

# 粒子配向による圧電ゴムの特性向上

間々田 祥吾\* 佐藤 大悟\* 矢口 直幸\*  
鈴木 実\* 半坂 征則\*

## Improvement in Performance of Piezoelectric-rubber Using Particles Orientation

Shogo MAMADA Daigo SATO Naoyuki YAGUCHI  
Minoru SUZUKI Masanori HANSAKA

Piezoelectric-rubber is expected to use as sensor, actuator and vibration reduction device at places where current piezoelectric ceramics such as lead zirconate-titanate (PZT) cannot be used because of the brittleness. However, piezoelectric performance of current piezoelectric-rubber was not enough to use as practical use. Therefore, we have found out a method by which PZT particles are oriented with keeping the size in order to improve the piezoelectric property. We disperse PZT particles in the uncured silicone rubber as the first procedure of the proposed method. After that, the silicone rubber is cured while applying DC electric field and then PZT particles are surely oriented. By comparing the oriented PZT with the not-oriented PZT, it has been revealed that the orientation of PZT particles contributes to the improvement of piezoelectric performance.

キーワード：圧電ゴム，電場，PZT 粒子，配向，圧電セラミックス

### 1. はじめに

圧電材料は機械的入力（力やひずみ）に対して電氣的出力（電圧や電流）を発生し、逆に電氣的入力に対して機械的出力を発生する材料である。この特性を利用してセンサやアクチュエータとして応用され、近年では振動低減デバイスとしても注目されている。しかし、現在一般的な圧電材料として使われている圧電セラミックは、もろいため、衝撃的な力が加わる箇所での使用や複雑な形状への成型が困難である等の課題がある。

これに対し、ゴム材料中に圧電セラミックの粒子（以下、圧電粒子と称する）を混合し、高電場を印加（分極処理）して圧電性能を付与した圧電材料（以下、圧電ゴムと称する）が、柔軟性や自在な形状に成型できるなどゴム材料の利点を活かした材料として検討されてきた<sup>1), 2), 3)</sup>。一方、ゴム材料の特性を活かすにはより少ない圧電粒子の混合量で大きな圧電性能を得る必要がある。しかし、圧電粒子の混合量が少ないと圧電性能を持たない電気絶縁体であるゴム材料内に粒子が孤立するため性能の向上が困難である。

そこで、少量の圧電粒子で圧電ゴムの性能を向上させる方法が求められる。その方法の1つとして、流動性の媒体内で粒子を配向させて材料特性を変化させる電気粘性流体<sup>4)</sup>を参考に、ゴム材料中で圧電粒子を特定方向に配向させて、粒子が連なった複数の列を形成することで

圧電性能の向上をはかる方法を検討した。以下、圧電粒子が配向した圧電ゴムの配向型圧電ゴムと称する。また、圧電ゴムの性能は混合する粒子の混合量や粒子径などの影響を受けることから、これらの影響についても検討した。本報ではこれら圧電ゴムの性能向上のための検討結果について報告する。さらに、圧電ゴムのセンサとしての適用可能性を検証した結果についても報告する。

### 2. 圧電性能の目標値

圧電材料の圧電性能を示す指標には、圧電ひずみ定数  $d$  が用いられる。 $d$  は以下の式で表わされる。

$$d = \frac{Q}{F} = \frac{\gamma}{E} \quad (1)$$

ここで、 $F$  は圧電材料に与えられた応力 [ $\text{N/m}^2$ ]、 $Q$  は生じた電荷密度 [ $\text{C/m}^2$ ]、 $E$  は与えられた電場 [ $\text{V/m}$ ]、 $\gamma$  は生じたひずみである。 $d$  が大きいと力を加えた際に発生する電荷量（これに伴う電流）あるいは電場を加えた際に発生するひずみが大きく、 $d$  が大きいほど圧電性能が高い。現在、アクチュエータや振動低減デバイスに使われている圧電セラミックの  $d$  は  $100 \sim 600 [\text{pC/N}]$  であり、圧電ゴムも同程度まで性能向上できれば、圧電セラミックと同様な用途への使用が期待できる。一方、本研究を始める以前の圧電ゴムの  $d$  は最大で  $20 \text{pC/N}$  程度であることから、本研究では、圧電ゴムの  $d$  の値を  $100 \text{pC/N}$  程度にすることを目標とした。

