DOI:10.16450/j.cnki.issn.1004-6801.2024.02.005

柔性薄膜复合形状记忆合金弹簧驱动器^{*}

钱国明^{1,2}, 朱孔军², 李亚辉¹, 严 康², 王 婧², 刘劲松^{2,3}, 黄卫清^{2,4} (1.江苏航运职业技术学院交通工程学院 南通,226010)

(2.南京航空航天大学机械结构力学及控制国家重点实验室 南京,210016)(3.南京航空航天大学材料科学及技术学院 南京,211106) (4.广州大学机电工程学院 广州,510006)

摘要 针对形状记忆合金(shape memory alloy,简称 SMA)材料在使用过程中因其较低的响应频率而很难应用于 高频率场所问题,在聚偏氟乙烯(polyvinylidene fluoride,简称 PVDF)薄膜中引入锆酸铅钡(Pb_{0.8}Ba_{0.2}ZrO₃,简称 PBZ)纳米陶瓷纤维制备柔性薄膜,并与 NiTi合金弹簧复合制得 PBZ/PVDF@SMA 复合驱动器,通过薄膜的电卡 效应加热及冷却 SMA 丝,与传统电流加热及自然冷却方式进行了对比。结果表明,缩短了 SMA 丝循环周期,提高 了其响应频率,有利于扩大 SMA 的适用场所。

关键词 形状记忆合金;聚偏氟乙烯薄膜;锆酸铅钡纳米纤维;复合驱动器;电卡效应;缩短周期 中图分类号 V214.8;TH113.1

引 言

形状记忆合金作为智能材料之一,具有独特的 形状记忆特性(shape memory effect,简称 SME)与 超弹特性(super elastic effect,简称 SEE),同时还兼 具较高的阻尼特性、大的驱动力输出、良好的生物相 容性及耐磨损耐腐蚀性等,其应用范围涵盖航空航 天、军事设备及医疗生物等领域^[1-6]。虽然 SMA 得 到了广泛开发及利用,且发现更多价格低廉并具有 形状记忆特性的可替代合金^[7],但 SMA 需在低频下 应用(一般不高于 10 Hz)^[8-10],这主要是因为其冷却 时间较长,使得响应时间变长,因而在高频领域较难 发挥作用^[11-15]。

在当前制冷领域中,电卡制冷因其清洁、高效且 绿色环保的特点得到关注,其制冷原理是基于铁电 材料的电卡效应(electrocaloric effect,简称 ECE), 属于热释电效应的逆效应,即对极性材料施加电场 时,偶极子转向电场方向使得熵值减小,温度升高; 而撤除电场时则出现相反的特征^[16]。所涉及材料主 要包括无机铁电反铁电单晶、陶瓷(块体与厚膜)、薄 膜以及有机铁电聚合物等^[17-21]。对于有机铁电聚合 物和无机铁电反铁电陶瓷,若将其制备成复合薄膜, 不仅具有高击穿场强,还能够提高介电击穿常数,界 面间的相互作用有助于高电卡性能的实现,且其具 有较好的柔性特点^[22-23]。

笔者采用 PVDF 薄膜作为基体材料,引入 PBZ 纳米陶瓷纤维制备柔性复合薄膜并包裹 SMA 丝弹 簧制备复合驱动器,通过直流电场控制复合薄膜的 电卡效应驱动 SMA 完成驱动目的,将其与传统电 流加热及自然冷却 SMA 丝的方式作对比,结果表 明,其循环周期得以减小,响应频率得以提高。

1 实验方法

对于形状复杂的 SMA 丝,溶液提拉法可以便 捷地在 SMA 外表面包裹复合薄膜,其制备复合驱 动器工艺流程如图 1 所示。将 PBZ 纳米纤维与 PVDF 粉体溶于 N, N-二甲氧基甲酰胺溶液中,室温 搅拌 19 h 使溶液混合均匀,真空脱泡 30 min 后静置 备用。为增加 SMA 表面附着力,采用砂纸打磨 SMA 丝表面数次,然后施加 F₀压力使 SMA 浸入 PBZ/PVDF 混合溶液中。由于液体表面张力作用, 提拉后 SMA 丝表面会附着众多球状混合溶液,此 时采用吸附毛刷修饰使其沿 SMA 丝方向均匀延 展,80℃下保温 5 h 后再二次浸润并提拉后修饰溶 液层,置于相同条件下保温,如此反复6次。最后一

