

文章编号: 1000-6893(2000)S0-00S6-05

铁电材料研究进展及其在飞行器上的应用

田 蔚

(北京航空航天大学 材料科学与工程系 101 教研室, 北京 100083)

RECENT ADVANCES IN SENSOR AND ACTUATOR MATERIALS AND THEIR APPLICATION IN AIRCRAFT

TIAN Shi

(Department of Materials Science and Engineering, Beijing University of
Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

摘 要: 铁电材料是具有驱动和传感 2 种功能的机敏材料, 可以块材、膜材(薄膜和厚膜)和复合材料等多种形式应用, 在微电子机械和智能材料与结构系统中具有广阔的潜在应用市场。近年来铁电陶瓷材料获得很大发展, 例如弛豫型铁电陶瓷, 反铁电- 铁电相变型铁电陶瓷都取得了实际应用。铁电材料中大应变弛豫型铁电单晶材料研制成功, 是近 50 年来取得的突破性进展。主要介绍了智能材料与结构相关的铁电材料特点及其在飞行器上的应用前景。

关键词: 铁电材料; 铁电陶瓷; 飞行器; 应用前景

中图分类号: V 254.2 **文献标识码:** A

Abstract: Ferroelectric material is one of the smart materials with both sense and actuation functions. In recent years, the advances in these materials are very fast. Especially, new single crystals of relaxor ferroelectric compositions have been developed by Park and Shrout. This is an exciting breakthrough, because strain of materials has been improved by a factor of 10. The strain up to 1.7% with excellent linearity and negligible hysteresis has been demonstrated in PZN-PT ceramics systems. Elastic energy density of more than $66\,000\text{ J/m}^3$ and blocking force of 35 MPa have been recorded. Other parameters are also higher than those of common ferroceramics. Ferroelectric polymer is reviewed too. A new treatment for Poly(VDF/TrFE) which converts the ferroelectric to a relaxor ferroelectric has been developed. It is presented that ferroelectric materials could find application in aircraft to solve the issues of aircraft.

Key words: ferroelectric materials; ferroceramics; aircraft; applications

为铁电材料。

1 迅速发展中的铁电材料

晶体按几何外形的有限对称图象, 可以分为 32 种点群, 其中有 10 种点群: 1, 2, m, mm2, 4, 4mm, 3, 3m, 6, 6mm, 它们都有自发极化。从对称性分析它们的晶体结构都具有所谓的极轴, 即利用对称操作不能实现与晶体的其它晶向重合的轴向, 极轴二端具有不同的物理性能。

从物理性质上看, 它们不但具有自发极化, 而且其电偶极矩在外电场作用下可以改变方向。在介电强度允许条件下, 能够形成电滞回线(图 1)。晶体这种性能称为铁电性, 具有铁电性的材料称

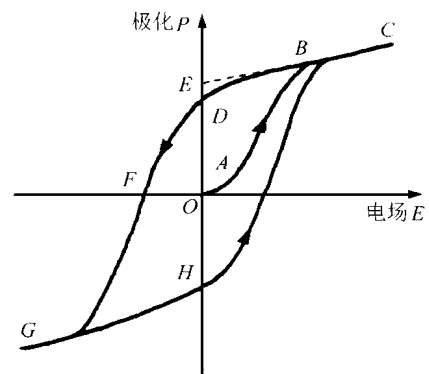


图 1 铁电材料的电滞回线

1920 年法国人 Valasek 发现了罗息盐(酒石酸钾钠, $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 的特异介电性, 导致“铁电性”概念的出现(也有人认为概念出现更早)。现在各种铁电材料十分丰富, 以每种化合物或固溶体算一种铁电体, 而不包括掺杂或取代的

收稿日期: 1999-06-03; 修订日期: 1999-08-26
基金项目: 航空科学基金资助课题
文章网址: <http://www.hkxb.net.cn/hkxb/2000/S0/00S6/>

衍生者, 目前已达 200 多种, 研究论文每年都在 3000 篇以上, 是介电物理学和功能材料研究领域中的热点之一^[1]。具有铁电性的材料, 一定也具有压电性, 但反过来却不一定成立。材料具有压电性, 即当给材料以应力(应变), 则相应产生电位移或电场变化, 它们的相关参数称为压电应变常量, 铁电材料按其材料类别、形态分可以有: 铁电陶瓷材料、铁电薄膜材料(含有机薄膜)以及复合材料。