\* 材料技術研究部 防振材料研究室

特集：材料技術

3. 配向型圧電ゴムの性能向上

3.1 ゴム材料中の圧電粒子の配向

従来の圧電ゴムは汎用のゴム材料と同様に、ゴムを成型する前にゴム原料に圧電粒子を混練りし、それを加硫（熱と圧力を加えてゴムを化学反応させる）成型して作製している。この場合、圧電粒子が圧電性能を持たないゴム材料中に孤立して分散してしまい、圧電性能が低くなる。そこで、図1に示すようにゴム材料中で圧電粒子が厚さ方向に配向し、粒子同士が接すれば分極および電荷の移動が容易となる上に、厚さ方向にゴム材料のみで構成される部位が多く残るため、ゴム材料の柔軟性を失わずに圧電性能が向上すると考えられる。

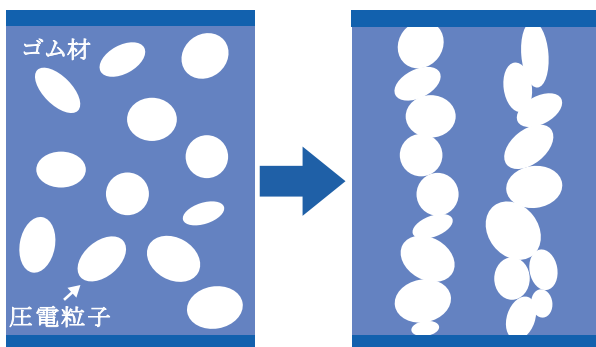


図1 ゴム材料中での圧電粒子の配向

3.2 電場による圧電粒子の配向

圧電粒子は電場中に置かれた場合、電場方向と同じ方向に分極し、電気双極子モーメントが誘起される。この電気双極子モーメントは圧電粒子が媒体中に置かれた場合、次式で表わされる<sup>4)</sup>。

$$\mathbf{p} = 4\pi\epsilon_f\epsilon_0 \left( \frac{\epsilon_p - \epsilon_f}{\epsilon_p + 2\epsilon_f} \right) a^3 \mathbf{E} \quad (2)$$

ここで、 $\mathbf{p}$ は電気双極子モーメント[Cm]、 $\mathbf{E}$ は外部電場[V/m]、 $\epsilon_f$ は媒体の比誘電率、 $\epsilon_0$ は真空の誘電率(8.854 × 10<sup>-12</sup>F/m)、 $\epsilon_p$ は圧電粒子の比誘電率、 $a$ は圧電粒子の粒子直径[m]である。式(2)より、媒体中の圧電粒子の電気双極子モーメントの大きさは粒子の粒径や外部電場の大きさなどの影響を受ける。

さらに、圧電粒子が単体でなく近傍にも存在する場合、それぞれの粒子に誘起された電気双極子モーメントが相互作用する。ここで、媒体中に粒子*i*と粒子*j*の2つの圧電粒子が存在し、そこへ外部電場が印加された場合を想定すると、粒子*i*と粒子*j*に作用する力 $\mathbf{F}_{ij}$ は次式で示される。

$$\mathbf{F}_{ij} = \frac{3}{4\pi\epsilon_f\epsilon_0} \left[ p^2 \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^5} - 5(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}_{ij})^2 \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^7} + 2(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}_{ij}) p \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^5} \right] \quad (3)$$

ここで、 $\mathbf{r}_{ij}$ は粒子*i*と*j*の間の位置ベクトルである。式より、外部電場によって媒体中の2つの圧電粒子に

作用する力の大きさは各粒子の電気双極子モーメントの大きさや粒子間距離に依存し、力の方向は外部電場、電気双極子モーメントおよび粒子の位置関係に依存することがわかる。

