

Ilościowa analiza mikrostruktury materiałów ceramicznych

Ćwiczenie 1A: Wyznaczanie udziału objętościowego faz w materiale

Instrukcję opracował: dr Grzegorz Grabowski
KCiMO, WIMiC, AGH
Luty 2021, ver. 0.1

Cel ćwiczenia

Zapoznanie się z pojęciem mikrostruktury materiałów oraz podstawowymi parametrami służącymi do jej ilościowego opisu. W szczególności, poznanie metod stereologicznych pozwalających na wyznaczenie udziału objętościowego faz w materiale wielofazowym.

1. Zagadnienia do przygotowania

Do realizacji ćwiczenia wymagana jest znajomość następujących zagadnień:

- mikrostruktura materiału,
- sposoby obserwacji mikrostruktury materiału,
- zgięty metalograficzne,
- elementy mikrostruktury występujące w ceramicznych materiałach wielofazowych,
- podstawy teoretyczne stereologii,
- parametry ilościowego opisu mikrostruktury materiału,
- metody wyznaczania udziału objętościowego faz w materiale.

Zagadnienia te zostały szczegółowo omówione w skrypcie: „Laboratorium z nauki o materiałach” [1] oraz w literaturze uzupełniającej [2–4], wyszczególnionej pod koniec instrukcji.

2. Opis ćwiczenia

2.1. Przyrządy i materiały do badań

Ćwiczenie zostanie przeprowadzone na podstawie obrazów mikrostruktury materiałów wielofazowych (zdjęć mikroskopowych zgiętych), przezroczystej folii służącej do przygotowania linii pomiarowej i siatki oraz podstawowych przyrządów kreślarskich: pisaków, linijek, ekierok.

2.2. Opis czynności

2.2.1. Metoda liniowa

W celu wykonania pomiaru udziału objętościowego wybranej fazy metodą liniową, na podstawie obrazu zglądu materiału, należy:

- Na folii narysować odcinek o długości l . Długość odcinka musi być dostosowana do wymiarów obrazu mikrostruktury (zdjęcie do analizy oraz rodzaj badanej fazy wskazuje prowadzący).
- Następnie, folię z narysowanym odcinkiem pomiarowym (sieczną) przyłożyć do analizowanego obrazu mikrostruktury i zmierzyć długości wszystkich cięciw c_{ij} przecinających cząstki (ziarna) wybranej fazy.
- Pomiar należy powtórzyć 20 razy (liczba przyłożeń siecznej $n = 20$). W kolejnych powtórzeniach pomiaru folię należy przykładac do zdjęcia w losowych miejscach i pod różnymi kątami, zwracając jednak uwagę, aby sieczna nie wychodziła poza obszar obrazu.

2.2.2. Metoda siatkowa

W celu wykonania pomiaru udziału objętościowego wybranej fazy metodą siatkową (punktową, z regularną siatką punktów), na podstawie obrazu zglądu materiału, należy:

- Na folii narysować kwadratową siatkę punktów o wymiarach 10×10 punktów (liczba punktów na siatce $s = 100$). Odległość między punktami siatki musi być dostosowana do wymiarów obrazu mikrostruktury. Rozmiar siatki nie może przekraczać rozmiaru analizowanego obrazu i musi pozwalać na swobodny obrót siatki względem obrazu.
- Podobnie jak w przypadku metody liniowej, folię z narysowaną siatką należy 20-krotnie, losowo przykładac do analizowanego obrazu (liczba przyłożeń siatki $n = 20$), za każdym razem zliczając liczbę punktów P_i ulokowanych w obszarze zajmowanym przez wybraną fazę.

3. Opracowanie wyników i analiza niepewności pomiarowej

3.1. Zestawienie wyników pomiarów i obliczeń

3.1.1. Metoda liniowa

Uzyskane wyniki pomiarów wykonanych metodą liniową, należy zestawić w formie tabelarycznej. Przykład takiego zestawienia przedstawia tabela 1.

