

### 0-3 型鋇鈦酸鉛水泥基材料極化行為

## Poling Behavior of 0-3 Type PZT Cement-Based Composites

陳彥年<sup>1</sup> 潘煌鏗<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 高雄應用科技大學土木工程系碩士

<sup>2</sup> 高雄應用科技大學土木工程系教授

#### 摘要

本研究建立台灣水泥基壓電複合材料的本土技術，將 PZT 和水泥結合成 0-3 型水泥基壓電複合材料，採用拌製及壓製方式讓 PZT 壓電陶瓷粉末和水泥均勻混合，經由極化程序成功的製造出 0-3 型水泥基壓電複合材料，並在極化後 24 小時量測材料的壓電性質。結果顯示，不同養護條件下，低溫養護試體的壓電性質較不明顯。不同試體厚度進行極化顯示，齡期 28 天 PZT 含量 50% 的水泥基壓電複合材料，在 1.4mm 厚度以下時，試體在矽油槽中會開始分解，表示試體膠結不佳，無法順利完成極化試驗。在極化電壓 1.33kV/mm，極化時間在 20 分鐘及 30 分鐘時的壓電性質會達到穩定；當極化時間拉長，則壓電性質會下降。拌和製作在水灰比 0.5 條件下，能將 50%PZT 體積含量拌入水泥當中。在不同製程下，50%PZT 拌和試體的壓電性質較好，但是考慮到製程技術及極化條件，壓製試體比較適合 0-3 型水泥基壓電複合材料的製程。

**關鍵字：**水泥基材料，壓電特性、鋇鈦酸鉛、製程

#### Abstract

The purpose of this work is to establish the technology of 0-3 type PZT cement-based composite technology in Taiwan. We add PZT powders into cement by using stirring method and pressing method respectively, and the specimen can be poled successfully. The piezoelectric properties of PZT cement-based composites were measured after 24 hours' polarization. Results show that the piezoelectric properties of the material are unobvious in curing temperature at 22°C. If the thickness of 50% PZT composite is below 1.4mm, the bond of the specimen is too weak to obtain the polarization. Under poling field in 1.33kV/mm and poling time between 20 minutes and 30 minutes, the piezoelectric properties of specimen are more stable. The specimen with 50% PZT at 0.5 water/cement ratio can be made by stirring method. Piezoelectric properties of the composite made by stirring method are better than those by pressure one. However, the pressure method is suitable for the 0-3 type PZT cement-based composite by considering the fabrication and poling conditions in use.

**Keywords:** cement-based composite, piezoelectric property, PZT, process

## 一、前言

隨著時代的進步，建築物朝向智慧型結構物發展，除了考量安全性外，也考慮建築節能問題，相對於居住環境的進步，建築材料的進步更是不可忽視。建築材料發展至今，因人類推陳出新的研究，逐漸演變成大家所重視的智慧型材料。智慧型材料本來是應用在航太、機械和軍用等領域[1-2]，在近幾年來，漸漸的使用在土木領域，如壓電材料製成的促動器(actuator)和監測系統。在智慧型材料中，壓電材料在發展感應器(sensor)以及促動器具有很大的優勢。然而不同的感測系統有其特殊的應用，如機械工程所使用的感測系統就不適合用在土木工程上，而聲阻抗、溫度、材料損耗、潛變和接觸面的附著等因素，也都是影響土木材料性質的主要因素[3]，這些影響因素和機械材料就有很大的不同。

傳統的壓電材料大致上可分為三種：壓電陶瓷、壓電聚合物、壓電複合材料[4,5]，而壓電複合材料是一種可能成為能量轉換和能量儲存的雙重系統，但是傳統的壓電材料和結構物之間並沒有特別優良的諧和性[6]。和其他壓電複合材料相比，水泥基壓電複合材料的優點是和主結構、混凝土都擁有良好的諧合性[5]。此外，0-3 型水泥基壓電複合材料的壓電陶瓷是呈三維的方向和水泥結合，可以塑造成任意形狀，且製造費用也比較少[4]。