図2は式(3)の計算結果における粒子間に作用する力の向きと大きさを模式的に示したものであり、図中の矢印の長さが力の大きさ、方向が力の方向を示す。計算では粒子*i*の位置を固定し、粒子*j*の位置を円周上で変化させた場合に粒子*j*に働く力を求めた。粒子*i*と*j*の位置関係が電場方向と平行の場合は、互いの粒子が近づく力が働き、垂直の場合は、互いの粒子が離れる力が働くことがわかる。計算では粒子2つを想定したが、圧電粒子の数が多い場合には、それぞれの粒子の相互作用で電場方向に位置する粒子同士は接近し、電場方向と垂直に位置する粒子同士は離れると考えられる。その結果、分散していた圧電粒子が図1の右図のように配向させることが可能となる。

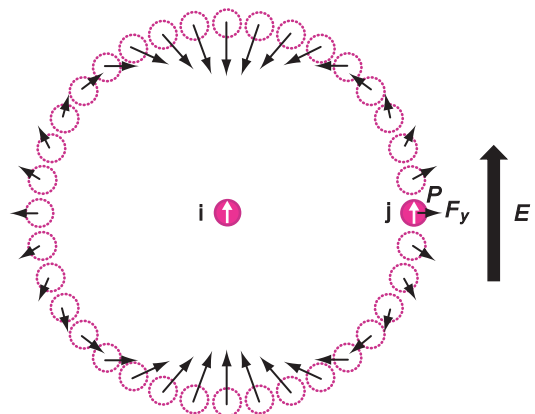


図2 電場中で圧電粒子に働く力

4. 配向型圧電ゴムの作製

4.1 圧電性能に影響を与える因子

圧電ゴムの圧電性能に影響を与える因子には次の条件がある。

- ・ 分極条件（時間、電圧）
- ・ 圧電粒子の粒子径
- ・ 圧電粒子の混合量

分極条件については予備試験で適切な条件を見出した上で圧電粒子の粒子径および混合量について検討した。これまでの知見<sup>1), 2), 3)</sup>では粒子径が大きく、混合量が多いほど圧電性能は向上すると考えられる。

4.2 使用材料

配向型圧電ゴムの作製にあたりゴム材料に求められる条件は次の通りである

- ・ 配向前は圧電粒子が自由に動ける液体状である。
- ・ 電気絶縁性が高く、分極の際に絶縁破壊しない。

- ・ 圧電粒子が電場配向した後は硬化して固体状となる。条件を満たすゴム材料の1つとして表1の熱硬化型シリコーンゴム KE-106（信越化学工業(株)製）を選んだ。

表1 シリコーンゴムの物性値（カタログ値）

密度 (g/cm <sup>3</sup> )	比誘電率 $\epsilon_r$	硬化前の 粘度 (Pa・s)	絶縁破壊 強さ (kV/mm)	硬化条件 (min/°C)
1.02	3.1	3.5	23	30/150

圧電粒子は圧電セラミックの中でも圧電性能に優れ入手し易いチタン酸ジルコン酸鉛（以下、PZTと略する）粒子を選んだ。選んだPZTは製造メーカーの異なる2品目である。表2に2品目の物性値を示す。

DPZ-LQ-S1では粒子径が圧電性能に与える影響について検討するため、同じ物性値の平均粒径の異なる4種類の粒子A、B、C、Dを使用した。図3に4種類の粒度分布を示す。それぞれの平均粒径は、約0.5 $\mu\text{m}$ 、約10 $\mu\text{m}$ 、約35 $\mu\text{m}$ 、約66 $\mu\text{m}$ である。一方、Z-711の平均粒径は500 $\mu\text{m}$ である。これらの粒子を作製後の圧電ゴム中の粒子の濃度が0～60Vol%の範囲となるように混合し、粒子の混合量が圧電性能に与える影響を検討した。

