

УДК 620.179.1531.155

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИЦИОННЫХ ВЫСОКОПОРИСТЫХ ЯЧЕЙСТЫХ МАТЕРИАЛЛОВ РАССЕЯНИЕМ И ПОГЛОЩЕНИЕМ РАДИАЦИИ

Макаров А.М.

*Научный центр порошкового материаловедения, Пермь*

В статье приведены результаты исследования характеристик и микроструктуры композиционных пенометаллов методами рассеяния и поглощения  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - излучения, ЯМР-спектроскопии и рентгеновской томографии. Показано, что данные методы позволяют получить детальную информацию об исследованном материале. Комплекс неразрушающих методов позволил понять механизм образования, морфологию, структуру и свойства каталитического слоя в процессе его образования в композиционных пенометаллах, используемых в катализе.

Уникальная структура (рис.1) и свойства высокопористых ячейстых материалов (ВПЯМ): малая плотность при высокой прочности, предельно низкое гидравлическое сопротивление,

высокая коррозионная и термическая стойкость делает их одним из наиболее перспективных материалов в современной промышленности, в том числе и в качестве носителей катализаторов [1].

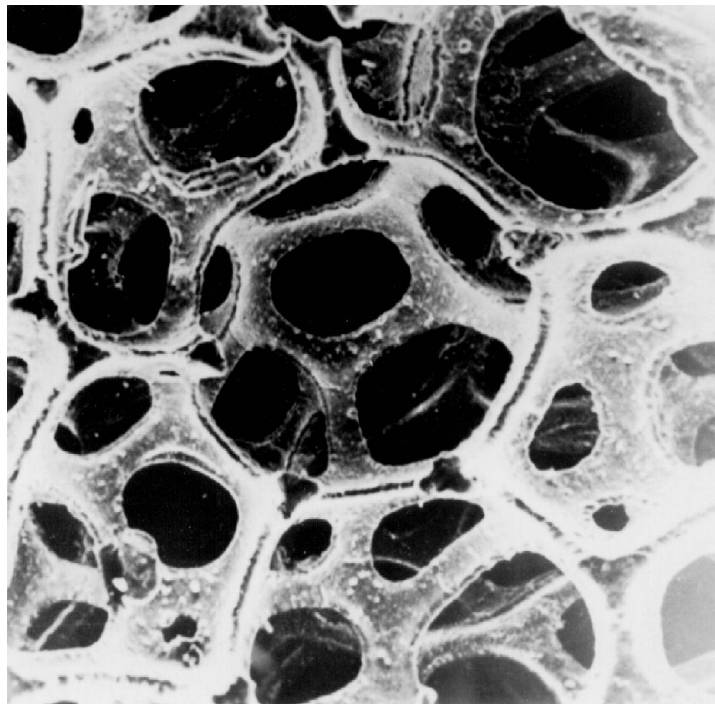


Рисунок 1. Структура высокопористого ячейстого металла.

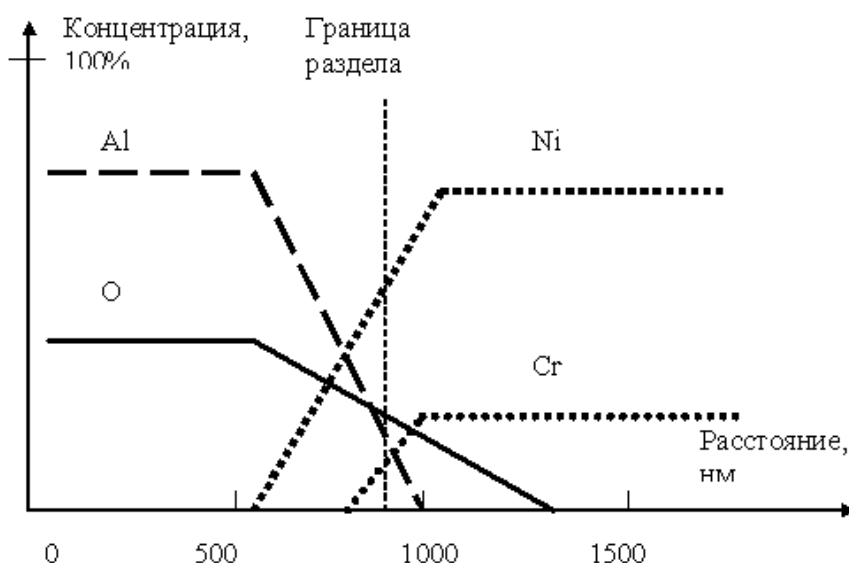
В процессе изготовления катализаторов на поверхность ВПЯМ наносится оксид алюминия, который является носителем активного компонента – платиновых металлов. Слой оксида алюминия толщиной 20-50 микрон, увеличивает рабочую поверхность блоков на два порядка. Масса вторичного носителя составляет 5-20% от массы блока. Качественные показатели блочных катализаторов на основе композиционных ВПЯМ зависят от концентрации и равномерно-

