

Методика оценки размеров зерен керамики титаната бария, изготовленной при различных температурах спекания

А. С. Антонова, И. Л. Мыльников, А. И. Дедык, Ю. В. Павлова

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
«ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)

mylnikov.il@gmail.com

Аннотация. Титанату бария присуще явление температурного гистерезиса диэлектрической проницаемости, которое препятствует использованию диэлектрических, пиро- и пьезоэлектрических свойств этого материала в технике. Для титаната бария, изготовленного в виде керамики, величина температурного гистерезиса существенным образом зависит от температуры спекания, а, следовательно, от размеров зёрен. В данной работе была разработана методика оценки размеров зёрен керамической модификации титаната бария по микрофотографиям сколов образцов, спеченных при различных температурах в диапазоне 1225 °С – 1425 °С. Результаты расчётов позволили уточнить технологические параметры изготовления керамики.

Ключевые слова: сегнетоэлектрики; титанат бария; температурный гистерезис; керамика.

I. ВВЕДЕНИЕ

Физические свойства сегнетоэлектрической керамики зависят от таких параметров, как размер зерен, плотность, количество легирующей примеси и наличие структурных дефектов. Изменения физических свойств керамики, наблюдаемые при уменьшении размеров зерен, называются grain-size effects или размерными эффектами. Например, образцы керамического титаната бария (ВТ) при уменьшении размеров зерен демонстрируют уменьшение температуры Кюри структурного фазового перехода из сегнето- в параэлектрическую фазу [1, 2]. В это же время температурная зависимость диэлектрической проницаемости при наблюдаемых структурных превращениях демонстрирует температурный гистерезис. Явление температурного гистерезиса заключается в различном положении точки фазового перехода при нагреве и охлаждении и является одной из отличительных особенностей сегнетоэлектриков [3, 4]. Если рассматривать титанат бария в качестве материала для использования в твердотельных охладителях на электрокалорическом эффекте, то температурный гистерезис – нежелательное явление. Электрокалорический эффект (ЭКЭ) заключается в адиабатическом изменении температуры при приложении переменного электрического поля и обычно составляет несколько градусов. Однако, величина температурного гистерезиса соизмерима с величиной ЭКЭ, что может сказаться на эффективности работы устройства. Поскольку всегда остро стоит вопрос энергоэффективного охлаждения, то получение

перспективных материалов с минимальной величиной температурного гистерезиса для нового поколения твердотельных охладителей является актуальной задачей.

II. ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ

Методом твердофазного синтеза был изготовлен ряд керамических образцов титаната бария. Исходные материалы – BaCO_3 , TiO_2 – измельчались на планетарной микромельнице Fritsch «PULVERISETTE 7 premium line» в течение 10 мин при скорости 800 об/мин в дистиллированной воде с использованием циркониевых шаров диаметром 3 мм в качестве размольной среды. Полученные смеси прокаливались при 1100 °С в течение 2 часов на воздухе, после чего полученные порошки ВТ снова измельчались. После измельчения порошки были спрессованы в диски диаметром 10 мм и толщиной 2 мм при давлении 5 МПа. В качестве связки использовался 11 % водный раствор метил целлюлозы. Затем образцы спекались при температурах 1225 °С – 1425 °С (со скоростями нагрева 4 К/мин при каждой температуре) в атмосфере воздуха в течение 1 часа и затем охлаждались в печи. С помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ – FEI Quanta 200) были получены фотографии микроструктуры образцов, что позволило провести оценку размеров зерен в исследуемой керамике. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ВТ были измерены для образцов в виде плоских конденсаторов – дисков, изготовленных из сегнетоэлектрической керамики. Диаметр дисков составлял 5–12 мм, толщина – 0.5 мм. В качестве электродов использовалась серебряно-палладиевая паста, нанесенная на полированную поверхность образцов и подвергнутая температурной обработке. Измерения емкости осуществлялись при помощи прецизионного LCR-метра Agilent E4980A. Погрешность измерения емкости составляла 0.05 %. Образец помещался в климатическую камеру Julabo 32 ME, в которой нагревался и охлаждался с заданной скоростью. Температурный диапазон измерений составлял –20 °С – 150 °С, скорость термомодуляции 0.02 К/с.

