

養護溫度對 0-3 型 PZT 矽灰水泥壓電性質的影響

Effect of Curing Temperature on Piezoelectric Properties of 0-3 Type PZT/Silica Fume Cement-Based Composites

葉仁豪¹ 潘煌鏗² 伍霽紘³ 林毓瑩³ 謝念芝³ 洪俊賢³

¹國立高雄應用科技大學土木工程與防災科技所 研究生

²國立高雄應用科技大學土木工程與防災科技所 教授

³國立高雄應用科技大學土木工程系 專題生

摘要

本文探討添加銦鈦酸鉛(PZT)的矽灰水泥在不同養護溫度的壓電性質，PZT 含量為總體積的 50%，水泥基材含取代水泥 10%重量的矽灰，以 80MPa 壓製結合成 0-3 型水泥壓電複合材料試體。試體的養護溫度有 30°C、60°C 及 90°C，養護 7 天，在極化電場 1kV/mm 進行極化 30 分鐘。由光學顯微鏡得知，矽灰水泥壓電材料的孔隙會隨著養護溫度增加而越小。試驗結果顯示，高溫養護會加速矽灰的卜作嵐反應，減少 PZT 顆粒附近的孔隙，有降低試體極化失敗的功能；養護溫度 90°C 之壓電矽灰水泥的壓電應變常數 d_{33} 可達 19.23pC/N。提高養護溫度，能夠增加壓電應變常數、電容與介電常數，但是壓電壓常數與機電耦合常數則會下降。

關鍵字：養護溫度、水泥基材料、壓電性質、智慧型結構物

Abstract

In this paper, we investigate piezoelectric properties of 0-3 type PZT-silica fume cement-based composites affected by curing temperatures. Piezoelectric composites consist of 50% in volume of PZT as the inclusion, and cement with 10 wt% replacement by silica fume as the binder. The specimen of silica fume cement-based composites is made by pressure forming with 80MPa, after that, the materials undergo three curing temperatures: 30°C、60°C and 90°C, respectively, for 7 days. A poling voltage of 1kV/mm is applied to the specimen last for 30 minutes, to gain the piezoelectric properties. From the view of optical microscope, the pores inside the specimen reduce with increasing the curing temperature. Experimental results show that a higher curing temperature to the composites will speed the pozzolanic reaction of silica fume causing the reduction of the pores around PZT particles, and can lower down the possibility of polarization failure. Piezoelectric strain constant d_{33} is of 19.23pC/N for the piezoelectric composites at the curing temperature of 90°C. For PZT-silica fume cement-based composites, piezoelectric strain constant, electric capacity and dielectric constant always raise with increasing the curing temperature, but piezoelectric strain constant and electromechanical coupling factor are not.

Keywords: Curing temperature, cement based, piezoelectric properties, smart structure

國科會計畫編號：NSC 98-2221-E-151-054

一、前言

近幾年來，隨著節能減碳日益重要，建築物除了考量安全外，也逐漸朝向智慧型結構物發展。目前除了太陽能外，壓電材料製成的促動器(actuator)和感測器(sensor)開始運用在土木工程。傳統壓電材料有壓電陶瓷、壓電聚合物、壓電複合材料三種[1,2]，常用的壓電材料有鈷鈦酸鉛(lead zirconate titanate, PZT)、石英、電氣石、鈦酸鋇(barium titanate, BaTiO₃)、鈮酸鋰(lithium niobate, LiNbO₃)、鉭酸鋰(lithium tantalate, LiTaO₃)和氧化鋅(zinc oxide, ZnO)等。

壓電材料早已應用在航太、機械和軍用等領域裡，為了適用各種使用狀況必須設計不同的感測系統，因此不同領域的感測系統無法一體適用，例如土木材料的性質容易受阻抗、溫度、材料損耗、潛變和接觸面影響，造成壓電材料與水泥基構件沒有良好的相容性，使得機械工程使用的感測系統就不見得適合應用在土木工程上，所以促使水泥基壓電複合材料的發展[1,2]。

