6, 3.8 g とし, 4.0 g に対して 4.6, 4.8, 5.0 g とし, 試料を作製することで成形条件の検討を行った。これを大気中でマッフル炉によって昇温速度を 1, 10, 20 K/min, 保持温度 1323 K, 保持時間 7.2 ks で焼結することで焼結条件の検討を行った。

加えて, 上記で得られた焼結体を金属中に複合化可能であるかを検討した。厚さ 2.5 mm のアルミニウム金属母材を底部, 厚さ 0.8 mm のものを蓋部, 厚さ 0.2 mm の銅箔をインサート材として 30 mm \times 30 mm \times 2.5 mm に切断し, 金属母材底部にはポケット (長さ 20.1 mm, 深さ 2.1 mm, 幅 2.1 mm) と溝 (深さ 1.3 mm, R 0.35) を加工した。ニッケル繊維を内部電極とした焼結体を 18 mm \times 2 mm \times 2 mm に切断・研磨し, インサート材とともに金属母材に挟み, 保持圧力 3.96 MPa, 保持温度 873 K, 保持時間 2.4 ks としアルゴンガス中 (圧力 0.2 MPa) で複合化した。

2) 分極処理条件の最適化

金属基圧電複合材料における分極において, 印加電圧 V と分極に用いられる電圧 V_p との関係は直列キャパシタモデルを用いることにより式(1)となる。本研究ではこれらを用い, 金属酸化膜厚を最適化することで分極条件最適化を行った。

$$\frac{V_p}{d_{\text{PZT}}} = \frac{1}{d_{\text{PZT}} + \frac{\epsilon_{\text{PZT}} d_{\text{oxide}}}{\epsilon_{\text{oxide}}}} V \quad (1)$$

ここで, d_{PZT} : 圧電セラミックスの厚さ, d_{oxide} : 酸化膜の膜厚, ϵ_{PZT} : PZT の誘電率, ϵ_{oxide} : 酸化膜の誘電率である。最適化を行う際の制約条件として, 分極電界 V_p/d_{PZT} が PZT が十分分極される 3 KV/cm 以上, V/d_{oxide} が絶縁強度以下の 2 つを設定した。 V_p/d_{PZT} を制約条件に合わせて最適化できるような d_{PZT} , d_{oxide} , V の値を探索することで, 分極条件最適化を行った。

なお, 圧電セラミックスをチタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) とし, 内部電極として純チタンおよび純ニッケルを用いた。純チタンおよび純ニッケルに関しては, 各金属板の表面に熱処理によって酸化膜を生成し, その特性評価試験を行った。熱処理試験を行うにあたって, 各金属板を 15 mm \times 15 mm \times 1 mm に切断し試料とした。この試料を卓上マッフル炉によって大気中で熱処理することで酸化させた。行った熱処理条件は, 純チタンに関しては, 酸化温度 1073, 1173, 1273 K, 保持時間 1.8, 3.6, 7.2, 14.4, 28.8 ks とし, 純ニッケルにおいては酸化温度 1123, 1223, 1323, 1423 K, 保持時間 3.6, 7.2, 14.4, 28.8 ks とした。

熱処理後, 酸化膜の膜厚, 絶縁強度, 比誘電率の測定を行った。膜厚は, 生成した酸化膜の断面を走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) で観察することで測定を行った。絶縁強度は, 高圧電源を用い酸化膜の絶縁電圧を測定した後, その値を膜厚で除することで算出を行った。誘電率は, LCR メータを用い酸化膜の静電容量を測定した後, 式(2)に示す平面コンデンサモデルを用い算出を行った。

$$C = \epsilon \frac{S}{d} \quad (1)$$

このとき、 C : 静電容量、 ϵ : 誘電率、 S : ニッケル板表面積、 d : 酸化膜厚である。その後、算出した誘電率と真空の誘電率の比を取ることで、比誘電率を算出した。

