

УДК 54.03+519.67

*Н.Д. Кошель^а, М.В. Костыря^б, С.В. Корпач^б***МУЛЬТИФРАКТАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПОРОШКОВ ГИДРОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА**^а ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепр^б Институт транспортных систем и технологий НАН Украины, г. Днепр

В работе представлена техника статистического фрактального анализа цифровых изображений на примере порошка гидроксида железа, полученного химическим осаждением щелочью из раствора сульфата железа и восстановленного в атмосфере водорода при 580°C. Порошок измельчали растиранием между стеклами в жидкости и фотографировали в масштабе 0,3-3,0 пиксель/мкм. Цифровые фотографии обрабатывали программой ImageJ, статистический анализ изображений выполняли с помощью плагинов FracLac. Рассчитывали статистические параметры распределения частиц по диаметрам Ферета, хаусдорфову фрактальную размерность, мультифрактальные спектры. Путем анализа мультифрактальных спектров статистически достоверно установлено, что частицы порошка обладают фрактальным свойством самоподобия, что указывает на существование генетической связи между агломератами разных размеров и структурой единичных кристаллов. Эта связь проявляется как в условиях синтеза порошка, так и при механическом диспергировании агломератов. По наклону мультифрактального спектра обобщенных фрактальных размерностей $D(Q)$ оценен уровень проявления свойства самоподобия. Показано, что дробная хаусдорфова фрактальная размерность $D_0=(1,63...1,74)>1$ не является доказательством существования фрактальных свойств самоподобия. Отмечено, что точность и достоверность заключения о наличии свойств самоподобия и их уровня зависят от техники предварительной обработки изображений, их количества и метода статистической обработки.

Ключевые слова: гидроксид железа, кристаллизация, порошок, фрактальная размерность, мультифрактальные спектры, статистический анализ.

Введение

Железо-оксидные электроды $Fe/Fe(OH)_2$ в щелочных аккумуляторах известны со времен Эдисона, но пока не удалось устранить последствия его основного недостатка – близости потенциалов железа и водорода в щелочи и обусловленной этим термодинамической нестабильности. Однако низкая стоимость, высокая устойчивость к отравляющим примесям, экологическая безопасность и способность к полной рекуперации, высокая теоретическая удельная емкость 0,96 А·час/г делают его весьма привлекательным объектом для изучения с целью найти возможности повысить коэффициент использования энергии и функциональные свойства щелочных аккумуляторов с железо-оксидным анодом.

Для оценки характеристик материалов, используемых в качестве компонентов активных

масс, на производстве используют и стандартизируют простейшие геометрические свойства частиц порошков – средний размер и распределение по размерам, последнее чаще в форме указания о содержании преимущественной фракции. Однако конечные функциональные свойства активных масс и пористых электродов, в том числе и в первую очередь электрохимические свойства, зависят не только от дисперсности и однородности исходных порошков, но и от геометрической формы и характера поверхности частиц. Хотя этот факт хорошо известен в технологиях различных промышленных источников тока, он учитывается при выборе материалов на качественном уровне, эмпирически, большей частью по характеристикам конечной продукции.

В последние годы в математике появился метод фрактального анализа, позволяющий рас-

смаатривать геометрические особенности структурно сложных объектов на количественном уровне и получать новую интересную информацию о геометрических свойствах объектов сложной формы. Кроме того, что это для технологии важно само по себе как дополнительный количественный показатель исходных материалов, количественная информация о геометрии частиц в свою очередь может дать дополнительные данные о механизмах образования анализируемых структур для оптимизации процессов синтеза. Получаемые путем фрактального анализа результаты дополняют и углубляют данные других физико-химических методов исследования структуры дисперсных систем.

Объектами фрактального анализа обычно являются плоские изображения – фотографии шлифов, электронно-микроскопические снимки поверхности материалов, фотографии эмульсий и суспензий, порошков, т.е. геометрические фигуры сложной хаотичной формы, которые невозможно описать на обычном геометрическом языке.

Фрактал – это относительно новое геометрическое понятие: фигура, которая полностью или частично сохраняет одинаковую форму при изменении масштаба [1,2]. Можно представить синусоидальную линию, которая при рассмотрении под микроскопом тоже имеет вид синусоиды. Эта ключевая идея самоподобия во фрактальной геометрии обозначает, что геометрическая структура в малом масштабе выглядит так же, как и в большом. Понятие фрактала в научных исследованиях применяют в основном к геометрическим фигурам нерегулярной и хаотичной формы – изломанным (не имеющим непрерывных производных) линиям, поверхностям или объемам [3]. Классические объекты евклидовой геометрии тоже очевидно самоподобны (например, гладкая линия любой формы при бесконечном уменьшении масштаба стремится к конечному участку прямой). Масштабные свойства объектов классической геометрии характеризуются фундаментальной целочисленной хаусдорфовой мерой, $s=1,2$ или 3 , которую называют топологической размерностью объекта. Это число показывает, что при увеличении масштаба объекта в λ раз (при растяжении) размер объекта (длина линии, площадь двумерной фигуры или объем трехмерного объекта) увеличивается в λ^s раз. Объекты же фрактальной геометрии отличаются от евклидовых тем, что их размерность дробная и превышает топологическую размерность. В качестве примера можно представить вариант кривой Пеано – изломан-

