MISKOLCI EGYETEM

MŰSZAKI ANYAGTUDOMÁNYI KAR

TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI DOLGOZAT

3515 MISKOLC Egyetemváros

KOROMSZEMCSE 3D REKONSTRUKCIÓJA

3D Reconstruction of Soot Nanostructure

Készítette:

Parragh Dávid Máté

Konzulens:

Dr. Tóth Pál

adjunktus

Energia- és Minőségügyi Intézet

Tüzeléstani és Hőenergia Intézeti Tanszék

2016.

TARTALOMJEGYZÉK

1. Bevezetés 3

2. Módszerek 6

2.1. A nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópia alkalmazása a koromnanoszerkezet-elemzésben 6

2.2. Digitális képelemzés 10

2.3. Statisztikai módszerek és nomenklatúra 13

3. Eredmények 17

3.1. Primer koromszemcse képfeldolgozása és statisztikái 17

3.2. A primer koromszemcsék és a grafitszerű mikrokristályok összesített statisztikái ... 22

3.3. 3D rekonstrukció 26

4. Összefoglalás 29

Irodalomjegyzék 30

1. BEVEZETÉS

A széntartalmú tüzelőanyagok tökéletlen égése során nagy mennyiségben keletkező korom vizsgálata napjainkban kiemelt fontosságú tématerületté vált [1,2]. A koromszemcsék különböző eredetűek lehetnek, mint ipari és lakossági tüzeléstechnikai berendezések, vagy közlekedési eszközök használata, illetve vulkanikus tevékenység, vagy erdőtűz során keletkezők. A légkörben előforduló koromszemcsék vizsgálata több szempontból fontos: légszennyezők, karcinogén tulajdonságúak, felhőképzők, és a klímaváltozással összefüggésbe hozható hatásuk feltételezett [3]. Az anyagtudomány alapvető céljával összhangban a koromszemcsék szerkezeti felépítésének meghatározása, valamint a szerkezet és a fizikai és kémiai tulajdonságok közötti kapcsolat felderítése kiemelt szerepet kap. A koromszemcsékről készített nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópos (**HRTEM**) képek digitális feldolgozása a 90-es évektől [4] vált széles körben kutatottá, mely képeken keresztül atomi szinten válik lehetővé a koromszemcsék szerkezetének kvantitatív jellemzése. A termikus és a kémiai környezet, valamint a tüzelőanyag által [5-7] befolyásolt nanoszerkezet mikroszkopikus és makroszkopikus (porozitás, fajlagos felület, oxidációs reaktivitás, látható-ultraibolya abszorpció, emissziós tényező) tulajdonságokat is bizonyítottan meghatározhat, valamint értelemszerűen információt hordoz magáról a tüzeléstechnikai folyamatról, amelyben a korom bonyolult, sztochasztikus fizikai és kémia mechanizmusok során keletkezett [8-13]. Ismert összefüggés van például a koromszemcsét alkotó grafén-szerű rétegek átlagos **rácssíktávolságának** a grafitkristály d002 távolságához való közeledése között a termikus folyamat előrehaladtával [14-17]. Más kutatási eredmények szerint a korom nanoszerkezete, és tűztérben megvalósuló utólagos fragmentációja és oxidációja között is szoros kapcsolat van [18-20]. A felsoroltatnak megfelelően a korom tűztéri és légköri viselkedése előre jelezhető a szerkezetének meghatározásából, így vizsgálata különösen indokolt.

Termodinamikailag levezetett [5,21], hogy a koromszemcsék egyensúlyi struktúrája a maghéjas szerkezet, melyben az amorf részek mellett részlegesen grafitos mikrokristályok találhatók. A koncentrikusan meghajló grafén-szerű rétegek egymással párhuzamosan, ún. **stack**ekbe rendeződnek [22-24]. A vizsgált koromszemcsék tanulmányozható méret-nagyságrendjei közül (aggregátumok, primer koromszemcsék, atomok) a 10^1 nm-es tartományban készített, kétdimenziós HRTEM felvételeken átlapolódó, periodikusan feltűnő, különböző kontraszttal és orientációval rendelkező sötét és világos vonalak láthatók, amelyek az említett grafén-szerű rétegek vetületeiként (ún. **fringe**) foghatók fel [25]. Ezekből a

képekből különböző digitális képelemző módszerekkel számos adat nyerhető ki, azonban ezen eljárások komplexitása és precizitása egész nagymértékben eltérhet egymástól, célja viszont mindegyiknek ugyanaz: fizikai jelentéssel bíró paraméterek megállapítása a koromszemcse szerkezetével kapcsolatban.

A digitális képek feldolgozása a koromszemcsék esetében két megközelítéssel valósítható meg a jelenlegi irodalmi adatok alapján; fringe detektálással vagy robusztus szimmetria-analízissel. Az előbbi eljárásokra számos példát lehet találni, a közös, alapvető lépéseik a következők [24,26-29]. A mikrográfot először előszűrésnek (frekvenciaszűrés) vetik alá, ami a jellemző rácssíktávolság ismeretében hatékonyan csökkenti a kép zajszintjét. A következő lépés az adaptív vagy nem-adaptív binarizációs fringe-detektálás, melynek során a szürkeárnyalatos képből a fringe-ek helyén 1, máshol pedig 0 értéket felvevő képet kapunk. A nem-adaptív módszer során globális határérték szerint kerül eldöntésre, hogy az adott pixel fringe-hez tartozik-e, de az utóbbi években elterjedt adaptív megoldás ennél még pontosabb eredményekkel szolgál. Az így kinyert bináris kép valamilyen utófeldolgozás [27-30] során – például geometriai kritérium, vázkijelölő algoritmus, vagy szeparációs-visszakapcsolásos logika segítségével – tovább finomítható. A digitális képfeldolgozás utolsó lépéseként az adatkinyerés a detektált és szűrt fringe-ek geometriai tulajdonságai (hossz, görbület, távolság, orientáció, stb.) alapján statisztikai eloszlások meghatározásával történik meg, melyek átlaggal és szórással jellemezhetőek. A leírt lépésekből álló képfeldolgozási módszerek alapvető hibája, hogy sok önkényesen megválasztott paramétert használnak fel, illetve túlságosan egyszerűsítő eljárásokat használnak, amik miatt a statisztikák sérülnek (a kis mintaméret, illetve a feltételezések miatt torzított adatok problémája okán). Különösen a rendezetlen szerkezetű, nagy amorf részarányú koromszemcsék képfeldolgozása megoldatlan a fringe-detektálásra épülő módszerek esetében [25], de a kristályos részeket megbízhatóan jellemzik. Az eddigi eredmények közül megemlíthető, hogy a fringe-ek gyakorisága exponenciálisan csökken a fringe-ek hosszának növekedésével [31], valamint hogy a szomszédos fringe-ek távolsága (amit általában a rácssíktávolsággal azonosítanak) normáleloszlást követ. A rácssíktávolság értékét a rétegek görbülete növeli, a görbületek eloszlása pedig exponenciális eloszlást mutat [30,32]. Bizonyított, hogy a HRTEM képelemzéssel kapott eredmények jól egyeznek a Raman spektroszkópiával és röntgen diffraktometriával (**XRD**) végzett vizsgálatok eredményeivel, azaz a HRTEM módszer a kristályos részek vizsgálatához megbízhatóan alkalmazható. A kristályos grafitra jellemző 0.142 nm és 0.335 nm atomközi és rétegközi távolságok a koromszemcsékben nagyobb értékeket vesznek fel, és nagy szórást mutatnak [33].

A koromszemcsék digitális képelemzéséhez egy másik megközelítést képvisel a Tóth és mtsai. által kidolgozott módszer, amely robusztus szimmetriaelemzéssel, pixelenként nyer strukturális információt a képből [25,34-36]. Az eredményeik szerint a mikrográf alapján megbízhatóbb, alaposabb és precízebb statisztikai következtetések lehet levonni, mivel a módszer minimalizálja a mérési bizonytalanságot és a mérési hibákat. Ezen kívül minimalizálja az önkényesen megválasztott, fizikai jelentés nélküli paraméterek számát, és jól kezeli a HRTEM felvételeken tipikusan megjelenő elváltozásokat, mint például zaj, inhomogén háttér intenzitás és fázisinverzió [25]. Az eljárásból hiányzik az a feltételezés, hogy a képen detektálható, meghatározható területtel és pozícióval rendelkező objektumok, például atomok vannak, így a binarizációt elkerülve robusztus mennyiségű adatot nyer ki a képből, és az amorf szerkezeti elemek is minősíthetővé válnak. Mivel a dolgozat készítésénél felhasználásra került eszközök egy része ebből a megközelítésből, és ennek irodalmi dokumentációjából merít, részletesebben a módszerek gondolati egységében tárgyaljuk az eljárás pontos lépéseit.

A dolgozat célja a koromszemcsék a digitális képelemzés módszereivel az irodalomban eddig még nem jegyzett, stackek szerinti statisztikai jellemzése, illetve a kinyert adatok alapján a koromszemcse 3D Monte Carlo modelljének megalkotása. A koromszemcsék 3D modelljének elkészítése lehetőséget ad a szemcsék felületén és térfogatában lezajló kémiai reakciók sztochasztikus, molekuláris modellezésére. A dolgozat két fő gondolati egységre osztható, melyeket az érthetőség okán további alfejezetekre tagoltunk; a dolgozat eredményeinek elkészítéséhez szükséges módszerek után a képfeldolgozási eredményeket prezentáljuk, legvégül pedig az összefoglalásban kap helyet a kutatómunka értékelése.

2. MÓDSZEREK

Az alábbi fejezet a dolgozat készítése során felhasznált anyagvizsgálati berendezés, digitális képelemző módszerek, illetve statisztikai és modellező eljárások leírását tartalmazza, amik a következő fejezetben ismertetett vizsgálati eredmények elméleti alapjait fektetik le.

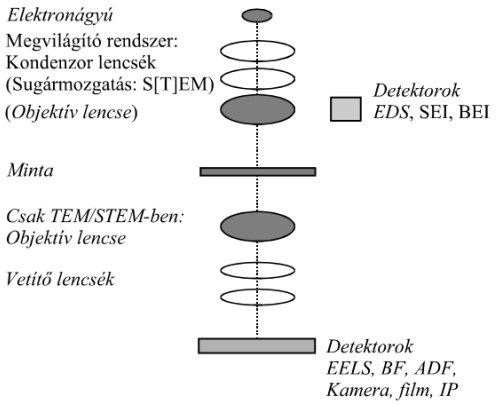
2.1. A nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópia alkalmazása a koromnanoszerkezet-elemzésben

A koromszemcsék nanoszerkezetének vizsgálatára leginkább elterjedt módszer a nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópia, az XRD és a Raman spektroszkópia mellett. Az XRD megbízhatóan szolgáltat tömbi információt a korom kristályos részeiről, és a Raman spektroszkópiai is alkalmas a nanoszerkezet jellemzésére, de ezekből nem határozható meg a grafén-rétegek konfigurációja, mivel egyikkel sem valósítható meg lokális analízis [25,37-43]. A HRTEM-mel készített 2D metszetek paraméterei koromszemcsék esetében bizonyítottan jól konvergálnak a 3D-s tulajdonságokhoz [15,42]; az XRD és Raman spektroszkópiai módszerekkel, és a HRTEM képeken mért adatok összehasonlításából igazolt, hogy a képelemzés is alkalmas pontos szerkezetelemzésre [31]. A HRTEM mikrográfok atomi nagyságrendű felbontása lehetővé teszi a koromszemcse nanoszerkezetének és kristályos rendjének alapos elemzését, azonban a fizikai jelentéssel bíró paraméterek megbízható, pontos és statisztikailag robusztus mennyiségű kinyerése nem triviális feladat [25]. Jelen alfejezetben a HRTEM bemutatása, illetve a dolgozathoz kapcsolódó alkalmazásának ismertetése kap helyet.

