Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 27 (1993) 117-130

Barbara KACZMAREK*, Viatczeslav N. SOKOLOV**

ILOŚCIOWA ANALIZA MORFOMETRYCZNYCH I GEOMETRYCZNYCH WŁAŚCIWOŚCI MIKROSTRUKTURY CIAŁ STAŁYCH PRZY POMOCY ELEKTRONOWEJ MIKROSKOPII SKANINGOWEJ

W artykule przedstawiono teoretyczne i praktyczne aspekty analizy mikrostruktury różnych próbek przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego - SEM i obróbki komputerowej uzyskanych obrazów przy pomocy specjalnego programu STIMAN, dla komputera IBM PC. Program ten został opracowany przez naukowców z Uniwersytetu Moskiewskiego. Opisano sposób przygotowania różnych typów próbek do otrzymania zdjęć SEM. Najlepsze rezultaty otrzymano po analizie zdjęć szlifów próbek nasyconych polimerem luminescencyjnym (tworzywo ceramiczne i piaskowiec roponośny). Cenną zaletą opisywanej metody jest również możliwość analizy niewielkich próbek (poniżej 0,5 cm^3). Komputerowa obróbka obrazów SEM dostarcza szeregu informacji o morfometrycznych i geometrycznych cechach badanych struktur.

1. WPROWADZENIE

Szybki rozwój współczesnej techniki, we wszystkich jej dziedzinach, wymaga stosowania materiałów o ściśle określonych parametrach. O właściwościach fizykochemicznych i technologicznych surowców, i uzyskanych z nich w procesach przetwórczych produktów i tworzyw, decyduje nie tylko ich skład chemiczny i mineralny, ale również ich budowa przestrzenna określona mianem struktury.

Strukturę ciała stałego określa wielkość i kształt poszczególnych elementów, takich jak ziarna czy pory, sposób ich ułożenia przestrzennego i orientacja, oraz rodzaj kontaktów między nimi. Jeżeli wielkość elementów strukturalnych nie przekracza 0,1 mm, mówimy o mikrostrukturze.

Wśród wielu metod, stosowanych w badaniach mikrostruktur ciał stałych, szczególne znaczenie mają metody oceny za pomocą mikroskopu elektronowego [SEM], pozwalające otrzymać charakterystyki w szerokim zakresie powiększeń, od dziesiątek do setek tysięcy razy.

Analizy ilościowe mikrostruktur z obrazów SEM prowadzi się za pomocą zestawu badawczego STIMAN, złożonego z SEM Hitachi S-800 wyższej generacji, sprzężonego z automatycznym analizatorem obrazu, wyposażonego w mikrokomputer IBM PC AT.

---

*Przedsiębiorstwo Badawczo-Wdrożeniowe "MINERAŁ", Warszawa
**Departament of Engineering Geology and Environmental Protection, Faculty of Geology Moscow State University

Analiza prowadzona jest za pomocą pakietu programów STIMAN, opracowanych przez uczonych z Uniwersytetu Moskiewskiego (Osipow, 1989; Sokolov, 1990, 1991). Obrazy SEM mogą być wprowadzane do komputera bezpośrednio podczas pracy systemem on-line, jak również z innych urządzeń: telekamery, skanera lub z pliku obrazów uprzednio zapisanych na dyskach magnetycznych.

Przedstawiona metoda zasadniczo różni się od istniejących metod tym, że pozwala badać próbki, w których rozmiary elementów strukturalnych zmieniają się w szerokich granicach. Jest ona z powodzeniem stosowana do badań mikrostrukturalnych skał (Romm, 1989; Osipov, 1989), ceramiki, materiałów budowlanych, metali, papierów (Kaczmarek, 1993), mas plastycznych i tworzyw sztucznych, farb, materiałów kompozytowych itp.

2. PRZYGOTOWANIE PRÓBEK

Wybór właściwej metody przygotowania próbek do ilościowej analizy morfometrycznych i geometrycznych cech ich struktury decyduje o jej efektywności. Ponieważ komora próbek SEM znajduje się w głębokiej próżni, próbki przed badaniem muszą być wysuszone. Szczególną uwagę należy zwrócić na wybór sposobu suszenia, od niego bowiem głównie zależy otrzymanie preparatu o nienaruszonej strukturze. Dla układów charakteryzujących się bardzo wysoką wilgotnością, jak gliny, koloidy, gleby, żele i inne, sprawdziła się metoda próżniowego zamrażania (Osipov, 1989). Dla substancji biologicznych najbardziej efektywne jest suszenie w punkcie krytycznym. Próbki metali, ceramiki i skał mogą być suszone dowolną metodą. W praktyce najczęściej stosowana jest metoda suszenia za pomocą zamrażania próżniowego.

