

## Ćwiczenie 1: Preparatyka materiałów do badań

PRZEDMIOT: NOWOCZESNE TECHNIKI BADAWCZE W INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ

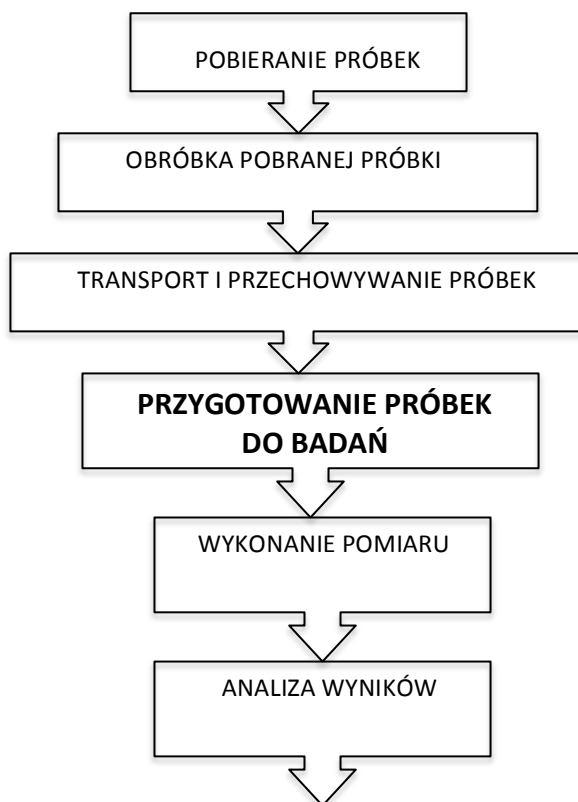
Opracowała: dr hab. Beata Grabowska

SPIS TREŚCI

1. WPROWADZENIE TEORETYCZNE.....	3
2. RODZAJE PRÓBEK.....	4
3. POBIERANIE PRÓBEK DO ANALIZY ILOŚCIOWEJ.....	4
4. PRZYGOTOWANIE PRÓBEK DO BADAŃ.....	5
4.1. Suszenie i liofilizacja.....	5
4.2. Rozdrabnianie.....	6
4.3. Przesiewanie.....	7
4.4. Mineralizacja i roztwarzanie.....	7
4.5. Ekstrakcja.....	9
5. PRZYKŁAD: PRZYGOTOWANIE PRÓBEK MATERIAŁÓW DO BADAŃ METALOGRAFICZNYCH.....	10
5.1. Pobranie próbki do badań z materiału.....	11
5.2. Przygotowanie zglądu.....	11
5.2.1. Szlifowanie.....	11
5.2.2. Polerowanie.....	11
5.2.3. Trawienie.....	12
6. SIECIOWANIE SPOIW POLIMEROWYCH.....	12
7. INSTRUKCJA DO ĆWICZENIA 1a.....	17
7.1. Temat ćwiczenia 1a: Przygotowanie próbki materiału do badań termooanalitycznych.....	17
7.2. Cel ćwiczenia:.....	17
7.3 Aparatura i sprzęt laboratoryjny.....	17
7.4. Odczynniki i materiały.....	17
7.5. Wykonanie ćwiczenia.....	17
7.6. Opracowanie sprawozdania.....	18
8. INSTRUKCJA DO ĆWICZENIA 1b.....	18
8.1. Temat ćwiczenia 1b: Przygotowanie próbki materiału do badań spektrofotometrycznych.....	18
8.2. Cel ćwiczenia.....	18
8.3. Aparatura i sprzęt laboratoryjny.....	18
8.4. Odczynniki i materiały.....	18
8.5. Wykonanie ćwiczenia:.....	18
8.6. Opracowanie sprawozdania.....	19

## 1. WPROWADZENIE TEORETYCZNE

Preparatyka materiałów do badań obejmuje szereg czynności związanych z odpowiednim przygotowaniem próbki, które to mają doprowadzić do wykonania poprawnego pomiaru pod względem jakościowym lub/i ilościowym. Preparatyka materiałowa ściśle związana jest z etapem przygotowania próbki lub próbek materiału do badań, który jest poprzedzony procesem ich pobierania (Rys. 1). Pobieranie próbek jest ustaloną procedurą postępowania i wymaga pobrania do badań części określonej substancji, materiału lub wyrobu, tak by zapewnić próbkę reprezentatywną dla całości. Pobrana do badań próbka musi odpowiadać materiałowi, z którego została pobrana zarówno pod względem jakościowym, jak i ilościowym. Przykładowo dla danego typu odpadu należy stosować techniki pobierania odpadów podane w normach. W normach opisane są również przyrządy do pobierania próbek materiałów sypkich, ciekłych, półciekłych, czy też mazistych. W sytuacji, gdy laboratorium nie pobiera samo próbek, powinno uzyskać informację w jaki sposób została pobrana próbka, jeśli takiej informacji nie uzyska, to laboratorium nie może – na podstawie otrzymanych wyników – wnioskować o całej partii materiału.



Rys. 1. Schemat postępowania z próbką materiału

## 2. RODZAJE PRÓBEK

Próbka jest to część materiału, który podlega bezpośrednio badaniu ze względu na daną cechę i na podstawie którego orzeka się o kształtowaniu się wartości tej cechy w całym materiale.

Rodzaje próbek:

- próbka reprezentatywna – próbka, której struktura pod względem danej cechy nie różni się zasadniczo od struktury całości materiału;
- próbka pierwotna – część partii materiału pobrana jednorazowo z jednego miejsca;
- próbka jednostkowa – część materiału złożona ze wszystkich próbek pierwotnych pobranych z określonego miejsca;
- próbka ogólna – część partii materiału złożona ze wszystkich próbek pierwotnych pobranych z danej partii;
- próbka laboratoryjna – próbka przygotowana z próbki ogólnej, reprezentująca właściwości materiału przeznaczona do prowadzenia analiz;
- próbka do badań – próbka przygotowana z próbki laboratoryjnej, z której pobiera się próbkę analityczną;
- próbka analityczna – część pobrana z próbki laboratoryjnej, przeznaczona w całości do jednego oznaczenia;
- próbka wzorcowa – próbka o dokładnie znanym składzie;
- próbka rozjemcza – próbka mająca na celu ustalenie zawartości składników, których oznaczenia wykonane przez różne laboratoria nie są zgodne; wyniki analizy próbki rozjemczej wykonane w instytucji przyjętej przez zakłady są obowiązujące dla obu stron;
- próbka złożona sekwencyjnie – próbka powstała na skutek pobierania próbek jednostkowych do jednego pojemnika według ustalonego programu.

## 3. POBIERANIE PRÓBEK DO ANALIZY ILOŚCIOWEJ

Całość materiału należy ocenić na podstawie analizy partii materiału. Pobiera się próbki pierwotne w celu ustalenia zakresu stężenia analizowanego składnika. Próbka ogólna, jednostkowa lub pierwotna powinna być większa im bardziej niejednorodny jest skład produktu, większe i bardziej niejednorodne są bryły produktu, mniejsza jest zawartość poszukiwanego składnika oraz próbka powinna być tym większa im większa jest partia produktu.

