

学術論文

非鉛系圧電材料 BNT の高性能化に関する研究

Development of High-performance Lead-free BNT Piezoelectric Materials

裘 進浩	(東北大学)	正員
谷 順二	(東北大学)	正員
松田 和也	(東北大学)	
折笠 和之	(東北大学)	
高橋 弘文	(富士セラミックス)	

Jinhao QIU	Tohoku University	Member
Junji TANI	Tohoku University	Member
Kazuya MATSUTA	Tohoku University	
Kazuyuki ORIKASA	Tohoku University	
Hirofumi TAKAHASHI	Fuji Ceramics Corporation	

This study aims to fabricate high-performance lead-free piezoelectric materials by using a hybrid sintering process, which is a combination of microwave heating and hot-press. The hybrid sintering process was found to be able to improve the density and consequently the piezoelectric properties of PZT and PNN-PZT materials in the former study. The lead-free piezoelectric materials used in this study are BNT $[(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3 + 0.1\text{wt}\%\text{MnO}_2]$. The BNT was sintered with the hybrid process, the conventional process, the microwave process and the hot-press process and the piezoelectric properties of the acquired specimens were investigated and compared. The results show that electromechanical coupling factors, k_p and k_t of the specimens of the hybrid process increases due to higher density and larger grain size, but the dielectric constant $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ decreases due to the residual strain generated by the pressure during sintering.

Keywords Piezoelectric, Hybrid Sintering, Hot-Press, Microwave Sintering, BNT, Residual Strain.

1 緒言

現在、多くの分野で使用されている高性能圧電材料は PZT や PNN-PZT 系を中心としており、主成分として多量の鉛を含んでいる。しかし、鉛は廃棄処理等によって環境や生態系に悪影響をもたらすことが報告されており鉛を含む工業製品は欧米を中心に規制され始めている。このような状況から、環境にやさしい非鉛系圧電材料の研究・開発は急務かつ、必要不可欠であると考えられ、現在使用されている PZT 系の圧電材料と同等の性能を有する非鉛系圧電材料の研究開発[1,2]が活発に行われている。

本研究では非鉛系圧電材料として比較的高い圧電特性を示す BNT $[(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3 + 0.1\text{wt}\%\text{MnO}_2]$ を選択し、非鉛系圧電材料の高性能化に関する研究を行った。高性能化へのアプローチとして、圧電特性向上の一要因である高密度化に注目し、ホットプレス

焼結法とマイクロ波焼結法を組み合わせたハイブリッド焼結法を用いて焼結実験を行った。以前の研究で、ハイブリッド焼結法は PZT 系圧電材料の高性能化に有効であることが報告されている[3-7]。今回、非鉛系圧電材料 BNT においても特性が向上するかを調べるため、ハイブリッド焼結した試料と一般的な電気炉を用いて焼結（以後、従来焼結）した試料を中心に圧電特性を調査した。また、ホットプレス焼結法とマイクロ波焼結も比較のために行い、各焼結方法と圧電特性の関係を調べた。

2 実験方法

2.1 原料粉末の作製及び成形

原料粉末の Bi_2O_3 (純度 99.9%), Na_2CO_3 (純度 99%), TiO_2 (純度 99.9%) と MnO_2 (純度 99.99%) を BNT $[(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3 + 0.1\text{wt}\%\text{MnO}_2]$ の組成になるよう秤量し、自動乳鉢により 1 時間乾式混合を行った。得られた混合物を電気炉を用い 800°C (昇温, 冷却共に 100°C/h) で 2 時間仮焼を行いその後、水に分散

連絡先: 裘 進浩, 〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1, 東北大学流体科学研究所,
e-mail: qiu@ifs.tohoku.ac.jp

剤としてマリアリムを原料粉末に対して 0.15wt%加えたものを溶媒として、ボールミル (ϕ 5mm ジルコニア製ボール使用) で 24 時間粉碎し、乾燥したものを原料粉末とした。原料粉末の粒度分布をレーザー回折式粒度分布測定装置で測定した。測定結果を Fig. 1 に示す。平均粒径は $0.78\mu\text{m}$ であり粒度分布のピークが一つの良質な原料粉末が得られた。次に、5%のポリビニルアルコール (PVA) 水溶液に対してエタノールを 5wt%加えたものをバインダーとして原料粉末に対して 1.5wt%添加し乳鉢混合を行った。得られた粉末を目の開き $100\mu\text{m}$ のふるいに通した後、200Mpa の圧力を加えて直径 15mm、厚さ 1mm の円盤と直径 15mm 厚さ 15mm の円柱状の成形体を作製した。これらを 700°C で 5 時間、脱脂焼結を行いバインダーを除去した後、本焼成用の試料として用いた。

