

矽藻土含量對水泥壓電複合材料壓電性質的影響

Piezoelectric Properties of Cement Piezoelectric Composites with Diatomite

陳俊安¹ 潘煌鏗² 黃貫³

¹ 高雄應用科技大學 土木工程系 碩士生, 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 大學生, 1104102137@gm.kuas.edu.tw

摘要

為提升水泥壓電複合材料(壓電水泥)的壓電應變常數 d_{33} 及相對介電常數 ϵ_r , 本研究利用矽藻土的孔隙填充效果來降低孔隙率, 藉以提高壓電性質。壓電水泥由水泥和 PZT 壓電陶瓷各 50% 體積所組成, 矽藻土為摻料用來取代部分水泥, 其中矽藻土取代水泥體積 2%~10%。試體於製作電極前後分別以 23°C、140°C 溫度處理, 並在溫度 150°C 油槽中以 1.5kV/mm 電場進行極化 40 分鐘。試驗結果顯示, 壓電水泥未添加矽藻土的介電損失為 0.23, 但在添加矽藻土後會隨著含量增加而增加介電損失, 造成壓電水泥極化困難。但是, 經過 140°C 溫度處理的試體, 並不會影響矽藻土壓電水泥的極化。添加 6% 矽藻土時, 壓電應變常數 $d_{33} = 102.7\text{pC/N}$ 及相對介電常數 $\epsilon_r = 314$ 為最大值; 機電耦合常數 κ 也會隨著矽藻土含量增加而提高。

關鍵字: 水泥壓電複合材料, PZT, 矽藻土, 壓電應變常數 d_{33}

一、前言

台灣位處地震帶及板塊交界處, 自然災害頻傳, 建築物與土木構造物的結構健康檢測需求也愈趨提高, 因此應用上發展許多感測器來監測或檢測結構物內外部損傷情形, 其中以壓電感測器的非破壞檢測最有發展潛力。但是高分子或陶瓷壓電感測器使用在混凝土構造時, 常因水泥及混凝土內部乾縮、潛變等效應產生而有與混凝土介面不匹配 (mismatch) 的情形, 進而發現常有訊號誤判及檢測效率不佳等情事, 為使結構健康檢測、監測能有較精準的結果, 進而發展出水泥壓電複合材料[1-2]。

水泥壓電複合材料有多種形態, 其中 0-3 型水泥壓電複合材料 (壓電水泥) 已發展約 15 年, 影響其壓電性質原因有製程技術、極化條件、環境溫度、壓電介質粒徑及含量、與摻料等。為提高壓電性質, 除製程和極化條件之外, 2012 年 Wang [3] 提出添加矽基材料可提高壓電性質, 但未說明為何種材料; 2016 年 Pan [4] 提到極化前經加溫處理能有效提升壓電性質。葉仁豪[5]在壓電水泥中添加卜作嵐材料探討極化電場與壓電性質; 姜長庚[6]研究添加爐石與飛灰以及養護天數對壓電性質的影響, 另外楊瑞豪[7]及黃以仁[8]

分別添加矽基材料及活性粉探討摻料對壓電水泥壓電性質的影響。

本研究針對壓電水泥添加矽藻土來探討此摻料對壓電性質的影響，壓電水泥各由體積含量 50% 水泥基材及 PZT 介質所組成，摻料矽藻土則以取代水泥體積 0%、2%、4%、6%、8%、10% 作為變數，以乾拌壓制方式製成壓電水泥試體；試體在極化前後分別以 23°C、140°C 溫度處理，觀察矽藻土含量與溫度處理對矽藻土壓電水泥的壓電性質。

二、試驗計劃

2.1 試驗材料與配比

壓電水泥主要膠結材為水泥及矽藻土，介質為壓電陶瓷 PZT 顆粒。水泥使用東南水泥所生產的 I 型卜特蘭水泥，比重為 3.14，細度 349 m²/kg。介質 PZT 為台灣震辰公司所生產的 K_a 型壓電陶瓷，主要性質如表 1 所示，經搗碎後過篩取用 75~150μm (#100~#200) 單一粒徑。矽藻土為美國 Perma-Guard Inc 所製造的食品級矽藻土，其主要成分及性質如表 2 所示，矽藻土為含矽量 89% 的矽基材料，粒徑 10μm，比重 2.0，通常呈淺白黃色，具有多孔隙、密度低、比表面積高等特性，且吸水率高而常被使用在工業上作為輔助添加劑使用。

