

2023(令和 5)年度 修士学位論文

BNT-BT-ST 系非鉛圧電セラミックスの
遅れ破壊に及ぼす環境の影響

Effect of environments on the delayed fracture of BNT-BT-ST
lead free piezoelectric ceramics

2024 年 3 月 1 日

高知工科大学大学院 工学研究科基盤工学専攻
航空宇宙工学コース

1255036 筒井 爽太

指導教員 楠川 量啓

目次

1.緒言.....	1
1.1 圧電セラミックス.....	1
1.2 鉛による環境への影響.....	1
1.3 非鉛圧電セラミックス.....	2
1.4 セラミックスの強度に及ぼす種々の影響.....	2
1.5 研究目的.....	3
2.実験方法.....	3
2.1 材料.....	3
2.1.1 試験片の製作.....	3
2.1.2 分極処理.....	7
2.2 圧電定数・比誘電率.....	8
2.3 3点曲げ試験(静的強度試験).....	8
2.4 遅れ破壊試験.....	9
3. 実験結果および考察.....	11
3.1 静的強度.....	11
3.2. 遅れ破壊試験.....	13
3.2.1 実験室環境下.....	13
3.2.2 環境制御下における非分極材.....	13
3.2.3 環境制御化および外部電界の影響.....	14
3.3 破面観察.....	15
4. 結言.....	18
5. 参考文献.....	19

1.緒言

1.1 圧電セラミックス [1]

圧電セラミックスは、電気的エネルギーと機械的エネルギーを可逆的に変換できるため、知能化システムの基本材料として重要性を増している。これらのセラミックスはセンサやアクチュエータなどの単純なデバイス材料としても広く利用されている。一般的に圧電セラミックスは ABO_3 の構造式で表される図 1.1 に示すペロブスカイト型結晶構造を有する強誘電体である。高温では $a=c$ の立方格子を形成し、自発分極を持たないが、キュリー温度を下回ると $a \neq c$ の正方格子に転移し、 B^{4+} イオンが O^{2-} イオンに接近し、自発イオン変位によって電荷が偏ることで自発分極が生じる。しかし、多結晶圧電セラミックスの各結晶が正方格子へ転移したとしても、自発分極が様々な方向を向いているため、巨視的な圧電性が得られない。巨視的な圧電性を発現させるには、外部から強電界を印加し、自発分極の向きを一様な方向に揃える分極処理が必要である。なお、現在一般的に使用されている圧電セラミックスとしては、圧電特性に優れるチタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) が広く用いられている。

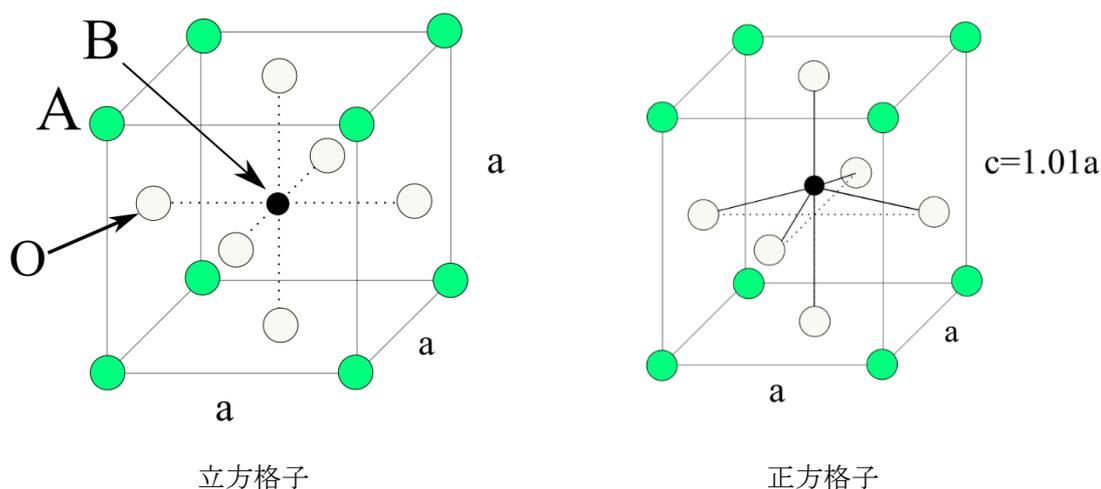


図 1.1 ペロブスカイト構造

1.2 鉛による環境への影響

鉛を含む電子機器は廃棄後にリサイクルされるものの、その過程で鉛を含む重金属が環境汚染を引き起こすことが報告されている [2][3]。具体的には、リサイクル施設周辺での土壌や水への重金属の浸透が問題とされている。米ミシガン州フリントでは取水した水道水に鉛が含まれ、これが原因で幼児を中心に健康被害が発生したという事例も報告されている [4]。この他にも、鉛を含む重金属による健康被害は他にも様々な場面で報告されており、その深刻さが浮き彫りにされている。このような状況から、EU 圏においては RoHS 指令により鉛を含む様々な化学物質の使用が制限されている [5]。しかし、電子機器においては鉛を使用せざるを得ない場面もあり、特に圧電セラミックスの分野では代替技術の実現が難しく、現在では規制対象となる年数が延長されている。ただし、特定の用途においては代替

の可能性が報告されており、非鉛圧電セラミックスの研究も進展している。これらの非鉛圧電セラミックスの中には PZT と同程度の圧電定数を示すものが開発されつつあり、将来的には PZT も規制の対象となる可能性があるため、非鉛圧電セラミックスの研究は極めて重要である。

1.3 非鉛圧電セラミックス [6]

鉛を含まない非鉛圧電セラミックスの開発は前述の背景から精力的に進められ、様々な組成の非鉛圧電セラミックスが開発されている。非鉛圧電セラミックスの中では主にチタン酸バリウム系(BT)、ニオブ酸カリウムナトリウム系(KNN)、チタン酸ビスマスナトリウム系(BNT)などがある。BT は 1942 年に誘電特性が発見されて以降、圧電変位を利用する圧電アクチュエータとしてだけでなく、コンデンサ、サーミスタなどの分野で広く利用されている。KNN 系は高い圧電特性を有するが、調製が難しく PZT から移行するためにはコストがかかる問題がある。ビスマスとナトリウムを主成分とした BNT 系は PZT と同様にペロブスカイト構造を有しており、KNN 系に比べて調製が簡便であるという利点がある。