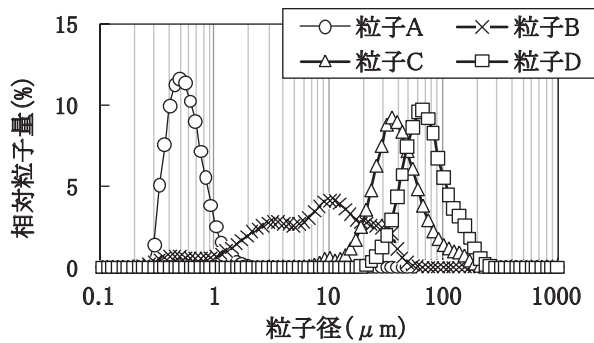


図3 DPZ-LQ-S1の粒度分布

#### 4.3 作製手順

配向型圧電ゴムの主な作製手順は以下の通りである。

- 1) 未硬化のシリコーンゴム中にPZT粒子を加え、ハイブリッドミキサーHM-500（キーエンス(株)製）で3分間ずつ攪拌および脱泡する。
- 2) 直径50mmの穴を設けた厚さ2mmのベークライトを下側の電極に固定し、穴内に1)の試料を注入した

後、上側の電極で挟み込む（図4）。

- 3) 2)の状態では恒温層内に設置し、両電極間の電場が3kV/mmとなるように直流電圧を印加する。これによってPZT粒子は配向しながら分極される。
- 4) 電圧を印加しながら、100°Cで1時間静置してシリコーンゴムを硬化させ、硬化後、セルから取り出す。

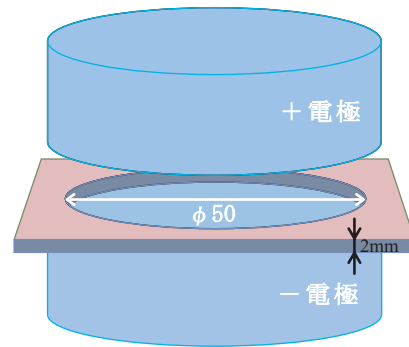


図4 作製時に使用したセル

#### 4.4 作製した試料の状況

図5に示すように作製した圧電ゴムは柔軟性があり、屈曲させても混合した圧電粒子が離脱するなどの異常は認められなかった。



図5 作製した試料の外観

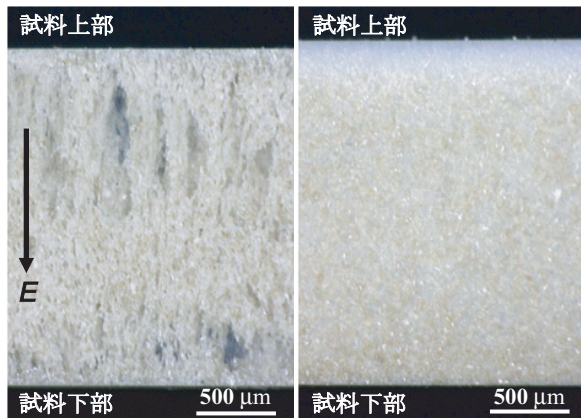
DPZ-LQ-S1の粒子C（平均粒径約35 $\mu\text{m}$ ）を用いて作製した圧電ゴムの断面観察結果を図6に示す。(A)はシリコーンゴムの硬化中に電場を印加した試料、(B)は硬化後に電場を印加した試料であり、図の白色の小さな点がPZT粒子である。また、図に示した試料のPZT粒子濃度は両試料とも約20Vol%である。

表2 PZT粒子の種類および物性値（カタログ値）

PZT粒子の品名 (製造メーカー)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	比誘電率 $\epsilon_r$	キュリー温度 (°C)	圧電ひずみ定数 $d_{33}^*$ (pC/N)	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )
DPZ-LQ-S1 (大日本塗料(株))	7.9	4240	212	660	図3参照
Z-711 ((株)セラテック)	7.8	3700	210	610	500