雖然以前的研究[1,3]，已有採用拌和製作及壓力製作的方式來製作 0-3 型水泥基壓電複合材料，並將試體極化來探討其壓電性質，但仍缺少兩者製程極化後壓電行為的比較，且在本土的水泥系壓電材料研究裡，對於 0-3 型水泥基壓電複合材料的開發技術尚未成熟。因此本文探討 0-3 型水泥基壓電複合材料的極化後的壓電行為，並討論拌製和壓製兩種製造方式，綜合探討極化對水泥基壓電複合材料性質的影響，可以將該技術本土化。

## 二、實驗內容

在實驗規劃當中，考慮到 PZT 粉末乾拌時的均勻性問題，所以利用離心球磨機來進行混合粉末的工作，球磨機的轉速為 100rpm，一次循環時間為兩分鐘，順時針和逆時針循環各一次。

### 2.1 試體製作

有拌和製造和壓力製造兩種製程，其中拌製是採用 CNS 1010 規範來製作水泥基壓電複合材料試體，試體大小為 25mm×25mm×25mm(如圖 1)；而壓製是利用 MTS 810 試驗機施加壓力來製作水泥基壓電複合材料試體，試體直徑為 15mm(如圖 2)。代入實驗設計的養護條件、試體厚度和極化時間等因素，討論 0-3 型水泥基壓電複合材料極化後的行為，比較兩種製程的差異。

### 2.2 試體極化

試體達到預定齡期後，利用研磨拋光機進行試體的研磨，除了將試體研磨成實驗設計的厚度外，並且使用#1200 號的砂紙研磨試體表面至光滑平整，之後進行風乾約一個小時直至試體表面乾燥。表面乾燥後採用低溫銀膠的實驗方式，製作試體表面電極，再將試體送至烘箱中烘烤 30 分鐘。銀膠熟化後將試體放到極化夾具(圖 3)內，再將極化夾具連同試體放到矽油槽中，調整電源供應器的極化電壓進行試體極化，極化設備如圖 4 所示。



圖 1. 拌製之 0-3 型水泥基壓電複合材料



圖 2. 壓製之 0-3 型水泥基壓電複合材料

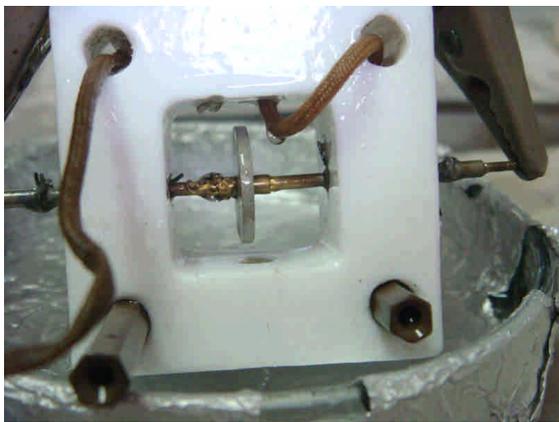


圖 3 極化夾具

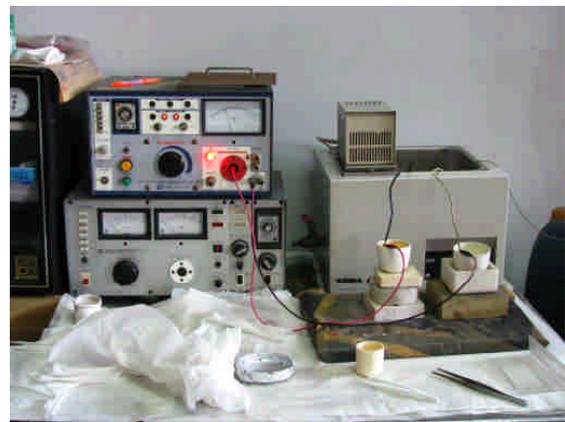


圖 4 極化設備

試體完成極化後，量測的性質為壓電應變常數  $d_{33}$  (piezoelectric strain constant)、電容  $C$  (capacitance)、介電損失(dielectric loss)、並聯諧振頻率  $f_p$  (parallel resonance frequency)和串聯諧振頻率  $f_s$  (series resonance frequency)，其中壓電應變常數可由 P/N-90-2030 型號的壓電應變係數測量儀獲得，而電容、介電損失、並聯諧振頻率及串聯諧振頻率則是由 Wayne Kerr 6520 型號的阻抗分析儀所量得，利用下列公式：