^{*} 江苏省高等学校基础科学(自然科学)研究面上基金资助项目(22JKD430004);国家自然科学基金资助项目(51672130); 机械结构力学及控制国家重点实验室研究基金资助项目(MCMS-0518K01);江苏省重点研发计划资助项目 (BE2018008-2) 收稿日期:2021-09-06;修回日期:2023-03-30

次保温时间为20h,取出后即初步得到PBZ/PVDF 包裹的SMA丝复合驱动器。线性SMA丝部分区 域包裹薄膜的复合驱动器实验样品如图中①所示, 未包裹薄膜与包裹均匀薄膜的SMA局部放大如图 中②所示,包裹复合薄膜不均匀区域的局部放大图 如图中③所示,再在薄膜表面喷镀电极并外引导线 即得到SMA复合驱动器。



Fig.1 Process flow of preparing composite actuator by solution pulling method

2 结果与讨论

2.1 SMA 弹簧驱动器性能测试

SMA 加热及冷却方式众多,通常外接电流使 SMA材料快速完成马氏体相变以实现变形驱动,然 后再断电使其自然冷却,则奥氏体相变回复其自然 状态,整个往复过程即为完整的驱动周期。实验中 所使用的 SMA 丝 Ni 含量为 55.45%, 直径为 0.4 mm。通过差示扫描量热仪测得其相变温度为: $M_t=23$ °C, $M_s=56$ °C, $A_s=30$ °C, $A_t=63$ °C sMA 丝经时效训练所记忆的弹簧尺寸(长度×外径×节 距)为 $40 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 。为了对比复合薄膜 的作用,需测试传统电流加热与自然空冷时对应的 驱动参数。SMA弹簧驱动性能测试如图2所示。 其中:SMA弹簧未加电流时如图2(a)所示,通过激 光位移传感器确定其位移变化量;当外接电流时, SMA 弹簧发热收缩如图 2(b) 所示,此时相对于激 光位移传感器可得到其输出位移变化,从而进一步 确定其驱动周期;当给予训练过后的 SMA 弹簧 0.2 A 电流时,其位移重复性较好,在施加电流时 SMA 弹簧最大收缩位移约为1.00 mm, 如图 2(c) 所 示,撤除电流时,SMA弹簧可回复到初始位置处;随



着施加电流的增大,其所产生的热量与电流大小呈 正比,当SMA弹簧达到更高的温度,其相变过程逐 渐完全,因而收缩变形量将更大,由图2(d)可知,当 电流 *I*=1.22 A时,最大收缩位移约为23.02 mm,加 热时间为14.56 s,冷却时间为50.18 s;继续增大电流时,其加热至母相时间略有降低,但由于此时SMA处于更高的温度,因而在高温收缩后需要更长的时间冷却使之回复到初始位置,如图2(e)所示, 其冷却时间随施加电流的大小近似呈线性关系。将 电流加热与自然冷却方式所得的SMA弹簧驱动参数作为对照组,用以比较PBZ/PVDF复合薄膜加热 与冷却SMA弹簧所带来的效果。

不同载荷下的性能测试如图 3 所示。在末端悬 挂的载荷质量分别为 0,1.62,2.04 及 2.67 g,对应的 首尾端长度为 l₀ ≈ 84 mm, l₁ ≈ 96 mm, l₂ ≈ 102 mm, l₃ ≈ 108 mm。由图 3(a)可知:当载荷不变时,随着电 流的增大(0.2~0.88 A),位移变化逐渐增大;当电流 约为 1.22 A 时,其可以从子相马氏体转变为母相奥 氏体,此时变形达到最大;继续增大电流,收缩位移 不再产生较大变化并呈现稳定状态,这种变化过程 对于末端悬挂不同载荷时均呈现相同趋势;最大变 形量为 23.51,37.63,42.53 及 61.17 mm,说明在一定 条件下 SMA 弹簧端部伸缩位移与载荷成正比,且 均可实现往复驱动,同时低载荷下的驱动性能更稳