Z wysuszonych próbek przygotowuje się szlify nasycone luminescencyjnym polimerem. Jeżeli struktura jest jednorodna i izotropowa, to można badać dowolny przypadkowy przekrój, jeśli natomiast wykazuje orientację elementów, to należy badać w przekroju prostopadłym do uwarstwienia. Gdy niemożliwe jest przygotowanie szlifowanej powierzchni, należy stosować metodę połączonych powierzchni, która polega na tym, że próbkę dzieli się na pół i w SEM bada się identyczne części na obydwóch połączonych powierzchniach, następnie składa się obraz z SEM obydwóch powierzchni. W rezultacie na końcowym obrazie następuje wzajemne nałożenie się konturów i ich odbić, a rzeczywiste elementy pozostają nie zmienione.

Niemniej ważny podczas analizy ilościowej obrazów SEM jest wybór systemu pracy. Wiadomo, że najlepszą jakość obrazu SEM otrzymuje się w reżimie wtórnej emisji elektronowej. Jest to półtonowy obraz, który

wywołuje wrażenie trójwymiarowości. Z punktu widzenia analizy komputerowej mikrostruktury płaskich obrazów SEM praca z półtonowymi obrazami niekiedy komplikuje się w następstwie złożonego wyboru stopnia dyskryminacji, tj. takiego stopnia szarego tonu na obrazie, który odpowiada granicy między porem a cząstką. Dlatego najbardziej odpowiednie wydaje się wykorzystanie sposobu katodoluminescencji (CL) podczas badania szlifów nasyconych luminescencyjnym polimerem. Zdjęcia takich próbek (na SEM) stanowią binarne obrazy, na których jasne miejsca odpowiadają porom, zapełnionym luminescencyjnym polimerem, a ciemne miejsca odpowiadają cząstkom.

Do badania nienasyconych szlifów i oczyszczonych powierzchni, na których wyraźnie są widoczne granice między cząstkami a głębokimi porami, można zastosować sposób wtórnej emisji elektronów (Se). W analizie połączonych powierzchni należy stosować binarny, kolektorowy system rejestracji odbitych elektronów (Re).

3. PRZEBIEG BADAŃ

Elektronowe mikrofotografie, wykonane przy wybranym powiększeniu od 40 do 100 000 razy, zostają poddane ilościowej analizie za pomocą komputera. Jej efektem są wydruki z danymi statystycznymi opisującymi mikrostrukturę. Wydruk (rys. 5, 6, 7 i 8) rozpoczyna się ukazaniem liczby i wielkości powiększeń, przy których analizowano strukturę (M), oraz elementem dyskryminacji (L), czyli minimalnym rozmiarem mierzonego elementu w μm. Dalej podana jest liczba porów, jaka występowała w badanym fragmencie próbki, a następnie:

- porowatość (%)
- ogólna powierzchnia porów obserwowanych na analizowanym obrazie (μm^2) [S]
- ogólny obwód porów (μm) [P]
- średni promień porów (μm) [R]
- średnia powierzchnia porów (μm^2) [S]
- średni obwód poru (μm) [P]
- powierzchnia właściwa (1/μm) [So]
- współczynnik filtracji (mD)

$$mD = \sum_{i=1}^{n} \frac{N_i}{N} R^2_{gi}$$

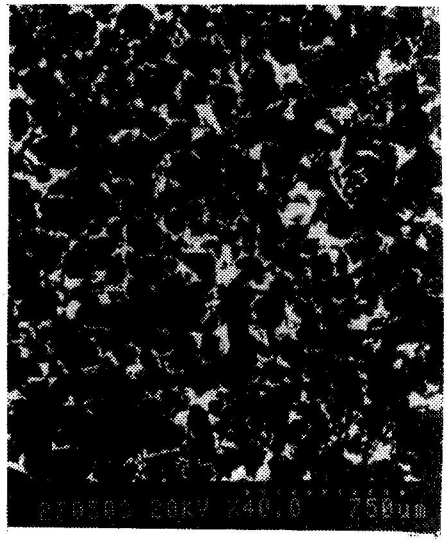
gdzie:

n - liczba porów,

$\frac{N_i}{N}$ - zawartość w % porów o każdym promieniu hydraulicznym,

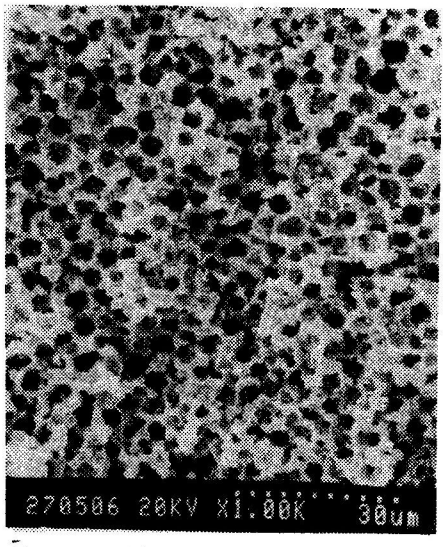
Rys. 1. Mikrofotografia tworzywa ceramicznego

Fig. 1. Ceramics material SEM-photo



Rys. 2. Mikrofotografia piaskowca roponośnego

Fig. 2. Sandstone SEM-photo



Rys. 3. Mikrofotografia filtra polimerowego

Fig. 3. Polymeric filter SEM-photo

Rys. 4. Mikrofotografia piaskowanego metalu

Fig. 4. Metal (sandblasted) SEM-photo

Total table results of structure image analysis

Specimen name - ceram1
SEM magnification (M) and pixel size (L)

