

PZT 級配對 0-3 型水泥壓電複合材料的性質影響

Influence of Graded PZT Ceramics on Piezoelectric Properties of 0-3 Type Cement Piezoelectric Composites

林棟宏¹ 潘煌鏗² 林威任³

¹ 國立高雄應用科技大學土木工程系 助理教授, momoma@kuas.edu.tw

² 國立高雄應用科技大學土木工程系 教授, pam@kuas.edu.tw

² 國立高雄應用科技大學土木工程系 碩士生, 1104312125@gm.kuas.edu.tw

摘要

為降低 PZT 壓電陶瓷感測器與混凝土材料之間的聲阻抗，本研究的水泥壓電複合材料(壓電水泥)是由體積含量各 50% 的水泥基材和 PZT 陶瓷介質組成。經由以 Fuller 理想級配曲線理論設計的 PZT 級配，改良 PZT 之粒料級配分佈，壓製成 0-3 型水泥壓電複合材料，並測試其相對密度，分析配比設計提高粒料緻密度之可行性，以作為提升壓電水泥的壓電應變常數 d_{33} 之修正或參考依據。試驗結果指出，壓製後的壓電水泥試體經施加 1.5 kV/mm 的極化電壓可激發其壓電性質；比較 GC (粗級配)、GM (中級配) 及 GF (細級配) 三種級配設計之水泥壓電複合材料，GM 的體積緻密度及壓電應變常數 d_{33} 依序大於 GC 與 GF；GM 比單一粒徑細粒料 PP 級配(比較組)的體積緻密度高出約 3.92%，壓電應變常數 d_{33} 高出約 28.3%，證實 PZT 級配曲線設計可以提高壓電水泥的體積緻密度，有助於提升壓電應變常數 d_{33} ，促使壓電水泥能做為新型壓電感測器，可應用在混凝土結構健康監測與檢測之用。

關鍵字： PZT，級配曲線，水泥壓電複合材料，壓電應變常數，結構健康監測

■ 此論文為國科會補助研究計畫案，計畫編號 MOST 105-2221-E-151 -006

■ 此論文全文若經送所屬專長學者專家審稿推薦後，同意刊登於土木水利學刊。

Abstract

Due to mismatch of acoustic impedance between PZT sensors and concrete structures, piezoelectric properties of 0-3 cement-based piezoelectric composites were investigated, in which piezoelectric ceramics (lead zirconate titanate) is the inclusion and the cement as the binder with equal volume of 50%. In this study, PZT inclusions used the concept of Fuller's ideal gradation curve to improve the grading distribution, and to have a higher consistency volume density of the 0-3 cement-based piezoelectric composites while manufactured. The

selected appropriate grading proportion and consistency volume density will be potentially getting a higher piezoelectric strain constant d_{33} . PZT inclusion selected through a # 30 sieve and remain on the # 200 sieve grading particle size, respectively, coarse-grading(GC), medium-grading(GM), fine-grading(GF) of 0-3 cement-based piezoelectric composite were poled under 150°C environment at 1.5 kV/mm electric field for 40 minutes. The control type, said PP type, was produce by mixing with a single particle size of fine aggregate. In comparison with the material properties in volume density and piezoelectric strain constant d_{33} , experimental results showed that GM type is better than GC and GF types. When comparing the GM type to PP type, volume density and piezoelectric strain constant d_{33} of GM type are 3.92% and 28.3% higher than that of PP type respectively. This result proves applying Fuller's ideal gradation curve design can indeed promote volume density and piezoelectric strain constant d_{33} of composites. Experimental results help to design a cement piezoelectric composite in order to utilize as a sensor of structural health monitoring in concrete structures.

Keywords : PZT, ideal gradation curve, cement-based piezoelectric composites, piezoelectric strain factor, structural health monitoring

一、前言

台灣位於環太平洋菲律賓海板塊與歐亞大陸板塊交界處，又位於太平洋颱風形成路徑範圍內，頻繁的地震使結構物受到強烈的震動，造成混凝土龜裂甚至剝落損壞，在颱風豪雨頻繁地侵襲之下，加速結構物混凝土老化與劣化，影響結構物使用功能及縮短使用年限。有些劣化受損情形無明顯損傷或是監測人員不易到達的特殊結構物，例如高架橋梁、高塔結構或持續運轉的高鐵工程等，為了確保施工或監測人員安全性考量，建築物的自我檢測及結構物的主動控制遂逐漸發展，因而有智慧型結構物系統的概念產生。

智慧型結構必須搭配促動器(actuators)及感測器(sensors)等裝置來控制和感應，而促動器及感測器系統以壓電材料製作最為普遍。而壓電材料中的鉛鈦酸鉛(Lead Zirconate Titanate, PZT)壓電陶瓷因具有良好的焦電性(pyroelectric effect)和壓電性能(piezoelectric effect)所製作的促動器與感測器在機械及醫學領域的應用已相當先進，在土木建築工程之壓電智能材料應用與發展起步較慢。壓電材料為有效應用在土木建築工程領域，促使 0-3 型水泥壓電複合材料(0-3 type cement-based piezoelectric composites)的發展[1-9]。0-3 型水泥壓電複合材料是以水泥為膠結材(binder)，顆粒型式的壓電材料為介質(inclusion)，並以三維空間型態均勻分佈在水泥中，目前壓電介質以鉛鈦酸鉛壓電陶瓷的效果較佳[3,10-12]，在混凝土結構物的健康監測和診斷應用上有很大的前景。針對以與混凝土協調性(compatibility)較佳之 PZT 含量 50%的水泥壓電複合材料為例，目前這類水泥壓電複合材料的壓電應變常數 d_{33} (piezoelectric strain factor)值大都小於 55pC/N，約只有 PZT 壓電陶瓷的 1/9，距離感測器應用而不需使用訊號放大器(amplifier)的 70pC/N

