

**LABORATORIA
APARATURA
BADANIA**

ISSN-1427-5619

LAB

4/2019

DWUMIESIĘCZNIK

**Spektrometria masowa MALDI TOF
w identyfikacji mikroorganizmów**

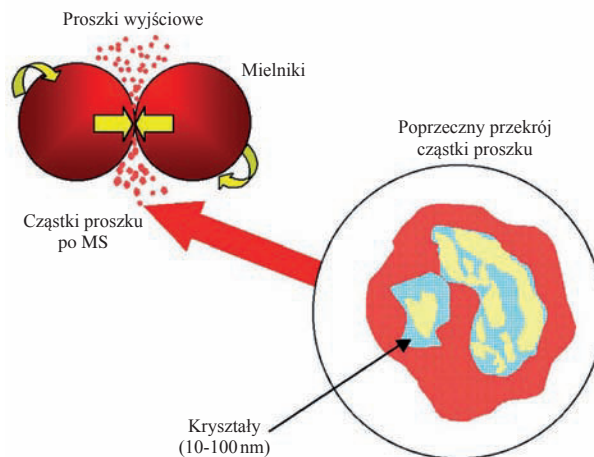
**Mechaniczna synteza
– wybrane techniki badawcze**



Mechaniczna synteza – wybrane techniki badawcze

Wirginia Pilarczyk*

Mechaniczna synteza (MS), nazywana też mechanicznym stopowaniem jest metodą otrzymywania stopów przez syntezę materiałów proszkowych podczas ich mielenia w młynkach wysokoenergetycznych. Proces mechanicznej syntezy przebiega w warunkach nierównowagi termodynamicznej, co jest związane z rozdrobnieniem mikrostruktury i generowaniem defektów. Zgromadzona energia w mielonym materiale powoduje powstanie komórkowej struktury dyslokacyjnej w obrębie pasm ścinania, która prowadzi do utworzenia granic ziarn. W wyniku tego struktura materiału wyjściowego staje się niestabilna i – w zależności od uwarunkowań termodynamicznych – powstały stop może mieć charakter roztworu stałego, materiału amorficznego, fazy międzymetalicznej lub mieszaniny faz [1, 2]. Podczas MS główną rolę odgrywa mechanicznie indukowana reakcja między proszkowymi składnikami stopu. W wyniku tego podczas mielenia może wystąpić zmiana składu fazowego i mikrostruktury powstałego materiału proszkowego. W procesie mechanicznej syntezy występuje zarówno kruszenie, jak i łączenie cząstek proszku (rys. 1).



Rys. 1. Zderzenia mielnik – proszek – mielnik podczas procesu mechanicznej syntezy

Istotą procesu mechanicznej syntezy jest oddziaływanie przemieszczających się kul (mielników) z cząstkami proszków oraz wzajemne oddziaływanie cząstek proszków. Podczas tych oddziaływań cząstki poddawane są silnym odkształceniom i w rezultacie tego pękają. W trakcie kruszenia cząstek tworzą się nowe, reaktywne powierzchnie. Spękanne fragmenty mogą łączyć się ze sobą podczas dalszych zderzeń. Zderzenie dwóch takich cząstek ze sobą może prowadzić do utworzenia cząstki złożonej o wymiarze większym niż cząstki składowe, wtedy proces MS przebiega już na nowych, wewnętrznych powierzchniach cząstek, których skład chemiczny się zmienia.

Jakościowa i ilościowa analiza fazowa materiału proszkowego w stanie po mechanicznej syntezie

Wykorzystanie badań rentgenowskich dostarcza szczegółowych informacji na temat składu jakościowego i ilościowego materiału proszkowego po mechanicznej syntezie. Badania właściwe prowadzono za pomocą dyfraktometru Philips PW 1140 z rejestracją cyfrową. W badaniach stosowano filtrowane promieniowanie anody kobaltowej o napięciu 35 kV i prądzie żarzenia 20 mA. Rejestrację badanych linii dyfrakcyjnych prowadzono w zakresie kątowym od $30 \div 110^\circ$ z krokiem $0,05^\circ$. Czas zliczeń w punkcie pomiarowym wynosił 10s. Tak zarejestrowany dyfraktogram zasto-

sowano do ilościowej analizy fazowej metodą Rietvelde [3]. Obliczenia wykonano wykorzystując oprogramowanie SIROQUANT.

