

級配 PZT 對 0-3 型水泥壓電複合材料壓電性質的影響

Effect of Grading PZT on Piezoelectric Properties of 0-3 Type Cement Piezoelectric Composites

林威任¹ 潘煌鏗² 林棟宏³

¹高雄應用科技大學土木工程系 研究生, 1104312109@gm.kuas.edu.tw

²高雄應用科技大學土木工程系 教授, pam@kuas.edu.tw

³高雄應用科技大學土木工程系 博士生, momoma@kuas.edu.tw

摘要

目前研究水泥壓電複合材料性質以提高壓電應變常數 d_{33} 和相對介電常數 ϵ_r 為主,文獻指出,水泥壓電複合材料採用較大粒徑的壓電介質會有較高的壓電性質,其中的壓電介質粒徑常採用單一粒徑,例如通過#50 篩及停留在#100 篩的粒徑。本文研究 0-3 型水泥壓電複合材料, PZT 壓電介質和水泥基材的體積各占 50%, 為提高水泥壓電複合材料的壓電性質, PZT 介質以骨材級配理論概念為基礎選用通過#30 篩並停留在#200 篩的粒徑, 分別為粗級配(GC)、中級配(GM)、細級配(GF)進行水泥壓電複合材料試體製作, 並在 150°C 環境以 1.5kV/mm 電場進行極化 40 分鐘。實驗結果顯示, 改變 PZT 介質粒徑和溫度處理能夠提升 0-3 型水泥壓電複合材料壓電性質, 以中級配(GM)效果最佳, 且試體孔隙率隨著級配 PZT 粒徑大小改變, 以中級配(GM)之孔隙率最適當。

關鍵字: 水泥壓電複合材料、PZT 粒徑、微觀結構、壓電應變常數

Abstract

Cement-based piezoelectric composite of current research to improve the piezoelectric strain factor d_{33} and relative dielectric constant ϵ_r based, studies indicate that cement piezoelectric composites using a larger particle size of the piezoelectric inclusion have a higher piezoelectric properties, which often use a single piezoelectric inclusion particle diameter, for example, by staying at # 50 and # 100 mesh sieve particle size. In this paper, 0-3 type cement-based piezoelectric composites, PZT piezoelectric inclusion substrate and cement, where both are 50% by volume, to improve the piezoelectric properties of cement piezoelectric composite materials, PZT inclusion aggregate grading theory based on the concept selected through a # 30 sieve and remain in the # 200 sieve particle size, respectively, coarse-grading(GC), medium-grading(GM), fine-grading (GF) of cement piezoelectric composite test specimen produced and 150 ° C environment for 1.5kV / mm electric field polarization for 40 minutes. Experimental results show that changing the PZT inclusion particle size and temperature treatment can enhance 0-3 cement-based piezoelectric composites piezoelectric properties to medium-grading (GM) best, and test specimen porosity as the particle size

grading PZT changed to medium-grading (GM) of the porosity of the most appropriate.

Keywords: cement-based piezoelectric composite、PZT inclusion particle size、porosity、piezoelectric strain factor

一、前言

營運的結構物或是智慧型結構使用壓電致動器(Actuator)及感測器(Sensor)進行結構健康檢測和即時監控已有一段時日。針對 RC 結構物，為克服壓電感測器與混凝土結構之變形和聲阻抗問題，發展水泥壓電複合材料(cement piezoelectric composites)做為感測器也有 10 餘年，其中 0-3 型水泥壓電複合材料作為壓電感測器有壓電性質偏低問題，如何提高 0-3 型水泥壓電複合材料壓電性質是發展水泥壓電感測器的重要課題。

0-3 型水泥壓電複合材料係以水泥作為基材(Matrix)，鋁鈦酸鉛(PZT)壓電陶瓷粉末為介質(Inclusion)，並均勻地分布於水泥中。0-3 型水泥壓電複合材料的壓電性質聚焦於壓電應變常數 d_{33} (Piezoelectric strain factor)和相對介電常數 ϵ_r (Relative dielectric constant)，影響因素包括壓電陶瓷的體積含量、顆粒大小，試體的極化時間、極化溫度、極化電壓、養護時間等[1,2]，大部分的試體以容易塑型及控制變因的乾拌方法壓製成型[3-6]。目前 PZT 含量 50% 的 0-3 型水泥壓電複合材料之壓電應變常數 d_{33} 值普遍低於 55pC/N，而 d_{33} 是感測器壓電性質的重要指標，為達不需要使用訊號放大器之能夠商品化的感測器 70pC/N 以上，0-3 型水泥壓電複合材料的壓電性質仍待各界研發。