сти распределения элементов структуре композиционного ВПЯМ [2]. Методы исследования структуры и свойств композиционных ВПЯМ в настоящее время только появляются и наиболее информативными среди них являются неразрушающие радиометрические методы, дающий уникальную информацию по морфологии, составу, микроструктуре материала. Изучение литературных источников показало, что крайне мало исследовано влияние структуры пенометаллов на

рассеяние излучения [3]. Принимая во внимание специфическую макроструктуру и свойства ВПЯМ, были исследованы параметры рассеяния различных видов излучения в ВПЯМ.

Носитель каталитического слоя из ВПЯМ-нихрома может проявить существенное снижение адгезии покрытия из-за образования на границе раздела ВПЯМ-нихром/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  собственной оксидной пленки внутренние напряжения в которой приводят к отслоению подслоя. Качество сцепления любой пленки с подложкой косвенно может быть оценено по строению профиля рас-

пределения элементов на границе раздела. Для оценки ширины диффузионной зоны и профилей распределения химических элементов в ней, объективные данные были получены методом резерфордовского обратного рассеяния альфа-частиц, имеющего большую разрешающую способность. Выявлено наличие диффузионного оксидного барьера на ВПЯМ из нихрома, образующегося в условиях технологической термообработки в окислительной среде (воздух) при температурах до  $600\text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 2).



**Рисунок 2.** Профиль распределения элементов в пограничном слое на основе расчета энергетических спектров рассеяния альфа-частиц с энергией 3 МэВ

Бета-частицы, проходящие через вещество, теряют энергию и отклоняются от своего первоначального направления, т.е. рассеиваются. Для радиоизотопных источников бета-частицы имеют энергию в интервале  $10^4 - 10^7$  эВ. Для этих энергий отклонение бета-частиц почти полностью обусловлено упругими соударениями с атомными ядрами, в то время как потери энергии (исключая практически ничтожные потери, вызванные тормозным излучением) происходят вследствие взаимодействия с электронами атомных оболочек. Для проведения исследований рассеяния бета-частиц в композиционных ВПЯМ была разработана и изготовлена радиометрическая установка. Исследована зависимость интенсивности бета-излучения, прошедшего через никелевый ВПЯМ от его плотности и пористости. Установлено, что в геометрии прямого луча с помощью бета-излучения источника стронций-90/иттрий-90 можно осуществить неразрушающий контроль пористости катализаторов на основе композиционных ВПЯМ. Хорошо регистрируются дефекты материала, в области микротре-

щин наблюдается резкое увеличение интенсивности регистрируемых бета-частиц. Экспериментально измеренная закономерность углового распределения бета-частиц, прошедших через ВПЯМ соответствует условию многократного рассеяния и близка к характеру распределения для компактных материалов.

Явление отражения (альбедо) излучения материалом в ядерной и радиационной физике рассматривается как явление обратно рассеянного излучения. Поле отраженного излучения несет информацию о химическом и агрегатном состоянии отражающего материала его геометрической конфигурации и расположения и может быть использовано для контроля параметров композиционного материала в процессе его получения. В таблице показано влияние макроструктуры ВПЯМ на альбедо бета-частиц для углов падения более  $45^\circ$ . Наблюдается существенное различие зависимости интенсивности обратно-рассеянного бета-излучения (ОРБИ) от угла падения бета-частиц для компактных материалов и ВПЯМ.