$$\kappa_t = \frac{\pi}{2} \frac{f_s}{f_p} \tan\left(\frac{\pi}{2} \frac{f_p - f_s}{f_p}\right) \quad (1)$$

$$Q_m = \frac{1}{2\pi f_s RC} \times \frac{f_p^2}{f_p^2 - f_s^2} \quad (2)$$

其中  $\kappa_t$  = 機電耦合常數(electro-mechanical coupling factor)、 $Q_m$  = 機械品質因素(mechanical quality factor)、 $R$  為  $f_s$  時的阻抗值， $C$  為 1kHz 的電容值。

### 三、實驗結果與討論

#### 3.1 微觀分析

由拌製及壓製兩種製程的試體得知，拌製試體有許多肉眼即看得到的孔隙(圖 1)，而壓製試體經肉眼可以判斷的孔隙較少(圖 2)，但這並不代表壓製方式的試體是完全致密的。將試體放到顯微鏡下觀察，拌製的水泥基壓電複合材料的孔隙更加明顯(圖 5)，在壓製的試體上也可以看到很多肉眼觀察看不到的孔洞(圖 6)。在 SEM 的鏡頭下放大觀察，明顯的觀察到壓製試體的 PZT 燒結體(圖 7)和水泥並沒有水化反應發生。在 50%PZT 壓製試體的水泥量膠結性還可觀測到(圖 8)，但當壓製試體的 PZT 體積含量達到 80%時(圖 9)，在缺乏足夠的水泥幫助膠結成型的情況下，試體容易在高溫油槽與高電壓的極化環境下造成瓦解崩壞。在倍率三千倍的鏡頭下，可以明顯的看到拌製試體的水化情形良好(圖 10)，且 PZT 燒結體表面幾乎看不到孔隙或是孔隙形成的裂縫存在。比較 50%PZT 試體，在 PZT 顆粒及水泥的交界處可以看到水泥包覆 PZT 及和 PZT 膠結的情形(圖 8 和圖 10)。

