

模擬水泥壓電複合材料的壓電應變常數

Simulation for Piezoelectric Strain Constant of Cement-based Piezoelectric Composites

孫謀正¹ 潘煌鏗² 李柏昌³

¹ 國立高雄應用科技大學土木工程系碩士

² 國立高雄應用科技大學土木工程系教授

³ 行政院勞工委員會南區勞動檢查所營造業組組長

摘要

本研究整合微觀力學的介質理論及鐵電性區域轉換理論，得到壓電複合材料的本構方程式，用來預測水泥壓電複合材料的壓電應變常數。含球型介質的水泥壓電複合材料壓電應變常數和並聯模式的結果幾乎重疊，而扁平圓盤介質和串聯模式結果重疊。經模擬水泥含 18%、35%、50%、65% 和 70% PZT 的壓電應變常數，並與實驗數據比較，發現考慮機電耦合係數因素所預測的值較接近實驗結果。

關鍵字：水泥壓電材料，介質理論，鉛鈦酸鉛

Abstract

The cement-based piezoelectric composite is a two-phase composite consisting of cement paste as the matrix and the Lead Zirconate Titanate as the inclusion. The piezoelectric property of Lead Zirconate Titanate (inclusion) in the cement-based piezoelectric composite undergone the external loading will increase the piezoelectric behavior that can be applied to smart structures. Based on the inclusion theory and the domain switch of ferroelectric theory, a constitutive equation of the cement-based piezoelectric composite is derived to predict its piezoelectric strain constant. The piezoelectric strain constant for the cement-based piezoelectric composites containing the spherical LZT is close to that derived from the parallel model, and, on the contrary, the materials with the disc LZT are near to the results of the series model. The theoretical results by considering the electromechanical coupling factor approach to the experimental data for cement-based piezoelectric composite with 18%、35%、50%、65% 和 70% PZT value of cement-based piezoelectric composite.

Keywords: cement-based piezoelectric composite, inclusion theory, Lead Zirconate Titanate

一、前言

混凝土材料為目前我們使用最多的建築材料，但是由於它本身存在一定的缺陷，使得混凝土材料在使用的過程中會因為這些缺陷而發生危險，為了確保使用該材料的人員安全，便將智慧型結構系統的觀念應用在土木工程上，使混凝土材料是具有多種功能複合的結材料，具有力學、自監測、調節濕度、保溫、自控濕、自癒合、調節變形量...等多種功能，這些功能都是將智慧型結構系統應用在混凝土的目的。

在智慧型結構系統中智慧型材料與母體結構材料之間的相容性影響到智慧材料功能的發揮，甚至關係到整個智慧型結構系統的成功與否，相容性問題包含多方面，如阻抗配合性、界面粘結和變形一致性等，這些問題常常出現在智慧材料的實際使用中：如光導纖維材料的表面光滑，不易與母體材料形成良好的界面，進而影響應力和應變的有效傳遞，降低其感測精度。在實際工程中，常常採用導電式智慧材料製作應變計監測受力結果的變形情況，但是由於智慧材料和混凝土結構材料間的變形一致性的問題，監測的結構會由於混凝土熱脹冷縮、乾縮、潛變等因素的干擾而變得沒有意義，沒辦法監測到實際的混凝土結構內部應力和損傷[1, 2]。

在應用智慧材料於結構物時，適用於金屬等的結構材料中的智慧材料未必適用於混凝土材料。例如，混凝土材料在各種內在或外在因素作用下更易於變形，在混凝土所處的環境溫度和濕度發生變化時，混凝土會出現收縮和膨脹現象，所以在發展土木工程領域的智慧型結構時，需要與土木工程領域主體結構材料—混凝土相容的智慧材料，因此以水泥基材料作為智慧材料的基體，加入壓電陶瓷材料作為功能體，可以形成與混凝土母體具有良好相容性的水泥基壓電智慧複合材料[3, 4, 5]。

