

2020（令和2）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  
及ぼす繰返し荷重の影響

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

2021 年 3 月 10 日

高知工科大学大学院 工学研究科基盤工学専攻  
知能機械工学コース

1235085 新屋文隆

指導教員 楠川量啓

## 目次

1 章 緒言.....	1
1.1. 圧電セラミックス.....	1
1.2. 圧電定数・比誘電率.....	3
1.3. 非鉛圧電材料.....	4
1.4. 強度の統計的性質.....	5
1.5. セラミックスの疲労.....	7
1.6. 研究目的.....	8
2 章 材料・試験片作製.....	9
2.1. 材料.....	9
2.2. 試験片.....	12
2.3. 分極処理.....	13
3 章 実験方法.....	14
3.1. 圧電定数と比誘電率の測定.....	14
3.2. 曲げ試験.....	14
3.3. 静的疲労試験.....	15
3.4. 繰返し荷重による疲労試験.....	17
3.5. 破面観察.....	17
4 章 実験結果.....	18
4.1.材料特性.....	18
4.1.1. XRD 解析.....	18
4.1.2. 圧電・電気特性.....	18
4.2.強度特性.....	19
4.2.1. 静的強度.....	19
4.2.2. 静的疲労試験.....	20
4.2.3. 繰返し荷重による疲労試験.....	21
4.2.4. 遅れ破壊と繰返し疲労の比較.....	22
4.3. 破面観察.....	23
4.4. 実験室環境と疲労強度の関係.....	26
5 章 結言.....	28
参考文献.....	29
謝辞.....	30

## 1 章 緒言

### 1.1. 圧電セラミックス<sup>(1)</sup>

圧電セラミックスは、電気・機械エネルギーを可逆変換可能な材料である。図 1 に示すように、荷重の負荷により電圧が発生させる圧電効果と、電圧の印加により変位が生じる逆圧電効果の特性を有している。そのため、AE センサ、加速度センサ、アクチュエータ、スピーカなど多岐にわたり利用されている。一般にその結晶構造はペロブスカイト型となる。

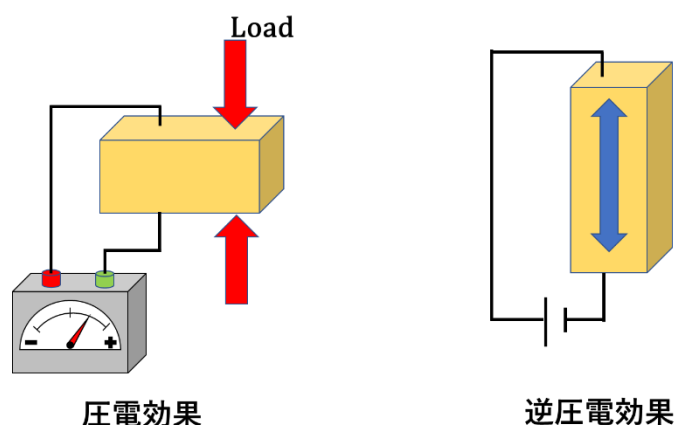


図 1-1 圧電効果・逆圧電効果

図 2 は、ペロブスカイト系強誘電体の最も代表的な  $\text{BaTiO}_3$  (チタン酸バリウム) における結晶構造の模式図である。構造式は  $\text{ABO}_3$  で表され、A サイトの陽イオン  $\text{Ba}^{2+}$ 、B サイトの陽イオン  $\text{Ti}^{4+}$ 、O サイトの陰イオン  $\text{O}^{2-}$  のそれぞれが位置している。キュリー点  $T_c$  より高温では、 $a = c$  の関係にあり、立方格子を形成するため自発分極を持たない。しかし、キュリー点  $T_c$  より低温では、 $a \neq c$  の関係にあり、正方格子に相転移する。このとき  $\text{Ti}^{4+}$  イオンが  $\text{O}^{2-}$  イオンに接近することで自発イオン変位  $\delta$  より電荷に偏りが生じることで自発分極が起こる。自発分極の方向、すなわち分極方向は、材料中の結晶あるいはドメインごとに分極方向は様々な方向を向き、全体としての圧電性を打ち消し合っている。そこで、外部より高圧電界を印加することにより、自発分極の向きを一様にする事で巨視的な圧電性を発現させる。この処理を分極処理と呼び図 3 に示す。分極処理後は、自発分極の向きは保たれるので巨視的な圧電性を持つ。

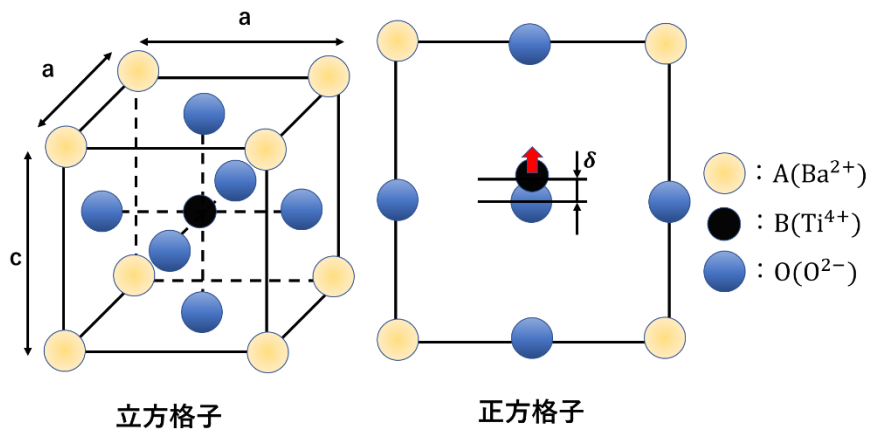


図 1-2 ペロブスカイト構造

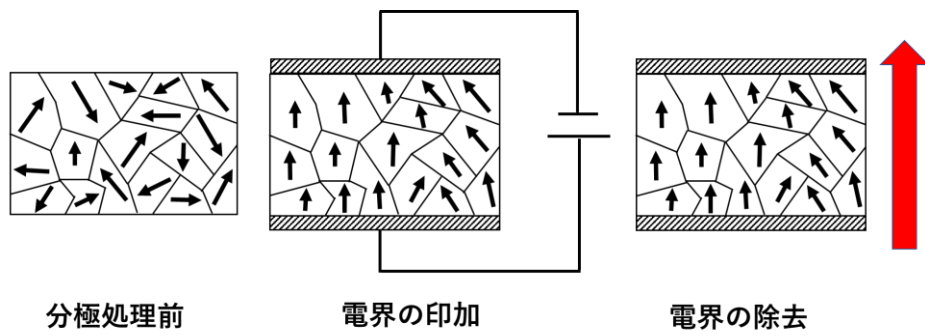


図 1-3 分極処理

## 1.2. 圧電定数・比誘電率<sup>(1)</sup>

本研究では、材料の圧電および電気的特性として、圧電定数および比誘電率の材料定数を求めた。以下にその説明をする。

圧電定数は圧電効果の大きさを表す定数の一つである。機械的エネルギーを電気的エネルギーに変換した時の大きさを示すパラメーターであり、この値が高いほど圧電特性が優れている。圧電定数は以下の式により定義される。ここでは、歪  $S$ 、弾性コンプライアンス  $s^E$  ( $E=\text{const}$ )、応力  $T$ 、電界の強さ  $E$ 、電気変位  $D$ 、自由誘電率  $\varepsilon^T$  とした。

$$\begin{aligned} d &= \frac{S - s^E T}{T} = \frac{\text{生じた歪}}{\text{与えられた電界の強さ}} \left[ \frac{\frac{m}{m}}{\frac{V}{m}} = \frac{m}{V} \right] \\ &= \frac{D - \varepsilon^T E}{T} = \frac{\text{生じた電荷密度}}{\text{与えられた応力}} \left[ \frac{\frac{C}{m^2}}{\frac{N}{m^2}} = \frac{C}{N} \right] \end{aligned} \quad (1)$$