Li 等人[7]發現不同粒徑 PZT 壓電陶瓷粉末(平均粒徑 6.45 μm 與 148.8 μm)，會影響 0-3 型水泥壓電複合材料壓電性質，且粉末越大的水泥壓電複合材料壓電應變常數 d_{33} 越大；Chiapanich [8] 以 PZT 壓電陶瓷粉末(平均粒徑 3.8 μm 、148.8 μm 、620 μm)壓製成 0-3 型水泥壓電複合材料，其壓電應變常數 d_{33} 和相對介電常數 ϵ_r ，也有隨著陶瓷粉末粒徑增大而增加之趨勢；龔紅宇等人[9] 以 PZT 壓電陶瓷粉末(平均粒徑 3 μm 、29 μm 、43 μm 、71 μm 、137 μm 、218 μm)壓製成 0-3 型水泥壓電複合材料，雖也發現其壓電應變常數 d_{33} ，有隨著陶瓷粉末粒徑增加而增加之趨勢，但也注意到粉末粒徑越大，陶瓷粉末顆粒與水泥之間的空隙加大，造成極化後的壓電應變常數 d_{33} 呈現不穩定現象。

上述文獻大多利用平均粒徑的理念篩選壓電陶瓷粉末，粉末粒徑幾乎集中在某個篩號，或者是顆粒幾乎大小一致，而採用理想級配理論篩選大小顆粒均勻混合的方式則較為少見。本研究以級配理論進行 PZT 壓電材料配比，配合適當製程與實驗印證，歸納出較佳之配比量，製作成 0-3 型水泥壓電複合材料，並用光學顯微鏡(OM)觀察試體表面均勻性與孔隙率，並在製作電極前後進行溫度處理，量測其壓電應變常數 d_{33} 與傳統配比(單一粒徑)作為比較，以提供改良 PZT 粒徑級配之依據。

二、實驗計畫

2.1 材料與配比

本研究的 0-3 型水泥壓電複合材料是以 I 型卜特蘭水泥為膠結材，PZT 壓電陶瓷為介質組成，

兩者體積各占 50%。PZT 介質分為單一級配(PP)、粗級配(GC)、中級配(GM)和細級配(GF)，級配 PZT 介質使用研磨後粒徑 75~600 μm ，如表 1 為粗級配(GC)、中級配(GM)、細級配(GF)配比設計；另外，單一級配(PP)使用研磨後粒徑 75~150 μm (通過#100 篩停留於#200 篩)粉末，

表 1. 級配 PZT 篩分析

篩號		留篩重(g)	停留%	累積停留%	通過率(%)
#30		0	0	0	100
#50	C級配	32.4	60	60	40
	M級配	21.6	40	40	60
	F級配	10.8	20	20	80
#100	C級配	13.5	25	85	15
	M級配	13.5	25	65	35
	F級配	13.5	25	45	55
#200	C級配	8.1	15	100	0
	M級配	18.9	35		
	F級配	29.7	55		
底盤		--	--	--	--

2.2 試體製作

將水泥與 PZT 按照配比放入行星式球磨機混合均勻，混合均勻後，使用 MTS 萬能試驗機施加 80MPa 壓應力壓製成直徑 15mm 試片，放入恆溫水槽以 90°C 水氣養護 24 小時。養護完成後，對試體進行研磨至厚度 2mm \pm 0.5mm。

2.3 試體微觀觀測

試體研磨完成(圖 1)後，利用光學顯微鏡(OM)觀察試體表面的 PZT(介質)和水泥(基材)的均勻性，每顆試體表面有 8 個量測點，利用 PIA 影像分析軟體量測各點孔隙率，再以平均值表示試體表面的孔隙率。

