

添加爐石對 0-3 型水泥壓電複合材料壓電與介電性質的影響

Piezoelectric and Dielectric Properties of 0-3 Cement Piezoelectric Composites Containing Blast Furnace Slag

葉仁豪¹ 姜長庚¹ 潘煌鏗² 周建宏³

¹ 高雄應用科技大學土木工程系 研究生

² 高雄應用科技大學土木工程系 教授

³ 高雄應用科技大學土木工程系 專題生

摘要

本研究之爐石水泥壓電複合材料由固定體積比之 50% PZT 做為介質，40%水泥和 10%爐石做為膠結材所組成，對照組的膠結材是未添加爐石的水泥壓電複合材料。採用 80MPa 將材料壓製成直徑 15 mm 的試體，在 90°C 的環境下養護 7 天，極化環境為極化溫度 150°C、極化電場 1.5kV/mm 與極化時間 45 分鐘的極化條件製造出 0-3 型水泥壓電複合材料。實驗結果顯示，除了機電耦合常數 k_t 外，試體在極化後 1 天至 10 天的壓電性質起伏較大，14 天後的壓電性質趨近穩定。添加爐石後的壓電應變常數 d_{33} 約增加 13%，電容 C 與介電常數 ϵ_r 也會因添加爐石而上升，都增加 23.7%，但是壓電電壓常數 g_{33} 則降低了 8.7%，機電耦合常數與介電損失 D 則是差異不大，增加約 $\pm 1.5\sim 2.5\%$ 。從顯微結構分析得知，爐石會使水泥壓電複合材料結構更緻密，進而改善壓電應變常數 d_{33} 、電容 C 與相對介電常數 ϵ_r 。

關鍵字： 爐石、壓電性質、鋇鈦酸鉛、水泥壓電複合材料、0-3 型

Abstract

In this study, Cement piezoelectric composites containing slag include 50% PZT as the inclusion, and 40% cement and 10% slag as the matrix in volume, where counterpart material (without slag) contains 50% cement matrix instead. Specimens with 15 mm in diameter were formed by 80MPa pressure, and were cured in 90°C for 7 days after remolded. Materials were poled with 150 °C poling temperature and 1.5kV/mm poling field for 45 mins. Results show that, except electromechanical coupling coefficient, piezoelectric and dielectric properties will continue to change until 14 days after poling. Adding slag into cement piezoelectric composites can improve piezoelectric strain constant, electric capacity and relative dielectric constant.

一、前言

土木工程中建築結構物是人類居住生活不可或缺的，其中水泥基材料(cement-based material)是目前最普遍使用的結構材料，除了安全性考量外，耐久性與環境生態也是必須考慮。使用卜作嵐材料(pozzolanic materials)可提高安全性及耐久性之外，高耗能及高二氧化碳排放的水泥使用量也可以大幅降低，減少對環境的衝擊[1]。目前國內外常用的卜作嵐材料有矽灰(silica fume)、飛灰(fly ash)與爐石(slag)，用來取代部分水泥以減少水泥用量。

壓電材料擁有良好的熱電性能(pyroelectric effect)和壓電性能(piezoelectric effect)，隨著科技的進步，建築結構物不但需具備安全性，也需要達到節能減碳的目的，所以漸漸朝向智慧型結構物發展，因此開始將壓電材料運用在土木工程領域裡，例如：感測器(sensor)與致動器(actuators)，可用在結構物檢測與控制。但是一般的壓電材料(例如：壓電聚合物複合材料)的體積穩定性(volume stability)和混凝土有明顯的差異，因此為使壓電材料與混凝土達到良好的諧合性，逐漸有 0-3 型水泥壓電複合材料(0-3 type cement-based piezoelectric composites)的發展[2]。

0-3 型水泥壓電複合材料的優點在於壓電介質(inclusion)是呈三維方向與水泥結合，容易塑造成任意形狀，且花費也較少[3]，在土木建築工程應用具有發展的潛力。0-3 型水泥壓電複合材料已經發展了一段時間[2-10]，但壓電性質受製程的影響非常大，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、試體養護和溫度等都會影響材料的壓電性質。

