

процедура сканирования представляет свёртку $S(x) * P(x)$, а максимальную пространственную частоту, воспроизводимую при построении модели рельефа, определяют по частотной характеристике $P(f_x)$. В результате свёртки функция $S(x)$ утрачивает высокие пространственные частоты, и модель рельефа сглаживается. Функция $P(f_x) = a \operatorname{sinc}(af_x)$ убывает до уровня 0,6 при пространственной частоте $f_x = 1/(2a)$, которую можно считать максимальной $f_{\max}$ при моделировании рельефа. Тогда по теореме Котельникова $T_x = 1/(2f_m) = 2a$, значит шаг выборки должен быть не более половины ширины пятна (два отсчёта на пятно).

Заключение. Точность построения модели рельефа отражающей поверхности (по результатам лазерного сканирования) характеризует максимальная воспроизводимая пространственная частота. Её можно определить (с учётом только пространственно-частотных характеристик сканера) по размеру лазерного пятна $f_{\max} = 1/(2a)$ при достаточной плотности точек выборки (более двух точек на сечение пятна в одном направлении). Если плотность точек выборки недостаточна, $f_{\max} = 1/(2T_x)$ будет определена пространственным периодом выборки T_x при условии, что $T_x > a$. Так, для типового угла расходимости лазерного излучения сканеров 0,25 мрад размер пятна на расстоянии 100 м составляет 25 мм, чему соответствует $f_{\max} = 0,02 \text{ мм}^{-1}$. Увеличение плотности точек не приводит к возрастанию $f_{\max}$.

Параметры точности сканера обычно включают погрешности измерений координат и дальности (высоты для воз-

душных сканеров). Эти параметры относят к некоторой элементарной площадке (точке), расстояние до которой принимают постоянным в пределах лазерного пятна. Прямого отношения к точности моделирования рельефа поверхности это не имеет.

Целесообразно ввести в систему параметров и характеристик лазерных сканеров пространственно-частотную (рельефно-частотную) характеристику и эффективную полосу передачи пространственных частот рельефа. Так как известные способы и методики измерений пространственно-частотных параметров и характеристик оптических и оптико-электронных звеньев и приборов в целом основаны на использовании плоских тест-объектов, а не рельефа, требуется разработка новых технических решений и методик измерений.

Л и т е р а т у р а

1. Медведев Е. М., Данилин И. М., Мельников С. Р. Лазерная локация земли и леса: Учебное пособие. Красноярск: Институт леса им. В. Н. Сукачёва СО РАН, 2007.
2. Соломатин В. А. Оптические и оптико-электронные приборы в геодезии, строительстве и архитектуре. М.: Машиностроение, 2013.
3. Ллойд Дж. Системы тепловидения. М.: Мир, 1978.

Дата принятия: 01.07.2015 г.

ОПТИКО-ФИЗИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

536.42:535.66+666.32

Метод колориметрической градации в RGB-пространстве как способ регистрации структурных изменений в керамическом материале

А. Г. ЧЕТВЕРИКОВА, О. Н. КАНЬГИНА

Оренбургский государственный университет, Оренбург, Россия, e-mail: KR-727@mail.ru

Описано применение метода колориметрической градации для определения структурных отличий в объёме традиционного керамического образца по R, G, B составляющим и их распределениям. Определена основная рабочая цветовая компонента R (красная), контролирующая состояние железа и степень завершенности фазовых превращений в материале во время технологических процессов.

Ключевые слова: колориметрия, цвет, RGB-пространство, структурные превращения, керамика.

Application of the method of colour gradation to determine the structural differences in the volume of traditional ceramic sample by coordinates R, G and B and their distributions is described. The method is based on statistical processing of values of R, G, B — coordinates of the individual cells — and a reasonable selection of taxa with representative cells with specific characteristics. It is shown that in this case the main color component is red (R), which controls the state of iron and the degree of completeness of phase transformations in the material during technological processes.

Key words: colorimetry, color, RGB-space, structural transformations, ceramics.

