

水灰比對 0-3 型水泥壓電複合材料壓電性質的影響

Effect of Water-to-Cement Ratio on Piezoelectric Properties of 0-3 Type Cement Piezoelectric Composites

王琦貴¹ 潘煌鏗² 鄭郁潔³ 卓世越⁴

¹ 高雄應用科技大學土木工程系學生, yunjaetvxq07@gmail.com

² 高雄應用科技大學土木工程系所教授, pam@kuas.edu.tw

³ 高雄應用科技大學土木工程研究所碩士, yvonne19901112@gmail.com

⁴ 高雄應用科技大學土木工程系學生, a876896@yahoo.com.tw

摘要

有別於電阻式應變片(strain gage)和壓電陶瓷(piezoelectric ceramics)，本文針對鉛鈦酸鉛(PZT)及水泥混合製成的水泥壓電複合材料(壓電水泥)，研究水灰比對壓電水泥的壓電性質影響。壓電水泥的 PZT 和水泥的體積含量各為 50%，製程有加水拌合和無水拌合，試體的水灰比有 5%、10%、15%、20%。材料混合後使用壓力壓製成試體，試體在製作極化電極的前後階段分別以 23°C 與 140°C 溫度處理，並以 1.5kV/mm 的電壓在 150°C 的環境進行極化 40 分鐘。結果顯示，製作 PZT 體積含量 50% 的 0-3 型水泥壓電複合材料壓電性質的最佳條件為添加 10% 水灰比的水量，孔隙率與介電損失 D 則會隨著含水量越多而增加，因此減低極化產生的壓電性質。溫度處理中以電極製作的前後階段各別加溫至 140°C 為最佳極化條件，且前溫度處理與極化效率的關係較大。

關鍵字：感測器，水泥，水灰比，壓電應變常數、孔隙

Abstract

Instead of strain gauge and piezoelectric ceramics, piezoelectric properties of cement piezoelectric composites (cement sensors) consisting of lead zirconate titanate (PZT) and cement, with both 50% by volume, were conducted due to water-to-cement ratio. The composites were mixed with and without adding water, where water-to-cement ratios were 5%, 10%, 15% and 20% respectively. Specimens were made by 80MPa compression and also treated 23°C and 140°C in turn before and after the manufacture of electrode. To induce piezoelectric properties, cement sensor was polarized by 1.5kV/mm electric field for 40min at 150°C. Results show that more porosity and dielectric loss D are found if water content increases, and this leads to lower piezoelectric properties after the polarization. Cement sensors with 10% water-to-cement ratio obtain the highest piezoelectric strain constant d_{33} and dielectric constant ϵ_r . Meanwhile, cement sensors treated with 140°C gain the best d_{33} and

ϵ_r . Applying temperature to the specimen before making electrode always induce higher piezoelectric properties.

Keywords: sensor, cement, water-to-cement ratio, piezoelectric strain constant, porosity

一、前言

結構設計不當、建築施工不良、結構體承载力不足、建築物老化、地震破壞等天然或人為等無法預知因素經常造成結構損傷，例如大跨度橋梁或高層建築受非預期振動使結構產生裂縫，造成結構安全性受到威脅，尤其台灣位處於環太平洋地震帶，板塊活動頻繁，且為典型的海島型氣候地區，所以常常可看見蓋好的結構體因發生裂縫、沉陷及海砂等因素造成鋼筋生鏽腐蝕或建築物下陷等狀況，導致結構物的安全受到威脅，進而影響使用者的安危，故定期的監測以了解結構物的健康狀況，並且給予適當的即時處置是必需的。因此結構物的安全監測與健康診斷相當重要，其中，智慧型結構的監測系統包含感測器及致動器，而目前以壓電材料製造的感測器及致動器為最有效率的監測元件。

