

探討水泥基壓電複合材料微觀結構特性與壓電性質之研究

薛煜誠¹ 潘煌鋁² 蘇育民³ 葉政偉⁴

¹ 國立高雄科技大學土木工程系 碩士生, 1106312114@nkust.edu.tw

² 國立高雄科技大學土木工程系 教授, pam@nkust.edu.tw

³ 國立高雄科技大學土木工程系 助理教授, yuminsu@nkust.edu.tw

⁴ 國立高雄科技大學土木工程系 碩士生, win1082576@gmail.com

摘要

本研究為探討水泥基壓電複合材料於不同齡期的微觀結構與壓電性質，以 PZT 粒徑為通過#100 停留於#200，體積比 50：50-%的鉛鈦酸鉛（PZT）顆粒與 I 型水泥乾拌混合製作試體，主要量測性質包括電容 C、介電損失 D、電阻 R、相角 θ 、壓電應變常數 d_{33} ，並計算相對介電常數 ϵ_r ；此外研究中同時採用 X 光電腦斷層掃描（X-ray CT）計算水泥基壓電試體的微觀結構孔隙，比較壓電性質與微觀結構特性。研究結果指出，製作試體時降低孔隙率可以提高電容 C 與電阻 R，且也減少介電損失 D 與激發時間，使試體極化程度與蓄電能力增加；經極化處理後，孔隙率會隨著齡期下降，基本電性(電容 C、介電損失 D、電阻 R、相對介電常數 ϵ_r)會隨齡期增加，可觀察到孔隙率下降比例越高，基本電性增加比例也會越高；壓電應變常數 d_{33} 會隨齡期而增加，會隨著孔隙率下降而增加，代表孔隙率與電性之間有一定的關係存在。

關鍵字：水泥、鉛鈦酸鉛、壓電性質、X 光電腦斷層掃描、微觀結構

一、前言

智慧型結構控制技術內部包含促動器(actuators)、感測器(sensors)及換能器(transducer)，整個系統主要是由感測器以動態量測技術即時觀察震動或能量後，以促動器來驅動結構物的制震或防災裝置以便進行安全防護。大部份的促動器和感測器皆由壓電材料製作，壓電材料以鉛鈦酸鉛(lead zirconate titanate, PZT)因具有良好的焦電性(pyroelectric Effect)和壓電性質(piezoelectric Effect)，在機械、醫學和能源發電等用途已經發展非常先進，目前土木工程的應用也有許多應用【1-2】。

傳統的 PZT 壓電陶瓷感測器放入混凝土和瀝青時，因為壓電材料與兩者材料的聲阻抗(acoustic impedance)、內部力學行為(mechanical properties)、熱膨脹行為(thermal expansion behavior)及體積穩定性(Volume stability)等性質差異較大，造成壓電陶瓷在混凝土與瀝青會有介面傳導性(conductivity)、變形諧和性(compatibility)的問題，容易造成監測和檢測的誤差，為解決此問題，發展出 0-3 型水泥基壓電複合材料【3-5】。

影響 0-3 型水泥基壓電感測器的壓電性質有成型方式、感測器厚度、PZT 含量、極化電場、極化溫度和時間，例如 2009 年和 2011 年陳彥年【6、7】指出以壓制成型的感測器比起拌製成型的壓電性質更加穩定，且 PZT 含量增加時壓電性質也會隨之增加；

在 2006 年 Huang【8】也提出以環境式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)觀察表面微觀結構以及組合狀態，發現孔隙相對介電常數(Relative Permittivity, ϵ_r)和導電率(Conductivity)小於固體導致抵抗電場能力降低，導致感測器孔隙中存在的氣體在極化過程放電產生大量熱能，形成一個區域的去極化場，另一個方面，孔隙中存在一些水份，會使感測器產生漏電流的現象，導致感測器性質降低，所以本研究以 X 光電腦斷層掃描觀察 0-3 型水泥基壓電材料感測器三維結構，觀察隨水泥水化，而孔隙結構變化對感測器各項性質的影響。

二、試驗計畫

本研究將 0-3 型水泥壓電複合材料壓製完成以後於極化前第 0 天、極化後 1、7、29 天進行基本電性量測、壓電性質和 X 光電腦斷層掃描，以找出微觀結構變化與電性、壓電性質的關聯性。