本文探討水泥壓電複合材料(cement-based piezoelectric composites)的壓電應變常數(piezoelectric strain constant)，水泥壓電複合材料是由純水泥漿體為基材(matrix)與銻鈦酸鉛(Lead Zirconate Titanate, PZT)壓電陶瓷為介質(inclusion)所構成的雙相複合材料(two-phase composite)。水泥壓電複合材料的作法是先將 PZT 放進水泥基材中，再根據使用需要置於一個固定方向的電場內，使之極化，此時介質因極化後產生相變(phase transformation)而具有電極性(electric dipole)，利用極化完成後的水泥壓電複合材料可當作感測器(正壓電效應)或致動器(負壓電效應)使用。

在分析水泥壓電複合材料時，假設 PZT 介質的性質並沒有明顯變化且不考慮介質相應變(transformation strain)對水泥壓電複合材料的影響。理論依據是以 Eshelby-Mori-Tanaka 理論[6, 7, 8]及鐵電性區域轉換(domain switch of ferroelectric)理論[9]為基礎，推導出壓電複合材料的本構方程式(constitutive law)，並得到水泥壓電複合材料的壓電應變常數進而預測其行為，最後和相關實驗數據比較，印證所提理論的可信度。

二、水泥壓電複合材料性質

在壓電材料中，較常使用的物理常數有壓電應變常數 d ，壓電電壓常數 g (piezoelectric voltage constant)，介電常數 k (dielectric constant)，柔順模數 s (elastic compliance)，機電耦合係數 K (electromechanical coupling factor)等。

壓電應變常數 d_{ip} 為每單位應力 (σ) 作用在壓電材料產生的極化或每單位電場 (E) 作用在壓電材料產生的應變 (ε)，其中下標第一個指標代表電場所施加的電極表面或電場方向，下標第二個指標代表壓電材料致動或變形方向。壓電應變常數有 18 個獨立常數，但是對壓電陶瓷或壓電聚合物而言，獨立常數只有 3 至 5 個，故壓電應變常數以矩陣型式可寫為[10]

$$d_{3 \times 6} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (1)$$

式中， $d_{31} = d_{32}$ 且 $d_{15} = d_{24}$ 。

壓電電壓常數 g_{ip} 為每單位應力作用在壓電材料所產生的電場或每單位電位移 D (electric displacement) 作用在壓電材料所產生的應變，其壓電電壓常數與壓電應變常數、介電常數的關係如下

$$g = d / k^{(\sigma)} \quad (2)$$

其中 $k^{(\sigma)}$ 為在固定應力 σ 時的介電常數。

柔順模數張量 s 為每單位應力作用在壓電材料所產生的應變，為彈性模數張量 (elastic moduli tensor) 的逆矩陣。另外，機電耦合係數 K_{ip} 是有效表示壓電材料轉換電能到機械能或轉換機械能到電能的因數，下標第一個指標代表機電耦合常數沿電極的作用方向，下標第二個指標是沿機械能的作用方向，壓電材料的形狀也會影響 K 值。

有關水泥壓電複合材料性質，如表 1 為採用常規的成型技術和極化方法成功製作了 0-3 型水泥壓電複合材料。

表 1 PZT、水泥漿和混凝土性質[11]

材料	$d_{33} \times 10^{-12}$ (C/N)	$g_{33} \times 10^{-3}$ (Vm/N)	k_r 註 (在 1kHz)	K_p 註 (%)	$s_{33} \times 10^{-12}$ (m ² /N)
PZT	513	15.9	3643	67	16.7
水泥漿	--	--	56	--	~ 72.0
混凝土	--	--	--	--	~ 30.0

註： k_r 為相對介電常數， K_p 為機電耦合係數。

水泥壓電複合材料的性質和 PZT 的含量、顆粒形狀和大小有關，表 2 為水泥壓電複合材料實驗結果[3, 11]，其中水泥加入體積 35%、50%、65% 和 70% 的 PZT，有兩種 PZT 直徑，PZT I 的平均直徑 $6.45 \mu m$ ，PZT II 的平均直徑 $153.6 \mu m$ 。由表 2 結果看出，PZT 含量對水泥壓電複合材料的性質影響很明顯，隨著含量的增加，機電耦合常數逐漸增大，當 PZT 陶瓷粉末為 70% 時，機電耦合常數超過 20%；且當 PZT II 粉末的體積分

