

0-3 型 PZT 水泥基壓電複合材料製程與極化技術

潘煌鏗¹ 陳彥年²

關鍵詞：水泥基材料、壓電性質、銦鈦酸鉛、極化。

摘 要

採用拌製及壓製將銦鈦酸鉛 (PZT) 和水泥製成 0-3 型水泥基壓電複合材料，實驗結果顯示，材料經 65°C 養護溫度的壓電效應比 22°C 養護溫度明顯，在 20% 到 60% PZT 的壓製材料與在 30% 到 50% PZT 的拌製材料都能完成極化程序和獲得壓電特性，只要 1.0 kV/mm 極化電壓及 20 分鐘極化時間就能使 20% PZT 壓製試體產生壓電性質，要成功極化 50% PZT 壓製材料的極化電壓不可超過 1.75 kV/mm。壓製試體的壓電應變常數、機電耦合常數、相對介電常數和電容都會隨著 PZT 含量增加而增加，但在 40% 到 50% PZT 含量的壓電應變常數及機電耦合常數會趨近於平穩。拌製材料在 30% 到 50% PZT 含量的壓電性質比壓製材料好，然而壓製材料的製程和極化過程比較穩定，壓電性質的變異性較小。若要提高 0-3 型水泥基壓電複合材料的極化成功率和壓電性質，可朝向降低拌製材料的孔隙和增加壓製材料整體膠結性來改良。

MANUFACTURING AND POLARIZATION PROCESS OF 0-3 CEMENT-BASED PZT COMPOSITES

Huang Hsing Pan Yen-Nien Chen
*Department of Civil Engineering
Kaohsiung University of Applied Sciences
Kaohsiung, Taiwan, 80778, R.O.C.*

Key Words: cement-based material, piezoelectric property, PZT, polarization.

ABSTRACT

In this paper, we study the piezoelectricity of 0-3 cement-based PZT composites. The composite specimens are produced by combining PZT powders and cement binders through blending or pressure approaches. Our results show that the piezoelectricity of PZT/cement composites is more prominent for specimens cured at high temperature (65°C) than at low (22°C). The results also indicate that the PZT/cement composites could successfully obtain their piezoelectricity after polarization for specimens containing 20% to 60% PZT formed by pressure, and specimens containing 30% to 50% PZT via blending, respectively. For pressure specimens, a poling voltage of 1.0 kV/mm over 20 minutes can easily trigger the piezoelectricity of 20% PZT/cement composites, while the maximum poling voltage should not exceed 1.75 kV/mm for 50% PZT/cement

¹高雄應用科技大學土木工程系教授

²高雄應用科技大學土木工程系碩士

composites. The corresponding piezoelectric properties such as piezoelectric strain constants, electromechanical coupling factors, dielectric constants, and electric capacity would increase with the PZT contents. In particular, the piezoelectric strain constants and electromechanical coupling factors would reach a plateau when the PZT contents are between 40% and 50%. The overall piezoelectric properties of blending specimens behave better than those of pressure specimens; however, the manufacturing and polarization processes of pressure specimens are much stable, leading to fewer variants of the electric measurements. We also suggest that in order to improve the piezoelectric properties of 0-3 PZT/cement composites, lowering the porosity of blending composites and enhancing the material bonding of pressure composites are both required.

一、前言

隨著材料進步與節能減碳的要求，建築物朝向智慧型結構發展，如建物的自我檢測與結構物的主動震動控制，已應用在工程上 [1-3]。智慧結構物需要促動器 (actuator) 及感應器 (sensor) 等裝置來控制和感應，其中以壓電材料做為促動器及感應器等感測系統較常見。壓電材料具有出力大、位移小、能量轉換率高、不受電磁干擾等優點，是一種可能成為能量轉換和能量儲存的雙重系統。傳統壓電材料大致上可分為三種：壓電陶瓷、壓電聚合物和壓電複合材料 [4,5]。常用的壓電材料有鉛鈦酸鉛 (lead zirconate titanate, PZT)、石英、鈦酸鋇 (BaTiO_3)、含電光效應的鉛鈦酸鉛 (PLZT) 和聚偏二氟乙烯 (PVE₂) 等，其中 PZT 為壓電陶瓷，擁有良好的焦電性 (pyroelectric effect) 和壓電性能 (piezoelectric effect)，已逐漸應用在土木工程上 [4,6-8]。

傳統的壓電智能材料在機械、醫學等領域應用已有相當進步的發展，在土木建築工程上之壓電智能材料的應用起步較慢。因傳統壓電材料在機械或合金內部的力學、變位或熱膨脹等反應行為與在混凝土內部反應的行為並不完全相同，雖然在橋梁、邊坡和 RC 建築物也使用傳統壓電材料 (如壓電陶瓷或壓電高分子材料) 做為感應器，但這些傳統壓電感應器和水泥基結構物的變形諧和性 (compatibility) 並不如水泥基壓電複合材料，因此應用於機械 (金屬物) 上的壓電感應器就不一定適用在土木建築工程領域，為了更有效應用壓電材料，促使水泥基壓電複合材料的發展 [4-6,9-11]。

和一般壓電複合材料相比，水泥基壓電複合材料的優點是能與主結構或混凝土結合具有良好的變形一致性。0-3 型水泥基壓電複合材料是將壓電材料顆粒以三維方向和水泥結合，可以塑造成任意形狀，經極化後具有壓電應變常數 (piezoelectric strain constant)、壓電電壓常數 (piezoelectric voltage constant) 和電容 (electric capacity) 等壓電性質 [5,7,12-14]。0-3 型水泥基壓電複合材料的研究，目前還只是在初步的萌芽階段，因極化條件的限制，試體單元體 (element) 尺寸較小，研究內容以添加新材料或開發新製程來增加壓電性質、及探討壓電基本特性為主。因 0-3

型水泥基壓電複合材料的壓電性質和特性尚未完全掌握，土木建築之實務應用尚待開發，未來除可做為結構物的促動器及感應器等智慧系統，也可藉由正壓電效應 (機械能轉換成電能) 來發展力-電轉換的儲能系統，具綠色能源優點；另外，水泥基壓電材料還可製成水泥壓電地磚、建築開關感應器或其他具有壓電效應之智慧型建築元件，其應用是可期待的。

自 2002 年以來，已有相關文獻探討 0-3 型水泥基壓電複合材料的極化和壓電性質 [5-7,12-14]，但是相關水泥基壓電複合材料的製程技術和極化方法，如極化電壓增幅、製程細節、壓製及拌製的比較，卻極少公開或揭露。例如拌製材料的壓電性質研究 [4,7,15]，只說明使用的極化方法，對極化細節、有效製程方法及拌製的優劣性著墨甚少。另外，壓製 (forming pressure) 材料研究 [16,17] 是針對不同組成材料比較其壓電性質，極化後的壓電應變常數 d_{33} 偏低，雖然有探討壓電材料的微觀特性，但極化過程及極化方法仍缺乏明確闡述，目前學術界只有少數研究團隊能夠進行 0-3 型水泥基壓電複合材料壓電性質的研究。