本研究で対象とした BNT-BT-ST は BNT をベースに圧電特性の向上を目的として BT とチタン酸ストロンチウム (ST) を添加した圧電セラミックスであり、一度に大量に調製しても同じ特性が得られることに加えて、PZT と同じプロセスで製造することができるため、PZT から低コストで移行できると考えられることから、PZT の代替としての候補の一つであると考えられる。

1.4 セラミックスの強度に及ぼす種々の影響

一般的にセラミックスは一定荷重下においてある時間経過後に破壊することが知られている。この一定荷重下での破壊を遅れ破壊と呼び、そのメカニズムとして環境(水分)の影響を強く受けることによる応力腐食割れでの破壊が知られている。応力腐食割れの機構はセラミックスの静的強度以下の荷重が負荷されるとガラスの水和反応(図 1.2)と同様に空気中の水分子が結合を断ち切ることでき裂が進展し、遅れ破壊を起こすことが知られている [7]。そのため、セラミックスの破壊特性に及ぼす湿度の影響は大きく、湿度が上昇するとアルミナ、PZT、マグネシウム部分安定化ジルコニアの破壊靱性値は低下する報告が挙げられている [8]。更に、アルミナ、部分安定化ジルコニアの繰り返し疲労、遅れ破壊の破断寿命は大気中に比べて純水中では短くなるということが指摘されている [9]。

圧電セラミックスが実用に供される場合、機械的負荷だけでなく、電気的な負荷も受ける事が一般的である。そのため、圧電セラミックスにおいては環境中の水分だけでなく、その電気的特性から分極処理や印加電界によっても破壊特性が変化することが知られている。PZT の分極による曲げ強度への影響を比較した実験では、非分極材に比べ、分極材の強度が低下する [10]。加えて交流電界を印加することでき裂が進展することも知られており [11]、圧電セラミックスは様々な要因で破壊特性が変化するため、遅れ破壊に影響を及ぼす条件

の調査は必要である。

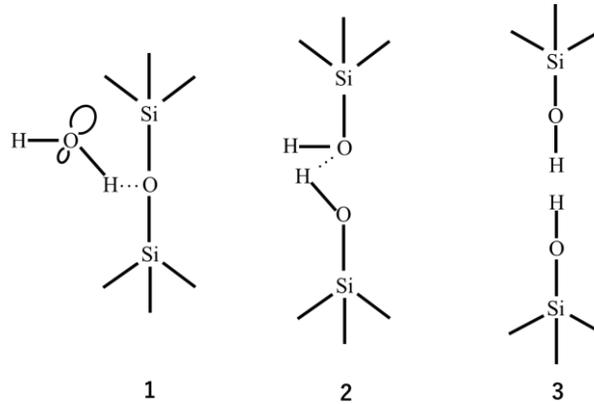


図 1.2 ガラスの水和反応

1.5 研究目的

PZT から非鉛圧電材料へ移行するにあたっては、その圧電特性は勿論のこと強度特性の把握も重要となる。

前述したように圧電セラミックスは様々な要因によって強度特性が変わることが知られているため、本研究では電界及び分極処理が静的強度に及ぼす影響に加え、分極処理、環境及び外部電界の有無が遅れ破壊強度に及ぼす影響を調査した。

2.実験方法

2.1 材料

2.1.1 試験片の製作

本実験では BNT-BT-ST を用いた。組成式は $85(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3 - 12\text{BaTiO}_3 - 3\text{SrTiO}_3$ であり、試薬を組成式に従って表 2.1 に示すように計量した。図 2.1 に示すステンレス容器内に計量した各試薬とステンレス球(直径 10 mm)と無水エタノールを 300 ml 入れ、遊星ボールミル(図 2.2)を用いて 10 分ごとに逆回転させながら 300 rpm(30 分), 200 rpm(30 分)にて 1 時間の湿式混合を行った。混合後、マントルヒーター(図 2.3)を用いて無水エタノールを蒸発させたのち、目の開きが $250\mu\text{m}$ のふるいに通るまで乳鉢で粉砕した。粉をアルミナるつぼに入れ、マッフル炉(図 2.4)を用いて図 2.5 に示す温度パターンにて $900\text{ }^\circ\text{C}$ で 3 時間の仮焼きを行った。仮焼き後 $250\mu\text{m}$ のふるいに通るまで乳鉢を用いて粉砕し、仮焼粉とした。

表 2.1 原材料調整量 (200 g 中)

Bi_2O_3 (酸化ビスマス)	86.28 g
Na_2CO_3 (炭酸ナトリウム)	19.62 g
TiO_2 (酸化チタン)	69.59 g
BaCO_3 (炭酸バリウム)	20.63 g
SrCO_3 (炭酸ストロンチウム)	3.86 g



図 2.1 ステンレス球と容器



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
(大化電器, GB-5)



図 2.4 マッフル炉 (KDF P90G)

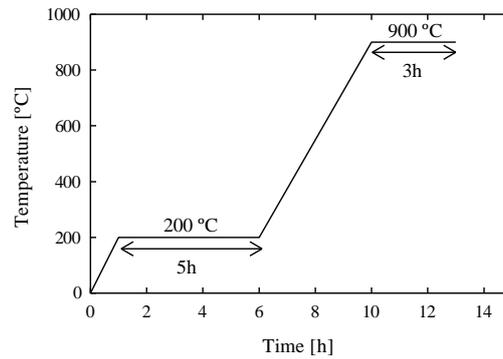


図 2.5 仮焼温度パターン

仮焼粉に対し，表 2.2 に示す成分のバインダーを 10 wt%の割合で加えて混合し，250 μm のふるいに通した．図 2.6 の成形型及びプレス機(図 2.7)を用い，90 MPa 負荷時間 60 秒にて一軸加圧成形を行った．微小なジルコニアボールを敷き詰めたアルミナ焼成用容器に配置し，高温電気炉(図 2.8)を用いて図 2.9 の温度パターンにて 1180 $^{\circ}\text{C}$ で 6 時間焼結を行った．焼結手順において試験片の反りを抑制するため，アルミナ板を成形物に被せることで反りを防止した．