ную П-образную линию ($s=1$), которая при сжатии может заполнить всю площадь и для которой при этом $s \rightarrow 2$. Фрактальную размерность $D > 1$ изломанной линии ($s=1$) определяют как показатель степени в выражении, определяющем ее длину L , измеренную жесткой масштабной линейкой длиной l :

$$L \approx l(R/l)^D. \quad (1)$$

где R – расстояние по прямой между краями линии. Из (1) формально следует, что при уменьшении масштаба $l \rightarrow 0$ значение $L \rightarrow \infty$.

Фрактальные объекты регулярной структуры (регулярные фракталы, монофракталы) являются чисто математическими конструкциями, специально создаваемые математиками, и для которых фрактальную размерность легко вычислить теоретически. Обычно такие конструкции носят имена своих создателей – кривые Коха, Пеано, салфетки Серпинского, губка Менгера и т.д.

Разнообразные природные объекты, в том числе и порошки, тоже могут обладать фрактальными свойствами самоподобия. Однако обнаружение этих свойств оказывается неоднозначной и намного более сложной задачей. Заметим, что измерение хаусдорфовой фрактальной размерности легко выполнить по простейшим алгоритмам типа (1). Такие результаты часто публикуются в печати – обычно там связывают значения D с функциональными свойствами объектов [4–6]. Эта связь очевидна и полезна для оценки материалов, поскольку значение D характеризует, величину удельной поверхности и ее геометрическую форму. Однако, даже если по результату измерения $D > s$, это вовсе не является свидетельством наличия фрактальных свойств самоподобия, оно всего лишь характеризует геометрическую неоднородность и некую усредненную характеристику хаотичной изрезанности геометрической структуры объекта.

Для описания нерегулярных и неоднородных структур используют другое понятие – мультифракталы. Мультифрактальные объекты характеризуются системой специальных статистических функций, для которых даже не всегда можно сформулировать понятный физический смысл, но которые однозначно характеризуют тип структуры и остаются практически неизменными при анализе произвольного фрагмента изображения.

Статистический анализ в интересующей нас области одномерных объектов (контуры, линии) обычно производится компьютерными програм-

мами над двоичными бинарными изображениями. Изображение представляет собой двумерную область, имеющую определенный размер G в пикселях – единичных элементах изображения, точка. Пиксели в бинарном 8-битном изображении имеют два цвета – черный (учитываемые) и белые (фон).

Упрощенно схема статистического анализа для одномерных ($s=1$) систем может быть представлена так. Область G разбивается сеткой на квадратные ячейки, каждая со стороной $\varepsilon \ll L$, и площадью ε^2 , где L – линейный размер области G . Далее в расчетах учитываются только те ячейки, в которых находится хотя бы один рабочий пиксель. Занятые ячейки нумеруются в пределах $i=1, 2, \dots, N(\varepsilon)$, где $N(\varepsilon)$ – их общее число, зависящее от размера ячейки. Основой последующих расчетов [2] служит величина вероятности нахождения произвольной точки (рабочего пикселя) в ячейке с номером i (иначе – относительная заселенность ячейки i):

$$p_i(\varepsilon) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{n_i(\varepsilon)}{N}, \quad (2)$$

где $n_i(\varepsilon)$ – количество точек в ячейке i .

Все значения $p_i(\varepsilon)$ связаны очевидным соотношением (все «черные» пиксели окажутся в ячейках):

$$\sum_{i=1}^{N(\varepsilon)} p_i(\varepsilon) = 1. \quad (3)$$

Дальше в мультифрактальном анализе вводится понятие обобщенной статистической суммы $Z(Q, \varepsilon)$:

$$Z(Q, \varepsilon) = \sum_{i=1}^{N(\varepsilon)} p_i^Q(\varepsilon), \quad (4)$$

куда вероятности $p_i(\varepsilon)$ входят с показателем степени Q , который может принимать значения в интервале от $-\infty$ до $+\infty$.