**Таблица 1.** Относительное альbedo бета-частиц для ВПЯМ из никеля (альbedo компактного никеля =1)

Пористость, %	Угол падения бета- частиц			
	15 <sup>0</sup>	30 <sup>0</sup>	45 <sup>0</sup>	60 <sup>0</sup>
97,36	0,844	0,94	0,73	0,58
97,19	0,9	0,86	0,62	0,61
97,80	0,94	0,85	0,66	0,65
97,97	0,95	0,85	0,74	0,73
95,17	0,71	0,7	0,68	0,79

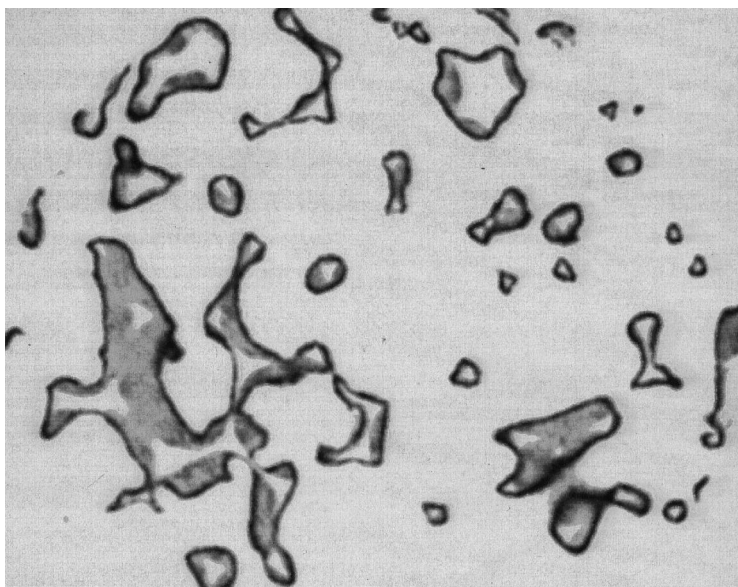
Исследования показали, что интенсивность ОРБИ существенно меньше для ВПЯМ, чем для компактного никеля и зависит от энергии бета-частиц. Так для никелевого ВПЯМ интенсивность ОРБИ по отношению к компактному никелю составляет: 0,7 для максимальной энергии бета-частиц 2,24 МэВ, 0,6 для максимальной энергии 670 кэВ, и 0,25 для максимальной энергии 220 кэВ (указаны максимальные энергии частиц в бета-спектре). Наблюдаемая зависимость является результатом многократного рассеяния бета-частиц в ВПЯМ. В связи с отсутствием теории многократного рассеяния бета-частиц интерпретация результатов углового распределения ОРБИ на ВПЯМ затруднительна, возможно наблюдаемый эффект связан с периодичностью пространственной структуры ВПЯМ. Интенсивность ОРБИ существенно зависит от пористости ВПЯМ для углов падения бета-частиц более 45°. Наибольшая зависимость ОРБИ наблюдается для углов 75° - 85°, для угла 85° функция имеет максимум в диапазоне пористости 95 %, для углов менее 75° и более 45° зависимость монотонная. Зависимость интенсивности ОРБИ от пористости ВПЯМ исследовалась для источников различной максимальной энергии бета-частиц, чувствительность метода коррелирует с наибольшей максимальной энергией бета-частиц. Проведенные исследования позволили разработать неразрушающий радиометрический способ и устройство для контроля пористости, количества и равномерности каталитического слоя на композиционных ВПЯМ [4].