PZT 壓電陶瓷因擁有良好的焦電性(pyroelectric effect)和壓電性(piezoelectric effect)，常應用在水泥基壓電複合材料，其中 0-3 型水泥基壓電複合材料的壓電介質是呈三維方向與水泥結合，容易塑造成任意形狀，且花費也較小[2]，在土木工程上的應用潛力很大。然而文獻[1-5]指出，水泥基壓電複合材料的壓電性質受製程影響非常大，例如壓電陶瓷的顆粒大小、試體製作方法、添加物、配比設計、極化電壓、極化時間、極化溫度、極化方式、試體養護方式和溫度等，都會影響材料的壓電性質。

已知添加物對水泥基壓電複合材料壓電性質的研究中，Chaipanich [5]提到添加矽灰可以增加水泥基壓電複合材料的結構強度與壓電性質，可增加材料的耐久性。為了獲得較佳的壓電性質，本文針對 0-3 型 PZT 矽灰水泥壓電複合材料的製程技術，考慮不同養護溫度對壓電材料與矽灰水泥之間的諧和性與壓電性質進行研究，量測的壓電性質包括壓電應變常數 d_{33} 、壓電電壓常數 g_{33} 、相對介電常數 ϵ_r 和機電耦合常數 k_t 。

二、試驗計畫

2.1 材料準備與混合

0-3 型 PZT 矽灰水泥壓電複合材料，矽灰和水泥為基材(matrix)，PZT 壓電陶瓷為介質(inclusion)。水泥是台灣水泥公司生產的 I 型卜特蘭水泥，比重 3.16，細度 349m²/kg；壓電陶瓷採用 Ka 型的鈷鈦酸鉛燒結體，經研磨過篩後的粒徑約為 75~150 μ m(如圖 1)，比重 7.9，PZT 的壓電性質與物理性質參見表 1。矽灰為非壓密顆粒，形狀為圓球形，屬於卜特蘭材料，比重 2.2，粒徑約為 0.15 μ m，可填補水泥顆粒間的空隙。極化時使用 SYP-4570 導電銀膠做為電極，熟化溫度為 150 $^{\circ}$ C 保持 30 分鐘。

0-3 型矽灰水泥基壓電複合材料的 PZT 含量占試體的 50%體積，膠結材之矽灰取代 10%的水泥重量，配比設計如表 2。為避免材料均勻性不佳問題，試體製作前必須使用球磨機將水泥、PZT 和矽灰粉末進行乾拌混合，球磨機轉速採用 100rpm，每次循環時間為一分鐘，以順時針和逆時針各循環兩次。混合後的 PZT 矽灰水泥壓電複合材料，使用光學顯微鏡(Optical Microscope, OM)觀察粉末的均勻性(如圖 2)，經確認材料混合均勻後，可利用壓力將材料壓成試體。