Для алюмосиликатной керамики не существует надёжных и простых методов интегральной оценки структуры материала, зависящих от фазовых составов, соотношений

кристаллических и аморфных фаз, включений и пор и характера их распределения по объёму изделия. Химический и рентгенофазовый анализы твёрдого каркаса, оценка харак-

тера распределения параметров порового пространства в объёме образца не позволяют получить единый параметр, связывающий структуру с заданным функциональным свойством материала. Естественный разброс химического и дисперсного состава нативных глин — основного сырья для алюмосиликатной керамики (АСК), приводит к вариации структурных превращений в процессе технологических операций и разнице эксплуатационных характеристик. В каждом случае необходимо устанавливать причинно-следственную связь между интегральными параметрами структуры и функциональными характеристиками керамических изделий.

Классическими методами исследования структуры металлов и сплавов являются оптическая и растровая количественная микроскопия. В случае АСК эти методы мало информативны по причине невысоких коэффициентов отражения поверхностей, сложности в приготовлении поверхностей с зеркальным отражением и их избирательного травления из-за твёрдости, пористости и традиционной химической стойкости.

Методы измерения цвета на основе определения координат в выбранном цветовом пространстве относятся к оптико-физическим измерениям. Изображения микроструктуры АСК в диапазоне $1 \cdot 10^{-3}$ —1 мм могут содержать полезную информацию о структуре материала и качестве технологических процессов, поэтому необходимо развивать методы колориметрической градации изображений поверхностей. Методы колориметрии широко применяют для контроля качества эмалей и глазурей изделий из керамики [1—6], однако у авторов мало сведений об использовании цветового разложения для оценки структурных изменений в АСК.

Каждой фазе в полифазной системе структуры керамических материалов отвечает определённый геометрический образ, цвет и коэффициент преломления (от 1,5—1,9 до 2,3—2,7 для силикатных стёкол и твёрдых оксидов) [7]. Коэффициенты отражения k зависят от угловой частоты света: $k \sim 1 - 2\gamma/\omega_p$, где ω_p — плазменная частота; γ — частота релаксации электронов, т. е. число соударений электронов проводимости с решёткой в единицу времени. Отражение наблюдается в диапазоне частот $\gamma < \omega < \omega_p$, зависящих от структуры диэлектриков, каковыми являются большинство керамических материалов. В таком случае структурные фазовые изменения должны сказываться на коэффициентах отражения. Цель настоящей работы — исследование возможности и способа применения метода колориметрической градации для анализа структурных изменений в образцах АСК.

Материалы и методы исследования. Для анализа структуры АСК выбрана RGB-система описания цветового пространства. Изображение в ней состоит из трех составляющих — красной R , зелёной G и синей B . Их сочетание формирует цветовую окраску вещества. RGB-система позволяет точно идентифицировать цвет по значениям цветовых координат и определить количество каждой составляющей колориметрической системы в составе рассматриваемого цвета. Сумма трёх основных цветовых составляющих при максимальной насыщенности даёт белый цвет и принята за единицу [8, 9].

Метод колориметрической градации апробирован на образцах АСК из монтмориллонит содержащей глины, характерной для Оренбургского ареала. Химический состав нативной глины представлен кремнеземом SiO_2 (около 50 %) и глинозёмом Al_2O_3 (17 %), в свободном и в связанном состояниях [10]. Высокое содержание оксидов железа (около

10 %) делает глину легкоплавкой красножгущейся. Химическим и рентгенофлуоресцентным методами анализа с высокой точностью определено количественное содержание железа в глине — 9,6 %. Методом инфракрасной спектроскопии установлено вхождение ионов железа в решётки слоистых силикатов в качестве ионов замещения.

Образцы для исследований (в виде дисков диаметром 25 мм и высотой 10 мм) изготовлены путём полусухого прессования из керамической массы, дальнейшей 24-х часовой сушкой на воздухе и 2-х часовой — при 160 °С с последующим обжигом в течении 3-х часов при 950 °С. Скорость нагрева камеры печи составляла 6 °С/мин. Образцы остывали в печи. Рабочая поверхность для фазового анализа получена разрушением образцов.