Поведение функции (4) при изменении масштаба изображения ($\varepsilon \rightarrow 0$, $N \rightarrow \infty$) характеризуется не фрактальной размерностью, как у регулярных монофракталов, а в пределе бесконечным спектром обобщенных фрактальных размерностей D_Q :

$$D_Q = \frac{\tau(Q)}{Q-1},$$

$$\tau(Q) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\ln Z(Q, \varepsilon)}{\ln \varepsilon} = (Q-1) \cdot D_Q. \quad (5)$$

Спектры получают, подсчитывая количество «черных» пикселей в сериях сеточных покрытий изображения. В сериях изменяется размер ячейки ε и после подсчетов анализируют статистические параметры полученных рядов чисел (средние значения, среднеквадратичные отклонения, коэффициенты корреляции и т.д.). Кроме спектров $D_Q(Q, \varepsilon)$ и $t(Q, \varepsilon)$, среди статистических характеристик изображения фигурируют другие важные функции (спектры), по форме которых можно оценивать качество и математическую корректность обработки, определяющие надежность статистических оценок [7]. Укажем некоторые наиболее полезные из этих функций, использованные далее для оценок фрактальных свойств объекта:

$$\mu(Q, \varepsilon) = p_i^Q(\varepsilon) / Z(Q, \varepsilon); \quad (6)$$

$$\alpha(\varepsilon, Q) = \left[\sum_{i=1}^{N(\varepsilon)} \mu(Q, \varepsilon) \cdot \ln p_i(\varepsilon) \right] / \ln \varepsilon; \quad (7)$$

$$f(Q) = \left[\sum_{i=1}^N (\mu(Q, \varepsilon) \cdot \ln \mu(Q, \varepsilon)) \right] / \ln \varepsilon;$$

$$f(\alpha) = Q\alpha(Q) - \tau(Q). \quad (8)$$

Экспериментальная часть

Порошки гидроксида железа готовили путем осаждения щелочью из растворов сульфата железа по различным технологиям. Высушенные при 120°C в течение 1 ч порошки гидроксида железа восстанавливали в атмосфере чистого сухого водорода, полученного электролизом, при температурах до 650°C , в течение 0,5–1,5 ч. Образцы для фотографирования готовили путем тщательного растирания небольшой порции порошка между двумя полированными стеклянными пластинками в капле жидкого масла, до получения визуально однородного прозрачного слоя. Количество порошка должно быть настолько малым, чтобы при растирании разрушить крупные агломераты и предупредить обратный процесс. Этому способствует неполярная жидкая среда, хорошо смачивающая частицы, и заметное расстояние между частицами при малых концентрациях. Устойчивость частиц при меха-

ническом воздействии определяется из условия соизмеримости молекулярных сил сцепления между зафиксированными в структурной сетке агломерата частицами и внешним механическим воздействием. Для кварца предельный размер перехода от грубодисперсных к микрогетерогенным системам при механических воздействиях оценивается в [8] величиной 1-10 мкм, и можно ожидать такой же уровень для небольшого количества агломератов оксида железа, диспергируемых при истирании.

Фотографировали объект с помощью оптического микроскопа МБИ-11 (масштаб изображений 0,3–3,0 пиксель/мкм).

В настоящем сообщении рассмотрен только один образец – порошок с добавкой (в процессе осаждения) 3 мас.% углеродных нанотрубок. Высушенный порошок восстановлен в водороде при 580°C в течение 1,5 ч.

Изложенный материал является относительно подробным описанием только методики определения фрактальных характеристик порошка. Эта методика использована для анализа связи между фрактальными характеристиками порошковых активных материалов источников тока с одной стороны, и функциональными свойствами электродов на их основе с другой, соответствующие результаты будут опубликованы в последующих сообщениях.

Математическая обработка изображений

Простейшая программа на MathCad, считающая некоторый 8-битный файл zzz.jpg размером 213×320 пикселей, вычисляет общую длину контуров всех частиц S_n в пикселях, путем подсчета пересечений горизонтальных линий сканирования (здесь их 213) с контурами частиц:

```
ORIGIN:=1 M:=READBMP("D:\zzz.jpg")
rows(M)=213 cols(M)=320
ii:=1..rows(M) jj:=1..cols(M) Mii,jj:=if(Mii,jj=0,0,1)
k:=2..rows(M)-2 n:=2..cols(M)-2
P:=submatrix(M,2,rows(M)-1,2,cols(M)-1)
Nk,n:=Mk,n-1+Mk,n+1+Mk-1,n+Mk+1,n
N1:=submatrix(N,2,rows(N),2,cols(N))
i:=1..rows(N1) j:=1..cols(N1)
N2ij:=if(N1ij<4∧Pij=0,N1ij,0)
vj:=ΣN20 Σv=5386
```

В соответствии с определением (1) понятия фрактальной размерности бинарное изображение обрабатывается этой программой дважды – исходное и уменьшенное в k раз с помощью простых графических редакторов в Microsoft

Office – Picture Manager и Paint. Далее определяются две длины контура Σv , и вычисляется хаусдорфова фрактальная размерность:

$$D = \ln\left(\frac{\sum v_1}{\sum v_2}\right) / \ln k. \quad (9)$$

Несмотря на простоту, этот детерминированный (нестатистический) алгоритм может давать вполне правдоподобный результат при определенной обработке изображения не очень сложной формы. Для кривой Коха он дает значение D , близкое к теоретическому (1,27). Однако простые графические редакторы мало пригодны для качественной обработки реальных фотографий, и точность оценок невелика. Кроме того, так можно оценить только фрактальную размерность, но нельзя определить другие важные фрактальные свойства.