\*)  $d_{33}$  の下添字 33 は力の入力および分極方向がともに3軸（鉛直方向）であることを示す。

特集：材料技術



(A) 硬化中に電場を印加 (B) 硬化後に電場を印加  
図6 圧電ゴムの断面(PZT粒子:DPZ-LQ-S1の粒子C)

シリコンゴムの硬化後に電場を印加した試料(図6の(B))はPZT粒子が試料下部に沈殿しているのに対し、硬化中に電場を印加した試料(図6の(A))では厚さ方向にPZT粒子が連なって配向している。また、図6で示した試料以外のPZT粒子濃度の試料についても断面観察を実施した結果、シリコンゴムの硬化後に電場を印加した試料は全てのPZT粒子濃度の試料で沈殿していた。硬化中に電場を印加した試料は、粒子濃度が約15Vol%以上の場合に図6の(A)と同様に厚さ方向全体に粒子が配向する一方で、15Vol%未満の場合は、PZT粒子が試料内の上下端の一部で突起状に分布するものの厚さ方向全体には配向していない。この理由としては粒子濃度が低いと厚さ方向全体に配向するために必要な粒子数が不足することが考えられる。

以下の記述では、シリコンゴムの硬化中に電場を印加した試料を配向型、硬化後に電場を印加した試料を非配向型と称する。また、PZT粒子にZ-711を用いた場合でもDPZ-LQ-S1と同様に、硬化中に電場印加することにより粒子が配向することを確認した。

5. 圧電性能の評価

5.1 評価方法

圧電ひずみ定数 $d$ は圧電材料に応力を加えた際の応力と発生する電荷密度の比であり、この際、圧電材料に加えた力と発生電荷は次式の関係にある。この式は式(1)と同じであるが、試料の電極面積と加振時の加振面積を考慮している。

$$d = \frac{QS_f}{XS_Q} = \frac{S_f Q_e^{i\omega t}}{S_Q X_0 e^{i\omega t}} = \frac{S_f Q_0}{S_Q X_0} \quad (4)$$

ここで、 $Q$ は発生電荷[C]、 $S_f$ は加振面積[m<sup>2</sup>]、 $X$ は加振力[N]、 $S_Q$ は電極面積[m<sup>2</sup>]、 $\omega$ は加振周波数[rad/s]、 $t$ は時間[s]、 $Q_0$ は発生電荷の振幅値[C]、 $X_0$ は加振力の振幅値[N]を示す。また、 $S_f$ と $S_Q$ が等しい場合、 $d$ は $X_0/Q_0$ で与えられる。

式(4)に基づき、動的加振試験機を用いて圧電ゴムを加振し、その際の加振力および発生電荷を測定して $d$ を算出する方法を試みた。以下に測定手順を示す。

- 1) 上下を電極で挟んだ圧電ゴムを動特性試験機KC-V-2(株鷺宮製作所製)に設置する(図7)。
- 2)  $3 \pm 1\text{kN}$ 、100Hzの正弦波で動的に加振し、その際の加振力および発生電荷を測定する。発生電荷はチャージアンプUV-05(リオン(株)製)によって電圧に変換して測定する。
- 3) 測定結果を周波数解析して100Hzにおける加振力および発生電荷の振幅値を求める。
- 4) 発生電荷の振幅値を加振力の振幅値で除して $d$ を算出する。

算出される $d$ は力の入力と分極方向がともに鉛直方向であるため $d_{33}$ となる。

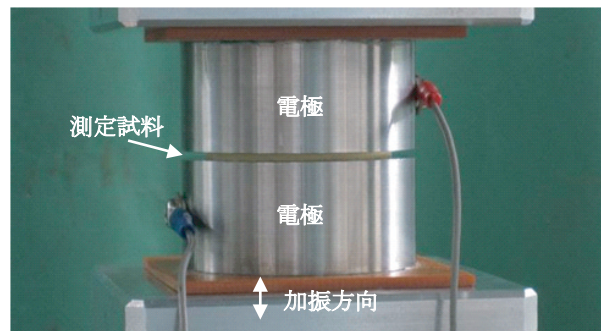


図7 動的加振試験の状況

この評価方法の測定例として圧電セラミックを利用した荷重センサC3K1002-0805(株富士セラミック製)に本評価法を適用した際の加振力と電荷の関係を図8に示す。