表 1. K_a 型 PZT 壓電陶瓷

特性 (單位)	K _a -PZT
介電損失 D (%)	1.5
密度 (t/m ³)	7.9
相對介電常數 ϵ_r	2100
壓電應變常數 d_{33} (pC/N)	470
機電耦合常數 κ_t	0.72

表 2. 矽藻土主要化學及物理性質

化學性質	SiO ₂	89.00 %
	AlO ₃	3.00 %
	CaO	1.10 %
	Fe ₂ O ₃	1.30 %
物理性質	粒徑	10 μm
	比重	2.0
	吸水率	150 %
	比表面積	26 ~ 28 m ² /g

壓電水泥添加矽藻土配比如表 3 所示，DPC 為壓電水泥含有矽藻土的代號，PP 則為無添加(對照組)，PZT 介質固定為整體體積 50%，矽藻土取代水泥體積 2%、4%、6%、

8%、10%。

表 3. 矽藻土壓電水泥材料配比(kg/m³)

試體(代號)	矽藻土取代水泥體積(Vol.%)	PZT含量	水泥含量	矽藻土含量
PP	0%	3950	1580	0
DPC2%	2%	3950	1548	20
DPC4%	4%	3950	1517	40
DPC6%	6%	3950	1485	60
DPC8%	8%	3950	1454	80
DPC10%	10%	3950	1422	100

2.2 試體製作與極化過程

壓電水泥使用水泥為基材，PZT 為介質，以乾式製程混合及壓製成型，在材料壓製成型之前須先以行星式球磨機(圖 1)以 100 rpm 混和 10 分鐘，再以 MTS 材料試驗機(圖 2)對材料施加 14.13kN 正向壓力壓製成直徑 15mm 的圓片試體。



圖 1. 行星式球磨機



圖 2. MTS 材料試驗機

試體壓製完成後放入溫度 90°C、相對溼度 100% 的養護水槽中，以蒸氣養護 24 小時，再研磨拋光至 2mm 設計厚度，研磨後在製作電極前進行 23°C(室溫)或 140°C 溫度處理，電極則採用高溫銀膠塗佈於試體表面，塗佈完成以 150°C 讓高溫銀膠熟化後即可進行電場極化。

2.3 極化試驗

試體完成電極製作後，在極化前進行第二道的 23°C 或 140°C 溫度處理，並量測試體的基本電性質(電容 C、介電損失 D、電阻 R)。在基本電性質量測完成後，試體直接進行極化，極化設備以 5kV 耐壓測試儀及精密恆溫油槽進行，極化電場為 1.5kV/mm，極化油槽溫度 150°C，極化時間 40 分鐘，極化完成後放置室溫冷卻 1 小時後開始量測壓電性質。

2.4 壓電性質量測與計算

極化後量測試體壓電性質的環境需控制在 23°C 及 50%相對溼度進行，以壓電應變常數量測儀(圖 3)及阻抗分析儀(圖 4)進行量測。量測性質包括壓電應變常數 d_{33} 、機電耦合常數 κ_t 、相對介電常數 ϵ_r 及電阻率 ρ 。有關相對介電常數及機電耦合常數可由下列公式計算：

$$\epsilon_r = \frac{C t}{A \epsilon_0} \quad (1)$$

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

式中 ϵ_0 為真空中的介電率 8.854×10^{-12} F/m，C 為阻抗分析儀在 1.0kHz 下的電容，t 為試體厚度(2mm)，A 為試體面積(m^2)； f_m 和 f_n 為阻抗頻譜圖在共振處最大、最小時的頻率(kHz)。



圖 3. 壓電應變常數量測儀



圖 4. 阻抗分析儀

三、結果與討論

本研究以五種(2%、4%、6%、8%、10%)矽藻土含量取代水泥體積量，為方便說明，試體編號以 DPC 表示；溫度處理在製作電極前後階段分為四組，A、B 分別代表 23°C 及 140°C。舉例說明，DPC2%AB 表示矽藻土添加量為 2%，製作電極前為 23°C 處理，製作電極後的溫度處理為 140°C；若為 DPC0%，則表示不添加矽藻土(對照組)。

3.1 極化前基本電性質

極化前的電容 C 透過(1)式可計算成相對介電常數 ϵ_r ，如圖 5 所示，由圖可得知，試體在加溫條件 AA、AB 情況下，添加矽藻土後 ϵ_r 會隨著含量增加而成長，尤其在 AA 條件的成長趨勢較為明顯，DPC0%~DPC10%試體的 ϵ_r 依序為 61.8、74.6、82.4、91.9、117.7、191.61，但在 AB 情形下添加量到達 8%時才會有較明顯的增加。而在 BA 及 BB 條件下，相對介電常數 ϵ_r 並無明顯增加的趨勢。由此可見，在極化前且不加溫之添加矽藻土對試體電荷的儲存能力有一定的提升；但若在極化前施加溫度處理，反而不利於電荷儲存。