因此，本文主要目的是揭露及建立台灣自有的 0-3 型水泥基壓電複合材料極化技術，製程使用拌製和壓製方法製作材料試體，經由微觀分析、養護溫度、極化電壓、極化厚度與 PZT 含量來判斷何種製程和極化比較適合現階段製造 0-3 型水泥基壓電複合材料。除了進行製程技術比較外，水泥基壓電複合材料的壓電性質也在討論範圍內，壓電性質包含壓電應變常數、壓電電壓常數、介電損失 (dielectric loss) 及機電耦合常數 (electromechanical coupling coefficient) 和電容。

二、實驗方法

2.1 材料混合

將 0-3 型水泥基壓電複合材料視為雙相複合材料 (two-phase composite)，水泥為基材 (matrix)，PZT 壓電陶瓷視為介質 (inclusion)，兩者結合成壓電複合材料。水泥採用 I 型卜特蘭水泥， K_a 型 PZT 燒結體經研磨後的顆粒約 50 ~ 150 μm ，PZT 性質參見表 1，其中 PZT 比重 7.9，壓電應變常數

表 1 鈦鉍酸鉛 (PZT) 性質

壓電性質	K_a 型
壓電應變常數 d_{33} (pC/N)	470
壓電電壓常數 g_{33} (V · m/N) $\times 10^{-3}$	24.0
機電耦合常數 k_p	0.70
機械品質因子 Q_m	65
相對介電常數 $\epsilon_r = \epsilon_{33}^T / \epsilon_0$	2100
介電損失 $\tan\delta (\times 10^{-3})$	1.5
密度 ρ (t/m ³)	7.90
楊氏彈性模數 E_{33} (N/m ²)	5.2×10^{10}
楊氏彈性模數 E_{11} (N/m ²)	6.6×10^{10}

$d_{33} = 470$ pC/N，壓電電壓常數 $g_{33} = 24.0 \times 10^{-3}$ V · m/N，相對介電常數 $\epsilon_r = 2100$ ，極化方向的楊氏彈性模數 $E_{33} = 5.2 \times 10^{10}$ N/m²，介電損失 $\tan\delta = 1.5 \times 10^{-3}$ 。

在試體製作前，對組成材料進行乾拌混合。考慮 PZT 水泥基壓電複合材料均勻性問題，使用行星式球磨機 (planetary mill) 來混合水泥和 PZT 粉末。球磨機轉速可由下式求得 [18]

$$S = 54.19 / \sqrt{r} \quad (1)$$

其中 S 為球磨桶轉速 (rpm)， r 為球磨桶的外半徑 (ft)。已知球磨桶的外半徑 100 mm，代入(1)式求得球磨機的離心速度為 94.61 rpm。本研究的球磨機轉速採用 100 rpm，每次循環時間為兩分鐘，以順時針和逆時針各循環一次，混合後的 PZT 水泥基壓電複合材料，以拌製和壓製兩種方法製作試體及進行極化。

2.2 拌製試體

拌製是指用一般的攪拌方式來製作試體，拌製 0-3 型水泥基壓電複合材料時，因 PZT 本身沒有膠結功能，水泥和 PZT 的結合只能靠水泥膠體來膠結。若拌製的水量過多，水泥基壓電複合材料容易產生較多孔隙，但若水分不足會使工作度降低，有礙水泥和 PZT 結合後的品質。本研究對不同 PZT 含量之水泥基壓電複合材料進行試拌，材料在水灰比 0.3 和 0.4 的工作性偏低，不適合製作試體，最後使用具適當工作度的 0.5 水灰比來拌製材料成型。

拌製試體的 PZT 體積含量有 30%、40% 和 50% 三種，並加入適當的強塑劑 (SP)，材料配比如表 2。將水泥及 PZT 粉末根據表 2 的配比秤重，先用球磨機乾拌混合，拌製時先倒入三分之二的水和強塑劑，攪拌兩分鐘後，靜置三十秒，再將剩下三分之一的水和強塑劑混合液倒入攪拌一分鐘，拌製試體尺寸為 25 mm \times 25 mm \times 25 mm，倒入漿料後根據 CNS 1010 規範進行搗實。

表 2 拌製材料配比 (kg/m³)

水灰比	PZT 體積 (%)	水	水泥	PZT	SP
0.5	30	423	846	2370	9
	40	363	726	3161	7
	50	302	605	3951	6

材料製作成型後 (圖 1)，放入恆溫恆溼箱進行養護，養護溫度有 22°C 和 65°C 兩種，濕度 100%，養護 7 天或 28 天。養護後將試體切割成 25 mm \times 25 mm \times 5 mm 試片，用研磨拋光機將試片製成尺寸 13.3 mm \times 13.3 mm \times 1.5 mm 的方形試體 (圖 2)，進行極化。

2.3 壓製試體

壓製是利用 MTS 材料試驗機對試體模內的水泥基壓電複合材料施加壓力使試體成型，壓製過程沒有加入水份，可製作高體積含量 PZT 的 0-3 型水泥基壓電複合材料。雖然壓製能使 70% ~ 80% PZT 和水泥成型，但試體成型後因結構結合性不足，難以進行研磨拋光與極化，不易獲得 70% 和 80% PZT 試體極化後的壓電性質，故壓製試體的 PZT 體積含量採用 20% ~ 60%，配比如表 3 所示。壓製試體模的內徑 15 mm 高 50 mm (圖 3)，製造時水泥及 PZT 根據表 3 配比秤重，用球磨機乾拌水泥及 PZT，乾拌後材料分五層放入試體模中，每層利用橡皮槌敲打鐵模三十下，使試體模內的混合材料更加密實，壓製的壓力參考 Huang [17] 和 Chaipanich [19] 壓製經驗，使用 80 MPa 壓應力壓製試體成型。

壓製經驗指出，試體加壓速率太快時材料內部空氣不易排出，故加壓速率必須放慢且做持壓動作，建議試體壓製至少持壓三分鐘再取出。另外，壓製試體設計厚度太薄容易造成材料碎裂，但是試體厚度太厚也容易卡在壓製模內不易取出。本研究使用設計厚度 3.5 mm 的試體，材料壓製完成後，利用恆溫恆溼箱進行養護，養護條件與拌製試體相同。極化前，將試體研磨至極化厚度，如圖 4 為極化厚度 1.5 mm 的圓形壓製試體。

2.4 試體極化

材料到達預定齡期後，從恆溫恆溼箱取出，利用研磨拋光機以 200 rpm 轉速對材料進行研磨，可將材料研磨至極化的設計厚度和使材料表面光滑平整。試體研磨至極化厚度後，用 #1200 砂紙研磨試體表面，最後在室內氣乾約一小時直至試體表面乾燥為止。