電気機械結合定数  $k$  を用いて、圧電定数  $d_{33}$  を求めることができる。

$$d_{33} = k_{33} \sqrt{\varepsilon_{33}^T s_{33}^E} \quad (2)$$

誘電率  $\varepsilon_{33}^T$  は以下のように定義される定数である。

$$\frac{D}{E} = \varepsilon_{33}^T \quad (3)$$

比誘電率  $\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0$  は、誘電率  $\varepsilon_{33}^T$  と真空の誘電率  $\varepsilon_0$  の比で表される。静電容量  $C_p$  [F] を測定することにより、比誘電率  $\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0$  を算出した式を以下に示す。式中の両電極間の距離  $t$  [m]、電極面積  $S_r$  [m<sup>2</sup>] である。

$$\frac{\varepsilon_{33}^T}{\varepsilon_0} = \frac{C_p t}{\varepsilon_0 S_r} \quad (4)$$

### 1.3. 非鉛圧電材料<sup>(2)~(6)</sup>

一般的に利用されている圧電セラミックスの多くは、PZT(チタン酸ジルコン酸鉛)が使用されている。しかし、近年では環境問題への意識の高まりから、ヨーロッパを中心に鉛を含む有害元素の電子電機製品への使用が規制され始めた。2005年8月に電子機器廃棄物(WEEE)指令、2006年7月には有害物質使用制限(RoHS)指令が施行された。WEEE指令は、電子電機廃棄物の最終処分量の削減を目的に推進されている。そのため、電子電機廃棄物を分別収集し、電気電子部品の再使用、構成部品の再生、リサイクルによる再資源化が行われている。RoHS指令は、WEEEから有害物質の使用制限を切り離したものであり、鉛を含む六物質を指定し、電子電気機器への使用を禁止した。鉛を含有していたハンダやガラスについては、無鉛化が行われたことが知られている。<sup>(2)</sup>しかし、現在の技術的に代替困難なものに対しては除外規定があり、PZTの無鉛化は容易でなく性能面の問題からも規制の対象外とされてる。また、今後の技術的発展に伴い、代替可能な製品については、4年ごとに除外の対象の見直しが行われることになっている。<sup>(3)(4)</sup>そのため、PZTについても規制の対象となる可能性は高いと考えられる。今後、圧電材料の非鉛への移行が必須であり、世界中で非鉛圧電セラミックの研究開発は活発に行われている。

鉛の代替材料としてBi(ビスマス)が利用されることから、Biの消費量は年々増加傾向にある。Biを用いた<sup>(5)</sup>BNT(チタン酸ビスマスナトリウム)は、Bi, Na, Tiからなるペロブスカイト型強誘電体セラミックである。また、BNTはペロブスカイト構造を有することからもPZTの代替材料として期待されている。BNTの中でもBNT-BT-ST系は、比較的圧電性に優れた材料である。その特長としては、PZTと同等に1200°Cで焼結が可能であり、既存の設備との互換性が高いことである。また、既存の圧電材料と原料の共通性が大きく、低コストで無鉛化を容易に行うことができる材料である。しかし、PZTと比較すると圧電定数が低いという問題点を有している。<sup>(6)</sup>

#### 1.4. 強度の統計的性質<sup>(12)</sup>

セラミックスは、脆性材料であるため、材料中の微視的な欠陥により強度の低下を引き起こす。また、この欠陥は、製造過程において避けられないことから、強度にばらつきが生じる。そこで本研究においても、最弱リンク説に基づくワイブルプロットを用いることにより、強度のばらつき度合い調べた。最弱リンク説は、 $n$ 個の環からなる鎖において、鎖が最も弱い環の破壊により鎖が切れること示すモデルである。以上にその概要を述べる。

個々のリンクの生存確率 $S_1$ は応力 $\sigma$ のみの関数であり、破壊の危険率 $R_1$ を用いて以下のように定義される。

$$S_1 = \exp(-R_1) \quad (5)$$

また、鎖の破壊の危険率 $R_N$ は次の2つの定義式より $NR_1$ となる。

$$S_N = \exp(-R_N) \quad (6)$$

$$\ln S_N = N \ln S_1 = -NR_1 = -R_N \quad (7)$$

ここでは、 $N$  個のリンクからなる鎖の生存確率を $S_N$ とする。 $N$ は十分に大きいとして近似的に次式が成立する。

$$dR_N = R_1 dN \quad (8)$$

このモデルのセラミックスの体積効果に当てはめたとき、任意の体積の破壊の危険率は次のようになる。

$$dR = R_1 dV \quad (9)$$

または

$$R = \int_V R_1 dV \quad (10)$$

と表される。

また、ワイブルによって $R_1$ は以下のように定義されることが発見された。

$$R_1 = \left( \frac{\sigma - \sigma_t}{\sigma_0} \right)^m \quad (11)$$

ここで $\sigma$ は負荷応力、その他は材料定数である。 $\sigma = \sigma_t$ のとき $R_1 = 0$ なので、 $S_1 = e_0 = 1$ 、したがって、 $\sigma_t$ は生存確率が1となる閾値を意味する。以下で $\sigma_t = 0$ と仮定する。

任意の体積を持つ物体の破壊の危険率は次のようになる。

$$R = \int_V \left( \frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m dV \quad (12)$$

ここで体積 $V$ の均一応力状態の棒を考える。この時上式を容易に微分でき、生存確率は

$$S = \exp \left\{ -V \left( \frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right\} \quad (13)$$

と表される.

生存確率の関数 $m$ が大きくなると分布の幅が狭くなる.  $m$ はワイブル係数(形状母数)と呼ばれ, 分布の幅を定義する上で重要となる.

$m$ を求めるためにも, 生存確率曲線を直線化する. 均一応力下における  $S$  の一般式は(13), または

$$\frac{1}{S} = \exp \left\{ +V \left( \frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right\} \quad (14)$$

したがって,

$$\ln \left( \frac{1}{S} \right) = V \left( \frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \quad (15)$$

ゆえに,

$$\ln \ln \left( \frac{1}{S} \right) = \ln V + m \ln \sigma - m \ln \sigma_0 \quad (16)$$

となる.

ここで, 生存確率ではなく, 破壊確率 $F$ を用いると次のように表される.

$$F = 1 - S \quad (17)$$

$$\ln \ln \left( \frac{1}{1 - F} \right) = \ln V + m \ln \sigma - m \ln \sigma_0 \quad (18)$$

以上より  $\ln \ln(1/(1 - F))$  を  $\ln \sigma$  に対してプロットすることで, 傾き $m$ の直線を求めることができる.

なお破壊確率 $F$ は平均ランク法によって求めた.

$n$ 個の曲げ強度を小さい方から並べ替えたときの $i$ 番目の破壊確率は,

$$F = \frac{i}{n + 1} \quad (19)$$

より求めることができる.



## 1.5. セラミックスの疲労<sup>(7)~(11)</sup>

セラミックスの疲労は、金属における応力腐食割れに相当する現象である。これは、セラミックスが環境(湿度)の影響を強く受けやすく、時間依存型の応力腐食割れが生じやすい材料であるためである。また疲労には、一定荷重下での「静疲労」(遅れ破壊)、繰返し荷重下での「繰返し疲労」の2種類の疲労現象がある。静疲労メカニズムの例として、ガラスの水和反応がある。ガラスに疲労機構を図4に示す。ガラスは一定の応力下で(1)、(2)式のように大気中の水分と水和反応を起こし、割れが生じることが知られている。<sup>(9)</sup>

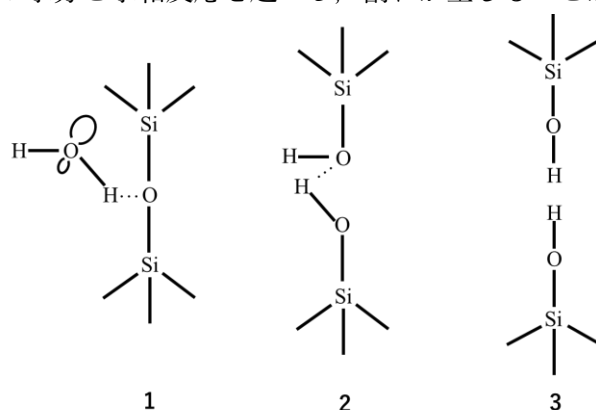
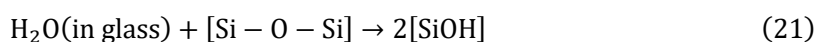


