复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 26 卷 第 6 期 12 月 2009 年
Vol. 26 No. 6 December 2009

文章编号：1000-3851(2009)06-0133-05

1-3 型聚合物改性水泥基压电复合材料的制备及其性能

黄世峰[1]，郭丽丽[1]，刘亚妹[1]，徐东宇[2]，程　新*[1]
(1. 济南大学 材料科学与工程学院，济南 250022；2. 山东大学 晶体材料研究所，济南 250100)

摘　要： 采用切割-浇注法，以聚合物改性硫铝酸盐水泥为基体，铌锂锆钛酸铅(简称 P(LN)ZT)为功能体制备了 1-3 型聚合物改性水泥基压电复合材料。研究了 P(LN)ZT 陶瓷体积分数对复合材料的压电和介电性能的影响。结果表明：随着 P(LN)ZT 陶瓷体积分数的增加，压电应变常数 d_{33}、相对介电常数 ε_r 和声阻抗率 Z 呈现明显的增大趋势；而压电电压常数 g_{33} 和介电损耗 $\tan\delta$ 则呈现下降趋势。与 P(LN)ZT 陶瓷相比较，1-3 型压电复合材料厚度方向振动增强，机械品质因素明显降低，当 P(LN)ZT 陶瓷体积分数为 30.86%时，其声阻抗率为 8.24×10^6 N·s/m^3，接近于混凝土的声阻抗率 9.0×10^6 N·s/m^3，适用于制作混凝土超声无损检/监测换能器。

关键词： 聚合物改性水泥；1-3 型压电复合材料；压电性能；介电性能；机电性能；声阻抗
中图分类号： TB332；TU525　　**文献标志码：** A

Fabrication and properties of 1-3 polymer modified cement piezoelectric composites

HUANG Shifeng[1], GUO Lili[1], LIU Yamei[1], XU Dongyu[2], CHENG Xin*[1]
(1. Shool of Materials Science and Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China;
2. Institute of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China)

Abstract: Piezoelectric ceramic (lead niobium lithium zirconate titanate, P(LN)ZT), sulphoaluminate cement and polymer were used to fabricate polymer modified cement piezoelectric composites by the cut-filling technique. The influence of P(LN)ZT volume fraction on the piezoelectric and dielectric properties of composites was investigated. The results show that as the P(LN)ZT volume fraction increases, the piezoelectric strain factor d_{33}, relative dielectric factor ε_r and the acoustic impedance Z increase evidently, while the piezoelectric voltage factor g_{33} and the dielectric loss $\tan\delta$ decrease. Compared with P(LN)ZT, the vibration at thickness mode of 1-3 type piezoelectric composite is strengthened, however the electromechanical quality factor is reduced. When P(LN)ZT volume fraction is 30.86%, the acoustic impedance value is 8.24×10^6 N·s/m^3, which is close to that of the concrete (9.0×10^6 N·s/m^3) and suitable for fabricating transducers for non destructive inspection.

Keywords: polymer modified cement; 1-3 piezoelectric composites; piezoelectric properties; dielectric properties; electromechanical properties; acoustic impedance

目前，在土木工程领域中，利用智能材料对一些重大土木工程建筑(如大跨桥梁、高耸建筑和核建筑等)实施在线健康检/监测和预报已引起人们的广泛关注[1-3]。然而，由于土木工程领域中的智能材料研究起步较晚，目前所用的智能材料大多沿用其它领域已比较成熟的材料，如记忆合金、光导纤维、压电陶瓷和压电聚合物等。这些智能材料与土木工程领域中最主要的结构材料——混凝土存在非常明显的相容性问题[4-5]，如声阻抗匹配问题、温致湿致变形协调性问题、界面粘结性问题等，从而制约了土木工程结构的智能化发展。但将压电陶瓷与水泥复合，得到的水泥基压电复合材料既具有良好的压电性能，又有与混凝土声阻抗相匹配的特性，从而备受关注[6]。其中，1-3 型水泥基压电复合材料因集中了各相材料的优点，互补了单相的缺点，具有低声阻抗率、高机电耦合系数和低机械品质因素等优点，使其在混凝土结构无损检测的应用领域更具明显的优势[7-9]。

