

熱處理對添加飛灰壓電水泥之壓電性質影響

Piezoelectric Properties of Piezoelectric Cement Containing Fly Ash Subjected to Heat Treatment

鄭祐紳¹ 潘煌鏗²

¹ 國立高雄科技大學土木工程系 大學生 C108141227@nkust.edu.tw

² 國立高雄科技大學土木工程系 教授 pam@nkust.edu.tw

摘要

為提高含飛灰之 0-3 型水泥壓電複合材料(壓電水泥)之介電與壓電性質，本研究在極化前對飛灰壓電水泥進行熱處理製程。壓電水泥是由體積各 50%的鋇鈦酸鉛(lead zirconate titanate, PZT)陶瓷顆粒與水泥混合組成，而飛灰壓電水泥所添加的飛灰為 F 級，飛灰添加量採用取代水泥體積方式添加，取代水泥總體積之 10%、20%、30%。研究結果顯示，壓電水泥添加飛灰後，在極化前的介電損失 D 會稍微提高，表示飛灰壓電水泥在極化過程的極化難度會比壓電水泥相對較高；經過熱處理的飛灰壓電水泥，極化前的介電損失 D 會比未經過熱處理的壓電水泥還要低，表示經過熱處理的飛灰壓電水泥極化難度會比壓電水泥相對較低；經過熱處理的飛灰壓電水泥之電阻率 ρ 會增加，表示試體的極化效果較差。另外，添加飛灰之壓電水泥的機電阻抗頻譜仍然擁有齡期規律性，表示添加飛灰之壓電水泥所製成的感測器可應用於結構健康監測。

關鍵字：飛灰、熱處理製程、水泥壓電複合材料、感測器、結構健康監測

二、前言

台灣位於板塊交界處，板塊間相互擠壓導致地震頻繁，結構物時常會受到地震力作用造成嚴重損毀，此外結構物也常受到各種載重作用產生損傷和疲勞，對結構物耐久性與安全性產生巨大威脅[1,2]。

目前最普遍使用的結構材料為水泥基材料(cement-based materials)，除了安全性考量外，經濟、耐久性與對環境生態保護也是現代混凝土考量項目。使用卜作嵐材料(pozzolanic materials)可提高安全、耐久性外，也可以降低水泥用量使得成本下降、且降低耗能與二氧化碳排放，減少環境衝擊。目前全球常用之卜作嵐材料有飛灰(fly ash)、爐石粉(slag)、稻殼灰(rice-husk ash)、矽灰(silica Fume)，可取代部分水泥 [3]。

壓電材料是一種可使電能與機械能互相轉換的材料，因有較高的介電常數(dielectric constant)，且有位移小、能量轉換率高、不易受電磁干擾等優點，常被應用於感測器(sensors)與致動器(actuators)。隨著智慧型結構物(smart structures)發展，開始將壓電材料應用至土木工程領域中，可用於結構物之監測。但是一般的壓電材料(例如：壓電陶瓷

piezoelectric ceramics、壓電聚合物 piezoelectric Polymers)並不適用於混凝土結構，因為它們的材料特性導致反應行為與混凝土反應行為並不相同，監測的混凝土結構物常會因混凝土的熱漲冷縮、乾縮、潛變等因素造成監測結果誤判，為了使壓電材料與混凝土能達到良好的相容性(compatibility)，有 0-3 型水泥壓電複合材料(0-3 type cement-based piezoelectric composite)的發展[4,5,6]。

0-3 型水泥壓電複合材料的優點在於壓電陶瓷(介質)是呈三維方向與水泥(基材)結合，可塑性佳，且成本較低，應用於做為土木結構之感測器元件具有相當大的相容性。目前 0-3 型水泥壓電複合材料已經有其固定的製程技術，雖然過去已有添加卜作嵐材料之水泥壓電複合材料之研究，但從未以熱處理之製程技術來製作飛灰水泥壓電複合材料，因此本研究將探討有熱處理及飛灰不同取代量取代水泥的壓電性質，並與無添加飛灰之 0-3 型水泥壓電複合材料[7]進行對比。

三、實驗計畫

3.1 材料與配比

0-3 型水泥壓電複合材料係以卜特蘭第 I 型水泥作為基材，PZT 壓電陶瓷為介質組成，兩者體積各占 50%；本次使用之水泥係東南水泥股份有限公司生產的第 I 型卜特蘭水泥，符合 CNS61 規範要求，細度為 $349 \text{ m}^2/\text{kg}$ ，比重為 3.16；飛灰係來自寶固實業股份有限公司提供的台電高雄興達發電廠所生產的 F 級飛灰，細度為 $326 \text{ m}^2/\text{kg}$ ，比重為 2.11。