III. ЭКСПЕРИМЕНТ

Для исследования влияния размеров зерен на диэлектрические свойства сегнетокерамик был изготовлен ряд образцов ВТ. Перечень образцов и их обозначений представлен в табл. 1.

ТАБЛИЦА I. ИССЛЕДОВАННЫЕ КЕРАМИКИ ВТ

Материал	Температура спекания, °С	Условное обозначение
BaTiO ₃	1250	BT1250
	1325	BT1325
	1350	BT1350
	1375	BT1375
	1400	BT1400
	1425	BT1425

На рис. 1 представлена температурная зависимость диэлектрической проницаемости для образца BT1325, измеренная на частоте 1 МГц. Образец сначала нагревался до температуры 145 °С, выдерживался при максимальной температуре 2 часа, затем охлаждался до комнатной температуры. Скорость нагрева и охлаждения была одинакова и составляла 0.02 К/с.

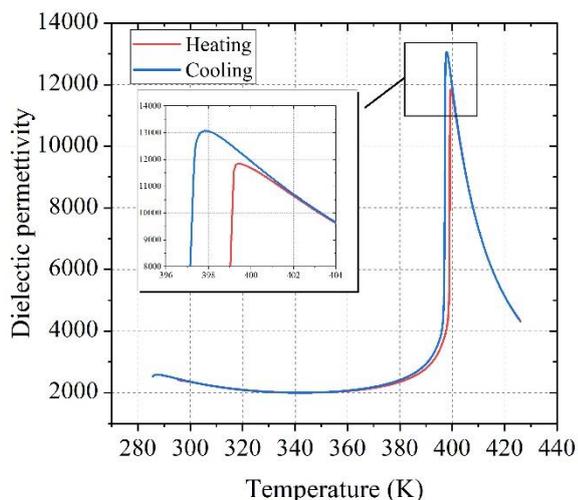


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости образца BT1325 в режиме «нагрев-охлаждение»

Зависимость имеет хорошо выраженный максимум, который соответствует точке фазового перехода из тетрагональной в кубическую фазу. На вставке показана область фазового перехода. Видно, что температура Кюри для процесса нагрева больше, чем для процесса охлаждения. Разница этих температур и является количественной характеристикой температурного гистерезиса ΔT_{Hyst} . Аналогичные зависимости были измерены для всех остальных керамики ВТ.

IV. МЕТОДИКА ОЦЕНКИ РАЗМЕРА ЗЕРНА

Для оценки размеров зерен исследуемых образцов и последующего анализа полученных результатов использовалась программа анализа и обработки изображения ImageJ, а также раздел «измерения» программы Adobe Photoshop. В качестве иллюстрации на рис. 2 приведен пример обработки фотографии микроструктуры образца BT1250.

Обработка СЭМ-изображений проводилась в несколько этапов. На первом этапе был выбран единичный отрезок, относительно которого рассчитывались размеры зерен. На полученной фотографии поверхности (рис. 2а) длина единичного отрезка была принята равной двум микрометрам. Далее на основании анализа фотографии были определены границы каждого зерна. Для этого было выполнено бинарное квантование каждого пикселя изображения в

соответствии с определенным пороговым значением яркости (рис. 2б). Для минимизации нежелательных шумов, присутствовавших в полученном бинарном (черно-белом) изображении, оно было повторно подвергнуто бинарному квантованию. Значение пороговой яркости выбиралось при этом таким образом, чтобы минимизировать шумы при минимальной фрагментации границ зерен. Результат обработки фотографии по описанному алгоритму показан на рис. 2в. Для наглядности зерна на изображении выделены красным, а их границы – черным цветом. Далее был применен имеющийся в программе ImageJ инструмент «анализ частиц», обеспечивающий автоматическое выделение зерен и подсчет их количества на изображении (рис. 2г). Особенностью данной программы является возможность определения нескольких структурных характеристик частицы, таких как диаметр, площадь, периметр и т. д.

