

## Ćwiczenie 7

### Degradacja materiałów w środowisku wodnym

#### 1.1 CEL ĆWICZENIA

Zapoznanie się z wpływem środowiska wodnego na zachowanie się (trwałość, stopień degradacji) materiałów metalicznych, ceramicznych i polimerowych.

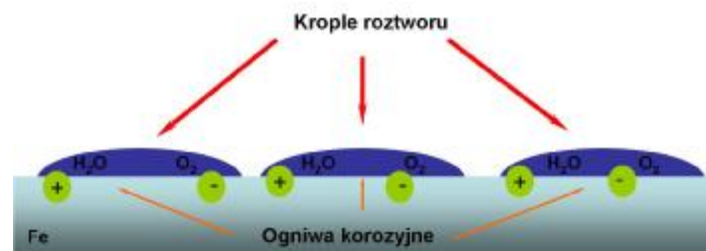
#### 1.2 WPROWADZENIE

W celu oceny ryzyka zastosowania danego materiału, niezbędne jest przeanalizowanie możliwości rozkładu i mechanizmów niszczenia (degradacji). Degradacja zależy od ich właściwości, lokalnego środowiska lub szkodliwego czynnika działającego długofalowo na dany materiał.

##### 1.2.1 DEGRADACJA

Większość materiałów poddanych długotrwałemu działaniu środowiska wodnego wykazuje zmianę niektórych właściwości. Obniżenie parametrów mechanicznych, zmiany powierzchniowe obserwowane makroskopowo jak i mikroskopowo a także zmiany chemiczne są skutkiem oddziaływania jonów hydroniowych ( $H_3O^+$ ) jak i hydroksylowych ( $OH^-$ ) na materiał. Niszczenie mikrostruktury i właściwości w wyniku działania środowiska chemicznego, temperatury uzależnione od czasu przebywania w nim materiału nosi nazwę degradacji. W przypadku materiałów metalicznych można mówić o dwóch rodzajach degradacji:

- fizycznej – będącej efektem działania naprężeń np. ściskających, rozrywających, termicznych. W wyniku ich działania następuje odkształcenie materiału, pękanie, pełzanie czy ścieranie,
- chemicznej – będącej efektem przemian chemicznych i elektrochemicznych zachodzących na powierzchniach (korozja chemiczna i elektrochemiczna)

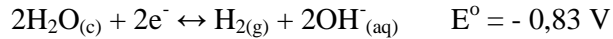


Rys 1. Powierzchnia metalu jako zbiór lokalnych mikroogniw korozyjnych

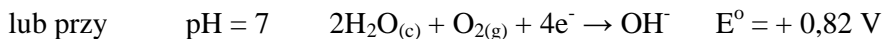
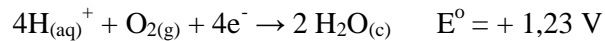
Korozja elektrochemiczna jest najbardziej rozpowszechnionym rodzajem korozji. Powstaje ona w środowisku wodnym i ma mechanizm elektrochemiczny. Polega on na tworzeniu się lokalnych *ogniw korozyjnych* na powierzchni metalu (rys.1). Elektrody w ogniwie korozyjnym mogą powstawać wskutek:

- różnicy naprężeń w samym metalu, powstałe w czasie chłodzenia stopionego metalu,
- obecności w samym metalu wtrąceń innego metalu, grafitu w przypadku stali węglowych lub też elementów konstrukcyjnych wykonanych z metalu bardziej szlachetnego,
- różnicy stężeń w roztworach soli lub tlenu, mającymi kontakt z powierzchnią metalu

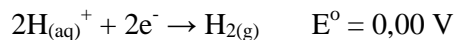
Przyczyn korozji elektrochemicznej należy doszukiwać się w wartościach potencjałów z szeregu napięciowego metali a znajomość mechanizmu pozwala nam zapobiegać korozji. Każdy metal położony w szeregu napięciowym niżej niż -0,83 V może zostać utleniony przez wodę w standardowych warunkach w wyniku reakcji półokwowej.



