

Оптико-физические методы регистрации слабых структурных откликов дисперсных глинистых систем на воздействие микроволнового излучения

А. Г. ЧЕТВЕРИКОВА, О. Н. КАНЫГИНА, М. М. ФИЛЯК, Е. С. САВИНКОВА

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

Предложен комплекс оптико-физических методов, включающий рентгенофазовый анализ, колориметрию и вейвлет-анализ. С помощью данного комплекса зарегистрированы слабые структурные отклики дисперсных глинистых систем на воздействие микроволнового излучения. Сочетание методов рентгенофазового анализа и колориметрической градации позволило зафиксировать фазовые и полиморфные превращения, а вейвлет-анализ – эволюцию морфологии дисперсных частиц. Показана эффективность предложенного комплекса оптико-физических методов для исследования вторичных фазовых морфологий в миллиметровых, микро- и субмикрометровых масштабах.

Ключевые слова: рентгенофазовый анализ, колориметрическая градация, вейвлет-анализ, структурный отклик, дисперсная система.

A complex of optic-physical methods, including X-ray phase analysis, colorimetry and wavelet analysis, has been proposed and thereby weak structural responses of dispersed clay systems to the effect of microwave radiation were registered. The combination of X-ray phase analysis and colorimetric gradation method has been allowed to register phase and polymorphic transformations and the wavelet analysis indicated the evolution of the dispersed particles morphology. The effectiveness of the proposed optic-physical methods complex for the study of the secondary phase morphologies in millimeter, micron and submicron scales has been presented.

Key word: X-ray phase analysis, colorimetric gradation, wavelet analysis, structural response, dispersed system.

Мировой и отечественный опыт исследований взаимосвязи «состав – технология – структура – свойства» в дисперсных системах доказывает необходимость развития эффективных информационно-аналитических методов. Структурообразование в таких системах определяется эволюцией характерной вторичной фазовой морфологии. Оптические изображения материалов, включающих структурные элементы в миллиметровых, микро- и субмикрометровых масштабах, являются сложными объектами для стерео- и морфологического анализов [1]. Это порождает неоднозначность интерпретации объектов на полутоновых изображениях с искажениями их размеров и форм. Группы близко расположенных конструктивных элементов наиболее трудно распознаваемы, поскольку неустойчивы по отношению к параметрам бинаризации. При визуальном анализе эти группы часто воспринимаются как один структурный элемент, что приводит к искажению результатов анализа. Количество крупных объектов оказывается завышенным, а мелких – заниженным. Правильное разделение агломератов как отдельных структурных элементов требует специального подхода.

Изучение морфологии поверхностных слоёв дисперсных систем невозможно с помощью только классических методов обработки изображений. Особенно это касается слабых структурных изменений, протекающих при внешних воздействиях, например, микроволнового излучения. Так, в работах, посвящённых изучению структурных изменений порошков алюмосиликатов, подверженных микроволновому излучению, отмечается неоднозначность интерпретации ре-

зультатов анализа [2, 3]. Утверждается, что качественно фазовый состав не изменился, но возможны количественные изменения. Основным установленным эффектом считается диспергация частиц. В настоящее время пока нет общего понимания механизмов модифицирования, возникновения вторичных фазовых морфологий в дисперсных глинистых системах. Для регистрации слабых структурных откликов наряду с классическими рентгеноструктурными методами необходимо использовать и другие методы.