A transzmissziós elektronmikroszkóp (TEM) és a nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkóp (HRTEM) képalkotó és analitikai berendezés, melynek működési elve más elektronmikroszkópokéval, és az alsó megvilágítású optikai mikroszkópéval rokon [44,45]. A leképezés téremissziós ágyúval vagy termikus katódágyúval, általánosan 100-400 keV közé eső energiájú elektronnyaláb segítségével valósul meg, amelyet mágneses tekercsek (kondenzátor lencsék) terelnek a minta irányába. A mintán keresztül haladó elektronnyalábból a minta alatti vetítőlencsék és képalkotó detektorok segítségével digitális kép kapható a mintáról, melyet a detektorokkal összekötött számítógép jelenít meg (1. ábra). A kondenzátor lencsékkel a nyaláb irányítható képalkotás céljából síkhullámként, vagy analitikai, lokális összetételméréshez konvergens, fókuszált hullámként is. A síkleképezés alapján a TEM-ek két üzemmódját különböztetjük meg: amplitúdó kontraszt és frekvencia-kontraszt üzemmódot. Az amplitúdó kontraszt esetében a geometriai optikából ismert gyűjtőlencse

képalkotásával analóg módon valósul meg a leképezés; az objektív lencse képsíkjának vetítéséből nagyított, valódi képet kapunk, míg az objektív lencse hátsó fókuszsíkjának vetítéséből diffrakciós ábra nyerhető ki. A kontrasztot blende, vagy apertúra elnevezésű eszköz meghatározott elhelyezésével tudjuk növelni és változtatni. A leképezés a közel amorf minták esetén az amplitúdó-kontraszt a minta lokális vastagságáról, míg kristályos anyagoknál az orientációról informál [45].

A HRTEM esetében az elektronnyalábokból a minta mögött keletkező jelintenzitás fluoreszcens (szcintilláló, ZnS ernyő) kijelzőre esik az objektív irányításával. A koromszemcsékről készült képek a grafénrétegek konfigurációja a BF (bright-field) képeken látható, ahol a szórt és az incidens hullámok interferenciája alakítja ki a képet. E képalkotó módot fáziskontrasztnak nevezzük. A fáziskontraszt a hullámkép alapján érthető meg legkönnyebben. A HRTEM-ek fáziskontraszt módban készült képein a kristályrács periodicitása, vagy akár az atomi pozíciók is megfigyelhetők. A képi üzemmód felbontása 0,14-0,4 nm nagyságú, azaz atomi szintű.

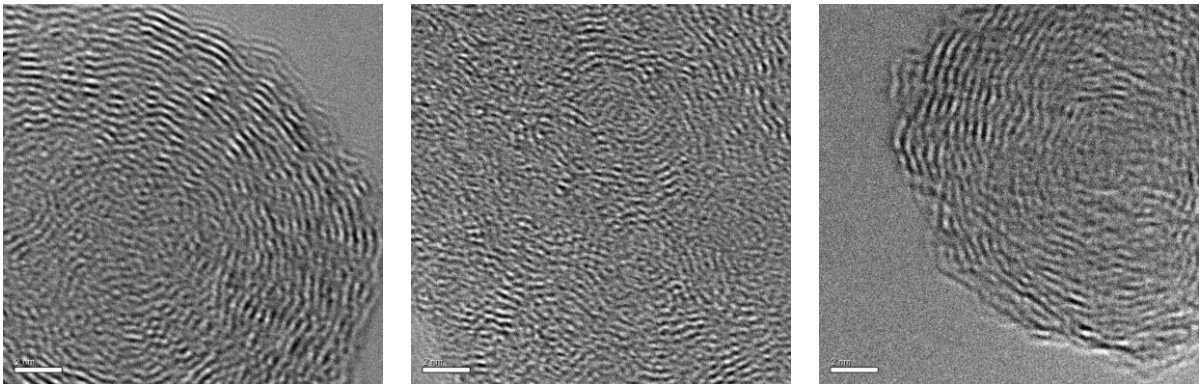


1. ábra – TEM sematikus rajza [átvéve: 45]

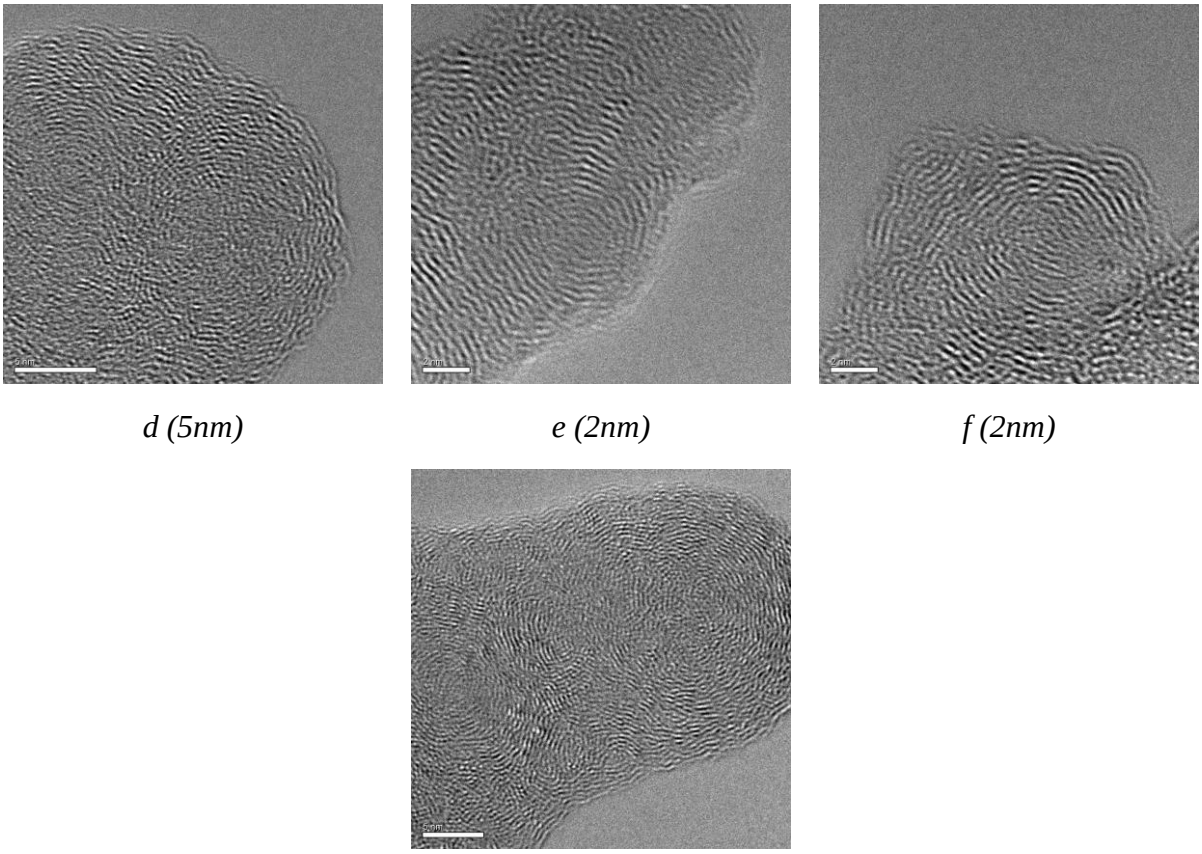
A transzmissziós elektronmikroszkópiához alkalmazható minták precíz előkészítést igényelnek, mivel fontos, hogy az elektronsugár számára átlátszók legyenek, valamint a minta vákuumtűrése is elengedhetetlen. A vizsgált mintákat fóliákra és replikákra oszthatjuk fel, annak függvényében, hogy az eredeti anyagot, vagy annak valamilyen másolatát vizsgáljuk-e. A koromszemcséket tipikusan rézből vagy karbonból készült rostélyra, rácsra helyezve vizsgáljuk a berendezésben, és a valódi, nagyított képet elemezzük [45,46]. A vizsgálható mintavastagság 200 nm-nél kisebb, így a koromszemcsék átlagos, 20 és 50 nm közé eső átmérője lehetővé teszi vizsgálatukat fáziskontraszt módban. A kapott képek a szemcsék fókusz térfogatában elhelyezkedő térfogatának vetített képeként értelmezhetők.

A koromszemcseminták dízel égésének modellezése céljából, ahhoz hasonló tüzeléstechnikai tulajdonságokkal égő, 9:1 térfogatarányú n-dodekán és m-xilén, illetve levegő elegyének lángjából származnak, és a [17] hivatkozásban publikált kutatás során keletkeztek. A koromképződés két-lépcsős előkeveréses égőben valósult meg; először a tüzelőanyag-elegy és a levegő keverékéből álló lángban, majd az előkeveréses égőben [47]. A HRTEM vizsgálathoz az égő felülete felett 1, 3 és 5 mm magasságban került végrehajtásra a termoforetikus mintagyűjtés. A rostély ~413,7 kPa nyomású sűrített levegővel, a reprezentatív mintanyerés érdekében többszöri áthaladás útján érintkezett a lánggal. Mivel a rostély síkja a gázárammal párhuzamos volt, a lángot zavaró hatás minimalizáltnak tekintett. A mintanyerés elvi alapja a hideg rostély és meleg láng közötti termoforetikus gradiens, ami miatt a rostélyra kiváló koromszemcse heterogén reakciói befagynak, morfológiája ezután tehát nem változik. [48].

A dolgozatban a 2. ábrán látható, a leírt módon előálló koromszemcsék fáziskontrasztos HRTEM képeit használtuk fel azok nanoszerkezetének elemzéséhez. Az 1024*1024-es képként digitalizált, 760.000 vagy 1.100.000-szeres nagyítású HRTEM mikrográfok két FEI TEM-mel, Tecnai F30 és F20 EFTEM-ekkel, 200 keV gyorssítófeszültség mellett készültek. A koromszemcsék nano- és mezoszerkezete sokféle lehet, viszont mivel a dolgozat célja egy összefűzött statisztikai eloszlás-mátrix megalkotása volt, ezért olyan koromszemcséket vizsgáltunk, melyek szerkezete valamennyire hasonló. Méretükben például nincs nagyságrendi eltérés, de ahogy a későbbiekben lehet majd látni, szerkezeti paramétereikben is rendkívül hasonlóak.



a (2nm) *b (2nm)* *c (2nm)*



d (5nm) *e (2nm)* *f (2nm)*

g (5nm)

2. ábra – A digitális képelemzéssel feldolgozott HRTEM felvételek [17], zárójelben a méretskála fölé írt értékekkel

2.2. Digitális képelemzés

Az anyagok szerkezetének megismeréséhez az egyik leggyakrabban alkalmazott tudományterület a sztereológia, amely a 2D metszetek és a 3D, valós térbeli eloszlások és konfigurációk közötti kapcsolat meghatározásával foglalkozik [49]. A digitális képelemzés alatt a számítógépes szoftverekkel végzett képelemzést értjük, amely számos új lehetőséget, és bonyolult műveletek rövid idő alatti elvégzését kínálja a szerkezetelemzésre. A digitális képelemzés szerepe a koromszemcse-kutatásban kiemelt, mivel megléte előtt nem volt lehetőség a HRTEM felvételek kvantitatív analízisére [30]. A matematikai és sztereológiai eljárások és elvek alapján a digitális képből valós, fizikai jelentésű információt nyerhetünk ki, azaz számszerűen jellemezhetjük geometriai szempontból a szerkezetet.