図 1-4 ガラスの疲労機構<sup>(8)</sup>



ガラス以外の酸化物系セラミックスも同様の水和反応により、疲労を生じることが知られている。また、環境の影響に関しては、BNT 圧電セラミックス分極材の遅れ破壊を調査した橋田の研究<sup>(10)</sup>、多結晶圧電セラミックスの遅れ破壊挙動を調査した原の研究<sup>(11)</sup>が行われている。現状、セラミックスにおいても金属と類似の繰返し現象は存在を認められているが、その機構に関しては十分に解明されていない。

## 1.6. 研究目的

非鉛圧電材料の使用する上で圧電特性のみならず強度特性の把握が重要となる。セラミックスの長期使用において重要となる遅れ破壊や繰返し疲労の存在は一知られているが、非鉛における疲労に関する研究報告は多くない。そこで本研究では、楠本<sup>(6)</sup>が示した圧電性に優れる BNT-BT-ST 系非鉛圧電セラミックス  $85(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}12\text{BaTiO}_3\text{-}3\text{SrTiO}_3$  を作製し、遅れ破壊に及ぼす繰返し荷重の影響の調査した。主たる研究の項目は以下のとおりである。

1. 実験室環境下での繰返し疲労試験を 2 パターンの応力波形(三角波, 矩形波)で行い、波形による疲労寿命への影響がどのように異なるかを比較検討した。
2. 静的疲労試験と繰返し疲労試験(矩形波)より、繰返し効果の疲労寿命に対する影響を比較検討した。

## 2章 材料・試験片作製

本研究では, BNT-BT-ST 系セラミックス $[85(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}12\text{BaTiO}_3\text{-}3\text{SrTiO}_3]$ を作製し, 実験に用いた. 作製工程を以下に示す.

### 2.1. 材料

仮焼粉 200g 作製するために, 表 2-1 に示す原料を電子秤を用いて誤差 0.1%以下になるように計量した. このとき, 図 2-1 に示すステンレス球(直径 10 mm)が入ったステンレス容器(500 ml)にて計量した.

表 2-1 原材料調整量 (全 200g 中)

$\text{Bi}_2\text{O}_3$ (酸化ビスマス)	86.28g
$\text{Na}_2\text{CO}_3$ (炭酸ナトリウム)	19.62g
$\text{TiO}_2$ (酸化チタン)	69.59g
$\text{BaCO}_3$ (炭酸バリウム)	20.63 g
$\text{SrCO}_3$ (炭酸ストロンチウム)	3.86 g

原料粉末と無水エタノール 300 ml を入れ, 図 2-2 に示す遊星ボールミルを用いて湿式混合粉碎を行った. 粉碎プロセスとして 10 分間ごとに回転を反転し, 300 rpm で 30 分間混合, その後 200 rpm で同様に 30 分間混合を行った. 湿式粉碎された混合物は, 図 2-3 に示すマントルヒーターを用いて無水エタノールを蒸発した後, 目の開きが  $250\mu\text{m}$  のふるいに通るまで乳鉢で粉碎した. ふるいにかけた原料粉末を図 2-4 に示す電気炉を用いて, 図 2-5 の温度パターンに従い仮焼きを行った. 仮焼き後の粉末を目の開きが  $160\mu\text{m}$  のふるいに通るまで再び粉碎し, 仮焼き粉とした.

ビーカーに表 2-1 の成分を入れ,  $80^\circ\text{C}$  の水中で 1 時間攪拌した後, ろ紙でろ過することによりバインダーの作製を行った. バインダーは, 仮焼き粉に加えることで粘性を与え, 成形時の型崩れを防ぐ役割がある.

表 2-2 バインダーの成分

蒸留水	200 ml
PVA(ポリビニールアルコール)	1.5 g
グリセリン	1 ml
エタノール	30 ml



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 マッフル電気炉 (KDF P90G)

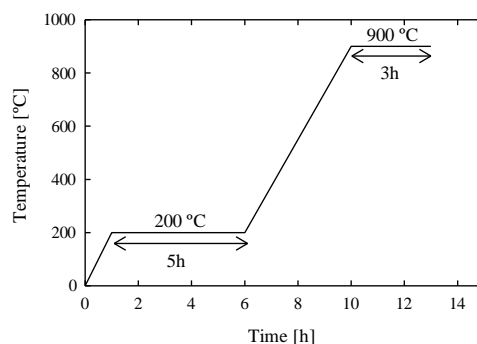


図 2-5 仮焼温度パターン

仮焼き粉にバインダー(10 wt%)を混ぜ合わせ、再びふるいに通るまで粉砕した。

図 2-6 に示す(a), (b)の成形型を用いて(c)の成形機により一軸加圧成形を行った。粉砕した仮焼粉を表 2-3 に従い電子秤で量り、90MPa で 60 秒間加圧を行い成形した。

成形した材料を図 2-7 に示す電気炉により焼成した。焼成の際、200°Cで 10 時間のバインダーの除去を行い、1180°Cで 3 時間の焼成を行った。このときの温度パターンを図 2-8 に示す。

表 2-3 試験片成形タイプと仮焼粉量

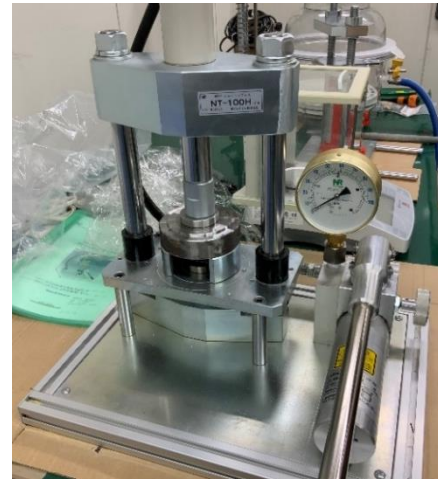
形[mm]	仮焼粉量[g]
矩形(25×40)	5
円形( $\phi$ 12)	0.8



(a)円形成形型(直径 12 mm)



(b)矩形成形型(40×25 mm)



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

図 2-6 成形型および成形機



図 2-7 高温電気炉  
(YAMADA DENKI MSFT-1020)

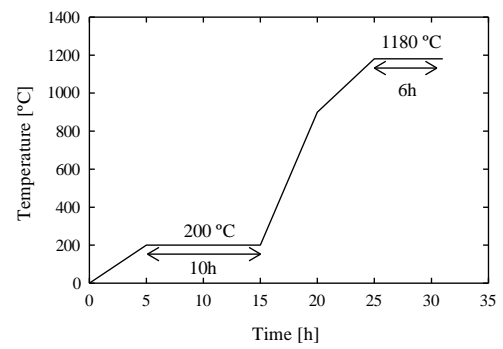


図 2-8 焼結温度パターン

## 2.2. 試験片

円形型試験片( $\phi 12$  mm)については、図 2-9 の研磨装置を用いて鏡面研磨した。矩形型試験片( $25 \times 40$  mm)については、図 2-10 のダイヤモンドカッターを用いて、( $5 \times 25$  mm)のサイズになるように切り出した。切り出された試験片については、図 2-11 の研磨装置を用いて試験片表面が一様となるように研磨した。また、試験片の引張側については、面取りおよび鏡面研磨した。

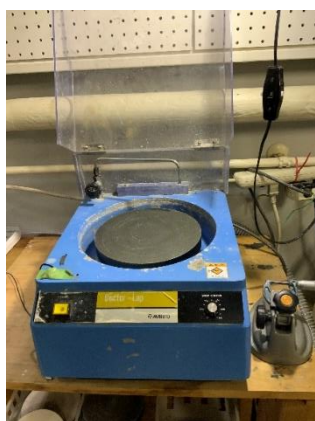


図 2-9 研磨機 (MARUTO)



図 2-10 ダイヤモンドカッター  
(MARUTO, Micro cutter MC-201N)

### 2.3. 分極処理

鏡面研磨された円形試験片を洗浄した後，図 2-10 に示した銀ペーストを表面に塗り，図 2-4 の電気炉により 800℃で焼付け，電極を作製した．図 2-11 に銀焼き付け温度パターンを示す．次に，図2-12示す高圧電源を使用し，2 kV/mm の電界をシリコンオイル中で 90 °C に保って 30 分間の分極処理を行い常温に下がるまで電界を与えた後，エイジングのためエタノール中に 12 時間浸けた．図 2-13 に分極処理の様子を示す．



