

УДК 616-073.756.8,539.217.1,004.932

## МИКРОТОМОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОРИСТЫХ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАН С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫХ АЛГОРИТМОВ ФИЛЬТРАЦИИ И БИНАРИЗАЦИИ

© 2020 г. М. В. Григорьев<sup>а</sup>, И. Г. Дьячкова<sup>б, \*</sup>, А. В. Бузмаков<sup>б</sup>, М. А. Поволоцкий<sup>с</sup>, В. В. Кохан<sup>д</sup>,  
М. В. Чукалина<sup>б, с</sup>, В. И. Уваров<sup>е</sup>

<sup>а</sup>Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, Черноголовка, 142432 Россия

<sup>б</sup>ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, 119333 Россия

<sup>с</sup>Институт проблем передачи информации им. А.А. Харкевича РАН, Москва, 127051 Россия

<sup>д</sup>Смарт Энджинс Сервис, Москва, 117312 Россия

<sup>е</sup>Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН,  
Черноголовка, 142432 Россия

\*e-mail: sig74@mail.ru

Поступила в редакцию 13.12.2019 г.

После доработки 14.01.2020 г.

Принята к публикации 17.01.2020 г.

В работе представлены результаты томографических исследований пористой металлокерамической мембраны на основе крупнозернистого оксида алюминия. Для развития технологии создания металлокерамических мембран с заданными свойствами методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза важным является наличие информации о внутренней морфологической структуре, которая определяет такие характеристики как пористость, удельная поверхность и пр. Это позволит контролировать влияние параметров технологического процесса на морфологию мембраны и тем самым на ее свойства. Томографические измерения мембраны были проведены с использованием лабораторной установки. Впервые показано, что однопиксельные поры и “висячие камни” влияют на расчетные характеристики мембран. Мы использовали этот факт в нашей стратегии обработки данных. Расчет морфологических характеристик проводился по результатам томографической реконструкции после фильтрации шумов и бинаризации методом Оцу (Otsu). При сравнении рассчитанных по бинаризованному реконструированному изображению значений характеристик с результатами измерений другими методами было обнаружено хорошее совпадение по величине пористости и размерам пор и найдено отличие значений по удельной поверхности, которое мы объясняем несовпадением пространственного разрешения использованных методов.

**Ключевые слова:** пористые структуры, высокотемпературный синтез, компьютерная томография, пористость, фильтрация, бинаризация методом Оцу, стереологический подход.

**DOI:** 10.31857/S1028096020120134

### 1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие активно ведутся работы по созданию и промышленному освоению неорганических пористых мембран или гетеросистем с весьма развитой поверхностью раздела твердое тело (матрица)– газ. Пористые мембраны используются для разделения молекул и частиц, различных по размеру. Селективность таких процессов (микрофильтрация, ультрафильтрация) в основном определяется соотношением размера разделяемых частиц и пор, а не материалом мембраны.

По химическому составу их разделяют на керамические, стеклянные, графитовые, металлические и композиционные. К керамическим и металлокерамическим мембранам проявляется по-

вышенный интерес, так как они обладают преимуществами, которые позволяют использовать их в специфических технологических условиях [1–3]. Отметим несколько основных преимуществ таких объектов. Первое преимущество является их высокая химическая стойкость в химически и биологически агрессивных средах. Следует отметить, что наиболее высокую химическую стойкость имеют керамические и металлокерамические мембраны на основе оксидов алюминия. Вторым преимуществом является их высокая термическая стойкость. Керамические и металлокерамические мембраны сохраняют свои свойства при нагреве до 1000°C, могут периодически прокаливаться при температуре 500°C для удаления загрязнений или подвергаться стерили-

зации паром при температуре 120°C. Третье свойство, выделяющее керамические и металлокерамические мембраны, это возможность получения данных мембран со специальными свойствами, например, каталитическими, или обладающими повышенной механической прочностью, а также возможность создания гидрофобных или гидрофильных мембран. Быстрая окупаемость за счет высоких эксплуатационных показателей и длительного срока службы является четвертым преимущественным показателем. Керамические мембраны для микрофильтрации получают спеканием дисперсных порошков (в основном, оксидов) с добавками силикатов, гидроксидов, карбонатов, и др. с целью формирования ячеистой структуры. В работе [4] описан способ формирования каталитически активных мембран нового поколения методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

Метод рентгеновской томографии (РТ), применяемый в данной работе в качестве основного метода исследования пористых мембран, позволяет восстанавливать внутреннюю морфологическую 3D-структуру изучаемых объектов без их разрушения. Метод используется для изучения морфологической структуры образцов нефтегазоносных отложений и горных пород [5, 6], снега [7], пористых материалов для биологических и медицинских применений [8, 9], пористых керамических материалов [10–13] и т.д. Метод является аппаратно-программным и состоит в том, что измеряется набор угловых томографических проекций, 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 [14].

В настоящей работе представлены результаты исследований пористой металлокерамической мембраны на основе крупнозернистого оксида алюминия с размером частиц до 600 мкм методом рентгеновской томографии. Образец для исследований был изготовлен в Институте Структурной Макрокинематики и Проблем Материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН (Черноголовка) [4]. Раздел 2 данной работы содержит описание различных методик исследования пористых металлокерамических мембран. Раздел 3 содержит описание исследуемого образца, его состава и технологии изготовления. Описание томографического эксперимента представлено в разделе 4.1. Томографические измерения выполнены на аппаратно-программном комплексе ТОМАС, созданном и функционирующем во ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” [15]. Расчет характеристик исследуемого образца проводился после коррекции измеренных данных на эффект “ужесточения пучка” [14], реконструкции 3D-изображения, его

последующей фильтрации и бинаризации методом Оцу (раздел 4.2). Были рассчитаны такие характеристики мембраны, как пористость и удельная поверхность. Для расчета пористости по бинаризованному объему был использован метод прямого подсчета элементарных объемов. Удельная поверхность была рассчитана с помощью как стереологического подхода, так и вычислением площади после построения поверхности методом марширующих кубов. Возможности открытого программного обеспечения PoreSpy [16] были использованы для расчета распределения пор по размерам. Описание методик расчета представлено в разделе 4.3. При сравнении полученных значений с результатами альтернативных измерений характеристик мембраны мы обнаружили хорошее совпадение по величине пористости и отличие значений по удельной поверхности, которое объясняем несовпадением пространственного разрешения двух методов. Полученные результаты обсуждаются в части заключения (раздел 5).

