



## 3. STRUKTURA A VLASTNOSTI MATERIÁLU A JEJICH ZKOUŠENÍ

### 3.4. Chemické vlastnosti

Chemické vlastnosti materiálů jsou určovány jejich schopností chemicky reagovat s okolním prostředím, nejčastěji kapalným nebo plynným. Za určitých podmínek, např. při vysokých teplotách, mohou některé materiály chemicky reagovat i s tuhými látkami. Chemické reakce vedou vždy ke změně chemického složení materiálů a tedy i ke změně jejich vlastností. Obecně se užité vlastnosti v důsledku chemických změn téměř ve všech případech zhoršují. Chemická reaktivita má tak rozhodující význam pro korozní procesy, tedy postupné znehodnocování materiálů účinkem vnějšího prostředí. Pro životnost materiálů je důležité, jak rychle chemické reakce probíhají, neboli jakou mají *reakční kinetiku*. Střední reakční rychlost lze vyjádřit buď jako úbytek hmotnosti výchozí látky nebo jako přírůstek hmotnosti vznikajícího reakčního produktu v jednotce objemu za určitý časový interval. Reakční rychlost roste s koncentrací reagujících složek v prostředí a s teplotou. Časový průběh chemických změn je ovlivněn také tím, zda chemická reakce probíhá v jednom směru ( $A - B \rightarrow C - D$ ) nebo je vratná ( $A + B \leftrightarrow C + D$ ). Ve druhém případě dojde po určité době k ustavení chemické rovnováhy, při které se rychlosti obou reakcí vyrovnávají a výsledné množství všech složek, účastnících se reakce, se již nemění.

Chemické vlastnosti materiálů jsou závislé na jejich atomové a molekulární struktuře a charakteru vazebných sil (kap.2.1.1). Jinak se v různých prostředích chovají kovy, keramika i plasty. Například v makromolekule plastů se mohou vyskytovat místa chemicky reaktivnější, jakými jsou dvojně vazby, esterové skupiny apod. a části málo reaktivní jako skupiny  $-\text{CH}_2-$  a  $-\text{CF}_2-$  aj.

#### *Chemické vlastnosti kovových materiálů*

*Reakce s plyny.* Většina reakcí v plynných atmosférách má oxidační charakter. I když se na většině kovů již při normální teplotě vytváří tenká vrstva korozních produktů (oxidy, sulfidy, nitridy), z praktického hlediska mají největší význam korozní účinky plynů za vyšších teplot.

Časový průběh koroze je velmi závislý na přilnavosti vrstvy korozních produktů k povrchu kovu a jejich celistvosti. Je vyjádřen *Pillingovým-Bedworthovým pravidlem*: Je-li molární objem vrstvy větší než molární objem kovu, je vrstva kompaktní a obvykle má ochranný charakter, což se projevuje zpomalením korozní rychlosti (má parabolickou závislost na čase a je řízena difúzí). Je-li naproti tomu molární objem kovu větší než u vznikající vrstvy, nevzniká kompaktní vrstva, reagující plyny mají k povrchu trvalý přístup a vrstva nemá ochranný charakter. Rychlost koroze je tak v podstatě přímo úměrná času.

Naproti tomu *reakce s vodíkem* probíhají tak, že žádné povrchové vrstvy nevznikají. Některé kovy jako např. Ti vytvářejí s vodíkem hydridy, které jsou v kovu dobře rozpustné a způsobují jeho zkřehnutí. Vodík snadno difunduje do kovů (Cu aj.) a uvnitř reaguje s vodíkem nebo oxidy kovů za vzniku molekul vody, která nemůže difundovat k povrchu. Atomární vodík se též může rekombinovat za vzniku molekul vodíku. Obojí reakce mají za následek zvýšení vnitřního tlaku a křehké praskání



## 3. STRUKTURA A VLASTNOSTI MATERIÁLU A JEJICH ZKOUŠENÍ

(tzv. vodíkové křehnutí). Kromě toho vodík reakcí s uhlíkem způsobuje oduhličení ocelí (vodíková koroze).