4. 研究成果

1) 内部電極を2本有する金属基圧電複合材料の作製条件検討

図2に作製条件検討結果の一例を示す。図2は焼結時の昇温速度が焼結状態に及ぼす影響を検討したものである。同図より、焼結速度を向上させることで内部に生じる欠陥を抑制することが可能であることが判明した。これは、昇温速度が低い場合、金属繊維は熱膨張により伸長しながらセラミックス部は焼結による収縮が生じることによるミスマッチにより生じるものと考えられる。対照的に昇温速度が高い場合は、設定温度まで急激に達するため、金属繊維の伸長した状態からセラミックス部の焼結収縮が生じるためミスマッチが抑制できたものと考えられる。同様に成形時の圧力、粉体の投入量を検討した結果、実験範囲の中では、1回目粉体投入量3.0 g、2回目投入量3.6 g、成形圧力100 MPa および昇温速度20 K/minが最適となった。

上記最適条件にて作製した焼結体をアルミニウム中へ複合化した結果を図3に示す。同図より表面酸化膜、金属繊維および圧電セラミックスに損傷なしに金属中へ複合化可能であることがわかる。しかしながら作製した複合材料を300 Vで分極処理を行ったところ絶縁破壊が生じ分極処理は行えなかった。これは酸化膜の絶縁性が想定より低いものであったためであり、酸化膜の最適化が必要であることが示唆された。

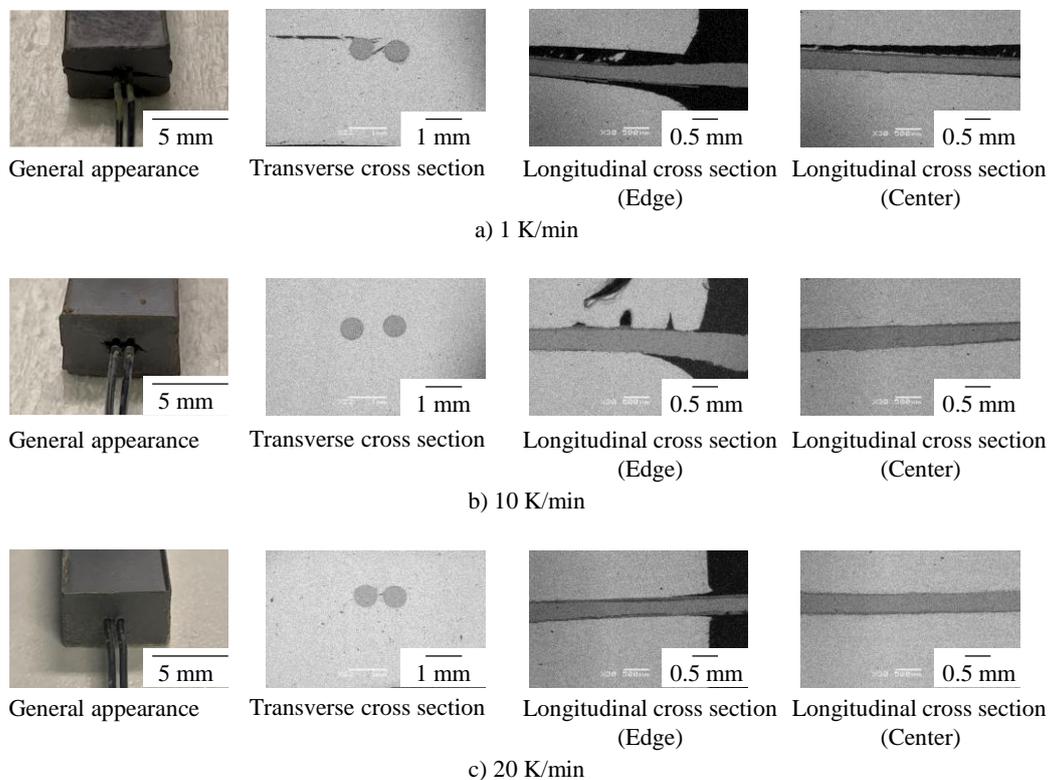


図2 焼結状態に及ぼす昇温速度の影響.

