

顯微結構與水泥壓電複合材料壓電性質

Microstructure and Piezoelectric Properties of Cement-Based Piezoelectric Composites

鄭郁潔¹ 潘煌鏗² 姜長庚³

¹ 高雄應用科技大學土木工程系碩士生 (E-mail: yvonne19901112@gmail.com)

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碩士

摘要

本研究針對水泥壓電複合材料微觀結構，探討組成材料與孔隙對壓電性質的影響。水泥壓電複合材料以 PZT 壓電陶瓷為介質，主要膠結材是水泥，並以 10%~50% 的飛灰和爐石取代部分水泥。組成材料以乾拌混合後用 80MPa 壓製成試體，在 90°C 的水槽內養護 7 天、28 天與 56 天，在極化溫度 150°C 油槽內以 0.5 kV/mm、1.0 kV/mm 和 1.5 kV/mm 之極化電場極化 30 分鐘以便獲得壓電性質。試驗結果顯示，水泥壓電複合材料的孔隙會隨爐石取代量增加而變小，水化產物則在 SL20 最緻密；而飛灰在取代量在 20% 時的孔隙最少，也最緻密。因此 SL20 與 FA20 的壓電應變常數 d_{33} 最高，約 54 pC/N；相對介電常數 ϵ_r 隨著爐石含量增加而增加，但是 FA20 的 ϵ_r 則有最大值。添加 20% 爐石可提升 d_{33} 約 21.93%，添加 20% 飛灰則提升約 20.37%。另外，養護齡期對 d_{33} 和相對介電常數 ϵ_r 影響不大。

關鍵字：壓電水泥、孔隙、卜作嵐材料、感測器

Abstract

Piezoelectric properties related to microstructure and pores of cement-based piezoelectric composites are investigated. The composite consists of lead zirconate titanate (PZT) as the inclusion and cement with slag and fly ash as the binder, in which slag and fly ash are partial replacements of cement. The constituents were drily mixed and pressed by 80MPa compression to form the specimen with 15mm in diameter. After the curing time of 7, 28 and days at 90°C and 100% humidity, poling voltage with 0.5, 1.0 and 1.5kV/mm applies to the specimens for 30 min to gain piezoelectric properties. Results show that adding slag to PP composites diminishes the existing pores and obtains the most denseness of hydration products at SL20 composites. From the observation of optical microscope, the FA20 composite has the least pores and the most density of microstructure. Those characters of the microstructure inducing cement-based piezoelectric composites with 20% replacement of cement by slag and fly ash have the optimum piezoelectric strain constant d_{33} , about 21.93% and 20.37% increment respectively. Although relative dielectric constant ϵ_r increases with increasing slag, 20% replacement of cement by fly ash (FA20) has the highest ϵ_r . In addition, curing time has less effective to d_{33} and relative dielectric constant ϵ_r .

Keywords: Piezoelectric cement, Pore, Pozzolanic materials, Sensor

一、前言

隨著時代進步，結構物不但需具備安全性，也需要有自我監控的功能，所以漸漸朝向智慧型結構物發展，促使壓電材料開始運用在土木建築領域裡。壓電材料(piezoelectric materials)早在18世紀已被發現，相關壓電材料的應用及發明已不計其數，如應用於電子構件、光學儀器、力學量測與醫療儀器等。因壓電材料擁有良好的熱電性能(pyroelectric effect)和壓電性能(piezoelectric effect)，壓電材料製成的感測器(sensors)與致動器(actuators)常應用在土木建築結構領域，可用於結構物的監測與控制。然而，當壓電感測器與致動器應用在混凝土結構物時，因混凝土與壓電材料性質如聲阻抗(acoustic impedance)與體積穩定性(volume stability)的差異性太大，造成感測器及致動器在使用時的敏感度或相容性不佳。為改善壓電材料與混凝土的相容性問題，從2002年開始發展0-3型水泥壓電複合材料(0-3 type cement-based piezoelectric composites)，這是以水泥做為壓電複合材料的基材，使壓電材料與混凝土達到良好的諧合性 [2-3]。

0-3型水泥壓電複合材料是以水泥為膠結材，壓電材料為介質以三維空間型式均勻分佈在水泥中，目前壓電介質常選用銻鈦酸鉛(PZT, lead zirconate titanate)壓電陶瓷。試體製程是將水泥與未經極化(polarization)之PZT預先混合，以乾粉壓製或加水拌製成為水泥壓電複合材料。考慮水泥壓電複合材料製程的變異性，以乾拌壓製方式最為常見[2-6]，製程上容易塑造形狀，也較節省成本[3]，在工程應用有很大前景。0-3型水泥壓電複合材料已經發展了一段時間[3-11]，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、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。