量為 35% 和 50% 時其 g_{33} 幾乎與 PZT 壓電陶瓷相同，而體積分量為 70% 時，則 g_{33} 大於 PZT 壓電陶瓷；對 PZTI 粉末實驗中 3 種體積分量的複合材料 g_{33} 均大於 PZT 陶瓷的 g_{33} 。

表 2 水泥壓電複合材料實驗結果

PZT 含量	PZT 粒徑	$d_{33} \times 10^{-12}$ (C/N)	$g_{33} \times 10^{-3}$ (Vm/N)	k_r ^註 (在 1kHz)	K_p ^註 (%)
0	--	0	0	26.2	0
35%	PZT I	7.2	18.6	43.5	11.6
50%	PZT I	9.5	16.8	63.9	12.9
65%	PZT I	18.0	22.1	92.1	18.6
35%	PZT II	8.1	15.1	60.7	12.9
50%	PZT II	12.5	15.0	94.2	13.2
70%	PZT II	33.4	20.7	182.2	20.7

三、鐵電性的區域轉換理論

壓電材料受電場極化後，其中的電介質如受到與原始極化方向相反的電場作用時，極化方向會反轉，但是如受到垂直原始極化方向的電場作用時，此時的極化方向會與外加電場相同，但鐵電晶體結構會發生變化，而產生一個額外的應變及電位移，換言之極化的鐵電區域與原先的區域方向不同，這個行為稱為鐵電性區域轉換理論。

本文是將壓電材料當成感測器使用，是施加力或電場，因此壓電材料的線性偶合本構方程式關係(coupled linear constitutive relations) [10]為

$$\varepsilon_{ij}^T = s_{ijkl} \sigma_{kl}^T + d_{nij} E_n \quad (3)$$

$$D_m = d_{mkl} \sigma_{kl}^T + k_{mn}^{(\sigma)} E_n \quad (4)$$

式中 ε_{ij}^T = 應變， s_{ijkl} = 柔順常數， σ_{ij}^T = 應力， d_{nij} = 壓電應變常數， E_n = 電場， D_m = 電位移， $k_{mn}^{(\sigma)}$ = 介電常數。

壓電材料 Gibbs 自由能的計算與形狀記憶合金位能的計算很相似，只是相關係數除了應力與應變外，還需考慮電位移及電場，因此有一等值轉換量；且壓電材料的區域轉換過程中為體積不可以壓縮，若全部區域的體積以 c_1^T 表示，則鐵電區域中鐵電區域的轉換可以表示為

$$\bar{\varepsilon}_{ij}^T = s_{ijkl} \bar{\sigma}_{ij}^T + d_{nij} \bar{E}_n + c_1^T (\varepsilon_{ij}^{Tds} + \varepsilon_{ij}^{T*}) \quad (5)$$

$$\bar{D}_m = d_{mkl} \bar{\sigma}_{kl}^T + k_{mn}^{(\sigma)} \bar{E}_n + c_1^T (D_m^{Tds} + D_m^{T*}) \quad (6)$$

式中 $\bar{\varepsilon}^T$ = 鉛鈦酸鉛整體應變， \bar{D} = 鉛鈦酸鉛整體電位移，上標符號 ds 表示區域轉換 (domain switch)，上標符號 T 表示區域轉換所引起的值，上標符號 * 表示等值轉換。將(5)和(6)以應力及電位移表示，可改寫為

$$\bar{\sigma}_{ij}^T = L_{ijkl}^{(1)} \left(\bar{\varepsilon}_{kl}^T - \varepsilon_{kl}^{ds} - \varepsilon_{kl}^* - \varepsilon_{kl}^E \right) \quad (7)$$

$$\bar{D}_m = e_{mkl} \bar{\varepsilon}_{kl}^T + k_{mn}^{(\varepsilon)} E_n + D_m^{ds} + D_m^* \quad (8)$$