壓電感測器對於結構物的監測系統有許多幫助，但是壓電感測器使用在鋼筋混凝土構造時，有時會因壓電材料與混凝土結構材料的界面變形有協調性問題，或所監測的結構因混凝土的熱漲冷縮、乾縮、潛變等因素干擾而導致監測誤判，無法擷取或適當反應混凝土構件的內部應力或損傷[1,2]，使得感測器的敏感度或相容性不佳，為了使壓電材料與混凝土達到良好的諧和性，逐漸發展出水泥壓電複合材料(cement-based piezoelectric composites) [3]。

水泥壓電複合材料有許多型態，其中的 0-3 型水泥壓電複合材料已發展了一段時間[1-3]，影響壓電水泥之壓電性質的因素有極化條件、製程技術、壓電介質含量與尺寸、與摻料等。為提高水泥壓電複合材料的壓電性質，除了製程與極化條件外，葉仁豪[4]在 0-3 型水泥壓電複合材料添加卜作嵐材料，並探討極化電場的影響；姜長庚[5]則添加爐石及飛灰在 0-3 型水泥壓電複合材料中，研究養護天數與極化電場對壓電性質的影響，楊瑞豪[6]與黃以仁[7]添加矽基材料找出擁有最佳壓電性質的條件。另外，壓電水泥中的 PZT 含量[8,9]、和水泥的水化(hydration)與含水量[10]也是主要控制因素，這些因素會影響壓電水泥的孔隙含量，因而影響壓電水泥的壓電性質與力電行為。

為研究含水量對水泥壓電複合材料壓電性質影響，本研究的壓電水泥是由體積含量各為 50% 的 PZT 介質與水泥混合製成，試體製造方式有乾拌與濕拌兩種，其中的濕拌試體是添加水灰比 5%、10%、15%、20% 的水量。試體極化前，量測試體的電容值 C、介電損失 D、電阻 R 等電性質，並用光學顯微鏡(OM)觀察試體的均勻性和孔隙率。以 1.5kV/mm 電壓極化試體 40 分鐘，極化成功的試體獲得壓電性質形成壓電水泥。試體極化後，量測壓電水泥的電容值、介電損失、電阻及壓電應變常數 d_{33} ，並計算相對介電常數 ϵ_r 、壓電電壓常數 g_{33} 與機電耦合係數 K_t 。

二、實驗計畫

2.1 材料與配比

水泥壓電複合材料以 I 型水泥為膠結材，PZT 陶瓷顆粒為介質，PZT 經過搗碎研磨變成粉

狀顆粒如圖 1，使用標準篩控制 PZT 顆粒大小如圖 2，採用 $75\mu\text{m} \sim 150\mu\text{m}$ 的顆粒作為介質。PZT 介質的體積含量為 50%，而水泥的水灰比有 0%、5%、10%、15%、20%，因此試體的製程有 5 種水泥壓電複合材料。



圖 1 PZT 經搗碎研磨成粉狀



圖 2 標準篩控制 PZT 顆粒

2.2 試體製作

為使材料混合均勻，按照 PZT 和水泥的配比放入行星式球磨機(圖 3)均勻混合。將混合後的材料分五層倒入試體模內，試體模直徑 15mm，每層用橡皮槌敲打試體模 30 下(圖 4)，使試體模內的混合料更加密實，為乾拌試體；若將混合均勻的混合料分別加入 5%、10%、15% 和 20% 水灰比的水量，再分五層放入試體模內搗實，稱為濕拌試體。對試體模內的混合料施加 80MPa 壓力，由於試體模內的混合料仍存有空氣或孔隙，試體加壓時的壓力速率不可以過快，以便將試體內部的空氣盡量排除[11]。



圖 3 行星式球磨機混合材料



圖 4 橡皮槌敲打試體模

拆模後取出壓製完成的乾拌或濕拌試體，利用恆溫循環水槽進行 90°C 的水氣養護 24 小時，使試體產生膠合固結。對試體進行研磨至表面平整光滑，試體研磨後的厚度 $2\text{mm} \pm 0.05\text{mm}$ ，並在室溫環境氣乾約 1 小時至試體表面乾燥。

2.3 試體微觀觀測

試體養護 24 小時，利用光學顯微鏡觀察試體表面 PZT 的均勻性，並用 PIA 影像分析計測軟體經由設定像素、倍率、亮度、對比、飽和度、清晰度和色差補正等參數，計算試體表面的孔隙率。