材料必須有電極才能極化，因此在材料的乾燥表面塗導電銀膠來製作電極，導電銀膠型號為 SYP-4570。表面電極完成後，送至溫度環境 150°C 的烘箱，時間 30 分鐘，使銀膠熱化而能附著於材料表面。

極化溫度是指試體極化時的溫度，理論上極化溫度越高，極化後的壓電性質越好，例如極化溫度越接近居里溫度 (Curie temperature)，其極化效率越好。本研究並未討論

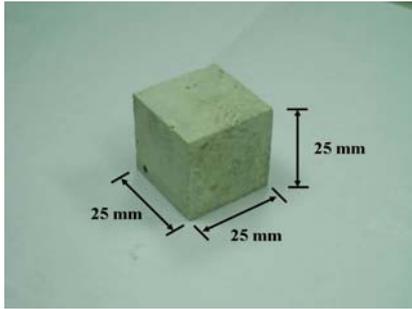


圖 1 拌製試體 (25 × 25 × 25 mm)

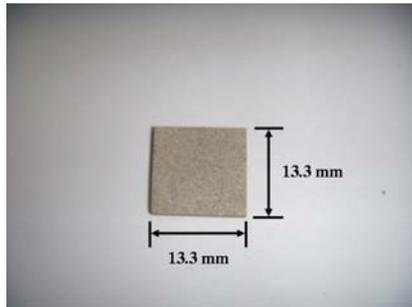


圖 2 拌製試體研磨拋光 (13.3 × 13.3 × 1.5 mm)



圖 3 壓製試體模



圖 4 壓製試體 (D = 15 mm, t = 1.5 mm)

表 3 壓製材料配比 (kg/m³)

PZT 體積 (%)	水泥	PZT
20	2524	1585
30	2200	2378
40	1893	3154
50	1569	3947
60	1262	4740

極化溫度對水泥基壓電複合材料壓電性質影響，經參考相關文獻 [5,7,15-17]，採用 150°C 做為試體的極化溫度。材料的電極銀膠熟化後，利用極化夾具固定材料試片，將極化夾具連同試體放入極化溫度 150°C 的矽油槽內，依據設計的極化電壓，調整電源供應器的電壓對材料進行極化。電源供應器型號為 GPT-515AD，電場最高為 5 kV，極化設備如圖 5 所示。

Li [7] 和 Dong [15] 研究指出，極化後 24 小時的壓電性質會逐漸穩定，因此本研究在材料極化後 24 小時進行壓電性質量測，利用型號 P/N 90-2030 壓電應變係數量測儀獲得壓電應變常數 d_{33} ，型號 6520 的阻抗分析儀量測介電損失 (又稱為散逸因子，dissipation factor)、最小阻抗時之頻率 f_m 和最大阻抗時之頻率 f_n 。水泥基壓電複合材料的機電耦合常數 k_t 、機械品質因子 Q_m (mechanical quality factor) 和壓電應變常數 g_{33} ，可用下列公式計算 [16]

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

$$Q_m = \frac{1}{2} \pi f_m R_m C \times \frac{f_n^2 - f_m^2}{f_m^2} \quad (3)$$

$$g_{33} = \frac{d_{33}}{\epsilon_r \cdot \epsilon_0} \quad (4)$$

其中 R_m 是 f_m 頻率時的阻抗值， C 是 1.0 kHz 下的電容值， ϵ_r 是相對介電常數， ϵ_0 是真空時的介電率等於 8.852×10^{-12} F/m。

三、結果與討論

製程與極化流程如圖 6 所示，0-3 型水泥基壓電複合材料要完成極化程序且具有壓電性質才算製造成功，材料符合極化的條件必須是材料內部的孔隙量不可太多或集中，否則容易極化失敗，其他因素如 PZT 含量、極化電壓、極化溫度和極化厚度也會影響材料極化和壓電性質，結果討論如下。

3.1 微觀分析

陶瓷技術手冊 [18] 指出，材料內部的孔隙會影響材料的極化，所以一般壓電陶瓷會藉由燒結方式除去陶瓷內部孔隙。因水泥本身為多孔性 (porosity) 材料，水泥基材料的微觀孔隙是無法避免的，Huang [5] 研究發現水泥基壓電複合材料的內部孔隙會使材料有退極化 (depolarization) 現象。以陶瓷極化的標準來看，要成功製造 0-3 型 PZT 水泥基壓電複合材料必須先掌握極化條件。極化條件包括材料配比、試體製程和極化技術，其中材料配比與製程會影響材料內部結構，本文以微觀分析與壓電性質來判斷內部孔隙對極化的影響，如圖 6 流程圖，這裡並未對水泥基壓電複合材料孔隙大小、孔隙分佈與水泥膠結進行量化分析。

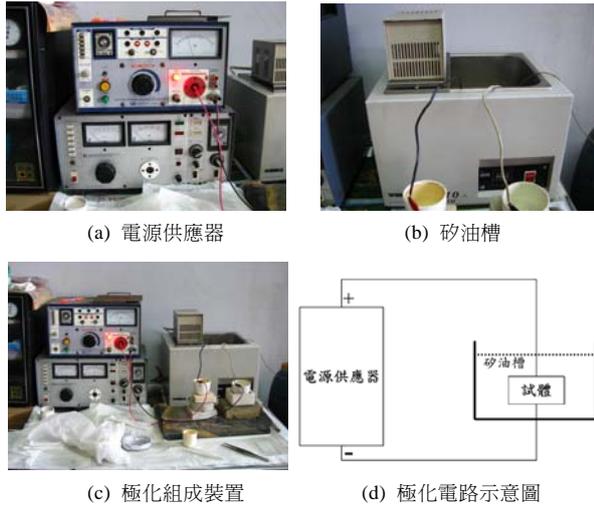


圖 5 極化設備

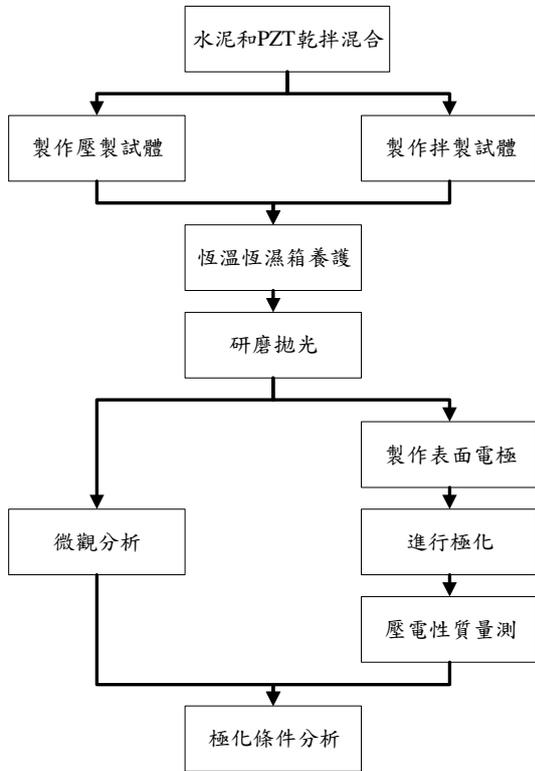


圖 6 製程與極化流程圖

探討水泥基壓電複合材料孔隙對極化的影響，將水泥和 PZT 粉末先經離心球磨機乾拌，以拌製和壓製方法製作試體。圖 1 顯示，拌製試體表面有許多肉眼可見的孔隙，而圖 4 壓製試體表面的可見孔隙較少且 PZT 分布比較均勻。