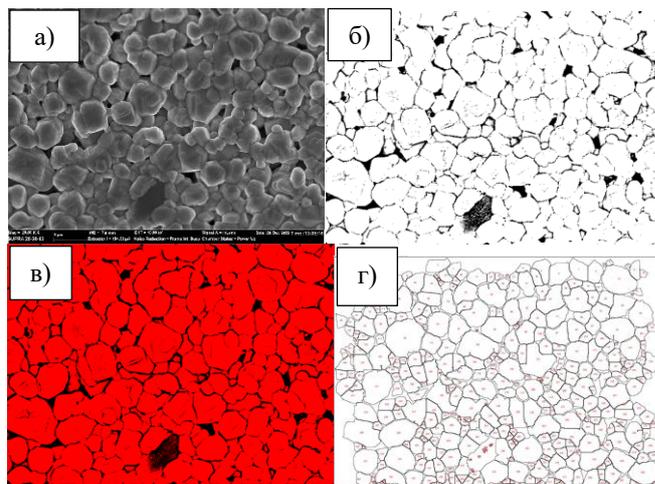


Рис. 2. Обработка изображений при помощи программы ImageJ: (а) исходное СЭМ-изображение (б) изображение после выбора порогового значения яркости (в) изображение после повторного применения порогового преобразования (г) результат распределения зерен после использования инструмента «анализ частиц» (масштаб изменен)

Следует отметить, что для подобного анализа изображения необходимо иметь контрастные фотографии с хорошей резкостью, в ином случае программа на этапе выделения границ зерен может ошибочно принимать различные дефекты структуры за исследуемые частицы. Поскольку в программе ImageJ визуальная идентификация частиц затруднительна, для более полного анализа применялась обработка изображения с помощью функции измерений программы Adobe Photoshop.

Начало обработки изображения аналогично вышеизложенному – вручную выбирается единичный отрезок, относительно которого будет произведен расчет размера зерен. После этого при помощи инструмента «ласо» вручную выделяется область, размер которой необходимо рассчитать. Функция «произвести измерения» рассчитывает необходимые характеристики. На рис. 3 можно наблюдать результат измерения размера выделенного зерна (на рисунке оно выделено белым цветом). Исходное СЭМ-изображение, используемое в качестве примера, приведено на рис. 2а.

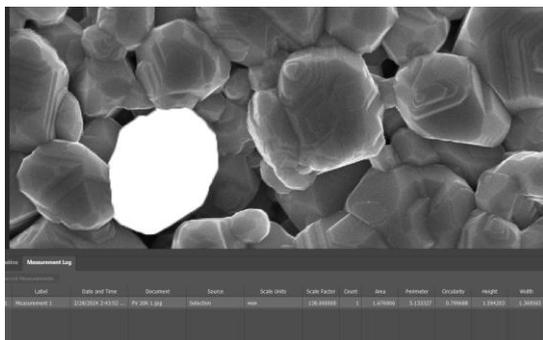


Рис. 3. Измерение размера зерна исследуемого образца при помощи функции измерений программы Adobe Photoshop

На основе проведенного анализа были построены гистограммы распределения размера зерен у исследуемых образцов. На рис. 4 показана гистограмма с распределением рассчитанных размеров зерен для образца керамики титаната бария с температурой спекания 1250 °С.

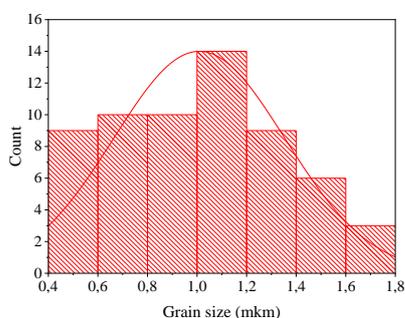


Рис. 4. Гистограмма, демонстрирующая распределение зерен по размеру в керамическом образце ВТ с температурой спекания 1250°С

Полученные данные позволили проанализировать влияние размеров зерен на диэлектрические свойства керамик, в частности, на величину температурного гистерезиса.

V. АНАЛИЗ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 5 представлена зависимость величины температурного гистерезиса от размеров зерен.

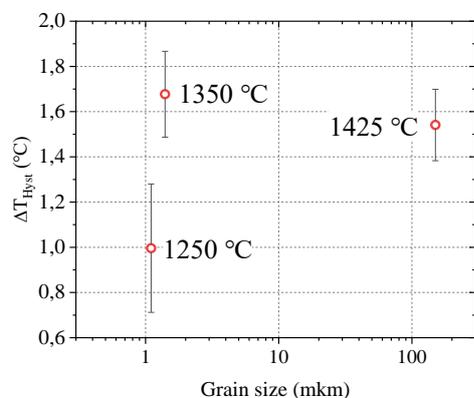


Рис. 5. Зависимость величины температурного гистерезиса от размера зерна

Хорошо видно, что образцы, синтезированные при температурах 1250 °С и 1350 °С, имеют небольшие зерна

(~1.5 мкм), однако, величина температурного гистерезиса в них сильно отличается. Это может быть связано с тем, что температура 1250 °С является недостаточной для изготовления качественной керамики в данном технологическом процессе. На это также указывают и результаты измерения температурной зависимости диэлектрической проницаемости, приведенные на рис. 6.