定。由图 3(b)可知:在4种载荷下加热阶段时间较 平稳,这是因为当电阻变化不大时,热量正相关于电 流的平方;加热时间均小于冷却时间,不同载荷下对 应的平均加热时间分别为 15.24,16.37,16.58 及 16.19 s,与其对应的冷却时间为 52.60,61.31,63.70 及 69.55 s。这说明不同载荷下 SMA 弹簧加热收缩 时间差别不大,在一定的电流下均可快速回复母相; 但冷却时间随着电流增大而变长,这是由于自然冷 却方式的热交换效率较低,使得相变周期延长。

2.2 PBZ/PVDF@SMA 弹簧复合驱动器性能测试

在相同的电场下,往有机物基体中添加纳米纤 维可以提高其电卡性能,采用图1工艺获得PBZ/ PVDF@SMA复合驱动器。复合驱动器表面微观 形貌如图4所示,SMA以黑色背景呈现,其外表面 包裹PBZ/PVDF薄膜,表面上的诸多白点是由于纳 米纤维的团聚所致。



图 4 复合驱动器表面微观形貌 Fig.4 The surface micro-topography of the composite actuator

通过激光位移传感器感知复合驱动器端部的位 置变化,同时外接入直流高压于复合薄膜两极,薄膜 喷金表面为正极, SMA丝为负极。PBZ/ PVDF@SMA弹簧复合驱动器位移变化测试如图5 所示,激光位移传感器的灵敏特性可感知最低4nm 的位移变化,整个测试装置在隔振台上进行。由 图 5(b)可知:当电压为0时,SMA 端部在平衡位置 振荡;当分别施加150,200及350V电压时,2次实 验的位移重复性较好,端部位移变化情况相似;当施 加高压时,薄膜发热使得SMA 受热收缩:当关闭高 压时,薄膜温度降低,SMA回复平衡位置完成单周 期循环运动;施加电压大小不同,端部收缩程度不 同, 对应的输出位移分别约为0,0.10,0.15及 0.25 mm,即在不同的施加电压下,复合薄膜的电卡 效应不同,则SMA丝收缩位移不同。由图5(c)可 知:在初始位置相同的情况下,随着施加电压的升 高,SMA端部位移变化越来越大;当撤去电压时, SMA端部在较短的时间内回复到平衡位置。通过 复合薄膜可以起到加热及冷却SMA材料的目的, 冷却时间减少使其循环周期改变。





根据位移变化,得到的加热时间与冷却时间分 析如图6所示。SMA端部为空载时输出位移的密 度变化见图6(a),其中:深色区为位移密度集中区 域,即U≪400 V时,复合薄膜电卡性能较弱,输出 的位移变化不明显;浅色区为位移密度稀疏区域,即 400 V<U≪500 V时,施加电压升高,复合驱动器位 移变化明显。由6(b)所示的加热与冷却时间的正 态分布可知:加热时间与冷却时间均较集中,中位数 所对应的加热时间约为19s;所对应的冷却时间为 18.6s,加热时间与冷却时间基本一致。



不同载荷下的位移及时间变化如图7所示。当 SMA弹簧末端承载不同载荷时,其对应的输出位移 如图7(a)所示。随着末端载荷的增大,PBZ/ PVDF@SMA复合驱动器驱动位移增大,与空载时 的特征类似,即在低电压下(U≪400 V)输出位移变 化不明显;当电压增大时(400 V<U≪500 V),输出 位移变化明显递增。在500 V电压及载荷3作用 下,其末端循环行程达3.544 mm。不同载荷下加热 时间与冷却时间的正态分布如图7(b)所示,可见加 热时间略高于冷却时间,但存在异常值数列不多且 相差不大,数值分布较集中,说明PBZ/PVDF复合 薄膜能够在小变形范围内驱动SMA,达到缩短其周 期、提高响应频率的效果。