Существуют более тонкие специальные алгоритмы предварительной подготовки изображений реальных объектов, которые обеспечивают их управляемую коррекцию – бинаризацию (преобразование в 8-битную черно-белую форму), сегментацию (разделение связанных частиц), конвертирование цвета, удаление фоновых помех, выделение фракций и др. Они позволяют унифицировать подготовительные операции, что повышает точность и воспроизводимость результатов статистических расчетов. Мы использовали программу ImageJ, имеющуюся в открытом доступе, и связанные с ней плагины FracLac и Fiji, выполняющие статистические расчеты мультифрактальных спектров (5)–(8).

Результаты и обсуждение

Один из вариантов изображения порошка с оптическим увеличением $\times 40$ в масштабе 3 пиксель/мкм и шириной поля 214 мкм показан на рис. 1.

Габаритные размеры частиц произвольной формы удобно представить через диаметр Ферета d_Φ (наибольшее расстояние между двумя точками на контуре частицы). Результаты статистического анализа частиц позволяют вычислить функцию нормального распределения по диаметрам Ферета, показанную на рис. 2. Среднее значение для частиц, показанных на рис. 1, равно $d_\Phi = 10,18$ пикселей (3,40 мкм). Примерно такие же значения получаются и по другим типам порошков гидроксида железа, которые здесь не обсуждаются, они находятся в интервале 1–10 мкм, указанном в [8] как предел механического диспергирования, что свидетельствует о

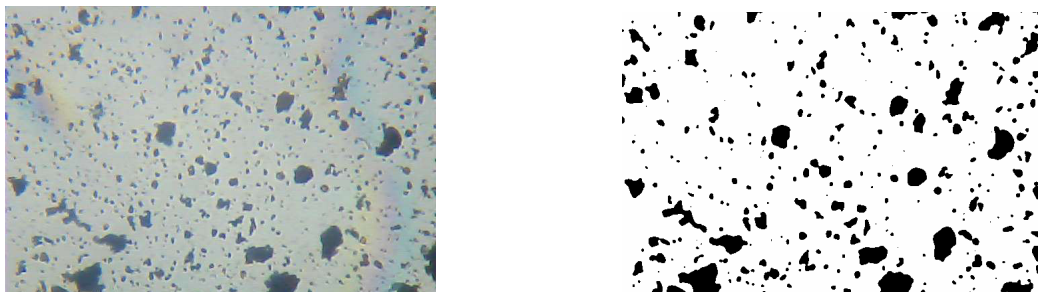
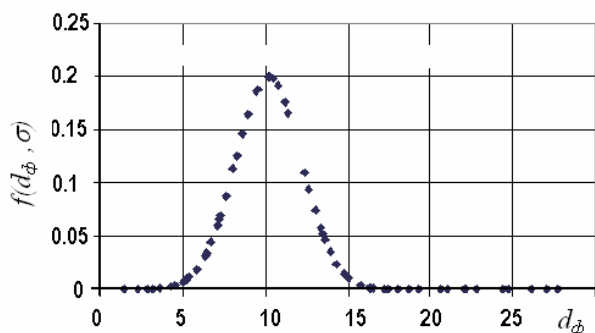


Рис. 1. Исходное и обработанное в программе ImageJ изображения порошка

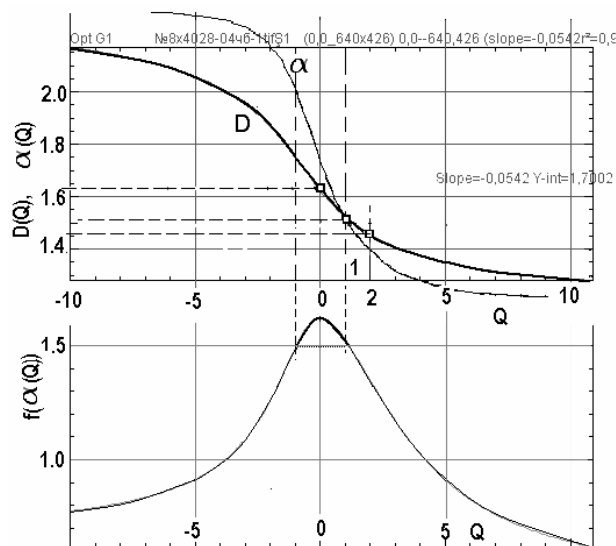
достаточности использованного механизма диспергирования.

Рис. 2. Дифференциальная функция нормального распределения частиц по диаметру Ферета d_ϕ при среднеквадратичном отклонении $\sigma=2$

Очевидно, что все частицы в системе представляют собой агломераты из единичных кристаллов. Известно, что даже свежесажженные гидроксиды обладают некоторым уровнем кристалличности [9], а высушенные и тем более восстановленные при высоких температурах порошки имеют четко выраженную кристаллическую структуру. Строение агломератов всех размеров должно отражать генетическую связь со строением единичных кристаллов, и эта связь может проявляться в существовании фрактальных свойств самоподобия.