Методы, основанные на обработке оптических изображений поверхностей порошков с использованием современного математического аппарата и компьютерных технологий, должны существенно повысить информативность рентгенофазового анализа. К числу таких методов относится колориметрия, дающая возможность количественной оценки цветовых параметров [4]. Много работ посвящено применению колориметрических методов в строительной промышленности; разработаны инструменты и стандарты для контроля цветовых гамм кирпича, плитки и других строительных товаров [5, 6]; предлагаются модели прецизионных измерений цветовых различий [7]. Публикаций с результатами использования методов колориметрии применительно к исследованиям структурных параметров керамических, в частности алюмосиликатных, материалов, мало. Современная колориметрия включает несколько цветовых моделей различной целевой направленности [8], однако для анализа структурных изменений в алюмосиликатах наиболее пригодны модели XYZ и $L^*a^*b^*$. Здесь X, Y – координаты в цветовом

Т а б л и ц а 1

Фазовые составы дисперсной системы до и после микроволнового воздействия

Фаза	Объёмная доля фазы в пробе, %		
	P_0	P_1	P_2
Кварц α -SiO ₂	15	15	15
α -кристобалит	–	–	5
α -тридимит	10	15	8
Al ₂ O ₃ SiO ₂ силлиманит	10	–	10
Кианит Al ₂ O ₃ SiO ₂	5	5	15
Цеолит Al ₂ O ₃ 54SiO ₂	–	–	7
Корунд Al ₂ O ₃	5	10	15
Монтмориллонит Al,Mg[Si ₄ O ₁₀](OH) ₂ nH ₂ O	7	7	–
Магнетиты FeFe ₂ O ₄ , Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃	10	–	20
Железо-алюмо-силикат Fe ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈	–	8	–
Кальцит CaCO ₃	–	–	5
Все фазы	61	60	100

треугольнике международной колориметрической системы, принятой Международной комиссией по освещению (МКО); L^* обозначает светлоту; a^* , b^* – красную/зелёную и жёлтую/синюю составляющие, соответственно [9].

При исследовании морфологии порошковых материалов необходима информация о периодичности структурных элементов, характере их распределения, масштабной инвариантности. В последнее время подобные исследования проводятся с помощью вейвлет-анализа. Этот метод применяется для обработки сигналов в зависимости от временной или пространственной координаты. При анализе поверхности твёрдого тела в оптических системах записи и обработки информации используется пространственная координата [10]. По виду вейвлет-спектрограммы можно судить о размерах и распределении структурных элементов [11, 12]. Вейвлет-преобразования применяются при экспериментальном исследовании поверхностных структур материалов [1, 11], оценке шероховатости поверхности [13], в измерительной задаче контроля толщины покрытия [14].

Комплекс независимых оптико-физических методов (рентгенофазового анализа в сочетании с колориметрией и вейвлет-анализом) позволяет увеличить информативность и надёжность измерений, количественно охарактеризовать процессы самоорганизации и структурные отклики в дисперсных глинистых системах путём корреляции экспериментальных данных. Предложенными оптико-физическими методами можно регистрировать изменения фазовой морфологии указанных систем на миллиметровом уровне и их структурные изменения на микро- и субмикроскопическом уровне, происходящие под влиянием внешних воздействий.

Целью данной работы является обоснование целесообразности применения комплекса оптико-физических методов (рентгенофазового и вейвлет-анализов и колориметри-

ческой градации) для регистрации слабых структурных откликов дисперсных глинистых систем на воздействие микроволнового излучения.

Методы регистрации. В качестве исследуемого объекта выбрана полидисперсная порошковая проба, содержащая глину Южно-Оренбургского месторождения с известным химическим составом [15] и размерами частиц $d \leq 630$ мкм. Отбор, подготовку и анализ пробы проводили в соответствии со стандартом [16]. Исходную порошковую пробу P_0 в течение 10 мин подвергали воздействию микроволнового излучения мощностью 750 Вт в двух режимах:

в воздушной среде при температуре порошковых проб до 200 °С (проба P_1);

в среде водяного пара при температуре порошковых проб около 400 °С (проба P_2).

Количественный фазовый анализ дисперсных глинистых систем P_0 , P_1 , P_2 проводили согласно [16] на минидифрактометре МД10 в монохроматизированном медном

излучении со скоростями сканирования 1/8 и 1°/мин в диапазоне углов отражения 2θ от 10 до 120° с записью результатов в цифровом формате. Среднее квадратическое отклонение угловой координаты дифракционного пика не превышало 0,02°. Дифрактограммы расшифровывали в программе LookPDF с помощью картотеки International Centre for Diffraction Data (ICDD).