目前水泥壓電複合材料已有添加矽灰、碳黑及納米碳管來增加其壓電性質，但是尚未有添加爐石之水泥壓電複合材料。本研究加入了國內外常用的爐石來探討 0-3 型水泥壓電複合材料的壓電性質，並觀察材料完成後的老化(Aging)性質。

二、實驗過程

2.1 材料準備與試體製作

0-3 型爐石水泥壓電複合材料，爐石和水泥為基材(matrix)，PZT 壓電陶瓷為介質(inclusion)。水泥為 I 型卜特蘭水泥，比重 3.16，細度 $349\text{m}^2/\text{kg}$ ；壓電陶瓷採用鉛鈦酸鉛燒結體，經研磨過篩後的粒徑約為 $75\sim 150\ \mu\text{m}$ ，比重 7.9，PZT 的壓電性質與物理性質參見表 1。爐石採用水淬爐石粉，屬於卜作嵐材料的一種，比重 2.88，可填補水泥顆粒間的空隙。

0-3 型爐石水泥壓電複合材料的 PZT 含量占試體的 50%體積，爐石則取代 0-3 型水泥壓電複合材料 10%的體積含量，配比設計如表 2，其中未添加爐石的水泥壓電複合材料為對照組。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 和爐石進行乾拌混合，混合後的爐石水泥壓電複合材料利用 MTS 以 80 MPa 的壓應力將材料壓製成型(如圖 1、圖 2)。當所有試體壓製完成後，試體在 90°C 的恆溫循環水槽中養護 7 天。

表 1 銦鈦酸鉛燒結體特性

特性	代號	數值
壓電應變係數	$d_{33} (\times 10^{-12} \text{m/V})$	500
機電耦合係數	κ_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 型水泥基壓電複合材料配比

	PZT	水泥	爐石
體積百分比(%)	50	50	
		40	10
重量百分比(%)	71.4	28.6	
	71.8	23	5.2
單位體積的質量 (kg/m^3)	3950	1580	
		1264	288



圖1 0-3型水泥壓電複合材料的壓製過程



圖2 壓製完成的試體

2.2 試體極化

當試體達到預定齡期後，使用研磨拋光機對試體進行研磨，將試體研磨至極化設計厚度 $2\text{mm} \pm 0.05\text{mm}$ (如圖 3)，並且使用水砂紙磨至表面平整光滑，圖 4 為研磨前後比較。



圖3 試體研磨至實驗設計厚度



圖4 試體研磨前(左)後(右)比較

試體研磨完成後，試體施作電極進行極化。在試體研磨後須放置室內氣乾直到試體表面完全乾燥，才在試體表面均勻塗佈導電銀膠。完成表面電極後，送至溫度 150°C 的環境下烘烤，使銀膠熟化而能附著於材料表面。試體極化時，油槽溫度設定為 150°C ，極化時間 45 分鐘，極化電場為 1.5 kV/mm 。

2.3 微觀試體製作

在試體養護完成與極化完成後，製作微觀試體(圖 5)，使用 SEM 觀察 PZT 及基材界面孔隙 (interfacial pores)，若試體內部有較多孔隙，在極化時容易造成退極化 (depolarization) 現象[3]。本實驗利用顯微鏡觀察試體的顯微結構來討論試體的水化情形，進而了解 0-3 型水泥基壓電複合材料的基本性質。



圖5 SEM試體

2.4 壓電性質量測與計算

當試體電極製作完成後，進行試體的壓電性質量測，且在極化後至 28 天內將試體置於室溫環境下，也對試體進行性質量測。利用壓電應變係數量測儀量測壓電應變常數 d_{33} ，用阻抗分析儀量測電容 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 ，用下列公式計算[4]：

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

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

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

其中 ϵ_0 是真空時的介電率等於 $8.854 \times 10^{-12} \text{F/m}$ ， C 是 1.0kHz 下的電容值， t 為試體厚度， A 為試體面積。

三、結果與討論

本實驗製作了兩組不同材料配比(表 2)，為了方便起見，兩組材料使用代號簡稱如表 3 所示，其中 SL 為添加爐石之水泥壓電複合材料，PC 為未添加爐石之水泥壓電複合材料。