M	500	1000	2000	4000	8000	16000	32000
L (um)	0.69	0.34	0.17	0.09	0.04	0.02	0.01

Number of pores	26111	
Porosity (%)	27.00	
Total pore area (sq.um)	5594.36	
Total pore perimeter (um)	64536.3	
Average diametr (um) / dispertion	0.289959	/ 0.1887
Average area (sq.um) / dispersion	0.214253	/ 1.8570
Average perimeter (um) / dispersion	2.47161	/ 15.307
Specific area (1/um)	2.08343	
Filtration coefficient (mD)	0.00277836	

Rys. 5. Sumaryczne wyniki analizy szlifu tworzywa ceramicznego

Fig. 5. Total table results of structure image analysis of polished section ceramics material

Total table results of structure image analysis

Specimen name - rom102
SEM magnification (M) and pixel size (L)

M	40	80	160	320	640	1280
L (um)	8.59	4.30	2.15	1.07	0.54	0.27

Number of pores	5646	
Porosity (%)	23.23	
Total pore area (sq.um)	972195	
Total pore perimeter (um)	205021	
Average diametr (um) / dispertion	5.39962	/ 190.09
Average area (sq.um) / dispersion	172.192	/ 5688493
Average perimeter (um) / dispersion	36.3126	/ 15982
Specific area (1/um)	0.0423597	
Filtration coefficient (mD)	11.0414	

Rys. 6. Sumaryczne wyniki analizy szlifu piaskowca roponośnego

Fig. 6. Total table results of structure image analysis of polished section of oil-bearing sandstone

Total table results of structure image analysis

Specimen name - metal1
SEM magnification (M) and pixel size (L)

M	250	500	1000	2000	4000	8000
L (um)	1.38	0.69	0.34	0.17	0.09	0.04

Number of pores	7258	
Porosity (%)	19.60	
Total pore area (sq.um)	15072.1	
Total pore perimeter (um)	58623.1	
Average diametr (um) / dispertion	0.830264	/ 1.9547
Average area (sq.um) / dispersion	2.07661	/ 185.69
Average perimeter (um) / dispersion	8.07703	/ 139.56
Specific area (1/um)	0.473133	
Filtration coefficient (mD)	0.0269825	

Rys. 7. Sumaryczne wyniki analizy piaskowanego metalu

Fig. 7. Total table results of structure image analysis of sandblasted metal

Total table results of structure image analysis

Specimen name - polim1
SEM magnification (M) and pixel size (L)

M	1000	2000	4000	8000
L (um)	0.34	0.17	0.09	0.04

Number of pores	603	
Porosity (%)	44.38	
Total pore area (sq.um)	1478.33	
Total pore perimeter (um)	5339.47	
Average diametr (um) / dispertion	1.02718	/ 2.0664
Average area (sq.um) / dispersion	2.45166	/ 62.604
Average perimeter (um) / dispersion	8.85484	/ 241.24
Specific area (1/um)	0.689498	
Filtration coefficient (mD)	0.00827201	

Rys. 8. Sumaryczne wyniki analizy filtra polimerowego

Fig. 8. Total table results of structure image analysis of polymeric filter

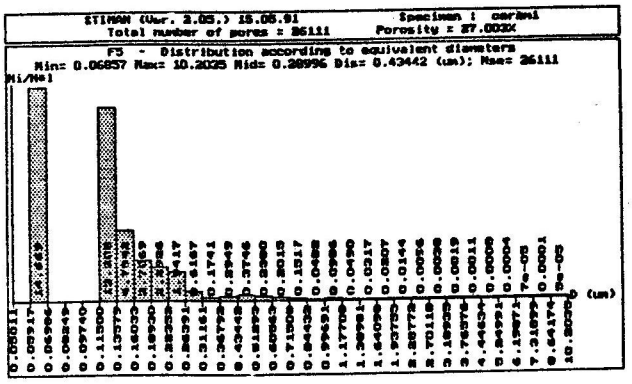
R_{gi} - hydrauliczny promień i - tego pora.

Na histogramach (rys.9, 10, 11, 12) ukazano rozkład liczby porów w funkcji ich średnicy, natomiast na rys.13 i 14 rozkład liczby porów w funkcji ich powierzchni. Na histogramach rys.15, 16 pokazano udział porów w badanej próbce. Można się z nich dowiedzieć, porównując je z rys.9 - 12, jaki jest udział porów o konkretnych średnicach w porowatości próbki. Na rys.17, 18, 19, 20 przedstawiono udział porów o konkretnym współczynniku formy K_f w porowatości próbki, czyli jak wygląda anizometria porów w badanej próbce ($K_f = \frac{a}{b}$).

Z histogramami (rys.17, 18) związane są diagramy (rys. 21, 22), gdzie poszczególnym przedziałom rozmiarów porów można przyporządkować współczynnik ich formy. Można stąd zorientować się, czy istnieje zależność pomiędzy rozmiarami a anizometrią porów. Na rysunkach 23, 25 i 26 przedstawiono różę kierunków anizotropii struktury, gdzie K_a to współczynnik anizotropii struktury,a α to kątnajwiększego uporządkowania elementów struktury.