荷重に対して電荷が発生しており、試験結果から $d_{33}$ の大きさは $4.03\text{pC/N}$ と算出された。

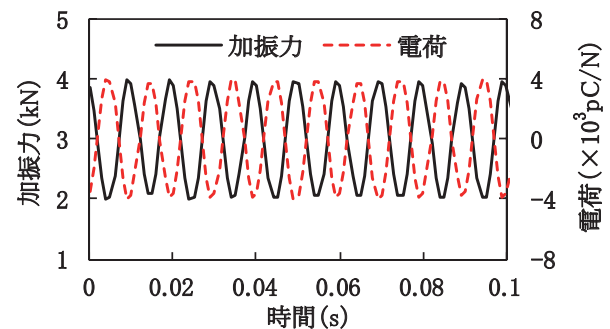


図8 加振力と電荷の関係(C3K1002-0805)

5.2 結果

5.2.1 粒子の配向および混合量による効果

DPZ-LQ-S1の粒子C(平均粒子径 $35\mu\text{m}$ )を用いて作製した配向型と非配向型のPZT粒子濃度と $d_{33}$ との関係を図9に示す。

配向型および非配向型ともにPZT粒子濃度の増加に

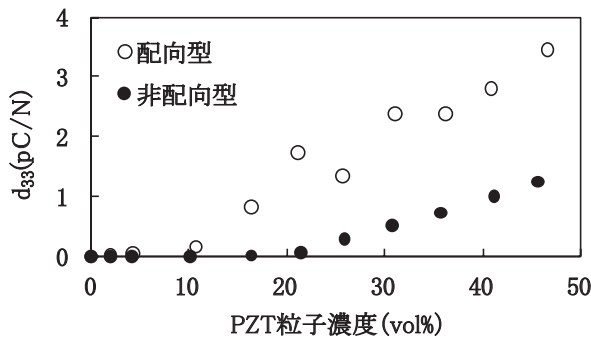


図9 PZT粒子濃度と $d_{33}$ の関係

伴って $d_{33}$ が増加した。一方、PZT粒子濃度が約15vol%以上で配向型の $d_{33}$ が非配向型よりも明確に大きくなった。粒子の配向する濃度が約15vol%以上であることを考慮すると、 $d_{33}$ の増加は配向によるものである。

### 5.2.2 PZT粒子の粒子径による効果

DPZ-LQ-S1を用いて作製した配向型における粒子径と $d_{33}$ の関係を図10に示す。図は表2の粒子A～Dをそれぞれ同量(約30vol%)混合した際の $d_{33}$ を比較した結果である。

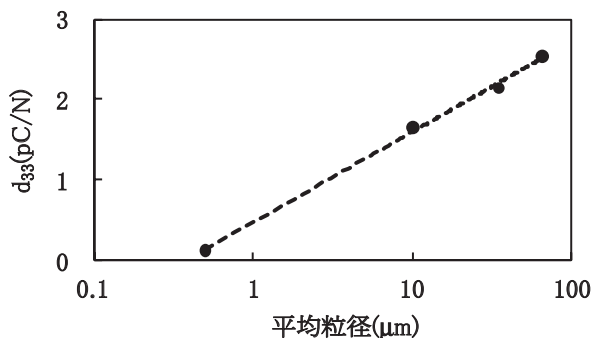


図10 配向型における粒子径と $d_{33}$ の関係

粒子径の増大に伴って $d_{33}$ が増加した。一方、DPZ-LQ-S1を用いた場合、粒子の配向および粒子径の増大によって $d_{33}$ は増加したが、目標の100pC/Nには達しなかった。ただし、図9および10の結果から、粒子の配向および濃度と粒子径の増大が圧電性能の向上に寄与していると考えられ、Z-711を用いた場合は、これを考慮して検討した。

