

Nowoczesne technologie materiałowe stosowane w przemyśle lotniczym Modern material technologies in aerospace industry

Materiały lotnicze o zaawansowanej strukturze (monokryształ, krystalizacja kierunkowa) Aeronautical materials of advanced structure (monocrystal, directional crystallization)

Uniwersytet Rzeszowski, Politechnika Rzeszowska, Politechnika Łódzka, Politechnika Warszawska

Tytuł rozwiązania Innowacyjnego
Title of the innovative solution

Kontrola zanieczyszczeń pierwiastkami z grupy żelaza materiałów stosowanych na rdzenie i formy ceramiczne metodą spektrometrii elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR).
Impurities control of elements of the iron group, materials used for ceramic cores and shapes by using the electron paramagnetic resonance (EPR) method.

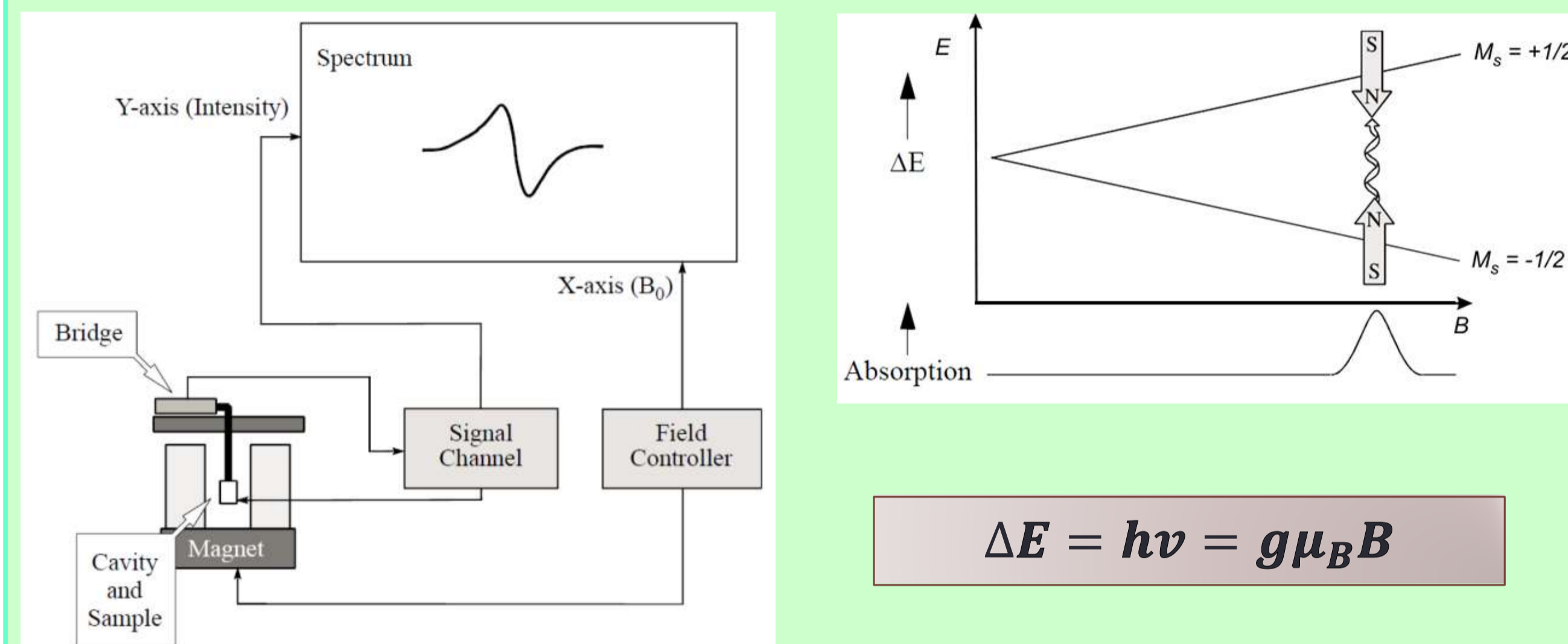
Krótki opis rozwiązania
Brief description of the solution