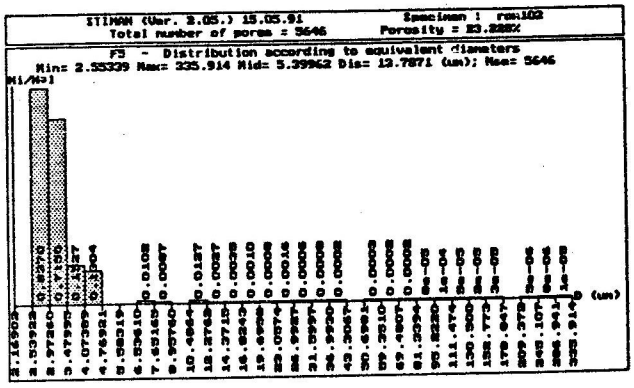
4. PRZYKŁADY ZASTOSOWANIA PROGRAMU STIMAN DO ILOŚCIOWEJ ANALIZY MIKROSTRUKTURY

Na fot.1 pokazany jest półtonowy obraz SEM próbki tworzywa ceramicznego przygotowanego w postaci szlifu. Wyniki analizy mikrostrukturalnej przedstawiono na rys. 5, 9, 13, 15, 17, 21, 23. Próbka ta wyróżniała się wysoką polidyspersją, dlatego analizę wykonano wg serii wieloskalowych powiększeń (od 500 do 32000 razy), wykrywających cały przedział zmian rozmiarów elementów strukturalnych (rys. 5, 9). Porowatość próbki wynosi 27,0%. Otrzymane histogramy rozdziału porów wg ich rozmiarów są polimodalne, o czym świadczą wysokie wartości dyspersji i charakter zmian (rys. 9, 13). Analiza wykazuje, że w próbce tworzywa ceramicznego można rozróżnić trzy kategorie porów: międzycząsteczkowe drobne mikropory o średnicy zastępczej 0,07-0,31 μm, międzymikroagregatowe mikropory (0,31-4,45 μm) i duże międzymikroagregatowe mikropory (>4,45 μm). Można także ocenić udział porów o różnej powierzchni w ogólnej porowatości (rys. 15). Najliczniejsze ilościowo drobne mikropory z powodu małych rozmiarów stanowią zaledwie 8,5%, podczas gdy nieliczne, ale duże, międzymikroagregatowe mikropory stanowią 17,3%. Główna część przestrzeni porowatej próbki (74,2%) składa się z drobnych międzymikroagregatowych mikroporów. Analiza kształtu (rys.17 i 21) wykazuje, że w próbce przeważają wydłużone pory o współczynniku formy K_f = 0,44-0,53 (rys.17). Mniej jest porów o formie anizometrycznej K_f = 0,27-0,35. Z grafiku zależności współczynnika formy porów od ich powierzchni (rys.21) można



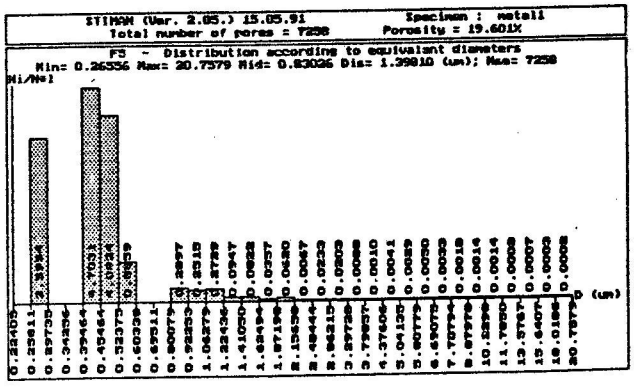
Rys. 9. Rozkład ilości porów w funkcji ich średnicy dla próbki tworzywa ceramicznego

Fig. 9. Pores distribution according to equivalent diameters for ceramic material



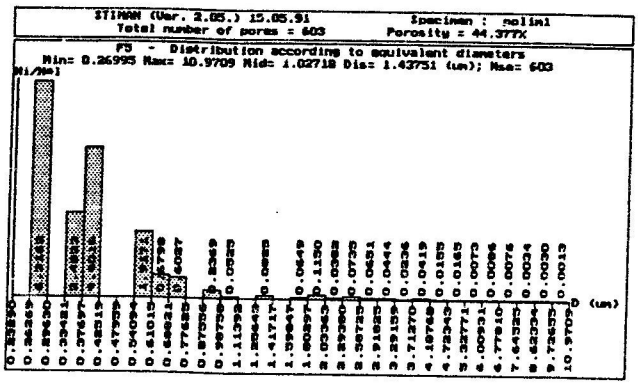
Rys. 10. Rozkład ilości porów w funkcji ich średnicy w piaskowcu roponośnym