2.4 極化

試體在微觀觀測後，進行 23°C 與 140°C 的溫度處理，持續恆溫 40 分鐘後，在試體表面塗上導電銀膠作為極化電極，並放入 150°C 烘箱烘烤使銀膠熟化能附著於試體表面。完成電極的試體，再進行 23°C 與 140°C 的溫度處理，並量測試體的電性質(電容 C、介電損失 D、電阻 R)，量測試體的電性質為了比對分析極化效果。

電性質量測後，開始進行極化，本研究的極化條件為電場 1.5 kV/mm、油槽溫度 150°C 與極化時間 40 分鐘，試體完成極化後 1 小時量測極化後的壓電性質。

2.5 壓電性質量測與計算

極化後的試體置於溫度 23°C 和溼度 50% 的環境下，以壓電應變常數量測儀(圖 5)和阻抗分析儀(圖 6)進行壓電性質量測，壓電性質包括相對介電常數 ϵ_r 、壓電應變常數 d_{33} 、機電耦合係數 K_t 、壓電電壓常數 g_{33} 。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[12]：

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

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

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

式中 ϵ_0 是真空時的介電率為 8.854×10^{-12} F/m，C 是 1.0kHz 下的電容值，t 為試體厚度，A 為試體面積， f_n 和 f_m 是阻抗頻譜圖在共振處的最大與最小阻抗時的頻率。

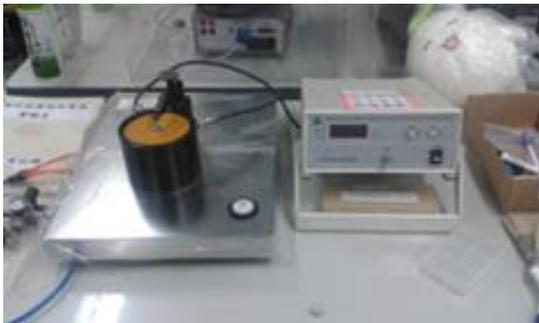


圖 5 壓電應變常數量測儀



圖 6 阻抗分析儀

三、結果與討論

本研究有五組不同水灰比，在製作電極的前後階段有四組溫度處理，為了方便說明，以代號表示不同水灰比與溫度處理的材料。試體由水泥與 PZT 各占 50% 體積組成，以編號 PP 表示，水灰比則以數字表示(0、5、10、15、20)，而 A、B 分別代表 23°C 與 140°C，舉例說明，PP10AB 表示材料添加 10% 的水灰比，製作電極前的溫度處理是 23°C，製作電極後的溫度處理 140°C。

3.1 極化前的含水量與孔隙率

試體養護完成後，利用光學顯微鏡觀察試體的均勻性與孔隙分布情形，如圖 7 是放大倍率為 350 倍的 PP0 試體(乾拌，水灰比 0%)，可看出 PZT 顆粒分布均勻，圖 8 紅色部分是經過影像處理的孔隙分布，可看到孔隙存在於 PZT 顆粒之間，經過計算的 PP0 材料孔隙率為 3.39%。

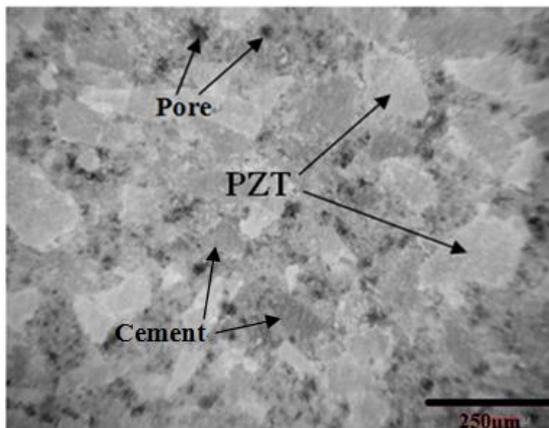


圖 7 乾拌試體 OM 觀測 (350 倍)