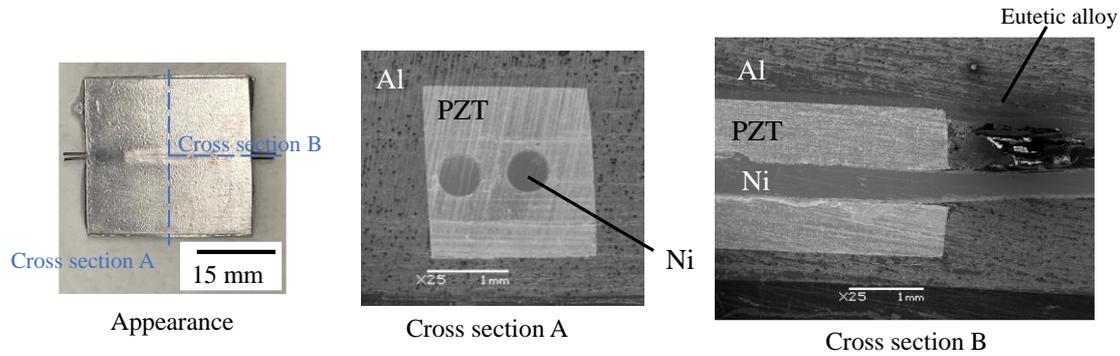


図3 内部電極を複数有した金属基圧電複合材料の材料組織。

2) 分極処理条件の最適化

ニッケル酸化膜の最適化においては、先述の比誘電率の結果より、酸化温度が高いほど比誘電率が低下することが判明したため、酸化温度ごとに最適化を行った。まず、 $\epsilon_{PZT}=1300$ は場合分けに関係なく共通の値とした。酸化温度 1223 K においては ϵ_{oxide} を比誘電率の平均値をとった 13.59 と設定し、 V を 10 から 170 V まで 10 V 毎変化させ、 d_{oxide} を 1 から 50 μm まで 1 mm 毎に変化させた。酸化温度 1323 K においては ϵ_{oxide} を比誘電率の平均値をとった 9.076 と設定し、 V を 10 から 240 V まで 10 V 毎変化させ、 d_{oxide} を 1 から 50 μm まで 1 mm 毎に変化させた。酸化温度 1423 K においては ϵ_{oxide} を比誘電率の平均値をとった 7.097 と設定し、 V を 10 から 470 V まで 10 V 毎変化させ、 d_{oxide} を 1 から 50 μm まで 1 mm 毎に変化させた。加えて d_{PZT} は 0.1, 0.5 および 1 mm の 3 つを設定し、 V , d_{oxide} , V_p/d_{PZT} の関係および制約条件により条件を探索した。

チタン酸化膜の最適化においては、先述の絶縁強度測定の結果より、酸化膜が 40 μm 付近で酸化膜の密度変化が起こっていることが考えられるため、膜厚 40 μm 付近を境界にそれ以下とそれ以上の酸化膜で場合分けを行い最適化を行った。まず $\epsilon_{PZT}=1300$ は場合分けに関係なく共通の値とした。40 μm 以下では ϵ_{oxide} を比誘電率の平均値をとった 89.26 と設定し、 d_{oxide} を 1 μm から 40 μm まで 1 μm 毎に変化させ、40 μm 以上では ϵ_{oxide} を比誘電率の平均値をとった 92.85 と設定し、ニッケルの際と同様に V と d_{PZT} を変化させ制約条件により最適条件を探索した。

最適値を探索したが、ニッケルとチタンともに分極電圧のプロット全てが制約条件の範囲外となった。例として $d=0.1$ mm の際の結果を図 4 に示す。このことから、 d_{PZT} が 0.1 から 1 mm の範囲において、ニッケルおよびチタン酸化膜の最適化による分極条件最適化は困難であることが判明した。