收稿日期： 2008-12-15；**收修改稿日期：** 2009-04-07
基金项目： 国家自然科学基金(50672032)；山东省优秀中青年科学家科研奖励基金(2008BS04016)
通讯作者： 程　新，教授，博士生导师，研究方向为水泥基材料　E-mail: mse_huangsf@ujn.edu.cn

为增强水泥基体与压电陶瓷的结合强度，提高1-3型水泥基压电复合材料的柔韧性和整体性能，本文中以聚合物改性水泥为基体，制备1-3型聚合物改性水泥基压电复合材料，主要研究压电陶瓷的体积分数对复合材料压电性能、介电常数及声阻抗率的影响规律，为1-3型水泥基压电智能复合材料用于土木工程健康检/监测奠定理论基础。

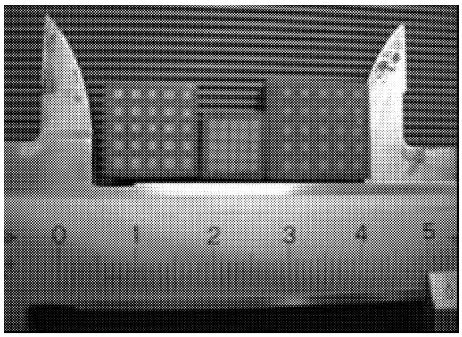
1　实　验

1.1　样品制备

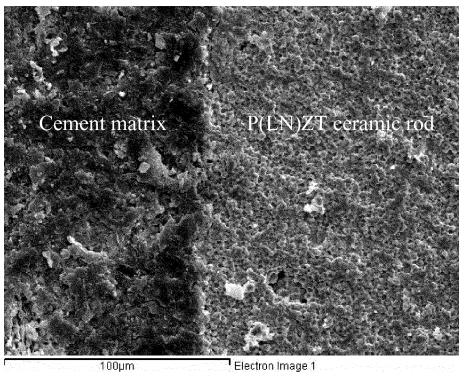
以长期性能较稳定的硫铝酸盐水泥和流动性好的聚合物(AB-灌浆树脂)为基体，铌锂锆钛酸铅(简称P(LN)ZT)为功能体，采用切割-浇注法制备1-3型聚合物改性水泥基压电复合材料。首先在极化好的P(LN)ZT压电陶瓷块上，在垂直于陶瓷极化轴的面上，沿着互相垂直的2个方向切割一系列的陶瓷柱。切割过程中，保持陶瓷柱的截面积为1 mm×1 mm，通过改变陶瓷柱间距来改变陶瓷的体积分数。制备的不同复合材料的陶瓷柱间距分别为0.34、1.00、1.25、1.50、1.75 mm，陶瓷柱的数目为5×5。用丙酮彻底清洗干净后，将其固定在模具内。按照水泥与聚合物质量比为1.5充分搅拌后进行浇注。为了使基体与P(LN)ZT陶瓷柱结合紧密，减少基体与P(LN)ZT陶瓷柱的界面及内部气孔的存在，将试样连同模具共同置于真空箱中抽真空。因为气孔的存在易使声波产生全反射，而且会导致力的传递不连续，从而影响复合材料的性能。将制备好的试样在标准养护箱内(20℃，100%RH)养护7天后，将其上下2个平行表面分别进行打磨、抛光，用丙酮擦洗试样表面，然后两面均匀涂上薄低温导电银浆，即可得到厚度为7.50 mm，体积分数分别为17.36%、20.66%、25.00%、30.86%和61.81%的1-3型聚合物改性水泥基压电复合材料，部分试样如图1(a)所示。图1(b)为样品的SEM图，由图可以看出，基体与功能相的界面结合良好。