На рис. 3 показаны оптимизированные фрактальные спектры $D(Q)$, полученные статистической обработкой изображения на рис. 1. Из теории мультифракталов следует, что величина $D_{(Q=0)}=D_0$ – это обычная хаусдорфова фрактальная размерность, которую можно определить и более простыми способами. Определенный физический смысл имеют также значения D еще в двух точках, $Q=1$ и $Q=2$. Значение $D_{(Q=1)}$ определяется выражением:

$$D_{(Q=1)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\sum_{i=1}^{N(\epsilon)} p_i \ln p_i}{\ln \epsilon} \quad (10)$$

Рис. 3. Оптимизированные мультифрактальные спектры $D(Q)$, $\alpha(Q)$ и $f(\alpha(Q))$ для порошка восстановленного гидроксида железа

В этом выражении числитель представляет собой энтропию фрактального множества точек, т.е. количество информации, которая необходима для определения положения произвольной точки. Поэтому значение $D_{(Q=1)}$ называют информационной размерностью.

Согласно выражению (3) величина p_i – вероятность попадания точки в ячейку i , следовательно, p_i^2 – вероятность попадания двух произвольно выбранных точек в одну ячейку. В теории мультифракталов доказывается, что сумма $\sum_{i=1}^N p_i^2 \approx \epsilon^{D_2}$ представляет собой парный корреляционный интеграл, поэтому значение $D_{(Q=2)}$ называют корреляционной размерностью.

В теории мультифракталов существует положение, согласно которому для мультифрактальных множеств должно соблюдаться условие:

$$D_{Q=0} \geq D_{Q=1} \geq D_{Q=2}. \quad (11)$$

Поэтому сравнение значений функции $D(Q)$ в указанных трех точках является одним из важных критериев оценки корректности модели структуры и наличия фрактальных свойств. Из спектра на рис. 3 видно, что в нашем примере условие (11) удовлетворяется. Знак равенства в (11) соответствует регулярным фракталам или нефракталам. Их спектры $D(Q)$ были бы близки к горизонтальными линиями и с малым наклоном $dD(Q)/dQ$.

Формы спектров реальных структур, в частности, наклон $dD(Q)/dQ$ в области вокруг $D_{(Q=0)}$, указывают на относительный количественный уровень фрактальных свойств. В данном примере средний наклон линии $D(Q)$ на линейном участке в интервале $-1 < Q < 1$ равен $(1,75 - 1,52)/2 = 0,115$, значение $D_{(Q=0)} = 1,63$.

Показанный на том же рисунке 3 спектр $f(\alpha(Q))$ имеет типичную для мультифракталов форму дифференциальной функции распределения вероятностей. На графике спектра выделен участок $-1 < Q < +1$, играющий определенную роль при установлении типа структуры. Значение функции $f(\alpha(Q))$ в точке $Q=0$ должно быть близко к хаусдорфовой фрактальной размерности.

Другим важным критерием является показанный на рис. 4 спектр $\tau(Q)$. Для регулярных фракталов или нефракталов этот спектр имеет вид прямой линии. Наличие нелинейности (или излома) тоже указывает на существование мультифрактальных свойств структуры. Наклон функции $\tau(Q)$ в области отрицательных значений $Q < 0$, в данном примере равен 1,7402, что соответствует величине хаусдорфовой фрактальной размерности, определяемой по другим спектрам.

Одним из наиболее важных мультифрактальных спектров является показанная на рис. 5 функция $f(\alpha)$. Вид этой функции, полученной путем статистической обработки изображения, служит критерием качества оптимальной выборки (оптимизированный спектр), по данным которой и делается вывод о типе структуры. Программа по заданному варианту алгоритма (количество выборок, их форма, случайные или заданные размеры, ориентация или угол поворота и т.д.) обрабатывает серии фрагментов изображения и отбирает оптимальный вариант, в

котором графики левой (область $Q \leq 0$) и правой ($Q \geq 0$) части функции $f(\alpha)$ плавно и без деформаций стыкуются в точке максимума $Q=0$. При некорректных или неудачных вариантах выборки обе части функции (программа выдает их графики красным и зеленым цветом) не стыкуются и имеют искаженную форму. Поэтому функция $f(\alpha)$ является хорошим инструментом визуального контроля качества статистической обработки, которое зависит как от качества самого изображения, так и от пригодности выбранного варианта алгоритма обработки для данного конкретного изображения. Как видно на рис. 5, в нашем примере спектры 4-х заданных выборок близки по форме, практически совпадают в области максимумов $f(\alpha) \approx 1,75 - 1,90$.