2.4 試體極化

試體量測孔隙率後，進行 23°C 和 140°C 的溫度處理，持續恆溫 40 分鐘之後，在試體表面塗上導電銀膠形成正負電極，放入高溫爐烘烤使銀膠熟化於試體表面，銀膠熟化條件為溫度 150°C，熟化時間 30 分鐘。完成電極之試體，繼續進行 23°C 和 140°C 溫度處理。為使水泥壓電複合材料具有壓電性質，將試體放入極化油槽進行極化，極化環境 150°C、電場 1.5kV/mm，極化時間 40 分鐘，試體完成極化後 24 小時量測極化後的壓電性質。

2.4 壓電性質量測

本研究均以三顆試體的平均值作為試驗值，量測環境為室溫 23°C、溼度 50%，且利用壓電應變常數量測儀量測壓電應變常數 d_{33} 時，每顆試體必須量測 9 個量測點位如圖 2，取平均值以消除試驗誤差。



圖1. 試體GC、GM、GF和PP



圖2. 壓電應變常數量測點位

三、結果與討論

本研究的 0-3 型水泥壓電複合材料之 PZT(介質)組成有單一級配、粗級配、中級配和細級配四種，代號分別為 PP、GC、GM、GF。在進行 23°C 和 140°C 溫度處理的代號分別為 A、B，因溫度處理分別在製作電極前後進行，因此每種級配之 0-3 型水泥壓電複合材料會有 AA、AB、BA、BB 四組溫度處理。

3.1 極化前的孔隙率

試體養護完成後，利用光學顯微鏡(OM)觀察試體的均勻性與孔隙分布情，圖 3 是以放大倍率為 350 倍的 PP 試體，可以看出 PZT 分布均勻，並且有孔隙存在；圖 4 紅色部分是經過影像分析軟體處理的孔隙分布，經過計算 PP 試體的孔隙率為 2.74%。

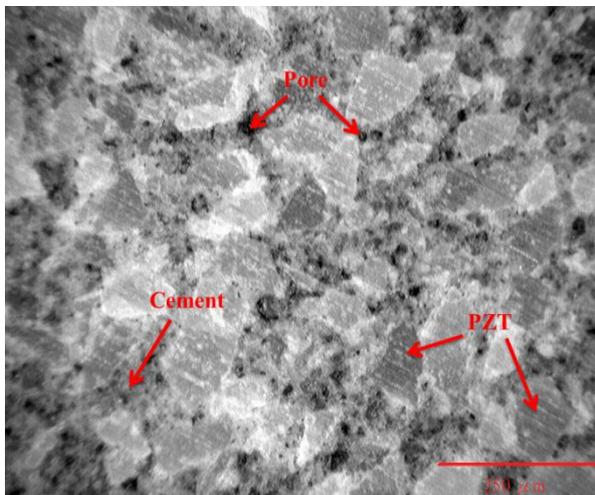


圖3. 單一級配(PP)OM觀測 (350倍)