Tabela 1. Zestawienie wyników pomiarów przeprowadzonych metodą liniową

Numer siecznej, i	Kolejne długości cięciw w i -tym pomiarze, c_{ij}	Sumaryczna długość cięciw w i -tym pomiarze, $\sum_{j=1}^m c_{ij}$
1		
2		
...		
20		

Następnie, na podstawie zebranych w tabeli wyników pomiarów, należy wyznaczyć udział objętościowy V_V analizowanej fazy β . W tym celu trzeba skorzystać z fundamentalnej zasady stereologicznej – zasady Cavalieri–Hacqueta:

$$V_V(\beta) \equiv P_P(\beta) \equiv L_L(\beta), \quad (1)$$

oraz równania pozwalającego na obliczenie względnej długości cięciw L_L :

$$L_L(\beta) = \frac{1}{n \cdot l} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m c_{ij}, \quad (2)$$

w którym: n jest całkowitą liczbą przyłożeń siecznej (odcinka pomiarowego), l – długością siecznej, a m – liczbą cząstek przeciętych w kolejnym, i -tym pomiarze przez sieczną.

3.1.2. Metoda siatkowa

Uzyskane wyniki zliczeń, wykonanych metodą siatkową, należy zestawić w formie tabelarycznej. Przykład takiego zestawienia przedstawia tabela 2.

Tabela 2. Zestawienie wyników pomiarów przeprowadzonych metodą siatkową

Numer przyłożenia siatki, i	Liczba punktów leżących w obszarze fazy β , zliczonych w i -tym pomiarze, $P_i(\beta)$
1	
2	
...	
20	

Następnie, na podstawie zebranych w tabeli wyników pomiarów, należy wyznaczyć udział objętościowy V_V analizowanej fazy β . W tym celu należy skorzystać z zasady Cavalieri–Hacqueta (1) oraz względnej liczebności punktów P_P , przypadających na powierzchnię zajmowaną przez fazę β :

$$P_P(\beta) = \frac{1}{n \cdot s} \sum_{i=1}^n P_i(\beta), \quad (3)$$

przy czym: n jest całkowitą liczbą przyłożeń siatki, s – liczbą punktów na siatce pomiarowej, a $P_i(\beta)$ – liczbą zliczeń zebranych w trakcie kolejnych n pomiarów.

3.2. Szacowanie dokładności pomiaru udziału objętościowego

Do oszacowania dokładności, z jaką został wyznaczony udział objętościowy wybranej fazy β , można posłużyć się miarami statystycznymi. W tym celu należy jednak przyjąć, że wynik uzyskany podczas każdego przyłożenia odcinka pomiarowego (w metodzie liniowej) albo siatki (w metodzie siatkowej), stanowi pojedynczą próbę badawczą. Zatem dla metody liniowej, kolejne wyniki pomiarów x_i , można uzyskać dzieląc sumaryczną długość cięciw, zmierzoną dla i -tej siecznej (wartość z trzeciej kolumny w tabeli 1) przez długość odcinka pomiarowego l . Podobnie dla metody siatkowej – wyniki kolejnych pomiarów x_i , będą dane stosunkiem liczby zliczeń dla kolejnych przyłożeń siatki (kolumna 2 w tabeli 2) do sumarycznej liczby punktów na siatce pomiarowej s .

Na podstawie tak wyznaczonych wartości x_i , niezależnie dla metody siatkowej i liniowej, można następnie obliczyć wartości średnie \bar{x} :

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}. \quad (4)$$

Tak obliczone wartości \bar{x} , muszą być oczywiście równe odpowiednim wartościom udziału objętościowego, wyznaczonym na podstawie zasady Cavalieri–Hacquerta (1) i równania (2) – dla metody liniowej, albo równania (3) – dla metody siatkowej.

Miarą rozproszenia kolejnych wyników pomiarów x_i względem wartości średniej jest odchylenie standardowe próby¹:

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}. \quad (5)$$

Obliczona z powyższego równania wartość σ_x , informuje nas więc o **średniej niepewności** wyznaczenia **poszczególnych** wyników pomiarów (prób) x_i .

Niepewność wyznaczenia **wartości średniej** \bar{x} , można z kolei estymować odchyleniem standardowym wartości średniej:

$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma_x}{\sqrt{n}}. \quad (6)$$

Jak łatwo zauważyć, niepewność wyznaczenia wartości średniej $\sigma_{\bar{x}}$ jest mniejsza od wartości średniej niepewności dla kolejnych prób σ_x . Zwiększając zatem liczbę pomiarów n , niepewność wyznaczenia wartości średniej stopniowo maleje, ponieważ przypadkowe błędy popełniane w kolejnych pomiarach mogą się wzajemnie znosić.