Wykrywanie zanieczyszczeń, które posiadają niesparowany spin elektronowy: jony z grupy żelaza, metale przejściowe, wolne rodniki oraz defekty i domieszki np. azot w diamencie o bardzo niewielkiej zawartości.
Metoda EPR jest jedną z najczulszych metod badawczych.
Można badać materiały proszkowe, ciecze lub kryształy.
Można wykrywać zmiany wartości ciwości, uzyskiwać informacje o wiązaniach chemicznych i oddziaływaniach jonów z siecią.
Opracowano prostą metodę pomiarów zanieczyszczeń w oparciu o charakterystyczne linie widma EPR

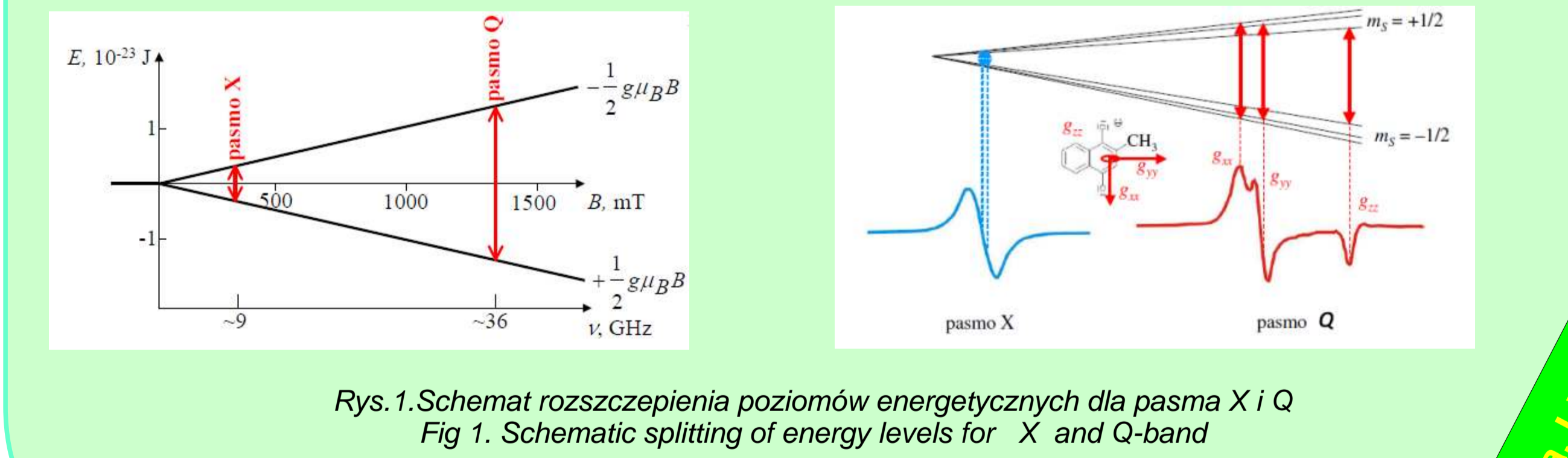
Detection of impurities, which have an unpaired electron spin: ions from the iron group, transition metals, free radicals and defects and dopants, e.g. the nitrogen in a diamond with a very low content.
EPR method is one of the most sensitive test methods.
We can investigate powder materials, liquids or crystals.
We can detect changes of valences, to obtain information about chemical bonding and ion interactions with the crystal lattice.
We have developed a simple methodology for the measurements of impurities, based on characteristic lines of EPR spectra.