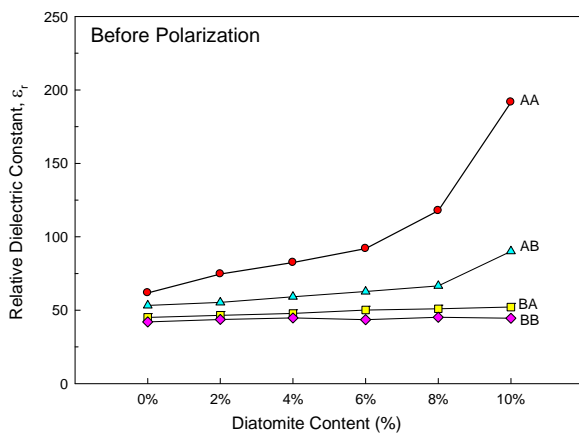


圖 5. 極化前相對介電常數 ϵ_r

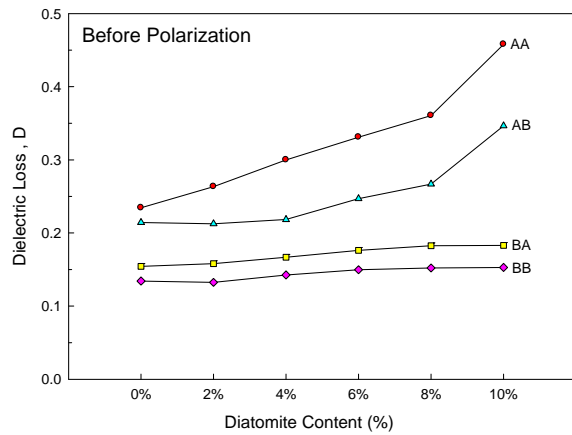


圖 6. 極化前介電損失 D

圖 6 為極化前壓電水泥的介電損失 D，由試驗觀察得知，試體極化前的介電損失 D 較高常會有極化困難且極化效率不佳的情形發生。在溫度條件 AA 情況下，添加矽藻土的介電損失會隨含量增加而有上升的情況，介電損失由 0.23 (DPC0%) 上升到 0.45 (DPC10%) 上升近乎一倍。溫度 AB 條件下，DPC0%~DPC4% 上升較不明顯，但在超過 DPC4%後會有較明顯的上升趨勢，與 AA 情形較為相似；BA 與 BB 條件下，雖有小幅上升，但相對於 AA、AB 情形下較不明顯。綜上所述，添加矽藻土摻料後的試體，在施作電極前未進行溫度處理(AA 與 AB)的介電常數 ϵ_r 、介電損失 D 會隨著矽藻土含量成長；但在電極前進行溫度處理(BA、BB)的矽藻土含量對 ϵ_r 和 D 的影響並不大。

圖 7 為極化前的電阻率，在溫度條件 AA 時，電阻率會隨著矽藻土含量增加而有減少的趨勢，尤其在 6%、8%、10% 時更為明顯；而 AB 條件時下降趨勢較不明顯；溫度條件 BA、BB 部分，在添加量 2%時會有下降的現象，但在添加量超越 2%時卻會有逐漸上升的趨勢。在添加 0~6%矽藻土的電阻率與溫度處理有關，即經過較高溫度處理的電阻率會較低；但在增加矽藻土含量時，試體有較高溫度處理的水量散失較多，導致電阻率增加；而 AA 溫度條件的試體，在矽藻土超過 6%時因含水較多導致電阻率減少。

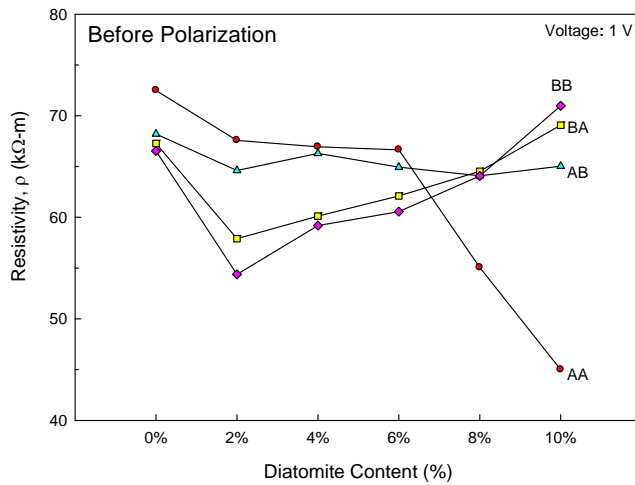


圖 7. 極化前電阻率, ρ ($k\Omega\cdot m$)