A kutatómunka során a digitális HRTEM felvételeket MATLAB R2016a szoftver segítségével elemeztük. A kép egy h×w méretű mátrixként értelmezhető, melynek oszlopokba és sorokba rendezett értékeihez, azaz pixeleihez tartozó amplitúdó, azaz intenzitás határozza meg a pixel színét, ami szürkeárnyalatos képeknél 0 és 255 között változó skalár [50,51]. Fontos megjegyezni, hogy a megjelenítéskor a Descartes-féle koordinátarendszerben elképzelt kép-mátrix origója a bal felső sarokban foglal helyet. A képelemzés célja általában valamilyen felismerhető, detektálható objektumok behatárolása és statisztikai leírása geometriai szempontok szerint, vagy a kép-mátrix általános statisztikai jellemzése.

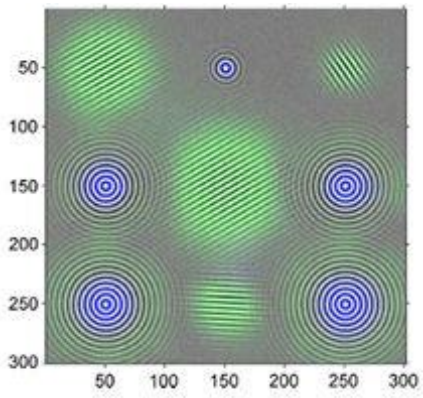
A koromszemcsék képelemzése a bevezetésben már taglalt módon elterjedten fringe-ekre és hátérre történő binarizálással valósul meg [52], azonban létezik mód robusztus szimmetriaelemzésen alapuló megoldásra is. Továbbá a fringe-eken kívül még egyéb szerkezeti elemekre is oszthatók a koromszemcsék rendszere. Az aromás grafénrétegek egymással párhuzamosan, ún. stackekbe tömörülnek, ezek pedig primer koromszemcsékké aggregálódnak, amelyet a stackek alkotta kristályos részek között amorf szerkezet tölt ki. A stackek maghéjas szerkezetben helyezkednek el a primer szemcsékben, amelyek összetapadva szekunder koromszemcse-aggregátumoknak is nevezhető egységekbe tömörülnek. Az összetapadt primer szemcsék között amorf, nyaknak nevezett részek alakulnak ki, illetve az egymáshoz közel lévő primer szemcsék meg is zavarhatják egymás szerkezetét [53,54]. A dolgozat célja a metszeti képen sugárral és középponttal definiálható primer koromszemcsék nanoszerkezetének jellemzése, amiknek alapegységéül magát a primer koromszemcsét, és az azt alkotó stackeket választottuk. Bár az irodalomban több helyen született leírás a stackekről, a dolgozatban bemutatott statisztikai kiértékelés még nem valósult meg, ezért az eredményeink és az eljárásunk újszerűnek mondható [24,27,30,55].

A [34] szerint bemutatott digitális képfeldolgozás robusztus, pixel-szintű szimmetria-analízisen alapszik, ami az azt megelőző módszereknél, képenként kb. 2 nagyságrenddel több információt képes kinyerni. Alapjául az a felismerés szolgál, miszerint a koromszemcsék képein két alapvető szimmetria típus figyelhető meg: poláris (közös középpont köré rendeződő, érintő- vagy sugárirányban orientált fringe-ek szimmetriája, ***S2P***) és nematikus (egymással szomszédos, párhuzamos fringe-ek, azaz stackek szimmetriája, ***S2N***). A robusztus szűrés során kinyert szimmetria-mátrixok alapján a képből a releváns részeket, jelen esetben a stackeket watershed (vízválasztó) szegmentáció [56] segítségével detektáltuk. A fringe-ek egyenkénti detektálásán alapuló megközelítéssel szemben a szegmentáció a kép helyi nematikus szimmetriáját használta fel, ezért a detektált stackek határai vélhetően a definíciójukhoz hűbb módon kerültek rögzítésre. Az alábbi pontokba szedett lépésekből álló eljárás nemcsak újszerű, de realisztikusabban jellemzi a korom nanoszerkezetét, mivel a manuálisan, önkényesen megválasztott paraméterek száma alacsony (4). Önkényes paraméterek a szimmetriák számításában és a mikrográfok lényeges területének (**ROI**) kijelölésekor játszottak szerepet. A képelemző eljárás az alábbi részekből állt:

- Előszűrés
  - ROI (lényeges terület) kijelölése
  - Frekvencia-előszűrés és fringe-orientáció mátrix kiszámítása [25,34]
  - Orientáció és moduláció, azaz megbízhatósági mátrix, kiszámítása [34]
  - *S2N* és *S2P* [34] definícióegyenletei alapján[1] nematikus és poláris szimmetriamátrixok kiszámítása a megfelelő méretskálán [57]. A mátrixok jelentését a 3. ábra szemlélteti.
  - Az előzőekből mozgó maximumszűrő segítségével $S2N_{max}$ és $S2P_{max}$ mátrixok kiszámítása, amik sorrendben a primer szemcsék közepeinél, illetve a stackek pozícióinál vesznek fel kiugró értéket [34]
- Szegmentáció
  - A stackek elkülönítése $S2N_{max}$ mátrix watershed transzformációval [56]
  - A körrel közelített primer koromszemcse határainak detektálása az $S2P_{max}$ mátrixon végrehajtott helyi maximumok keresésével [34]

[1] [28] alapján $S2N = 2\langle\cos^2\theta_i\rangle - 1$; $S2P = 1 - 2\langle\cos^2\theta_i\rangle$; ahol θ jelöli a fringe-orientációvektor és az ún. irányvektor által bezárt szöget, $\langle\ \ \rangle$ pedig az aritmetikai közép operátora.

- Utószűrés:
    - A detektált stackek szűrése méretük és átlagos *S2N* értékük alapján
    - A detektált stackek hozzárendelése a már detektált primer szemcsékhez
    - A detektált stackek közelítése ellipszisekkel
- Statisztikai adatok kinyerése (ld. bővebben következő alfejezetben)



3. ábra – A nematikus és poláris szimmetria mátrixok (S2N és S2P) értelmezését mesterségesen generált mintázatokon keresztül szemléltető ábra. A poláris szimmetria helyi értékét a kék árnyalat, míg a nematikus szimmetria helyi értékét a zöld árnyalat erőssége mutatja. [átvéve: 34]

A leírt módszerrel a digitális képből egy, az eredetivel megegyező méretű, ún. label mátrixot kapunk, melyen a stackek az adott stackhez tartozó sorszám, a háttérben (azaz az amorf, zajos, vagy háttérhez tartozó területeken) pedig 0 érték áll. Bár a bemutatott eljárás eltekint a fringe-ek detektálásától, kompatibilis marad azzal, hiszen a rekonstruált modellbe, annak jövőbeli kiegészítéseként az önálló fringe-ek detektálásából kapott eredmény is beépíthető.

2.3. Statisztikai módszerek és nomenklatúra

A HRTEM képekből a digitális képelemzés eszközeivel nyert adatokat statisztikai módszerekkel dolgoztuk fel. E fejezetben bemutatjuk a kinyert adatok jelentését és statisztikai kezelésük módját. Az alfejezet második felében bemutatásra kerülnek a koromszemcsék 3D rekonstrukciójához használt módszerek is.

A digitális képet, a primer koromszemcséket és a detektált stackeket az 1. táblázatban feltüntetett paraméterekkel jellemezzük, melyekre a továbbiakban, a szövegben és a tengelycímeken is csak jelölésükkel hivatkozunk. A digitális képnek definiáljuk a méretét (ami megegyezik a robusztus eljárással számított mátrixokéival is) és a nagyítását (a pixelekhez rendelt valós méretek alapján, nm/pixel mértékegységben). A primer koromszemcséket a középpontjuk, sugaruk, a HRTEM képen látható, vetített területük, teljes területük és kristályossági fokuk (másnéven térkitöltési tényező) alapján jellemezzük. A stackek leírásához a stack tömegközéppontját, radiális koordinátáját, területét, primer szemcsénkénti darabszámát, tengelyhosszait, tengelypreferencia-arányát és relatív orientációját rögzítjük. A detektált, szegmentált, stackeket jelző pixelhalmazokra ideálisan illeszkedő ellipsziseket illesztettünk, amiket a továbbiakban csak ellipszisnek nevezünk. A paraméterek számításához szükséges egyenletek (1-6) is ehelyütt találhatók meg. A dolgozatban a jelölések kontextustól függően jelenthetik egy adott elemnek a jelölt paraméterértékét, vagy a vizsgált mintára vonatkozó teljes adathalmazt is.

$$A_{pr} = R^2 \cdot \pi \tag{1}$$

Ahol: A_{pr} – primer szemcse teljes területe [nm^2]; R – primer szemcse sugara [nm]

$$Cr = \frac{\sum_{i=1}^{n} A_i}{A'_{pr}} \tag{2}$$

Ahol: Cr – kristályossági fok [-]; n – stackek darabszáma adott primer koromszemcsében; A_i – a képen látható i-edik stack területe [nm^2]; A'_{pr} – primer koromszemcse képen látható területe [nm^2]

$$r = \sqrt{(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2} \tag{3}$$

Ahol: r – primer koromszemcse és stack tömegközéppontjának távolsága [nm]; (x,y) és (x_0,y_0) – stack középpontjának és primer koromszemcse középpontjának koordinátái [nm]

$$r' = \frac{r}{R} \tag{4}$$

Ahol: r' – stack relatív radiális koordinátája, 0 és 1 közötti érték [-]

$$\rho = atan2(\|(\overline{P_0, P} \times t)\|, \overline{P_0, P} \cdot t) \tag{5}$$

Ahol: ρ – relatív orientáció [rad]; t – a két ellipszistengely közül annak a vektoriális reprezentációja, amelyik leginkább érintőirányú a primer szemcse radiális koordinátarendszerében [nm]. A ||...||, × és · szimbólumok sorrendben az Euklideszi norma, vektoriális és skalárszorzás operátorait jelölik.

$$\rho' = \begin{Bmatrix} 1, ha\ b = \|t\| \\ 0, ha\ a = \|t\| \end{Bmatrix}; \ \rho_{prefrat} = \frac{\sum_{i=1}^{n} \rho'_i}{n} \tag{6}$$

Ahol: ρ' – adott stack tengelypreferencia-vektora [-], $\rho_{prefrat}$ – tengelypreferencia-arány adott primer koromszemcsére értve [-]

1. *táblázat – A számításokhoz használt elnevezések és jelölésük.*

Jelölés	Jelentés	Jelölés	Jelentés
A_{im} = (h,w)	Digitális kép mérete (hossz, szélesség) [nm^2]	Re	Digitális kép felbontása [nm/pixel]
P_0 = (x_0,y_0)	Primer koromszemcse középpontjának koordinátái [nm]	P = (x,y)	Stackre illeszkedő ellipszis vagy ellipszoid középpontja [nm]
R	Primer koromszemcse sugara [nm]	r	$\overline{P_0, P}$ szakasz hossza (3) szerint, a stackhez rendelt radiális koordináta [nm]
A_{pr}	Primer koromszemcse számolt területe (1) szerint [nm^2]	r'	A stackhez rendelt normalizált radiális koordináta (4) szerint [-]
A'_{pr}	Primer koromszemcse területének a digitális képen látható része [nm^2]	A	Stack területe pixelösszeg alapján [nm^2]
Cr	Kristályossági fok, azaz a stackek összesített területaránya (2) szerint [-]	n	Primer koromszemcsén belül található stackek darabszáma [-]
a	Ellipszis nagytengelyének hossza [nm]	n/R	n/R arányszám [nm^{-1}]
b	Ellipszis kistengelyének hossza [nm]	ρ	Relatív orientáció (5) szerint [rad]
b/a	Ellipszis tengelyhosszainak aránya [-]	$\rho_{prefrat}$	Tengelypreferencia-arány (6) szerint [-]