Metoda Rietvelde jest metodą udokładniania modelu struktury krystalicznej i wykorzystuje wszystkie informacje zawarte w dyfraktogramie. Polega ona na dopasowaniu do dyfraktogramu eksperymentalnego dyfraktogramu teoretycznego, odpowiadającego zdefiniowanemu modelowi struktury.

Dyfraktogram teoretyczny obliczono na podstawie wstępnie założonego modelu strukturalnego faz wchodzących w skład badanej próbki. Postać dyfraktogramu teoretycznego sprecyzowano za pomocą kilku parametrów, takich jak: punkt zerowy licznika, czynniki skalujące, współczynniki kształtu tła, stałe sieciowe oraz współczynniki szerokości połówkowej refleksów dyfrakcyjnych.

Proces iteracji wykonywano wielokrotnie, aż do momentu uzyskania najlepszego dopasowania modelu teoretycznego do otrzymanego eksperymentalnie z dyfraktogramu. Parametry strukturalne otrzymano za pomocą metody najmniejszych kwadratów, porównując punkt po punkcie dyfraktogram eksperymentalny

z dyfraktogramem teoretycznym. Zastosowanie metody najmniejszych kwadratów wymagało utworzenia funkcji parametrów szukanych, która ma postać sumy ważonej kwadratów różnic między wartościami eksperymentalnymi a wartościami natężeń teoretycznych, obliczonych na podstawie założonego modelu strukturalnego (wzór 1). Sumowanie przebiegało po punktach pomiarowych, przy czym założono, że są niezależne. Funkcja parametrów szukanych ma postać:

$$R(\alpha) = \sum_i w_i [y_i^{eks} - y_i^{obl}(\alpha)]^2 \quad (1)$$

gdzie:
 α – zbiór wszystkich szukanych parametrów (dopasowanych w procesie iteracyjnym);
 w_i – waga statystyczna, która jest równa:

$$(w_i)^{-1} = y_i^{eks} \quad (2)$$

Tło modelowano za pomocą wielomianu zmiennej 2θ . Przy tych założeniach natężenie teoretyczne y_i^{obl} w i -tym punkcie dyfraktogramu obliczono jako:

$$y_i^{obl} = s \sum_k P_k L_k A_k |F_k|^2 G(\Delta\Theta_{ik}) P_k + y_i^{tlo} \quad (3)$$

gdzie:
 s – czynnik skalujący;
 \sum_k – suma po wszystkich refleksach dających wkład do natężenia promieniowania w i -tym punkcie;
 L_k – czynnik Lorentza i polaryzacyjny;
 F_k – czynnik strukturalny;
 P_k – czynnik krotności k -tego refleksu;
 A_k – czynnik absorpcyjny;

P_k – poprawka na obecność uprzywilejowanej orientacji w próbce;
 $G(\Delta\Theta_{ik}) = G(\Delta\Theta_i - 2\Delta\Theta_k)$ – funkcja kształtu linii dyfrakcyjnej o położeniu maksimum w punkcie $2\Theta_k$;
 y_i^{tlo} – modelowane natężenie tła w i -tym punkcie.