表 3 材料代號

介質	基材	代號
PZT	水泥	PC
	水泥+爐石	SL

3.1 齡期及老化

0-3 型水泥壓電複合材料極化後之壓電應變常數 d_{33} 如圖 6 所示，PC 材料或 SL 材料在極化後的壓電應變常數 d_{33} 都會隨著齡期改變，在極化後至 10 天裡，隨著水泥的水化增加，試體的 d_{33} 會迅速增加；在 10 天至 14 天之間， d_{33} 均呈現波動，但幅度不會很明顯；在 14 天之後 d_{33} 則會趨近穩定，這是因為水泥水化反應需要時間，在水泥水化初期，會存在一些比較大的孔隙，使得外應力施加振幅時緩衝了應力的傳遞，降低水泥複合材料的壓電性能。

試體的電容值 C 齡期老化結果如圖 7，14 天之前的值仍會隨著時間慢慢增加，14 天之後則漸漸穩定下來，造成電容變化是因為水泥及 PZT 兩者之間的緻密性會直接影響到 0-3 型水泥壓電複合材料的性質。雖然試體先在高溫水中的環境下養護，而試體極化後又在常溫的環境下養護，剩餘尚未反應的水泥或爐石依然持續反應，導致有衰老的現象。相對介電常數 ϵ_r 與壓電電壓常數 g_{33} 的結果(如圖 8、9)也是一樣，會隨著壓電應變常數與電容的趨勢而產生變化。介電損