Для съёмки изображений использован цифровой микроскоп с камерой высокого разрешения, где 1 мм изображения сформирован 60 пикселями. Предварительно для данного устройства был создан профайл (color profile) с расширением ICM (ICC). Профайл получали по следующей схеме: стандартное изображение, содержащее цветные прямоугольники с заранее определёнными цветовыми координатами, оцифровывали, и в полученном файле определяли соотношение аппаратных данных заранее известным цветовым координатам.

Структурные изменения по сечению образца контролировали методами рентгенофазового анализа и оптической микроскопии. Рентгенофазовый анализ образцов проводили с помощью дифрактометра МД10 в монохроматизированном медном излучении. Фазовый состав материала определяли в трёх точках из каждой цветовой зоны № 1, 2, 3 соответственно на расстояниях 1, 3 и 5 мм от поверхности (табл. 1).

Таблица 1
Изменения фазового состава
по сечению образца

Фазовый состав	Доля фазы в зоне, %		
	1	2	3
Оксиды железа	0	10	15
Корунд	25	15	20
Кварц	15	35	40
Силлиманит	60	40	25

Результаты исследования. В процессе обжига в объёме образцов сформировалась разноцветная структура, образованная кристаллическими фазами, стеклофазой, трещинами и порами. Цветовые изменения в поперечном сечении образца оценивали методом колориметрической градации по оптическим изображениям изломов. Цветовые зоны связаны с различиями в температурном режиме обжига. При спекании тепловой фронт из-за последовательности эндотермических реакций распространяется в кремнеземистой массе с невысокой скоростью. Выравнивание температур по зонам достигается в последовательности 1→2→3.

Рентгенофазовый анализ показал количественные изменения в основных кристаллических фазах (см. табл. 1). Общее количество кристаллических фазовых компонентов на поверхности составляет около 60 % по отношению к цент-

Таблица 2

Распределение ячеек по степени однородности

Зона	Группа	Число ячеек в группе	Номер представительной ячейки	Средние значения цветовых координат			σ , отн. ед.
				R	G	B	
1	a	24	34	184,9	89,6	14,5	14,2
	b	23	42	194,1	96,6	12,1	23,1
	c	23	21	193,3	98,4	16,9	41,4
2	a	19	101	173,1	93,8	53,3	19,1
	b	17	88	172,5	89,3	47,3	26,5
	c	18	79	172,6	94,9	50,6	38,2
3	c	15	126	101,1	94,2	105	43,7

ральной части излома образца. В поверхностных слоях во время обжига развиваются жидкостные процессы спекания, образуются силлиманит из кремнезема и глинозёма, а также стеклофазы, в которой растворяются оксиды железа. Наблюдается перманентное изменение количества основных кристаллических фаз. Процесс сопровождается эволюцией аморфной составляющей твёрдофазного каркаса и порового пространства.

Изображение излома образца содержит 135 ячеек. Ячейки с номерами 1—70, выбранные в поверхностном слое, отнесли к первой зоне. Во второй зоне (3 мм от поверхности) расположены ячейки под номерами 71—122. Ячейки с номерами 72—135 размещены в центральной области изображения излома — в третьей зоне (5 мм от поверхности). Все ячейки — это квадраты со стороной 40 пикселей, каждому из 1600 пикселей изображения сопоставляется собственная цветность и параметры R , G , B . Для сокращения объёма вычислений с помощью программных средств цифровой

обработки изображений выявляли представительные ячейки — центры таксона. Применение исполняемого программного модуля Visual Basic for Applications (VBA) значительно упрощает и ускоряет вычислительные процедуры по поиску представительных ячеек в каждой группе для всех зон. Ячейки в каждой зоне отсортировали по степени однородности: к группе a отнесли однородные ячейки со стандартным отклонением $\sigma \leq 20$ отн. ед.; к группе b — неоднородные ($20 \leq \sigma \leq 40$); к группе c — дефектные ($\sigma \geq 40$). Дефектные ячейки согласно данным, полученным растровым электронным микроскопом, содержат микротрещины, поры и неравномерно распределённые включения.