## 2. ОПИСАНИЕ МЕТОДИК ИЗМЕРЕНИЯ ПОРИСТЫХ МЕМБРАН

Для оптимизации технологического процесса изготовления пористых мембран с целью получения требуемых свойств последних, проводят количественную оценку их характеристик, таких как пористость, удельная поверхность, размер пор, репрезентативный объем. При этом используются различные методы исследования. Например, методы растровой и просвечивающей электронной микроскопии позволяют получить информацию о морфологии, кристаллической структуре и элементном составе приповерхностного слоя [17]. Метод растровой электронной микроскопии (РЭМ) позволяет определить размеры порядка 10–100 Å и выше, но связан с большой сложностью подготовки образцов. Чтобы получить информацию о разных частях объема, из объемного образца готовят набор тонких срезов, которые изучаются последовательно. Для оценки общего объема сквозных пор применяют метод “точка пузырька” [18]. Это способ капиллярного вытеснения, в котором вытеснение смачивающей жидкости из пор происходит за счет давления газа. Обычно используют в области радиусов пор  $r > 10^4$  Å. Метод ртутной порометрии позволяет дополнительно изучить распределение пор по размерам [19, 20]. Обычно используют в области радиусов пор  $r$  от 20 до  $10^6$  Å. Способ является токсичным из-за ртути, кроме того при измерении малых размеров пор необходимы большие давления, что может разрушать образцы. 4-х точечный метод БЭТ (Брунауэра–Эммета–Теллера) применяется для измерения удельной поверхности пористых материалов [4]. В методе БЭТ по экспериментальной зависимости адсорбции от давления при постоянной температуре (изотерма адсорбции), используя уравнение, связывающее величину давления и величину адсорбции (уравнение БЭТ),

рассчитывают суммарную площадь поверхности адсорбента любой формы и пористости.

В данной работе в процессе создания мембран используемые порошки были исследованы при использовании растрового электронного микроскопа LEO 1450 с энергодисперсионной системой INCA Energy 300. Фазовый анализ готовых образцов проводился на дифрактометре ДРОН-3М. Морфология среза исследована методом РЭМ. Величина среднего диаметра открытых пор определялась с помощью ртутного порозиметра и методом “точка пузырька” согласно ГОСТ 26849-86. Пористость образцов определялась методом гидростатического взвешивания, регламентированного ГОСТ 18898-89. Удельная поверхность порошков и готовых образцов измерялась методом БЭТ на приборе Sorbi-M. В качестве газа-носителя использован газообразный гелий высокой чистоты по ТУ 0271-001-45905715-02 (марка 60, объемная доля не менее 99.9999%).

### 3. ОПИСАНИЕ ОБРАЗЦА, ЕГО СОСТАВА И ТЕХНОЛОГИИ ЕГО ИЗГОТОВЛЕНИЯ

Образец для исследования, представляющий собой мембрану для различных нужд, был изготовлен методом СВС и предоставлен Институтом Структурной Макрокинеки и Проблем Материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН (Черноголовка). В работе для изготовления каталитически активных мембран с заданными параметрами использовался порошок  $Al_2O_3$  крупной фракции “Электрокорунд” 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 эвтектического состава окиси магния производства завода “Красный химик” ГОСТ 4526-75 и карбида кремния, получаемого методом СВС, а также, кремнийорганическая связка, которая при увеличении температуры образует мелкодисперсную активную для спекания фазу в виде  $SiO_2$ . Последняя добавка введена для увеличения прочности мембраны. Добавки введены в следующих весовых соотношениях:  $Al_2O_3$  – 225 г, MgO – 7.5 г, SiC – 15 г,  $SiO_2$  – 7.5 г. Порошки смешивали в шаровой мельнице с шарами из  $Al_2O_3$  в течение 1 ч. Компактирование смеси порошков проводилось методом одностороннего прессования с последующим спеканием в вакууме.

При температурах спекания порошков в области 1300–1450°C образовывалась жидкая фаза эвтектического состава, содержащая оксид магния и карбид кремния в виде клиноэнстатита, которая смачивает частицы  $Al_2O_3$ , образуя прочный пористый каркас. Результаты рентгенофазового анализа излома полученных образцов четко демонстрируют рефлексы от фазы  $\alpha-Al_2O_3$ , структуры шпинели  $MgAl_2O_4$  и смешанного оксида гексагональной структуры инделита  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ .

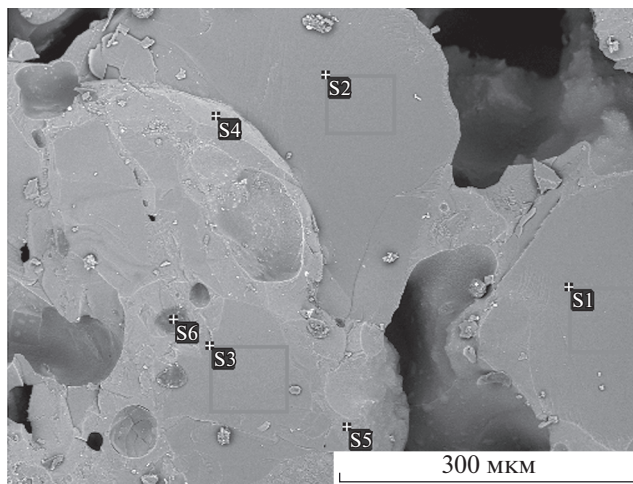


Рис. 1. РЭМ-изображение образца на основе  $Al_2O_3$ .

РЭМ-изображения и результаты рентгено-спектрального микроанализа образца на основе  $Al_2O_3$  представлены на рис. 1 и в табл. 1.

Как следует из рис. 2, максимальный размер частиц  $Al_2O_3$  составляет 600 мкм. Плотность полученного материала – 3.4 г/см<sup>3</sup>. Значение пористости синтезированного образца, измеренное методом гидростатического взвешивания – 30.5%. Диаметр открытых пор образца, определенный с помощью ртутного порозиметра и методом “точка пузырька” составил ~30 мкм. Измерение удельной поверхности исследуемого пористого образца на приборе Sorbi-M методом БЭТ дало значение  $0.2 \pm 0.01$  м<sup>2</sup>/г ( $4.7 \times 10^5$  м<sup>-1</sup>).

