文章编号:1004-2474(2016)04-0594-04

基于无铅压电陶瓷谐振传感器的温度补偿分析

任广林,杜慧玲,史 翔,陈 剑

(西安科技大学 材料科学与工程学院,陕西 西安 710054)

摘 要:基于压电谐振原理,钛酸铋钠系无铅压电陶瓷可用于制作压电谐振式传感器探头,由于压电陶瓷各项 性能随温度的变化,传感器难以适应复杂工作环境。该文对钛酸铋钠钾陶瓷谐振体在-10~100 ℃下进行阻抗频 谱测量,分析获得不同温度下谐振频率的相对漂移量,对温度-频率(*T*-*f*)漂移关系进行回归分析,获得拟合函数。 通过对 5 ℃、-5 ℃实测值与拟合结果对比分析,发现二、三阶拟合误差较小,分别为 0.054%、0.164%,0.054%、 0.165%。综合评估,确定以二阶拟合方程作为矿用瓦斯传感器的谐振频率补偿算法,修正传感器在不同的温度环 境下的测量误差。

Analysis of Temperature Compensation About Resonator Sensor Based on Lead-free Piezoelectric Ceramic

REN Guanglin, DU Huiling, SHI Xiang, CHEN Jian

(College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract: Based on the theory of piezoelectric resonance, the sodium bismuth titanate series piezoelectric ceramics can be used in the production of piezoelectric resonant sensor probe. Due to the changes of piezoelectric ceramics performance with the temperature, the piezoelectric resonant sensor is difficult to adapt to the complex working environment. In this paper, the T-f curves of syntony crystalloid about NKBT ceramic was measured at the temperature range of $-10 \sim 100$ °C, the change rule of relative drift of the resonant frequency under different temperature was analyzed, and the fitting functions were obtained. By analyzing the fitting results and the measured values comparativelyt at 5 °C and -5 °C points, it is found that the second and third order fitting error are smaller, they were 0.054%, 0.164%, 0.054%, 0.165% respectively. The comprehensive assessment determined that the second-order fitting equation can be used as the resonance frequency compensation algorithm for the mine gas sensors to fix the sensor measurement error in different temperature environments.

Key words: lead-free ceramic; resonance; senor; temperature compensation

0 引言

煤炭产业是我国能源产业的核心之一,煤矿安 全是产业可持续发展的核心问题。煤矿安全问题中 瓦斯爆炸事故最严重,甲烷是瓦斯气体的主要成分, 准确实时监测矿井甲烷浓度是减少矿难的有效途 径。钛酸铋钠系无铅压电陶瓷被认为是最有应用潜 力的无铅材料体系之一^[1],具有优良的压电性 能^[2-3],在准同型相界附近压电性能最佳^[4-6],是环境 友好型压电材料^[7],可开发为性能优良的气体传感器^[8]。基于压电谐振原理,以陶瓷为谐振体,通过吸附膜对陶瓷表面的修饰,由于吸附气体含量导致质量变化,会引起其谐振频率变化,进而可反应气体浓度变化。鉴于当前常用的瓦斯浓度测量技术存在各种缺陷,本课题组率先开展了钛酸铋钠系无铅压电谐振式传感器的研究。分别以A型分子筛膜与活性炭修饰不同结构谐振体,做出多种气敏传感器探

收稿日期:2015-08-09

- 基金项目:国家自然科学基金资助项目(51372197);陕西省重点科技创新团队基金资助项目(2014KCT-04);陕西省国际科技合作重点基金资助项目(2012KW-10)
- 作者简介:任广林(1990-),男,陕西靖边人,硕士,主要从事压电陶瓷应用的研究。通信作者:杜慧玲,女,教授,博士。E-mail:hldu@fox-mail.com。

头,分析对不同比例甲烷气体的敏感度。结果表明, A型分子筛膜与片状谐振体组合,在爆炸浓度下限 谐振峰偏移 162 Hz 有较好的灵敏性^[9];针对钛铋纳 钾(0.8NBT-0.2KBT)无铅压电陶瓷,研究薄方片 陶瓷不同振动模态,得到长厚比为 9.5:1的厚度伸 缩振动峰形激发最高,耦合最小。同时与同尺寸石 英晶体微天平(QCM)相比,理论有效测量范围提高 129%^[10];以多种化学法合成 A型分子筛膜修饰 0.8NBT-0.2KBT 陶瓷谐振体,测试对甲烷吸附的 灵敏度,可分别达到 59 Hz/1% CH4、68 Hz/1% CH^[11]。然而,NBT-KBT 各项性能是随温度变化 的,这种变化对传感器的性能尤其是稳定性造成不 利影响,有必要对其谐振频率随温度变化的情况进 行分析,探寻合适的补偿方法与补偿机制。

