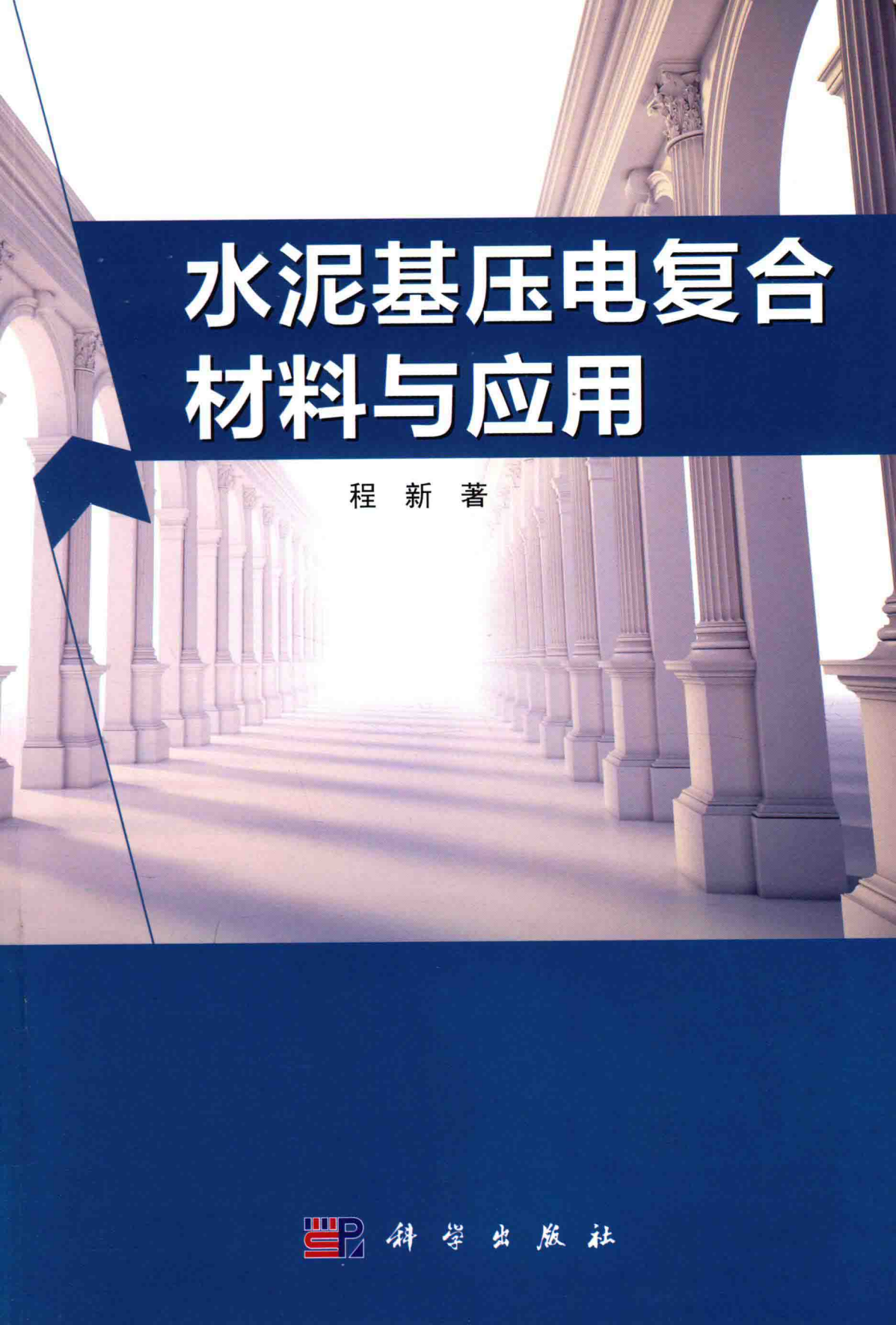




# 水泥基压电复合 材料与应用

程 新 著



科学出版社

# 水泥基压电复合材料与应用

程 新 著

科 学 出 版 社

北 京

## 内 容 简 介

本书以混凝土结构健康监测为背景,着重阐述了水泥基压电复合材料、器件及其在混凝土工程中的相关应用。研究了不同系列的典型水泥基压电复合材料制备工艺、结构及性能影响因素;研究了几种典型水泥基压电传感器的制备工艺及性能参数,并讨论了其在混凝土结构损伤监测等工程中的应用技术,为水泥基压电复合材料与器件在混凝土结构健康监测领域的广泛应用提供了重要的依据。

本书可作为水泥混凝土科技工作者及高等院校无机非金属材料专业、土木工程专业师生阅读参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

水泥基压电复合材料与应用 / 程新著. —北京: 科学出版社, 2017.12

ISBN 978-7-03-056215-9

I. ①水… II. ①程… III. ①水泥基复合材料 IV. ①TB333.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 323064 号

责任编辑: 霍志国 / 责任校对: 韩 杨  
责任印制: 肖 兴 / 封面设计: 东方人华

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2018 年 1 月第 一 版 开本: 720×1000 1/16

2018 年 1 月第一次印刷 印张: 35 1/4

字数: 700 000

定价: 150.00 元

(如有印刷质量问题, 我社负责调换)

