

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2017

Bc. Lenka Šimková

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Vliv podmínek srážení na syntézu hydroxyapatitu a jeho korozně inhibiční
vlastnosti

Bc. Lenka Šimková

Diplomová práce

2017

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Lenka Šimková**
Osobní číslo: **C15510**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Anorganická technologie**
Název tématu: **Vliv podmínek srážení na syntézu hydroxyapatitu a jeho
korozně inhibiční vlastnosti**
Zadávající katedra: **Katedra anorganické technologie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Vypracujte literární rešerši prací zaměřených na syntézu a vlastnosti hydroxyapatitu.
2. Na základě získaných poznatků navrhnete a rozpracujte podmínky syntézy hydroxyapatitu srážením.
3. Ve své práci se zaměřte na určení vlivu poměru Ca/P, rychlosti srážení a pH na fázové složení připravených vzorků, morfologii a granulometrické složení částic hydroxyapatitu a velikost krystalinitů.
4. Ověřte a objektivně zhodnoťte vliv podmínek srážení na korozně inhibiční účinek hydroxyapatitu.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Žaneta Dohnalová, Ph.D.

Katedra anorganické technologie

Konzultant diplomové práce:

Ing. Nataliia Oleksandrivna Gorodylova, Ph.D.

Katedra anorganické technologie

Datum zadání diplomové práce: **16. února 2017**

Termín odevzdání diplomové práce: **12. května 2017**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Petra Šulcová, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 16. února 2017

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 12. 5. 2017

Bc. Lenka Šimková

Poděkování:

Na tomto místě bych chtěla poděkovat Ing. Natalii Oleksandrivna Gorodylové, Ph.D za zajímavé zadání diplomové práce, za odborné vedení v průběhu diplomové práce, za ochotu, obětavost, za cenné rady, trpělivost a čas mně věnovaný. Také bych chtěla poděkovat Ing. Žanetě Dohnalové, Ph.D. Chtěla bych též poděkovat své rodině na morální a finanční podporu během celého studia.

ANOTACE:

Hlavním cílem této diplomové práce je zjištění vlivu podmínek srážení a dopování ionty Mg, Zn a Al na syntézu hydroxyapatitu, jeho vlastnosti a antikoroziční efektivitu. Diplomová práce je zaměřena na vliv podmínek srážení (poměr Ca/P; pH; rychlost srážení dihydrogenfosforečnanu amonného) na syntézu hydroxyapatitu a též na vliv dopování ionty hořčíku, zinku a hliníku do struktury hydroxyapatitu a následně vyhodnocení jejich adaptace ve struktuře. Pro možnou aplikaci připravených vzorků jsou provedeny průběžné a zrychlené korozní testy.

KLÍČOVÁ SLOVA:

Koroze, fosforečnanové pigmenty, hydroxyapatit, podmínky srážení

TITLE

Influence of precipitation conditions on the synthesis of hydroxyapatite and its anticorrosive properties.

ANNOTATION

The main scope of the presented work is investigation of the influence of the synthesis conditions and doping on the formation, properties and anticorrosion efficiency of the hydroxyapatite. Thesis, attention is focused on the investigation of the impact of precipitation conditions (Ca/P ratio, pH, the rate of precipitation of ammonium dihydrogen phosphate) on the synthesis of hydroxyapatite and its characterisation; in addition, attention is focused on impact of magnesium, zinc and aluminium doping in the structure of hydroxyapatite, evaluate of their adaptation in the structure. Preliminary and accelerated corrosion tests have been performed in order to verify possible application of the obtained samples as corrosion inhibitors.

KEY WORDS

Corrosion, phosphate pigments, hydroxyapatite, precipitation conditions

OBSAH

Seznam obrázků	11
Seznam tabulek	13
Seznam zkratk a značek	14
1 Úvod	16
2 Teoretická část	17
2.1 Koroze	17
2.1.1 Ochrana proti korozi	22
2.1.2 Inhibitory koroze kovů	24
2.2 Antikorozní pigmenty	24
2.3 Fosforečnanové antikorozní pigmenty	27
2.3.1 Jednoduché fosforečnany	28
2.4 Apatit	29
2.4.1 Základní informace	29
2.4.2 Krystalová struktura HAP	31
2.4.3 Syntéza apatitu	32
2.4.4 Aplikace apatitu	36
2.4.4.1 Ochranný povlak mramoru	39
2.5 Metody hodnocení anorganických materiálů	40
2.5.1 Rentgenová difrakční analýza	40
2.5.2 Optická mikroskopie	41
2.5.3 Skenovací elektronový mikroskop	42
2.5.4 Měření velikosti částic	43
2.5.4.1 Optické metody využívající rozptylu světla	44
2.5.5 Korozní zkoušky	45
2.5.5.1 Zrychlené korozní zkoušky	47
2.5.6 Hodnocení změny barevnosti	48