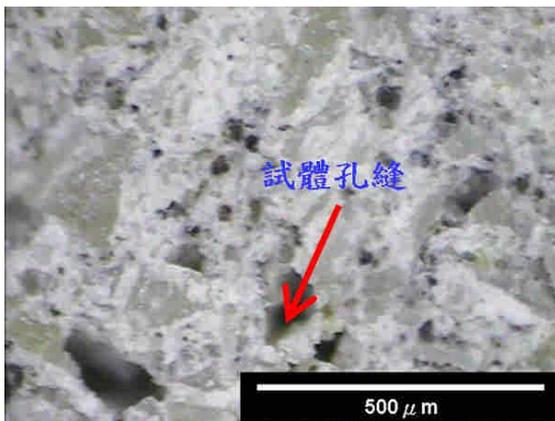


圖 5 拌製試體內部結構

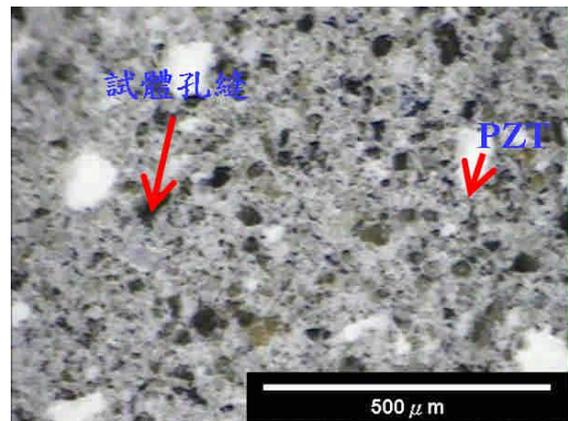


圖 6 壓製試體內部結構

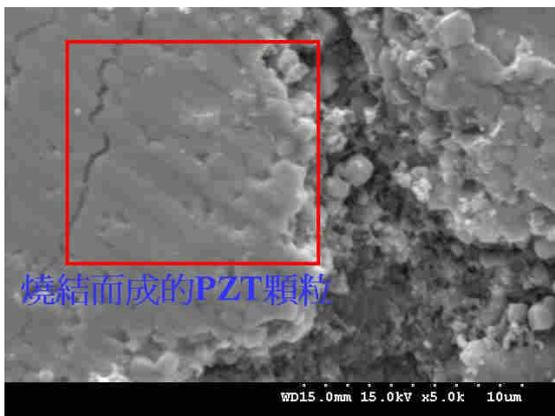


圖 7 未鍵結的 PZT 顆粒

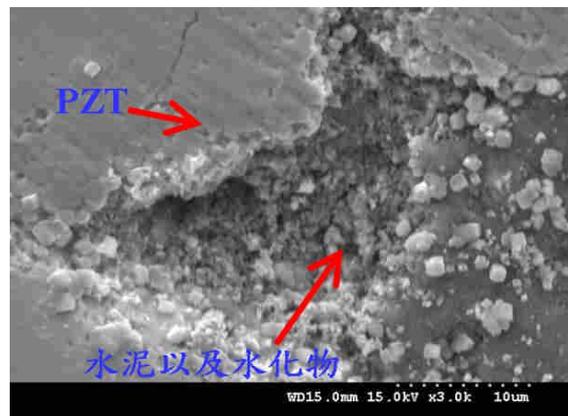


圖 8 壓製 50% PZT 試體顯微結構

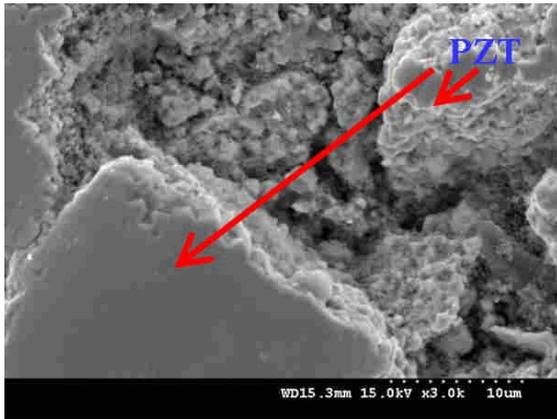


圖 9 壓製 80% PZT 試體顯微結構

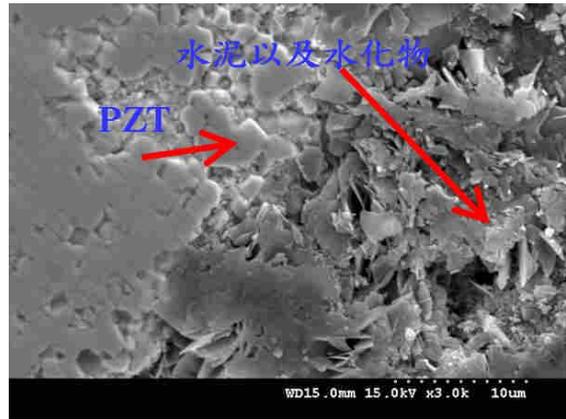


圖 10 拌製 50% PZT 試體顯微結構

### 3.2 養護條件

實驗設計 PZT 含量為 50% 的壓製試體，養護條件分別為溫度 22°C 及 65°C，試體厚度為 1.5mm，養護濕度為 100%，養護時間 7 天，極化時油槽溫度為 150°C，極化時間 30mins，極化電壓為 2.5kV。