W tabeli 1 przedstawiono wielkość próbki pierwotnej w zależności od wielkości ziarna.

**Tabela 1.** Wielkość próbki pierwotnej w zależności od wielkości ziarna

Wielkość ziaren lub kawałków [mm]	do 1	1-10	11-50	ponad 50
Pierwotna próbka (minimum) [g]	100	200	1000	2500

Próbka ogólna musi być możliwie szybko poddana zmniejszeniu do wielkości laboratoryjnej, aby nie zmieniła zawartości wilgoci lub nie uległa wpływom atmosfery. Zawiera ona w kawałkach zwykle około 1000 kg i przed zmniejszeniem musi być rozdrobniona. Kawałki rozbija się na mniejsze, wielkości orzecha włoskiego.

Techniki zmniejszania próbki ogólnej materiałów sypkich:

- technika ćwiartkowania;
- technika przemiennego sypania dwóch stożków;
- technika przesypywania frakcjonowanego.

#### 4. PRZYGOTOWANIE PRÓBEK DO BADAŃ

Przygotowanie próbek materiałów stałych do badań jest procesem złożonym i obejmuje wiele etapów postępowania:

- suszenie/liofilizacja,
- rozdrabnianie,
- przesiewanie,
- mineralizacja i roztwarzanie,
- ekstrakcja.

##### 4.1. Suszenie i liofilizacja

Suszenie wstępne prowadzi się w celu usunięcia wilgoci przemijającej. Temperaturę suszenia dostosowuje się danego materiału. Zwykle suszenie termiczne w suszarkach elektrycznych wykonuje się w temperaturze ok. 105°C, tak by całkowicie odparować wodę rozpuszczalnikową, ale przykładowo produkty odpadowe z przemysłów siarkowego czy celulozowo-papierniczego suszy się w temp. 70°C. Niektóre rodzaje materiałów metalurgicznych suszy się w temperaturze 200°C (dotyczy materiałów o dużej zawartości chlorków). Natomiast materiały metalurgiczne zawierające kwas siarkowy suszy się na łaźni piaskowej w temperaturze 350°C.

Przed wysuszeniem materiału często wykonuje się oznaczenie wilgoci całkowitej ( $W_c$ ) w próbce:

$$W_c = W_p + W_s \left( \frac{100 - W_p}{100} \right)$$

gdzie:

$W_p$  – wilgość przemijająca, która jest tracona podczas suszenia na powietrzu osiągając stan równowagi z wilgocią atmosferyczną,

$W_s$  – wilgość próbki powietrzno-suchej  $W_s$ , która jest tracona podczas suszenia w suszarce (105°C).

Liofilizacja jest to sposób suszenia materiałów stałych w temperaturze pokojowej lub poniżej zera pod zmniejszonym ciśnieniem. Jest to metoda hermetyczna, w której próbki są izolowane od otoczenia, nie są więc narażone na zabrudzenie, co ma istotne znaczenie przy oznaczaniu zawartości składników śladowych. Na rysunku 2 przedstawiono przykładowy liofilizator Alpha, przeznaczony do liofilizacji materiałów biologicznych, żywnościowych, farmakologicznych i chemicznych, osadów, a także materiałów archeologicznych. Pozwala na kontrolowane przeprowadzenie procesu suszenia różnorodnych produktów, gdyż posiada automatyczną regulację ciśnienia, zapewnia pomiar czasu przebiegu procesu oraz kontrolę temperatury kondensatora lodu.



Rys. 2. Liofilizator Alpha firmy DONSERW

#### 4.2. Rozdrabnianie

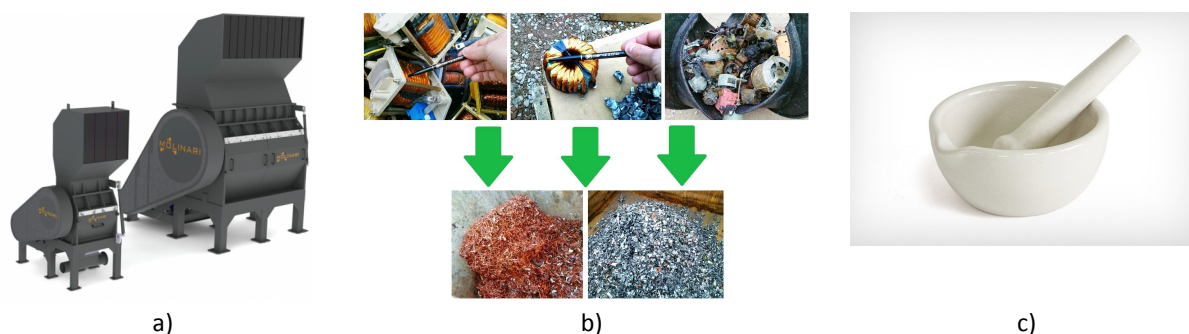
Przyjmuje się, że stopień rozdrobnienia powinien być tym większy, im niższe są zawartości oznaczanego składnika. Przy rozdrabnianiu próbek należy zachować odpowiednie warunki:

- rozdrabnianie próbek należy prowadzić w laboratoryjnych urządzeniach rozdrabniających, odpowiednich dla materiału próbki;
- w czasie operacji rozdrabniania skład próbki nie może ulegać zmianie;
- próbki materiałów włóknistych łatwiej jest rozdrabniać w obniżonej temperaturze;
- w przypadku rozdrabniania próbek odpadów do oznaczania składników śladowych należy dobrać materiał, z którego wykonane są części trące rozdrabniarek, aby próbki nie były narażone na zanieczyszczenie materiałem młynka.

Rozdrabnianie przeprowadza się w młynach lub moździerzach (Rys. 3).

Przykłady młynów:

- młyny tarczowe oraz kulowe np. młynek Retscha S-100 z misą porcelanową,
- młyny wibracyjne - schładzanie w ciekłym azocie, można rozdrabniać materiały włókniste,
- młyny koloidalne – proces mielenia zachodzi na mokro, rozdrabnianie cząstek próbki do wielkości ułamków mikrona.



Rys. 3. Proces rozdrabniania materiałów: a) młyn firmy Molinari, b) linie recyklingu materiałowego firmy Nufar, c) moździerz

#### 4.3. Przesiewanie

Czynność przesiewania ma na celu osiągnięcie jednorodności próbki. Do przesiewania używane są sита o znormalizowanych otworach (Rys. 4). Przy badaniu materiałów odpadowych zazwyczaj wystarczy stosować sита o wielkości oczek 10 mm i 0,5 mm. Natomiast przy oznaczaniu składników śladowych zalecane są wielkości oczek 0,1 mm.