表 2.2 バインダー成分

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



図 2.6 矩形成形型(40×25 mm)

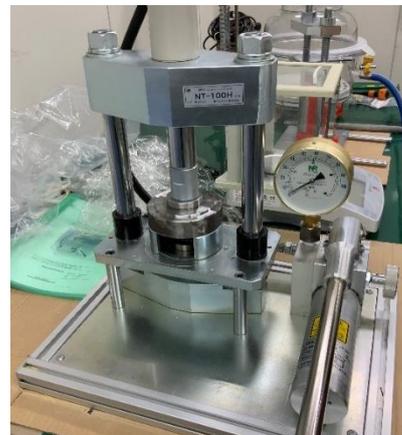


図 2.7 卓上型ニュートンプレス(Sansho Industry NT-100H)



図 2.8 高温電気炉
(YAMADA DENKI MSFT-1020)

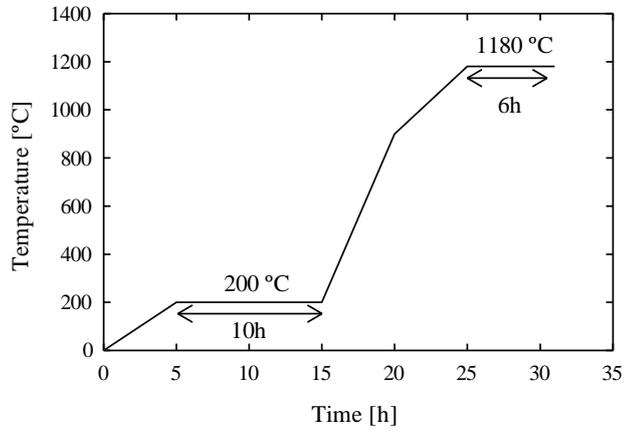


図 2.9 焼結温度パターン

焼成したセラミックス板を固形ワックス(アドフィックス A)を用いて素焼き板に固定し、ダイヤモンドカッター(図 2.10)を用いて長さ 20 mm から 28 mm, 幅 5.4 mm に試験片を切り出した。非分極材は研磨機(図 2.11)を使用し、エメリー紙(150 番, 240 番および 500 番)を用いて研磨を行い、1000 番にて長手方向の辺を面取りした。試験片の引張側は 1000 番のエメリー紙による研磨および粒径 $1\ \mu\text{m}$ のアルミナ懸濁液を用いてバフ研磨を行った。最終的に試験片として長さ 20mm 以上, 幅 5mm, 厚み 1mm 程度に加工した。



図 2.10 ダイヤモンドカッター
(MARUTO, Micro cutter MC-201N)



図 2.11 研磨機 (MARUTO ML-180)

2.1.2 分極処理

分極処理を施す材料はまずエメリー紙(150番, 240番, 500番および1000番), 粒径 $1\ \mu\text{m}$ のアルミナ懸濁液を用いて $20\times 5\ \text{mm}$ の両面の研磨を行い, 鏡面仕上げした. その後両面にトルエンで希釈した銀ペースト(図 2.12)を塗り, ヒートガンにて溶剤を揮発させた後, マッフル炉(図 2.4)を用い, 図 2.13 の温度パターンにて焼き付けを行った. 焼き付けた後, 試験片の側面に付着した銀を1000番のエメリー紙で削り取った.

分極作業は図 2.15 に示すように高圧電源(図 2.14)に接続された端子が付いた自作の装置に試験片を挟み, ホットプレートで $90\ ^\circ\text{C}$ に加熱したシリコンオイル中で, $2\ \text{kV}/\text{mm}$ の直流電界を30分間印加した. その後電界を印加したまま室温まで冷却した. 分極処理後, 試験片をエタノール中に12時間浸漬し, エージングを行った. エージング後電界を印加する試験片には導線のはんだ付けを行った.



図 2.12 銀ペースト

(SHOEI CHEMICAL, H-5698)

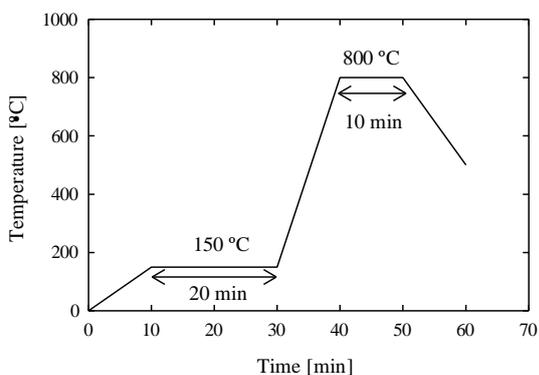


図 2.13 銀焼き付け温度パターン

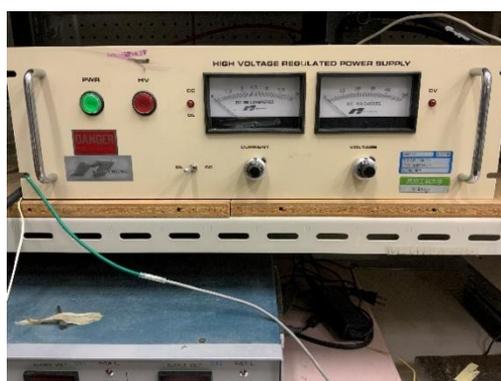


図 2.14 高圧電源

(Max Electronics, LS50-9P1)

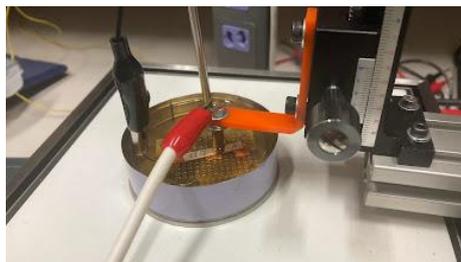
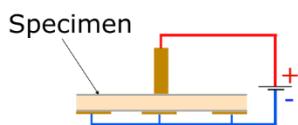


