

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПОРИСТЫХ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАН ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ЛАБОРАТОРНОЙ МИКРОТОМОГРАФИИ

М.В. Григорьев¹⁾, И.Г. Дьячкова²⁾, А.В. Бузмаков²⁾, М. Поволоцкий³⁾,
В. Кохан³⁾, М.В. Чукалина^{2), 4)}, В.И. Уваров⁵⁾

¹⁾ФГБУН Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН,
пр. ак. Осипьяна 6, 142432 Черноголовка, Россия, grigoriev.maxim@gmail.com

²⁾ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Ленинский проспект 59, 119333 Москва, Россия

³⁾Институт проблем передачи информации им. А.А. Харкевича РАН,
Большой каретный пер. 19/1, 127051 Москва, Россия

⁴⁾ООО Смарт Энджинс Сервис, пр. 60-летия Октября 9, 117312 Москва, Россия

⁵⁾ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
им. А.Г. Мержанова РАН, пр. ак. Осипьяна 8, 142432 Черноголовка, Россия

В работе представлены результаты исследования пористой металлокерамической мембраны на основе крупнозернистого оксида алюминия методом рентгеновской томографии.

Ключевые слова: пористые среды; рентгеновская микротомография; сегментация изображений; метало-керамические мембраны.

DETERMINATION OF PARAMETERS OF POROUS METAL-CERAMIC-MEMBRANES BASED ON X-RAY LABORATORY MICROTOMOGRAPHY

Maxim Grigoriev¹⁾, Irina Dyachkova²⁾, Alexey Buzmakov²⁾, Mikhail Povolotskiy³⁾,
Vladislav Kohan³⁾, Marina Chukalina^{2), 4)}, Valery Uvarov⁵⁾

¹⁾Institute for Microelectronics Technology RAS,

6 Academician Ossipyan Str., 142432 Chernogolovka, Russia, grigoriev.maxim@gmail.com

²⁾FSRC "Crystallography and Photonics" RAS, 59 Leninsky Ave., 119333 Moscow, Russia

³⁾Institute for Information Transmission Problems RAS (Kharkevich Institute),
19/1 Bolshoy Karetny Per., 127051 Moscow, Russia

⁴⁾LLC Smart Engines Service, 9 60-letiya Oktyabrya Ave., 117312 Moscow, Russia

⁵⁾Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science RAS,
8 Academician Ossipyan Str., 142432 Chernogolovka, Russia

Interest in metal-ceramic membranes used in filtering equipment, due to their stability in chemically and biologically aggressive environments. Their important characteristic is porosity. This is an aggregate characteristic of the size and number of pores. Changing the parameters of the technological process of creating membranes entails a change in their morphological structure, which in turn changes the porosity. The method of x-ray tomography allows you to control the internal local structure of the membrane without its physical destruction. The visualization of the result of the technological process provides an opportunity to evaluate how the change in a particular parameter of the technological process affects the internal structure of the membrane, and thus optimize the creation process. In addition to this, it is possible to calculate the integral parameters of the structure, such as porosity, specific surface area and pore size distribution.

This paper presents the results of a tomographic study of a metal-ceramic membrane obtained by the method of self-propagating high-temperature synthesis. The tomographic reconstruction was performed by back projection with filtering and correction for the effect of "beam tightening". Additional mathematical processing (bilateral filtering and binarization by the Otsu method for unbalanced classes) was applied to the result of the reconstruction in order to evaluate the porosity of the studied sample, its specific surface and build the pore size distribution. It should be noted that the methods demonstrated and the results obtained allow us to study the effect of synthesis parameters on the quality of the membranes obtained and consider the X-ray tomography method as a candidate for inclusion in the complex of methods for studying membranes.

Keywords: porous media; x-ray microtomography metal-ceramic membranes; images segmentation.

Введение

В последнее десятилетие активно ведутся работы по созданию и использованию неорганических пористых мембран. Пористые мембраны применяются для разделения молекул и частиц разных размеров. Селективность таких процессов определяется соотношением размера разделяемых частиц и размера пор.