一般而言，水泥在平常溫度下，養護 28 天便可達到總強度的 80% [7]，且齡期剛開始時的水化反應會較為快速，當時間拉長後就較為遲緩，若是在溫度的催化下更會使水化作用加速反應。在高溫的作用下，試體的水化反應將達到某個程度上的飽和，試體膠結的情形也會達到飽和。比較圖 11 和圖 12 的阻抗頻譜得知，低溫 22°C 養護試體進行極化實驗時，雖然試體能夠成功的極化，但極化後的阻抗頻譜之共振頻率與反共振頻率非常不明顯(圖 11)；相對的，65°C 高溫養護所得到的阻抗頻譜確是很明顯看到共振頻率與反共振頻率產生的位置(圖 12)。因此就現階段實驗結果研判，低溫養護需要拉長養護時間，讓試體有足夠的時間使水泥進行水化反應，因此高溫養護比較符合現階段的實驗需求。

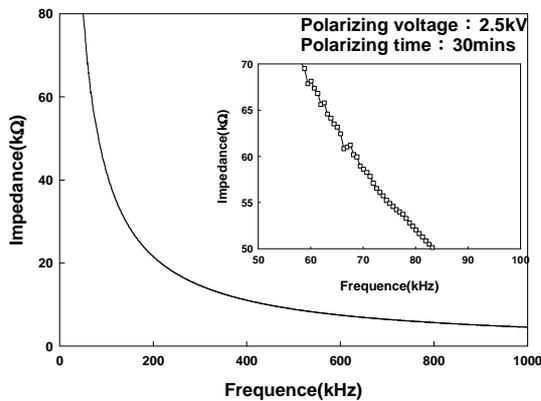


圖 11 試體 22°C 養護的阻抗頻譜

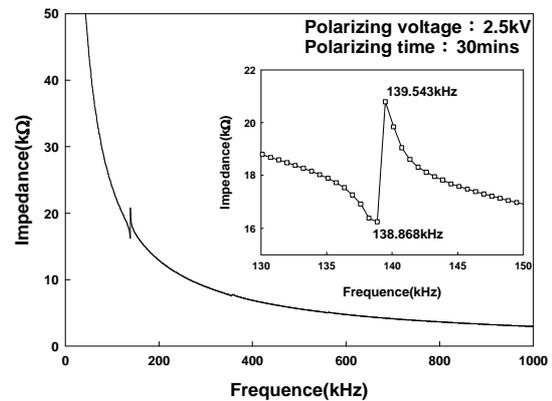


圖 12 試體 65°C 養護的阻抗頻譜

### 3.3 試體厚度

實驗設計 PZT 含量為 50% 的壓製試體，養護條件溫度為 65°C，濕度 100%，養護天數為 28

天，極化油槽溫度為 150°C，極化電壓為 3.5kV，極化時間為 30mins，設計厚度為 1.2mm、1.4mm、1.6mm、1.8mm 及 2.0mm。

不同試體厚度極化的結果如表 1 所示，從表 1 得知電壓 3.5kV 的環境下進行極化實驗，厚度越厚可以承受較高的極化電場，若將極化成功的試體換算成電壓增幅約為 1.75kV/mm，所以厚度在 1.8mm 以及 1.6mm 的試體是無法承受如此高的電壓，因此容易在極化的時候造成試體擊穿情形；將厚度更薄的試體進行實驗，由於試體過薄的關係，膠結的情形雖然已達到飽和，但是在高溫的油槽環境下，加上電壓的作用影響，0-3 型水泥基壓電複合材料試體在油槽中開始有溶解破壞的情形產生，因此判斷試體過薄是無法進行極化實驗。

表 1 不同厚度極化結果

極化條件：極化時間30mins、極化電場3.5kV					
試體厚度	2.0 mm	1.8 mm	1.6 mm	1.4 mm	1.2 mm
極化結果	成功	擊穿	擊穿	失敗	失敗