表3にZ-711を用いた圧電ゴムの $d_{33}$ を示す。表には、比較として従来の混練り製法(以下、従来製法と称する)で作製した圧電ゴムの性能も示す。ここで、従来製法の圧電ゴムは、ゴム材料にクロロプレンゴム、PZT粒子に今回検討した製法(以下、新規製法と称する)と同じ粒子径(500μm)のZ-711を用いて作製した圧電ゴムのうち最大の圧電性能のものも併せて示す。

従来製法の $d_{33}$ の最大値が粒子濃度75vol%のとき17pC/Nであるのに対し、新規製法の配向型は粒子濃度15vol%と少ないにもかかわらず26pC/Nと従来品よりも大きい値を示している。この値は同じ濃度のDPZ-LQ-S1

表3 圧電ゴムの $d_{33}$ の比較

製法		PZT粒子濃度 (Vol%)	$d_{33}$ (pC/N)
従来製法	混練り型	75	17
新規製法	非配向型	15	0.01
		60	80
	配向型	15	26
		60	85

を用いた新規製法の配向型の20倍以上の大きさである。表2に示すようにZ-711とDPZ-LQ-S1圧電性能はほぼ同等であることから、Z-711を用いた圧電ゴムで性能が高かった理由は主に粒子径の大きさであると考えられる。

一方、新規製法の粒子濃度約60vol%の試料を比較すると、非配向型の $d_{33}$ が80pC/Nであるのに対して、配向型の $d_{33}$ は85pC/Nであり、その差は小さい。これは、粒子濃度が高くなると、粒子が動き難く配向し難いため、配向の効果小さくなるためと考えられる。粒子の配向の圧電性能に対する効果は、PZT粒子が動き易い濃度までは支配的であるが、それ以上の濃度では粒子の配向よりもPZT粒子濃度および粒径の効果の方が大きいと考えられる。

### 5.3 圧電性能の評価のまとめ

圧電ゴムの圧電性能向上に向けて製法を検討した結果、粒径の大きいPZT粒子を配向させながら高濃度に混合することが圧電性能の向上に効果的であることがわかり、 $d_{33}$ が85pC/Nと目標の100pC/Nに近い圧電性能を持つ圧電ゴムを作製できた。

従来製法の圧電ゴムでは、作製過程でPZT粒子に大きなせん断力や圧縮力が加わるため、大きな粒子を大量に混合すると細粒化し、圧電性能が向上しない問題があった。これに対し、今回検討した新規製法では、PZT粒子に過大な圧力が加わらないため、粒子は元の形状を保持でき、さらに配向の効果を加えることができ、圧電性能が向上したと考えられる。

## 6. 応力感知センサとしての適用可能性の検証

### 6.1 検証目的

圧電素子は力が加わった際に電荷および電圧が発生するため、これらを観測することで力が加わったことを感知する力感知センサとして利用できる。圧電セラミックは狭い箇所、変位が大きい箇所、衝撃荷重が加わる箇所には適用できないが、圧電ゴムは幅広い箇所での適用が期待できる。

そこで、圧電ゴムの応力感知センサとしての適用可能性を検証するため、著大な衝撃荷重が発生する箇所にお

特集：材料技術

いて圧電ゴムの応力感知センサとしての性能を調査した。

6.2 適用箇所

適用箇所は鋼鉄道橋のレール継目のまくらぎ直下とした。鋼鉄道橋の橋梁とまくらぎの間には隙間がわずかしくなく、さらに車両通過時に著大な衝撃荷重が発生する。

6.3 調査方法

図11に示すように橋梁とまくらぎ間の隙間に圧電ゴムを設置し、車両通過時に発生する電圧を測定した。設置した圧電ゴムは直径が約50mm、厚さが約1mm、 $d_{33}$ が約20pC/Nの粒子配向型圧電ゴムである。また、本調査では比較として、同じ箇所に圧電セラミックも設置した。