Изображения поверхностей получали с применением металлографического типового микроскопа с цифровым окуляром высокого разрешения в диапазоне увеличений 10–1000×. Для оценки цветового различия использовали колориметрические системы XYZ и $L^*a^*b^*$ [8, 9]. Цветовое различие определяли по формуле

$$\Delta E_{ab}^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}.$$

Профили поверхностей в виде зависимости интенсивности точек цифрового изображения от пространственной координаты находили при помощи программы ImageJ. Вейвлет-анализ полученных профилей осуществляли в рамках программы Spectra Analyzer на основе Morlet-вейвлета. Вейвлет-преобразование произвольной функции $z(x)$ определяется как интегральное преобразование вида

$$W(m, n) = \frac{1}{\sqrt{m}} \int_{-\infty}^{+\infty} z(x) \psi\left(\frac{x-n}{m}\right) dx.$$

Результатом вейвлет-преобразования является спектрограмма $W(m, n)$ – функция двух переменных: параметров масштаба m и сдвига n вейвлета; ψ – базисный вейвлет.

Вейвлет-анализ называют «математическим микроскопом», с его помощью можно сохранять разрешение в разных масштабах, обнаруживать внутреннюю структуру существенно неоднородного объекта и изучать её локальные

особенности [12]. Если продолжить аналогию с микроскопом, то параметр сдвига n устанавливает точку фокусировки микроскопа, параметр масштаба m – увеличение, а выбор базисного вейвлета определяет оптические качества микроскопа [12]. Выбор анализирующего вейвлета определяется тем, какую информацию необходимо извлечь из сигнала. По результатам сравнительного анализа различных вейвлет-базисов установлено, что наиболее полно и точно выявить особенности профиля физических поверхностей и обеспечить наилучшее соотношение между разрешениями по координате и частоте [10] позволяет Morlet-вейвлет:

$$\psi(t) = e^{i\omega_0 t} e^{-t^2/2},$$

где ω_0 – центральная частота вейвлета.

Результаты экспериментальных исследований. Фазовые составы исходной порошковой пробы P_0 и подвергнутых воздействию микроволнового излучения проб P_1 , P_2 представлены в табл. 1. Состав пробы P_0 включает семь кристаллических фаз, объёмные доли которых ($\pm 1\%$) также приведены в табл. 1.

Различия фазовых составов проб подтверждают наличие слабых структурных откликов дисперсной системы на воздействие микроволнового поля. Общая доля кристаллических фаз в пробе P_1 не меняется, однако происходят трудно регистрируемые фазовые и полиморфные превращения. Вместо силлиманита $Al_2O_3SiO_2$ (13 %) и магнетитов $FeFe_2O_4$, Fe_3O_4 , Fe_2O_3 (10 %) появляется железо-алюмо-силикат $Fe_2Al_4Si_5O_{18}$ (7 %). Доля корунда Al_2O_3 и α -тридимита возрастает в среднем в два раза.

Микроволновое воздействие на пробу P_2 в среде, содержащей водяные пары, приводит к увеличению в 1,7 раз доли кристаллических фаз за счёт выгорания органики и частичной кристаллизации аморфных веществ. Проба P_2 включает девять кристаллических фаз, появляются три новые фазы: α -кristобалит, цеолит $Al_2O_3 \cdot 54SiO_2$ и кальцит $CaCO_3$, наблюдаются рост объёмной доли магнетитов и корунда и разложение монтмориллонита.