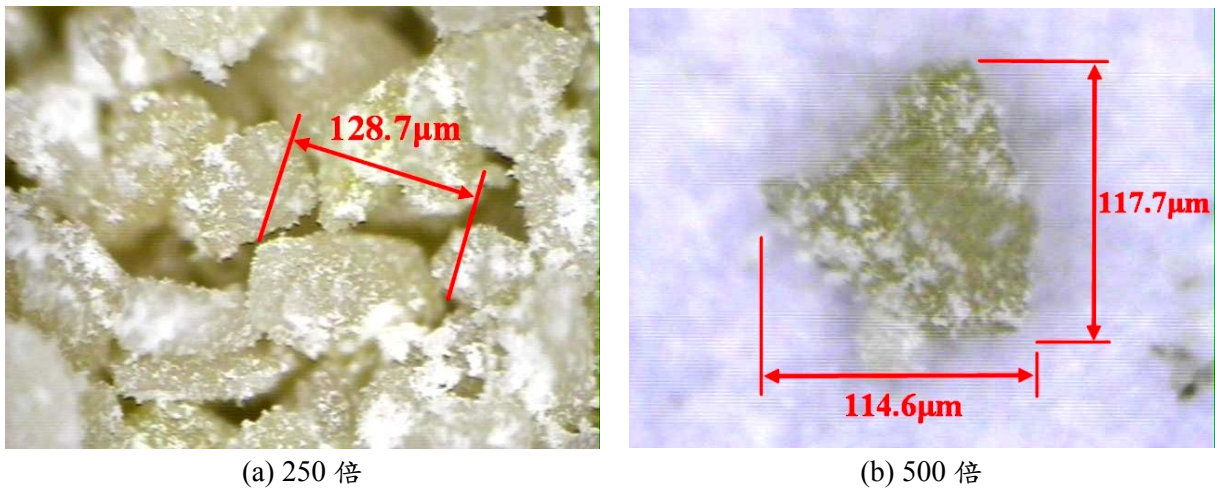


圖1 研磨後PZT顆粒

表1 壓電陶瓷材料Ka型性質

特性	代號	Ka型
壓電係數	$d_{33} (\times 10^{-12} \text{m/V})$	500
機電耦合係數	K_p	0.64
機械品質因數	Q_m	80
楊氏係數	$E_{33} (\times 10^{10} \text{N/m}^2)$	5.4
介電常數	$\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$	2100
介電損失	$\tan \delta (\%)$	2.0
居禮溫度	$T_c (^\circ\text{C})$	320
密度	$\rho (\text{g/cm}^3)$	7.9

表2 0-3型矽灰水泥基壓電複合材料配比 (kg/m^3)

PZT體積含量	水泥	矽灰	PZT
50%	1422	158	3955



圖2 混合後壓製前PZT矽灰水泥粉末(300倍)

2.2 壓製試體

試體模的內徑 15mm 高 50mm (如圖 3)，將乾拌好的粉末分五層放入試體模內，每層需用橡皮槌敲打試體模三十下(如圖 4)，使試體模內的空氣排出，讓混合材料更加密實。試體壓製是利用 MTS 材料試驗機對試體模內混合好的 PZT 矽灰水泥基壓電複合材料施加壓力，使試體成型。壓製應力參考 Chaipanich [3]和 Huang [6]壓製經驗，使用 80MPa 壓應力壓製試體，壓製成型的過程並沒有加入水份。



圖3 壓製試體模



圖4 橡皮槌敲打試體模

壓製經驗指出，若 MTS 加壓速率太快時，材料內部的空氣不容易排出，所以加壓速率必須放慢而且須做持壓動作，至少持壓三分鐘再取出。試驗發現，在試體持壓過程中，空氣會漸漸排出，使得 MTS 控制器顯示的壓應力也會漸漸減少。本研究設計的壓製試體尺寸為直徑 15mm 厚度 1.5mm，在材料試體成型後，利用恆溫水槽養護(如圖 5)，養護溫度分別為 30°C、60°C 及 90°C 三種，濕度 100%，養護 7 天。

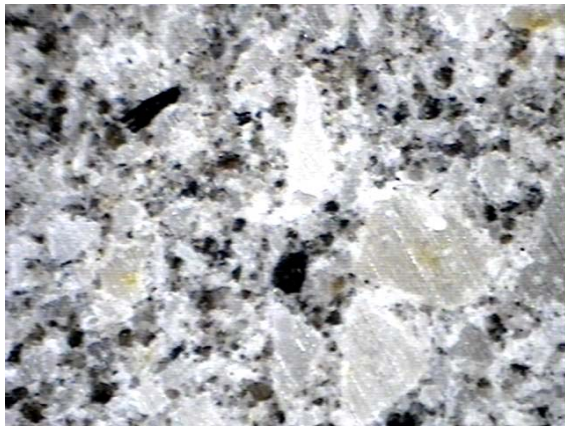
試體到達預定齡期後，利用研磨拋光機以 200rpm 轉速對試體進行研磨(如圖 6)，可將試體研磨至極化設計厚度及表面光滑。當材料研磨至極化後度時，利用光學顯微鏡觀測試體的均勻性(如圖 7)，經確認試體的均勻性後，進入極化階段。



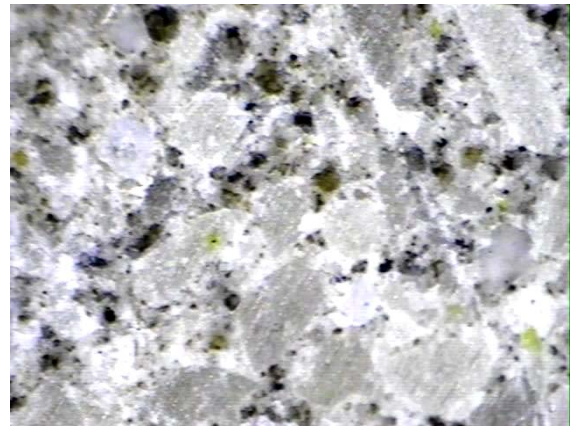
圖5 恆溫水槽養護試體



圖6 試體研磨



(a) 30°C 養護試體



(b) 90°C 養護試體

圖7 研磨後試體(250倍)