還有一段距離[5,9]，所以，如何提高 0-3 型水泥基材料的壓電性質，是本研究的動機。

為達到提高水泥壓電複合材料的壓電性質及與混凝土變形一致性之目的，本研究的 0-3 型水泥壓電複合材料是由水泥基材和 PZT 介質各占 50% 體積含量組成，並利用 Fuller 理想級配曲線理論[13]，改良目前 0-3 型水泥壓電複合材料的介質級配都是單一級配(PP 級配)方式，PZT 介質選用粗級配(GC 級配)、中級配(GM 級配)和細級配(GF 級配)製作成級配水泥壓電複合材料。另外，在水泥壓電複合材料製程中使用溫度處理技巧，來提高材料的極化效率(polarization efficiency)。為檢視級配 PZT 粒料配比成效，茲以視密度(apparent density)及壓電應變常數 d_{33} 驗證配比可靠性，找出達到 $d_{33} > 70$ pC/N 可實務應用的水泥壓電複合材料配比。

二、實驗計畫

2.1 配比設計與實驗材料

2.1.1 配比設計

陶瓷粒料配比設計的目的，在於提高 0-3 型水泥 PZT 複合材料之壓電應變常數 d_{33} ，亦即是提高複合材料受力之後的電壓輸出；0-3 型水泥 PZT 複合材料基本上係由水泥及研磨成顆粒粉末之 PZT 材料，經高壓成型、水化膠結與極化的程序生產而成，其壓電傳導模式本質上類似半導體的電性行為，其電流或電壓輸出與 PZT 含量成正比，與電流行經路徑距離成反比[14]；因為水泥膠結物近似為絕緣體，阻滯電子通過而增加電流行經路徑距離，以致減少電流或電壓輸出，因此為了改善此現象，有必要設計組合 PZT 粒料比例，讓粒料之間緊密結合，以得到最短的電流行經路徑距離，而獲得最大的電壓輸出，相對地也可以提高壓電應變常數 d_{33} ，相關試驗中以複合材料之相對體積密度最適合顯示粒料之間的緻密度及最短的電流行經路徑距離。

Li (2002) [1]發現不同粒徑的 PZT 壓電陶瓷粉末(平均粒徑 6.45 μ m、148.8 μ m)會影響 0-3 型水泥壓電複合材料壓電性質，其粉末粒徑越大則 d_{33} 越大；Chaipanich (2007) [15]以 PZT 壓電陶瓷粉末(平均粒徑 3.8 μ m、148.8 μ m、620 μ m)壓製成 0-3 型水泥壓電複合陶瓷，其壓電應變常數 d_{33} 及相對介電常數 ϵ_{33} ，有隨著壓電陶瓷粉末粒徑增大而增加之趨勢；龔紅宇(2011) [16]以 PZT 壓電陶瓷粉末(平均粒徑 3 μ m、29 μ m、43 μ m、71 μ m、137 μ m、218 μ m)壓製成 0-3 型水泥壓電複合陶瓷，雖也發現其壓電應變常數 d_{33} ，有隨著陶瓷粉末粒徑增大而增加之趨勢，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。

粒料配比方法不斷地演進，但是上述文獻大都沿用固定大小粒徑或平均粒徑粉末，忽略粒料所扮演的重要角色，是以利用級配比例粉末之壓電陶瓷文獻，仍較為少見。而對於粒料模型的建立，首見於 1909 年 Fuller 和 Thomson 之理論，最早為固體顆粒粒徑分佈定義之曲線[13]，其公式為：

$$P = 100 \left(\frac{d}{D} \right)^h \quad (1)$$

其中 P =小於粒徑 d 之粒料總通過率(%)； D =粒料最大粒徑； d =欲知通過率之粒料粒徑。同一最大粒徑之 Fuller Curve 的範圍，Fuller 建議 h 值介於 0.33~0.5 之間， h 值愈大其顆粒越粗， h 值愈小其顆粒越細；當 $h = 0.5$ 時，代表最大密度理論曲線，以得到最大乾搗密度，使粒料空隙率最小，達到骨材互制之效果。然而上述早期應用 Fuller's curve 的範圍，大部份集中在 ASTM #100 篩(150 μ m)以上之顆粒分佈，對於近代添加飛灰、爐石、矽灰等小於 150 μ m 的壓電陶瓷材料而言，減少將之引用在 PZT 粒料級配應用上，實有必要深入探討。