Graficzna prezentacja rozwiązania innowacyjnego
Visualization of the innovative solution

Metoda EPR EPR method



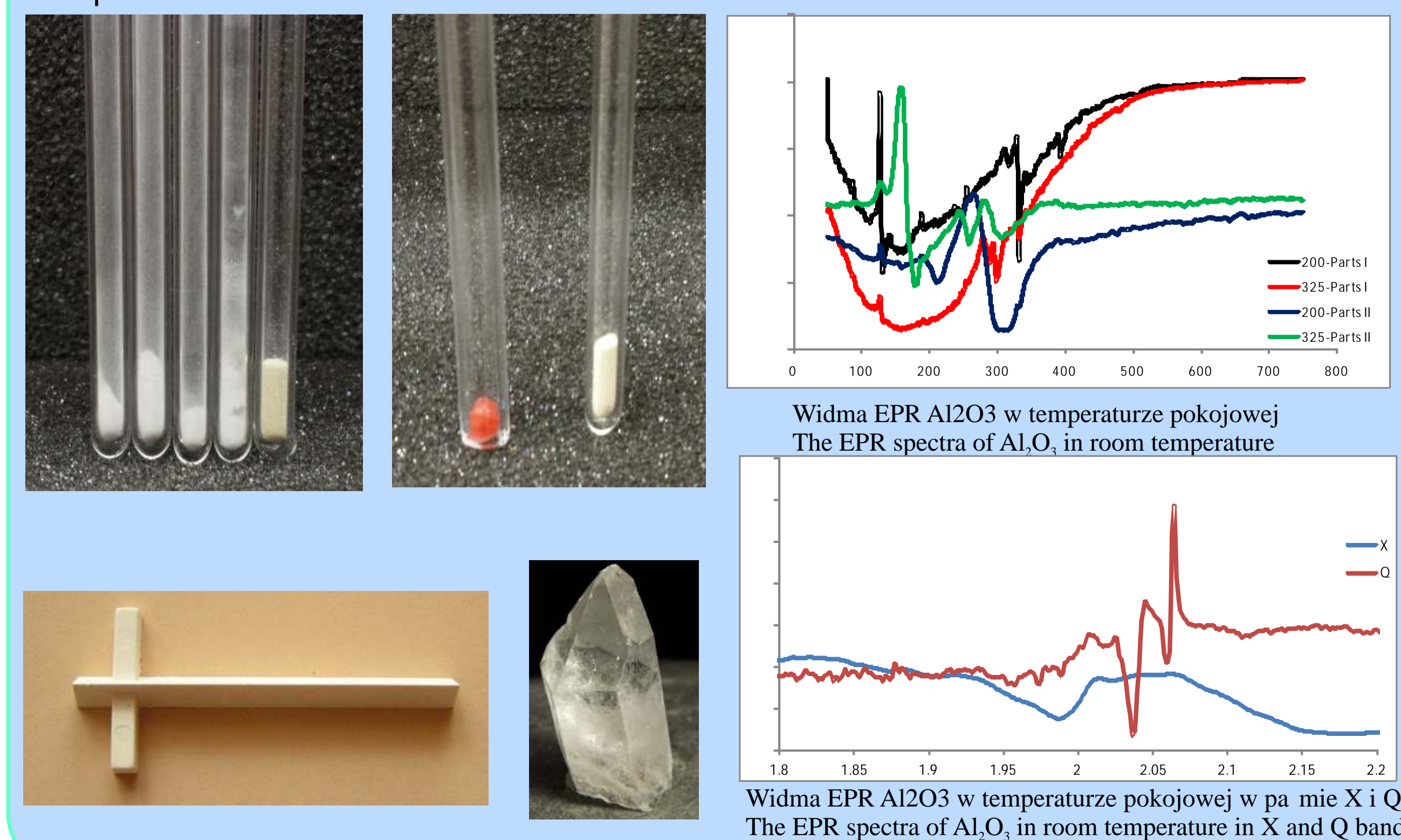
Spektrometr EPR
EPR spectrometer



Rys. 1. Schemat rozszczepienia poziomów energetycznych dla pasma X i Q
Fig. 1. Schematic splitting of energy levels for X and Q band