図 2-10 銀ペースト  
(SHOEI CHEMICAL, H-5698)

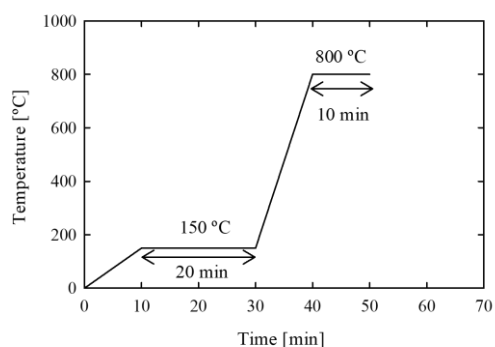


図 2-11 銀焼き付け温度パターン

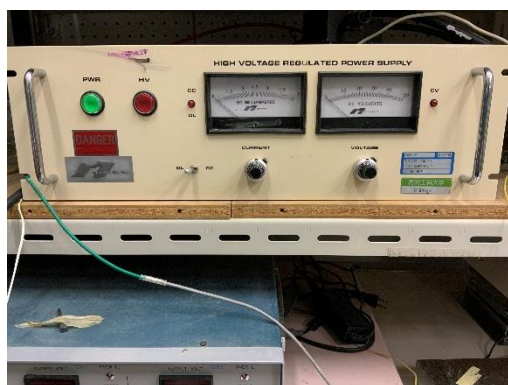


図 2-12 高圧電源  
(Max Electronics , LS50- 9P1)



図 2-13 分極処理の様子



### 3 章 実験方法

#### 3.1. 圧電定数と比誘電率の測定

分極処理後の円形試験片の圧電定数 $d_{33}$  [pC/N]を図 3-1 に示す $d_{33}$ メーターを用いて測定した。また、図 3-2 の LCR メーターより静電容量 $C_p$  [pF]を測定し、比誘電率 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ を算出した。



図 3-1  $d_{33}$ メーター  
(PIEZOTEST, PM-200)

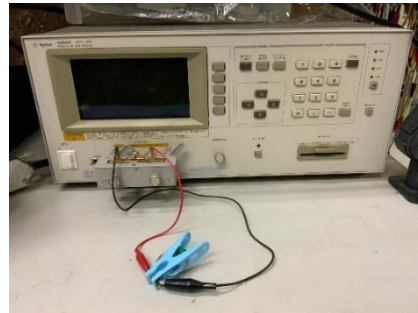


図 3-2 LCR メーター  
(Agilent Technologies, 4284A Precision  
LCR Meter)

#### 3.2. 曲げ試験

図 3-3 に示す電磁力サーボ試験機を用いた三点曲げ試験より静的強度を測定した。曲げ試験は変位制御で行い、クロスヘッド送り速度 0.5 mm/min、支点間距離  $L$  を 16 mm で試験を行った。試験片を支点の上に置き、荷重ピンが接触するまで下した。その状態から試験を行い荷重計出力と変位計出力を記録し、荷重出力から破壊荷重を調べた。

最大曲げ応力を求める式は、

$$\sigma_{max} = \frac{3PL}{2bh^2} \quad (22)$$

で表される。式中の $L$ : 支点間距離,  $b$ : 試験片の幅,  $h$ : 試験片の厚さである。





図 3-3 3点曲げ試験機  
(SHIMAZU, MMT-101N)

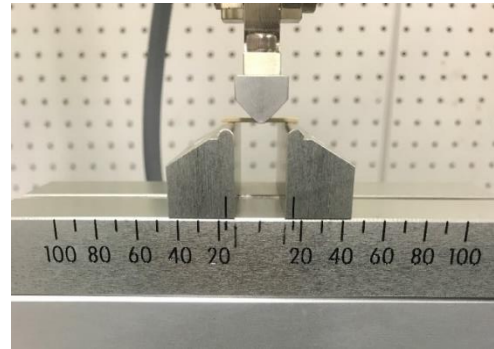


図 3-4 荷重ピンと支点

### 3.3. 静的疲労試験

図 3-5 に示す静荷重負荷のできる自作の 3 点曲げ試験機を用いた。3 点曲げ試験機の先端の天秤におもりを乗せてこ（てこ比 1 : 5）を介して試験片に静荷重を負荷する機構を有している。おもりを乗せた天秤は、ジャッキを用いて徐々に荷重を負荷し、実験を開始した。試験片への負荷荷重は小型圧縮用ロードセルを用いて設定した。ロードセルの校正は 9.8(N) の荷重に対して 1.65 (V) の電圧が出力されるように設定した。図 3-8, 3-9 示すアンプとマルチメーターを使用した。また、アンプの設定条件は表 3-1 に示す。荷重負荷後、試験片が破断に至るまでの経過時間をリミットスイッチに連動する時間計を用いて計測した。荷重負荷後 48 時間経過しても試験片が破断しない場合は未破断として実験を打ち切った。

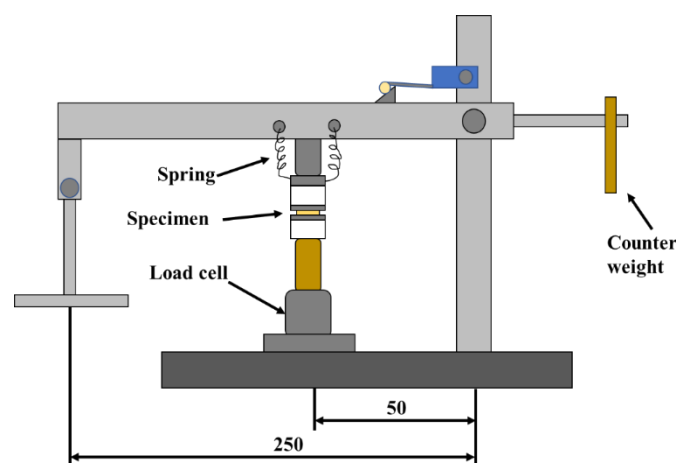


図 3-5 3点曲げ試験機概要

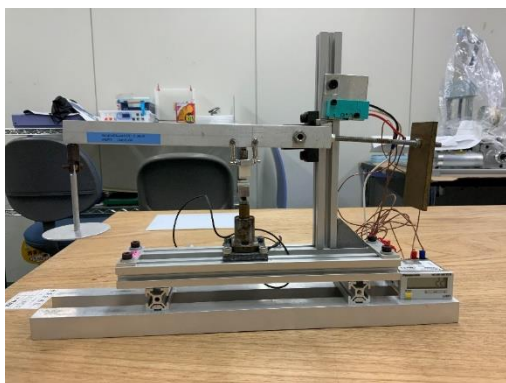


図 3-6 試験機



図 3-7 荷重負荷部拡大図

表 3-1 アンプの設定条件

CAL(キャリブレーション)	5000 $\mu\epsilon$
ATT(アテネーター)	1/2 V
L P F(ローパスフィルター)	30 Hz



図 3-8 DSA-605C Strain-Amp



図 3-9 ADVANTEST R6452A  
DIGITAL MULTIMETER

### 3.4. 繰返し荷重による疲労試験

図 3-3 に示す電磁力サーボ試験機を用いて、繰返し荷重による疲労試験を行った。試験条件は荷重制御で行い、支点間距離 16 mm の三点曲げを応力比 0.1, 周波数 20 Hz で行った。また応力波形(三角波, 矩形波)の 2 パターンで試験した。荷重負荷後の打ち切り繰返し数を  $10^7$  回として、試験片が破断しない場合は未破断と定義して実験を打ち切った。

### 3.5. 破面観察

図 3-10 に示す走査型電子顕微鏡により破面観察を行った。また、観察観察時に帯電現象によるノイズを低減させるため、図 3-11 に示すスパッタ装置を用いてスパッタリングを 20 mA で 120 秒間行った。



図 3-10 走査型電子顕微鏡  
(JEOL, JCM-5000)



図 3-11 スパッタ装置  
(CRESSINGTON, Sputter Coater  
108auto)

## 4 章 実験結果

### 4.1.材料特性

#### 4.1.1. XRD 解析

作製した仮焼き粉をX線回折により結晶構造を調べた。図 4-1 は、X線回折のプロファイルを示しており、(012)面に最も高いピークが見られた。また、表 4-1 には、測定したX線回折、データベースより参照した BNT のミラー指数と回折角を示す。表 4-1 の比較よりデータベースの BNT と近い値を得られたことが確認できた。これらのことより、ペロブスカイト構造が形成されたことが確認できた。