Структурные изменения подтверждаются и методами колориметрии, апробированными ранее на алюмосиликатной керамике [17]. При визуальном осмотре все три пробы имеют серый цвет (значения цветовых компонентов R , G , B близки), различающийся оттенками, однако, значения коэффициентов отражения поверхностей проб уменьшаются как 1,0:0,9:0,7. Такой эффект, учитывая увеличение доли кристаллических фаз, объясняется морфологическими изменениями в порошках – диспергацией частиц.

В плоскости треугольника МКО круглыми маркерами (рис. 1), размеры которых соответствуют погрешностям измерений, показаны смещения положений координат X , Y , отражающие структурные отклики проб порошков на действие микроволнового поля. Небольшие смещения (в пределах погрешности измерений) не позволяют количественно оценить изменения цветовых параметров. Более чувствительными с точки зрения интерпретации данных являются цветовые параметры L^* , a^* , b^* . Значения этих параметров для трёх проб

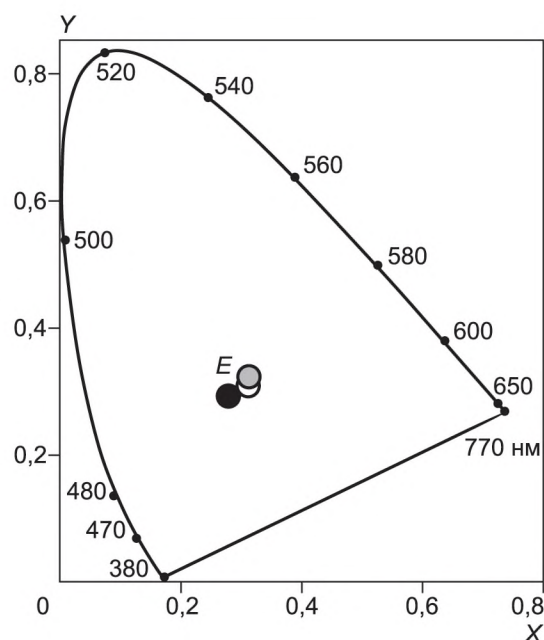


Рис. 1. Маркеры в центре треугольника МКО: белый – природная глина (проба P_0), серый – проба P_1 , чёрный – проба P_2 ; размер маркера соответствует погрешности измерений $\Delta X = \Delta Y = \pm 0,02$ отн. ед.; по границам треугольника отмечены значения длин волн

рассчитывали по разработанной авторами настоящей статьи программе [18] (табл. 2).

После микроволнового воздействия светлота L^* в воздушной среде уменьшается незначительно, а в присутствии водяных паров – в 1,5 раза. Вариации параметров a^* , b^* подтверждают различия в эволюции структурных превращений, протекающих в дисперсной глинистой системе при микроволновой обработке в разных средах.

Наиболее достоверным показателем структурных изменений считается цветовое различие ΔE_{ab}^* [9]. Для пробы P_0 его выбрали равным нулю, для пробы P_1 цветовое различие $\Delta E_{ab}^* = 4,90$. В пробе P_2 фазовый состав после воздействия микроволнового излучения изменился в большей степени, чем в P_1 , что подтверждается увеличением цветового различия в шесть раз ($\Delta E_{ab}^* \approx 30$). Выполнение условия $\Delta E_{ab}^* \geq 2$ свидетельствует о структурных изменениях, в частности, об эволюции фазовой морфологии.

Эволюция структуры (морфологии дисперсных частиц) порошковых проб отслеживалась также путём вейвлет-анализа профилей цифровых изображений поверхностей. Вейв-

Таблица 2

Значения цветовых параметров в системе $L^*a^*b^*$

Проба	L^*	a^*	b^*	ΔE_{ab}^*
P_0	60,30	3,27	-1,40	0
P_1	56,15	5,52	0,01	4,90
P_2	41,10	3,36	-4,64	29,97