図 2.15 分極処理

2.2 圧電定数・比誘電率

分極材の圧電特性を評価するため、作製した試験片の圧電定数 d_{33} を d_{33} メーター(図 2.16)によって測定した。また、図に示す LCR メーター(図 2.17)を用いて静電容量を求め、比誘電率 $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ を算出した。



図 2.16 d_{33} メーター
(PIEZOTEST, PM-200)

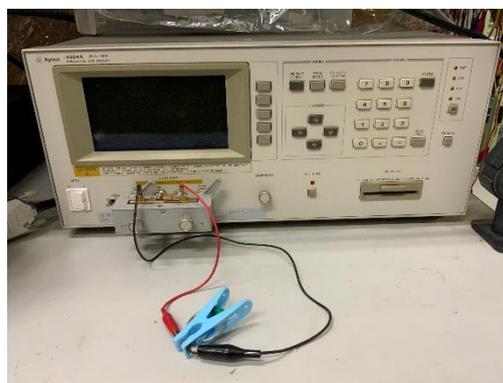


図 2.17 LCR メーター
(Agilent Technologies, 4284A Precision
LCR Meter)

2.3.3 点曲げ試験(静的強度試験)

試験片の曲げ強度を測定するため三点曲げ試験を行った。曲げ試験は電磁力式微小試験機(図 2.18)を用いて行った。試験条件は、クロスヘッド送り速度を 0.5 mm/min 、支点間距離を 16 mm とした。試験片にかかる荷重をロードセルにて計測し、変位はクロスヘッド変位とした。破面の幅、厚さをマイクロメータにより測定し、試験片が破断した荷重から曲げ強さを求めた。分極材の試験では分極時に正極側であった面を引張側とし試験を行った。電界印加時は分極時の正極側へ正電圧が印加される場合を正、負電圧が印加される場合を負とした。分極材及び電界印加時は支点治具を 3D プリンターで製作し、ムライト棒をアラルダイトラピッドにて接着し、支点とした(図 2.19)。電界は図 2.20 の高圧電源を用いて印加した。



図 2.18 電磁力式微小試験機 (SHIMADZU, MMT-101N)

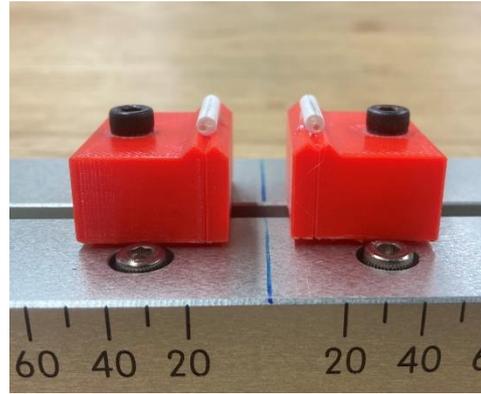


図 2.19 支点治具



図 2.20 高電圧源 Matsusada Precision HJPM-1P3

2.4 遅れ破壊試験

遅れ破壊試験には図 2.21 に模式的に示したような、てこを介して錘により静荷重が負荷できる自作の三点曲げ試験機を用いた。試験片への負荷荷重は小型圧縮用ロードセルを用いて測定した。ロードセルを図 2.22 のアンプに接続し、図 2.23 のレコーダで出力電圧を確認しながら試験を行った。試験中は 60 s ごとに電圧値を記録した。支点間距離は 16 mm とし、試験片は三点曲げ試験と同様の試験片を使用した。未破断時の打ち切り時間は 48 時間とした。環境を制御するため、図に 2.24 に示す恒温恒湿槽へ試験機を設置し試験を行った。環境制御条件は表 2.3 に示す通りとなる。環境を制御しながら試験を行う場合は試験片を試験開始前 4 時間以上、所定の環境で保持した。

表 2.3

分極条件	印加電界 E [V/mm]	温度 T [°C]	相对湿度 RH [%]
非分極	0	実験室環境 22.2~27.4	実験室環境 33.4~59.3
		40	40
		40	80
分極	400 -400	20	80

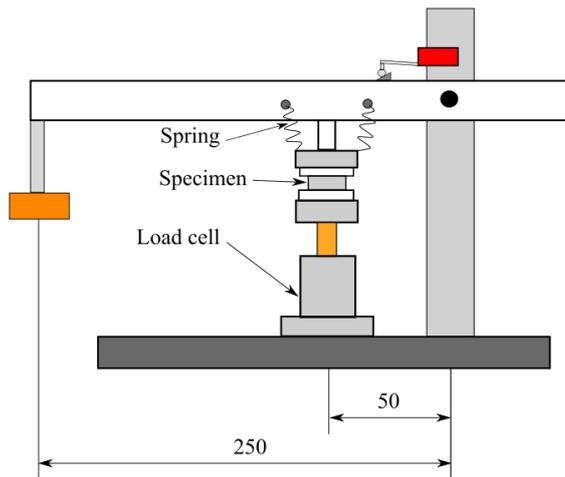


図 2.21 遅れ破壊試験機概要図



図 2.22 アンプ DSA-605C Strain-Amp



図 2.23 サーマルドットレコーダ オムニ



図 2.24 恒温恒湿槽 HPAV-48-20 いすゞ製作所，試験中の様子

3. 実験結果および考察

3.1 静的強度

非分極材，分極材および分極材に外部電界を印加した場合それぞれの三点曲げ試験における代表的な荷重変位曲線を図 3.1 に示す。加えて，各条件における静的強度試験における荷重変位曲線から得られた曲げ強さ及び，荷重変位曲線における直線近似値の傾きの平均を表 3.1 に示す。非分極材は 22 本，分極材(0 V/mm)は 5 本，分極材(200 V/mm)は 4 本，分極材(400 V/mm)は 5 本試験を行っている。

表 3.1 から非分極材と 200 V/mm の電界を印加した分極材に比べて，分極材及び 400 V/mm の電界を印加した分極材の方が 16 MPa 程度曲げ強さが高い結果となった。表 3.1 および図 3.1 から傾きは非分極材に比べて分極材及び電界を印加した状態では低くなる結果が得られた。これは試験片厚さ方向に分極された各結晶及びドメイン内で曲げの引張応力による分極反転が生じ，長手方向に分極ひずみが発生したためと考えられる。