這裡探討水泥壓電複合材料之組成材料與孔隙對壓電性質的影響，水泥壓電複合材料以PZT做為介質，膠結材有水泥、飛灰(fly ash)和爐石(slag)，試體養護齡期7天、28天與56天，極化電場為0.5 kV/mm、1.0 kV/mm和1.5 kV/mm，在150°C溫度環境進行極化30分鐘以便獲得壓電性質，以光學顯微鏡(OM)和掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察水泥壓電複合材料的微觀結構、孔隙與膠結材之間的變化，並與其壓電性質比較。

二、試驗計畫

壓電介質選用宸辰科技公司製造的PZT壓電陶瓷燒結體，型號為KA型，經研磨過篩後的粒徑為75~150 μ m，比重7.9，壓電應變常數 $d_{33}=470$ pC/N，壓電電壓常數 $g_{33}=24$ mV-m/N，相對介電常數 $\epsilon_r=2100$ 。水泥為第I型卜特蘭水泥，比重3.16，細度349 m^2/kg ；爐石採用中聯資源公司之水淬爐石粉，比重2.88，細度572 m^2/kg ；飛灰是台電興達電廠生產的F級飛灰，比重2.11，細度326 m^2/kg 。

水泥壓電複合材料的PZT介質占試體體積的50%，膠結材依水泥、飛灰和爐石之組成有三種材料配比，其中PP為未添加爐石之水泥壓電複合材料，即水泥占試體體積的50%，為對照組；SL配比為添加爐石取代部分水泥的水泥壓電複合材料，取代量占水泥的10%~50%體積，有5個取代量，例如SL10為爐石取代PP配比之水泥10%體積用量，SL50則是取代水泥50%；FA配比是添加飛灰取代部分水泥之水泥壓電複合材料，同理，也有5個水泥取代量。

為避免材料均勻性不佳問題，試體製作前進行乾拌混合，將混合後的材料分五層置入直徑

15mm 的試體模內，每層需用橡皮槌敲打試體模約三十下，利用 MTS 試驗機以 80 MPa 加壓並持壓 3 分鐘將材料壓製成型。當試體壓製完成後，首先在 90°C 的恆溫循環水槽內以濕度 100% 環境養護 1 天，再放入 90°C 的水中養護 6、27、55 天，因此養護齡期共有 7、28、56 天。

在試體達到設計之養護齡期時製作微觀試體，使用 SEM 觀察試體的水化與顯微結構，用 OM 觀察試體的孔隙分布，進而了解孔隙和顯微結構對水泥壓電複合材料極化與壓電性質的影響。同時，當試體達到預定養護齡期後，使用研磨拋光機對試體進行研磨及拋光，試體研磨至極化設計厚度 2mm (圖 1)，試體研磨前後比較如圖 2。試體研磨拋光後風乾約一小時，在試體表面乾燥才可製作電極。在試體表面均勻塗佈含銀量 70% 的導電銀膠，由於導電銀膠的熟化需在高溫環境中，所以當電極塗佈完成後，送到溫度 150°C 的烘箱進行烘烤 30 分鐘，使銀膠熟化而能附著於材料表面。試體電極製作完成後，將試體放到溫度 150°C 環境極化 45 分鐘，極化電場有 0.5、1 及 1.5kV/mm 三種以便獲得壓電性質。



圖1 試體尺寸



圖2 試體研磨前(左)後(右)比較

極化成功的試體進行壓電性質量測，利用壓電應變量測儀來量測 d_{33} ，用阻抗分析儀在 1.0kHz 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 。所量測的壓電性質是至少 3 個試體的平均質，且每個試體量測 9 點位置。

三、結果與討論

3.1 水化與微觀結構

試體有 PP(膠結材是純水泥)、SL 配比與 FA 配比的 0-3 型水泥壓電複合材料，養護天數有 7 天、28 天與 56 天，透過掃描式電子顯微鏡(SEM)觀測，可看到水泥壓電複合材料透過水化反應產生的矽酸鈣水化物(C-S-H)、氫氧化鈣(CH)及硫鋁酸鈣水化物(AFt、AFm)等水化產物。圖3是養護7天的PP試體，發現水泥基體與PZT的界面過渡區相當緊密，且發現了少量的C-S-H膠體；養護28天時(圖4)，有針刺狀的C-S-H膠體與六角板層狀的氫氧化鈣(CH)，且兩種水化產物將水泥基體與PZT緊密膠結在一起；在養護56天時，則有大量的針刺狀的C-S-H膠體與六角板層狀的氫氧化鈣(CH)。