3.2 極化後電性

3.2.1 相對介電常數 ϵ_r (Relative Dielectric Constant)

圖 8~圖 11 依序為極化後 AA、AB、BA、BB 相對介電常數 ϵ_r 與齡期關係，在 AA 溫度處理後，各含量的相對介電常數 ϵ_r 與極化前的 ϵ_r 相比，發現極化後一天會有下降的現象；而在 AB 條件下 DPC0%極化後一天的 ϵ_r 與極化前的 ϵ_r 會有些微下降，其餘含量 ϵ_r 則皆有上升；在 BA 與 BB 條件，各含量極化後一天時的 ϵ_r 與極化前的 ϵ_r 相比會有較高的現象且添加砂藻土的試體在極化後一天皆比未添加砂藻土的試體還高。極化後齡期 30 天(前期)在溫度 AA 與 AB 溫度處理過後的各含量 ϵ_r 上升較為緩慢，反之在 BA 與 BB 條件下上升較無明顯，且 30 天後還未有穩定的現象。BA 條件下，極化後 19 天時，在砂藻土含量 4%與 6% 的試體 ϵ_r 有上升較快的情況；反之在 BB 部分，會有穩定成長的趨勢。

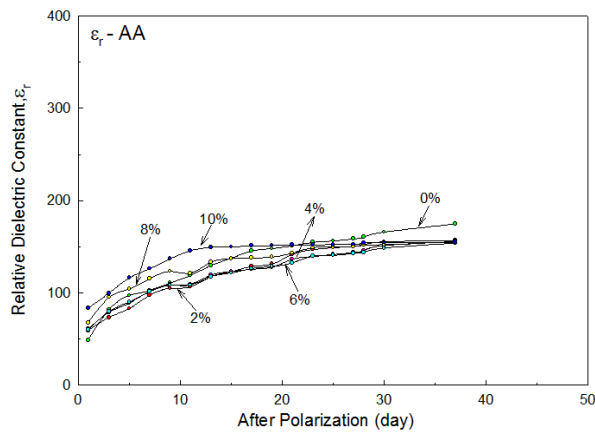


圖 8. 極化後相對介電常數 ϵ_r -AA

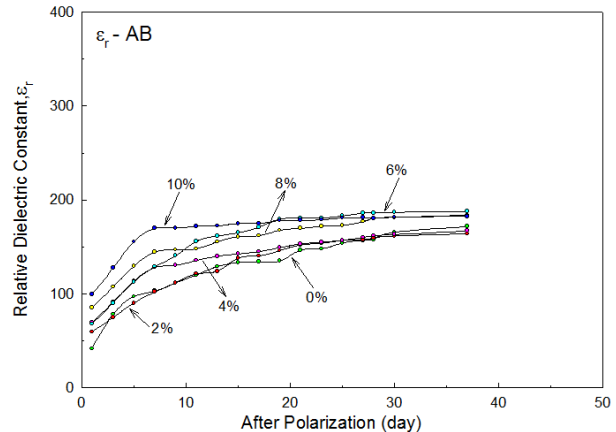


圖 9. 極化後相對介電常數 ϵ_r -AB

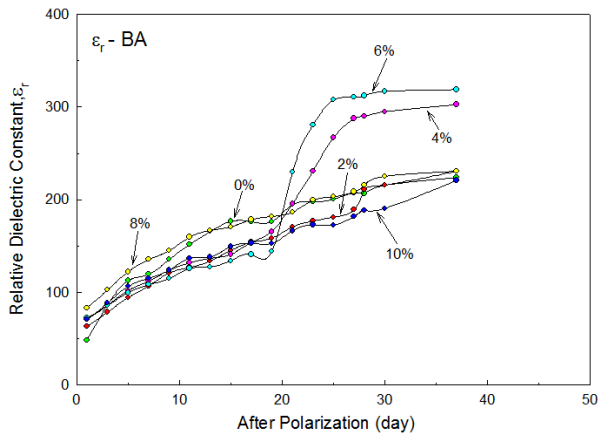


圖 10. 極化後相對介電常數 ϵ_r -BA

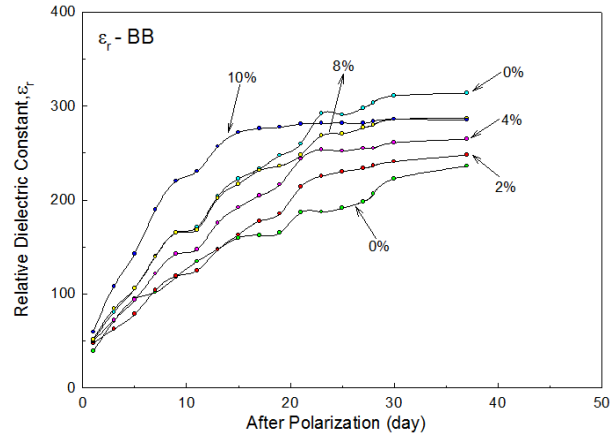


圖 11. 極化後相對介電常數 ϵ_r -BB

