

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

выпуск 13

ТВЕРЬ 2021

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в журнале «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Издательство Тверского государственного университета, 2021. – Вып. 13. – 956 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Журнал предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2021

© Тверской государственной
университет, 2021

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОЦЕНТНОГО СОДЕРЖАНИЯ ПОР В ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ КЕРАМИКЕ ПО ИЗОБРАЖЕНИЯМ С РЭМ С ПОМОЩЬЮ КСИНС

Д.В. Мамаев, С.А. Меркурьев, О.В. Малышкина
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
170100, Россия, Тверь, ул. Желябова, 33
Olga.Malyshkina@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.286

Аннотация: Авторами получены образцы пьезоэлектрической керамики ниобата калия натрия с концентрацией пор 10,25 и 40 объемных %. Разработана капсульная свёрточная искусственная нейронная сеть для определения процентного содержания пор по изображению. С помощью растрового электронного микроскопа получено обучающее множество примеров (фотографии поверхности и сколов подготовленных образцов). Разработка и апробация капсульной свёрточной искусственной нейронной сети осуществлена в несколько этапов. На первом проведено ее обучение с помощью метода обратного распространения ошибки. На втором – тестирование на проверочном множестве. На заключительном этапе проведено сравнение полученных результатов с результатами метода сравнения плотности материала. Показано, что данный метод можно использовать для решения задачи определения процентного содержания пор в *KNN*, поскольку полученные результаты сопоставимы с результатами, полученными другим методом. Установлено, что в образцах, в которых не были специально добавлены поры, также присутствуют поры (порядка 5%).

Ключевые слова: пьезоэлектрическая керамика, капсульная свёрточная искусственная нейронная сеть, искусственные нейронные сети, содержание пор.

1. Введение

При использовании пьезокерамических преобразователей в гидроакустике, уменьшение плотности рабочего тела необходимо для увеличения коэффициента передачи [1]. Получение пористых пьезоэлектрических материалов является одним из способов решения данного вопроса. Принятие в 2003 году Европарламентом закона [2], ограничивающего использование соединений свинца, кадмия и ряда других веществ, делает необходимым поиск материалов, способных заменить наиболее широко используемую в настоящее время систему цирконата-титаната свинца (ЦТС). Поскольку основное промышленное применение имеют модифицированные составы цирконата титаната свинца, в основу изучения бессвинцовых пьезоэлектрических керамик легли многокомпонентные системы на основе ниобата натрия-калия (*KNN*) [3-6].

2. Постановка задачи

При изготовлении пористой керамики, важно понять, как введение порообразователя влияет на структуру керамики, так как от структуры

зависят ее диэлектрические свойства. Одним из методов исследования структуры полученных образцов является анализ полученных изображений с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ). При исследовании пористых образцов важно количественно определять распределение пор в образце. В связи с этим нами сделана попытка разработать метод компьютерного зрения, который позволит точнее определить структурные особенности материала.

В настоящее время одним из популярных методов компьютерного зрения – является использование искусственных нейронных сетей для распознавания и классификации образов в изображениях. Искусственная нейронная сеть – это распределенный параллельный процессор (в случае аппаратной реализации сети), состоящий из двух и более параллельных слоев элементарных нейронов, с полной системой связей между нейронами соседних слоев, в весовых коэффициентах которых сохраняется промежуточная информация о распознаваемых объектах, передаваемая на входы нейронов следующего слоя. Архитектура искусственной нейронной сети прямого распространения подобна архитектуре биологической нейронной сети.

Целью настоящей работы является разработка метода для определения пористости пьезоэлектрической керамики ниобата калия натрия с помощью капсульной свёрточной искусственной нейронной сети (КСИНС) прямого распространения.

3. Описание метода КСИНС

Метод КСИНС представляет собой комбинацию радиально-базисной нейронной сети, свёрточного блока и многослойной нейронной сети персептронного типа [7]. Суть радиально-базисного блока заключается в аккумулировании уникальных признаков входных изображений, относящихся к каждому из классов, для последующего использования их в работе сети. Свёрточный блок необходим для уменьшения размерности сигнала на входе до обрабатываемых значений и выделения тех или иных признаков на изображении [8]. Многослойная нейронная сеть персептронного типа собирает результат работы двух предыдущих блоков и на основе этих данных принимает решение о принадлежности того или иного изображения к одному из классов [9].