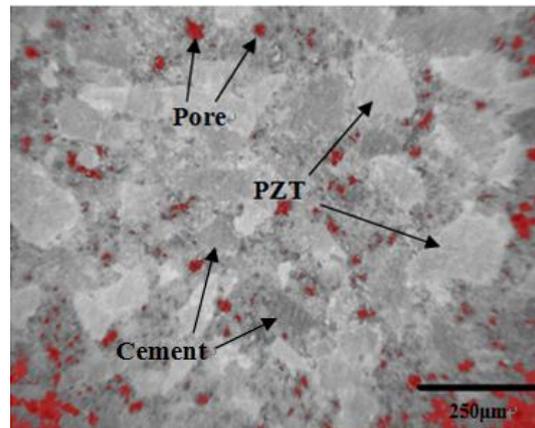


圖 8 乾拌試體的孔隙影像圖

濕拌的試體因製程中添加水分，雖然試體已經過施加壓力，水仍會在試體中形成孔隙，導致養護完成的試體 OM 觀測之孔隙率也較大，並且隨著含水量的增加孔隙率越大，如圖 9~圖 12，經過計算後的 PP5 材料的孔隙率為 3.50%，PP10 為 3.63%，PP15 為 3.92%，PP20 則為 4.25%。

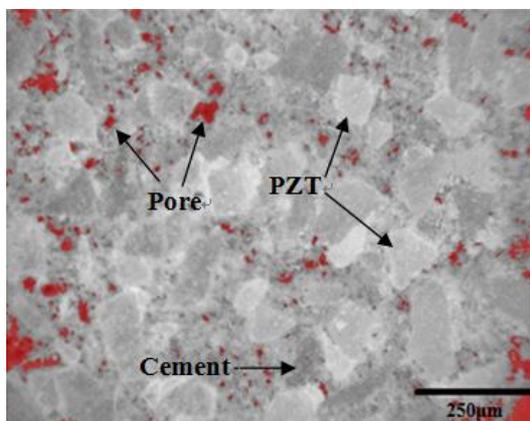


圖 9 水灰比 5% 材料孔隙影像圖

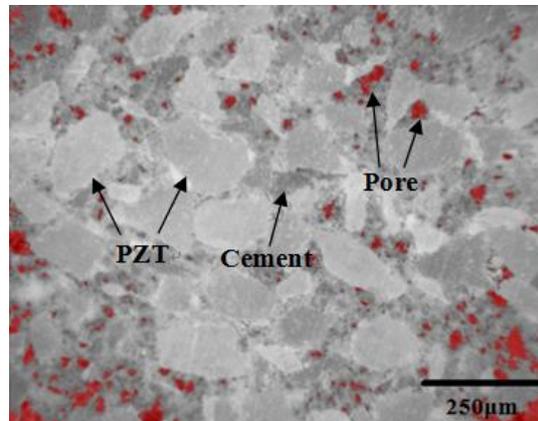


圖 10 水灰比 10% 材料孔隙影像圖

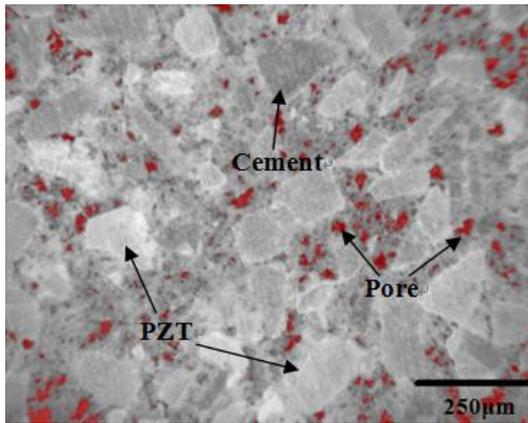


圖 11 水灰比 15%材料孔隙影像圖

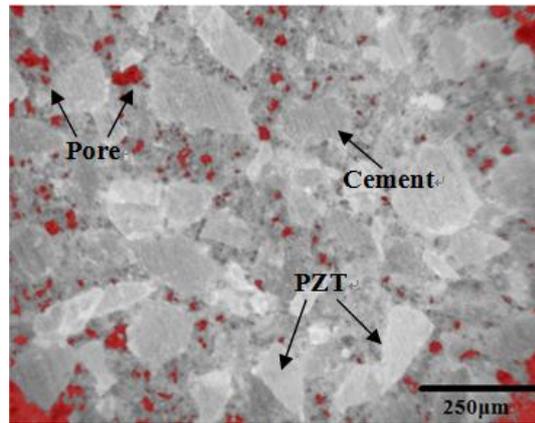


圖 12 水灰比 20%材料孔隙影像圖

圖 13 是含水量、孔隙率與不同溫度處理的極化前介電損失 D 的關係圖，顯示水灰比越高造成的孔隙率越大，介電損失 D 也隨著含水量越多而增加；當 D 越大，表示材料在電場中越不容易極化，會有這樣的結果是因為水在試體中會造成額外的孔隙。

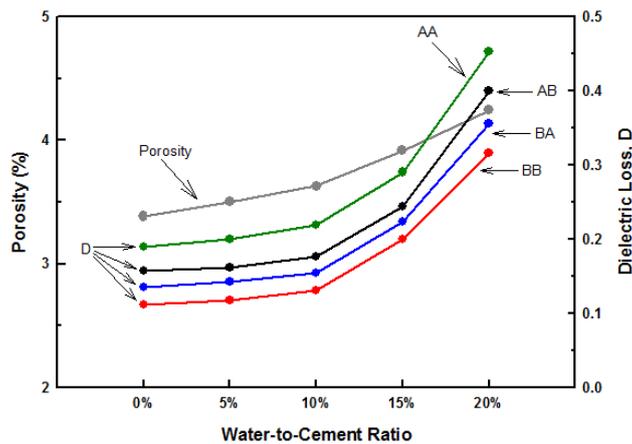


圖 13 水灰比對孔隙率及極化前介電損失 D 關係