同様に PZT にて実験を行った報告 [12]では電界を印加した場合には印加電界がドメインスイッチングを抑制するため，電界を印加していない場合に比べて傾きが大きくなる報告が挙げられている。しかしセラミックスはクロスヘッド速度が遅くなると強度が下がる報告 [13]も挙げられており，PZT での 3 点曲げではクロスヘッド速度が 5 mm/min であ

り、本研究ではクロスヘッド速度が 0.5 mm/min であるため、クロスヘッド速度が影響を及ぼしている可能性がある。

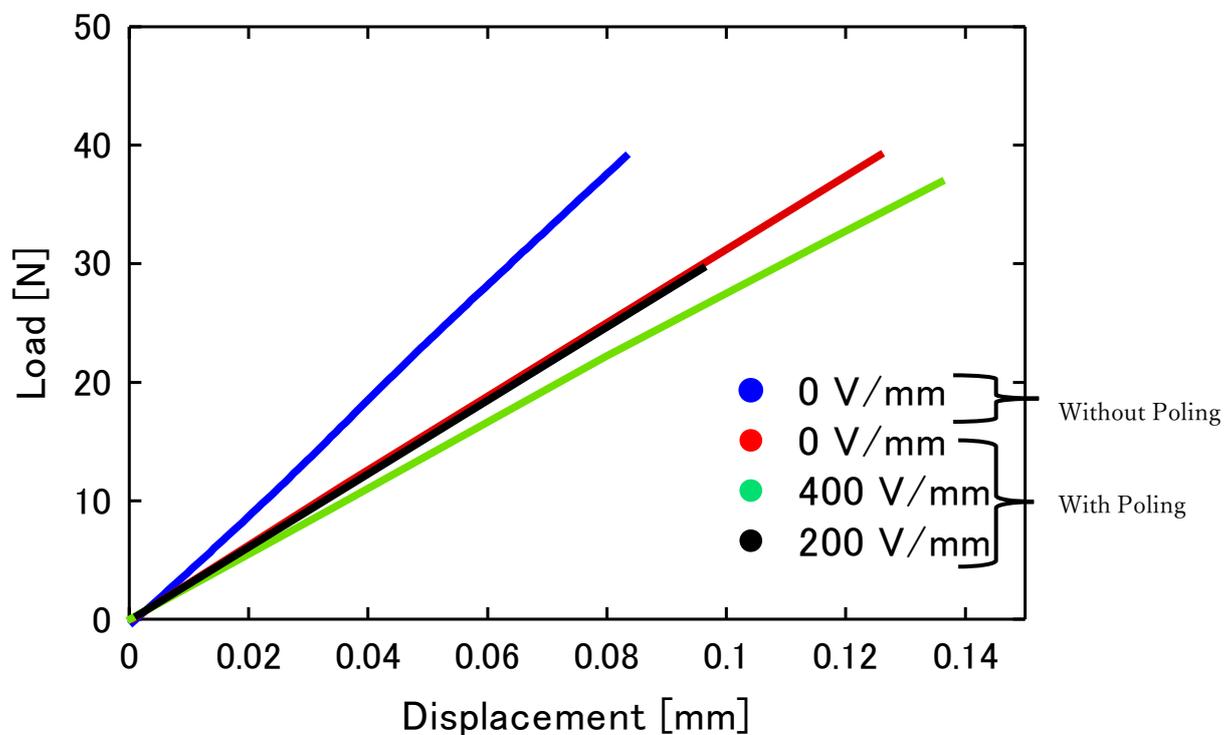


図 3.1 各条件における代表的な荷重変位曲線

表 3.1

試験条件	曲げ強さ[MPa]	傾き[N/mm]
非分極材	138	415
分極材(0 V/mm)	155	303
分極材(200 V/mm)	139	313
分極材(400 V/mm)	154	276

3.2. 遅れ破壊試験

3.2.1 実験室環境下

実験室環境下における遅れ破壊試験によって得られた結果を図 3.2 に示す。縦軸は負荷した曲げ応力、横軸は破断までの時間を対数で示し、図中矢印で示したプロットは未破断となったデータを表している。曲げ応力が 90~110 MPa の範囲で遅れ破壊が生じたことを表しているが、応力が低いほど長寿命となる傾向が見られた。遅れ破壊が生じた曲げ応力は平均曲げ強さの 65%から 80 %の間となった。打ち切り時間に対する強度として 85 MPa が得られた。