W celu ujednorodnienia prób o złożonym składzie stosuje się następujące zabiegi:

1. intensywne mieszanie zmielonej i przesianej próbki bezpośrednio przed wykonaniem odważek,
2. zastosowanie homogenizatorów laboratoryjnych, najczęściej wibracyjnych.



a)



b)

**Rys. 4.** Proces przesiewania materiałów: a) przesiewacz laboratoryjny LPzE-2e dla sit o średnicy 200 mm firmy ALAB, b) przykładowe sита średnicy 200 mm firmy ALAB

#### 4.4. Mineralizacja i roztwarzanie

Mineralizacja polega na rozkładzie zazwyczaj trudno rozpuszczalnych w wodzie związków organicznych zawartych w próbce i umożliwieniu przez to przeprowadzenia do roztworu składników, jakie chcemy oznaczyć bez strat. Mineralizacja powinna zapewnić całkowite utlenienie substancji organicznych oraz zapewnić ilościowy odzysk oznaczanych substancji mineralnych. Na rysunku 5 przedstawiono system mineralizacyjny do analizy Kjeldahla Labtec. W metodzie Kjeldahla zadaniem mineralizacji jest rozerwanie wszystkich wiązań azotu w próbce i konwersja całości azotu do jonów amonowych. 1-2 gramy wstępnie zmielonej próbki zostaje zważone z dokładnością do czterech miejsc dziesiętnych i umieszczone w stojaku w probówce do mineralizacji.



**Rys. 5.** System mineralizacyjny do analizy Kjeldahla Labtec

Główne sposoby mineralizacji to:

1. Mineralizacja na sucho:

Polega na wyprażeniu próbki w piecu (poniżej 500-600°C) po jej poprzednim spopieleniu na palniku gazowym lub płytce elektrycznej. Mineralną pozostałość rozpuszcza się w niewielkiej ilości kwasu mineralnego, a następnie w wodzie. Do grupy technik rozkładu próbek na sucho należy:

- spopielenie - polega na powolnym rozkładzie materii organicznej w piecu w temperaturze pomiędzy 400–600°C. W trakcie rozkładu powstaje popiół, złożony głównie z węglanów i tlenków, który następnie roztwarza się w odpowiednim kwasie lub mieszaninie kwasów.
- mineralizacja niskotemperaturowa w plazmie tlenowej - metoda polega na kierowaniu strumienia bardzo czystego tlenu wzbudzonego w polu generatora wysokiej częstotliwości (ponad 27 MHz), czyli plazmy tlenowej o temperaturze 80-200°C na analizowaną próbkę. Wzbudzony tlen spala (utlenia) próbkę. Zamknięty układ i brak konieczności stosowania dodatkowych odczynników ogranicza możliwość zanieczyszczania próbki. Wadą jest stosunkowo długi czas przebiegu procesu od kilku do kilkunastu godzin.
- mineralizacja w atmosferze tlenowej - próbkę umieszcza się w kwarcowej łódeczce w zamkniętym hermetycznie naczyniu ciśnieniowym, tzw. bombie tlenowej. Naczynie napełnia się tlenem pod ciśnieniem 0,2 do 6,0 MPa i elektrycznie inicjuje się zapłon. Technika tę wykorzystuje się do rozkładu materiału biologicznego i żywności. Technika stosowana do oznaczania pierwiastków głównych w materiale roślinnym.
- stapianie - znajduje zastosowanie dla próbek zawierających składniki trudne do rozkładu w bezpośredniej reakcji z kwasami. Metoda polega na stapianiu sproszkowanej próbki z topnikami takimi jak: węglany alkaliczne, boraks, w tyglu grafitowym umieszczonym w piecu. Po ochłodzeniu otrzymany stop rozpuszcza się w kwasach. W analityce środowiska tę technikę wykorzystuje się rzadko z następujących powodów: wzrostu poziomu tła ze względu na stosowanie dużych ilości topnika i kontakt w podwyższonej temperaturze z materiałem naczynia oraz ze względu na wiele strat lotnych składników próbki z powodu wysokiej temperatury stapiania, zużycia znacznych ilości odczynników o dużej czystości, stosowanie tygli wykonanych ze specjalnych materiałów i związane z tym wysokie koszty.

2. Mineralizacja na mokro:

Polega na utlenieniu materii organicznej za pomocą kwasów utleniających lub ich mieszanin.

Prowadzenie procesu stapiania zależy od właściwie dobranego topnika, od dokładnego sproszkowania próbki, dokładnego wymieszania jej z topnikiem oraz doboru odpowiedniego tygla.

Prowadzić można mineralizację promieniowaniem UV lub mineralizację kwasami.

Roztwarzanie próbek – stosuje się kwasy mineralne HNO<sub>3</sub>, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, woda królewska, HClO<sub>4</sub> i HF.

Techniki rozkładu próbek na mokro:

- z zastosowaniem konwencjonalnego ogrzewania,
- z wykorzystaniem ultradźwięków,
- promieniami UV,
- z wykorzystaniem energii mikrofalowej,
- w systemach otwartych lub w systemach zamkniętych (ciśnieniowa),
- w systemach stacjonarnych, w systemach przepływowych lub w fazie gazowej.



Rozkład matrycy odbywa się za pomocą jednego lub kilku mocnych kwasów mineralnych z dodatkiem lub bez innych związków o właściwościach utleniających. Utleniaczami są zazwyczaj mocne kwasy utleniające ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ) oraz  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Najszerzej stosuje się rozkład z wykorzystaniem ultradźwięków lub z wykorzystaniem energii mikrofalowej.

Mineralizacja z wykorzystaniem ultradźwięków polega na umieszczeniu próbki wraz z naczynkiem reakcyjnym, zawierającym kwasy i ewentualne utleniacze, w łaźni ultradźwiękowej. Technika ta stosowana jest do roztwarzania stałych próbek środowiskowych. Polega na naświetlaniu mineralizowanego roztworu w kwarcowym naczyniu reakcyjnym nisko- lub wysokociśnieniową lampą ultrafioletową. Technika ta stosowana jest do mineralizacji próbek wód, ścieków, płynów ustrojowych, napojów.

Mineralizacja ciśnieniowa z wykorzystaniem energii mikrofalowej jest to najczęściej połączenie trzech technik mineralizacji: mineralizacji z zastosowaniem kwasu(ów) i innych substancji mineralizujących, w układzie zamkniętym-ciśnieniowym w tzw. „bombie teflonowej” oraz z zastosowaniem energii mikrofalowej. Podczas, gdy rozkład próbki przez trawienie w kwasach, bądź też stapianie z solami metali alkalicznych, jest oparty na zastosowaniu energii chemicznej i energii cieplnej, mineralizacja mikrofalowa zachodzi w wyniku działania promieniowania elektromagnetycznego o częstotliwości 2450 MHz. co powoduje wytworzenie ciepła wzmagającego reakcje chemiczne prowadzące do rozkładu próbki. Energia promieniowania mikrofalowego jest bezpośrednio absorbowana przez polarne cząsteczki (wodę, kwasy nieorganiczne, itd.) i stanowi w tych przypadkach znacznie szybsze oraz skuteczniejsze źródło energii niż klasyczne ogrzewanie oparte o konwekcję i przewodnictwo cieplne. Ponadto zlokalizowane, wewnętrzne ogrzewanie pojedynczych cząsteczek próbki najczęściej powoduje ich rozpad, zwiększając tym sposobem powierzchnię kontaktu z reagentami i szybkość rozkładu. Zaletami mineralizacji mikrofalowej są: dobra powtarzalność, prostota wykonania, krótki czas przebiegu procesu, niewielkie zużycie odczynników, możliwość oznaczania w mineralizacji wielu pierwiastków w szerokim zakresie stężeń, ograniczone straty analitu, małe odważki analizowanego materiału (0,1 g), stosunkowo proste dostosowanie parametrów decydujących o mineralizacji (rodzaju i stężenia kwasów, mocy generatora, ciśnienia) do rodzaju analizowanych próbek, skuteczność rozkładu substancji organicznej i nieorganicznej. Wady mineralizacji mikrofalowej to przede wszystkim: cena aparatu i konieczność stosowania małych naważek próbki.