Архитектура капсульной свёрточной искусственной нейронной сети представлена на рис. 1. Подготовленное изображение с использованием РЭМ подается на вход сети, где далее оно поступает одновременно в радиально-базисный блок и в свёрточный блок. Далее формируется результат работы двух блоков и подается на вход многослойного персептрона, который принимает решение.

Радиально-базисный блок

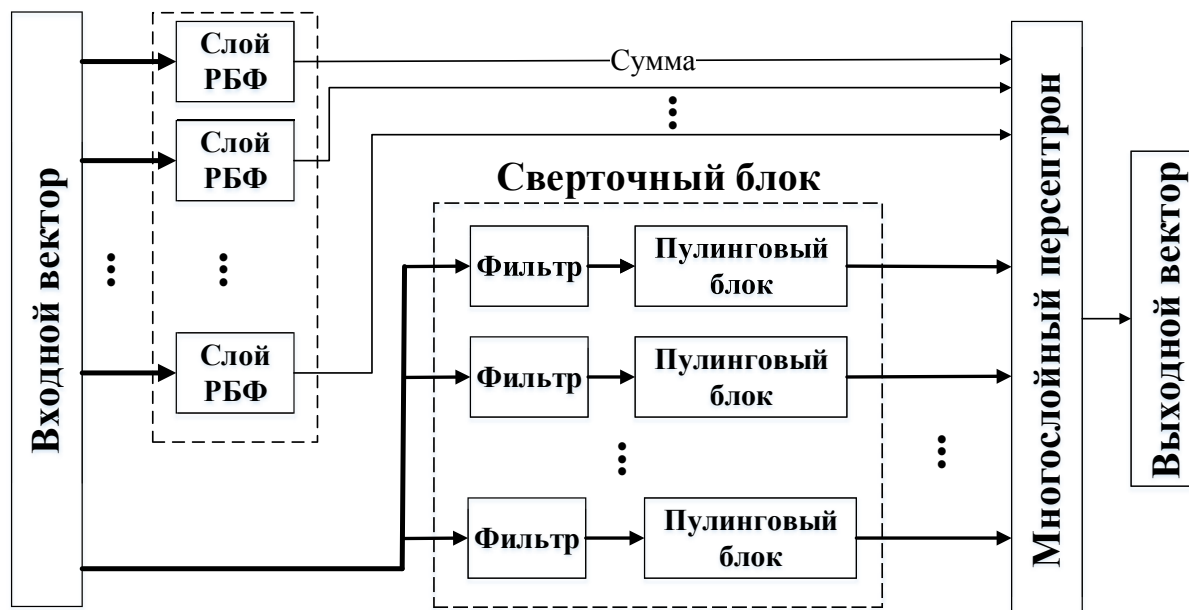


Рис. 1. Архитектура капсульной свёрточной искусственной нейронной сети.

4. Подготовка образцов

Твердофазный синтез материалов $KNbO_3$ и $NaNbO_3$ для получения керамики KNN осуществлялся отдельно. Синтез производился двумя этапами, для обеспечения максимальной однородности состава. Первый при температуре 650, второй – 700°C. Образцы прессовались в форме таблеток диаметром 10,4 мм и толщиной 1–2 мм под давлением 5 атм. В качестве порообразователя использовался мелкодисперсный (размер гранул менее 2 мкм) полистирол. На стадии получения заготовок для получения объемной доли пор в образцах керамики, был проведен расчет соответствия массовой и объемной долей керамической смеси и полистирола. Заготовки получали из расчета 0 (LNN), 10 ($LNN10$), 25 ($LNN25$) и 40 ($LNN40$) объемных процентов пор.

Процесс спекания проводился в два этапа. На первом, при температуре 300°C, осуществлялось удаление полистирола. Затем заготовки спекались в муфельной печи при температуре 1100°C в течение 4 часов. Структура исследовалась методом растровой электронной микроскопии (SEM) с использованием микроскопа JEOL JSM-6610LV (Япония) в режиме вторичных электронов (secondary electron images – SEI) с ускоряющим напряжением 10–14 кВ, рабочим расстоянием 11 мм, током зонда 5 пА.