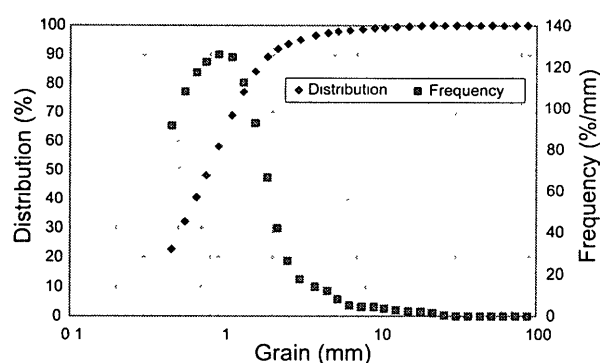


Fig. 1 Distribution of particle size in the powder.

2.2 焼結

2.2.1 従来焼結とホットプレス焼結

厚さ 1mm の試料を用いて従来焼結を行った。焼結温度依存性を調べるため焼結温度を 1050°C 、 1100°C 、 1150°C 、 1200°C 、 1250°C (昇温、冷却共に $100^\circ\text{C}/\text{h}$) で 2 時間保持の条件で焼結を行った。また特性比較用として厚さ 15mm の試料を用いてホットプレス焼結も行った。昇温速度 $100^\circ\text{C}/\text{h}$ で焼結温度の 1150°C まで昇温させ、焼結温度に達してから 2 時間保持しこの間、試料に 20Mpa を加える条件で焼結を行った。得られた試料を 0.5mm の厚さに研磨した後、アルキメデス法により試料密度を測定した。次に銀ペーストを試料に塗布し 700°C で焼き付け電極を形成した。この試料を 60°C のシリコンオイル中で $7\text{kV}/\text{mm}$ の DC 電界を 10 分間印加して分極を行った。

分極した試料の材料定数測定は、 d_{33} メータ、インピーダンスアナライザ HP4294A を用いて、電子材料工業規格 (EMAS-6100) に定められた方法によって測定した。また、焼結体の内部組織を調べるため焼結体を 975°C で熱エッチングを行ったあと走査型電子顕微鏡 (SEM) を用い、試料表面の組織を観察した。また、X 線回折測定 (XRD) も行った。

2.2.2 ハイブリッド焼結

ハイブリッド焼結はマイクロ波焼結の特徴であるマイクロ波吸収による試料自身の発熱を利用した急速加熱、内部加熱、均一加熱に加えてホットプレスの特徴である圧力付加による固相反応の促進と気孔除去による高密度化が可能である焼結方法である。

ハイブリッド焼結装置はマルチモード型アプリケーションータと油圧プレス機によって構成され、マイクロ波による加熱とプレス加圧を同時に行うことができる。ハイブリッド焼結装置のアプリケーションータ内の概略図を Fig. 2 に示す。今回使用したマイクロ波の周波数は 28GHz 、最大出力は 10kW で、油圧プレス機の最大出力は 49kN である。マイクロ波は導波管によりアプリケーションータ内に導入され、アプリケーションータ内部で多重反射を繰り返しマルチモードに変換されアプリケーションータ内の空間内に均一に分布するように設計されている。

試料温度は試料下部に Pt 熱電対を接触させて測定し、設定値に追従するよう PID コントローラによってフィードバック制御される。試料構成を Fig. 3 に示す。プレス用の金型はアルミナ製で、試料と金型の接着を防ぐために試料と金型の隙間に安定化ジルコニアを充填している。

本実験では厚さ 15mm の試料を用いてハイブリッド焼結を行った。ハイブリッド焼結の温度スケジュー

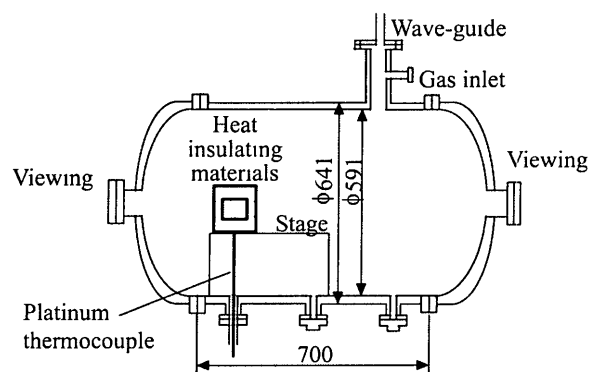


Fig. 2 Configuration of applicator.