#### 4.5. Ekstrakcja

Ekstrakcja jest to metoda rozdzielania składników mieszaniny między dwie niemieszające się fazy wykorzystująca selektywną rozpuszczalność jednego lub kilku składników w jednej z faz. Ekstrakcja rozpuszczalnikiem jest to proces wyodrębniania substancji (analitu) z mieszaniny lub roztworu w innym rozpuszczalniku albo z fazy stałej przez przeniesienie jej do fazy ciekłej. Ekstrakcja może służyć do usuwania z mieszanin niepożądanych domieszek lub zanieczyszczeń. Ten ostatni proces nazywa się przemywaniem. Zjawiska zachodzące podczas ekstrakcji podlegają tzw. prawu podziału Nernsta. Według tego prawa, jeśli do układu dwóch niemieszających się (lub mieszających się w bardzo niewielkim stopniu) cieczy A i B tworzących dwie warstwy doda się pewną ilość trzeciej substancji rozpuszczalnej w obu cieczach, wówczas ustali się równowaga powodująca podział tej substancji

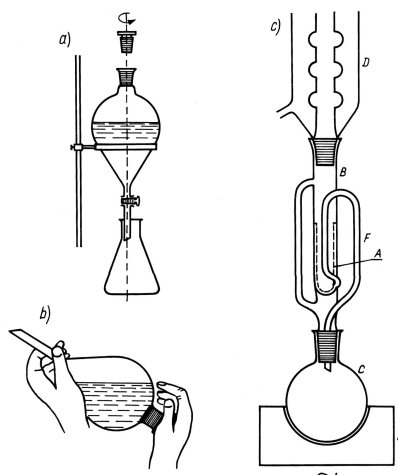
między obie ciecze w taki sposób, że stosunek stężenia substancji w rozpuszczalniku A ( $C_A$ ) do stężenia tej substancji w drugim rozpuszczalniku B ( $C_B$ ) jest w stałej temperaturze wielkością stałą:

$$\frac{C_A}{C_B} = \text{const} = K$$

gdzie:

$K$  – stała podziału.

Rozdzielanie związków zachodzi w oparciu o współczynnik podziału związków organicznych między fazę ruchomą i stały sorbent. Uwolnienie analitów zachodzi przy pomocy rozpuszczalnika lub na drodze termicznej. Proces adsorpcji można przeprowadzać przy zastosowaniu „klasycznych” kolumnienek wypełnionych sorbentem, krążków do przyspieszonej ekstrakcji lub kolumnienek wypełnionych krążkami (Rys. 6).



**Rys. 6.** Ekstrakcja: a – położenie rozdzielacza podczas spuszczenia dolnej warstwy, b – położenie rozdzielacza podczas wstrząsania, c – zestaw do ekstrakcji metodą ciągłą z użyciem aparatu Soxhleeta. A – gilza z bibuły, B – aparat Soxhleeta, C – kolba okrągłodenna, D – chłodnica zwrotna, E – ogrzewacz, F – rurka przelewowa [http://snauka.pl/ii-ekstrakcja.html].

## 5. PRZYKŁAD: PRZYGOTOWANIE PRÓBEK MATERIAŁÓW DO BADAŃ METALOGRAFICZNYCH

Pobieranie próbek do badań metalograficznych należy tak przeprowadzić, aby otrzymać pełny obraz struktury w całym badanym materiale. Sposób pobierania próbek zależy od tego, czy badaniu podlega odlew, półwyrób hutniczy, materiał obrobiony plastycznie, czy też obrobiony cieplnie. W przypadku odlewu należy pobrać próbki z miejsc o różnym przekroju, ponieważ struktura w odlewie może się zmieniać w zależności od szybkości stygnięcia. Pełny i dokładny obraz struktury całego odlewu daje dopiero wykonanie kilku zglądów z różnych miejsc. Z odlewów bardzo dużych można uzyskać próbki wstępne do badań za pomocą palnika gazowego lub łuku elektrycznego. W celu uniknięcia wpływu ciepła wydzielającego się przy cięciu palnikiem lub łukiem elektrycznym próbki należy wyciąć w odległości co najmniej 50 mm od miejsca, w którym chcemy wykonać zgląd metalograficzny. Następnie wycina się je za pomocą pił ręcznych i mechanicznych oraz specjalnych przecinarek do wycinania próbek kierowanych do badań metalograficznych.

### 5.1. Pobranie próbki do badań z materiału

Wybór odpowiedniego miejsca pobrania materiału pozwala na określenie interesującej nas cechy charakterystycznej dla całego wyrobu. Niezwykle istotnym parametrem jest właściwe chłodzenie podczas wycinania, gdyż obcinanie na gorąco powoduje nieodwracalne zmiany w strukturze, którą chcemy ujawnić. W szczególnych przypadkach należy przewidzieć odpowiednie naddatki materiału. Zależnie od tego, jakie informacje chcemy uzyskać, stosuje się szlif wzdłużny lub poprzeczny. Wymaga to wiedzy na temat orientacji włókien. Przykładowo: szlif poprzeczny stosuje się przeważnie do statystycznych oznaczeń ilościowych, a szlif wzdłużny daje informację o plastyczności faz czy warunkach gorącej przeróbki plastycznej. Nie należy również zapominać o znakowaniu próbek i wykonaniu szkicu ich pobrania z wyrobu.

Podczas poboru istotny jest wybór odpowiedniej tarczy tnącej. Ogólnie do żelaza i jego stopów stosuje się tarcze z  $Al_2O_3$ , a dla metali nieżelaznych i niemetalu tarcze SiC oraz diamentowe. Należy pamiętać nie tylko o odpowiednim rozmiarze i twardości tarczy, ale o samej jej konstrukcji. Do przecinania w trybie oscylacyjnym stosuje się tarcze wzmacniane, natomiast w zwykłym cięciu kątowym konstrukcja nie powinna być wzmacniana. Tak więc dobór rodzaju tarczy i parametrów cięcia wynika zarówno z własności materiałów próbki, jak i sposobu cięcia. Drugim krokiem jest opracowanie próbek. Jego celem jest uzyskanie takiej formy, która ułatwi jej ręczną preparatykę bądź umożliwi zamocowanie próbki w urządzeniach automatycznych. Istnieje kilka sposobów mocowania próbek. Stosuje się specjalne uchwyty mechaniczne, galwanizowanie, zalewanie próbek tworzywami, lecz najbardziej popularną metodą jest inkludowanie. Powodem tego jest fakt, iż ta metoda najlepiej zabezpiecza próbkę w dalszych etapach preparatyki. W trakcie mocowania elementu należy uważać, aby nie wywołać niepotrzebnych naprężeń.