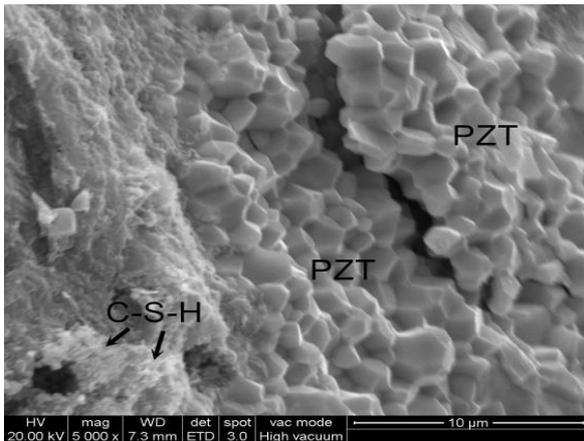


圖3 養護7天PP試體

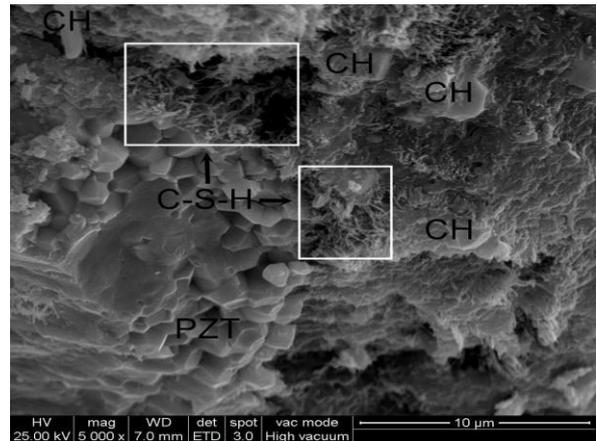


圖4 養護28天PP試體

觀察養護 7 天的 SL 配比之微觀結構，發現 SL10 試體有針刺狀的 C-S-H 膠體結構；SL20 試體有刺狀的 C-S-H 膠體、六角板層狀的氫氧化鈣(CH)及細長六角針狀的鈣鈣石(Aft)；SL30 試體有皺褶狀的 C-S-H 膠體與六角板層狀的氫氧化鈣(CH)；SL40 試體有針刺狀的 C-S-H 膠體與六角板層狀的氫氧化鈣(CH)；SL50 試體僅發現少量的針刺狀的 C-S-H 膠體與細長六角針狀的鈣鈣石(Aft)。隨著養護齡期增加，養護 28 天的水化產物的發展比 7 天的健全，且養護 56 天的水化產物發展又比養護天數 7 天與 28 天更是較為健全，如圖 5 和圖 6 為 SL20 在 7 天和 28 天的微觀結構顯示水化產物的發展，圖 6 發現有大量的針刺狀的 C-S-H 膠體、六角板層狀的氫氧化鈣(CH)及立方狀的水化拓榴石 C-A-H (hydroganet)，而 C-A-H 的產生代表爐石的非晶相活性離子(Si、Al)釋出，開始消耗氫氧化鈣(CH)進行卜作嵐反應。比較 5 種 SL 配比的 SEM 觀測，發現爐石的取代水泥體積超過 20%時，水化產物有隨爐石取代量增加而變少的現象，這可能是因為爐石取代量越多，相對的水泥量越少，使水泥水化反應的水化產物變少且無較多的氫氧化鈣(CH)與爐石的 Si、Al 產生較大效率的卜作嵐反應。