本次實驗以未添加飛灰之壓電水泥(PP)為對照組；實驗組依照飛灰取代水泥體積量 10%、20%、30%做為飛灰壓電水泥，試體編號(FA10、FA20、FA30)，並依照熱處理溫度 23°C 與 140°C 分為兩組，共 4 種配比 8 組試體進行比較。

表 1 飛灰取代水泥的體積與重量比對

Vol %	10%	20%	30%
Weight %	6.91%	14.31%	22.25%

3.2 試體製作

將定量之水泥、飛灰及 PZT(如圖 1)進行混合，並使用行星式球磨機將材料混合均勻，混合後進行分量後放入直徑 $\phi=15 \text{ mm}$ 之試體模，再使用萬能材料試驗機(Mmaterial Test System, MTS)施加 80 MPa 之壓製應力來將材料壓製成錠狀(如圖 2)，若試體壓制不完全，試體壓製後取出時容易破損失敗(圖 3)。壓製完成後將試體放置於溫度 90°C 、相對溼度 100%的養護水槽養護 24 小時。試體養護後，以研磨拋光機將試體研磨至設計厚度 $2.00\pm 0.05 \text{ mm}$ (如圖 4)。



圖 1 水泥、飛灰及 PZT 粉末

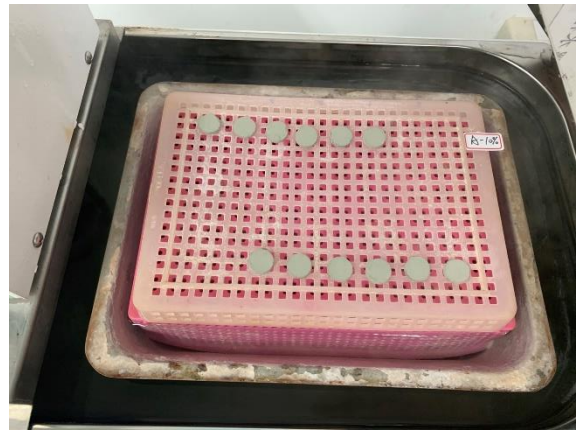


圖 2 壓置完成之錠狀水泥複合材料



圖 3 試體壓製後取出試體失敗



圖 4 研磨至設計厚度

接著將試體進行 23°C 或 140°C 持溫 40 分鐘的溫度處理(第一次熱處理)，並在表面塗抹導電銀膠並置入高溫爐以 150°C 持溫 30 分鐘使導電銀膠熟化完成電極的製作；靜置一段時間後，再進行第二次熱處理(23°C 或 140°C 持溫 40 分鐘)。

試體冷卻後，先量測基本電性(電容 C、介電損失 D、電阻 R)，再對試體進行極化。極化時，試體放入極化溫度 150°C 的矽油槽內，以 1.5 kV/mm 的極化電場對試體進行 40 分鐘的極化。極化完成後，開始量測基本電性以及壓電性質(壓電應變常數 d_{33} 、阻抗頻譜)，其量測環境設定為室溫 $23\pm 1^{\circ}\text{C}$ 與室內相對濕度 $50\pm 2\%$ 。因試體的性質具有隨齡期變化的特性，故本次實驗持續量置 60 天。研究流程圖，如圖 5。