失在極化後會隨著放置的時間而上升(如圖 10)，而機電耦合常數則是不會受齡期老化影響(如圖 11)。

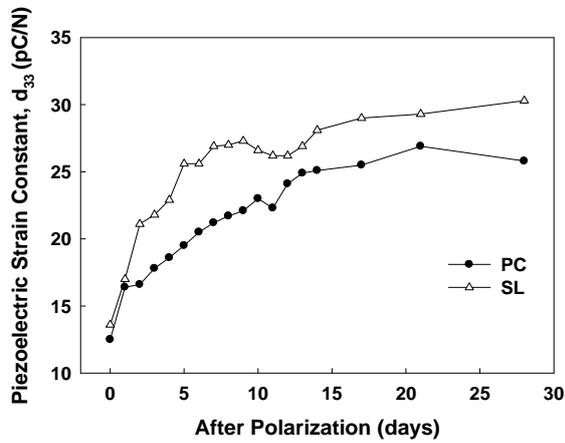


圖6 極化後齡期與壓電應變常數 d_{33}

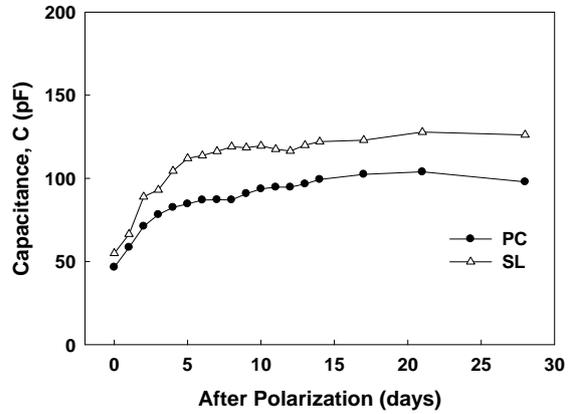


圖7 極化後齡期與電容值C

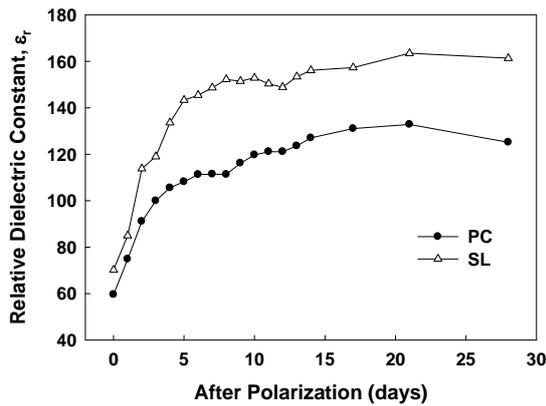


圖8 極化後齡期與相對介電常數 ϵ_r

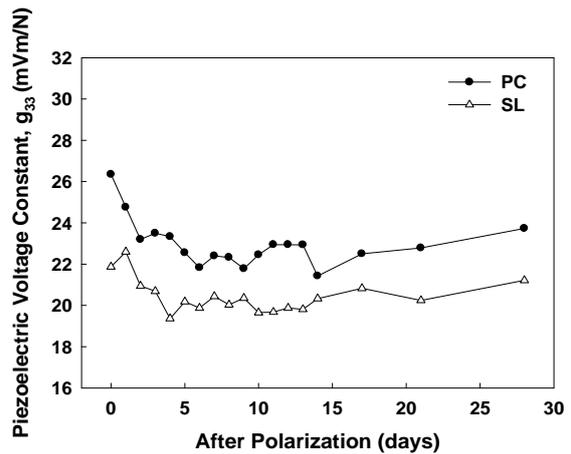


圖9 極化後齡期與壓電電壓常數 g_{33}

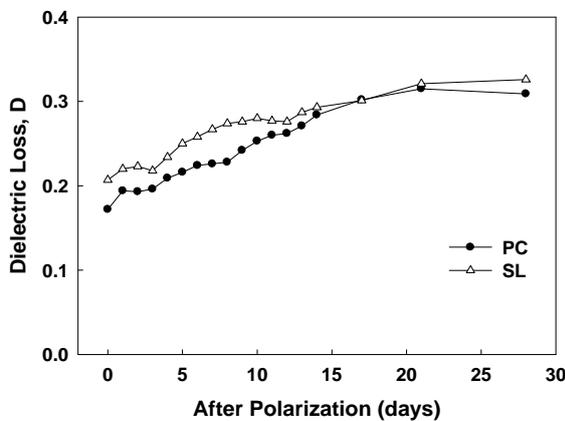


圖10 極化後齡期與介電損失D

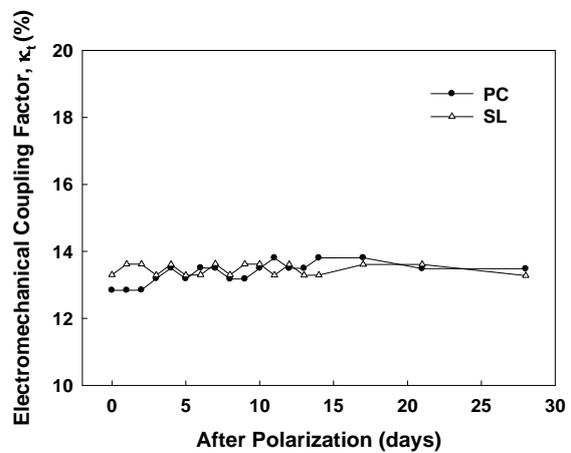


圖11 極化後齡期與機電耦合常數 κ_t

3.2 添加爐石的影響

比較 0-3 型水泥壓電複合材料添加與未添加爐石之兩組配比的壓電與介電性質，壓電性質包括壓電應變常數 d_{33} 、壓電電壓常數 g_{33} 與機電耦合常數 κ_t 。介電性質為電容 C 、相對介電常數 ϵ_r 與介電損失 D 。由於水泥壓電複合材料極化後的性質會隨齡期而改變，所以選擇極化後較穩定的階段進行比較，即選取 14 天至 28 天之間的平均值做為基準，結果如表 4。

表 4 極化後的壓電與介電性質

性質項目	PC	SL	增加率
d_{33} (pC/N)	25.83	29.18	13 %
g_{33} (mV · m/N)	22.61	20.65	-8.7 %
κ_t (%)	13.65	13.45	-1.4 %
C (pF)	100.9	124.8	23.7 %
ϵ_r	129.02	159.55	23.7 %
D	0.303	0.310	2.3 %

從表 4 中可以看出添加 10% 爐石可以提升壓電應變常數 d_{33} ，數值從 25.83 pC/N 提升至 29.18 pC/N，約增加 13 %，因為爐石成分中的二氧化矽(SiO_2)可以提高活性使水泥複合材料的結構更加緻密[1]進而增加壓電應變常數值。Chaipanich [6]提到水泥壓電複合材料的試體結構更加緻密時，會使相對介電常數提高，由表 4 得知，電容 C 與介電常數 ϵ_r 會因添加爐石而增加，增加率約 23.7 %。壓電電壓常數從公式(2)得知，除了 d_{33} 會影響 g_{33} 之外，相對介電常數 ϵ_r 也是影響的因素之一，而加入爐石可提升 d_{33} 值，但相對介電常數也會隨著升高，導致壓電電壓常數 g_{33} 降低，數值從 22.61 mV·m/N 降低至 20.65 mV·m/N，增加率約 -8.7 %。試體 SL 的機電耦合常數 κ_t 與介電損失 D 則是和試體 PC 差異性不大，增加率約在 $\pm 1.5\sim 2.5\%$ 之間。