Komplikovaným korozním prostředím jsou *spaliny*. Podle složení spalin může probíhat celá řada chemických reakcí za vzniku oxidů, sulfidů, síranů nitridů a řady dalších reakčních produktů, které znehodnocují materiál.

### Reakce v prostředí elektrolytů

Při styku kovového materiálu s prostředím obsahujícím elektrické náboje tj. s roztoky kyselin, zásad a solí dochází k reakcím elektrochemické povahy. Základem jsou oxidační reakce probíhající na anodě (odevzdávání elektronů) a redukční reakce na katodě spojené s přijímáním elektronů. Podstatou elektrochemické koroze kovů je oxidační reakce



Při ní kovové kationty  $Me^{n+}$  přecházejí do roztoku (kov se rozpouští), přičemž v kovu se uvolňují volné elektrony. Tento jev se nazývá *polarizace* a probíhá až do ustavení rovnováhy při určitém elektrickém potenciálu. Podmínkou pokračování elektrochemické reakce je spotřeba volných elektronů katodickou reakcí, která vede k depolarizaci systému a porušení rovnováhy. Redukčním činitelem jsou buď vodíkové ionty, které se redukují na vodík (*vodíková depolarizace*) nebo rozpuštěné molekuly kyslíku, které se buď za přítomnosti vodíkových iontů (kyselé prostředí) redukují za vzniku vody a nebo v neutrálním a alkalickém prostředí za vzniku iontů  $-OH$  (kyslíková depolarizace).

Schopnost kovů podléhat anodové oxidační reakci udává tzv. *standardní elektrodový potenciál*. Je to elektromotorické napětí článků, jehož jednou elektrodou je kov a druhou referentní vodíková elektroda. Kovy se relativně ke standardní vodíkové elektrodě mohou chovat jako anoda (mají záporný elektrodový potenciál) nebo jako katoda (mají kladný elektrodový potenciál). Čím mají kovy v řadě standardních elektrodových potenciálů (tab. 3-III) menší hodnotu, tím mají větší schopnost anodové oxidace a tedy i menší korozní odolnost.

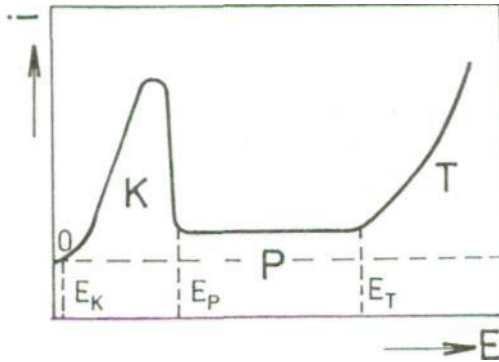
Rychlost anodové oxidace, vyjádřená proudovou hustotou roste s velikostí potenciálu na elektrodách. U některých kovů, jako jsou např. Fe, Cr, Ni, Ti, Al při určitém rozmezí potenciálu (obr. 3-33). Náhlý pokles rychlosti koroze je způsoben vznikem tuhé kompaktní vrstvičky korozních produktů a nazývá se *pasivace*, stav snížené korozní rychlosti *pasivita*. Od určité velikosti potenciálu (potenciál transpasivity) se však pasivní vrstva začíná rozpouštět a rychlost anodové oxidace opět roste.