Taką wartość potencjału standardowego  $E_0 = -0,83 \text{ V}$  możemy odczytać z tabeli szeregu napięciowego metali. Z tej samej tabeli odczytamy, że dla  $\text{pH} = 7$ , potencjał standardowy dla napisanej reakcji półokwowej ma wartość  $E_0 = -0,42 \text{ V}$ . Ponieważ potencjał standardowy żelaza jest prawie taki sam ( $E_0 = -0,44 \text{ V}$  dla reakcji  $\text{Fe}(s) \leftrightarrow \text{Fe}_{(aq)}^{2+} + 2e^-$ ), żelazo prawie nie jest utleniane przez czystą wodę. Warunki zmieniają się, gdy w wodzie pojawi się tlen  $\text{O}_2$  lub kationy wodoru  $\text{H}^+$ . Wtedy należy wziąć pod uwagę reakcje redukcji tlenu rozpuszczonego w wodzie lub reakcje redukcji kationów wodoru  $\text{H}^+$ . Odpowiednie reakcje mają postać. Reakcja redukcji tlenu rozpuszczonego w wodzie.



W środowisku obojętnym, powstające aniony  $\text{OH}_{(aq)}^-$  łączą się z kationami  $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$  i powstaje  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , który wytrąca się w postaci osadu. Dalsze utlenienie  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  prowadzi do powstania hydratów  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , które tworzą osad o charakterystycznym rdzawym zabarwieniu. Reakcja redukcji kationów wodoru.



I w pierwszym i drugim przypadku wartość potencjału przekracza potencjał żelaza, więc obecność tlenu lub kationów wodoru w wodzie mogą utlenić żelazo do  $\text{Fe}^{2+}$ .

Procesy degradacji polimerów wiążą się najczęściej ze zmianami strukturalnymi łańcucha polimerowego (a więc zmniejszenia ciężaru cząsteczkowego). Wiążą się z tym zmiany właściwości fizykochemicznych polimerów (np. lepkość roztworów, wytrzymałość mechaniczna, elastyczność, stan skupienia, temperatura topnienia, rozpuszczalność). Przykładami procesów, w których następuje niszczenie łańcucha polimerowego są np. depolimeryzacja (w jej wyniku wydziela się czysty monomer lub następuje rozrywanie wiązań kowalencyjnych w łańcuchu głównym), degradacja mechaniczna (pod wpływem naprężeń ścinających) lub degradacja termiczna. W przypadku tego ostatniego zjawiska zasadniczym czynnikiem wpływającym na wielkość rozkładu termicznego jest energia wiązań między atomami (tabela 1).

Ze względu na zachowanie się polimerów w środowisku wodnym został wprowadzony podział tej grupy materiałów na: polimery niedegradowalne (odporne na działanie środowiska zewnętrznego np. polietylen, PE), polimery degradowalne (ulegające rozpadowi pod wpływem czynników zewnętrznych). W specyficznych warunkach wysokiej temperatury i wilgotności, polimery degradowane (np. poli(kwas)mlekowy, PLA) ulegają całkowitej degradacji. Ich rozpad następuje przez hydrolizę, a następnie rozpad produktów hydrolizy do  $\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{CO}_2$ .

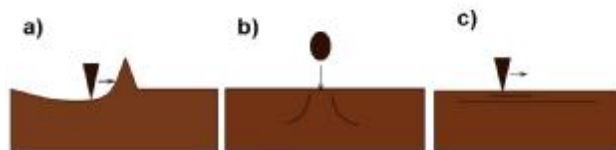
**Tabela 1.** Średnie wartości energii wiązania w związkach organicznych wg Moelvyna-Hughensa

Wiązanie	Związek	Energia [kJ/mol]
C-C	alkany	331,8
C=C	alkeny	587,8
C-H	alkany	413,0
C=H	alkeny	415,0
C-O	alkohole, etery	333,3
C-N	aminy	275,7
C-C	aldehydy, ketony	350,5

Materiały ceramiczne poddane działaniu agresywnego środowiska również ulegają procesom niszczenia (degradacji). Podstawa tych procesów są trzy rodzaje zjawisk:

- korozja w agresywnych, gorących stopach gdzie zachodzą reakcje utleniająco-redukcyjne oraz kwasowo zasadowe na granicy rozdziału materiał ceramiczny – ciekły stop
- erozja w gorących gazach – niszczenie powierzchni ceramicznej przez obecność stałych cząstek obecnych w gazie
- zużycie mechaniczne (ścierne) materiałów - ścinanie, żłobienie, rozwarstwienie i pęknięcie mniej twardego materiału

Mechaniczne niszczenie (zużywanie) ceramiki może zachodzić trzema sposobami. Jednym z nich jest ścinanie wypukłości i żłobienie bruzd i zachodzi w materiale o mniejszej twardości i chropowatej powierzchni. W przypadku łuszczenia zachodzi ono szybciej w miarę zmniejszania odporności na kruche pęknięcie ( $K_{Ic}$ ) i dotyczy najczęściej materiału o mniejszej twardości. Jeśli pod wygładzoną ścinaniem powierzchnią materiału mniej twardego dochodzi do pęknięć równoległych do powierzchni i rozwarstwiania materiału to można mówić o tzw pęknięciach Hertza (rys 2).



**Rys 2.** Przykłady niszczenia mechanicznego materiałów ceramicznych: a) ścinanie wypukłości (żłobienie), b) łuszczenie, c) pęknięcia Hertza.

Degradację materiałów ceramicznych przyspiesza obecność pęknięć i wad technologicznych. Wprowadzona w te obiekty woda lub para wodna poddawana cyklicznemu zamrażaniu i rozmrażaniu może doprowadzić do całkowitego zniszczenia materiału. Na szybkość degradacji ceramiki mają także wpływ wtrącenia innych faz/związków, które w kontakcie z np. wodą przyspieszają starzenie (wykwity, odpryski materiału) czy też zwiększają objętość. Zachowanie takie prowadzi do osłabienia innych właściwości materiału głównie mechanicznych. Przykładem destrukcyjnego wpływu niektórych związków chemicznych jest obecność soli węglanowych w surowcach służących do wyrobu cegieł. Powstający w trakcie wypalania tlenek wapnia w środowisku naturalnym ulega przemianom w wodorotlenek wapnia, który charakteryzuje się dwukrotnie większą objętością niż wyjściowy CaO.

## 1.2.2 METODY ILOŚCIOWEJ OCENY DEGRADACJI (STOPIEŃ DEGRADACJI)

W celu oceny ryzyka stosowania materiału w środowisku szkodliwym należy przeprowadzić wstępną ocenę jego zachowania, możliwość rozkładu i ewentualnych mechanizmów degradacji. Szczególnie istotne jest przeprowadzenie tego typu badań w momencie, kiedy mamy do czynienia z materiałem degradowalnym. Proces taki śledzi się na podstawie zmian masy materiału, uwalniania związków z powierzchni, obserwacji mikrostruktury (pękanie powierzchni, odwarstwienia) oraz migracji składników jednego materiału do drugiego.

Do identyfikacji i oceny trwałości materiałów metalicznych poddanych działaniu środowiska zewnętrznego stosuje się testy potencjostatyczne i potencjodynamiczne. Są one metodami mającymi na celu ustalenie przebiegu reakcji chemicznych i elektrochemicznych zachodzących na powierzchniach metalicznych. Test statyczny najczęściej połączony jest z analizą chemiczną badającą produkty degradacji, które przechodzą do roztworu immersyjnego.

Rodzaj badań zaproponowanych do identyfikacji stopnia trwałości materiału uzależniony jest od jego charakteru. I tak dla materiałów polimerowych najczęstszym wyznacznikiem degradacji są badania lepkości i wyznaczania średnich mas cząsteczkowych (np. wiskozymetria), badania termiczne (np. DTA/DSC), badania strukturalne (np. FTIR).

Dla materiałów ceramicznych do określenia stopnia ich trwałości na działanie środowisk agresywnych stosuje się obserwacje mikrostruktury powierzchni połączonej z jej analizą (np. SEM/XRD). Inną metodą sprawdzającą wpływ środowiska na właściwości materiału są testy mechaniczne.