### 4. РТ-ИЗМЕРЕНИЯ И МЕТОДИКИ РАСЧЕТОВ ХАРАКТЕРИСТИК

#### 4.1. Описание томографического эксперимента

Для исследования пространственной структуры объекта, представляющего собой пористую металлокерамическую мембрану, было проведено его измерение на разработанном во ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН лабораторном микротомографе с размером пикселя 9 мкм [15]. Схема микротомографа представлена на рис. 3. Измерения проводились в параллельной схеме и полихроматическом излучении. Получение томо-

Таблица 1. Результаты микрорентгеноспектрального анализа образца (нормированные)

Спектр	C	O	Mg	Al	Si
S1	8.00	50.99	–	41.01	–
S2	7.10	50.37	–	42.53	–
S3	5.27	53.16	–	41.57	–
S4	19.37	53.91	–	24.73	1.99
S5	8.09	51.15	2.39	12.89	25.48
S6	64.14	24.12	–	9.28	2.46

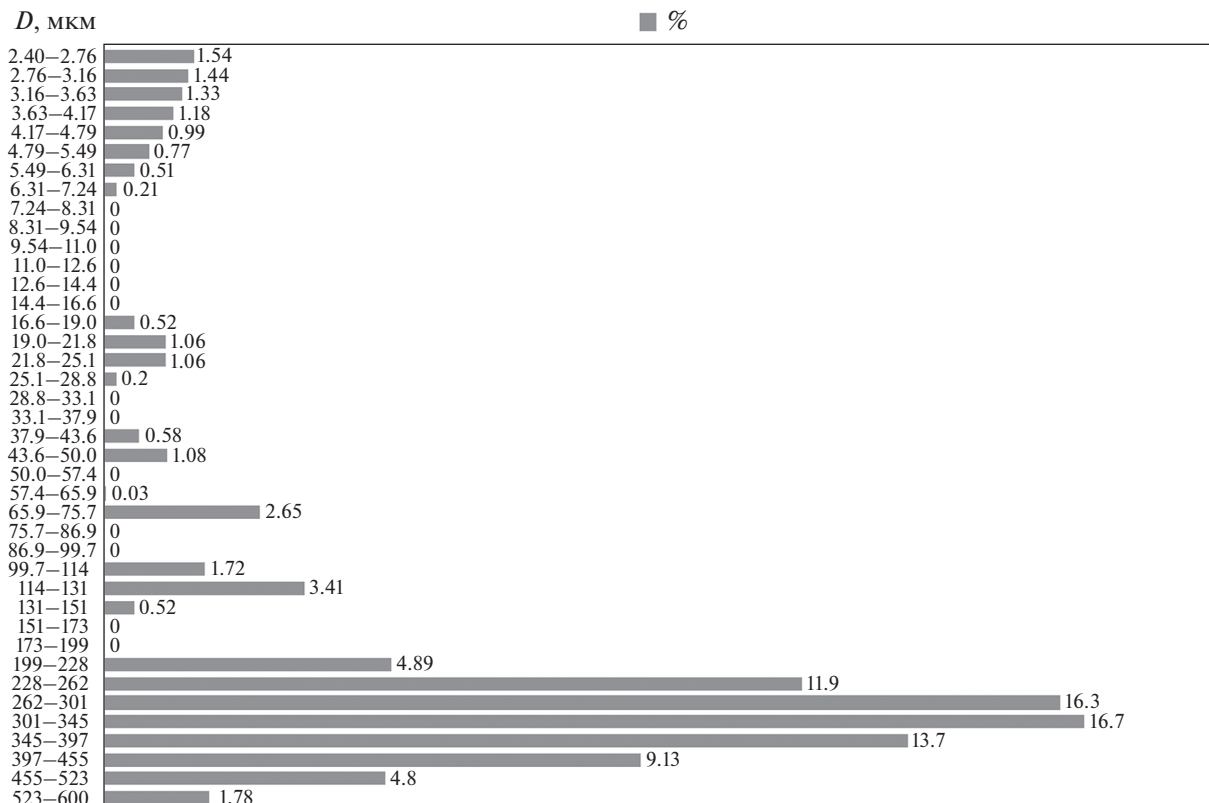


Рис. 2. Распределение частиц по размерам.

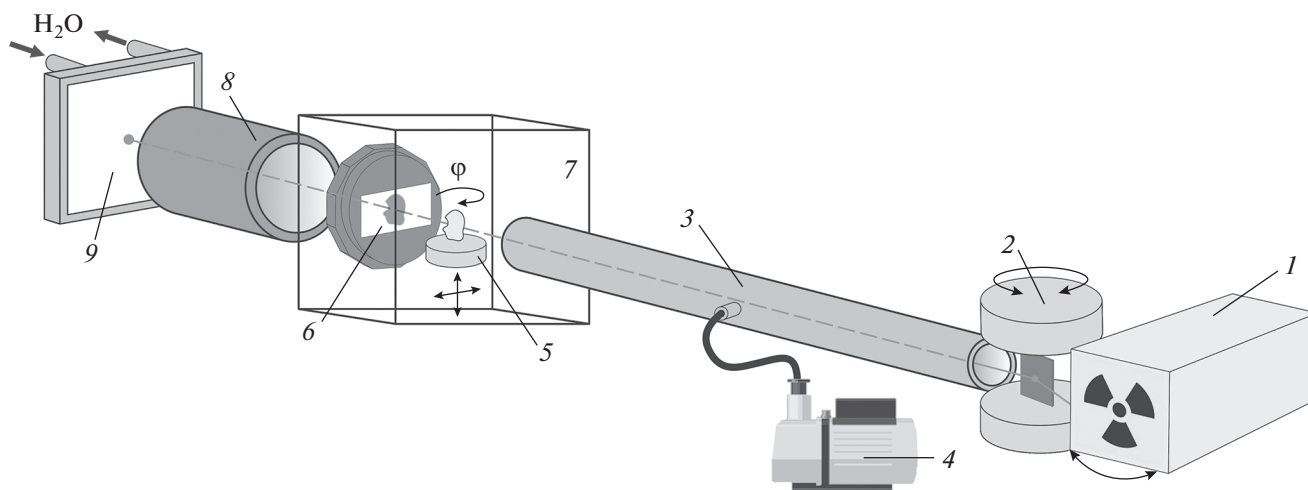


Рис. 3. Схема рентгеновского микротомографа: 1 – источник рентгеновского излучения (рентгеновская трубка), 2 – блок монохроматора, 3 – вакуумный путь (коллиматор), 4 – вакуумный насос, 5 – изучаемый образец на системе позиционирования, 6 – рентгеновский детектор XIMEAxIRAY11, 7 – зона локальной радиационной защиты, 8 – сцинтиллятор и оптическая система формирования изображения, 9 – сенсор рентгеновского излучения с системой считывания и охлаждения.

графических данных происходит в 3 этапа: сканирование исследуемого образца, укрепленного на специальном держателе, в камере томографа и регистрация набора 2D-проекций, томографическая реконструкция полученных результатов по-

сле их коррекции на эффект “ужесточения пучка”, визуализация и обработка результатов реконструкции. В использованном лабораторном томографе источник излучения и детектор неподвижны, образец вращается вокруг своей оси.