### 5.2. Przygotowanie zgładu

#### 5.2.1. Szlifowanie

Szlifowanie jest pierwszym etapem przygotowania zgładu metalograficznego. Powierzchnię próbki szlifuje się na szlifiarkach do płaszczyzn wyposażonych w specjalne głowice do mocowania zgładów bądź ręcznie. Szlifowanie rozpoczyna się z użyciem papieru o najgrubszym ziarnie, a wartość jego gradacji dobiera się w zależności od tego, jaką powierzchnię uzyskaliśmy podczas przecinania. Przy czym należy pamiętać: im gładsza jest powierzchnia, tym mniejszej gradacji papieru będziemy mogli użyć jako pierwszej. Kolejne zmiany gradacji na mniejszą wykonujemy dopiero po całkowitym zeszlifowaniu śladów poprzedniej. Trzeba również uważać przy doborze samej wartości gradacji, ponieważ istnieją różne skale gradacji (FEPA: przedział 60-4200, ASTM: przedział 60-1200), czasem wartości podawane są też w  $\mu m$ . Podobnie jak przy przecinaniu należy prowadzić proces chłodzenia szlifowanej próbki (zwykle wodą).

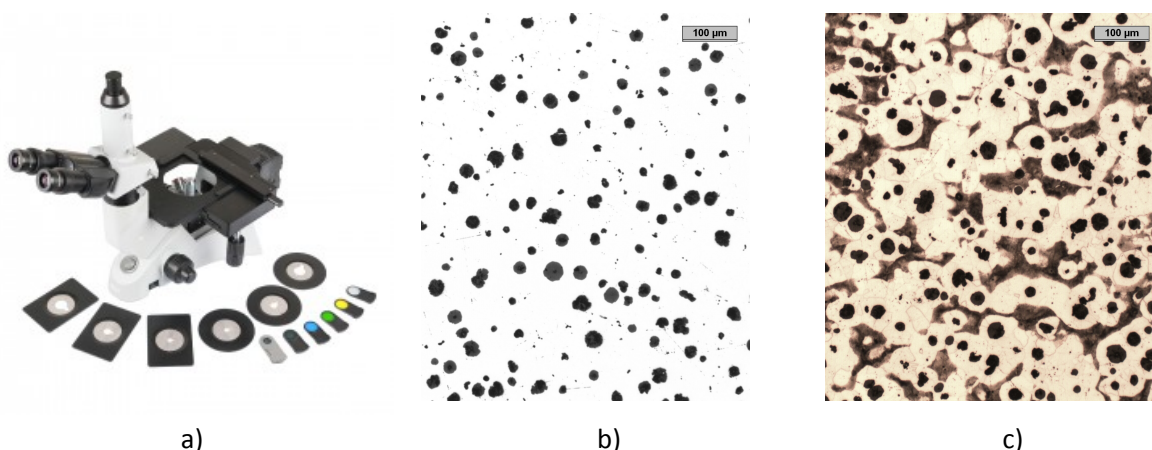
#### 5.2.2. Polerowanie.

Po wyszlifowaniu próbkę zmywamy w bieżącej wodzie i przystępujemy do polerowania. Polerowanie ma na celu usunięcie śladów szlifowania. Uzyskanie gładkiej struktury po procesie polerowania ma bardzo duże znaczenie. Obserwacja dobrze przygotowanej struktury pod mikroskopem nie daje fałszywych kontrastów, a proces trawienia przebiega wówczas tylko w obszarach zdefektowanej budowy krystalicznej metalu. Proces polerowania prowadzi się ręcznie lub mechanicznie. Przy polerowaniu mechanicznym używa się jedno- lub wielotarczowej polerki o pionowej względnie poziomej osi obrotu. Do polerowania stosuje się również pasty diamentowe o różnej gradacji ziarn.

Wytwarza się je z przeznaczeniem do polerowania materiałów o określonej twardości. Pastę nanosi się na tarczę polerską dobraną odpowiednio do rodzaju pasty. Zawiesiny i pasty są najczęściej tworzone na bazie tlenku glinu, magnezu, żelaza lub chromu, jak też krzemionki koloidalnej. Występują one w różnych postaciach oraz ziarnistości. Do polerowania wstępnego stosujemy zawiesiny o wielkości ziarna 3-15  $\mu\text{m}$ , a do końcowego 0,05-3  $\mu\text{m}$ .

### 5.2.3. Trawienie.

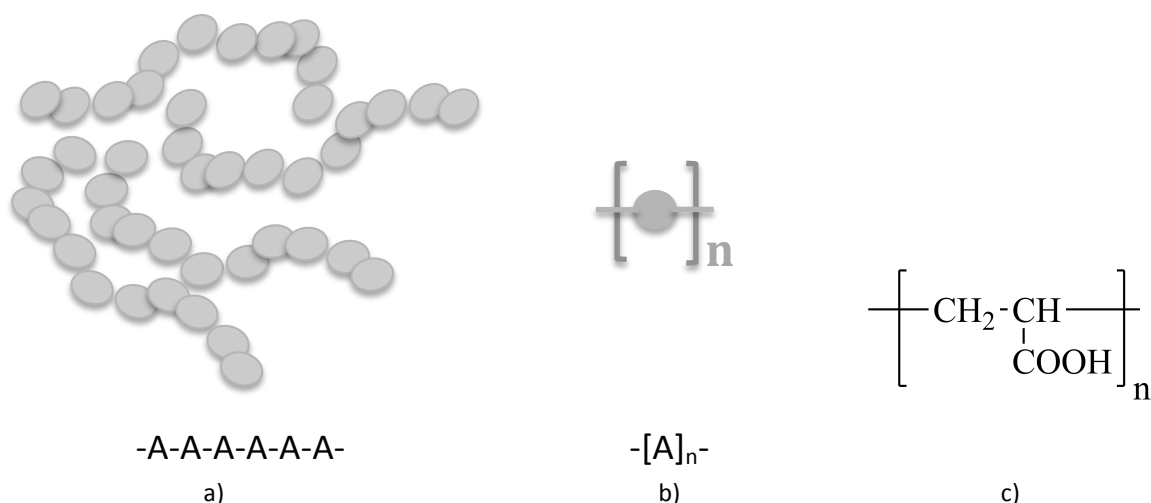
Ostatnim etapem przygotowania zglądu metalograficznego jest ujawnienie struktury. Istnieje kilka metod, jak trawienie, odparowanie i barwienie nalotowe, które powodują zmianę powierzchni zglądu. Istnieją także optyczne techniki ujawniania struktur, a należą do nich: obserwacja w polu jasnym, w polu ciemnym, w świetle spolaryzowanym, zastosowanie kontrastu fazowego lub interferencyjnego. Często jednak przeprowadzenie skontrastowania, jakie daje trawienie, jest niezbędne do obserwacji struktury zglądu. W zależności od rodzaju tworzywa, jego struktury oraz wymaganej techniki trawienia stosuje się różne odczynniki chemiczne. Do trawienia zglądów metalograficznych używa się rozcieńczonych kwasów, zasad i wielu roztworów soli. Omówienie odczynników stosowanych w metalografii znaleźć można w odpowiednich normach PN (przykładowo: PN-H/-04503, PN-/H-04512). Niektóre wytrzymałe materiały (jak ceramika) wymagają trawienia w wyjątkowo agresywnych odczynnikach, w których są gotowane do kilku godzin.