## 序

改革开放以来,随着我国经济建设的快速发展,各种举世瞩目的大型混凝土工程,如大跨桥梁、高层建筑、大跨空间结构、大型水利工程及核电站等不断涌现,成为我国经济发展和进步的重要标志。与此同时,伴随而来的大型公共基础设施的安全性、可靠性日益成为关乎国计民生的重大问题。近年来,由于环境侵蚀、材料老化、长期超载服役以及突变效应等各种自然及人为因素的共同作用,大型混凝土结构的垮塌事件时有发生,造成重大的人员伤亡及财产损失,引起很大的社会负面影响。开展有效的在线监测技术研究,对服役中的混凝土工程进行在线监测,及时发现并消除安全隐患,避免重大事故的发生,意义重大。

随着材料科学技术的不断发展,智能材料已逐渐成为当代高技术新材料发展的重要方向,其由单一性向多功能方向发展的同时,逐步与传统结构相结合,发展成为具有自监测、自适应及自修复等能力的智能结构,为土木工程结构的智能化发展带来了契机。在众多的智能材料中,压电材料具有成本低、响应速度快、结构简单、可靠性好、既可作为传感器又可作为驱动器等优点,在大型混凝土工程结构健康监测领域具有广阔的应用前景。

该书以此为背景,结合混凝土工程对智能监测材料相容性、耐久性及长期可靠性的需求,开展了水泥基压电复合材料与器件的组成结构、制备技术及在混凝土工程中的相关应用研究。作者程新教授长期从事特种水泥及水泥基功能材料研究,该书是其十几年科研成果的结晶,为混凝土工程健康监测提供了一种行之有效的新材料及新技术。全书共分11章,第1章为压电材料进展及相关基础理论,第2~6章为不同类型压电复合材料的制备工艺与性能分析,第7~11章为一些代表性压电传感器的制备、性能及在混凝土工程中的应用,书中很多研究成果具有原创性,是一本具有很高理论性和应用价值的科学著作。

相信该书的出版对推动土木工程结构智能化发展具有很好的促进作用,也希望今后能有更多类似的好书出版,为我国土木工程结构健康监测事业做出贡献。

中国工程院院士  
武汉理工大学教授 姜化生

2017年7月12日

# 前 言

混凝土是土木工程的基础材料，年用量高达 40 亿~50 亿  $\text{m}^3$ 。大型土木工程结构和重要基础设施投资规模大、服役周期长，在外部载荷、环境因素及各种不可确定因素的耦合作用下，服役期内不可避免地会产生结构损伤，甚至引发灾难性的突发事件，造成巨大的经济损失和人员伤亡。对服役过程中的混凝土工程进行实时有效在线安全监测，是目前业内同行公认解决问题的技术途径。

针对当今混凝土工程监测对新材料及新技术开发的发展需求，本书主要介绍了一种新型的水泥基压电复合材料、器件及其工程应用技术，蕴涵了著者在该领域 10 余年的科学研究心得。

全书共分 11 章，第 1 章主要介绍了压电材料进展及相关基础理论，并概述了水泥基压电复合材料及其基本性能测试方法；第 2~5 章介绍了适用于混凝土结构在线安全监测的几种典型水泥基压电复合材料的制备工艺及性能；第 6 章介绍了一种新型的压电阻尼复合材料的制备工艺及性能；第 7~10 章介绍了基于水泥基压电复合材料为元件的几种典型水泥基压电器件的制备工艺、性能及其在混凝土结构中的应用基础；第 11 章介绍了一种适用于道路交通实时监测的水泥基压电交通传感器的制备技术及相关性能。

由于作者水平所限，书中难免有许多不当或疏漏之处，恳请广大读者批评指正。

作 者

2017 年 9 月

# 目 录

序

前言

|                             |     |
|-----------------------------|-----|
| 第 1 章 压电材料概述                | 1   |
| 1.1 压电效应                    | 2   |
| 1.2 压电材料                    | 9   |
| 1.3 水泥基压电复合材料               | 17  |
| 1.4 压电复合材料性能测试方法            | 19  |
| 参考文献                        | 21  |
| 第 2 章 0-3 型水泥基压电复合材料        | 23  |
| 2.1 制备方法                    | 23  |
| 2.2 极化工艺                    | 25  |
| 2.3 压电陶瓷质量分数对压电复合材料性能的影响    | 31  |
| 2.4 压电陶瓷颗粒粒度对压电复合材料性能的影响    | 44  |
| 2.5 水泥基体对压电复合材料性能的影响        | 53  |
| 2.6 水泥水化龄期对压电复合材料性能的影响      | 60  |
| 2.7 环境湿度对压电复合材料性能的影响        | 70  |
| 2.8 微量组分掺杂改性 0-3 型水泥基压电复合材料 | 77  |
| 参考文献                        | 110 |
| 第 3 章 2-2 型水泥基压电复合材料        | 114 |
| 3.1 制备方法                    | 114 |
| 3.2 压电陶瓷体积分数对压电复合材料性能的影响    | 116 |
| 3.3 水灰比对压电复合材料性能的影响         | 123 |
| 3.4 压电陶瓷厚度对压电复合材料性能的影响      | 128 |
| 3.5 压电陶瓷功能体对压电复合材料性能的影响     | 132 |
| 3.6 水泥基体对压电复合材料性能的影响        | 135 |
| 3.7 2-2 型水泥基压电传感器           | 138 |
| 参考文献                        | 144 |
| 第 4 章 1-3 型水泥基压电复合材料        | 146 |
| 4.1 1-3 型压电复合材料的基本理论        | 146 |
| 4.2 1-3 型水泥基压电复合材料的制备方法     | 147 |