1.2　性能测试

在ZJ-3A型准静态测量仪上测试压电应变常数d_{33}；采用HP4294A精密阻抗测试仪测量谐振频率和反谐振频率及相应的阻抗$|Z|$，同时测量出试样的电容C，计算出相对介电常数ε_r及压电电压常数g_{33}，测试频率为1 kHz。ε_r及g_{33}可由下式得到：



(a) Piezoelectric composite specimen



(b) SEM

图1　1-3型聚合物改性水泥基压电复合材料试样及其SEM照片

Fig. 1　Photo and SEM of 1-3 polymer modified cement piezoelectric composite

$$\varepsilon_r = \frac{Ct}{A\varepsilon_0} \tag{1}$$

$$g_{33} = \frac{d_{33}}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \tag{2}$$

式中：t表示试样的厚度；A表示试样的表面积；ε_0=8.85 pF/m，表示真空介电常数。

2　结果与分析

2.1　聚合物改性水泥基压电复合材料的压电性能

图2为聚合物改性水泥基压电复合材料的压电常数随P(LN)ZT体积分数的变化曲线。由图可以看出，随着P(LN)ZT体积分数的增加，复合材料的压电应变常数d_{33}逐渐增大。这是因为

$$d_{33} = \frac{v_1 d_{33(1)} s_{33(2)}}{s_{33(1)} v_2 + s_{33(2)} v_1} = \frac{d_{33(1)} s_{33(2)}}{(s_{33(2)} - s_{33(1)}) + s_{33(1)}/v_1} \tag{3}$$

式中：$d_{33(1)}$为P(LN)ZT压电陶瓷的压电应变常数；$s_{33(1)}$和$s_{33(2)}$分别为P(LN)ZT压电陶瓷和聚合物改性水泥的弹性柔度系数；v_1和v_2分别为P(LN)ZT陶瓷和聚合物改性水泥的体积分数。

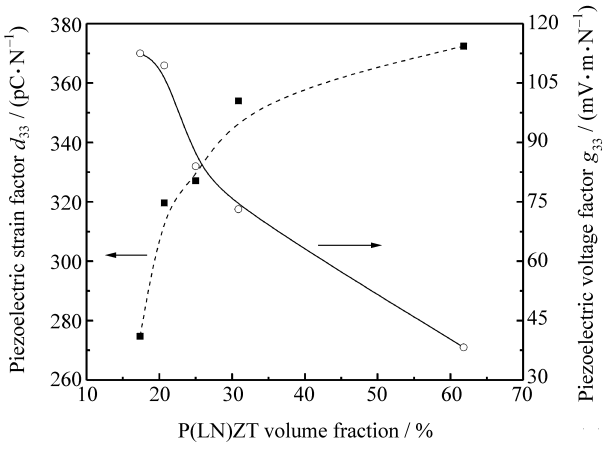


图 2 聚合物改性水泥基压电复合材料的压电常数随 P(LN)ZT 体积分数变化曲线

Fig. 2 Variation of piezoelectric factor of the composites with P(LN)ZT volume fractions

由于 $d_{33(1)}$、$s_{33(1)}$ 和 $s_{33(2)}$ 均为常数，d_{33} 与 P(LN)ZT 陶瓷的体积分数 v_1 成正比；即随着 P(LN)ZT 陶瓷体积分数的增大，复合材料的 d_{33} 增大。

