

Оценка размеров зерен в керамике титаната бария, изготовленной при различных температурах спекания

В. Ю. Нурмухаметов, И. Л. Мыльников, А. С. Антонова, А. И. Дедык
Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
«ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)
mylnikov.il@gmail.com

Аннотация. Рассмотрены две методики оценки размеров зёрен керамического титаната бария, температура спекания которого варьировалась в диапазоне 1200 °С – 1425 °С. Показано, что предложенный в лаборатории метод и стандартный хордовый методы оценки дают близкие по значениям результаты.

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

I. ВВЕДЕНИЕ

Физические характеристики сегнетоэлектрической керамики зависят от ряда параметров, таких как величина зёрен, плотность материала, содержание легирующих добавок и наличие дефектов в структуре материала. Изменения таких свойств как диэлектрическая проницаемость, температура фазового перехода (ФП), температурный гистерезис, связаны с изменением размеров зёрен [1]. Эти явления относятся к так называемым размерным эффектам (grain-size effects). Например, в образцах керамического титаната бария (ВТ) при уменьшении размеров зёрен отмечается уменьшение температуры фазового перехода диэлектрической проницаемости в цикле нагрев – охлаждение, что соответствует переходу из сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую [2–4]. Кроме того, температурная зависимость диэлектрической проницаемости вблизи структурных фазовых переходов демонстрирует температурный гистерезис — явление, при котором положение точки фазового перехода различается при нагревании и охлаждении. Это характерная особенность сегнетоэлектриков [5, 6]. При использовании титаната бария в твердотельных охладителях, на электрокалорическом эффекте (ЭКЭ), температурный гистерезис снижает величину ЭКЭ. Количественной характеристикой электрокалорического эффекта (ЭКЭ) служит изменение температуры материала (ΔT), возникающее при адиабатическом процессе под воздействием переменного электрического поля. Для сегнетоэлектрических материалов, таких как титанат бария (BaTiO_3 , ВТ) или других сегнетоэлектрических керамик, величина ΔT достигает нескольких градусов (от 0.5 до 5 °С) [7] вблизи точки фазового перехода. Температурный гистерезис имеет величину, близкую или большую по значению чем ЭКЭ, что ставит под вопрос эффективность функционирования твердотельных охладителей. Зная размеры зёрен в образцах, можно сделать предположение о значении электрокалорического эффекта (ЭКЭ) и температурного

гистерезиса. Для этого необходимо с высокой точностью определить размеры зёрен.

Целью данной работы было определение размеров зёрен с использованием методов анализа микроструктуры, таких как сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) с последующей обработкой изображений в программе ImageJ с пакетом Fiji [8], а также хордовый и лабораторный методы. Полученные результаты позволяют не только прогнозировать поведение материала в условиях эксплуатации, но и оценить его применимость в твердотельных охладителях, где ключевыми являются стабильность характеристик и снижение энергетических потерь.

II. ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ

Порошок метатитаната бария измельчался в планетарной мельнице Fritsch "PULVERISETTE 7 premium line" в течение 10 минут при 800 об/мин в дистиллированной воде. Мелющими телами выступали циркониевые шары диаметром 3 мм. Затем проводилось прокаливание шихты ВТ при 1100 °С в течение двух часов в воздушной атмосфере. После этого порошки ВТ повторно измельчались и прессовались в диски (диаметр 10 мм, толщина 2 мм) при давлении 5 Мпа. В качестве связки использовался 11 % раствор метилцеллюлозы. Образцы спекались при 1200–1425 °С (нагрев 4 К/мин), время выдержки при максимальной температуре составляло 1 час. Исследования микроструктуры образцов осуществлялись при помощи сканирующего электронного микроскопа (FEI Quanta 200). На поверхность образцов ВТ наносилась серебряно-палладиевая паста для формирования электродов плоскопараллельных конденсаторов. Толщина конденсаторов составляла 0.5 мм. Измерения емкости осуществлялись при помощи прецизионного измерителя LCR Keysight E4980A (погрешность 0.05 %). Температурные измерения проводились в климатической камере Julabo 32 ME при температурах от -20 °С до 150 °С. Скорость термоциклирования составляла 0.02 К/с.