材料經過 23°C 與 140°C 溫度處理的影響如圖 13，AA 材料表示在製作電極前後階段的溫度都是 23°C，與其它經過加溫處理的材料比較，AA 材料具有較高的介電損失 D；而電極前後階段的溫度都是 140°C 的 BB 材料，則有較低的介電損失，這是因為在 140°C 的高溫處理後，試體中些許的水分会蒸發，水分蒸發所造成的孔隙會減少，導致 D 變小，促使極化效率提高，所以 BB 最容易極化。由圖 13 還可看出 BA 極化效率較 AB 好，顯示前溫度處理對 D 影響較大，這是因為電極製作後，試體表面已塗抹銀膠，使水分不易由試體表面蒸發之故。

3.2 溫度處理對壓電性質的影響

水泥及 PZT 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，試體經過溫度處理與電場極化後，在常溫的環境下，剩餘尚未反應的水泥及水化物依舊會呈緩慢的速度持續反

應，因此檢視未添加水(乾拌)的四組試體 PP0AA、PP0AB、PP0BA、PP0BB 極化後的性質。

圖 14 是極化後齡期與介電損失 D 關係，介電損失 D 在極化後會隨放置的時間而上升，初期的介電損失高低排列為 PP0AA、PP0AB、PP0BA、PP0BB；但是隨著齡期增加，內部水分越少的材料越容易吸收外部環境的水氣，造成介電損失高低的排列順序會逆轉，即由高而低的順序為 PP0BB、PP0BA、PP0AB、PP0AA；極化後 40 天的介電損失 D 變化，都會逐漸趨近平緩。圖 15 是極化後齡期與電阻 R 關係，長期而言，極化後的電阻也會趨近平緩，且越容易吸收水氣的材料會有較低的電阻。