因壓製應力之集中應力或應力消散的尺寸效應，試片壓製的粉末顆粒粒徑不宜大於試片厚度 1/5，所以本文所選之最大粒徑為 600 μ m (#30 篩)，各個篩號粒徑分別為 300 μ m (#50 篩)、150 μ m (#100 篩)、75 μ m (#200 篩)及底盤。為印證 Fuller's curve 的效用，採用 Fuller 建議之上、下限 h 值，並利用 ASTM C33 細粒料平均值的理念，設計 0-3 型水泥基 PZT 複合陶瓷粒料配比；其中 $h = 0.33$ 為細級配 GF (fine grade)， $h = 0.5$ 為粗級配 GC (coarse grade)，平均值為中級配 GM (medium grade)；以 $h = 0.33$ ， $h = 0.5$ 及 #30、#50、#100、#200 篩孔徑分別代入式(2-1)，經計算可得各篩之通過率及留篩率，如圖 1、圖 2 及表 1，表中所列各篩號之留篩率，即為本研究設計之 0-3 型水泥基 PZT 複合陶瓷粒料配比。

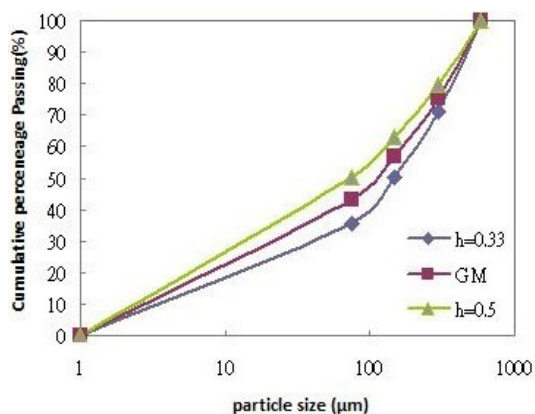


圖 1. PZT 粒料設計之通過百分率

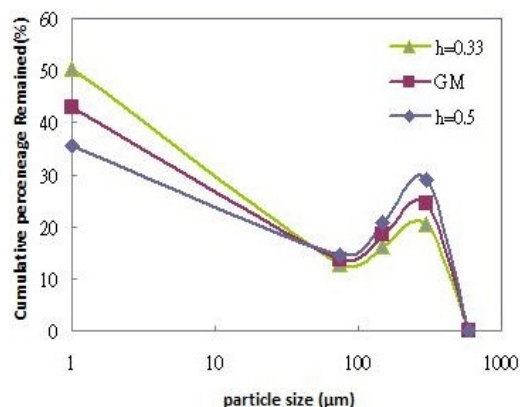


圖 2. PZT 粒料設計之留篩百分率

表 1. PZT 粒料設計之留篩百分率

篩號	粒徑(μ m)	FG細級配	MG中級配	CG粗級配
		留篩率%	留篩率%	留篩率%
#30	600	0	0	0
#50	300	20.45	24.76	29.06
#100	150	16.35	18.52	20.69
#200	75	12.92	13.76	14.60
底盤	0	50.28	42.97	35.65

2.1.2 壓電陶瓷相對理論密度

密度為陶瓷材料特性中最常被測定的性質，可作為燒結體或水化膠結體緻密化之依據[17]，顯示緻密度的最具代表性的方式，是以相對理論密度(relative theoretical density)或相對密度表之，相對密度係為視密度與理論密度之比值百分率，理論密度可以由材料之基本物性獲得，視密度則需製作成實際壓電複合陶瓷試體，經密度試驗方能獲得；為了檢視粒料配比設計緻密度，除了製作配比設計的 GC、GM 及 GF 三種級配試體外，另外製作單一粒徑的 PP 試體當對照組試體，以資比對，PP 之 PZT 粒徑為 75 μ m~150 μ m (#100 篩~#200 篩)。

密度試驗試體材料：水泥(台灣品牌水泥)，比重=3.15；KA 型 PZT(寰宸科技股份有限公司)，密度=7.90t/m³；GC、GM、GF 及 PP 等四種級配試體 PZT 粒料之配比依表 1。密度試驗試體製程：均勻混合水泥與 PZT 材料，並置入試體壓模，如圖 3；以 MTS 材料試驗機施加 80MPa 之壓應力，持壓 5 分鐘；成形之試體以 90 $^{\circ}$ C 蒸氣養護一天，氣乾三天後測試密度值。密度測試：試體測試前先處理至烘乾狀態(oven)；依美國標準試驗法 ASTM C127 [18]，測試其密度；視密度 $D=w_a/(w_a-w_b)$ ， w_a 為試體烘乾重， w_b 為試體在水中重。



圖 3. 密度試驗試體及壓模

2.1.2 試片製作

所有水泥壓電複合陶瓷試片均以各占 50%體積的 PZT 與水泥組成，其中 PZT 分別以三種不同配比級配粒料(GC、GM、GF)及一種單一平均粒徑(PP)組成；製程中並以四種不同的加溫條件，製作成為水泥壓電複合材料。壓製水泥壓電複合陶瓷試片前，將水泥與 PZT 粒料依配比置入行星式球磨機混合均勻，混合均勻之粉體以 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 $^{\circ}$ C 水氣養護 24 小時，養護完成後將試體研磨至厚度 2mm \pm 0.5mm。