III. ЭКСПЕРИМЕНТ

Для изучения влияния размеров зёрен на диэлектрические свойства сегнетоэлектрической керамики была изготовлена серия образцов ВТ. Список образцов и их обозначения приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА I. ИССЛЕДОВАННЫЕ КЕРАМИКИ ВТ

Материал	Температура спекания, °C	Условное обозначение
BaTiO ₃	1200	BT1200
	1250	BT1250
	1300	BT1300
	1325	BT1325
	1350	BT1350
	1375	BT1375
	1400	BT1400
	1425	BT1425

На рис. 1 и 2 показаны температурные зависимости диэлектрической проницаемости образцов BT1250 и BT1400, измеренные при частоте 1 МГц. Каждый образец нагревался до 145 °С, выдерживался при этой температуре в течение 2,5 часов, а затем охлаждался до комнатной температуры. Процесс нагрева и охлаждения происходил с одинаковой скоростью 0,02 К/с.

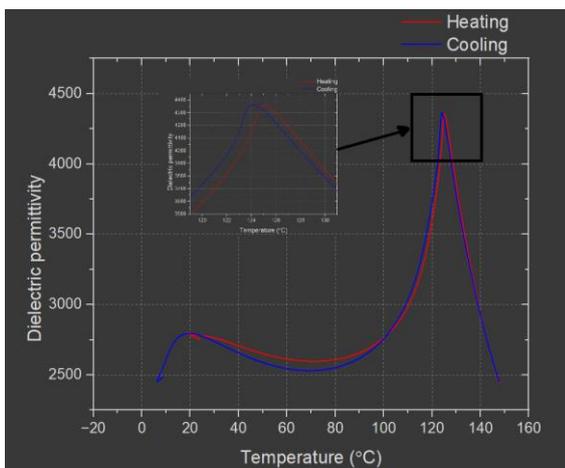


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости образца BT1250 в режиме «нагрев-охлаждение»

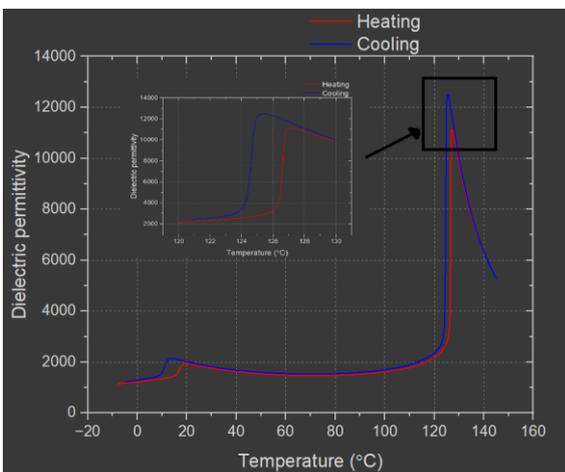


Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости образца BT1400 в режиме «нагрев-охлаждение»

Графики зависимостей диэлектрической проницаемости демонстрируют четко выраженные пики в высокотемпературной области, соответствующие точке фазового перехода из тетрагональной фазы в кубическую. На вставках выделена область этого перехода. Заметно, что температура фазового перехода при нагреве превышает значение при охлаждении. Эта разница температур служит количественным

показателем температурного гистерезиса ΔT_{Hyst} . Подобные зависимости были определены для всех остальных исследованных керамик ВТ.

IV. МЕТОДИКА ОЦЕНКИ РАЗМЕРОВ ЗЕРЕН

Для определения размеров зёрен в исследуемых образцах и последующего анализа полученных данных использовались программные инструменты Adobe Photoshop. Это программа позволила определить такие параметры, как средний размер зёрен и их распределение по размерам. Назовем этот метод – лабораторным методом. В качестве примера на рис. 3 представлена морфология поверхности образца BT1400.

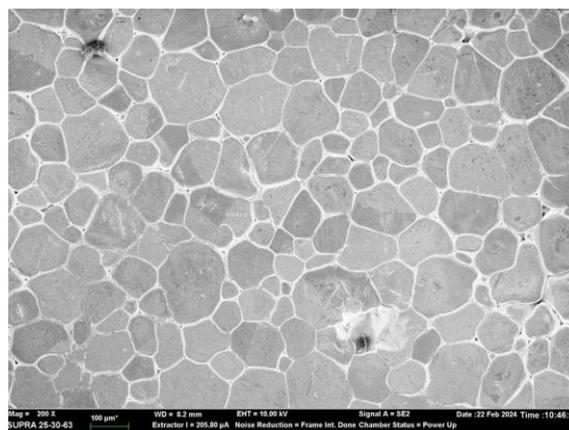


Рис. 3. Исходное СЭМ-изображение

Обработка изображений, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), осуществлялась поэтапно. На начальном этапе был задан отрезок, служивший эталоном для измерения размеров зёрен. На фотографии поверхности (рис. 3) длина этого отрезка была установлена равной ста микрометрам. Визуально определяется граница зерна и с помощью инструмента «лассо» вручную обозначается область, размер которой нужно определить. Функция «выполнить измерения» вычисляет требуемые параметры. На рис. 4 показано выделенное зерно, обозначенное белым цветом.