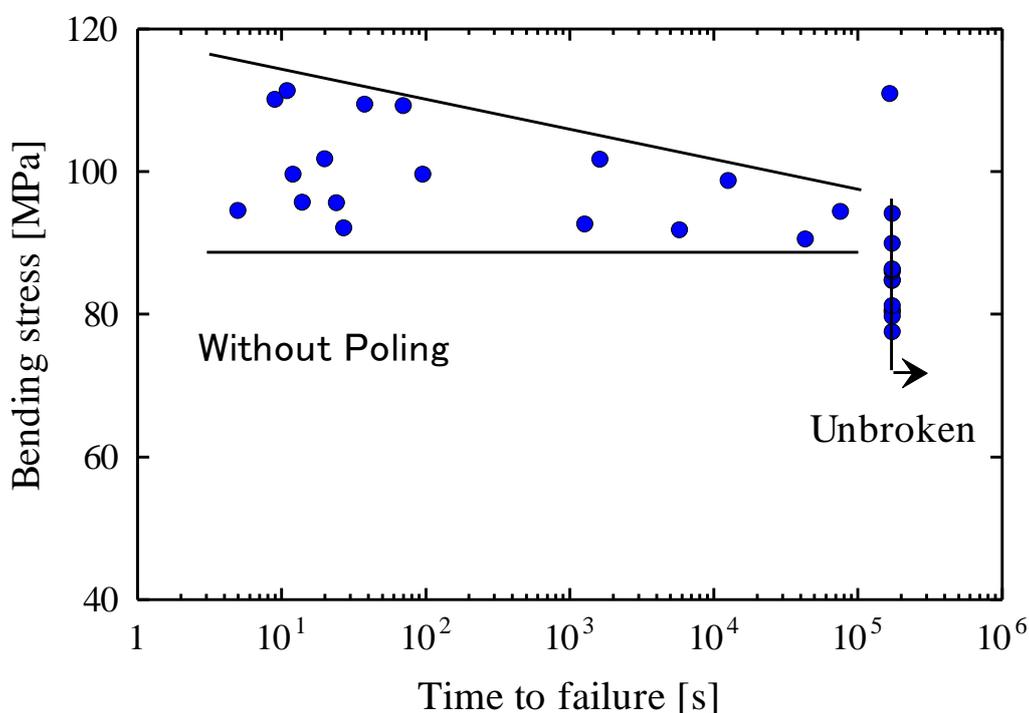


図 3.2 遅れ破壊試験

3.2.2 環境制御下における非分極材

温度と湿度を制御した状態での非分極材の遅れ破壊試験結果を図 3.3 に示す。横軸に破断までの時間を対数で示し、縦軸に負荷した曲げ応力を示す。図中矢印で示したプロットは未破断のデータとなっている。

負荷した曲げ応力レベルは 80 MPa に固定した。 $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $RH=80\%$ では 10 本, $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $RH=40\%$ では 6 本, $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $RH=80\%$ では 11 本試験を行った。 $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $RH=80\%$ では 1 本が 7762 s で 1 本のみ破断し、その他は全て未破断であった。 $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $RH=40\%$ では全てが未破断となり、 $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $RH=80\%$ では著しく破断までの時間が短いデータも多く見られ

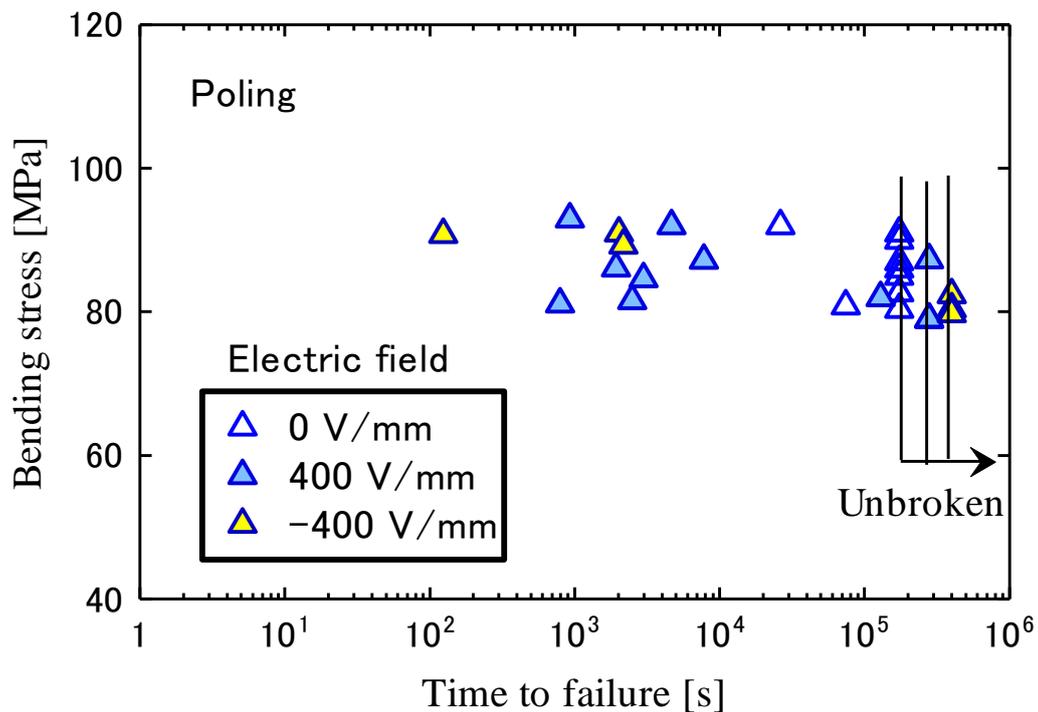
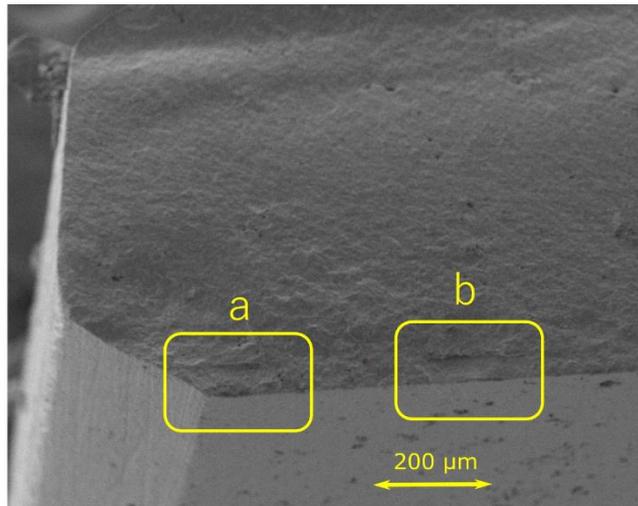