Шаг поворота образца – 0.5 градуса. Полный угол поворота 200 градусов. Была использована следующая геометрия: расстояние источник–образец составило 1.2 м, расстояние образец–детектор – 0.05 м. Напряжение, подаваемое на рентгеновскую трубку, составило 40 кэВ, ток – 20 мА. Время экспозиции – 5 секунд на кадр. Материал анода – Мо. Детектор XIMEA-xiRay11 применялся для регистрации ослабленного в образце излучения.

В ходе эксперимента было измерено 400 томографических проекций. После коррекции на эффект “ужесточения пучка” массив проекций передавался в блок реконструкции. Данная коррекция проводится для того, чтобы избежать появления артефакта типа “чаша” на реконструированном изображении при полихроматическом зондировании. Артефакт данного типа – это появление вогнутого участка вместо ожидаемого прямолинейного на профиле сечения изображения.

Метод обратного проецирования с фильтрацией [21] применялся к переданным данным. Результатом томографической реконструкции является воксельный объем, описывающий морфологическую структуру объема. Вертикальное и горизонтальное сечения восстановленного объема представлены на рис. 4.

Для расчета интегральных характеристик измеренного образца, таких как пористость, удельный объем и распределение пор по размерам, к результату реконструкции предварительно применялись описанные ниже операции фильтрации шумов и бинаризации.

#### 4.2. Описание метода бинаризации

Поскольку величина пористости рассчитывается как отношение величины пустого объема к величине полного объема измеряемого образца, целью операции бинаризации является разбиение всех вокселей серого восстановленного 3D-изображения на два класса: материал и пустота. Метод Оцу для случая несбалансированных классов [22] применялся для поиска глобального порога бинаризации по гистограмме восстановленного изображения (рис. 5). Положение красной линии, согласно критерию Оцу, является решением следующей оптимизационной задачи:

$$\sum_{j=1}^2 \omega_j(k) \lg(\omega_j(k)) - \lg(\sigma_w^2(k)) \rightarrow \max_k \quad (1)$$

где  $k$  – значение порога,  $\omega_1(k)$  и  $\omega_2(k)$  – объемные доли классов,  $\sigma_w^2(k)$  – внутриклассовая дисперсия, вычисляемая как взвешенное среднее дисперсий яркостей вокселей внутри двух классов  $\sigma_1^2(k)$  и  $\sigma_2^2(k)$ :

$$\sigma_w^2(k) = \sum_{j=1}^2 \omega_j(k) \sigma_j^2(k) \quad (2)$$

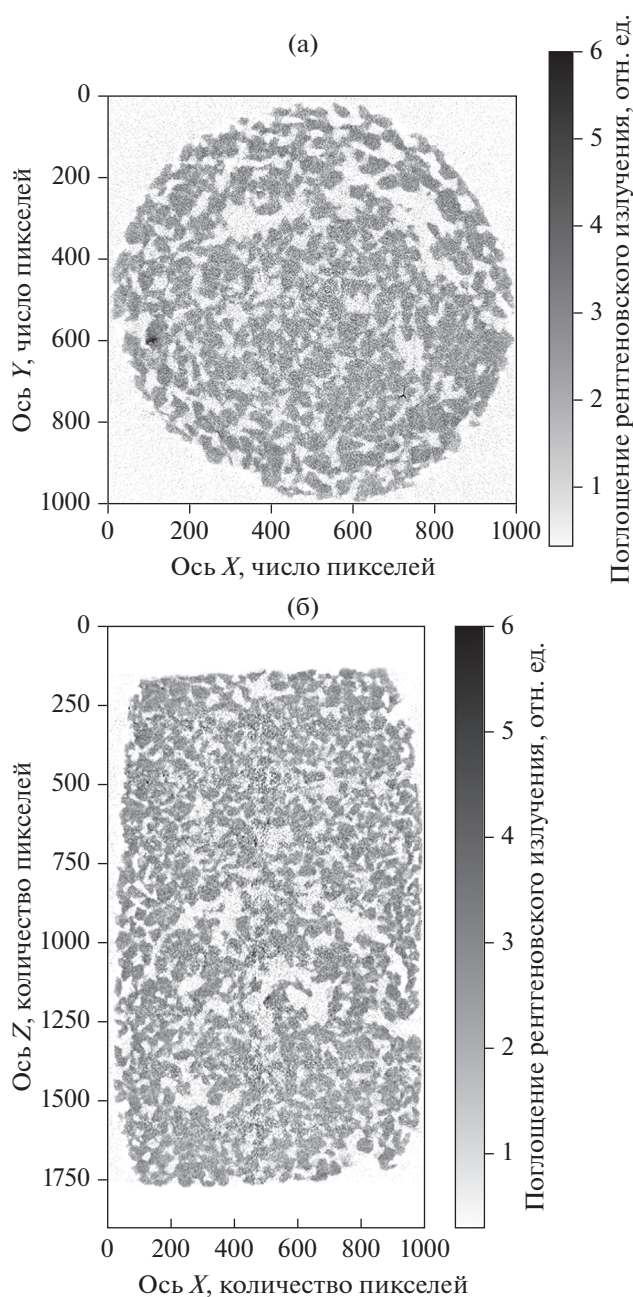


Рис. 4. Горизонтальное (а) и вертикальное (б) сечение восстановленного объема.

Результатом бинаризации является 3D-изображение  $A(x, y, z)$ , совпадающее по размеру с входным изображением  $I(x, y, z)$ , для которого значения в каждом вокселе рассчитываются согласно выражению:

$$A(x, y, z) = \begin{cases} 1, & \text{if } I(x, y, z) > k^* \\ 0, & \text{else} \end{cases}, \quad (3)$$

где  $k^*$  – оптимальное значение порога. Таким образом, на бинаризованном изображении материалу соответствуют белые воксели, пустотам – черные. Участок горизонтального сечения, вырезанный из наиболее неоднородной области вос-

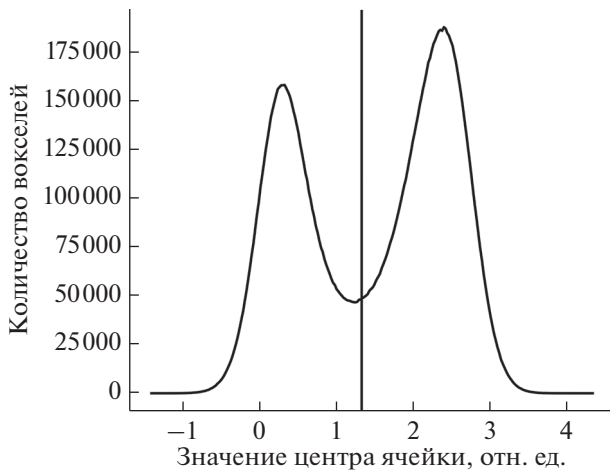


Рис. 5. Гистограмма восстановленного объема в серых тонах.