2.2 試片極化

為了探討製程中的加溫處理，對複合陶瓷壓電性質的影響，將加溫處理分成四個階段；以 A 代表 23°C(常溫)，以 B 代表 140°C 加溫處理；兩符號組合之位置代表溫度處理時機，左邊表示試片塗佈導電銀膠前之溫度處理，右邊位置表示試片極化前之溫度處理；例如 AB 表示試片塗佈導電銀膠前之常溫 23°C 處理及極化前之 140°C 加溫處理，BB 表示試片塗佈導電銀膠前之 140°C 加溫處理及極化前之 140°C 加溫處理；故以 AA、AB、BA 及 BB 四種加溫條件，當作變數參數。

試體完成研磨拋光後，氣乾約一小時，使試體表面完全乾燥，才開始製作試體的極化電極。製作電極需將銀膠塗佈於試體表面形成正負電極，加溫條件 BA 及 BB 的試片，於塗佈銀膠前須先行加溫 140°C，持溫 30 分鐘，並於空氣中冷卻後再行塗佈銀膠；導電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，再進行第二次溫度處理；將試體置入極化油槽進行極化，極化溫度 150°C、電場 1.5kV/m，極化時間為 40 分鐘，完成極化後 24 小時始能測量壓電性質。

2.3 壓電性質量測

在量測試體的壓電性質時，利用冷氣空調控制量測的環境條件為溫度 23°C ± 1°C 和濕度 50% ± 2%。壓電應變常數可經由 d_{33} 量測儀量測，此壓電性質為致動器與感測器的靈敏性的指標，是研究 0-3 型水泥壓電複合材料的重要壓電性質之一。在量測壓電應變常數 d_{33} 時，每顆試體必須量測九個點位取平均如圖 4，以消除試驗誤差。



圖 4. 壓電應變常數的量測點位

三、結果與討論

3.1 粒料配比對水泥壓電陶瓷密度的影響

在水泥及 PZT 同一體積用量條件下，密度試驗結果顯示在圖 5，單一粒徑級配 PP 試體的平均密度與相對密度，低於 GC、GM 及 GF 試體的平均密度與相對密度；表示粒料經配比設計之複合陶瓷緻密度優於單一粒徑之複合陶瓷，表示經由 Fuller 理想級配曲線設計的粒料配比，確實可以增加材料壓實體之緻密度，其中，尤以 GM 之緻密度 80.24 % 最高，相較於 PP 約高出 3.92%。配比設計中的中間級配 GM 之平均密度與相對密度高於上限 GC 級配及下限 GF 級配，表示採用 Fuller 理想級配曲線上限及下限的中間值，

作為配比設計改良的依據，得以印證可行。

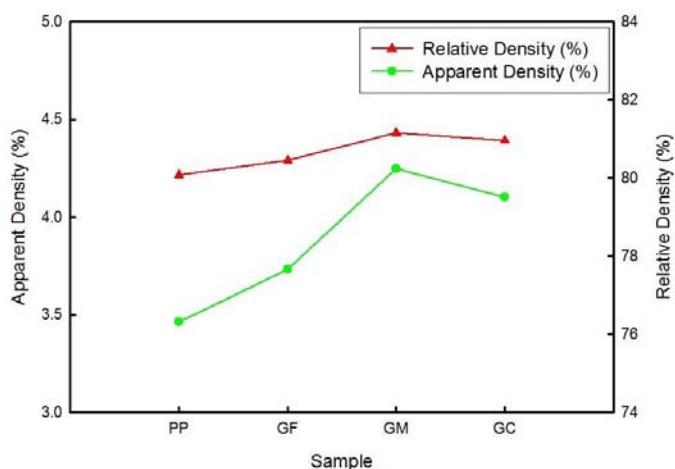


圖 5. 各級配之視密度及相對密度

3.2 溫度效應對壓電應變常數 d_{33} 之影響

3.2.1 溫度處理 AA

圖 6 是試體經過 AA 溫度處理之 d_{33} 與極化後齡期關係，其中的獨立試驗點是其它文獻的 d_{33} 值，例如 2009 年 Li et al. 以 3% 碳黑摻入 P(LN)ZT 水泥複合材料，其 $d_{33}=17.5\text{pC/N}$ [19]；在 2006 年 Huang et al. 以 85wt%PZT 混合 15wt% 硫鋁水泥的 $d_{33}=15.5\text{pC/N}$ [7]；2007 年 Chaipanich et al. 以 50%PZT 混合 50% 卜特蘭水泥的 $d_{33}=26\text{pC/N}$ [20]，並以 60wt%PMN 混合 40wt% 卜特蘭水泥的 $d_{33}=14\text{pC/N}$ [21]；2008 年 Chaipanich et al. 以 60%PZT 混合 40% 卜特蘭水泥的 $d_{33}=28\text{pC/N}$ [12]；2012 年 Wang et al. 以 0.1~1.3% 奈米碳管摻入 70%PZT 混合 30% 卜特蘭水泥之複合材料，其 $d_{33}=63\text{pC/N}$ [22]。