2.3 試體極化

在材料極化前，試體必須施作電極才能進行極化。在試體拋光研磨後須放置室內氣乾約一小時，直到試體表面完全乾燥，才在試體上下表面均勻塗佈導電銀膠。表面電極完成後，送至溫度環境 150°C 的烘箱，時間 30 分鐘，使銀膠熟化而能附著於材料表面。

試體極化時，利用極化夾具將試體固定，連同極化夾具將試體放到矽油槽裡，油槽溫度設定為 150°C，而極化夾具連接到電源供應器(型號 GPT-515AD)，調整電壓進行極化(如圖 8)，極化時間 30 分鐘，極化電場為 1kV/mm。



(a) 試體極化配置



(b) 試體極化中

圖8 試體極化裝置

2.4 壓電性質量測與計算

Li 和 Dong [7]的研究指出，材料極化後 24 小時的壓電性質會逐漸穩定，因此本研究在極化 24 小時後對 PZT 矽灰水泥壓電複合材料進行壓電性質量測，利用壓電應變係數量測儀(如圖 9)量測試體的壓電應變常數 d_{33} ，並用阻抗分析儀(如圖 10)量測電容 C 、最小阻抗時之頻率 f_m 和最

大阻抗時之頻率 f_n 。有關壓電電壓常數 g_{33} 、相對介電常數 ϵ_r 和機電耦合常數 κ_t ，可用下列公式計算[8]：

$$g_{33} = \frac{d_{33}}{\epsilon_r \times \epsilon_0} \quad (1)$$

$$\epsilon_r = \frac{C t}{A \epsilon_0} \quad (2)$$

$$\kappa_t^2 = \frac{\pi f_m}{2 f_n} \tan\left(\frac{\pi f_n - f_m}{2 f_n}\right) \quad (3)$$

其中 ϵ_0 是真空時的介電率等於 $8.852 \times 10^{-12} \text{F/m}$ ， C 是 1.0kHz 下的電容值， t 為試體厚度， A 為試體面積。

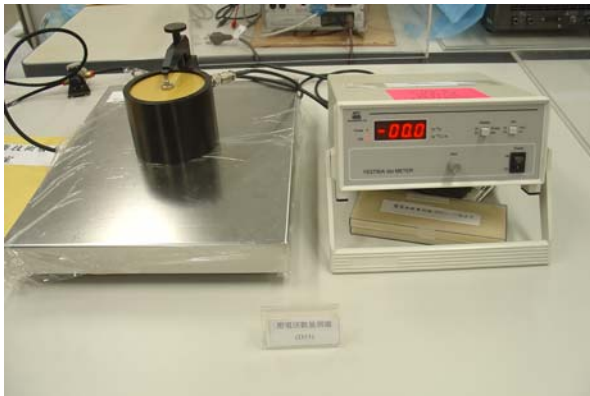


圖9 壓電應變係數量測儀

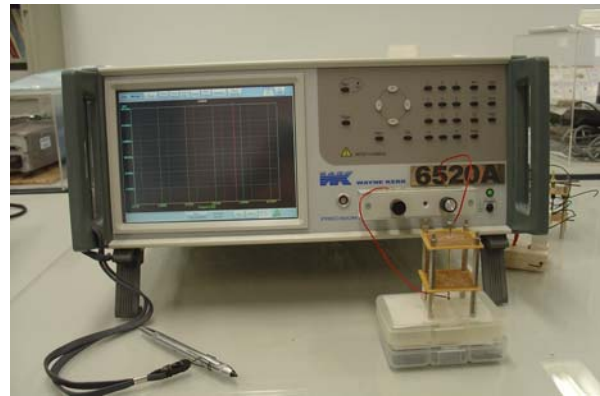


圖10 阻抗分析儀

三、結果與討論

3.1 微觀分析

一般而言，壓電陶瓷會經由燒結方式除去內部的孔隙[9]，但水泥膠結材本身為多孔性材料，因此水泥基材料的微觀孔隙是無法避免的，這些內部孔隙會影響材料的極化效果，容易造成水泥基壓電材料極化失敗。Huang [2] 的研究指出，試體孔隙在極化時會造成材料退極化 (depolarization) 現象；若材料內部孔隙過多，極化時的電流會往結構脆弱的方向前進[10]，電流有時會直接擊穿試體，如圖 11 為矽灰水泥壓電複合材料被極化擊穿外觀。圖 12 是利用光學顯微鏡(OM)觀察經過適當養護的試體，顯示經過養護之矽灰水泥壓電複合材料試體內部的均勻性與孔隙分佈。