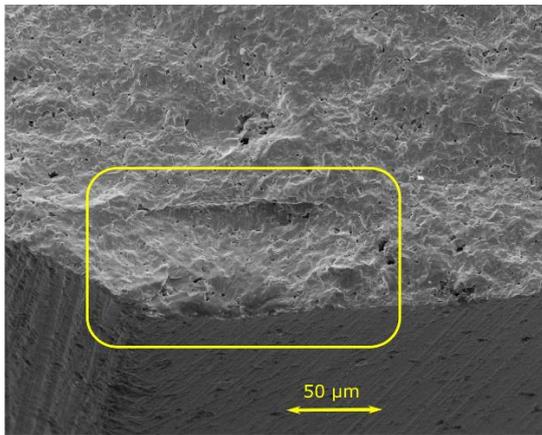
図 3.4 分極材の環境制御下における遅れ破壊試験

3.3 破面観察

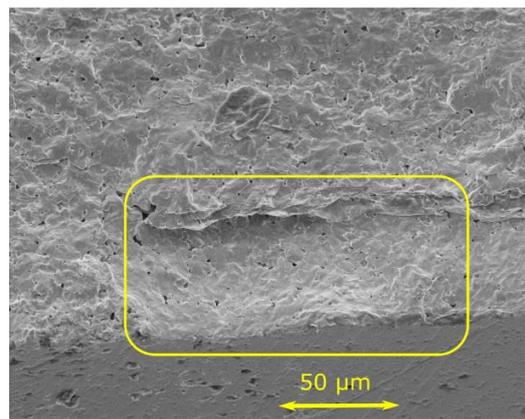
実験室環境下 $T=24.9^{\circ}\text{C}$, $RH=59.3\%$ において遅れ破壊が生じた非分極材(曲げ応力 $\sigma=110$ MPa, $t=70$ s)の走査型電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscope)による破面観察例を示す。写真下側が3点曲げにおける引張側の面となっている。巨視的な破面を示した図 3.5(i)では黄枠で囲んだ領域 a および b が破壊起点であると考えられる。拡大図(ii), (iii)から両者とも $100\ \mu\text{m}$ 程度の欠陥から粒内破壊が起きたと考えられる。非分極材の遅れ破壊試験における破面では粒内破壊が多く見られた。



(i) き裂発生部



(ii) a の拡大図

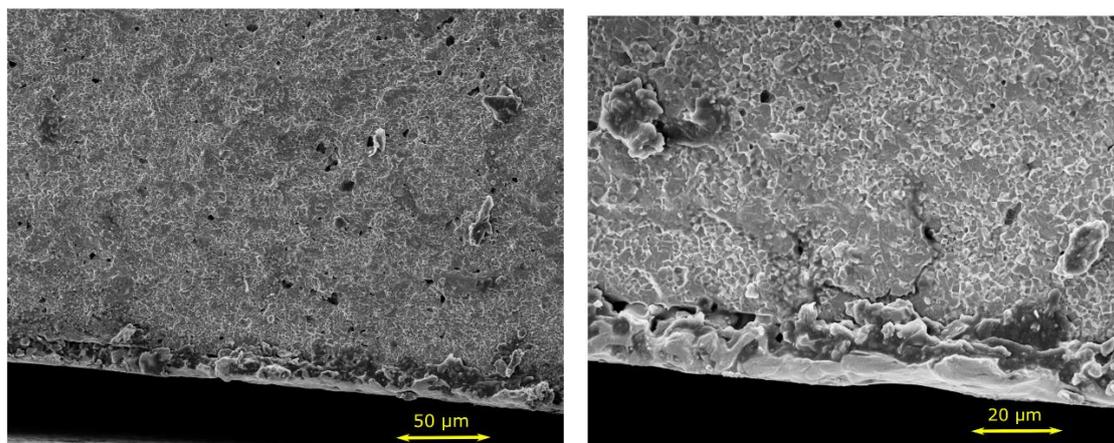


(iii) b の拡大図

図 3.5 非分極材の遅れ破壊試験の破面

$T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $RH=80\%$ の環境下において遅れ破壊をした電界を印加していない分極材(曲げ応力 $\sigma=92.1\text{ MPa}$, $t=26261\text{ s}$)の SEM による破面観察例を図 3.6 に示す。

端面付近では粒界、粒内破壊が混合した様相が確認された。破壊起点では、き裂は粒界破壊の様相を呈し、欠陥以降では粒内破壊と粒界破壊が混在する様相を示している。



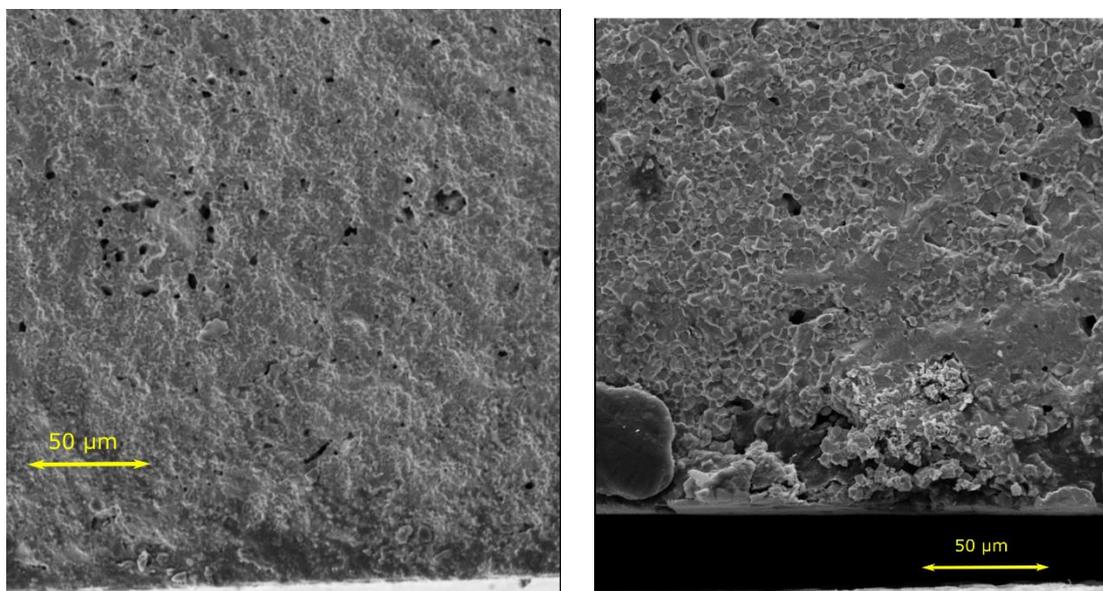
(i)端面付近の様相

(ii)破壊起点

図 3.6 分極材(0 V/mm)の遅れ破壊試験の破面

同様に $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $RH=80\%$ の環境下において遅れ破壊をした 400 V/mm の外部電界を印加した分極材(曲げ応力 $\sigma=81.1\text{ MPa}$, $t=794\text{ s}$)の SEM による破面観察例を図 3.7 に示す。

図から $50\text{ }\mu\text{m}$ ほどの欠陥からき裂が発生しており、発生部は粒界破壊の様相を示しているが破壊起点より上の部分では粒内破壊の様相を示している。端面付近の破面の様相は電界を印加していない場合と同様に粒界、粒内破壊が混在した様相が確認された。