Rys. 7. Badania mikroskopowe: a) mikroskop metalograficzny Delta Optical, b) obraz mikrostruktury odlewu z żeliwa, zgląd nietrawiony [5], c) obraz mikrostruktury odlewu z żeliwa, zgląd trawiony [5]

## 6. SIECIOWANIE SPOIW POLIMEROWYCH

W reakcji polimeryzacji z monomerów (związków małocząsteczkowych) powstają polimery (związki wielocząsteczkowe, zwane też makrocząsteczkami). Łańcuch polimerowy składa się z powtarzających jednostek strukturalnych zwanych merami (A) (od 10 000 do 1 000 000 i więcej). Natomiast oligomery są to makrocząsteczki zbudowane od 1000 do 10 000 merów.



**Rys. 6.** Modelowe przedstawienie: a) łańcuchy polimerowe, b) ogólny zapis polimeru, c) wzór ogólny poli(kwasu akrylowego)

Podział polimerów wynikający z rodzaju merów jest następujący:

- Homopolimer – polimer zbudowany z jednego rodzaju merów: -A-A-A-A-A-,
- Kopolimer – polimer zbudowany z dwóch rodzajów merów: -A-B-,
- Terpolimer – zbudowany z trzech rodzajów merów: -A-B-C-.

Polimery można podzielić ze względu na pochodzenie na dwie grupy:

1. Polimery syntetyczne – otrzymywane w laboratorium, np. polietylen (PE), polistyren (PS).
2. Polimery naturalne – występujące w przyrodzie (tzw. biopolimery), np. polisacharydy (skrobia, celuloza), polipeptydy.

Dodatkowo zarówno polimery syntetyczne, jak i naturalne można modyfikować (polimery modyfikowane). Polimery i ich modyfikaty występują w postaci amorficznej (forma bezpostaciowa, brak uporządkowania struktury) lub krystalicznej (struktura uporządkowana).

Polimery są najważniejszymi składnikami tworzyw sztucznych, w których składzie znajdują się jeszcze dodatki, które są wprowadzane w celu osiągnięcia określonych właściwości fizykochemicznych, w tym użytkowych (min. wypełniacze, plastyfikatory, antypireny, stabilizatory).

Polimery są składnikami żywic organicznych, które stanowią substancje o konsystencji płynnej, półpłynnej lub miękkiego ciała stałego, wytworzone na drodze polimeryzacji, polikondensacji lub poliaddycji. Stanowią mieszaniny prepolimerów (oligomerów i polimerów) zawierających reaktywne grupy funkcyjne, które umożliwiają dalsze prowadzenie polireakcji bądź sieciowania. Przykładami żywic są żywice fenolowe, mocznikowe, fenolowo-formaldehadowe.

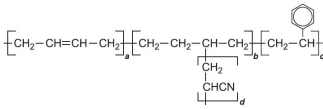
Polimery znajdują zastosowania w wielu gałęziach przemysłu ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne. W tabeli 1 zebrano przykłady polimerów wraz z ogólną ich charakterystyką.

**Tabela 1.** Przykłady polimerów syntetycznych i ich ogólna charakterystyka

Polimery syntetyczne	Skład	Właściwości i zastosowanie
Polietylen, PE IUPAC: polimetylen	$-[\text{CH}_2-\text{CH}_2]_n-$	polimer amorficzny, w temp. pok. może podlegać odwracalnym deformacjom, Opakowania, folie, rury, izolacja elektryczna.
Poliizobutylen, PIB	$-[\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2]_n-$	w temp. pok. znajduje się w stanie wysokoelastycznym. Stosowany w kauczukach

Ćwiczenie 1: Preparatyka materiałów do badań

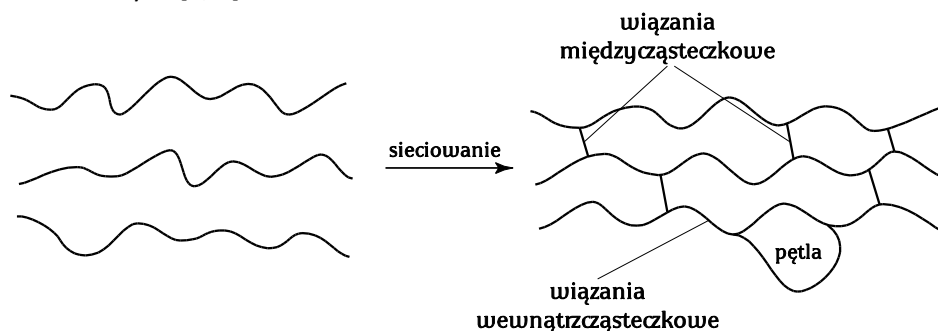
Beata Grabowska

		naturalnych.
Poli(chlorek winylu), PVC, igelit, winidur	$-\text{[CH}_2\text{-CHCl]}_n-$	polimer winylowy, w temp. pok. ciało twarde nierozciągliwe, łatwo ulega plastyfikacji. Rury, płyty, folie, okładziny.
Polistyren ,PS styropian	$-\text{[CH}_2\text{-CH-C}_6\text{H}_5]_n-$	polimer winylowy, przezroczysty, wytrzymały, w stanie amorficznym wykazuje pewną łamliwość, izotaktyczny PS jest krystaliczny, zastosowanie: opakowania, izolacja elektryczna i cieplna.
Poli(metakrylan metylu), PMMA pleksiglas	$-\text{[CH}_2\text{-CCH}_3\text{COOCH}_3]_n-$	polimer amorficzny, przezroczysty, duża wytrzymałość. Szkło organiczne, płyty, rury, szyby, galanteria.
Poli(tetrafluoroetylen), PTFE teflon	$-\text{(CF}_2\text{-CF}_2)_n-$	całkowita niepalność, odporność chemiczna, doskonały dielektryk, mały współczynnik tarcia. Folie, uszczelki, aparatura chemiczna, powlekanie powierzchni, części maszyn.
Poliformaldehyd (poli(oksymetylen)) deladrin	$-\text{[CH}_2\text{-CO]}_n-$	odporny na działanie rozpuszczalników, rury, płyty, zbiorniki, elementy maszyn, galanteria.
Poli(alkohol winylowy), PVAL	$-\text{[CH}_2\text{-CHOH]}_n-$	rozpuszczalny w wodzie, a nie rozpuszczalny w rozpuszczalnikach organicznych, kleje, koloidy ochronne, włókna i folie o dużej wytrzymałości
Poliakrylonitryl, PAN	$-\text{[CH}_2\text{-CH-CN]}_n-$	polimer zawiera silnie polarne grupy –CN, nie jest termoplastyczny, trudnorozpuszczalne ciało stałe, z roztworu w dimetyloformamidzie otrzymuje się wartościowe włókna (anilana, orlon)
poliamidy alifatyczne, PA	$-\text{[CO-NH-(CH}_2)_m]_n-$ $-\text{[CO-NH-(CH}_2)_5]_n-$	duża wytrzymałość mechaniczna, włókna poliamidowe – kapron, nylon 6, stylon
Poli(tereftalan etylenu), PET	$-\text{[OOC-C}_6\text{H}_4\text{-CO-O-(CH}_2)_2]_n-$	mała chłonność wody, odporny na działanie czynników utleniających, włókna syntetyczne – terylen, dakron, tergal, elana
Poli(akrylonitryl-co-butadien-co-styren), ABS		polimer amorficzny. Wysoka udurowienie, odporność na zarysowania, mała odporność na działanie promieniowania UVA-C, dobre właściwości izolacyjne, dobra odporność na działanie ługów, rozcieńczonych kwasów oraz węglowodorów alifatycznych, olejów i tłuszczów. Znalazł zastosowanie w budowie elementów elektronicznych, samochodów (kratownice, przyciski, armatura wewnętrzna, nadkola), sprzętu sportowego, broni palnej, mebli, klocków lego galanterii ozdobnej. Stosowany jako materiał eksploatacyjne dla drukarek 3D.