W wyrażeniu (3) na natężenie teoretyczne w i -tym punkcie dyfraktogramu zawarte są parametry (zbiór α), dopasowywane w procesie minimalizacji funkcji R . Parametry te można podzielić na cztery grupy:

1. parametry strukturalne, wchodzące w wyrażenie na czynnik strukturalny F ; są to parametry sieci, współrzędne atomowe i inne;
 2. parametry profilu linii dyfrakcyjnej, obejmujące parametry funkcji analitycznej, parametry modelowanej szerokości połówkowej, asymetrii, współczynniki wielomianu opisującego tło;
 3. parametry aparaturowe, tj. czynnik skalujący, poprawka na punkt zerowy licznika;
 4. parametry dające informację o próbce proszkowej, opisujące obecność uprzywilejowanej orientacji, wielkość kryształitów i mikroodkształceń, a w przypadkach próbek wielofazowych – udziały masowe poszczególnych składników.
- Metoda Rietvelda zastosowana do analizy ilościowej wymaga dodania do badanej próbki wzorca wewnętrznego w znanej ilości. W prowadzonym doświadczeniu wykorzystano jako wzorec korund (Al_2O_3), w znanej ilości równej 15% mas. badanej masy prób-

ki Fe-6,67% mas. C otrzymanej po różnych czasach MS. Udział masowy i -tego składnika w_i obliczono wg wzoru:

$$w_i = s_i \cdot \rho_i / C \quad (4)$$

gdzie:
 s_i – czynnik skalujący i -tej fazy (parametr dopasowywany w procesie udokładniania modelu struktury);
 ρ_i – gęstość i -tej fazy;
 C – parametr związany z ilością dodanego wzorca, jego gęstością oraz czynnikiem skalującym (dopasowywanym w metodzie Rietvelda).

Stosowanie wzorca wewnętrznego umożliwiło ocenę zawartości składnika amorficznego.

W przeprowadzonym procesie udokładniania modeli struktur dopasowywano następujące parametry:

1. czynniki skali;
2. współczynniki dopasowania tła;
3. parametry profilu linii dyfrakcyjnych;;
4. parametry komórek elementarnych.

Do analizy wyników wykorzystano funkcję pseudo-Voigta, która jest najczęściej stosowana do opisu profilu linii dyfrakcyjnych.

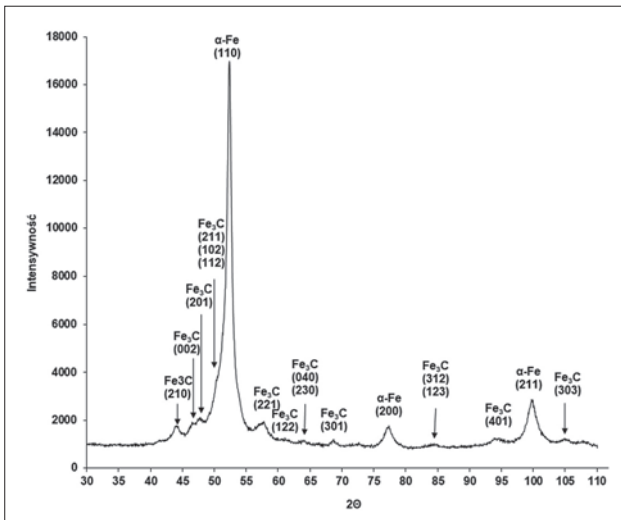
Na podstawie uzyskanych dyfraktogramów rentgenowskich materiału proszkowego oraz spieków, przeprowadzono pomiary wielkości ziarn (kryształitów) w oparciu o metodę Scherrera. Pomiar wielkości ziarn tą metodą polega na wyznaczeniu poszerzenia linii dyfrakcyjnej mierzonej w połowie jej maksymalnego natężenia, a następnie na podstawieniu jej do prze-

kształconego równania Scherrera, które ma następującą postać:

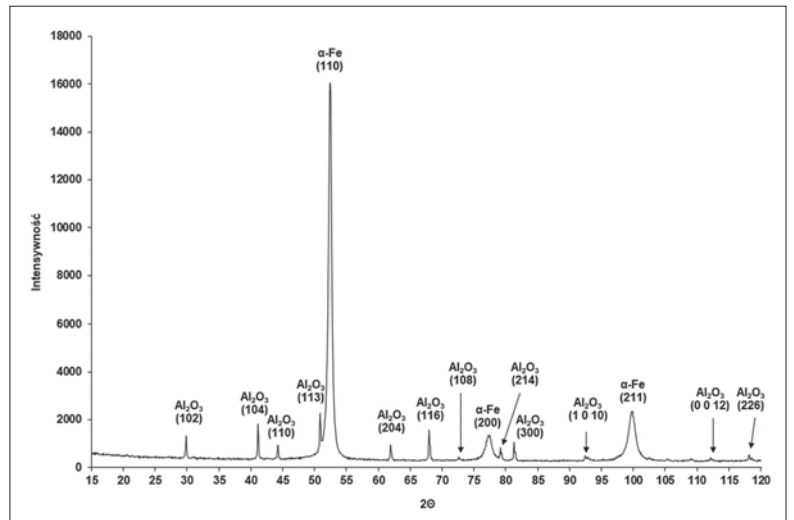
$$d = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \Theta_B} \quad (5)$$