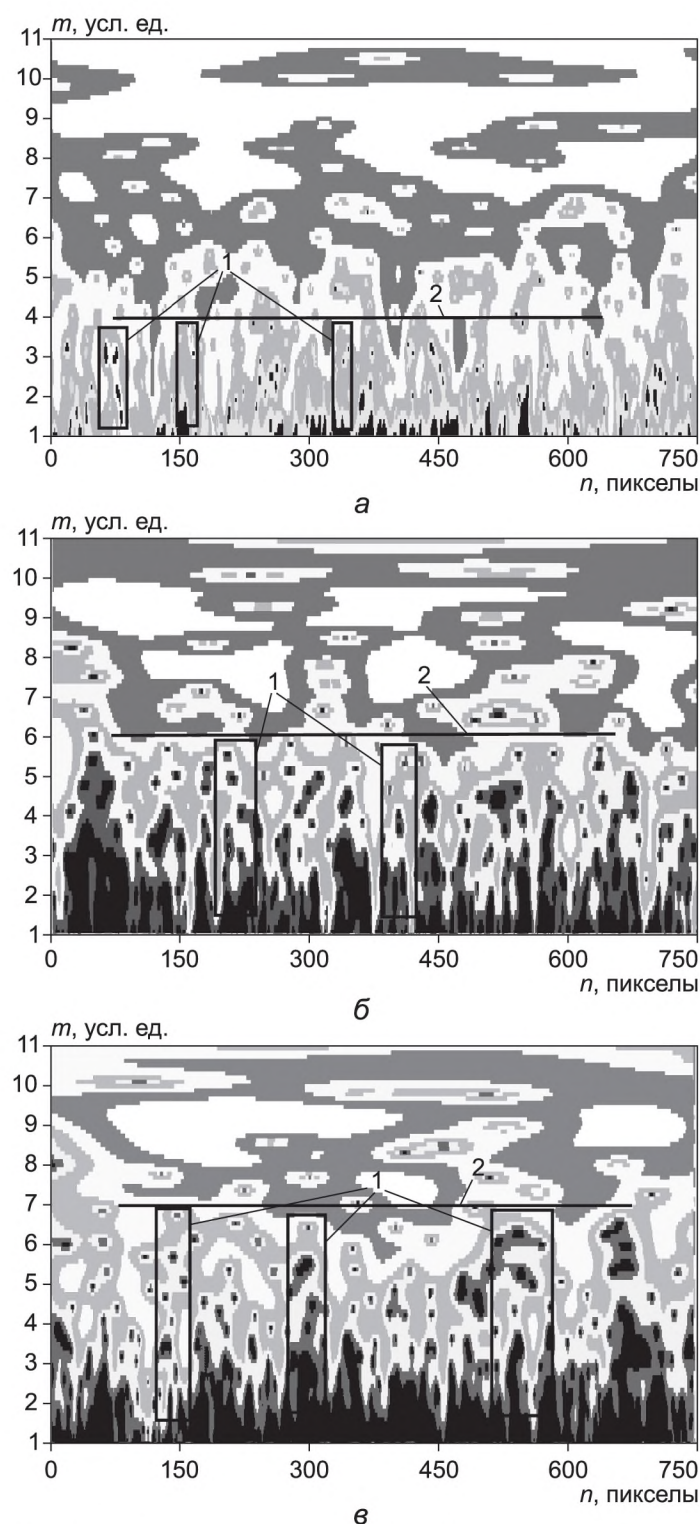


Рис. 2. Вейвлет-спектрограммы проб P_0 (а), P_1 (б), P_2 (в): 1 – арки; 2 – средний уровень вершин арок

лет-спектрограммы приведены на рис. 2, где по оси абсцисс отложен параметр сдвига n вейвлета (вдоль изображения), по оси ординат – масштабирование m базисного вейвлета. Представленные спектры несут информацию о распределении неоднородностей различных масштабов на поверхности порошковых проб. Профиль физической поверхности состоит из ряда пространственных частот. Внизу спектрограммы расположены малые значения масштаба, представляющие детальную картину рельефа. Эти «высокочастотные» неоднородности являются отражением мелких структурных элементов. В средней части вейвлет-спектра расположены компоненты «средней частоты», показывающие распределение более крупных элементов, а сверху – большие «низкочастотные» значения, дающие обобщённую картину поверхности. Значение коэффициентов вейвлет-преобразования в точке тем больше, чем выше корреляция между вейвлетом данного масштаба и профилем в окрестности этой точки [10, 12]. Белый цвет соответствующей области вейвлет-спектрограммы определяет максимум совпадений, чёрный – минимум.

