

MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA

KARBON ALAPÚ NANOSTRUKTÚRÁK MORFOLÓGIAI JELLEMZÉSE
KÉPELEMZÉS SEGÍTSÉGÉVEL

MTA DOKTORI ÉRTEKEZÉS

Palotás Árpád Bence

Miskolc
2016

TARTALOMJEGYZÉK

1 BEVEZETÉS	4
2 CÉLKITŰZÉS	6
3 SZAKIRODALMI ELŐZMÉNYEK	7
3.1 EGÉSZSÉGRE GYAKOROLT HATÁS.....	7
3.2 A KOROM SZERKEZETÉNEK JELLEMZÉSE	8
3.2.1 Röntgen diffrakciós vizsgálatok.....	10
3.2.2 Koromvizsgálat optikai módszerekkel	11
3.2.3 Transzmissziós elektronmikroszkóppal végzett vizsgálatok	12
3.2.4 A korom szerkezet számszerűsítése képelemzés alkalmazásával.....	14
3.3 AZ ÉGÉSI FOLYAMATOK SZERKEZETMÓDOSÍTÓ HATÁSA	18
3.4 KOROMKIBOCSÁTÁS CSÖKKENTÉSE.....	19
4 KÉPJELLEMZŐKET FELISMERŐ ALGORITMUSOK.....	23
4.1 FŐBB KÉPJELLEMZŐK ÉS A DETEKTÁLÁS ALGORITMUSAI	23
4.1.1 Sarkok felismerése.....	23
4.1.2 Foltok felismerése.....	25
4.1.3 Élek felismerése	26
4.1.3.1 Robert-operátor	27
4.1.3.2 Sobell-operátor	28
4.1.3.3 Prewitt-operátor	28
4.1.3.4 LoG operátor	29
4.1.3.5 Canny-operátor	29
5 KOROMMORFOLÓGIAI VIZSGÁLATOK	31
5.1 ELŐZMÉNYEK	31
5.2 ALKALMAZÁS: LAMINÁRIS DIFFÚZ LÁNG ÉS TURBULENS KEROZIN LÁNG VIZSGÁLATA	32
6 A MÓDSZER TOVÁBBFEJLESZTÉSI LEHETŐSÉGEI.....	39
6.1 SZKELETONIZÁCIÓ	39
6.1.1 A szkeletonizációs algoritmus ismertetése	41
6.1.2 A tüzelőanyag összetétel és az égőtől való távolság hatása	43
6.2 UJJLENYOMAT FELISMERŐ ALGORITMUS ADAPTÁLÁSA	44
6.2.1 Az algoritmus ismertetése	44
6.2.2 Grafitizált korom minta morfológiájának meghatározása.....	47
7 GÁBOR-SZŰRŐK ALKALMAZÁSA.....	49
7.1 CÉLKITŰZÉS	49
7.2 A GÁBOR SZŰRŐK IMPLEMENTÁLÁSA	50
7.3 A GÁBOR-SZŰRŐK RÖVID ISMERTETÉSE.....	52
7.4 A KÉPELEMZÉSSSEL MEGHATÁROZHATÓ SZERKEZETI PARAMÉTEREK	53

7.5	AZ ALGORITMUS ISMERTETÉSE	55
7.5.1	<i>Az algoritmus rövid összefoglalása</i>	<i>57</i>
7.5.2	<i>Erőforrás-szükséglet</i>	<i>58</i>
7.6	AZ ALGORITMUS VALIDÁLÁSA	59
7.6.1	<i>Validálás mesterségesen generált szerkezetek elemzésével</i>	<i>59</i>
7.6.2	<i>Validálás további mesterséges mintákon</i>	<i>63</i>
7.7	ALKALMAZÁS: GRAFITIZÁLT KOROM MINTÁK ÖSSZEHASONLÍTÁSA.....	66
7.7.1	<i>Grafít szerkezetek összehasonlító elemzése az eredeti algoritmussal.....</i>	<i>66</i>
7.7.2	<i>Grafít szerkezetek összehasonlító elemzése Gábor-szűrők használatával</i>	<i>71</i>
7.8	GÁBOR SZŰRŐK HASZNÁLATA AMORF KOROM VIZSGÁLATÁRA	73
7.9	A MÓDSZER FINOMHANGOLÁSA	75
7.9.1	<i>A moduláció küszöbének a megválasztása</i>	<i>75</i>
7.9.2	<i>Kontrasztjavítás hisztogramkiegyenlítéssel.....</i>	<i>76</i>
8	ÖSSZEFOGLALÁS, ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK	82
9	KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	85
10	HIVATKOZOTT IRODALMAK JEGYZÉKE.....	86

1 BEVEZETÉS

A heterogén nanostruktúrák jellemzésének ma ismert leghatékonyabb eszköze a nagyfelbontású elektronmikroszkópia, az eredmények elemzése azonban meglehetősen idő- és munkaigényes folyamat. A karbon alapú nanostruktúrák különösen érdekesek lettek az utóbbi évtizedekben, hisz pl. a grafit, a szintetikus gyémánt, a fullerének, vagy legújabban a grafén, ill. a rájuk jellemző különleges tulajdonságok még a napi híradásokban is egyre gyakrabban szerepelnek. Az említettek mellett talán kevésbé izgalmasan hangzó anyag a korom, mely az égési folyamatok során mellék-, ill. egyes esetekben fő termékeként keletkező karbon alapú anyag. Számos felhasználási területe mellett szennyezőként sem hanyagolható el, ezért is foglalkoztatja a kutatókat évtizedek óta világszerte.

Az alapvetően karbonatomokból felépülő koromrészecskék szinte mindenhol jelen vannak a légkörben, hiszen a repülőgépek turbináiban, a dízel és egyéb belsőégésű motorokban, számos ipari és lakossági tüzelőberendezésben, valamint természetben zajló égési folyamatok generálják azt a aeroszolt, amit koromként ismerünk. A korom parányi belélegezhető részecskéi mélyre hatolhatnak a tüdőbe és a korom, illetve a hozzá kapcsolódó többgyűrűs aromás szénhidrogének (az ún. PAH-ok) rákkeltő hatása régóta ismert és széleskörűen dokumentált. A korom további környezetszennyező hatása például a látótávolság csökkenése, vagy a szmog képződése.

A korom fontos szerepet játszik a hőcserefolyamatokban a lángsugárzás révén. Az iparilag előállított korom döntően a festék- és gumigyártás alapanyaga, további felhasználási területei szerteágazó (hasznosítható többek között elektróda gyártáshoz, acél felületi kezeléséhez, transzformátorolajok derítésére, optikai üvegek polimerizálására, kollektorokban az infravörös fény elnyelésére, stb.).

Az említettek is indokolják a korom, vagy általánosabban a különböző karbonalapú anyagok szerkezetének megismerését, a kibocsátó forrás egyértelmű azonosíthatóságát.

A korom forrás-hozzárendelését (azaz annak a meghatározását, hogy az honnan származik, másként: ki a felelős a koromkibocsátásért), illetve ehhez a mikro/nanoszerkezet számszerűsíthetőségét megalapozó eredeti módszert a Massachusetts Institute of Technology (Cambridge, MA, USA) laboratóriumaiban a kor akkor és ott elérhető eszközei segítségével fejlesztettem ki.

A nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatokon, valamint az azt követő számítógépes képelemzésen és mintafelismerésen alapuló módszert ismertető PhD értekezésem néhány példán keresztül bemutatta, hogy a kormok szerkezetét leíró paraméterek hogyan határozhatók meg. Elsődleges célja nem a szerkezetet leíró összes paraméter koromfajtánkénti meghatározása, hanem a módszer alkalmazhatóságának demonstrálása volt. Már ekkor előrevetítettem, hogy a kidolgozott módszert megfelelően tovább fejlesztve azt a későbbiekben forrás-hozzárendelésre, vagy az anyagot ért hatások feltérképezésére is lehet használni.

Ezért ebben az értekezésben összefoglalom – többek között – e továbbfejlesztés eredményeit. A megvalósítást korábbi diákom, Tóth Pál segítette, aki a University of Utah-on folytatta az általam 20 évvel korábban elindított koromszerkezetet leíró kutatásokat. Az így kifejlesztett algoritmusok révén korábban más kutatók által még nem publikált módon váltak a korom szemcsék szerkezeti szempontból leírhatókká, számszerűsíthetőkké.

Az eredmények lehetséges felhasználási területe szerteágazó, elegendő csak a forrás-hozzárendelés jelentőségére vagy a konkrét kibocsátás-csökkentés környezetvédelmi, illetve ezen keresztül egészségügyi hatására utalni.

2 CÉLKITŰZÉS

A HRTEM képekből a fizikai értelemben tartalmas, megbízható, pontos és statisztikailag robusztus adatok kinyerése nem könnyű művelet. Az adatok kinyerését különböző jelenségek akadályozzák: pl. egymást fedő szerkezetek, változó fókusz, kontraszt és megvilágítási szintek valamint a képekben jelenlevő zaj.

Az egyértelmű jellemzés érdekében ugyanakkor jól meghatározott és mindenre kiterjedő szerkezeti paraméterek szükségesek a számszerűsítéshez. Az általában megfigyelhető látómező és az egyetlen elektronmikroszkópos felvételtől kinyerhető szerkezeti információ többnyire elégtelen mennyisége további problémát jelent a megbízható statisztikai leíráshoz.

Ebben az értekezésben a következő kérdésekre keresek választ:

- Milyen módszerrel lehet a már kifejlesztett és publikált szerkezeti deskriptorokat egyesíteni és hogyan lehet a szerkezeti paramétereket a legpontosabban meghatározni?
- Miképpen lehet az általam korábban fejlesztett algoritmus szolgáltatotta adatmennyiségnél nagyságrendekkel több adatra épülő, robusztus képelemző módszert fejleszteni?
- Létezik-e olyan módszer, ami figyelmen kívül hagyja a kép bizonytalan, (határozott struktúrával nem rendelkező) részeit? Lehet-e hibátűrő (pl. a képzajra érzéketlen) algoritmust implementálni?
- Kimutatható-e képelemzéssel a karbon-szerkezetek alapanyagtól való függése? Hogyan változik a korom nanoszerkezete lamináris diffúz lángokban? Kimutatható-e függés a láng méretétől?

A kifejlesztendő algoritmus tesztelésének tervezett lépései:

- Validálás pontosan ismert geometriájú szintetikus generált képekkel,
- Összehasonlítás korábban már vizsgált – jól számszerűsíthető – grafit minták elemzési eredményeivel.

A módszer használhatóságát végül demonstrálni kívánom nehezen kvantifikálható amorf korommintákon is.

3 SZAKIRODALMI ELŐZMÉNYEK

A szénhidrogén tüzelőanyagok tökéletes égése során nem keletkezik szilárd égési maradék. Tökéletlen égés (oxigén relatív hiánya, alacsony hőmérséklet, stb.) következtében azonban könnyen detektálható égési melléktermékként korom is keletkezhet, melyet karbontartalmú aeroszolokként is ismer az irodalom. [1]

A korom nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópos (HRTEM) digitális felvételeinek megbízható és reprodukálható kvantitatív képelemzése a kilencvenes évek elején kezdődött és az utóbbi tíz évben vált önálló kutatási területté. A többnyire amorf korom-szerkezetek kvantitatív jellemzése komoly probléma. A HRTEM képek felbontása általában elegendő ahhoz, hogy atomi szintű szerkezeti mérések alapján lehessen morfológiailag jellemezni az anyagot, ezért az e képekből nyert információ értékét mutatja az információ felhasználási lehetőségeinek sokszínűsége. A szerkezet révén lehetőség nyílik a korom előéletének feltárására, pl. bepillantást tesz lehetővé a tüzelőanyag összetételébe, a korom jellemző oxidációs folyamataiba, az égetés körülményeibe, az alapanyagot ért egyéb kémiai hatásokba. Ennek révén potenciálisan lehetőséget nyújt a korom forrásának egyértelmű azonosítására, ami légszennyező anyagról lévén szó, különös jelentőségű lehet.

A korom képződési mechanizmusait, jellemzését és hatását széleskörűen tárgyalja a szakirodalom. Az alábbiakban összefoglalom a témával foglalkozó hazai és nemzetközi publikációk itt relevánsnak tekinthető részét, megjelölve benne saját szakirodalmi tevékenységemet is.

3.1 EGÉSZSÉGRE GYAKOROLT HATÁS

A tüzelési eredetű szilárd szennyezők kibocsátásának csökkentését elsősorban a korom egészségre gyakorolt káros hatása indokolja. Az első ilyen irányú elemzések elsősorban dízelkormok vizsgálatára épülnek, pl. a bányákban és egyéb zárt munkaterületeken használt munkagépek munkaegészségügyi jelentősége miatt. A vizsgálatok számos esetben kimutatták, hogy a korom közvetve rákot okozhat. A közvetett hatás elsősorban a nagy fajlagos felülethez kötődő aromás vegyületek és kátrányvegyületek közvetlen karcinogénitásban keresendő. [2], [3]

Tekintettel a 2,5 μm alatti részecskék (PM 2.5), valamint a szív és érrendszeri betegségek közötti erős korrelációra [4], az Egyesült Államok Környezetvédelmi Hatósága (US EPA) szigorította a PM2.5-re vonatkozó levegőtisztaság-védelmi előírásokat. Különösen veszélyesek azonban – a jelentős mértékben tüzelési folyamatok eredményeképp keletkező – az ultra finom mérettartományba ($d < 0,1 \mu\text{m}$) eső aeroszolak, mert az ilyen szemcsék a tüdő mélyebb részeire is eljutnak és ott irritációt okoznak, vagy súlyosabb esetben komoly elváltozásokat, rákos folyamatokat indíthatnak el [5]. Kis méretük azt is lehetővé teszi, hogy hosszú ideig a levegőben tartózkodjanak és nagy távolságra eljussanak, magukkal hordozva a felületükön adszorbeálódott szerves anyagokat.

A dízelkorom rákkeltő hatását nagymértékben a különböző vegyületeknek, de elsősorban a többgyűrűs aromás szénhidrogéneknek (polycyclic aromatic hydrocarbons – PAH) tulajdonítják [6], melyek az égés következtében jönnek létre és a korom részecskék felületén adszorbeálódnak [7]. A PAH képződés befolyásolható a korom részecskék szerkezete (méret, elrendeződés, porozitás), illetve a részecske-adszorbens komplexum általános mutagén aktivitása által [8].

A korom gyakran tartalmaz átmeneti és ritkaföldfémeket, ennek következtében ezek megjelenhetnek a tüdő szöveteiben is, annak további egészségügyi következményeivel ([9], [10]). A környezetben megjelenő nanoméretű részecskék hatását vizsgáló szakirodalmi összefoglaló megállapítása szerint egészségügyi hatását tekintve különösen jelentősnek bizonyult a korom [11].

Saját publikációim közül az első foglalkozott közvetve egészségügyi hatással: szén-bányákban üzemelő dízelhajtású nehézgépek által kibocsátott korom morfológiáját, forrás-hozzárendelési lehetőségeit vizsgálta, ennek megfelelően az Applied Occupational and Environmental Hygiene szakfolyóiratban jelent meg. [12] A publikációra – az értekezés írásakor – 12 független hivatkozás volt ismert.

3.2 A KOROM SZERKEZETÉNEK JELLEMZÉSE

A korom a széntartalmú anyagok pirolízisének a terméke és általában amorf karbonnak tartjuk [13]. Amorf mivolta ellenére, a korom nano-szerkezetek általában egy bizonyos fokú kristályos rendezettséget mutatnak tipikusan grafit mikrokristályok formájában (mezo-fázisú kristályos egységek vagy klaszterek, amelyek kis-terjedelmű rendezettséget mutatnak párhuzamos grafén rétegek

alakjában, ezeket "kötegeknek" is nevezzük), részleges fullerenikus (grafén rétegek koncentrikusan szimmetrikus, "hagyma-szerű" szerkezetben) vagy részleges grafitos (a rétegek nagyobb terjedelmű párhuzamossága) rendezettséget ([14], [15]). A korom nano-szerkezetére hatással vannak az égési feltételek, a termikus környezet ([15], [16]), valamint az elégetett tüzelőanyag típusa ([17], [18]). Az értekezésben a „nano-szerkezet” kifejezés a korom kristályos rendezettségének a mértékére vonatkozik. A korom nano-szerkezetének számszerűsítése a kilencvenes évek elejétől foglalkoztatja a szakterület kutatóit [8]. E szerkezet kvantitatív leírása több szempontból is fontos.

A szakirodalomban számos publikáció mutat ki összefüggést a korom nano-szerkezete és a korom reakcióképessége között. Ismertek olyan korrelációk, amelyek az oxidációs kinetika és a nano-szerkezet egymástól való függőségét mutatják ([14], [15], [17], [18], [19]). Az is ismert, hogy a karbonrács szélein elhelyezkedő karbon atomok reakcióképessége nagyobb, mint az alapsíkban levő olyan karbon atomoké, amelyeket más karbon atomok vesznek körül, mivel az oxigén diffúziója korlátozott a grafén rétegeken belül. Ugyancsak kimutatták, hogy az égésből származó karbon átalakulása végül grafitos szerkezethez vezet. Ennek az a magyarázata, hogy az égés előrehaladtával grafit-szerű klaszterek jelennek meg, majd ezek növekedése a reakcióképesség csökkenését okozza. (Példák: biodízel korom esetében [19], vagy nagyméretű terekben történő égésnél [20]). A kezdetben amorf szerkezet rendezetté válása így a karbon szerkezet kompaktálódását és az oxidációs reakciókhoz rendelkezésre álló makroszkopikus felület területének a csökkenését is eredményezi. Ezek a folyamatok hatással lehetnek a nagy hőmérsékletű lángokban képződött korom reakcióképességére is. Hasonló eredmények ismertek a szén és a faszén nano-szerkezetére ([21], [22]), valamint mesterséges koromra, ú. n. carbon black-re vonatkozóan [23].

A dízelkorom körülbelül 30 nm átmérőjű gömbszerű elsődleges részecskékből áll. Ezek a részecskék 1-2 μm nagyságú szőlőfürt-szerű csoportokba tömörülnek ([17], [24]). A szerkezetvizsgálatok számos technikát (pl. HRTEM, STEM, EDX, XRD, stb.) használhatnak a célnak és a kutató(k) lehetőségeinek megfelelően [25].

A kristályos rendezettség egyik meghatározó deskriptora az értekezés első részében részletesen tárgyalt rétegek közötti távolság. Általánosan ismert, hogy a képződést okozó termikus környezet, a korom érése és oxidációja hatással van a rétegek közötti távolság értékeire is. Általában, a korom fejlődése („kora”) előrehaladtával, az eloszlás keskenyebb lesz és a középérték a tökéletes grafit kristályrétegek közötti távolságához konvergál ([20], [26]); ezért a rétegek közötti

távolság értékek szórása ([26], [27], [28], [29]) és a grafit rétegek közötti „ideális” távolságtól való eltérés ([16]) jó „jelöltnek” tekinthető a grafitos rendezettség leírására. A HRTEM képekben azonban sokkal több információ van, mint csupán a rétegek közötti távolság értékei. A grafén rétegek orientációjának statisztikai eloszlása ugyancsak megkülönböztető paraméter lehet a korom grafitos rendezettségének elemzésekor, azonban a számszerűsítése nem magától értetődő, mivel a folyamat másod- és harmadrendű statisztikai adatok alkalmazását kívánja meg. A korom HRTEM karbonsík orientációján alapuló grafitos rendezettség kiértékelése nagy vonalakban hasonlít az ásványtani vagy metallurgiai krisztallográfiában alkalmazott rács-orientáció eloszlás technikára [29].

3.2.1 RÖNTGEN DIFFRAKCIÓS VIZSGÁLATOK

A rácssík-távolság mérésének legelterjedtebben használatos módszere a röntgen-diffrakció (XRD). Ezzel a módszerrel nagy rendezettséget mutató, vékony mintákról (pl. grafit) viszonylag egyszerű jó adatokat szerezni, nagy amorf hányaddal rendelkező mintákból azonban jelentős mennyiségre van szükség [30]. Ahhoz, hogy a diffúz diffrakciós képből a pontos rácssík-távolság diffraktométer segítségével meghatározható legyen, szükség lehet a gyenge koherens diffrakciós sugárzásnak az összes mért intenzitástól való elválasztására. A mért összes intenzitásban nagy részesedéssel bírhat a Compton szóródásból és egyéb inkoherens szóródási folyamatból származó rész [31]. Hasonló koromszerkezeti vizsgálatokat végzett Braun és csoportja röntgen-szóródásos technikát használva. Eredményeik összevethetőek voltak a TEM felvételek adta szerkezeti paraméterekkel [32]. A röntgenvizsgálatokat Sadeczky és társai továbbfejlesztették a koromszerkezet meghatározására Raman spektroszkópia alkalmazásával [33].

Tökéletesen rendezett grafitos szerkezetek esetében kifejezetten a diffrakciós technikák adnak jó eredményt a szerkezet számszerűsítésére. A diffrakciós minták elemzésével leggyakrabban a rácssík-távolságot (d_{002} – a 002 Miller indexű síkok távolsága) határozzák meg. A rácssík-távolság értéke különösen fontos paraméter lehet különböző anyagok vizsgálatakor, a szakirodalom is részletesen foglalkozik vele. Szénalapú anyagokat tekintve a közepes rácssík-távolság (d_{002}) 0,335 nm-től több, mint 0,4 nm-ig változhat [34]. Az Aladekomo és Bragg által karbonalapú anyagokra összefoglalt rácssík-távolság adatok szerint az a grafitos anyagokra

jellemző 0,335 nm-es értéktől egészen 0,386 nm-ig terjedhet, mely utóbbi értékeket amorf anyagokon mérték [35].

A rácssík-távolság nem minden esetben jellemezhető egyetlen átlagos értékkel. Számos irodalmi hivatkozás található arra vonatkozólag, hogy egyes esetekben több diszkrét értékkel írható csak le a szerkezet: karbonalapú anyagokra pl. 0,338 nm, 0,340 nm, 0,344 nm, 0,349 nm, 0,355 nm, 0,368 nm, 0,387 nm ([36], [37], [38]). Feltételezhető, hogy az említett diszkrét értékek egy részhalmaza bármely elemi karbonra jellemző [35].

Koromszerkezet vizsgálataink során elért eredményeinkről Makó Renáta doktoranda hallgatómmal társszerzőségben számoltunk be, többek között angolul az Acta Mechanica Slovaca [39] és magyarul a Labinfó [40] folyóiratokban megjelent szakmai publikációkban, valamint a Miskolci Egyetem közleményei [41] c. periodikában.

3.2.2 KOROMVIZSGÁLAT OPTIKAI MÓDSZEREKKEL

Számos szakirodalmi forrás foglalkozik a karbonalapú anyagok, mint például a grafit, korom, szén, koks, kátrány nagyon változatos szerkezetével. Ez a szerkezet változhat a szinte teljesen rendezetlen vagy amorftól a majdnem tökéletesen rendezett grafitos kristályszerkezetig [42], [43]. A karbon szerkezetét jellemezték már rendezetlennek, illetve „összegyűrt papírszerűnek”, ezzel jelezve azt, hogy az egyébként grafitra jellemző párhuzamos rétegződés megfigyelhető nanométeres nagyságrendekben, míg nagyobb skálát tekintve a krisztallitok rendezetlenségét mutatnak [44]. Az ilyen szerkezetek rendezettségének foka erősen függ az alapanyag kémiai összetételétől és az anyagot ért hőhatásoktól [45].

Az elmúlt 15-20 évben számos kutatócsoport foglalkozott a korom-aggregátumok fényszórásának vizsgálatával. Az alkalmazott módszereket és az alkalmazhatóságuk intervallumát Sorensen tekintette át összefoglalóan [46]. Jelenleg a viszonylag egyszerű Rayleigh-Debye-Gans polidiszperz fraktál aggregát elmélet (RDG/PFA) alkalmazása tűnik a legcélravezetőbbnek, mert bár nem veszi figyelembe a belső többszörös szóródást, mégis pontosan leírható vele a korom aggregátumok szögfüggő fényszórása, amennyiben a korom aggregátumok relatív mérete (d_f) kisebb kettőnél (ez a feltétel általában teljesül) ([47], [48], [49]). Az RDG/PFA elmélet feltételezi, hogy a korom abszorpciós együtthatója független az aggregátum méretétől és csak a korom fényvisszaverő képességétől, valamint a

korom levegőben mérhető térfogatarányától függ. A korom aggregátumok szóró és elnyelő képességét csatolt mágneses és elektromos dipól módszerrel is tanulmányozták, mely módszerek a belső többszörös szóródást is figyelembe veszik [50]. Komplex vizsgálatok azt mutatták ki, hogy viszonylag kisméretű koromszemcsék esetén (azaz, amennyiben a méret-paraméter $x_p = \pi d_p / \lambda < 0,3$) a korom elnyelő képessége kb. 10%-kal nagyobb, mint az RDG módszerrel számítható érték, mind kicsi, mind nagy aggregátumokra. Ennek oka elsősorban a többszörös belső szóródás. Nagyobb koromszemcsék esetén ($x > 0,6$), a szemcsék árnyékoló hatása dominál a többszörös szóródás felett, és végeredményképp akár 30%-os csökkenést is okozhat a nagy aggregátumok ($N_p \sim 1000$) abszorpciós képességében. A szóródás befolyása a korom fényelnyelő hatására erősen függ a koromrészecskék elsődleges méretétől és az aggregátum méretétől, bár ez utóbbi csak egy telítettségi határig igaz nagy aggregátumok esetén. A látható fényre jellemző $x_p \sim 0,2$ érték esetén csatolt dipól számítások és kísérletek mérései egyaránt azt mutatják, hogy a fény kioltó hatás nagy aggregátumok esetén 20-30%-ban a szóródásnak tulajdonítható [51], [52].

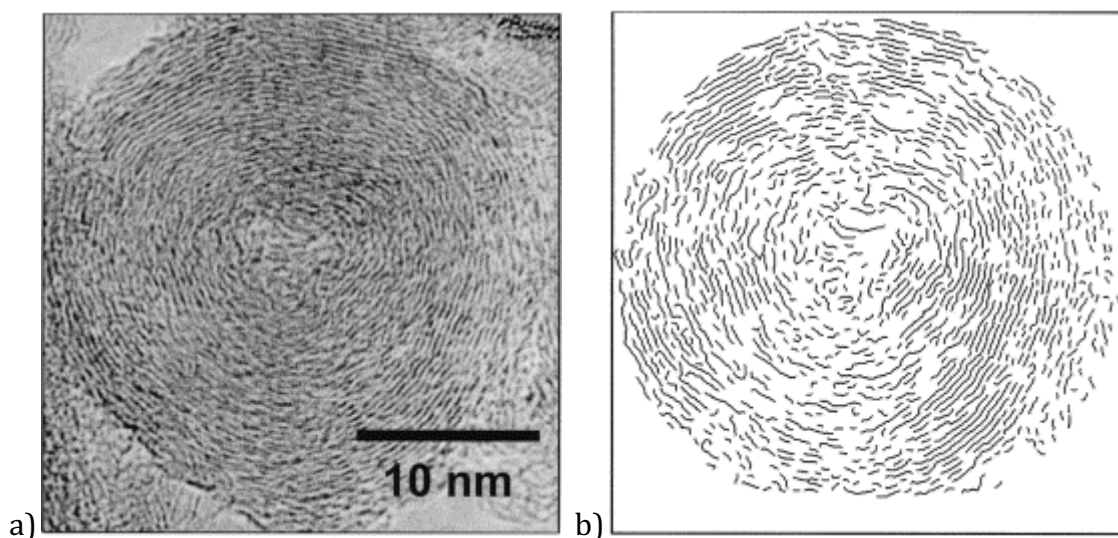
Korom optikai tulajdonságának és szerkezetvizsgálatának komplex elemzését az Int. J. of Heat and Mass Transfer c. szaklapban publikáltuk [20]. Ezt a közleményünket – 2016. márciusáig – 44 független tudományos munka idézte. A kutatás eredményeihez történt hozzájárulásomat e dolgozat későbbi fejezete foglalja össze. A közelmúltban több olyan optikai eljárás fejlesztésének eredményeit publikáltuk, ahol közvetve, vagy közvetlenül korom részecskék azonosításán keresztül értékeltük az égési folyamatokat. Bár a szakcikk több tématerületnél (pl. koromkibocsátás vagy képelemzés) is megadhatóak lennének, leglogikusabban mégis idesorolhatók. [53], [54], [55]

3.2.3 TRANZMISSZIÓS ELEKTRONMIKROSKÓPPAL VÉGZETT VIZSGÁLATOK

Az előzőekben már említett módon többen jellemezték már a rendezett belső szerkezettel rendelkező korom szemcséket hagyma szerkezetűnek, utalva a koncentrikus héjként látszó karbonrétegekre [18]. A koncentrikus szerkezetet illusztrálja az 1. ábra [56]

Számos szakirodalmi forrásban megjelenik a több középpontú hagymaszerkezetre utalás is [57]. Ilyen anyagok morfológiájának tanulmányozására az

elektronmikroszkóp régóta használatos eszköz, a felhasználás módjáról széleskörű szakirodalom található [58] [59].



1. ábra. A korom „hagymaszerű” szerkezete HRTEM felvételen (a) és az ebből képelemzés segítségével készült bináris képen (b)

A grafitnak (a karbon egy allotropjának) hexagonális rácsszerkezete van, amelyben az atomok egymástól való távolsága $0,142\text{ nm}$ és a rétegek közötti távolság $0,335\text{ nm}$. A hatszögletű karbon-szerkezet rétegeit grafén rétegeknek nevezzük. Ezeket a grafén rétegeket nagy felbontású transzmissziós elektronmikroszkópia (HRTEM) alkalmazásával lehet leképezni és számszerűsíteni. A HRTEM mikroszkópos felvételen a grafén rétegek sötét vagy világos lineáris mintaként jelennek meg, amiket karbonsíkoknak is nevezünk.

Mivel a korom nano-szerkezetéből következtetés vonható le a tüzelőanyag-forrásra ([17], [18]), a számszerűsíthető paramétereket azonosító eszközként is lehet alkalmazni ([25], [60], [61]). A HRTEM felvételek nano-szerkezeti paramétereit kiegészítve a kémiai összetételre vonatkozó információval együtt akár (szennyező) forrás azonosításhoz is felhasználható adathalmaz állítható elő [25].

3.2.4 A KOROM SZERKEZET SZÁMSZERŰSÍTÉSE KÉPELEMZÉS ALKALMAZÁSÁVAL

A röntgen diffraktometriával (XRD) együtt a HRTEM felvételek digitális feldolgozása és elemzése olyan technika, amely képes kvantitatív információt biztosítani a korom nano-szerkezetére vonatkozóan. Minthogy a HRTEM lehetővé teszi az atomos szerkezet közvetlen megfigyelését, a HRTEM alapú képelemzés potenciálisan pontosabb leírásra ad lehetőséget, többféle és lokalizált szerkezeti adatot tud biztosítani. A HRTEM elemzés hátránya a mikroszkópos felvételek vetületi jellege, azaz az, hogy csak két-dimenziós információt szolgáltat. Először Saltykov [23] bizonyította be, hogy a vetületekben (két-dimenziós szegmensekben) mért intenzív geometriai tulajdonságok a három-dimenziós analógiáik felé konvergálnak, feltéve, hogy elegendő mennyiségű adatot gyűjtöttünk. Ez az ok magyarázza a HRTEM felvételekből és az XRD-vel nyert képekből kinyert szerkezeti információ közti egyezést [22]. A rendelkezésre álló mikroszkópos felvételekből való mintavétel és azok minősége szintén fontos tényező a koromrészecskék heterogenitása miatt, amit a koromképződés és az átalakulási folyamatok sztochasztikus jellege okoz.