A primer szemcsékre vagy a stackekre vonatkozó paramétereket statisztika-mátrixokba rendeztük, amik összefűzéséből megalkottunk egy egyesített statisztika-mátrixot. Az összefűzött paraméterek alapján hisztogramokat vettünk fel, hogy jellemezzük a paraméterek eloszlását, illetve valószínűségsűrűség-eloszlás függvényeket illesztettünk rájuk. A legjobb illeszkedés okán három eloszlást használtunk fel: normális-eloszlást (7), log-normális eloszlást (8) és béta-eloszlást (9). Ezek olyan elsőrendű statisztikai eloszlások, melyekre a továbbiakban csak az ezeket meghatározó paraméterekkel hivatkozunk, melyeket azért is tüntetünk fel a dolgozatban, mivel a Monte Carlo modellhez közvetlenül ezek az értékek kerültek felhasználásra. Ezen kívül még felhasználjuk bizonyos adatsorok átlagát (10), szórását (11), és relatív szórását (12), valamint móduszát, azaz a legnagyobb valószínűséggel előforduló elemét is. Az átlagot felülvonással jelöltük

$$y = f(m|\mu,\sigma) = \frac{1}{\sigma \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot e^{\frac{-(m-\mu)^2}{2\sigma^2}} \tag{7}$$

Ahol: y – valószínűségsűrűség; m – adatsor; μ - adatsor aritmetikai közepe; σ – adatsor szórása

$$y = f(m|\mu,\sigma) = \frac{1}{m \cdot \sigma \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot e^{\frac{-ln(m-\mu)^2}{2\cdot\sigma^2}} \tag{8}$$

Ahol: y – valószínűségsűrűség; m – adatsor; μ - adatsor aritmetikai közepe; σ – adatsor szórása

$$y = f(m|\alpha,\beta) = \frac{1}{B(\alpha,\beta)} \cdot m^{\alpha-1} \cdot (1-m)^{\beta-1} \cdot I_{[0,1]}(m) \tag{9}$$

Ahol: y – valószínűségsűrűség; m – adatsor; B – béta függvény; α – első alakparaméter; β – második alakparaméter; $I_{[0,1]}$ *– indikátor függvény*

$$\overline{m} = \frac{1}{N_m} \cdot \sum_{i=1}^{N_m} m_i \tag{10}$$

Ahol: $\overline{m}$ *– adatsor átlaga;* N_m *– minta adatsorának darabszáma;* m_i *– minta i-edik értéke*

$$s = \sqrt{\frac{1}{N_m - 1} \cdot \sum_{i=1}^{N_m} |m_i - \overline{m}|} \tag{11}$$

Ahol: s – szórás

$$s_{rel} = \frac{s}{\overline{m}} \cdot 100 \tag{12}$$

Ahol: s_{rel} *– relatív szórás [%]*

A 3D rekonstrukciót a mért statisztikai eloszlások alapján készítettük el. A kezdeti paraméterekkel és egy főfüggvénnyel elindított szimulált edzést (**SA**: simulated annealing) használtuk a Monte Carlo modell megalkotásához. A szimulált edzés egy globális optimum-kereső, meta-heurisztikus matematikai eljárás [58]. A kiindulási paramétereknél az átlagos primerszemcse sugarának megfelelő térfogatú gömbben, az ellipszistengely-eloszlásoknak megfelelően szferoidokat, azaz olyan ellipszoidokat helyeztünk el, melyek két nagyobb tengelyhossza megegyezik [59]. Feltételeztük, hogy a térbeli kristályossági fok megegyezik a metszetbelivel [49], így (13) szerint számoltuk ki a gömb primer szemcsében az ellipszoidok számát. A felhasznált algoritmus pszeudokódját a 4. ábra tartalmazza, ami lényegében a később részletezett (14) egyenlet minimálására szolgált.

$$n = \frac{\bar{R}^3 \cdot \overline{Cr}}{\left(\frac{\bar{a}}{2}\right)^2 \cdot \frac{\bar{b}}{2}} \cong 450 \tag{13}$$

Ahol: n – stackek térbeli darabszáma [-]

$$f(energia|\varphi, \xi) = \mathrm{k} \cdot \varphi + \xi \tag{14}$$

Ahol: k – *arányosító tényező [-]; φ – térbeli átlapolódási tényező [-];ξ – a cél-eloszlások és a generált eloszlások statisztikai távolságát leíró tényező [-]*

```
Input: ProblemSize, iterations_max, temp_max
Output: S_best
S_current ← CreateInitialSolution(ProblemSize)
S_best ← S_current
For (i = 1 To iterations_max)
  S_i ← CreateNeighborSolution(S_current)
  temp_curr ← CalculateTemperature(i, temp_max)
  If (Cost(S_i) ≤ Cost(S_current))
    S_current ← S_i
    If (Cost(S_i) ≤ Cost(S_best))
      S_best ← S_i
    End
  ElseIf (Exp((CostS_current − CostS_i) / temp_curr) > Rand())
    S_current ← S_i
  End
End
Return (S_best)
```

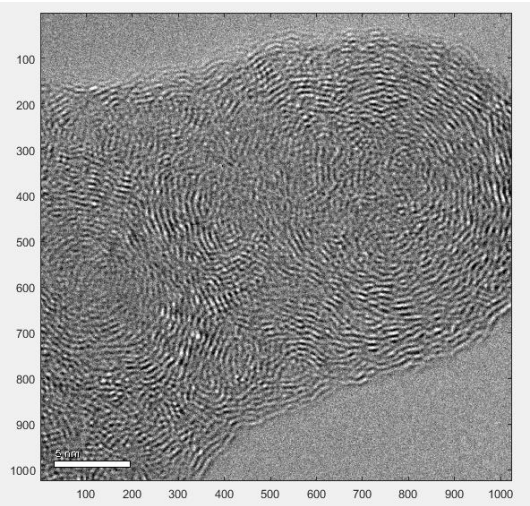
4. ábra- Az SA optimálási eljárás pszeudokódja [átvéve: 60]

3. EREDMÉNYEK

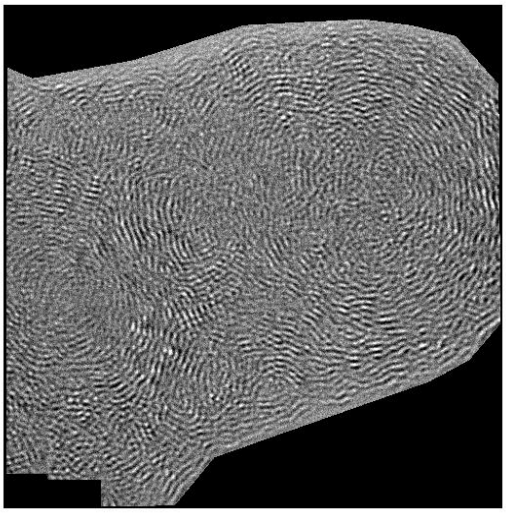
A 3. fejezet a kutatómunka eredményeit tartalmazza, melyhez először egy kiemelt primer koromszemcse digitális kép- és statisztikai elemzését mutatjuk be, majd az összesített statisztikai eredményeinket ismertetjük. A fejezet végén foglal helyet az általunk készített 3D koromszemcse modell.

3.1. Primer koromszemcse képfeldolgozása és statisztikái

Az alábbi fejezetben egy koromszemcse HRTEM felvételének (5. ábra) digitális képelemzési-kiértékelésének eredményein keresztül mutatjuk be a vizsgált paraméterek kinyeréséhez vezető lépéseket. A 2.2. fejezetben feltüntetett eljárás szerint először a ROI kijelölése történik meg (6. ábra).

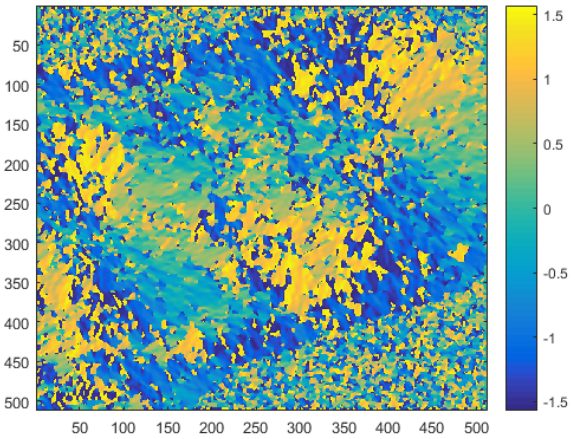


5. ábra – Digitális kép

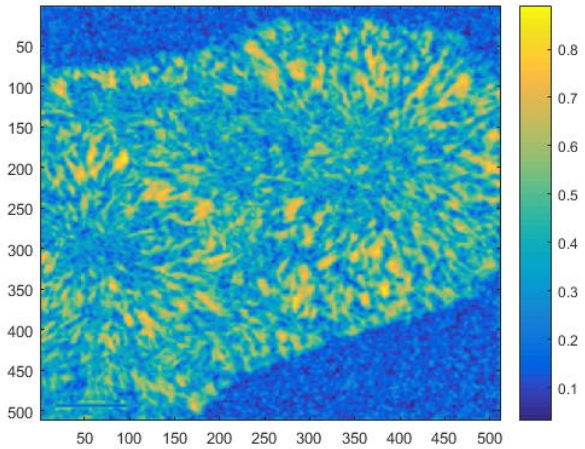


6. ábra – ROI kijelölése

A frekvencia-előszűrést a várható rácssíktávolsághoz (0.335 nm) rendelhető térbeli frekvencia alapján végeztük el, majd kiszámítottuk a fringe-orientáció mátrixot. Ezek alapján meghatároztuk az orientáció és a moduláció mátrixokat, melyeknek vizuális megjelenítése a 7. és 8. ábrán látható. Az orientációmátrix értékei $-\pi/2$ és $\pi/2$ között változnak és radiánban értendők, a modulációmátrix értékei pedig 0 és 1 között mutatják meg, hogy milyen biztonsággal határozható meg az orientáció értéke.

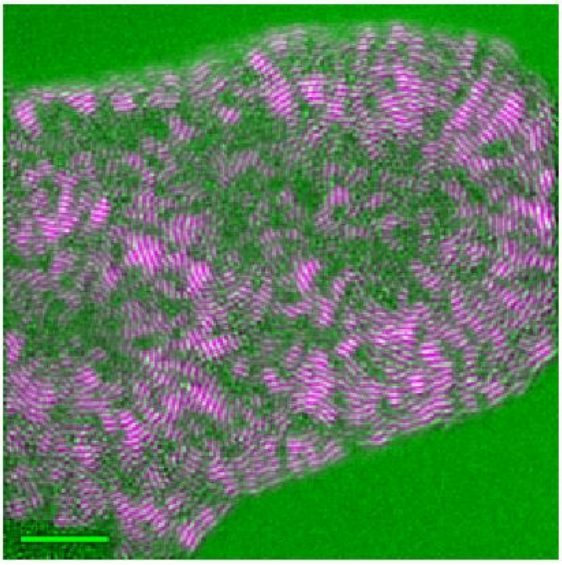


7. ábra – Orientációmátrix

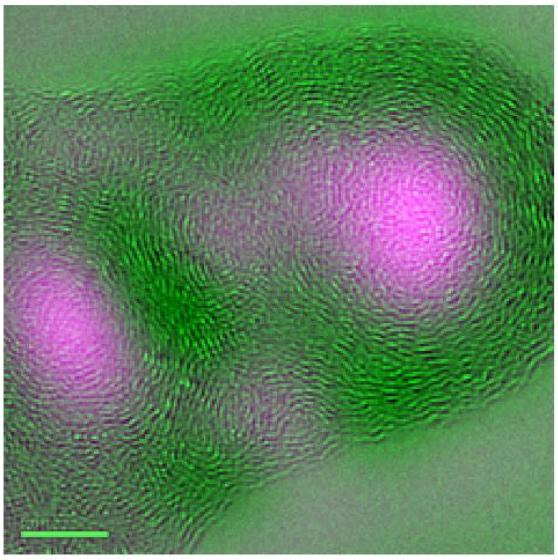


8. ábra – Modulációmátrix

A következő lépésben a robusztus szimmetriamátrixok kiszámolása valósult meg, azaz *S2N* nematikus és *S2P* poláris mátrixok 1 és 20 nm-es tartományok között 20 mérettartományon elvégzett meghatározása. Mivel a stackek helyein kiugróak az *S2N* értékei, és ismert [57] hogy ezek leginkább az alacsony mérettartományon jelölik legbiztosabban a stackeket, a 2-4 nm mérettartományban vett *S2N* mátrix maximumértékeinek konjugálásával kiszámoltuk a stackeket vizuálisan is jól kiemelő $S2N_{max}$ mátrixot (9. ábra). Az *S2P* mátrix 10-15 nm mérettartományon vett maximumai alapján felvett $S2P_{max}$ mátrix értékei a primer szemcse közepénél mutatnak maximumot (10. ábra) [57]. Összességében elmondható, hogy az *S2N* és *S2P* helyi maximumai sorrendben a stackeket és primer szemcsék középpontjait lokalizálják, ezért mezőik felhasználhatók a stackek és primer szemcsék szegmentációjához.