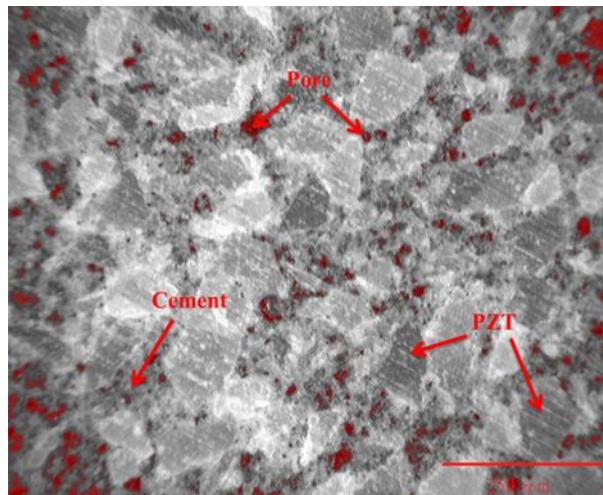


圖4. 單一級配(PP)孔隙影像圖

放大倍率為350倍的GC、GM、GF試體如圖5、圖6和圖7，可看到經過影像分析的不同粒徑PZT與孔隙的分布情形。經過計算GC、GM、GF試體的孔隙率分別為6.64%、3.61%、2.33%。在GC試體中PZT介質以通過#30篩停留於#50篩之粒徑為最多，因此在水化過程中，會使介質與水泥之間的空隙加大，孔隙也就隨之增加。在GM試體中PZT介質通過#30篩停留於#50篩之粒徑用量比GC少，但通過#100篩停留於#200篩之粒徑的PZT介質多於GC使用量，使GM試體有較多較小粒徑的介質來填充內部空隙，因此GM孔隙率相較於GC少。而在GF試體中PZT介質以通過#100篩停留於#200篩之粒徑為最多，能讓內部空隙獲得更好的填充效果，故GF孔隙率小於GC和GM，且GF試體中PZT介質為級配配比組成，使得粗顆粒造成的空隙可由細顆粒補充，具良好堆疊效果，因此GF孔隙率(2.33%)相較於單一級配PP(2.74%)小。