Величина $\sigma = \Delta RGB = \Delta R + \Delta G + \Delta B$ отражает погрешность эксперимента, т. е. элементарный объём эллипсоида в цветовом пространстве. Результаты распределения ячеек по группам приведены в табл. 2. Анализ распределения количества пикселей по координатам R , G и B для представительных ячеек (рис. 1) даёт дополнительную информацию о структуре керамических образцов. Пики цветовых сигналов различаются по форме. В случае острых пиков (рис. 1, а) ячейки однородны по структуре и одинаковы по цвету, при формировании размытых пиков (рис. 1, б) элементы структуры гетерогенны. Степень размытости гистограмм представительных ячеек в зонах оценивали по отклонениям от среднего для трёх компонентов цветности.

Колориметрические характеристики АСК образцов зависят, главным образом, от цвета и красящей способности соединений железа и их соотношения [2, 3, 11]. Комплексные ионы переходных металлов, к которым относится железо, имеют невысокую энергию электронного перехода, поэтому окраска кристаллов смещена в красную область видимого диапазона. Основным цветовым параметром считали компоненту R (рис. 2), изменение значений которой связано со структурными превращениями в соединениях железа. Железо может находиться в образцах в четырёх структурных состояниях, в том числе в растворе стеклофазы, придавая ей желтый цвет [4].

В первой зоне R составляющая доминирует, что указывает на высокое содержание железа в стеклофазе, кристаллической фазы (гематита) нет. Во второй зоне растут доли синей и зелёной составляющих. Здесь практически нет стеклофазы, зато появляется гематит. В третьей зоне процесс восстановления оксидов железа формирует равное количество R , G , B составляющих цвета, придавая центральной части излома образца серый окрас.

Ячейкам третьей зоны свойственны высокие значения σ при непрерывных изменениях фазовых составов. Флуктуации стандартных отклонений от средних значений составляющих цветности в третьей зоне обусловлены плавными структурными изменениями матрицы, а в первых двух зонах — влиянием вторых фаз в матрице (светлые и темные компактные области).

Применение метода колориметрической градации в RGB-системе применительно к керамическим материалам можно считать обоснованным. Метод даёт большое количество информации о структурных превращениях в объёме

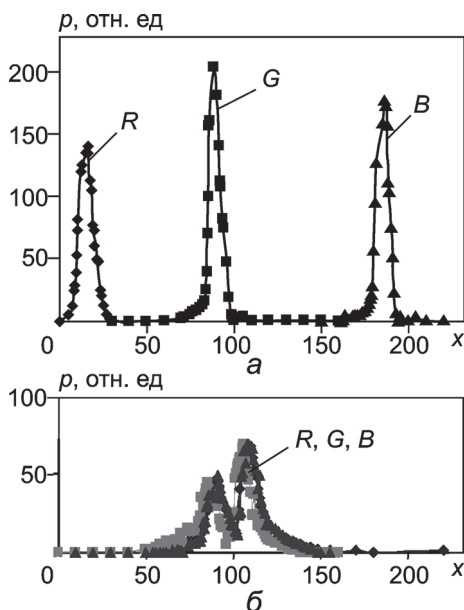


Рис. 1. Распределение цветовых составляющих по координатам в представительных ячейках № 34 (а) и № 126 (б)

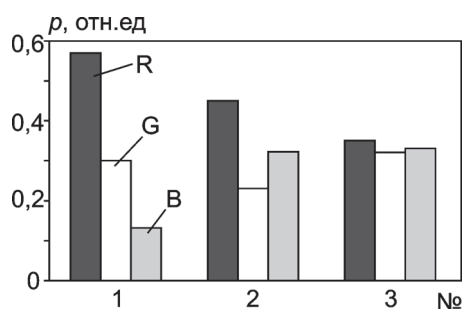


Рис. 2. Распределение долей цветовых составляющих по зонам

образца: позволяет выделять зоны различного термического воздействия при спекании, оценивать степень однородности структуры в каждой зоне, распределение фаз, включений и пор, обладающих контрастными по отношению к матрице цветами.