圖 13 是 OM 觀測不同養護溫度(30°C、60°C 與 90°C)試體表面，可以看出養護溫度 30°C 與 90°C 的水化程度與孔隙有明顯的差異，90°C 養護溫度試體之孔隙比較小(圖 13(c))，而 60°C 養護溫度試體介於 30°C ~ 90°C 之間。因此，高溫養護能夠加速矽灰與水泥的反應，使試體內部的孔隙減少，讓試體內的 PZT 顆粒容易被膠結材(矽灰及水泥)完全包覆，極化時會降低極化失敗的

風險。因此要提高 0-3 型矽灰水泥基壓電複合材料的極化成功率，可以從養護溫度著手，以降低材料內部孔隙率及增加材料整體膠結能力。

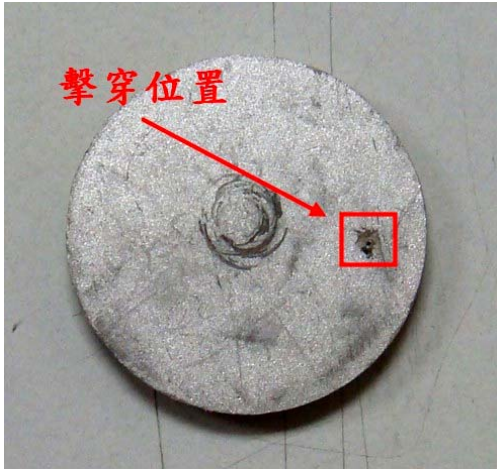


圖11 試體極化擊穿外觀

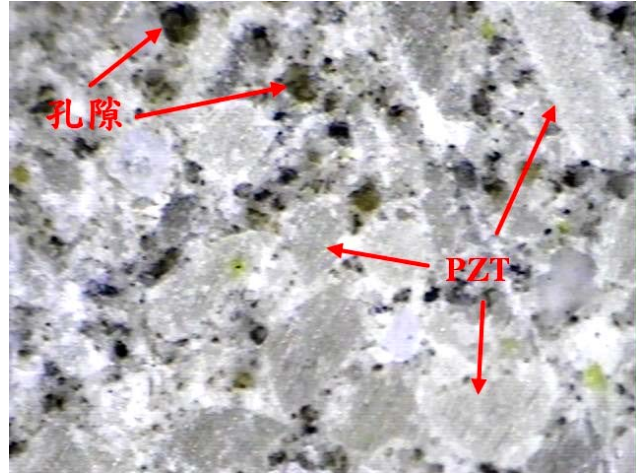
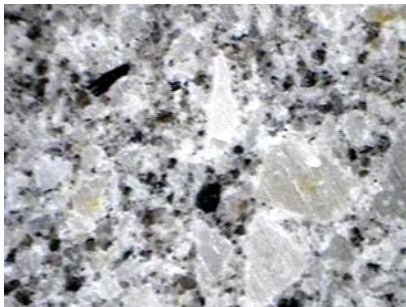
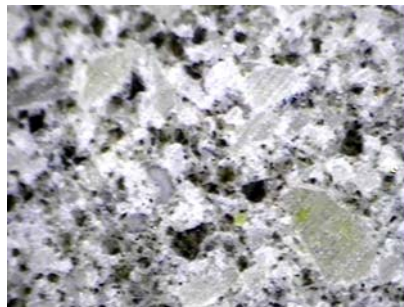


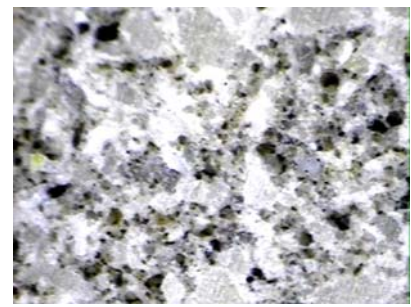
圖12 養護試體均勻性與孔隙分佈(250倍)