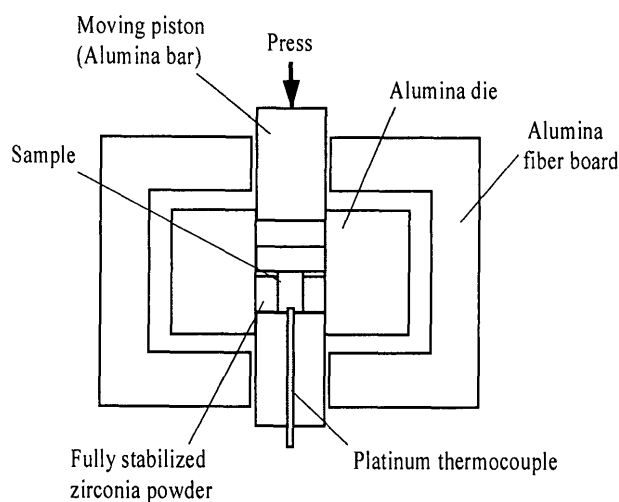


Fig. 3 Principle of hybrid sintering.

ールを Fig. 4 に示す。室温から 600°C まで 400°C/h で昇温させ、その後焼結温度まで 600°C/h で昇温させた。焼結温度依存性を調べるため焼結温度を 1000°C, 1050°C, 1100°C, 1150°C と変化させ、焼結温度に到達後 30 分間保持しこの間、試料に圧力 20Mpa を加える条件で焼結を行った。更に、焼結時間依存性を調べるため 1100°C に到達してから 2 時間保持し試料に 20Mpa を加える条件とプレス効果を調べるため 1150°C で 30 分保持し圧力 0 の条件（マイクロ波焼結に対応する）で焼結を行った。またそれぞれ、焼結温度に達し決められた時間保持した後、100°C/h で冷却を行った。得られた焼結体は切断機により厚さ 0.6mm 程度にスライスした後、従来焼結と同様に研磨、密度測定、電極形成、分極、材料定数測定、SEM 観察、X 線回折を行った。

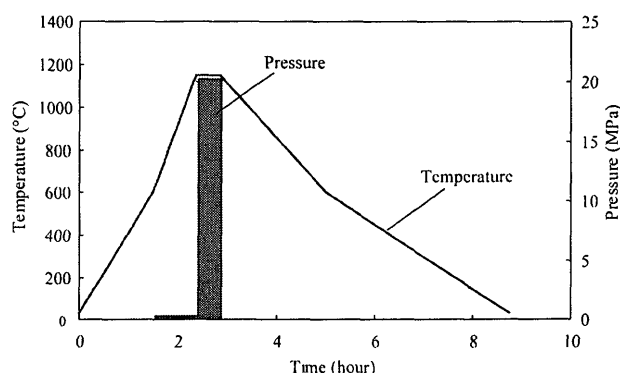


Fig. 4 Temperature and pressure schedule of hybrid sintering process.

3 実験結果と考察

3.1 密度測定結果と内部観察結果

密度測定結果を Fig. 5 に示す。以後、従来焼結を con, ハイブリッド焼結を HB, ホットプレス焼結を HP, マイクロ波焼結を MW と表すことにする。従来焼結体の結果を見ると温度と共に密度は上昇し 1150°C で密度のピークとなっている。そして 1200°C 以降は徐々に密度が下がり始める。1150°C と 1200°C の焼結体の SEM 写真を Fig. 6 に示す。1150°C で緻密化が進んでのに対し、1200°C では大きな空孔が発生しているのが確認できる。これは 1200°C では BNT の成分が蒸発したために生じた空孔であると考えられる。また、ハイブリッド焼結体に関しては 1000°C 付近でもかなり密度が高い状態で温度と共に密度が上昇し 1100°C で最も高い値となった。そして 1150°C では密度が下がり始めた。またこの 1150°C では、試料の一部が熔融して金型に付着するという現象が起きた。これらの結果から、従来焼結とハイブリッド焼結では最も密度の高くなる温度が異なることや最適な焼結温度帯域の幅が極めて狭いことがわかる。