|       |                                      |     |
|-------|--------------------------------------|-----|
| 4.3   | 1-3 型水泥基压电复合材料性能 .....               | 150 |
| 4.4   | 1-3 型正交异性水泥基压电复合材料的制备方法 .....        | 174 |
| 4.5   | 1-3 型正交异性水泥基压电复合材料性能 .....           | 176 |
| 4.6   | 1-3-2 型水泥基压电复合材料的制备方法 .....          | 189 |
| 4.7   | 1-3-2 型水泥基压电复合材料的性能 .....            | 191 |
|       | 参考文献 .....                           | 215 |
| 第 5 章 | 聚合物改性 1-3 型水泥基压电复合材料 .....           | 218 |
| 5.1   | 制备方法 .....                           | 218 |
| 5.2   | 基体类型对压电复合材料性能的影响 .....               | 220 |
| 5.3   | 基体配合比对压电复合材料性能的影响 .....              | 224 |
| 5.4   | 压电陶瓷体积分数对压电复合材料性能的影响 .....           | 229 |
| 5.5   | 压电陶瓷柱宽厚比对压电复合材料性能的影响 .....           | 233 |
|       | 参考文献 .....                           | 238 |
| 第 6 章 | 压电阻尼复合材料 .....                       | 241 |
| 6.1   | 阻尼性能测试方法 .....                       | 242 |
| 6.2   | 2-2 型聚合物基压电阻尼复合材料 .....              | 243 |
| 6.3   | 2-2 型聚合物/水泥基压电阻尼复合材料 .....           | 247 |
| 6.4   | 1-3 型聚合物基压电阻尼复合材料 .....              | 251 |
| 6.5   | 导电相对 1-3 型聚合物基压电阻尼复合材料性能的影响 .....    | 256 |
| 6.6   | 导电相对 1-3 型聚合物/水泥基压电阻尼复合材料性能的影响 ..... | 267 |
|       | 参考文献 .....                           | 275 |
| 第 7 章 | 压电超声换能器及其在混凝土中的应用 .....              | 277 |
| 7.1   | 超声基本理论 .....                         | 277 |
| 7.2   | 超声波在混凝土中的传播特点 .....                  | 279 |
| 7.3   | 用于水泥水化监测的压电超声换能器 .....               | 280 |
| 7.4   | 基于压电超声换能器的水泥水化进程监测 .....             | 292 |
| 7.5   | 用于混凝土检/监测的压电超声换能器 .....              | 313 |
| 7.6   | 载荷作用下的混凝土超声监测 .....                  | 332 |
| 7.7   | 基于压电超声换能器的混凝土强度监测 .....              | 337 |
| 7.8   | 基于压电超声换能器的钢筋锈蚀监测 .....               | 342 |
| 7.9   | 径向压电超声换能器 .....                      | 353 |
| 7.10  | 基于径向压电超声换能器的混凝土强度检测 .....            | 362 |
| 7.11  | 基于径向压电超声换能器的混凝土缺陷检测 .....            | 367 |
|       | 参考文献 .....                           | 379 |
| 第 8 章 | 压电声发射传感器及其在混凝土中的应用 .....             | 382 |
| 8.1   | 混凝土声发射特点 .....                       | 382 |

|                             |     |
|-----------------------------|-----|
| 8.2 声发射传感器                  | 382 |
| 8.3 素混凝土声发射损伤定位研究           | 391 |
| 8.4 素混凝土声发射特征               | 399 |
| 8.5 1-3 型正交异性压电复合材料的声发射响应   | 405 |
| 8.6 正交异性压电复合材料的信号衰减         | 410 |
| 8.7 正交异性压电声发射传感器            | 413 |
| 8.8 正交异性压电声发射传感器的定位研究       | 418 |
| 8.9 声发射传感器的工程应用             | 424 |
| 参考文献                        | 426 |
| 第 9 章 压电阻抗传感器及其在混凝土中的应用     | 429 |
| 9.1 基于压电阻抗技术的结构检/监测原理       | 429 |
| 9.2 压电阻抗传感器制备与性能            | 432 |
| 9.3 基于压电阻抗传感器的混凝土温度及动载损伤监测  | 440 |
| 9.4 基于压电阻抗技术的混凝土钢筋锈蚀监测      | 465 |
| 9.5 基于压电阻抗技术的水泥水化反应进程监测     | 484 |
| 参考文献                        | 488 |
| 第 10 章 压电应力/应变传感器及其在混凝土中的应用 | 491 |
| 10.1 传感器制备工艺                | 491 |
| 10.2 压电应力传感特性               | 499 |
| 10.3 压电传感器的应变响应特性           | 506 |
| 10.4 基于压电传感器应力/应变特性的混凝土在线监测 | 515 |
| 参考文献                        | 523 |
| 第 11 章 压电交通传感器              | 525 |
| 11.1 压电交通传感器的制备及性能          | 526 |
| 11.2 压电交通传感器在交通动态监测中的应用     | 531 |
| 11.3 桥梁工程中的应用               | 549 |
| 参考文献                        | 551 |
| 后记                          | 553 |

## 第 1 章 压电材料概述

压电学是晶体物理学的一个分支,是研究压电材料机械应力或电场作用下所发生的弹性效应和电极化效应的相互耦合原理及其应用的一门科学。材料的压电性或压电效应是指某些晶体材料按所施加的机械应力成比例产生电荷的能力。压电效应的发现可追溯到 19 世纪 80 年代,法国学者居里兄弟在研究热电现象和晶体对称性时,首次在石英晶体上发现。1881 年,法国物理学家里普曼根据热力学理论提出压电效应是可逆的,同年,居里兄弟证实了石英晶体中压电效应的可逆性。