По химическому составу их делят на керамические, стеклянные, графитовые, металлические и композиционные. Керамические мембраны обладают рядом преимуществ, таких как высокая химическая стойкость и термическая стойкость, быстрая окупаемость за счет высоких эксплуатационных показателей и длительного срока службы, возможность получения данных мембран со специальными свойствами, например, каталитическими, или

обладающих повышенной механической прочностью. Еще одно из преимуществ – возможность создания как гидрофобных, так и гидрофильных мембран. Керамические мембраны для микрофильтрации получают спеканием дисперсных порошков с добавками силикатов, гидроксидов, карбонатов. В работе [1] описан способ формирования каталитически активных мембран нового поколения методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

Метод рентгеновской томографии (РТ), использованный для анализа в данной работе, позволяет восстанавливать внутреннюю морфологическую 3D структуру изучаемых объектов без их разрушения. Метод является аппаратно-программным и состоит в том, что измеряется набор угловых томографических проекций, затем результаты измерения передаются в вычислительный блок комплекса на реконструкцию, итогом которой является воксельное описание внутренней структуры. Качество реконструкции определяется условиями измерения, способностью томографируемого объекта ослаблять рентгеновское излучение и использованным методом реконструкции [2].

В настоящей работе представлены результаты исследования пористой металлокерамической мембраны на основе крупнозернистого оксида алюминия с размером частиц до 600 мкм методом рентгеновской томографии.

Методика эксперимента

Образец для исследования, представляющий собой металлокерамическую пористую мембрану, был изготовлен методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Для изготовления использовался порошок Al_2O_3 с частицами размером до 600 мкм. Из этих частиц был сформирован каркас мембраны с порами размером около 30 мкм. Для спекания прочного образца в исходный порошок Al_2O_3 вводились порошкообразные добавки в следующих весовых соотношениях: Al_2O_3 – 225 г, MgO – 7.5 г, SiC – 15 г, SiO_2 – 7.5 г. Микрофотография образца, полученная с помощью электронного микроскопа представлена на рис. 1.

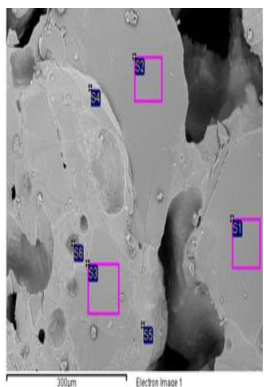


Рис. 1. Микрофотография образца на основе Al_2O_3

Fig. 1. A microphoto Al_2O_3 sample

Плотность полученного материала составила 3.4 г/см^3 . Значение пористости синтезированного образца, измеренное методом гидростатического взвешивания — 30.5%. Диаметр открытых пор об-

разца, определенный с помощью ртутного порозиметра и методом пузырька составил ~30 мкм. Измерение удельной поверхности исследуемого пористого образца на приборе Sorbi-M методом БЭТ показало значение $0.2 \pm 0.01 \text{ м}^2/\text{г}$ ($4.7 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$).

Описание томографического эксперимента

Для исследования пространственной структуры объекта, представляющего собой пористую металлокерамическую мембрану, было проведено его измерение на лабораторном микротомографе с размером пикселя 9 мкм [3]. Схема микротомографа представлена на рис. 2. Измерения проводились в параллельной схеме и полихроматической моде. Шаг поворота образца – 0.5 градуса. Полный угол поворота 200° . Была использована следующая геометрия: расстояние источник - образец – 1.2 м, расстояние образец - детектор 0.05 м. Напряжение, подаваемое на рентгеновскую трубку, – 40 кВ, ток – 20 мА. Время экспозиции – 5 секунд на кадр. Материал анода Mo. Детектор XIMEA-xiRay11 применялся для регистрации ослабленного в образце излучения.

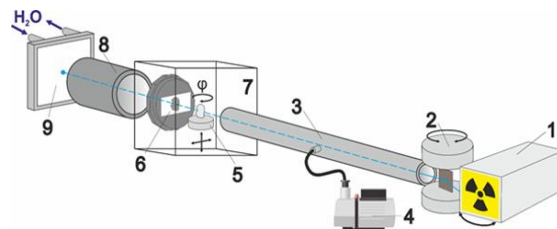


Рис. 2. Схема рентгеновского микротомографа: 1- источник рентгеновского излучения (рентгеновская трубка), 2 - блок монохроматора, 3 - вакуумный путь (коллиматор), 4 - вакуумный насос, 5 - изучаемый образец на системе позиционирования, 6 - рентгеновский детектор XIMEA xiRAY11, 7 - зона локальной радиационной защиты, 8 - сцинтиллятор и оптическая система формирования изображения, 9 - сенсор рентгеновского излучения с системой считывания и охлаждения