圖 12 為極化後 37 天時的相對介電常數 ϵ_r ，在溫度 AA 時，相對介電常數 ϵ_r 在矽藻土含量 2% 時有下降的現象，而 4%~10% 卻不明顯；AB 部分在 2% 也是呈現下降的情況，然而在 4% 時會有上升的情形。到含量 6%~10% 時卻無明顯的成長。在 BA 與 BB 部分，成長趨勢相似，且相對介電常數 ϵ_r 經由 BB 溫度處理過會比 BA 處理後還要來的高，由圖 12 可看出，在 BA、BB 情形下含量添加至 6% 時會有最大值(37 天)；但是未經溫度處理的 AA 試體，其相對介電常數 ϵ_r 反而隨著矽藻土含量增加而減少。

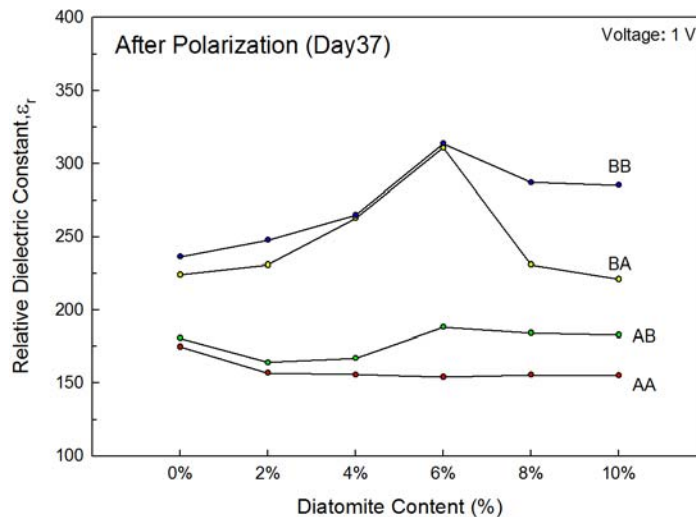


圖 12. 極化後 37 天相對介電常數 ϵ_r

3.2.2 電阻率 ρ (Resistivity)

試體經由 1.5kv/mm 電場極化後，以阻抗分析儀量測設定電壓 1V 時的電阻率，結果如圖 13~圖 16 所示。圖 13 是 AA 溫度處理之極化後電阻率 ρ ，可以看出各含量在 AA 溫度條件下極化後 1 天的電阻率 ρ 與極化前 ρ (圖 7) 相比都有下降的情況，但是添加量 10% 時在極化後一天 ρ 會有上升情形。AB 條件下的電阻率 ρ 如圖 14，可看出在添加矽藻土過後，各含量的 ρ 與 DPC0% 相比皆有下降，尤其在 DPC6% 在極化後齡期 37 天時

有最低值。而溫度 BA、BB 部分，各含量試體在極化 1 天後的電阻率與極化前電阻率(圖 7)相比有下降的情形。

AA 溫度處理的電阻率(圖 13)，在矽藻土含量 0%、2%、10%會隨極化後齡期增加而降低，但 4%、6%、8%在極化後齡期約 5~10 天時卻會有上升的趨勢；經由 AB 及 BA 溫度處理後，在各含量下的電阻率 ρ 與對照組 DPC0%相比，由圖 14、15 可看出電阻率有明顯的下降；在 BB 條件時(圖 16)，可能因加溫後，試體內部乾燥而吸收空氣中水氣而造成較不規律的情形產生，但在極化後 37 天、矽藻土含量 6%時電阻率會有最小值。