また、HB-1100°C-30min に比べ HB-1100°C-2h と HP-1150°C-2h の密度は僅かに増加した。これらは従来焼結体の最高密度よりも大きな値である。HB-1100°C-30min と HB-1100°C-2h の SEM 写真を Fig. 7 に示す。両方とも緻密化がすすんでいるのが、HB-1100°C-30min に比べ HB-1100°C-2h の焼結体の方が粒径が大きくなっているのが確認できる。

一方、マイクロ波焼結体は 1150°C で焼結し熔融した形跡もみられなかったが、同温度の従来焼結体よりも密度は低下した。これはマイクロ波焼結に用いた厚さ 15mm の試料では成形の際に大きな圧力分布ができ成形密度が低くなる傾向があることに加え、焼結中に圧力を付加しないために空孔を外部に放出しにくかったことが影響していると思われる。

以上の結果を踏まえると、焼結時にプレス機構を含むハイブリッド焼結やホットプレスはプレス効果により効率的に試料内部の気孔除去を行うことができ密度を増加させるのに有効な手段であることが確認できる。また、ハイブリッド焼結では保持時間が 30 分でも 2 時間でもほぼ同程度の密度であり、保持時間 30 分でも十分にプレス効果が表れ、内部の気孔を除去でき焼結保持時間を長くしてもそれほど密度は変わらないということがわかる。

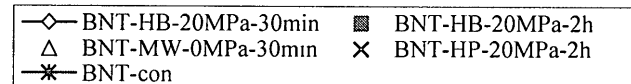
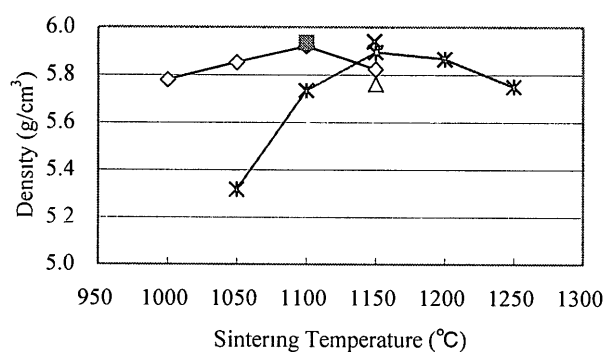
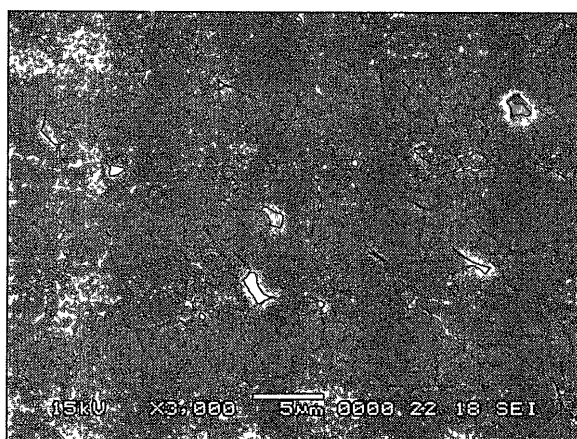


Fig. 5 The density ρ of sintered specimens.

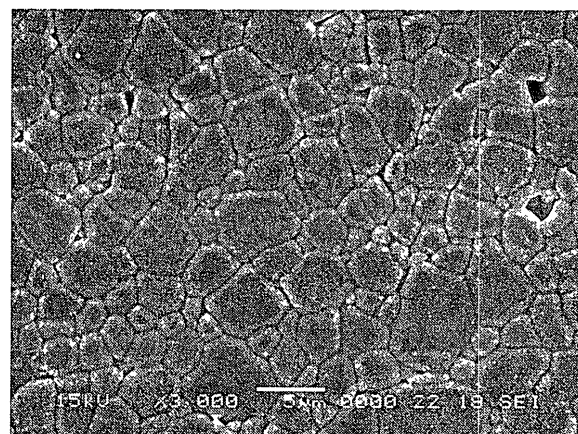


(a) Sintered at 1150°C.