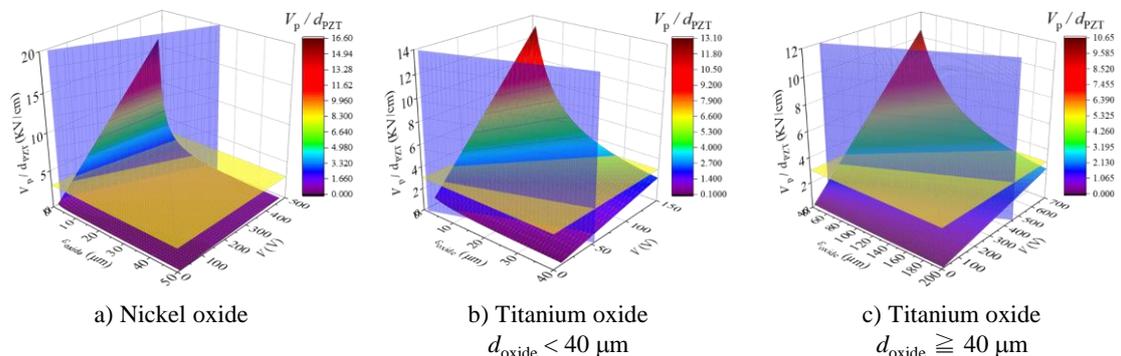


図4 金属基圧電複合材料における最適分極条件探索 ($d_{PZT} = 0.1$ mm)

これは金属酸化物の誘電率が低く、分極処理によって印加された電界の大部分が金属酸化物に印加され圧電セラミックスは電界が不足することに起因する。故に、金属酸化物をより高い誘電率を有する圧電セラミックスなどに置換することで十分な性能が発揮できることが予想される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Taiyu Yamashita, Tetsuro Yanaseko
2. 発表標題 Fabrication of Metal Matrix Piezoelectric Composite Having Two Internal Electrodes
3. 学会等名 International Conference on Materials & Processing 2022 (ICM&P2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年～2023年

1. 発表者名 Ryo Shirai, Tetsuro Yanaseko
2. 発表標題 Optimization of Polarization Conditions of Metal Matrix Piezoelectric Composite Based on Breakdown Electric Field and Permittivity of Oxide Film of Metal Core within Piezoelectric Ceramics
3. 学会等名 International Conference on Materials & Processing 2022 (ICM&P2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年～2023年

1. 発表者名 山下泰優, 柳迫徹郎
2. 発表標題 多軸応力測定を目的とした金属基圧電複合材料の創製
3. 学会等名 日本機械学会 関東支部 第29期総会・講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 酸化膜を付与した内部電極を有する金属基圧電複合材料の分極条件最適化
2. 発表標題 白井亮, 柳迫徹郎
3. 学会等名 日本機械学会 関東支部 第29期総会・講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 柳迫徹郎, 佐藤宏司, 浅沼博
2. 発表標題 金属基圧電複合材料の開発と特性評価
3. 学会等名 日本機械学会 関東支部 第28期総会・講演会
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 山下泰優, 柳迫徹郎
2. 発表標題 内部電極を複数有する金属基圧電複合材料の創製
3. 学会等名 日本機械学会関東学生会第61回学生員卒業研究発表講演会
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 白井亮, 柳迫徹郎
2. 発表標題 金属基圧電複合材料における内部電極酸化膜の絶縁強度および誘電率に基づいた分極条件最適化
3. 学会等名 日本機械学会関東学生会第61回学生員卒業研究発表講演会
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 柳迫徹郎, 佐藤宏司, 浅沼博
2. 発表標題 金属基圧電複合材料の出力電圧向上に向けた分極条件の検討
3. 学会等名 日本機械学会2020年度年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Tetsuro Yanaseko, Isao Kuboki, Hiroshi Sato, Hiroshi Asanuma
2. 発表標題 Investigation of Fabrication Condition of Metal Matrix Piezoelectric Composite Using Surface Oxidized Metal Fiber as Internal Electrode
3. 学会等名 International Conference on Leading Edge Manufacturing/Materials & Processing (LEMP2020), COVID-19で開催中止, Proceedingsは発表扱い(国際学会)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関