金属細線をコアとする圧電ファイバに関する研究*

(第2報, 押し出し成型法を用いた圧電ファイバの作製)

佐藤 宏司^{*1}, 下條 善朗^{*2}, 関谷 忠^{*1}

Study on Metal Core-assisted Piezoelectric Complex Fiber

(2nd Report, Production of the Piezoelectric Fiber Using the Extrusion Method)

Hiroshi SATO^{*3}, Yoshiro SHIMOJO and Tadashi SEKIYA

^{*3} National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,
1-2-1 Namiki, Tsukuba-shi, Ibaraki, 305-8564 Japan

We produced a new piezoelectric fiber with metal core by the hydrothermal method. The insertion of metal core was significant in view that the fragility of ceramics can be overcome and electrodes are not required in the use as sensors and actuators. And new smart board was designed by mounting these piezoelectric fibers on the surface of the CFRP composite. It was shown that these complex fibers function as sensor and actuator in the CFRP board. In order to evaluate the sensor and actuator. However, by the hydrothermal method, piezoelectric layer can be uniformly formed about 20 μm thickness on the titanium wire surface, the PZT clad is insufficient in thickness for the actuator use. In this paper, we solve this problem using extrusion method. We developed the metal core further thicker PZT clad fiber by the extrusion method. The sensor signal and vibration displacement are bigger compared to that of the hydrothermal fiber.

Key Words: Ceramics, Composite Materials, Metal Core Piezoelectric Fiber, CFRP Composite, Smart Board, Sensor, Actuator, Extrusion Method

1. 結 論

近年, CFRP(Carbon Fiber Reinforced Plastics)複合材料や GFRP(Glass Fiber Reinforced Plastics)複合材料などの繊維強化プラスチックは軽量, 高剛性, 高強度の優れた特性により, 構造軽量化が重要である航空宇宙分野をはじめ船舶, 自動車, スポーツ, エネルギー関連分野など広い分野で構造材料として使用されている。このような複合材料内にセンサ機能とアクチュエータ機能を持たせたスマートストラクチャ構造の研究開発は構造材料の最終形態として産業界からも注目を浴びている。圧電材料をセンサやアクチュエータとして埋め込む場合は, 構造体に埋め込みやすい, 構造体となじみやすい, 構造体の強度を損なわない等の理由から繊維形状(ファイバ)にして複合材料内のカーボンファイバやグラスファイバと同じ方向に埋め込むことが理想的である。このような理由から 10 年以上前から米国 MIT を中心とするグループにより圧電材料をファイバ状にして複合材料に埋め込む研究がなされ, この分野では世界をリードしている^①。

しかしながら彼らのセラミックファイバは駆動さ

せるのに歯歯電極を精密に設計する必要があり, 高コストであった。また歯歯電極を利用しているため, ファイバの表層部分しかアクチュエータやセンサに利用することができないなどの問題があった。

我々はこのような問題点を解決するために, 金属細線をコアとしてその表面を PZT セラミックスで皮膜した複合型圧電線材を提案してきた。作成方法としては, 低温で PZT 結晶をチタン基盤上に成長させることのできる水熱合成法を用い, 直径 150 μm のチタンワイヤの表面に 20 μm の PZT 結晶を成長させた。また応用例としては導電性を持つ CFRP 複合材料の表面に埋め込み, センサ機能やアクチュエータ機能を有するスマートボードを試作してきた。我々の試作したスマートボードの特徴を以下に示す。(1)電極の形成が不要である。(2)壊れにくい。(3)外部からのノイズに強い。(4)熱応力を軽減する。(5)低コストでの作成が可能である^②。

しかし水熱合成法を用いて作製した圧電ファイバは混合した反応溶液の中で化学反応により PZT 薄膜を作製することから, (1)Zr と Ti の配合比のコントロールが困難であり, 圧電効果の高い PZT 結晶の作製が困難である。(2)アクチュエータ利用等で膜厚を厚くするためには 24 時間の結晶成長プロセスを数回行う必要があるため, 長時間の反応時間が必要である。(3)