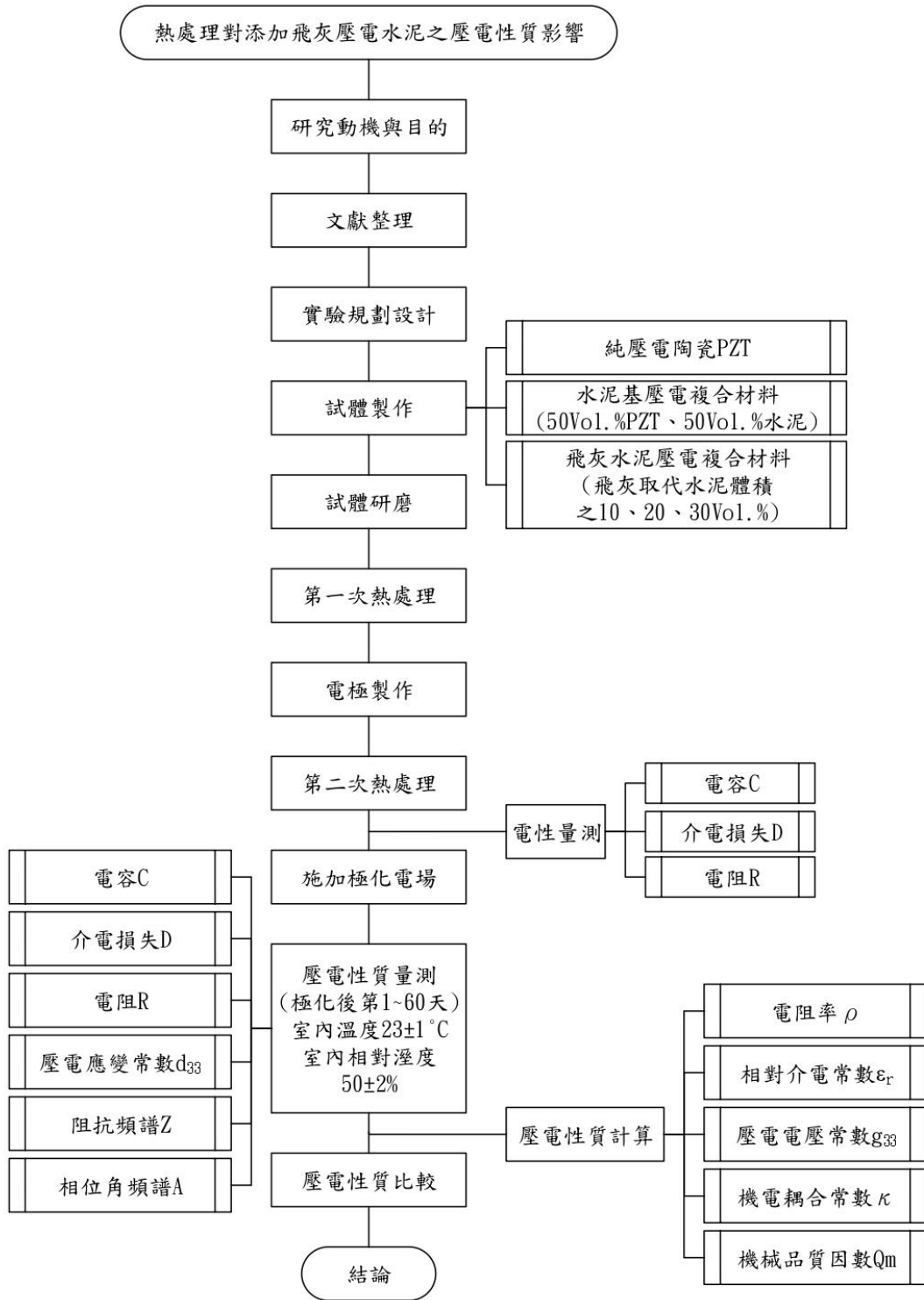


圖 5 研究流程圖

四、結果與討論

4.1 極化前基本電性

4.1.1 相對介電常數 ϵ_r

在極化前，試體的相對介電常數(relative dielectric constant, ϵ_r)越高，代表該試體之儲存電能的能力越好；若相對介電常數越低，該試體在極化過程越容易遭到電流擊穿，造成極化失敗。圖 6 為添加飛灰的水泥壓電試體之極化前經過高溫熱處理(實線)以及常溫處理(虛線)的相對介電常數，發現經過高溫處理的試體之相對介電常數數值會較常溫處理的數值低；與未添加飛灰相比，在飛灰取代量為 10%時 ϵ_r 提高 12.38%，再來會隨著飛灰之取代量增加而下降，在 20%取代量時 ϵ_r 降低 7.06%，因此添加飛灰在 10%時有助於提升飛灰水泥試體的相對介電常數 ϵ_r 。