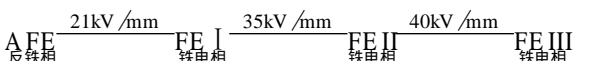
1.1 铁电陶瓷

1954 年研制成功了锆钛酸铅(PZT)铁电陶瓷, 此后功能陶瓷发展十分迅速^[2]。目前按产生传感、驱动功能的机制, 铁电陶瓷可分为 3 种:

(1) 以压电效应为主的驱动、传感功能的铁电陶瓷 这类铁电陶瓷材料有锆钛酸铅(PZT)、钛酸铅(PT)等, 它们在晶体结构上属钙钛矿类(ABO_3), 以改性 PZT 为代表的铁电陶瓷材料应用较早也较广泛。

(2) 弥散相变型弛豫铁电陶瓷 这类铁电陶瓷除具有自发极化机制外, 在其晶体结构上有其特殊性, 使在电场作用下产生的应变, 不是主要靠压电效应, 而是靠电致伸缩效应。所谓电致伸缩效应, 即在电场作用下, 材料产生应变与电场强度平方成正比, 表征这一性能的参量称为电致伸缩系数。电致伸缩效应是所有电介质材料都具有的性质, 但是弛豫性铁电陶瓷, 由于结构的特殊性而具有大的电致伸缩系数。因此, 在电场作用下可产生与压电效应相比拟的应变。由于与压电性相比, 它具有滞后小、反应迅速、回零好等特点, 很快被应用。这类铁电陶瓷材料的代表即为镁铌酸铅(PMN)、铌酸铅(PZN)和以 PMN 等为基的弛豫型铁电陶瓷, 如 PMN-PT, PZN-PT 等等。图 2 是 PMN 的应变-极化曲线, 由图可见, 应变-电场强度具有平方关系, 而且在相当大的温度范围内具有稳定的功能。图 3 是 PMN-PT 的电致伸缩系数与温度关系曲线, 曲线充分说明, PMN-PT 铁电陶瓷具有良好的温度稳定性^[3]。

(3) 反铁电(AFE)—铁电(FE)相变型铁电陶瓷^[4] 这类铁电陶瓷材料研究主要从反铁电陶瓷锆酸铅($PbZrO_3$)开始。因为单晶 $PbZrO_3$ 在电场作用下诱发相变模式为:



陶瓷材料由于应变很小, 大大限制了它们的应用,

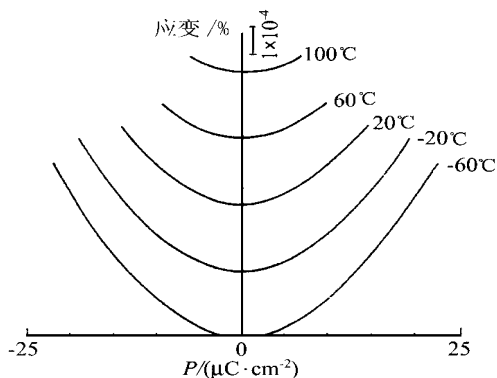


图 2 PMN 的应变-极化关系曲线

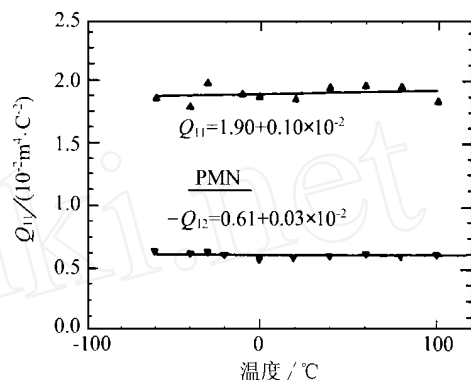


图 3 PMN-PT 的电致伸缩系数与温度关系

由于相变结果, 可以给出相当大的应变, 这引起了人们的研究兴趣。最初人们通过向 PZT 中加 Sn 来改善应变性能, 到目前发展成为一重要的铁电材料, 它们的代表是三元系统 $Pb_{0.98}Nb_{0.02}[(Zr_{1-x}Sn_x)_{1-y}Ti_y]_{1-z}O_3$ 命名为 PZST。这类铁电陶瓷的最大特点是相变给出高的应变, 同时, 理论上研究其结构机制, 寻找铁电陶瓷产生更大应变的可能性。PZST 系列改性加入 La^{3+} 形成 $(Pb_{0.97}La_{0.02})(Zr_{0.06}Ti_{0.44}Sn_{0.2})O_3$ 样品, 在 $10kV/cm$ 电场作用下可产生高达 0.87% 的应变^[5]。