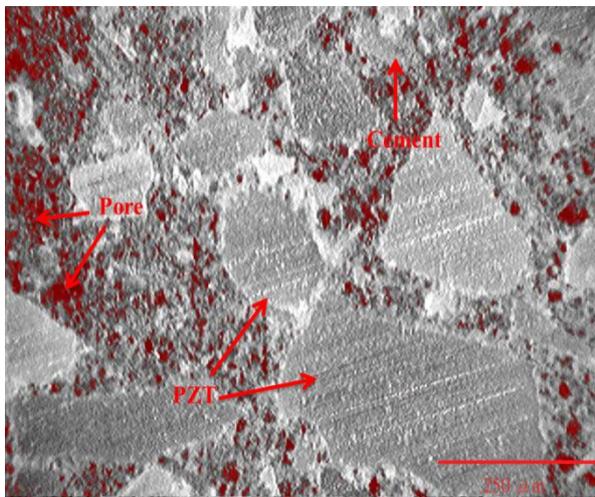


圖5. 粗級配(GC)孔隙影像圖

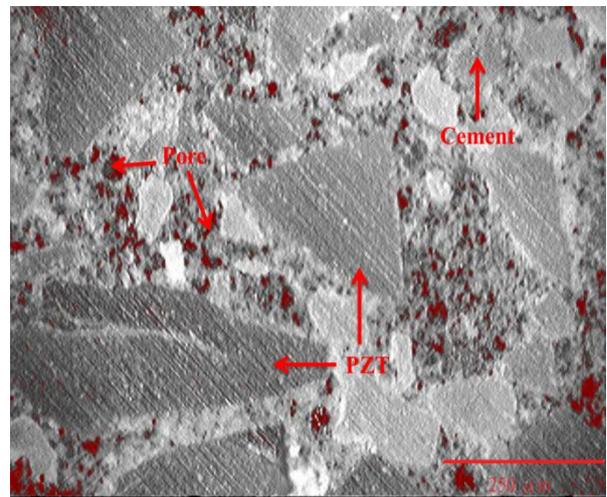


圖6. 中級配(GM)孔隙影像圖

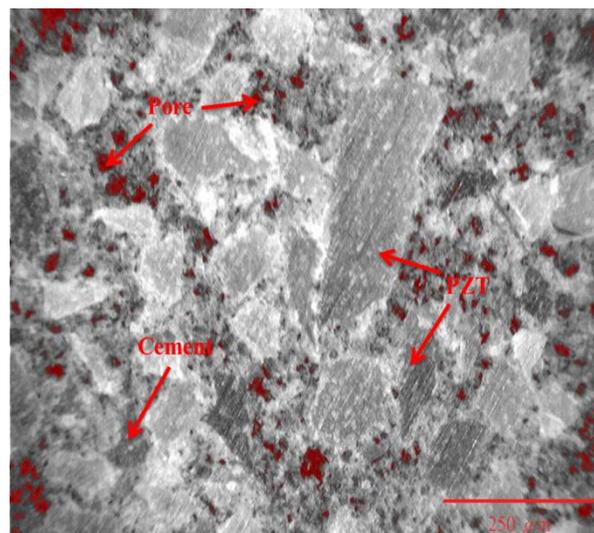


圖7. 細級配(GF)孔隙影像圖

3.2 溫度處理對壓電性質的影響

圖 8 為四組材料進行製作電極前 23°C、極化前(製作電極後)23°C 溫度處理(AA)之壓電應變常數 d_{33} ，GC 的 d_{33} 為 51.3pC/N，GM 為 55.4 pC/N，GF 為 34.6 pC/N，PP 為 32.5 pC/N。其中 GM 最高；GC 次之；GF 略低；單一粒徑 PP 最低，顯示出 GM 在 AA 條件之下可獲得較高 d_{33} 值，且配比設計級配材料(GC、GM、GF)都比 PP 的 d_{33} 值高，GM 比 PP 高約 70%。10 天齡期之內以 GM 增幅最大；GC 次之，齡期 10~30 天以 GC 增幅最大，在齡期 35~49 天時，四種材料的 d_{33} 值逐漸穩定。

圖 9 為四組材料進行製作電極前 23°C、極化前 140°C 溫度處理(AB)之壓電應變常數 d_{33} ，GC 的 d_{33} 為 72.1pC/N，GM 為 75.9 pC/N，GF 為 64.3 pC/N，PP 為 59.5 pC/N。溫度處理 AB 趨勢與 AA 相同，但 AB 之 GM 的 d_{33} 值比 AA 高約 37%，顯示出改變極化前溫度能提升其壓電應變常數 d_{33} 。

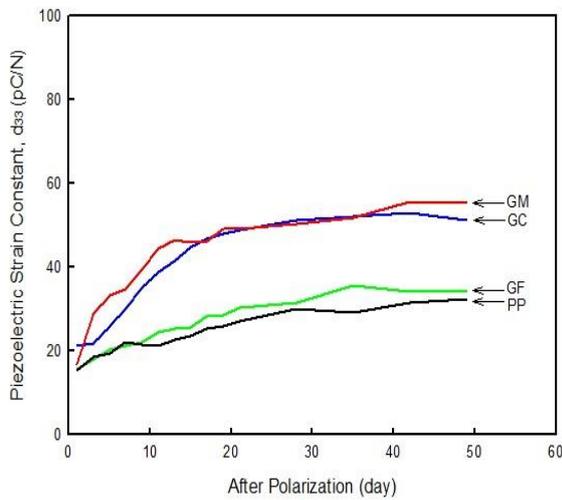


圖8. 溫度處理AA

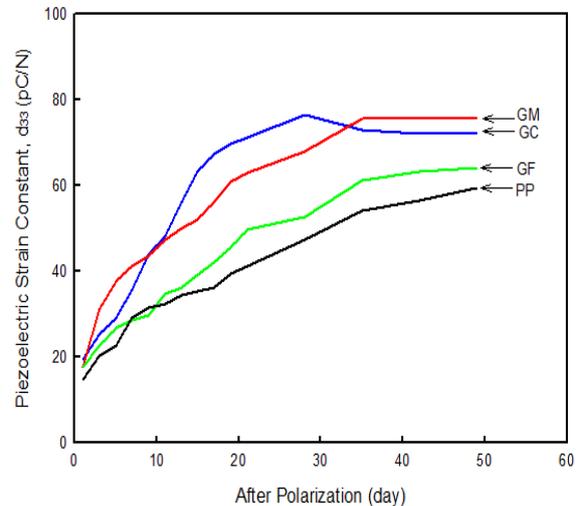


圖9. 溫度處理AB

圖 10 為四組材料進行製作電極前 140°C、極化前 23°C 溫度處理(BA)之壓電應變常數 d_{33} ，GC 的 d_{33} 為 62.4pC/N，GM 為 65.2 pC/N，GF 為 43.1pC/N，PP 為 41.2 pC/N。其中 GM 最高；單一粒徑 PP 最低，10 天齡期之內以 GM 和 GC 增幅最大，齡期 10~30 天以 GM 增幅最大，在齡期 40~49 天時，四種材料的 d_{33} 值逐漸穩定。溫度處理 BA 之 GM 的 d_{33} 值比 AA 高約 17%，顯示出改變製作電極前溫度能提升其壓電應變常數 d_{33} ，且能延後穩定齡期。