* 原稿受付 2003 年 10 月 20 日。

^{*1} 正員, (独)産業技術総合研究所先進製造研究部門(〒305-8564 つくば市並木 1-2-1)。

^{*2} (独)産業技術総合研究所エレクトロニクス部門。

E-mail: h-sato@aist.go.jp

製膜した膜の表面は膜厚の±20%程度の凸凹ができてしまうため、厚い膜を作製することは困難である。というような問題を抱えている。我々はこのような問題を克服するために、新たに押し出し成型法を利用して金属コア入り圧電ファイバを作成した。

本研究では押し出し成型法を用いて、金属ワイヤと PZT ペーストと一緒に押し出し、鉛雰囲気中で焼結を行うことにより、圧電ファイバを作成する。また CFRP ボードの中に埋め込み、センサ特性、アクチュエータ特性を測定し、押し出し成型法による圧電ファイバの有効性を示す⁴⁹⁾。

2. 金属コア入り圧電ファイバ

通常 CFRP プリプレグの一枚の厚みが 0.12mm 程度であるため、CFRP 複合材料の中に埋め込み利用することを考えると、埋め込むファイバの径は CFRP プリプレグ一枚だと 0.1mm、2 枚だと 0.2mm 程度のサイズにする必要がある。また航空機等へ応用を考えた場合、埋め込む長さも数十mの長さになる可能性もあるが、その場合、皮膜されている金属ワイヤと CFRP 複合材料の間の十分な絶縁を行うため圧電皮膜も十分な厚みが必要である。この様な理由から金属コア入りの圧電ファイバは直径が 0.2mm、内部の金属コアは 50 μ m、圧電皮膜の膜厚は 75 μ m に設計する。

図 1 に示すような押し出し成型機に取り付けたノズルから、PZT 粉に適量のバインダと水を加えて混練したペーストをワイヤガイドから導かれる白金細線とともにノズル出口から同時に押し出すことによって金属コア入りの PZT ファイバ成型体が作製される。PZT 粉としては堺化学製 PZT-LQ(粒径 0.3 μ m)1kg に対してバインダとしてメチルセルローズ 50g、水 150g を加えミキサーを用いて混練し PZT ペーストを作製した。その後、真空押し出し成形機(宮崎鉄鋼製 FM-P20E)を用いて真空脱気を行いながら図 1 の治具に押し出した。PZT ペーストは治具から直径 50 μ m の白金ワイヤと共に直径 250 μ m の射出口から押し出される。押し出されたファイバを常温でよく乾燥した後、ファイバを曲がらないように固定し焼結炉で焼結を行った。焼結条件は、まず 0.5 $^{\circ}$ C/min で 100 $^{\circ}$ C まで乾燥を行った後、350 $^{\circ}$ C まで 10 $^{\circ}$ C/h の低速で温度を上げ、脱バインダを行った。そして 1150 $^{\circ}$ C までは 115 $^{\circ}$ C/h の速度で上昇させた後、1 時間温度を保ち焼結を行った。焼結処理後、10 時間かけて常温まで戻した。しかし PZT 系の圧電材料を高温で焼結処理する時には、材料から鉛が抜けてしまい、圧電性能が悪くなる問題があるため、鉛雰囲気中で焼結を行う必要がある。特に今回我々が作成するような圧電ファイバは直径が 200 μ m 程度と極めて細いため、鉛抜けの影響を受け