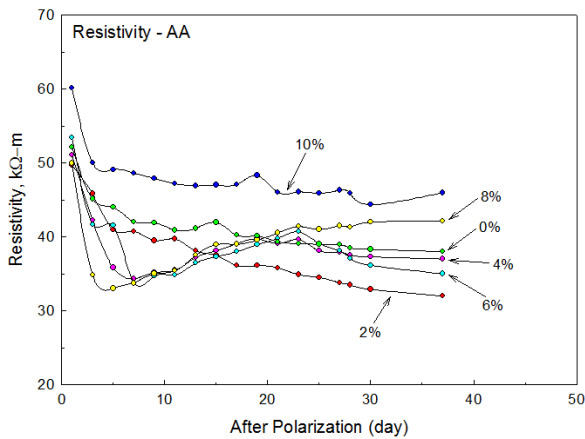


圖 13. 極化後電阻率 ρ -AA

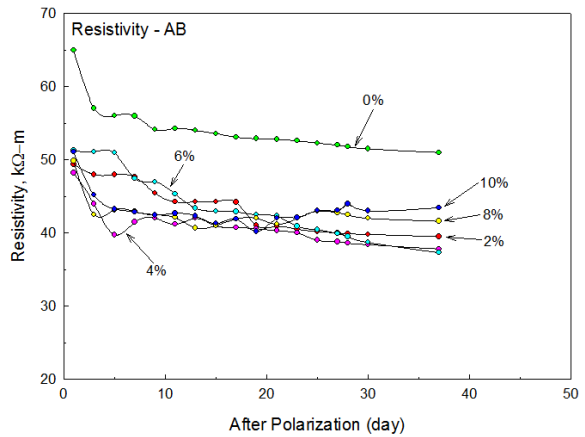


圖 14. 極化後電阻率 ρ -AB

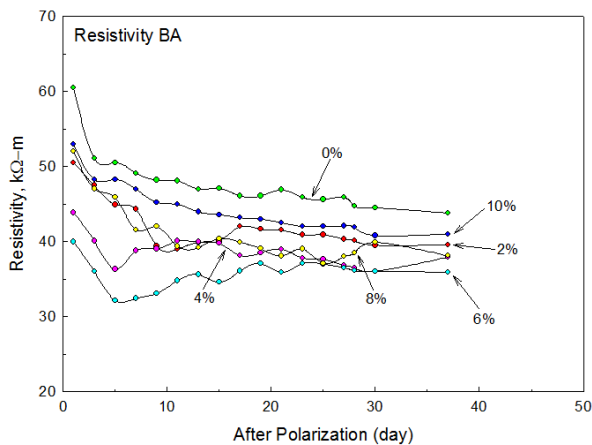


圖 15. 極化後電阻率 ρ -BA

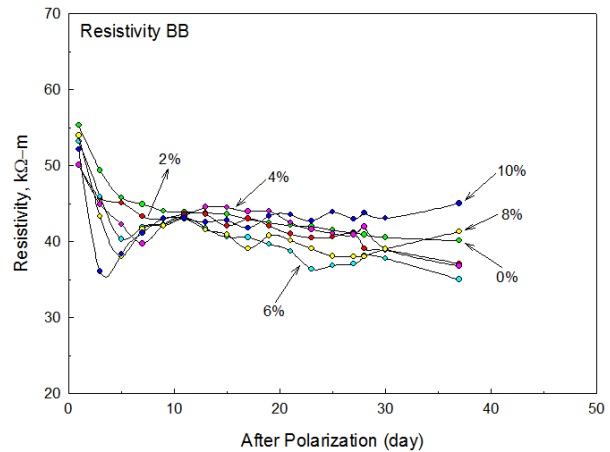


圖 16. 極化後電阻率 ρ -BB

3.3 極化後壓電性質

3.3.1 壓電應變常數

在壓電應變常數 d_{33} 方面，若極化前未加溫(AA)，試體內部將含有水分，會造成極化前相對介電常數 ϵ_r 與介電損失 D 較高，造成極化困難、極化效率低且易擊穿(電流易

通過)等特性，進而影響到 d_{33} 性質。以圖 17 所示，添加矽藻土後且在 AA 的情況下因極化效率不佳，各含量的 d_{33} 在極化後第 37 天時與 DPC0% (對照組) 的 d_{33} 相比都有降低的情形，尤其在含量 4% 時有最低值。AB 條件下，透過極化前加溫 140°C ， d_{33} 會比溫度 AA 時來的高，以圖 18 來看，矽藻土含量 2% 時在極化後齡期 20 天前 d_{33} 會有上升緩慢的趨勢且 d_{33} 值與含量 0% (對照組) 相比會較低；但在極化後 20~30 天之間後會有上升較快的趨勢，且在 30 天時 d_{33} 會成長到 52.3 pC/N 和 DPC0%(對照組)的 $d_{33} = 51.8 \text{ pC/N}$ 相比有些微上升的情形。