式中 $L_{ijkl}^{(1)}$ = 介質彈性模數，上標或下標符號 1 表示介質， $\varepsilon^{ds} = c_1^T \varepsilon^{Tds}$ ， $\varepsilon^* = c_1^T \varepsilon^{T*}$ ， $\varepsilon^E = d_{nkl} \bar{E}_n$ ， $e_{nij} = L_{ijkl}^{(1)} d_{nkl}$ ， $D_m^{ds} + D_m^* = c_1^T (D_m^{Tds} + D_m^{T*})$ 。

四、水泥基壓電複合材料之鐵電區域轉換理論

在水泥基壓電複合材料中，由於介質是壓電材料，因此在受到外力加載時會造成鐵電區域轉換，所以在分析水泥基壓電複合材料行為時需考慮 ε^{ds} 及 D^{ds} 。為了使壓電材料可當成感測器或致動器使用，壓電材料需經過極化的步驟，在極化的過程中，壓電材料會產生相變，而當極化完成後，壓電材料在使用的過程中性質都一樣，不會再產生額外的相變，因此在這裡只分析水泥基壓電複合材料完成極化後，做為感測器或致動器使用時的行為，忽略在製造過程中的相變影響。

因水泥基壓電複合材料有鐵電區域轉換效應，會產生 ε^{ds} 和 ε^E 等的轉換應變 (stress-free transformation strain or eigenstrain)，由 Eshely-Mori-Tanaka 理論得知，介質的應力應變關係為

$$\begin{aligned} \sigma_{ij}^{(1)} &= L_{ijkl}^{(1)} \left(\varepsilon_{kl}^0 + \tilde{\varepsilon}_{kl} + \varepsilon_{kl}^{pt} - \varepsilon_{kl}^{ds} - \varepsilon_{kl}^E \right) \\ &= L_{ijkl}^{(0)} \left(\varepsilon_{kl}^0 + \tilde{\varepsilon}_{kl} + \varepsilon_{kl}^{pt} - \varepsilon_{kl}^* - \varepsilon_{kl}^{ds} - \varepsilon_{kl}^E \right) \end{aligned} \quad (9)$$

其中 ε^0 = 比較材 (comparison material) 應變， $\tilde{\varepsilon}$ = 介質含量所引起的擾動應變 (perturbed strain)， ε^{pt} = 介質性質差異所引起擾動應變， $L_{ijkl}^{(0)}$ = 基材彈性模數， ε^* = 等值轉換應變 (equivalent transformation strain)。

利用 Eshelby 的理論， $\varepsilon^{pt} = S(\varepsilon^* + \varepsilon^{ds} + \varepsilon^E)$ ，其中 S 為 Eshelby 張量，則水泥壓電複合材料整體的平均應變 $\bar{\varepsilon}$ 為

$$\bar{\varepsilon}_{ij} = \varepsilon_{ij}^0 + c_1 \langle \varepsilon_{ij}^* + \varepsilon_{ij}^{ds} + \varepsilon_{ij}^E \rangle \quad (10)$$

其中角括弧 $\langle \bullet \rangle$ 表示參數 \bullet 為 3-D 空間散亂分佈的平均 (orientational averaging)。

由於 0-3 型水泥壓電複合材料的介質在水泥基材中呈三維任意方向排列，要求得應

變 $\bar{\varepsilon}$ ，可參考 Pan 和 Weng [12, 13] 分析相變的增韌效應結果，則

$$\langle \varepsilon_{kk}^* + (\varepsilon_{kk}^{ds} + \varepsilon_{kk}^E) \rangle = p\varepsilon_{kk}^0 + p_{11}(\varepsilon_{11}^{ds} + \varepsilon_{11}^E) + p_{22}(\varepsilon_{22}^{ds} + \varepsilon_{22}^E) + p_{33}(\varepsilon_{33}^{ds} + \varepsilon_{33}^E) \quad (11)$$

$$\langle \varepsilon_{ij}^* + (\varepsilon_{ij}^{ds} + \varepsilon_{ij}^E) \rangle = q\varepsilon_{ij}^0, \quad (i \neq j) \quad (12)$$