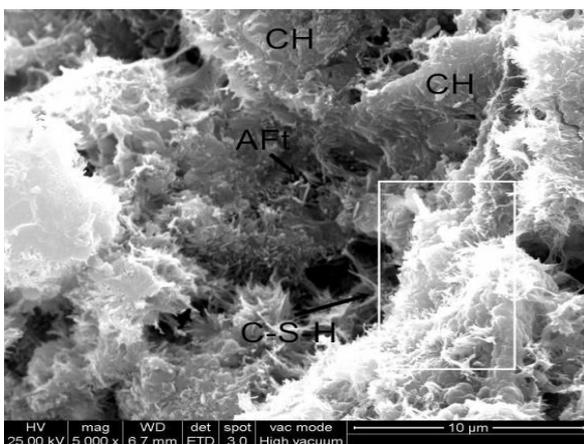


圖5 養護7天的SL20試體

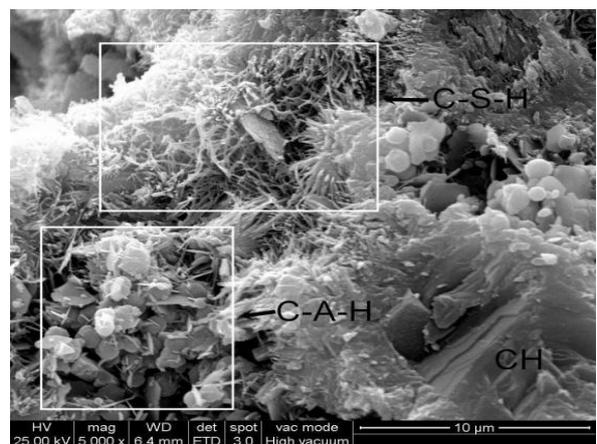


圖6 養護28天的SL20試體

觀察養護7天的FA配比，FA10試體有大量皺褶狀的C-S-H膠體與六角板層狀的氫氧化鈣(CH)；

FA20試體有針刺狀C-S-H膠體與立方狀的水化柗榴石(C-A-H)，且水泥與PZT之間的膠結情形良好，而C-A-H的產生代表飛灰顆粒中的矽鋁酸鹽與氫氧化鈣(CH)開始起卜作嵐反應；FA30試體發現有尚未反應的飛灰顆粒聚集於孔洞中，且皺褶狀的C-S-H膠體與柱狀的氫氧化鈣(CH)看起來似乎比FA10與FA20的試體少；FA40試體僅發現極少量的皺褶狀的C-S-H膠體；FA 50試體則有大量的飛灰顆粒尚未反應，飛灰顆粒周邊有細微的皺褶狀的C-S-H膠體。上述之FA配比顯示，飛灰的取代水泥量超過20%之水化產物有隨取代量增加而變少。FA配比與SL配比類似，如圖7~圖8隨著養護齡期增加，水化產物的發展越健全，且水化產物隨飛灰取代水泥量的增加而有變少現象。



圖7 養護7天的FA20試體

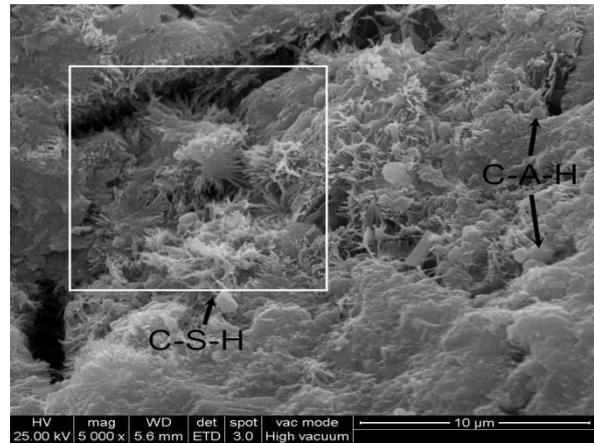
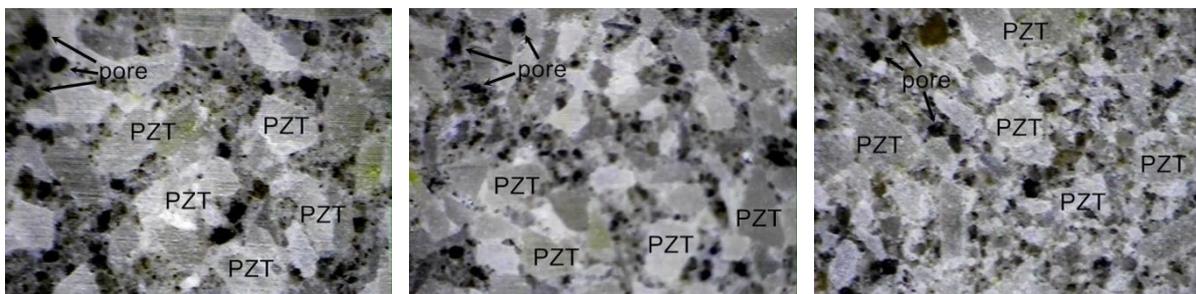


圖8 養護28天的FA20試體

3.2 均勻性與孔隙

水泥壓電複合材料養護完成後，利用光學顯微鏡(OM)觀察PZT(介質)在基體上的均勻性與孔隙分布情形。圖9是放大倍率250倍的PP試體，可以看出PZT顆粒分布均勻，且可能是試體製作採用乾粉壓製，外部水較不容易滲入試體內部，使水泥的水化反應緩慢而孔隙常產生在PZT介質與膠結材的界面過渡區或密合度較差的地方，且隨著養護天數的增加，表面孔隙變化不大。



(a) 養護7天

(b) 養護28天

(c) 養護56天

圖9 PP試體的孔隙分布

觀察養護28天之SL10 ~ SL50試體孔隙如圖10~圖14，發現試體的表面孔隙有隨爐石的取代量越多而有變小的現象，這可能因爐石的粉末顆粒比水泥小，在粉末堆積的製作方式下有可能使孔隙變小。