Tab. 3-III Standardní elektrodové potenciály  $E^\circ$  vybraných kovů

|               |                     |                     |                                 |                     |                     |                     |                     |
|---------------|---------------------|---------------------|---------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| kov/iont      | K/K <sup>+</sup>    | Mg/Mg <sup>2+</sup> | Ti/Ti <sup>2+</sup>             | Al/Al <sup>3+</sup> | Zn/Zn <sup>2+</sup> | Fe/Fe <sup>2+</sup> | Ni/Ni <sup>2+</sup> |
| $E^\circ$ [V] | -2,92               | -2,38               | -1,75                           | -1,66               | -0,76               | -0,44               | -0,23               |
| kov/iont      | Sn/Sn <sup>2+</sup> | Pb/Pb <sup>2+</sup> | H <sub>2</sub> /2H <sup>+</sup> | Cu/Cu <sup>2+</sup> | Ag/Ag <sup>+</sup>  | Pt/Pt <sup>2+</sup> | Au/Au <sup>3+</sup> |
| $E^\circ$ [V] | -0,14               | -0,13               | 0                               | +0,34               | +0,80               | +1,20               | +1,42               |



## 3. STRUKTURA A VLASTNOSTI MATERIÁLU A JEJICH ZKOUŠENÍ



Obr. 3-33 Závislost proudové hustoty  $i$  na velikosti potenciálu  $E$  při elektrochemické korozi kovů

$E_K$  - potenciál počátku oblasti koroze (K)

$E_P$  - potenciál počátku oblasti pasivity (P)

$E_T$  - potenciál počátku oblasti transpasivity (T)

### Keramika

Keramické materiály mají obecně velmi dobrou chemickou odolnost. V plynném prostředí se chemické reakce začínají uplatňovat až za vysokých teplot a to zejména u neoxidové keramiky ( $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) v oxidační atmosféře. Je-li v atmosféře dostatečná koncentrace kyslíku, reagují karbid i nitrid křemíku za vzniku oxidu křemičitého, který na povrchu vytváří ochrannou pasivní vrstvu. Není-li v atmosféře dostatek kyslíku, oba typy keramiky s ním reagují za vzniku monoxidu křemíku, který je plynný a uniká do okolí. Tato oxidace je velmi progresivní a keramický materiál za těchto podmínek postupně mizí. U keramických součástí tepelných motorů může docházet k sekundárním chemickým reakcím mezi oxidem křemičitým vzniklým oxidací  $\text{SiC}$  a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a roztavenými solemi, které se při provozu usazují na povrchu součástí. Reakčním produktem jsou silikáty, které jsou za provozních teplot ( $\approx 1000^\circ\text{C}$ ) kapalné.

Pokud jde o kapalná prostředí, agresivní účinky mají na keramiku zejména silné kyseliny, které způsobují vyluhování kationtů.

Keramika používaná na vyzdívky tavicích pecí je ve styku s roztavenými sklovinami, struskami a kovy, které mohou chemicky reagovat buď přímo se základní keramikou, nebo s nečistotami a příměsemi, zejména na hranicích zrn. Na reakcích se obvykle spoluúčastní i plynná atmosféra nad taveninou. Důležitá je chemická povaha použité keramiky např.  $\text{SiO}_2$  má kyselý charakter,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  neutrální a  $\text{CaO}$  nebo  $\text{MgO}$  zásaditý.

U keramických obráběcích nástrojů může docházet k chemickým reakcím v tuhé fázi mezi nástrojem a obráběným kovem za vzniku např. silicidů nebo nitridů u nástrojů z karbidů a nitridů křemíku.

### Polymery

U polymerů nedochází k elektrochemické korozi, ale polymerní kompozity s elektricky vodivými uhlíkovými vlákny v kontaktu se slitinami Al, Zn a Mg mohou vytvářet katodu elektrochemického článku, tj. rozpouští se kov.



## 3. STRUKTURA A VLASTNOSTI MATERIÁLU A JEJICH ZKOUŠENÍ

O rychlosti poškozování polymeru nízkomolekulární látkou rozhoduje jednak *rychlost difúze*, jednak *vzájemná chemická reaktivita* nízkomolekulární látky s atomy makromolekul. Difúze nízkomolekulární látky polymerem může probíhat bez chemické reakce s makromolekulami polymeru tj. jde pouze o fyzikální proces.