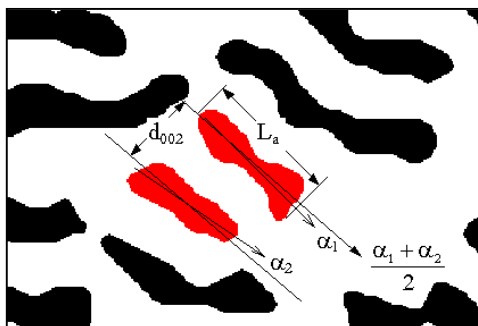
Különböző kutatócsoportok, ill. szerzők a szakirodalomban változatos módszereket ismertettek a koromszerkezet rendezettségének számszerűsítésére a karbonsík orientáció elemzése alapján. Sharma és munkatársai egy olyan algoritmust fejlesztettek ki, amely a karbonsíkok csoportosításán alapul egy, a relatív karbonsík orientációkra vonatkozó kritérium-rendszer alkalmazásával [20]. Módszerük megtalálja a párhuzamos és szomszédos karbonsíkokat és „kötegekbe” csoportosítja őket. Mivel az oxidáció heterogén módon történik, több helyből kiindulva, a kötegek relatív mennyisége jellemző a grafitos rendezettségre (egyetlen rakás teljes lefedettsége tökéletes grafitos szerkezetet jelent). E paraméter időnként „látszólagos kristályosság”-ként is ismert.

Yang és társai alkalmazták ezt a módszert és beépítették a kristályosság-indexet leíró eljárásába [16]. Mivel a látszólagos kristályosság az egymásra rakott grafén rétegek nagyságát írja le, egy hasonló paraméter, a karbonsík-hosszúság eloszlása a grafitos rendezettség egy hasonló számszerűsítő paraméterét (deskriptorát) adja, ahogyan azt Yehliu és munkatársai alkalmazták [62]. Ők egy további szerkezeti paramétert is javasolnak, ez a karbonsík-eloszlás görbesége (vagy görbült jellege). Mivel egy tökéletes grafit kristály csak tökéletesen lineáris karbonsíkokat tartalmaz, a görbeség eloszlása egyetlen csúcsot mutat az egységnyi görbeség értéknél. Ezek a paraméterek legtöbbször elsőrendű statisztikai

adatokon alapulnak, azaz egyetlen középérték vagy szórásértékek írja le az eloszlásukat.

Kevesebb olyan módszer ismert, amely másodrendű statisztikai adatokon alapuló paramétereket ad – olyan paramétereket, amelyek egyidejűleg írnak le egy fizikai mennyiséget és annak térbeli eloszlását. Shim és munkatársai olyan rendezettségi paramétereket vezettek be, amelyeket általában a folyadékkristály elméletben alkalmaznak [56]. A folyadékkristály fázisok különböző rövid és hosszú tartományú szimmetriákat fejleszthetnek ki, amelyek közül csak kettő írható le két dimenzióban: a nematikus (mint a grafitos mikrokristályok esetében) és a poláris (mint a „hagymaszerű” dízel korom részecskék esetében) szimmetria. A közelmúltban publikáltuk azt a képfeldolgozási módszert [28], amellyel hatékonyan ki lehet nyerni az először Shim és társai által használt rendezettségi paramétereket, az általános karbonsík-orientáció leképezések alkalmazásával. A módszer teljesen automatizálható és elegendő számítástechnikai erőforrás esetén valós időben működtethető, lehetővé téve a jövőben önálló, mesterséges intelligencia-alapú képelemző robotok tervezését és megépítését. Az említett módszertan ismertetése bemutatta, hogy a múltban a különböző szerzők által bevezetett rendezettségi paraméterek ([16], [21], [56]) a folyadékkristály elmélet által bevezetett és előre jelzett általánosabb rendezettségi paraméterek [63] speciális esetei.

Szerkezetvizsgálattal foglalkozó publikációim a szakterületen jelentős ismertségnek és elismertségnek örvendenek. Még Ph.D. kutatásaim során dolgoztam ki a számos kolléga által hivatkozott HRTEM + képelemzésre alapuló szerkezet számszerűsítés módszerét (2. ábra), majd – már a Ph.D. fokozatom megszerzését követően, e dolgozatban is részben ismertetve – az eredeti módszer gyakorlati alkalmazhatóságaira mutattam példákat. A módszert részletesen bemutató, Microscopy Research and Technique című folyóiratban megjelent publikáció [61] független hivatkozásainak száma 107. A grafitok szerkezetvizsgálatának eredményeit összefoglaló – és többek között a fent is idézett több diszkrét síktávolsággal jellemezhető szerkezetet is kimutató –, CHEMTECH című szakfolyóiratban megjelent publikációra [60] 7 független hivatkozást mutatnak az erre hivatott adatbázisok.



2. ábra. Az általam korábban kidolgozott algoritmus felhasználásával generált karbonstruktúra néhány számszerűsíthető paramétere [61]

A korom HRTEM felvételeinek digitális képelemzése lehetővé teszi a szénszerkezet atomi szintű jellemzését. A korom nanoszerkezetének megfigyelését vagy a korom által okozott környezetszennyezés okának a meghatározása érdekében tett erőfeszítés motiválja ([12], [60]), vagy az, hogy mélyebben szeretnénk megérteni az égési folyamatokat [64].

Egy tipikus korom HRTEM felvételen periodikusan megjelenő, változó orientációjú és kontrasztú sötét és világos vonalak egymást fedő szerkezete látszik. Ezeket a vonalakat „karbonsíkoknak” is nevezzük és a grafén rétegeknek a fázis kontraszt képalkotó módszer által létrehozott kivetülésének tekintjük őket. A sötét és világos karbonsíkoknak a jelentése nem nyilvánvaló, mivel a képalkotási feltételektől függően vagy a szénatomokat, vagy a köztük levő teret jelezhetik. Bár nem jellemző, a világos és a sötét karbonsíkok jelentése dinamikailag fel is cserélődhet a képalkotási feltételektől és a minta vastagságától függően. Ezt a jelenséget a továbbiakban „fázisinverzió” elnevezés fogja jelölni.

Nem minden HRTEM kép, illetve képterület alkalmas szerkezeti információk meghatározására. Gyakorlati szempontból fontos, hogy bizonyos feltételeknek teljesülniük kell ahhoz, hogy a karbonsík-felvételek geometriai tulajdonságai megbízhatóan meghatározható legyen. Pl. a karbonsík kontrasztok maximalizálандók. Kerülendők ugyanakkor a felvételeknek azon területei, ahol a karbonsík kontrasztja hirtelen változik, ezek nem használhatók geometriai elemzés céljára [65]. A képfeldolgozó és elemzési módszereket, amelyekkel a korom HRTEM felvételeiből szerkezeti információt nyerünk ki, a 90-es évek közepétől dolgoztuk ki és alkalmaztuk ([16], [21], [61], [62]). Ezek a módszerek részleteikben eltérnek egymástól, azonban az alapvető eljárás mindegyiknél a következő lépésekből áll:

1. *A digitális felvétel előszűrése.* Ez a lépés általában frekvencia-szűrést jelent, azaz a felvételtől a nem kívánatos frekvenciák eltávolítását. Mivel a karbon rétegek csak egy jól ismert frekvenciasávban jelenhetnek meg, amelyet a rétegek közötti távolságok fizikai értelemben tartalmas értékei határoznak meg, a sáváteresztő frekvencia-szűrés ideális a korom HRTEM felvételeinek zajcsökkentésére.

2. *A különböző karbonsíkok észlelése.* Ez a lépés általában kép-binarizációs eljárás, ami azt jelenti, hogy a kezdetben szürke árnyalatú képet bináris képpé alakítjuk, amelyen a karbonsíkokat az '1' értékek és a háttér az '0' értékek jelzik. Az utóbbi időkig ez az átalakítás a legtöbb esetben egy átfogó (globális), nem-adaptív binarizációs eljárás volt, azaz egyetlen pixel intenzitási küszöböt szabtak meg annak a meghatározásához, hogy egy adott pixel egy karbonsíkhoz, vagy a háttérhez tartozik-e. Újabban azonban egyes szerzők olyan eredményekről számoltak be, amelyeket adaptív binarizáció alkalmazásával értek el [10]. Ennek a lépésnek az eredménye egy olyan bináris kép, amelyen az egyes tárgyakat (objektumokat) (a karbonsíkokat) észlelni és jelölni lehet.

3. *A bináris objektumok további feldolgozása.* Ebben a lépésben a megjelölt bináris karbonsíkokat tovább dolgozzuk fel. A további feldolgozás eljárásai a különböző szerzők esetében eltérőek. Egyesek geometriai kritériumokat alkalmaznak a felhasználható (érvényes v. valid) karbonsík „jelöltek” kiválasztására [61], mások szkeletonizálási algoritmusokat használnak, hogy a karbonsíkokat görbékké vagy vonalszakaszokká redukálják ([16], [21], [62]) és megint mások karbonsík szétválasztási/újrapcsolási logikát alkalmaznak [21].

4. *Az adatkinyerés lépése.* Ebben a lépésben geometriai információt nyerünk ki a tovább-feldolgozott bináris karbonsík objektumokból. A geometriai adatok közé tartozhat egyebek között a karbonsík hossza ([16], [21], [56], [62], [66]) a karbonsík görbesége ([62], [66]) a karbonsíkok egymástól való távolsága (rétegek közötti távolsága) ([61], [62]) és a karbonsíkok orientációja ([61], [56]).

A kinyert geometriai adatok formája vektorok vagy az említett tulajdonságok csoportjai. Minden egyes érték minden egyes csoportban az elemzett felvételen egy meghatározott karbonsíknak felel meg. Az adatok kinyerése után ezeket a csoportokat le lehet írni statisztikailag a valószínűségi eloszlás függvények (VOF) meghatározásával, a rendes szórás és a szórás értékek meghatározásával, stb. A strukturális sorrendet a karbonsíkok orientációja és a karbonsíkok egymástól való távolsága szimmetriáinak és eltéréseinek a számszerűsítésével lehet jellemezni, ([56], [16]).

Az előzőekben leírt lépéseken alapuló módszertanok közös hátrányai a szubjektíven megállapított képfeldolgozó paraméterek alkalmazása, az ezekre a paraméterekre érzékeny eredmények és a felvételek túlzott leegyszerűsítése (az egyes karbonsíkok észlelése és mesterséges szétválasztása) következtében a kinyert strukturális adatok elégtelen mennyisége. Mindezek miatt érthető, hogy a korom tényleges HRTEM felvételeinek a kvantitatív leírása és megkülönböztetése komoly problémát jelenthet, különösen akkor, amikor meglehetősen rendezetlen, erősen amorf és/vagy egymástól alig különböző mintákat kell megkülönböztetni. Valójában az amorf koromminták kvantitatív képelemzését azóta tartják megoldatlan problémának, hogy az első publikációk ezen a szakterületen megjelentek, pl. elegendő adatpontok hiánya ([67]) vagy nem jelentős különbségek a statisztikában ([20]). A közelmúltban fejlesztettük ki azt a képelemző eljárást, amellyel az ívelt grafén rétegek közötti távolságok is mérhetővé válnak, ezáltal növelhető a kapott eloszlások megbízhatósága; azonban ez a módszer nem mentes a binarizációs eljárások szubjektivitásától és csak félkvantitatív jellemzők kinyerésére használható [68].

A korommorfológia számszerű jellemzésének algoritmusát az utóbbi években jelentősen továbbfejlesztettük, miként azt a későbbiekben ismertetem. Az elmúlt néhány év eredményeit elsősorban szakfolyóirat cikkekben publikáltuk. A Combustion and Flame folyóiratban 2013-ban megjelent kétrészes módszertani publikációkra ([27], [28]) – az értekezés írásakor – 11 független hivatkozásról tudunk. Korábbi diákom, Dr. Tóth Pál kutatómunkáját az e téren végzett kutatásaim közvetlen folytatásaként tekintem. E témában közölt publikációink még túl frissek ahhoz, hogy lényeges számú független hivatkozásokról tudnék beszámolni. [68], [69]

3.3 AZ ÉGÉSI FOLYAMATOK SZERKEZETMÓDOSÍTÓ HATÁSA

Noha a korom képződését és oxidációs folyamatait napjainkban is sok kutatócsoport vizsgálja, e folyamatok részleteit még sok ponton homály fedi, például nem egyértelmű még a koromszemcsék képződési forrásának és keletkezési körülményeinek hatása [70].

Napjainkban jelentős érdeklődés kíséri azokat a kutatásokat, melyek karbonalapú anyagok mikro-sőt nanoszerkezeti változásait vizsgálják az oxidáció függvényében [19]. Dízelmotorok esetén a korom elsősorban üzemanyagban gazdag helyeken képződik és oxidáción megy keresztül, mielőtt a környezetbe távozna. Az oxidáció

mértéke motoronként változik és jellemzően az oxidáció fokozza a belső rendezettséget, azaz hatására a karbon atomok elmozdulhatnak a termodinamikailag kedvezőbb grafitos szerkezet irányába. A dízelkorom ilyen részleges grafitizálódását mikroszkóppal is ki tudták mutatni [58].

Lapuerta és társai kimutatták, hogy a dízelmotorokban keletkező korom-aggregátumok mérete erősen függ a motor üzemeltetési paraméteritől [71]. Ruiz és társai kimutatták, hogy a kormot ért hőhatások (hőmérséklet-idő diagramban megjeleníthetően) jelentős mértékben befolyásolhatják a szerkezetet. Például a nagy hőmérsékletű hevítés során rendeződnek az atomok, csökken a rácssíktávolság [72].

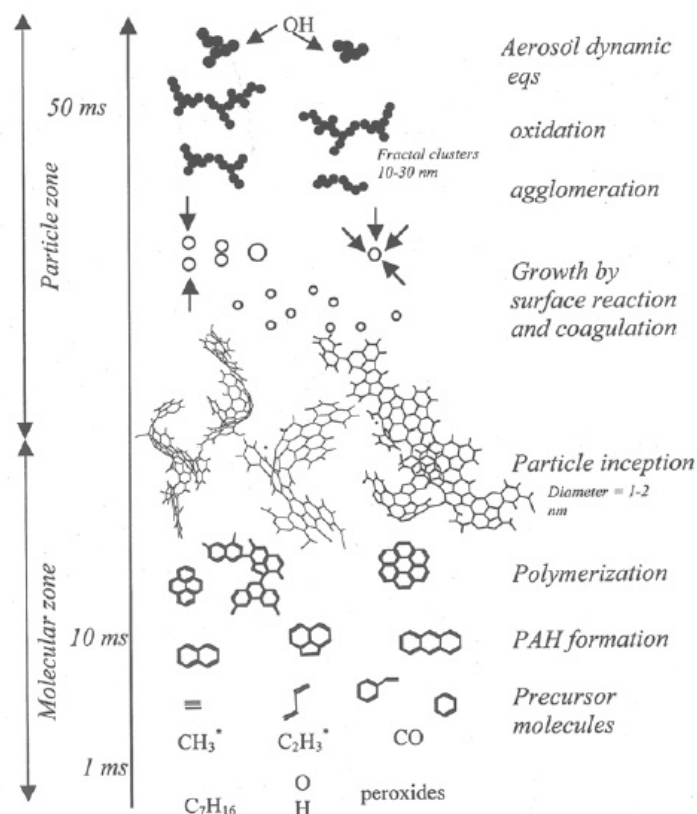
A szerkezet oxidáció hatására bekövetkező átstrukturálódásáról (rendeződéséről) az Energy and Fuels című folyóiratban megjelent publikációra [23] e mű írásáig 44 független hivatkozás érkezett. Az oxidációs folyamatokban a nyomás hatását elemző folyóirat cikkünk tavaly jelent meg a Combustion and Flame-ben. [73]

3.4 KOROMKIBOCSÁTÁS CSÖKKENTÉSE

A légköri finom poroknak / részecskéknek elsősorban tüzelési folyamat az eredetük, különösen igaz ez az ultra finom mérettartományra ([74], [75], [76]). A múltban a kibocsátás csökkentése során a széntüzelésű kemencékre, kazánokra, és a dízelüzemű belsőégésű motorokra koncentráltak úgy, hogy elsősorban az égéstér, ill. a füstgáz kezelése révén próbálták kibocsátást csökkenteni, és nem kapott, vagy csak kisebb hangsúlyt kapott a tüzelőanyag kémiai módosításának lehetősége. Mára nyilvánvalóvá vált, hogy üzemanyag adalékok alkalmazásával gazdaságosan lehet jelentős kibocsátás csökkentést elérni. A koromképződés (3. ábra) bármely fázisában befolyásolható a képződést szabályozó mechanizmus (pl. molekulák létrejötte, növekedés, koaguláció, oxidáció, stb.), melynek eredményeként a kibocsátás csökkenthető.

Howard és Kausch kiváló összefoglalója áttekinti a korom csökkentés korai szakirodalmát az olajtüzelésű kazánoktól a gázturbinákon keresztül a dízel motorokig [77]. Az áttekintés elsősorban a fémtartalmú szerves (organometallikus) adalékokra fókuszál. Kiemeli a ferrocént (bis(cyclopentadienyl)iron – $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) és az MMT-t (methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl – $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$), mint a gyakorlati tüzeléstechnika

számos területén, különösen a dízel üzemű belsőégésű motorok esetében, hatékony adalékot. Ellentmondó eredményeket kaptak azonban számos, a koromképződést csökkenteni hivatott egyéb adalék vizsgálata során. Ez azt mutatja, hogy a hőmérséklet és az oxigén koncentráció alakulása az égéstérben kritikusan befolyásolhatja az adalékok hatásosságát.



3. ábra. A koromképződés fázisai és mérettartománya [78]

A már említett Howard és Kausch tanulmányon túlmenően a ferrocén koromcsökkentő hatását Himes és munkatársai is vizsgálták [79]. Előkevert lapos lángon többen is végeztek részletekbe menő vizsgálatokat. [80], [81]. Ritrievi és munkatársai kimutatták, hogy dacára a gyakorlati rendszerekben korábban kimutatott koromcsökkentő hatásnak, valójában léghiányos, előkevert lángokban a ferrocén adalék fokozza a koromrészecskék képződését. Feitelbergék arról számoltak be, hogy léghiányos, előkevert lángok esetén, a ferrocén jelentősen

növeli mind a korom, mind a kátrány mennyiségét, de nem befolyásolja érdemben a C₁-C₄ mechanizmusokat adalékmentes lángokhoz képest. [81]

A ferrocénnel elérhető hatást részletekbe menően vizsgálták koncentrikus gyűrűs szerkezetű diffúz lángokon is. Bonczyk megállapította, hogy diffúz lángban a ferrocén katalizálja a korom kiégését, és ezt a szilárd vasoxid részecskék jelenlétével magyarázta, melyek feltételezése szerint csíráképzőként elindíthatják a koromrészecskék növekedését. [82]. Mások kimutatták, hogy – hasonlóan a léghiányos előkevert lángban tapasztaltakhoz –, diffúz lángok esetén is kimutatható a koromrészecskék keletkezési ütemének növekedése és kimutatták a vasat a korom aggregátumokban [83]. Ezt a jelenséget mások is megerősítették, ill. kiegészítették azzal a megfigyeléssel, hogy a ferrocénnel adalékolt lángban a koromképződés megindulása előtt már kimutatható a vasoxid részecskék megjelenése, melyek a koromképződés kiinduló pontjaként szolgálnak [84]. A szerzők azt is igazolták, hogy a vasoxid katalizátorként elősegíti a láng végén végbemenő korom-kiégést. Hirasawa és munkatársai visszatértek a léghiányos előkevert láng vizsgálatához és kimutatták, hogy a ferrocénnek csekély hatása van a C₅, illetve a PAH mechanizmusokra, ezzel is igazolva a vasrészecskék szerepét a koromcsíra képződésben [85].

Kerozin jellegű tüzelőanyagok koromkibocsátó képességét (adalékokkal, vagy nélkülük) gyakran vizsgálják koromlámpával. Ebben az eszközben – a hagyományos petróleumlámpához hasonlóan – egy mozgatható kanóc segítségével határozható meg az a lángmagasság, ahol a láng kormozni kezd. Ezt a pontot nevezi az ASTM D1322-97 szabvány korompontnak. [86]

Mindazonáltal, az irodalom korábban nem tisztázta azt a kérdést, hogy a koromlámpa megfelelő eszköz-e komplexebb lángszerkezetek vizsgálatára is. Pl. Himes és társai kimutatták, hogy készíthető olyan üzemanyag keverék, amire vonatkozóan a koromlámpa lényegesen eltérő eredményt ad egy egyszerűsített gázturbinában mérhető koromkibocsátástól [79]. Korlátait ismerve ugyanakkor, egyszerűsége és reprodukálhatósága révén ez az eszköz kiváló lehetőséget nyújt a tüzelőanyagok gyors minősítésére.

Az utóbbi években a koromvizsgálatok terén, az említett korompont vizsgáló eszköz alkalmazhatóságával, helyettesítő üzemanyagok¹ koromkibocsátó képességének jellemzésével és az adalékok koromcsökkentő hatásának számszerűsítésével foglalkoztam. A témában két amerikai szakfolyóiratcikk ([87], [88]) jelent meg társszerzőségemmel, melyeket eddig 42, illetve 19 független tudományos munkában idézték. Publikáltunk továbbá egy hazai szakmai lapban [89] és bemutattuk eredményeinket két hazai konferencia előadás keretében is.

¹ A helyettesítő üzemanyagok olyan, néhány komponensből álló, egyszerűsített összetételű keverékek, melyek jól közelítik az eredeti (helyettesítendő) tüzelőanyagot az adott tulajdonság tekintetében.

4 KÉPJELLEMZŐKET FELISMERŐ ALGORITMUSOK

A korszerű számítógépi látásra épülő képfeldolgozó rendszerek általában olyan jellemzők azonosítására törekednek, melyek elég pontosan definiálhatók az automatizálhatóság érdekében. E jellemzők detektálása általánosan olyan absztrakcióra utal, ahol a vizsgált kép minden egyes képpontja (pixe) esetén helyileg eldöntendő, hogy egy bizonyos típusú jellemző azonosítható, vagy sem. Hogy mi számít jellemzőnek, azt az adott cél határozza meg. A jellemzők efajta definiálatlansága azért is zavaró, mert a legtöbb képelemző algoritmus e jellemzőkre épül. Egy képen éppen ezért „jellemző” lehet minden olyan „érdekes” rész, amit valamilyen szempontból (a képtől, a problémától és az elérendő céltól függően) fontosnak tartunk. Ilyen képjellemzők lehetnek pl. a folt felismerő (blob detection) sarok felismerő (corner detection), vagy az él felismerő (edge detection) algoritmusok. Minthogy e jellemzőket a kép minden egyes képpontjában vizsgálni kell, ezért az ilyen algoritmusok többnyire a képfeldolgozó algoritmusok alacsony szintjén helyezkednek el. Nagy képeket feldolgozó algoritmusokban általában a „feature detection” rész csak egy-egy képrészletet, illetve annak környezetét vizsgálja. Ezzel a módszerrel érhető el a képfeldolgozás számítási igényének lényeges csökkentése, a feldolgozás jelentős gyorsítása.

4.1 FŐBB KÉPJELLEMZŐK ÉS A DETEKTÁLÁS ALGORITMUSAI

A legtöbb számítógépi látásra épülő szoftver képjellemzők azonosítására épül, ezért nemcsak a jellemzők számosak, de az egyes jellemzők azonosítására is több algoritmus létezik. A legtöbbnek vannak előnyei és hátrányai, általánosan alkalmazható megoldás nem jellemző. Az alábbiakban röviden összefoglalom a legfontosabb képjellemzőket és az azokat felismerő legelterjedtebben használt algoritmusokat.

4.1.1 SARKOK FELISMERÉSE

A sarokfelismerő algoritmusokat elsősorban mozgás detektáláskor, video követő, objektum felismerő stb. algoritmusoknál használják.

Sarkok képelemzési szempontból két (vagy több) él metszéspontjában található. Másképp: egy képpont akkor tekinthető sarokpontnak, ha a pont környezetében

van legalább kettő él, amelyik különböző orientációjú. A sarokpontok detektálási algoritmusai ritkán tekinthetők robosztusnak, mert általában nagyfokú redundanciával kell rendelkezzenek annak érdekében, hogy a fals detektálások (izolált intenzitás maximum/minimum, vonalvég stb.) mennyiségét csökkenteni tudják.

Az egyik első sarokfelismerő algoritmust Moravec [90] publikálta, aki azt vizsgálta minden pixelre, hogy a környezetében levő folt a legkisebb négyzetek elve alapján mennyire különbözik tőle. Harris és Stephens [91] tovább fejlesztette az eljárást úgy, hogy a pixel környezetében található élek irányát is figyelembe vették az eltérés számításakor.

Általánosan egy kétdimenziós, szürke I képre (amilyenek pl. a HRTEM felvételek is), a két folt közötti számítható négyzetes különbségek súlyozott összege, S , a következő módon:

$$S(x, y) = \sum \sum w(u, v) (I(u + x, v + y) - I(u, v))^2$$

$I(u+x, v+y)$ Taylor-sorba fejthető. Ha I_x és I_y az I parciális deriváltjai, akkor az

$$I(u + x, v + y) \approx I(u, v) + I_x(u, v)x + I_y(u, v)y$$

Így:

$$S(x, y) \approx \sum \sum w(u, v) (I_x(u, v)x + I_y(u, v)y)^2$$

A Harris-Stephens algoritmus tovább fejlesztésével jött létre a Shi-Tomasi [92], ill. a Tomasi-Kanade [93] sarok felismerő algoritmus.

További algoritmusok köthetők Förstner és Gülch [94], Lindeberg [95], Mikolajczyk és Schmid [96], Kitchen és Rosenfeld [97] és mások nevéhez.

Tekintettel arra, hogy a korom morfológia meghatározásához nem volt szükség sarokfelismerés implementálására, az algoritmusok matematikai modelljét részletesebben nem ismertetem.

4.1.2 FOLTOK FELISMERÉSE

A foltfelismerő algoritmusokkal a képek hasonló tulajdonságú (színű, intenzitású stb.) területeit lehet behatárolni. Egyszerűbben: egy-egy folton belül az egyes pixelek bizonyos tulajdonságai nem változnak jelentősen, ilyen értelemben egy-egy folton belül a pixelek egymáshoz hasonlóak. A foltfelismerő függvények két fő osztályba sorolhatók: egyik esetben a különbségeket figyelik, a másik esetben pedig a helyi szélső értékeket. A foltfelismerő algoritmusokat elsősorban – a sarok felismerőkhöz hasonlóan – objektum detektálásra, vagy mozgó objektumok követése céljából szokták alkalmazni.

Az egyik legismertebb foltfelismerő algoritmus az élfelismerésnél már ismertetett a LoG (Laplacian of a Gaussian), illetve a DoG (Difference of a Gaussian). Mikolajczyk és Schmid [96] vezette be a tér-normalizált hibrid Hessian-Laplace operátort.

Szürke árnyalatok képeken, mint amilyenek például a HRTEM képek is, meglehetősen természetes lehet az a megközelítés, miszerint a sötét foltokhoz helyi intenzitás minimum tartozik, a világos foltokhoz pedig lokális maximum. A gond ezzel a megközelítéssel abból származik, hogy egy ilyen elven működő algoritmus nagyon érzékeny a képzajra. Ezt a problémát első között Lindeberg ismerte fel [98], [99], aki vizsgálni kezdte a lokális szélsőértékeket több skálájú tartományokban is. A megoldást a vízválasztó-algoritmus („watershed algorithm”) egy változatában látta. A „vízválasztó” kifejezés a szó topológiai/földrajzi értelmére utal: miként a domborzati térképeken szintvonalakkal ábrázolhatók a magasságok, akként az azonos intenzitású pixeleket összekötő vonalak is felfoghatók egyfajta szintvonalaknak. Egy domborzaton a csapadék összegyűlik a helyi minimumoknál, ugyanígy a lokális minimum jelöli a sötét foltokat egy intenzitás térképen. A vízválasztó az a vonulat, ami meghatározza, hogy melyik lejtőről melyik medence gyűjti a csapadékot, azaz melyik gradiens melyik lokális minimum felé mutat. [100] Az analógia arra épül, hogy az egyes medencék fokozatos feltöltésével meghatározhatók azok a határvonalak, amelyek a régiókat elválasztják. Ezeket átlépve (további csapadék esetén) medence „túlcsordul”, azaz a csapadék már másik medencébe is átfolyik.

Ezzel az algoritmussal kiválóan lehet szegmentálni a képeket, de a foltok valódi kiterjedtségének meghatározására önmagában nem alkalmas.

4.1.3 ÉLEK FELISMERÉSE

Az élfelismerő algoritmusok olyan pontokat keresnek a képen, ahol a képintenzitásban éles törés található. Ezek a pontok többnyire vonalakat alkotnak. A vonalak metszhetik egymást, vagy sarkokban találkozhatnak. A képintenzitás hirtelen változása visszavezethető geometriai változásokra, anyagtulajdonság, vagy megvilágítási változásokra. Ideális esetben az élfelismerő algoritmus megadhatja a különböző képi objektumok határát, így kifejezetten jól használhatók pl. az élben látszódó karbonlemezek azonosítására, vagy az ehhez vizuálisan igen hasonlító ujjlenyomat minták elemzésére. Ilyen esetekben ez a fő algoritmus lehet a „kevésbé fontos” információk kiszűrésének, miáltal jelentősen csökkenthető a feldolgozandó információ, gyorsítható a folyamat. Ez az algoritmus lehetőséget ad gyenge minőségű (pl. reflexiókkal terhelt, vagy kicsit rosszul fókuszált) képekből a hasznos információk kinyerésére, ilyen értelemben képjavító algoritmusoknak is tekinthetők. A false él (pontosabban a hibásan élként felismert pixelek) elsősorban a képzajra, erősebb fókuszálási hibára vezethetők vissza.

Az élfelismerés alapvetően három lépésből áll:

- a) Képelőkészítés: simítás és zajszűrés
- b) Felismerés: a potenciális pixelek azonosítása
- c) Él lokalizálás: a potenciális pixelek közül a valódi éleket alkotó pixelek kiválasztása

Az él felismerése alapvetően kétféle elven történhet: gradiens vagy Laplace operátor felhasználásával. A gradiens alapú algoritmusok (Robert, Sobel, Prewitt stb.) a kép intenzitás-gradiensének szélsőértékeit keresi, míg a Laplace alapú (LoG, Canny stb.) ugyanitt inflexiós pontok azonosítására épül a második derivált segítségével.

Minthogy ideális él szinte soha sem fordulnak elő a valós képeken, matematikailag az éleket legtöbbször a Gauss-féle hibafüggvénnyel szokták leírni:

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$$

Például egy egydimenziós $f(x)$ kép modellezhető a következő függvénnyel, ha azon egyetlen él található az $x=0$ pozíción:

$$f(x) = \frac{I_j - I_b}{2} \left(\operatorname{erf} \left(\frac{x}{\sqrt{2}\sigma} \right) + 1 \right) + I_l,$$

ahol a kép baloldalán az intenzitás

$$I_l = \lim_{x \rightarrow -\infty} f(x),$$

míg jobb oldalán

$$I_r = \lim_{x \rightarrow +\infty} f(x).$$

A σ paraméter az él elmosódottsági paraméterének szokták nevezni. [101]

A legfontosabb algoritmusokat leíró operátorok a következők.