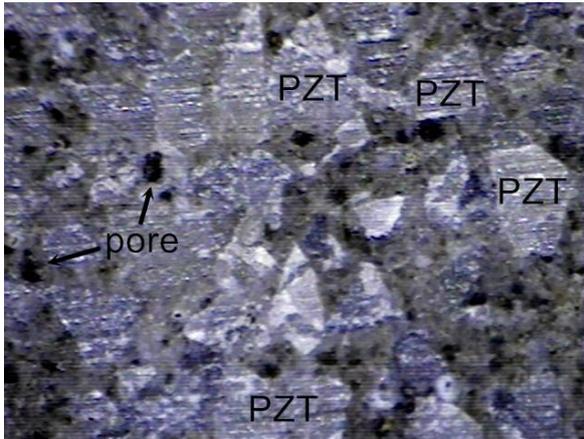


圖10 SL10試體孔隙分布

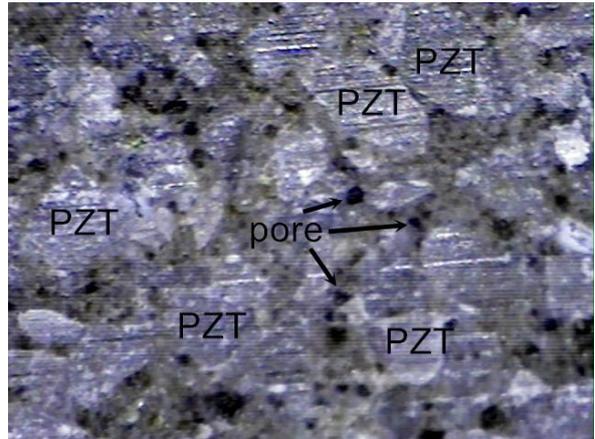


圖11 SL20試體孔隙分布

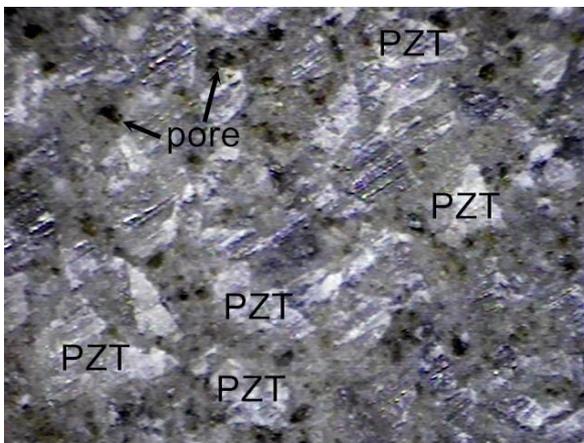


圖12 SL30試體孔隙分布

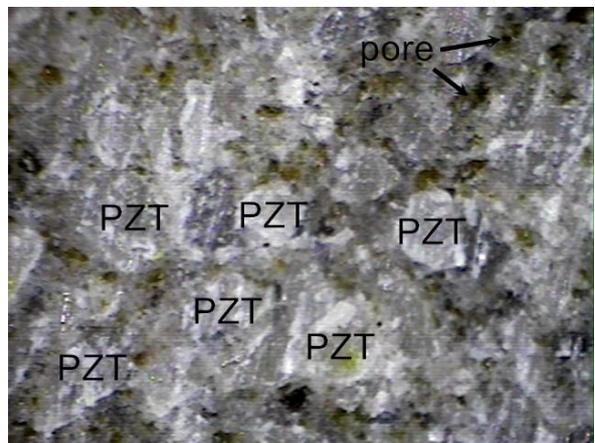


圖13 SL40試體孔隙分布

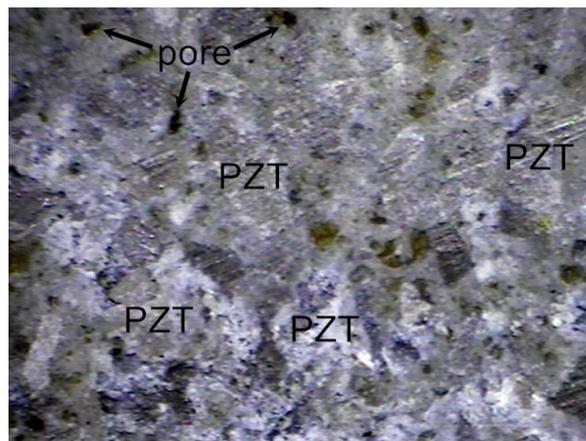


圖14 SL50試體孔隙分布

圖15~圖19顯示添加飛灰取代部分水泥之FA 10~FA 50在養護28天的孔隙分布，發現FA 10與FA 20的表面孔隙比未添加卜作嵐材料的PP(圖9(b))小，有可能是飛灰的卜作嵐反應之產物填補試體內部的孔隙；但是當飛灰取代量大於20%後，試體的孔隙有隨飛灰的取代量越多而有變