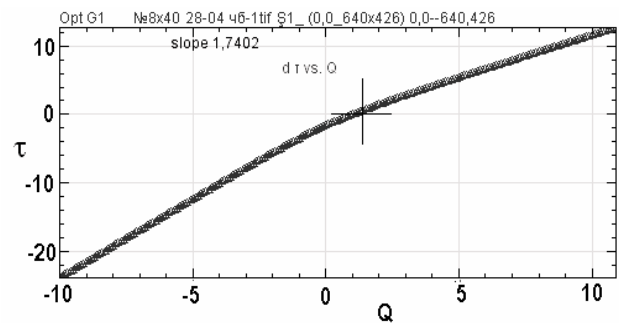


Рис. 4. Мультифрактальный спектр функции $\tau(Q)$

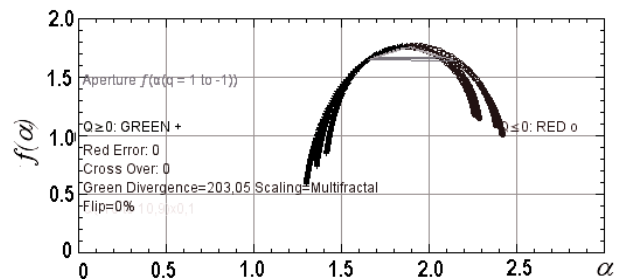


Рис. 5. Серия из 4-х спектров функции $f(\alpha)$ для фрагментов (выборок), полученных разделением изображения (рис. 1) на 4 части по серединам осей

Горизонтальными линиями на рисунке отмечен интервал между левой и правой частями спектра, имеющий ширину $-1 < Q < +1$ (рис. 3). Обе части спектра $f(\alpha)$ расширяются вниз и выходят за пределы этого интервала, что также является признаком наличия у объекта мультифрактальных свойств (сообщение на графике: $\text{Scaling} = \text{Multifractal}$). У нефракталов при оптимальной выборке обе части спектра располагаются внутри указанного интервала. Значение

функции $f(\alpha)$ в максимуме оптимальной выборки соответствует значению α в точке $Q=0$. На рис. 5 обе части спектра $f(\alpha) < \alpha_{\max}$ и $f(\alpha) > \alpha_{\max}$ плавно стыкуются при значении $\alpha_{\max} \approx 1,74$. Это значение соответствует пику на рис. 3, где эта же функция изображена в других координатах. Все обсужденные здесь мультифрактальные функции связаны между собой и несут одну и ту же информацию, так как основаны на одном и том же множестве чисел, а их разная геометрическая форма и сравнение характерных для каждой из них параметров позволяют контролировать качество статистического анализа и уровень достоверности заключений.

Представленные результаты получены методом, основанном на подсчете количества непустых ячеек в наложенных сетках с уменьшающимся при масштабировании размером ячейки ε .

Существует и другой способ фрактального анализа, основанный на подсчете количества рабочих пикселей, составляющих изображение, в ячейках меняющихся сеток. Можно сравнить некоторые данные расчетов обоими способами.

Расчет по первому способу для четырех вариантов изображения этого же порошка в масштабе 0,748 пиксель/мкм дает значения хаусдорфовой размерности в интервале 1,6633–1,6644 с коэффициентом корреляции $r^2=0,9889$. Расчет по второму способу по наклону графика зависимости $\ln(n(\varepsilon))$ от логарифма относительного размера ячейки (рис. 6) показывает среднее значение $D=1,6956$, достаточно близкое и к найденному ранее $D_{(Q=0)} \approx 1,74$. На рис. 6 видно, что функция наклона $\ln(n(\varepsilon))$ имеет некоторую выпуклость, поэтому значение D зависит от выбора интервала, в котором изменяется размер ячейки (интервал изменения масштаба изображения), т.е. от выбора участка на линии наклона. Это обстоятельство наглядно показывает, что для реальных мультифрактальных объектов значение хаусдорфовой фрактальной размерности, вычисляемое по статистическим алгоритмам, не является строго определенным числом.

Воспроизводимость и точность результатов фрактального анализа зависит от двух групп факторов. Первая группа связана с качеством оригинального и обработанного изображения. Например, оригинал может изображать один контур сложной формы или много контуров (частиц), и для разных типов будут оптимальными разные типы алгоритмов статистической обработки. Оригиналу может быть цветным и иметь неоднородный фон, или элементы с разной рез-

костью границ и т.д., поэтому оптимальными будут также разные алгоритмы предварительной графической обработки. Оптимальная схема графической обработки представляет собой некоторый компромисс между устранением явно искажающих целевую информацию деталей в оригинале и некоторой потерей информации о форме изучаемых элементов при обработке оригинала специальными алгоритмами с регулируемыми параметрами. Результатом этого трудоемкого эмпирического процесса является унификация схемы графической обработки, гарантирующая приемлемую воспроизводимость при многократных операциях на однотипных объектах.