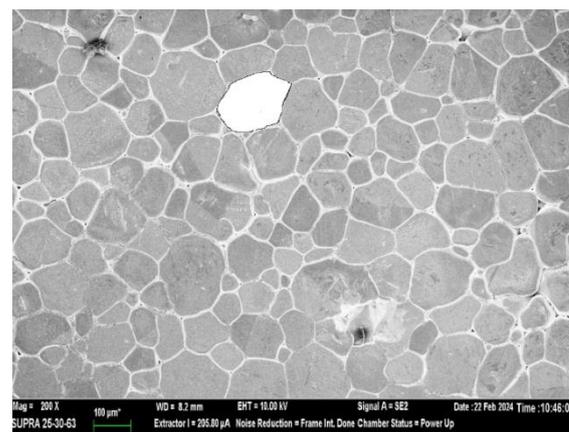


Рис. 4. Зерно, выделенное для измерения размеров при помощи функции измерений программы Adobe Photoshop

Данный алгоритм обработки изображения необходимо проделать со всей поверхностью (рис. 4). На основе полученных данных была построена гистограмма, отражающая распределение размеров зёрен в исследуемом образце (рис. 5).

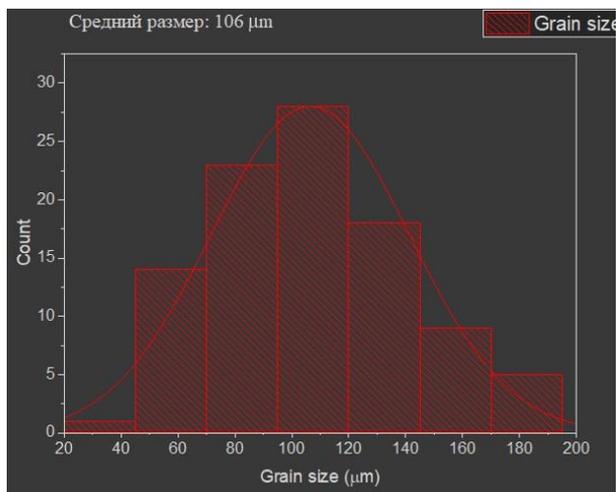


Рис. 5. Гистограмма распределение зерен по размеру в керамическом образце BT1400 (лабораторный метод)

Средний размер зёрен, определённый с помощью лабораторного метода, составил 106 мкм.

Средний размер зёрен оказывает прямое влияние на величину температурного гистерезиса и на фазовый переход [9]. Это подтверждают результаты измерений зависимостей $\Delta T_{\text{гист}}$ (рис. 6) от температуры синтеза.

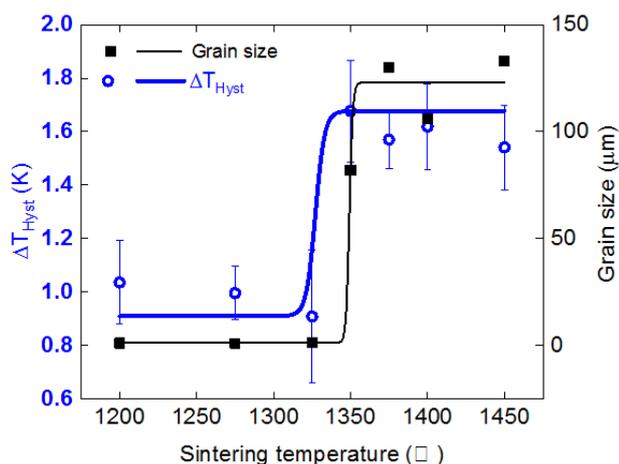


Рис. 6. Зависимость величины температурного гистерезиса от размера зерна

Образцы, BT1200 – BT1325 характеризуются мелкими зёрнами (~2 мкм). Величина температурного гистерезиса составляет ~ 1 К и слабо зависит от размера зерна в керамике. Начиная с 1350 °С, отмечается резкий рост среднего размера (~ 100 мкм) зёрен, сопровождаемый скачкообразным увеличением величины $\Delta T_{\text{гист}}$.

V. СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ ОЦЕНКИ РАЗМЕРА ЗЕРЕН

Помимо лабораторного метода, существуют другие способы оценки размеров зёрен, такие как автоматический метод с использованием программного обеспечения Fiji и хордовый метод, описанный в ГОСТ 5639-82. Для автоматического определения размеров зёрен в исследуемых образцах требуется выполнить несколько этапов. На первом этапе обработка изображения осуществляется аналогично ранее описанному процессу: вручную задаётся эталонный размерный отрезок. На фотографии поверхности (рис. 7а)

длина этого отрезка была принята равной 100 микрометрам. Для определения границ зерен применяется способ бинарного квантования пикселей изображения по заданному пороговому значению яркости (рис. 7б). Чтобы уменьшить влияние нежелательных шумов на полученном черно-белом изображении, процесс бинарного квантования необходимо повторить. Пороговая яркость подбирается так, чтобы снизить шумы, сохранив целостность границ зёрен. Итог обработки по этому методу представлен на рис. 7в. Для большей наглядности зерна на изображении были окрашены в красный цвет, а их контуры – в белый. После этого в программе Fiji инструмент «Анализ частиц» автоматически выделяет зерна (красными точками) и подсчитывает их количество (рис. 7г). Отличительной чертой этой программы является возможность рассчитывать различные характеристики частиц, включая диаметр, площадь, периметр и другие параметры.

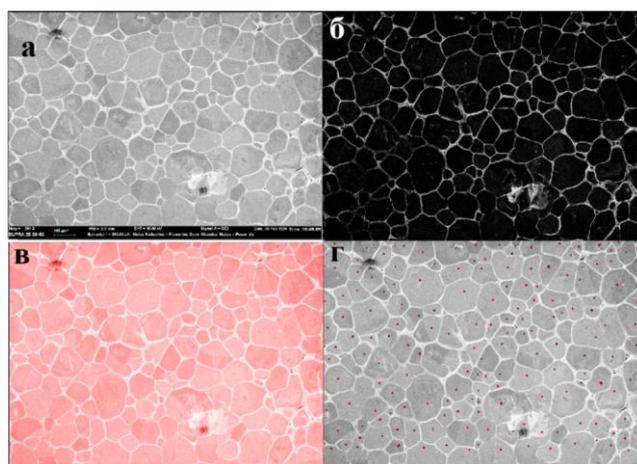


Рис. 7. Обработка изображений при помощи программы Fiji: (а)- исходное СЭМ-изображение; (б)- изображение после выбора порогового значения яркости; (в)- изображение после повторного применения порогового преобразования; (г)- выделены зёрна, которые учитывались в обработке с использованием инструмента «анализ частиц»

Следует отметить, что для проведения такого анализа изображений требуются контрастные фотографии с высокой четкостью, иначе на этапе определения границ зёрен программа может ошибочно интерпретировать структурные дефекты (пустоты) как исследуемые объекты.

Метод измерения длин хорд – это классический подход в материаловедении, используемый для анализа микроструктуры материалов, таких как металлы, керамика или композиты. Суть метода заключается в следующем: на изображении микроструктуры (например, полученном с помощью сканирующего электронного микроскопа) проводят прямые линии – их называют хордами, и они представлены на рис. 8. Эти линии пересекают зёрна. Измеряется каждый отрезок линии, проходящий внутри зерна от одной его границы до другой. Полученные значения длин хорд анализируются статистически, чтобы определить средний размер зёрен, их распределение по размерам.

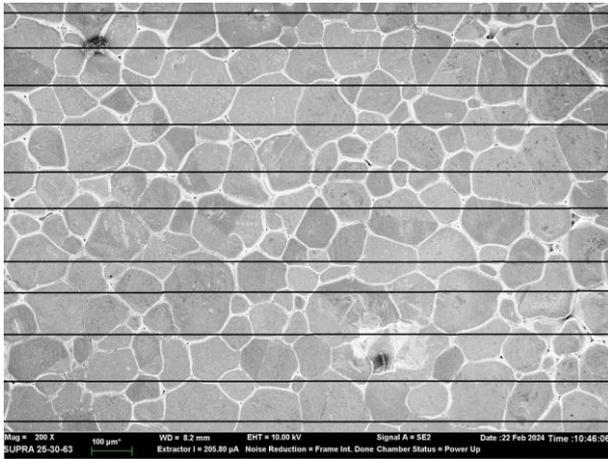


Рис. 8. Иллюстрация хордового метода измерений

Запишем все измеренные длины хорд и посчитаем их значение. Длина хорд L коррелирует со средним диаметром зерна D ($D = \frac{\pi}{2} L$) для эквиаксиальных зёрен, форма которых близки к сферической. Для нахождения среднего размера зерна, необходимо посчитать \bar{L} и \bar{D} .