gdzie:
 d – średnica ziarna (kryształitu);
 λ – długość fali zastosowanego promieniowania rentgenowskiego ($\lambda_{K\alpha Co} = 1,7928$);
 B – szerokość linii dyfrakcyjnej w skali kąta 2θ mierzona w połowie jej maksymalnego natężenia (w radianach);
 2θ – kąt ugięcia wiązki promieniowania odpowiadający maksimum braggowskiemu;
 K – stała Scherrera (dla układu regularnego i rombowego przyjmowana jest wartość stałej równa 0,9).

Badania rentgenograficzne wykonane na próbkach poddanych procesowi mechanicznej syntezy wykazały duże zmiany w składzie fazowym w stosunku do stanu wyjściowego stopu, tj. proszku stopu Fe-6,67% mas. C zmieszanych w moździerz agatowym. W stanie wyjściowym próbki badanego stopu mają strukturę krystaliczną. Na dyfraktogramie rentgenowskim stopu Fe-6,67% mas. C w stanie wyjściowym (rys. 2) zaobserwowano wąski wysoki refleks o dużej intensywności, charakterystyczny dla płaszczyzny (110) Fe- α , jak również wąskie refleksy charakterystyczne dla płaszczyzn (200) Fe- α oraz (211) Fe- α . Na dyfraktogramie tym zarejestrowano także linię dyfrakcyjną dla grafitu. Na dyfraktogramie wyznaczonym dla próbek po 50 godz. MS (rys. 3) stwierdzono pojawienie się wyraźnych



Rys. 2. Dyfraktogram stopu Fe-6,67% mas. C w stanie wyjściowym



Rys. 3. Dyfraktogram stopu Fe-6,67% mas. C w stanie wyjściowym oraz wzorca – Al_2O_3

odbić dyfrakcyjnych pochodzących od płaszczyzn cementytu: (210), (002), (201), (221), (301), (401). Ujawniono również mało wyróżniające się z tła refleksy pochodzące od płaszczyzn cementytu: (122), (312), (123) oraz (303) i (430) oraz zmniejszającą się intensywność linii dyfrakcyjnych charakterystycznych dla faz Fe- α .

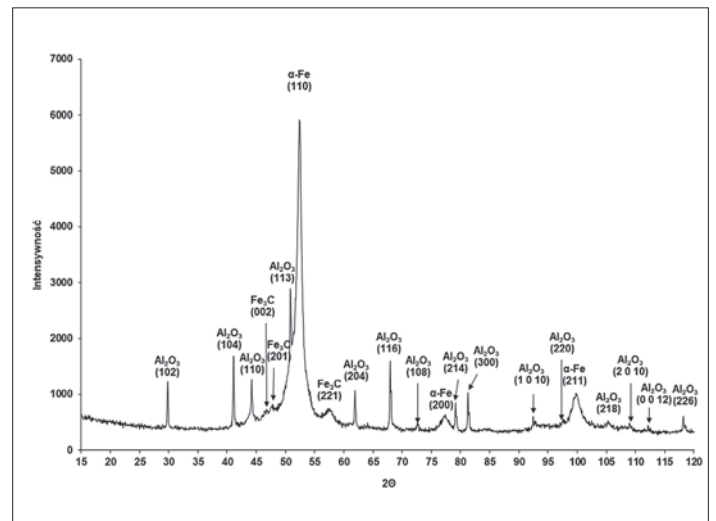
Dyfraktogram rentgenowski stopu Fe-6,67% mas. C oraz wzorca 15% mas. Al_2O_3 przedstawiono na rys. 3 i 4.