Aby odpowiedzieć na pytanie, jak szeroki jest przedział wartości, w którym z dużym prawdopodobieństwem mieści się wartość „prawdziwa” (w naszym przypadku wartość udziału objętościowego V_V fazy β), możemy skorzystać z rozkładu Studenta. Dla niewielkiej liczby pomiarów ($n < 30$) rozkład ten lepiej przybliża rzeczywisty rozkład wartości średnich \bar{x} . Przyjmując zatem, że chcielibyśmy ustalić szerokość tego przedziału – *przedziału ufności*, z poziomem istotności $\alpha = 0,05$ (dopuszczamy niewielką możliwość popełnienia błędu w naszym oszacowaniu, na poziomie 5%), w tablicach rozkładu Studenta odnajdujemy wartość parametru t przy określonej liczbie stopni swobody równej $n - 1$.

Dla przyjętej liczby pomiarów $n = 20$, oraz poziomu istotności $\alpha = 0,05$, odczytana z tablic rozkładu Studenta wartość parametru $t = 2,0930$ (jeśli prowadzący zaleci inną liczbę pomiarów, to odpowiednią wartość parametru t należy odszukać w tablicach). Na tej podstawie możemy ostatecznie wyrazić wyniki naszych oszacowań jako:

$$\bar{x} \pm t \cdot \sigma_{\bar{x}}. \quad (7)$$

Taki zapis oznacza, że z zakładanym poziomem ufności (u nas jest to 95%), estymowana wartość „prawdziwa” μ_x leży w przedziale ograniczonym obustronnie iloczynem $t \cdot \sigma_{\bar{x}}$, względem wyznaczonej wartości średniej \bar{x} . Wartość tak oszacowanego przedziału zapisujemy z dokładnością do dwóch miejsc znaczących² np. jako: $0,345 \pm 0,012$.

¹ Do wyznaczenia wartości odchylenia standardowego można wykorzystać kalkulator inżynierski z funkcjami statystycznymi albo komputer z pakietem obliczeniowym (np.: MS Excel, MATLAB, itp.). W takim przypadku, należy jednak dobrać odpowiednią funkcję, która opera się na równaniu (5). Nazwy funkcji w różnych kalkulatorach czy pakietach obliczeniowych mogą być zbliżone, ale stosowane tam równania różne. Zawsze należy więc sprawdzić szczegóły implementacji wybranej funkcji w „Pomocy” czy „Instrukcji użytkownika”.

² Dla wartości średnich uzyskanych na podstawie mniejszej liczby pomiarów (3–5), do określenia granic przedziału ufności (\pm) wystarczy podanie jednej cyfry znaczącej.

W opisanym powyżej sposób, należy obliczyć wartości średnie i przedziały ufności dla udziału objętościowego V_V fazy β , wyznaczonego na podstawie wyników pomiarów przeprowadzonych obydwoma metodami – metodą liniową i siatkową.

Następnie, możemy jeszcze zastanowić się, czy wyznaczone różnymi metodami wartości średnie udziału objętościowego fazy β są statystycznie ze sobą zgodne, czy przeciwnie – istnieje między nimi istotna różnica. W tym celu możemy posłużyć się testem statystycznym.

— Przyjmijmy zatem hipotezę zerową:

$$H_0 : \mu_1 = \mu_2, \quad (8)$$

czyli pomiędzy estymowanymi wartościami udziału objętościowego metodą liniową (μ_1) i siatkową (μ_2) nie ma istotnej różnicy (średnie różnią się tylko losowo, przypadkowo),

— oraz hipotezę alternatywną:

$$H_1 : \mu_1 \neq \mu_2, \quad (9)$$

której przyjęcie, oznaczać będzie obecność istotnego czynnika systematycznego (doświadczalnego), uniemożliwiającego uzyskanie zgodnych wyników dla tego samego materiału, na podstawie pomiarów przeprowadzonych porównywanymi metodami.