Особенностью спектрограмм являются повторяющиеся однотипные элементы – арки с серыми границами и тёмной серединой. Это свидетельствует о самоподобии морфологии поверхностей исследуемых проб и подтверждает вывод о фрактальных свойствах поверхности порошков [19]. В пробе P_0 при малых масштабах ($m = 1 \dots 3$ усл. ед.) корреляция между профилем поверхности и базовым вейвлетом является достаточно сильной (светлые участки), т. е. в пробе содержатся мелкие частицы.

На спектрограммах проб, подвергнутых воздействию микроволнового излучения, вплоть до $m = 4 \dots 5$ усл. ед. корреляция между профилем поверхности и вейвлетом соответствующего масштаба (тёмные участки) отсутствует, следовательно, мелкие частицы слипаются с образованием агломератов.

На спектрограмме пробы P_0 вершины арок приходятся на значения $m = 3,5 \dots 4,5$ усл. ед., а после воздействия микроволнового излучения вершины смещаются до $m = 6 \dots 7$ усл. ед. для проб соответственно P_1 , P_2 . Такой эффект объясняется агломерацией частиц порошка. Агломерационные процессы на разных этапах микроволновой обработки по моделям DLA (diffusion limited aggregation) и CCA (cluster-cluster aggregation) были обнаружены авторами настоящей статьи с использованием мультифрактального формализма [20].

Заключение. Новое сочетание оптико-физических методов исследования дисперсных систем позволило проследить взаимосвязь между их составом, структурой, технологией изготовления и свойствами при слабых структурных изменениях. Впервые установлены характер слабых структурных изменений, образование вторичных фазовых морфологий в дисперсных глинистых системах при микроволновом воздействии мощностью 750 Вт. Показано, что структурные отклики происходят как на микрометровом уровне (диспергирование отдельных частиц с последующей агломерацией), так и в наномасштабе (протекание фазовых и полиморфных превращений). Результаты проведённых исследований целесообразно применять для контроля качества структуры поверхностей в процессах изготовления и эксплуатации (in-

situ) порошковых материалов.

Работа выполнена при поддержке правительства Оренбургской области в рамках программы 2017 года «Новые оптико-математические методы анализа структурных вариаций дисперсных и наноструктурированных систем» (грант РФФИ № 17-42-560069 p_a) и с применением оборудования Центра коллективного пользования высокоточных измерительных технологий в области фотоники, созданного на базе ВНИИОФИ.