4.1.3.1 ROBERT-OPERÁTOR

A Robert-féle kereszt algoritmus az egyik legegyszerűbb és legrégebbi algoritmus, mely azon az egyszerűsítésen alapul, hogy bármely gradiens kiszámítható két egymásra merőleges irányú különbségből. A képfeldolgozás során egymással átlósan szomszédos pixelek különbségét vizsgálja. [102]

$$y_{i,j} = \sqrt{x_{i,j}}$$

$$z_{i,j} = \sqrt{(y_{i,j} - y_{i+1,j+1})^2 + (y_{i+1,j} - y_{i,j+1})^2}$$

ahol i és j a pixel koordinátái, x az eredeti intenzitás, z a számított új intenzitás

A Robert operátor, mint élfelismerő alkalmazásához első lépésként egy-egy 2x2 méretű kernel felhasználásával kell az eredeti kép konvolúcióit elkészíteni. Legyen $I(x,y)$ az eredeti kép egy pontja. A konvolúcióval készült képek legyenek $G_x(x,y)$ és $G_y(x,y)$ a következők szerint:

$$G_x(x,y) = \begin{bmatrix} +1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} * I(x,y)$$

$$G_y(x,y) = \begin{bmatrix} 0 & +1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix} * I(x,y)$$

Ekkor a gradiens a következő képlettel számítható:

$$\nabla I(x, y) = G(x, y) = \sqrt{G_x^2 + G_y^2}$$

A gradiens iránya:

$$\Theta(x, y) = \arctg\left(\frac{G_y(x, y)}{G_x(x, y)}\right)$$

4.1.3.2 SOBELL-OPERÁTOR

A Sobell algoritmus matematikailag hasonló a Robert algoritmushoz, itt azonban 3x3 méretű kernellel történik a konvolúció. Az eljárás ezért az előzőnél számítás intenzívebb, de kevésbé érzékeny a zajra.

$$G_x(x, y) = \begin{bmatrix} -1 & 0 & +1 \\ -2 & 0 & +2 \\ -1 & 0 & +1 \end{bmatrix} * I(x, y)$$

$$G_y(x, y) = \begin{bmatrix} -1 & -2 & -1 \\ 0 & 0 & 0 \\ +1 & +2 & +1 \end{bmatrix} * I(x, y)$$

A gradiens nagysága és iránya hasonlóan számítható, mint a Robert operátornál:

$$G(x, y) = \sqrt{G_x^2 + G_y^2}$$

$$\Theta(x, y) = \arctg\left(\frac{G_y(x, y)}{G_x(x, y)}\right)$$

4.1.3.3 PREWITT-OPERÁTOR

Ez az algoritmus is egy diszkrét differenciáloperátort használ, a kernel méret itt is 3x3. [103] Matematikailag nagyon hasonló az előzőekhez

$$G_x(x, y) = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 1 \end{bmatrix} * I(x, y)$$

$$G_y(x, y) = \begin{bmatrix} -1 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} * I(x, y)$$

Tekintettel arra, hogy egy 3x3-as mátrix felírható egy sor vektor és egy oszlop vektor szorzataként, az operátor (hasonlóan a Sobell-operátorhoz) simítja a gradienst és ezért szétválasztható szűrő. Pl.:

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

4.1.3.4 LOG OPERÁTOR

A LoG (Laplacian of Gaussian) olyan másodrendű differenciál operátor, mely első lépésként egy alul áteresztő Gauss szűrővel simítja az eredeti képet, majd az élek detektálása a Laplace algoritmussal történik. Az algoritmus ezek után a belső pontok kizárásával folytonos és zárt kontúrokat ad eredményül. Alkalmas a zajszűrés mellett az élek simítására.

A Gauss kernel adott t skála esetén:

$$g(x, y, t) = \frac{1}{2\pi t^2} \cdot e^{-\frac{x^2+y^2}{2t^2}}$$

A konvolúció:

$$L(x, y, t) = g(x, y, t) * I(x, y)$$

A Laplace-operátor alkalmazásával:

$$\nabla^2 L = L_{xx} + L_{yy}$$

Szürke árnyaltos kép esetén a Laplace operátor:

$$L(x, y) = \frac{\partial^2 I(x, y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 I(x, y)}{\partial y^2}$$

4.1.3.5 CANNY-OPERÁTOR

Jelenleg a Canny-féle algoritmus tekinthető a legjobb, viszonylag gyors élfelismerő módszernek. [104]

Az algoritmus 6 önálló lépést tartalmaz.

1. Simítás homályosítás (blurring) révén. A zajszűréshez használt Gauss filter egy $(2k+1) \times (2k+1)$ méretű kernel esetén a konvolúció:

$$g(x, y) = \frac{1}{2\pi\sigma^2} \cdot e^{-\frac{(x-(k+1))^2 + (y-(k+1))^2}{2\sigma^2}}$$

$$g(x, y) * I(x, y)$$

2. Gradiensek megkeresése

$$G(x, y) = \sqrt{G_x^2 + G_y^2}$$

3. Élek irányainak számítása

$$\Theta(x, y) = \arctg\left(\frac{G_y(x, y)}{G_x(x, y)}\right)$$

4. Helyi maximumok ellenőrzése
5. Alsó-felső küszöbérték alkalmazása az élekre
6. Él
7. követés hiszterézissel: a bizonytalan (pl. nem folytonos) élek kizárása

Vijayarani és Vinupriya elemezte a Canny és a Sobel algoritmusok pontosságát, illetve számítási erőforrásigényét és kimutatták, hogy a Canny algoritmus rövidebb számítási idő alatt pontosabb eredményt szolgáltat, mint a Sobel-féle élfelismerés. [105]

A gerincfelismerő algoritmusok az élfelismerő algoritmusok speciális eseteinek is tekinthetők. Az elnevezés itt is a földrajzi/topológiai analógiából származik: gerinceknek olyan görbéket tekintünk, melyek a képet alkotó pixelek valamilyen tulajdonságának (pl. intenzitás) helyi maximumait köti össze. Hasonlóan definiálhatók a helyi minimumokat összekötő völgyek, és az ezeket definiáló völgyfelismerő algoritmusok. [106]

5 KOROMMORFOLÓGIAI VIZSGÁLATOK

5.1 ELŐZMÉNYEK

A Ph.D. értekezésemben bemutatott módszert posztdoktori kutatómunka keretében a Massachusetts Institute of Technology (MIT – Cambridge, MA, USA) Anyagmérnöki Tanszékén, majd visszatérve Miskolcra, a Tüzeléstani Tanszéken tovább finomítottam és alkalmaztam azt különböző hatásoknak kitett karbonalapú anyagok (dízel korom, repülőgép hajtóanyag korom, ipari műkorom, grafit, stb.) vizsgálatára.

A Utahi Egyetem Vegyészmérnöki és Tüzelőanyag Tanszékén (University of Utah – Salt Lake City, UT, USA) Állami Eötvös Ösztöndíjasként 2002-ben a különböző folyékony tüzelőanyagok koromkibocsátó képességét kezdtem vizsgálni. Ekkor, illetve 2 évvel később, amikor a Magyar-Amerikai Vállalkozásfejlesztési Alapítvány kiemelt kutatói ösztöndíjasaként (Hungarian American Enterprise Scholarship Fund, Senior research fellow) ugyaneke tértem vissza, folytattam – kutató társaimmal – a kibocsátást csökkentő adalékanyag kifejlesztésére vonatkozó kutató munkát.

A különböző eredetű kormok összetétele és szerkezete jelentősen változik az égési folyamat során, pl. a megváltozott tüzeléstechnikai feltételek következtében, vagy a belsőégésű motorokban használt kenőanyagok hatására, stb. A szerkezeti paraméterek (elsődleges szemcseméret/átmérő, aggregátum méret, porozitás, a grafitizáltság foka, rácssík-távolság, szennyezők jelenléte/mennyisége, stb.) olyan ujjlenyomatként jellemzik a szennyezőket, melyek segítségével a kibocsátó forrás meghatározható. A legegyszerűbb paraméterek (pl. aggregátum méret) kivételével a detektáláshoz nagy felbontású transzmissziós elektronmikroszkóp (HRTEM) szükséges.

A Ph.D. értekezésemben ismertettem azt az elektronmikroszkóppal végzett vizsgálaton és az azt követő képelemzésen alapuló módszert, melynek segítségével karbonalapú anyagok mikro- és nanoszerkezete számszerűsíthető. A morfológiát leíró paraméterek az értekezés részletesen ismertette (a karbon síkok egymástól való távolsága. Megnyúltsága, irányultsága stb.) Az értekezésben ugyancsak meghatároztam a mikroszkópfelvételek számszerű kiértékelésének reprodukálhatóságához feltétlenül szükséges optimális intenzitási küszöbérték számítási módszerét. A következőkben a módszer konkrét alkalmazhatóságát mutatom be.

5.2 ALKALMAZÁS: LAMINÁRIS DIFFÚZ LÁNG ÉS TURBULENS KEROZIN LÁNG VIZSGÁLATA

Az itt bemutatott eredmények egyrészt azt demonstrálják, hogy kormozó diffúz lángban kell-e számolni a koromszerkezet „hőkezelés” okozta megváltozásával, másrészt egy nagy kiterjedésű kerozin (JP-8) láng aktív részéről vett korom-minta szerkezetét írjuk le kvantitatív módszerrel. Az eredmények alapján a korom optikai jellemzői meghatározhatók. Az optikai jellemzők, pl. az emisszivitás és a lángban mért korom-koncentráció ismeretében, számítható a láng sugárzó képessége.

A karbonlemezek rövidtávú rendezettségének vizsgálatát a korábban kifejlesztett transzmissziós elektronmikroszkópiához csatolt képelemzésen alapuló módszerrel végeztem.

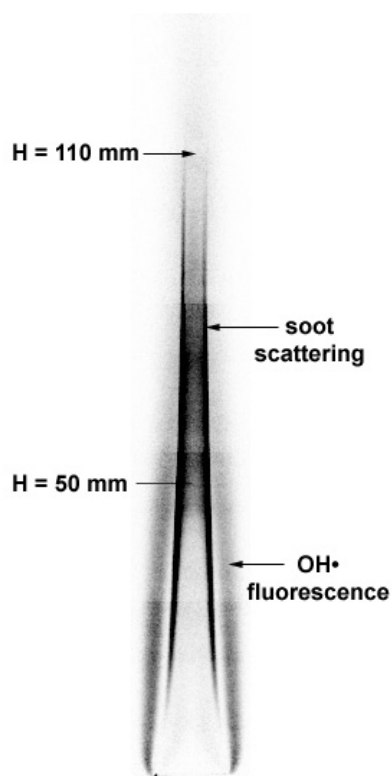
A karbon struktúrák HRTEM alapú vizsgálatával egyes kutatócsoportok egyre automatizáltabb és kvantitatívabb eredményhez jutnak, részben az általam is továbbfejlesztett képelemzéses technikára építve. A módszerrel, vagy kisebb változtatásával meghatározhatók a karbonlemezek egyes paraméterei (körszerűség, megnyúltság, irányultság, lemeztávolság, d_{002} , és a generált bináris kép fajlagos fedettsége) [107], [22]. A szakirodalomban korlátozottan található korom HRTEM vizsgálatán alapuló adatsor, de azért van ismert és elismert szakirodalmi forrás, akár 40 évvel ezelőttről is: [17], [24], [83], [108], [23], [60], [109], ill. a közelebbi múltból is [110], [111]. Az utóbbi évek fontos kutatási területe a nagy felületen égő diffúz lángok vizsgálata, az említett kutatócsoportok egyike sem vizsgálta az ilyen eredetű korom szerkezetét, vagy a lángtengelyében megfigyelhető természetes életpályáját.

Korábbi szakirodalmi források nem közöltek morfológiai eredményeket lamináris lángból vett korommintákra. Emiatt az alábbi három, különböző méretű és fajtájú láng vizsgálatát tűztük ki célul. A lángok leírása és a korom mintavétel helyei az 1. táblázatban találhatók.

A lamináris diffúz lángban a korom mintavételi helyeit az 4. ábra mutatja.

1. táblázat. A vizsgált lángok

Tüzelőanyag	Égő átmérő, áramlási kép	Mintavételi hely	Mintavételi magasság
Etilén	1,1 cm, lamináris Santoro láng	tengelyben	H = 50 mm H = 110 mm H = 210 mm
Etilén	6 cm, nem stabilizált Santoro láng	tengelyben	H = 70 mm láng után
JP-8	5 m, turbulens tartálytűz	0,8 m-re tengelytől	H = 1,2 m



4. ábra. A Santoro „S” láng mintavételi helyei

A lamináris láng esetén a TEM hálót gyors injektálással mozgattuk át a lángon. A mintaként vett koromszemcsék termoforetikusan tapadnak a függőleges helyzetű karbonhálóra, mely elég gyorsan mozog ahhoz, hogy a karbonháló, ill. a vizsgálandó minta ne égjen el a mintavétel közben [111]. A tartálytűz esetén a korommintát begyűjtő hálót vízszintesen helyeztük el és az 0,3 másodpercig tartózkodott a lángban. Az 1,1 cm átmérőjű kormozó etilén láng

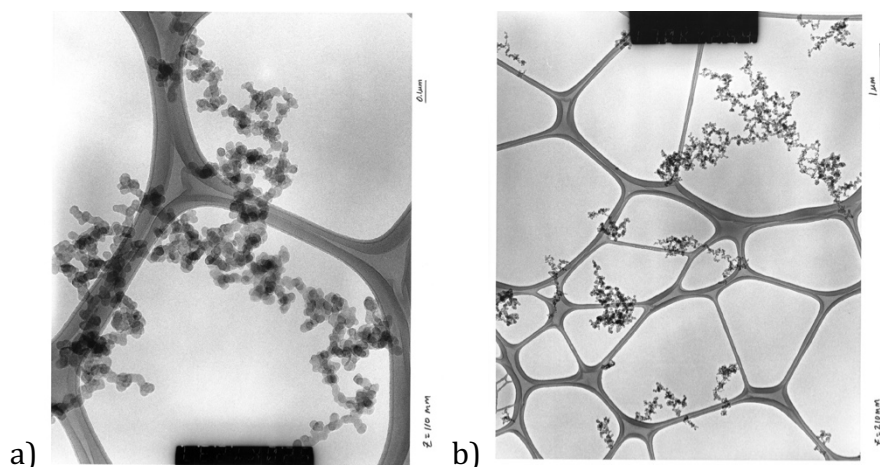
koncentrikus bevezetésű kényszerlevegős égőhöz tartozott, és ez az a stabil „kormozó”, vagy „S” („smoking”), etilén tüzelőanyagú diffúz láng, melyet részletekbe menően tanulmányozott Santoro, ill. Megaridis és munkatársaik ([112] [113], [114], [115]). Tekintettel a kormoló láng szabad végére, a lángmagasság csak pontatlanul definiálható.

A korommintákat a láng tengelyéből, a maximális részecskeátmérőhöz tartozó magasságban vettük, az aktív korom-oxidációs zóna végénél, közvetlenül a világító lángvég után.

A korom befogásának helyéül azért választottuk a láng tengelyét, mert így lamináris láng esetén biztosítható a következetes, a korom jellemző fejlődési menetének (korom részecskék megjelenése, agglomerációs növekedés, oxidáció) megfelelő mintavétel. A 6 cm átmérőjű etilén láng már gomolygó, instabil kormozó diffúz láng, ahol nincs kényszeráramlású levegő-hozzávezetés. A korommintát a névleges lánghossz felénél, 70 mm magasságban vettük, ezúttal is a lángtengelyből.

A JP-8 (repülőgép üzemanyag) tűz 5 m átmérőjű lángja teljesen turbulens áramlású, az ebből származó korommintát az aktív láng zónájából, a tengelytől kissé távolabbról vettük. A koromminta TEM hálóra juttatásához a korábban, 1 m átmérőjű JP-8 lángnál már bevált mintavevő eszközt használtuk [116].

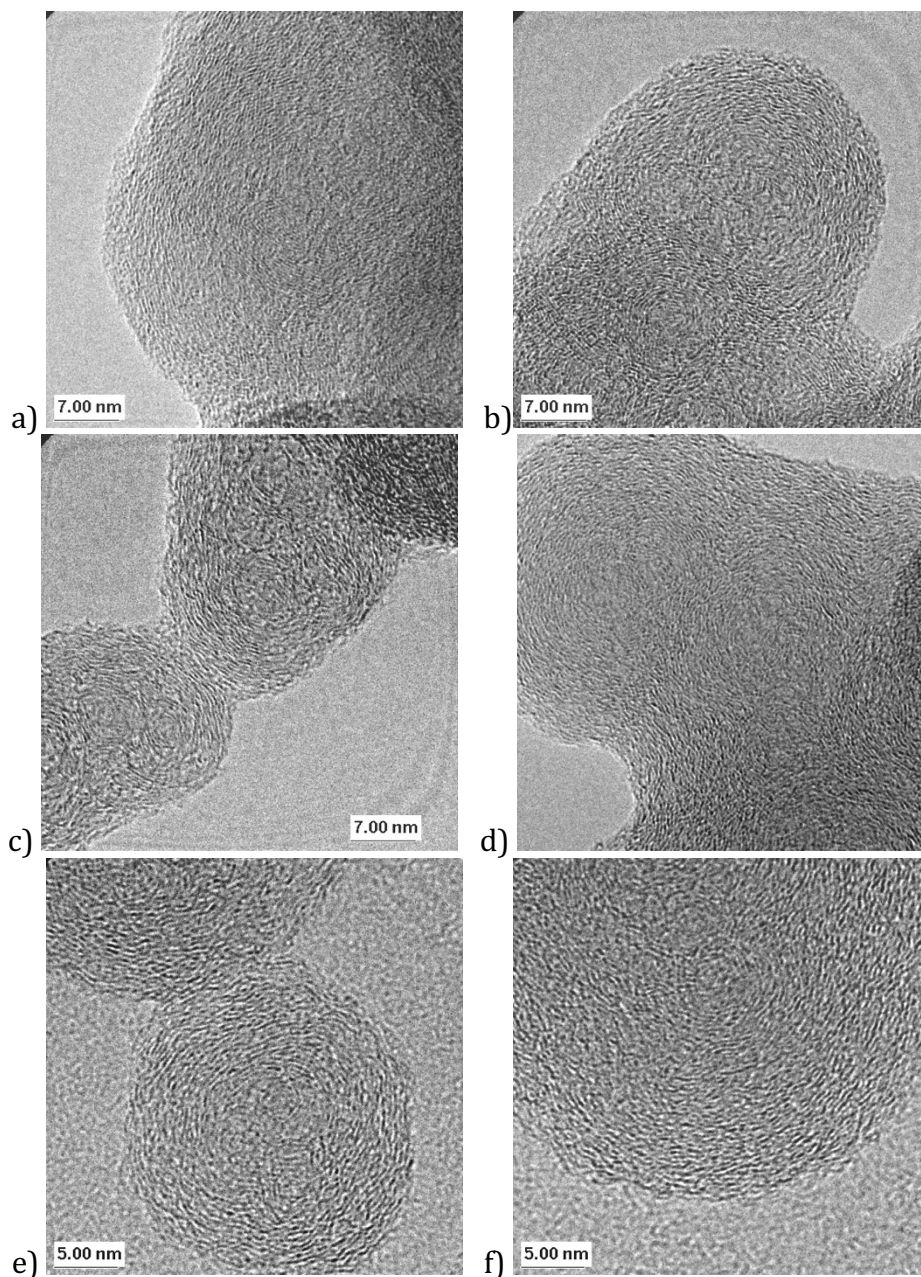
A Santoro „S” láng 110 mm-es és 210 mm-es magasságában vett korom minták TEM felvétele látható az 5. ábra két képén.



5. ábra. A Santoro „S” lángból vett korom minták TEM felvételei.

a) $H = 110$ mm (nagyítás 120 000 x) és b) $H = 210$ mm (nagyítás 45 000 x)

A lamináris etilén lángból, illetve a turbulens JP-8 tartálytűzből vett koromminták TEM felvételei a 6. ábra mikroszkóp felvételein láthatók.



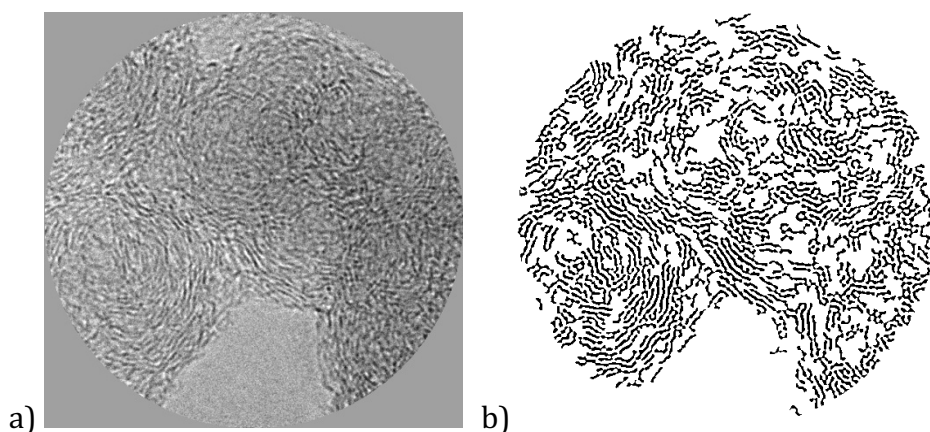
6. ábra. Nagyfelbontású HRTEM felvételek a különböző mintavételi helyekről:

- (a) Santoro láng, $H = 50$ mm, (b) Santoro láng, $H = 110$ mm,
(c) Santoro láng, $H = 210$ mm, (d) 6 cm átmérőjű etilén láng, lángvég után
(e) és (f) 5 m átmérőjű JP-8 tartálytűz

A transzmissziós elektronmikroszkóp felvételek részletes kiértékelése azt mutatta, hogy a kisebbik etilén lángban az elsődleges koromrészecskék átmérője az égő felett 50 mm-rel csökkenni kezd (elkezdődik a kiégés), a szemcsék szőlőfürtszerű agglomerációja pedig a korom nyomvonala mentén növekszik. A nagyobb etilén lángból 70 mm magasságban befogott koromrészecskék újonnan létrejöttek tűntek, viszonylag kisméretű agglomerátumokba csoportosultak. A nagy felbontású kép készítésénél nehézséget jelent, hogy az erőteljes elektron sugár hatására a termoforetikusan rögzített korom szétúszik néhány másodperc alatt, ezzel akadályozva a jó minőségű HRTEM felvétel készítését.

A minták mindegyikére a kormok esetén általánosan megfigyelhető jellegzetes hagyma-szerkezetű turbosztratikus grafitizáltság volt jellemző. Néhány esetben az elsődleges koromrészecskék külső karbon rétegei szabályosan körbevették a viszonylag rendezetlen középső részt, míg más esetekben több rendezett régió is megfigyelhető egy elsődleges szemcsében, vagy a csatlakozó szemcsék együttesében. A HRTEM képeket kvalitatívan áttekintve, a Santoro láng középvezonájában nem látható grafitos rendeződés az égő feletti magasság növelésével. Pontosabb következtetés levonásához, továbbá a JP-8 tűz korommintájában megfigyelhető látszólagos karbon-rendezettség elemzéséhez a korábban kidolgozott szerkezet leíró (számszerűsítő) módszert alkalmaztuk [61].

Egy korom minta HRTEM felvételét és az ebből származtatott szerkezet bináris képét mutatja a 7. ábra. A képelemzéssel generált szerkezeten látható karbon rétegek távolságainak megmérése és az adatok statisztikus feldolgozása révén meghatározható az átlagos rácssík-távolság, d_{002} .



7. ábra. Egy koromszemcse a) HRTEM felvétele kör alakú látómezőben és b) a hozzá tartozó bináris karbon szerkezet.

A képelemzés eredményeit a 2. táblázat foglalja össze.

2. táblázat. A vizsgált koromra jellemző rácssík-távolság

Tüzelőanyag	Égő átmérő	Mintavételi magasság	d_{002} , nm
Etilén	1,1 cm	H = 50 mm H = 110 mm H = 210 mm	$0,352 \pm 0,014$ $0,348 \pm 0,015$ $0,347 \pm 0,010$
Etilén	6 cm	H = 70 mm láng után	$0,357 \pm 0,012$
JP-8	5 m	H = 1,2 m	$0,355 \pm 0,014$

A kormok grafitos rácssík-távolság a mérések nagy részében átlagosan 0,347 és 0,357 nm közé esik [111], szemben a tiszta grafit 0,335 nm-es értékével. Azt már évtizedekkel ezelőtt felismerték, hogy karbontartalmú anyagok esetén diszkrét rácssík-távolság értékek mérhetők [117], [37]. Az a hipotézis is megjelent, hogy ezen értékek egy részhalmaza az elemi karbonra jellemző és független a korom eredetétől [35]. Az általunk mért d_{002} értékek konzisztensek ezekkel a korábbi eredményekkel.

Az 1,1 cm-es diffúz etilén láng trendje azt jelzi, hogy a láng tengelyében a korom oxidációja következtében megfigyelhető a rácssíkok enyhe sűrűsödése. Miután az oxidáció túlnyomórészt befejeződött, a gáz hőmérséklete jelentősen csökken és további rendeződés már nem tapasztalható. Korábbi méréseim során [61] [23] a mostanival azonos nagyságú rácssík-távolság tartományt határoztam meg.

Tekintettel a már említett, és a későbbiekben még részletezendő, több karakterisztikus értékkel jellemezhető rácssík-távolság eloszlásra, a viszonylag nagy szórás nem meglepő [60]. Erős oxidáció és/vagy grafitizáció jelentősen csökkentené a síktávolság-intervallumát, ennek tanulmányozása azonban ezen a ponton nem volt része a kutatásnak. Az mindenesetre kijelenthető, hogy ilyen nagy statisztikai szórás esetén az átlagértékek egyedüli használata erősen megkérdőjelezhető. A képelemzés alkalmazását épp az indokolja, hogy segítségével feltérképezhető a tényleges és részletes d_{002} eloszlás is.

A 6 cm-es etilén lángból H = 70 mm magasságban vett, illetve a tartályban meggyújtott kerozin (JP-8 típusú repülőgép üzemanyag) tűzből vett korom minták

kissé nagyobb rácssík-távolság értékeket mutatnak, még a Santoro láng 50 mm-es magasságából vett minta hasonló adatánál is. Különösen a 6 cm-es etilén lángból vett minták esetén az eredmény meglepő. Ennek oka, hogy az alacsony hőmérséklet miatt a lamináris láng koromképződése megnő. A tartálytűz esetében a JP-8 üzemanyag nagy koromképző hajlama miatt a koromképződés az etilén lángra jellemzőnél alacsonyabb hőmérsékleten is megfigyelhető.

A témából készült szakcikkekben elsőként közzétett eredményeket korom mikroszerkezet fejlődésének HRTEM alapú vizsgálatáról lamináris diffúz lángban. Kimutattuk a rácssík-távolság enyhe csökkenését, amint a korom átvonul a növekedési régióból a nagyhőmérsékletű oxidációs zónába. Nagyobb, instabil diffúz láng, illetve egy nagy JP-8 tartálytűz aktív lángjából vett korommintával összehasonlítva azt találtuk, hogy a nagyobb lángokban a rácssík-távolság nagyobb. [20]

6 A MÓDSZER TOVÁBBFEJLESZTÉSI LEHETŐSÉGEI

6.1 SZKELETONIZÁCIÓ

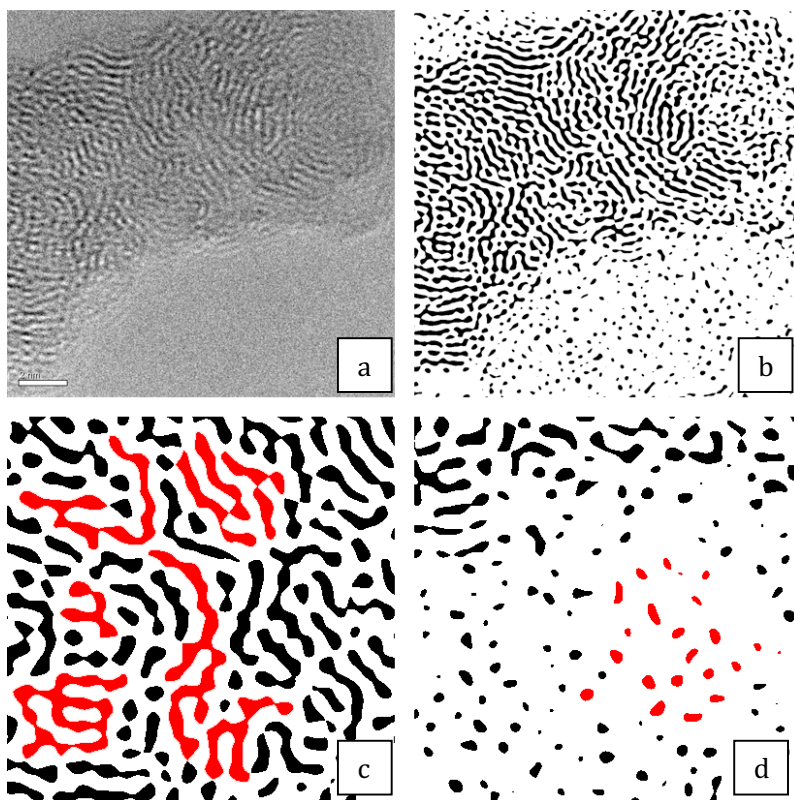
Az eddig tárgyalt képelemző módszer [61] alkalmas az eltérő forrásból származó koromminták HRTEM felvételei között jelentős különbségek feltárására és rendezett aggregátumokat tartalmazó mikroszerkezetek kvantitatív értékelésére. Amorf vagy szignifikánsan nem különböző minták képeinek feldolgozása esetében azonban azt tapasztaltuk, hogy az eredeti eljárás szolgáltatja számszerűsített mérési eredmények alapján nem differenciálhatók kielégítően a minták, ezért Tóth Pál – korábbi hallgatóm – aktivitásának köszönhetően új módszer fejlesztésébe kezdtünk. A módszer továbbfejlesztésének további lehetősége a feldolgozott objektumszám növelését, ezáltal a mért geometriai paraméterek szórásának csökkentését célzó automatizálás – sorozatok binarizációjának, detektálásának és mérésének implementálása egy alkalmazásba – teljes körűvé tétele volt.

Kevés kidolgozott, összetett képelemző algoritmus ismert karbon nanostruktúra elemzésére nagy felbontású transzmissziós elektronmikroszkópos felvételek feldolgozása alapján. A módszerek döntő többsége Fourier-frekvenciaszűrést használ első lépésként a zajszűrésre, mivel ez a technika objektum extrakció és zajszűrés is egyben a karbon réteges nanoszerkezetéből adódó periodicitás miatt. Sharma módszere Fourier low-pass frekvenciaszűrést és egy globális, speciális adaptív binarizációs lépést tartalmaz [21]. A binarizációs algoritmus szkeletonizációval kapcsolta össze. Az algoritmus a binarizációs küszöb változtatásával detektálja az atomsíkokat összekapcsoló, legkisebb intenzitású aggregátumokat, majd ezeket kivonja a teljesen folytonos síkokat mutató küszöbhez tartozó vázszerkezet képéből, így módon a globális binarizációs küszöb változtatásával matematikai úton szeparálja a detektált vázszerkezet síkjait. A szeparált síkokat egy utófeldolgozó algoritmus tovább szűri alaktényezők és rácssík-távolságok alapján. A munka rávilágít az alul áteresztő Fourier frekvenciaszűrők az addig hagyományosan használt sávszűrőkkel szembeni előnyeire is.

A Yang és munkatársai által használt eljárás Fourier transzformáción alapuló frekvencia-sávszűrést, globális, hisztogram-alapú adaptív binarizációs műveletet, bináris nyitást, egymást követő bináris eróziót és dilatációt valamint szkeletonizációt tartalmaz [16]. A módszerrel viszonylag rendezett nanostruktúrájú feketeszén mintákat vizsgáltak, elsősorban a rácssík-távolságok és kristályossági fok meghatározására. Az alacsony szintű képfeldolgozási algoritmusokra jellem-

zően ez a módszer is tartalmaz zajszűrést az elő- és utófeldolgozásban is. A felvételek mindkét módszer esetében homogének, azaz zajos háttérrel nem tartalmaznak.

A fent említett három algoritmus pontosságát rontó tényezők alapvetően jellemzők az amorf szén nanoszerkezetekre. Az objektumok szegmentálása alacsony szintű képelemzési algoritmusokkal alig oldható meg, ha a felvételen nagyszámú átlapolódó, többé-kevésbé transzparens karbon sík található. Ilyen esetekben elágazó, szabálytalan struktúrákat detektálunk, amelyek feldolgozása rontja a mérési eredmények szórását. Az automatizálásban szerepet játszó jellemző probléma, ha a lefényképezett mikroszemcse nem teljes egészében tölti ki a képet, mert a zajos háttérrel – zajszűrő algoritmusoktól függően – objektumokat detektálhatunk. A probléma manuálisan kiküszöbölhető, ha a háttérrel tartalmazó tartományt nem detektáljuk vagy levágjuk, utóbbi esetben azonban a kép mérete megváltozik, ami a Fourier transzformáció szempontjából előnytelen. A detektált objektumok szűrése különböző tulajdonságaik alapján megoldást jelenthet a problémákra, de a nagyarányú hibás objektum szűrése túlzott adatvesztést okozhat. A 8. ábra az itt említett jellemző esetek egy-egy példáját illusztrálja.