Na rysunku 5 przedstawione są dyfraktogramy eksperymentalny i teoretyczny oraz krzywa różnicowa. Dyfraktogram teoretyczny obliczono na podstawie informacji o strukturze składników fazowych próbki, wybranej funkcji do opisu kształtu refleksów oraz przebiegu tła w funkcji kąta 2θ . Natomiast krzywa różnicowa powstała jako różnica między natężeniami eksperymentalnymi a natężeniami teoretycznymi. Jej kształt wskazuje na dobre dopasowanie modelu do rzeczywiście obserwowanego dyfraktogramu.

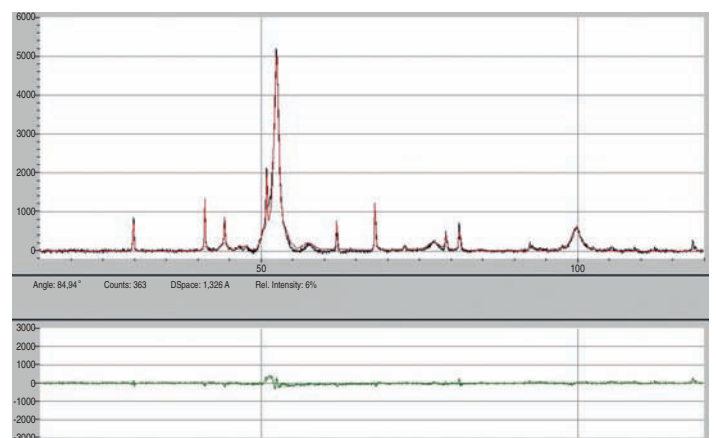
Badania rozkładu wielkości cząstek proszku

Podstawowym parametrem geometrycznym określającym materiał w postaci proszku jest wielkość jego cząstek. Wielkość cząstek materiału proszkowego jest istotnym czynnikiem decydującym o własnościach wytworzonego materiału litego.

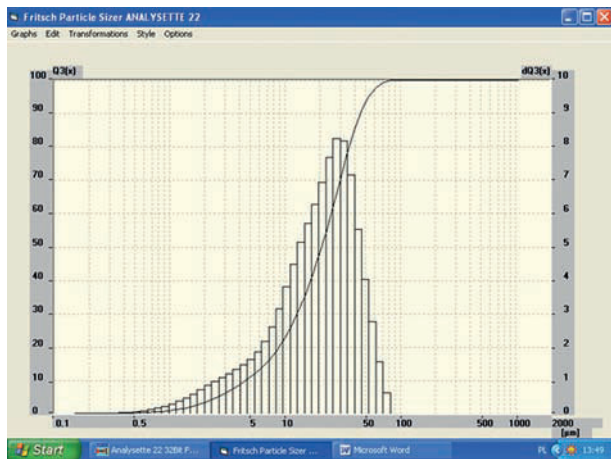
Badania rozkładu wielkości cząstek proszków otrzymanych po różnych czasach wysokoenergetycznego mielenia wykonano za pomocą laserowego analizatora ziarowego Analysette 22 firmy Fritsch (rys. 6). Laserowy analizator wielkości cząstek jest aparatem przeznaczonym do określania rozkładu rozmiarów cząstek stałych, w zakresie $0,1 \div 1250 \mu m$. Urządzenie składa się z lasera helowo-neonowego o mocy 5 mW, systemu optycznego, zbiorniczków pomiarowych dla zawiesin oraz modułu sterującego. Zbiorniczki pomiarowe wyposażone są w system mieszania mechanicznego i ultradźwiękowego oraz układ cyrkulacji, którego celem jest