極化後的壓電應變常數 d_{33} 的結果如圖 16 所示，可以看出四組溫度處理在極化後 d_{33} 有隨著時間(齡期)增加而遞增的情況，在 10 天左右四組試體 d_{33} 的大小已經可以分辨其發展趨勢，並以此趨勢持續增加，到 30 天時呈現緩慢爬升的狀態，此時試體已逐漸達到穩定期。圖 14 得知，PP0BB 材料極化前的介電損失值最小，而 PP0AA 材料的 D 最大，由圖 16 的壓電應變常數結果發現，若材料極化前的介電損失較小會比較容易極化，且獲得較高的 d_{33} ，例如 PP0BB 在極化後 49 天的 $d_{33}=107.8\text{pC/N}$ ，而 PP0AA 的 $d_{33}=67.1\text{pC/N}$ ，顯示材料有較高溫度處理的壓電應變常數 d_{33} 有較佳的壓電性質。極化後齡期與電容值 C 關係如圖 17，顯示有溫度處理的材料具有較大的電容，在極化後 49 天的 PP0BB 電容會比 PP0AA 的電容值增加 1 倍以上。

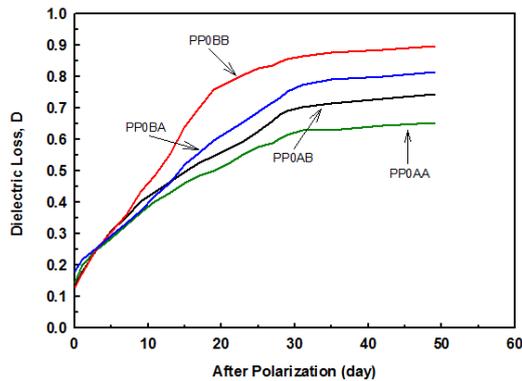


圖 14 極化後齡期與介電損失 D

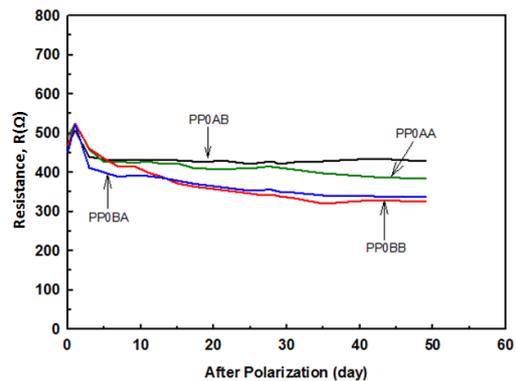


圖 15 極化後齡期與電阻 R

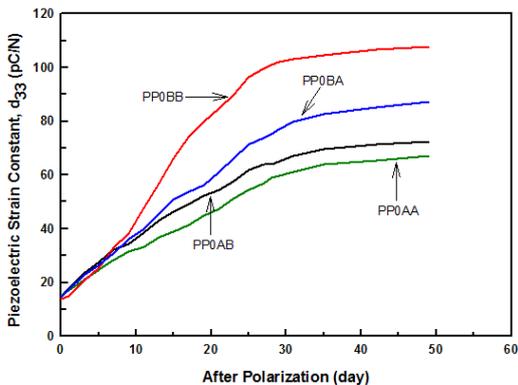


圖 16 極化後齡期與壓電應變常數 d_{33}

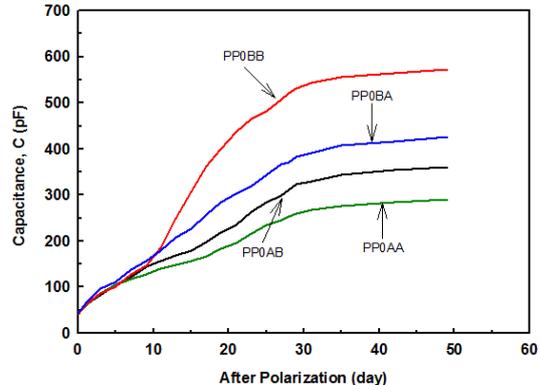


圖 17 極化後齡期與電容值 C

由公式(2)及圖 17 的結果能夠計算相對介電常數 ϵ_r ，溫度效應的趨勢和圖 17 相同，只是數值不同，經過 140°C 溫度處理的 PPOBB 材料，相對介電常數 ϵ_r 約達 750。壓電電壓常數 g_{33} 能夠由公式(1)獲得，結果在圖 18，在極化後的 g_{33} 會逐漸趨近於穩定，但是材料經過較高溫度處理後的 g_{33} 反而會降低。由公式(3)計算的機電耦合常數 K_t 結果在圖 19，發現機電耦合常數 K_t 與齡期無關，且溫度處理會稍微降低 K_t ，但是降低值並不高。