式中參數 p 、 q 、 p_{11} 、 p_{22} 、 p_{33} 參見[12]，與材料性質、介質形狀和含量有關。

已知水泥壓電複合材料只給予外部電場使之極化，並不施加外應力，並不會產生應變，因此在不受外力作用的情況下，比較材的應變 $\varepsilon_{ij}^0 = 0$ ，則(11)及(12)可改寫為

$$\langle \varepsilon_{kk}^* + (\varepsilon_{kk}^{ds} + \varepsilon_{kk}^E) \rangle = p_{11}(\varepsilon_{11}^{ds} + \varepsilon_{11}^E) + p_{22}(\varepsilon_{22}^{ds} + \varepsilon_{22}^E) + p_{33}(\varepsilon_{33}^{ds} + \varepsilon_{33}^E) \quad (13)$$

$$\langle \varepsilon_{ij}^* + (\varepsilon_{ij}^{ds} + \varepsilon_{ij}^E) \rangle = 0 \quad (14)$$

則水泥壓電複合材料的平均應變及電場為

$$\begin{bmatrix} \bar{\varepsilon}_{11} \\ \bar{\varepsilon}_{22} \\ \bar{\varepsilon}_{33} \\ \bar{\varepsilon}_{23} \\ \bar{\varepsilon}_{31} \\ \bar{\varepsilon}_{12} \\ \bar{E}_1 \\ \bar{E}_2 \\ \bar{E}_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_1 p_{11} (\varepsilon_{11}^{ds} + \varepsilon_{11}^E) \\ c_1 p_{22} (\varepsilon_{22}^{ds} + \varepsilon_{22}^E) \\ c_1 p_{33} (\varepsilon_{33}^{ds} + \varepsilon_{33}^E) \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \bar{E}_1 \\ \bar{E}_2 \\ \bar{E}_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_1 p_{11} (c_1^T \varepsilon_{11}^{Tds} + d_{11} \bar{E}_1) \\ c_1 p_{22} (c_2^T \varepsilon_{22}^{Tds} + d_{13} \bar{E}_2) \\ c_1 p_{33} (c_3^T \varepsilon_{33}^{Tds} + d_{13} \bar{E}_3) \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \bar{E}_1 \\ \bar{E}_2 \\ \bar{E}_3 \end{bmatrix} \quad (15)$$

將材料性質代入(15)及假設只在軸 3 方向極化(\bar{E}_{33})，則可求得水泥壓電複合材料的壓電應變常數 \bar{d} 為

$$\bar{d}_{11} = c_1 p_{11} d_{11} \quad (16)$$

$$\bar{d}_{13} = 0 \quad (17)$$

特別聲明，這裡的軸 1 方向等於試驗的軸 3 方向，即理論推導所使用的 d_{11} 等於試驗值 d_{33} ，只是符號方向表示不同而已。

五、理論及實驗比較

因 0-3 型水泥壓電複合材料是等向性材料，且假設介質與基材也是等向性材料，由

表 1 得知 PZT 的柔順常數 $s_{11} = 16.7 \times 10^{-12} m^2/N$ 及基材的柔順常數 $s_{11} = 72 \times 10^{-12} m^2/N$ ，則可求得 PZT 的體積模數 $\kappa_1 = 66.67 GPa$ 和剪力模數 $\mu_1 = 22.2 GPa$ ，而基材的體積模數 $\kappa_0 = 7.10 GPa$ 和剪力模數 $\mu_0 = 5.92 GPa$ 。

有關水泥壓電複合材料壓電應變常數與 PZT 含量關係，如圖 1，而 Li 等人[11]也利用並聯模式和串聯模式求出水泥壓電複合材料壓電應變常數的上下限。若考慮極端的介質形狀：球形($\alpha = 0$)及扁平圓盤($\alpha = 0.001$)，由(16)式求出水泥壓電複合材料壓電應變常數預測值，如圖 2，發現所模擬出的理論曲線與並聯模型及串聯模型所模擬出的曲線相當的接近，即水泥壓電複合材料含球型介質的壓電應變常數為上限(upper bound)，圓盤介質的壓電應變常數為下限(lower bound)。