1.2 无机铁电薄膜材料和聚合物铁电材料

20 世纪 70 年代铁电薄膜材料也开始研制, 在 1983 年溅射 PZT 薄膜成功并且由溶胶—凝胶法进一步肯定了 PZT 薄膜良好的铁电性之后, 薄膜研究迅速发展, 主要是研制无挥发性抗辐射的铁电随机存储器(FRAM)。薄膜铁电材料发展的原因主要是: 电子器件发展小型化, 推动了薄膜的研究; 成本上远低于昂贵的单晶铁电材料且几何尺寸上易于满足大面积或较复杂的形状; 新应用领域的开发, 例如研制微电子机械, 实现新的器件概念^[1, 6]。

制备铁电薄膜的方法很多^[7-10]: 氧化物靶的磁控溅射; 多极磁控溅射; 多元离子束反应

溅射; 电子回旋共振等离子体辅助生长; 化学气相沉积(含光辅助); 激态基态复合物(Excimer)激光烧蚀; 溶胶-凝胶法; 金属有机沉积技术(MOD Techniques)。

注意: 对沉积后的热处理要慎重选择参数, 可采用快加热退火技术(RTA)。

图 4 是溶胶-凝胶法制取 PZT 薄膜的电滞回线。PZT 薄膜与其块材铁电性的差别是薄膜具有明显的色散。

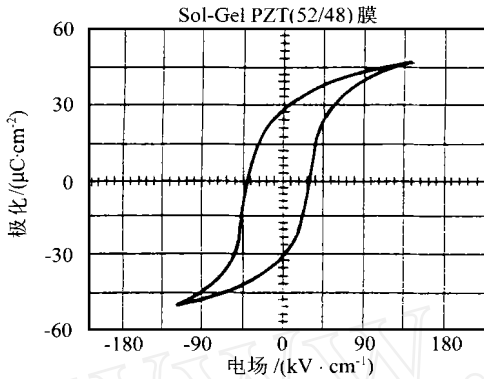


图 4 Sol-Gel 法制 PZT 薄膜电滞回线
厚度: 4500Å, $P_{rem} = 30\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 频率: 60Hz,
 $E_{coer} = 31\text{kV}/\text{cm}$

另外, 随着薄膜厚度降低其介电强度增加, 符合 Gerson 和 Marshall 方程。

与无机铁电材料相比, 有机铁电薄膜有以下特点: 压电电压 g_h 值很高; 密度 ρ 低, 声速 v 小, 故声阻率 ρv 低, 与水、空气或人体组织易于匹配; 易于制成大面积均匀膜。由于这些优点, 以热释电材料 PVDF(铁电材料)制作的红外探测器其 D^* 可与 TGS 和 PbTiO_3 制作的探测器相比^[11]。PVDF 即聚偏二氟乙烯, 是有机铁电材料的代表。据报道, PVDF 的压电性比石英晶体高 3~5 倍。这种材料可以做到 200~300 μm 或更薄, 故可贴于物体表面, 很适合做传感器。单轴膜可以测量单向应力, 双轴膜则可解决平面应力测定, 由于对压力十分敏感, 常用于做触觉传感器, 可识别布莱叶盲文字母, 区分砂纸级别, 感知温度和压力, 采用不同模式还可以识别边、角、棱等几何特征。最新报告 Virginia Tech 已用它和泡沫塑料复合构成机敏层用于机舱内降噪。

另一有机铁电薄膜是二氟乙烯(VDF)和三氟乙烯(TriFE)的共聚物 $P(VDF/TriFE)$, 它的主要特点是: 成膜后不用拉伸即具有压电性, 它的厚度伸缩机电耦合系数比 $P(VDF)$ 高, 更适合医用超声换能器或压力传感器。如果这种共聚物在熔