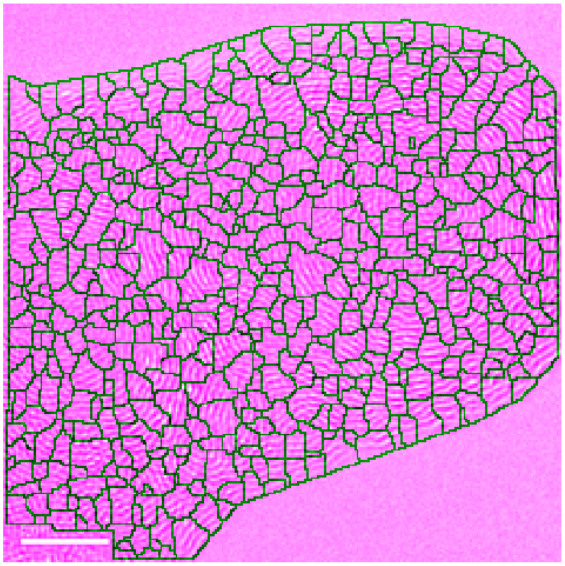


9. ábra – $S2N_{max}$ mátrix

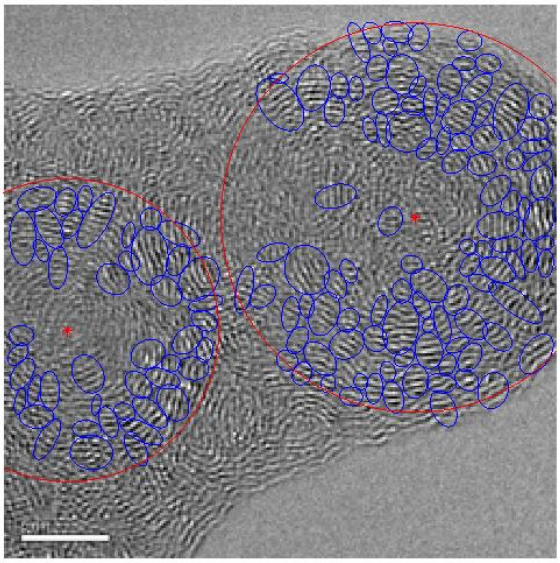


10. ábra – $S2P_{max}$ mátrix

Az $S2N_{max}$ mátrixot vízválasztó-transzformációval stackekre szegmentáltuk (11. ábra), amik közül a valódi stackeket fedő szegmenseket $S2N_{max}$ értéke szerinti szűréssel (általában az önkényesen megválasztott, vizuálisan megfelelő eredményt adó 0,575 értékkel) választottuk ki. A primer koromszemcsét hasonló módon detektáltuk, de ebben az esetben az $S2P$ értékére 0.11 határt választottuk. A stackeket $r \leq R$ kritérium szerint hozzárendeltük a primer szemcsékhez (ez akkor különösen fontos, ha egy HRTEM felvételen több primer koromszemcse is található). A szegmentálással és szűréssel azonosított stackeket alkotó pixelhalmazokra azokra legjobban illeszkedő ellipsziseket illesztettünk a geometriai reprezentáció érdekében (12. ábra).



11. ábra – A vízválasztó-transzformáció eredményének megjelenítése a digitális képre montírozva



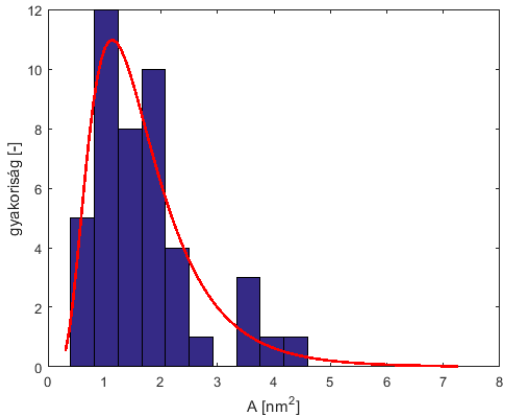
12. ábra – A szegmentáció végeredményének vizualizációja: P_0 (piros csillag), primer koromszemcse körülhatároló köre (piros kör) és a detektált stackekre illesztett ellipszisek (kék)

Az primer szemcsékhez rendelt, detektált, fizikai jelentéssel bíró stackeket a 2.3. alfejezetben bemutatott paraméterekkel jellemezzük, és azok eloszlásáról hisztogramokat veszünk fel, melyekre eloszlás-görbéket illesztünk. Jelen esetben a 12. ábrán bal oldalon látható primer koromszemcse adatait a 2. táblázat tartalmazza, illetve az 13-18. ábrák mutatják be. Ezek a tendenciák hasonlóak voltak a többi koromszemcse esetében is, melyeket külön nem, csak összesítve mutatunk be a következő alfejezetben. Bár az illesztett eloszlások alkalmassága egy primer szemcsét vizsgálva, az alacsony stack darabszám miatt

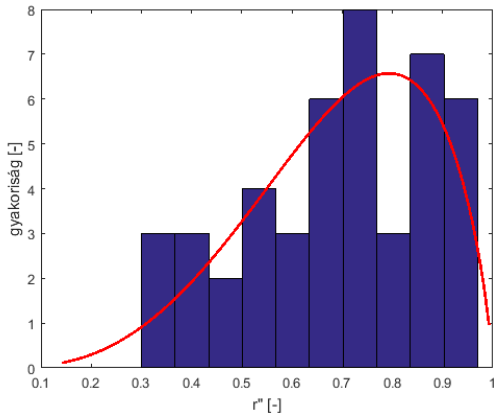
megkérdőjelezhető, azonban az összesített adatok alapján pontosnak bizonyultak, így ugyanezeket az eloszlásokat alkalmaztuk jelen, szemléltető és megértést segítő alfejezetben is.

2. *táblázat - Primer szemcse vizsgált paraméterei és értékeik, valamint eloszlásaikhoz felhasznált változók*

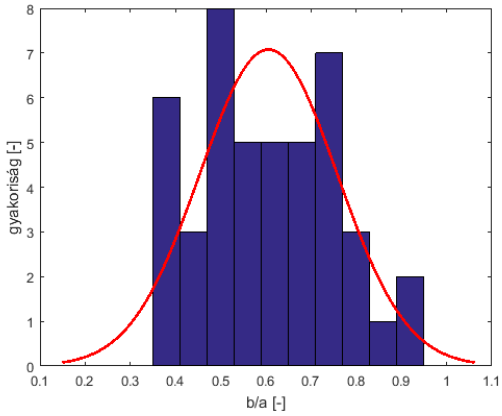
Primer szemcse paraméterei		Stackek paraméterei	μ vagy α	σ vagy β	eloszlás típusa
Cr [-]	0,45	A	0,4042	0,5263	log-norm.
R [nm]	8,48	r’	4,0185	1,7853	béta
n [-]	~45	a	0,6341	0,2768	log-norm.
n/R [nm^{-1}]	5,30	b	0,1014	0,3113	log-norm.
$\rho_{prefrat}$ [-]	0,82	b/a	0,6058	0,1521	norm.
		ρ	1,5675	0,4142	norm.



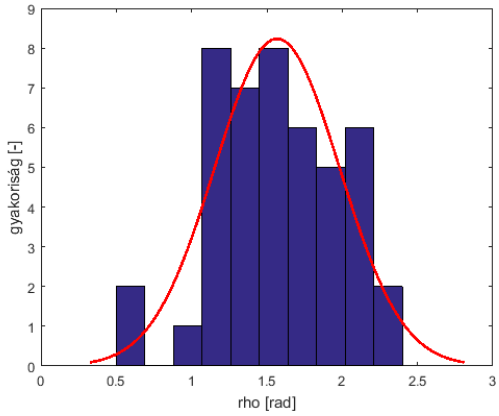
13. ábra - Stackterületek eloszlása



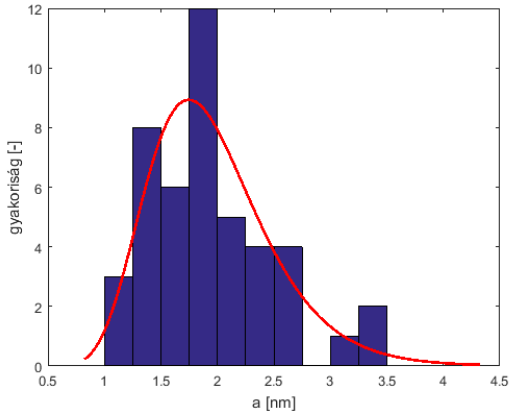
14. ábra - Stackek normalizált radiális koordináta-eloszlása



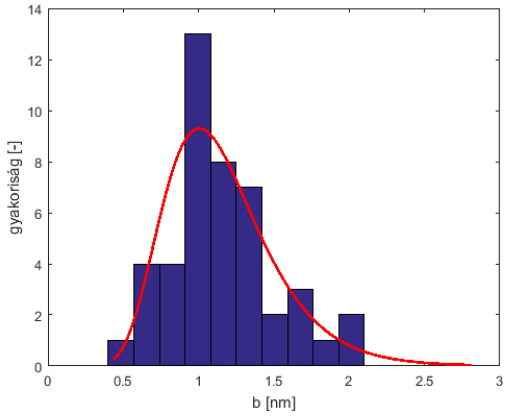
15. ábra - Stackek tengelyarány-eloszlása