因 0-3 型水泥壓電複合材料為等向性，實驗所量得的壓電應變常數為所有 PZR 介質影響的平均值，因此理論預測必須考慮均值壓電應變常數(mean piezoelectric strain constant)，如均值應力概念 $\sigma_m = \sigma_{kk} / 3$ ；且因壓電效應無法 100% 轉換，因此也必須考慮到機電耦合常數 K_t 影響，所以理論預測的 0-3 型水泥基壓電複合材料壓電應變常數修正為

$$\bar{d}_{11} = \frac{1}{3} c_1 p_{11} d_{11} K_t \quad (18)$$

利用(18)式將含球型 PZT 的水泥壓電複合材料壓電應變常數預測值和相關實驗值比較，如圖 3 所示，得到理論預測值在合理範圍內。

六、結論

經由微觀力學的介質理論和鐵電性區域轉換理論所推導的本構方程式來預測水泥壓電複合材料的壓電應變常數，得到如下結論：

1. 水泥壓電複合材料含球型介質的壓電應變常數和並聯模式的結果幾乎重疊，而扁平圓盤介質和串聯模式結果重疊，顯示含球型 PZT 和扁平 PZT 的水泥壓電複合材料壓電應變常數分別為上下限。
2. 在預測水泥壓電複合材料的壓電應變常數時，要考慮機電耦合常數的影響。

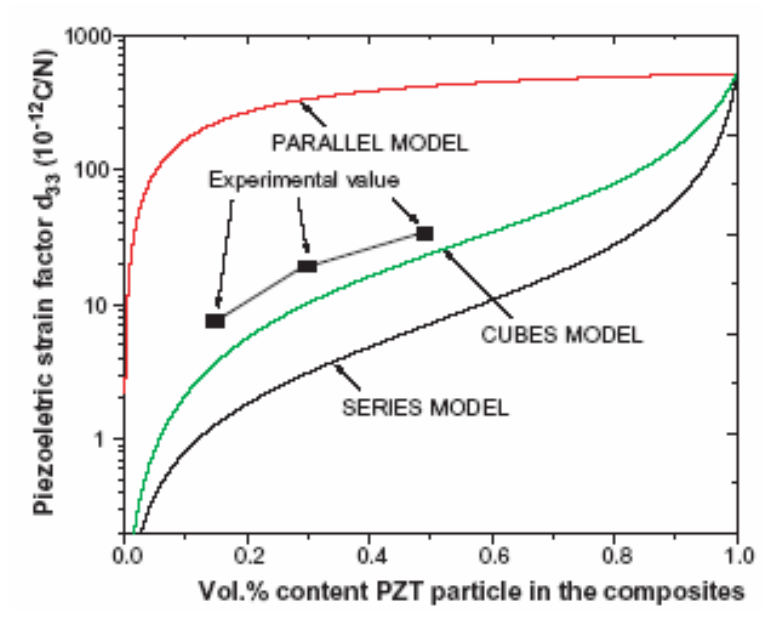


圖 1 水泥壓電複合材料壓電應變常數的上下限與實驗結果[11]