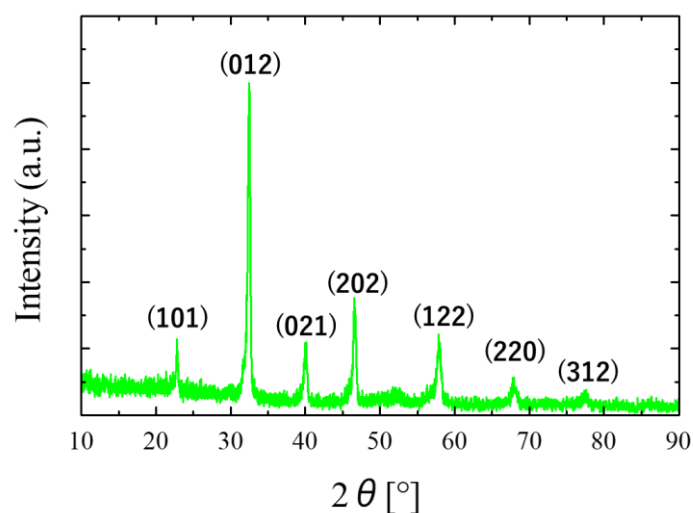


図 4-1 X線回折

表 4-1 ミラー指数と回折角  $2\theta^\circ$

	(101)	(012)	(021)	(202)	(122)	(220)	(312)
測定値	22.82	32.48	40.12	46.58	57.86	67.76	77.58
データベース	22.78	32.41	40.23	46.66	58.20	68.48	77.77

#### 4.1.2. 圧電・電気特性

表 4-2 では、圧電定数と比誘電率の測定結果および比較のため、公表されている同材料の参考値<sup>⑥</sup>を示す。両者を比較すると本材料の圧電定数および比誘電率は、文献にみられる値と近い値となった。

表 4-2 圧電定数・比誘電率

	$d_{33}$ [pC/N]	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$
Measured value	132	782
Reference value	128	840

## 4.2.強度特性

### 4.2.1. 静的強度

表 4-3 に、試験片 21 本分の三点曲げ試験曲げ試験の結果を示す。平均曲げ強さ 138MPa が得られた。

表 4-3 三点曲げ試験

平均曲げ強さ	最小	最大
138 MPa	123 MPa	157 MPa

セラミックスは脆性材料であり、強度にばらつきが生じやすい。そこで、曲げ試験の結果を 1.4 節で述べたワイブル統計により整理した。ワイブルプロットでは、直線にあてはめた時の傾き(形状母数)に注目することで、強度のばらつき度合いを判別できる。一般に、傾きが大きいほど強度のばらつきは少ないことを表す。図 4-2 示したワイブルプロットより形状母数は 14.8 が得られた。一般的なセラミックスの形状母数は 10～20 程度であり、ばらつきの範囲内であることが確認された。

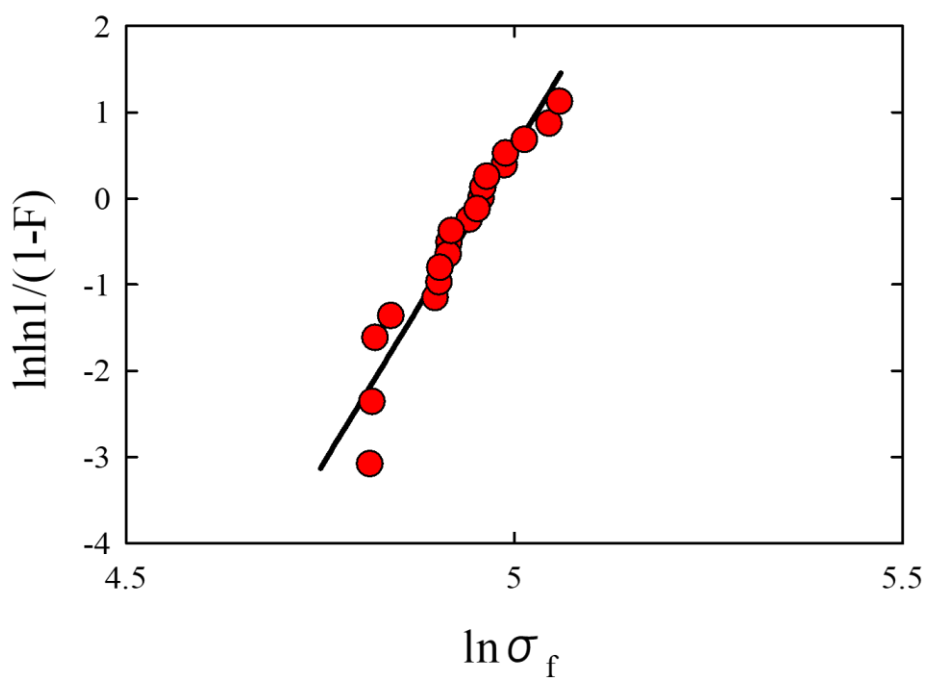


図 4-2 ワイブルプロット

#### 4.2.2. 静的疲労試験

実験室環境下における静的疲労試験の結果を図 4-3 に示す。縦軸は曲げ応力，横軸は静荷重による負荷時間を対数軸で表している。図中の矢印は，未破断のデータである。曲げ応力 90～110MPa の範囲において遅れ破壊が生じた。曲げ応力は 110 MPa の場合 1 本を除き  $10^5$ s 以内で破壊が生じたが，曲げ応力が小さくなるとばらつきあるものの疲労寿命が増加する傾向が見られた。遅れ破壊が生じた曲げ応力は，静的強度の 65%程度となった。打ち切り時間に対する強度は 85MPa が得られた。

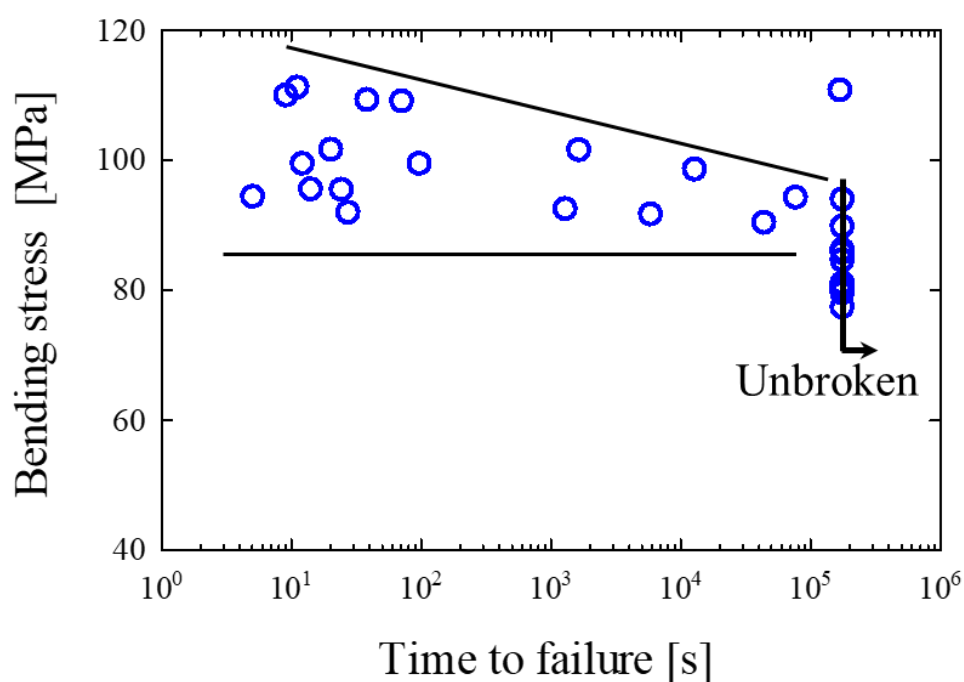


図 4-3 静的疲労試験

### 4.2.3. 繰返し荷重による疲労試験

繰返し荷重による疲労試験より得られた S-N 曲線を図 4-4 に示す。縦軸は最大曲げ応力、横軸は破断までの繰返し数を対数軸で表している。図中の矢印は、未破断のデータである。矩形波において 100 MPa 以上、三角波において 80~100 MPa の範囲で遅れ破壊が生じた。これより、三角波は矩形波に比べ、平均で 17MPa 低い曲げ応力で破断が生じた。応力波形より最大応力の負荷時間に違いが生じる。すなわち、最大応力が負荷される時間は矩形波の場合が 1 サイクル中に 1/2 の時間であるのに対し、三角波では、極めて短い時間となる。このため、矩形波による場合の強度の低下が予想されたが、逆の結果が得られた。セラミックスの静疲労は、環境(湿度)の影響により生じる応力腐食割れによるとされている。今回の実験では、波形による疲労の影響に比べ、環境的要因が支配的となり、このような結果が得られたと考える。この点に関しては後に考察する。