由图 2 还可看出，随着 P(LN)ZT 陶瓷体积分数的增加，g_{33} 呈下降趋势，与单相 P(LN)ZT 陶瓷的 g_{33} 相比，复合材料的 g_{33} 明显要大得多。这是因为 $g_{33}=d_{33}/(\varepsilon_{33}\varepsilon_0)$，在整个体积分数变化范围内，复合材料的介电常数均比单相 P(LN)ZT 陶瓷的介电常数(2000)小得多，同时，d_{33} 随 P(LN)ZT 陶瓷体积分数的减少下降较慢，故压电复合材料的 g_{33} 比单相 P(LN)ZT 陶瓷的 g_{33} 大。当 P(LN)ZT 体积分数为 61.81% 时，复合材料的 g_{33} 值高达 38.25 mV·m/N，而单相 P(LN)ZT 的 g_{33} 值仅为 24.71 mV·m/N。正是由于压电复合材料的 g_{33} 较大，使其传感性能大大提高。

2.2 聚合物改性水泥基压电复合材料的介电性能

图 3(a)为压电复合材料的相对介电常数随 P(LN)ZT 体积分数的变化曲线。随着 P(LN)ZT 陶瓷体积分数的增加，复合材料的相对介电常数 ε_r 线性增大。这是因为 1-3 型聚合物改性水泥基压电复合材料的介电常数可以用下式给出：

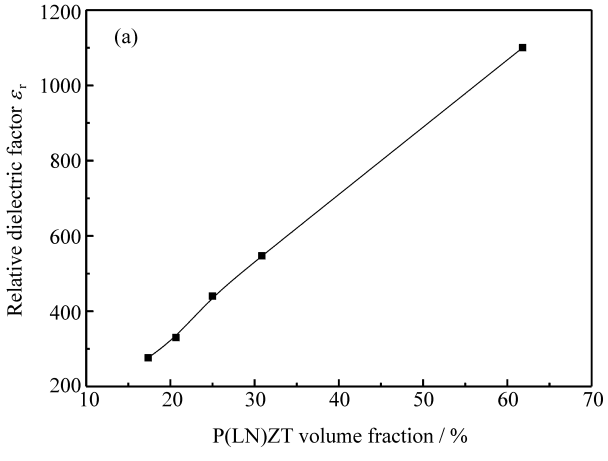
$$\varepsilon_r=v_1\varepsilon_1+v_2\varepsilon_2 \tag{4}$$

式中，ε_1 和 ε_2 分别为 P(LN)ZT 陶瓷、聚合物改性水泥的相对介电常数。由于 P(LN)ZT 陶瓷的相对介电常数 ε_1(2000)远大于聚合物改性水泥的相对介电常数 ε_2(10.21)，在这种情况下，聚合物改性水泥基压电复合材料的介电常数 $\varepsilon_r\approx v_1\varepsilon_1$。因此，复合材料的介电常数基本与压电陶瓷的体积分数成正比。

图 3(b)为压电复合材料介电损耗随 P(LN)ZT 体积分数的变化曲线。由图可知，随着 P(LN)ZT 陶瓷体积分数的增加，复合材料的介电损耗 $\tan\delta$ 呈下降的趋势。这可能是因为 P(LN)ZT 陶瓷的介电损耗(0.02)小于聚合物改性水泥基体的介电损耗(0.31)的缘故。

2.3 聚合物改性水泥基压电复合材料的机电耦合性能

图 4 为压电复合材料和压电陶瓷的阻抗特性曲线。由图可以看出，在 0～1 MHz 频率范围内，P(LN)ZT 压电陶瓷存在一系列径向高阶模式振动及径向与厚度振动耦合产生的耦合谐振。与



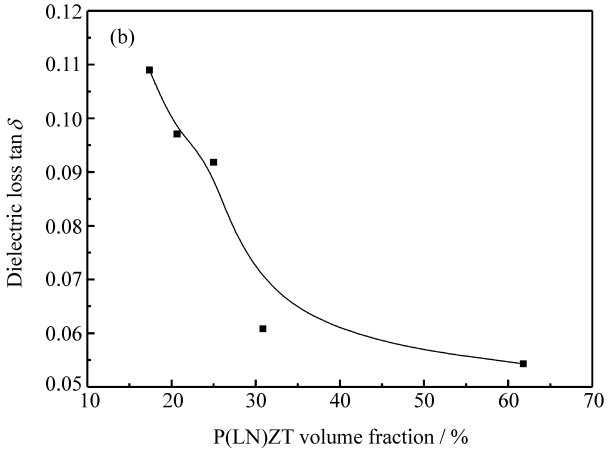


图 3 复合材料的相对介电常数及介电损耗随 P(LN)ZT 体积分数变化曲线

Fig. 3 Variation of relative dielectric factor and dielectric loss of the composites with P(LN)ZT volume fractions