鉴于无铅压电陶瓷各项性能是随温度变化的, 通过测试获得温度-谐振频率漂移关系,经数值分析 模拟计算获得温度补偿算法是本实验的研究目的。 本文针对 0.8NBT-0.2KBT,对传感器谐振体在 -10~100℃进行阻抗频谱测量,获得温度-谐振频 率漂移变化关系。利用频率与温度相关可以泰勒级 数展开的形式表示,数值分析模拟计算其变化关系, 获得温度补偿曲线。随机取几个温度点测试谐振频 率,与补偿计算结果对比分析,综合评估拟合函数的 准确性。探讨基于钛酸铋钠系无铅压电谐振式矿用 瓦斯传感器谐振频率补偿算法的实用性。

1 实验

1.1 试样制备

将分析纯原料 TiO₂、Bi₂O₃、Na₂CO₃、K₂CO₃ 按 照 0.8NBT-0.2KBT 配料。称量、干燥后,加无水乙 醇球磨 4 h,将预烧合成好的粉料,二次球磨、造粒。 压制成 \emptyset 12 mm,厚约 1 mm 的圆片,550 ℃下保温 2 h 塑排后进行烧结。采用 J5060QZ 全自动内圆切 片机将陶瓷片若干,切割为厚 0.7 mm、边长 7 mm 的方片。被银后在 80 ℃温度场极化 30 min 后降温 极化 15 min,极化电场强度为 5 kV/mm。利用 ZJ-4AN 型 d₃₃准静态测试仪测量压电常数(d₃₃)。

1.2 测试方法

将待测试谐振体置于 DWX-1B 低温介电温谱 测试箱中,采用液氮冷却的方式降温,DWX-1B 低 温测试箱自带温控设备控制温度的变化, TH2818LCR自动平衡电桥测量谐振体在该温度下 的阻抗频谱,测试示意图如图1所示。本文所设计 的瓦斯传感器要实现长期连续工作且不会出现退极 化而造成测量误差的现象,其工作温度远小于 0.8NBT-0.2KBT 陶瓷的居里温度(250℃)^[12]。根 据设计经验,一般压电器件的安全工作温度为0至 该材料居里温度的一半^[13],所以本文所设计的瓦斯 传感器安全工作温度为0~120℃,考虑到工业级电 子元件的工作温度为-45~85℃,取二者交集,确 定本文瓦斯传感器的设计工作温度为0~85℃。为 了得到更准确的温度补偿算法,减少传感器在不同 温度的测量误差,本文适当扩大了测量温度范围,选 择在-10~100℃内,每10℃取1个温度点采集数 据,作进一步分析。



图 1 频率温度特性测量

1.3 结果与分析

根据实验结果,绘制谐振体在不同温度点的阻 抗频谱如图 2 所示。由图可知,随温度升高,谐振体 的谐振峰向低频偏移,且谐振峰峰高随温度的变化 也呈一定的规律性。而图中 0 ℃谐振峰峰高较其他 3 组数据有明显增高,可能是由于测量最高温度 (100 ℃)靠近 0.8NBT-0.2KNT 陶瓷器件的安全工



作上限(125 ℃),多次试验后试样有一定程度的退极化。

2 频率温度特性分析

2.1 频率温度特性基本规律

对于任何一个与温度相关的参数,该参数的变 化与温度变化之间的关系均可按泰勒级数展开来表示。特别地,对于压电陶瓷特定谐振模态而言,由于 频率是随温度规则变化的,那么只要选择1个参考 温度 T_0 对应频率 f_0 ,则任意温度 T 对应的频率 f均可表示为 $f_0 + \Delta f$,而 Δf 是与 $T - T_0$ 相关的,同 时 Δf 的大小一定对应着泰勒级数的某一阶展开 的,若大量的频率点均能很好的对应同一阶级数展 开,则可得到其谐振频率与温度特性的基本规律,即

$$f = f_0 [1 + T_f^{(1)} (T - T_0) + T_f^{(2)} (T - T_0)^2 + T_f^{(3)} (T - T_0)^3 + \cdots]$$
(1)

或

$$\Delta f/f_0 = T_f^{(1)} (T - T_0) + T_f^{(2)} (T - T_0)^2 + T_f^{(3)} (T - T_0)^3 + \cdots$$
(2)