図 11 圧電ゴムの設置状況

6.4 調査結果

図12に3両編成の列車がまくらぎ上を通過した際の圧電ゴムからの発生電圧を測定した結果を示す。

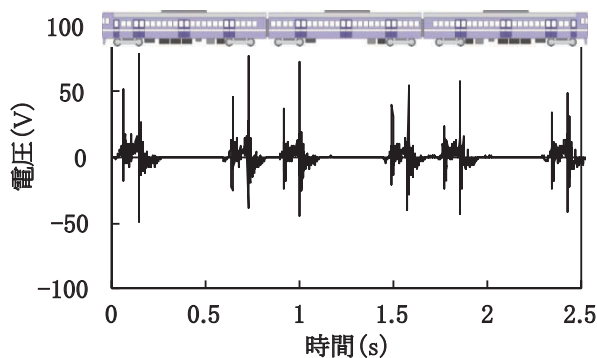


図 12 列車通過時の発生電圧

列車の車輪通過に伴って最大で約80Vの電圧が発生した。列車通過後に圧電ゴスを回収し、外観を観察したが割れ等の異常は認められなかった。一方、同時に設置した圧電セラミックは一回の車両通過で破壊し、電圧の測定はできなかった。

6.5 まとめ

圧電ゴスは衝撃荷重下における力感知センサとして適

用可能であることがわかった。この結果から圧電ゴスは車軸検知材等としての適用等が考えられ、幅広い荷重に対して線形性の高い電圧および電荷が得られれば、その結果から軸重を算出することも可能と考えられる。また、衝撃荷重下だけでなく、変位が大きい箇所での異物の検知等にも適用できる可能性がある。

7. まとめ

柔軟性と自在な形状に成型できる特徴を有し、既存の圧電材料である圧電セラミックが使用できない衝撃荷重が加わるような箇所での使用が期待される圧電ゴムについて、その圧電性能を向上させる製法を検討した。作製する圧電ゴムの圧電ひずみ定数  $d$  (力の入力と分極方向がともに鉛直方向では  $d_{33}$ ) を 100pC/N 程度を目標とした。その結果、以下の知見を得た。

- 1) 未硬化で流動性のある状態のシリコンゴム中にチタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) 粒子を混合し、電場を印加しながらシリコンゴムを硬化することで、粒子径を保ったまま、粒子が配向した圧電ゴムを作製できた。
- 2) PZT粒子が配向した配向型圧電ゴムは配向していない非配向型圧電ゴムと比較して少ないPZT粒子濃度で圧電性能が発現し、圧電性能が向上した。
- 3) PZT粒子の濃度および粒子径の増加に伴って圧電性能がほぼ単調に増加することがわかった。
- 4) 粒径約500 $\mu\text{m}$ のPZT粒子を濃度60vol%で混合し電場配向させる製法により、 $d_{33}$ が85pC/Nと、目標とした100pC/Nに近い圧電ゴムを作製できた。

目標とした性能を持つ圧電ゴスは今後、アクチュエータや振動低減デバイスへの利用が期待できる。この他、ゴム材料の利点を活かしたセンサの一例として、衝撃荷重下における応力感知センサとして使用できることを実証した。センサとして使用する場合、目標 (100pC/N) とした性能は必要ない場合が多く、粒子配向の効果によってPZT量を少なくでき、柔軟性等のゴム材料の利点を活かしたセンサの作製が可能となった。

文献

- 1) R. E. Newnham et al.: FLEXIBLE COMPOSITE PIEZOELECTRIC SENSORS, Proc. IEEE Ultrasonic Symp., pp.501, 1984.
- 2) R. E. Newnham et al.: Composite Piezoelectric Transducers, Materials in Engineering, Vol.2, pp.93, 1980.
- 3) 間々田祥吾他: 圧電ゴムの特性評価方法および材料構成の検討, 高分子論文集, Vol.65, No.9, pp.579-586, 2008
- 4) 森下信他: 電場下における分散粒子のクラスター形成, 日本機械学会 機械力学・計測制御講演論文集, No.98-8, pp.299-302, 1998