становленного объема, и результат его бинаризации представлены на рис. 6. Размер и положение выбранного участка в координатах рис. 4 ( $x$  от 250 до 750,  $y$  от 250 до 750,  $z = 950$ ).

Следует обратить внимание, что на рис. 6б в области изображения (350 : 450, 150 : 250) просматриваются так называемые “висячие камни”. Т.е. наблюдаются вкрапления материала объемом несколько вокселей в области поры, не соединенные со стенками объекта. Ситуация с наличием “висячих камней” в объеме рассматривается нами, как нефизичная. Также следует отметить большое количество наблюдаемых одновоксельных закрытых пор. Оба этих артефакта (“висячие камни” и одновоксельные поры) проявляются в результате бинаризации изображения и являются следствием шума на исходной картинке. Чтобы сократить количество “висячих камней” и уменьшить количество одновоксельных закрытых пор, мы добавили этап послышной фильтрации шумов результата реконструкции. Так как для дальнейших исследований было важно сохранить на изображении границы объектов, нами был использован билатеральный фильтр, комбинирующий пространственную и яркостную фильтрацию:

$$B(x, y) = \frac{\sum_{x'=x-w_x}^{x+w_x} \sum_{y'=y-w_y}^{y+w_y} A(x', y') [ |A(x', y') - A(x, y)| < \Delta ]}{\sum_{x'=x-w_x}^{x+w_x} \sum_{y'=y-w_y}^{y+w_y} [ |A(x', y') - A(x, y)| < \Delta ]} \quad (4)$$

Здесь  $B(x, y)$  – результат фильтрации,  $A(x, y)$  – фильтруемое сечение,  $w_x$  – размер окна в направлении  $X$ ,  $w_y$  – размер окна в направлении  $Y$ ,  $\Delta$  – порог по интенсивности.

Поскольку процедуры фильтрации и последующей бинаризации полного объема являются затратными по времени вычислений, мы выполня-

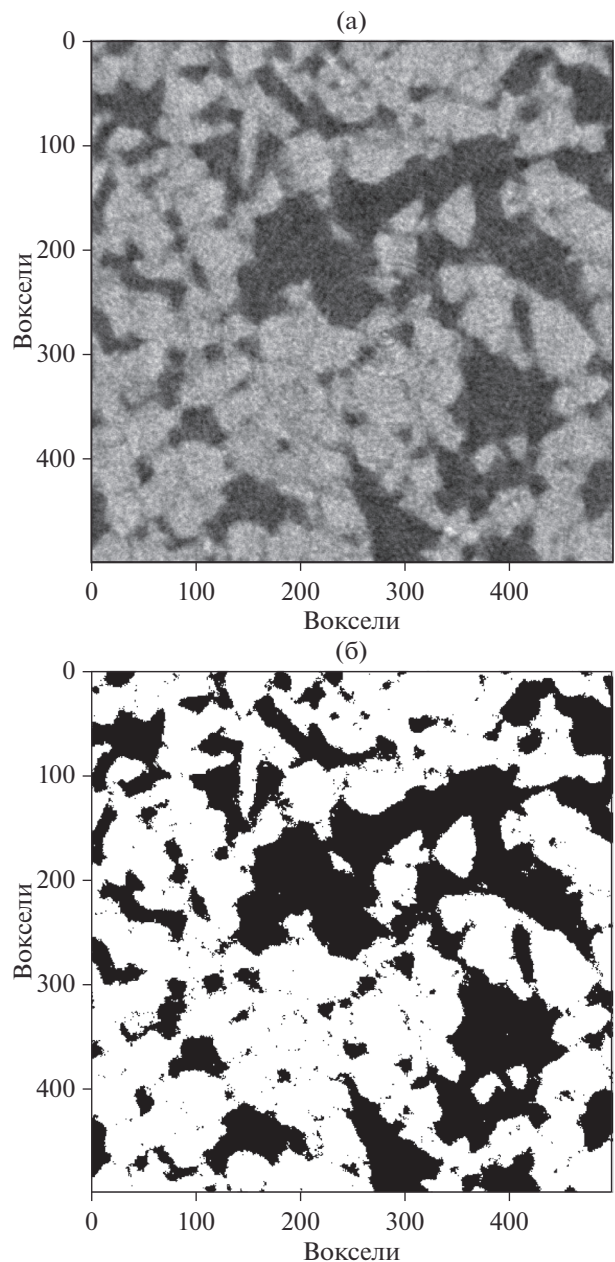


Рис. 6. Участок горизонтального сечения восстановленного изображения (а). Результат применения операции бинаризации (б).

ли расчеты для выбора оптимальных значений параметров фильтра на репрезентативном объеме, варьируя величины окна и порога билатерального фильтра. Размер репрезентативного объема определялся единожды перед началом расчетов с окнами разных размеров. Мы считаем репрезентативным такой размер объема, начиная с которого отклонение от среднего значения удельной поверхности не сильно варьируется при увеличении размера объема. Значение удельной поверхности рассчитывалось стереологическим методом. После нескольких вычислений, стартующих в разных направлениях и из разных начальных то-

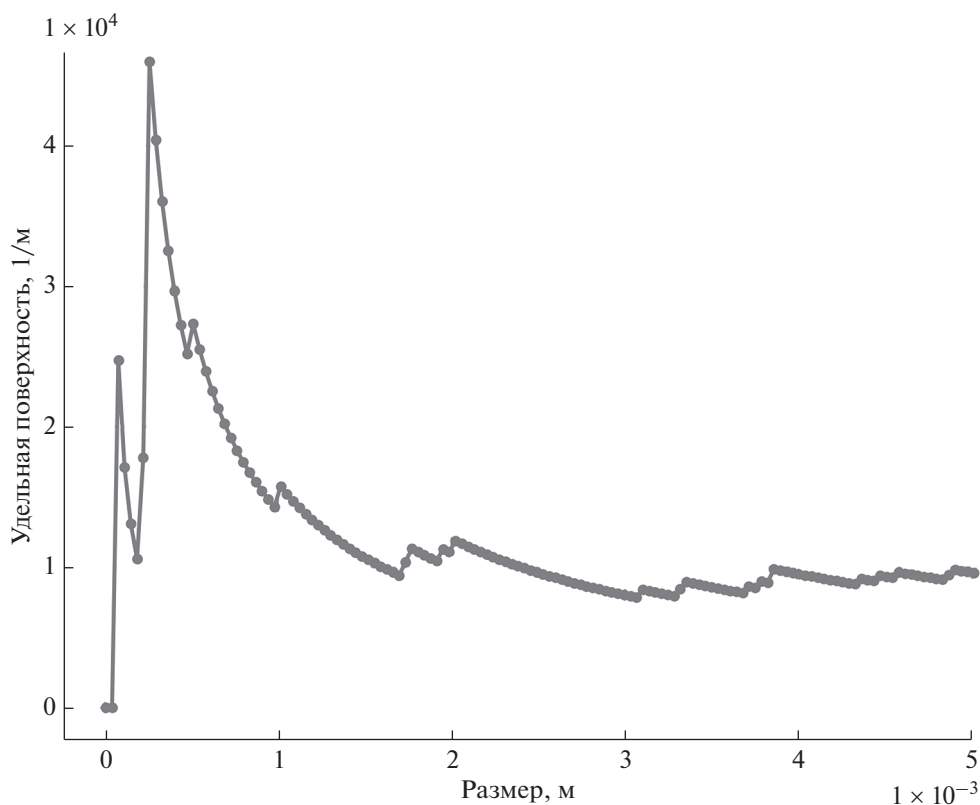


Рис. 7. Динамика поведения величины удельной поверхности в зависимости от размера анализируемого объема.