На специально разработанной установке исследована зависимость плотности потока, рассеяния и поглощения от пористости и плотности композиционных ВПЯМ в случае регистрации потока фотонов рентгеновского и гамма излучения, прошедших через материал с целью применения данной методики в неразрушающем контроле структуры ВПЯМ. Зависимость носит линейный характер. Проведенные исследования с использованием ядерного гамма-резонансного

метода зондовой мессбауэровской спектроскопии, выявили частичное замещение ионов хрома поверхностного слоя ионами алюминия вторичного носителя, усиливающее адгезионную прочность к поверхности ВПЯМ до 40 г/мм<sup>2</sup>. Методом ядерного магнитного резонанса на ядрах <sup>27</sup>Al исследована кристаллическая структура образцов оксида алюминия на ВПЯМ. Установлено соотношение октаэдрических и тетраэдрических координированных ионов алюминия, равное 1:2,7. Показано, что вид спектра ЭПР гамма-оксида алюминия соответствует взаимодействию неспаренного электрона образующегося катион-радикала с одним или двумя эквивалентными ядрами алюминия <sup>27</sup>Al в зависимости от состояния поверхности оксида.

Проведены нейтроноструктурные измерения и изучен эффект малоуглового рассеяния нейтронов на композиционных ВПЯМ. Структурное состояние и фазовый состав образцов были определены с помощью рассеяния нейтронов на дифрактометрах, установленных на горизонтальных каналах реактора ИВВ-2М. Разработана методика для комплексного расчета по данным малоуглового рассеяния нейтронов таких характеристик катализаторов как фрактальная размерность, размер частиц, удельная поверхность. Методом рассеяния нейтронов в области малых углов показано, что полученное покрытие имеет кубическую структуру (пространственная группа Fd3m). Параметр решетки равен  $a = 0.79$  нм, элементарной ячейке  $\gamma$ - фазы оксида алюминия содержится 10.667 формульных единиц. Определены из данных малоуглового рассеяния нейтронов величина удельной поверхности, средний размер, концентрация частиц и их распределение по размерам. Данный неразрушающий метод анализа позволяет анализировать весь объем образца.

Равномерное распределение высокодисперсной платиновой черни по структуре композиционного ВПЯМ подтверждено рентгеновской томографией (рис.3).



**Рисунок 3.** Рентгеновская томограмма распределения Pt (выделена темным слоем) в сечении композиционного ВПЯМ NiCr/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### Заключение

Для анализа структуры и свойств композиционных материалов использованы модифицированные методы мессбаэровской, ЯМР и ЭПР спектроскопии комплекс радиометрических методов с использованием обратного рассеяния и поглощения альфа-частиц, бета- и гамма-излучения, рассеяния нейтронов, компьютерной рентгеновской томографии. Разработана оригинальная методика контроля качества катализаторов на основе композиционных ВПЯМ обратным рассеянием бета-излучения (ОРБИ).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анциферов В.Н., Макаров А.М., Лямина О.А., Карасик А.С.//Неразрушающий метод оп-

ределения лантана и церия в высокопористых каталитических блоках/"Заводская лаборатория", № 8, 1999 г. с.25.

2. Фёдоров А.А. //Высокопроницаемые ячеистые катализаторы. - Екатеринбург: УрО РАН, 1993. - 228 с.

3. Филимонова И.В.//Структурообразование и свойства высокопористого блочного катализатора окисления молекулярного водорода: Дисс. Канд. хим.наук. Пермь, Пермский государственный технический университет, 1998 г. -141 с.

4. Элвин Б.Стайлз//Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика. -М.: Химия, 1991.-240с.

## INVESTIGATION OF STRUCTURE OF COMPOSIT HIGH POROSITY CELLULAR MATERIALS BY DISSIPATION AND ABSORPTION OF RADIATION

Makarov A.M.

The paper is a review of studies in which dissipation and absorption of α-, β-, γ-, neutron radiation, NMR-spectroscopy and X-ray tomography has been used to characterise the microstructure of composit foam metals. The technique is shown to be suitable for imaging these materials with a lot of detail. Complex of no-destroyed methods available to produce a good understanding of the mechanism of genesis, morphology, structure and properties of catalytic layer during its manufacturing in composit foam metals, used in catalysis.