GM 與 GC 材料在 30 天齡期的壓電應變常數 d_{33} 值與 2013 年楊瑞豪[23]的試驗值極為接近，略高於 Pan et al. (2013) [24]，略低於 Wang et al. [22]，而 GF 與 PP 材料均低於文獻的試驗值；四種材料 10 天初齡期之 d_{33} 成長趨勢，GM 與 GC 材料高於 GF 與 PP 材料，到 40 天齡期之後，其成長趨勢漸趨穩定；齡期 49 天時各材料的 d_{33} 值，分別為 55.4pC/N (GM)與 51.3pC/N (GC)，34.6pC/N (GF)與 32.5pC/N (PP)，其值有隨著 PZT 粒徑增大而增加的趨勢，符合 2007 年 Chaipanich [15]與 2011 年龔紅宇[16]實驗發現之結果；此外， d_{33} 值也呈現與各材料體積緻密度成正比關係，即緻密度越高，其 d_{33} 值也越高，顯示以材料體積緻密度為指標，設計高 d_{33} 值的理念方向正確；其中 GM 最高，高於對照組 PP 約 70%，顯示在同一前置溫度 AA 及同一水泥與 PZT 用量比例條件下，配比設計的級配確實能提高壓電應變常數 d_{33} 值。

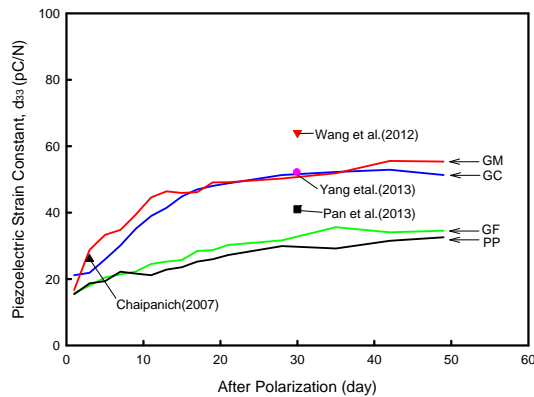


圖 6. 溫度處理 AA

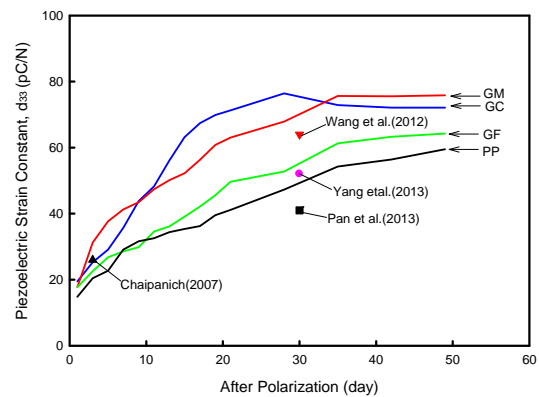


圖 7. 溫度處理 AB

3.2.2 溫度處理 AB

圖 7 是試體經過 AB 溫度處理之 d_{33} 與極化後齡期關係，顯示 GM 與 GC 材料在 30 天齡期的壓電應變常數 d_{33} 值高於文獻值[22-24]的試驗值，而 GF 材料與 PP 材料的 d_{33} 值則低於 Wang et al. [22]的試驗值；四種材料 10 天初齡期之 d_{33} 成長趨勢，GM 與 GC 材料高於 GF 與 PP 材料，到 40 天齡期之後，其成長趨勢漸趨穩定；各材料齡期 49 天的 d_{33} 值，分別為 75.9pC/N (GM)與 72.1pC/N (GC)，64.3pC/N (GF)與 59.5pC/N (PP)，這四種材料的 d_{33} 值都比 AA 溫度處理(圖 6)高，表示極化前的加溫處理確實能夠增加 d_{33} 值。 d_{33} 值也呈現與各材料體積緻密度成正比關係，即緻密度越高，其 d_{33} 值也越高；其中 GM 最高，高於對照組 PP 約 28%。

3.2.3 溫度處理 BA

圖 8 是試體經過 BA 溫度處理之 d_{33} 與極化後齡期關係，在 30 天齡期時，GM 與 GC 材料的壓電應變常數 d_{33} 值介於文獻[22-23]的試驗值之間，高於 Pan et al. [24]，而 GF 材料則與文獻[24]極為接近，PP 材料均低於文獻的試驗值。四種材料 10 天初齡期之 d_{33} 成長趨勢，GM 與 GC 材料高於 GF 與 PP 材料，到 40 天齡期之後，其成長趨勢漸趨穩定；齡期 49 天時各材料的 d_{33} 值，分別為 65.2pC/N (GM)與 62.4pC/N (GC)，43.1pC/N (GF)與 41.2pC/N (PP)，均比溫度處理 AA 的 d_{33} 值高，表示製作電極前進行加溫處理，能提升其 d_{33} 值。且 d_{33} 值與溫度處理 AA、AB 有相同趨勢，亦即與致密度成正比關係，其中 GM 最高，高於對照組 PP 約 58%。

3.2.4 溫度處理 BB

圖 9 是試體經過 BB 溫度處理之 d_{33} 與極化後齡期關係，GM、GC 與 GF 材料在 30 天齡期的壓電應變常數 d_{33} 值均高於文獻[22-24]的試驗值，而 PP 材料僅低於 Wang et al. [22]的試驗值；10 天初齡期之 d_{33} 成長趨勢，以 GM 材料成長最快；其次為 GC 材料；PP 材料成長最緩，到 40 天齡期之後，其成長趨勢逐漸穩定。各材料在齡期 49 天的 d_{33}

