

УДК 541.546

М.В. Костыря, с.н.с., к.т.н.,
 С.В. Корпач, вед. инженер
 Н.Д. Кошель, проф., д-р хим. наук
 ИТСТ НАНУ, г. Днепр, Украина

ФРАКТАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА

Железо-оксидные электроды Fe/Fe(OH)₂ обладают рядом преимуществ в применении для источников тока. Их свойства зависят от геометрических свойств частиц порошков. А геометрию частиц удобно количественно изучать методом *фрактального анализа*, объектами которого являются фотографии шлифов, фотографии эмульсий и суспензий, порошков, имеющие сложную хаотичную форму [1]. Фрактал – это фигура, в которой определенный фрагмент повторяется при каждом уменьшении масштаба. Это обозначает, что геометрическая структура в малом масштабе выглядит почти так же, как и в большом.

Масштабные свойства объектов классической геометрии характеризуются фундаментальной целочисленной Хаусдорфовой мерой, $s=1,2,3$, которую называют *топологической размерностью*. Это число показывает, что при увеличении масштаба объекта в λ раз размер объекта (длина линии, площадь двумерной фигуры или объем трехмерного объекта) увеличивается в λ^s раз. Объекты фрактальной геометрии отличаются от евклидовых тем, что их размерность дробная и превышает топологическую размерность. **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 $L \rightarrow \infty$.

Порошки, тоже могут обладать фрактальными свойствами. Для описания неоднородных структур используют другое понятие – *мультифракталы*. Мультифрактальные объекты характеризуются системой специальных статистических функций,

Статистический анализ одномерных объектов (контуры) производится компьютерными программами над двоичными (бинарными) изображениями. Изображение представляет собой двумерную область, имеющую определенный размер G в пикселях – единичных элементах изображения, точках. Пиксели в бинарном 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. Основой последующих расчетов служит вероятность нахождения произвольной точки (рабочего пикселя) в ячейке с номером 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

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

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 (рис.1):

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

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 $\tau(Q, \varepsilon)$, 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:

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

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

$$f(Q) = \left[\sum_{i=1}^N (\mu(Q, \varepsilon) \cdot \ln \mu(Q, \varepsilon)) \right] / \ln \varepsilon; \quad f(\alpha) = Q\alpha(Q) - \tau(Q), \quad (8)$$

Порошки готовили осаждением из растворов сульфата железа и восстанавливали в токе водорода при температуре 650°C 1,5 часа. Образцы для фотографирования готовили растиранием порошка между двумя стеклянными пластинками в жидком масле. Фотографировали с помощью оптического микроскопа МБИ-11, с оптическим увеличением до $\times 400$. Порошок с добавкой 3% масс углеродных нанотрубок после сушки восстановлен в токе водорода при 580 С. Для обработки изображений использовали специальные программы ImageJ, FracLac и Fiji.

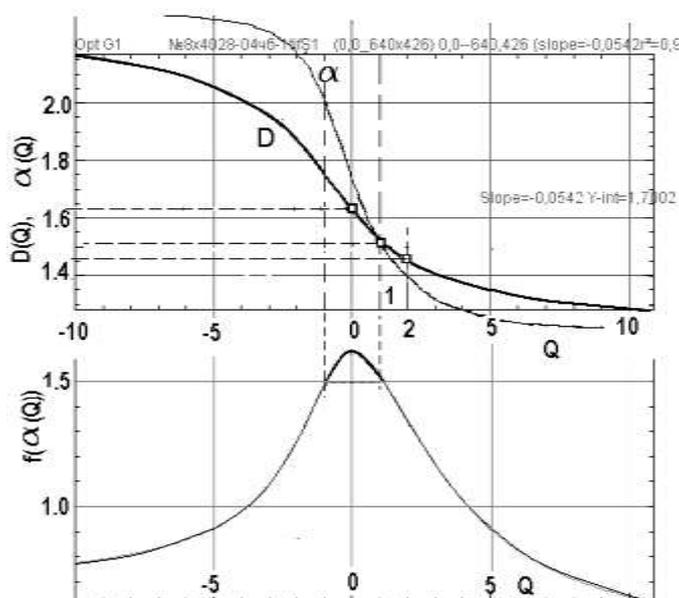


Рис.1. Оптимизированные мультифрактальные спектры $D(Q)$ $\alpha(Q)$ и $f(\alpha(Q))$ для порошка восстановленного гидроксида железа.

Статистический анализ фотографий порошка гидроксида железа дает 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.

Результаты статистического анализа порошка в форме мультифрактальных спектров и числовых констант могут изменяться 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.

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.

ЛИТЕРАТУРА

1.Н.Д. Кошель, М.В. Костыря, С.В. Корпач. Мультифрактальный анализ порошков гидроксида железа. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2018, No. 1, pp. 22-30.