2.1 試驗材料

0-3 型水泥壓電複合材料是以 I 型卜作蘭水泥作為基材，如圖 1 所示，單一級配通過#100 停留於#200 (75 μm ~150 μm)的鋇鈦酸鉛顆粒作為介質所組成，如圖 2 所示。



圖 1 I 型卜作蘭水泥



圖 2 鋇鈦酸鉛粉末

2.2 試體製作

將體積比 50% 的水泥與 50% 的 PZT 加入行星式球磨機(圖 3)，以 100rpm 的轉速進行 20 分鐘的混合，接著將混合料到入模具，MTS 萬能試驗機(圖 4)以 80MPa 應力持續壓制 3 分鐘成型。壓制成型後，放入溫度 90°C 的恆溫水槽(圖 5)進行蒸氣養護 24 小時，使試體固化，再以研磨拋光機將試體研磨至目標厚度 2mm，如圖 6 所示。



圖 3 行星式球磨機



圖 4 MTS 萬能試驗機



圖 5 恆溫水槽



圖 6 試體目標厚度

2.3 製作電極和極化處理

試體研磨至 2mm 厚度後，放入 140°C 的高溫爐持續恆溫 40 分鐘(前溫度處理)；於試體表面塗抹導電銀膠，再放入 150°C 的高溫爐持續恆溫 30 分鐘使銀膠熟成完成試體電極製作；製作電極完畢後，將試體放入 140°C 的高溫爐持續恆溫 40 分鐘(後溫度處理)，此時已完成極化前得準備。極化條件包括極化環境 150°C、極化電場 1.5kV/mm、極化時間 40 分鐘，試體極化完成後，才具有壓電性質。

2.4 基本電性和壓電性質量測

將試體劃分成九個點位，如圖 7 所示，量測時環境必須保持於溫度 23°C、相對溼度 50% 下量測。試體極化前，量測電容 C、介電損失 D、電阻 R；而極化後每兩天量測一次電容、介電損失、電阻、阻抗(impedance, Z)、相位角(phase angle, θ)，壓電應變常數(piezoelectric strain factor, d_{33})是以壓電應變常數量測儀量測，量測後再計算相對介電常數(relative dielectric constance, ϵ_r)。



圖 7 試體量測點位

2.5 X 光電腦斷層掃描試驗

X 光電腦斷層設備，本試驗製作兩顆試體來進行掃描，試體編號為 PC-1 和 PC-2，掃描齡期為極化前第 0 天和極化後 1、7、29 天。將試體放在載台，如圖 9 所示，依據試體各個位置對 X 光能量不同吸收能力，由接收器接收能量後，傳輸數位訊號至電腦呈現影像，利用載台旋轉得到不同角度的影像，再經由影像處理軟體進行三維結構重建以及分析。本研究是將製作的 0-3 型水泥基壓電複合材料放置塑膠小盒中並標記放入位置，確保每次掃描的方向與位置皆相同，如圖 8 所示；

掃描條件如下：

1. 解析度: $12\mu\text{m}$ 。
2. 掃描角度: 180 度。
3. 載台旋轉角度: 0.25 度。



圖 8 試體標示位置

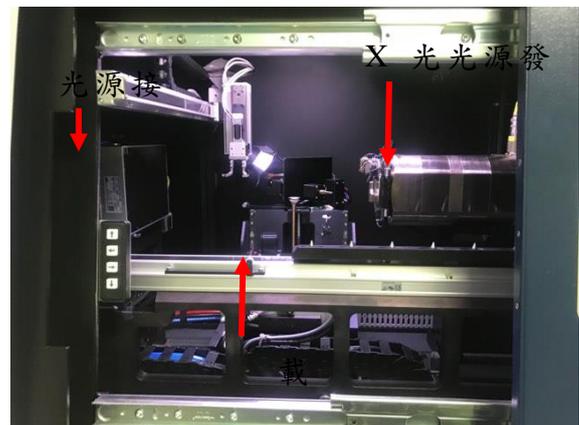


圖 9 檢體放上載台

三、結果與討論

3.1 極化前-基本電性與孔隙率

試體極化前定義為製作電極後，但未經極化處理。表 2 為試體極化前的基本電性與孔隙率，基本電性包含電容 C、介電損失 D、電阻 R、激發時間。表 1 的 PC-1 試體極