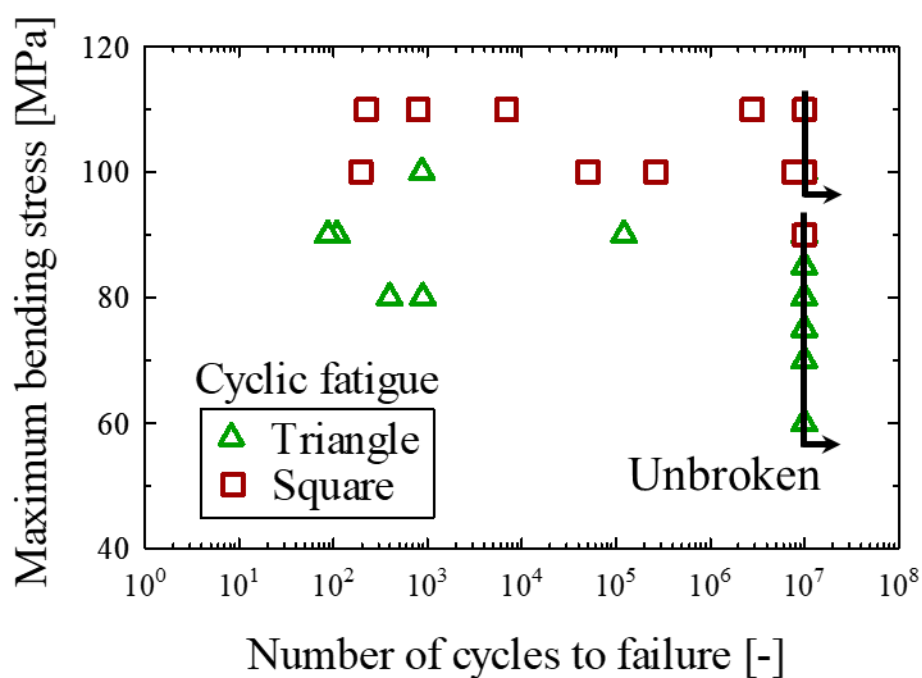


図 4-4 繰り返し疲労試験の S-N 線図

#### 4.2.4. 遅れ破壊と繰返し疲労の比較

遅れ破壊に対し、繰返し荷重の効果を検証するため、矩形波の結果を時間で整理し、静疲労と比較したものを図 4-5 に示す。図中の矢印は未破断のデータである。縦軸は曲げ応力、横軸は負荷時間を対数軸で表している。図 5 より、100MPa 以上に着目すると矩形波と静疲労での疲労寿命に有意な差は見られなかった。90MPa では静疲労で破断が生じたが、矩形波では 3 本未破断となっており、破断、非破断の限界については更なる調査が必要である。

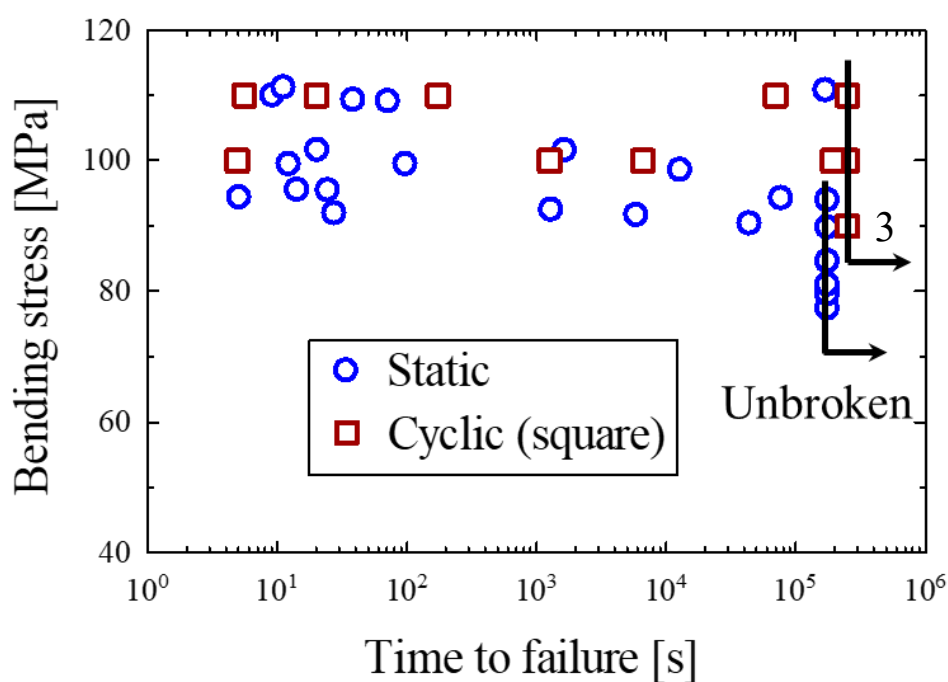


図 4-5 矩形波と静疲労の比較



### 4.3. 破面観察

走査型電子顕微鏡(SEM)による破面観察を行った。以下は、試験条件ごとに詳しく述べる。

#### 静的疲労試験

実験室環境下(温度  $T=24.9^{\circ}\text{C}$ ，相対湿度  $H_{re}=59.3\%$ )における破断した試験片 ( $\sigma=110\text{MPa}$ ， $t=70\text{s}$ )の SEM による破面観察例を示す。巨視的な破面を示した図(a)では、枠で囲まれた領域が破壊起点であり、その拡大図を図 4-6(b),(c)に示す。試験片端部(b)に  $160\mu\text{m}$ 程度の欠陥、(c)に  $170\mu\text{m}$ 程度の欠陥があり、破壊の起点が複数見られた。また、同じ試験片の破面(d)より焼結性が十分でない箇所が見られた。本試験での静的疲労試験破面においては(d)に示した焼結不良の様相が多数観察された。