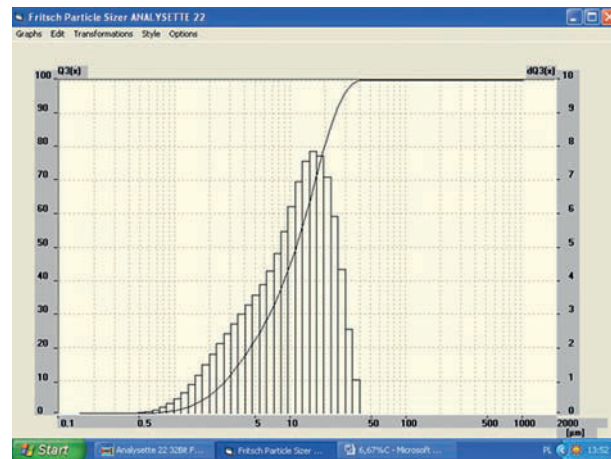
Rys.4. Dyfraktogram stopu Fe-6,67% mas. C po 50 godz. mechanicznej syntezy oraz wzorca Al_2O_3



Rys. 5. Dyfraktogramy z zaznaczonymi refleksami (część górna rysunku): eksperymentalny (kolor czarny) oraz teoretyczny (kolor czerwony) oraz krzywa różnicowa (część dolna rysunku) uzyskane metodą Rietvelde dla Fe-6,67% mas. C po 50 godz. MS



Rys. 6. Krzywa sumaryczna udziału procentowego oraz krzywa gęstości rozkładu wielkości cząstek proszku Fe-6,67% mas. C materiału wyjściowego



Rys. 7. Krzywa sumaryczna udziału procentowego oraz krzywa gęstości rozkładu wielkości cząstek proszku Fe-6,67% mas. C uzyskanego po 50 godz. mechanicznej syntezy

wyeliminowanie ewentualnej aglomeracji cząstek poddawanych pomiarowi.

Zastosowany analizator umożliwia analizę wielkości cząstek proszku w zawiesinie ciekłej (analiza mokra) lub w strumieniu przepływającego powietrza (analiza sucha). W przedstawionych badaniach zastosowano analizę mokrą.

Analizator pracuje w oparciu o zjawisko dyfrakcji monochromatycznej wiązki strumienia światła lasera, na granicy dwu ośrodków, które stanowią ciało stałe w przezroczystym nośniku. Obraz, jaki daje badana próbka jest porównywany przez układ elektroniczny z obrazem wzorcowym Fraunhofera [4]. Średnice frakcji ziarnowych przeliczane są komputerowo na podstawie odczytu parametrów geometrycznych uzyskanego obrazu. W rezultacie otrzymuje się dane dotyczące rozkładu rozmiarów cząstek znajdujących się w zawiesinie. Za pomocą programu komputerowego wyznacza się interpretację graficzną rozkładu wielkości cząstek, krzy-

wą sumacyjną oraz średnie wartości liniowych wymiarów cząstek proszku, a także takie wielkości jak np. odchylenie standardowe. Analiza wielkości cząstek za pomocą laserowego analizatora ziarnowego Analysette 22 nie zmienia struktury, ani rozmiarów badanych cząstek; jest to metoda bezinwazyjna o wysokiej klasie dokładności.

Proszki stopu Fe-6,67% mas. C w materiale wyjściowym charakteryzują się największym udziałem frakcji cząstek z przedziału 26÷35 μm (rys. 6). Cała populacja cząstek mieści się

w zakresie 0,3÷82 mm. Wielkość cząstki w materiale wyjściowym (tabela 1) wyrażono za pomocą średniej średnicy arytmetycznej równej 23,2 μm, wielkości najbardziej prawdopodobnej w populacji cząstek proszku (moda), wynoszącej 28,5 μm oraz reprezentatywnej średnicy cząstek dla 50% udziału w całej populacji cząstek proszku wynoszącej 20,7 μm (mediana).

Po 50 godz. mielenia następuje dalsze rozdrobnienie cząstek, których wielkość mieści się w zakresie 0,4÷40 μm. Największy udział cząstek ok.