16. ábra - Stackek relatív orientáció-eloszlása



17. ábra - Stackek nagytengely-eloszlása



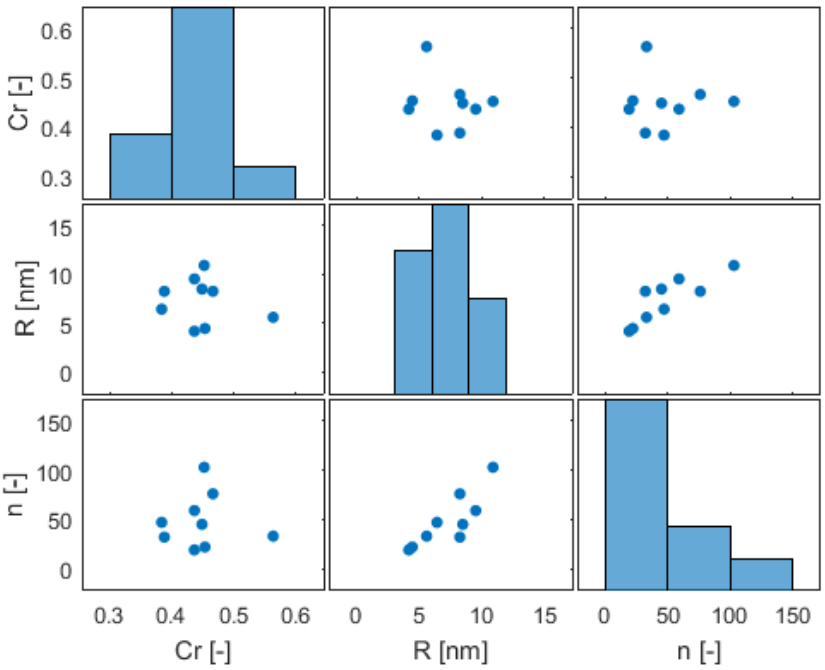
18. ábra - Stackek kistengely-eloszlása

3.2. A primer koromszemcsék és a grafitszerű mikrokristályok összesített statisztikái

A 2.1 alfejezetben bemutatott HRTEM képek mindegyikét alávetettük a 3.1 alfejezetben bemutatott digitális képelemzésnek, és a kinyert adatokat összefűztük, hogy egy összesített statisztikai adatbázist, statisztika mátrixot kapjunk. Mivel a koromszemcsék különböző paramétereinek eloszlásai hasonlóak, illetve kellően nagy mennyiségű adatot használtunk fel, a modellalkotáshoz megfelelő, a továbbiakban ismertetett eloszlású paramétereket vettünk fel. A HRTEM képeken primer koromszemcséket detektáltunk, melyek paramétereinek átlagát, szórását és móduszát a 3. táblázat tartalmazza. A vizsgált paraméterek korrelációjának megjelenítéséhez az 19. ábrán mutatjuk be az eloszlásokból készített szórásgörbe mátrixokat. Az 19. ábra átlóin a megfelelő hisztogramok szerepelnek, a szórásgörbék pedig a vizsgált paraméterek esetleges korrelációja okán kerültek feltüntetésre. A primer koromszemcsék átlagosan 45%-os kristályossági fokkal és 7,34 nm sugárral jellemezhetők. A vizsgált paraméterek közül a legnagyobb relatív szórás a stackek darabszámánál észlelhető, ami egyrészt összefügg *R* szintén nagy relatív szórásával, valamint azzal a ténnyel, hogy a mikrográfokon nem teljesen, hanem különböző mértékben látszódnak a különböző szemcsék. A szórásgörbe alapján a primer koromszemcsékre vonatkozóan *R* és *n* értéke között látható összefüggés, a két adatsorra vett lineáris regressziós együttható értéke 0,7014.

3.táblázat – A primer koromszemcsék vizsgált paramétereinek statisztikai jellemzői

paraméter	$\bar{m}$	s	s_{rel} [%]	módusz
Cr [-]	0,45	0,05	11,64	0,38
R [nm]	7,34	2,32	31,56	4,16
n [-]	~48	27,24	56,23	19,00
n/R [nm^{-1}]	6,31	0,97	15,46	3,88

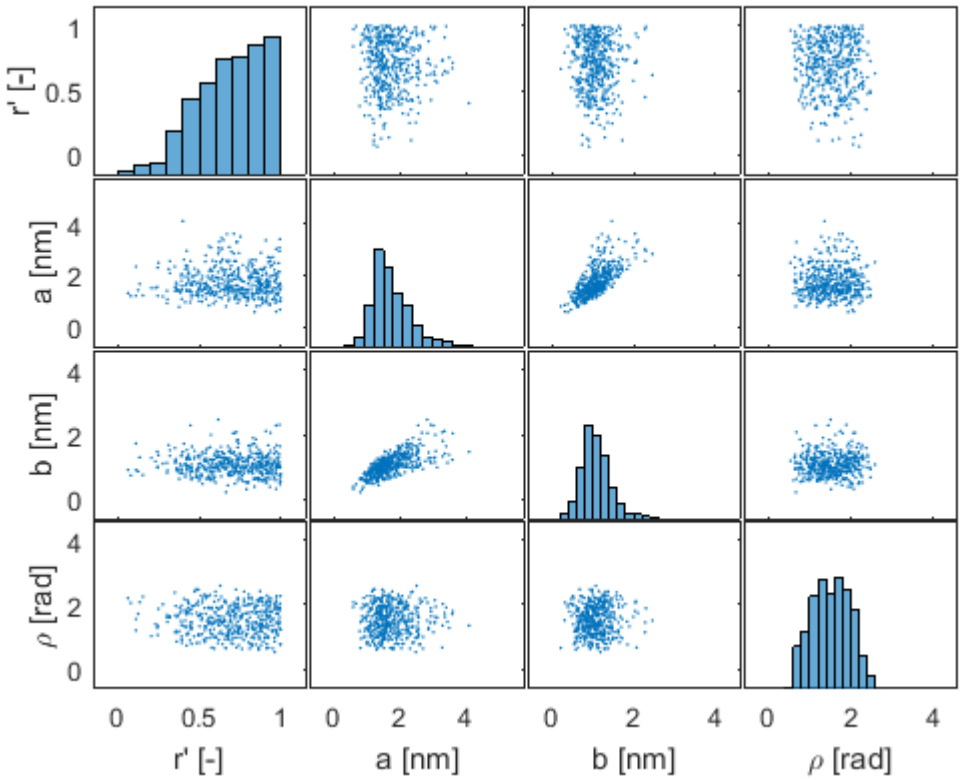


19. ábra - Primer szemcsék statisztikáiból készített szórásgörbe mátrix

A HRTEM képen található primer koromszemcséken 436 darab stacket detektáltunk. A stackeket jellemző paramétereket magába foglaló statisztikai mátrix átlagértékeit, szórásait, relatív szórásait és móduszait illetve az illesztett eloszlások változóit a 4. táblázat tartalmazza, a paraméterek eloszlásáról készített hisztogramokat és szórásgörbéket a 20. ábra mutatja be. A tengelypreferenica-arány átlagos értéke 0,73, azaz több, mint a stackek kétharmadának nagytengelye áll radiális irányban eredményeink szerint. Az 5. táblázat a 20. ábrán bemutatott szórásgörbékhez szolgáló adatsorok korrelációs együtthatóinak mátrixát tartalmazza.

4. táblázat – A stackek vizsgált paramétereinek statisztikai jellemzői

paraméter	$\bar{m}$	s	s_{rel} %	módusz	μ vagy α	σ vagy β	eloszlás típusa
A [nm^2]	1,44	0,87	60,65	1,43	0,1905	0,6026	log-norm.
r' [-]	0,69	0,21	29,59	0,66	2,6129	1,1430	béta
a [nm]	1,74	0,58	33,07	1,08	0,5026	0,3221	log-norm.
b [nm]	1,08	0,34	31,74	0,61	0,0210	0,3308	log-norm.
b/a [-]	0,64	0,14	22,58	0,40	0,6350	0,1434	norm.
ρ [rad]	1,53	0,45	29,37	0,54	1,5288	0,4491	norm.



20. ábra – Stackek statisztikai adatai alapján készített szórásgörbe mátrix

A statisztikai elemzés alapján megállapított eredményeket és következtetéseket az alábbi bekezdésben foglaljuk össze. A bemutatott digitális képelemző eljárás alkalmas a vizsgált mikrográfok feldolgozására és a kapott paraméterek fizikai jelentéssel bíró, megbízható mérőszámok. A primer szemcsék statisztikai vizsgálata alapján megállapítható, hogy az áltagosan 7,3 nm sugarú szemcsék 2D kristályossági foka átlagosan 45%. Ez a kristályos hányad a sztereológia szabályszerűségei alapján a 3D kristályos hányaddal megegyezik [49]. Szemcsénként a vetületeken átlagosan 48 db. stack foglal helyet. Ez az érték egy hasonló, ekvivalens jellemzőkkel bíró 3D szemcse esetében kb. 450 db (13) alapján. Ahogy várható volt, a stackek száma erős korrelációt mutatott a primer szemcse sugarával, azaz nagyobb szemcsékben több stack található. A stackek jó közelítéssel kezelhetők ellipszisekként, mivel az észlelhető területük erős korrelációt mutat az illeszkedő ellipszisek tengelyhosszával. Mivel a stackek alakja jó közelítéssel ellipszis a síkban, térben a stackek alakja modellezhető ellipszoidokkal, melyek minden 2D metszete ellipszis. A szemcséken belüli stackek mérete log-normális eloszlást mutatott, 1,4 nm^2 értékű módusszal. A stackekre legjobban illeszkedő ellipszisek hosszú és rövid tengelyhosszai átlagosan sorrendben 1,7 és 1,1 nm. A stackek normalizált radiális koordinátájának eloszlása jól mutatja a primer szemcsék közepén

található amorf mag jelenlétét [21], mivel közel a szemcse középpontjához kevés stack található. A stackek nem definíció-kapcsolatban álló tulajdonságainak – az *a-b* pár kivételével – kicsi páronkénti lineáris korrelációja azt sugallja, hogy azok között nincs erős összefüggés. Más szóval, a stackek populációja a modellezés során kezelhető véletlen változók független eloszlásaival.

5. táblázat – A stackeket jellemző statisztikai paraméterek kapcsolata egymással

Bravais-Pearson koefficiensek						
	A	r’	a	b	b/a	ρ
A	1,00	0,00	0,90	0,90	-0,02	0,02
r’	0,00	1,00	-0,01	-0,03	-0,05	-0,03
a	0,90	-0,01	1,00	0,70	-0,37	0,00
b	0,90	-0,03	0,70	1,00	0,36	0,05
b/a	-0,02	-0,05	-0,37	0,36	1,00	0,06
ρ	0,02	-0,03	0,00	0,05	0,06	1,00
Regressziós együtthatók						
	A	r’	a	b	b/a	ρ
A	1,00	0,00	0,81	0,81	0,00	0,00
r’	0,00	1,00	0,00	0	0,00	0,00
a	0,81	0,00	1,00	0,49	0,13	0,00
b	0,81	0,00	0,49	1,00	0,13	0,00
b/a	0,00	0,00	0,13	0,13	1,00	0,00
ρ	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00

3.3. 3D rekonstrukció

A primer koromszemcsék 3D rekonstrukciójának célja olyan generatív modell előállítása, amely lehetővé teszi virtuális primer koromszemcse-modellek gyors, egyszerű előállítását olyan módon, hogy a készített modellek statisztikai értelemben jól reprezentálják a kísérletek során megfigyelt koromszemcséket. A generatív modellezés azt jelenti, hogy a kapott szemcsemodellek véletlenszerűek, de nagyszámú generált minta statisztikái azonosak a kísérleti úton megfigyelt statisztikákkal. Az ilyen módon előállított modellek a későbbiekben felhasználhatók a koromszemcsék populációjának makroszkopikus kémiai vagy fizikai tulajdonságainak vizsgálatához.

