

机敏材料——一种新型功能材料

北京航空材料研究所

戴永耀

一、引言

机敏材料是一种具有传感、施动、控制和智能的材料,可以起到传感、施动甚至反馈的功能。它可以制成机敏系统的重要元件,代替部分复杂而脆弱的电路元件系统,使之成为更可靠,更坚固,可在恶劣环境下使用的机敏设备。例如机敏机翼,可以根据大气压力和飞行速度来改变它的形状,使燃料发挥更大的效用。外层空间的机敏构件和消振系统一起,可以补偿失重的影响,从而有效防止金属疲劳。海军舰艇和潜水艇的机敏外壳和推进系统可以检测出水流的噪声并消除,使敌方难以觉察。具有电致变色窗玻璃的房间,可根据气候变化和人的需要来控制热和光线。在这些设施中机敏材料起到决定性作用。

机敏材料按其功能可分为被动机敏材料和主动机敏材料两大类。

二、被动机敏材料

被动机敏材料能以被利用的方式响应外部的变化而无需辅助设施。它没有外场、外力或反馈系统来提高功效。被动机敏材料具有选择性、自诊断、敏感性、自调谐、可成形性、自恢复、简单性、自修复能力、稳定性、待命现象、耐久性和可变换性等,这些性能可使机敏材料能应付周围环境的突然变化。如部分稳定的氧化锆陶瓷(PSZ),在裂纹发生处会产生从四方晶系到单斜晶系的相变,并伴随着压应力及体积膨胀,从而抑制裂纹的扩展,提高韧性。压敏电阻和热敏电阻也是一种被动机敏材料。用氧化锌压敏电阻制造的保护装置,在受到高压雷电袭击时,由于压敏电阻的 $I-V$ 曲线是高度非线性的,其电阻值将大幅度减少,使电流旁路到地。PTC热敏电阻的 $R-T$ 曲线也是高度非线性的。在居里温度以下,其电阻随着温度的升高而略有降低,这时PTC是一个加热元件。在居里温度以上,其阻值大幅上升。因此,同样一个PTC器件,在不同的温度下可以起到加热器、传感器和开关的作用,从而达到控制温度的目的。但不能通过外力、外场等来改变其 $R-T$ 曲线的形状,因此是一种被动机敏材料。

三、主动机敏材料

主动机敏材料具有一个反馈回路,因此它既能认识环境的变化,又可通过一个施动线路产生一适当的响应,兼有传感器和施动器的功能。

由多孔陶瓷半导体制成的湿度传感器,因没有自恢复功能,在潮湿环境下,其电导率随着吸附水分子增加而

增加,在干燥环境下则随着吸附水分子的去除而减少,在湿度—电导率曲线中有很大的滞后回环,不能通过测量电导率来精确测定湿度。为了使这种湿度计保持活性,就必须经常将之置于一定温度下去除水分子。由日本东京大学工程系工业化学部的 Hiioaki Yanagida 小组研制的陶瓷湿度传感器具有自反馈自恢复功能。它利用P型半导体(氧化铜或氧化镍)和N型半导体(氧化锌)之间的点接触使其电压—电流特性曲线随着温度变化而变化。电子空穴从P型半导体电极注入到吸收了水分子的电极中,正电荷在N型半导体电极表面释放,而使所吸收的水分子电解。当这种湿度计在进行测量工作时,总是伴随着去除水分子的自恢复处理,不需要专门的“活化”处理。

这种P/N点接触湿度计也可作为一种一氧化碳传感器,这是由于氧化铜表面选择吸收一氧化碳所致。当周围环境中有一氧化碳气体时,P/N结的电导增加,其灵敏度随着加在P/N结上的偏压变化而变化。在氧化铜一边的正偏压达到0.5V时,达到最大灵敏度。吸附在正极氧化铜表面上的一氧化碳与吸附在负极氧化锌表面的氧,生成二氧化碳。这样就可用电场来控制化学反应。如果能用磁或光束控制反应,就不需要引出导线,使材料不仅是机敏的,而且成为智能材料。

四、橡皮陶瓷

宾夕法尼亚大学的 Newnham R E 等人用PZT(锆钛酸铅)作传感器和施动器,进行了可控柔性缓冲试验。两个迭层施动器中间有两个传感器和一层橡胶,上面的施动器用100Hz频率激励,其振动受下面的传感器监控。从上施动器发出的压力波,通过上传感器和橡胶隔层,撞击到下面的传感器上,其信号用一低噪音放大器放大,并通过移相器再加在下面的施动器上,以控制柔性缓冲程度。

这种机敏传感—施动系统能模拟硬的固体或软的橡皮,在控制振动上有很大的用处。如果反馈电压相位被调整到使响应器(在上述试验中是上面的施动器)在长度方向收缩而不伸长,那么这种机敏材料就象一个柔顺的物体,可减少在传感器上受到的力,部分消除反射信号。

用压电陶瓷制造的可控柔性缓冲装置被用于丰田压电TEMS(丰田电子调制悬挂系统)中,用来改善汽车的可驾驶性和稳定性,也改善乘客的舒适性。TEMS基本上由一个道路稳定性传感器和振动调节器组成,它能检测道路上凸出物、洼坑及汽车突然出现的倾斜,根据保持车辆平稳性和舒适性的要求,急速调整消振器,使之施加一

个或软或硬的阻尼力来抵消车辆的颠簸和摇摆。

TEMS的道路表面传感器由5层压电陶瓷传感器组成,安装在减震器的活塞棒上。当碰到路面的突出物时,传感器会受到相应的应力,并产生一电压,此电压送到一电子器件上,经放大后施加到施动器上。由88层PZT组成的施动器在液压系统上产生50 μ m的位移,经液压系统放大到2mm,这足够产生从硬到软的阻尼力,全过程只需20ms,比急刹车时间还短。