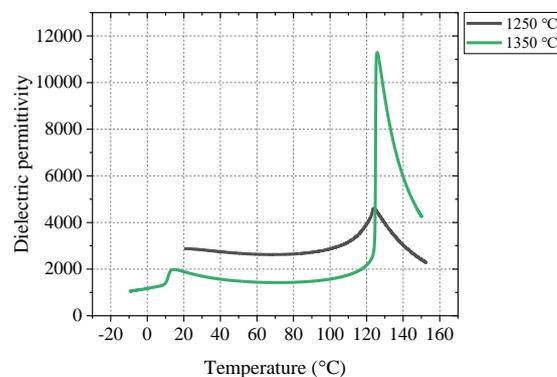


Рис. 6. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости для образцов ВТ1250 и ВТ1350

Образец ВТ1250 имеет очень низкое значение пиковой диэлектрической проницаемости, размытый фазовый переход и пологий характер зависимости. Это говорит о том, что данная температура является слишком низкой для синтеза материала.

Дальнейшее увеличение температуры спекания до 1425 °С обеспечивает активный рост зерен (вплоть до сотен микрометров), однако величина температурного гистерезиса практически не меняется.

VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках данной работы был изготовлен ряд сегнетоэлектрических керамик титаната бария. Синтез проводился при разных температурах спекания в диапазоне 1250 °С – 1425 °С, что позволило получить образцы с различным размером зерен. Дальнейшее исследование было направлено на изучение размерных эффектов в полученных образцах, а именно на исследование зависимости величины температурного гистерезиса от размеров зерен.

Полученные данные позволяют сделать вывод, что размеры зерен в керамиках ВТ1250 и ВТ1350 отличаются слабо, однако величина температурного гистерезиса в образце ВТ1350 выше. Этот факт, а также результаты измерений температурных зависимостей диэлектрической проницаемости, говорят о том, что в данном технологическом процессе температура спекания 1250 °С является недостаточной. Дальнейшее увеличение температуры спекания до 1425 °С позволяет получить крупнозернистую керамику с зернами более 100 мкм, при этом величина температурного гистерезиса практически не меняется.

Также была отработана методика оценки размера зерна по фотографиям микроструктуры керамики, полученным при помощи сканирующего электронного микроскопа. В процессе работы выяснилось, что обработку изображений целесообразно выполнять в полуавтоматическом режиме, так как для корректного

определения границ зерен программе ImageJ требуется изображение такого качества, которого трудно достичь с помощью имеющегося оборудования. При неудовлетворительном качестве изображения программа может ошибочно идентифицировать пустоты или целые кластеры частиц в качестве одиночных зерен. Для финальной обработки изображения необходимо использовать ручную корректировку, устраняя неточности автоматического определения границ зерен. Такой полуавтоматический режим позволяет выполнять обработку изображений с достаточной точностью и высокой скоростью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Kinoshita K., Yamaji A. Grain-size effects on dielectric properties in barium titanate ceramics // *Journal of applied physics*. 1976. Т. 47. № 1. С. 371-373.
- [2] Kanata T., Yoshikawa T., Kubota K. Grain-size effects on dielectric phase transition of BaTiO₃ ceramics // *Solid state communications*. 1987. Т. 62. № 11. С. 765-767.
- [3] Yan F. et al. Cooling-rate-dependent dielectric properties of (Pb (Mg 1/3 Nb 2/3) O 3) 0.67 (PbTiO 3) 0.33 single crystals in ferroelectric phase // *Applied physics letters*. 2002. Т. 81. № 24. С. 4580-4582.
- [4] Ricinski D. et al. Landau theory-based analysis of grain-size dependence of ferroelectric-to-paraelectric phase transition and its thermal hysteresis in barium titanate ceramics // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1999. Т. 11. № 6. С. 1601.