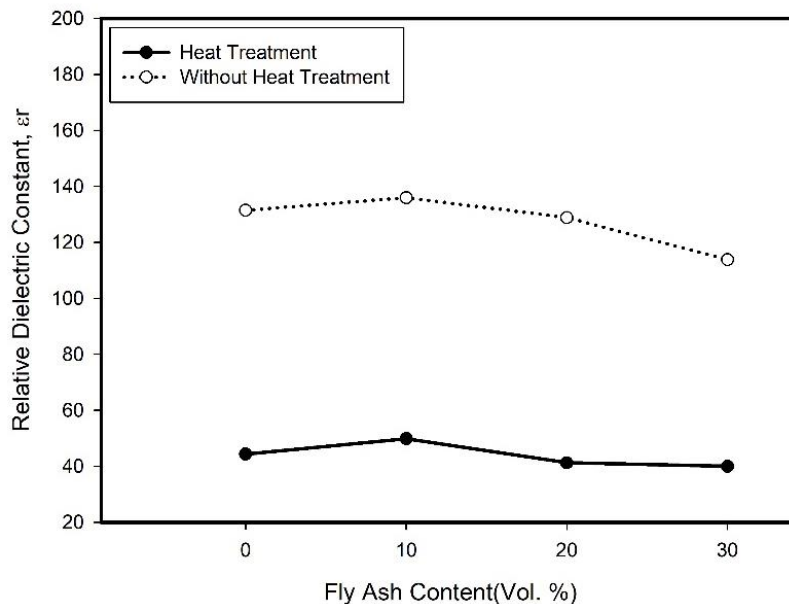


圖 6 極化前壓電水泥試體之相對介電常數 ϵ_r

4.1.2 電阻率 ρ

電阻率(resistivity, ρ)係為材料抵抗電流的能力，在極化前量測電阻的主要目的為判斷水泥壓電試體在極化前是否會因為電阻率大小影響試體在極化過程中通過的電流。一般電阻率較高時，絕緣性高，導電性差，因此其介電損失也會隨之提高，導致試體較不易進行極化。

圖 7 是極化前之飛灰壓電水泥試體的電阻率 ρ ，有經過熱處理的試體之電阻率 ρ 會比沒有熱處理(常溫處理)的 ρ 還要高出很多，顯示飛灰壓電水泥在極化前經過熱處理會不利於極化；兩種飛灰壓電水泥在 10%飛灰含量時，都有最低的 ρ 值，顯示飛灰壓電水泥在添加 10%飛灰時，有較佳的極化效果。

4.1.3 介電損失 D

介電損失(dielectric loss, D)可用在極化前之判別試體極化難易度的一項指標，圖 8 為飛灰水泥壓電試體在極化前有經過高溫熱處理(實線)及常溫處理(虛線)的介電損失，與常溫處理比較，有經過熱處理的介電損失 D 有大量降低，顯示有經過熱處理的飛灰水泥壓電試體比較容易極化，能提升試體的極化效果，有利於增加壓電性質。試體隨著飛灰取代量增加，常溫處理的介電損失有上升趨勢，而有熱處理的介電損失在飛灰 10% 的 D 值最大，但隨著飛灰含量持續增加之 D 值則會反轉降低，顯示經過熱處理之高含量飛灰水泥複合材料有利於試體極化。

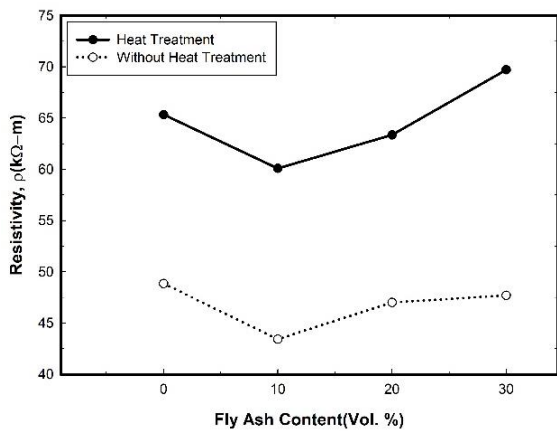


圖 7 極化前壓電水泥試體之電阻率 ρ

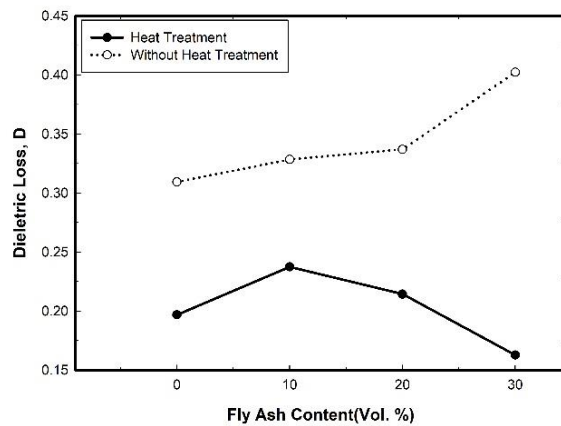


圖 8 極化前壓電水泥試體之介電常數 D

3.2 極化後性質

3.2.1 壓電應變常數 d_{33}

壓電應變常數(piezoelectric strain factor, d_{33})定義為試體在一外加電場下所產生之位移，而前面的 3 表示電場施加方向，後面的 3 表示變形之方向，此壓電性質為影響致動器與感測器之主要因素之一。