Fig. 10. Pores distribution according to equivalent diameters for sandstone



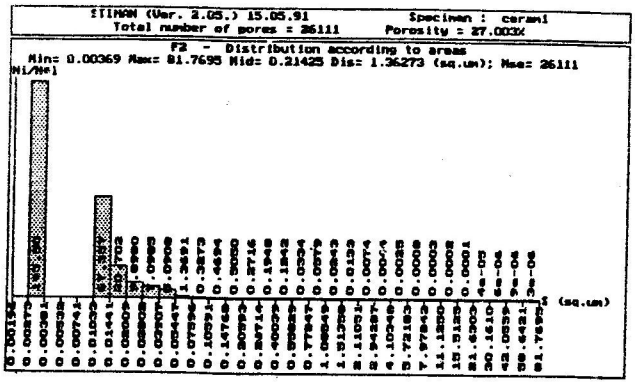
Rys. 11. Rozkład ilości porów w funkcji ich średnicy w piaskowanym metalu

Fig. 11. Pores distribution according to equivalent diameters for sandblasted metal



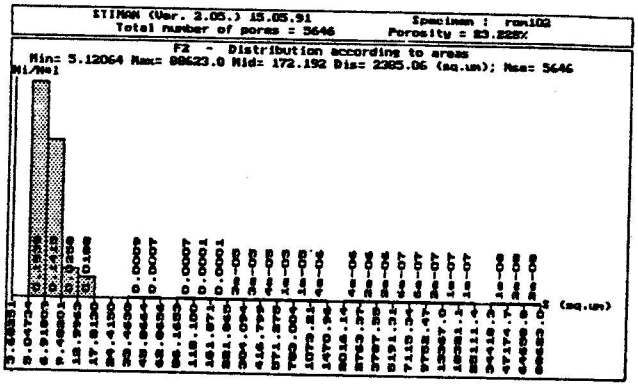
Rys. 12. Rozkład ilości porów w funkcji ich średnicy w filtrze polimerowym

Fig. 12. Pores distribution according to equivalent diameters for polymeric filter



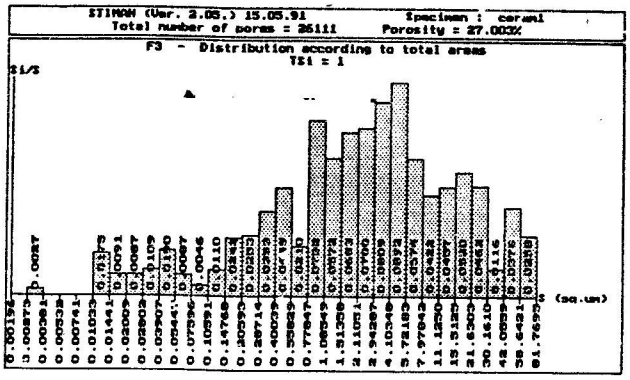
Rys. 13. Rozkład ilości porów w funkcji ich powierzchni w tworzywie ceramicznym

Fig. 13. Pores distribution according to aeras for ceramic material



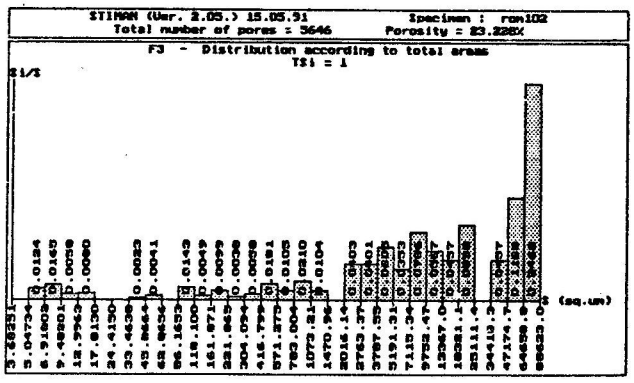
Rys. 14. Rozkład ilości porów w funkcji ich powierzchni w piasku roponośnym

Fig. 14. Pores distribution according to aeras for oil-bearing sandstone



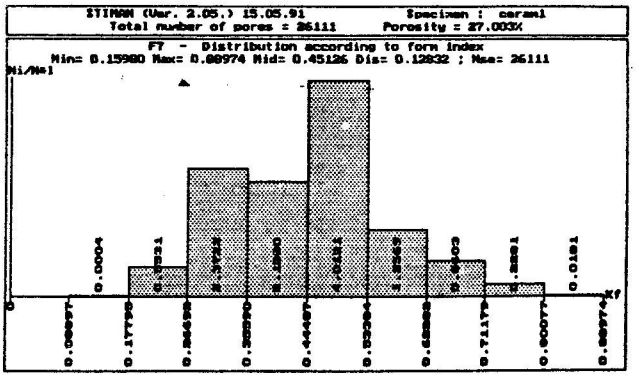
Rys. 15. Rozkład ilości porów w funkcji ich powierzchni całkowitej w tworzywie ceramicznym