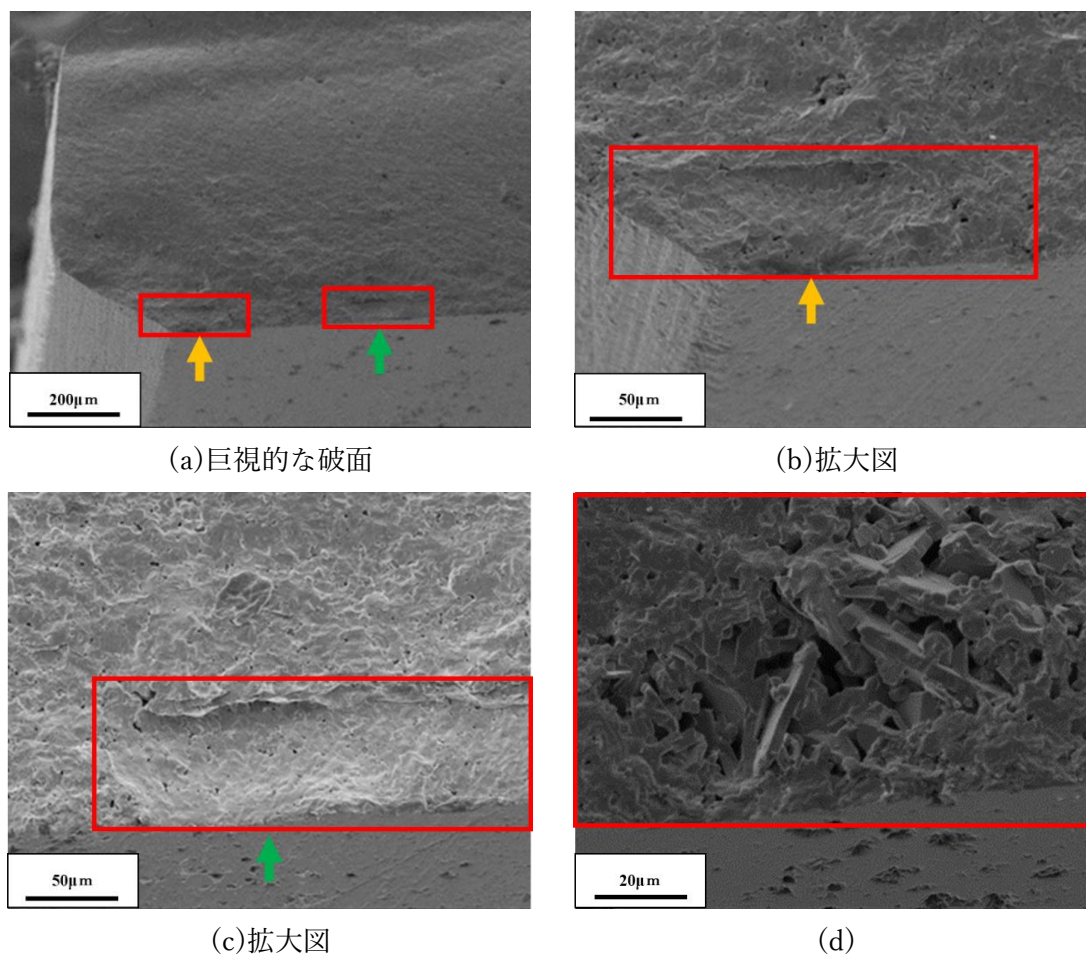


図 4-6 静的疲労試験の破面

### 繰返し疲労試験(三角波)

実験室環境下 ( $T=23.7^{\circ}\text{C}$ ,  $Hre=71.5\%$ ) における破断した試験片 ( $\sigma=80\text{MPa}$ ,  $N_f=394$  回) の SEM による破面観察例を示す。巨視的な破面を示した図 4-7(a) では、枠で囲まれた領域が破壊起点であり、その拡大図を図(b)に示す。  $20\text{ }\mu\text{m}$  程度の欠陥より破壊が生じていることが確認できた。破面は粒内破壊の様相が観察された。

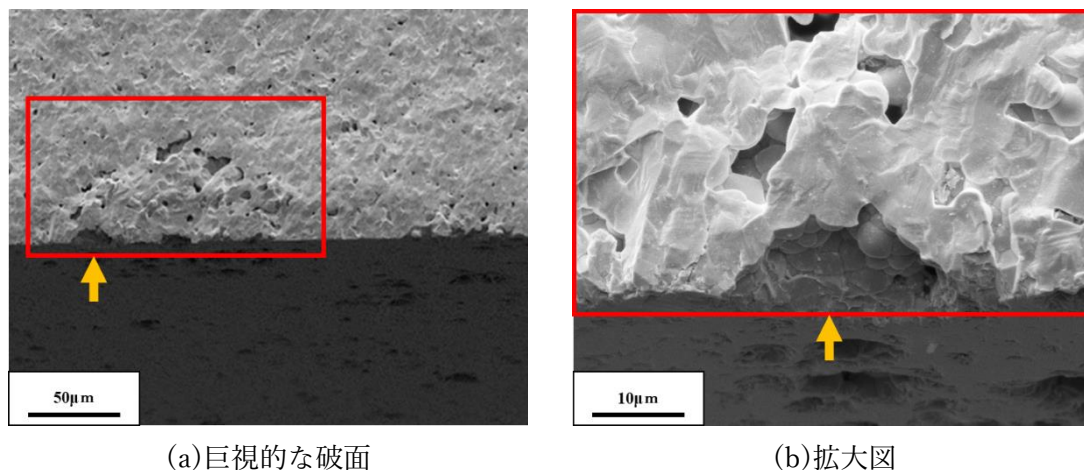


図 4-7 繰返し疲労試験(三角波)の破面

次に、試験片試験片 ( $\sigma=80\text{MPa}$ ,  $N_f=889$  回) の SEM による破面観察例を示す。巨視的な破面を示した図 4-8(a) では、枠で囲まれた領域が破壊起点であり、その拡大図を図(b)に示す。  $50\text{ }\mu\text{m}$  程度の欠陥より破壊が生じている。また破面側面より、き裂が生じており複数個所の欠陥が合わることにより破壊が生じたと考えられる。

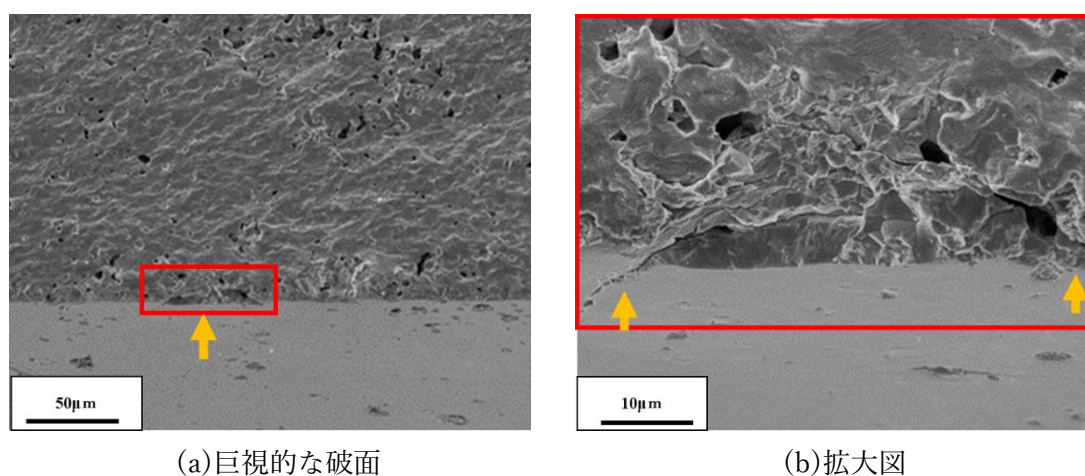


図 4-8 繰返し疲労試験(三角波)の破面

### 繰返し疲労試験(矩形波)

実験室環境下 ( $T=21.3^{\circ}\text{C}$ ,  $Hre=40.4\%$ ) における破断した試験片 ( $\sigma=110\text{MPa}$ ,  $t=172\text{s}$ ) の SEM による破面観察例を示す。巨視的な破面を示した図(a)では、枠で囲まれた領域が破壊起点であり、その拡大図を図(b)に示す。  $160\text{ }\mu\text{m}$  程度の欠陥より破壊が生じていることが確認できた。破面は粒界破壊の様相を示した後に粒内破壊の様相が見られた。疲労により、き裂が粒界を進んだ後、機械的に破断したためこのような破面が得られたと考えられる。

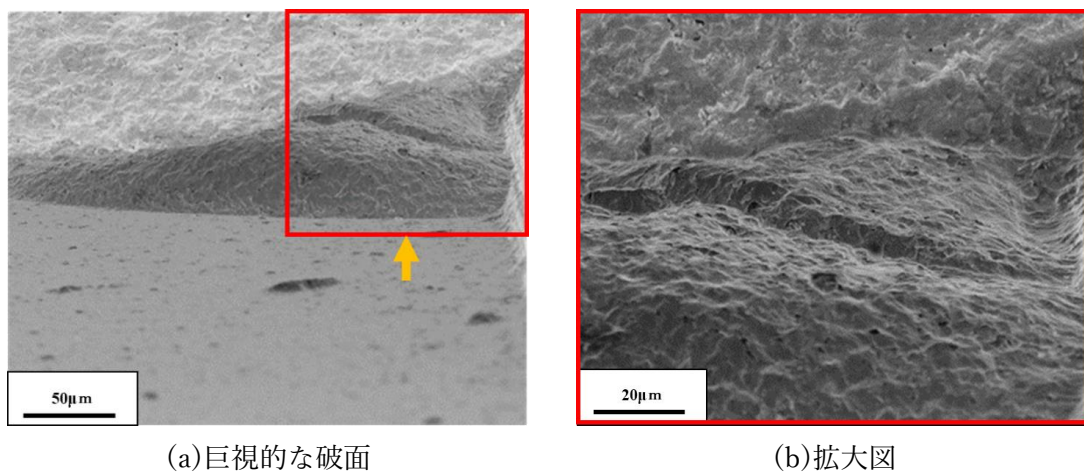


図 4-9 繰返し疲労試験(矩形波)の破面

#### 4.4. 実験室環境と疲労強度の関係

実験室環境と疲労強度比較を行った。以下に、試験片破断時の曲げ応力と環境(温度・湿度)関係を図 4-10(a)～(c)に示す。また、試験期間と環境(温度, 湿度)データを表 4-4 に示す。