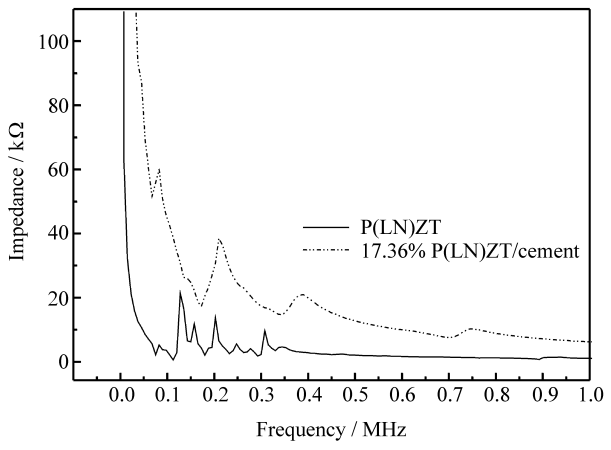


图 4　压电复合材料和压电陶瓷的阻抗特性曲线

Fig. 4　Impedance of piezoelectric composites and P(LN)ZT

P(LN)ZT陶瓷相比，复合材料的谐振峰明显少于陶瓷，主振动远大于其它振动。在 0～1 MHz 范围内，除在 75.04 kHz 处有一较弱的平面谐振模外，仅有单一的厚度谐振模，谐振频率为 150.04 kHz，其带宽(39.48 kHz)较陶瓷(1.93 kHz)的增大。这些特性在提高压电换能器的发射效率和接收灵敏度方面更具潜力。

表 1 列出了不同 P(LN)ZT 陶瓷体积分数压电复合材料的平面机电耦合系数 K_P和厚度机电耦合系数 K_t。从表中可以看出，对于单相的 P(LN)ZT 陶瓷，$K_P > K_t$，径向模对厚度模干扰较大，而对于不同 P(LN)ZT 体积分数的压电复合材料，其 K_P 均比单相 P(LN)ZT 陶瓷的 K_P小，而厚度机电耦合系数 K_t则大于 P(LN)ZT 陶瓷的，且 $K_P < K_t$，K_t/K_P最高达 1.73，这使得各向异性增大，径向模受到抑制，能量更集中于厚度模，从而使得厚度方向的谐振增强。这是因为，P(LN)ZT 陶瓷的声阻抗率 $Z \approx 40 \times 10^6$ N·s/m^3，而聚合物改性水泥的声阻抗率远小于 P(LN)ZT 陶瓷的，径向模振动时，声能从高阻抗率的 P(LN)ZT 陶瓷柱传播到低声阻抗率的聚合物改性水泥，透射率很低；另一方面，由于聚合物的黏滞系数很大，其加入水泥中后，使得基体的黏滞系数很大，衰减系数相应的也很大，这样声波从高声阻抗率的 P(LN)ZT 陶瓷柱传播到高吸收系数的基体时，只有小部分声能传递给基体，大部分声能被衰减，使得径向模式振动被抑制，只有纵波的传播[10]。因此 K_P小于 P(LN)ZT 陶瓷的，能量更集中于厚度模，复合材料的 K_t逐渐增大。

表 1　机电耦合系数 K_P、K_t和机械品质因素 Q_m与 P(LN)ZT 体积分数的关系

Table 1　Variation of electromechanical coupling factor K_P, K_t and mechanical quality factor Q_m with different P(LN)ZT volume fractions