(a) 養護溫度30°C



(b) 養護溫度60°C



(c) 養護溫度90°C

圖13 OM觀測不同養護溫度試體表面

3.2 養護溫度對壓電性質影響

在固定的實驗條件下，PZT 含量為試體總體積的 50%，水泥基材含取代水泥 10%重量的矽灰，極化之試體厚度 1.5mm，養護濕度 100%，養護 7 天，極化溫度 150°C，極化時間 30 分鐘，極化電場 1kV/mm，針對養護溫度分別為 30°C、60°C及 90°C的試體進行量測壓電性質，每種性質為 10 組數據的平均，包括壓電電壓常數 g_{33} 、相對介電常數 ϵ_r 和機電耦合常數 κ_t 等和電容 C，如表 3。

表 3 養護溫度與壓電性質

養護溫度	d_{33} (pC/N)	g_{33} (mV·m/N)	ϵ_r	κ_t (%)	C (pF)
30°C	16.12	11.42	162.36	6.22	169.32
60°C	12.26	7.43	186.83	4.74	194.84
90°C	19.23	4.94	476.29	2.74	469.70

由圖 13 結果推測，壓電應變常數 d_{33} 會隨著養護溫度升高而效果更好，但因施加之極化電場只有 1kV/mm，所以 PZT 矽灰水泥基壓電複合材料的壓電應變常數只有 12pC/N ~ 20pC/N，在養護溫度 90°C 的 $d_{33}=19.23\text{pC/N}$ ，而 30°C 的 $d_{33}=16.12\text{pC/N}$ ， d_{33} 雖然隨養護溫度升高而增加但差異不明顯，如圖 14 所示，其中 60°C 的 10 組 d_{33} 數據差異太大， d_{33} 平均值偏低未來需要進一步探討。圖 15 顯示養護溫度與壓電電壓常數 g_{33} 關係， g_{33} 範圍在 4.94mV·m/N ~ 11.42mV·m/N 之間，壓電電壓常數隨養護溫度升高有下降的趨勢。

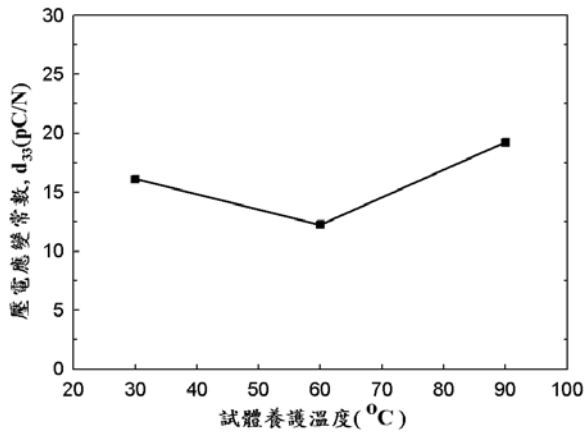


圖14 養護溫度與壓電應變常數

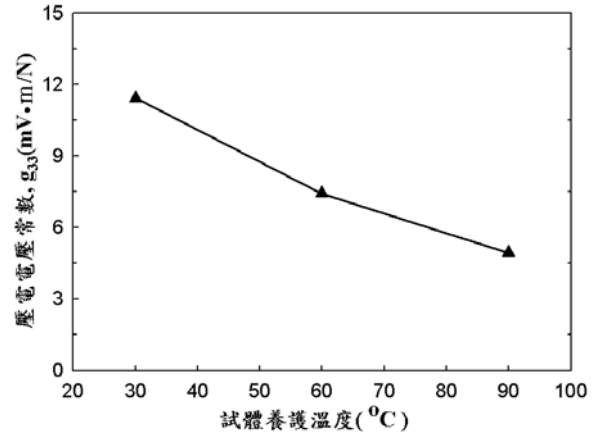


圖15 養護溫度與壓電電壓常數

養護溫度對介電常數 ϵ_r 的影響如圖 16，當養護溫度 30°C 到 60°C 時的介電常數緩緩上升，但 60°C 到 90°C 時的介電常數上升非常快，說明介電常數隨著養護溫度的增加，且電容 C 也會隨著增加(表 3)。在養護溫度對機電耦合常數 k_t 的影響如圖 17，當養護溫度越高時機電耦合常數則降低，由 6.22% 下降至 2.74%。