Materiał do badania i widma EPR

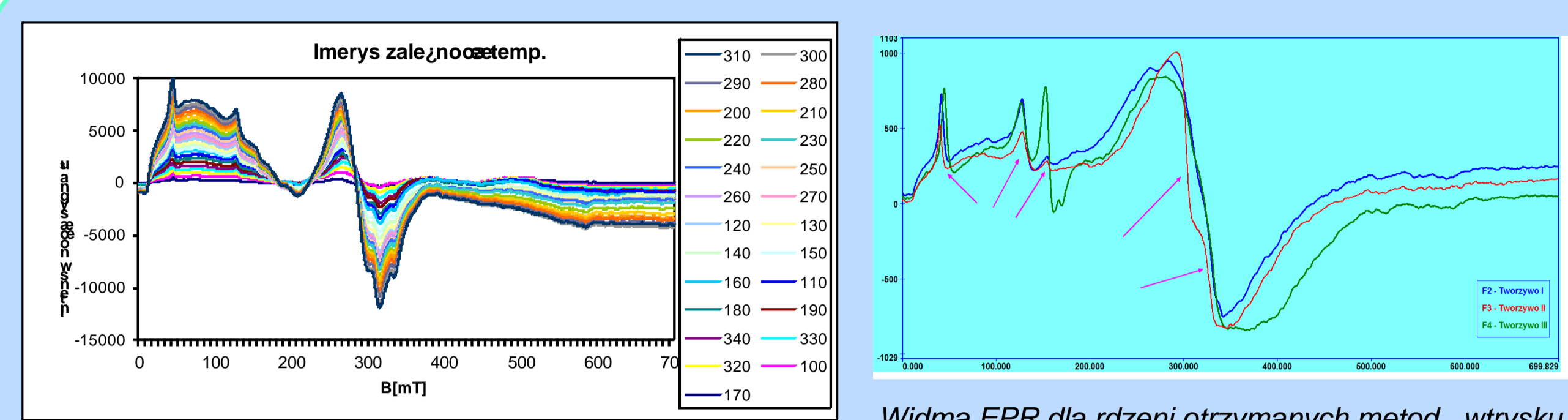
Metodą EPR można badać proszki, ciała stałe, ciecze, kryształy, materiały ceramiczne itp. Przykładowe próbki przedstawiono poniżej.
Material for investigations and EPR spectra
EPR can be studied powders, solids, liquids, crystals, ceramics like. Examples of the sample are shown below.



Widma EPR Al2O3 w temperaturze pokojowej
The EPR spectra of Al2O3 in room temperature

Widma EPR Al2O3 w temperaturze pokojowej w paśmie X i Q
The EPR spectra of Al2O3 in room temperature in X and Q band

Graficzna prezentacja rozwiązania innowacyjnego
Visualization of the innovative solution



Widma EPR dla rdzeni otrzymanych metodą wtrysku
Wysokociśnieniowego (strzałkami zaznaczono linie ułamek do identyfikacji jonów Cr3+ i Fe3+)
EPR spectra for ceramic core obtained by high-pressure injection method, (lines marked with arrows used to identify the Cr3+ and Fe3+ ions)

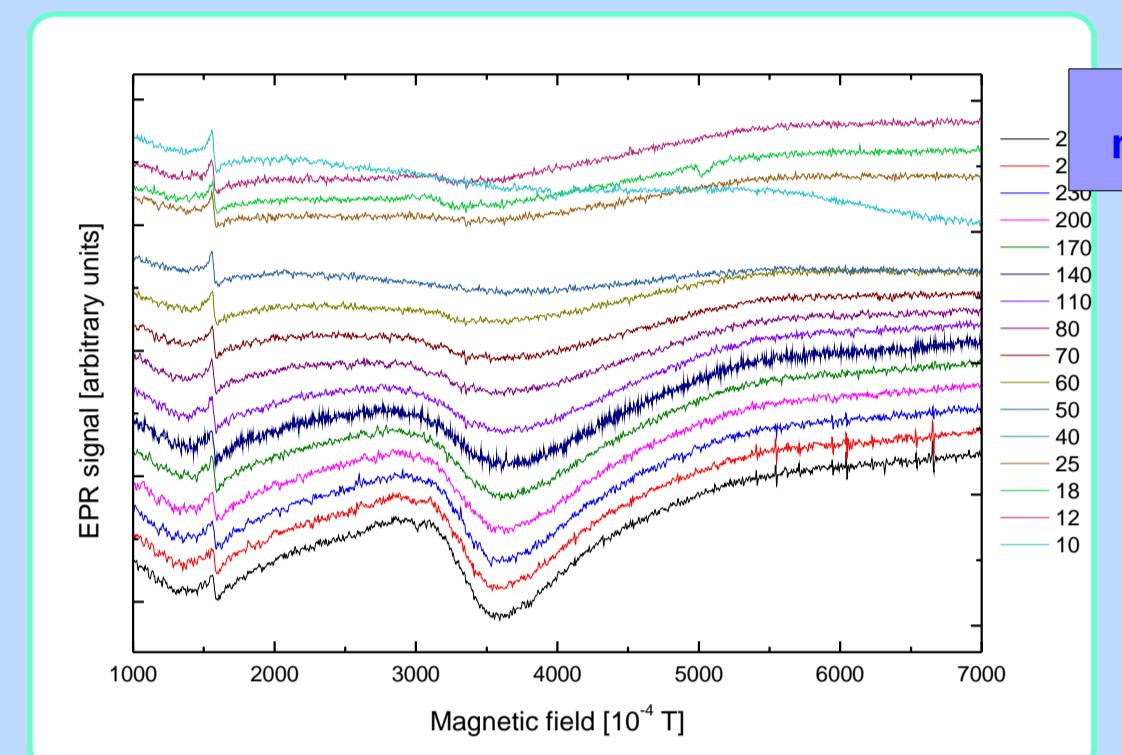
Orbach Model
The estimation of the spin-lattice relaxation time T1 can be made using the conventional method of line broadening, using the expression:

