PZT と $\text{MoSi}_2\text{-Mo}_2\text{B}_5$ の層状複合材料の自己破壊検知

秋山守人・野中一洋・渡辺忠彦・宮崎和英*

九州工業技術研究所, 841 佐賀県鳥栖市宿町

*福岡大学工学部化学工学科, 814-01 福岡市城南区七隈 8-19-1

Self-Detection of Fracture in PZT and $\text{MoSi}_2\text{-Mo}_2\text{B}_5$ Layered Composite Ceramics

Morito AKIYAMA, Kazuhiro NONAKA, Tadahiko WATANABE and Kazuhide MIYAZAKI*

Kyushu National Industrial Research Institute, Shuku-machi, Tosu-shi 841

*Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Fukuoka University, 8-19-1, Nanakuma, Jonan-ku, Fukuoka-shi 814-01

[Received January 7, 1994; Accepted April 5, 1994]

A PZT ($\text{PbZr}_{0.58}\text{Ti}_{0.42}\text{O}_3$) plate was bonded to $\text{MoSi}_2\text{-20 wt\%Mo}_2\text{B}_5$ ceramics with an adhesive. Electrical properties of the layered composite and voltage generated in the PZT by mechanical impacts were measured. The electromechanical coupling coefficient k_p , dielectric constant ϵ_r and mechanical factor Q_m in the composite were lower values than those in the PZT, but the piezoelectricity of the PZT was found to be left in the composite. When cracks were introduced on the $\text{MoSi}_2\text{-Mo}_2\text{B}_5$ surface of the composite with the Vickers hardness tester, the voltage vibration above 250 mV appeared. These results suggest a possibility for producing ceramic materials with a self-detecting function of crack generation and fracture.

Key-words : PZT, MoSi_2 , Mo_2B_5 , Self-detection, Fracture, Layered composite ceramics

1. 緒 言

構造用セラミックスは、耐食性や耐熱性など金属にない優れた特性を有しているが、脆いという欠点のためにその適用分野に大きな制約を受けている。このため、最近では自己診断、自己修復などの機能を有するさまざまな構造用セラミックスが提案されている^{1)~4)}。構造用セラミックスと機能性セラミックスを組み合わせることにより、構造用セラミックスにクラックが生じた場合に、機能性セラミックスがそれを検知し、電気的信号を発生させることができれば、予期せぬ破壊を防止あるいは検知することができ、構造用セラミックスの信頼性は大幅に向上すると考えられる。

そこで、本研究では構造用セラミックスとして $\text{MoSi}_2\text{-20 wt\%Mo}_2\text{B}_5$ を、機能性セラミックスとして強誘電体である PZT を用い、両セラミックスを層状に接合した複合セラミックスを作製しその PZT の電気的特性、及びクラック発生時の発生電圧について検討した。

2. 実験方法

$\text{MoSi}_2\text{-20 wt\%Mo}_2\text{B}_5$ 焼結体（直径12 mm，厚さ2 mm の円板，電気抵抗率約 $2.0 \Omega/\text{cm}$ ）は、市販の MoSi_2 と Mo_2B_5 の粉末をらいいい混合機で混合し、その混合粉

末を黒鉛ダイスに充填し、真空中、20 MPa, 1300°C で1時間焼成して得た⁵⁾。一方、PZT ($\text{PbZr}_{0.58}\text{Ti}_{0.42}\text{O}_3$) 焼結体は、市販の特級試薬である PbO , ZrO_2 及び TiO_2 の粉末を、湿式ボールミル混合、乾燥、成形し、大気中で800°C，1時間仮焼した。その後、再び粉碎、乾燥、成形し、 PbO-ZrO_2 共存下で、所定の温度で2時間本焼成して得た。

電極は、円板状（直径12 mm）の PZT を厚さ1.0 mm に研削し、その両面に銀ペーストを塗布した後、焼き付けし作製した。分極処理は、150°C の絶縁油の中で電極間に3.2 kV/mm の電圧を30分間かける高温分極法で行った⁶⁾。層状複合セラミックスは、 $\text{MoSi}_2\text{-20 wt\%Mo}_2\text{B}_5$ の両面を研削し片面を鏡面加工し、図1に示すようにその面と PZT の片側とを接着剤（エポキシ系接着剤、ジルコニア系無機接着剤）で層状に接合した。その際、PZT の表面の銀電極と $\text{MoSi}_2\text{-Mo}_2\text{B}_5$ 鏡面が接触するように、荷重をかけながら乾燥させ作製した。層状複合材料の電気的特性は、図1に示すようにインピーダンス/ゲインフェーズアナライザーを PZT 表面に作製した Ag 電極と $\text{MoSi}_2\text{-Mo}_2\text{B}_5$ 表面に接続して測定した。クラックは、試験荷重196 N の条件下で、電気的にシールドしたビッカース硬度計を作動させて発生させ、そのときに発生した電圧は PZT と $\text{MoSi}_2\text{-Mo}_2\text{B}_5$ に接続したストレージコープを用いて記録した。

3. 結果と考察

3.1 PZT の合成

機械的衝撃を効率良く電気信号に変換するために、電気機械結合係数 k_p が高い PZT が必要である。そこで、まず

Fig. 1. Structure of PZT and $\text{MoSi}_2\text{-Mo}_2\text{B}_5$ layered composite ceramics.