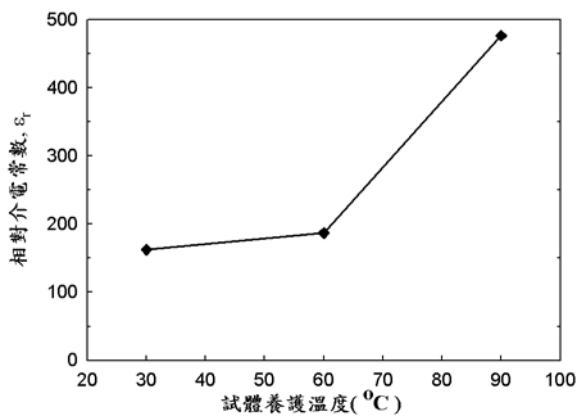


圖16 養護溫度與介電常數

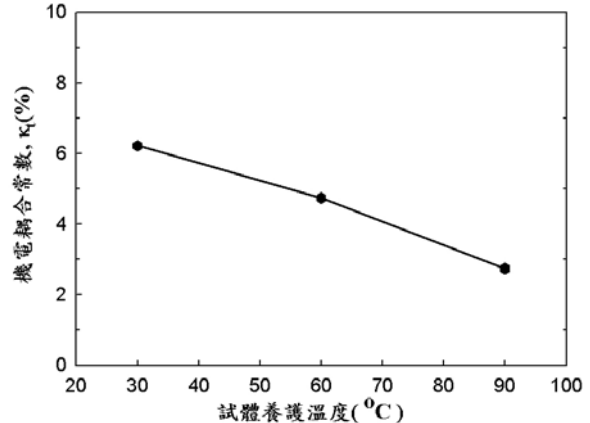


圖17 養護溫度與機電耦合常數

四、結論

本研究採用不同的養護溫度來製作 0-3 型 PZT 矽灰水泥基壓電複合材料，經量測材料壓電性質，可以歸納以下結論：

1. 從光學顯微鏡觀測得知，養護溫度為 30°C、60°C 與 90°C 的孔隙分佈有明顯的差異，會隨著養護溫度增加壓電複合材料的孔隙越小。
2. 高溫養護可以加速矽灰水泥的膠結作用，讓 PZT 顆粒被矽灰水泥的包覆更完全，可減少內部孔隙，降低極化失敗的風險。
3. PZT 矽灰水泥基壓電複合材料的壓電應變常數在 1kV/mm 極化電場作用下，養護溫度 90°C 的 d_{33} 可達 19.23pC/N。
4. 提高養護溫度，可增加壓電應變常數、電容與介電常數，而壓電電壓常數與機電耦合常數則會下降。

參考文獻

- [1] Dong, B. and Li, Z., "Cement-based piezoelectric ceramic smart composites", *Composites science and technology*, Vol.65, pp. 1363-1371 (2005).
- [2] 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*, Vol.41, pp. 291-297 (2006).
- [3] Chaipanich, A. and Jaitanong, N. and Tunkasiri, T., "Fabrication and properties of PZT-ordinary Portland cement composites", *Materials letters*, Vol.61, pp. 5206-5208 (2007).
- [4] Chaipanich, A., "Effect of PZT particle size on dielectric and piezoelectric properties of PZT-cement composites", *Current applied physics*, Vol. 7, pp. 574-577 (2007).
- [5] Chaipanich, A., "Dielectric and piezoelectric properties of PZT-silica fume cement composites", *Current applied physics*, Vol. 7, pp. 532-536 (2007).
- [6] 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*, Vol.67, pp. 135-139 (2007).
- [7] Li, Z., Dong, B. and Zhang, D., "Influence of polarization on properties of 0-3 cement-based PZT composites", *Cement & concrete composite*, Vol.27, pp. 27-32 (2005).
- [8] Cheng, X., Huang, S., Chang, J., Xu, R., Liu, F. and Lu, L., "Piezoelectric and dielectric properties of piezoelectric ceramic- sulphoaluminate cement composites", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol.25, pp. 3223-3228 (2005).
- [9] 汪建民，*陶瓷技術手冊*，中華民國產業科技發展協進會，台北 (1994)。
- [10] 陳彥年，「0-3 型鉛鈦酸鉛水泥基壓電複合材料的製程與壓電性質」，碩士論文，國立高雄應用科技大學，高雄 (2009)。