8. ábra. Problémák globális binarizációs küszöb és utófeldolgozás hiánya esetén
a) eredeti kép b) detektált kép c) átlapolódó vagy közeli síkok hibás detektálása
d) zaj detektálása

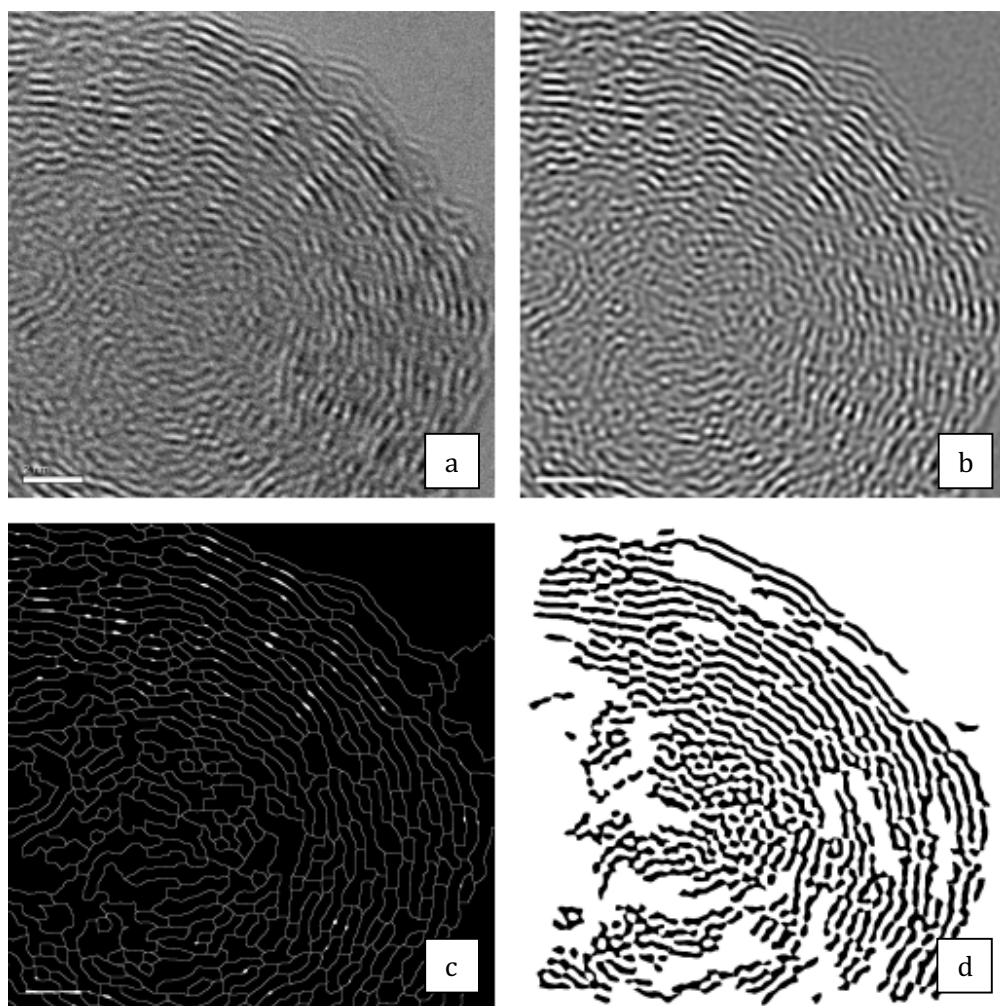
6.1.1 A SZKELETONIZÁCIÓS ALGORITMUS ISMERTETÉSE

Amorf mikroszerkezetű, egymástól csak kismértékben különböző koromminták vizsgálatához új módszert fejlesztettünk ki. Az algoritmus az alábbi lépésekből áll:

1. Fourier transzformáció
2. Gauss-féle low-pass szűrés a frekvencia doménen, majd inverz Fourier transzformáció
3. Intenzitás homogenizálása hisztogram műveletekkel
4. Lokális intenzitás minimumok keresése és megjelölése
5. Szegmentált maszkok előállítása a Vincent-Soille watershed (marked) algoritmussal, a források a megjelölt lokális minimumpontok [118]
6. A szegmentált maszkok kivonása az eredeti, frekvenciaszűrt képből (ily módon egy előre meghatározott „A” szín jelzi a síkok vélt határait)
7. A szegmentált síkok címkézése (CCL - Connected Component Labeling), ha a hatásterületek határai az „A” színű pixelek
8. A címkézett szegmensek relatív globális (abszolút lokális) binarizációja
9. A bináris kép rekonstruálása a szegmensek megfelelő pozícióra való rajzolásával
10. Utószűrés

Az algoritmus alkalmazásának főbb lépéseit a 9. ábra illusztrálja. A Gauss-szűrés használatával kiküszöbölhetők a négyzetes jelet használó Fourier frekvenciaszűrők okozta hibák. Tapasztalataink megegyeznek Sharma és társai észrevételeivel a sávszűrőkkel kapcsolatban [21], ezért a mi algoritmusunk is alul áteresztő szűrőt használ. Az általunk használt watershed szegmentáció egy geodézikus SKIZ művelet. A Vincent-Soille algoritmus [118] az inverz kép geodézikus „gerinceit” keresi, „esőcseppek” legördülésének szimulációjával a geodézikus térképen, ahol azok minden esetben a források felé haladnak. A „vízszint” emelkedésével azok a pixelek lesznek a szegmensek határainak részei, melyek a „vízfelületeket” elválasztják egymástól (watersheds).

A binarizációs művelet a szegmensekre nézve globális, a rekonstruált képre nézve azonban lokális, mivel a szegmensek hisztogramjaiból indul ki. Az itt ismertetett eljárás a pixelek intenzitásának átlaga alapján határozza meg a küszöbértéket.



9. ábra. Az új algoritmus elvi magyarázata

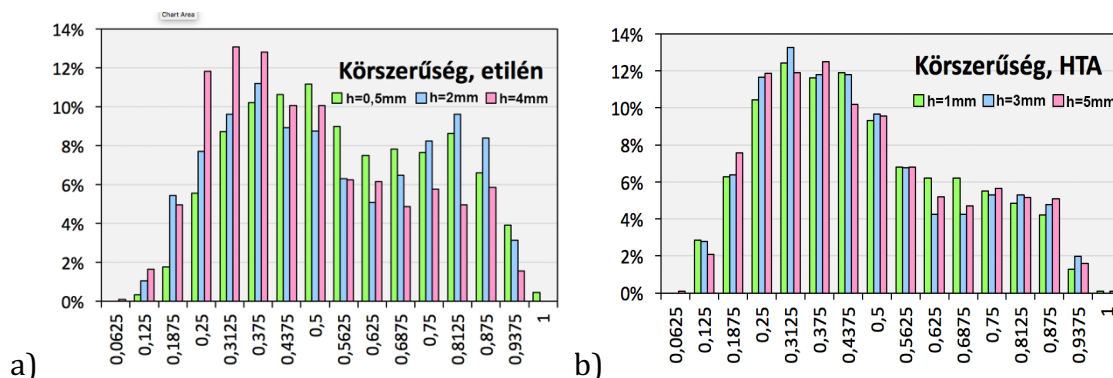
- a) eredeti kép b) frekvenciaszűrt és normalizált kép
c) szegmentált maszk d) rekonstruált, utószűrt bináris kép

A 9. ábra d) képén látható, hogy a módszer inherensen szűri a háttérzajt. Az utószűrés során töröljük azokat a szegmenseket, melyeken egynél több detektált bináris objektum van. A módszer további előnye a szkeletonizációt használó eljárásokkal szemben a síkbeli alaktényezők megőrzése (az objektumokat nem redukálja vonalakká), tehát mérhetőek maradnak az objektumok területei, konvex területei, körszerűségei, átmérőjei, stb.

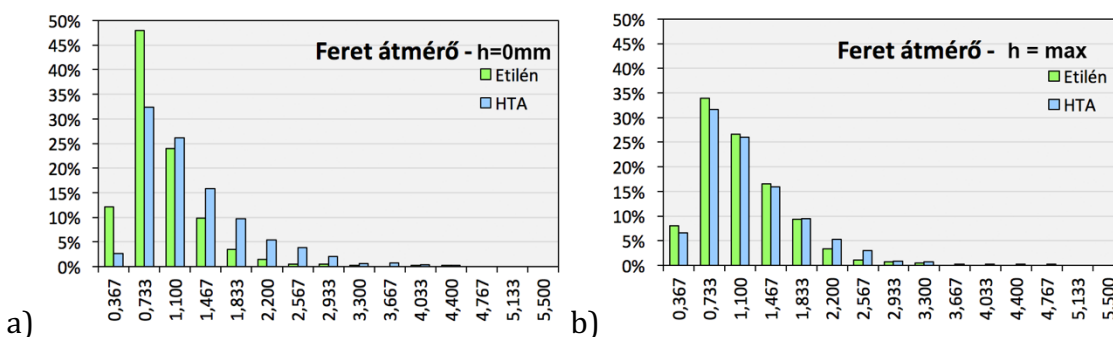
6.1.2 A TÜZELŐANYAG ÖSSZETÉTEL ÉS AZ ÉGŐTŐL VALÓ TÁVOLSÁG HATÁSA

Az alábbiakban egy példán keresztül mutatom be a továbbfejlesztett algoritmus hasznát. A vizsgált koromminták két tüzelőanyag elégetéséből származtak: etilénből és egy egyszerűsített összetételű minta tüzelőanyagból (HTA, Helyettesítő Tüzelőanyag). A mintavétel az égő felett különböző magasságokban (h , mm) történt, mert így a korom szerkezetének változása nyomon követhető a láng hossz tengelye mentén. A fent leírt módszerrel bináris képeket készítettünk a HRTEM felvételekből, majd a bináris képeket egy erre a célra írt, az előzőeket megvalósító szoftverrel dolgoztuk fel. A mért geometriai paramétereket az alábbi hisztogramok mutatják.

A 11. ábra a karbonlemezek alakját leíró maximális Feret-átmérő (a vizsgált elem legkisebb befoglaló téglalapjának hosszabbik oldala) eloszlásait mutatja.



10. ábra. Az új algoritmus alkalmazása etilénből (a) és Helyettesítő Tüzelőanyagból – HTA (b) származó korom karbonlemezeinek körszerűségének összehasonlítására különböző magasságokból vett mintáknál



11. ábra. Az új algoritmus alkalmazása közvetlenül az égő nyílásánál ($h=0\text{ mm}$) (a) illetve attól távol ($h>10\text{ mm}$) (b) vett korom karbonlemezeinek Feret átmérőinek összehasonlítására különböző tüzelőanyagnál

Az elemzett objektumszám minden esetben 2000 felett volt mintánként. Bár a módszerrel kimutathatók kismértékű különbségek is a korom szerkezetében, megállapítások valójában csak kvalitatívan tehetők: az etilén szerkezete nagyobb mértékben változott az égő feletti magasság (a lángban eltöltött idő) függvényében, mint a helyettesítő tüzelőanyagé, de maximális égő feletti magasságnál a szerkezetük igen hasonló.

6.2 UJJLENYOMAT FELISMERŐ ALGORITMUS ADAPTÁLÁSA

Manapság – érthető biztonsági indíttatásból és ennek következtében létrejött programfinanszírozási források mellett – különösen sok kutató foglalkozik világszerte biometrikus azonosítással, ill. ezen belül az ujjlenyomat felismerő algoritmusok fejlesztésével. A médiában többször megjelent, a PhD értekezésemben és előadásaimban is elhangzott, hogy a koromszerkezet és az ujjlenyomatok között milyen sok hasonlatosság van, mindeddig azonban a szakirodalomban nem jelent meg (vagy csak én nem találtam rá) olyan közlemény, ahol alapvetően az ujjlenyomatfelismerés céljából kifejlesztett algoritmusokkal próbálták volna a karbon alapú nanostruktúrákat számszerűsíteni.

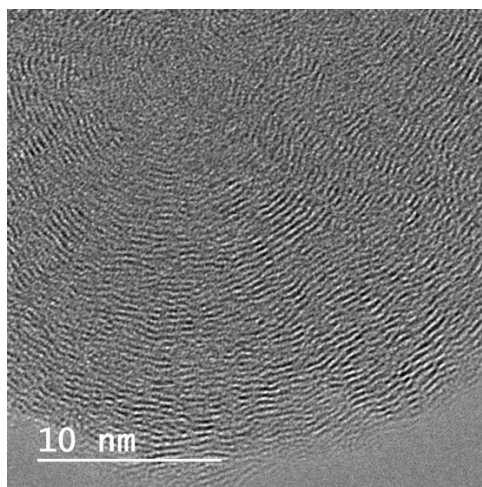
Az alábbiakban egy gerincfelismerő eljárás alapján alapuló ilyen algoritmus implementálását ismertetem. A MATLAB szoftver felhasználásával készült implementáció során felhasználtam Kövesi Péter gépi látással és képfeldolgozással kapcsolatos MATLAB függvényeit [119], melyeket módosítottam, illetve kiegészítettem.

6.2.1 AZ ALGORITMUS ISMERTETÉSE

A vizsgálatokat a 12. ábrán látható korom felvételen végeztem. A 2048x2048 pixel méretű felvétel egyetlen korom részecske egy részét ábrázolja, és jól megfigyelhető a karbonlemezek körkörös, koncentrikus elhelyezkedése. A nagyítást jelző skála az eredeti képen 790 pixel hosszú.

Első lépésként a kép normalizálása és szegmentálása történt. A normalizált képen a szegmentálás 32x32 pixel nagyságú területeken egy küszöbérték segítségével történt. A küszöbértéket optimumkereséssel határoztam meg és értéke 0,2-re adódott. Az a terület, amelyiken az intenzitás érték szórása a küszöbértéknél

nagyobb, gerincet tartalmazónak minősül, ellenkező esetben úgy tekintetem, hogy itt nem található gerinc.



12. ábra: Koromszemcse részlete HRTEM felvételen

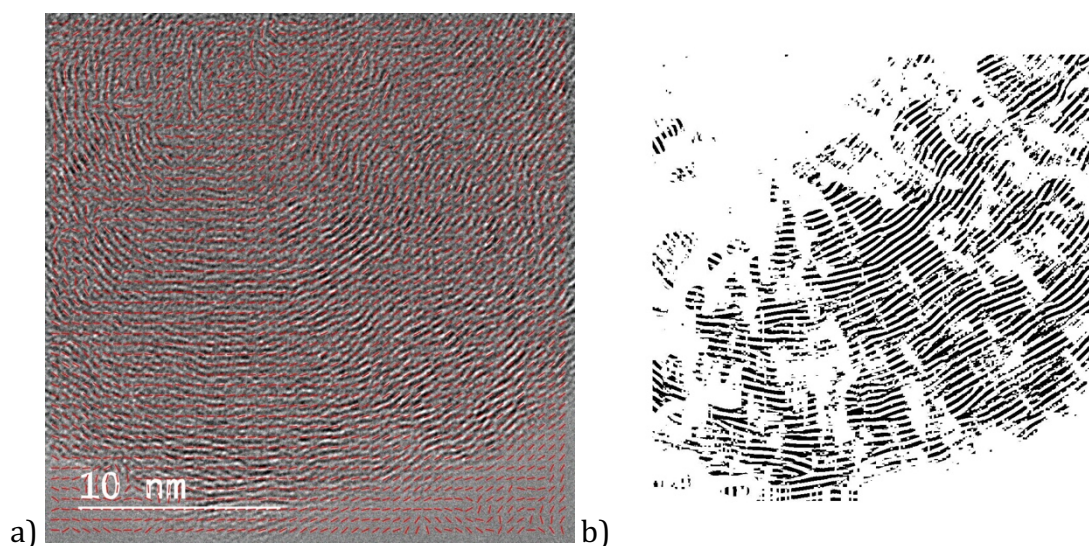
Az egyes gerinc darabok irányának (θ) meghatározásához a kép gradienseinek főtengelyét, majd ennek irányát kellett meghatározni. Az irányultság megbízhatósága megbecsülhető, ha meghatározzuk a vizsgált objektum első momentumát θ irányba ($I_{\min}$), és arra merőlegesen ($I_{\max}$). A megbízhatóság a következők szerint számítható:

$$P = 1 - \frac{I_{\min}}{I_{\max}}$$

A számítást az indokolja, hogy ha a minimum és maximum momentum értékek kb. megegyeznek, nem beszélhetünk jellemző irányultságról. A normalizált képből ezek után kitakarhatók az 50%-nál kisebb megbízhatóságú területek. A gerincek frekvenciája már csak a megbízhatóként definiált gerincek figyelembevételével történt. A hatékonyság érdekében csak a 0,28 nm és 0,45 nm között kerestem a gerincek legközelebbi párját, ugyanis a karbonsíkok távolsága fizikailag nem magyarázható az intervallumon kívül. A frekvenciatérben történő szűréshez az így meghatározott frekvenciák középértékét használtam. A szűrés célja, hogy az előzőekben beazonosított gerinceket kiemeljük, mielőtt a kép binarizálása következne. A kiemelési algoritmus alapjait Hong és munkatársai dolgozták ki. [120].

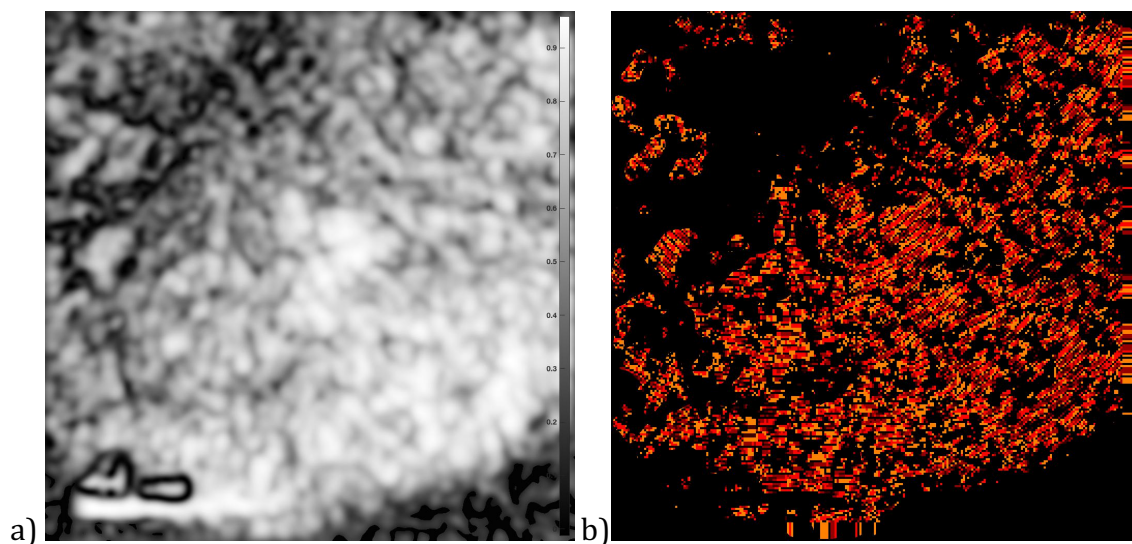
A binarizálás viszonylag egyszerű művelet: egy küszöbértéket (threshold) alkalmazva a képen feketével illetve fehérrel megjeleníthetők a kiemelendő szerkezeti elemek, esetünkben az élben látszódó karbon lemezek.

A 13.a) ábrán látható a megtalált gerincek iránya piros színű vonaldarabkákkal minden azonosított gerinchez, míg a 15. b) ábra mutatja a „kiemelt szerkezetet”, azaz a karbon-lemez struktúrát.



13. ábra: Az „ujjlenyomat elemző” algoritmus eredménye: a 12. ábrán látható korom karbonlemezeinek irányultsági eloszlása (a) és a kiemelt szerkezet (b)

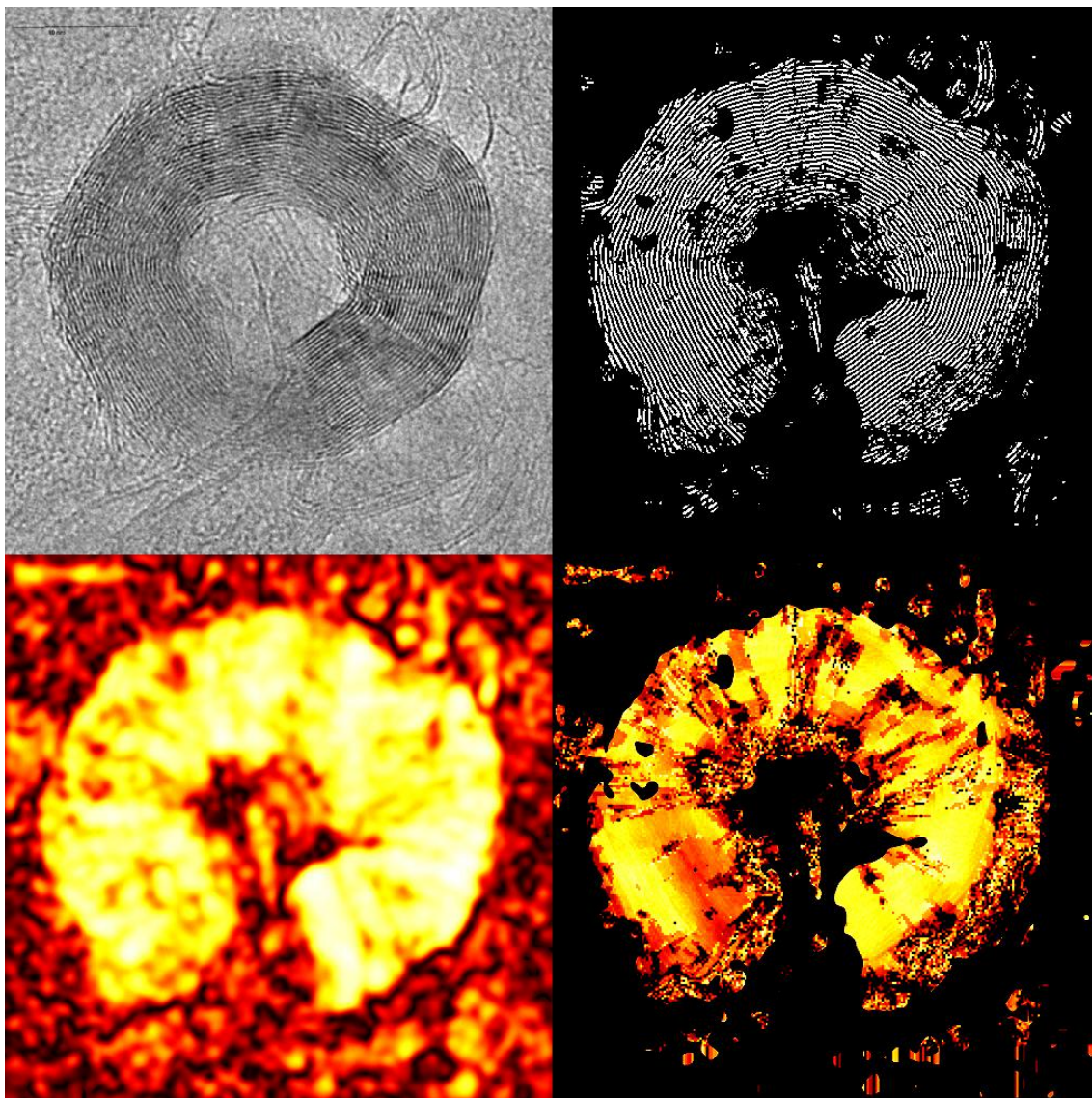
Az algoritmusnak az a nagy előnye, hogy miközben a korábbi módszerhez hasonlóan meghatározható az átlagos rácssíktávolság (ebben az esetben ez $0.361 \pm 0,029$ nm), az adatok egészen finom bontásban is rendelkezésre állnak. A 14. ábra mutatja a megtalált gerincek (karbon síkok) megbízhatóságát, és a rácssíkok távolság eloszlását. Utóbbin a megjelenítendő mérettartomány a skála változtatásával szemléltethető. A jelen skála 0,29 nm és 0,43 nm közötti tartományt mutat.



14. ábra: A 13. a) ábrán látható irányultsági eloszlás megbízhatósága 0-100% tartományban (a) és a legalább 50%-os megbízhatóságú területek rácssíktávolság-eloszlása 0,29 nm – 0,43 nm tartományban (b)

6.2.2 GRAFITIZÁLT KOROM MINTA MORFOLÓGIÁJÁNAK MEGHATÁROZÁSA

A 15. ábrán ugyanezzel az algoritmussal elemzett grafitizált korom minta eredményei láthatók. Az ábráról nemcsak az figyelhető meg, hogy az algoritmus milyen egyértelműen találja meg a grafitlemezeket, hanem az is, hogy a megbízhatósági térképen is határozottan elkülöníthető a háttér zaj a vizsgált mintától.



15. ábra: Az algoritmussal elemzett grafitizált korom eredményeinek vizualizálása:

bal fent: az eredeti minta HRTEM képe.

jobb fent: a kiemelt szerkezet (a karbon lemezek élét jelöli fehér szín)

bal lent: a megbízhatósági térkép (fehér: 100%, fekete: 0%)

jobb lent: a rácssíktávolságok (d_{002}) eloszlása

7 GÁBOR-SZŰRŐK ALKALMAZÁSA

Az itt bemutatandó képfeldolgozó módszertan jelentős mértékben különbözik a szakirodalomban korábban ismert, járatos és korábban már ismerttetett módszerektől. A javasolt módszert azzal a céllal fejlesztettük ki, hogy a standard módszerek még nyitott kérdéseit megválaszolja. Ezt úgy érhetjük el, ha a képelemzés és jelfeldolgozás területének a legújabb eredményeit felhasználjuk. Hasonló algoritmusokat már alkalmaztak a HRTEM krisztallográfiában [121], [122], [123]. Az említett algoritmusok hasonlóak ugyan, felhasználási területük azonban korlátozott, például nem alkalmazhatóak az összetettebb nanostruktúrákat ábrázoló képek elemzéséhez.

7.1 CÉLKITŰZÉS

A javasolt módszertan alapvető célkitűzései a következők:

1. Egyetlen mikroszkóp-felvételből a lehető legtöbb szerkezeti adat kinyerése.
Az adatpontok nagyobb száma a szerkezet pontosabb és megbízhatóbb statisztikai értékelését jelenti. Annak, hogy egyetlen felvételtől a legnagyobb mennyiségű szerkezeti információt tudjuk kinyerni, szignifikáns jelentősége van az olyan esetekben, ahol a minták vagy a mikroszkópos felvételek csak korlátozottan állnak rendelkezésünkre. Mivel a koromból való mintavétel tipikusan bőséges mennyiségű koromszemcsét eredményez, nem jellemző a túl alacsony mintaszám, mint korlátozó tényező. A koromrészecskék heterogenitásától függően azonban meglehetősen időigényes folyamat az elegendő számú olyan mikroszkópos felvétel készítése és elemzése, amelyek elegendőek robusztus statisztikai feldolgozást tesznek lehetővé. Az ilyen esetekben az, hogy képesek vagyunk minden egyes mikroszkópos felvételtől annyi információt kinyerni, amennyit csak lehetséges, nem csupán az eredmények megbízhatóságát növeli, hanem gyakorlati és gazdasági jelentőséggel is bír.
2. Csak a megbízható képrészek feldolgozása (információ kinyerése)
Cél a mérési bizonytalanságok és hibák minimalizálása.
3. A szerkezeti paramétereket a lehető legpontosabb mérése.

4. A szubjektíven választott képfeldolgozási paraméterek számának és hatásának minimalizálása.

Ennek érdekében olyan képfeldolgozási paramétereket határozzunk meg, amelyek kizárólag technikaiak és nincs konkrét fizikai tartalmuk (pl. küszöbértékek, szűrő kernel méretek) és a karbonsík észlelés logikájához használt paraméterek. A tipikusan előforduló paraméterek megtalálhatók előző publikációinkban. [61] [67]

5. Bizonyos korlátok között hibajavítás végzése.

Ennek érdekében kezeljük a HRTEM felvételeken előforduló tipikus rendellenességeket és oda nem tartozó objektumokat, pl. zaj, egyenetlen megvilágítás és fázis inverzió.

7.2 A GÁBOR SZŰRŐK IMPLEMENTÁLÁSA

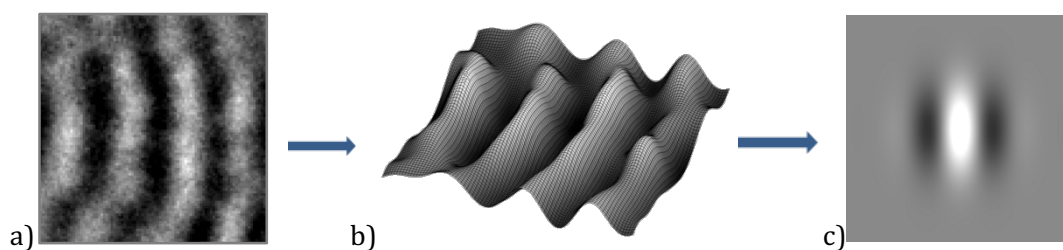
E célok megvalósíthatósága érdekében célszerűnek látszik a standard HRTEM képtől eltérő – bizonyos szempontból egyszerűsített speciális modell használata. A kép-modell kifejezést használom annak a gondolkodásmódnak a leírására, amivel ezeket a képeket interpretálok. A standard modell azt feltételezi, hogy a mikroszkópos felvételek "azonosítható" vagy "észlelhető" objektumokat, azaz jól meghatározott határvonalakkal rendelkező, leképezett fizikai testeket (atomokat vagy atomrétegeket) tartalmaznak, és a standard módszereknek az a célja, hogy ezeknek a testeknek és határvonalaiknak a helyét a képeken megállapítsák. Egy ilyen modell természetszerűleg az eliminált (elemzésből kizárt) adatok nagy mennyiségéhez vezet, mivel csupán maguk az észlelt testek (amelyek jól körül írtak és mennyiségileg meghatározottak) és azoknak a geometriai tulajdonságai fontosak a számára. A Ph.D. disszertációmban ismertetett és az előző fejezetekben is többször hivatkozott eredeti korommorfológia-számszerűsítő módszer a fenti szóhasználatnál maradván „standard módszer”-nek tekinthető.

Ezzel szemben az itt bemutatandó új megközelítés a mikroszkópos felvételeket úgy értelmezi, mint mintáknak a folytonos (legalábbis a kép szintjén) kivetülését az elektromágneses térbe és megkísérli a vetületekké alakult minták elemzését. Ez a kép-modell kvantumfizikai szempontból is jobban megfelel a valóságnak. Matematikailag a képeket szinuszos alakzatok két-dimenziós "foltjainak" a szuperpozícionálásaként értelmezzük, amelyeknek a zaj és a kontraszt inhomogenitása által károsított, változó *fázisa, frekvenciája, amplitúdója és orientációja*

van. Pontosán ezek a jellemzők (és ezeknek a leképezései) azok a paraméterek, amelyeknek a használata célszerű a strukturális leíráshoz.

Egyszerűen belátható, hogy a javasolt kép-modell követésével nincs szükség az észlelési lépésre, azaz a jól-meghatározott bináris karbonsíkok megjelölésére. Az információ kinyerhető a kép natív felbontásából, ami azt jelenti, hogy a kép minden egyes pixeljéből szerkezeti paraméterek egy sorozatát nyerjük. Ez a megközelítés bőséges információáramlást eredményez, ezáltal biztosítja az adatok statisztikai robusztusságát. Meghatározható az egyes képrészek minősége, ezáltal elérhető, hogy csak a megbízható részekből nyerjünk a szerkezetre vonatkozó információt. Mivel ennek a megközelítésnek alapja a spektrális technika és nem pixel-szintű manipuláció, a szerkezeti paraméterek mérésében szub-pixel pontosságot lehet elérni. Ezen mérések pontoszerű pontosságának a felső határát csak a Nyquist mintavételi feltétel szabja meg. A következőkben részletesen ismertetem a módszertant. Ez a speciális eljárás a különböző Gábor-szűrők egymást követői alkalmazásán alapul. Hasonló algoritmusokat más szakterületeken is használnak, így pl. találkozhatunk velük az orvosi képfeldolgozás és számítógépes látás kutatási területén például a képnyilvántartás megvalósításakor [124], [125].