微觀分析使用光學顯微鏡 (optical microscope, OM) 和掃描式電子顯微鏡 (scanning electron microscope, SEM) 檢視試體內部之水泥與 PZT 的均勻性、孔隙大小及孔隙分佈情形。倍率較小的光學顯微鏡 (OM) 觀察如圖 7 和圖 8 所示，經由離心球磨機能將水泥、PZT 和孔隙均勻分散，

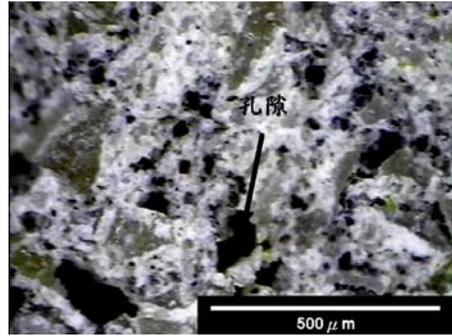


圖 7 拌製材料孔隙分布 (OM 觀測)

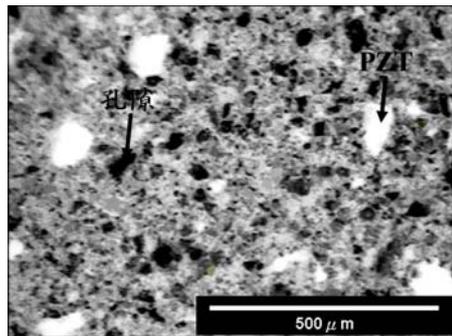


圖 8 壓製材料孔隙分布 (OM 觀測)

且拌製試體內部的孔隙比壓製試體大，及 50% PZT 拌製試體的孔隙含量明顯比 40% PZT 材料的孔隙還多。對 50% PZT 拌製試體內部進行 3000 倍 SEM 觀察，如圖 9，發現材料內部的水化發展良好；圖 10 為 50% PZT 壓製試體的 SEM 觀察，材料的水泥膠體受試體內部空間限制，水化膠結效果不佳，只有少數 PZT 顆粒能完整被膠體包裹，尤其高 PZT 含量的水泥基材料，包覆在 PZT 上的水泥膠體越少。

理論上，高 PZT 含量的 0-3 型水泥基材料應比低 PZT 含量的材料容易極化，但是極化過程發現，因高含量 PZT 水泥基材料的水泥含量較少且 PZT 本身沒有膠結性，壓製試體只靠壓力成型，在沒有足夠水泥膠體幫助固結的情況下，試體單元體在高溫油槽及高電壓的極化環境，試體容易瓦解崩壞；當試體採用拌製，因選用有適當工作性的 0.5 水灰比，材料有充足水分和適當空間，水泥膠體的水化發展容易 (圖 9)，材料極化時之電壓增幅容易進入極化程序，然而也因為內部空間 (孔隙) 的存在，試體容易被極化電壓擊穿。因此 0-3 型水泥基壓電複合材料成功極化的要件，必須朝向降低材料內部孔隙率及增加材料整體膠結能力來發展。

3.2 電壓增幅

已知傳統壓電材料的極化電壓越高或極化時間越長，壓電性質越好，但水泥基壓電複合材料為多孔性材料，材料特性明顯與傳統壓電材料不同。0-3 型水泥基壓電複合材料需要水泥膠體來膠結 PZT，但水泥膠體越多的介電損失會越大 [17]，因此需要知道材料的介電損失以便掌控極化電壓。

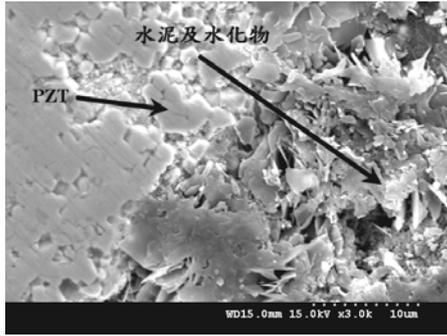


圖 9 含 50% PZT 拌製材料 (SEM 3000x)

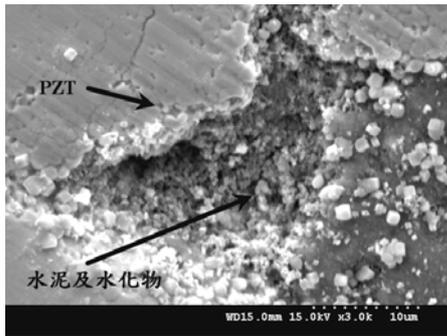


圖 10 含 50% PZT 壓製材料 (SEM 3000x)

由極化過程發現，雖然材料的極化電壓可直接增幅到達極化電場的設計強度，但是此時水泥基壓電材料的瞬間電壓過高，材料的介電損失變大，會因負載電流過高造成電源供應器超過安全容許操作範圍而自動關閉（斷電），無法完成極化程序。為順利極化 0-3 型水泥基壓電複合材料，採取分段式電壓增幅方式施加電壓，首先升壓至 0.5 kV，繼續以約每 10 ~ 20 秒 0.25 kV 方式增壓，可依材料厚度或 PZT 含量調整電壓增幅，而判斷標準則為電源供應器的負載電流指示燈。如果電流損失過高，電源供應器的指示燈會亮起，此時極化電壓需要分成更小段的增幅，讓材料在穩定電源狀態下進行極化，在材料的介電損失變小時，持續電壓增幅至極化設計電壓為止。

極化結果顯示，拌製材料使用低電壓增幅就可極化，若極化電壓的增幅過大，拌製材料發生擊穿現象比壓製材料頻繁。本研究的儀器設備能成功極化材料的最大電場只有 2.0 kV/mm，若超過這個極限值，50% PZT 水泥基壓電複合材料極化時容易產生不穩定現象而被擊穿。以極化電壓 1.33 kV/mm 條件為例，壓製材料的極化電壓增幅偏高時，電源供應器的警告燈會亮，此時材料介於極化與擊穿之間；相反的，在同樣電壓增幅的實驗條件下，拌製材料容易在高電壓增幅時瞬間被擊穿，這表示拌製材料不容易由電源供應器的警告燈來判斷極化時電壓增幅的上限。