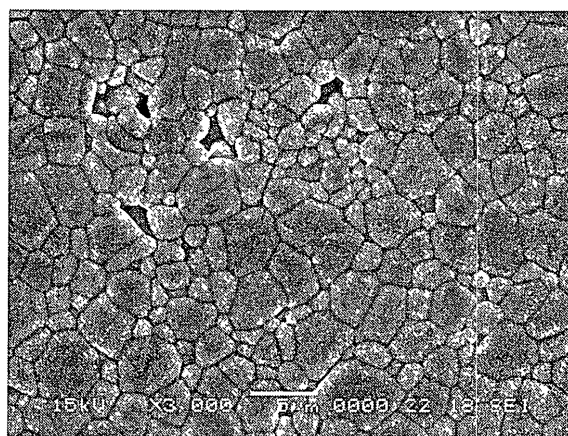


(b) Sintered at 1200°C.

Fig. 6 Microstructure of the specimens sintered using the conventional process.



(a) Sintered at 1100°C and 20MPa for 30 minutes.



(b) Sintered at 1100°C and 20MPa for 2 hours.

Fig. 7 Microstructure of the specimens sintered using the hybrid process.

3.2 圧電特性測定結果

電気機械結合係数の測定結果を Fig. 8 に示す。1050°Cの従来焼結の焼結体は分極時にリークしてしまい測定できなかった。円盤の径方向での電気機械結合係数 k_p はハイブリッド焼結体で従来焼結体に比べ若干増加していることがわかる。また、同様に円盤の厚み方向の電気機械結合係数 k_t もハイブリッド焼結体で増加している。尚、 k_t に比べて k_p の値がかなり小さいがこれは BNT に圧電異方性があるためである。このようにハイブリッド焼結では従来焼結に比べ特性が向上する傾向が確認できるが、これは焼結体の密度が増加したためと思われる。また、ハイブリッド焼結 1100°C-20MPa-30min と 1100°C-20MPa-2h で k_t を比べると後者の方で大幅に増加している。この要因を考えると密度はほぼ同程度であ

るので違いは焼結体の平均粒径の大きさということになる。Fig. 9 に焼結体の SEM 観察によりインターセプト法から算出した焼結体の平均粒径測定結果を示す。これにより、1100°C-20MPa-2h の方が平均粒径で 1 μ m 程大きいことがわかる。よって平均粒径の増大により k_t の特性も向上したと思われる。またこれらのメカニズムは以下のように考察できる。密度の増加により試料に含まれる空孔の割合が減るので圧電特性は全体的に向上する。また、結晶粒界自体は圧電性を持たず、電気抵抗や振動の伝達ロスとして働くが、粒径が増大すると単位体積あたりに含まれる粒界の総面積が減り結果として粒界により生じる電気抵抗や振動の伝達ロスが減るために特性が向上するのだと考えられる。