やすい。その影響を調べるため、焼結前、大気雰囲気中での焼結、鉛雰囲気中での焼結を行い、比較を行った。図 2、図 3、図 4 にそれぞれ焼結前のファイバ、大気雰囲気中で焼結を行った試料、鉛雰囲気中で焼結を行った試料の断面、および表面の電子顕微鏡写真を示す。図 2 の焼結前の写真から分かる様にファイバのほぼ中心に白金ワイヤが入って押し出されている。またファイバの直径は約 300 μ m あり、非常に微細な粒子で形成されている。しかし図 3(b)断面、(c)表面の写真に示すように大気雰囲気中で焼結を行うとファイバの表面や内部に多くの気孔ができ、焼結しなかった。これは焼結時に PZT ファイバ内の鉛が蒸発したのが原因である。それに対して、焼結炉内に鉛蒸発源として PbZrO₃ を置き、鉛雰囲気中で焼結を行うと、図 4 の写真に示すように、鉛の蒸発を防ぎ焼結を行うことができる。図 4(c)から 1~3 μ m の PZT 粒子が緻密に成長していることが分かる。また図 2,3,4 の(a)や図 5 ファイバを側面から見た写真に示すよう焼結前では 300 μ m あった直径も、大気雰囲気中で焼結すると 250 μ m まで、鉛雰囲気中で焼結行くと 220 μ m 程度まで縮小している、このような結果からも分かるように金属コア入り圧電ファイバは鉛雰囲気中で焼結することが必要である。

Figure 1 Extrusion method

また鉛の抜け具合を調べるために ICP(セイコー電子製 SPS-4000)を用いて含まれている成分分析を行った結果を表 1 に示す。表 1 に焼結前、大気雰囲気での焼結、鉛雰囲気での焼結を行った場合の鉛に対するジルコン、チタンの成分比を鉛を 100 とした時のアトムックパーセントにして示している。表 1 から分かるように鉛雰囲気中で焼結を行った試料は焼結前と変わらず、また PZT セラミックスの圧電効果が一番高い配合比である鉛 100 に対してジルコンとチタンが 52:48

Figure 2 PZT fiber
(Before Sintering)

(a: left)
Cross section(x300)
(b: upper right)
Cross section(x1.5k)
(c: lower right)
Surface view(x1.5k)

Figure 3 PZT fiber
(Sintering without Pb)

(a: left)
Cross section(x300)
(b: upper right)
Cross section(x1.5k)
(c: lower right)
Surface view(x1.5k)

Figure 4 PZT fiber
(Sintering with Pb)

(a: left)
Cross section(x300)
(b: upper right)
Cross section(x1.5k)
(c: lower right)
Surface view(x1.5k)

(a)Before sintering

(b)Sintering without Pb

(c)Sintering with Pb

Figure 5 Surface view PZT fiber(x300)

Figure 6. XRD analysis of the PZT films on Ti substrate

に近い値になっている。それに対して空気中で焼結した場合の値は鉛:ジルコン:チタンのアトミックパーセント比 100:69.1:69.6 の値となっており、焼結前に比べジルコンとチタンの配合比が多くなっているが、これは鉛が抜けてしまい相対的に値が大きくなっていると考えられる。チタンとジルコンは 1150℃の焼結により蒸発することは無いため、鉛を 100 ではなく例えばチタンの値を焼結前の 46.5 を基準にして再度計算をすると鉛:ジルコン:チタンの配合比は 66.7:46.1:46.5 と

Table 1 Atomic percent of PZT ceramics (at%)

	Pb	Zr	Ti
Before Sintering	100	45.7	46.5
Sintering without Pb	100	69.1	69.6
Sintering with Pb	100	46.3	46.7

なる。このときジルコンの 46.1 という値は焼結前とほぼ変わっていないが、鉛の値は 66.7 となり全体の 33.3%の鉛が焼結処理中に抜けてしまったと考えられる。これは作成するファイバの直径が 200 μm ときわめて細く、内部に金属コアをもつことから全体積に対する表面積の割合が大きく鉛が蒸発しやすいことが原因である。

また焼結前、大気雰囲気での焼結、鉛雰囲気での焼結を行った場合の結晶構造を比較するために結晶構造解析装置(Philips 社製 XPert-MRD)を用いて XRD ピー

クスペクトルを測定した。その結果を図 6 に示す。このピークスペクトルから分かるように焼結前より大気中での焼結の方が、また大気中より鉛雰囲気中で焼結を行うほうがより鋭いピークが出ている。これは鉛雰囲気中で焼結を行ったほうが良好に結晶成長していることを表しています。