Fig. 15. Pores distribution according to total aeras for ceramic material



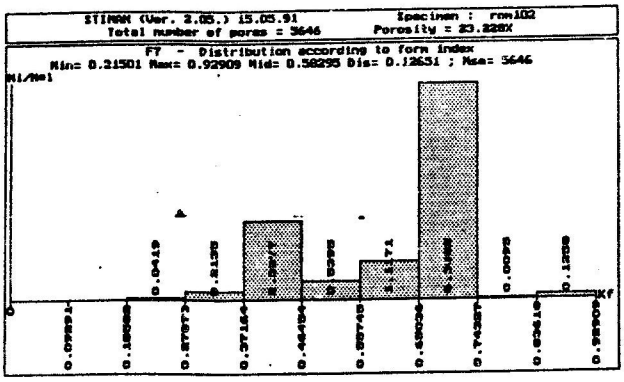
Rys. 17. Rozkład ilości porów w funkcji współczynnika formy K_f dla tworzywa ceramicznego

Fig. 17. Pores distribution according to form index K_f for ceramic material



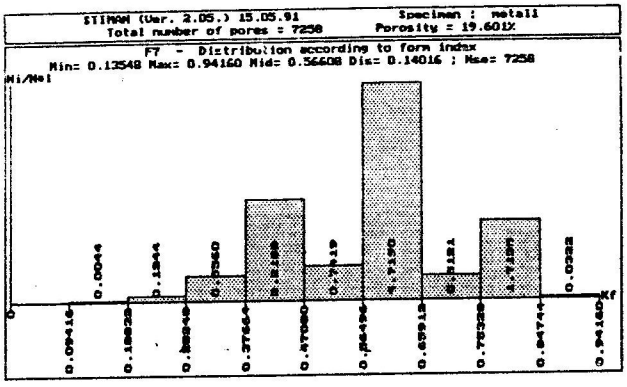
Rys. 16. Rozkład ilości porów w funkcji ich powierzchni całkowitej w piaskowcu roponośnym

Fig. 16. Pores distribution according to total aeras for oil-bearing sandstone



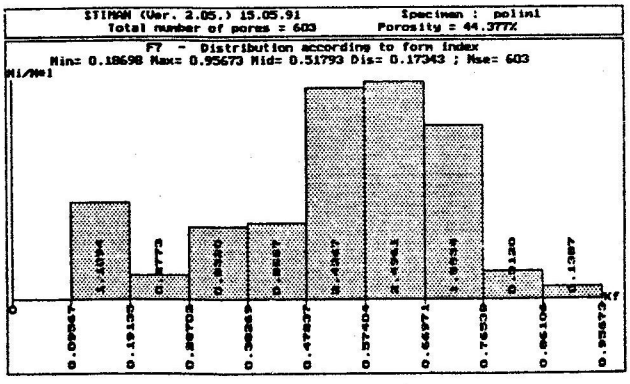
Rys. 18. Rozkład ilości porów w funkcji współczynnika formy K_f dla piaskowca roponośnego

Fig. 18. Pores distribution according to form index K_f for oil-bearing sandstone



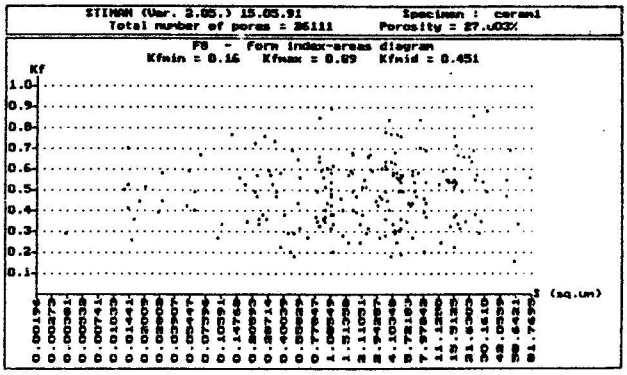
Rys. 19. Rozkład ilości porów w funkcji współczynnika formy K_f dla piaskowanego metalu

Fig. 19. Pores distribution according to form index K_f for sandblasted metal



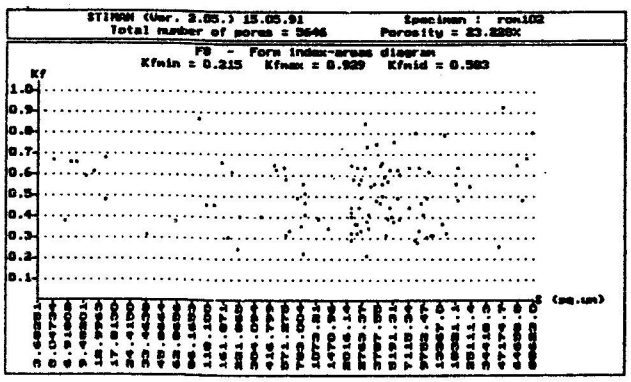
Rys. 20. Rozkład ilości porów w funkcji współczynnika formy K_f dla filtra polimerowego