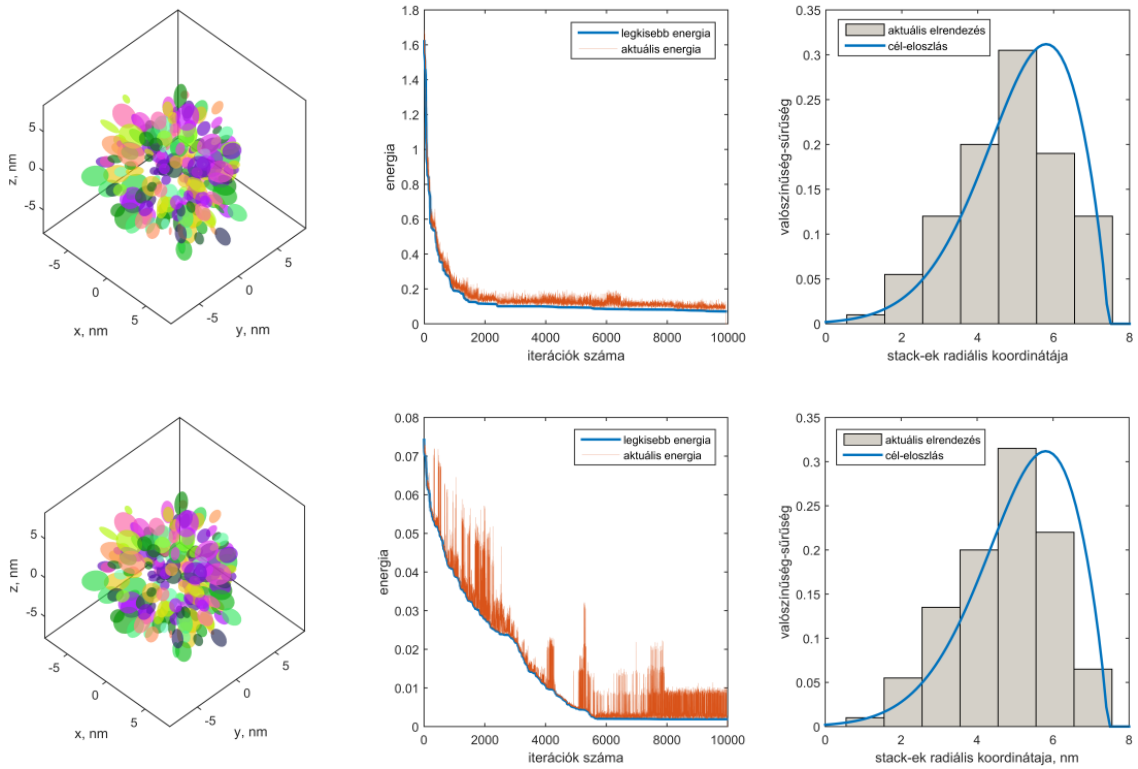
A 3D rekonstrukció feladata tehát a stackek olyan elrendezésének megtalálása, ami követi azok kísérleti úton rögzített, szemcsénkénti statisztikáit. Mivel a feladat zárt matematikai alakban nem oldható meg, a matematikai optimálás eszközeit használtuk.
Az optimáló algoritmus kiinduló adatai a következők voltak:

- Primer szemcse sugara;
- Stackek száma a szemcsén belül;
- Stackek méreteloszlása, orientációeloszlása és a radiális koordináták eloszlása.

Könnyen belátható, hogy amennyiben a stackeket oly módon generáljuk, hogy fenti tulajdonságaikat véletlen módon, az azokat leíró valószínűségsűrűség-eloszlásból választjuk, a kapott populáció statisztikai paramétereinek eloszlásai azonnal megegyeznek majd a cél-eloszlásokkal. A felmerülő probléma az, hogy a véletlenszerűen generált radiális koordináták, kövessék bármilyen hűen azok kísérleti úton megfigyelt eloszlását, térben átlapolódó stackekhez vezetnek. Az optimáló algoritmus feladata tehát olyan elrendezés megtalálása, amiben a stackek nem lapolódnak át, azonban elrendezésük statisztikája mégis követi a cél-eloszlásokat.

Az optimáló algoritmusnak az ún. szimulált edzés módszerét választottuk. Az algoritmus lényegét már a 2.3. alfejezetben ismertettük. A szimulált edzéshez a 3.2. alfejezetben meghatározott statisztikai eloszlások paramétereit vettük figyelembe, és ezek alapján a következő eredményeket kaptuk. A 200 stack felhasználásával a meghatározott kristályossági fok közel 50%-a érhető el, míg a (13) egyenlet szerint számolt darabszámú stackek felhasználásával már annak 100%-a, ám ez utóbbi esetben konvergencia problémák lépnek fel, így a módszer ilyen térű továbbfejlesztése még szükséges. Az ~50%-os átlagos

kristályossági fokon végzett szimulált edzés azonban ígéretes eredményeket nyújt, amit a 21. ábra is mutat.



21. ábra – Az optimáló algoritmus működésének megjelenítése

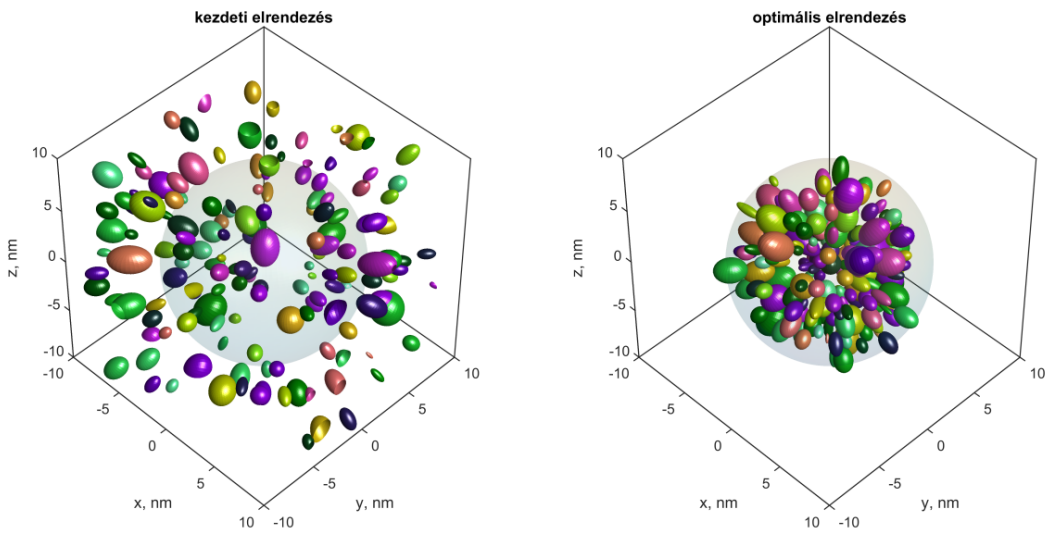
Az algoritmus iteratív módon az elrendezés a (14) egyenletnek megfelelő ún. energiafüggvényét (cost) minimálja, az elrendezést alkotó stackek helyének és orientációjának módosítása által. Az energiafüggvény két fő tagot tartalmaz: az első fő tag értéke arányos az átlapolódó stackek metszeteinek térfogatával, míg a második tag értéke arányos a cél-eloszlások és az aktuális elrendezésből számított eloszlások különbségével, statisztikai távolságával. Az energiafüggvény a két tag súlyozott összege, tehát könnyen érthető, hogy az energia minimumához tartozó optimális elrendezésben a stackek átlapolódása minimális, és az elrendezést leíró statisztikai jellemzők eloszlása közel azonos a kísérleti úton megállapított cél-eloszlásokkal.

Az optimáló algoritmus előrehaladásával 21. ábrán látható módon a kezdeti szerkezet fokozatosan felveszi azt az elrendezést, ami megfelel a fenti követelményeknek (átlapolódás nélküli, cél-eloszlásokat követő stackek). A bal oszlopban a stackek 3D elrendezése látható, ami a modell legkézenfekvőbb vizualizációja. A középső oszlop az elrendezés energiájának alakulását mutatja az iterációk számának függvényében. A jobb oldali oszlop példaképpen mutatja a stackek radiális koordinátáinak cél-eloszlását és a kapott elrendezés radiális

koordinátáinak eloszlását. Az első sor ábrái a szimulált edzés első 10,000 iterációjának eredményét mutatják. A második sor ábrái az első 10,000 iteráció során kapott elrendezés további 10,000 iteráción keresztüli optimálását mutatják.

A 3D rekonstrukció eredményei (22. ábra) alapján levonható következtetések a következők:

- A szimulált edzés valószínűleg alkalmas módszer az optimális szerkezet megtalálására. A kapott szerkezet kielégíti a statisztikai feltételeket és nem tartalmaz átlapolódó stackeket.
- A szimulált edzés egyszerű implementációja nehézségekbe ütközik, ha a problémát realisztikus számú stackkel indítjuk. A valós szerkezetek előállításához a módszer továbbfejlesztése szükséges.



22. ábra – Balra a kezdeti, véletlenszerű elrendezés és jobbra az optimált, 20,000 iteráció utáni elrendezés látható, ahol átlátszó gömbbel a virtuális primer szemcse határai láthatók

4. ÖSSZEFOGLALÁS

A koromszemcsék nanoszerkezete és fizikai, illetve kémiai viselkedése között a szakirodalomban rendelkezésre álló eredmények szerint felderített kapcsolat fényében indokolt a koromszemcse nanoszerkezetének tanulmányozása. A nanoszerkezet alkotóelemeinek konfigurációjának megértéshez bevett analitikai módszer a nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópos felvételekkel készített metszeti képek digitális képelemzése. A koromszemcsék jellemzően 10-50 nm átmérőjű, gömbszerű szemcsék, amiket az őket alkotó grafénszerű rétegek poláris szimmetriájával lehet jellemezni. A szimmetria alapegységei a grafénszerű rétegek alkotta, szomszédos, párhuzamos rétegekből álló mikrokristályok, az ún. stackek.

A dolgozatban bemutatott munka során digitális képelemzés használatával mértük a stackek geometriai paramétereit és ezek statisztikai eloszlásait. A primer koromszemcsék átlagos sugara 7,4 nm, a stackek átlagos területe pedig 1,4 nm értékekre adódott. A metszeti képeken szemcsénként átlagosan 48 db. stacket azonosítottunk, ami 45%-os kristályossági foknak felel meg. Háromdimenzióban egy hasonló méretű koromszemcse kb. 450 db. stacket tartalmaz, azonos térkitöltési tényező mellett. A stackek mért paraméterei a tengelyhosszok kivételével egymással nem korreláltak.

A primer koromszemcsék és a stackek mért paraméterei alapján generatív Monte-Carlo modellt állítottunk össze, ami a stackek olyan véletlenszerű, háromdimenziós elrendezését képes megtalálni, ami követi a kísérleti úton megfigyelt statisztikákat. A szimulált edzés algoritmussal, az előzetesen megállapított statisztikai eloszlások alapján előállítottunk egy 3D koromszemcse modellt. A modellünk kristályossági foka a lassú konvergencia okán még nem éri el az általunk meghatározott átlagos kristályossági fokot (0,45), hanem ennek kb. fele (0,21), de az eredmények jól mutatják, hogy a szimulált edzés ígéretes algoritmus a probléma megoldására. Az algoritmus továbbfejlesztésével nagy valószínűséggel megbízhatóan kezelhető majd az optimálási probléma.

A dolgozat a korom nanoszerkezetének újszerű vizsgálati módszerét mutatja be, ami vélhetően szorosabban összeköti majd a korom makroszkopikus tulajdonságait (reakciósebesség, fajlagos felület, abszorptivitás, stb.) leíró modelleket a korom tényleges nanoszerkezetével. A későbbiekben célunk a sztochasztikus 3D modell továbbfejlesztése, illetve annak kiegészítése, majd a modell felhasználásával direkt molekuláris szimuláció fejlesztése a légköri korom reakció-mechanizmusainak vizsgálatára.

IRODALOMJEGYZÉK[2]

[1] Ghiassi, H.; Toth P.; Lighty, J. S. (2014): Sooting behaviors of n-butanol and n-dodecane blends. *Combustion and Flame.* 161. p. 671-679.

[2] Toth P.; Farrer, J. K.; Palotas A. B.; Lighty, J. S.; Eddings, E. G. (2013): Automated analysis of heterogeneous carbon nanostructures by high-resolution electron microscopy and on-line image processing. *Ultramicroscopy.* 129. p. 53-62.

[3] Lahaye, J.; Prado, G. (1983): *Soot in combustion systems and its toxic properties.* Plenium Press. New York and London. p. 428.

[4] Ishiguro, T.; Suzuki, N.; Fujitani, Y.; Morimoto, H. (1991): Microstructural changes of diesel soot during oxidation. *Combustion and Flame.* 85. p. 1–6.

[5] Ishiguro, T.; Takatori, Y.; Akihama, K. (1997): Microstructure of diesel soot particles probed by electron microscopy: First observation of inner core and outer shell. *Combustion and Flame.* 108. p. 231–234.

[6] Vander Wal, R. L. (2005): *Soot nanostructure: definition, quantification and implications*. Technical Report. 2005-01-0964. SAE.