Při difúzi vnikají molekuly nízkomolekulární látky mezi makromolekuly, oddalují je a oslabují vedlejší mezimolekulární vazebné síly. Polymer zvětšuje svůj objem, tj. *botná*, měkne a stává se méně pevným. Pnutí vyvolané rozdílným nabobtnáním povrchovým a vnitřních částí polymerů často vede rychle tvorbě trhlin. Při úplném rozpuštění jsou makromolekuly zcela separovány.

Polymery se nejlépe rozpouštějí v kapalině s podobnou chemickou strukturou molekul, tj. podobnými vazebnými silami mezi molekulami. Kvantitativně lze chemickou příbuznost kapaliny a polymeru hodnotit porovnáním *parametrů rozpustnosti kapaliny*  $\delta_{(l)}$  a *polymeru*  $\delta_{pol}$ , což však u silně polárních polymerů s vedlejšími vazbami v podobě vodíkových můstků může vést k nesprávným závěrům. Hodnotu  $\delta_{(l)}$  lze určit z molární výparné entalpie kapaliny  $H_v$  zmenšené o vykonanou objemovou práci a vztažené na molární objem  $V_m$  podle vztahu

$$\delta_{(l)} = \left( \frac{H_v - p \cdot \Delta V}{V_m} \right) \cdot \frac{1}{2} = \left( \frac{H_v - R \cdot T}{V_m} \right) \cdot \frac{1}{2} \quad (3.46)$$

Výraz v závorce je tzv. *hustota kohezní energie*. Největší kohezní energii mají polární kapaliny se silnými mezimolekulárními vazbami (např. voda s vodíkovými můstky) a proto i hodnota parametru  $\delta_{(l)}$  bude velká. U polymeru je  $\delta_{pol}$  stanovován zkouškami botnání lehce zesítěného polymeru v řadě kapalin s různým parametrem  $\delta_{(l)}$ . U slabě polárních lineárních nebo rozvětvených polymerů potom platí pravidlo, že k rozpouštění dojde při rozdílu  $\delta_{(l)}^2 - \delta_{pol}^2$  menším než 1,2.

Při vystavení povrchu mechanicky zatíženého polymeru působení nízkomolekulárních látek nastává jeho koroze za napětí. Určité kapaliny (eventuálně i plyny) usnadňují vznik křehkých lomů i v případě jinak houževnatých polymerů. Jestliže hodnoty a parametrů rozpustnosti polymerů a kapaliny jsou velmi blízké, křehké trhliny se vyvíjí velmi rychle. Při větším rozdílu mezi parametry  $\delta_{(l)}$  a  $\delta_{pol}$ , se křehké trhliny vyvíjejí v tzv. přetvořených zónách (křejzech, puklinách). Protože jde o oblasti s podobným geometrickým tvarem, jako mají trhliny, ale obsahující pevné polymerní fibrily a dutiny, ke křehkému lomu polymeru dochází až po určité době. Nízkomolekulárním látkám, které na polymer působí uvedeným způsobem, se říká *tenzoaktivní látky*.

Při chemické reakci polymerů s kapalinami může docházet k

- a) poklesu molekulové hmotnosti polymerů štěpením kovalentních vazeb makromolekul, tj. trháním řetězců, eventuálně až k řetězové depolymeraci a uvolňování plynných zplodin, čímž pevnost polymeru rychle klesá.



### 3. STRUKTURA A VLASTNOSTI MATERIÁLU A JEJICH ZKOUŠENÍ

- b) zabudování nových skupin atomů do makromolekul polymeru, čímž polymer obvykle tvrdne a křehne, ale v některých případech může vzniknout na povrchu vrstva bránící dalšímu průniku látky do polymeru (např. přírodní kaučuk v HCl).

O vztahu mezi chemickou strukturou polymeru a chemickým působením organických i anorganických nízkomolekulárních látek je možno shrnout, že kinetika chemických reakcí polymerů s agresivním prostředím je podobná jako u nízkomolekulárních látek se stejnými skupinami atomů.