点温度极化, 存在电场并冷却到室温, 其压电常量可达 $8 \times 10^{-12} \text{C/N}$ 。这种膜经拉伸, 其压电活性是未拉伸膜的 2~4 倍, 图 5 是几种铁电聚合物的电滞回线^[12]。采用辐照处理可以变 $P(VDF/TriFE)$ 为弛豫型铁电体, 使应变能量密度高达 160J/kg 数量级。

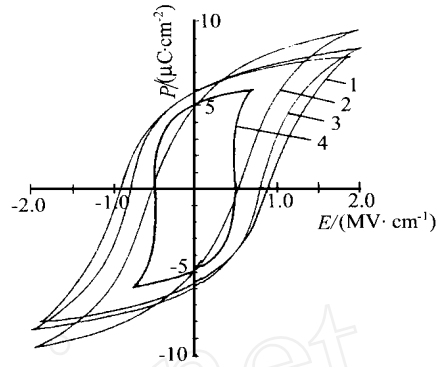


图 5 几种铁电聚合物的电滞回线

2 铁电陶瓷材料研究突破性进展

1997 年 3 月美国 Pennsylvania State University 的 2 位专家 Thomas Shrout 和 Seung-Eek Park 报告, 培养出压电陶瓷的“神童”, 即弛豫型铁电单晶体^[13]。接着又有其它报告^[14], 说明单晶体 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT), $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PZN-PT) 研制成功。这些单晶体与多晶体 PZT 有很大不同, 具有很高的压电常量, 例如 $d_{33} > 2200\text{pC/N}$ (多晶体一般只有 400~600 pC/N), 滞后很小, 而且可以产生应变高达 0.5% (多晶体一般为 10^{-3}), 对于 PZN-8%PT 单晶体, 在三方晶向 001 方向上应变高达 1.7% (见图 6)。图 7 给出这些弛豫型单晶体应变与其它多晶铁电材料应变的比较。由图可见, 弛豫型单晶体比改性的各种 PZT 铁电陶瓷的应变高一个数量级。美国著名铁电陶瓷材料专家

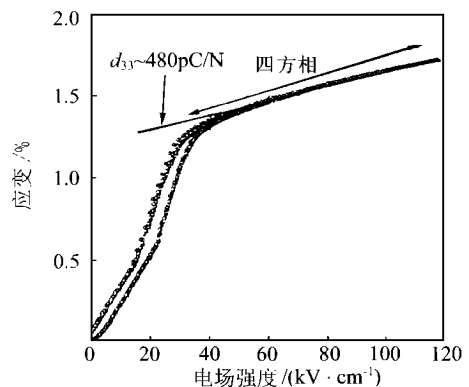


图 6 PZN-8%PT 单晶 001 方向应变与电场关系

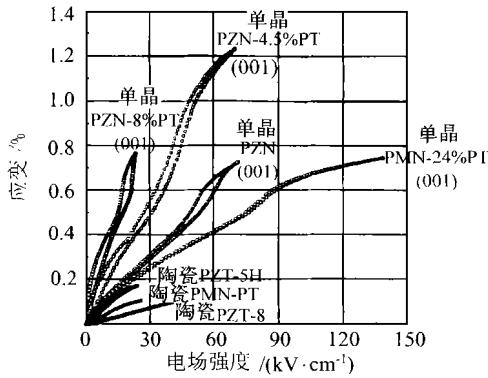


图7 弛豫型单晶体应变与电场关系和多晶铁电陶瓷的比较

C. E. Cross 认为, 这是铁电材料研究 50 年来的突破性进展。在 1998 年 10 月 31 日~ 11 月 2 日首届中国特种陶瓷国际会议上, C. E. Cross 发表的演讲中高度赞扬研究的成就, 同时对商业化充满信心。但制备大尺寸单晶仍然要很长时间, 距离商业化仍需要走漫长的路。

3 应用展望

3.1 阻尼降噪

压电陶瓷由于其高的耗散因子(纵向和剪切载荷可高达 42.5%)和高的弹性模量($E = 63\text{GPa}$)以及温度的稳定性, 被认为是一种粘弹性材料, 把它贴在结构上且并联一无源电路, 便可以实现结构减振的效果, 这是一种被动式的阻尼减振应用。目前更多的研究集中在主动控制, 即利用压电陶瓷传感和驱动作用的结合, 实现压电陶瓷的动态柔度系数 S_{33} 可调。Virginia Tech 较早开始利用压电陶瓷驱动器进行主动声控研究 (ASAC), 并且已研制出功率因数仪 (Power Factor Meter)。根据所用驱动器的功率因数和减振的平面结构的尺寸及减振要求, 便很快确定所用驱动器的数量及分布^[15, 16], 以取得最佳减振效果。这方面北航、南航等都已经有了实践, 减振效果十分明显。