A 16. ábrán látható gondolatmenet vezetett a Gábor-függvény (ill. Gábor-wavelet) alkalmazásához. Az 16.a) ábrán átható TEM részlet az élben látszódnó karbon rétegeket mutatja. Ezek felfoghatók egy kétdimenziós hullám síkbeli leképzéseként 16. b) ábra szerint, és mindez vizuálisan nagyon hasonlatos egy megfelelően megválasztott Gábor-wavelethez, ld. 16.c) ábra.



16. ábra: Magyarázó ábra a Gábor-wavelet alkalmazásához

7.3 A GÁBOR-SZŰRŐK RÖVID ISMERTETÉSE

A képelemzés területén a Gábor-szűrőket elsősorban élfelismerő algoritmusokban szokták használni. Az elnevezés Gábor Dénesre utal, aki először használta ezt az eljárást rádióhullámok feldolgozása (jelfelismerés) során. [126]

Az általános megközelítés egy hibrid térbeli/frekvencia-tartomány szűrési módszer alkalmazása, mert ez egyesíti az előnyöket (szub-pixel felbontás, spektrális ábrázolás és lokalizáció). A Gábor-szűrők kvadratúra szűrők, amelyeket meghatározott hullámhosszra, léptékarányra és orientációra lehet finoman hangolni.

A Gábor-függvény impulzus válasza egy szinuszos sík (2D) hullám és egy Gauss-fv. Szorzata. Az impulzusválasz FFT-je a harmonikus komponens Fourier transzformáltjának és a Gauss komponens Fourier transzformáltjának konvolúciója. A függvény komplex alakban:

$$g(x, y, \lambda, \theta, \psi, \sigma, \gamma) = \exp\left(-\frac{x'^2 + \gamma^2 y'^2}{2\sigma^2}\right) \exp\left(i\left(2\pi\frac{x'}{\lambda} + \psi\right)\right)$$

ahol

$$x' = x \cos \theta + y \sin \theta$$

$$y' = -x \sin \theta + y \cos \theta$$

A függvény görög betűs változóinak értelmezése a következő:

- λ – hullámhossz,
- θ – a párhuzamos sávok iránya,
- ψ – fáziseltolás
- σ – Gauss fv. szórás,
- γ – ellipticitás (tengelyek aránya)

A valós és az imaginárius komponens egymásra merőleges és nemcsak komplex számként, hanem önmagukban is használhatók.

A valós komponens:

$$g(x, y, \lambda, \theta, \psi, \sigma, \gamma) = \exp \left(-\frac{x'^2 + \gamma^2 y'^2}{2\sigma^2} \right) \cos \left(2\pi \frac{x'}{\lambda} + \psi \right)$$

Az imaginárius komponens:

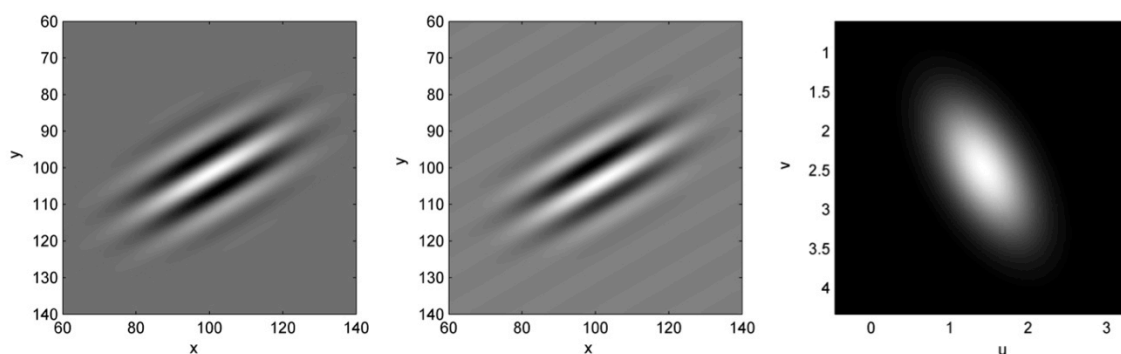
$$g(x, y, \lambda, \theta, \psi, \sigma, \gamma) = \exp \left(-\frac{x'^2 + \gamma^2 y'^2}{2\sigma^2} \right) \sin \left(2\pi \frac{x'}{\lambda} + \psi \right)$$

7.4 A KÉPELEMZÉSSSEL MEGHATÁROZHATÓ SZERKEZETI PARAMÉTEREK

Az itt használt Gábor-szűrő variáns három szerkezeti paramétert használ a következők szerint: a jel θ lokális orientációját, λ lokális hullámhosszát és μ lokális modulációs erősségét. Ezekkel a paraméterekkel leírhatók a kép meghatározott helyén található szinuszos alakzatok, de mivel a szinuszos alakzatok valójában a karbonsíkok interpretációi, a javasolt szerkezeti tulajdonságok egyszerűen a karbonsík már eddig is alkalmazott és publikált szerkezeti paramétereinek a folytonos általánosított változatai. Pontosabban, a lokális orientáció a karbonsík orientáció általánosított változatának, míg a lokális hullámhossz a rétegek közötti távolság általánosított változatának felel meg. A lokális moduláció erőssége olyan új paraméter, amely egy meghatározott pixel környezetének a megbízhatóságát és lokális anizotrópiáját írja le és számszerűsíti. Ahhoz, hogy ezeket az általánosított szerkezeti paramétereket kinyerjük, speciális lokalizált frekvenciaszűrési eljárást kell alkalmaznunk. A kép Gábor-szűrővel történő manipulálása (matematikailag kivitelezett két-dimenziós konvolúciója) egy szűrt képet eredményez, amit válasznak is nevezhetünk. Ebben a válaszban azok a helyek adják a legjellemzőbb válasz-értéket, amelyekben az eredeti képben a szinuszos alakzat hullámhossza és orientációja a legközelebb volt a Gábor-szűrő hullámhosszához és orientációjához. Így, ha a képet különbözően hangolt Gábor-szűrők sorozatával többször egymás után szűrjük és a válaszokat rögzítjük, a kép minden egyes pixeljében kinyerhető a lokális hullámhossz és orientáció érték.

A 17. ábrán három kép látható. A baloldali egy Gábor-szűrő valódi összetevője a térbeli tartományban, középen látható a hozzá tartozó imaginárius összetevő (kvadratúra-pár) a térbeli tartományban, jobboldalon pedig a Fourier transzformált Gábor-szűrő látszik a frekvencia tartományban.

Az alkalmazott paraméterek: $g_0 = \pi/3$, $g_x = 0,35$ nm, $\sigma_x = 0,25$, $\sigma_y = 0,5$. Ez a szűrő adná a legerősebb választ olyan helyeken, ahol 0,35 nm távolságú és $\pi/3$ radián orientációjú karbonsíkok szerepelnek egy olyan képben, amelynek a mérete 200 x 200 pixel és 5/150 a nm/pixel arány. A frekvenciatartomány szűrő olyan Gauss felület, amelynek a központja az $(u_0; v_0)$ koordinátával jellemezhető frekvencia pár. E középpont az origótól pontosan $1/g_x$ (euklideszi) távolságra helyezkedik el. Megjegyzendő, hogy az itt bemutatott szűrőt az ábra a szemléltetés érdekében nagyítva ábrázolja. Az adatkinyerés céljára általában használt szűrők mérete elegendő, ha 64 x 64 pixel méretű.



17. ábra: Egy Gábor-szűrő valódi összetevője a térbeli tartományban (bal), imaginárius összetevője a térbeli tartományban (középső) és a Fourier transzformált a frekvencia tartományban (jobb).

Az ábrán látható szűrő csak egy tagja annak a szűrő-készletnek, amelyet a képből a hullámhosszok és orientációk kinyerésére alkalmazunk. A teljes szűrő-készlet tervezésekor a cél a frekvencia tartományra optimalizált szűrés lehetőségének megteremtése volt. A szűrő-készlet tervezésének az alapgondolata az, hogy a kép releváns frekvencia sávját kell lefedni, ill. innen kell mintát venni. A szűrő-készlet tehát a $\{g_\theta, g_\lambda, \sigma_x, \sigma_y\}$ paraméter sorozatok összessége és szűrő-készlet tervezésekor ezen paramétereket határozzuk meg. Ezen paraméterek ismeretében meghatározható a mintavételhez szükséges orientáció és hullámhossz:

$$g_{\theta,j} = -\frac{\pi}{2} + j \frac{\pi}{n_\theta}$$

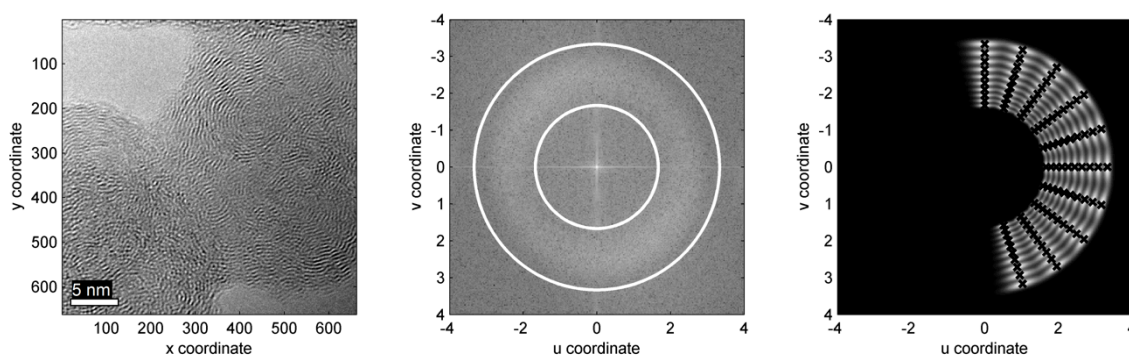
$$g_{\lambda,j} = \lambda_{min} \cdot q^{k-1}$$

$$q = \left(\frac{\lambda_{\min}}{\lambda_{\max}} \right)^{\frac{1}{n_{\lambda}-1}}$$

ahol j az $[1, n_j]$ intervallumba, k pedig az $[1, n_k]$ intervallumba eső pozitív egész számokat jelöl; θ_j a j -edik orientáció, λ_k a k -edik hullámhossz, $\lambda_{\min}$ a legkisebb releváns hullámhossz (legnagyobb frekvencia) és $\lambda_{\max}$ a legnagyobb releváns hullámhossz (legkisebb frekvencia). Az ily módon megkapott g_{θ_j} és g_{λ_k} sorozatok permutációjával megadhatók a szűrők frekvencia tartománybeli központi frekvenciái.

7.5 AZ ALGORITMUS ISMERTETÉSE

A 18. ábra mutatja be egy korom minta HRTEM felvételének elemzéséhez tartozó tipikus Gábor-szűrősor kialakítását és konstrukcióját.



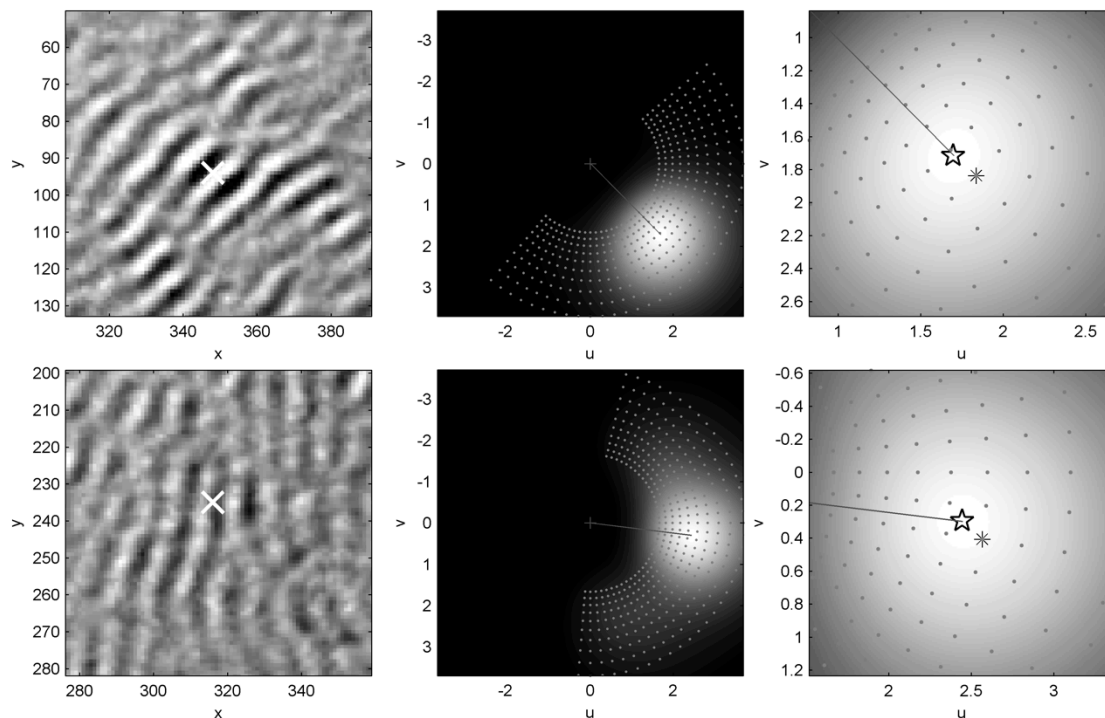
18. ábra: Egy korom mintához tartozó Gábor-szűrősor bemutatása. Bal oldalon a tényleges korom minta HRTEM képe, középen a korom-felvétel energia spektruma (a Fourier transzformált értékek logaritmikus skálán ábrázolva). Jobb oldalon az alkalmazott Gábor szűrők szuperponáltja látható.

A 18. ábra középső képén látható a baloldali koromfelvétel energia spektruma. Az ábrán látható körök a további elemzéshez kiválasztott frekvencia-sávot (0,3 és 0,6 nm közötti hullámsávok) jelölik. Ezek az értékeket vagy a korom fizikailag releváns karbonréteg-távolság-értékeinek a priori ismerete alapján határozhatók meg, vagy kiválaszthatók automatikusan azon frekvencia-sáv meghatározásával, amelyik a

legnagyobb spektrális energiát tartalmazza (ezt mutatja az origó körüli világos gyűrű. A jobb oldalon látható a szürke skála értékek a frekvencia tartományban ábrázolt Gábor-szűrők szuperponáltjaiként adódnak. A kereszt alakú részek a Gábor-szűrők központi frekvenciáit jelölik. A szűrő-sor paraméterei a következők: $n_o = 10$; $n_i = 10$; $p_o = 0,05$; $p_i = 0,05$.

Az orientáció és hullámhossz értékek meghatározása úgy történik, hogy minden, a HRTEM képhez kiszámított szűrővel elvégezzük a kép szűrését. A mikroszkóp felvétel minden egyes képpontja esetén rögzítjük a válasz-értékeket. A vizsgált pixelhez tartozó orientáció és hullámhossz meghatározható úgy is, hogy a legerősebb választ adó Gábor-szűrőt kiválasztjuk. Az adott pixel orientációját és hullámhosszát az ily módon azonosított szűrő hangolási paraméterei adják. Bár ez a módszer intuitív és könnyen értelmezhető, az eredményül kapott orientációk és hullámhosszok a szűrő-sor mintavételi sűrűségétől függően erősen kvantáltak lehetnek.

A maximum meghatározásának lépéseit a 19. ábrán követhetjük végig.



19. ábra: A maximum kereső algoritmus lépései

Az első oszlopban a korom tényleges HRTEM képén két különböző helyet jelöltünk meg. A felvételeken látható részlet nagyobb környezetét a 18. a) ábrán láthattuk.

A képeken fehér X jelzi az éppen vizsgált pixelt. A második oszlopban láthatók a két pixelhez tartozó folytonos válasz-felületek. A szűrők központi frekvenciáit szürke pontok jelölik. A szürke skála értékek a válaszfelületek értékeit mutatják. A harmadik oszlopban láthatók a maximum kereső algoritmus eredményei. Az ábrákon a maximum környezetét nagyítottuk ki. Az eredetileg feltételezett maximum helyet $*$, a válaszként kapott (finomított) pozíciót $\star$ jelöli. Megjegyzendő, hogy a maximumhoz tartozó szögkoordináta megfelel a lokális orientáció normálisának, míg a radiális koordináta megfelel a lokális hullámhossz reciprokának.

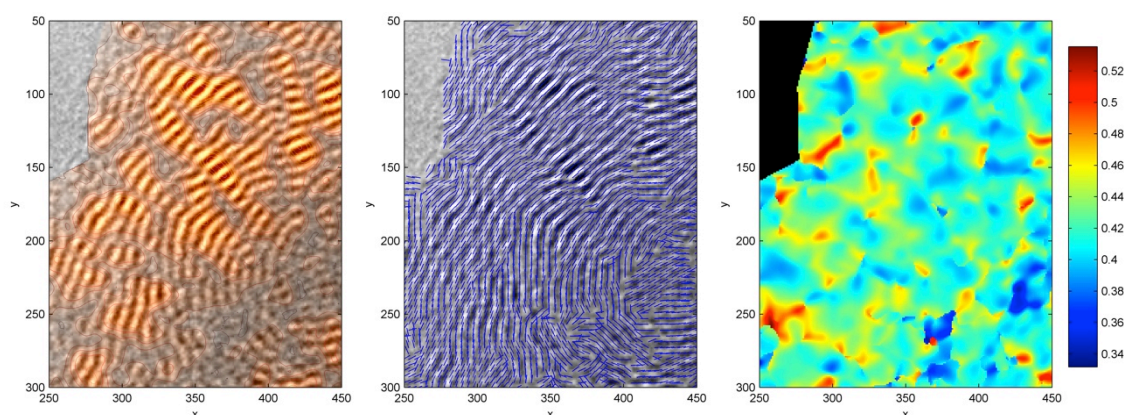
7.5.1 AZ ALGORITMUS RÖVID ÖSSZEFOGLALÁSA

A fentiek alapján a teljes algoritmus a következőképpen foglalható össze:

1. Kép kiválasztása.
2. A releváns hullámhosszsáv megadása manuálisan, vagy automatikusan az energia spektrum alapján.
3. A szűrő paraméterek meghatározása és ezek alapján a szűrő-készlet megszerkesztése.
4. A kép szűrése a készletet alkotó minden egyes szűrő alkalmazásával, és a diszkrét válaszok rögzítése minden egyes pixelnél.
5. A folytonos interpolált válasz felületmaximumaihoz tartozó frekvenciák megkeresése és rögzítése.
6. A szerkezeti paraméterek (θ , λ és μ) meghatározása és tárolása, ugyancsak pixelenként.

A 20. ábra a három származtatott szerkezeti paraméter tipikus kinyert területeit illusztrálja. Az első (bal oldali) képen narancssárga árnyalatok jelzik a moduláció erősség paraméter értékét. Minél erősebben narancssárga egy pixel, annál nagyobb a hozzá tartozó μ paraméter. Megfigyelhető, hogy a narancssárga szín kiemeli az eredeti képen látható legjobban definiált és leginkább anizotróp

területeket. Ezek a területek lokális, határozottan rendezett (kristályos) szerkezetet jeleznek.



20. ábra: Szerkezeti paraméterek ábrázolása. Balról jobbra, a 18. ábrán látható korom HRTEM kép egy részletéről kinyert moduláció erősség (μ), orientáció (θ) és hullámhossz (λ) értékek.

A középső képen az egyes pixelek orientációját ábrázoljuk kék szakaszokkal. E vonalak orientációja mutatja a θ értékét. A harmadik kép színskálás ábrázolással illusztrálja a λ értékeket. Az értékek minden egyes pixelben a karbonsíkoknak a távolságát jelzik abban az irányban, amely a legerősebb válasz-értéket adta. Egyetlen jól meghatározott irány esetén λ értéke számszerűen azonos az átlagos karbonréteg-távolság nanométerben mérhető értékével.

7.5.2 ERŐFORRÁS-SZÜKSÉGLET

Említést érdemel az algoritmus erőforrás-igénye. A szűrés önmagában nem igényel különösebben sok számítási erőforrást, hisz a gyors Fourier-transzformáció (Fast Fourier Transform, FFT) gyors implementációi ismertek, azonban az algoritmus 5. és 6. lépésének megvalósítása miatt a teljes algoritmus óriási számítási terhet jelent. A számítási idő ésszerű keretek között tartása érdekében érdemes az 5. és 6. lépést párhuzamosítani. Egy korszerű, de nem különleges, négy magos processzorral rendelkező asztali személyi számítógépen (MATLAB környezetben), a számítások 10-60 percig tartanak, a képtől és a választott szűrő-készlettől

függően. A 18.a) ábrán látható tipikus HRTEM kép feldolgozása 17 percig tartott. Ha egy konkrét alkalmazásban a számítási idő gondot jelent, az algoritmus tovább optimalizálható úgy, hogy kizárólag diszkrét szűrő válaszokat használunk annak a szűrőnek a szoros környezetében, amely a maximum diszkrét választ adta, vagy ha a számítás egyes részeit kiszervezzük olyan grafikus feldolgozó egységekre (GPU), amelyek általában részei a modern személyi számítógépeknek.

7.6 AZ ALGORITMUS VALIDÁLÁSA

A javasolt algoritmus képességeinek illusztrálása érdekében tesztek végeztünk mesterséges (ideális mintával rendelkező) és valódi mikroszkópfelvételekkel egyaránt. A mesterséges képekkel való tesztelés fontos, mivel azt valósíthatja meg, amit a valódi adatokkal történő tesztelés nem tud elérni: a módszer igazolását oly módon, hogy a módszer alkalmazása révén számítható értékeket összehasonlítsunk a pontosan ismert „alapigazság”-gal. További validálásként olyan valódi HRTEM felvételeket választottunk, melyeket korábban már vizsgáltam, ill. publikáltam [60]. A különböző előtörténetű korom-minták szerkezeti számszerűsítésének adatait hasonlítottuk össze a fentebb bemutatott módszerrel elért eredményekkel. Amellett, hogy illusztráljuk a módszer alkalmasságát arra, hogy elemezzen és megkülönböztessen alig rendezett korom szerkezeteket, összehasonlítjuk a standard képelemző módszerekkel elért eredményeket néhány, viszonylag „fiatal” korom felvétel segítségével azokkal az eredményekkel, amiket az itt javasolt módszerrel értünk el [61].

7.6.1 VALIDÁLÁS MESTERSÉGESEN GENERÁLT SZERKEZETEK ELEMZÉSÉVEL

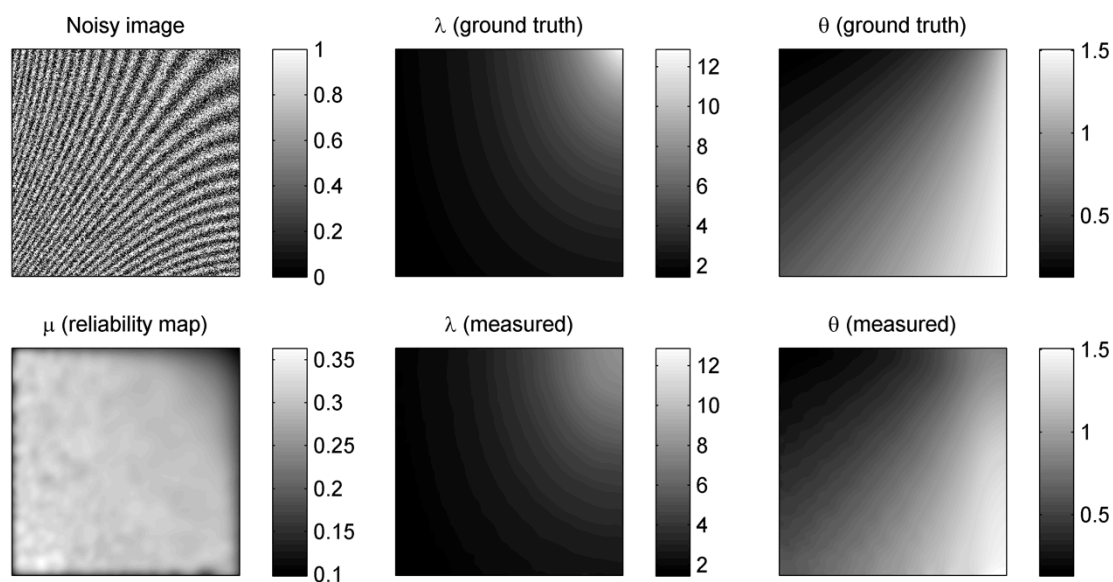
Minden hasonló algoritmusnál fontos kérdés a megismételhetőség (ugyanaz a minta különböző időpontokban és/vagy különböző szakemberek által előkészítve és elemezve milyen eredményt ad) és a validálás (annak vizsgálata, hogy egy algoritmust követő számítás eredményei, mennyiben vethetők össze a valós értékekkel).

A validálás egyik lehetséges módja a mesterséges „felvételek” készítése, majd a pontosan ismert szerkezetek vizsgálata a javasolt algoritmussal. Ideális esetben a képelemzés során meghatározott és az eredetileg is ismert szerkezeti paraméterek jó egyezést mutatnak.

Ehhez a vizsgálathoz különböző orientációjú és hullámhosszú szinuszos alakzatokat tartalmazó képet generáltunk olyan módon, hogy egy alap polinommal leírható felület szinuszt képeztük. Az elméleti hullámhosszt a felület gradiens inverzeként lehet kiszámítani, míg az elméleti orientációt a gradiens szögéből számítható. A képek generálása után azok minőségét mesterségesen zéró-átlagú Gauss jellegű zajjal rontottuk. A zaj szórását több lépésben növeltük, hogy vizsgálható legyen az algoritmus robusztussága zajos felvételek esetén. A zajszinteket a következő összefüggéssel számított decibelben adjuk meg:

$$L_N = 10 \cdot \log\left(\frac{\sigma_N}{\max(I)}\right),$$

ahol L_N a decibelben kifejezett zajszint, σ_N a Gauss zaj szórása és $\max(I)$ a maximum jel erősség (a legmagasabb pixel érték a képben). Egy -20 és +10 decibel közötti logaritmikus zajtartományt értékeltünk ki. A korom korszerű mikroszkópokkal készített HRTEM képeinek tipikusan -15 és -5 decibel közötti zajszintjük van.



21. ábra: Balra fent: mesterséges mikroszkóp felvétel egy polinomiális fázis felületből szerkesztve, majd mesterséges zajjal (-2,5 dB) terhelve. Fent középen: a mesterséges kép ismert hullámhossz (λ) eloszlása. Jobbra fent: a mesterséges kép ismert orientáció orientáció (θ) eloszlása. Lent rendre a javasolt módszerrel számított moduláció (μ), hullámhossz (λ) és orientáció (θ) eloszlások.

A 21. ábrán az így generált kép látható az ismert „valódi” hullámhosszal és az orientációs mezőkkel valamint az itt javasolt algoritmussal végrehajtott elemzés eredményeivel együtt.

Az ábrán szabad szemmel is viszonylag jó egyezés látszik mind a hullámhossz, mind az orientáció tekintetében. Minthogy azonban minden szükséges érték a rendelkezésünkre áll, a módszer esetleges hibája is számszerűsíthető.

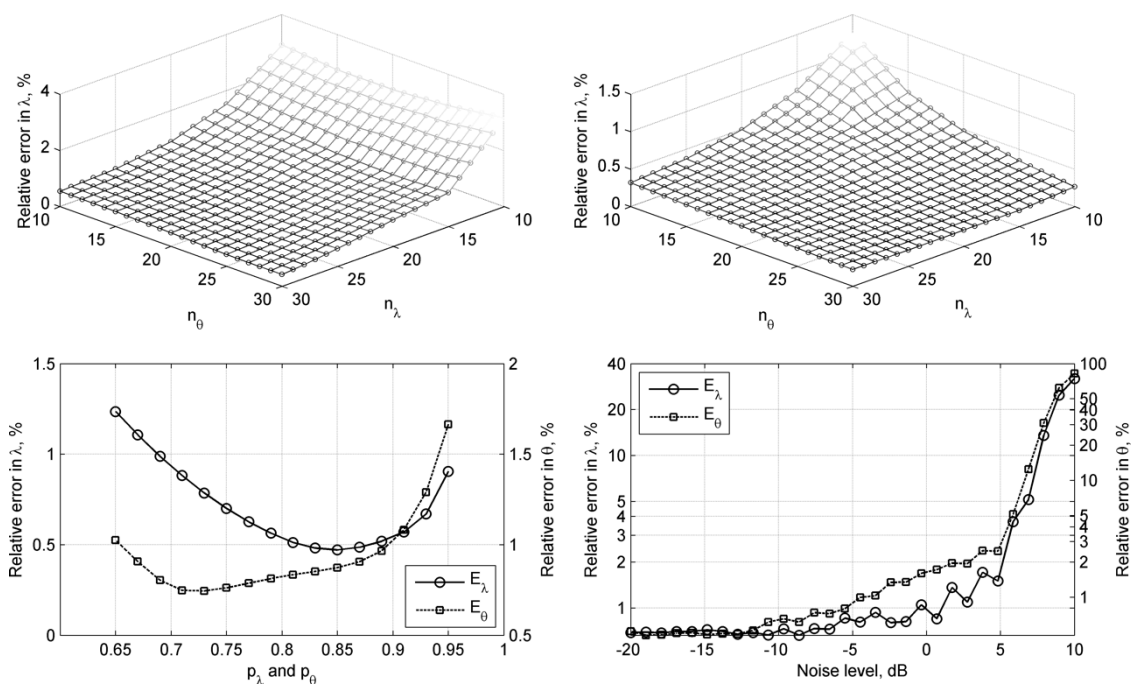
A módszer hibáit és érzékenységeit a következő méréssorozattal határoztuk meg. Mivel a hullámhossz tartományokat a priori fizikai ismeretre alapozva közelítettük és a szűrendő tartományok függenek a szűrők közti távolságtól, algoritmusunknak csak négy független paramétere van: n_θ , n_λ , p_θ és p_λ . Kimutatható, hogy egy meglehetősen széles tartományon belül az eredmények elegendően pontosak és nem érzékenyek az említett paraméterek változásaira.

A legfontosabb paramétereink a szűrők száma mind a λ , mind a θ irányban, hiszen ezek határozzák meg a diszkrét szűrőkkel előállított a folytonos válasz felület pontosságát minden egyes pixelesetében.

Ezért olyan számítás sorozatokat végeztünk ahol p_θ és p_λ értékét állandó értéken (0,9) tartottuk miközben n_θ és n_λ értékeit változtattuk 10 és 30 között. Ezek után p_θ és p_λ változtatásának hatását vizsgáltuk azokban az esetekben, amikor n_θ és n_λ értékét tartottuk állandó értéken (mindkettő 20) miközben p_θ és p_λ értékét változtattuk 0,65 és 0,97 között 0,02-es lépésekben. Az algoritmus zajtűrését -2,5 decibeles mesterséges zaj generálásával teszteltük. Ennek módszere az volt, hogy egy konkrét szűrő készlet ($n_\theta = 20$, $n_\lambda = 20$, $p_\theta = 0,9$, $p_\lambda = 0,9$) esetén hasonlítottuk össze a zajmentes, ill. a zajos képekből kinyerhető információkat. Az eredményeket a 22. ábra foglalja össze.

A 22. ábrát elemezve levonható az a következtetés, hogy a frekvencia tartomány sűrűbb mintavétele kisebb hibákat eredményez a számított hullámhossz értékében, ugyanakkor a vizsgált tartományban az orientáció szűrők számosságára a hullámhossz érzéketlen volt. Eltérő viselkedés mutatható ki az orientáció számításakor, hisz itt mindkét paraméterre (n_θ és n_λ) érzékeny volt a hibaérték. A bal alsó diagram azt bizonyítja, hogy meghatározható optimális p_θ és p_λ érték mind a λ , mind a θ paraméterek számításához (nyilvánvalóan a hiba minimalizálására törekedve), bár összességében a p_θ és p_λ értékek nem befolyásolták érdemben a hiba nagyságát, az λ esetén 1% alatt, θ esetén 2% alatt maradt. Extrém zajszint esetén természetesen a számított értékek hibája is megnő, azonban a tipikus

zajszintek tartományában az algoritmus gyakorlatilag érzéketlen a zajra. Az algoritmus zajtűrő képessége kb. 5 dB- zajszintig terjed.



22. ábra: A validálás számszerű eredményei. Bal oldalon a hullámhossz, jobb oldalon az orientáció közepes hibája a szűrőkészlet nagysága (szűrők száma), ill. a p_θ és p_λ értékek függvényében.