чек, в качестве репрезентативного был выбран размер 0.0025 м, что примерно соответствует объему  $250 \times 250 \times 250$  вокселей. Характерный пример динамики поведения величины удельной поверхности приведен на рис. 7.

После определения размера репрезентативного объема все эксперименты, связанные с определением оптимальных параметров билатерального фильтра, выполнялись на этом объеме. Оптимальным был выбран такой размер окна, при котором наблюдается минимальное количество “висячих камней” и фантомных закрытых пор, а для оптимального порога по интенсивности значение критерия Оцу должно быть максимально. Этим требованиям в нашем случае соответствуют значения:  $w_x = w_y = 5$ ,  $\Delta = 0.65$ . После применения операции бинаризации на полном (не репрезентативном) объеме количество “висячих камней” сократилось с 0.013% (без фильтрации) до 0.001% (выполнена фильтрация с выбранными параметрами). Изменение количества закрытых пор одновоксельного размера (9 мкм) до фильтрации и после фильтрации с выбранными параметрами проиллюстрировано на рис. 8.

На рис. 9 приведен участок горизонтального сечения восстановленного изображения после фильтрации (9а) и бинаризации (9б). На бинаризованном изображении хорошо заметно исчезновение “висячих камней” и значительное уменьшение

количества одновоксельных пор по сравнению с неотфильтрованным изображением (рис. 6б).

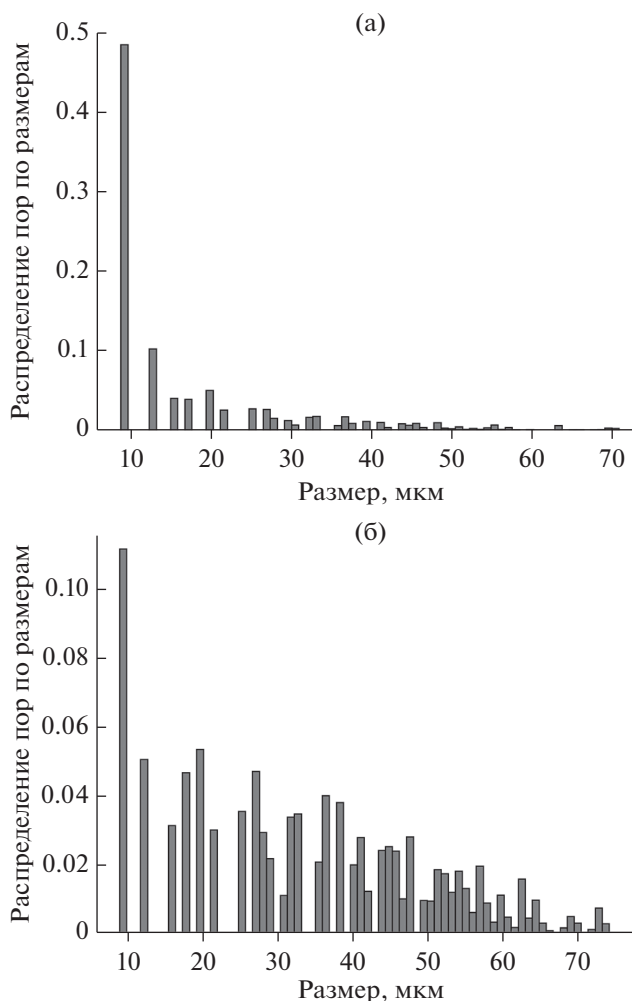
Описанные далее методики расчета пористости, удельной поверхности и распределения пор по размерам применялись к полному (не репрезентативному) бинарному объему, участок которого представлен на рис. 10.

#### 4.3. 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. Объем материала определяется подсчетом числа белых вокселей  $V_m$ , в то время как для подсчета объема пор необходимо разделить черные воксели пор и внешнего (окружающего восстановленный объем образца) пространства. Для этих целей к бинарному изображению применялась операция морфологического замыкания [11] с размером окна, много большим характерного размера пор. В результате этой операции все поры “закрашиваются”, в то время как внешняя пустота сохраняется. Количество белых вокселей  $V_t$  на замкнутом изображении определяет суммарный объем материала и пор, т.е. пористость рассчитана как