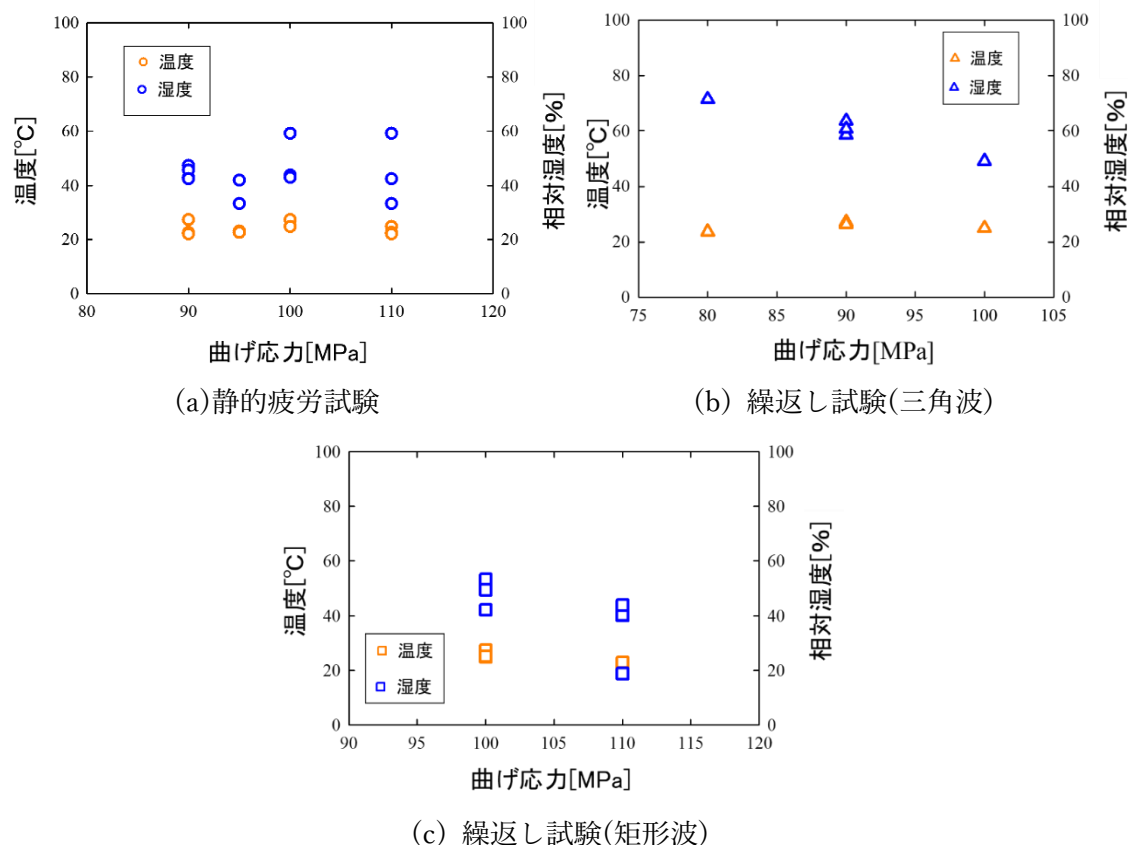


図 4-10 試験片破断時の曲げ応力と環境(温度・湿度)の関係

表 4-4 試験期間と環境(温度, 湿度)データまとめ

試験方法	試験期間	試験片破断時	
		気温 $T$ [°C]	湿度 $H_{re}$ [%]
静的疲労試験	2020 年 10 月 19 日～ 2020 年 11 月 29 日	22.2～27.4	33.4～59.3
繰返し試験(三角波)	2020 年 7 月 7 日～ 2020 年 10 月 23 日	23.7～27.2	49.1～71.5
繰返し試験(矩形波)	2020 年 10 月 22 日～ 2021 年 1 月 4 日	20.1～25	18.9～49.1

図 4-10(a)に示す静的疲労試験により破断した試験片は、 $Hre=40\%$ 程度において試験されていることが確認できた。一方、図 4-10(b)に示したような繰返し疲労試(三角波)では、主に夏期に試験を行ったため  $Hre=60\%$ 以上のとき、低い曲げ応力で破断している傾向が見られた。これらのことから、今回の試験における環境的要因として、湿度の影響が予想された。図 4-10(c)に示す繰返し疲労試(矩形波)では、 $Hre=60\%$ 以下において試験されていることが確認できた。また、( $\sigma=110\text{Pa}$ ,  $Hre=20\%$ 以下)での破断が見られた。これは、環境的要因に比べ、力学的要因が支配的であったためであると考えられた。今回の試験において室温の影響は見られなかった。

表 4-4 より試験時期における湿度の変化が大きい。これより、応力波形(三角波、矩形波)による疲労寿命への影響や繰返しの効果を把握するためには、環境制御下での試験を行い、実験室環境下との比較が必要であると考えられる。

## 5 章 結言

BNT-BT-ST 系非鉛圧電セラミックスの実験室環境下における疲労特性を調査した結果より以上の結論を得た.

- (1)本実験で作製した 85BNT-12BT-3ST の曲げ強さは 138 MPa であった.
- (2)静的強度の 65%程度の曲げ応力において遅れ破壊が生じた.
- (3)繰返し疲労試験より, 疲労寿命に対する応力波形の影響が見られたが, 本研究では, 試験環境の影響と分離することはできなかった.
- (4)静的疲労試験と繰返し疲労試験の比較より, 材料の疲労に対する繰返し荷重の効果は見られなかった.
- (5)破面観察より, 繰返し疲労試験(矩形波)では粒界破壊, (三角波)では粒内破壊の様相が見られた.

## 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)藤井   一郎    ナノドメインエンジニアリングによる高性能  
非鉛圧電材料の開発
- (3)青木   正光    欧州の環境規制－WEEE/RoSH&REACH  
特集：地球環境と表面処理技術  
Vol.57,No12, (2006)
- (4)ここが知りたい EU   RoSH 指令              [https://pub.nikkan.co.jp/uploads/book/pdf\\_file4d37d0a0d6681.pdf](https://pub.nikkan.co.jp/uploads/book/pdf_file4d37d0a0d6681.pdf)
- (5)日本 AEM 学会編                                  無鉛圧電セラミックス・デバイス  
養賢堂(2008)
- (6)楠本   慶二    85(Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>) TiO<sub>3</sub>-12BaTiO<sub>3</sub>-3SrTiO<sub>3</sub> 系  
無鉛圧電セラミックスの圧電特性  
独立行政法人産業技術総合研究所(2005)
- (7)小林英男   川久保隆                              疲労－セラミックと金属の違い  
日本金属学会会報第 27 巻第 10 号(1988)
- (8)岸本   秀弘   崔   乾・堀部   進                      セラミックスの疲労を考えよう  
金属臨時増刊号 (1993)
- (9)S. W. Freiman                                      in Strength of Inorganic Glass, edited by  
C.R.Kurjian, Plenum Press, New York(1985)P197.
- (10)橋田   浩之    BNT 圧電特セラミックス分極材の遅れ破壊  
高知工科大学大学院   修士論文(2011)
- (11)原   浩之    多結晶圧電セラミックスの遅れ破壊挙動のメゾスコピック検討  
高知工科大学大学院   修士論文(2016)

(12)松尾陽太郎

セラミックスの寿命と破壊-ワイブル統計の利用-  
内田老鶴圃(1989)

#### 謝辞

本研究に際して様々なご指導いただきました楠川量啓教授に深く感謝いたします。  
また共に研究を行った筒井爽太氏，材料強度学研究室の皆様に感謝いたします。