Fig. 20. Pores distribution according to form index K_f for polimeric filter



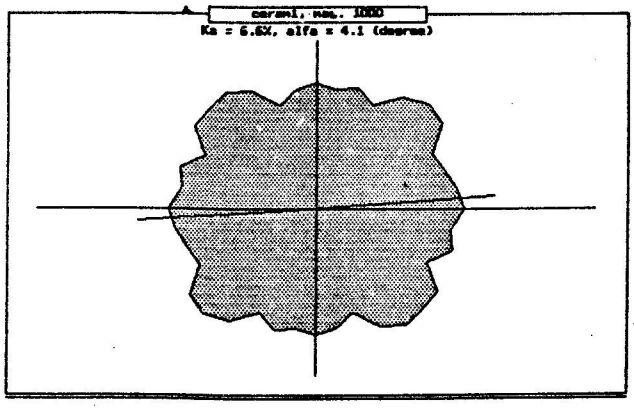
Rys. 21. Wartość współczynnika formy K_f w funkcji powierzchni porów dla tworzywa ceramicznego

Fig. 21. Form index K_f - areas diagram for ceramic material



Rys. 22. Wartość współczynnika formy K_f w funkcji powierzchni porów dla piaskowca roponośnego

Fig. 22. Form index K_f - areas diagram for sandstone



Rys. 23. Róża kierunków anizotropii struktury dla tworzywa ceramicznego

Fig. 23. Rose of directions of anisometric structure for ceramic material

wywnioskować, że ze wzrostem rozmiaru porów ich forma staje się bardziej izometryczna.

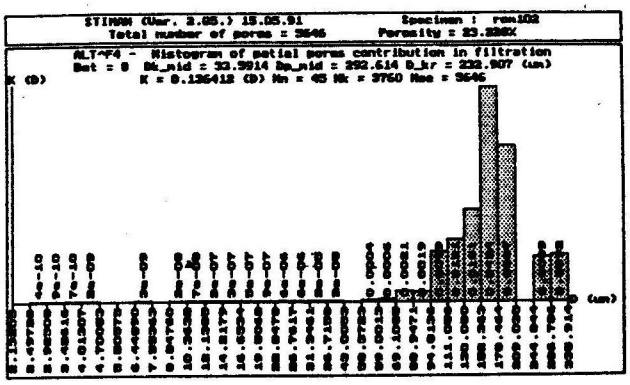
Na rysunku 23 pokazano różę orientacji elementów strukturalnych w próbce tworzywa ceramicznego. Okrągła forma róży orientacji i mała wartość wskaźnika stopnia orientacji K_a= 6,8% wskazują na izotropowy charakter mikrostruktury próbki.

Na rys.2 pokazano obraz SEM próbki piaskowca roponośnego, przygotowanego w postaci szlifu nasyconego luminescencyjnym polimerem. Obraz porowatej struktury ma dokładne granice między porami (jasne punkty) i cząstkami (ciemne punkty). Analiza ilościowa mikrostruktury w danej próbce była prowadzona w formie serii obrazów z powiększeniami zmieniającymi się od 40 do 1280 razy. Wyniki analizy podane są na rys. 6, 10, 14, 16, 22, 24. Według danych analizy (rys. 6) porowatość próbki piaskowca wynosi 23,2%, co odpowiada porowatości zmierzonej metodą tradycyjną (n = 23,5%). Z krzywych rozkładu porów wg średnic i powierzchni (rys. 10, 14, 16) wynika, że w próbce można wyodrębnić trzy kategorie porów o średnicach zastępczych: 2,55- 16,82 μm, 16,82-81,33 μm i powyżej 81,33 μm. Podstawowy udział (do 71%) stanowią pory "grube". Ocena formy porów (rys. 18, 22) wykazuje, że w próbce przeważają pory o formie izometrycznej (K_f = 0,65-0,71), mniej jest porów o formie anizometrycznej (K_f = 0,37-0,46).

Szczególnie interesujący jest histogram udziału porów w filtracji (rys. 24). Za pomocą tego modelu wyznaczono krytyczną średnicę kanałów łączących pory (d_{kr} = 235,9 μm) i określono ich liczbę dochodzącą do każdego poru. Przepuszczalność, obliczona na podstawie przyjętego modelu (K = 136 mD), była porównywalna z przepuszczalnością próbki określoną przy tradycyjnych badaniach za pomocą gazu (K = 143 mD). Zastosowanie programu STIMAN do oceny przepuszczalności skał - kolektorów ropy i gazu może dać istotny efekt ekonomiczny. Mała objętość próbki, wymagana do badań, pozwala wykorzystać zwierciny do oceny przepuszczalności skał. Do oceny zapasów ropy i gazu jest więc możliwe wykorzystanie tańszego wiercenia bezrdzeniowego.

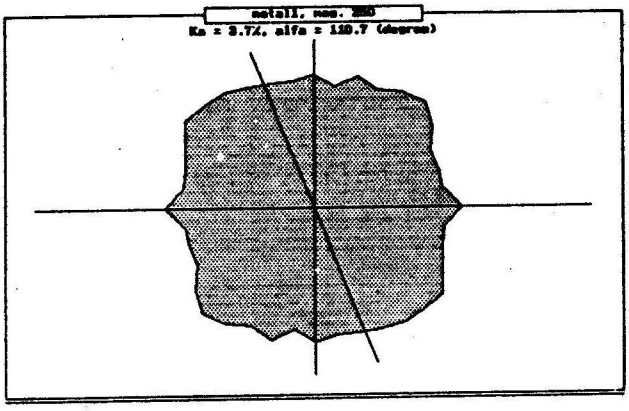
Na rysunku 3 pokazano mikrofotografię SEM próbki powierzchni metalu, poddanej piaskowaniu. Jednym z niewielu skutecznych sposobów kontroli stanu powierzchni w danym przypadku okazuje się analiza ilościowa obrazów SEM. Na rys. 7, 11, 19, 25 przedstawiono wyniki analizy ilościowej mikrostruktury, świadczące o powstawaniu na powierzchni próbki jednorodnej i izotropowej lekko porowatej mikrostruktury.