$$porosity = (V_t - V_m) / V_t. \quad (5)$$

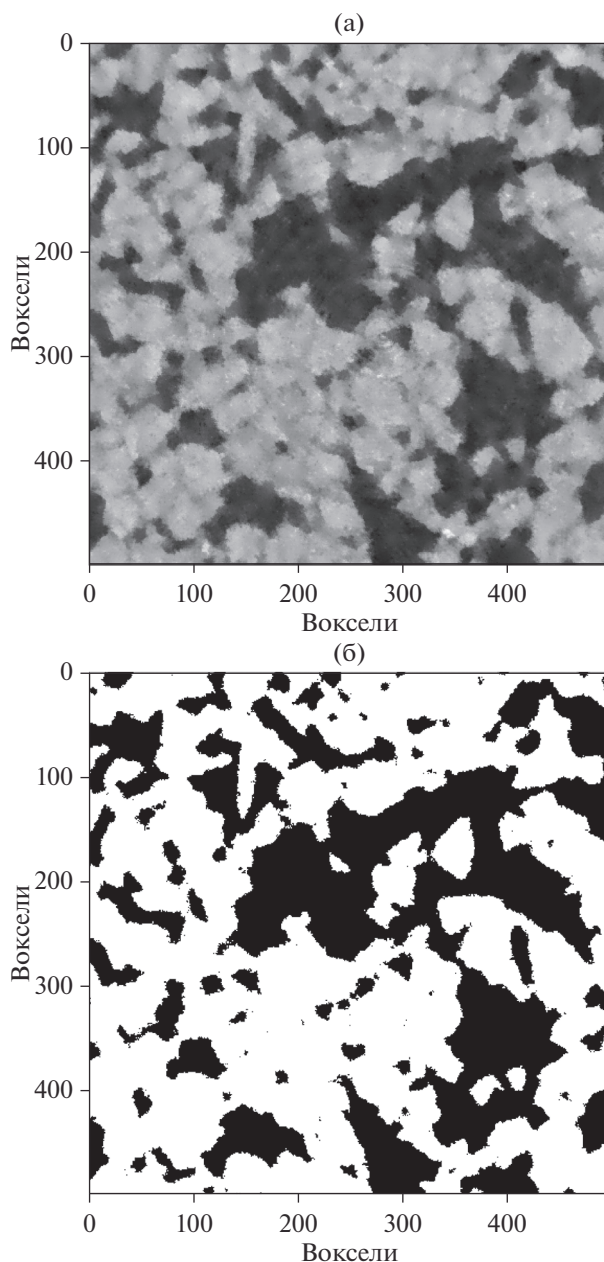




**Рис. 8.** Распределение закрытых пор по диаметру поры (в вокселях), (а) – исходное, (б) – после применения билатерального фильтра.

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 и метод маршрутирующих кубов [23]. В стереологическом подходе согласно второму основному стереометрическому соотношению [12, 13], значение удельной поверхности в 2 раза больше среднего числа пересечений пространственных поверхностей случайной секущей на единице длины. Рассчитанные значения удельной поверхности лежат в диапазоне  $0.35 \times 10^{-2}$ – $0.56 \times 10^{-2}$  м<sup>2</sup>/г ( $0.8 \times 10^4$ – $1.3 \times 10^4$  м<sup>-1</sup>). Значение удельной поверхности, рассчитанное с привлечением метода маршрутирующих кубов (использована реализация из библиотеки обработки изображений scikit-image), составило  $0.35 \times 10^{-2}$  м<sup>2</sup>/г ( $0.8 \times 10^4$  м<sup>-1</sup>). Полученные значения не совпали с результатом измерения удельной поверхности методом БЭТ. Рассчитан-



**Рис. 9.** Участок горизонтального сечения восстановленного изображения после фильтрации (а) и соответствующее бинаризованное изображение (б).

ная нами величина оказалась в 50 раз меньше. Мы объясняем это различие пространственного разрешения данных методов. При использовании прибора Sorbi-M речь идет об атомном разрешении, в то время как пространственное разрешение томографического метода в нашем случае составляло 9 мкм. Как указывают авторы работы [24], параметр удельная поверхность предпочтителен для анализа мезопористых структур, и независимые методы показывают хорошую воспроизводимость результатов при их сопоставлении, в то время как в микропористых системах размеры



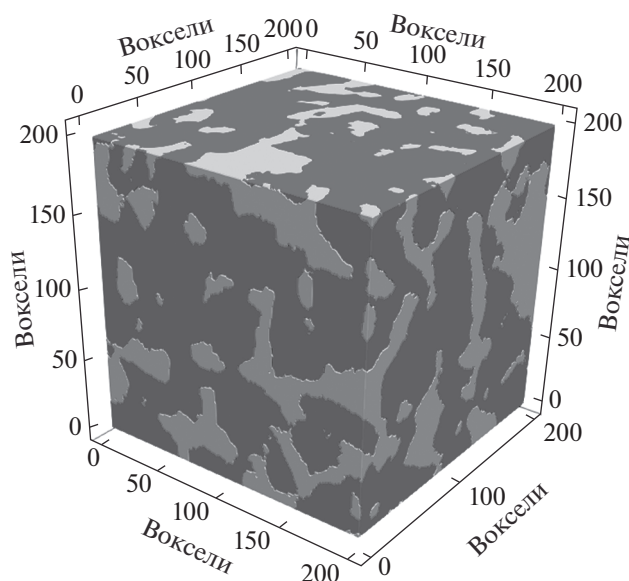


Рис. 10. Участок восстановленного объема после выполнения операций фильтрации и бинаризации, темным обозначен материал пористого фильтра, светлым — поры.

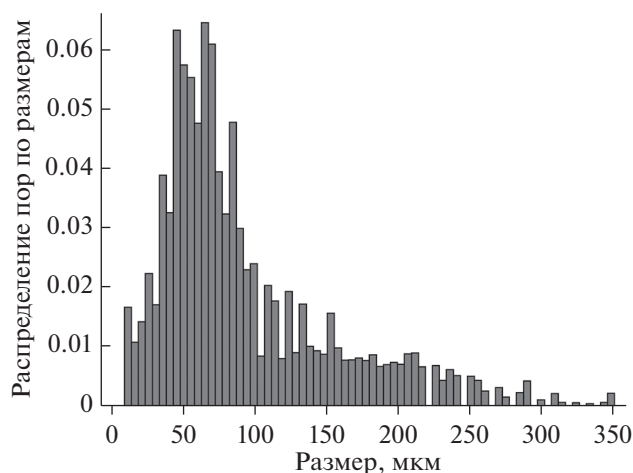


Рис. 11. Распределение пор по размерам.

элементов структуры и пор могут быть соизмеримы с размерами молекул, и определение данного параметра бывает сопряжено с неприемлемыми допущениями.

Распределение пор по размерам, представленное на рис. 11, получено с помощью программного обеспечения PoreSpy [16]. Основное количество пор имеет размер от 35 до 90 микрон.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Интерес к металлокерамическим мембранам, применяемым в фильтровальном оборудовании, обусловлен их устойчивостью в химически и биологически агрессивных средах. Их важной характеристикой является пористость. Это совокупная характеристика размеров и количества пор. Из-

менение параметров технологического процесса создания мембран влечет за собой изменение их морфологической структуры, что, в свою очередь, меняет пористость. Метод рентгеновской томографии позволяет контролировать внутреннюю локальную структуру мембраны без ее физического разрушения. Визуализация результата технологического процесса предоставляет возможность оценивать, как изменение того или иного параметра технологического процесса влияет на внутреннюю структуру мембраны, и таким образом, оптимизировать процесс создания. В дополнение к этому, появляется возможность расчета интегральных параметров структуры, таких как пористость, удельная поверхность и распределение пор по размерам.