### 3.4 極化時間

實驗設計 PZT 含量為 50% 的壓製試體，養護條件溫度為 65°C，濕度 100%，養護時間為 7 天，極化電場固定為 1.67kV/mm，極化時間分別為 10 分鐘、20 分鐘、30 分鐘及 40 分鐘。

極化時間的研究發現，延長極化時間會使得極化效率越好，也就是所得到的耦合因數越大。但實際上這些常數的增加是有限的，不會無止盡的增加，而是在到達某種程度上的增加後會開始停止，達到一個平衡[8]。在 0-3 型水泥基壓電複合材料極化時間梯度的研究裡，極化時間對試體的性質影響依然是未知數。

由試驗得知，0-3 型水泥基壓電複合材料極化後的電容會比極化前的電容小。由圖 13 顯示，0-3 型水泥基壓電複合材料極化後的電容，會隨著極化後放置時間的增加而增加；而極化後隨放置時間增加而增加的電容數值，會逐漸回復到未極化前的電容值。極化後機電耦合常數數值在 10 分鐘到 20 分鐘之間會微微的增加，由 12.52% 增加到 12.87% (圖 14)，當極化時間超過 20 分鐘時，機電耦合常數會開始下降。圖 15 顯示極化時間對壓電應變常數的影響，極化時間在 10~30 分鐘之間的壓電應變常數會增加，在極化時間 30 分鐘時的數值約 36.42pC/N，但當極化時間超過 30 分鐘時，壓電應變常數的數值會開始下降。

### 3.5 試體製作與壓電性質

實驗設計 PZT 含量為 50% 的水泥基壓電複合材料試體，養護條件為 65°C，濕度 100%，養護天數 7 天，設計厚度為 1.5mm，極化油槽溫度為 150°C，極化時間為 20mins，極化電壓為 2.5kV。拌製與壓製試體的壓電性質如表 2 所示，結果顯示，拌製試體極化後的壓電性質，如機電耦合常數與壓電應變常數，都比壓製試體還要好。

以目前的實驗結果顯示，50%PZT 水泥基壓電複合材料壓製試體的電場增幅只能到達 2.0kV/mm，當電場增幅到達這個極限時，試體開始變得不穩定(容易擊穿)。拌製的試體在電壓還沒達到 2.0kV/mm 之前，不穩定的狀況會提早發生，試體發生擊穿的機會也會變高。因此，

在極化技術當中，拌製試體的極化過程，比較不容易控制。由於拌製試體的極化技術不容易掌握，試體的孔隙較多，相較之下壓製的試體極化行為穩定，製程技術容易掌控，而壓電性質的差異不大的情況下，因此壓製試體比拌製試體更適合發展為土木工程方面的應用。