5. Реализация метода

На основе РЭМ изображений пористой керамики KNN , был

подготовлен набор изображений и тестирования сети. Для удобства настройки свёрточного блока проводилось разрезание изображений с РЭМ на картинку меньшего формата.

После этого получившийся набор изображений разделили на 2 группы – обучающий и тестовый набор, необходимые, соответственно, для обучения и проверки работы уже обученной КСИНС.

На первом этапе, проводилось обучение КСИНС с помощью метода обратного распространения ошибки. Операция свертки в искусственной нейронной сети ничем не отличается от обычной математической реализации: исходное изображение, представленное в виде матрицы значений пикселей, проходит через фильтры (также матрицы). В результате получается изображение с выделенными желаемыми признаками, в данном случае порами [9].

Далее настраивали свёрточные блоки, которые преобразовывали изображения, чтобы выявить признаки, который описывают присутствие пор на изображении (см. рис. 2).

Затем результат работы свёрточного блока передается в нейронную сеть, где преобразуется в одномерный массив. Искусственная сеть состоит из нескольких слоев нейронов (как правило, в нейроне используется функция сигмоиды для расчета выходного значения) и связей между ними. Входной сигнал (одномерный массив) соединен с каждым нейроном первого слоя. Первый слой также соединен со вторым, и так далее. Полученный на последнем слое результат сравнивается с ожидаемым, и находится общая ошибка δ . Потом с помощью метода обратного распространения ошибки находится ошибка для каждого отдельного нейрона ($\delta_1, \delta_2, \dots$) и вычисляется изменение весовых коэффициентов [10].

Затем мы обучали многослойный персептрон определению процентного соотношения пор на обучающем наборе с помощью метода обратного распространения ошибки [11]. В качестве критерия успешного обучения сети можно использовать среднюю квадратическую ошибку δ_{rms} за одну эпоху обучения

$$\delta_{rms}^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \delta_i^2,$$

где n – число обучающих примеров в эпохе, δ_i – отклонение от ожидаемого значения обучающего примера. Полученные результаты изображены на графике обучения сети (см. рис. 3). Как можно видеть, увеличения числа эпох обучения уменьшает среднюю квадратическую ошибку, увеличивая тем самым точность получения конечного результата – в нашем случае определение процентного содержания пор в образцах керамики.

На втором этапе, после обучения сети мы проверили

работоспособность сети на тестовом наборе данных и работу сети на полном изображении с РЭМ.