$$T_1^{-1} = 2.8 \times 10^{10} \pi g \Delta B$$

In the temperature range 140 – 370 K the relaxation time T1 is governed by the Orbach process:

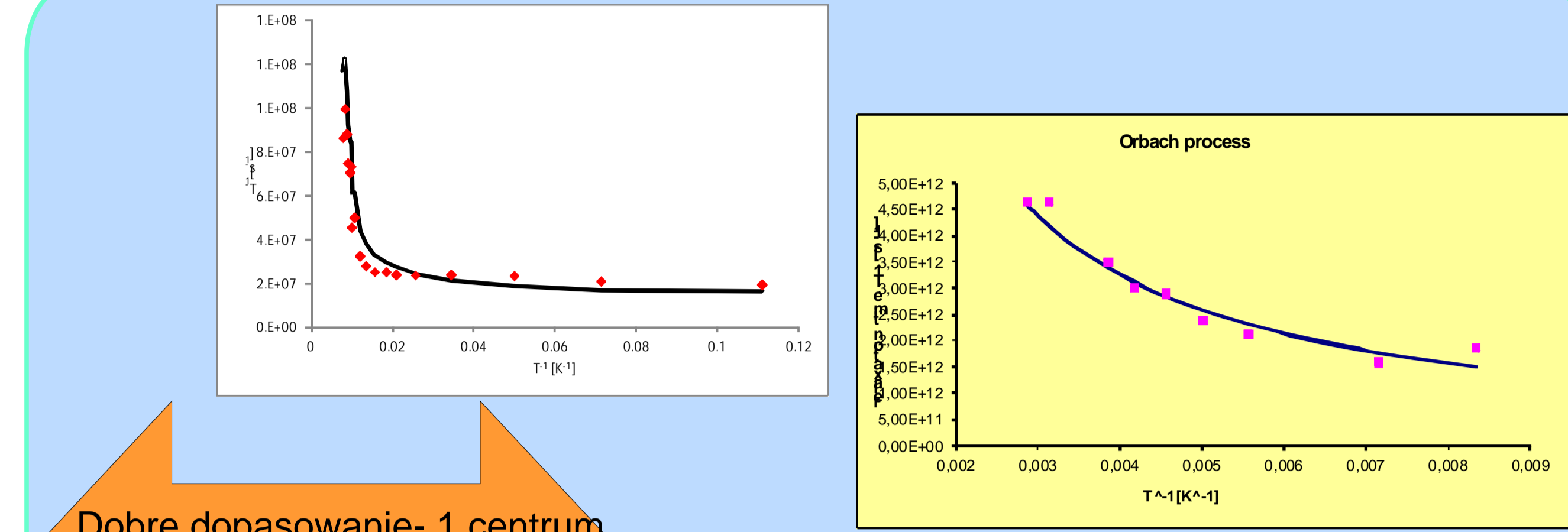
$$T_1^{-1} = A \left(\exp\left(\frac{\delta}{k_B T}\right) - 1 \right)^{-1}$$

where δ represents the energy splitting between the ground paramagnetic centers state and the first excited state, whereas A is a constant characteristic of the Orbach process (in s⁻¹)