3. スマートボードの作製

本研究では作製したファイバの動作実験を行うため、前報と同じように CFRP 複合材料の表面に圧電ファイバを埋め込んだ。熱間プレスを用いて 6 プレイ [0 $^{\circ}$ /90 $^{\circ}$ /0 $^{\circ}$] (一方向性繊維プリプレグ(東レ T700S)を 0 度方向 2 枚, 90 度方向 2 枚, 0 度方向 2 枚を積層)からなる CFRP プリプレグの表面に押し出し成形法で作製した圧電ファイバを 1 本置き、ホットプレスを用いて 135℃, 0.3MPa の圧力を 2 時間加え、カンチレバー構造 (70mm x 30mm x 0.8mm) を作製した。上下から圧力を加えることにより、表面に置かれた圧電ファイバは CFRP 内部に埋め込まれる。

図 7 に CFRP 複合材料の中に埋め込んだ圧電ファイバの断面写真を示す。CFRP 複合材料内のカーボンファイバが見えやすいようにコントラストを調整してあるため、圧電ファイバと内部の金属コアは白一色になっている。写真の上部は 90 度層のカーボンファイバ、その下の小さな白い点は 0 度層のカーボンファイバがそれぞれ写っている。写真から分かるように、表面に置かれていた圧電ファイバは上下から圧力を加えるこ

とにより、完全に複合材の内部に埋め込まれている。
またカーボンファイバが圧電ファイバの周りを覆っているため電極の代わりに利用が可能である。

また参考までに前報で水熱合成法を用いて作製した圧電ファイバを利用したカンチレバー構造（70mm x 30mm x 0.7mm：6本のファイバを埋め込む）の実験結果と比較を行った。

Figure 7 Cross section of the Smart board

3.1. アクチュエータ利用

作製したスマートボードに電圧を加え、アクチュエータ特性を調べた。図8にアクチュエータに用いるときのブロック図を示す。カンチレバー構造の片側を固定し、埋め込んだ1本の圧電ファイバ内の金属コアと CFRP 複合材料との間にファンクションジェネレーターを用いて電圧を加える。すると d_{31} 圧電効果により表層の圧電ファイバには伸び変形が生じる。CFRP ボードの表面に埋め込んだ圧電ファイバが伸びることにより、ボードにはたわみ変形が生じる。その変形をレーザー変位計により測定した。

図9に駆動周波数とカンチレバー構造の先端の変位との関係を示す。図から分かるように 220Hz 付近で大きな振動変位を観測される。また前報で作製した水熱合成法により作製した圧電ファイバを利用したカンチレバーの実験結果を図内に示す。前報で作成したスマートボードと厚みが 0.1mm 違うため、具体的な比較を行うことはできないが、前報では水熱合成法で作製した6本のファイバを用いて変形をさせた結果であるのに対して、今回は押し出し成形法で作製した1本のファイバを用いた結果である。また埋め込むファイバの本数を増やしたり、スマートボードの両面に埋め込むことにより、振動変位を増加させたり、ねじり変形を起こすことも可能である。

Figure 8. Block Diagram of Experimental System for Examination of Actuator Function

Figure 9. Relationship between applied frequency and vibration displacement of the beam end

3.2. センサ利用

次にこのボードをセンサに利用した時について示す。CFRP 複合材料に力が加わりたわみ変形が生じると、埋め込まれた圧電ファイバには伸び変形が生じ、その結果 CFRP 複合材料と金属コアとの間に電荷を発生させる。図10にアクチュエータに用いるときのブロック図を示す。カンチレバー構造の先端に電磁型アクチュエータを取り付け参照振動を励振する。そのときの振動変位をレーザー変位計、および圧電ファイバから出力により測定する。