В данной работе представлены результаты томографического исследования металлокерамической мембраны, полученной методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Томографическая реконструкция проводилась методом обратного проецирования с фильтрацией и коррекцией на эффект “ужесточения пучка”. Впервые показано, что однопиксельные поры и “висячие камни” влияют на расчетные характеристики мембран. Мы использовали этот факт в нашей стратегии обработки данных. Дополнительная математическая обработка (билатеральная фильтрация и бинаризация методом Оцу для несбалансированных классов) применялась к результату реконструкции, чтобы оценить пористость изучаемого образца, его удельную поверхность и построить распределение пор по размерам. Следует отметить, что 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 финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований РФФИ (гранты № 18-29-26019 и 18-29-26028) и частично при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках государственного задания Федерального научно-исследовательского центра “Кристаллография и фотоника” Российской академии наук в части томографических измерений.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Papadias D.D., Ahmed S., Kumar R. // Energy. 2012. V. 44. № 1. P. 257. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.06.031>
2. Jiang Z., Xiao T., Kuznetsov V.L. et al. // Philos. Trans. Roy. Soc. A. 2010. V. 368. P. 3343. <https://doi.org/10.1098/rsta.2010.0119>
3. Стрижак П.Е. Влияние размера наночастиц металлов и оксидов на их каталитические свойства // Российский конгресс по катализу “РОСКАТАЛИЗ”, 3–7 октября 2011 г., Москва. С. 121.

4. Уваров В.И., Лорян В.Э., Боровинская И.П. и др. // Новые огнеупоры. 2018. № 4. С. 133. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2018-4-133-135>
5. Arns C.H., Bauguet F., Sakellariou A. et al. // *Petrophysics*. 2005. V. 46. № 04. P. 260.
6. Надеев А.Н., Казак А.В., Варфоломеев И.А. и др. // Нефть. Газ. Новации. 2013. № 4. С. 23.
7. Flin F., Lesaffre B., Dufour A. et al. // In: *Physics and Chemistry of Ice 2010*. Eds. by Furukawa Y., et al. Sapporo: Hokkaido University Press, 2011. P. 321.
8. Chukalina M., Nikolaev D., Gulimova V. et al. // *J. Appl. Crystallogr.* 2015. V. 48. № 3. P.693. <https://doi.org/10.1107/S1600576715006214>
9. Hayashi K., Wataru S., Yogo T. // *J. Asian Ceram. Soc.* 2014. V. 2. № 4. P. 429. <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2014.09.003>
10. Jörg P., Meier F., Friess H. et al. // *Int. J. Heat and Fluid.* 2008. V. 29. № 1. P. 315. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatfluidflow.2007.09.001>
11. Tariq F., Haswell R., Lee P.D. et al. // *Acta Mater.* 2011. V. 59. № 5. P. 2109. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.12.012>
12. Petrasch J., Wyss P., Steinfeld A. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 2007. V. 105. № 2. P. 180. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2006.11.002>
13. Petrasch J., Wyss P., Stämpfli R. et al. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. V. 91. № 8. P. 2659. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02308.x>
14. Chukalina M.V., Ingacheva A., Buzmakov A.V. et al. // In: Zoltay-Paprika Z, editor. *Proceedings of the 31st European Conference on Modelling and Simulation* ECMS; 2017 May 23–26; Budapest, Hungary. Digit-aldruck Pirrot GmbH Dudweiler, Germany. 2017. P. 270.
15. Бuzмаков А.В., Асадчиков В.Е., Золотов Д.А. и др. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 6. С. 980. <https://doi.org/10.1134/S0023476118060073>
16. Gostick J.T., Khan Z.A., Tranter T.G. et al. // *J. Open Source Softw.* 2019. V. 4. № 34. P. 1275. <https://doi.org/10.21105/joss.01275>
17. Тиунова О.В., Задорожная О.Ю., Непочатов Ю.К. и др. // Электрохимия. 2014. Т. 50. № 8. С. 719.
18. ГОСТ Р 50516-93 Мембраны полимерные. Метод определения точки пузырька плоских мембран / Госстандарт России. М., 1993.
19. Плаченов Т.Г., Колосенцев С.Д. Порометрия. Л.: Химия, 1988. 175 с.
20. Klobes P., Meyer K., Munro R.G. Porosity and Specific Surface Area Measurements for Solid Materials. NIST Recomm. Prat. Guid, 2006. 960 p.
21. Чукалина М.В., Бuzмаков А.В., Николаев Д.П. и др. // Измерительная техника. 2008. № 2. С. 19. <https://doi.org/10.1007/s11018-008-9015-3>
22. Kurita T., Otsu N., Abdelmalek N. // *Pattern recognition*. 1992. V. 25. № 10. P. 1231. [https://doi.org/10.1016/0031-3203\(92\)90024-D](https://doi.org/10.1016/0031-3203(92)90024-D)
23. Lorensen W.E., Cline H.E. // *ACM Siggr. Comput. Gr.* 1987. ACM21. № 4. P. 163. <https://doi.org/10.1145/37401.37422>
24. Фандеев В.П., Самохина К.С. // *Науковедение*. 2015. Т. 7. № 4 (июль–вгуст 2015). С. 1. <http://naukovedenie.ru>.

## μCT Analysis of Porous Cermet Membranes Using Enhanced Filtering and Binarization Algorithms

M. V. Grigoriev<sup>1</sup>, I. G. Dyachkova<sup>2,\*</sup>, A. V. Buzmakov<sup>2</sup>, M. A. Povolotsky<sup>3</sup>, V. V. Kokhan<sup>4</sup>,  
M. V. Chukalina<sup>2,3</sup>, V. I. Uvarov<sup>5</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Microelectronics Technology and High-Purity Materials of Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia*

<sup>2</sup>*Federal Scientific Research Centre “Crystallography and Photonics” of Russian Academy of Sciences, Moscow, 119333 Russia*

<sup>3</sup>*Institute for Information Transmission Problems (Kharkevich Institute) of Russian Academy of Sciences, Moscow, 127051 Russia*

<sup>4</sup>*Smart Engines, Moscow, 117312 Russia*

<sup>5</sup>*Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia*

\*e-mail: sig74@mail.ru

In this article, we present the results of tomography studies of the porous cermet membrane based on coarse aluminum oxide. It is important to have information about the internal morphological structure of the membrane to progress the metal-ceramic technology to manufacture the membranes with desired properties using the self-propagating high-temperature synthesis method. Closer look at X-ray Computed microtomography (μCT) data allow inspect the influence of the technology process parameters on the membrane morphology and thus on its properties. The tomographic measurements of the membrane have been carried out using a laboratory set-up. Complementary to 3D volume we have calculated porosity, pore size distribution and specific surface area using the binarized images. For the first time we have shown that, one-pixel size pores and “floating solids” affect the calculated values. We used the fact in our strategy of data treatment. The software that includes noise filtering and Otsu binarization has been developed for that. The obtained results validation has been done via comparison with other morphological characteristics evaluation methods. A good agreement has been found on the magnitude of porosity and pore sizes and the difference in values on the specific surface area.

**Keywords:** porous structures, high-temperature synthesis, computed tomography, porosity, filtration, Otsu binarization, stereological approach.