A validálási teszt eredményeit összefoglalva megállapíthatjuk, hogy tipikus képfeltételek között mind θ , mind λ középhibája 1% alatt van. Ha a frekvencia tartományból a szűrők elég sűrűn vesznek mintát, az eredmények érzéketlenek n_θ és n_λ konkrét megválasztására. Az eredményeink jó egyezést mutatnak a Perona által leírtakkal [127], azaz ajánlatos legalább 15 szűrőt alkalmazni mind θ , mind λ esetében. Érdekes azt is megjegyezni, hogy a legtöbb korom-felvétel esetében p_θ -t és p_λ -t úgy kell beállítani, hogy a szűrő-sor paraméterek "kör-alakú" szűrőket eredményezzenek, azaz az $\sigma_\lambda/\sigma_\theta$ aspektus arány közelítőleg 1 legyen minden egyes szűrőnél, mivel ez vezet a legkisebb hibához.

7.6.2 VALIDÁLÁS TOVÁBBI MESTERSÉGES MINTÁKON

Az előző alfejezetben ismertetett validálást kiegészítettem három további mintával. Ezek a minták teljesen szabályosak és a feldolgozásuk során kapott eredményekből még a laikus számára is egyértelmű, hogy az algoritmus jól ismeri fel a „karbon struktúrákat”. Mindhárom minta 2048 x 2048 pixel méretű kép és méretarányuk megegyezik az olyan mikroszkóp felvételek méretarányával, ahol az 5 nm hosszúságú méretvonal 490 pixelnek felel meg.

Az első minta függőleges, párhuzamos, egymástól egyenlő távolságra lévő vonalakat tartalmaz, a középtengelyük távolsága: $\lambda = 0,4 \text{ nm}$ -nek felel meg.

$$im(x) = \sin\left(x \frac{2\pi}{\lambda}\right)$$

A második minta a fenti vonalakat $\theta = 45^\circ$ -kal elfordítva tartalmazza. Nyilvánvaló, hogy a képelemzésnek azonos eredményt kell szolgáltatnia az első két mintára.

$$im(x, y) = \sin\left((x \cdot \cos(\theta) + y \cdot \sin(\theta)) \frac{2\pi}{\lambda}\right)$$

Végül koncentrikus köröket állítottam elő validálási mintaként. Az itt is egyenletes gyűrű-távolság ugyancsak : $\lambda = 0,4 \text{ nm}$ volt.. A körök középpontja a kép közepén, az (1024,1024) koordinátán helyezkedett el.

$$im(x, y) = \sin\left((x' \cdot \cos(\theta') + y' \cdot \sin(\theta')) \frac{2\pi}{\lambda}\right)$$

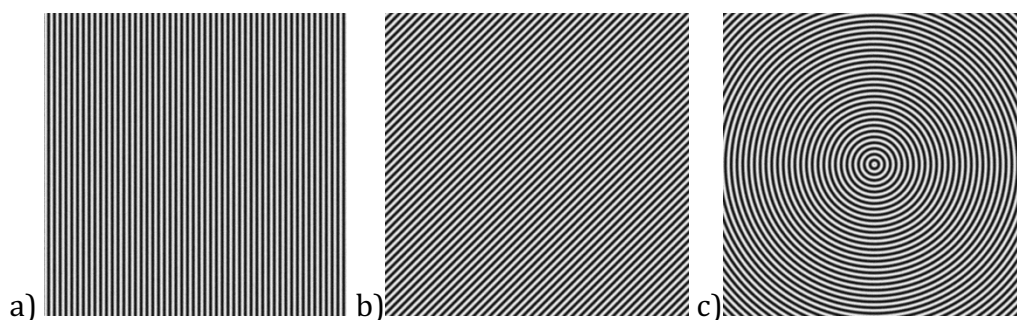
$$x' = |x - 1024|$$

$$y' = |y - 1024|$$

$$\theta' = \arctan\left(\frac{y'}{x'}\right)$$

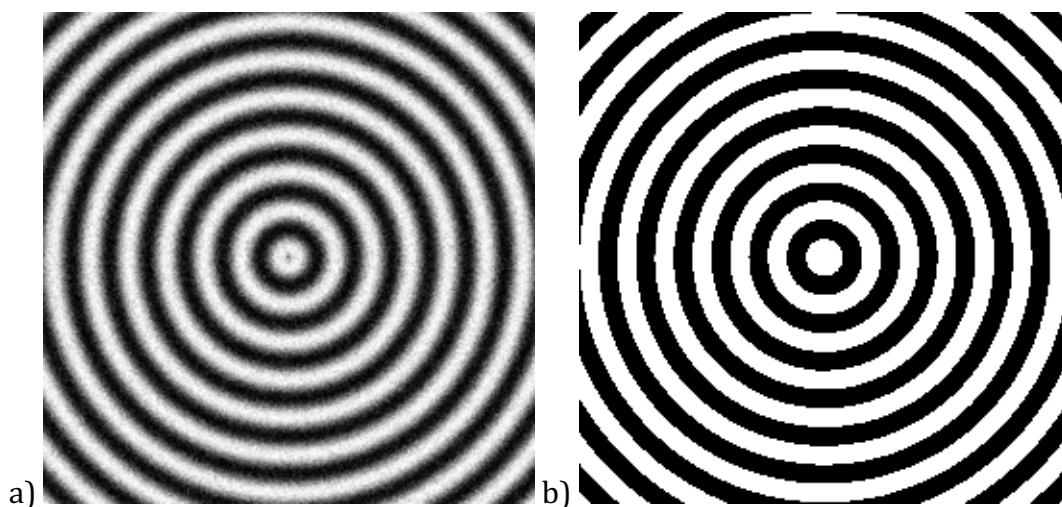
A minták mindegyikét normalizáltuk és minőségüket ezúttal is Gauss jellegű zajjal rontottuk.

A három minta látható a 23. ábrán.



23. ábra. Validálási teszt képek: a) függőleges sávok b) diagonális sávok c) koncentrikus körgyűrűk

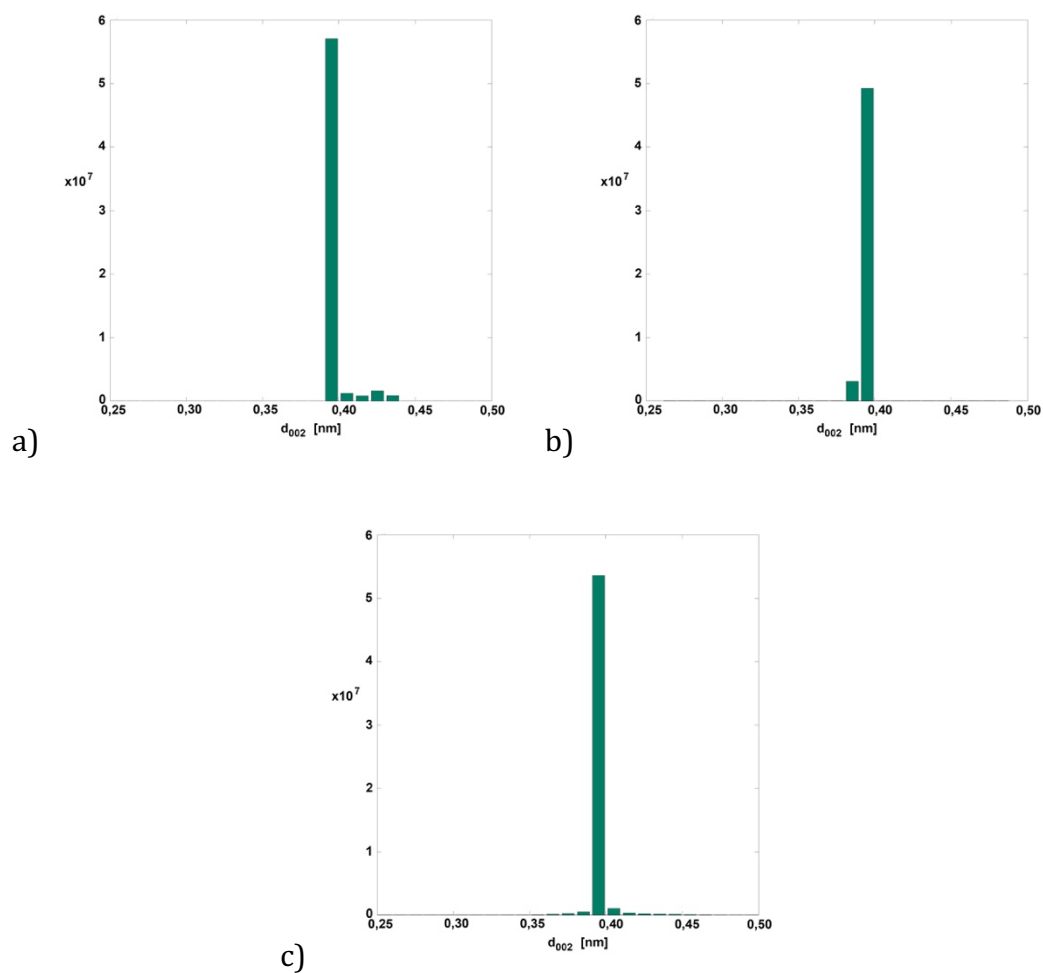
Az algoritmus végrehajtása után kapott egyik „szerkezetet” a 24. ábra mutatja.



24. ábra. Validálás eredménye: a) a 23. c) ábrán látható koncentrikus körgyűrűk egy részlete kinagyítva és b) a szűrés eredményeképp „megtalált” szerkezet

A validálás akkor tekinthető sikeresnek, ha ezeken a meglehetősen egyszerű mintákon az eredeti 0,4 nm-es „rácssík-távolság” megegyezik a szűrést követő elemzés eredményével.

A rácssík-távolságok hisztogramja látható a 25. ábra három diagramján. A diagramok meggyőzően bizonyítják, hogy a Gábor-szűrők alkalmazása reális eredményeket ad a rácssík távolságok tekintetében, hiszen visszakaptuk a 0,4 nm eredeti „rácssík-távolság) értékeket. Hasonlóan igazolható, hogy az irányultági eloszlásra is kitűnően alkalmazható.



25. ábra. Validálási eredmények: a „rácstávolság” eloszlások a 23. ábra képeinek megfelelően: a) függőleges sávok b) diagonális sávok c) koncentrikus körgyűrűk mintákra

7.7 ALKALMAZÁS: GRAFITIZÁLT KOROM MINTÁK ÖSSZEHASONLÍTÁSA

A Gábor-szűrők alkalmazásának eredményeit három grafitizált korommintán (antracén, bifluorenyl és p-terphenyl) demonstrálok, úgy, hogy összehasonlítom a Ph.D. értekezésemben ismertetett, majd 1997-98 között továbbfejlesztett eredeti koromszerkezet számszerűsítő algoritmus és a Gábor-szűrők alkalmazásával továbbfejlesztett új algoritmus eredményeit.

7.7.1 GRAFIT SZERKEZETEK ÖSSZEHASONLÍTÓ ELEMZÉSE AZ EREDETI ALGORITMUSSEL

Az általam kifejlesztett módszer általánosan használható karbon-alapú anyagok szerkezetének számszerűsítésére, nem korlátozódik csupán a koromra. Ezt bizonyítandó, vizsgáltam a különböző alapanyagból gyártott grafitok mikroszerkezetét. Itt most csak a rácssík-távolságra vonatkozó eredményeket ismertetem.

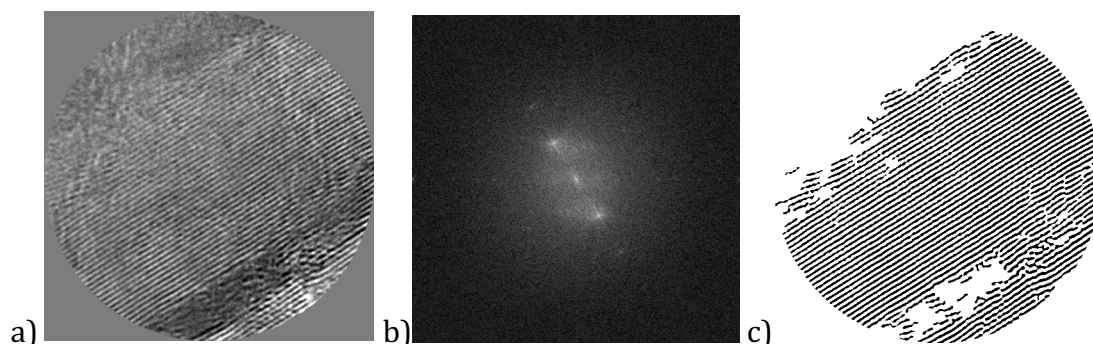
A vizsgált grafitizált anyagokat a 3000 °C hőmérsékleten történő pirolízis során állították elő különféle aromás szénhidrogénekből. Az alapanyag acenaphthylene, anthracene, bifluorenyl, fluoranthene, és p-terphenyl. Ezeket az anyagokat – az anthracene grafit kivételével – Buseck és társai már vizsgálta röntgen diffrakcióval [128]. Vizsgálataim eredményinek igazolására a Buseck és munkatársainak eredményeit használom fel.

A HRTEM vizsgálatához a minta kis részét ultraszonikusan diszpergáltuk etanolban. A szuszpenziót egy hálós karbon filmmel bevont réz TEM hálóra cseppentettük. A mikroszkópos megfigyelést azokon a területeken végeztük, melyek a tartó film lyukain túlnyúltak, hogy elkerüljük a háttérül szolgáló amorf karbonfilm esetleges interferenciáját a próbával. A kalibrálást irányított arany egykristállyal végeztük. A mintaelőkészítés pontos részletei megtalálhatók korábbi publikációnkban. [61]

A képelemzés legfontosabb lépéseit foglalja össze az 26. ábra.

Az 26. ábra a) képen látható a bifluorenyl grafit nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkóppal (HRTEM) készített felvétele. Ezt a felvételt digitalizáltuk film szkennel segítségével, majd kifejezetten nagy felbontású mikroszkóp felvételekhez kifejlesztett képelemző szoftver (SEMPER) segítségével. A módszer részleteit publikáltuk a *Microscopy Research and Technique* című szakmai folyóiratban. [61] A digitálisan generált b) képet Fourier transzformációval hoztuk létre, majd zajszűrés után inverz Fourier transzformációt végrehajtva néhány

lépésben eljutunk az c) képen látható bináris (csak két szint tartalmazó) szerkezeti ábrához, ahol az éleben látható karbonsíkok jól megfigyelhetők.



26. ábra. a) Bifluorenyl grafit HRTEM felvétele b) digitálisan generált diffraktogram
c) a képelemzéssel kiemelt karbon szerkezet

A szerkezeti paramétereket közvetlenül a nagyfelbontású mikroszkópfelvételen mérjük. A paraméterek egyrészt az egyes karbonlemezek alakjára jellemzőek (hossz, megnyúltság, körszerűség), másrészt az egymáshoz viszonyított általános elrendeződésre (főtengely irányultságának, rácscsík távolságának eloszlása, fajlagos terület). A szerkezet számszerűsítésének részletei szerepelnek a fenti folyóirat cikkben és annak egyik előzményében [61], [12]. Grafit szerkezetek közvetlen kvantifikálása esetén a rácscsík-távolság tűnik a legfontosabb paraméternek, ezért a hangsúlyt erre érdemes helyezni. Az alábbiakban a rácscsík-távolság eloszlásának alapanyag-függőségét ismertetem.

Az 26. ábra b) képen egy számítógéppel generált diffraktogram látható. A jellemző rácscsík-távolságot úgy is megkaphatjuk, ha megmérjük a legfényesebb pont és a kép középpontjának távolságát. Ez a sugár fordítottan arányos az eredeti képen (26. ábra a) kép) meglévő ismétlődő távolsággal (rácscsík-távolsággal) és megfelelő kalibráló anyag használatával a konkrét érték is meghatározható. A kalibrálását arany egykristály felhasználásával (és a grafit mintákkal megegyező feltételek szerinti vizsgálattal) végeztük el. Bár a vizsgált grafit minták meglehetősen szabályos szerkezetűek voltak, közel sem tekinthetők tökéletes rácúnak, ezért a rácscsík-távolság középértékén túlmenően annak eloszlása is érdekes. A

diffraktogram alapján történő értékmeghatározás ezen a ponton már nehézségekbe ütközne.

Megoldásként adódik a képelemzésen alapuló közvetlen távolságmérés lehetősége. A szomszédos karbon rétegek távolságának direkt mérésével meghatározható az eloszlás a teljes képre. Méréseink eredményeit a 3. táblázat foglalja össze.

3. táblázat. A vizsgált grafit minták átlagos rácssík-távolság értékei, nm (a csillaggal megjelölt minták nem 3000 °C-on, hanem 2000 °C-on készültek)

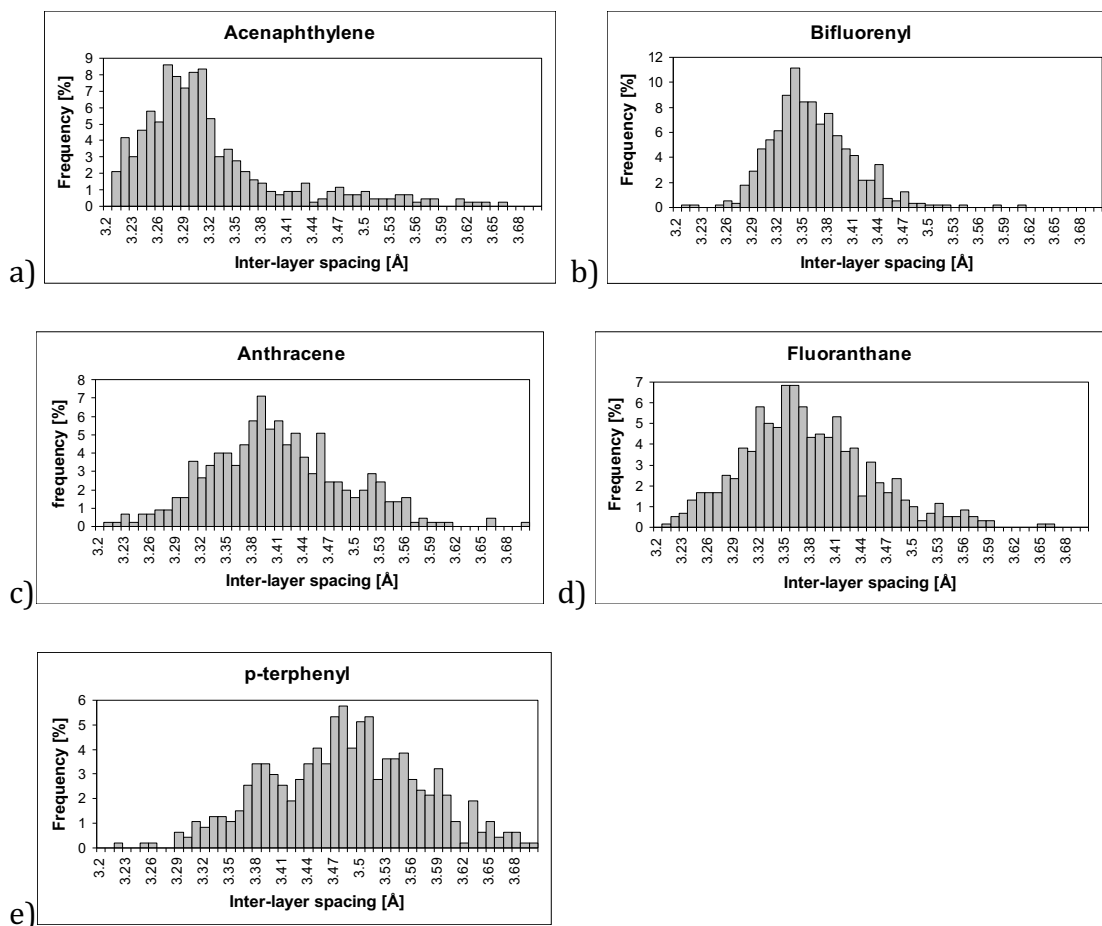
Minta	Közvetlen (saját) mérés	XRD (Lewis)	XRD (Buseck)
acenaphthylene	0,3313	0,3356	0,3417*
bifluorenyl	0,3355	0,3374	0,3430
anthracene	0,3404	0,3354	-
fluoranthene	0,3371	0,3371	0,3430*
p-terphenyl	0,3481	0,3440	0,3440

* Buseck és társai kísérlete során az acenaphthylene és a fluoranthene grafitokat 2000 °C-on állították elő (a többi esetben alkalmazott 3000 °C helyett), ami megmagyarázza, hogy miért mértek nagyobb rácssík-távolság értéket, mint Lewis XRD-vel, vagy mi közvetlen képelemzéssel.

Érdemes az eredményeket összevetni a mintát szolgáltató I. C. Lewis által (röntgen diffrakciós technikával) mért, illetve a Buseck és munkatársai által publikált [128] értékekkel, amiket ugyancsak röntgen diffrakcióval határoztak meg.

A fluoranthene minták általunk meghatározott rácssík-távolság értéke megegyezik Lewis által mért értékkel. Mindhárom mérésnél a p-terphenyl grafithoz tartozott a legnagyobb és az acenaphthylene-hoz a legkisebb átlagos rácssík-távolság. (Lewis mérésében az anthracene grafithoz tartozó érték kisebb ugyan, de az eltérés gyakorlatilag elhanyagolható). Az XRD által bifluorenyl és anthracene grafitra az általunk mérttől eltérő értéket mértek, a magyarázat további vizsgálatokat igényel. Megjegyzendő, ugyanakkor, hogy bár a minták megegyeztek, a Buseck és Lewis által szolgáltatott XRD alapú értékek között is jelentős az eltérés.

A 27. ábra mutatja a TEM felvételeken képelemzéssel mért rácssík-távolságok eloszlásait.



27. ábra. Rácssík-távolság értékek eloszlása a vizsgált grafitoknál
 a) acenaphthylene b) bifluorenyl c) anthracene d) fluoranthene e) p-terphenyl

Első pillantásra az eloszlások meglehetősen zajosnak tűnnek, de részletes elemzéssel megállapítható, hogy a kisebb csúcsok elhelyezkedésében lényeges egyezések figyelhetők meg. A több csúccsal jellemezhető részletes eloszlási görbe legegyszerűbben egy-egy csúccsal jellemezhető másodlagos eloszlások szuperponálásaként kapható.

A bifluorenyl grafit eloszlása egy fő maximumhellyel és két kisebb lokális maximummal jellemezhető. A fő csúcs 0,334 nm-hez, a másodlagos csúcsok 0,338 és 0,344 nm rácssík-távolsághoz tartozik. A többi eloszlás ennél összetettebb. A karakterisztikus értékeket összevetve nyilvánvalóvá válik, hogy az értékek egy részhalmaza több minta esetén is előfordul. Ezeket az értékeket foglalja össze az 4. táblázat.

4. táblázat. Karakterisztikus grafit rácssík-távolság értékek, nm
jelek: ++ tökéletes egyeztetés, + csúcs 0,001 nm-en belül, - nincs csúcs ennél az
értéknél

Minta	0,331	0,334	0,338	0,344	0,353
acenaphthylene	++	++	–	+	+
bifluorenyl	–	++	++	++	–
anthracene	++	++	+	–	+
fluoranthene	+	+	–	+	++
p-terphenyl	+	++	++	+	+

A táblázatból is láthatóan 0,331, 0,334, 0,338 és 0,344 nm a legtöbb grafit mintánál karakterisztikus rácssík-távolságként figyelhető meg. Megjegyzendő, hogy bár mínuszjel mutatja a csúcspont hiányát 0,344 nm-nél az anthracene minta esetén, jelentős csúcspont található 0,346 nm-nél. Az általam is meghatározott 0,338 és 0,344 nm teljes egyezést mutat olyan mások által publikált adatokkal (hivatkozásokat lásd fentebb), ahol kimutatták, hogy karbontartalmú anyagok rácssík-távolságának eloszlásán több csúcs is megfigyelhető.

A fentiek a grafit kristályszerkezetének elemzésén keresztül mutatták be a HRTEM alapú képelemzéses módszer alkalmazhatóságát a karbonstruktúrák számszerűsítésére. A bemutatott módon nem csupán a röntgen-diffrakcióval is meghatározható jellemző rácssík-távolság átlaga és szórása adható meg, de meghatározható az előforduló rácssík-távolságok teljes eloszlása is.

A kutatás ezen fázisában a különböző alapanyagból készített szintetikus grafit minták szerkezetét vizsgálva bizonyítottam, hogy az előállított karbon-szerkezet függ az alapanyag kémiai összetételétől. A nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópiával csatolt képelemzés, valamint az ebből nyert adatok statisztikai elemzése révén ezzel új eszközt bocsátottam a téma kutatóinak rendelkezésére és ezáltal a grafitizálódási folyamat jobb megérthetőségére nyílt lehetőség. A módszert azóta lényegesen továbbfejlesztettem, miként azt a következőkben bemutatom.

7.7.2 GRAFIT SZERKEZETEK ÖSSZEHASONLÍTÓ ELEMZÉSE GÁBOR-SZŰRŐK HASZNÁLATÁVAL

A korábbi kutatómunka a karbon rétegek távolságának változását vizsgálta és a távolságok mérés eredményeit mutatta be (többek között) bifluorenyl-ből, antracénből és p-terphenylből származó grafitok esetében. Az ott alkalmazott eredeti képfeldolgozó algoritmus mára standard módszernek számít, amely frekvencia-szűrésen, globális binarizáción és karbonsík-észlelésen alapul. A rétegek közötti távolságokat párhuzamos karbonsík-párok közötti távolságként mértük, és az orientációkat a karbonsík-pár két orientáció értékének a középértékeként definiáltuk. A módszer részletes ismertetése [61]-ben található.

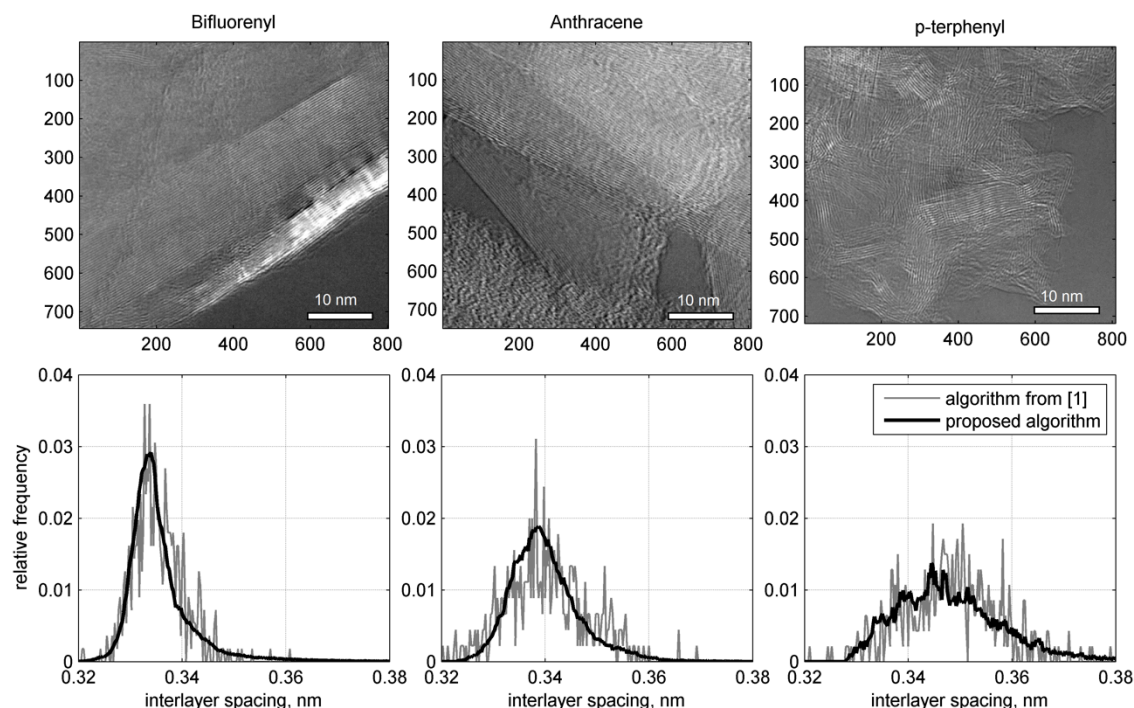
A jelenleg tárgyalt, továbbfejlesztett módszerrel is megvizsgálható a háromféle grafit (eredeti) HRTEM felvétele alapján a karbonrétegek közötti távolság. Tekintettel a grafitos szerkezet rendezettségére és különösen a hosszú, párhuzamos karbon rétegekre, az orientáció leképezések mérésének nem volt gyakorlati jelentősége.

Ebben a fejezetben bemutatom, hogy a javasolt továbbfejlesztett algoritmussal számított általánosított rétegek távolság értékei (λ) ugyanazt az eloszlást adják, mint a standard alap szerkezeti egység elemző algoritmusok használatával kapott rétegek közötti távolság értékek. A vizsgálatokhoz a következő szűrőkészletet használtuk: $n_\lambda = 15$, $n_\theta = 30$, $p_\lambda = 0,99$, $p_\theta = 0,9$. A μ -re kapott leképezések értékei 0-tól 0,2-ig terjedő tartományt fogtak át. 0,06 feletti μ értékkel rendelkező pixeleket használtunk megbízható pixelekként λ méréséhez.

A 28. ábrán láthatók az elemzett grafit képek λ mért eloszlásaival összehasonlítva az először [60] cikkünkben bemutatott rétegek közti távolság eloszlásaival. A két módszer eredményinek statisztikai összehasonlítása látható az 5. táblázatban.

5. táblázat: A grafit minták rétegek közötti távolság méréseinek statisztikája a régi, illetve az új módszerrel.

módszer anyag	adatok száma, db		átlagos érték, nm		szórás, nm		számítási idő, sec	
	1998	2012	1998	2012	1998	2012	1998	2012
bifluorenyl	557	170274	0,3355	0,3357	0,0049	0,0063	3	300
antracén	451	74978	0,3404	0,3401	0,0079	0,0066	3	300
p-terphenyl	468	15320	0,3481	0,3482	0,0093	0,0101	3	300



28. ábra: A grafitszerkezet elemzés eredményei. Fent balról jobbra: bifluorenyl, antracén illetve p-terphenyl égetéséből származó grafit HRTEM képe. Lent az egyes minták karbonréteg-távolságok eloszlásai az eredetileg 1998-ban kifejlesztett, illetve az itt javasolt 2012-es algoritmussal.

Megfigyelhető, hogy az itt bemutatott új módszer szinte pontosan ugyanazokat a fizikai szerkezeteket sejteti, mint a korábbi publikációban közzétett információ. Érdemi különbség a becslés pontosságában és robosztusságában van. Az új módszer három nagyságrenddel gazdagabb adatkészleteket eredményezett általában, mint a régi módszer. Az átlagos rétegtávolság, illetve a szórás értékek is nagyon jó egyezést mutatnak. Tekintettel a két módszer alapvető különbségére és az elemzések időpontja közötti mintegy másfél évtizedre, az egyezés különösen jó.