圖 11 為壓製材料養護 7 天在極化前之介電損失與 PZT 含量關係，顯示 PZT 含量越高，水泥基壓電材料的介電損失越小，而介電損失越小表示極化時負載電流損失也越小，材料越容易被極化。圖 12 是養護 7 天之 50% PZT 壓製材料的極化電壓與介電損失關係，極化條件為極化厚度

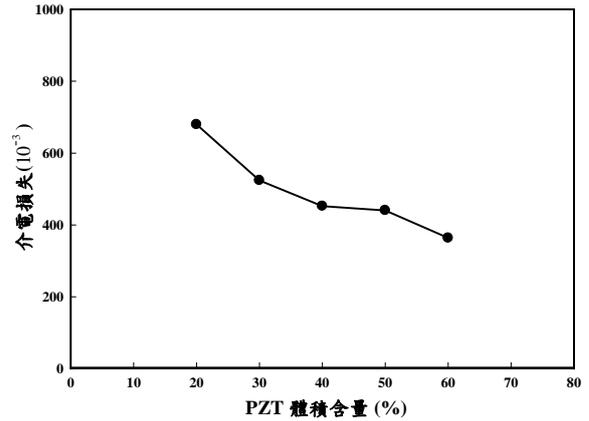


圖 11 極化前壓製材料的介電損失

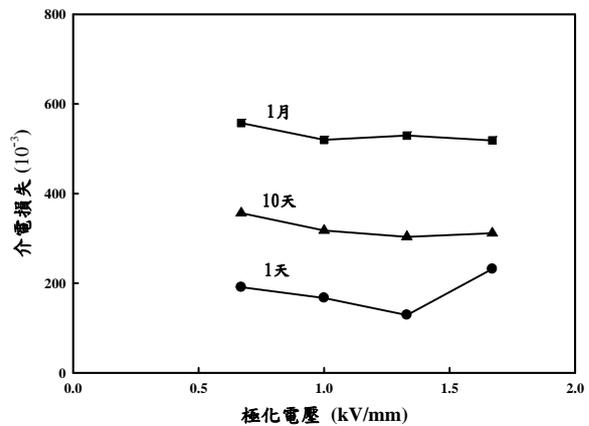


圖 12 含 50% PZT 壓製材料極化電壓與介電損失

1.5 mm，極化溫度 150°C，極化時間 30 分鐘，結果指出，除了極化電壓 1.75 kV/mm 的介電損失外，增加極化電壓有降低材料介電損失的趨勢。比較極化前和極化後的介電損失 (圖 11 和圖 12)，極化後 1 天的介電損失會小於極化前的介電損失；但是隨著極化後時間增加，介電損失也逐漸變大 (圖 12)，如極化後 10 天和一個月的介電損失會上升，而造成介電損失變化的原因，可能是水泥繼續水化 (膠體含量增加) 造成的，這表示極化會改變水泥基壓電材料特性且部分的壓電性質具有時效性。圖 13 為 50% PZT 材料極化電壓與電容關係，電容趨勢和介電損失 (圖 12) 類似，電容會隨著時間增加而增加。

3.3 養護溫度

實驗條件為 50% PZT 壓製材料，試體厚度 1.5 mm，養護溫度 22°C 及 65°C，養護濕度 100%，養護 7 天，極化溫度 150°C，極化時間 30 分，極化電壓 2.5 kV。圖 14 是壓製材料之養護溫度與阻抗頻譜關係，雖然 22°C 低溫養護的材料能完成極化程序，但極化後的共振頻率和反共振頻率非常不明顯，相對於 65°C 高溫養護的阻抗頻譜可觀察到共振頻率和反共振頻率的產生位置和數值。

由式(2)計算機電耦合常數得知材料壓電特性，圖 14 顯示養護溫度 22°C 材料在極化後的壓電性質比較不明顯，而

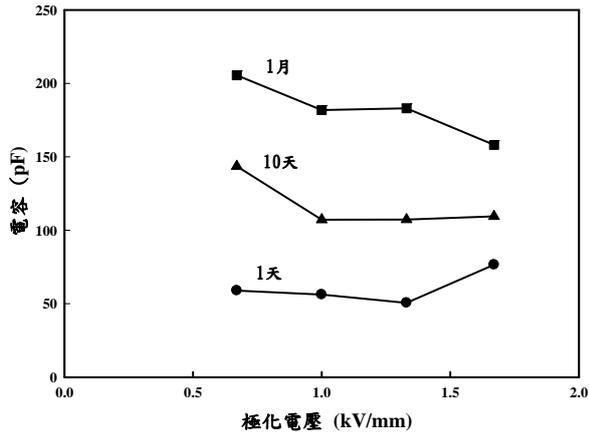


圖 13 含 50% PZT 壓製材料極化電壓與電容

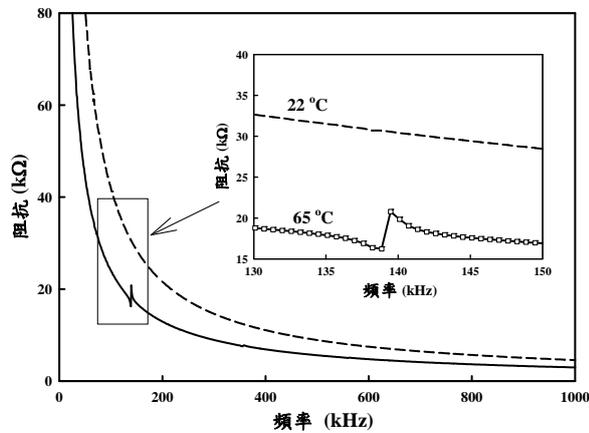


圖 14 壓製材料養護溫度與阻抗頻譜

65°C 養護溫度材料可能因水泥水化反應較快，試體結構比較緻密，容易獲得壓電性質，Huang [5] 和 Dong [15] 也證實高溫養護的壓電性較好。就實驗結果判斷，低溫養護需要延長養護時間，使材料有充分時間進行水泥水化反應，因此為避免材料內部組成結構影響極化後壓電性質的穩定性，高溫養護比較符合現階段的實驗需求。

3.4 試體厚度

水泥基壓電複合材料的極化和材料組成結構、性質與厚度有關，試體厚度不同所需的極化條件會不一樣。目前受限於儀器設備的型式和容量，材料極化尺寸較小，為能順利製作極化電極，建議電極銀膠採用低溫製作熱化。