圖 9 為試體經過極化後的壓電應變常數與齡期關係，壓電應變常數 d_{33} 會隨著水泥極化後的齡期增加，這是因為水化產物晶體生長有利於電荷排列而使得 d_{33} 增加，約在齡期 28 天時逐漸較無明顯之變化。圖 10 為經過熱處理之添加飛灰的壓電水泥試體在齡期 60 天時的壓電應變常數，結果發現添加飛灰會使壓電水泥的壓電應變常數數值提高，在取代量 20% 時比未添加飛灰之壓電水泥試體高 4.5%，但在取代量 30% 時的 d_{33} 反而會比未添加飛灰還要低，表示適當的添加飛灰是有助於提高壓電水泥的 d_{33} 值，有利於壓電感測器的靈敏度。

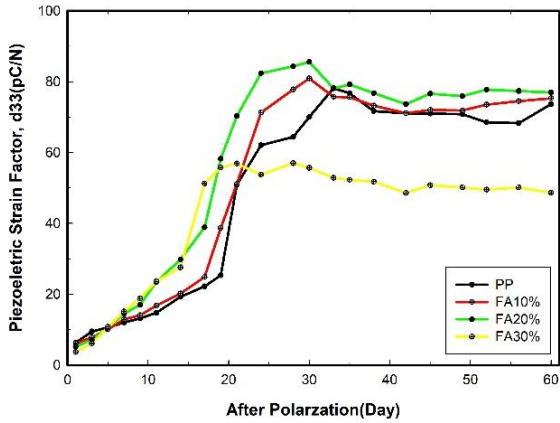


圖 9 壓電應變常數 d_{33} 齡期變化

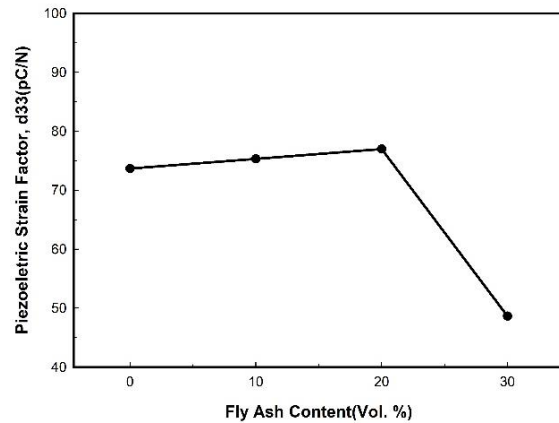


圖 10 飛灰取代量與壓電應變常數 d_{33}

3.2.2 相對介電常數 ϵ_r

圖 11 為經過熱處理之飛灰壓電水泥試體在齡期 60 天時的相對介電常數，在取代量 20%時相較未添加飛灰之壓電水泥高 2.28%；但在過量的添加飛灰(例如 30%)時， ϵ_r 值會迅速降低，表示適當的添加飛灰可以提高材料的儲電能力。