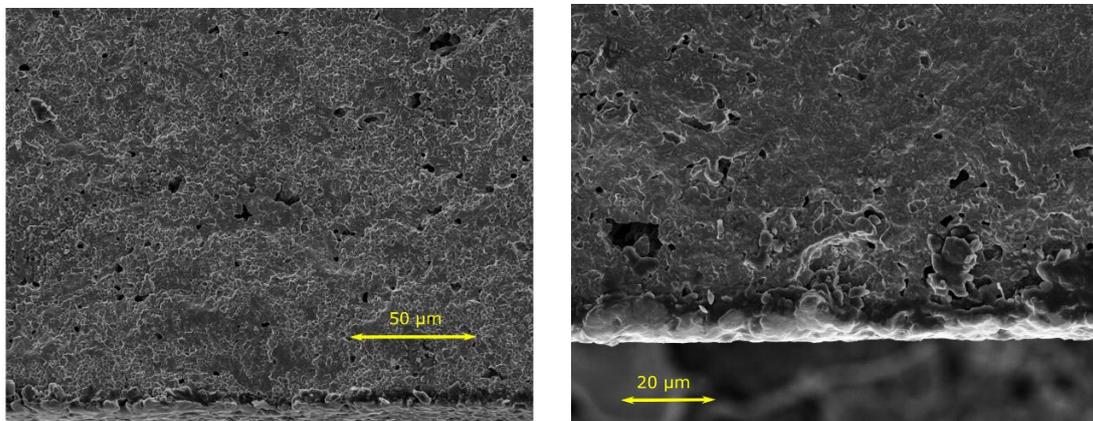
(i) 端面付近の様相

(ii)破壊起点

図 3.7 分極材(400 V/mm)の遅れ破壊試験の破面

$T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $RH=80\%$ の環境下において遅れ破壊をした -400 V/mm の電界を印加した分極材(曲げ応力 $\sigma=90.5\text{ MPa}$, $t=2017\text{ s}$)の SEM による破面観察例を図 3.8 に示す。

破壊起点では 20 μm 程度の欠陥から粒界破壊によって進展したが欠陥以降は粒内破壊の様相を示している。端面付近の様相では粒界破壊の一部に粒内破壊が見られた。



(i)端面付近の様相

(ii)破壊起点

図 3.8 分極材(-400 V/mm)の遅れ破壊試験の破面

破面観察の結果より分極材及び、電界を印加した試験片においては非分極材に比べ粒界破壊の様相が観察された。

4. 結言

BNT-BT-ST 系非鉛圧電セラミックスの実験室環境下及び環境制御下における分極と印加電界による影響を調査した結果より以下の結論を得た・

- ・ 0 V/mm 及び 400 V/mm の電界を印加した分極材では非分極材に比べ、曲げ強さが強くなる結果が得られた。
- ・ $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $RH=80\%$ における遅れ破壊強度はばらつく結果となった。
- ・ $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $RH=80\%$ において 0 V/mm と非分極材の差は見られなかったが、400V/mm の正電界を印加した場合破断時間がばらつく結果が得られた。
- ・ 破面では非分極材では粒内破壊の傾向が見られたが、分極材および外部電界を印加した分極材では粒界破壊、粒内破壊が混在した様相が確認された。

5. 参考文献

- [1] 株式会社富士セラミックス, 圧電セラミックス テクニカルハンドブック.
- [2] Houessionon, M. G. Karel; al., et, “Environmental Heavy Metal Contamination from Electronic Waste (E-Waste) Recycling Activities Worldwide: A Systematic Review from 2005 to 2017,” *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 29 March 2021.
- [3] Wu, Qihang; al., et, “Heavy metal contamination of soil and water in the vicinity of an abandoned e-waste recycling site: Implications for dissemination of heavy metals,” *Science of The Total Environment Volumes 506–507*, Pages 217-225, 15 February 2015.
- [4] Campbell, Carla; al., et, “A Case Study of Environmental Injustice:The Failure in Flint,” *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 27 September 2016.
- [5] Official Journal of the European Union, “amending, for the purposes of adapting to scientific and technical progress, Annex III to Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council as regards an exemption for certain electrical and electronic components containing lead in glass,” 27 February 2018.
- [6] 日本 AEM 学会 谷 順二, 無鉛圧電セラミックス・デバイス, 養賢堂, 2008 年 9 月.
- [7] Michalske, T. A. and Freiman, S. W, “Molecular Mechanism for stress corrosion in vitreous silica,” *Journal of the American*, Vol. 66, No. 4 (1983), pp. 284-287..
- [8] Laag et al., “Influence of relative humidity on mechanical properties of alumina, PZT and zirconia,” *Key Engineering Materials*, Vol. 206, No. 213 (2002) pp. 751-753.
- [9] Takeshi MIYAHARA et al, ., “Fracture Behavior of Ceramics under Tensile Loading in High Purity Water at Room Temperature,” *日本材料学会*, 1991 年 40 巻 455 号 p. 1049-1055.
- [10] Kaori SHIRAKIHARA et al, ., “Effect of Polarization on Deformation and Fracture of Piezoelectric Ceramics,” *日本材料学会*, 2002 年 51 巻 7 号 p. 736-742.
- [11] 有藤太亮, “圧電セラミックスの繰返し電界によるき裂進展挙動,” *高知工科大学*, 2017.
- [12] 楠川 量啓, 高坂 達郎, “圧電セラミックスの遅れ破壊挙動に及ぼす環境および電界の影響,” *日本機械学会*, 7 August 2018 .

- [13] Shaoxiong Xie et al., “Poling effect and sintering temperature dependence on fracture strength and fatigue properties of bismuth titanate based piezoceramics,” *Ceramics International*, November 2018.

6. 謝辞

本研究を行うにあたって未熟な私を見捨てずに指導し、助言をくださった楠川量啓教授には深く感謝いたします。精神的な支えとなって下さった様々な方々は死の淵にいた私をすくい上げて頂き感謝しております。加えて学生生活を送るにあたって両親から資金の援助を受けた。ここに謝意を表す。