压电效应的发现虽然已有一百多年历史,但在发现初期,由于没有引起人们的重视而发展缓慢。直至 20 世纪初,随着罗息盐(酒石酸钾钠)、水晶和电气石等晶体的发现及在频率控制器、滤波器及换能器等领域展现的良好应用前景,压电材料才逐渐受到人们广泛关注。20 世纪 40 年代,一系列压电晶体,如磷酸二氢钾、磷酸二氢铵、铌酸锂、硫酸三甘氨酸等被相继研发出来,并迅速在声呐换能器、水听器、拾音器、微音器等电声和水声等领域得到了广泛应用。伴随着压电晶体的快速应用,各领域对压电晶体性能的要求也不断提高,而晶体材料普遍存在的机械强度低、化学稳定性差、居里温度低等缺点,却限制了其深入应用。

20 世纪 40 年代中期,美国、苏联和日本等几乎同时发现了钛酸钡( $\text{BaTiO}_3$ )陶瓷的压电效应,并对其压电、介电、铁电等性能开展了大量研究工作,开拓了压电体和铁电体相变效应的研究,并大大促进了含氧八面体的  $\text{KNbO}_3$ 、 $\text{KTaO}_3$ 、 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{LiTaO}_3$  和  $\text{PbTiO}_3$  等新型压电晶体的研制。50 年代中期,在研究氧八面体结构特征和离子置换改性技术的基础上,Jaffe 发现了锆钛酸铅(PZT)固溶体,其机电耦合系数、压电常数、机械品质因数和稳定性等均比  $\text{BaTiO}_3$  有了很大的改善,促进了新型压电材料和器件的快速发展。1965 年,日本的大内宏通过在 PZT 陶瓷中掺入铌镁酸铅制成了三元系压电陶瓷(PCM),其性能更加优越并易于烧结。自 20 世纪 70 年代以来,随着新效应、新材料和新器件层出不穷、压电材料也得到了快速发展,掺镧锆钛酸铅透明铁电陶瓷(PLZT)、压电聚合物(PVDF)、压电复合材料、无铅压电陶瓷等被相继开发出来,压电材料研究进入一个崭新阶段。

进入 21 世纪以来,无铅压电陶瓷、纳米压电等材料、新型压电复合材料等快速涌现,并在军事、农业、航空航天、海洋众多领域都展现出了良好的应用前景。压电材料以其良好的传感和驱动双重功能特性,在智能材料领域占据重要的地位,随着现代高新技术材料的发展,压电材料必将是未来世界智能材料的重要研究方向。

## 1.1 压电效应

### 1.1.1 电极化与介电常数

电极化与介电常数是表征压电体电行为的两个主要参量。因此,在了解压电效应之前,首先了解电极化。在电磁学中,当给电介质施加一个电场时,由于电介质内部正负电荷的相对位移,会产生电偶极子,此现象称为电极化。施加的这种电场可以是外电场,也可能是嵌入电介质内部的自由电荷所产生的电场,由电极化产生的电偶极子称为感应电偶极子,其电偶极矩称为感应电偶极矩。介质在电场( $E$ )的作用下,感生的电极化可用极化强度( $P$ )来表示,即介质表面的电荷面密度或单位体积内的电偶极矩和,如图 1.1 所示。



图 1.1 电介质的极化

在低频时,各向同性电介质内  $P$  与  $E$  呈线性关系(如不做特殊说明,本书以后均采用 MKSQ 单位制):

$$P = \varepsilon_0 \alpha E \quad (1.1)$$

式中,  $\varepsilon_0$  为真空介电常数;  $\alpha$  为电极化率。

在各向异性电介质内  $P_i$  可表示为

$$P_i = \varepsilon_0 \sum_j \alpha_{ij} E_j \quad (i, j=1,2,3) \quad (1.2)$$

式中,  $\alpha_{ij}$  为电极化率,是二阶张量。若  $(X, Y, Z)$  方向用  $(1, 2, 3)$  表示,则在各向异性电介质中,当电场  $E_1$  作用在  $(1)$  方向时,在  $(1, 2, 3)$  方向上出现的极化强度分量为

$$\begin{cases} P_{11} = \varepsilon_0 \alpha_{11} E_1 \\ P_{12} = \varepsilon_0 \alpha_{12} E_1 \\ P_{13} = \varepsilon_0 \alpha_{13} E_1 \end{cases} \quad (1.3)$$

当电场作用在  $(1, 2, 3)$  方向时,极化强度  $P (P_1, P_2, P_3)$  与  $E (E_1, E_2, E_3)$  之间的关系为

$$\begin{cases} P_1 = P_{11} + P_{12} + P_{13} = \varepsilon_0(\alpha_{11}E_1 + \alpha_{12}E_2 + \alpha_{13}E_3) \\ P_2 = P_{21} + P_{22} + P_{23} = \varepsilon_0(\alpha_{21}E_1 + \alpha_{22}E_2 + \alpha_{23}E_3) \\ P_3 = P_{31} + P_{32} + P_{33} = \varepsilon_0(\alpha_{31}E_1 + \alpha_{32}E_2 + \alpha_{33}E_3) \end{cases} \quad (1.4)$$

式(1.4)可写成如下形式矩阵:

$$\begin{bmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{bmatrix} = \varepsilon_0 \begin{bmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix} \quad (1.5)$$

在各向同性的电介质内, 电位移  $D$  和电场  $E$  的关系为

$$D = \varepsilon_0 E + P = (1 + \alpha)\varepsilon_0 E = \varepsilon \varepsilon_0 E \quad (1.6)$$

式中,  $\varepsilon$  为介电常数。

在各向异性的电介质内, 电位移  $D$  和电场  $E$  的关系为

$$D_n = \varepsilon_0 \sum_j \varepsilon_{ij} E_j \quad (i, j=1, 2, 3) \quad (1.7)$$