Aby zweryfikować tak postawione hipotezy statystyczne, można posłużyć się testem t-Studenta. W tym celu należy obliczyć wartość parametru t z równania:

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\bar{\sigma} \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}}, \quad (10)$$

w którym \bar{x}_1 i \bar{x}_2 są średnimi uzyskanymi na podstawie wyników pomiarów przeprowadzonych metodą liniową i siatkową, n_1 i n_2 – liczbami wykonanych pomiarów tymi metodami, a symbolem $\bar{\sigma}$ oznaczone zostało odchylenie standardowe dla połączonego zbioru prób, które można obliczyć na podstawie równania:

$$\bar{\sigma} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_1} (x_{1i} - \bar{x}_1)^2 + \sum_{i=1}^{n_2} (x_{2i} - \bar{x}_2)^2}{n_1 + n_2 - 2}}. \quad (11)$$

Warto zauważyć, że jeśli liczebności obydwu zbiorów wyników są sobie równe ($n_1 = n_2$), to powyższe równania upraszczają się i:

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\bar{\sigma}} \cdot \sqrt{\frac{n}{2}}, \quad (12)$$

oraz

$$\bar{\sigma} = \sqrt{\frac{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}{2}}, \quad (13)$$

przy czym σ_1 i σ_2 oznaczają tutaj, już wcześniej obliczone odchylenia standardowe próby (5) dla wyników uzyskanych metodą liniową i siatkową.

Wartość krytyczną parametru t dla testu t-Studenta odczytujemy z tablic rozkładu przy ustalonym poziomie istotności α i liczbie stopni swobody równej $n_1 + n_2 - 2$. Dla jednakowej liczebności prób $n = 20$, liczba stopni swobody, wynosi więc 38 i przy poziomie istotności $\alpha = 0,05$, odczytana z tablic rozkładu Studenta wartość parametru $t = 2,0244$.

Jeśli zatem wartość t obliczona z równania (10) albo (12) jest większa od wartości tablicowej, to przy przyjętym poziomie istotności, hipotezę zerową należy odrzucić. W przeciwnym przypadku mamy podstawę twierdzić, że pomiędzy obydwoma średnimi nie występują systematyczne różnice. Upoważnia nas to do połączenia obydwu zbiorów wyników, obliczenia wspólnej wartości średniej i wyznaczenia przedziału ufności. Gdy sumaryczna liczba pomiarów $n = 40$, to przy liczbie stopni swobody $40 - 1$ i poziomie istotności $\alpha = 0,05$ do wyznaczenia przedziału ufności dla wartości średniej obliczonej z połączonych danych, można wykorzystać wartość parametru $t = 2,0227$.

4. Sprawozdanie

Sprawozdanie z wykonania ćwiczenia laboratoryjnego powinno zostać sporządzone w zeszycie laboratoryjnym. Oprócz standardowych elementów: tytułu, daty wykonania ćwiczenia oraz celu ćwiczenia, powinno zawierać również:

1. krótką charakterystykę badanego materiału (nazwa materiału, oznaczenie fazy będącej przedmiotem pomiarów),
2. tabelaryczne zestawienie wyników pomiarów dla obydwu metod (tabela 1 i 2),
3. obliczone wartości udziału objętościowego wraz z niepewnościami pomiarowymi (dla obydwu metod),
4. test zgodności wartości średnich uzyskanych metodą liniową i siatkową,
5. ogólną średnią wartość V_V obliczoną dla połączonych danych wraz przedziałem ufności (o ile test statystyczny pozwoli na połączenie danych),
6. krótką dyskusję uzyskanych rezultatów pomiarów i wykonanych obliczeń.

5. Przykładowe pytania i zadania do dyskusji

1. Wyjaśnij różnicę między pojęciami *struktura* i *mikrostruktura* materiału?
2. Jak musi być przygotowany zgląd, żeby można go było wykorzystać do obserwacji mikrostruktury materiału z zastosowaniem mikroskopu optycznego?
3. Czy powiększenie, przy którym obserwujemy zgląd, ma wpływ na wartość zmierzonego udziału objętościowego badanej fazy?
4. W jaki sposób praktycznie można zrealizować planimetryczną metodę pomiaru udziału objętościowego?
5. Którą z metod pomiaru udziału objętościowego można twoim zdaniem najłatwiej przeprowadzić korzystając z możliwości, jakie daje komputer?
6. W jaki sposób zmiana udziału objętościowego fazy ceramicznej w cermetale (materiał dwufazowy metaliczno-ceramiczny np. z ciągłą fazą metaliczną – poszczególne cząstki ceramiczne są otoczone fazą metaliczną) może wpłynąć na wartość współczynnika przewodnictwa cieplnego tego materiału? W rozważaniach przyjmijmy, że współczynnik przewodnictwa cieplnego jest wyraźnie wyższy dla fazy metalicznej.
7. Podaj przykład modelu materiału dwufazowego o anizotropowej mikrostrukturze. W jaki sposób anizotropowa mikrostruktura materiału może utrudnić pomiar udziału objętościowego faz składowych?
8. Co zrobić, żeby zwiększyć dokładność wyznaczania udziału objętościowego metodą liniową i siatkową?