將 50% PZT 壓製材料在養護溫度 65°C 和濕度 100% 的環境養護，養護 28 天，極化條件為極化溫度 150°C 的 3.5 kV 電場極化 30 分鐘，試體厚度有 1.2 mm、1.4 mm、1.6 mm、1.8 mm 及 2.0 mm 五種，極化結果如表 4 所示。結果顯示，試體厚度 2.0 mm 能夠成功極化，然而極化厚度 1.8 mm 及 1.6 mm 的材料則無法承受高電壓，試體有擊穿現象，如圖 15 所示，材料表面呈現焦黑。當試體極化厚度 1.4 mm 及 1.2 mm 時，材料會在高溫油槽中產生溶解破壞，因此判斷壓製試體的極化厚度過薄將無法順利完成極化。

表 4 壓製試體材料厚度與極化

50% PZT 材料，極化溫度：150°C，極化電壓：3.5 kV， 極化時間：30 分					
材料厚度	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

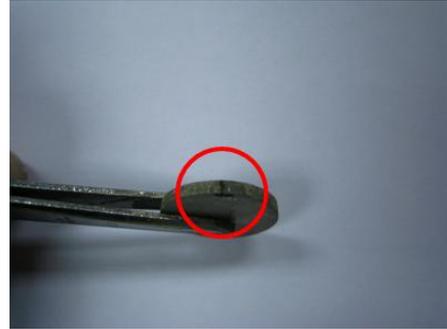


圖 15 壓製材料極化擊穿外觀

相反的，極化厚度較厚的水泥基壓電複合材料雖然可承受較高的電場，但相對的極化電壓也必須提高，當極化電場超過材料所能承受的極化電壓強度時，材料內部的組成會因電擊造成擊穿現象。由試驗得知，壓製材料要成功極化 50% PZT 壓製材料的電壓，不可超過 1.75 kV/mm，比較 Cheng [20] 研究，曾以 4 kV/mm 電場成功極化 P (LN) ZT 水泥基壓電材料，表示不同組成材料的單位厚度極化電壓也會不同；對低 PZT 含量材料，如 20% 含量 PZT 材料，只要 1.0 kV/mm 極化電壓進行極化 20 分鐘，就能使材料產生壓電性質，結果與 Chaipanich [13] 以不同極化電壓進行極化，極化時間只要 15 分鐘使材料具有壓電性質 (壓電應變常數) 類似。

3.5 PZT 含量

若水泥基壓電複合材料的 PZT 含量相同，PZT 顆粒尺寸不同，則相同極化條件所產生的壓電性質也會不同，Chaipanich [21] 研究指出，大顆粒 PZT 水泥基材料壓電性質 (介電常數 ϵ_r 和壓電應變常數 d_{33}) 會比顆粒較小 PZT 材料還好，這是因為含顆粒較小 PZT 水泥基材料需要比較多的水泥膠結導致壓電性質降低。本文使用 PZT 燒結體研磨成約 50 ~ 150 μm 顆粒，不討論 PZT 顆粒尺度的影響。

對 PZT 體積含量低於 20% 的水泥基壓電材料進行極化，極化電壓需要通過水泥才能使 PZT 形成翻轉偶極矩以產生電偶極 (electric dipole)，因水泥本身不易極化，使得極化過程需要很大的極化電壓才能完成，但是過高的極化電壓又會造成材料擊穿，在材料還沒完成極化前就已經破壞；且低 PZT 含量水泥基材料的介電損失較高，產生的漏電流較大，在負載電流過高時，極化設備的安全保護措施會自動啟動而發出警訊，並停止施加電壓以免發生危險，所以 PZT 含量過低時，目前的技術並不太適合用來極化 0-3 型水泥基壓電複合材料。

壓製高 PZT 含量水泥基材料成型並沒有太大困難，當水泥基壓電複合材料的 PZT 體積含量大於 70% 時，因 PZT 壓電陶瓷製造時已經過燒結，本身具有足夠的緻密性，此時 0-3 型水泥基壓電複合材料的介電損失低，電容較高，比較容易極化。但是，此時水泥含量太少，水泥膠結量不足以固化 PZT，試體結構成型比較脆弱，使得研磨拋光處理不易，即使能研磨至所需極化厚度，試體在高溫油槽及高電壓環境容易鬆散而破壞，因此需要適當製程技術來克服高 PZT 含量之 0-3 型水泥基壓電複合材料的膠結問題。

不同 PZT 含量的水泥基壓電複合材料以壓製和拌製成型，試體在養護溫度 65°C 和濕度 100% 的環境養護，養護 7 天，試體極化厚度 1.5 mm，極化溫度 150°C，以極化電壓 2.5 kV 對試體進行極化 20 分鐘，結果如下。

(1) 壓製試體

對 20% ~ 60% PZT 的水泥基複合材料進行極化實驗發現，高體積含量如 40%、50% 及 60% PZT 的水泥基壓電複合材料容易極化，且極化電場可達到 1.5 kV/mm。然而，在低含量如含 20% 或 30% PZT 的材料，因極化前具有高介電損失 (圖 11)，極化電壓不容易作用到材料上。依本研究的混合與成型技術、及極化條件，能將 0-3 型水泥基壓電複合材料極化成功的 PZT 最低體積含量為 20%。

表 5 是水泥基壓電複合材料之 PZT 含量與壓電性質關係，壓電性質至少為 5 個試體的平均值。比較壓製試體的壓電應變常數 d_{33} 及機電耦合常數 k_t ，發現 PZT 含量 40% 到 50% 的數值趨近於平衡 (其中 40% PZT 材料 $d_{33} = 39.13$ pC/N，和 50% PZT 之 $d_{33} = 38.95$ pC/N 的差異值只有 0.46%，應屬於合理誤差範圍內)，吳 [22] 指出壓電材料的機電耦合常數 (力-電的轉換率) 有一極限值，而本研究的極化電壓與其他文獻 [5,7,16,17] 相比，屬低電壓增幅方式對材料極化，因此壓電應變常數及機電耦合常數不可能隨著 PZT 含量遞增而無限制的增加；當 PZT 含量超過 50% 時 (例如 60%)，材料組成結構產生改變，機電耦合常數才又繼續上升。除此之外，表 5 之壓製試體的壓電應變常數、機電耦合常數、相對介電常數 ϵ_r 和電容 C 都會隨著 PZT 含量增加而增加，尤其 PZT 含量超過 50% 的壓電應變常數、介電常數和電容增加最快，這是因為包覆 PZT 材料的水泥顆粒 (膠體) 較少，複合材料能承受的極化電壓也越高，越能獲得較高的壓電性質。

另外，由式(4)得知，壓電應變常數與介電常數可計算壓電電壓常數 g_{33} ，由表 5 得知，壓電電壓常數變化與 PZT 含量並沒有規律性，結果與 Huang [17] 相似。壓電電壓常數最高值出現在 40% PZT 的材料，隨後逐漸降低；機械品質因素 Q_m 隨著 PZT 含量增加，數值介於 94.45 ~ 41.08 之間。