Widma EPR w paśmie X dla multitu (0.07) w zależności od temperatury próbki 1.
Temperature dependence of EPR spectra in X-band for multite (0.07) sample 1

Graficzna prezentacja rozwiązania innowacyjnego
Visualization of the innovative solution



Dobre dopasowanie - 1 centrum
A good fit - 1 center

Brak dopasowania - min. 2 centra
No adjustment - min. 2 centers

Zależność od temperatury czasu relaksacji dla multitu (pkt. dane do wiadczalnej, linia - dopasowanie teoretyczne modelem Orbacha)
Temperature dependence of the spin-lattice relaxation time T1 of the multite 0.12. The solid curve is an exponential fit to the obtained data by the Orbach equation.

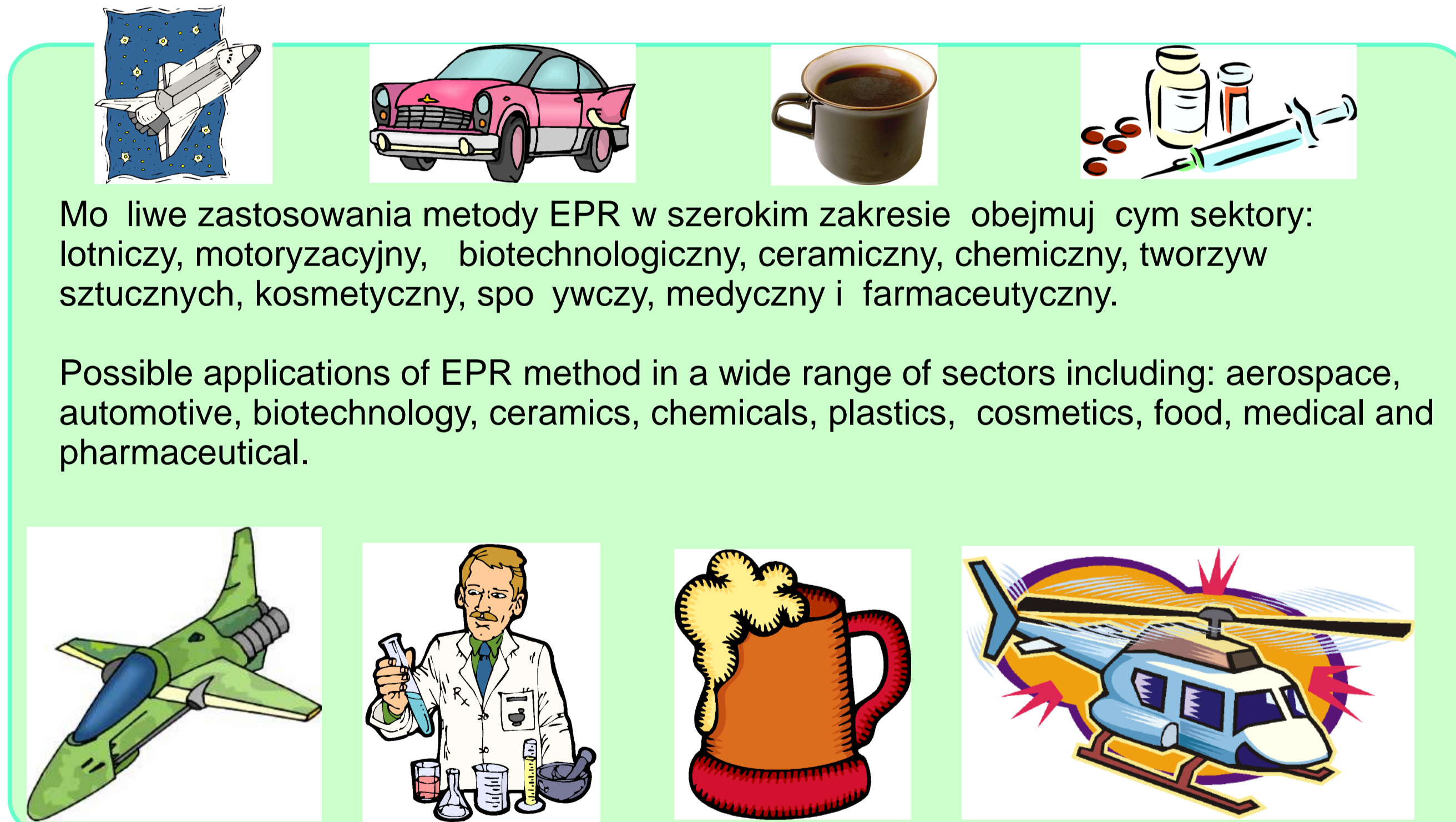
Zależność od temperatury czasu relaksacji dla ZrO2 i rdzenia ceramicznego (pkt. dane do wiadczalnej, linia - dopasowanie teoretyczne modelem Orbacha lub innym)
Temperature dependence of the spin-lattice relaxation time T1 of the ZrO2 and ceramic cores. The solid curve is an exponential fit to the obtained data by the Orbach equation.