值，分別為 88.8pC/N (GM)與 75.0pC/N (GC)，71.2pC/N (GF)與 68.6pC/N (PP)，結果顯示溫度處理 BB 能提升 d_{33} 值，且四種溫度處理當中，以 BB 效果最為顯著，而四種材料以 GM 的 d_{33} 值為最高，約高於對照組 PP 29%，表示其緻密度相較於 GC、GF、PP 高，證實 GM 級配為較佳的配比設計。

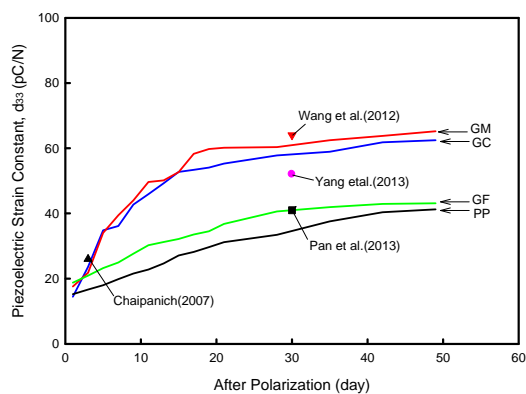


圖 8. 溫度處理 BA

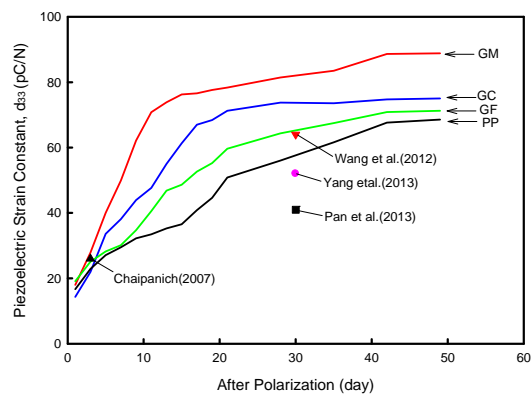


圖 9. 溫度處理 BB

3.3 粒料級配效應對壓電應變常數 d_{33} 之影響

3.3.1 單一粒徑 PP 型

針對單一粒徑(PP 型)在四種溫度處理的 d_{33} 與極化後齡期關係如圖 10，四種溫度處理 10 天初齡期之 d_{33} 持續成長，溫度處理 BB 與 AB 高於 BA 與 AB，到 40 天齡期之後，其成長趨勢漸趨穩定。以溫度處理 BB 的 d_{33} 值最高，很明顯的極化前的加溫處理(BB 和 AB)效果比在電極施作前(BA 和 AA)的 d_{33} 值高；比較齡期 49 天各溫度處理的 d_{33} 值，分別為 BB 的 $d_{33}=68.6\text{pC/N}$ 、AB 為 59.5pC/N 、BA 為 41.2pC/N 與 AA= 32.5pC/N ，即 BB 的 d_{33} 值未來會高於 70pC/N ，表示以單一粒徑製作之 PP 水泥壓電複合材料要使用做為壓電水泥感測器，其製程必須採用兩次 140°C 溫度處理，即 PP 材料經過 BB 溫度處理的壓電水泥已具備製作壓電水泥感測器的條件。

3.3.2 配比設計 GC 型

圖 11 是 GC 型級配在四種溫度處理的 d_{33} 與極化後齡期關係，顯示 GC 材料的 d_{33} 在齡期 20 天後的成長會逐漸緩慢，到 40 天齡期之後，其成長趨勢漸趨穩定。49 天齡期的 d_{33} 值，由高至低分別為 BB (75.0pC/N)、AB (72.1pC/N)、BA (62.4pC/N)與 AA (51.3pC/N)，顯示 GC 材料若在極化前施加 140°C 溫度處理(BB 和 AB)，則所製作的壓電水泥感測器能夠使用在混凝土結構健康檢測用。