壓電與介電性質對於工程應用層面上有極大關係，在於機械能轉電能方面，壓電應變常數 d_{33} 較大的材料適合製成致動器，而壓電電壓常數 g_{33} 較高材料適合製成感測器，機電耦合常數 κ_t 則是關係到機械能與電能之間的轉換率。在介電性質方面，電容 C 與相對介電常數 ϵ_r 越高代表試體的儲電量較大，可應用在儲能方面，介電損失 D 則是關係到試體本身的導電性。瞭解這些性質之後知道添加爐石的 0-3 型水泥壓電複合材料試體比較適合做為致動器，且儲電效能也會比較高。

3.3 微觀分析

0-3 型水泥壓電複合材料養護完成後，利用光學顯微鏡(OM)觀察試體的均勻性與孔隙分布情形，如圖 12 在放大倍率為 250 倍的 PC 試體可看出 PZT 顆粒分布均勻，水泥顆粒水化後產生的水化物將 PZT 顆粒包覆起來，但因 0-3 型水泥壓電複合材料壓製過程，未加入任何水分，導致水泥水化反應比較緩慢，從圖 12 可看到孔隙存在於 PZT 顆粒與顆粒之間。

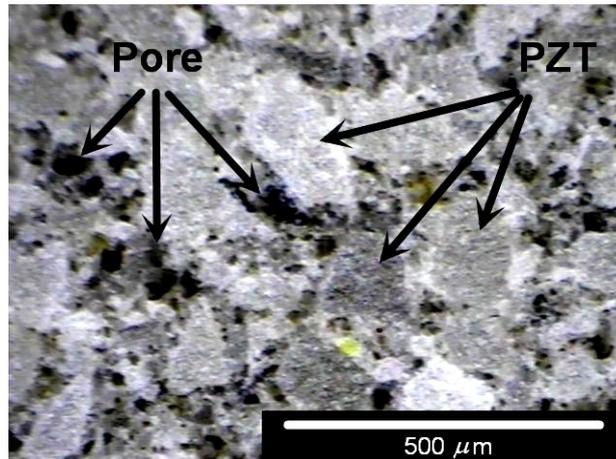


圖 12 OM觀測養護7天後PC試體(250倍)

為了更詳細觀察 0-3 型水泥壓電複合材料試體的內部情形，在試體養護完與極化後使用電子顯微鏡觀察。在養護 7 天後 PC 試體放大 3000 倍的觀測如圖 13，可以看到六角型的 PZT 晶體與水泥水化反應所產生的水化物 C-S-H 膠體。SL 試體在 SEM 觀測下如圖 14，發現添加爐石養護完成後可看見單硫型鋁酸鈣水化物(AFm)。

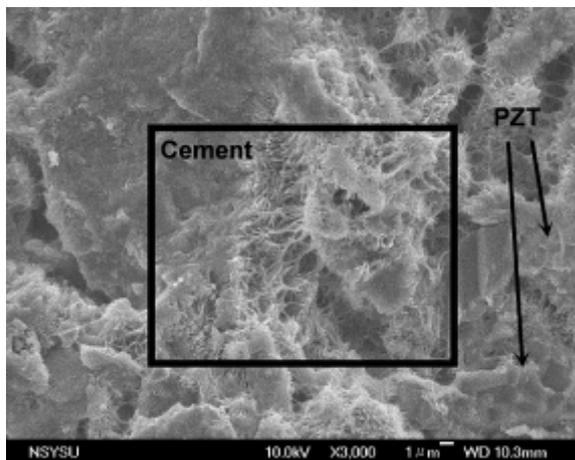


圖 13 SEM觀測養護7天後PC試體(3000倍)