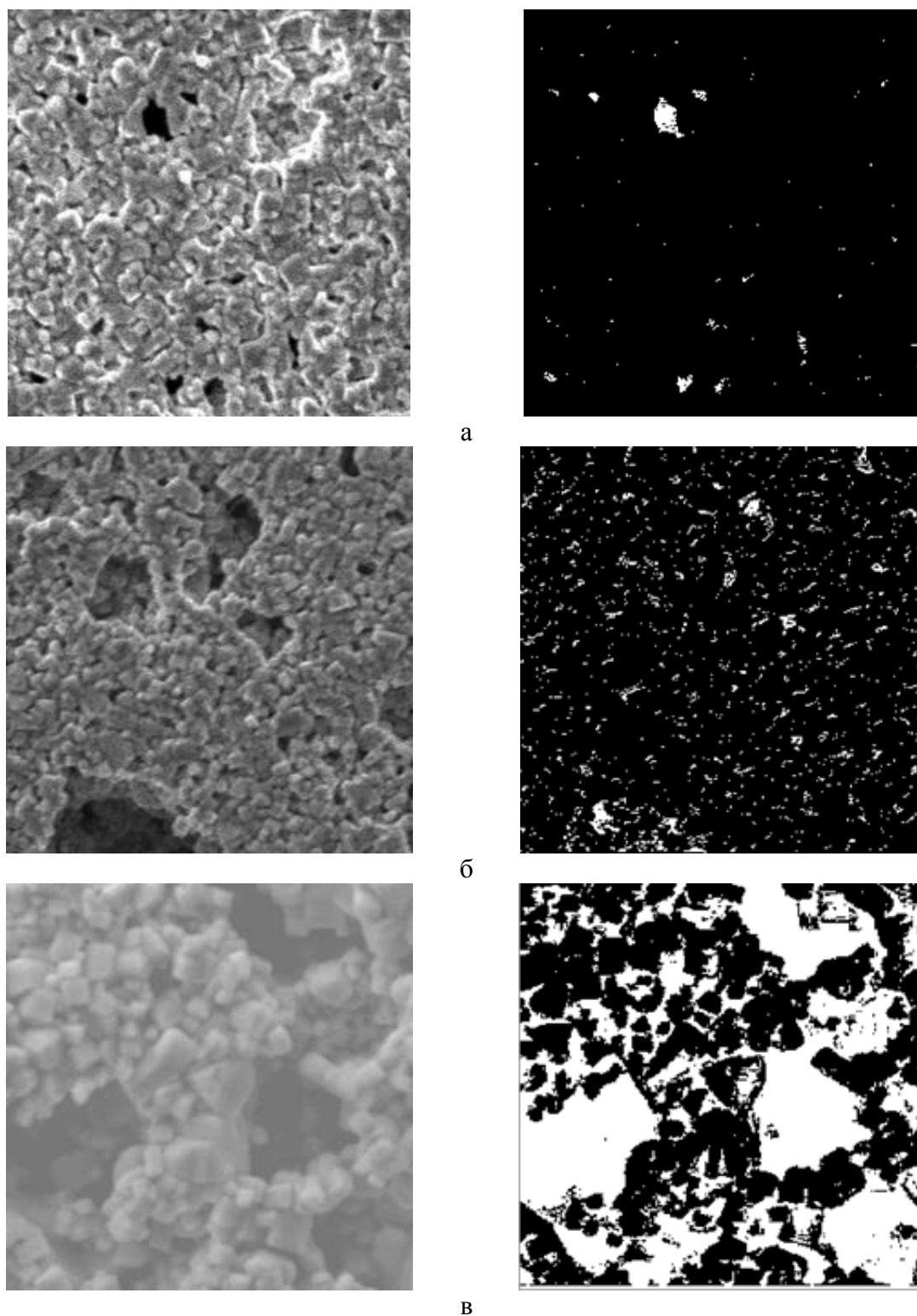


Рис. 2. Результат работы фильтра свёрточного блока. Образцы KNN с 10% (а), 25% (б) и 40% (в) содержанием пор.

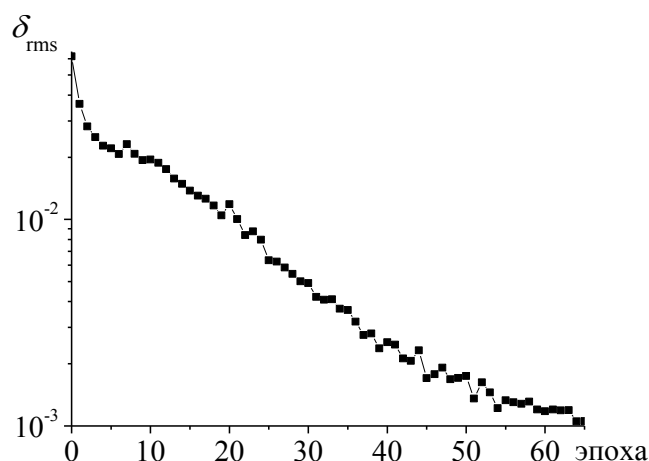


Рис. 3. График обучения сети.

На заключительном этапе использовался экспертный метод для оценки процентного содержания пор в полученных образцах сегнетоэлектрической керамики ниобата калия натрия. Для оценки результатов работы обученной КСИНС полученное процентное содержание пор сравнили с содержанием пор полученным методом сравнения плотности, по формуле:

$$\eta = \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho_{pore}} \right),$$

где ρ_0, ρ_{pore} – плотность образца без пор и с порами соответственно.

Результаты сравнения представлены в Таблице 1. Как можно видеть, расхождение в количестве пор, рассчитанное программным методом, превосходит расчет методом плотности на 1–5%. Расхождение в содержании пор, определяемым разным методом связано с тем, что, вычисляя процентное содержание пор через плотность, мы изначально предполагали отсутствие пор в образце, который спекался без добавления полистирола. Программный метод показал, что данное предположение не совсем верно, и в данном образце также содержится небольшой процент пор.