Na rysunku 4 przedstawiono fotografię SEM przekroju poprzecznego próbki cienkiego filtra polimerowego. Aby otrzymać najlepsze charakterystyki technologiczne tej próbki, należało stosować surową



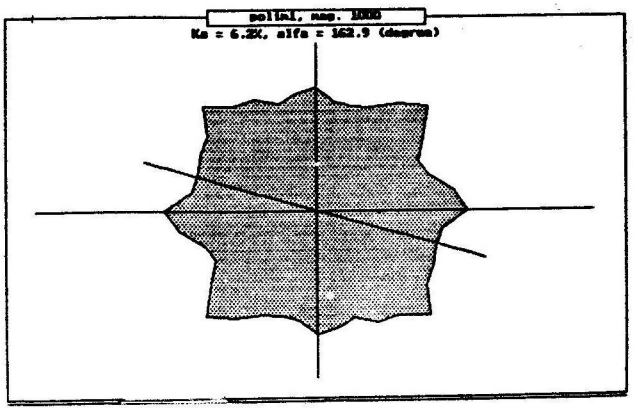
Rys. 24. Ilość porów biorących udział w filtracji w funkcji ich średnicy w piaskowcu roponośnym

Fig. 24. Histogram of partial pore contribution in filtration for sandstone



Rys. 25. Róża kierunków anizotropii struktury dla piaskowanego metalu

Fig. 25. Rose of directions of anisometric structure for sandblasted metal



Rys. 26. Róża kierunków anizotropii struktury dla filtra polimerowego

Fig. 26. Rose of directions of anisometric structure for polimeric filter

kontrolę płaszczyzny porowatej. Niestety, na skutek małego przekroju (0,1 mm) filtra, jego dużej elastyczności i małego rozmiaru porów, nie można było prowadzić badań metodami tradycyjnymi. Program STIMAN pozwolił rozwiązać ten problem i ocena ilościowa płaszczyzny porowatej filtra polimerowego została wykonana.

Na rysunkach 8, 12, 20, 26 pokazano wyniki analizy ilościowej mikrostruktury filtra polimerowego. Z danych tych wynika, że porowatość filtra wynosi 44,4% (rys. 8). Filtracja zachodzi przez pory o izometrycznej formie K_f = 0,57-0,67 (rys. 20) o średnicy od 2 do 10 μm (rys. 12), które stanowią do 90% powierzchni porowatej. Mikrostruktura próbki jest bardzo jednorodna i izotropowa, o czym świadczy okrągły kształt róży orientacji elementów strukturalnych (K_a = 6,2%, rys. 26).

LITERATURA

Kaczmarek B., Sokolov V.N., Szymański A.,(1993), Przydatność metody SEM do badań mikrostruktury papierów. *Przegląd Papierniczy*, nr 4

Osipov V.I., Sokolov V.N., Rumianceva N.A., (1989), *Mikrostruktura ilastych skał*, Nedra, Moskwa (w j. rosyjskim).

Romm E.S., (1989), Modele przestrzennych struktur porowatych skał, Nedra, Moskwa (w j. rosyjskim).

Sokolov V.N., Kowbasa S.I., Galpierin J.M., Rumianceva N.A., (1990), Precyzyjne pomiary charakterystyki struktury ciał stałych za pomocą widm SEM. Izv.AN SSSR, Seria fiz.(w j. rosyjskim).

Sokolov V.N., Galpierin J.M., (1991), Ocena orientacji strukturalnych elementów w układach dwuwymiarowych. Izv. AN SSSR, Seria fiz. (w j. rosyjskim).

Kaczmarek B., Sokolov V.N., (1993), Quantitative analysis of morphometric and geometric microstructure characteristics of solids by SEM image processing, *Physcochemical Problems of Mineral Processing*, 27, 117-130 (Polish text)

The article supplies theoretical and applied aspects of the quantitative microstructure analysis of different solids done by SEM and worked up by computer obtained photos, helped out by specially designed software STIMAN (used for IBM PC computer). This software was developed by the scietists of the Moscow State University, Russia. The way of preparing different types of samples for getting SEM-photos is presented. The best results were obtained after analiyzing specimen (SEM-photos), which was prepared as a polished section impregnated with luminescent polymer (ceramic material and sandstone oil). The main advantage of the suggested method is also the possibility of using for the analysis small samples (less than 0.5 ccm). SEM gives us a lot of morphometric and geometric microstructure characteristics for tested structures (samples).