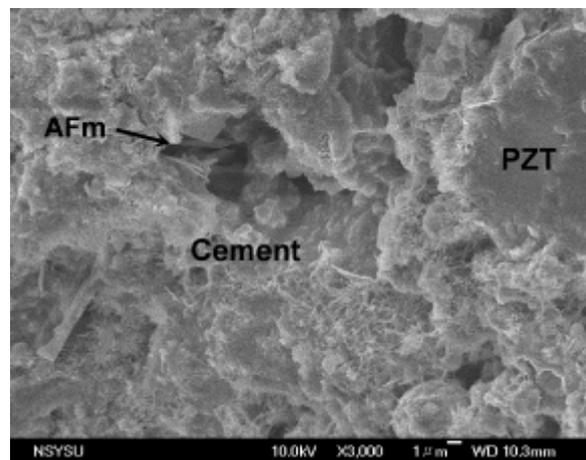


圖 14 SEM觀測養護7天後SL試體(3000倍)

比較極化後 1 天與 14 天之 PC 與 SL 試體內部結構，隨著齡期增加，試體水化程度也會慢慢發展(如圖 15~ 圖 18)，PC 與 SL 試體在 PZT 顆粒與顆粒之間都被水化物填滿，SL 試體中的爐石因卜作嵐反應特性使材料內部結構更緻密，因而 SL 試體的緻密程度比 PC 試體好。從實驗結果來看，添加水淬爐石粉會提升壓電性質 d_{33} ，可知水泥壓電複合材料會因添加爐石而改善 d_{33} 壓電性質與介電性質。

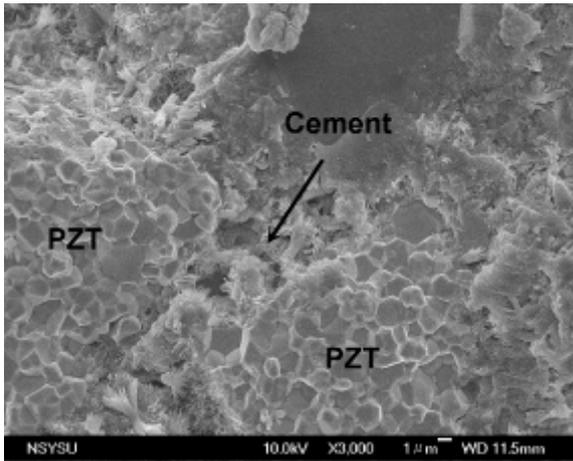


圖 15 SEM觀測極化後1天PC試體(3000倍)

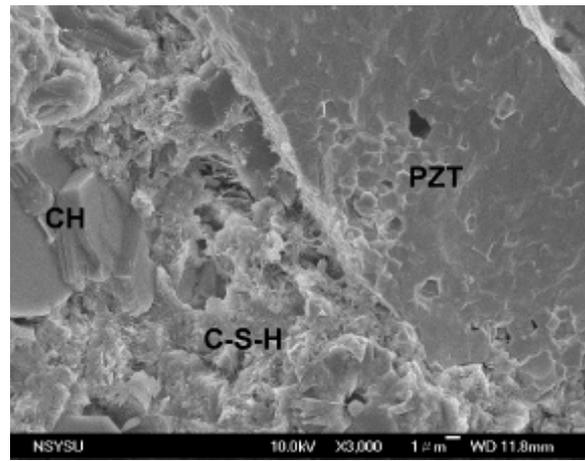


圖 16 SEM觀測極化後14天PC試體(3000倍)

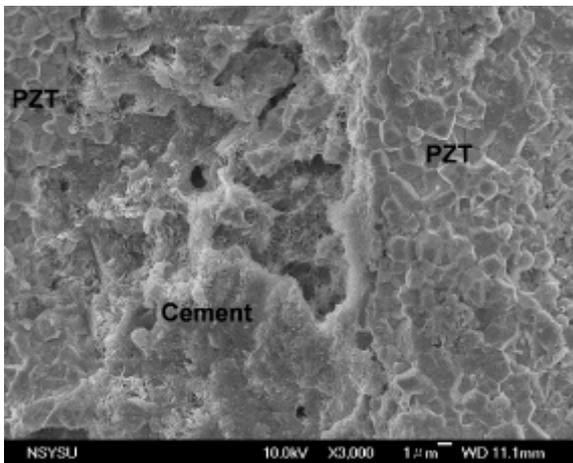


圖 17 SEM觀測極化後1天SL試體(3000倍)