圖 11 為四組材料進行製作電極前 140°C、極化前 140°C 溫度處理(BB)之壓電應變常數 d_{33} ，GC 的 d_{33} 為 75.0pC/N，GM 為 88.8 pC/N，GF 為 71.2pC/N，PP 為 68.6 pC/N。其中 GM 明顯最高；PP 最低，10 天齡期之內 GM 增幅最大，一直到齡期 30 天才漸漸趨向穩定，在齡期 40 天時，四種材料的 d_{33} 值才逐漸穩定。

上述結果顯示溫度處理 BB 對提升壓電應變常數 d_{33} 效果最好，在製作電極前後加溫，可去除試體內水分，藉此提升極化效果，而只在製作電極前加溫(BA)，效果沒有只在製作電極後加溫(AB)好的原因，推測為雖然已在製作電極前進行加溫處理，但之後大氣中的水分仍會進入到試體裡面，進而影響極化效果。

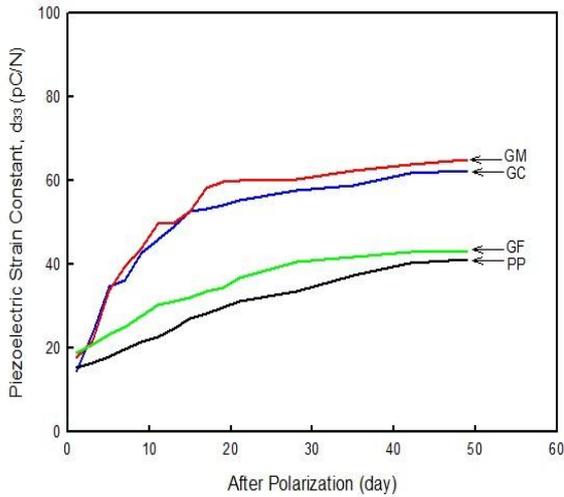


圖10. 溫度處理BA

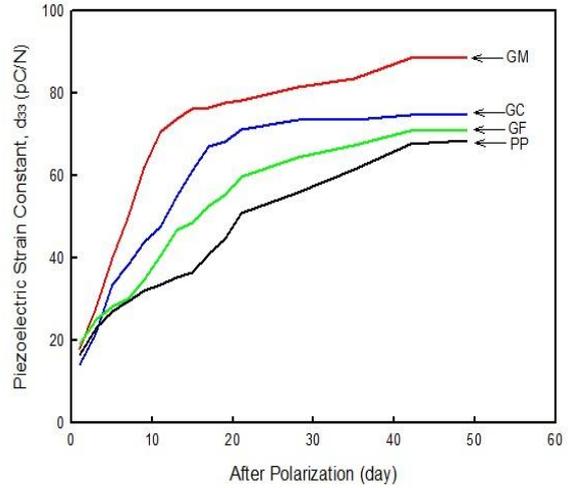


圖11. 溫度處理BB

3.3 級配效應對壓電性質的影響

圖 12 為單一粒徑 PP 型經過四種溫度處理之壓電應變常數 d_{33} ，AA 的 d_{33} 為 32.5pC/N，AB 為 59.5pC/N，BA 為 41.2pC/N，BB 為 68.6 pC/N。其中以溫度處理 BB 最高;AB 次之;BA 稍低;AA 最低，顯示出 PP 在 BB 條件之下可獲得較高 d_{33} 值，藉由改變製作電極前和極化前溫度能最有效提升壓電應變常數 d_{33} 。

圖 13 為配比設計 GC 型經過四種溫度處理之壓電應變常數 d_{33} ，AA 的 d_{33} 為 51.3pC/N，AB 為 72.1pC/N，BA 為 62.4pC/N，BB 為 75.0pC/N。溫度處理趨勢與 PP 相同，10 天齡期之內四種溫度處理增幅皆變大，齡期 10~30 天 AA、BA 以緩慢增加，AB、BB 增加快速，在齡期 35~49 天時，四種材料的 d_{33} 值逐漸穩定。顯示出配比設計 GC 型其 d_{33} 值比 PP 高，與其 PZT 粒徑比 PP 大之故。