式中,  $\varepsilon_{ij}$  为介电常数, 是二阶张量;  $i$  为电位移分量的方向;  $j$  为电场分量的方向。同理可得

$$\begin{cases} D_1 = \varepsilon_0(\varepsilon_{11}E_1 + \varepsilon_{12}E_2 + \varepsilon_{13}E_3) \\ D_2 = \varepsilon_0(\varepsilon_{21}E_1 + \varepsilon_{22}E_2 + \varepsilon_{23}E_3) \\ D_3 = \varepsilon_0(\varepsilon_{31}E_1 + \varepsilon_{32}E_2 + \varepsilon_{33}E_3) \end{cases} \quad (1.8)$$

$$\begin{bmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{bmatrix} = \varepsilon_0 \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix} \quad (1.9)$$

各向异性的电介质内,  $D$  与  $E$ ,  $P$  之间的关系可由式(1.2)和式(1.6)得出:

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_0(1 + \alpha_{ij}) \quad (1.10)$$

即

$$\begin{aligned} \varepsilon_{11} &= \varepsilon_0(1 + \alpha_{11}), \varepsilon_{12} = \varepsilon_0\alpha_{12}, \varepsilon_{13} = \varepsilon_0\alpha_{13} \\ \varepsilon_{22} &= \varepsilon_0(1 + \alpha_{22}), \varepsilon_{23} = \varepsilon_0\alpha_{23}, \varepsilon_{33} = \varepsilon_0\alpha_{33} \end{aligned} \quad (1.11)$$

其矩阵形式为

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} = \varepsilon_0 \begin{bmatrix} 1 + \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & 1 + \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & 1 + \alpha_{33} \end{bmatrix} \quad (1.12)$$

介电常数是表征压电体介电或极化性质的物理量。介电常数的大小反映了材料的极化强度对外电场的响应大小, 即介电常数越大, 同样大小的电场所引发的极化强度就越大。

式(1.7)中的介电常数( $\varepsilon_{ij}$ )和式(1.2)中的电极化率( $\alpha_{ij}$ )都是二阶张量。在恒定静电场中, 它们是对称张量, 可以从电场中静电自由能密度的变化, 直接

获得本征对称的充分条件。

由麦克斯韦方程可得出，静电自由能密度的微分式为

$$dU = \sum_i E dD_i \tag{1.13}$$

而静电自由能  $F$  为

$$F = U - \sum_i E_i D_i \tag{1.14}$$

则

$$dF = - \sum_i E_i dD_i \tag{1.15}$$

式中， $U$  为内能。考虑  $F$  是  $E$  的函数，对  $F$  的二次交叉导数相等，即

$$\frac{\partial D_i}{\partial E_j} = \frac{\partial D_j}{\partial E_i} \tag{1.16}$$

因此， $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$ 。

各种晶体的介电常数数目与晶体的对称性有关，不同晶系的晶体对称性不一样，各向异性也就不同，反映在介电性质上就是它们的独立介电常数的数目不同。完全各向异性体的独立介电常数有 6 个，完全各向同性体的独立介电常数只有 1 个，而且有压电效应晶体的对称性介于完全各向异性体和完全各向同性体之间，可以预料它们的独立介电常数的数目是 1~6 个。具有压电效应晶体的各种独立常数的数目见表 1.1。

表 1.1 具有压电效应晶体的各种独立常数的数目

| 晶系   | 点群           | 独立常数的数目 |    |    | 晶系 | 点群           | 独立常数的数目 |    |    |
|------|--------------|---------|----|----|----|--------------|---------|----|----|
|      |              | 介电      | 弹性 | 压电 |    |              | 介电      | 弹性 | 压电 |
| 三斜   | 1            | 6       | 21 | 18 | 三角 | 3            | 2       | 7  | 6  |
| 单斜   | $m$          | 4       | 13 | 10 |    | $3m$         | 2       | 6  | 4  |
|      | 2            | 4       | 13 | 8  |    | 32           | 2       | 6  | 2  |
| 正交   | $mm2$        | 3       | 9  | 5  |    | 6            | 2       | 5  | 4  |
|      | 222          | 3       | 9  | 3  |    | $\bar{6}$    | 2       | 5  | 2  |
|      | 4            | 2       | 7  | 4  | 六角 | $6mm$        | 2       | 5  | 3  |
|      | $\bar{4}$    | 2       | 7  | 4  |    | $\bar{6} m2$ | 2       | 5  | 1  |
| 四方   | $4mm$        | 2       | 6  | 3  |    | 622          | 2       | 5  | 1  |
|      | $\bar{4} m2$ | 2       | 6  | 2  |    | 23           | 1       | 3  | 1  |
|      | 422          | 2       | 6  | 1  | 立方 | $\bar{4} 32$ | 1       | 3  | 1  |
| 压电陶瓷 |              | 2       | 5  | 3  |    |              |         |    |    |

## 1.1.2 弹性常数

在外力作用下，物体的大小和形状都要发生变化，称为形变。如果外力撤消后，物体不能恢复原形状，这种性质就称为塑性；如果外力撤消后，物体能够恢复原状，则这种性质称为弹性。完全弹性或塑性的物体是不存在的，物体的弹性有一定的限度，称为弹性限度，超过该限度就称为塑性。与压电有关的问题都属于弹性范围内的问题。