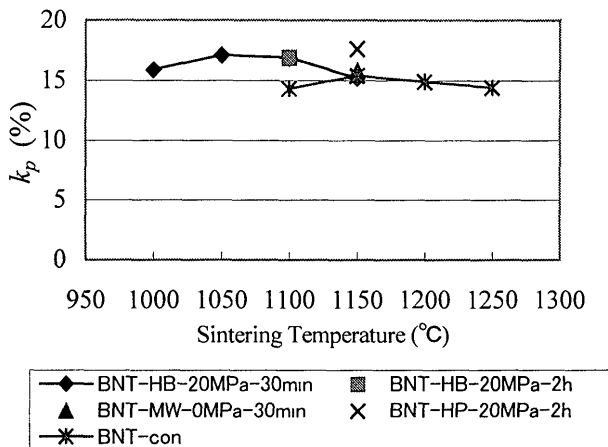
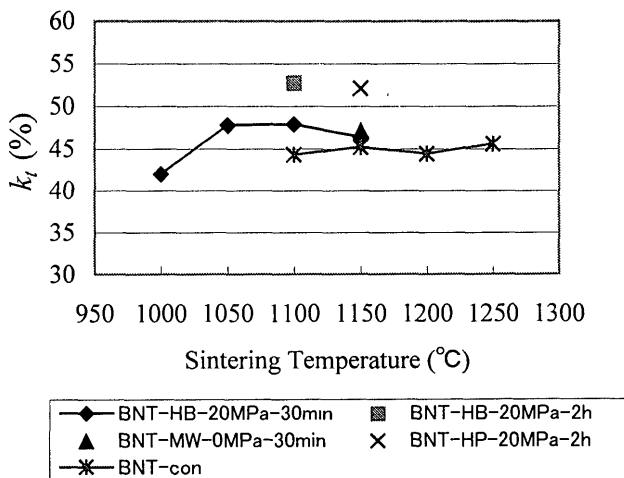
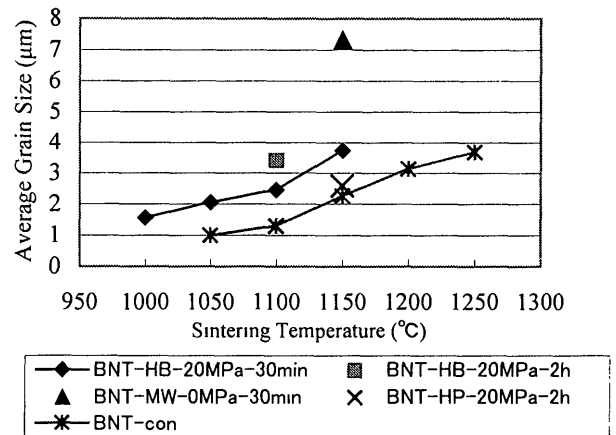
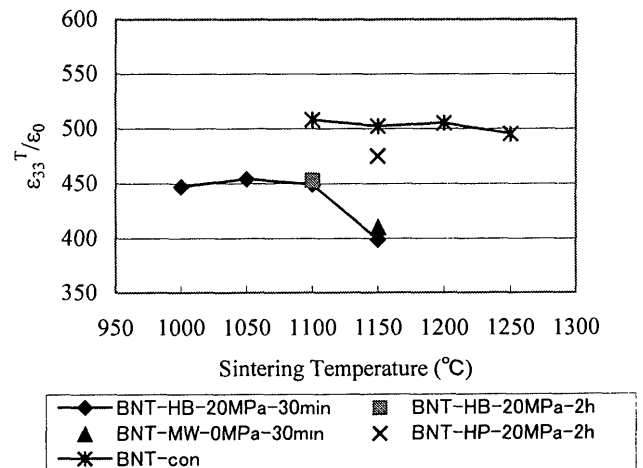
(a) coupling factor k_p .(b) coupling factor k_t .Fig. 8 Electromechanical coupling factors, k_p and k_t of sintered specimens.

Fig. 9 Average grain size of sintered specimens.

次に比誘電率 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ の測定結果を Fig. 10 に示す。一般的に比誘電率は焼結体の密度増加に伴って大きくなる傾向にあるが、今回測定した結果ではこのような傾向にはならず、密度の低い従来焼結体の方が比誘電率は大きいという結果になった。そのためハイブリッド焼結体やホットプレス焼結体では密度増加による比誘電率の増加分を打ち消すその他の要因があると考えられる。要因として考えられるのは残留ひずみによる比誘電率低下の可能性である。残留ひずみがあると、結晶格子内のイオン変位によって生じる自発分極に影響が生じ、今回の場合自発分極が減少するほうに作用し、比誘電率も低下したのだと考えられる。

Fig. 10 Dielectric constant $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ of sintered specimens.

次に圧電定数 d_{33} の測定結果を Fig. 11 に示す。ハイブリッド焼結体と従来焼結体で大きな差はみられない。これは d_{33} が比誘電率と電気機械結合係数の

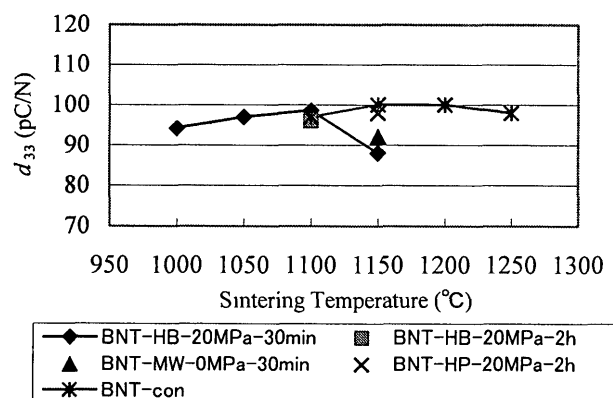


Fig. 11 Piezoelectric constant d_{33} of sintered specimens.