大的現象，這可能是飛灰的顆粒比水泥大，乾粉拌合時造成粉末的堆積而使孔隙變大；且飛灰要與水泥水化產生的氫氧化鈣(CH)接觸，才會有卜作嵐反應，然而隨飛灰的取代量越多，相對的水泥量變少，導致水泥的水化產物CH變少，以致無法產生較大效率的卜作嵐反應。

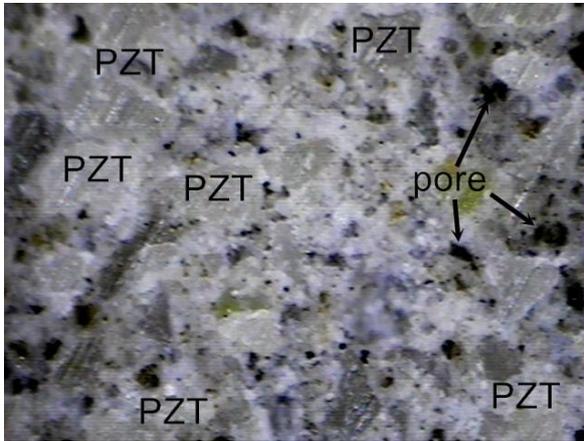


圖15 FA10試體孔隙分布

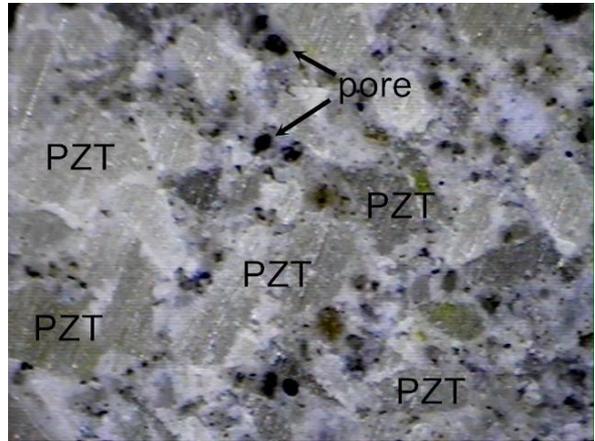


圖16 FA20試體孔隙分布

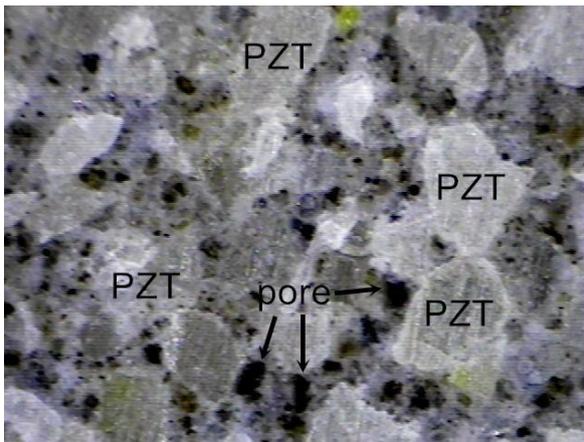


圖17 FA30試體孔隙分布

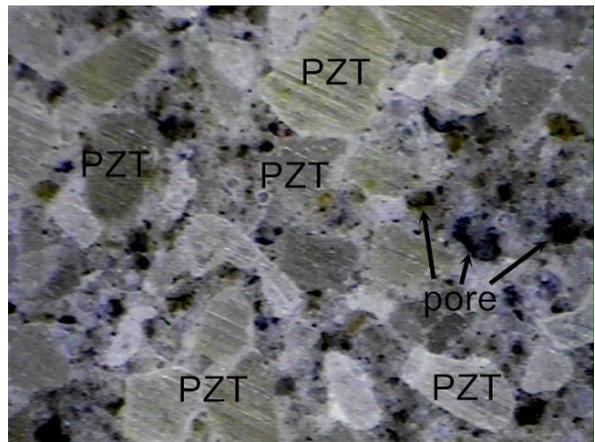


圖18 FA40試體孔隙分布

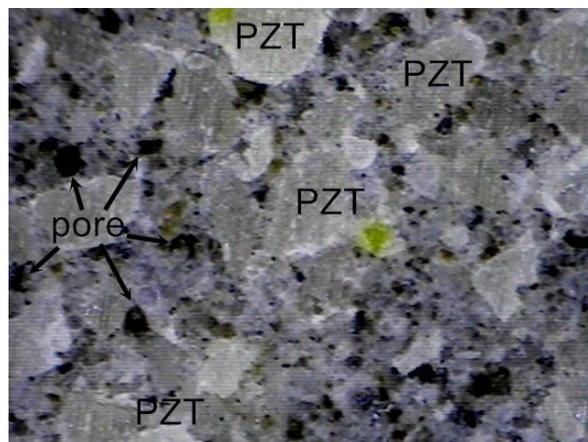


圖19 FA50試體孔隙分布

3.3 壓電性質

考慮養護齡期、極化電壓和卜作嵐取代量之水泥壓電複合材料的壓電性質，圖20是SL配比的壓電應變常數 d_{33} ，顯示養護齡期對 d_{33} 的影響不大，較高的極化電壓能夠提高 d_{33} ，且爐石取代水泥20%體積時的 d_{33} 最好，SL20在極化電場1.5kV/mm時擁有最高的 $d_{33} = 54.82$ pC/N，其他爐石配比的壓電應變常數範圍在43.56 ~ 50.66 pC/N之間。從SEM結果顯示，SL20的水化產物比其他爐石配還要豐富，使得SL20試體的緻密性來得比其他試體好，導致SL20擁有最高的壓電應變常數。