表征物体弹性行为的主要参数为弹性常数，它是反映物体应力和应变关系的宏观物理量。对于压电体来说，在弹性限度范围内，其应力（ $T$ ）和应变（ $S$ ）的关系服从胡克定律，即

$$S = sT \quad (1.17)$$

$$T = cS \quad (1.18)$$

式中， $s$  为弹性柔顺常数，表示物体在单位应力作用下发生的应变； $c$  为弹性刚度常数，表示使物体产生单位形变所需的应力。对于各向异性的弹性体，可表示为

$$S_{ij} = \sum_{k,l} s_{ijkl} T_{kl}, (i, j, k, l = 1, 2, 3) \quad (1.19)$$

$$T_{ij} = \sum_{k,l} c_{ijkl} S_{kl}, (i, j, k, l = 1, 2, 3) \quad (1.20)$$

式中， $s_{ijkl}$  和  $c_{ijkl}$  为四阶张量； $S_{ij}$  和  $T_{ij}$  为二阶对称张量。

在各向异性的弹性体内， $S_{ij}$  和  $T_{ij}$  的独立分量只有 6 个，弹性柔顺常数  $s_{ijkl}$  和弹性刚度常数  $c_{ijkl}$  可简化为只有 36 个分量，其中独立分量最多为 21 个，则式 (1.19)、式 (1.20) 可分别扩展为

$$\begin{cases} S_1 = s_{11}T_1 + s_{12}T_2 + s_{13}T_3 + s_{14}T_4 + s_{15}T_5 + s_{16}T_6 \\ S_2 = s_{21}T_1 + s_{22}T_2 + s_{23}T_3 + s_{24}T_4 + s_{25}T_5 + s_{26}T_6 \\ S_3 = s_{31}T_1 + s_{32}T_2 + s_{33}T_3 + s_{34}T_4 + s_{35}T_5 + s_{36}T_6 \\ S_4 = s_{41}T_1 + s_{42}T_2 + s_{43}T_3 + s_{44}T_4 + s_{45}T_5 + s_{46}T_6 \\ S_5 = s_{51}T_1 + s_{52}T_2 + s_{53}T_3 + s_{54}T_4 + s_{55}T_5 + s_{56}T_6 \\ S_6 = s_{61}T_1 + s_{62}T_2 + s_{63}T_3 + s_{64}T_4 + s_{65}T_5 + s_{66}T_6 \end{cases} \quad (1.21)$$

$$\begin{cases} T_1 = c_{11}S_1 + c_{12}S_2 + c_{13}S_3 + c_{14}S_4 + c_{15}S_5 + c_{16}S_6 \\ T_2 = c_{21}S_1 + c_{22}S_2 + c_{23}S_3 + c_{24}S_4 + c_{25}S_5 + c_{26}S_6 \\ T_3 = c_{31}S_1 + c_{32}S_2 + c_{33}S_3 + c_{34}S_4 + c_{35}S_5 + c_{36}S_6 \\ T_4 = c_{41}S_1 + c_{42}S_2 + c_{43}S_3 + c_{44}S_4 + c_{45}S_5 + c_{46}S_6 \\ T_5 = c_{51}S_1 + c_{52}S_2 + c_{53}S_3 + c_{54}S_4 + c_{55}S_5 + c_{56}S_6 \\ T_6 = c_{61}S_1 + c_{62}S_2 + c_{63}S_3 + c_{64}S_4 + c_{65}S_5 + c_{66}S_6 \end{cases} \quad (1.22)$$

表示为矩阵形式则为

$$\begin{bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & s_{14} & s_{15} & s_{16} \\ s_{21} & s_{22} & s_{23} & s_{24} & s_{25} & s_{26} \\ s_{31} & s_{32} & s_{33} & s_{34} & s_{35} & s_{36} \\ s_{41} & s_{42} & s_{43} & s_{44} & s_{45} & s_{46} \\ s_{51} & s_{52} & s_{53} & s_{54} & s_{55} & s_{56} \\ s_{61} & s_{62} & s_{63} & s_{64} & s_{65} & s_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{bmatrix} \quad (1.23)$$

### 1.1.3 压电效应与压电常数

压电体具有压电效应,其反映了压电体介电性质和弹性性质之间的耦合作用,其耦合关系用压电系数表征。根据耦合原理的不同,压电效应分为正压电效应和逆压电效应两种。

晶体的正压电效应如图 1.2 所示。当晶体不受外力作用时,正负电荷的中心重合,整个晶体的总电偶极矩等于零,因而晶体表面没有电荷。当沿某一方向对晶体施加机械力时,晶体就会发生变形而导致正负中心不重合,也就是电偶极矩发生了变化,从而引起晶体表面的荷电现象。图 1.2 (b) 和图 1.2 (c) 分别为晶体受压缩及拉伸时荷电的情况,在这两种情况下,晶体表面带电的符号相反,所以这种没有电场作用,由机械力的作用使电介质晶体产生极化并形成晶体表面电荷的现象,即由“压力”产生“电”的现象称为正压电效应。与上述情况相反,将具有压电效应的电介质晶体置于电场中,电场作用会引起晶体内部正负电荷中心的位移,这一极化位移又导致晶体发生形变,这种由“电”产生“机械形变”的现象称为逆压电效应,如图 1.3 所示。