五、可调谐传感器

用调频方式传播无线电信号有很多优点,如低噪声水平和很低的天电干扰。如将调频用于生物医学和无损检测的系统中,能使信噪比大大提高。但在实行调频调制时,会遇到很大的困难,因为换能器的共振频率 f 是由刚度 E 、尺寸大小 t 和密度 ρ 决定的($f = \frac{1}{2t} \sqrt{\frac{E}{\rho}}$)。不管是陶瓷或非橡胶的其他材料,都很难通过改变刚度、尺寸或密度来调谐的。为了使压电传感器成为可调谐的,Newnham R E等人用具有非线性弹性的橡皮和压电陶瓷制成可调谐的复合传感器。橡皮是一种高度非线性介质,在无应力时,分子是缠绞在一起的。但在应力的作用下,分子排列成线,橡皮的刚度也大大提高。用橡皮和金属片迭层成板,每片约0.1mm厚,在施加200MPa应力的情况下,刚度比无应力时增加4倍,从600MPa增加到2400MPa,共振频率也增加到2倍,这样就可以用施加应力来调谐共振频率。

将橡皮和压电陶瓷交替组装起来,加装上金属头和尾块,共同用应力螺栓连在一起,就组成了复合传感器。Newnham等测量了它的品质因素 Q 和偏置应力的关系。在他们的试验中,偏置应力从20~100MPa,相应的传感器径向共振频率的变化为19~37kHz,机械品质因素的变化从11到34。

除了可调谐共振频率以外,也可以调谐机电耦合系数。PZT是一种压电陶瓷,应变和电场成线性正比关系,压电系数为常数,因此不能用偏置电场的办法来调谐。PMN(铌酸铅镁)在室温下不是压电材料,居里温度在零度以下,但具有很大的电致伸缩效应。其应变和电场的关系是非线性的,可以制成可调谐的压电系数和介电常数的传感器。

压电系数 d_{33} 是应变(沿施加电场方向)-电场曲线中的斜率。对于 $Pb(Mg_{0.3}Nb_{0.6}Ti_{0.1})O_3$ 陶瓷来说,在电场为零时, d_{33} 也为零;在施加3.7kV/cm的偏置电场时, d_{33} 增加到1300pC/N,大约比PZT大3倍。这就意味着机电耦合系数在很大范围内可调,从而使传感器的灵敏度在很大范围内可变。其介电常数也是取决于所加的直流偏压。在高场下的饱和极化可导致电容减少百分之百或更多,因此,电容值也是可以电控的。

电致伸缩传感器已用于很多方面,如自适应镜片系统,扫描隧道显微镜和精密微定位器等。

材料工程

六、电致流变流体

电致流变(ER)流体与磁流体类似,在机敏和智能材料及系统中有很大的应用潜力。ER流体是微细粒子在液体介质中的悬浮体。悬浮体的粘滞系数可随所加的电场而改变,电场导致粒子在所加电场方向上排列成线,从而改变悬浮体的流变特性。当电场消失时,细微粒子的线状排列也不存在。ER流体是一种具有自调谐性能的复合材料,在控制振动上有很大的用处。由于它和现代固体电子学兼容,使它在多功能机敏材料集成整装的封装上起相当的作用。

此外,形状记忆材料,包括合金、陶瓷和高分子材料,也是重要的机敏材料。

七、机敏电子陶瓷的封装

机敏材料件,包括传感器、施动器和反馈线路,是以多层陶瓷封装形式提供的。多层封装是由低介电系数的介电层和每层上的金属印刷电路组成,层与层之间通过层间通道孔的金属化连接起来,加上埋入的电容器和电阻器形成三维封装系统。进一步的封装技术是将机敏传感器、自适应施动器、显示板、热敏电阻和压敏电阻(过电流和过电压保护)封装成一体的整装技术。

封装工艺是一个难以解决的问题。大多数陶瓷都需要高温焙烧,焙烧温度约800~1500 $^{\circ}$ C。焙烧过程中的不同的密化缩孔和热收缩、电子陶瓷相之间的有害反应等都是要注意解决的问题。不论用什么封装方法,所有全陶瓷多功能器件的封装都应该是小巧的、坚固的、低成本的并有足够的耐高温性能。电极和引出线是另一个需要解决的问题。现在的多层陶瓷零部件是用贵金属铂、钯等做电极和引线的,这会大幅度提高成本。如果用铜或镍合金做电极,又需在还原性气氛下焙烧,这又会还原电子陶瓷层,对电性造成有害影响。铜和银有良好的导电性,但熔点较低(~1000 $^{\circ}$ C),要求低的焙烧温度,这就需要改变陶瓷成分和制造工艺。比较好的办法是应用陶瓷电极。不少陶瓷具有良好的导电性,也包括含氧化铜的超导体。也可将传感器施动器等复合成一个整体的复合材料。

使传感器和施动器小型化并能制成复杂的形状是机敏材料需要解决的另一个问题。用照像平板术和在半导体工业中使用的工艺是解决这个问题主要方法。

在复杂的机敏系统中,可靠性是最主要的要求。要开展机敏材料的电气和机械破坏机理研究,并要使之具有失效保护和自修复能力。

有些智能系统中的机敏材料须在恶劣环境下工作。热机或炉体高温部分工作的传感器和施动器要能在高温条件下监控燃烧情况和提供污染控制。用于核辐射和化学废物的传感器须有抗辐射和抵抗化合物毒害能力。

机敏材料的封装在机敏材料的制造过程中占有十分重要的地位,也是高技术中的课题。