図11に参照振動による変位と圧電ファイバからの出力を示す。実線はレーザー変位計により測定したカンチレバー構造の先端の変位を示し、破線は圧電ファイバからの出力を示す。板材は 55Hz 及び 205Hz 付近で共振しているが、その動きに比例して線材から出力される電圧も変動することが分かる。1~100 μm の変位に対して、0.1~10mV の電圧が圧電効果により出力される。また図12に比較のために水熱合成法で作製した圧電ファイバのセンサ特性を示す。押し出し成

型法で作製したスマートボードと同じような振動変位を加え、一本のファイバからの信号を検出している。押し出し成型法で作製したファイバの方が水熱合成法で作製した物に比べても高い出力を得ている。

Figure 10. Block Diagram of Experimental System for Examination of Sensor Function

Figure 11. Relationship between reference vibration and output voltage of the piezoelectric fiber (extrusion method)

Figure 12. Relationship between reference vibration and output voltage of the piezoelectric fiber (Hydrothermal method)

4. 考 察

本論文では、押し出し成型法を用いて金属ワイヤをコアとし、その表面を PZT で皮膜した複合型圧電線材の作製を行なった。圧電ファイバの直径は $200\mu\text{m}$ と極めて細い上に、内部に $50\mu\text{m}$ の白金コアを持つこ

とから、焼結時の鉛抜けの問題は深刻である。今回、炉内を鉛雰囲気にするにより、焼結後の鉛:ジルコン:チタンの配合比である $100:46.3:46.7$ と鉛の蒸発を防いでいるが、逆に本来の PZT 圧電材料の配合比 $100:52:48$ に比べ、鉛の配合比が多くなっている。このように鉛の配合比が多くなると圧電材料の電気的特性の劣化につながるため、今後はさらに鉛雰囲気をコントロールして焼結する必要がある。

また作製した線材を CFRP 複合材料の表層部に埋め込み、センサ機能、アクチュエータ機能を水熱合成法で作製した圧電ファイバとの比較を行った。押し出し成型法で作成した線材は水熱合成法と異なり、 $50\mu\text{m}$ 以上の厚い PZT 皮膜を作製することができるため、特にアクチュエータとして利用したときにその有効性を示すことができる。しかしながら、射出ノズルの小型化には限界があり、ファイバ自体の細線化は困難である。

一方、水熱合成法により作製された圧電ファイバは厚い PZT 膜を作製することが困難であるため、アクチュエータ利用は向いていない。しかし製膜工程は化学的な反応により PZT 膜を作製するため、例えば直径 $50\mu\text{m}$ のチタンワイヤを用いれば直径 $100\mu\text{m}$ 以下の細い圧電ファイバを作製することができる。そのためセンサに用いれば、埋め込みの影響を軽減できるため、より応用範囲は広いと考えられる。

今後は用途に応じてこの特徴ある 2 つの作製法を使い分けることにより、最適なアクチュエータやセンサを組み込んだ構造体の作成が可能となる。

参考文献

- (1) Bent, A., Hagood N and Rodgers J., "Anisotropic Actuation with Piezoelectric Fiber Composites", *Proceedings of the DGLR Conference, Germany*, 1993.
- (2) 関谷忠, 佐藤宏司, 下條善朗, 王瑞平, セラミックアクチュエータのスマート化, 第 3 回知的材料・構造システムシンポジウム, (2002 年 1 月), pp.133-136.
- (3) 佐藤宏司, 下條善朗, 関谷忠, "金属細線をコアとする圧電ファイバの作製とスマートボードへの応用", 日本機械学会論文集中編第 69 巻 184 号 PP.1305-1310, (2003 年 8 月)
- (4) 佐藤宏司, 下條善朗, 関谷忠, 金属ワイヤを圧電皮膜で覆った線材の作製と CFRP 複合材料内への埋め込みによるスマートボードへの応用, 日本機械学会 M&M 材料力学部門講演会 2002 年 10 月
- (5) 関谷忠, 佐藤宏司, 下條善朗, 王瑞平, 押し出し成型法による金属コア入り PZT 線材の作成とスマートボードへの応用, 第 4 回知的材料・構造システムシンポジウム, (2003 年 1 月), pp.141-145.