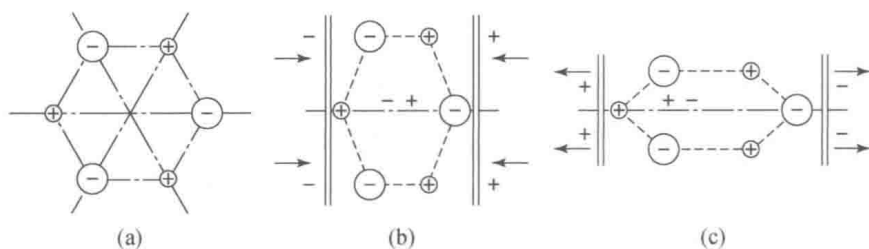


图 1.2 正压电效应机理示意图

晶体是否具有压电性,是由晶体结构的对称性所决定的。具有对称中心的晶体永远不可能具有压电性,因为在这样的晶体中,正负电荷中心的对称式排列不会因形变而受到破坏。因此,仅仅由机械力的作用并不能使它们的正负电荷中心之间发生不对称的相对位移,也就不可能使之产生极化,压电效应只能出现于构造上不存在对称中心的异极晶体中。压电陶瓷体内则具有类似铁磁材料“磁畴”

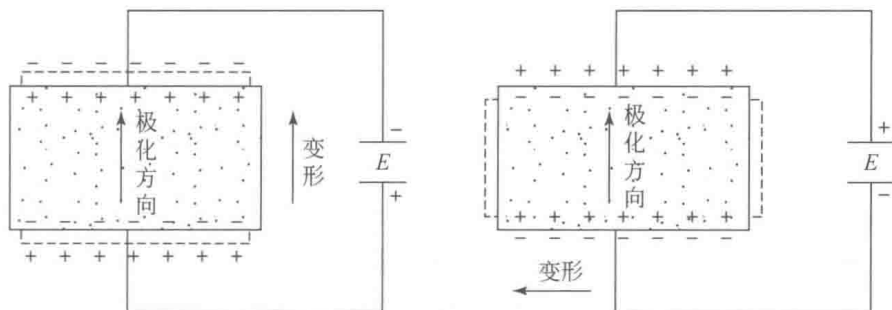


图 1.3 逆压电效应机理示意图

结构的“电畴”结构，未经极化的压电陶瓷电畴内自发极化方向是任意的，如图 1.4 (a) 所示，这使得压电陶瓷在宏观上不表现压电性。在一定温度下，当对压电陶瓷施加强直流电场并叠加一个小的交流电场时，由于交流电场很弱，电畴受到的电场力不足以使其转向，但可以引起边界的移动，电畴的极性会转向极化电场的方向，如图 1.4 (b) 所示；当电场取消后，各电畴的自发极化在一定程度上按原来外加电场方向取向，压电陶瓷内部仍存在着很强的剩余极化强度，如图 1.4 (c) 所示；剩余极化强度在压电陶瓷内部所建立的电场使其表面出现异号束缚电荷，如图 1.4 (d) 所示。由于束缚电荷被其从外界吸引来的表面电荷层屏蔽，极化后的压电陶瓷在自由状态下不显电性。对极化后的压电陶瓷施加外力，其形体的改变会使得剩余极化强度发生变化，引起陶瓷表面吸附的自由电荷数量发生变化，形成充放电现象，这就是压电陶瓷所表现出的正压电效应。当对极化后的压电陶瓷施加与极化方向平行的电场时，剩余极化强度随电场强度的改变而相应地增大或减小，即陶瓷内部束缚电荷间的距离发生变化，使压电陶瓷产生了形变，这就是压电陶瓷所表现出来的逆压电效应。

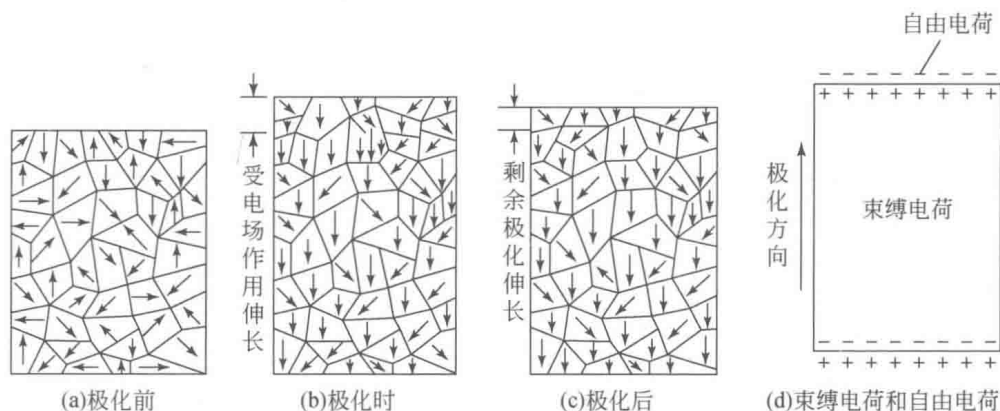


图 1.4 压电陶瓷的极化过程

压电体介电性质和弹性性质之间的耦合作用可以非常近似地用两个电变量和机械变量之间的线性关系来描述，联系电变量和弹性变量的物态方程可表示为

$$\begin{cases} D = dT + \varepsilon^T E \\ S = s^E T + dE \end{cases} \quad (1.24)$$

式中，第一个方程表示正压电效应，第二个方程表示逆压电效应。 $T$ 、 $S$ 、 $D$ 、 $E$  分别为应力、应变、电位移及电场； $d$ 、 $s^E$ 、 $\varepsilon^T$  分别为压电应变常数、恒电场 ( $E=0$ ) 时的弹性柔顺常数及恒应力 ( $T=0$ ) 时的介电常数。