W wyniku procesu sieciowania dochodzi do łączenia łańcuchów polimerowych (makrocząsteczek) w trójwymiarową sieć przestrzenną o nieskończenie dużych wymiarach, która zmniejsza ich ruchliwość i uniemożliwia przesuwanie się względem siebie. Utworzenie sieci przestrzennej może nastąpić między innymi przy zastosowaniu substancji sieciującej (sieciowanie chemiczne), promieniowania o dużej energii (sieciowanie fotochemiczne), bądź w wyniku agregacji bloków sztywnych (sieciowanie fizyczne) [4, 5].

Istotny wpływ na końcowe właściwości mechaniczne, a przede wszystkim na wytrzymałość usieciowanego polimeru mają powstające w reakcji sieciowania mocne wiązania kowalencyjne. Słabsze wiązania jonowe, a zwłaszcza wiązania wodorowe tworzą sieci odwracalne. Podczas

sieciowania makrocząstek powstawać mogą również – między sieciami polimerowymi – słabsze drugorzędowe wiązania chemiczne jako siły van der Waalsa. Produkty powstałe w rzeczywistych procesach sieciowania zawierają rozmaite struktury różniące się od sieci idealnej. W przypadku polimeru liniowego (liniowe łańcuchy polimerowe) mogą pojawiać się defekty związane z obecnością swobodnych łańcuchów nie związanych żadnym końcem z siecią, łańcuchy z jednym końcem swobodnym, pętle, a także nieprzereagowane cząsteczki czynnika sieciującego lub monomeru (rys. 8). Zawartość i rozkład defektów w sieciach rzeczywistych w istotny sposób wpływają na właściwości materiałów usieciowanych [4, 5].

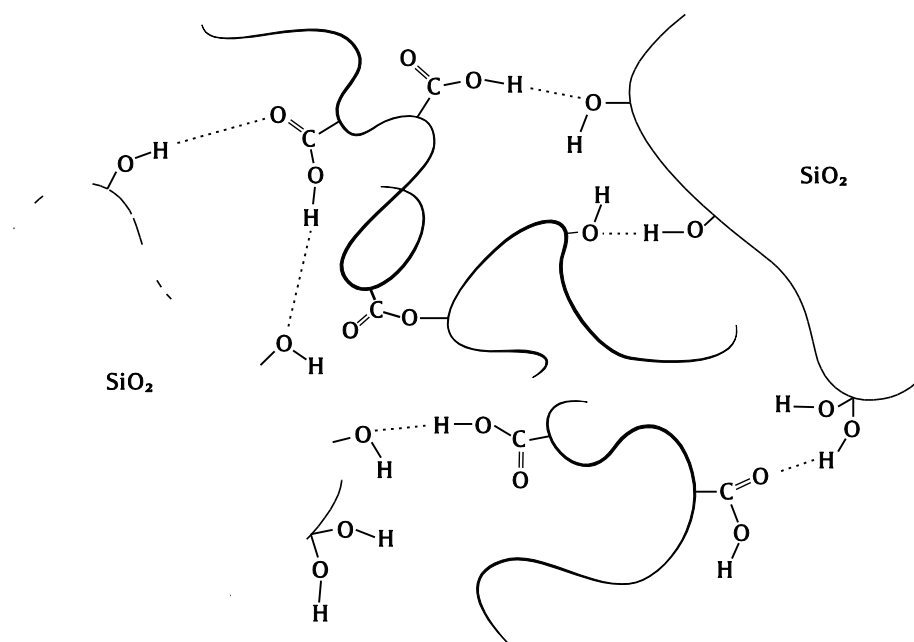


Rys. 8. Schemat procesu sieciowania [5]

Produkty reakcji sieciowania polimerów składają się na ogół z dwóch frakcji: rozpuszczalnej zwanej zolem i nierozpuszczalnej zawierającej właściwą sieć (żel). Materiały usieciowane mogą powstawać na drodze różnych reakcji. W praktyce przemysłowej najczęściej powstają na drodze polikondensacji zachodzącej między rozgałęzionymi cząsteczkami oligomerycznymi, kopolimeryzacji oligomerów łańcuchowych z monomerem sieciującym, ewentualnie poliaddycji z czynnikiem sieciującym (utwardzaczem). W czasie reakcji sieciowania stopniowo wzrasta lepkość mieszaniny reakcyjnej w związku ze wzrostem masy molowej, a gdy stopień przereagowania przekroczy pewien poziom, lepkość wzrasta nagle i produkt staje się bardziej gumowaty (żel). Istotne różnice we właściwościach mechanicznych już usieciowanych polimerów wynikają z ich pierwotnych (przed usieciowaniem) właściwości fizykochemicznych, a przede wszystkim ze średniej masy molowej, lepkości oraz pH [40].

Przykładowo w przypadku spoiw poliakrylowych, istnieje wiele możliwości ich sieciowania ze względu na obecność reaktywnych grup karboksylowych i karboksylanowych. Dane literaturowe wskazują, że spoiwa poliakrylowe można sieciować zarówno czynnikami fizycznymi (promieniowanie UV, promieniowanie  $\gamma$ ), jak i chemicznymi, poprzez wprowadzenie odpowiednich substancji sieciujących.

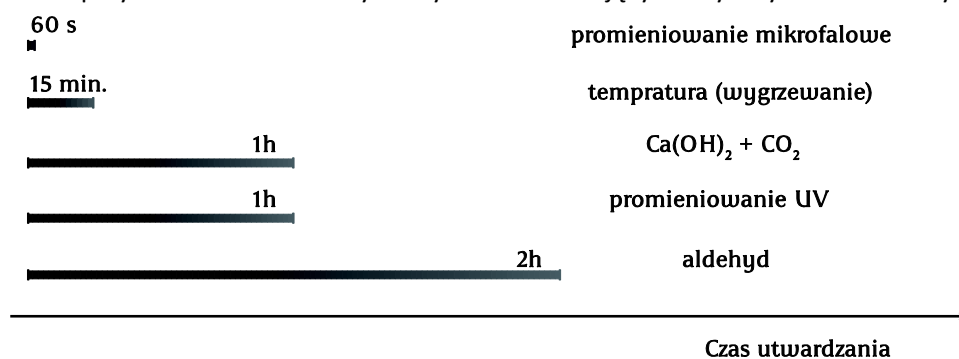
Znajomość właściwości fizykochemicznych spoiwa polimerowego, w tym podatności na czynniki sieciujące ma istotne znaczenie w kontekście jego użycia w składzie masy formierskiej. W masie formierskiej przeprowadza się proces utwardzania spoiwa, a następnie w celu weryfikacji jego efektywności przeprowadza się, dla normatywnie sporządzonych i utwardzonych kształtek mas formierskich głównie pomiary wytrzymałości na zginanie, rozciąganie i ściskanie [5, 6]. W procesie utwardzania masy dochodzi do powstania wiązań sieciujących w układzie spoiwo-osnowa (rys. 9).