[7] Santamaria, A.; Yang, N.; Eddings, E.; Mondragon, F. (2010). Chemical and morphological characterization of soot and soot precursors generated in an inverse diffusion flame with aromatic and aliphatic fuels. *Combustion and. Flame.* 157. p. 33–42.

[8] Bockgorn, H. (1994): *Soot formation in combustion*. Springer-Verlag. Heidelberg. p. 596.

[9] Echavarria, C. A. (2010): *Evolution of soot size distribution during soot formation and soot oxidation-fragmentation in premixed flames: Experimental and modeling study*. Ph.D. Thesis, University of Utah.

[10] Palotas A. B.; Rainey, L. C.; Sarofim, A. F.; Sande, J. B. V.; Flagan, R.C. (1998): Where did that soot come from? (Microstructural analysis of graphites). *Chemical Technology.* 28. p. 24–30.

[11] Rainey, L. C.; Palotas A. B.; Sarofim, A. F.; Sande, J. B. V. (1996): application of high resolution electron microscopy for the characterization and source assignment of diesel particulates. *Applied Occupational and Environmental Hygiene.* 11. p. 777–781.

[2] Az online hivatkozások esetében az utolsó letöltés időpontja 2016.11.08. 24:00.

[12] Raj, A.; Celnik, M.; Shirley, R.; Sander, M.; Patterson, R.; West, R.; Kraft, M. (2009): A statistical approach to develop a detailed soot growth model using PAH characteristics. *Combustion and Flame.* 156. p. 896–913.

[13] Blanquart, G.; Pitsch, H. (2009): Analysing the effects of temperature on soot formation with a joint volume-surface-hydrogen model, *Combusion and. Flame* 156. p. 1614-1626.

[14] Shaddix, C. R.; Palotas A. B.; Megaridis, C. M.; Choi, M. Y.; Yang, N. Y. C. (2005): Soot graphitic order in laminar diffusion flames and a large-scale JP-8 pool fire. *International Journal of Heat and Mass Transfer.* 48. p. 3604–3614.

[15] Aso, H.; Matsuoka, K.; Sharma, A.; Tomit, A. (2004): Structural analysis of PVC and PFA carbons prepared at 500–1000 °C based on elemental composition, XRD, and HRTEM. *Carbon.* 42. p. 2963–2973.

[16] Zhang, X.; Dukhan, A.; Kantorovich, I.; Bar-Ziv, E.; Kandas, A.; Sarofim, A. F. (1996): Structural changes of char particles during chemically controlled oxidation. *Symposium (International) on Combustion.* 26. p. 3111–3118.

[17] Toth P.; Palotas A. B.; Lighty, J.; Echavarria, C. A. (2012): Quantitative differentiation of poorly ordered soot nanostructures: A semi-empirical approach. *Fuel.* 99. p. 1-8.

[18] Grancic, P.; Martin, J. W.; Chen, D.; Mosbach, S.; Kraft, M. (2016): Can nascent soot particles burn from the inside? *Carbon*.. p. 608–615.

[19] Ghiassi, H.; Jaramillo, I. C.; Toth P.; Lighty, J. S. (2016): Soot oxidation-induced fragmentation: Part 2: Experimental investigation of the mechanism of fragmentation. *Combustion and Flame.* 163. p. 170-178.

[20] Ghiassi, H.; Jaramillo, I. C.; Toth P.; Lighty, J. S. (2016): Soot oxidation-induced fragmentation: Part 1: The relationship between soot nanostructure and oxidation-induced fragmentation. *Combustion and Flame.* 163. p. 179-187.

[21] Kholghy, M. R.; Veshkini, A.; Thomson, M. J. (2016): The core-shell internal nanostructure of soot - A criterion to model soot maturity. *Carbon.* 100. p. 508-536.

[22] Vander Wal, R. L.; Tomasek, A. J. (2003): Soot oxidation: dependence upon initial nanostructure. *Combustion and Flame.* 134. p. 1–9.

[23] Vander Wal, R. L.; Tomasek, A. J. (2004): Soot nanostructure: dependence upon synthesis conditions. *Combustion and Flame.* 136. p. 129–140.

[24] Yang, J.; Cheng, S.; Wang, X.; Zhang, Z.; Liu, X.; Tang, G. (2006): Quantitative

analysis of microstructure of carbon materials by HRTEM. *Transaction of Nonferrous Metals Society of China.* 16. p. 796–803.

[25] Toth P.; Palotas A. B.; Eddings, E. G.; Whitaker, R. T.; Lighty, J. S. (2013): A novel framework for the quantitative analysis of high resolution transmission electron micrographs of soot I. Improved measurement of interlayer spacing. *Combustion and Flame.* 160. p. 909-919.

[26] Palotas A. B.; Rainey, L. C.; Feldermann, C. J.; Sarofim, A. F.; Sande, J. B. V. (1996): Soot morphology: An application of image analysis in high-resolution transmission electron microscopy. *Microscopy Research and Technique.* 33. p. 266–278.

[27] Sharma, A.; Kyotani, T.; Tomita, A. (2000): A new quantitative approach for microstructural analysis of coal char using HRTEM images. *Fuel.* 78. p. 1203–1212.

[28] Shim, H. S.; Hurt, R. H.; Yang, N. Y. C. (2000): A methodology for analysis of 002 lattice fringe images and its application to combustion-derived carbons. *Carbon.* 38. p. 29–45.

[29] Rouzaud, J. N.; Clinard, C. (2002): Quantitative high-resolution transmission electron microscopy: a promising tool for carbon materials characterization. *Fuel Processing Technology.* 77–78. p. 229–235.

[30] Yehliu, K.; Vander Wal, R. L.; Boehman, A. L. (2011): Development of an HRTEM image analysis method to quantify carbon nanostructure. *Combustion and Flame.* 158. p. 1837–1851.

[31] Yehliu, K.; Vander Wal, R. L.; Boehman, A. L. (2011): A comparison of soot nanostructure obtained using two high resolution transmission electron microscopy image analysis algorithms. *Carbon*. 49. p. 4256-4268.

[32] Da Costa, J. P.; Weisbecker, P.; Farbos, B.; Leyssale, J.-M.; Vignoles, G. L.; Germain, C. (2016): Investigating carbon materials nanostructure using image orientation statistics. *Carbon*. 84. p. 160–173.

[33] Massa, W. (2004): *Crystal Structure Determination*, Springer-Verlag, Berlin. p. 210.

[34] Toth P.; Palotas A. B.; Eddings, E. G.; Whitaker, R. T.; Lighty, J. S. (2013): A novel framework for the quantitative analysis of high resolution transmission electron micrographs of soot II. Robust multiscale nanostructure quantification. *Combustion and Flame.* 160. p. 920-932.

[35] Hytch, M. J. (1997): Geometric Phase Analysis Of High Resolution Electron

Microscope Images. *Scanning Microscopy.* 11. p. 53–66.

[36] Hytch, M. J.; Snoeck, E.; Kilaas, R. (1998): Quantitative measurement of displacement and strain fields from HREM micrographs. *Ultramicroscopy.* 74. p. 131–146.

[37] Oberlin, A. (1984): Carbonization and graphitization. *Carbon.* 22. p. 521–541.

[38] Song, J. H.; Alam, M.; Boehman, A. L. (2007): Impact of alternative fuels on soot properties and DPF regeneration. *Combustion Science and Technology.* 179. p. 1991–2037.

[39] Al-Qurashi, K.; Boehman, A. L. (2008): Impact of exhaust gas recirculation (EGR) on the oxidative reactivity of diesel engine soot. *Combustion and Flame.* 155. p. 675–695.

[40] Knauer, M.; Schuster, M. E.; Su, D. S.; Schlogl, R.; Niessner, R.; Ivleva, N. P. (2009): Soot structure and reactivity analysis by Raman microspectroscopy, temperature-programmed oxidation, and high-resolution transmission electron microscopy. *Journal of Physical Chemistry A.* 113. p. 13871–13880.

[41] Vander Wal, R. L.; Tomasek, A. J.; Street, K.; Hull, D. R.; Thompson, W. K. (2004): Carbon nanostructure examined by lattice fringe analysis of high-resolution transmission electron microscopy images. *Applied Spectroscopy.* 58. p. 230–237.

[42] Sharma, A.; Kyotani, T.; Tomita, A. (2000): Comparison of structural parameters of PF carbon from XRD and HRTEM techniques. *Carbon.* 38. p. 1977–1984.

[43] Vander Wal, R.; Tomasek, A. J.; Pamphlet, M. I.; Taylor, C. D.; Thompson, W. K. (2004): Analysis of HRTEM images for carbon nanostructure quantification. *Journal of Nanoparticle Research.* 6. p. 555–568.

[44] Thomas, J.; Gemming, T. (2014): *Analytical Transmission Electron Microscopy*. Springer Netherlands. p. 357.

[45] *Transzmissziós elektronmikroszkópia*. ELTE egyetemi jegyzet. online: http://metal.elte.hu/oktatas/alkfizlab/meresleirasok/TEM.pdf

[46] Liati, A.; Schreiber, D.; Eggenschwiler, P. D.; Dasilva, Y. A. R.; Spiteri, A. C. (2016): Electron microscopic characterization of soot particulate matter emitted by modern direct injection gasoline engines. *Combustion and Flame*. 166. p. 307–315.

[47] Echavarria, C. A. (2010): *Evolution of soot size distribution during soot formation and soot oxidation–fragmentation in premixed flames: experimental and modeling study*. PhD Thesis. University of Utah.

[48] Dobbins, R. A., Megaridis, C. M. (1987): Morphology of flame-generated soot as determined by thermophoretic sampling. *Langmuir*.3. p. 254–259.

[49] Gácsi Z. (2001): *Sztereológia és képelemzés.* Well-Press Kiadó Kft. Miskolc.

[50] McAndrew, A. (2004): *An Introduction to Digital Image Processing with Matlab*. Victoria University of Technology. Notes for SCM2511 Image Processing 1 Semester 1. p. 233.

[51] Klein, E.; Metz, H. J.; Stucki, P. (1979): *Advances in Digital Image Processing: Theory, Application, Implementation*. Springer US.

[52] Apicella, B.; Alfreda, P. M.; Ciajolo, A.; Gargiulo, V.; Russo, C.; Tregrossi, A. D.; Rouzaud, J. N. (2015): Soot nanostructure evolution in premixed flames by High Resolution Electron Transmission Microscopy (HRTEM). *Proceedings of the Combustion Institute.* 35. p. 1895–1902.

[53] Omidvarborna, H.; Kumar, A.; Kim, D.-S. (2015): Recent studies on soot modeling for diesel combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 48. p. 635–647.

[54] Chena, N.; Songa, C.; Lva, G.; Songa, J.; Gao, J.; Zhang, Z. (2015): Atom force microscopy analysis of the morphology, attractive force, adhesive force and Young's modulus of diesel in-cylinder soot particles. *Combustion and Flame* 162. p. 4649–4659.

[55] Sharma, A.; Kyotani, T.; Tomita, A. (2011): Morphology of flame-generated soot as determined by thermophoretic sampling. *Fuel.* 80. p. 1467–1473.

[56] Fernand, M. (1994): Topographic distance and watershed lines. *Signal Processing.* 38. p. 113-125.

[57] Toth P.; Palotas A. B.; Ring, T. A.; Eddings, E. G.; Vander Wal, R.; Lighty, J. S. (2015): The effect of oxidation pressure on the equilibrium nanostructure of soot particles. *Combustion and Flame*. 162. p. 2422-2430.

[58] Bertsimas, D.; Tsitsiklis, J. (1993): Simulated Annealing. *Statistical Science*. 8. p. 10-15.

[59] Saltykov, S. A. (1958): *Stereometric Metallography*. second ed., Moscow (in Russian)

[60] *Simulated Annealing.* online: http://www.cleveralgorithms.com/nature-inspired/physical/simulated_annealing.html