在 2016 年 Pan 等人[4]提出，0-3 型壓電水泥經高溫處理後，會降低極化前 ϵ_r 與 D，來提升極化效率與壓電性質，因此在本研究溫度條件下，壓電性質 d_{33} 在齡期 37 天時，BA 情形由含量 0%、2%、4%、6%、8%、10% 依序為 62.8 pC/N 、 64.0 pC/N 、 68.5 pC/N 、 80.1 pC/N 、 68.1 pC/N 、 63.0 pC/N ；BB 條件下， d_{33} 依序為 90.6 pC/N 、 92.5 pC/N 、 95.0 pC/N 、 102.7 pC/N 、 90.3 pC/N 、 86.2 pC/N 。由圖 19、圖 20 與上述說明，在添加含量至 6%時 d_{33} 會有最大值，超過含量 6%後會有降低的情形。

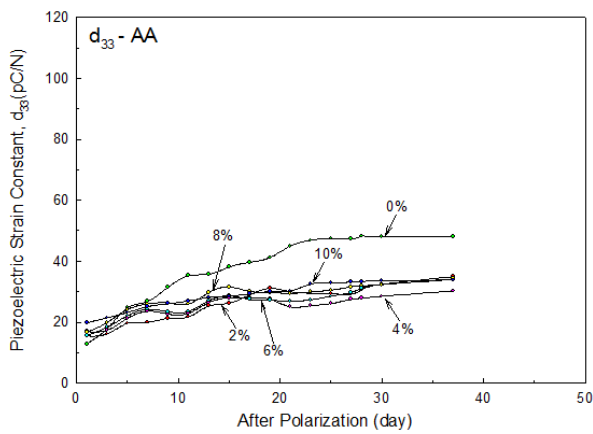


圖 17. 壓電應變常數 d_{33} -AA

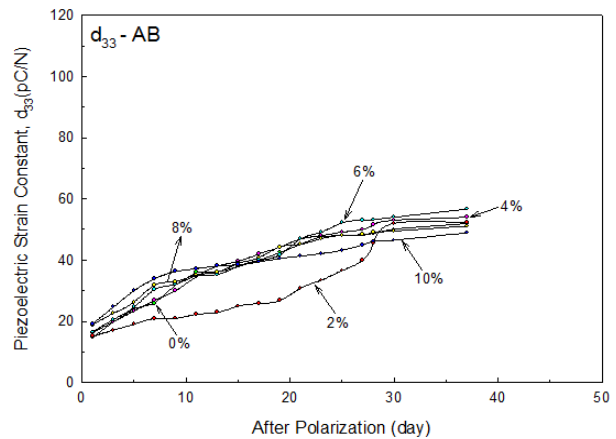


圖 18. 壓電應變常數 d_{33} -AB

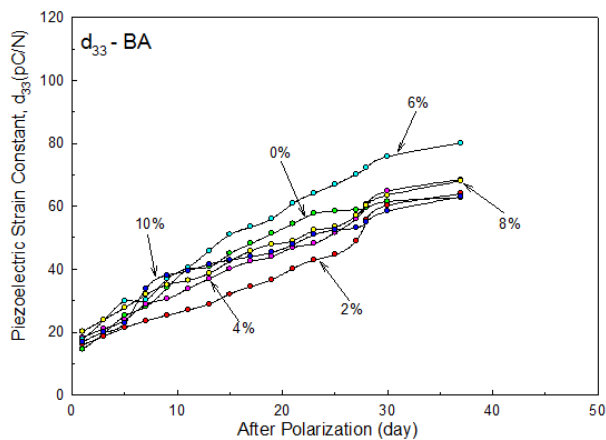


圖 19. 壓電應變常數 d_{33} -BA

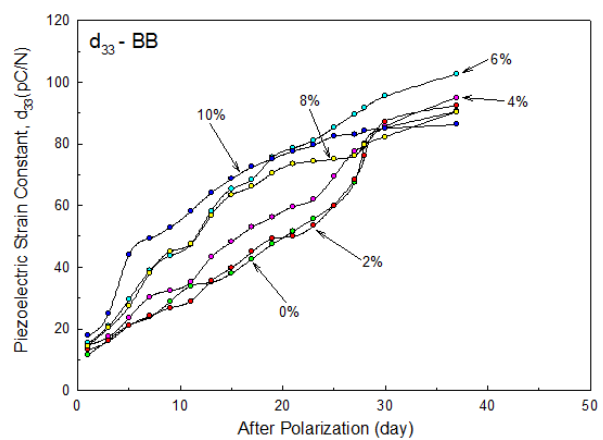


圖 20. 壓電應變常數 d_{33} -BB

3.3.2 機電耦合常數 κ_t

機電耦合常數 κ_t 為機械能轉換成電能的重要指標，若 κ_t 越高表示感測器的效能越好。圖 21 為各含量、溫度條件下在 1 天、7 天、28 天所計算出的機電耦合常數，在製作電極前未加溫(AA、AB)的情況下，極化後的 κ_t 會隨著含量增加而有微小的上升；而 BA 與 BB 部分， κ_t 也會隨含量提高而增加，但以整體加溫條件(AA~BB)來看，在未加溫條件下的 κ_t 與加溫後的 κ_t 相比有較高的現象，詳細數值如表 4 所示。

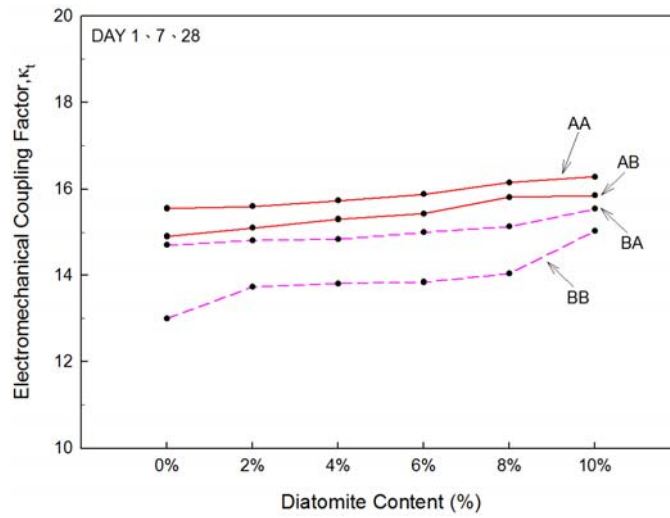


圖 21. 機電耦合常數曲線

表 4. 機電耦合常數 κ_t (%)

矽藻土含量	溫度處理			
	AA	AB	BA	BB
0%	15.50	14.90	14.70	13.00
2%	15.60	15.10	14.81	13.73
4%	15.73	15.30	14.83	13.81
6%	15.88	15.43	15.00	13.84
8%	16.15	15.81	15.13	14.04
10%	16.28	15.85	15.54	15.03

四、結論