(2) 拌製試體

對奈米尺度 PZT 顆粒，Li [23] 在 2009 年採用凝膠技術 (sol-gel process) 成功的將奈米 PZT 和水泥均勻混合，然而材料混合過程緩慢且所獲得材料數量較少。本研究的 PZT 顆粒為微米尺度，使用離心機混合和攪拌方式來拌製 0-3 型水泥基壓電複合材料，經過極化程序後，材料具有壓電性質。

表 5 水泥基壓電複合材料壓電性質

PZT (%)	製程方式	d_{33} (pC/N)	k_t (%)	ϵ_r	g_{33} (mV · m/N)	C (pF)	Q_m
20	壓製	15.85	10.17	40.04	38.58	41.77	94.45
	拌製	-	-	-	-	-	-
30	壓製	25.43	11.49	60.32	47.62	62.91	69.82
	拌製	35.37	12.97	125.10	35.16	130.49	32.65
40	壓製	39.13	12.34	77.29	57.18	80.62	60.21
	拌製	42.33	14.52	173.24	27.60	180.71	38.10
50	壓製	38.95	12.43	108.35	40.60	113.02	41.08
	拌製	49.47	15.52	169.97	32.87	177.29	23.63
60	壓製	46.97	13.01	153.51	35.15	160.13	49.23
	拌製	-	-	-	-	-	-

在材料拌製過程中發現，水泥基壓電複合材料的水灰比太低會因工作度不佳使試體成型品質變差，而水灰比太高又會造成材料內部產生更多孔隙，極化過程容易造成材料擊穿失敗。以表 2 配比和製程技術，水泥基壓電複合材料能順利極化的 PZT 最大體積含量為 50%。

拌製試體的壓電性質，如表 5 所示，壓電應變常數和機電耦合常數會隨著 PZT 含量增加而增加；比較相對介電常數 ϵ_r 和電容 C ，發現 50% PZT 含量的 $\epsilon_r = 169.97$ 和 $C = 177.29$ pF 分別比 40% PZT 試體 $\epsilon_r = 173.24$ 和 $C = 180.71$ pF 還小，這是因為此時 50% PZT 拌製試體的水泥量較少而使拌製後試體內部的孔隙量比 40% PZT 試體多，而孔隙較多之試體的介電性能會降低，導致 50% PZT 試體的介電常數和電容降低。

3.6 製程技術

因 0-3 型水泥基壓電複合材料必須在材料成型後，經極化程序才具有壓電性質，而材料極化前必須考慮試體厚度與極化電壓的關係，除了之外，極化時間也會影響水泥基壓電材料的壓電性質。若增加極化時間，則材料的壓電性質會提升，但超過某個臨界極化時間的壓電性質會停止發展，有趨近穩定或是下降趨勢 [5,13,16]，有時極化後的壓電性質會有老化 (aging) 現象 [13]。

比較壓製及拌製材料的壓電性質，如圖 16 和圖 17，相同 PZT 含量之拌製材料的壓電應變常數 d_{33} 、機電耦合常數 k_t 及介電常數 ϵ_r 都比壓製材料高，這是因為 30% ~ 50% PZT 拌製材料的水泥膠結效果比壓製材料好 (圖 9 和圖 10)。然而，比較表 5 之 40% 到 50% PZT 含量材料發現，拌製材料之介電常數和電容的增加量並不如壓製材料，顯示拌製試體的穩定性和極化技術在 50% PZT 含量或以上時會逐漸不易掌握，這可能是拌製材料內部的過多孔隙造成極化時有退極化現象，使得材料的極化效果下降所致。

就製程而言，拌製的製作程序比較簡單及方便，不需要施加額外壓力，且水泥水化發展完全，極化後 30% ~ 50% PZT 含量的壓電性質比壓製試體好。但拌製試體在極化過程中，容易發生無預警的擊穿現象，高電壓會從試體結構較脆弱 (如孔隙) 的區域瞬間通過，造成極化失敗，且在高含量 PZT (如 50%) 拌製試體的壓電性質穩定性和極化技術逐漸不易掌握。另外，壓製試體的成型不受 PZT 含量影響，

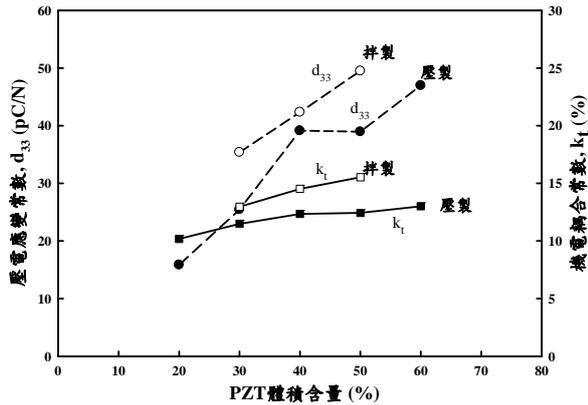


圖 16 壓電應變常數與機電耦合常數

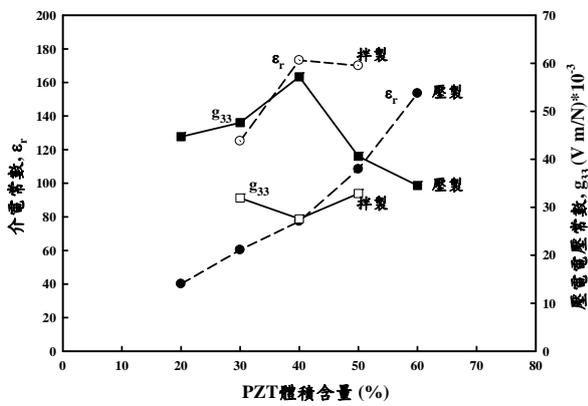


圖 17 介電常數與壓電電壓常數

極化過程較穩定，材料發生擊穿現象較少，雖然極化後的壓電性質比拌製試體略差，但是壓電性質（試體表面取 5 點的平均值）的變異性較小，材料壓電性質容易掌握。因此，就材料製造和極化技術的難易度與壓電性質穩定度而言，目前壓製方法比拌製方法更適合製造 0-3 型水泥基壓電複合材料。

比較水泥基壓電複合材料與陶瓷壓電材料壓電性質，如表 1 和表 5， K_a 型 PZT 陶瓷壓電材料的壓電應變常數 $d_{33} = 470 \text{ pC/N}$ ，而 50% PZT 水泥基拌製材料 $d_{33} = 49.47 \text{ pC/N}$ ，60% PZT 之壓製材料 $d_{33} = 46.97 \text{ pC/N}$ ，顯示本文之製程和極化技術所製作的 0-3 型水泥基壓電複合材料壓電應變常數可達 100% PZT 陶瓷壓電材料的 1/10 以上；且結果比文獻 [5,8,21] 的 $d_{33} < 20 \text{ pC/N}$ 好，和文獻 [7,14] 結果 $d_{33} = 40 \sim 45 \text{ pC/N}$ 差異不大。