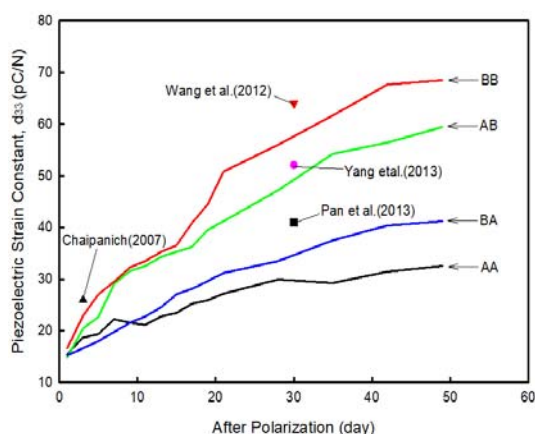


圖 10. 單一粒徑 PP 型

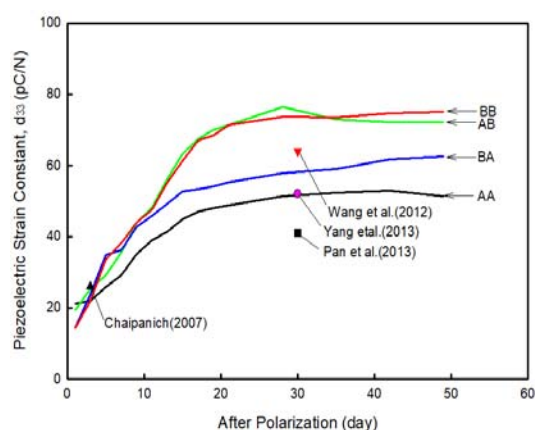


圖 11. 配比設計 GC 型

3.3.3 配比設計 GM 型

使用中級配(GM)製成之水泥壓電複合材料的壓電應變常數 d_{33} 與極化後齡期關係如圖 12，顯示 GM 材料的 d_{33} 成長較快，約在齡期 10 天後就逐漸穩定， d_{33} 的發展比 GC 材料還要早；在齡期 30 天之後的 d_{33} 值，受齡期的影響較小。比較 49 天齡期的 d_{33} 值，溫度處理 BB 的 $d_{33}=88.8\text{pC/N}$ 比 GC 材料的 d_{33} 值(75.0 pC/N)更高，甚至 AB 的 d_{33} 值(75.9pC/N)也比 GC 材料的 BB 溫度處理還高，顯示以中級配製作的壓電水泥因試體的緻密度較高而導致其極化效率比 GC 材料好，得到較高的 d_{33} 值。試驗顯示，以中級配 PZT 配合 BB、AB 與 BA 溫度處理製作的壓電水泥，可作為壓電水泥感測器的壓電元件。

3.3.4 配比設計 GF 型

圖 13 是細級配 PZT 之壓電水泥的 d_{33} 與齡期關係，GF 材料的 d_{33} 成長趨勢與 PP 材料類似，即 d_{33} 要到 40 天齡期之後的成長才趨於穩定，這與 GC 和 GM 材料的 d_{33} 成長會在早齡期(10~20 天)完成不同。由圖 13 得知，GF 材料經過 BB 和 AB 溫度處理在 49 天齡期的 d_{33} 值分別為 71.3pC/N 與 64.3pC/N ，雖然比 GC 和 GM 材料還低，但是其壓電性質也能夠做為壓電水泥感測器。

因此，要使用 50%PZT 與 50%水泥製成壓電水泥感測器進行混凝土結構健康監測和檢測，若使用單一粒徑級配(PP)做為壓電水泥感測器元件，此時試體製程的溫度處理必須以 BB 方式處理；若壓電水泥的 PZT 介質，由單一粒徑級配轉為 GC、GM 及 GF 三種級配試體，則試體製程可以用 BB 和 AB 方式處理，其所得的壓電性質能夠成為壓電水泥感測器元件，進行結構健康監測。比較 GC、GM 及 GF 級配試體，以 GM 級配的壓電水泥之 d_{33} 值最高，其受荷重所輸出的電壓較高。

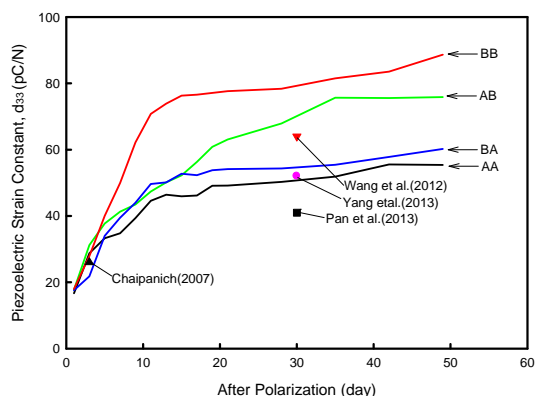


圖 12. 單一粒徑 GM 型

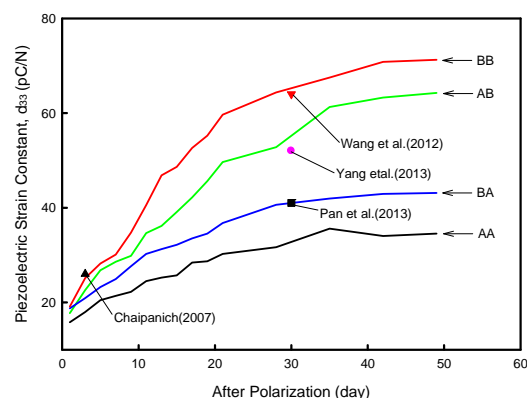


圖 13. 配比設計 GF 型

四、結論

為了提升 0-3 型水泥基 PZT 複合材料壓電性質，本研究採用 Fuller 理想級配理論設計 PZT 粒料級配，以改良單一粒徑 PZT 粒料的緻密度，依配比設計的 PZT 級配用量比例，以體積 50% 水泥及 50% PZT 為原料，壓製成 0-3 型水泥基 PZT 複合材料試片，輔以材料體積緻密度驗證級配曲線設計之可靠性。並在試片極化之前的製程，施以不同的溫度處理來提升壓電性質。研究結果歸納如下：