6. Literatura uzupełniająca

- [1] J. Lis, red.: *Laboratorium z nauki o materiałach*, Skrypty Uczelniane: 1662. Wydawnictwa AGH, Kraków, 2000.
- [2] R. Pampuch: *Materiały Ceramiczne*, PWN, Warszawa, 1988. ISBN: 83-01-07268-7.
- [3] J. Ryś: *Stereologia materiałów*, Fotobit Design, Kraków, 1995. ISBN: 83-901450-5-7.
- [4] R. Pampuch: *Budowa i właściwości materiałów ceramicznych*, Wydawnictwa AGH, Kraków, 1995.

Tablice

Tabela 3. Wartości parametru $t_{r,\alpha}$ dla rozkładu Studenta

r	α				
	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01
1	3,0777	6,3138	12,7062	31,8205	63,6567
2	1,8856	2,9200	4,3027	6,9646	9,9248
3	1,6377	2,3534	3,1824	4,5407	5,8409
4	1,5332	2,1318	2,7764	3,7469	4,6041
5	1,4759	2,0150	2,5706	3,3649	4,0321
6	1,4398	1,9432	2,4469	3,1427	3,7074
7	1,4149	1,8946	2,3646	2,9980	3,4995
8	1,3968	1,8595	2,3060	2,8965	3,3554
9	1,3830	1,8331	2,2622	2,8214	3,2498
10	1,3722	1,8125	2,2281	2,7638	3,1693
11	1,3634	1,7959	2,2010	2,7181	3,1058
12	1,3562	1,7823	2,1788	2,6810	3,0545
13	1,3502	1,7709	2,1604	2,6503	3,0123
14	1,3450	1,7613	2,1448	2,6245	2,9768
15	1,3406	1,7531	2,1314	2,6025	2,9467
16	1,3368	1,7459	2,1199	2,5835	2,9208
17	1,3334	1,7396	2,1098	2,5669	2,8982
18	1,3304	1,7341	2,1009	2,5524	2,8784
19	1,3277	1,7291	2,0930	2,5395	2,8609
20	1,3253	1,7247	2,0860	2,5280	2,8453
21	1,3232	1,7207	2,0796	2,5176	2,8314
22	1,3212	1,7171	2,0739	2,5083	2,8188
23	1,3195	1,7139	2,0687	2,4999	2,8073
24	1,3178	1,7109	2,0639	2,4922	2,7969
25	1,3163	1,7081	2,0595	2,4851	2,7874
26	1,3150	1,7056	2,0555	2,4786	2,7787
27	1,3137	1,7033	2,0518	2,4727	2,7707
28	1,3125	1,7011	2,0484	2,4671	2,7633
29	1,3114	1,6991	2,0452	2,4620	2,7564
30	1,3104	1,6973	2,0423	2,4573	2,7500
31	1,3095	1,6955	2,0395	2,4528	2,7440
32	1,3086	1,6939	2,0369	2,4487	2,7385
33	1,3077	1,6924	2,0345	2,4448	2,7333
34	1,3070	1,6909	2,0322	2,4411	2,7284
35	1,3062	1,6896	2,0301	2,4377	2,7238
36	1,3055	1,6883	2,0281	2,4345	2,7195
37	1,3049	1,6871	2,0262	2,4314	2,7154
38	1,3042	1,6860	2,0244	2,4286	2,7116
39	1,3036	1,6849	2,0227	2,4258	2,7079
40	1,3031	1,6839	2,0211	2,4233	2,7045
41	1,3025	1,6829	2,0195	2,4208	2,7012
42	1,3020	1,6820	2,0181	2,4185	2,6981
43	1,3016	1,6811	2,0167	2,4163	2,6951
44	1,3011	1,6802	2,0154	2,4141	2,6923
45	1,3006	1,6794	2,0141	2,4121	2,6896
46	1,3002	1,6787	2,0129	2,4102	2,6870
47	1,2998	1,6779	2,0117	2,4083	2,6846
48	1,2994	1,6772	2,0106	2,4066	2,6822
49	1,2991	1,6766	2,0096	2,4049	2,6800