SMA材料被作为驱动器作动时,要求其能够完成多周期重复性往复驱动,复合驱动器多周期循环如图8所示。由图8(a)可知:当给予外电压为500 V、端部悬挂不同载荷时均能完成2~5周期循环,设定的循环周期为40 s,加热及冷却周期为20 s,且在冷却的半周期过程中均可以回复到初始位置,这表明PBZ/PVDF@SMA复合驱动器具有较好的位移输





出特性,驱动性能稳定,能够在4.11 mm行程中作往 复循环运动;其加热时间与电流加热时间相当,但冷 却时间远远小于自然方式冷却时间。当循环周期进 一步缩短时,设定加热时间与冷却时间均为10 s,由 图 8(b)可知:虽然循环运动周期缩短至 20 s,但 PBZ/PVDF@SMA复合驱动器仍能完成往复作动, 循环的位移大小约为2 mm,且在冷却时未回到初始 位置,而是在新的平衡位移处往复运动,但在最后长 时间冷却时回复到初始位置,这说明其中间冷却过 程未彻底完成,而是进行到动平衡状态;第1轮与第 2轮循环基本吻合,说明其作动具有可重复性;缩短 周期带来输出位移的减少,在一定的需要范围内, PBZ/PVDF复合薄膜能够加热及冷却SMA弹簧, 达到缩短响应周期的目的。



(a) 设定周期下的复合驱动器多轮循环(a) Multi-round cycle of the composite actuator under the set period





弹簧末端空载时,不同电流或电压下不同形式 的SMA弹簧驱动器驱动性能部分数据如表1所示, 所取实验结果保留3位有效数字。通过对比可知: 电流加热与复合薄膜加热时间相差不大,约在20s 左右;冷却时间差别较大,自然冷却时间随施加电流 的增大而增大,最大约为77s,而复合驱动器冷却时 间约为20s,说明复合薄膜作用明显;输出位移有所 差别,主要是因为薄膜可施加的高压有限;复合薄膜 能够起到加热及冷却SMA的作用,尤其是冷却时 间明显减少。

表1 SMA 弹簧驱动器驱动性能部分数据 Tab.1 Partial data of performance of SMA spring driver

				•					
驱动器	输出位移/	I/A	加热	冷却	驱动器	输出位移/	U/V	加热	冷却
	mm		时间/s	时间/s		mm		时间/s	时间/s
SMA未复合 驱动器	0.946	0.20	15.750	26.993	SMA复合 驱动器	0.038	100	14.909	17.224
	8.007	0.40	19.108	38.117		0.252	200	20.009	18.801
	22.114	0.62	16.241	38.936		0.329	300	19.661	17.633
	23.631	1.35	16.302	53.948		0.437	400	18.207	20.664
	23.346	1.80	15.299	77.091		0.945	500	21.668	20.009

综上所诉,当周围环境温度与外电场变化时, PBZ/PVDF复合薄膜电卡性能也随之改变,这是因 为偶极子的翻转受温度与施加电场的影响,其相应 的温变与熵变可参阅文献[24]。PBZ/PVDF复合 薄膜展现出较优的电卡性能,且其价格低于PVDF 共聚物。关于复合薄膜电卡效应的研究^[22,25-26],其思 路是利用填充物铁电-顺电相变引入PVDF聚合物 中获得电卡性能,而反铁电-铁电相变填充物具有优 异的存储及能量转换性能。本研究所采用的PBZ 材料在室温附近具备大的形变及熵变^[27],通过静电 纺丝使PBZ纳米纤维与PVDF复合,从而得到其电 卡性能^[24],用于加热及冷却SMA弹簧,并通过实验 验证其效果。相较于传统形式的加热及冷却,PBZ/ PVDF@SMA复合驱动器的循环周期得以减少,其 中冷却时间的降低是主要因素。