В результате проведенного анализа был определен средний размер зёрен, который составил 111 мкм. На рисунке 9 представлена гистограмма, демонстрирующая распределение размеров зёрен для образца ВТ1400.

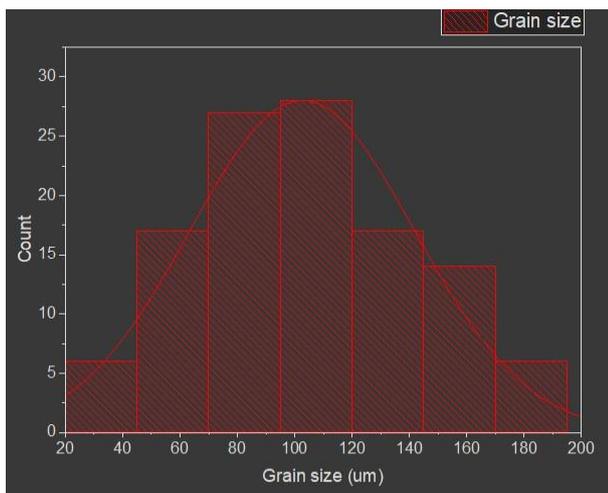


Рис. 9. Гистограмма распределение зерен по размеру в керамическом образце ВТ1400 (хордовый метод)

Таким образом, средний размер зерен был определен с использованием двух подходов: лабораторного метода и хордового метода. Результаты хордового метода оказались близкими к данным лабораторного метода, а средние размеры зерен практически совпали. В хордовом методе средний размер зерен составил 111 мкм, тогда как в лабораторном методе – 106 мкм. Распределение зерен по размерам также оказалось идентичным.

VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе данной работы был произведён синтез ряда керамических образцов титаната бария, спеченных в температурном диапазоне 1200 °С – 1425 °С. Это позволило получить образцы с различными размерами зёрен.

Проведено сопоставление методов оценки размеров зерен на основе микрофотографий, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа. Полуавтоматический лабораторный метод дал результаты, близкие к тем, что были получены с использованием хордового метода и автоматического анализа в программе Fiji: средний размер зерен в хордовом методе составил 111 мкм, а в лабораторном — 106 мкм. Распределение размеров зерен в обоих случаях оказалось практически одинаковым. При этом выяснилось, что для точного выделения границ зерен в Fiji требуется изображение высокого качества. Однако получение четких и контрастных микрофотографий поверхности не всегда возможно. При недостаточной четкости изображения программа может ошибочно принимать пустоты или скопления частиц за отдельные зерна.

Проведенная работа является важным этапом усовершенствования керамической технологии. Это позволит синтезировать качественную керамику для создания твердотельных охладителей нового типа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Kinoshita K. Grain-size effects on dielectric properties in barium titanate ceramics / K. Kinoshita, A. Yamaji //Journal of applied physics. 1976. V. 47. Is. 1. P. 371-373.
- [2] Damjanovic D. Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics //Reports on progress in physics. 1998. V. 61. Is. 9. P. 1267.
- [3] Pandya S. Pyroelectric energy conversion with large energy and power density in relaxor ferroelectric thin films / S. Pandya, J. Wilbur, J. Kim //Nature materials. 2018. V. 17. Is. 5. P. 432-438.
- [4] Qiu C. Transparent ferroelectric crystals with ultrahigh piezoelectricity /C. Qiu, B. Wang, N. Zhang //Nature. 2020. V. 577. Is. 7790. P. 350-354.
- [5] Khanchaitit P. Ferroelectric polymer networks with high energy density and improved discharged efficiency for dielectric energy storage / P. Khanchaitit, K. Han, Qi Li // Nature communications. 2013. V. 4. Is. 1. P. 2845.
- [6] 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. T. 81. №. 24. C. 4580-4582.
- [7] Xu Z. Enhanced electrocaloric effect in Mn+ Y co-doped BT ceramics near room temperature / Z. Xu, H. Qiang //Materials Letters. 2017. V. 191. P. 57-60.
- [8] Ricinchi 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. T. 11. №. 6. C. 1601.
- [9] Goldstein J. I. et al. ImageJ and Fiji //Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. 2018. C. 187-193.
- [10] Liu Y. Observation of a negative thermal hysteresis in relaxor ferroelectric polymers / Y. Liu, A. Haibibu, W. Xu //Advanced Functional Materials. 2020. V. 30. Is. 25. P. 2000648.