Таблица 1. Сравнение содержания пор, вычисленных разными методами.

| Образец | Содержание пор (плотность) η , % | Содержание пор (программа), % |
|----------------------|---------------------------------------|-------------------------------|
| <i>KNN</i> (без пор) | 0 | 5 |
| <i>KNN10</i> | 9 | 14 |
| <i>KNN25</i> | 23 | 29 |
| <i>KNN40</i> | 33 | 32 |

6. Заключение

В данной работе мы проведена разработка метода определения количества пор с помощью КСИНС. Для апробации метода были

изготовлены образцы керамики *KNN* с различным содержанием пор, по изображениям которых был подготовлен обучающий набор данных и проведено обучение сети. Это позволило нам вычислить число пор в сегнетоэлектрической керамике ниобата калия натрия, которое оказалось сравнимо с другими методами.

Программный подход к определению процентного содержания пор, основанный на распознавании образов, показал наличие пор (до 5 %) и в образце, номинально не содержащем поры. Следовательно, для оценки пор в образцах необходимо использовать комплексный подход к анализу содержания пор.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

Библиографический список:

1. **Головнин, В.А.** Физические основы, методы исследования и практическое применение пьезоматериалов / В.А. Головнин, И.А. Каплунов, Б.Б. Педько, О.В. Малышкина, А.А. Мовчикова. – М.: ТЕХНОСФЕРА, 2013. – 272 с.
2. Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment // Official Journal of the European Union L 37. – 2003. – V. 46. – P. 19-23.
3. **Иваненко, В.И.** Синтез сегнетоэлектрических и люминесцентных сложных оксидов редких элементов. / В.И. Иваненко, Э.П. Локшин, О.Г. Громов, В.Т. Калинин. – Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 2009. – 153 с.
4. **Rödel, J.** Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application / J. Rödel, K.G. Webber, R. Dittmer et al. // Journal of the European Ceramic Society. – 2015. – V. 35. – I. 6. – P. 1659-1681. DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.013.
5. **Saito, Y.** Lead-free piezoceramics / Y. Saito, H. Takao, T. Tani et al. // Nature. – 2004. – V. 432. – I. 7013. – P. 84-87. DOI: 10.1038/nature03028.
6. **Bernard, J.** Low-temperature sintering of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ ceramics / J. Bernard, A. Benčan, T. Rojac et al. // Journal of The American Ceramic Society. – 2008. – V. 91. – I. 7. – P. 2409-2411. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2008.02447.x.
7. **Sun, W.** Unsupervised capsules in canonical pose / W. Sun, A. Tagliasacchi, B. Deng et al. – Режим доступа: [www.url: https://arxiv.org/pdf/2012.04718.pdf](https://arxiv.org/pdf/2012.04718.pdf). – 25.06.2021.
8. **Krizhevsky, A.** ImageNet classification with deep convolutional neural networks advances in neural information processing / A. Krizhevsky, I. Sutskever, G.E. Hinton // Communications of the ACM. – 2017. – V. 60. – I. 6. – P. 84-90. DOI: 10.1145/3065386.
9. **Haykin, S.S.** Neural networks: A comprehensive foundation / S.S. Haykin; 2nd ed. – New-Jersey Prentice Hall, 1999. – xxi, 842 p.
10. **Горбань, А.Н.** Обучение нейронных сетей / А.Н. Горбань. – М: ПараГраф, 1990. – 160 с.
11. **Lillicrap, T.P.** Backpropagation and the brain / T.P. Lillicrap, A. Santoro, L. Marris, C.J. Akerman, G. Hinton // Nature Reviews, Neuroscience. – 2020. – V. 21. – I. 6. – P. 335-346. DOI: 10.1038/s41583-020-0277-3.