化激發時間(40 秒)比 PC-2 試體(365 秒)短，且 PC-1 試體的電容 C 與電阻 R 比 PC-2 試體大，但是介電損失 D 則是 PC-2 試體較大。由 X 光斷層掃描重建試體的 3D 結構結果(表 2)看出，這是因為 PC-1 試體的內部孔隙率(2.101%)比 PC-2 試體孔隙率(3.288%)較小，試體的緻密性比 PC-2 試體大造成的，由於試體內部孔隙可能有存在一些水份會降低電阻率，試體極化時容易導致漏電流現象，使激發所需時間增長且會降低極化程度【8】。

表 1 孔隙率與極化前-基本電性

| 試體編號 | 電容 C(pF) | 介電損失 D | 電阻 R(kΩ) | 激發時間(s) | X 光斷層掃描孔隙率(%) |
|------|----------|--------|----------|---------|---------------|
| PC-1 | 111.1900 | 0.1410 | 232.22 | 40 | 2.101 |
| PC-2 | 96.6851 | 0.1488 | 212.90 | 365 | 3.288 |

3.2 極化後-基本電性與孔隙率

極化後的定義為完成極化過程，圖 10 是極化後的電容 C 和內部孔隙率關係，壓電水泥隨著極化後的齡期增加，試體的孔隙率減少，而電容卻增加；另外，PC-1 試體的孔隙率比 PC-2 較低，但是電容 C 卻是較高。圖 11 是極化後之介電損失 D 和孔隙率的齡期關係，隨著齡期增加因水泥隨齡期水化之水化產物會逐漸填滿孔隙，使整體孔隙率下降，導致水泥與 PZT 兩者之間的緻密性增加【9、11】，使得固體比(PZT+水泥膠體)增加，故試體的介電損失值變大；這個現象也發生在圖 12 的電阻 R 和孔隙率關係，即試體齡期越大的固體量增加，使得試體的電阻 R 也變大。

由圖 10~圖 12 的結果得知，兩顆試體孔隙率會隨著齡期增加而減少，電容 C、介電損失 D、電阻 R 都會隨著齡期增加而成長，PC-1 試體的孔隙率下降比例大於 PC-2 試體，且 PC-1 基本電性增加的比例也相對高，由此得知壓電水泥的內部孔隙率與基本電性有一定關聯性。