7,9% stwierdzono dla cząstek z przedziału 16÷18 μm (rys. 7). Średnia średnica arytmetyczna całej populacji cząstek mielonych 50 godz. wynosi 12,6 μm, a moda jest równa 15,7 μm (tabela 2).

Prezentowane badania umożliwiają określenie wpływu parametru procesu MS tj. czasu mielenia na przemiany strukturalne zachodzące w stopie oraz na zmianę wielkości cząstek proszku podczas mechanicznej syntezy. W oparciu o wyniki badań strukturalnych przeprowadzonych metodami rentgenograficznymi można stwierdzić,

Tabela 1. Podstawowe parametry charakteryzujące populację cząstek proszku wyjściowego Fe-6,67% mas. C

Średnia średnica arytmetyczna	23,2μm	Moda	28,5μm
Średnia średnica geometryczna	16,9μm	Mediana	20,7μm
Średnia średnica kwadratowa	27,9μm	Odchylenie standardowe	4,8μm
Średnia średnica harmoniczna	9,042μm	Średnie odchylenie kwadratowe	12,6μm

Tabela 2. Podstawowe parametry charakteryzujące populację cząstek proszku Fe-6,67% mas. C uzyskanego po 50 godz. mechanicznej syntezy

Średnia średnica arytmetyczna	12,6μm	Moda	15,7μm
Średnia średnica geometryczna	9,5μm	Mediana	11,3μm
Średnia średnica kwadratowa	15,2μm	Odchylenie standardowe	3,5μm
Średnia średnica harmoniczna	6,1μm	Średnie odchylenie kwadratowe	6,9μm



że przy zastosowanych parametrach, MS powoduje zmiany zarówno w jakościowym składzie fazowym jak i zmiany udziałów objętościowych poszczególnych faz. Badania rozkładu wielkości cząstek wy-

kazują różnice w przebiegu rozdrabniania cząstek proszku. Wydłużenie czasu MS prowadzi do równowagi między pękaniem i łączeniem cząstek, co jest przyczyną ich podobnego kształtu i wielkości.

Literatura

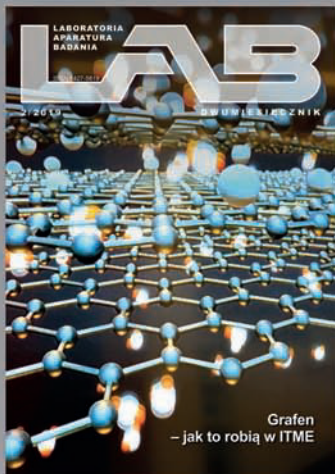
[1] Leonowicz M., Nanokrystaliczne materiały magnetyczne. Wydawnictwa Naukowo - Techniczne, Warszawa (1998).
 [2] Rajewski W, Jurczyk M., Inżynieria materiałowa 4 (2000) 145-148.

[3] Prace Instytutu Metalurgii Żelaza im. St. Staszica – Prace IMŻ 44 (1991).
 [4] Fritsch GmbH: Laser Particle Sizer Analysette-22, Instruction - Manual, Idar - Oberstein (1994).



Zamówienia na **prenumeratę dwumiesięcznika LAB** przyjmuje:

Zakład Kolportażu
 Wydawnictwa SIGMA-NOT Sp. z o.o.
 ul. Ku Wiśle 7
 00-707 Warszawa
 Tel. 22 840 35 89, 22 840 30 86,
 Faks 22 891 13 74
 mail: kolportaz@sigma-not.pl



Wpłaty na prenumeratę można dokonywać na ogólnie dostępnych drukach przelewu, przekazując środki na konto:
 Wydawnictwo SIGMA-NOT Sp. z o.o.
 ul. Ratuszowa 11, 00-950 Warszawa
 skr.poczt.1004

Bank PKO SA numer konta
81 1240 6074 1111 0000 4995 0197
 Na przelewie należy wpisać nazwę zamawianego tytułu i adres zamawiającego.



Prenumeratę można zamówić również w innych firmach kolporterskich lub wypełniając formularz zamówienia na portalu **lab.media.pl**