Л и т е р а т у р а

1. Mel'nik V. M., Rud' V. D., Mel'nik Y. A. Mathematical Formalism of Pore Stereology of Powder Materials // Powder metallurgy and metal ceramic. 2014. V. 53. No. 1–2. P. 107–112. Doi: 10.1007/s11106-014-9592-4.
2. Прохина А. В., Шаповалов Н. А., Латыпова М. М. Модификация поверхности глинистых минералов с высоким содержанием монтмориллонита в электромагнитном поле высокой частоты // Современные наукоёмкие технологии. 2011. № 1. С. 135–136.
3. Знаменский Л. Г., Варламов А. С. Низкотемпературный синтез муллита в керамике по золь-гель процессу при электроимпульсном воздействии на коллоиды // Огнеупоры и техническая керамика. 2014. № 4–5. С. 2–5.
4. Горшкова Т. Б. Обеспечение единства измерений цветовых характеристик в лакокрасочной, пищевой, текстильной и других отраслях промышленности // Измерительная техника. 2005. № 11. С. 38–40.
5. Каспарова Т. Н., Фроленков К. Ю. Контроль цветовых характеристик керамической плитки // Стекло и керамика. 2004. № 12. С. 23–26.
6. Платов Ю. Т., Платова Р. А. Инструментальная спецификация цветовых характеристик строительных материалов (обзор) // Строительные материалы. Научно-технический и производственный журнал. 2013. № 4. С. 67–72.
7. Со И. А. Использование данных о порогах цветоразличения для измерения цветовых различий // Измерительная техника. 2012. № 2. С. 21–24.
8. Фершильд М. Д. Модели цветового восприятия. 2-е издание / Пер. с англ. А. Е. Шадрина. СПб.: Орион, 2006.
9. Масленникова Г. Н., Платов Ю. Т., Халиуллова Р. А. Белизна фарфора // Стекло и керамика. 1999. № 9. С. 13–16.
10. Гиляров В. Л., Корсунков В. Е., Бутенко П. Н., Светлов В. Н. Применение вейвлет-преобразования при изучении изменения фрактальных свойств поверхности аморфных металлов под воздействием механической нагрузки //

Физика твердого тела. 2004. Т. 46. Вып. 10. С. 1806–1810.

11. Зверев В. В., Залазинский А. Г., Новожёнов В. И., Поляков А. П. Применение вейвлетного анализа для идентификации структурно-неоднородных деформируемых материалов // Прикладная механика и техническая физика. 2001. Т. 42, № 9. С. 199–207.
12. Астафьева Н. М. Вейвлет-анализ: Основы теории и примеры применения // Успехи физических наук. 1996. Т. 166. № 11. С. 1145–1150.
13. Добротворский С. С., Басова Е. В., Репета А. А. Перспективы применения вейвлет-анализа для обеспечения качества обрабатываемых поверхностей // Вестник национального технического университета Харьковский политехнический институт. Серия: информатика и моделирование. 2011. № 13. С. 75–82.
14. Махов В. Е. Использование алгоритмов вейвлет-анализа в исследовании кинетики формирования порошково-обжиговых покрытий // Конструкции из композиционных материалов. 2010. № 3. С. 28–36.
15. Каныгина О. Н., Кравцова О. С., Анисина И. Н., Четверикова А. Г., Сальникова Е. В., Достова Т. М., Ткаченко А. А. Дисперсионный анализ монтмориллонитсодержащей глины Оренбуржья // Вестник Оренбургского государственного университета. 2011. № 12 (131). С. 393–395.
16. ГОСТ 21216–2014. Межгосударственный стандарт. Сырье глинистое. Методы испытаний.
17. Четверикова А. Г., Каныгина О. Н. Метод колориметрической градации в RGB-пространстве как способ регистрации структурных изменений в керамическом материале // Измерительная техника. 2016. № 6. С. 44–48.
18. Свид-во об офиц. регистрации программы для ЭВМ «Программа для расчёта цветовых параметров L , a , b и L , u , v по оптическим изображениям керамических материалов» / Четверикова А. Г., Каныгина О. Н., Межуева Л. В. // Программы для ЭВМ, базы данных, топологии интегральных микросхем. 2016. № 2016617020.
19. Каныгина О. Н., Четверикова А. Г., Филяк М. М., Огерчук А. А. Фрактальный подход к анализу поверхностей керамических материалов // Стекло и керамика. 2015. № 12. С. 11–16.
20. Филяк М. М., Каныгина О. Н., Четверикова А. Г., Багдасарян Л. С. Фрактальный формализм в применении к анализу СВЧ-модификации нативной глины // Конденсированные среды и межфазные границы. 2016. Т. 18. № 4. С. 578–585.

Дата принятия: 10.05.2017.