1. 體積緻密度試驗中，中級配(GM 級配)之緻密度 80.24% 為最高，GC、GF 及 PP 級配依序次之，經由配比設計之 GM 級配比單一粒徑級配(PP 級配)，約高出 3.92%。比較 GM 與 PP 級配的體積緻密試驗結果，證實級配曲線設計可以提高複合材料之體積緻密度及 PZT 顆粒二維緊密度，進而縮短壓電粒料電壓輸出路徑，有助於提升壓電應變常數 d_{33} 。
2. 在材料製程溫度處理條件下，以 BB 溫度處理條件對於提升壓電應變常數 d_{33} 之效果最明顯，AB、BA 及 AA 依序次之。
3. 於 BB 溫度處理條件下，GM 級配之 $d_{33}=88.8$ pc/N 值最高，GC、GF 及 PP 依序次之，配比設計之 GM 比單一粒徑級配 PP 約高出 28.3%；於 AA 溫度處理條件下(常溫條件)，GM 級配之 $d_{33}=55.4$ pc/N 值最高，配比設計之 GM 比 PP 級配，約高出 70.5%。
4. 配比設計之 GC、GM 及 GF 在四種溫度處理條件下，其壓電應變常數 d_{33} 都比 PP 為高；且 GC 及 GM 於溫度處理 BB 條件下，其 d_{33} 值分別為 75 pc/N 及 88.8pc/N，已達商業運轉目標 70 pc/N 以上，證實級配曲線設計應用於提升 0-3 型水泥基 PZT 複合材料的壓電應變常數 d_{33} 確實可行。

五、參考文獻

- [1]. Li, Z., Zhang, D. and Wu, K., "Cement-Based 0-3 Piezoelectric Composites", Am. Ceramic Society, Vol. 85, pp. 305-313, 2002.

- [2]. Sun, M., Li, Z. and Song, X., “Piezoelectric Effect of Hardened Cement Paste”, *Cem. Conc. Comp.*, Vol. 26, pp. 717-720, 2004.
- [3]. Dong, B. and Li, Z., “Cement-Based Piezoelectric Ceramic Smart Composites”, *Composites Science and Technology*, Vol. 65, pp. 1363-1371, 2005.
- [4]. Jaitanong, N., Chaipanich, A. and Tunkasiri, T., “Properties 0-3 PZT-Portland Cement Composites”, *Ceramics International*, Vol. 34, pp. 793-795, 2008.
- [5]. Li, Z., Dong, B. and Zhang, D., “Influence of Polarization on Properties of 0-3 Cement-Based PZT Composites”, *Cement and Concrete Composite*, Vol. 27, pp. 27-32, 2005.
- [6]. 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.
- [7]. Huang, S., Ye, Z., Hu, Y., Chang, J., Lu, L. and Cheng, X., “Effect of Forming Pressures on Electric Properties of Piezoelectric Ceramic/Sulphaluminate Cement Composites”, *Composites Science and Technology*, Vol. 67, pp. 135-139, 2007.
- [8]. Chaipanich, A. and Jaitanong, N., “Effect of Poling Time on Piezoelectric Properties of 0-3 PZT-Portland Cement Composites”, *Ferroelectric Letters*, Vol. 35, pp. 73-78, 2008.
- [9]. 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 卷第一期，pp. 1-10, 2011。
- [10]. Chaipanich, A., “Dielectric and Piezoelectric Properties of PZT-Silica Fume Cement Composites”, *Current Applied Physics*, Vol. 7, pp. 532-536, 2007.
- [11]. 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.
- [12]. Stichai, H., Teeraporn, Y. and Sutham, S., “Effect of Particle Size on the Dielectric and Piezoelectric Properties of BCTZO/Cement Composites”, *Ceramics International*, Vol. 40, pp. 1209-1213, 2014.
- [13]. Fuller, W. B. and Thompson, J. E., “The Laws of Proportioning Concrete”, *ASCE Transactions*, Vol. LIX, pp. 67-172, 1926.
- [14]. Li, Z., Gong, H. and Zhang, Y., “Fabrication and Piezoelectric of 0-3 Cement Based Composite with Nano-PZT Powder”, *Current Applied Physics*, Vol. 9, pp. 588-591, 2009.
- [15]. 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.
- [16]. 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。
- [17]. 汪建民，*陶瓷技術手冊*，初版，中華民國產業科技發展協進會，台北，1994。

- [18].ASTM C127, “Standard Test Method for Specific Gravity and Absorption of Coarse Aggregates”, 2003.
- [19].Huang, S., Li, X., Liu, F., Chang, J., Xu, D. and Cheng, X., “Effect of Carbon Black on Properties of 0-3 Piezoelectric Ceramic/Cement Composites”, J. European Ceramic Society, Vol. 29, pp. 2013-2019, 2009.
- [20].Chaipanich, A., “Dielectric and Piezoelectric Properties of PZT–Cement Composites”, Current Applied Physics, Vol. 7, pp. 537-539, 2007.
- [21].Chaipanich, A. and Tunkasiri, T., “Microstructure and Properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ –Portland Cement Composites”, Current Applied Physics, Vol. 7, pp. 285-288, 2007.
- [22].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.
- [23].楊瑞豪、潘煌鏗、林棟宏、吳岱芸，0-3 型矽灰水泥壓電複合材料壓電性質，台灣混凝土學會 TCI 2013 年混凝土工程研討會，台北，Paper No.34，2013。
- [24].Pan, H. H., Lin, D. H. and Yeh, R. H., “Influence of Pozzolanic Materials on 0-3 Cement-Based Piezoelectric Composites”, in: S. Yazdani, A. Singh, eds., New Development Structure Engineering & Construction, pp. 929-934, 2013.