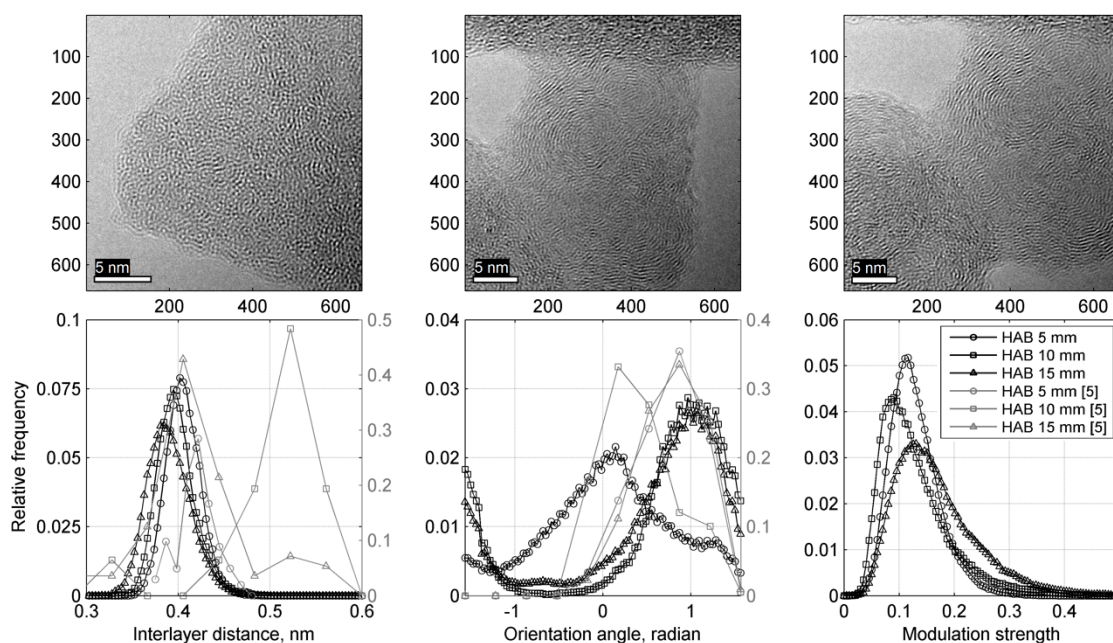
Szembetűnő, hogy p-terphenyl grafit esetében a megbízható adatpontok száma lényegesen alacsonyabb volt, mint a másik két mintánál. Ha a p-terphenyl grafit felvételt jobban megnézzük, könnyű megérteni, hogy miért: kevesebb egymást nem átfedő, jó kontrasztú terület található ezen a képen korom.

7.8 GÁBOR SZŰRŐK HASZNÁLATA AMORF KOROM VIZSGÁLATÁRA

Bizonyítandó, hogy a javasolt módszer nemcsak erősen rendezett szerkezetek számszerűsítésére alkalmas, benzol-korom HRTEM képeket is feldolgoztunk.

Amorf koromminták lángból termoforetikus mintavételi módszerrel nyerhető [64]. Ennek lényege: benzolt égettünk levegő jelenléte mellett tüzelőanyagban dús feltételek között egy speciális, eredetileg alifás és aromás lángok vizsgálatára kifejlesztett kis, lángú égővel. Ez a rendszer egy rozsdamentes acél kamra, amelyben a tüzelőanyagot és a levegőt megfelelően összekeverik, mielőtt az égőbe kerülnének. A lángot stabilizáltuk egy csőköteg fölött és nitrogén sátor alatt védjük a légköri interferenciától. Az égő felszíne fölé 3,5 cm-re helyezett fémrács stabilizálta a lángot és oszlatta el egyenletesen az égő felett. A HRTEM elemzésre szánt mintákat az égő felszíne felett különböző magasságokban (ÉFFM - HAB) vettük termoforetikus szondával, amelyet általában békanyelvnek neveznek. TEM rácsstartót rögzítettünk egy dugattyúhoz és sűrített levegőt használtunk arra, hogy a TEM rácsot gyorsan betolhassuk a lángba és onnan kivehessük. Többszöri lángba helyezésre volt szükség, hogy reprezentatív korom mintát kaphassunk a rácson. A rácsot a felszínével a gázárammal párhuzamosan tartottuk, így a lángot minimálisan zavartuk meg. A rácson korom rakódik le a hideg rács és a forró láng közti termoforetikus gradiens következtében, ami egyes heterogén reakciók befagyását is lehetővé teszi, valamint azt, hogy elkerüljük a korom morfológiájának a változásait az után, hogy a részecskék lecsapódtak a hideg felületre.

A mintákat az égő felett különböző magasságból származnak, azaz különböző tartózkodási idők jellemzik őket. Ez indokolja, hogy a réteges szerkezet kompaktálódása valószínűsíthető a fekete karbon vagy korom részecskék érése vagy oxidálódása során [20], [26]. Ennek megjelenési formája a rétegek közötti távolságok eloszlásának az alacsonyabb értékek felé történő kismértékű eltolódása. A benzol-korom képeket a következő szűrő-sor paraméterekkel dolgoztuk fel: $n_s = 15$, $n_o = 30$, $p_s = 0,97$, $p_o = 0,97$. A moduláció erősségének értékei 0 és 0,6 között voltak – 0,15 értékű megbízhatósági küszöböt választottunk. A 25. ábrán láthatók a mérések eredményei.



29. ábra: Felső sor: különböző égő feletti magasságokban (5 mm, 10 mm, illetve 15 mm balról jobbra) vett benzol-korom minták HRTEM képei. Balra lent: a javasolt módszerrel és a standard módszerrel [5] kapott rétegek közötti távolságok valószínűségi eloszlásai. Középen lent: a javasolt módszerrel és a standard módszerrel [5] kapott orientációs szög valószínűségi eloszlásai. Jobbra lent: a javasolt módszerrel kapott modulációs erősség valószínűségi eloszlásai. Megfigyelhető, hogy a javasolt módszerhez lényegesen nagyobb megbízhatóságú, részletesebb valószínűségi eloszlások tartoznak. A részletes adatsorok lehetővé tették az eloszlási intervallumok 0,0035 nm-es lépésekben történő beállítását a rétegek közti távolságok esetében és 100 radiánt az orientációs szögek esetében. A standard algoritmussal, tíz egyenlő távolságra elhelyezett intervallumot határoztak meg a bemutatott tartományokban.

A 29. ábrából jól látható, hogy a javasolt módszer azonosítani tudott egy kismértékű eltolódást a rétegek közötti távolságokban a kisebb távolságok felé. Ez az eltolódás megfelel a korom nano-szerkezete érésének és kompaktálódásának. A rétegek közötti távolság-adatok szórása az égő feletti magasság/tartózkodási idő növekedésével nőtt. A standard módszert használva nem mutatható ki semmilyen trend. Teljesen amorf szerkezet esetében a standard módszer jelentősen túlbecsült rétegek közötti távolságokat eredményezett, aminek az oka a valóban párhuzamos karbonsíkok hiánya volt. Ahogy a standard módszerrel kinyert adatpontok száma

nőtt, az eredményei kezdtek közelíteni az új módszerrel kapott eredményekhez. A standard módszerrel kapott orientációs szög adatok eloszlása durva egyezést mutattak az itt bemutatott módszerrel kapott eredményekkel. Míg λ és θ eloszlások képesek fizikai információt adni a szerkezetre vonatkozóan, μ eloszlásai „ujjlenyomatként” használhatók. Ezek a μ eloszlások jelzik az egészében véve kristályos elrendezést a szerkezetben – mivel hasonló képek esetében azok minél inkább magasabb értékek felé fordulnak, annál rendezettebb a szerkezet. μ eloszlásai benzol-kormok növekvő rendezettségének nagyon világos tendenciáját mutatják az égő feletti magasság növekedésével, ahogyan az várható (megfigyelhető a magasabb μ értékű pixelek növekvő száma – minthogy az alacsony μ értékek a kép háttérére és egyéb megbízhatatlan képtartományokra jellemzőek; az ezeknek megfelelő pixeleket kizárjuk a további számításokból).

A benzol képekből nyert rétegek közötti távolság adatainak statisztikai értékelésével kimutatható a javasolt módszer eredményeit az [61] -ben leírt standard algoritmussal. Megfigyelhető a módszerünkkel kapott alacsonyabb standard eltéréseket és a rétegek közötti távolságok módjainak a trendjét. A standard módszerrel kapott eredményekben nincs látható trend. Általánosságban a javasolt módszerrel kapott adatsorok három nagyságrenddel (1000x) több információt tartalmaznak olyan számítási időbeli költség mellett, ami megközelítőleg százszor hosszabb volt a javasolt algoritmus esetében.

7.9 A MÓDSZER FINOMHANGOLÁSA

7.9.1 A MODULÁCIÓ KÜSZÖBÉNEK A MEGVÁLASZTÁSA

Szigorú értelemben a μ moduláció erősség paraméter olyan deskriptor, aminek nincs pontos fizikai jelentése. μ alapjában véve egy képrészlet normalizált konvolúciós terméke, amely egy karbon al-szerkezetet ábrázol egy legjobb-illeszkedés szűrő kernel-lel, amely egy strukturális primitívet modellez. Más szóval, μ egy skaláris mennyiség, ami a karbon rétegek egy idealizált építőkockájának a lokális szerkezete és a leképzése közti hasonlóságot ábrázolja. μ ezért nem hordoz abszolút kvantitatív információt, ehelyett arra használjuk, hogy az átfogó minőségük alapján osztályozza a képek részeit. Könnyű belátni, hogy μ tényleges értékei nem csak a lokális kontraszttól, hanem a karbon rétegek lokális morfológiájától is függenek. Az alábbiakban néhány egyszerű stratégiát ismertetek

arra, hogyan használható a μ paraméter úgy, hogy csak megbízható információ kerüljön be a számított rétegek közötti távolság és orientáció eloszlásokba.

A két legegyszerűbb módja annak, hogy μ megbízhatósági kritériumként legyen használható a küszöbérték használata és a súlyozás. A már ismertettek alapján, a küszöbérték használata olyan eljárás, amely μ -nek egy olyan kritikus értékét határozza meg, amely alatt a pixeleket megbízhatatlannak tekintjük és kizárjuk őket a további számításokból. Az előzőekben bemutatott küszöbértékeket manuálisan állítottuk be oly módon, hogy μ skaláris mezőit ráhelyeztük a mikroszkópos felvételekre és kiválasztottuk azokat a küszöbértékeket, amelyek a vizuálisan leghasználhatóbb részeket meghatározták és magukba foglalták. Érdekes megjegyezni, hogy a manuálisan kiválasztott küszöbértékek az elemzett mikroszkópos felvételeken megfigyelt legmagasabb modulációs erősség-értékek durván 30%-ának feleltek meg, bár ez az ököl-szabály valószínűleg nem általánosítható.

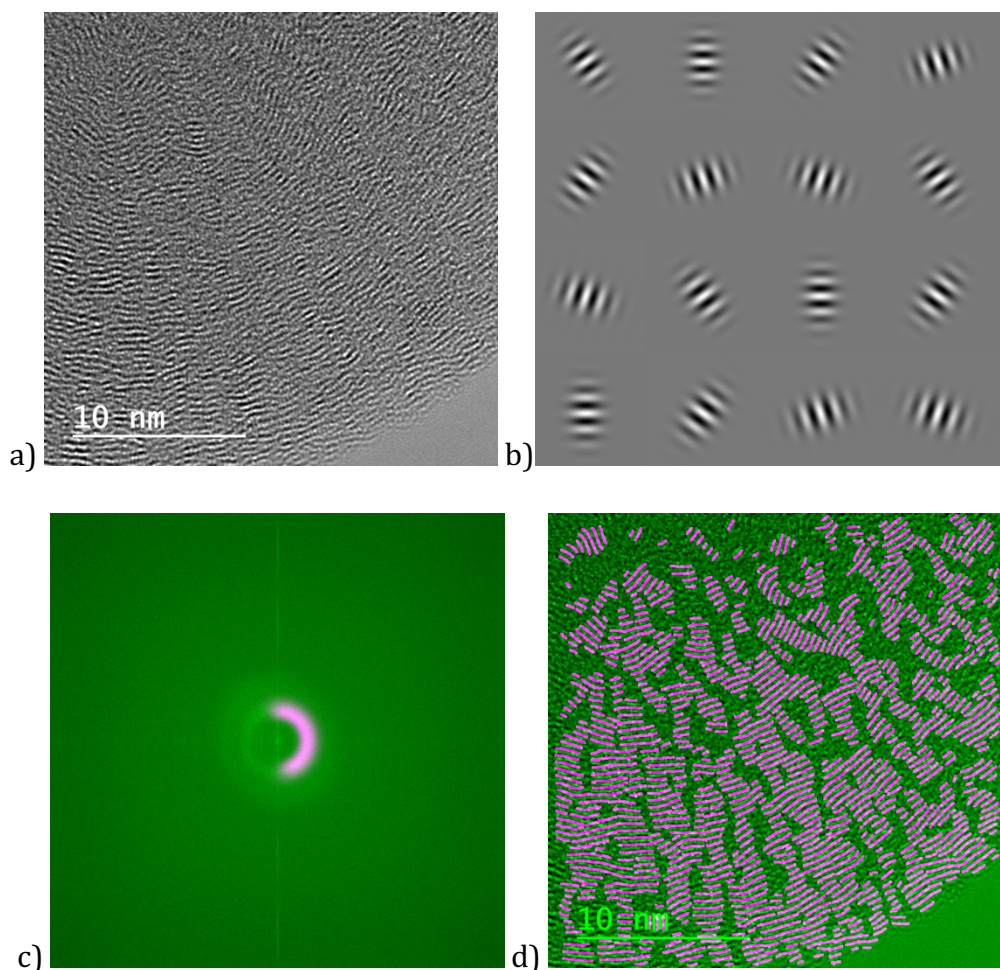
A jól használható küszöbérték meghatározásának egy másik módja a rétegek közötti statisztikára vonatkozó a priori információ használata és μ küszöb-értékének az optimalása oly módon, hogy a kapott rétegek közötti távolság eloszlásai a legjobban közelítsék a várt eredményt. Ez az út akkor ajánlható, amikor az a priori információ nagyon pontosnak tekinthető, pl. grafit esetében. Az eredmények összehasonlíthatósága érdekében természetesen egyetlen érték választandó a képek teljes sorozatához.

7.9.2 KONTRASZTJAVÍTÁS HISZTOGRAMKIEGYENLÍTÉSSEL

Javíthatók az eredmények, ha a képet előzetesen feldolgozzuk, mielőtt az algoritmus szerinti szűréseket elvégeznénk rajtuk. Tapasztalatom szerint a nyert morfológiai adatok számossága és azok megbízhatósága szempontjából elsősorban a kontraszt növelésének lehet jelentősége. Az alábbiakban bemutatom, hogy milyen eredményeket kapunk kontraszt javítás nélkül, hisztogram kiegyenlítéssel, illetve helyi hisztogram kiegyenlítéssel.

A 30. ábrán látható a vizsgált koromszemcse részletének HRTEM felvétele (a), a megfelelően összeállított szűrő-készlet néhány eleme (b), a szűrés eredményeképpen kapott teljes impulzus válasz (c) és a felismert grafén rétegek, amiken magát a számszerűsítés végezhetjük.

Valójában számunkra igazán fontos az első és az utolsó eleme a képsorozatnak.



30. ábra: a) A vizsgált koromszemcse HRTEM felvétele b) a szűrőkészlet egy részlete c) a szűrés impulzusválasza (lila) és a frekvencia tartomány (zöld)

Növelhető a kiindulási kép kontrasztja, ha a képre hisztogramkiegyenlítést alkalmazunk. Matematikailag e művelet a következőképpen írható le:

Egy N szürkeárnyaltos A képen n_i az i intenzitás (szürkeárnyalat) előfordulásainak száma. Annak a valószínűsége, hogy egy pixel i intenzitású:

$$p_A(i) = \frac{n_i}{n}$$

A kép normalizált hisztogramja, a kumulatív eloszlási függvény:

$$cdf_A(i) = \sum_{j=0}^i p_A(j)$$

Az előállítani kívánt B kép kiegyenlített hisztogrammal rendelkezik és az A képből egy $g(A)$ függvénnyel állítható elő. A B kép már linearizált kumulatív eloszlásfüggvénnyel kell rendelkezzen a teljes intenzitás tartományon.

$$cdf_B(i) = C \cdot i$$

ahol C egy konstans. Az eloszlásfüggvény tulajdonságából levezethető, hogy $k \in [0, N]$ esetén

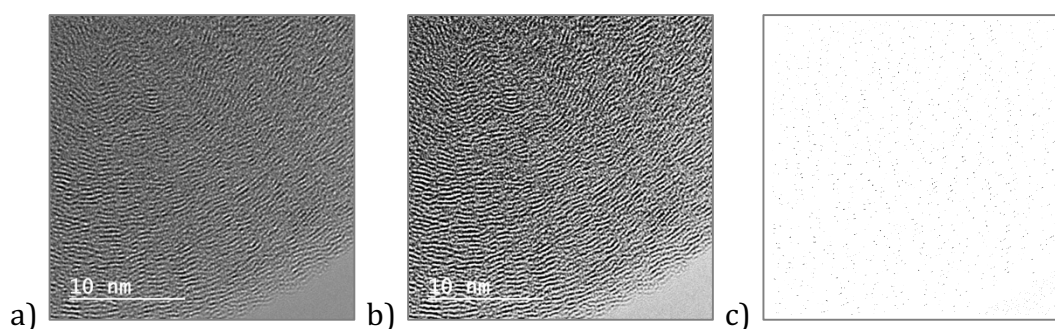
$$cdf_B(B') = cdf_B(g(k)) = cdf_A(k)$$

A normalizált intenzitás tartomány 0 és 1 közé esik. Az eredeti N (pl. 256) intenzitás szint a következő transzformációval állítható vissza:

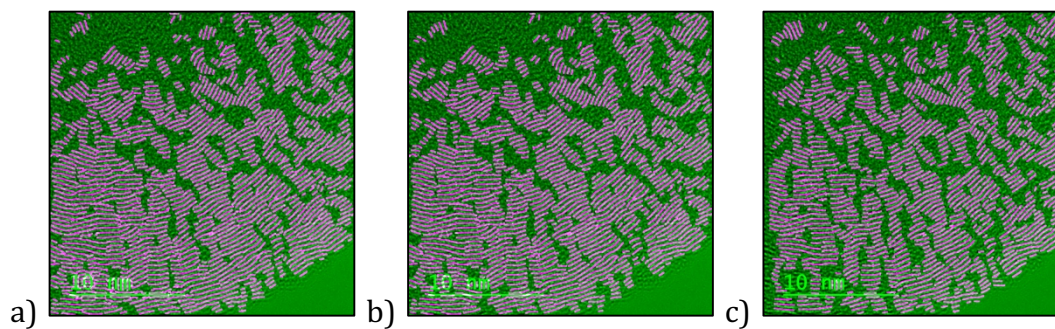
$$y' = \min(A) + y \cdot (\max(A) - \min(A))$$

A módszer egyik változata, ha nem a teljes képre alkalmazzuk, hanem az eredeti képet végigpásztázva azt pl. 30x30 pixel méretű tartományokra bontjuk, és e tartományok – önálló képként tekintve őket – hisztogramjait egyenlítjük ki. Utóbbit lokális hisztogramkiegyenlítésnek szokták nevezni és alább bemutatom, hogy ezzel a módszerrel lehet a legjobb eredményeket elérni.

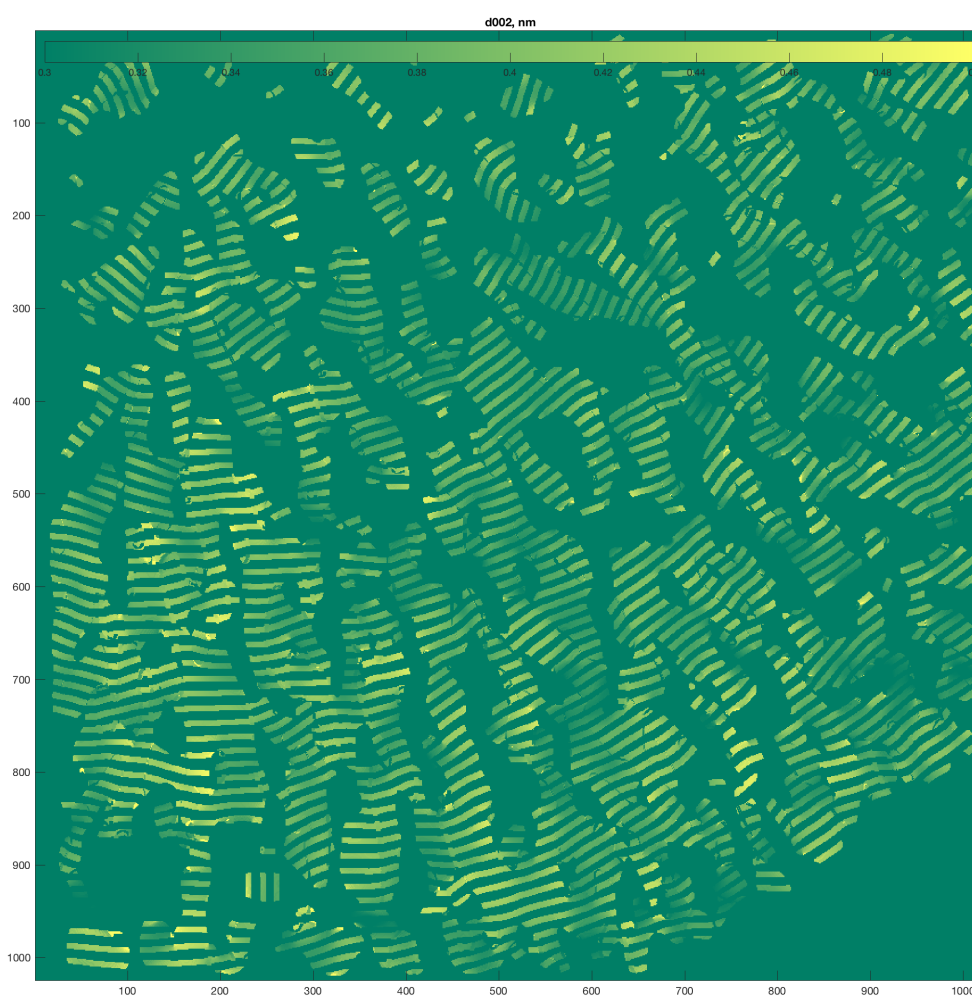
A 31. ábra mutatja az eredeti képet, annak a hisztogram-kiegyenlített változatát, és a lokális hisztogramkiegyenlített változatát, míg a felismert grafén rétegek a 32. ábrán figyelhetők meg.



31. ábra: a) eredeti HRTEM felvétel b) hisztogramkiegyenlítés után c) lokális hisztogramkiegyenlítés után

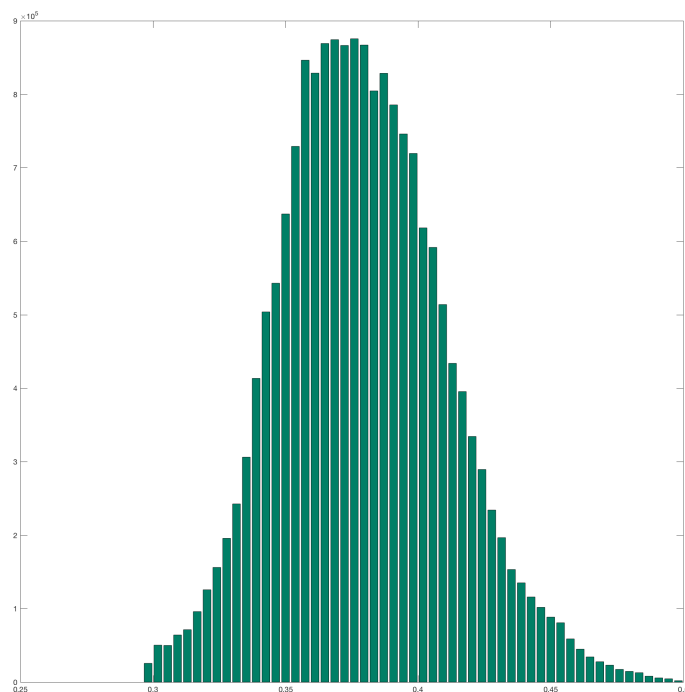


32. ábra: A 31. ábra képeiből felismert grafén rétegek



33. ábra: A rácssíktávolság eloszlás színskálán ábrázolva lokális hisztogramkiegyenlítés után

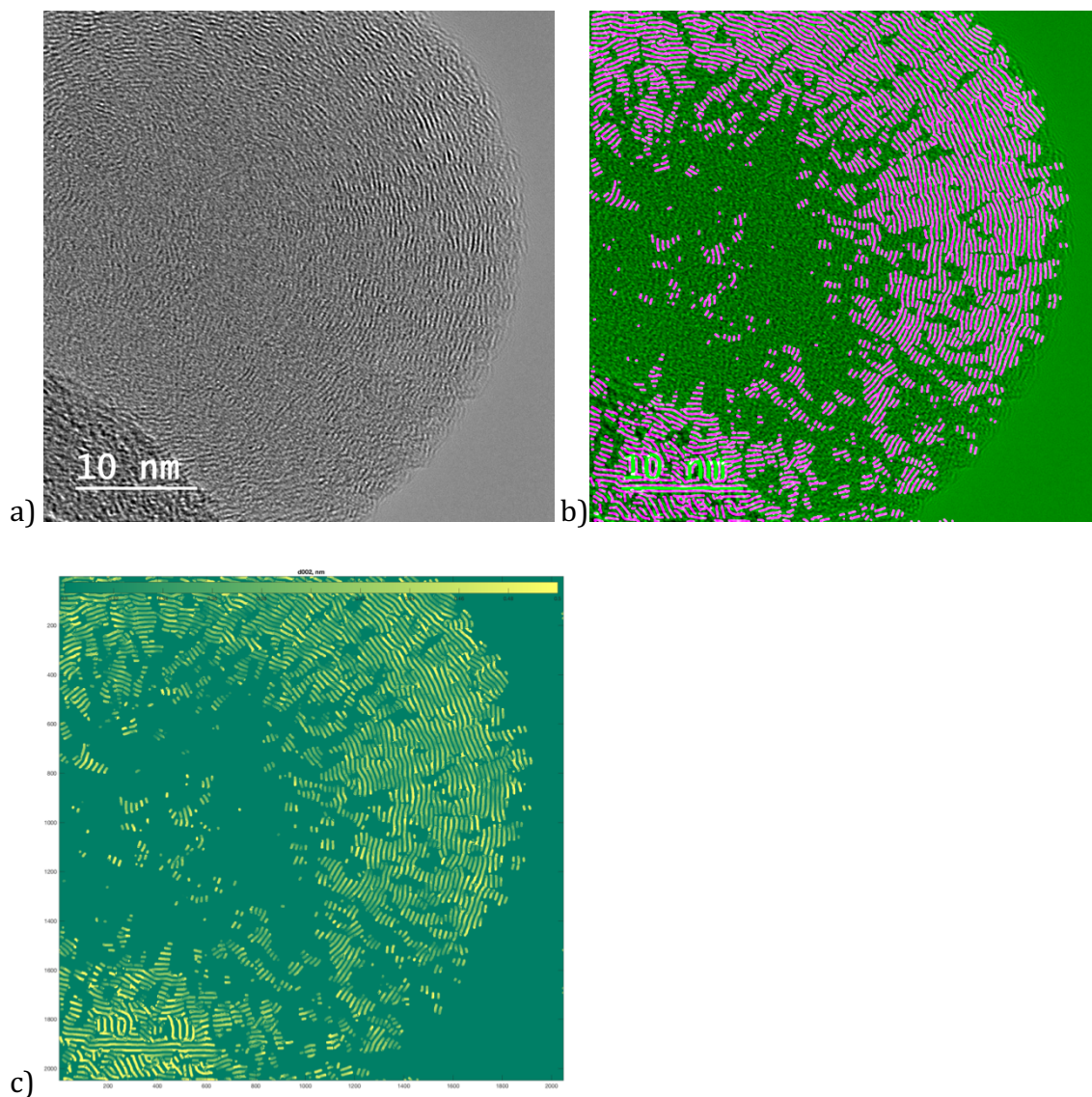
A 33. ábrán látható a lokális hisztogramkiegyenlítés után kapott rácssíktávolság színskálán vizualizált területei. A rácssíktávolság eloszlás hisztogram formátumban a 34. ábrán látható.



34. ábra: A rácssíktávolság eloszlás hisztogramon ábrázolva lokális hisztogramkiegyenlítés után

Tekintettel arra, hogy a harmadik esetben (lokális hisztogramkiegyenlítés után) sikerült a legtöbb grafénréteget azonosítani, ezért minden HRTEM kép elemzésekor célszerű a kontrasztot ezzel a módszerrel növelni. Érdekes ugyanakkor, hogy ez a fajta kontraszt kiemelés az emberi szem számára nem természetes. Mindez elsősorban a kis (30 x 30 px) ablakméretnek tulajdonítható. (ld. 31. c) ábra)

Végül a 35. ábra egy másik koromszemcse ugyanilyen algoritmus szerinti feldolgozásának legfontosabb három állomását mutatja: az eredeti HRTEM felvételt, a képelemzéssel felismert grafénrétegeket és végül a rétegek jellemző d_{002} távolságát színskálán ábrázolva.



35. ábra: a) eredeti HRTEM felvétel b) az elemzés során detektált grafénrétegek (lila) c) a detektált rétegekre jellemző rácssík távolság

8 ÖSSZEFOGLALÁS, ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

Továbbfejlesztettem a korábban kidolgozott – nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkóp és számítógépes képelemzés összekapcsolásán alapuló – koromszerkezetet számszerűsítő módszert, és több példán demonstráltam a módszer gyakorlati alkalmazhatóságát. A kialakított algoritmus révén lehetővé válik a hasonló szerkezetű karbonalapú anyagok (korom, műkorom, grafit, stb.) szerkezetének kvantitatív leírása, a mikro és nanoszerkezetbeli különbségek számszerűsítése. A módszer kidolgozásakor előrevetítettem, hogy a kvantitatív szerkezet meghatározás megteremtheti az alapot a légköri korom minták morfológiai elven történő eredet-meghatározásához, vagy forrás-hozzárendeléséhez. A koromszerkezet egyértelmű leírhatósága elősegítheti a tüzelési folyamatok optimalizálását, továbbá eszközt nyújthat az emisszió monitorozására és a forrás-hozzárendelésre. Ennek eredményeként a kibocsátók „megnevezése” és a szükséges intézkedések megtétele csökkentheti a tüzelési eredetű légköri szilárd szennyezők okozta káros hatásokat.

1. Új – szegmentáción alapuló - képfeldolgozási algoritmust fejlesztettem ki amorfnek tekinthető korom nanoszintű morfológiája elemzésére. A módszer robusztusságát összehasonlító elemzésekkel igazoltam. Az algoritmus az alábbi lépésekből áll:
 - a) Fourier transzformáció
 - b) Gauss-féle low-pass szűrés a frekvencia doménen, majd inverz Fourier transzformáció
 - c) Intenzitás homogenizálása hisztogram műveletekkel
 - d) Lokális intenzitás minimumok keresése és megjelölése
 - e) Szegmentált maszkok előállítás a Vincent-Soille watershed algorit-mussal, a források a megjelölt lokális minimumpontok
 - f) A szegmentált maszkok kivonása az eredeti, frekvenciaszűrt képből
 - g) A szegmentált síkok címkézése a hatásterületek határain
 - h) A címkézett szegmensek lokális binarizációja
 - i) A bináris kép rekonstruálása a szegmensek megfelelő pozícióra való rajzolásával
 - j) Utószűrés

2. Kifejlesztettem a Gábor-szűrők alkalmazására alapuló morfológia meghatározására szolgáló módszert. Ez különbözik minden korábban publikált megközelítéstől és képes arra, hogy az eddig ismert „standard” módszerekhez viszonyítva nagyságrendekkel több szerkezeti információt nyerjen ki egyetlen képből. A módszer gyakorlatilag érzéketlen a zajra, a fázis inverzió jelenségére és az elméletileg lehetséges legkisebb lokalizációs bizonytalanságot mutatja. Az algoritmus lépései a következők:
 - a) A releváns hullámhosszszáv megadása manuálisan, vagy automatikusan az energia spektrum alapján.
 - b) A Gábor-szűrő paraméterek meghatározása és ezek alapján a szűrőkészlet megszerkesztése.
 - c) A kép szűrése a készletet alkotó minden egyes szűrő alkalmazásával, és a diszkrét válaszok rögzítése minden egyes pixelnél.
 - d) A folytonos interpolált válasz felületmaximumaihoz tartozó frekvenciák megkeresése és rögzítése.
 - e) A szerkezeti paraméterek (θ , λ és μ) meghatározása és tárolása, ugyancsak pixelenként.
3. A standard módszerektől eltérően, a kifejlesztett algoritmus natív képfelbontásnál biztosít szerkezeti információt, azaz a kép minden egyes pixelje szerkezeti paraméterek egy sorát eredményezi. A módszer használhatóságát mesterségesen létrehozott képeken, szintetikus grafitok valódi mikroszkópos felvételein és amorf korom valódi mikroszkópos felvételein igazoltam. Bizonyítottam, hogy a módszer a standard algoritmusokkal elérhető eredményekkel megegyező információt biztosít grafitos szerkezetek esetében, azonban olyan esetekben is képes nagy megbízhatóságú adatokat szolgáltatni, ahol a standard technikák erre képtelenek - különösen az amorf korom mintáinak az esetében.
4. A különböző alapanyagból készített szintetikus grafit minták szerkezetét vizsgálva bizonyítottam, hogy az előállított karbonszerkezet függ az alapanyag kémiai összetételétől. Képelemzéssel igazoltam a rácssíktávolság multimodális jellegét.
5. Elsőként közöltem eredményeket korom mikroszerkezet fejlődésének HRTEM alapú vizsgálatáról lamináris diffúz lángban. Kimutattam a rácssík-távolság enyhe csökkenését, amint a korom átvonul a növekedési régióból a

nagyhőmérsékletű oxidációs zónába. Nagyobb, instabil diffúz láng, illetve egy nagy kerozin tartálytűz aktív lángjából vett korommintával összehasonlítva azt találtam, hogy a nagyobb lángokban a rácssík-távolság is nagyobb, mint a referencia lángból vett mintáé.