透過添加矽藻土對 0-3 型水泥壓電複合材料進行極化試驗以及壓電性質量測與分析，可得出下列結論：

1. 在極化前添加矽藻土可增加其相對介電常數，但是卻會增加介電損失 D 及電阻率而造成極化困難的情形。在 23°C 溫度處理下，極化前矽藻土含量 0%~10% 時介電損失由 0.23~0.45，上升近一倍。

2. 在製作電極前加溫 140°C，因試體水分蒸發，外界水氣不易進入使得電阻率 ρ 上升，可有效降低介電損失 D ，進而增加極化效率及極化後的壓電性質。
3. 壓電水泥在 37 天齡期時，壓電應變常數 d_{33} 在添加矽藻土含量 6%，且溫度條件 BB 之下，會有最大值 $d_{33} = 102.7 \text{ pC/N}$ ，與對照組相比約增加 11.7%
4. 一般而言，相對介電常數隨溫度處理上升而增加，隨矽藻土含量增加有較高的 ϵ_r 值，且在加溫 140°C、添加量 6%時， ϵ_r 可達 311 (第 37 天)
5. 添加矽藻土後，隨齡期上升，電阻率 ρ 會逐漸下降，代表 0-3 水泥壓電複合材料本身蓄電能力增加，更適合應用在結構物健康檢測作為感測器使用。

四、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] Wang, F., Wang, H., Song, Y. and Sun, H., “High piezoelectricity 0-3 cement-based piezoelectric composites”, Materials Letters, Vol. 76, pp. 208-210, 2012.
- [4] Pan, H.H., Lin, D.H. and Yang, R.H., “High piezoelectric and dielectric properties of 0-3 PZT/cement composite by temperature treatment”, Cement and Concrete Composites, Vol. 72, pp. 1-8, 2016.
- [5] 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。
- [6] 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。
- [7] 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。
- [8] 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。