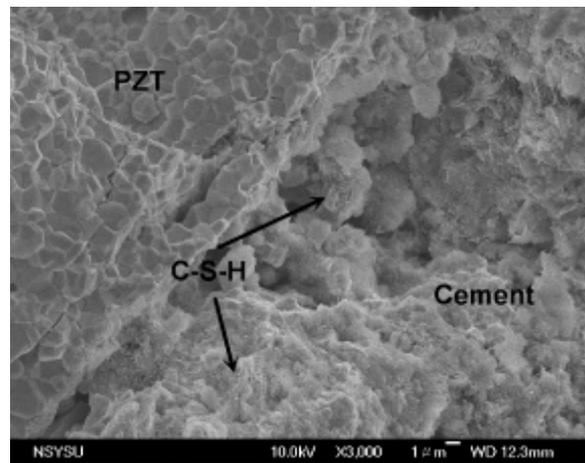


圖 18 SEM觀測極化後14天SL試體(3000倍)

四、結論

本研究利用壓製成型技術製作 0-3 型 PZT 水泥壓電複合材料，比較添加爐石的壓電和介電性質，且進行微觀分析，結果歸納如下：

1. 添加或未添加爐石之 0-3 型水泥壓電複合材料在極化後的壓電和介電性質，除了機電耦合常數外，會因為水泥與爐石的持續反應，壓電和介電性質會持續變化，而在極化後齡期達到 14 天以後的性質會趨近穩定。
2. 添加爐石的水泥壓電複合材料的壓電應變常數 d_{33} 、電容 C 與介電常數 ϵ_r 都會比未添加爐石的性質較大，但是壓電電壓常數 g_{33} 則是降低，機電耦合常數 κ_t 與介電損失 D 則差異不大。
3. 從顯微結構分析得知，添加爐石可以使試體結構更緻密，進而改善壓電應變常數 d_{33} 、電容 C 與相對介電常數 ϵ_r 。

參考文獻

- [1] 黃兆龍，2007，卜作嵐混凝土使用手冊，初版，科技圖書股份有限公司，台北市。
- [2] Dong, B. and Li, Z., 2005, "Cement-based piezoelectric ceramic smart composites", *Composites Science and Technology*, Vol.65, pp.1363-1371.
- [3] Huang, S., Chang, J., Lu, L., Liu, F., Ye, Z. and Cheng, X., 2006, "Preparation and polarization of 0-3 cement based piezoelectric composites", *Materials Research Bulletin*, Vol.41, pp.291-297.
- [4] Cheng, X., Huang, S., Chang, J., Xu, R., Liu, F. and Lu, L., 2005, "Piezoelectric and dielectric properties of piezoelectric ceramic-sulphoaluminate cement composites", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol.25, pp.3223-3228.
- [5] Li, Z., Dong, B. and Zhang, D., 2005, "Influence of polarization on properties of 0-3 cement-based PZT composites", *Cement & Concrete Composites*, Vol.27, pp.27-32.
- [6] Chaipanich, A., 2007, "Dielectric and piezoelectric properties of PZT-silica fume cement composites", *Current Applied Physics*, Vol.7, pp.532-536.
- [7] 李雪、黃世峰、劉福田、徐東宇，2008，“碳黑改性 0-3 型水泥基壓電複合材料的性能”，*建築材料學報*，第 11 卷第 3 期，pp.271-275。
- [8] 龔紅宇、張玉軍、車松蔚、趙玉軍，2011，“粒度對水泥基壓電複合材料的壓電性能和力學性能的影響”，*人工晶體學報*，第 40 卷第 1 期，pp.213-217。
- [9] Gong, H., Zhang, Y., Quan, J. and Che, S., 2011, "Preparation and properties of cement based piezoelectric composites modified by CNTs", *Current Applied Physics*, Vol.11, pp.653-656.
- [10] 潘煌鏗、陳彥年，2011，“0-3 型 PZT 水泥基壓電複合材料製程與極化技術”，*中國土木工程學刊*，第 23 卷第 1 期，pp.1-10。