為改善拌製之 0-3 型水泥基壓電複合材料製程，建議可添加消泡劑、使用振動桌、適當的強塑劑、添加適當摻料；另外，提高試體（拌製及壓製）養護溫度、找出最佳極化厚度與極化電壓等措施，來增加 0-3 型水泥基壓電複合材料的壓電性質。

四、結 論

經由本實驗配比、製程和極化技術，量測 0-3 型 PZT 水泥基壓電複合材料壓電性質後，可歸納以下結論：

- (1) 目前的配比及製程技術能成功將水泥及 PZT 的結合，製造出 0-3 型水泥基壓電複合材料，其中壓製試體的 PZT 體積含量在 20% 到 60%、拌製試體在 30% 到 50% 能完成極化及獲得壓電性質。
- (2) 水泥基壓電複合材料可採取分段電壓增幅方式進行極化，如 PZT 體積含量 50% 的材料極化時，電壓增幅大約是 $0.25 \text{ kV}/(10 \sim 20\text{secs})$ 範圍。
- (3) 以卜特蘭 I 型水泥和 PZT 結合的水泥基壓電複合材料，單位厚度之極化電壓不宜超過 2.0 kV/mm ，且 50% PZT 壓製材料要成功極化的電壓，不可超過 1.75 kV/mm 。
- (4) 使用 65°C 養護溫度之 0-3 型水泥基壓電複合材料比 22°C 養護溫度具有較明顯的壓電效應。
- (5) 壓製材料的壓電應變常數、機電耦合常數、相對介電常數和電容會隨著 PZT 含量增加而增加，但在 40% 到 50% PZT 含量的壓電應變常數及機電耦合常數趨近平穩；拌製試體的壓電應變常數和機電耦合常數也會隨著 PZT 含量而增加，但相對介電常數和電容在 50% PZT 含量時反而降低。
- (6) 相同 PZT 含量時，拌製材料的壓電性質比壓製材料的性質好，但是壓製試體的製程和極化技術比較穩定，且壓電性質的變異性較小。因此，就材料極化難易度和壓電性質穩定度而言，壓製方法比拌製方法較適合製造 0-3 型水泥基壓電複合材料。
- (7) 拌製和壓製的製程都可以製造具壓電性質的 0-3 型水泥基壓電複合材料，若要提高材料的極化成功率和壓電性質，需要朝向降低拌製材料的孔隙和增加壓製材料的膠結性改良。

誌 謝

感謝成功大學電機系朱聖緣教授研究團隊和寰辰科技公司謝志文先生的協助，國科會 NSC 96-2221-E-151-046 計畫提供部分耗材經費。

參考文獻

1. Aizawa, S., Kakizawa, T., and Higasino, M., "Case studies of smart materials for civil structures," *Smart Materials Structure*, Vol. 7, pp. 617–626 (1998).
2. Wang, D., Liu, J., Zhou, D., and Huang, S.L., "Using PVDF piezoelectric film sensors for in situ measurement of stayed-cable tension of cable-stayed bridges," *Smart Materials Structure*, Vol. 8, pp. 554–559 (1999).
3. Soh, C.K., Tseng, K.K.H., Bhalla, S., and Gupta, A., "Performance of smart piezoceramic patches in health monitoring of a RC Bridge," *Smart Materials Structure*, Vol. 9, pp. 533–542 (2000).
4. Dong, B. and Li, Z., "Cement-based piezoelectric ceramic smart composites," *Composites Science and Technology*, Vol. 65, pp. 1363–1371 (2005).
5. 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).
6. Sun, M., Li, Z., and Song, X., "Piezoelectric effect of hardened cement paste," *Cement and Concrete Composites*, Vol. 26, pp. 717–720 (2004).
 7. Li, Z., Dong, B., and Zhang, D., "Influence of polarization on properties of 0-3 cement-based PZT composites," *Cement and Concrete Composite*, Vol. 27, pp. 27–32 (2005).
 8. Chaipanich, A., "Dielectric and piezoelectric properties of PZT-silica fume cement composites," *Current Applied Physics*, Vol. 7, pp. 532–536 (2007).
 9. Wen, S. and Chung, D.D.L., "Piezoelectric cement-based materials with large coupling and voltage coefficients," *Cement and Concrete Research*, Vol. 32, pp. 335–339 (2002).
 10. Chaipanich, A. and Tunkasiri, T., "Microstructure and properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -Portland cement composites," *Current Applied Physics*, Vol. 7, pp. 285–288 (2007).
 11. Xing, F., Dong, B., and Li, Z., "The study of pore structure and its influence on material properties of cement-based piezoelectric ceramic composites," *Construction and Building Materials*, Vol. 23, pp. 1374–1377 (2009).
 12. Li, Z., Dong, Z., and Wu, K., "Cement-based 0-3 piezoelectric composites," *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 85, pp. 305–313 (2002).
 13. Chaipanich, A. and Jaitanong, N., "Effect of poling time on piezoelectric properties of 0-3 PZT-portland cement composites," *Ferroelectric Letters*, Vol. 35, pp. 73–78 (2008).
 14. Jaitanong, N., Chaipanich, A., and Tunkasiri, T., "Properties 0-3 PZT-portland cement composites," *Ceramics International*, Vol. 34, pp. 793–795 (2008).
 15. Dong, B., Xing, F., and Li, Z., "The study of poling behavior and modeling of cement-based piezoelectric ceramic composites," *Materials Science and Engineering A*, Vol. 456, pp. 317–322 (2007).
 16. 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 European Ceramic Society*, Vol. 25, pp. 3223–3228 (2005).
 17. 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).
 18. 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)。
 19. Chaipanich, A., Jaitanong, N., and Tunkasiri, T., "Fabrication and properties of PZT-ordinary Portland cement composites," *Materials Letters*, Vol. 61, pp. 5206–5208 (2007).
 20. Cheng, X., Huang, S., and Chang, J., "Piezoelectric, dielectric, and ferroelectric properties of 0-3 ceramic/cement composites," *Journal of Applied Physics*, Vol. 101 (094110), pp. 1–6 (2007).
 21. 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).
 22. 吳朗, 電子陶瓷 (壓電), 全欣科技圖書 (1994)。
 23. Li, Z., Gong, H., and Zhang, Y., "Fabrication and piezoelectric of 0-3 cement based composite with nano-PZT powder," *Current Applied Physics*, Vol. 9, pp. 588–591 (2009).

99年 2月 1日	收稿
99年 7月 13日	修改
99年 7月 26日	接受