Niezależnie od rodzaju badanego materiału (ceramika, materiały metaliczne, polimery) najszybszym i najprostszym testem służącym do oceny stopnia degradacji materiału jest monitorowanie zmian przewodnictwa jonowego wody, lub badanie zmian pH cieczy wykorzystywanej jako medium immersyjne. Pomiar taki prowadzi się w różnych odstępach czasu, co pozwala analizować tempo degradacji materiału i wpływ różnych czynników na szybkość degradacji (np. podwyższenie/obniżenie temp, obecność dodatkowych jonów w roztworze).

Równie szybką metodą służącą nie tylko do identyfikacji, ale przede wszystkim oceny ilościowej konkretnych jonów przechodzących z materiału do roztworu są metody spektrofotometryczne UV/Vis. W efekcie absorpcji promieniowania elektromagnetycznego przez cząsteczki związków chemicznych następuje wzbudzenie odpowiednich poziomów energii. Otrzymane widmo absorpcyjne zawiera informacje o rodzajach przejść energetycznych w cząsteczce i jest graficzną zależnością ilości energii promieniowania elektromagnetycznego pochłoniętej przez cząsteczki obecne w roztworze (a które przeszły z powierzchni materiału).

## 1.3 WYKONANIE ĆWICZENIA

**1.** Przygotować stanowisko pomiarowe; skalibrować pH-metr, konduktometru zgodnie z instrukcją obsługi urządzeń pozostawioną na miejscu wykonania ćwiczenia.

**Uwaga!!** Eksperymentu nie można prowadzić na niewykalibrowanych urządzeniach!!

**2.** Materiały w postaci proszków, kształtek, folii umieścić w pojemnikach z tworzywa sztucznego. Pojemniki opisać. Dla celów porównawczych należy zachować proporcje w ilości (masie) materiału w obrębie grupy materiałowej: ceramika, metale, polimery, kompozyty. Materiały zalać wodą destylowaną zachowując stały stosunek ilościowy materiał : woda (np. 1:10, 1:50 itp)

3. Pojemnik z wodą destylowaną pozostawić jako próbę kontrolną, wykonując dla niej każdorazowo pomiary pH i przewodnictwa.

4. Zmierzyć pH i przewodnictwo wyciągów tuż po ich przygotowaniu, następnie wszystkie materiały wraz z próbką odniesienia umieścić w cieplarni (60<sup>0</sup>C) na 30 min. Po tym czasie pojemnik z badanym materiałem wyjąć doprowadzić do temperatury pokojowej a następnie zmierzyć pH i przewodnictwo medium immersyjnego. Czynność powtórzyć w trzech odcinkach czasowych 30, 60 i 90 min. Każdorazowo wyniki pomiarów pH i przewodnictwa notować w tabeli (tab 1).

Material		Czas [min]							
		0 min		30 min		60 min		90 min	
		pH	$\lambda$	pH	$\lambda$	pH	$\lambda$	pH	$\lambda$
ceramika	1								
	2								
	3								
metale	1								
	2								
polimery	1								
	2								
	3								
	4								
kompozyty	1								
	2								

5. Otrzymane wyniki doświadczenia przedstawić w postaci wykresów  $pH=f(t)$  i  $\lambda =f(t)$  (dla każdej z grup materiałów). Skomentować otrzymane wyniki, porównać materiały w obrębie każdej z grup.

**MATERIAŁ DO SAMODZIELNEGO OPRACOWANIA**

- degradacja materiału
- struktura atomowa a degradacja materiału
- trwałość materiałów: metale, polimery, ceramika
- zjawiska niszczenia materiałów metalicznych
- zjawiska niszczenia materiałów polimerowych
- zjawiska niszczenia materiałów ceramicznych
- metody oceny trwałości materiałów wobec środowiska zewnętrznego

**Literatura:**

1. L.A. Dobrzański *Metaloznawstwo z podstawami nauki o materiałach* Wydawnictwa Naukowo-Techniczne 2002
2. R. Pampuch *Współczesne materiały ceramiczne* Wydawnictwo AGH 2005
3. R. Pampuch, *Siedem wykładów o ceramice* Wydawnictwa AGH 2002
4. I. Gruin, *Materiały polimerowe* Wydawnictwo Naukowe PWN 2003