9 KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Nincs sikeres kutatás a kollégák segítségével, a diákok lelkesedése, a barátok és a család támogatása nélkül.

Ennek az értekezésnek a borítóján ugyan csak egy név szerepel, de az előző oldalakon bemutatott munkásság messze nem egyedüli érdemem. Szerencsés helyzetben voltam már az induláskor, hiszen témavezető professzoraim Voith Márton és Adel F. Sarofim számtalan iránymutatást, segítséget, baráti tanácsot adtak és akik egy életre meghatározóak számomra nemcsak szakmai szempontból, hanem emberileg is.

Nem valósult volna meg mindez a szakmai munka, ha nem számíthattam volna szűkebb munkahelyem, a Miskolci Egyetem Tüzeléstani Tanszékének kollektívájára, Szűcs István, Szemmelveisz Tamásné, Woperáné Serédi Ágnes és a többi munkatársam feltétlen segítőkészségére, valamint Gácsi Zoltán és Roósz András baráti tanácsaira, szakmai, emberi példamutatására. Ilyen csapatban öröm dolgozni.

Az itt összefoglalt kutatási tevékenység javarészt külföldön folyt, a lehetőség megteremtésével, illetve konkrét kutatási együttműködésével segítettek szerzőtársaim, elsősorban Adel F. Sarofim, John B. VanderSande és Lenore C. Rainey (MIT), Chris Shaddix (Sandia National Lab) és különösen Eric G. Eddings (University of Utah).

Oktatóként rengeteg pozitív élményt ad, hogy lelkes diákok vesznek körül és lehetetlen időbeosztásom ellenére együtt dolgoznak velem. Külön öröm számomra, hogy olyan kitűnő volt hallgatót, jelenlegi kollégát is sikerült megnyernem a morfológiai jellegű képelemzési kutatásokhoz, mint Tóth Pált, aki kitűnő meglátásaival segített elérni az itt bemutatott eredményeket. Munkatempóját és hatékonyságát ismerve, nincs kétségem a szakterület gyors fejlődését illetően.

10 HIVATKOZOTT IRODALMAK JEGYZÉKE

- [1] B. Niessner and R. Froschl, "Urban aerosol analysis: is determination of 1-nitropyrene equivalent to the quantification of carbon?," *Journal of Aerosol Science*, vol. 28, pp. S71-S72, 1997.
- [2] M. Canagaratna, J. Jayne and J. Jimenez, "Chemical and microphysical characterization of ambient aerosols with the aerodyne aerosol mass spectrometer," *Mass Spectrometry Reviews*, vol. 26, pp. 185-222, 2007.
- [3] D. Su, A. Serafino, J. Muller, R. Jentoft and S. Schlögl R. Fiorito, "Cytotoxicity and inflammatory potential of previous termsootnext term particles of low-emission diesel engines," *Environmental Science and Technology*, vol. 42, p. 1761-1765, 2008.
- [4] D. Dockery, C. I. Pope and X. Xu, "An Association Between Air Pollution and Mortality in Six US Cities," *N Engl J Med*, vol. 329, pp. 1753-1759, 1993.
- [5] J. S. Lighty, A. F. Sarofim and J. M. Veranth, "Combustion aerosols: factors governing their size and composition and implications to human health," *Journal of the Air & Waste Management Association*, vol. 50, pp. 1561-1618, 2000.
- [6] D. Kim, B. Kumfer, C. Anastasio, I. Kennedy and T. Young, "Environmental aging of polycyclic aromatic hydrocarbons on soot and its effect on source identification," *Chemosphere*, vol. 76, no. 8, pp. 1075-1081, 2009.
- [7] J. Lewtas, "Air pollution combustion emissions: Characterization of causative agents and mechanisms associated with cancer, reproductive, and cardiovascular effects," *Mutation Research*, vol. 636, no. 1-3, pp. 95-133, 2007.
- [8] S. Van Roosbroeck, J. Jacobs, N. Janssen, M. Oldenwening, G. Hoek and B. Brunekreef, "Long-term personal exposure to PM_{2.5}, soot and NO_x in children attending schools located near busy roads, a validation study," *Atmospheric Environment*, vol. 41, no. 16, pp. 3381-3394, 2007.
- [9] P. Kulkarni, S. Chellam and M. Fraser, "Tracking petroleum refinery emission events using lanthanum and lanthanides as elemental markers for PM_{2.5}," *Environmental Science and Technology*, vol. 41, p. 6748-6754, 2007.
- [10] P. Weilmuenster, A. Keller and K. Homann, "Large molecules, radicals, ions, and small soot particles in fuel-rich hydrocarbon flames--1. Positive ions of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in low-pressure premixed flames of acetylene and oxygen," *Combustion and Flame*, vol. 116, no. 1-2, pp. 62-83, 1999.

- [11] B. Nowack and T. Buchelli, "Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment," *Environmental Pollution*, vol. 150, no. 1, pp. 5-22, 2007.
- [12] L. C. Rainey, Á. B. Palotás, A. F. Sarofim és J. B. Vander Sande, „Application of High Resolution Electron Microscopy for the Characterization and Source Assignment of Diesel Particulates,” *Applied Occupational and Environmental Hygiene*, %1. kötet11, %1. szám7, pp. 777-781, 1996.
- [13] P. Delhaes, Graphite and Precursors, 1st szerk., Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers, 2001.
- [14] R. L. Vander Wal és A. J. Tomasek, „Soot oxidation: dependence upon initial nanostructure,” *Combustion and Flame*, %1. kötet134, %1. szám1-2, pp. 1-9, 2003.
- [15] R. J. Vander Wal és A. J. Tomasek, „Soot oxidation: dependence upon synthesis conditions,” *Combustion and Flame*, %1. kötet136, %1. szám1-2, pp. 129-140, 2004.
- [16] J. Yang, S. Cheng, X. Wang, Z. Zhang, L. Xiao-rong and G. Tang, “Quantitative analysis of microstructure of carbon materials by HRTEM,” *Trans. Nonferrous Met. SOC China*, vol. 16, pp. 796-803, 2006.
- [17] T. Ishiguro, Y. Takatori and K. Akihama, “Microstructure of diesel soot particles probed by electron microscopy: First observation of inner core and outer shell,” *Combustion and Flame*, vol. 108, no. 1-2, pp. 231-234, 1997.
- [18] A. Santamaria, N. Young, E. Eddings and F. Mondragon, “Chemical and morphological characterization of soot and soot precursors generated in an inverse diffusion flame with aromatic and aliphatic fuels,” *Combustion and Flame*, vol. 157, no. 1, pp. 33-42, 2010.
- [19] J. Song, M. Alam, B. A.L. and U. Kim, “Examination of the oxidation behavior of biodiesel soot,” *Combustion and Flame*, pp. 589-604, 2006.
- [20] C. R. Shaddix, Á. B. Palotás, C. M. Megaridis, M. Y. Choi and N. Y. C. Yang, “Soot graphitic order in laminar diffusion flames and a large-scale JP-8 pool fire,” *Int. J. of Heat and Mass Transfer*, vol. 48, no. 17, pp. 3604-3614, 2005.
- [21] A. Sharma, T. Kyotani and A. Tomita, “A new quantitative approach for microstructural analysis of coal char using HRTEM images,” *Fuel*, vol. 78, pp. 1203-1212, 1999.
- [22] A. Sharma, T. Kyotani and A. Tomita, “Comparison of Structural Parameters of PF Carbon from XRD and HRTEM Techniques,” *Carbon*, vol. 38, pp. 1977-1984, 2000.
- [23] Á. B. Palotás, L. C. Rainey, A. F. Sarofim, J. B. Vander Sande and P. Ciambelli, “Effect of Oxidation on the Microstructure of Carbon Black,” *Energy & Fuels*, vol. 10, p. 254–

259, 1996.

- [24] J. a. P. G. Lahaye, "Mechanisms of Carbon Black Formation," in *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 14, New York, Marcel Dekker, 1978, pp. 167-294.
- [25] R. Vander Wal, V. Bryg and M. Hays, "Fingerprinting soot (towards source identification): Physical structure and chemical composition," *Journal of Aerosol Science*, vol. 41, no. 1, pp. 108-117, 2010.
- [26] X. Zhang, A. Dukhan, I. Kantorovich, B.-Z. E., A. Kandas és A. Sarofim, "Structural changes of char particles during chemically controlled oxidation.," in *Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion*, 1996.
- [27] P. Tóth, Á. B. Palotás, E. G. Eddings, R. T. Whitaker és J. S. Lighty, "A novel framework for the quantitative analysis of high resolution transmission electron micrographs of soot I. - improved measurement of interlayer spacing," *Combustion and Flame*, %1. kötet160, %1. szám5, pp. 909-919, 2013.
- [28] P. Tóth, Á. B. Palotás, E. G. Eddings, R. T. Whitaker és J. S. Lighty, "A novel framework for the quantitative analysis of high resolution transmission electron micrographs of soot II. - robust multiscale nanostructure quantification," *Combustion and Flame*, %1. kötet160, %1. szám5, pp. 920-932, 2013.
- [29] W. Massa, *Crystal Structure Determination*, 1st szerk., Berlin: Springer-Verlag, 2004.
- [30] D. Pantea, S. Brochu, S. Thiboutot, G. Ampleman and G. Scholz, "A morphological investigation of soot produced by the detonation of munitions," *Chemosphere*, vol. 65, no. 5, pp. 821-831, 2006.
- [31] P. Chen, F. Huang and S. Yun, "Characterization of the condensed carbon in detonation soot," *Carbon*, vol. 41, no. 11, pp. 2093-2099, 2003.
- [32] A. Braun, F. E. Huggins, S. Seifert, J. Ilavsky, N. Shah, K. Kelly, A. Sarofim and G. Huffman, "Size-range analysis of diesel soot with ultra-small angle X-ray scattering," *Combustion and Flame*, vol. 137, no. 1-2, pp. 63-72, 2004.
- [33] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner and U. Pöschl, "Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information," *Carbon*, vol. 43, no. 8, pp. 1731-1742, 2005.
- [34] M. Alfe, B. Apicella, J.-N. Rozaud, A. Tregrossi and A. Ciajolo, "The effect of temperature on soot properties in premixed methane flames," *Combustion and Flame*, p. in press, 2010.
- [35] J. B. Aladekomo and R. Bragg, "Structural transformations induced in graphite by grinding: analysis of 002 X-ray diffraction line profiles," *Carbon*, vol. 28, no. 6, pp.

897-906, 1990.

- [36] S. Gihm and C. Park, "Accurate measurement of interlayer spacing value of carbon fibers using a silver foil as an internal standard," *Carbon*, vol. 44, no. 6, pp. 1016-1019, 2006.
- [37] M. Tidjani, J. Lachter, T. Kabre and R. Bragg, "Structural disorder induced in graphite by grinding," *Carbon*, vol. 24, no. 4, pp. 447-449, 1986.
- [38] H. Muramatsu, T. Hayashi, K. Yoong Ahm, M. Terrones and M. Endo, "Formation of off-centered double-walled carbon nanotubes exhibiting wide interlayer spacing from bi-cables," *Chemical Physics Letters*, vol. 432, no. 1-3, pp. 240-244, 2006.
- [39] R. Makó és Á. B. Palotás, „Study of the Structure of Carbon Black and Soot Particulates,” *Acta Mechanica Slovaca*, %1. kötet2001, %1. szám3, pp. 279-283, 2001.
- [40] R. Makó és Á. B. Palotás, „Szénalapú környezetszennyezők és műkormok röntgendiffrakciós elemzése,” *Labinfó*, %1. kötetX, %1. szám6, pp. 39-42, 2001.
- [41] R. Makó és Á. B. Palotás, „Amorf szénrészecskék röntgendiffrakciós vizsgálata,” *Miskolci Egyetem Közleményei. Anyag- és Kohómérnöki Tudományok*, %1. kötet2001, %1. szám29, pp. 49-57, 2001.
- [42] P. Buseck and H. Bo-Jun, "Conversion of carbonaceous material to graphite during metamorphism," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 49, pp. 2003-2016, 1985.
- [43] V. Kovács Kis, M. Pósfai and J. Lábár, "Nanostructure of atmospheric soot particles," *Atmospheric Environment*, vol. 40, no. 29, pp. 5533-5542, 2006.
- [44] R. Vander Wal, A. Tomasek, K. Street, D. Hull and W. Thompson, "Carbon nanostructure examined by lattice fringe analysis of high resolution transmission electron microscopy images," *Applied Spectroscopy*, vol. 58, pp. 230-237, 2004.
- [45] A. Abid, E. Tolmachoff, D. Phares, H. Wang, Y. Liu and A. Laskin, "Size distribution and morphology of nascent soot in premixed ethylene flames with and without benzene doping," in *Proceedings of the Combustion Institute*, 2009.
- [46] C. Sorensen, "Light scattering by fractal aggregates: A review," *Aerosol Sci. Tech.*, vol. 35, no. 2, pp. 648-687, 2001.
- [47] G. Faeth and Ö. Köylü, "Soot Morphology and Optical Properties in Nonpremixed Turbulent Flame Environments," *Combust. Sci. Tech.*, vol. 108, no. 4-6, pp. 207-229, 1995.
- [48] T. Farias, M. Carvalho, Ö. Köylü and G. Faeth, "Computational Evaluation of

Approximate Rayleigh-Debye-Gans/Fractal Aggregate Theory for the Absorption and Scattering Properties of Soot," *J. Heat Transfer*, vol. 117, no. 1, pp. 152-159, 1995.

- [49] F. Moulin, M. M. Devel and S. Picaud, "Optical properties of soot nanoparticles," *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 109, no. 10, pp. 1791-1801, 2008.
- [50] G. Mulholland and R. Mountain, "Coupled dipole calculation of extinction coefficient and polarization ratio for smoke agglomerates," *Combustion and Flame*, vol. 119, no. 1-2, pp. 56-68, 1999.
- [51] Ö. Köylü and G. Faeth, "Optical Properties of Overfire Soot in Buoyant Turbulent Diffusion Flames at Long Residence Times," *J. Heat Transfer*, vol. 116, no. 1, pp. 152-159, 1994.
- [52] J. Zhu, M. Choi, G. Mulholland and L. Gritz, "Soot scattering measurements in the visible and near-infrared spectrum," *Proc. Comb. Inst.*, vol. 28, pp. 439-446, 2000.
- [53] P. Tóth, Z. Zhan, Z. Fu, Á. B. Palotás, E. G. Eddings és T. A. Ring, "The potential of on-line optical flow measurement in the control and monitoring of pilot-scale oxy-coal flames," *Experiments in Fluids*, %1. kötet55, %1. szám5, 2014.
- [54] P. Tóth, T. Draper, Á. B. Palotas, T. A. Ring és E. G. Eddings, "Three-dimensional combined pyrometric sizing and velocimetry of combusting coal particles I. Velocimetry," *Applied Optics*, %1. kötet54, %1. szám13, pp. 4049-4060, 2015.
- [55] P. Tóth, T. Draper, Á. B. Palotas, T. A. Ring és E. G. Eddings, "Three-dimensional combined pyrometric sizing and velocimetry of combusting coal particles II. Pyrometry," *Applied Optics*, %1. kötet54, %1. szám15, pp. 4916-4926, 2015.
- [56] H.-S. Shim, R. H. Hurt and N. Y. C. Yang, "A methodology for analysis of 002 lattice fringe images and its application to combustion-derived carbons," *Carbon*, vol. 38, no. 1, pp. 29-45, 2000.
- [57] L. Hu, S. Wang, B. Zhang and Y. Zeng, "Structural changes in soot particles induced by diode laser irradiation," *Carbon*, vol. 44, no. 9, pp. 1725-1729, 2006.
- [58] R. Vander Wal, A. Yezerets, N. Currier, D. Kim and C. Wong, "HRTEM study of diesel soot collected from diesel particulate filters," *Carbon*, vol. 45, pp. 70-77, 2007.
- [59] T. Totton, D. Chakrabarti, A. Misquitta, M. Sander, D. Wales and M. Kraft, "Modelling the internal structure of nascent soot particles," *Combustion and Flame*, vol. 5, pp. 909-914, 2010.

- [60] Á. B. Palotás, L. C. Rainey, A. F. Sarofim, J. B. Vander Sande és R. C. Flagan, „Where did that soot come from? (Microstructural Analysis of Graphites),” *Chemtech*, %1. kötet28, %1. szám7, pp. 24-30, 1998.
- [61] Á. B. Palotás, L. C. Rainey, A. F. Sarofim and J. B. Vander Sande, “Soot Morphology: An Application of Image Analysis in High-Resolution Transmission Electron Microscopy,” *Microscopy Research and Technique*, vol. 33, pp. 266-278, 1996.
- [62] K. Yehliu, L. R. Vander Wal és A. L. Boehman, „Development of an HRTEM image analysis method to quantify carbon nanostructure,” *Combustion and Flame*, %1. kötet158, pp. 1837-1851, 2011.
- [63] R. G. Hurt, G. P. Crawford és H. Shim, „Proceedings of the Combustion Institute,” 2000.
- [64] C. A. Echavarria, Evolution of soot size distribution during soot formation and soot oxidation-fragmentation in premixed flames: Experimental and modeling study, Salt Lake City: University of Utah, 2010.
- [65] M. Hytch és T. Plamann, „Imaging conditions for reliable measurement of displacement and strain in high-resolution electron microscopy,” *Ultramicroscopy*, %1. kötet87, pp. 199-212, 2001.
- [66] J. Rouzaud és C. Clinard, „Quantitative high-resolution transmission electron microscopy: a promising tool for carbon materials characterization,” *Fuel Processing Technology*, %1. kötet, összesen: %277-78, pp. 229-235, 2002.
- [67] K. Yehliu, R. Vander Wal és A. Boehman, „A comparison of soot nanostructure obtained using two high resolution transmission electron microscopy image analysis algorithms,” *Carbon*, %1. kötet49, pp. 4256-4268, 2011.
- [68] P. Tóth, Á. B. Palotás, J. Lighty és C. A. Echavarria, „Quantitative differentiation of poorly ordered soot nanostructures: A semi-empirical approach,” *Fuel*, %1. kötet99, pp. 1-8, 2012.
- [69] P. Tóth, K. Farrer, Á. B. Palotás, S. L. Lighty és E. G. Eddings, „Automated analysis of heterogeneous carbon nanostructure by high-resolution electron microscopy and on-line image processing,” *Ultramicroscopy*, %1. kötet129, pp. 53-62, 2013.
- [70] C. Luo, W. Lee and J. Liaw, “Morphological and semi-quantitative characteristics of diesel soot agglomerates emitted from commercial vehicles and a dynamometer,” *Journal of Environmental Sciences*, vol. 21, no. 4, pp. 452-457, 2009.
- [71] M. Lapuerta, F. Martos and J. Herreros, “Effect of engine operating conditions on the size of primary particles composing diesel soot agglomerates,” *Journal of Aerosol*

Science, vol. 38, no. 4, pp. 455-466, 2007.

- [72] M. Ruiz, R. Guzmán de Villoria, A. Millera, M. Alzueta and R. Bilbao, "Influence of the temperature on the properties of the soot formed from C₂H₂ pyrolysis," *Chemical Engineering Journal*, vol. 127, no. 1-3, pp. 1-9, 2007.
- [73] P. Tóth, Á. B. Palotás, T. A. Ring, E. G. Eddings, R. Vander Wal és S. L. Lighty, "The effect of oxidation pressure on the equilibrium nanostructure of soot particles," *Combustion and Flame*, %1. kötet162, %1. szám6, pp. 2422-2430, 2015.
- [74] EPA, *National Air Quality and Emissions Trends Report, 1997. Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards*, 1998.
- [75] G. Oberdörster, "Pulmonary Effects of Inhaled Ultrafine Particles," *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, %1. kötet74, pp. 1-8, 2001.
- [76] J. G. Watson és J. C. Chow, *Reconciling Urban Fugitive Dust Emissions Inventory and Ambient Source Concentration Estimates: Summary of Current Knowledge and Needed Research.*, 1999.
- [77] J. B. Howard és W. J. Kausch, "Soot Control by Fuel Additives," *Progress in Energy and Combustion Science*, %1. kötet6, pp. 263-276, 1980.
- [78] R. Pugmire, S. Yan, Z. Ma, M. Solum, Y. J. E. E. G. Jiang és A. S. Sarofim, *Soot Formation Process*, 2003.
- [79] R. M. Himes, R. L. Hack és G. S. Samuelsen, "Chemical and physical properties of soot as a function of fuel molecular structure in a swirl-stabilized combustor," *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, %1. kötet106, pp. 103-108, 1984.
- [80] K. E. Ritrievi, J. P. Longwell és A. F. Sarofim, "The Effects of Ferrocene Addition on Soot Particle Inception and Growth in Premixed Ethylene Flames," *Combustion and Flame*, %1. kötet70, pp. 17-31, 1987.
- [81] A. S. Feitelberg, J. P. Longwell és A. F. Sarofim, "Metal Enhanced Soot and PAH Formation," *Combustion and Flame*, %1. kötet92, pp. 241-253, 1993.
- [82] P. A. Bonczyk, "Effect of Ferrocene on Soot in a Pre-vaporized Iso-Octane / Air Diffusion Flame," *Combustion and Flame*, %1. kötet87, pp. 233-244, 1991.
- [83] J. Zhang és C. M. Megaridis, "Soot Suppression by Ferrocene in Laminar Ethylene / Air Nonpremixed Flames," *Combustion and Flame*, %1. kötet105, pp. 528-540, 1996.
- [84] M. Kasper és K. Siegmann, "The Influence of Ferrocene on PAH Synthesis in Acetylene and Methane Diffusion Flames," *Combust. Sci. and Techn.*, %1. kötet140, pp. 333-350, 1998.

- [85] T. Hirasawa, C.-J. Sung, Z. Yang, A. Joshi és H. Wang, „Effect of Ferrocene Addition on Sooting Limits in Laminar Premixed Ethylene-Oxygen-Argon Flames,” *Combustion and Flame*, %1. kötet139, pp. 288-299, 2004.
- [86] ASTM-D1322-97, *Standard test Method for Smoke Point of kerosene and Aviation Turbine Fuels*, 1997.
- [87] S. Yan, E. G. Eddings, Á. B. Palotás, R. J. Pugmire és S. A. F., „Prediction of Sooting Tendency for Hydrocarbon Liquids in Diffusion Flames,” *Energy and Fuels*, %1. kötet19, %1. szám6, pp. 2408 -2415, 2005.
- [88] N. D. Marsh, I. Preciado, E. G. Eddings, A. F. Sarofim, Á. B. Palotás és J. D. Robertson, „Evaluation of Organometallic Fuel Additives for Soot Suppression,” *Combustion Science and Technology*, %1. kötet179, %1. szám5, pp. 987-1001, 2007.
- [89] Á. B. Palotás, A. F. Sarofim, C. J. Montgomery, E. G. Eddings és B. Dunn, „Adalékok hatása az üzemanyag korompontjára,” *Miskolci Egyetem közleményei, Anyag- és Kohómérnöki Tudományok*, %1. kötet31, pp. 51-53, 2003.
- [90] H. Moravec, „Obstacle Avoidance and Navigation in the Real World by a Seeing Robot Rover,” CMU Press, 1980.
- [91] C. H. é. M. Stephens, „A combined corner and edge detector,” in *Proceedings of the 4th Alvey Vision Conference*, 1988.
- [92] J. S. é. C. Tomasi, „Good Features to Track,” in *9th IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition*, 1994.
- [93] C. T. a. T. Kanade, „Detection and Tracking of Point Features,” *Pattern Recognition*, %1. kötet37, pp. 165-168, 2004.
- [94] W. Förstner és Gülch, „A Fast Operator for Detection and Precise Location of Distinct Points, Corners and Centres of Circular Features,” *ISPRS*, 1987.
- [95] T. Lindeberg, „Feature detection with automatic scale selection,” *International Journal of Computer Vision.*, %1. kötet30, %1. szám2, pp. 77-116, 1998.
- [96] K. M. é. C. Schmid, „Scale and affine invariant interest point detectors,” *International Journal of Computer Vision*, %1. kötet60, %1. szám1, pp. 63-86, 2004.
- [97] L. K. é. A. Rosenfeld, „Gray-level corner detection,” *Pattern Recognition Letters*, %1. kötet1, %1. szám2, pp. 95-102, 1982.
- [98] T. Lindeberg, „Detecting Salient Blob-Like Image Structures and Their Scales with a Scale-Space Primal Sketch: A Method for Focus-of-Attention,” *International Journal of Computer Vision*, %1. kötet11, %1. szám3, p. 283-318, 1983.

- [99] T. Lindeberg, *Scale-Space Theory in Computer Vision*, Springer, 1994.
- [100] Z. Gácsi, G. Sárközi, T. Réti, J. Kovács, Z. Csepeli és V. Mertinger, *Sztereológia és képelemzés*, Miskolc: MicroPress Nyomda, 2001.
- [101] M. Nosrati, R. Karimi, H. M. és M. K., „Edge Detection Techniques in Processing Digital Images: Investigation of Canny Algorithm and Gabor Method,” *World Applied Programming*, %1. kötet3, %1. szám3, pp. 116-121, March 2013.
- [102] L. G. Roberts, „Machine Perception Of Three-Dimensional Solids,” MIT, Cambridge, 1963.
- [103] J. Prewitt, „Object Enhancement and Extraction,” in *Picture processing and Psychopictorics*, Academic Press, 1970.
- [104] J. F. Canny, „A computational approach to edge detection,” *IEEE Trans. Pattern Anal. Machine*, %1. kötet, összesen: %2PAMI-8, %1. szám8, pp. 679-697, 1986.
- [105] S. Vinuprija és M. Vijayarani, „Performance Analysis of Canny and Sobel Edge Detection Algorithms in Image Mining,” *nternational Journal of Innovative Research in Computer and Communication Engineering*, %1. kötet1, %1. szám8, pp. 1760-1767, 10 2013.
- [106] M. P. D. D. Magnier B., „Ridges and Valleys Detection in Images using Difference of Rotating Half Smoothing Filters. Acivs 2011,” in *Advanced Concepts for Intelligent Vision Systems*, Ghent, Belgium, 2011.
- [107] K. Davis, R. Hurt, N. Yang és T. Headley, „Evolution of Char Chemistry, Crystallinity, and Ultrafine Structure during Pulverized-Coal Combustion,” *Combustion and Flame*, %1. kötet100, pp. 31-40, 1995.
- [108] P. Marsh, A. Voet, T. Mullens és L. Price, „Quantitative Micrography of Carbon Black Microstructure,” *Carbon*, %1. kötet9, pp. 797-805, 1971.
- [109] R. Vander Wal és M. Choi, „Pulsed Laser Heating of Soot: Morphological Changes,” *Carbon*, %1. kötet37, pp. 231-239, 1999.
- [110] H. Chen és R. Dobbins, „Crystallogenesis of Particles Formed in Hydrocarbon Combustion,” *Combustion Science and Technology*, %1. kötet159, pp. 109-128., 2000.
- [111] W. Grieco, J. Howard, L. Rainey és J. Vander Sande, „Fullerenic Carbon in Combustion-Generated Soot,” *Carbon*, %1. szám38, pp. 597-614, 2000.
- [112] R. Santoro, H. Semerjian és R. Dobbins, „Soot Particle Measurements in Diffusion Flames,” *Combustion and Flame*, %1. kötet53, pp. 203-218, 1983.

- [113] R. Santoro, T. Yeh, J. Horvath és H. Semerjian, „The Transport and Growth of Soot Particles in Laminar Diffusion Flames,” *Combustion Science and Technology*, %1. kötet53, pp. 89-115, 1987.
- [114] R. Dobbins és C. Megaridis, „Morphology of Flame Generated Soot as Determined by Thermophoretic Sampling,” *Langmuir*, p. 254, 1987.
- [115] C. Megaridis és R. Dobbins, „Comparison of Soot Growth and Oxidation in Smoking and Non-Smoking Ethylene Diffusion Flames,” *Combustion Science and technology*, %1. kötet66, pp. 1-16, 1989.
- [116] J. Williams és L. Gritz, „In Situ Sampling and Transmission Electron Microscope Analysis of Soot in the Flame Zone of Large Pool Fires,” *Proc. Comb. Instit.*, %1. kötet27, pp. 2707-2714, 1998.
- [117] D. Fischbach, „Kinetics and Mechanism of Graphitization,” in *Chemistry and Physics of carbon*, New York, CRC Press, 1971.
- [118] L. Vincent és P. Soille, „Watersheds in digital spaces: an efficient algorithm based on immersion simulations,” *Pattern Analysis and Machine Intelligence*, %1. kötet13, %1. szám6, pp. 583-598, 1991.
- [119] P. Kövesi, „MATLAB and Octave Functions for Computer Vision and Image Processing,” [Online]. Available: <http://www.peterkovesi.com/matlabfns/>. [Hozzáférés dátuma: 08 August 2016].
- [120] L. Hong, Y. Wan és A. K. Jain, „Fingerprint image enhancement: Algorithm and performance evaluation,” *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, %1. kötet20, %1. szám8, pp. 777-789, 1998.
- [121] M. Hytch, „Geometric Phase Analysis of High Resolution Electron Microscope Images,” *Scanning Microscopy*, %1. kötet11, pp. 53-66, 1997.
- [122] M. Hytch, E. Snoeck és R. Kilaas, „Quantitative measurement of displacement and strain fields from HREM micrographs,” *Ultramicroscopy*, %1. kötet74, pp. 131-146, 1998.
- [123] M. Elbakary és M. Sundareshan, „Accurate representation of local frequency using a computationally efficient Gabor filter fusion approach with application to image registration,” *Pattern Recognition Letters*, %1. kötet26, pp. 2154-2173, 2005.
- [124] M. Elbakary és M. Sundareshan, „Multi-modal image registration using local frequency representation and computer-aided design (CAD) models,” *Image and Vision Computing*, %1. kötet25, %1. szám1, pp. 663-670, 2007.

- [125] N. Bonnet, „Some trends in microscope image processing,” *Micron*, %1. kötet35, pp. 635-653, 2004.
- [126] D. Gabor, „Theory of communication. Part 1: The analysis of information.,” *Journal of the Institution of Electrical Engineers III: Radio and Communication Engineering*, %1. kötet93, %1. szám26, pp. 429-441, 1946.
- [127] P. Perona, „Deformable kernel for early vision,” in *IEEE Computer Society Conference on Computer Vision and Pattern Recognition*, 1991.
- [128] P. Buseck, H. Bo-Jun and L. Keller, "Electron Microscope investigation of the Structures of Annealed Carbons," *Energy and Fuel*, vol. 1, pp. 105-110, 1987.
- [129] C. A. Echavarria, A. F. Sarofim, J. S. Lighty és A. D'Anna, „Modeling and measurements of size distributions in premixed ethylene and benzene flames,” in *Proceedings of the Combustion Institute*, 2009.
- [130] J. B. A. Mitchell, „Smoke Reduction from Burning Crude Oil using ferrocén and its Derivatives,” *Combustion and Flame*, %1. kötet86, pp. 179-184, 1991.
- [131] B. R. Stanmore, J. F. Brilhac és P. Gilot, „The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and models,” *Carbon*, %1. kötet39, pp. 2247-2268, 2001.