美国 Virginia Tech 振动和声学实验室采用泡沫塑料与 PVDF 构成的机敏层 (Foam-PVDF smart skin), 应用于飞行器舱内声控研究取得成功^[17]。其主要原理是: 泡沫塑料与 PVDF 组成机敏层中的泡沫塑料可以吸收高频噪声, 并且十分有效, 这是被动吸收; 而 PVDF 与外部振荡电路组成的主动噪声控制系统, 可以对低频噪声进行控制。图 8 是系统原理示意图。结果显示, 大约可

以衰减噪声 10dB。

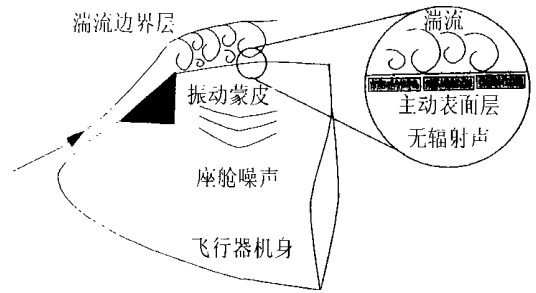


图8 座舱声控机敏层系统示意图

3.2 减轻颤振的一种途径

颤振是一种气动弹性力学问题, 它一直在困扰着空气动力学专家。现在为解决这类问题, 美国 NASA Langley 研究中心, 采用主动控制压电陶瓷驱动器, 以 F-18 飞机 1/6 尺寸的模型在跨音速风洞中进行了吹风试验。结果发现, 在高达 37 攻角条件下垂尾的第 1 弯曲模频率的根部应变功率密度减少 60%, 根部应变的均方根值 (RMS) 减少 19%。而且驱动器使用的电压只有 2.4V (最高为 10V)。实验结果证实这条途径的可行性, 为此当局已决定进行整机试验^[18]。

3.3 压电纤维复合材料 (PFC) 自适应结构

自从 1987 年 Crawley 和 Deluis 关于压电陶瓷做为智能结构的驱动器的文章发表以来^[19], 这方面的研究取得巨大进展, 现在已经可以制作各向异性驱动的压电纤维复合材料^[20]。它把标准的石墨/环氧树脂复合材料的制造技术应用于 PFC, 并建立了均匀场模型, 以便预测 PFC 材料的有效性。试制了一种 $(45_A / O_S / -45_A)$ 铺层 (数字表示铺层取向, 数字的下标 A, S 分别代表主动控制铺层和基体铺层) 结构的层板, 并进行了试验, 试验结果与扩大的经典层板理论 (CLPT) 预测的一致性很好。这说明使用层板理论对 PFC 层板模型化的可行性, 以及利用 PFC 驱动器产生各向异性驱动的可能性, 从而实现结构形状控制。

除了研制 PFC 层板外, 目前进行更多的试验研究是把铁电陶瓷制成驱动器组并加上连杆等机械放大装置来实现自适应结构。这方面美国也进行了许多试验, 这里仅举一例。美国 McDonnell Douglas Helicopter Systems, 利用铁电陶瓷 PMN-PZ 制成 $\varnothing 20\text{mm}$ 三组多层共烧式驱动器 (使用电压低于 10V), 并借助于连杆, 对直升机 MD900 旋翼的襟翼, 实现其主动控制 (见图 9)。

研究的目的是要噪声减少 10dB, 振动减少 80%, 由于实现主动控制, 空气动力学性能获 10dB 的增益, 初步试验结果证明设计是可行的, 并准备吹风试验^[21]。