因此製作電極前後分別以 140°C 的溫度處理為最佳條件，PPOBB 的壓電性質較佳，壓電應變常數 d_{33} 約為 PPOAA 的 1.6 倍，電容值 C 與相對介電常數 ϵ_r 甚至有 2 倍差距。

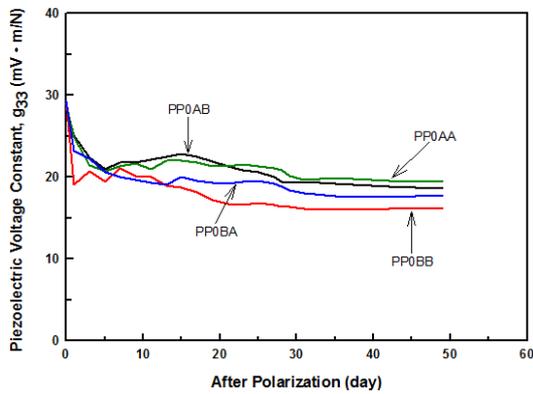


圖 18 極化後齡期與壓電電壓常數 g_{33}

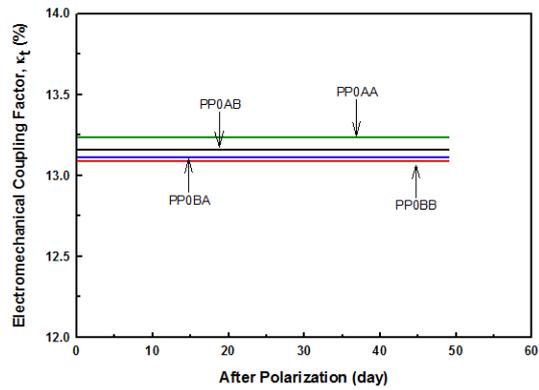


圖 19 極化後齡期與機電耦合常數 K_t

3.3 含水量與壓電性質的關係

針對製作電極前後不同溫度處理的乾拌與添加水灰比 5%、10%、15%、20%之濕拌五組配比的 0-3 型水泥壓電複合材料，比較兩個主要的壓電性質：壓電應變常數 d_{33} 與相對介電常數 ϵ_r 。由於乾拌的試體於 10 天時各項性質已達可分析的趨勢，選擇極化後齡期 10 天時的性質比較水灰比的影響，水灰比與 d_{33} 、 ϵ_r 結果如圖 20 及圖 21，五組配比中以添加 10% 水灰比的壓電性質最好，而且不論有無添加水灰比或水灰比多寡，BB 都是最佳溫度處理的條件，由優到劣依序為 BB、BA、AB、AA。