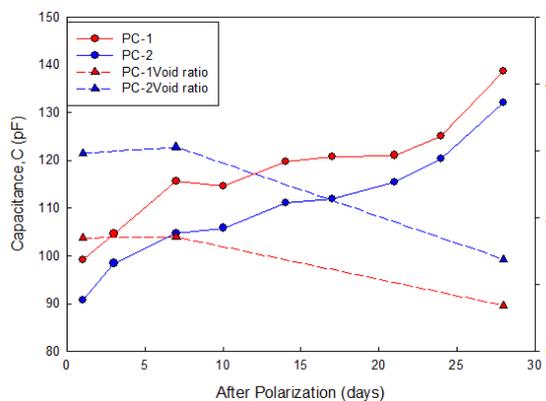


圖 10 極化後齡期與電容 C

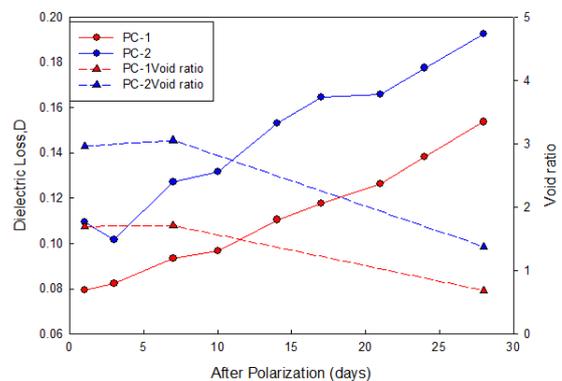


圖 11 極化後齡期與介電損失 D

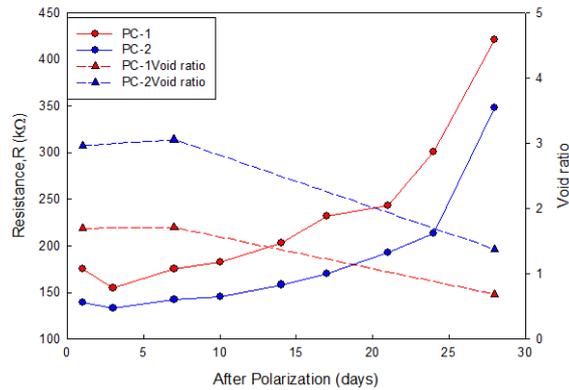


圖 12 極化後齡期與電阻 R

3.3 壓電性質與孔隙率

圖 13 和圖 14 得知，壓電應變常數 d_{33} 與相對介電常數 ϵ_r 會隨齡期而上升，早齡期性質較低這是因為水泥水化完全前，還是存一些較大的孔隙，使水泥與 PZT 之間並沒有良好的結合，而使得外應力施加振幅時緩衝了應力的傳遞，降低了壓電性質【9】，但隨著齡期增加水化產物會漸漸填滿孔隙，使整體緻密性增加，進而使壓電應變常數與相對介電常數上升【12】，由此得知孔隙率有壓電應變常數相對應的關係。

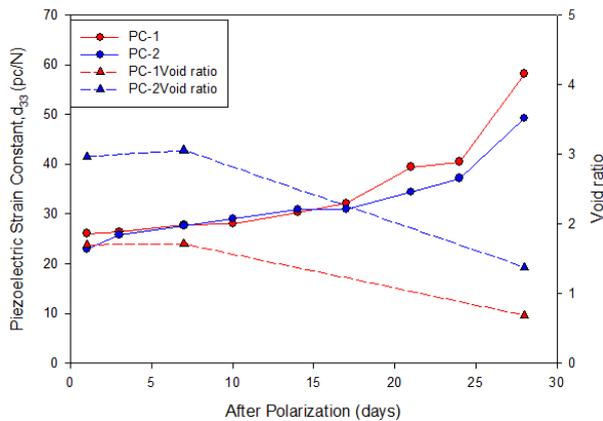


圖 13 極化後齡期與壓電應變常數 d_{33}

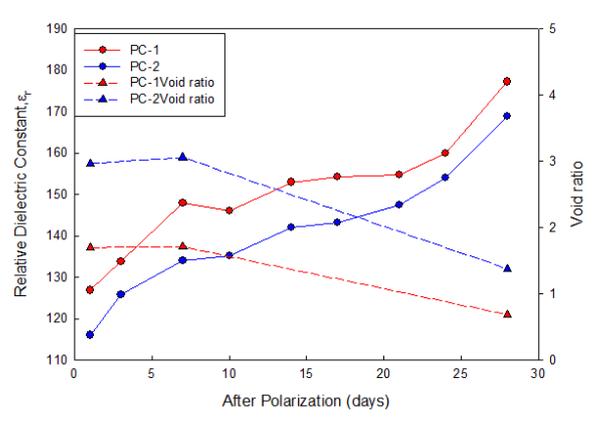


圖 14 極化後齡期與相對介電常數 ϵ_r

圖 15 是試體在頻率 1 kHz 之阻抗 Z 和齡期關係，顯示壓電水泥的阻抗值會受齡期影響，即試體內部孔隙逐漸減少過程，也會降低阻抗值(備註:阻抗是由電阻和電抗組成)。圖 16 是極化後的相角和齡期關係，PC-1 試體的相角 θ 由齡期第 1 天的 -85.4° 減少至 -83.2° (第 29 天)，而 PC-2 試體的相角則由齡期第 1 天的 -84.6° 減少至 -81.0° (第 29 天)，顯示壓電水泥的相角會隨齡期增加而減小，對應用在做為電感使用時要特別注意。