在所有压电介质中，弹性、介电和压电的性质都与方向有关，当沿压电体（点群  $\infty mm$ ）的极化方向（3 轴）施加压应力 ( $T_3$ ) 时，在电极面  $A_3$  上所产生的电荷密度  $\sigma_3 = d_{33}T_3$ ，在 MKSQ 单位制中，电位移  $D_3 = \sigma_3$ ，则可以得出：

$$D_3 = d_{33}T_3 \quad (1.25)$$

式中， $d_{33}$  为压电常数，角标中的第一个数字代表电场方向或电极面的垂直方向，第二个数字指应力或应变方向。

同理，沿 1 轴和 2 轴方向分别施加机械应力  $T_1$  和  $T_2$ ，在电极面  $A_3$  上会产生相应的电位移：

$$D_3 = d_{31}T_1 \quad (1.26)$$

$$D_3 = d_{32}T_2 \quad (1.27)$$

因此，当压电体同时受到来自上述三个不同方向的应力作用时，电极面  $A_3$  上产生的电位移和应力的关系为

$$D_3 = d_{31}T_1 + d_{32}T_2 + d_{33}T_3 \quad (1.28)$$

考虑压电晶体的对称性，式 (1.24) 通常可用系列特组方程来代替：

$$\begin{cases} D_1 = d_{15}T_5 + \varepsilon_1 E_1 \\ D_2 = d_{15}T_4 + \varepsilon_2 E_2 \\ D_3 = d_{33}T_3 + d_{31}(T_1 + T_2) + \varepsilon_3 E_3 \end{cases} \quad (1.29)$$

$$\begin{cases} S_1 = s_{11}^E T_1 + s_{12}^E T_2 + s_{13}^E T_3 + d_{31} E_3 \\ S_2 = s_{11}^E T_2 + s_{12}^E T_1 + s_{13}^E T_3 + d_{31} E_3 \\ S_3 = s_{33}^E T_3 + s_{13}^E (T_1 + T_2) + d_{33} E_3 \\ S_4 = s_{44}^E T_4 + d_{15} E_2 \\ S_5 = s_{44}^E T_5 + d_{15} E_1 \\ S_6 = s_{66}^E T_6 \end{cases} \quad (1.30)$$

式中，下标 3 表示极化轴；1 和 2 表示垂直于 3 轴的平面内任意选择的正交轴；下标 4、5 和 6 分别表示垂直于 1、2 和 3 轴的平面内的切应力和切应变，如  $S_4$  的切应变，即垂直于 1 轴的平面内两个初始正交轴之间角度变化的度量。

习惯上，常数  $d$  的第一个下标表示电场方向或电极面的垂直方向，而第二个下标是机械变形或应力的分量。因为所有的有效应力和电场分量都出现在式 (1.29) 和式 (1.30) 的右边，所以压电常数具有偏导数的性质。

介电常数 $\epsilon_1$ 和 $\epsilon_3$ 表示应力不变( $T=0$ )时的电位移,称为自由介电常数,常用 $\epsilon^T$ 表示。同样,弹性柔顺常数 $s_{11}, \dots$ 表示在电场不变的情况下应变和应力的相互作用,常用 $s^E$ 表示电场恒定( $E=0$ )时的弹性柔顺常数,称为“短路”弹性常数。此外,每个弹性常数 $s_{11}, \dots$ 都表示单独一个应力分量作用,而其他分量保持固定时(没有横向抑制的条件)的关系。在这个限制内,应力和应变是可以互换的,即 $s_{31}=s_{13}$ 。严格来讲,介电常数 $\epsilon$ 也是一个张量,应有两个下标,但对于没有斜向压力或电场的压电陶瓷来说,一个下标就足以表示出完整的系统。

同时,需要注意的是,在垂直于极性轴平面上的切应变是不会被压电性所激励出来的,故式(1.30)的最后一个方程只是为了保持其完整性而给出的。

## 1.2 压电材料

### 1.2.1 压电晶体

人们对于压电学的认识首先是从晶体开始的,因此,了解有关晶体的物理特性对于深入了解压电学,并利用压电材料及技术为人类服务具有积极的作用。

自1880年法国物理学家居里兄弟首次发现石英( $\text{SiO}_2$ )晶体具有压电性后,经过两次世界大战期间的发展与应用,石英晶体压电技术已经从理论到实践得到了迅速发展,目前已经广泛应用于通信、电子及军事等方面,成为用量仅次于单晶硅的电子材料。石英晶体是一种无色透明晶体,在标准大气压下,其熔点为 $1713^\circ\text{C}$ ,在不同的热力学条件下具有12种晶态。石英晶体属于无对称中心的晶体,当其在某一方向受到应力作用时,电平衡被破坏,从而产生压电效应。石英晶体的这种压电性与其内部结构有关,其压电效应机理在图1.2中已经做了阐释。由于结晶度良好的天然水晶(石英晶体)储量有限,符合应用需求的压电石英晶体更为稀少,人们开始探索采用人工合成的方法获得高品质的压电石英晶体,因此有时也将这种在人为控制的理想环境中人工合成的石英晶体称为“养晶”或“人造水晶”。目前,人造石英晶体的生长主要是采用水热合成法在特制的高压反应釜内进行,经过不断地研究创新,目前人工培育出来的人造水晶质量已经可以和天然水晶相媲美,也正是由于高压反应釜的出现,人造水晶得以大批量生产,从而满足了现代工业对压电石英晶体的需求。

自压电石英晶体发现及应用之后,人们又相继发现了数千种具有压电效应的晶体,但并不是所有的压电晶体都具有实用价值,而要综合考虑压电晶体的压电常数、机电耦合系数、化学稳定性、机械强度、可加工性和晶体生长难易程度等因素。由于铁电晶体一般都有良好的压电、热释电和电光性能,故根据铁电晶体的晶体结构划分原则,可将压电晶体大致分为以下三大类。