式中:*T*⁽¹⁾,*T*⁽²⁾,*T*⁽³⁾,*T*⁽³⁾分别为该模态谐振频率在*T*₀下的一、二、三阶温度系数。这里分别以温度-频率 漂移关系的一、二、三阶泰勒级数展开,则有以下 3 种情况:

1) $T_f^{(1)} \neq 0$, $T_f^{(2)} = T_f^{(3)} = 0$ 时, 温度-频率特性 方程对应直线为

$$\Delta f / f_0 = T_f^{(1)} \left(T - T_0 \right)$$
(3)

2) $T_f^{(1)} \neq 0$, $T_f^{(2)} \neq 0$, $T_f^{(3)} = 0$ 时, 温度-频率特 性方程对应抛物线为

 $\Delta f / f_0 = T_f^{(1)} \left(T - T_0 \right) + T_f^{(2)} \left(T - T_0 \right)^2 \quad (4)$

3) T_f⁽¹⁾、T_f⁽²⁾、T_f⁽³⁾均不为0时,温度-频率特性 方程对应三次曲线为

$$\Delta f / f_0 = T_f^{(1)} (T - T_0) + T_f^{(2)} (T - T_0)^2 + T_f^{(3)} (T - T_0)^3$$
(5)

2.2 频率-温度特性曲线的模拟分析

以室温(30℃)为参考温度,采集图 2 中各温度 点谐振体的谐振频率,分析温度变化与频率变化关 系,如表1所示。

表1 频率-温度特性

$T/^{\circ}\mathbb{C}$	-10	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$\Delta T/^{\circ} \mathbb{C}$	-40	-30	-20	-10	0	10	20	30	40	50	60	70
f/kHz	263.5	262.7	261.3	261.1	260.2	259.2	257.9	256.7	255.6	253.9	252.2	250.9
$\Delta f/\mathrm{Hz}$	3 360	2 535	1 135	885	0	-935	-2 235	-3 495	-4 575	-6 275	-8 005	-9 265
$\frac{\Delta f}{f_{0}}/10^{-3}$	12.91	9.74	4.36	3.40	0	-3.59	-8.59	-13.43	-17.58	-25.85	-30.77	-35.61

根据表1所示数据,利用 origin8.5分别按一、 二、三阶3种模型对所测谐振模态的频率-温度特性 进行数值分析与拟合计算,其结果如图3所示。由 图可见,3条拟合曲线均经过设定参考温度(30℃) 对应数据点,二、三阶拟合曲线基本重合,且很好的 经过实测数据点。



从拟合算法演绎公式(3)~(5)得出,一、二、三 阶模型对应频率-温度特性方程分别为

$$\Delta f / f_0 = k \cdot \Delta T \tag{6}$$

$$\Delta f / f_0 = a \Delta T + b \Delta T^2 \tag{7}$$

$$\Delta f / f_0 = a \Delta T + b \Delta T^2 + c \Delta T^3 \tag{8}$$

结合数值分析拟合计算结果,得到相应阶次拟 合方程分别为

$$\Delta f / f_0 = -4.632 \ 35 \times 10^{-4} \Delta T \tag{9}$$

$$\Delta f/f_0 = -3.828\ 02 \times 10^{-4} \Delta T - 1.999\ 08 \times 10^{-6} \Delta T^2 \tag{10}$$

$$\Delta f/f_0 = -3.842\ 66 \times 10^{-4} \Delta T - 2.028\ 36 \times 10^{-6} \Delta T^2 + 8.930\ 39 \times 10^{-10} \Delta T^3 \ (11)$$

3 温度补偿测试与分析

2.2 中已就一、二、三阶模型对本文所设计的矿 用瓦斯传感器谐振子温度特性进行数据拟合,得到较 准确的温度-频率特性方程。本节将通过实验进一步 测试各阶温度曲线的准确性,并通过对比得到适宜的 温度补偿曲线,用于补偿温度因素对传感器造成的测 量误差。随机选取-5 C、5 C的2个温度点用于测 试补偿曲线,根据不同的补偿模型计算谐振体在 -5 C和5 C的谐振频率,对比计算结果和实测数 据,得出相对误差。谐振体在-5 C和5 C的谐振状 态如图4所示。由图可知,该谐振体在-5 C、5 C的 谐振频率分别为2 631 500 Hz 和261 900 Hz。