3 结束语

针对 SMA 电流加热与自然冷却方式所带来的 响应周期较长问题,提出利用PBZ/PVDF复合薄膜 的电卡效应来加热及冷却 SMA 丝。采用溶液提拉 法制备 PBZ/PVDF@SMA 复合驱动器,室温下使 SMA 丝记忆预设弹簧形状,将电流加热与自然冷却 时的性能输出作为参照依据。当端部空载、电流为 1.8 A时, SMA 丝加热时间为 15.299 s, 冷却时间为 77.091 s。末端悬挂不同载荷时,在1.8 A 电流下加 热平均时间约为16 s,冷却平均时间约为62 s。对 于 PBZ/PVDF@SMA 复合驱动器,通过改变直流 电压大小研究其性能输出。当空载且电压为500 V 时,加热时间为21.668 s,冷却时间为20.009 s。末端 悬挂不同载荷时,在不同电压下其加热与冷却时间 变化不大,均处于13~25 s之间。加热时间与冷却 时间相近,说明复合薄膜可以起到加热或冷却SMA 丝的目的,缩短其响应周期,从而提高响应频率。

参考文献

- [1] VIET N V, ZAKI W, UMER R, et al. Mathematical model for superelastic shape memory alloy springs with large spring index [J]. International Journal of Solids and Structures, 2020(185/186): 159-169.
- [2] MANSOUR N A, JANG T, BAEK H, et al. Compliant closed-chain rolling robot using modular unidirectional SMA actuators [J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2020, 310: 112024.
- [3] WANG W, YU C Y, ABREGO-SERRANO P A, et al. Shape memory alloy-based soft finger with

changeable bending length using targeted variable stiffness[J]. Soft Robotics, 2020, 7(3): 283-291.

- [4] LEE H T, SEICHEPINE F, YANG G Z. Microtentacle actuators based on shape memory alloy smart soft composite [J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(34): 2002510.
- [5] ABU-ZARIFA A. Design and modeling of shape memory alloy actuators for intralogistic applications[J]. International Journal of Advanced Materials Research, 2020, 6(1): 1-6.
- [6] PARK S J, PARK C H. Suit-type wearable robot powered by shape-memory-alloy-based fabric muscle [J]. Scientific Reports, 2019, 9(1): 9157.
- [7] ABUZAID W, SEHITOGLU H. Shape memory effect in FeMnNiAl iron-based shape memory alloy[J]. Scripta Materialia, 2019, 169: 57-60.
- [8] ZHANG X L. Research on semiconductor refrigeration system with current adaptive temperature[C]//Proceedings of the 3rd Workshop on Advanced Research and Technology in Industry. Guilin, China: Atlantis Press, 2017: 53-56.
- [9] XING S C. Thermodynamic model of semiconductor refrigeration system based on peltier effect [C] // Proceedings of the Advances in Materials, Machinery, Electrical Engineering. Tianjin, China: Atlantis Press, 2017: 60-66.
- [10] LUO Y, TAKAGI T, MARUYAMA S, et al. A shape memory alloy actuator using peltier modules and R-phase transition [J]. Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 2000, 11(7): 503-511.
- [11] SONG S H, LEE J Y, RODRIGUE H, et al. 35 Hz shape memory alloy actuator with bending-twisting mode[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 21118.
- [12] UTTER B. Enhancing the actuation frequency of shape memory alloy wire by vibration-enhanced cooling [J]. Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 2019, 30(20): 3177-3189.
- [13] KNICK C R, SHARAR D J, WILSON A A, et al. High frequency, low power, electrically actuated shape memory alloy MEMS bimorph thermal actuators [J]. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2019, 29(7): 075005.
- [14] HUANG X N, KUMAR K, JAWED M K, et al. Highly dynamic shape memory alloy actuator for fast moving soft robots [J]. Advanced Materials Technologies, 2019, 4(4): 1800540.
- [15] VILLOSLADA A, FLORES-CABALLERO A, CO-PACI D, et al. High-displacement fast-cooling flexible shape memory alloy actuator: application to an anthropomorphic robotic hand[C]//2014 IEEE-RAS Interna-

tional Conference on Humanoid Robots. Madrid, Spain: IEEE, 2014: 27-32.