PZT の焼成温度と k_p の関係を調べた。図 2 に示すように焼成温度と k_p の関係は、焼成温度が増加するにつれて k_p も高くなり、1250°C で 0.45 を示した。図 3 に 1250°C で焼成した PZT の X 線回折図を示すが、ペロブスカイト構造の PZT のピークのみが観察された。これより、1250°C で焼成することで、優れた k_p を持つ PZT が得られることが分かった。

また、焼成温度と相対密度の関係を調べたところ、図 4 に示すように 1000°C 以上で高い密度が得られており、焼成温度の増加とともに密度も増加した。これより、高温側で k_p 値が増加したのは、焼結温度の上昇による焼結体の高密度化と結晶粒子の成長のためと考えられる。

Fig. 2. Relationship between sintering temperature and electro-mechanical coupling coefficient of PZT.

Fig. 3. X-ray diffraction pattern of PZT prepared at 1250°C.

Fig. 4. Relationship between sintering temperature and relative density of PZT.

3.2 複合材料の電気的特性

PZT と接着剤を用いて $\text{MoSi}_2\text{-Mo}_2\text{B}_5$ と層状に接合した PZT の電気機械結合係数 k_p 、比誘電率 ϵ_r 及び機械的品質係数 Q_m を表 1 に示す。PZT に比べて、複合セラミックスの k_p 、 ϵ_r 及び Q_m はすべて低い値であった。特に、エポキシ系接着剤を使用した場合が減少幅は大きい。これは、エポキシ系接着剤の弾性率が低いためと思われる。しかし、いずれの場合も PZT による圧電性は低下するものの、残存していることが分かる。

3.3 クラックの発生検知

層状複合セラミックス ($\text{MoSi}_2\text{-Mo}_2\text{B}_5$ /接着剤/PZT) の上部の $\text{MoSi}_2\text{-Mo}_2\text{B}_5$ 表面に、ビッカース硬度計を用いて、ダイヤモンド圧子でクラックを発生させたときの PZT の発生電圧を調べた。まず、接着剤を使用せずに、単に PZT と $\text{MoSi}_2\text{-Mo}_2\text{B}_5$ を重ねただけの試料の結果を図 5 に示す。クラックが生じた瞬間に電圧が発生し、プラス、マイナスに激しく振動しながら減衰した。最高で 180 mV の電圧が発生し、単に重ねただけでも、ある程度の検知は可能であることを確認した。

次に、接着剤としてジルコニア系無機接着剤を用いて、PZT と $\text{MoSi}_2\text{-Mo}_2\text{B}_5$ を接合した場合の結果を図 6 に示

Table 1. Electrical Properties of Samples

Samples	k_p	ϵ_r	Q_m
PZT	0.45	708	207
PZT/Zirconia adhesive / $\text{MoSi}_2\text{-Mo}_2\text{B}_5$	0.31	673	19.1
PZT/Epoxy adhesive / $\text{MoSi}_2\text{-Mo}_2\text{B}_5$	0.22	172	16.7

Fig. 5. Voltage change of PZT when a crack is introduced on $\text{MoSi}_2\text{-Mo}_2\text{B}_5$ /PZT surface.

Fig. 6. Voltage change of PZT when a crack is introduced on $\text{MoSi}_2\text{-Mo}_2\text{B}_5$ /zirconia adhesive/PZT surface.

す。接着剤を用いた場合は、単に重ねた場合よりも大きな信号が発生し、250 mV 以上の電圧が得られた。このように、接着剤を使用することは有効であり、接着剤で強固に接合されることにより、 $\text{MoSi}_2\text{-Mo}_2\text{B}_5$ でのクラックの発生に伴う衝撃が、圧電体である PZT に伝わりやすくなったためと思われる。次に、下部にある PZT が破壊する程度の大きな衝撃を与えた場合は、先に示した結果とは著しく異なり、測定不可能な大きな電圧が発生した。

以上の結果から、下部の PZT の発生電圧が機械的衝撃強度により激しく変化することから、構造用セラミックス自身に破壊予知もしくは検知機能を持たせることは可能であると考えられる。

4. 結 言

PZT と $\text{MoSi}_2\text{-20 wt}\%\text{Mo}_2\text{B}_5$ による層状複合セラミックスの圧電性や誘電特性は、単独の PZT に比べ低い値ではあるが保持されていた。層状構造の上部である $\text{MoSi}_2\text{-Mo}_2\text{B}_5$ 表面にクラック発生を伴う機械的衝撃を与えた場

合、下部の PZT に電圧が発生し、衝撃強度によってこの発生電圧が変化することが分かった。これらのことから、クラックが生じた場合に自ら電氣的信号を発生する、新しい構造用セラミックスの創製は可能であることを確認した。

謝 辞 本研究を遂行及びまとめるに当たり、九州工業技術研究所の菖蒲一久主任研究官には有益な御助言を頂きました。ここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) 武藤範雄, 柳田博明, 中辻照幸, 杉田 稔, 大塚 靖, 荒井康裕, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 1429-34 (1992).
- 2) 中村 守, 斉藤和雄, 池山雅美, 小塚晃透, 重松一典, *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**, 139-42 (1993).
- 3) 松岡三郎, セラミックス, **28**, 581-84 (1993).
- 4) 三友 護, 池上隆康, セラミックス, **28**, 554-58 (1993).
- 5) 吉岡恒彦, 岡崎 清, 窯協, **69**, 361-65 (1961).
- 6) 菖蒲一久, 渡辺忠彦, 辻 健一, セラミックス論文誌, **97**, 1311-14 (1989).