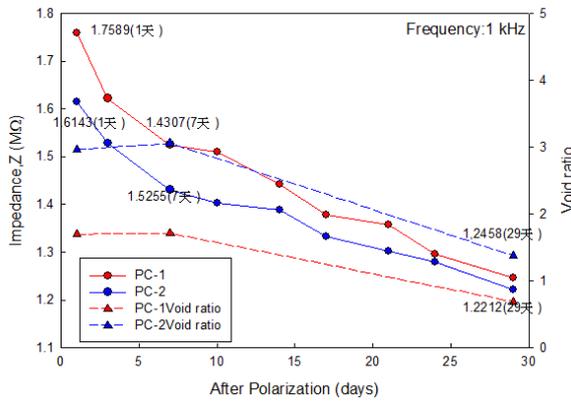


圖 15 極化後齡期與阻抗值 Z

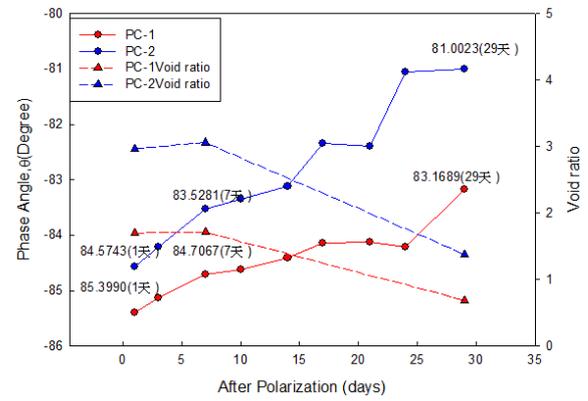


圖 16 極化後齡期與相位角 θ

四、結論

4.1 微觀結構特性與極化前-基本電性

兩顆試體比較可觀察到 PC-1 的電容 C 與電阻 R 較高，介電損失 D 較低，且所需的激發時間較短，這是因為 PC-1 試體內部孔隙率比 PC-2 低，PC-1 緻密性較高，所以證實製作試體時降低孔隙率可以有效的提高電容 C 與電阻 R，減少介電損失 D 與激發時間，使試體極化程度與蓄電能力增加。

4.2 微觀結構特性與極化後-基本電性

經極化處理後基本電性(電容 C、介電損失 D、電阻 R)會隨著齡期增加，是因為水泥隨齡期水化使試體的固體比與緻密性增加，所以 PC-1 試體的孔隙率下降比例大於 PC-2 試體，PC-1 基本電性增加的比例也會高於 PC-2 試體，由此得知壓電水泥的內部孔隙率與極化後-基本電性有一定關聯性存在。

4.3 微觀結構特性與極化後-壓電性質

壓電性質(壓電應變常數 d_{33} 、相對介電常數 ϵ_r)隨齡期增加，阻抗值下降，是因為早齡期試體內部較大的孔隙會隨著水泥水化被填滿，而由兩顆試體比較可觀察到 PC-1 壓電性質增加比率比 PC-2 高，是因為 PC-1 試體的孔隙率下降比例比 PC-2 試體高，得知孔隙率下降比例越高，壓電性質增加比例也會提高。

五、參考文獻

- [1] 林棟宏，0-3 型水泥基壓電複合材料配比研發及混凝土構件壓電效應，國立高雄科技大學博士論文，2015。
- [2] Lin, D. H., Pan, H. H., Chiang, C. K. and Hung, H. C. "Effect of Pozzolanic Materials and Poling Field on Electromechanical Coupling Coefficient of Cement-Based Piezoelectric Composites," *Advanced Materials Research*, Vol. 512-515, pp.2867-2872, 2012.
- [3] Li. Z., Zhang. D. and Wu. K., "Cement-based 0-3 piezoelectric composites," *Am. Ceramic Society*, Vol. 85, pp.305-313, 2002.
- [4] Dong, B. and Li, Z., "Cement-based piezoelectric ceramic smart composites," *Composites Science and Technology*, Vol. 65, pp. 1363-1371, 2005.
- [5] Sun. M, Li. Z. and Song. X., "Piezoelectric Effect of Hardened Cement Paste," *Cem. Conc. Comp.*, Vol. 26, pp. 717-720, 2004.
- [6] 陳彥年、潘煌鏗，0-3 型鋯鈦酸鉛水泥基材料極化行為，台灣混凝土學會 2009 年混凝土工程研討會，台中，Paper No.A-010，2009。
- [7] 陳彥年、潘煌鏗，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。
- [8] 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.
- [9] 葉仁豪，卜作嵐材料與極化電場，國立高雄科技大學碩士論文，2010。
- [10] 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，國立高雄科技大學碩士論文，2012。
- [11] Li, Z., Dong, B. and Zhang, D., "Influence of polarization on properties of 0-3 cement-based PZT composites," *Cement and Concrete Composites*, Vol.27, pp. 27-32, 2005
- [12] Chaipanich, A., Jaitanong, N. and Tunkasiri, T., "Fabrication and properties of PZT-ordinary Portland cement composites," *Current Applied Physics*, Vol.7, pp. 574-577, 2007.