- [16] 张天富. 铅基铁电材料氧空位相关的弛豫与铁电储能 及电卡效应研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2018.
- [17] LU Y C, YU J Y, HUANG J Y, et al. Enhanced electrocaloric effect for refrigeration in lead-free polymer composite films with an optimal filler loading [J]. Applied Physics Letters, 2019, 114(23): 233901.
- [18] ZHUO F P, LI Q, GAO J H, et al. Giant negative electrocaloric effect in (Pb, la) (Zr, Sn, Ti) O₃ antiferroelectrics near room temperature[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(14): 11747-11755.
- [19] QIU Y, WU H P, WANG J, et al. Giant electrocaloric effect in ferroelectric ultrathin films at room temperature mediated by flexoelectric effect and work function [J]. Journal of Applied Physics, 2017, 122(2): 024103.
- [20] PENG B L, ZHANG Q, GANG B, et al. Phasetransition induced giant negative electrocaloric effect in a lead-free relaxor ferroelectric thin film [J]. Energy & Environmental Science, 2019, 12(5): 1708-1717.
- [21] ZHANG X, SHEN Y, SHEN Z H, et al. Achieving high energy density in PVDF-based polymer blends: suppression of early polarization saturation and enhancement of breakdown strength [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(40): 27236-27242.
- [22] JIANG Z Y, ZHENG G P, ZHENG X C, et al. Exceptionally high negative electro-caloric effects of poly (VDF-co-TrFE) based nanocomposites tuned by the geometries of barium titanate nanofillers[J]. Polymers, 2017, 9(8): 315.
- [23] YANG L, QIAN X S, KOO C, et al. Graphene enabled percolative nanocomposites with large

electrocaloric efficient under low electric fields over a broad temperature range[J]. Nano Energy, 2016, 22: 461-467.

- [24] QIAN G M, ZHU K J, LI X, et al. The electrocaloric effect of PBZ/PVDF flexible composite film near room temperature[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2021, 32(9): 12001-12016.
- [25] 王志刚. PVDF 基复合材料相结构与电卡效应[D]. 西 安: 西安理工大学, 2018.
- [26] UDDIN S, ZHENG G P, JIANG Z Y. The effects of anti-ferroelectric nanofillers on the negative electrocaloric effects in Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) matrix composites[J]. Solid State Sciences, 2019, 90: 9-13.
- [27] PENG B L, FAN H Q, ZHANG Q. A giant electrocaloric effect in nanoscale antiferroelectric and ferroelectric phases coexisting in a relaxor Pb_{0.8}Ba_{0.2}ZrO₃ thin film at room temperature[J]. Advanced Functional Materials, 2013, 23(23): 2987-2992.



第一作者简介:钱国明,男,1990年6月 生,博士。主要研究方向为智能材料与 结构设计。曾发表《Effect of sintering temperature on the ferroelectric property and electrocaloric effect of Pb0.8Ba0.2 ZrO3 ceramics》(《Ceramics International》2019, Vol.46, No.7)等论文。 E-mail:gmingqian@nuaa.edu.cn

通信作者简介:朱孔军,男,1971年4 月,博士、教授。主要研究方向为压电、 热电、储能材料的制备与器件设计。 E-mail:kjzhu@nuaa.edu.cn

欢迎订阅《振动、测试与诊断》

《振动、测试与诊断》由工业和信息化部主管,南京航空航天大学和全国高校机械工程测试技术研究会联合主办,是反映振动、动态测试及故障诊断学科领域的科研成果及其应用情况的技术性刊物。主要刊登国内外以振动测试与故障诊断为中心的动态测试理论、方法和手段的研究及应用方面的技术文献,包括实验测试技术、测试仪器的研制、方法和系统组成、信号分析、数据处理、参数识别与故障诊断以及有关装置的设计、使用、控制、标定和校准等,不拘泥于行业和测试项目。

本刊为EI Compendex数据库收录期刊和中文核心期刊,双月刊,每逢双月末出版,每本定价30元,全年 180元。欢迎订阅和投稿,欢迎在本刊刊登各类广告和科技信息。

编辑部地址:南京市御道街29号 邮政编码:210016 电话:(025)84893332 邮发代号:28-239 E-mail:qchen@nuaa.edu.cn 网址:http://zdcs.nuaa.edu.cn