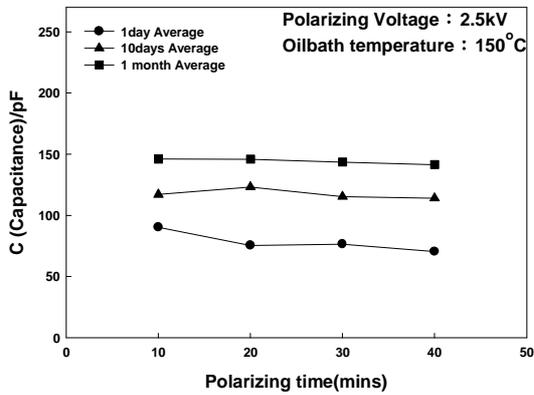


圖 13 極化時間與極化後電容

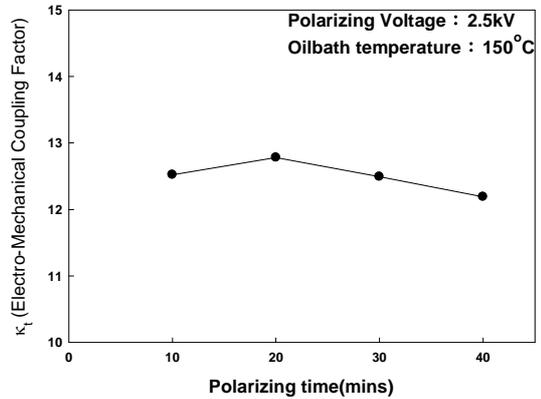


圖 14 極化時間與極化後機電耦合常數

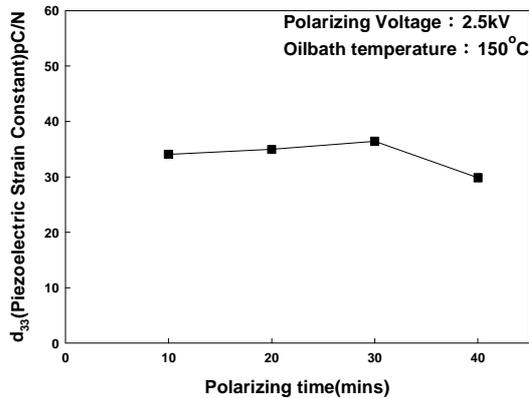


圖 15 極化時間與極化後壓電應變常數

表 2 壓製與拌製作壓電特性

壓電性質	壓製試體	拌製試體
C (pF)	143.60	177.29
$f_s$ (kHz)	132.21	101.82
$Q_m$	34.26	23.63
$\kappa_t$ (%)	12.49	15.52
$d_{33}$ (pC/N)	36.42	49.47

#### 四、結論

經不同條件探討 0-3 型水泥基壓電複合材料的極化行為，可以歸納出以下的結果：

- (1) 目前極化技術已能成功製造出 0-3 型水泥基壓電複合材料，也極化後的壓電特性，如共振頻率、反共振頻率以及壓電應變常數。
- (2) 高溫養護比低溫養護的試體在極化後之壓電性質較為明顯。
- (3) 50% 的水泥基壓電複合材料，在 1.4mm 厚度以下時，試體膠結不佳容易在矽油槽中會開始，無法順利完成極化試驗。
- (4) 極化時間超過 30 分鐘時，0-3 型水泥基壓電複合材料的機電耦合常數和壓電應變常數會開始下降。
- (5) 拌製試體的機電耦合常數與壓電應變常數會比壓製試體好；但是拌製試體的極化行為不容易

掌握，極化時試體容易極化失敗，考慮到製程方式及極化行為時，壓製方式會比拌製方式的試體比較適合 0-3 型水泥基壓電複合材料的應用。

## 五、參考文獻

- [1] Huang, S., Ye, Z., Hu, Y., Chang, J., Lu, L. and Cheng, X., “Effect of forming pressures on electric properties of piezoelectric ceramic sulphoaluminate cement composites”, *Composites Science and Technology* 67, pp. 135-139, 2007.
- [2] 張東，吳科如，李宗津，「0-3 型水泥基壓電機敏複合材料的制備與性能」，*硅酸鹽學報*，第 30 卷第 2 期，pp. 161-166, 2002.
- [3] Li, Z., Dong, B. and Zhang, D., “Influence of polarization on properties of 0-3 cement-based PZT composites”, *Cement & concrete composite* 27, pp. 27-32, 2005.
- [4] Huang, S., Chang, J., Lu L., Liu, F., Ye, Z. and Cheng, X., “Preparation and polarization of 0-3 cement based piezoelectric composites”, *Materials Research Bulletin* 41, pp. 291-297, 2006.
- [5] Dong, B. and Li, Z., “Cement-based piezoelectric ceramic smart composites”, *Composites Science and Technology* 65, pp. 1363-1371, 2005.
- [6] 林靜儀，「 $\text{Pb}(\text{Sb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbTi}_3$  壓電性質之研究」，大同大學碩士論文，台北(2004)。
- [7] 湯兆緯/陳冠宏/張朝順 譯，(Somayaji 原著)，*土木材料*，高立圖書有限公司，台北，2002。
- [8] 吳朗，*電子陶瓷*，初版，全華科技圖書股份有限公司，台北，1994。