Fig. 2. The circuit of a X-ray microtomograph: 1-source of X-ray radiation (a X-ray tube), 2 - the block монохроматора, 3 - a vacuum way (коллиматор), 4 - the vacuum pump, 5 - an investigated sample on system of positioning, 6 - x-ray detector XIMEA xiRAY11, 7 - a zone of local radiating protection, 8 - сцинтиллятор and optical system of formation of the image, 9 - a sensor control of x-ray radiation with system of reading and cooling

В ходе эксперимента было измерено 400 томографических проекций. После коррекции на «ужесточение пучка» массив проекций передавался в блок реконструкции. Результатом томографической реконструкции является воксельный объем, описывающий морфологическую структуру объема.

Для расчета интегральных характеристик измеренного образца к результату реконструкции предварительно применялись операции шумоподавления (билатеральным фильтром) и бинаризации (с определением порога по критерию Оцу).

На рис. 3 приведен участок горизонтального сечения восстановленного изображения после фильтрации (а) и бинаризации (б).

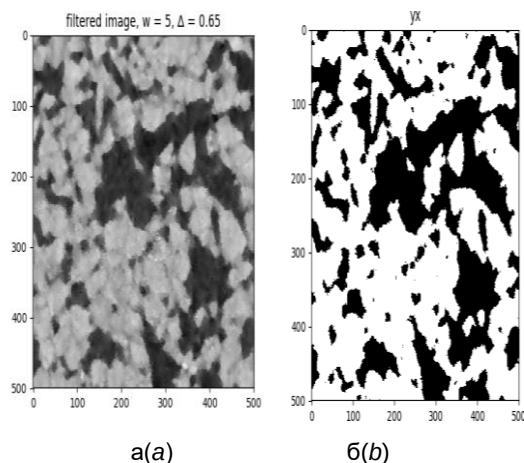


Рис. 3. Участок горизонтального сечения восстановленного изображения после фильтрации (а) и соответствующее бинаризованное изображение (б)

Fig. 3. A site of horizontal section of the reconstructed image after filtering (a) and the corresponding binarized image (b)

Расчет пористости, удельной поверхности и распределения пор по размерам

Для расчета пористости мы использовали метод прямого подсчета элементарных объемов. Величина пористости рассчитывается как отношение объема пор к суммарному объему пор и материала. Рассчитанное значение пористости составило 31.4%, что находится в хорошем соответствии со значением, полученным методом гидростатического взвешивания — 30.5%.

Для расчета удельной поверхности нами были использованы стереологический подход [4] и метод марширующих кубов. [5]. Рассчитанные стереологическим подходом значения удельной поверхности лежат в диапазоне $0.35 \times 10^{-2} \text{ м}^2/\text{г}$ — $0.56 \times 10^{-2} \text{ м}^2/\text{г}$ ($0.8 \times 10^4 \text{ м}^{-1}$ — $1.3 \times 10^4 \text{ м}^{-1}$). Значение удельной поверхности, рассчитанное с привлечением метода марширующих кубов, составило $0.35 \times 10^{-2} \text{ м}^2/\text{г}$ ($0.8 \times 10^4 \text{ м}^{-1}$). Полученные значения не совпали с результатом измерения удельной поверхности методом БЕТ. Рассчитанная нами величина оказалась в 50 раз меньше. Мы объясняем это различием пространственного разрешения данных методов. При использовании прибора СОРБИ речь идет об атомном разрешении, в то время как пространственное разрешение томографического метода в нашем случае составляло 9 микрон.

Распределение пор по размерам, представленное на рисунке 12, получено с помощью программного обеспечения PoreSpy [6].

Следует обратить внимание, что по оси X отложено число вокселей. Т.е. чтобы перейти к размерам диаметров пор в микронах, необходимо умножить число вокселей на пространственное разрешение томографического метода, т.е. на 9 микрон, следовательно, основное количество пор имеет размер от 20 до 70 микрон.