References:

1. Golovnin V.A., Kaplunov I.A., Ped'ko B.B., Malysheva O.V., Movchikova A.A. *Fizicheskie osnovy, metody issledovaniya i prakticheskoe primeneniye p'ezomaterialov* [Physical foundations, research methods and practical application of piezomaterials]. – Moscow, TEKHNOСFERA Publ., 2013. – 272 p. (In Russian).
2. Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic, *Official Journal of the European Union L 37*, 2003, vol. 46, pp. 19-23.

3. Ivanenko V.I., Lokshin E.P., Gromov O.G., Kalinnikov V.T. *Sintez segnetoelektricheskikh i lyuminescentnykh slozhnykh oksidov redkikh elementov* [Synthesis of ferroelectric and luminescent complex oxides of rare elements]. Apatity: Kola Science Center of RAS Publ., 2009, 153 p. (In Russian).
4. Rödel, J., Webber K.G., Dittmer R. et al. Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application, *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, vol. 35, issue 6, pp. 1659-1681. DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.013.
5. Saito Y., Takao H., Tani T. et al. Lead-free piezoceramics, *Nature*, 2004, vol. 432, issue 7013, pp. 84-87. DOI: 10.1038/nature03028.
6. Bernard J., Benčan A., Rojac T. et al. Low-temperature sintering of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ ceramics, *Journal of The American Ceramic Society*, 2008, vol. 91, issue 7, pp. 2409-2411. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2008.02447.x.
7. Sun W., Tagliasacchi A., Deng B. et al. Unsupervised capsules in canonical pose. Available at: <https://arxiv.org/pdf/2012.04718.pdf> (accessed 25.06.2021).
8. Krizhevsky A., Sutskever I., Hinton G.E. ImageNet classification with deep convolutional neural networks advances in neural information processing, *Communications of the ACM*, 2017, vol. 60, issue 6, pp. 84-90. DOI: 10.1145/3065386.
9. Haykin S.S. *Neural networks: A comprehensive foundation*, 2nd ed. New-Jersey, Prentice Hall, 1999, XXI, 842 p.
10. Gorban' A.N. *Obuchenie nejronnykh setej* [Neural network training]. Moscow, ParaGraf Publ., 1990, 160 p. (In Russian).
11. Lillicrap T.P., Santoro A., Marris L., Akerman C.J., Hinton G. Backpropagation and the brain, *Nature Reviews, Neuroscience*, 2020, vol. 21, issue 6, pp.335-346. DOI: 10.1038/s41583-020-0277-3.

Original paper

**PORE PERCENTAGE ESTIMATION OF PIEZOELECTRIC CERAMICS USING CCANN
AND IMAGE MADE WITH SEM**

D.V. Mamaev, S.A. Merkurjev, O.V. Malyshkina
Tver State University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.286

Abstract: The authors synthesized samples of piezoelectric potassium sodium niobate ceramics of 10,25 and 40 pore percentage by volume. Capsule convolutional artificial neural network has been developed for estimation of the pore percentage in images. Using the scanning electron microscopy, f learning massive of examples was formed (photographs of surface and edges of so-synthesized samples). Development and approbation of the capsule convolutional artificial neural network was completed in a few stages. During the first stage, the network was trained using a backpropagation method. Secondly, it was tested by a testing set. At the final stage we made a comparison of the acquired results with the results of the density comparing method. The article shows that this method can be used the pore percentage estimation in sodium niobate ceramics because the acquired results are comparable with the results of other methods. It was found that the samples where the pores were not made also have some pore percentage (about 5%).

Keywords: *piezoelectric ceramics, capsule convolutional artificial neural network, artificial neural networks, pore percentage.*

Мамаев Данила Владимирович – аспирант 2 года обучения, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Меркурьев Сергей Алексеевич – аспирант 2 года обучения, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»

Малышкина Ольга Витальевна – д.ф.-м.н., профессор, начальник отдела диссертационных советов и докторантуры управления научных исследований ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Danila V. Mamaev – 2nd year postgraduate student, Tver State University.

Sergey A. Merkurjev – 2nd year postgraduate student, Tver State Technical University.

Olga V. Malyshkina – Dr. Sc., Full Professor, Head of the Department of Dissertation Councils and Doctorate Studies, Scientific Research Department, Tver State University

Поступила в редакцию/received: 11.08.2021; после рецензирования/reviced: 27.08.2021; принята/accepted 07.09.2021.