積で表されるためであり、従来焼結、ハイブリッド焼結共に比誘電率と電気機械結合係数のどちらか一方が高く他方は低いということから、結果としてどちらも圧電定数 d_{33} は 100pC/N 程度の値になっていると思われる。

3.3 X線回折結果

焼結温度の低い従来焼結 1050°Cやハイブリッド焼結 1000°Cのものと逆に高い従来焼結 1250°Cではペロブスカイト相以外のピークが若干確認されたが、それ以外ではペロブスカイト相のみのピークが得られていることが確認できる。従来焼結 1150°Cとハイブリッド焼結 1100°C-20MPa-2h のもので比較を行った結果を Fig. 12 に示す。この結果からハイブリッド焼結したものでは回折ピーク位置 2θ が右側にシフトしていることが確認できる。この現象はブラッグの反射式 $n\lambda = 2d\sin\theta$ から考えると、面間隔 d が小さくなることに対応する。このことから結晶には X 線の反射面に垂直な方向、つまり試料をプレスした方向に残留ひずみが内在していることが確認できる。また、回折ピークの半値幅の大きさはほとんど変化していないことから、不均一な残留ひずみはそれほどないことがわかる。

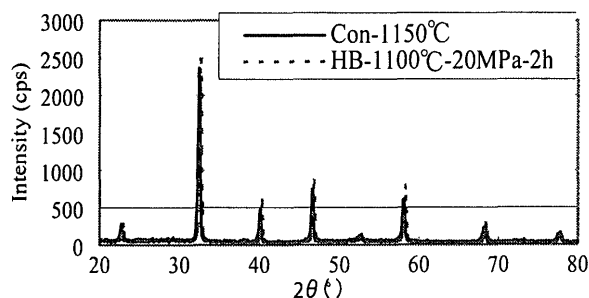


Fig. 12 The XRD result of Con-1150°C and HB 1100°C-20MPa-2h sintered specimens.

4 結言

ハイブリッド焼結により特性向上の要因となる密度の増加、結晶粒径の増大を満たした試料を作製し電気機械結合係数を増加させることができたが、逆に比誘電率が低下してしまった。その結果圧電定数 d_{33} も低下してしまった。この原因としては焼結時に生じた残留ひずみの影響が大きいと思われる。

PZT 系の場合と比べて非鉛圧電材料 BNT ではハイブリッド焼結で大きく特性を向上させることはできなかった。今回用いた材料は残留ひずみの影響が大きく影響していると考えられる。材料によりこれらの影響の度合いが違うために、ハイブリッド焼結の効果に大きな違いが生じるのだと思われる。

(2004 年 11 月 25 日受付)

参考文献

- [1] H. Nagata, T. Takenaka, $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ -based Non-lead Piezoelectric Ceramics I, *Journal of Korean Physical Society*, Vol.32, pp S1298-S1300, 1998
- [2] T. Takenaka, K. Maruyama, K. Sakata, $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ System for Lead-Free Piezoelectric Ceramics, *Japanese Journal of Physics*, Vol 40, No.9B, pp.2236-2239, 1991.
- [3] H. Takahashi, K. Kato, J. Qiu, J. Tani, and K. Nagata, Property of Lead Zirconate Titanate Ceramics using Microwave and Hot-Press Hybrid Sintering Process, *Jpn J Appl Phys.*, Vol.40, No.9B, pp.5642- 5646, 1991.
- [4] T. Takenaka, A. Hozumi, T. Hata, K. Sakata, Mechanical Properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ -based Piezoelectric Ceramics, *Silicates Industrials*, pp.7-8, pp.136-142, 1993.
- [5] K. Okazaki, H. Takemoto, and K. Takahashi, Sintering Process of Dielectric Materials by Hot-Pressing, *Memories of the Defense Academy, Japan*, Vol. 5, No.2, pp 151-160, 1965.
- [6] H. Takahashi, K. Kato, J. Qiu, J. Tani and K. Nagata, Fabrication of High-Performance Lead Zirconate Titanate Actuators Using the Microwave and Hot-Press Hybrid Sintering Process, *Japan journal of Applied Physics*, Vol 40, No.7, pp.4611-4614, 2001.
- [7] H. Takahashi, K. Kato, J. Qiu, J. Tani, and K. Nagata, Property of Lead Zirconate Titanate Ceramics using Microwave and Hot-Press Hybrid Sintering Process, *Japan Journal of Applied Physics*, Vol 40, pp 5642-5646, 2001.