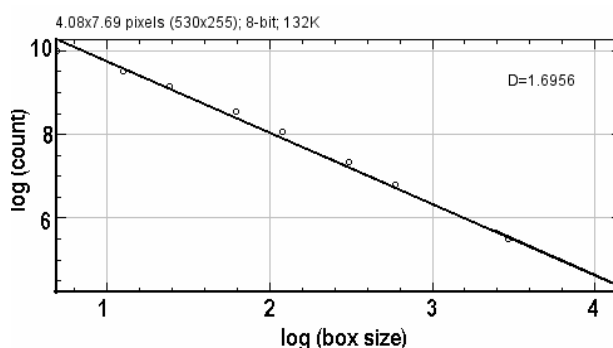


Рис. 6. Расчет хаусдорфовой фрактальной размерности по количеству пикселей в сетках с меняющимся размером ячейки

Вторая группа факторов, определяющих воспроизводимость и точность оценок, обусловлена произвольным выбором алгоритма статистической обработки конечного бинарного 8-битного изображения, который предоставляет программа FracLac. Выбранный алгоритм предусматривает форму и количество выборок, способ нахождения итоговых параметров и т.д. На графиках (рис. 3–6), формируемых программой FracLac по результатам отдельных расчетов, значения характерных параметров выведены по заданному формату с 4 знаками после запятой. Однако при всех условиях фрактальный анализ основан на статистической обработке числовых множеств, поэтому точность конечного результата зависит от количества «опытов» масштабирования над выборками, количества выборок и изображений, и определяется обычными статистическими законами и параметрами.

Выводы

1. Статистический анализ фотографий восстановленного в водороде при 580°C порошка

гидроксида железа, выполненный с помощью программ ImageJ и FracLac, дает обоснованное заключение о наличии у него фрактальных свойств самоподобия. Это указывает на существование элементов воспроизведения структуры кристаллической основы в процессе образования новых фаз при высокотемпературном восстановлении гидроксида. Базовая структура в определенной мере сохраняется как при образовании агломератов в процессе синтеза, так и при их механическом разрушении. Основными количественными оценками фрактальных и мультифрактальных свойств порошка являются хаусдорфова фрактальная размерность $D_{(Q=0)}$, и относительный количественный уровень проявления фрактальных свойств самоподобия, выражаемый величиной наклона спектра $D(Q)$, $dD(Q)/dQ$ в линейной области вокруг точки $D_{(Q=0)}$.

2. Результаты статистического анализа порошка в форме мультифрактальных спектров и числовых констант могут колебаться в зависимости от выбранного алгоритма предварительной обработки изображения. Для минимизации влияния обработки необходимо обрабатывать серию однотипных изображений объекта с малой концентрацией частиц, а для сравнения разных объектов использовать единый стандартизованный алгоритм обработки.

3. Заключение о наличии фрактальных свойств и количественных параметрах их уровня делается на основании статистической обработки изображений множества частиц. Точность, согласованность по разным критериям и достоверность оценок в соответствии с известными статистическими закономерностями увеличивается по мере возрастания количества частиц (и количества изображений) и набора методов обработки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мандельброт Б. Фракталы и хаос: Пер. с англ. – М.-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2009. – 392 с.
2. Божокин С.В., Паршин Д.А. Фракталы и мультифракталы. – М.-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2001. – 128 с.
3. Кошель Н.Д. Моделирование роста фрактальных дендритных кластеров при электрохимическом осаждении металлов // Электрохимия. – 1997. – Т.33. – № 8. – С.897-902.
4. Carney L., Mecholsky J. Relationship between fracture toughness and fracture surface fractal dimension in AISI 4340 steel // Materials Sciences and Applications. – 2013. – Vol.4. – No. 4. – P.258-267.
5. Хе Н., Ванг Ж., Штейн Е. Direct fractal measurement and multifractal properties of fracture surfaces // Physics Letters A. – 1998. – Vol.242. – P.41-50.
6. Иванова Т.Ю., Губин С.В. Корреляция между фрактальностью поверхности электродов электрохимического аккумулятора и его емкостью // Двигатели и энергоустановки аэрокосмических аппаратов. – 2009. – № 9. – С.151-155.
7. Karperien A. FracLac for ImageJ // Charles Sturt University-Australia. – 2004. – 38 p.
8. Урьев Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы. – М.: Химия, 1980. – 320 с.
9. Вассерман И.М. Химическое осаждение из растворов. – Л.: Химия, 1980. – 280 с.