圖21是SL配比的相對介電常數 ϵ_r ，結果顯示養護齡期對 ϵ_r 的影響不大，較高的極化電壓反而降低 d_{33} ，且隨著爐石取代水泥量的增加時會提高 ϵ_r 。在極化電場1.5kV/mm作用下的電容C約從161.9 pF提高至211 pF，相對介電常數約從PP材料的207提高至SL50的269.7。由OM結果顯示，試體內部的孔隙會隨著爐石的取代量增加而變小，導致試體的緻密性越好，電容與相對介電常數會越高，可說明此趨勢的合理性。

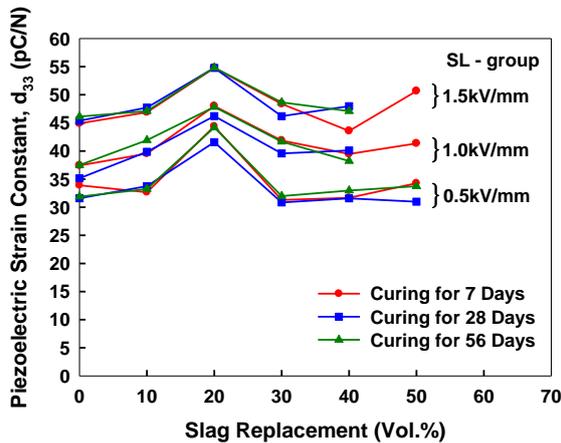


圖 20 SL 配比壓電應變常數

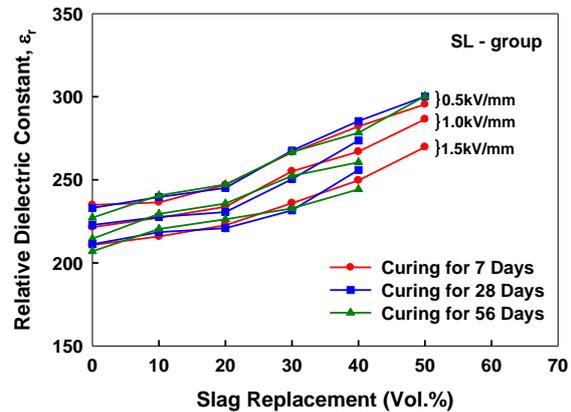


圖 21 SL 配比对相對介電常數

FA配比的壓電應變常數 d_{33} 在圖22，結果與SL配比類似(圖20)，養護齡期對 d_{33} 的影響不大，較高的極化電壓能夠提高 d_{33} ，且飛灰取代水泥20%體積時的 d_{33} 最好，即FA20在極化電場1.5kV/mm時擁有最高的壓電應變常數($d_{33} = 54.06$ pC/N)，但飛灰取代量大於20%後，壓電應變常數會隨取代量增加而明顯降低，其值從54.06降至23.17 pC/N。從OM與SEM的觀測結果顯示，FA20試體的孔隙大小和數量比其它飛灰配比的試體還小，且水化產物也比較豐富，使得FA20的緻密性比其他試體好，導致FA 20配比擁有最高的壓電應變常數。