图 4 温度补偿测试数据

分别根据一、二、三拟合方程计算该谐振体在 -5℃、5℃的谐振频率,并与实测结果相比较,结 果如表2所示。

拟合 阶次	温度/℃	补偿值 /Hz	计算结 果/Hz	实测结 果/Hz	误差/%
一阶	5	3 013	263 178	263 150	0.488
	-5	4 218	264 382	263 190	0.469
二阶	5	2 165	262 330	263 150	0.164
	— 5	2 849	263 014	263 190	0.052
三阶	5	2 166	262 331	263 150	0.165
	-5	2 842	263 007	263 190	0.054

表 2 拟合测试结果

由表 2 可知,在相同温度下,一阶拟合方程与 二、三阶拟合方程相比,误差明显偏大。二阶与三阶 拟合方程误差相近,但由于二阶方程误差略小且结 构简单,用于设计传感器的补偿算法更简单、可靠, 拟以二阶拟合方程作为温度补偿模型,作为矿用瓦 斯传感器测试过程中的谐振频率补偿算法,实现温 度补偿。修正气敏传感器在不同环境温度下的测量 误差,确保传感器能适应不同温度的工作环境。

4 结束语

对 0.8NBT-0.2KBT 传感器谐振体在-10~ 100 ℃下进行阻抗频谱测量,通过对其变化规律的 分析获得不同温度下谐振频率的相对漂移量;在此 基础上对温度-频率漂移关系进行回归分析,分别得 到一、二、三阶拟合曲线方程。 通过对-5℃、5℃实测值与拟合计算结果对 比分析,得出二、三阶拟合误差较小,分别为 0.054%、0.164%,0.054%、0.165%。考虑二阶拟 合方程较简单,用于设计传感器的补偿算法更简单、 可靠,最终以二阶拟合方程作为矿用瓦斯传感器测 试过程中的谐振频率补偿算法,进而实现温度补偿。

从本文的研究方法来看,合理地利用了温度变化 引起谐振频率漂移可用泰勒级数展开的形式表示,为 补偿算法的实现奠定了基础。从结果来看,所得到的 拟合方程在实测数据的验证下表现出了很高的一致 性。实际井下温度基本在室温附近,而算法的实现是 以 30 ℃为基准的,30 ℃附近误差更小。可见,无铅 压电陶瓷谐振子温度补偿算法的实现,修正了谐振式 矿用瓦斯传感器在不同的温度环境下的测量误差,确 保传感器能适应不同温度的工作环境。同时也为压 电器件温度补偿提供了一种有效可行的方法。

参考文献:

- [1] LIN D M,XU C G,ZHENG Q J. Piezoelectric and dielectric properties of Bi_{0.5} Na_{0.5} TiO₃ -Bi_{0.5} Li_{0.5} TiO₃ leadfree ceramics[J]. Journal of Materials Science: Mater Electron, 2009, 20(5): 393-397.
- ZHENG K P, JIANG X P, CHEN C, et al. Structure and properties of (0. 84 - x) Na_{0.5} Bi_{0.5} TiO₃-0. 16K_{0.5} Bi_{0.5} TiO_(3-x) SrTiO₃ lead-free piezoelectric ceramics[J]. Journal of Functional Materials, 2014, 4(45):4090-4094.
- [3] OTONIC AR M,S KAPIN S D, SPREITZER M, et al. Compositional range and electrical properties of the morphotropic phase boundary in the Na_{0.5} Bi_{0.5} TiO₃-K_{0.5}Bi_{0.5} TiO₃ system[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2010, 30(4):971-979.
- [4] CHEN W,LI Y,XU Q, et al. Electromechanical properties and morphotropic phase boundary of $Na_{0.5} Bi_{0.5} TiO_3$ - $K_{0.5} Bi_{0.5} TiO_3$ -BaTiO₃ lead-free piezoelectric ceramics[J]. Journal of Electroceramics, 2005, 15(3):229-235.
- [5] 王瑾,杜慧玲,张盼,等. NBT-KBT-LBT 系无铅陶瓷的 弛豫相变与介电性能研究[J].功能材料,2014,2(45): 2030-2034.
 WANG Jing, DU Huiling, ZHANG Pan, et al. Dielectric properity and relaxor phase transition of NBT-KBT-LBT ceramics [J]. Functional Materials, 2014, 2(45):2030-2034.
- [6] LI W L, CAO W P, XU D, et al. Phase structure and piezoelectric properties of NBT-KBT-BT ceramics prepared by Sol-Gel flame synthetic approach[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2014, 613(2):181-186.

(下转第 602 页)