Основной рабочей цветовой составляющей является R , контролирующая состояние железа: растворение в стеклофазе (1-я зона), содержание гематита (2-я зона) и процессы восстановления железа (3-я зона). Этот процесс идёт в условиях недостатка кислорода из-за образования беспористой стеклофазы на поверхности.

Зелёная составляющая G практически не изменяется по сечению образца, а резкое увеличение в 10 раз значения синей B обусловлено процессами восстановления железа. Позонная колориметрическая градация позволяет однозначно связать изменения цвета с фазовыми превращениями в объёме керамического материала. Субъективные визуальные оценки человека можно заменить объективными количественными показателями — долями R , G , B в окраске.

Заключение. Метод колориметрической градации позволяет объективно определять визуальные цветовые различия в объёме керамических материалов через R , G и B составляющие. При этом учитываются структурные различия как в зонах (цвет), так и внутри них (распределение цветовых координат) не только в тех точках, для которых имеются экспериментальные данные, но и в промежуточных точках. Метод колориметрической градации позволяет установить положение границ фронтов фазовых или структурных превращений в объёме керамических материалов, оценить анизотропию и неравномерность структурных характеристик. Его можно применять в материаловедении и дефектоскопии

традиционных керамических материалов при оценке глубины и полноты прошедших фазовых превращений с участием ионов железа.

Работа выполнена в рамках НИР ГР № 01200902655 «Процессы структурообразования керамики в градиентных полях».

Л и т е р а т у р а

1. Горшкова Т. Б. Обеспечение единства измерений цветных характеристик в лакокрасочной, пищевой, текстильной и других отраслях промышленности // Измерительная техника. 2005. № 11. С. 38—39.
2. Пат. 007190В1 ЕА. Способ неразрушающего контроля структуры керамики / Под ред. О. Н. Каныгина, А. Г. Четвериковой.
3. Maslennikova G. N., Mihailova N. A., Morozova G. M., Platov Yu. T., Yanyuk N. P. Instrumental methods of monitoring color of vitreous enamels // Glass and ceramics. 1989. Т. 45. N. 9. P. 328—333.
4. Platova R. A., Platov Yu. T. Biomechanical method of iron removal and its effect on the color characteristics of porcelain stone // Glass and ceramics. 2014. Т. 71. N. 1—2. P. 28—34.
5. Платов Ю. Т., Платова Р. А. Инструментальная спецификация цветных характеристик строительных материалов // Строительные материалы. 2013. № 4. С. 66—72.
6. Каныгина О. Н., Сорокин А. Е. Использование коэффициента отражения для анализа структуры кремнеземистой керамики // Вестник Кыргызско-Российского Славянского университета. 2002. Т. 2. № 4. С. 58—68.
7. Луизов А. В. Цвет и свет. Л.: Энергоатомиздат, 1989.
8. Fairchild M. D. Color Appearance Models. Rochester Institute of Technology. Rochester: John Wiley and Sons Ltd., 2005.
9. Со И. А. Использование данных о порогах цветоразличия для измерения цветных различий // Измерительная техника. 2012. № 2. С. 21—24.
10. Четверикова А. Г., Маряхина В. С. Исследования полиминеральной глины, содержащей трехслойные алюмосиликаты физическими методами // Вестник Оренбургского государственного университета. 2015. № 1. С. 250—255.
11. Радишевская Н. И. Закономерности синтеза окрашенных алюмошпинелей СВС-методом // Огнеупоры и техническая керамика. 2012. № 1—2. С. 20—27.

Дата принятия 11.04.2016 г.