Volume fractions/%	17.36	20.66	25.00	30.86	61.81	100.00
K_P/%	46.83	46.83	44.94	44.94	43.14	65.00
K_t/%	53.24	59.19	57.20	67.07	74.56	48.00
Q_m	3.80	3.12	4.48	3.96	1.89	85.00

另外，复合材料的机械品质因素 Q_m明显低于 P(LN)ZT 压电陶瓷相的，这对于制作宽频、高灵敏度的换能器更有利。

2.4　聚合物改性水泥基压电复合材料的声阻抗

作为换能器用 1-3 型压电复合材料，声阻抗率 Z 是一个非常重要的参数。复合材料的声阻抗率为

$$Z = \rho V \tag{5}$$

$$V = 2 f_s t \tag{6}$$

其中：V 为声速；t 为样品厚度；f_s为样品谐振频率；ρ 为样品密度。根据 1-3 型压电复合材料的谐振频率、厚度及密度可计算出复合材料的声阻抗率 Z。

图 5 为压电复合材料的声阻抗率随 P(LN)ZT 陶瓷体积分数的变化曲线。由图可以看出，随着 P(LN)ZT 陶瓷体积分数的增加，复合材料的声阻抗率呈逐渐增大的趋势。这是因为声阻抗率是复合材料的密度 ρ 与声速 V 的乘积，而陶瓷的密度大于聚合物改性水泥的密度，所以随 P(LN)ZT 陶瓷体

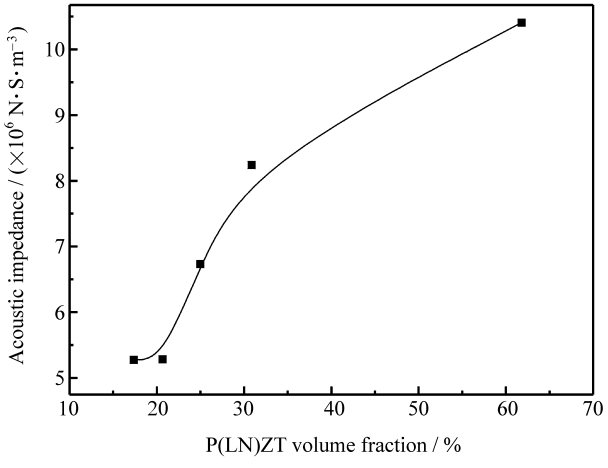


图 5　压电复合材料的声阻抗率随 P(LN)ZT 体积分数的变化曲线

Fig. 5　Acoustic impedance of the composites with different P(LN)ZT volume fractions

积分数的增大，复合材料的密度 ρ 增大；同时，在样品厚度一定的情况下，f_s 随 P(LN)ZT 陶瓷体积分数的增大而增大，故声速也增大：最终复合材料的声阻抗率随陶瓷体积分数的增加而增大。

由于混凝土的声阻抗率约为 9×10^6 N·s/m^3，而纯陶瓷的声阻抗率约 40×10^6 N·s/m^3，因此通过调节聚合物改性水泥和压电陶瓷的体积分数，可以使复合材料的声阻抗达到与混凝土声阻抗相匹配的状态。由图可看出，当压电陶瓷的体积分数为 30.86%时，复合材料声阻抗率为 8.24×10^6 N·s/m^3，此值远小于 P(LN)ZT 陶瓷的声阻抗率。此外，水泥的声阻抗率约为 7×10^6 N·s/m^3，环氧树脂的声阻抗率约为 3×10^6 N·s/m^3，所以通过调节水泥与聚合物的比例，在声阻抗与混凝土相匹配的状态下，陶瓷的体积分数可以相应地增加，这样复合材料可以具有较高的机电耦合系数。