**Rys. 9.** Przykładowy schemat usieciowanego układu spoiwo polimerowe-osnowa. Wiązania sieciujące powstają między grupami reaktywnymi obecnymi w łańcuchach polimerowych. Na rysunku widoczne są również sieci powstałych wiązań wodorowych (linia przerywana) [5]

Istotny jest przy tym odpowiedni wybór czynnika sieciującego. Należy zwrócić uwagę, że efektywność sieciowania spoiwa w masie zależy nie tylko od jego budowy, w tym reaktywności grup funkcyjnych, od rodzaju zastosowanego czynnika sieciującego, ale również od zadanych parametrów sieciowania i rodzaju zastosowanej osnowy mineralnej [5, 6].

Na rysunku 10 przedstawiono porównanie czasu wiązania polimerowych spoiw BioCo w układzie spoiwo-osnowa przy zastosowaniu różnych czynników sieciujących fizycznych i chemicznych.



**Rys. 10.** Czas wiązania kompozycji polimerowych w układzie spoiwo-osnowa przy zastosowaniu czynników sieciujących fizycznych i chemicznych [5]



## LITERATURA

- [1] Poradnik gospodarowania odpadami Podręcznik dla specjalistów i referentów ds. ochrony środowiska, pod redakcją Skalmowskiego K., Verlag Dashofer 2014.
- [2] Czechowicz B., Pobieranie próbek, Polskie Centrum akredytacji, Prezentacja Warszawa 2011. [www.pca.gov.pl/doc/info/EuroLab2011/PCA\\_prezentacja1.pdf](http://www.pca.gov.pl/doc/info/EuroLab2011/PCA_prezentacja1.pdf)
- [3] Rudnik S. Metaloznawstwo, PWN, Warszawa 1997.
- [4] Floriańczyk Z., Penczek St.: Chemia polimerów, tom I, Oficyna wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, (1995).
- [5] Grabowska B., Nowe spoiwa polimerowe w postaci wodnych kompozycji z udziałem poli(kwasu akrylowego) lub jego soli i modyfikowanego biopolimeru do zastosowania w odlewnictwie, Monografia, Wydawnictwo Naukowe AKAPIT, Kraków 2013.
- [6] B. Grabowska, M. Sitarz, E. Olejnik, K. Kaczmarek, B. Tyliczka, FT-IR and FT-Raman studies of cross-linking processes with  $\text{Ca}^{2+}$  ions, glutaraldehyde and microwave radiation for polymer composition of poly(acrylic acid)/sodium salt of carboxymethyl starch – In moulding sands, Pt. 2, Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2015 vol. 151, s. 27–33

## 7. INSTRUKCJA DO ĆWICZENIA 1a

7.1. Temat ćwiczenia 1a: Przygotowanie próbki materiału do badań termoanalitycznych.

7.2. Cel ćwiczenia:

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z technikami przygotowania próbek do badań.

7.3 Aparatura i sprzęt laboratoryjny

- naczynia laboratoryjne: zlewki, naczynka wagowe, szkiełka zegarkowe
- moździerz
- waga analityczna
- pH-metr
- wirówka
- urządzenie mikrofalowe

7.4. Odczynniki i materiały

- woda destylowana
- spoiwo/materiał wiążący
- osnowa mineralna

7.5. Wykonanie ćwiczenia

1. W suchym moździerzu rozetrzeć 10 g osnowy mineralnej.
2. Przeprowadzić charakterystykę materiału wiążącego w postaci wyjściowej, w tym określić jego rodzaj: spoiwo polimerowe, postać, konsystencje, zabarwienie, pH.
3. W naczynku wagowym odważyć 5 g spoiwa w postaci wyjściowej.
4. Do naczynka wprowadzić osnowę (w ilości podanej przez prowadzącego).
5. Zawartość naczynka dokładnie wymieszać.
6. Otrzymaną próbkę modelowej masy poddać czynnika fizycznego lub chemicznego w celu usieciowania próbki (metodyka sieciowania podana przez prowadzącego na zajęciach).
7. Utwardzoną próbkę masy pozostawić do ostygnięcia, a następnie wprowadzić do oznakowanego szczelnego naczynia.
8. Oznakować próbki przeznaczone do dalszych badań.

7.6. Opracowanie sprawozdania

Imię i Nazwisko Rok Kierunek	TEMAT ĆWICZENIA	Data wykonania:
		Zaliczenie:

- wstęp teoretyczny związany z wykonaniem ćwiczenia
- cel ćwiczenia
- część laboratoryjna: aparatura, sprzęt, odczynniki i materiały, wykonanie ćwiczenia, metodyka procesu sieciowania, wyniki (charakterystyka materiału wiążącego w postaci wyjściowej, jego rodzaj, postać, konsystencja, zabarwienie, pH)
- wnioski

8. INSTRUKCJA DO ĆWICZENIA 1b

8.1. Temat ćwiczenia 1b: Przygotowanie próbki materiału do badań spektrofotometrycznych.

8.2. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z technikami przygotowania próbek do badań.

8.3. Aparatura i sprzęt laboratoryjny

- naczynia laboratoryjne: zlewki, kolby
- waga analityczna
- moździerz
- sito tkane
- wytrząsarka

8.4. Odczynniki i materiały

- woda destylowana
- masa świeża/zużyta

8.5. Wykonanie ćwiczenia:

1. Reprezentatywną próbkę świeżej/zużytej masy formierskiej w ilości 1 kg rozdrobnić wymieszać, a następnie przesiać przez sito tkane o oczkach kwadratowych nr 10.
2. Z próbki masy przygotować wyciągi zgodnie z obowiązującym w Polsce zaleceniem w następujący sposób: próbkę z przesianej masy umieścić w szklanej kolbie i zalać taką ilością wody destylowanej, aby zapewnić zachowanie stosunku wagowego suchej masy do wody na poziomie 1:10.
3. Proces wymywania prowadzić zgodnie z zalecaną procedurą (Rozporządzenie Rady Ministrów).
4. Oznakować otrzymane próbki i odstawić do chłodzi.

8.6. Opracowanie sprawozdania

Imię i Nazwisko Rok Kierunek	TEMAT ĆWICZENIA	Data wykonania:
		Zaliczenie:

- wstęp teoretyczny związany z wykonaniem ćwiczenia
- cel ćwiczenia
- część laboratoryjna: aparatura, sprzęt, odczynniki i materiały, wykonanie ćwiczenia, otrzymane wyniki
- wnioski