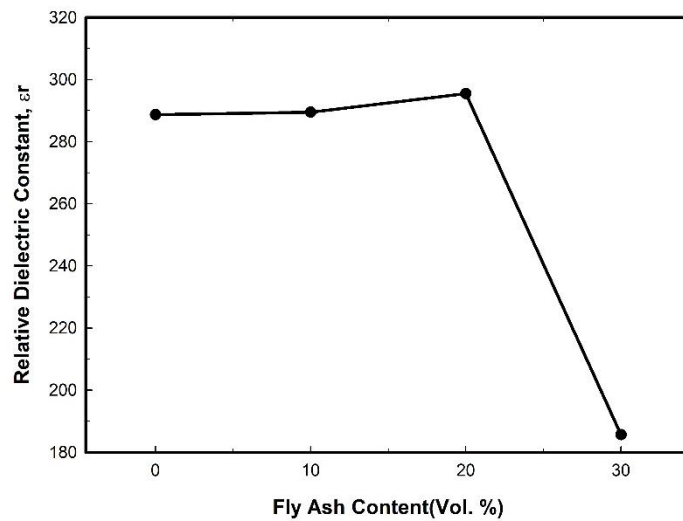


圖 11 飛灰取代量與相對介電常數 ϵ_r

3.2.3 壓電電壓常數 g_{33}

壓電電壓常數(piezoelectric voltage constant, g_{33})定義為試體在一外加力場下所產生之電流與電壓，此壓電性質也是影響致動器與感測器應用的主要因素。圖 12 為經過熱處理之飛灰壓電水泥試體在齡期 60 天時的壓電電壓常數，結果發現添加飛灰會使壓電水泥的壓電電壓常數 g_{33} 數值提高，在取代量 20%時比未添加飛灰之壓電水泥試體高 5.16%，表示添加飛灰有助於提高壓電水泥感測器的壓電靈敏度。

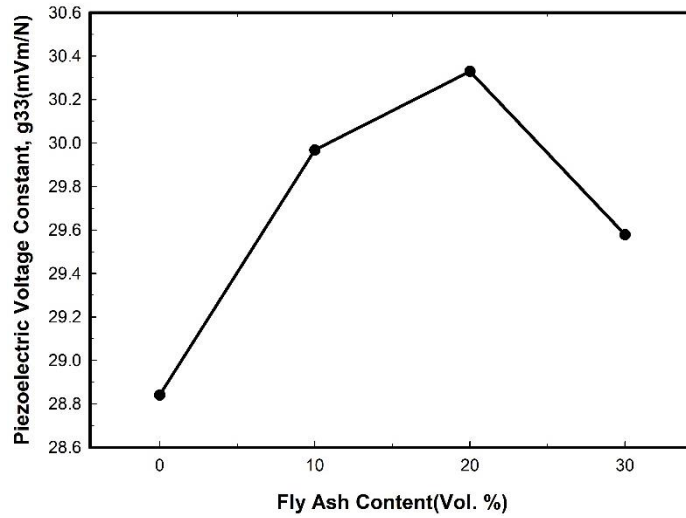


圖 12 飛灰取代量與壓電電壓常數 g_{33}

3.2.4 阻抗頻譜

機電阻抗法(electro-mechanical impedance, EMI)是透過阻抗頻譜圖之阻抗變化規律性來進行結構健康監測，圖 13~16 是經過熱處理後的壓電水泥試體在極化後之阻抗與齡期的變化，在頻率 0~1 MHz 的阻抗值會隨著極化後的齡期增加而降低，並且各齡期無發現交錯之現象產生，此結果顯示無論是否添加飛灰之壓電水泥感測器皆具有結構健康監測與檢測的潛力。