3 结 论

(1) 随着 P(LN)ZT 压电陶瓷体积分数的增加，聚合物改性水泥基压电复合材料的压电应变常数 d_{33} 呈非线性增大，压电电压常数 g_{33} 呈非线性减小；相对介电常数 ε_r 基本呈线性增大，而介电损耗 $\tan\delta$ 则呈现下降的趋势。

(2) 与 P(LN)ZT 压电陶瓷相比较，1-3 型压电复合材料厚度方向振动增强，机械品质因数明显降低。当 P(LN)ZT 体积分数为 61.81%时，复合材料的厚度机电耦合系数 K_t 为 74.56%，机械品质因素 Q_m 为 1.89，有利于提高超声换能器的发射效率和接收灵敏度。

(3) 随着 P(LN)ZT 陶瓷体积分数的增加，复合材料的声阻抗率呈逐渐增大趋势，通过调节 P(LN)ZT 陶瓷体积分数，可以使复合材料声阻抗达到与混凝土相匹配的状态。当 P(LN)ZT 体积分数为 30.86%时，其声阻抗率为 8.24×10^6 N·s/m^3，接近于混凝土的声阻抗率 9.0×10^6 N·s/m^3，因此非常适用于混凝土的超声无损检测。

(4) 通过调节水泥与聚合物的比例，在较高的陶瓷体积分数下，换能器可以具有较好的发射效率和接收灵敏度，同时又能使声阻抗与混凝土相匹配。

参考文献：

[1] Dong Biqin, Li Zongjin. Cement-based piezoelectric ceramic smart composites [J]. Composites Science and Technology, 2005, 65(9): 1363-1371.

[2] Aizawa S, Kakizawa T, Higasino M. Case studies of smart materials for civil structures [J]. Smart Materials and Structures, 1998, 7(5): 617-626.

[3] Tzou H S, Guran A. Structronics systemes: Smart structure, devices and systems Ⅰ, Ⅱ [M]. Singapore: World Scientific, 1998: 263-293.

[4] Li Zhongjin, Zhang Dong, Wu Keru. Cement-based 0-3 piezoelectric composites [J]. Journal of American Ceramic Society, 2002, 85(2): 305-313.

[5] 张 东，吴科如，李宗津. 水泥基压电机敏复合材料的可行性分析和研究 [J]. 建筑材料学报，2002，5(2)：141-146.
Zhang Dong, Wu Keru, Li Zongjin. Feasibility study of cement based piezoelectric smart composites [J]. Journal of Building Material, 2002, 5(2): 141-146.

[6] Cheng Xin, Huang Shifeng, Chang Jun. Piezoelectric, dielectric, and ferroelectric properties of 0-3 ceramic/cement composites [J]. Journal of Applied Physics, 2007, 101(9): 0941101(1-6).

[7] 黄世峰，叶正茂，王守德. 1-3 型水泥基压电复合材料的制备及性能 [J]. 复合材料学报，2007，24(2)：122-126.
Huang Shifeng, Ye Zhengmao, Wang Shoude. Fabrication and properties of 1-3 cement based piezoelectric composite [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(2): 122-126.

[8] Schmarje N, Kirk K J, Cochran S. 1-3 connectivity lithium niobate composites for high temperature operation [J]. Ultrasonics, 2007, 47(1/4): 15-22.

[9] 黄世峰，常 钧，秦 磊. 1-3 型水泥基压电复合材料传感器的性能 [J]. 复合材料学报，2008，25(1)：112-118.
Huang Shifeng, Chang Jun, Qin Lei. Properties of 1-3 cement based piezoelectric composite sensor [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 25(1): 112-118.

[10] 杨凤霞，王四德，兰从庆. 1-3 型 PZT/polymer 压电复合材料性能分析 [J]. 压电与声光，2001，23(1)：49-52.
Yang Fengxia, Wang Side, Lan Congqing. Analysis of 1-3 PZT/polymer piezoelectric composite material performances [J]. Piezoelectrics & Acoustooptics, 2001, 23(1): 49-52.