Zalety i ograniczenia rozwiązania innowacyjnego
Advantages and restrictions of innovative solution

Przygotowanie rzetelnych wzorców dla pomiarów ilościowych metodą EPR wymaga zaawansowanych technik analitycznych, dużej precyzji i czasochłonnych pomiarów niezbędnych dla statystycznego opracowania wyników, pozwala jednak na uzyskanie informacji niedostępnych innymi metodami, szczególnie ze względu na wysoką czułość metody EPR. W przypadku złożonych widm EPR istnieje możliwość uzyskania ilościowej informacji o poszczególnych centrach paramagnetycznych przy zastosowaniu różnych warunków rejestracji (temperatury, poziomu mocy, częstotliwości) a także w traktowaniu chemicznym badanej próbki, co w korzystnych przypadkach pozwala na wyeliminowanie jednych sygnałów a wzmocnienie innych. Ograniczeniem jest możliwość badania materiałów, które mają niezeraowy wypadkowy spin.

Preparation of reliable benchmarks for measuring quantitative methods requires EPR advanced analytical techniques, precision and time-consuming measurements needed for statistical analysis of results, however, allows to obtain information inaccessible by other methods, particularly due to the high sensitivity EPR methods. In the case of complex EPR spectra are High flexibility in obtaining quantitative information about individual paramagnetic centers using different registration conditions (temperature, power level, frequency) and the treatment chemical test sample, which in preferred embodiments allows for the elimination of some signals and strengthening others. Limitation is the ability to test materials that have a non-zero resultant spin.

Możliwe zastosowania w lotnictwie i innych gałęziach gospodarki
Examples of application in aviation and other branches



Oferta dla przemysłu
The offer for industry

Pomiary poziomu zanieczyszczeń jonami z grupy żelaza w proszkach na rdzenie i formy ceramiczne stosowanych w przemyśle lotniczym. Identyfikacja domieszek w kryształach, wiałowodach oraz półprzewodnikach. Dla przemysłu medycznego, biotechnologicznego i spożywczego. Badanie wpływu różnych substancji chemicznych występujących w żywności lub suplementach diety na poziom wolnych rodników w organizmie, lub na własności antyoksydacyjne tych suplementów. Można również badać krótkożyjące rodniki z wykorzystaniem pułapek spinowych.

The measurements of impurities of group iron ions in powders for ceramic cores and form used in the aerospace industry. Identification of impurities in the crystals, optical fibers and semiconductors. For the medical industry, biotechnology and food industries, studying the effects of various chemicals present in food or food supplements for the level of free radicals in the body, or on the antioxidant properties of these supplements. The ability to study short-lived radicals using spin traps.