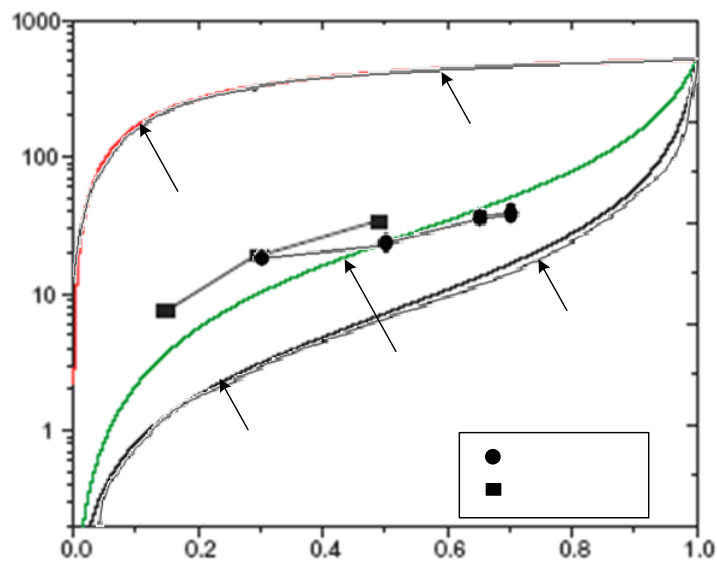


圖 2 比較水泥基壓電複合材料壓電應變常數的上下限

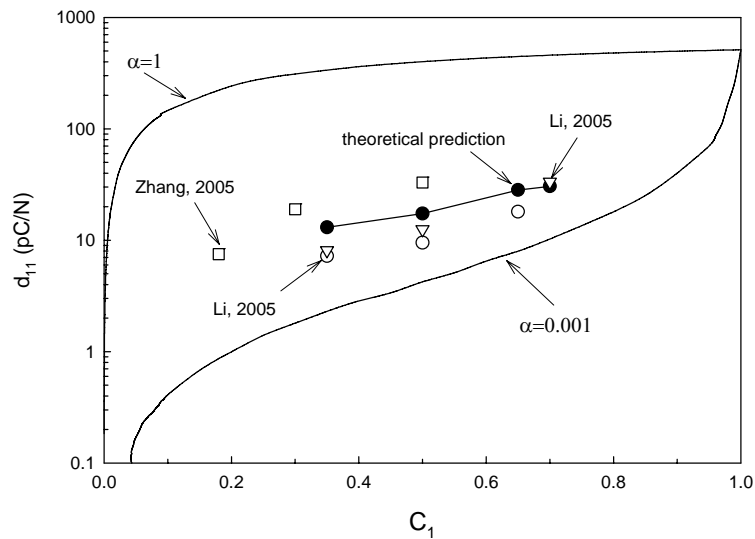


圖 3 比較理論預測與試驗值

參考文獻

- [1] 張東，吳科如，李宗津，“水泥基壓電機敏複合材料的可行性分析和研究”，建築材料學報，5 卷，2 期，頁 67-72 (2002)。
- [2] 張東，吳科如，李宗津，“2-2 型水泥基壓電機敏複合材料的研制”，壓電與聲光，24 卷，3 期，頁 377-381 (2002)。
- [3] 張東，吳科如，李宗津，“0-3 型水泥基壓電機敏複合材料的制备和性能”，硅酸盐學報，30 卷，2 期，頁 394-399 (2002)。
- [4] Li, Z., Zhang, D., Wu, K.R., “Cement matrix 2-2 piezoelectric composite (Patr I)-Sensory effect”, Structures and Materials, Vol.13(242), pp. 506-512 (2001).
- [5] Li, Z., Zhang, D., and Wu, K.R., “Cement-based 0-3 Piezoelectric composites”, Journal of American Ceramics Society, Vol. 85(2), pp. 305-313 (2002).
- [6] Eshelby J. D., “The Determination of Elastic Field of an Ellipsoial Inclusion, and Relation Problem”, Proceedings of the Royal Society, London, Vol. A241, pp. 376-396 (1957).
- [7] Mori T. and Tanaka K., “Average Stress in the Matrix and Average Elastic Energy of Material with Misfitting Inclusions”, Acta Metallurgica, Vol. 21, pp. 571-574 (1973).
- [8] Weng, G.J., “Some elastic properties of reinforced solids, with special reference to isotropic ones containing spherical inclusions”, Int. J. Engng. Sci.22, pp. 845-856 (1984).
- [9] Li J., Weng G.J., “A theory of domain switch for the nonlinear behavior of ferroelectrics”, The Royal Society, Vol. 455, pp. 3493-3511 (1999).
- [10] 周卓明，壓電力學，全華科技圖書股份有限公司，台北 (2003)。
- [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] Pan, H.H. and Weng, G.J., “A Micromechanics Theory for the Transformation Toughening of Two-Phase Ceramics”, *Acta Mechanica*, Vol. 156, No.1-2, pp. 47-62 (2002).
- [13] Pan, H.H. and Weng, G.J., “Transformation Toughening of a Two-Phase, Transversely Isotropic Solid”, *Chin. J. Mechanics, Series. A*, Vol. 19, pp. 133-141 (2003).