圖23是FA配比的相對介電常數 ϵ_r ，結果顯示養護齡期對 ϵ_r 的影響不大，較高的極化電壓會降低 d_{33} ，雖然與SL配比類似(圖21)，但是 ϵ_r 在飛灰取代水泥20%體積時最好，即飛灰取代量20%時的電容($C = 172.7$ pF)與相對介電常數($\epsilon_r = 221.5$)最高值；隨著飛灰取代量增加，在飛灰取代量大於20%後，電容與相對介電常數很明顯的降低，例如施加1.5kV/mm極化電場的電容值從FA20的172.7 pF降至FA50的130.7pF，相對介電常數則從221.5降至167。原因可從OM與SEM結果得知，FA20的緻密性較好，故擁有最高的電容與相對介電常數。

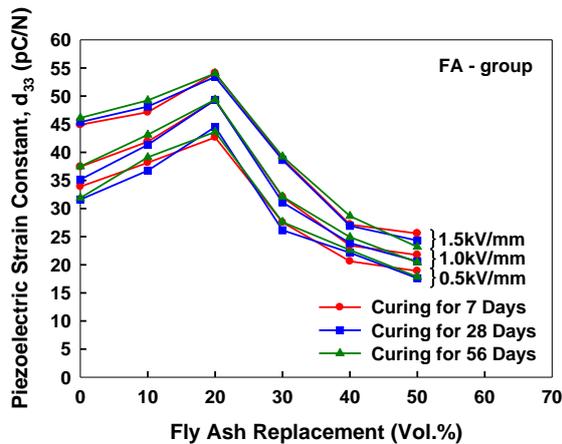


圖 22 FA 配比壓電應變常數

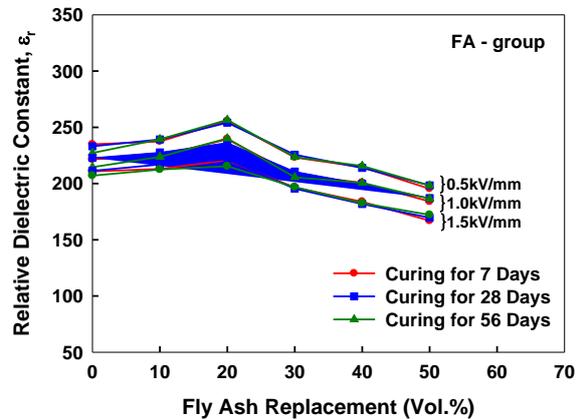


圖 23 FA 配比相對介電常數

四、結論

採用乾拌壓製技術製造的0-3型水泥壓電複合材料，考慮養護天數、極化電場與材料配比的影響，歸納出以下的研究結果：

1. 由OM顯示，PP試體的孔隙會隨爐石取代量增加而變小；而小於20%飛灰取代量也有相同現象，但是飛灰取代量大於20%後，孔隙反而逐漸變大。
2. 由SEM顯示，爐石與飛灰的取代量小於20%取代量的配比，水化產物的發展程度差異不是很大，但在取代量大於20%後，爐石配比的水化產物會比飛灰配比豐富。
3. PP試體添加20%爐石可使壓電應變常數 d_{33} 提升約21.93%，添加20%飛灰也可提升約20.37%。兩者分別擁有較佳的壓電應變常數，有利於未來製作致動器與感測器。

參考文獻

- [1] 黃兆龍，「卜作嵐混凝土使用手冊」，科技圖書股份有限公司，台北市(2007)。
- [2] Li, Z., Zhang, D., and Wu, K., "Cement-based 0-3 piezoelectric composites," J. Am. Ceram. Soc., Vol. 85, pp. 305-313 (2002).
- [3] Dong, B. and Li, Z., "Cement-based piezoelectric ceramic smart composites", Composites Science and Technology, Vol.65, pp.1363-1371 (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, Vol.41, pp. 291-297 (2006).
- [5] 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).
- [6] 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).
- [7] Li, Z., Dong, B. and Zhang, D., "Influence of polarization on properties of 0-3 cement-based PZT composites", Cement & Concrete Composites, 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] 李雪、黃世峰、劉福田、徐東宇，"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 (2008)。
- [10] 龔紅宇、張玉軍、車松蔚、趙玉軍，“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 (2011)。
- [11] Gong, H., Zhang, Y., Quan, J. and Che, S., “Preparation and properties of cement based piezoelectric composites modified by CNTs”, Current Applied Physics, Vol.11, pp. 653-656 (2011).
- [12] 潘煌鏗、陳彥年，“0-3 型 PZT 水泥基壓電複合材料製程與極化技術”，中國土木水利工程學刊，第 23 卷，第 1 期，第 1-10 頁(2011)。