Поступила в редакцию 29.05.2017

МУЛЬТИФРАКТАЛЬНИЙ АНАЛІЗ ПОРОШКІВ ГІДРОКСИДІВ ЗАЛІЗА

М.Д. Кошель, М.В. Костира, С.В. Корпач

У роботі надана техніка статистичного аналізу цифрових зображень на прикладі порошку гідроксиду заліза, отриманого хімічним осадженням лугом з розчину сульфату заліза і відновленого в атмосфері водню при 580°C. Порошок подрібнювали розтиранням між стеклами в рідкому середовищі і фотографували у масштабі 0,3-3,0 піксель/мкм. Фотографії обробляли програмою ImageJ, статистичний аналіз зображень виконували за допомогою плагінів FracLac. Розраховували статистичні параметри розподілу часток за діаметром Ферета, Хаусдорфова фрактальну розмірність, мультифрактальні спектри. Шляхом аналізу статистично достовірно встановлено, що частки порошку мають фрактальну властивість самоподібності, що вказує на існування генетичного зв'язку між агломератами різних розмірів і структурою одиничних кристалів. Цей зв'язок проявляється як в умовах синтезу порошку, так і при механічному диспергуванні агломератів. По нахилу мультифрактального спектра узагальнених фрактальних розмірностей $D(Q)$ оцінено рівень проявлення властивостей самоподібності. Показано, що дробова Хаусдорфова фрактальна розмірність $D_0=1,63...1,74 > 1$ не є доказом існування фрактальних властивостей самоподібності. Відзначено, що точність і достовірність висновку про наявність властивостей самоподібності і їх рівень залежить від техніки попередньої обробки зображень, їх кількості і набору методів статистичної обробки.

Ключові слова: гідроксид заліза, кристалізація, порошок, фрактальна розмірність, мультифрактальні спектри, статистичний аналіз.

MULTIFRACTAL ANALYSIS OF IRON HYDROXIDES POWDERS

N.D. Kochel'^a, M.V. Kostyrya^b, S.V. Korpach^b

^a Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

^b Institute of Transport Systems and Technologies of National Academy of Sciences of Ukraine, Dnipro, Ukraine

A method of statistical fractal analysis of digital images is presented, it is illustrated by giving an example of iron hydroxide powder obtained via chemical precipitation with alkali from the solution of iron sulfate and further reduced in hydrogen atmosphere at 580°C. The powder was milled by grinding between glasses in a liquid medium and then photographed at a scale factor of 0.3–3.0 pixel/μm. The digital photographs were processed by means of ImageJ software, the statistical analysis of the images was performed using FracLac plugins. Statistical parameters of Feret's diameters particle distribution, Hausdorff fractal dimension and multifractal spectra were calculated. From analysis of multifractal spectra, it was statistically reliably established that the powder fractions have fractal property of self-similarity which confirms existence of a genetic linkage between agglomerates of different sizes and the structure of single crystals. This relationship is manifested both under the conditions of powder synthesis and during mechanical dispersion of agglomerates. The level of manifestation of self-similarity properties was estimated by the slope of the multifractal spectrum of generalized fractal dimensions $D(Q)$. It was shown that the fractional Hausdorff fractal dimension (D_0) of $1.63...1.74 > 1$ is not a proof of existence of fractal self-similarity properties. It was noted that the accuracy and reliability of the conclusion about the presence of self-similarity properties and their level depend on the technique of preliminary processing of images, their number and the types of statistical processing.

Keywords: iron hydroxide; crystallization; powder; fractal dimension; multifractal spectra; statistical analysis.

REFERENCES

1. Mandelbrot B., *Fractals and chaos: the Mandelbrot set and beyond*. Springer-Verlag, New York, 2004. 308 p.
2. Bozhokin S.V., Parshin D.A., *Fraktaly i multifraktaly* [Fractals and multifractals]. Regulyarnaya i Khaoticheskaya Dinamika Publishers, Izhevsk, 2001. 128 p. (*in Russian*).
3. Kochel' N.D. Modeling growth of the fractal dendrite clusters during electrochemical deposition of metals. *Russian Journal of Electrochemistry*, 1997, vol. 33, no. 8, pp. 825-830.
4. Carney L., Mecholsky J. Relationship between fracture toughness and fracture surface fractal dimension in AISI 4340 steel. *Materials Sciences and Applications*, 2013, vol. 4, no. 4, pp. 258-267.
5. Xe H., Wang J., Stein E. Direct fractal measurement and multifractal properties of fracture surfaces. *Physics Letters A*, 1998, vol. 242, pp. 41-50.
6. Ivanova T.Yu., Gubin S.V. Korrelyatsiya mezhdu fraktal'nost'yu poverkhnosti elektrodov elektrokhimicheskogo akkumulyatora i ego emkost'yu [The correlation between the fractality of the surface of the electrodes in electrochemical battery and its capacity]. *Dvigateli i Energoustanovki Aerokosmicheskikh Apparatov*, 2009, no. 9, pp. 151-155. (*in Russian*).
7. Karperien A., *FracLac for ImageJ*. Charles Sturt University, Australia, 2004. 38 p.
8. Ur'ev N.B., *Vysokokontsentrirrovannye dispersnye sistemy* [High-concentrated dispersed systems]. Khimiya, Moscow, 1980. 320 p. (*in Russian*).
9. Vasserman I.M., *Khimicheskoe osazhdenie iz rastvorov* [Chemical precipitation from solutions]. Khimiya, Leningrad, 1980. 280 p. (*in Russian*).