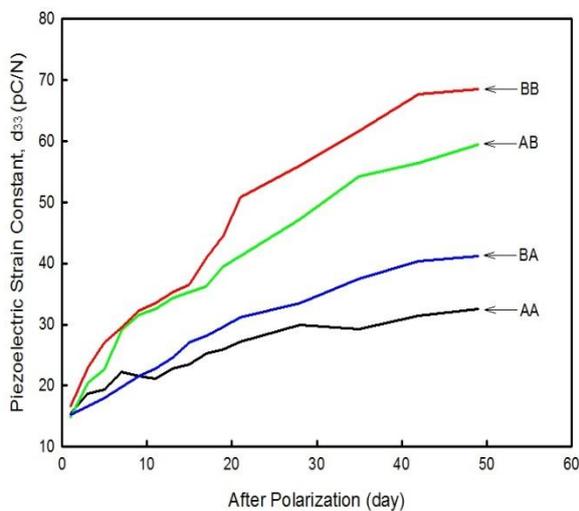


圖12. 單一粒徑PP型

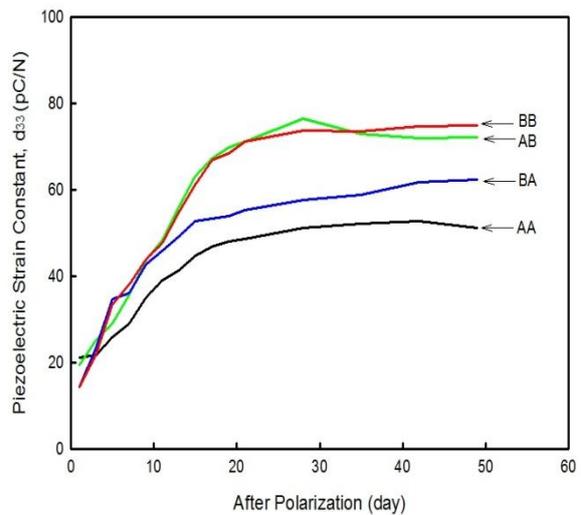


圖13. 配比設計GC型

圖 14 為配比設計 GM 型經過四種溫度處理之壓電應變常數 d_{33} ，AA 的 d_{33} 為 55.4pC/N，AB

為 75.9pC/N，BA 為 65.2pC/N，BB 為 88.8pC/N。溫度處理趨勢與 PP、GC 相同，10 天齡期之內溫度處理 BB 增幅最大，齡期 10~30 天 AB 增幅最大，在齡期 35~49 天時，四種材料的 d_{33} 值逐漸穩定。顯示出配比設計 GM 型 d_{33} 值比 PP 高，與其 PZT 粒徑大有關；而 GM 比 GC 高，與其孔隙率相關，因 GM 孔隙率低於 GC。

圖 15 為配比設計 GF 型經過四種溫度處理之壓電應變常數 d_{33} ，AA 的 d_{33} 為 34.6pC/N，AB 為 64.3pC/N，BA 為 43.1pC/N，BB 為 71.3pC/N。溫度處理趨勢與其他三種材料相同，但其 d_{33} 值只高於 PP，顯示出以配比設計製成之 0-3 型水泥壓電複合材料，皆比傳統配比(單一粒徑)PP 高。雖然配比設計 GF 型孔隙率最小，但其 d_{33} 值都小於 GC、GM。