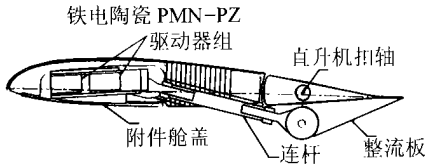


图 9 旋翼的襟翼截面和 PMN-PZ 驱动器组

3.4 飞行器结构工作状态的实时监控

前面介绍的 PVDF, 已有报道用于监控铝结构和硼/环氧树脂复合材料的修复情况以及复合材料结构的冲击损伤。同时铁电陶瓷作为声发射敏感元件, 可检测碳纤维复合材料(CFRP)产生的分层、开裂、纤维折断等, 并且可以定位^[20]。事实说明铁电材料在未来飞行器结构工作状态的实时监控中将起重要作用。

总结前面的实例, 铁电材料在未来的飞行器上的应用前景, 就是充分发挥铁电材料传感和驱动的两大大功能作用, 与控制系统一起实现飞机以下 3 方面的重大变革^[22]:

(1) 飞机结构完整性和使用状态实时监测系统 这类系统可对因疲劳、腐蚀、冲击、操作失误、磨损、温度等环境条件变化引起的损坏, 实现实时探测、定位并作出评价。如果结构中除含有传感元件外, 还有驱动元件, 则结构不仅能实现自我检测而且还能对损伤进行抑制和自愈或者改变结构形状。

(2) 主动(或自适应)结构 这类结构是驱动器元件、传感元件和结构基体材料三者集成整体, 应用的方面有: 舱内噪声降低或消除; 抑制和阻尼发动机的振动, 解决飞机颤振、除冰等, 并且可改变飞机的机翼等形状、刚度等, 以满足飞行的空气动力学最佳状态。

(3) 结构-航空电子元件一体化 电子元件主要指天线等, 集成到飞机结构中去, 使之既是结构又起电子设备作用。例如, 智能蒙皮天线, 可以

迅速改变结构周围的磁场或天线中心频率, 而且由于不需要单独的天线罩, 故可以改善飞机的气动特性。

参 考 文 献

- [1] 钟维烈 铁电物理学[M]. 北京: 科学出版社, 1996 2~ 8
- [2] Gene H H. J Am Ceram Soc, 1999, 82(4): 797~ 818
- [3] Cross C L. Ferroelectric ceramics: tailoring properties for specific applications in ferroelectric ceramics[M]. Boston: Birkhauser Verlag, 1993 70
- [4] Donald Forst, Li Jiefang, Xu Zhengkai J Am Ceram Soc, 1998, 81(9): 2225~ 2236
- [5] Pan W Y, Dam C Q, Zhang A M, et al. J Appl Phys, 1989, 66(12): 6014~ 6023
- [6] Jardine P A, Johnson G C, Andrew C, et al. Mat Res Soc Sym Proc, 1992, 276: 11~ 23
- [7] Scott J F. Ferroelectric Thin films and thin film devices in ferroelectric ceramics[M]. 1993 185~ 211
- [8] Eward M R, Angus K I, et al. Ferroelectric thin film, 1992, 200: 141~ 211
- [9] John L L, Werner K. Thin film processes II[M]. New York: Academic Press Inc, 1991. 468~ 520
- [10] Verita M. Ferroelectric thin film processing in ferroelectric ceramics [M]. New York: Brikhauser verlag Baser, 1993 213~ 219
- [11] Wada Y, Hayakawa R. Jpn J Appl Phys, 1976, 15: 2041
- [12] Xu Yuhuan. Ferroelectric materials and their application [M]. New York: Elsevier Science Publishers, 1991 339
- [13] Service R F. Science, 1997, 275(28): 1878
- [14] Li Tao, Adam SM, Helen CM. J Am Ceram Soc, 1998, 81(1): 214~ 248
- [15] Liang Chen, Sun Fanping, Rogers C A. SPIE, 1994, 2192: 232~ 248
- [16] Liang C, Sun F P, Rogers C A. J Intill Mater Syst Struct, 1995, 6(7): 456~ 464.
- [17] Guigou C, Fuller C R. SPIE, 1997, 3014: 68~ 78
- [18] Moses R W. SPIE, 1997, 3044: 87~ 98
- [19] Crawley E, Deluis J. ACAA Journal, 1987, 25: 1357~ 1385
- [20] 志波, 光晴, 武田, et al. 日本复合材料学会, 1994, 20 (4): 137~ 143
- [21] Aaron A B. J Intill Mater Syst Struct, 1995, 6(5): 338~ 349
- [22] 张和善, 赵金平. 航空信息研究报告, HY96007, 1996 1 ~ 10