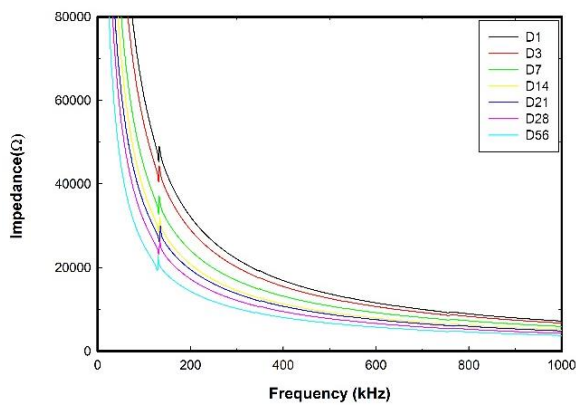


圖 13 壓電水泥(PP)之阻抗頻譜圖

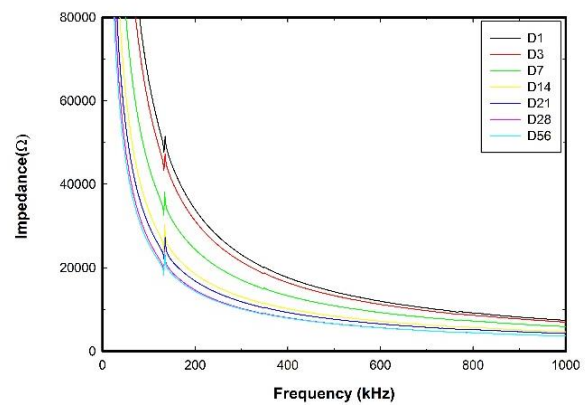


圖 14 壓電水泥(FA10%)之阻抗頻譜圖

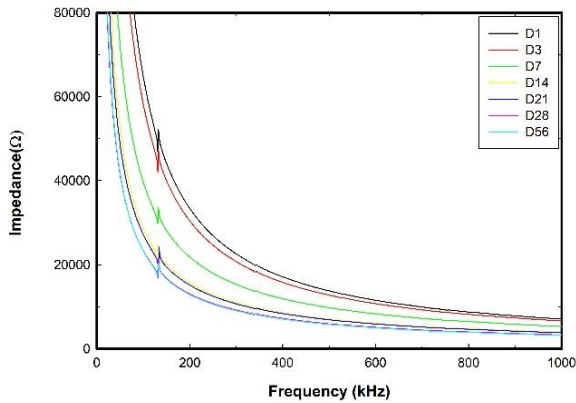


圖 15 壓電水泥(FA20%)之阻抗頻譜圖

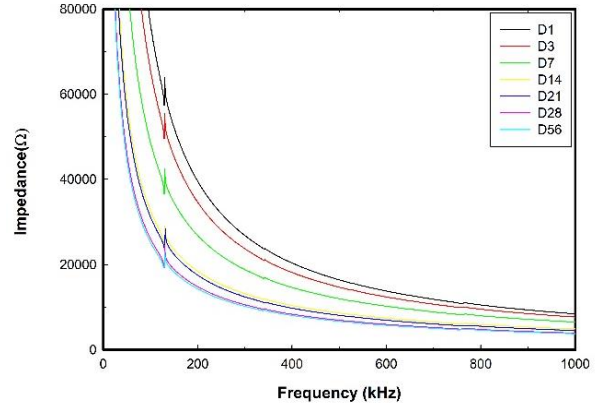


圖 16 壓電水泥(FA30%)之阻抗頻譜圖

五、結論

經過本研究所探討熱處理對於以飛灰取代水泥之壓電水泥在極化前、後性質，試驗結果歸納總結出以下結論：

1. 熱處理可以有效降低壓電水泥在極化前的介電損失 D ，表示熱處理可以有效降低極化的難易度，達到更加良好的極化效率。
2. 進行熱處理可降低試體內部游離水含量，雖然電阻率提高，卻仍然可以提升極化效率。
3. 以飛灰取代水泥體積 20% 之壓電水泥試體，極化後的壓電應變常數 d_{33} 、壓電電壓常數 g_{33} 及相對介電常數 ϵ_r 皆擁有較高數值，有利提高壓電水泥感測器性質，但在取代量到達 30% 各項性質均會大幅降低，故飛灰取代量為水泥之 10~20% 為最佳。
4. 使用飛灰取代水泥可以提升壓電水泥的壓電性質，且在 0~1000 kHz 的觀測頻率範圍內其阻抗值具有與齡期一致的規律性，表示以飛灰取代水泥之壓電水泥做為壓電感測器具有相當的結構健康監測與檢測的應用潛力。

六、誌謝

感謝科技部 MOST 108-2221-E-992 -008 -MY3 贊助以及寶固實業股份有限公司提供之 F 級飛灰。

參考文獻

- [1] 陳郁雯 潘煌鏗 賴丁賜，添加氧化石墨烯對水泥壓電複合材料壓電性質的影響，台灣混凝土學會 2017 年混凝土工程研討會，Paper No.21，2017。
- [2] 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。

- [3] 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。
- [4] 林棟宏 潘煌鏗 林威任，PZT 級配對 0-3 型水泥壓電複合材料的性質影響，台灣混凝土學會 2017 年混凝土工程研討會，Paper No.59，2017。
- [5] 王琦貴 康家瑋 潘煌鏗，壓電水泥感測器製作與力電性質，台灣混凝土學會 2017 年混凝土工程研討會，Paper No.47，2017。
- [6] 陳郁雯 張育雯 劉妍廷 蔡欣妤 潘煌鏗，機電阻抗法應用於水泥砂漿強度預測，中華民國第 14 屆結構工程及第 4 屆地震工程研討會，Paper No.17007，2018。
- [7] 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。
- [8] 賴丁賜 潘煌鏗 陳俊安 康家瑋，石墨烯分散對水泥壓電複合材料壓電性質的影響，中華民國第 14 屆結構工程及第 4 屆地震工程研討會，Paper No.10011，2018。
- [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 1 期，2011。