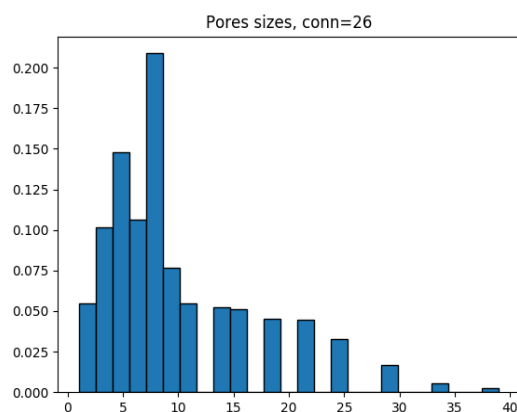


Рис. 4. Распределение пор по размерам

Fig. 4. Pore size distribution

Заключение

В данной работе представлены результаты томографического исследования металлокерамической мембраны, полученной методом самораспространяющего высокотемпературного синтеза. Продемонстрированные методы и полученные результаты позволяют изучать влияние параметров синтеза на качество получаемых мембран и рассматривать метод рентгеновской томографии как кандидата для включения в комплекс методов для исследования мембран.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части «проведения микротомографических исследований» и Российского фонда фундаментальных исследований (Проект № 18-29-26019 мк) в части «сегментации изображений».

Библиографические ссылки

1. Уваров В.И., Лорян В.Э., Боровинская И.П., Шустов В.С., Федотов А.С., Антонов Д.О. и др. Формирование каталитически активных металлокерамических мембран для гибридного реактора. *Новые огнеупоры* 2018; (4): 133-135.
2. Chukalina M, Ingacheva A, Buzmakov A, Polyakov I, Yakimchuk I, Gladkov A. Automatic beam hardening correction for CT reconstruction. 31st European Conference on Modelling and Simulation, Budapest, Hungary May 23-26, 2017: 270-275.
3. Бuzмаков А.В., Асадчиков В.Е., Золотов Д.А., Рошин Б.С., Дымшиц Ю.М., Шишков В.А. Лабораторные микротомографы: конструкция и алгоритмы обработки данных. *Кристаллография* 2018; 63(6): 1007-1011.
4. Petrasch J., Wyss P., Stampfli R., Steinfeld A. Tomography-Based Multiscale Analyses of the 3D Geometrical Morphology of Reticulated Porous Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 2008; 91(8): 2659-2665.
5. William E. Lorensen, Harvey E. Cline: Marching Cubes: A high resolution 3D surface construction algorithm. *Computer Graphics* 1987; 21(4).
6. Gostick et al. PoreSpy: A Python Toolkit for Quantitative Analysis of Porous Media Images. *Journal of Open Source Software* 2019; 4(37): 1296.

References

1. Uvarov V.I., Loryan V.E., Borovinskaya I.P., Shustov V.S., Fedotov A.S., Antonov D.O. i dr. Formirovaniye kataliticheski aktivnykh metallokeramicheskikh membran dlya gibridnogo reaktora [Formation of the catalytically-active metalceramic membrane for the hybrid reactor]. *Novyye ognepory*. 2018; (4):133-135. (In Russian)
2. Chukalina M, Ingacheva A, Buzmakov A, Polyakov I, Yakimchuk I, Gladkov A. Automatic beam hardening correction for CT reconstruction. 31st European Conference on Modelling and Simulation, Budapest, Hungary May 23-26, 2017: 270-275.
3. Buzmakov A.V., Asadchikov V.Ye., Zolotov D.A., Roshchin B.S., Dymshits YU.M., Shishkov V.A. Laboratory Microtomographs: Design and Data Processing Algorithms. *Crystallography Reports* 2018; 63(6): 1057-1061.
4. Petrasch J., Wyss P., Stampfli R., Steinfeld A. Tomography-Based Multiscale Analyses of the 3D Geometrical Morphology of Reticulated Porous Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 2008; 91(8): 2659-2665.
5. William E. Lorensen, Harvey E. Cline: Marching Cubes: A high resolution 3D surface construction algorithm. *Computer Graphics* 1987; 21(4).
6. Gostick et al. PoreSpy: A Python Toolkit for Quantitative Analysis of Porous Media Images. *Journal of Open Source Software* 2019; 4(37): 1296.