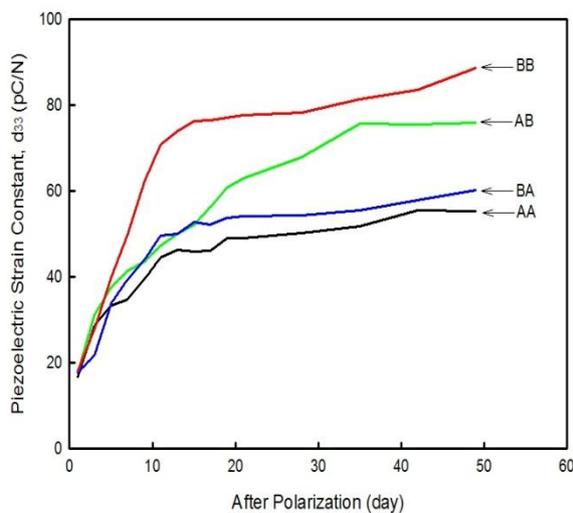


圖 14. 配比設計 GM 型

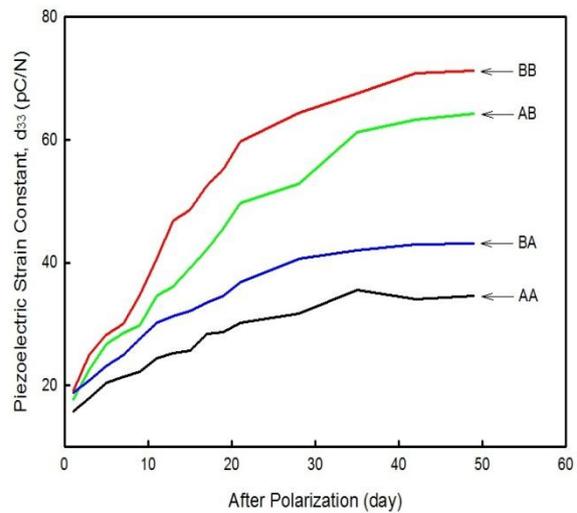


圖 15. 配比設計 GF 型

由王琦貴[10] 得知孔隙率過多或過少都會影響壓電性質，上述結果顯示 GM 之孔隙率是最適合極化，且是最均勻的配比設計，因此 GM 的壓電應變常數 d_{33} 為最高，其壓電性質為最好。

四、結論

以級配 PZT 配比設計製成 0-3 型水泥壓電複合材料，探討試體的孔隙率，與製作電極前後進行溫度處理的壓電應變常數 d_{33} ，與配比設計之成效，研究結果歸納如下：

1. 改變 PZT 介質粒徑大小，並以配比設計製成 0-3 型水泥壓電複合材料是可提升其壓電性質，配比設計型(GC、GM、GF)之 d_{33} 皆比傳統配比(單一粒徑 PP)好，其中 GC 最高的 d_{33} 為 75.0pC/N，GM 為 88.8 pC/N，GF 為 71.2pC/N，PP 為 68.6 pC/N，GM 比 PP 高約 29%，GC 比 PP 高約 9%，GF 比 PP 高約 3%，以 GM 型效果最佳。
2. 0-3 型水泥壓電複合材料在製作電極前後分別以 140°C 溫度處理(BB)，會有較好的壓電應變常數 d_{33} ，配比設計型(GC、GM、GF)與傳統配比(單一粒徑 PP) 之 d_{33} 經溫度處理 BB 皆有大幅上升趨勢，與 AA 相比，GC 提升約 46%，GM 提升約 60%，GF 提升約 105%，PP 提升約 111%。
3. 從微觀觀測結果發現，級配 PZT 介質均勻分布於試體，配比設計型 GC 孔隙率最大，GF 最小，與其級配 PZT 粒徑大小相關，孔隙率過多或過少都會影響壓電性質，從壓電應變常

數 d_{33} 結果得知，GM之孔隙率3.61%，為最適合極化，且是最均勻的配比設計。

參考文獻

1. 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).
2. Li, Z., Gong, H., and Zhan, Y., "Fabrication and Piezoelectric of 0-3 Cement Based Composite with Nano-PZT Powder," *Current Applied Physics*, Vol. 9, pp. 588-591 (2009).
3. 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).
4. 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).
5. Dong, B., and Li, Z., "Cement-Based Piezoelectric Ceramic Smart Composites", *Composites Science and Technology*, Vol.65, pp.1363-1371 (2005).
6. 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，pp.1-10 (2011)。
7. Li, Z., Dong, B. and Wu, K.R., "Cement-based 0-3 Piezoelectric composites", *J. American Ceramics Society*, Vol.85, pp.305-313 (2002).
8. 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).
9. 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)。
10. 王琦貴、潘煌鏗、鄭郁潔、卓世越，「水灰比對0-3型水泥壓電複合材料壓電性質的影響」，*台灣混凝土工程研討會*，台中，paper No.D2 (2015)。