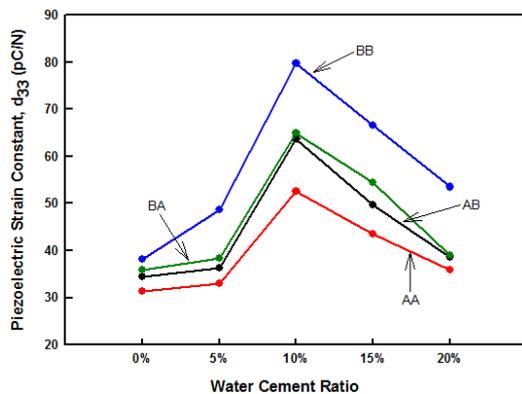


圖 20 水灰比與壓電應變常數 d_{33}

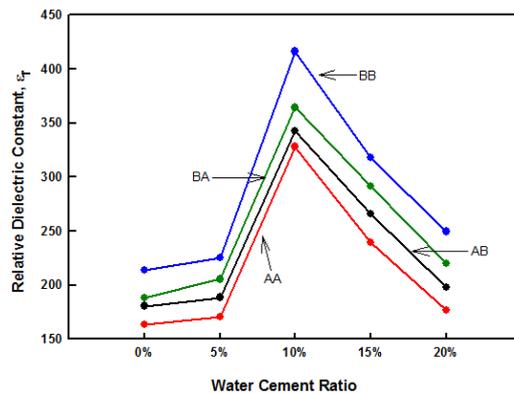


圖 21 水灰比與相對介電常數 ϵ_r

四、結論

以壓製技術製作 0-3 型 PZT 水泥壓電複合材料，經添加不同水灰比與製作電極前後階段溫度處理，探討試體的孔隙、介電損失與壓電性質，研究結果歸納如下：

1. 0-3 型水泥壓電複合材料在乾拌與濕拌時，在製作電極前後分別以 140°C 溫度處理後，會有較好的壓電與介電性質。壓電性質於極化後第 10 天已可初步分析，而在極化後齡期達到 30 天後的壓電性質趨近穩定。
2. 從微觀實驗觀測結果發現，PZT 顆粒均勻分布於試體中，孔隙率與介電損失 D 則會隨著含水量越多而增加，因此減低極化產生的壓電性質。溫度處理中以 BB 為最佳極化條件，且前溫度處理對極化的影響較大。
3. 由水灰比的實驗中分析得知，添加水的壓電性質會比未添加水的壓電性質高，且水灰比 10% 時的壓電與介電性質為 5 組中最佳的配比，因為孔隙過多或過少都會影響極化效率與極化後的性質，而水灰比 10% 時的孔隙率為 3.63%，可能為 5 組中較接近適合極化的試體孔隙率，因此有較好的壓電與介電性質。

誌謝

感謝科技部大專學生研究計畫 104-2815-C-151-028-E 提供相關經費。

參考文獻

- [1] 張東、吳科如、李宗津，「2-2 型水泥基壓電機敏複合材料的研製」，壓電與聲光，第 24 卷，第 3 期，第 217-231 頁(2002)。
- [2] 張東、吳科如、李宗津，「水泥基壓電機敏複合材料的可行性分析和研究」，建築材料學報，第 5 卷，第 2 期，第 141-146 頁(2002)。
- [3] Dong, B. and Li, Z., "Cement-Based Piezoelectric Ceramic Smart Composites," Composites Science and Technology, Vol. 65, pp. 1363-1371 (2005).
- [4] 葉仁豪，卜作嵐材料與極化電場對 0-3 型水泥壓電複合材料的影響，國立高雄應用科技大學，碩士論文(2011)。
- [5] 姜長庚，爐石與飛灰水泥壓電複合材料在不同養護天數與極化電場的壓電特性，國立高雄應用科技大學，碩士論文(2013)。
- [6] 楊瑞豪，矽基材料對 PZT 水泥複合材料壓電性質的影響，國立高雄應用科技大學，碩士論文(2014)。
- [7] 黃以仁，活性粉水泥壓電複合材料壓電性質，國立高雄應用科技大學，碩士論文(2015)。
- [8] Li, Z., Zhang, D., and Wu, K., "Cement-Based 0-3 Piezoelectric Composites," J. Am. Ceram. Soc., Vol. 85, pp. 305-313 (2002).
- [9] 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).

- [10] Chaipanich, A., Rianyai, R., Potong, R. and Jaitanong, N., “Aging of 0-3 Piezoelectric PZT Ceramic-Portland Cement Composites,” *Ceramic Int.*, Vol. 40, pp. 13579–13584 (2014).
- [11] 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)。
- [12] Cheng, X., Huang, S., Chang, J., Xu, R., Liu, F. and Lu, L., “Piezoelectric and Dielectric Properties of Piezoelectric Ceramic-Sulphoaluminate Cement Composites,” *J. European Ceramic Society*, Vol. 25, pp. 3223-3228 (2005).