3	Experimentální část	50
3.1	Použité chemikálie a zařízení	50
3.1.1	Suroviny pro přípravu hydroxyapatitu	50
3.1.2	Ostatní použité chemikálie	50
3.1.3	Použitá zařízení	51
3.2	Chemická analýza počátečních surovin.....	52
3.2.1	Stanovení koncentrace vápníku.....	52
3.2.2	Stanovení koncentrace fosforu	52
3.2.3	Stanovení koncentrace zinku.....	53
3.2.4	Stanovení koncentrace hořčíku	53
3.2.5	Stanovení koncentrace hliníku	54
3.3	Syntéza a charakterizace hydroxyapatitu	55
3.3.1	Příprava hydroxyapatitu	55
3.3.2	Rentgenová difrakční analýza připravených vzorků.....	56
3.3.3	Měření vzhledu vzorků optickým mikroskopem	56
3.3.4	Měření vzhledu a mikrostruktury připravených vzorků metodou SEM.....	56
3.3.5	Měření velikosti částic připravených pigmentů	57
3.3.6	Předběžné korozní testy	57
3.3.6.1	Stanovení pH vodných výluhů pigmentů a měrného odporu	57
3.3.6.2	Stanovení korozních úbytků	58
3.3.7	Zrychlené korozní testy.....	59
3.3.7.1	Příprava pigmentových nátěrů.....	59
3.3.7.2	Měření tloušťky krycího pigmentového nátěru	59
3.3.7.3	Podmínky korozních zkoušek připravených pigmentů	59
3.3.7.4	Vyhodnocení degradace pigmentových nátěrů	59
3.3.7.5	Měření změny barevnosti nátěrů	60
4	Výsledky a diskuze.....	61

4.1	Vliv podmínek syntézy na tvorbu hydroxyapatitu	61
4.1.1	Výsledky pozorování optickým mikroskopem	61
4.1.2	Výsledky měření distribuce velikosti částic hydroxyapatitů	63
4.1.3	Výsledky XRD analýzy vzorků hydroxyapatitu	64
4.1.4	Výsledky měření hydroxyapatitů skenovacím elektronovým mikr.	66
4.2	Vliv Mg^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} na tvorbu a vlastnosti hydroxyapatitu	70
4.2.1	Výsledky pozorování modifikovaných hydroxyapatitů optickým mikroskopem.....	71
4.2.2	Granulometrické složení modifikovaných vzorků hydroxyapatitu.....	72
4.2.3	Studium fázového složení upravených vzorků hydroxyapatitu	74
4.3	Výsledky korozních testů	76
4.3.1	Předběžné korozní testy vybraných vzorků	76
4.3.1.1	Hodnoty pH a měrného odporu vodných suspenzí pigmentů	77
4.3.1.2	Gravimetrické stanovení hmotnostních úbytků ocelových plíšků a korozní ukazatele	79
4.3.1.3	Shrnutí předběžných testů	86
4.3.2	Zrychlené korozní testy vybraných vzorků.....	87
4.3.2.1	Změna vzhledu nátěrů během zrychleného korozního testu	88
4.3.2.2	Vyhodnocení změny barevné diference nátěrů před a po zrychleném korozním testu	90
4.3.2.3	Vyhodnocení degradace nátěrů a koroze na povrchu oceli	91
5	Závěr.....	94
	Seznam použité literatury.....	98

Seznam obrázků

Obrázek 1: Princip elektrochemické koroze železnatých materiálů.....	20
Obrázek 2: Krystalická struktura hydroxyapatitu, resp. HAP	31
Obrázek 3: 3D krystalová morfologie apatitu	32
Obrázek 4: Diagram typu predominance plochy Ca^{2+} fází.....	34
Obrázek 5: Rovnovážný diagram pro Ca^{2+} ionty v poměru $\text{Ca/P} = 1$	35
Obrázek 6: Rovnovážný diagram pro Ca^{2+} ionty v poměru $\text{Ca/P} = 1,67$	35
Obrázek 7: Rovnovážný diagram pro Ca^{2+} ionty v poměru $\text{Ca/P} = 3$	36
Obrázek 8: Braggova podmínka	40
Obrázek 9: Schéma optického mikroskopu	41
Obrázek 10: Rozptyl a ohyb světla na kulové částici.....	44
Obrázek 11: Rozčlenění korozních zkoušek	45
Obrázek 12: Standardní vzhled vzorků 3 a 5 změřených přímo po vysrážení	61
Obrázek 13: Standardní vzhled vzorků 2 a 7 změřených přímo po vysrážení	61
Obrázek 14: Standardní vzhled vzorku 3 před zráním	62
Obrázek 15: Standardní vzhled vzorku 8 před zráním	62
Obrázek 16: Standardní vzhled vzorku 11 před zráním	62
Obrázek 17: Standardní vzhled vzorků 3 a 5 po zrání.....	63
Obrázek 18: Distribuční křivky vzorků 1–12	63
Obrázek 19: Difraktogram vzorku 1 skládající se z hexagonálního hydroxyapatitu	65
Obrázek 20: Difraktogram vzorku 2 skládající se z monoklinického hydroxyapatitu	65
Obrázek 21: Porovnání vzorků 1, 2, 3, 5 a 8 při různých rozlišení mikroskopu.....	68
Obrázek 22: Standardní vzhled vzorků 1-Mg; 1-Zn a 1-Al změřených ihned po vysrážení..	71
Obrázek 23: Standardní vzhled vzorků 1-Mg; 1-Zn a 1-Al změřených po 24 hod. zrání.....	71
Obrázek 24: Distribuční křivky vzorku 1 dopovaného prvky hořčíku, zinku a hliníku.....	72
Obrázek 25: Distribuční křivky vzorku 2 dopovaného prvky hořčíku, zinku a hliníku.....	72
Obrázek 26: Distribuční křivky vzorku 3 dopovaného prvky hořčíku, zinku a hliníku.....	73
Obrázek 27: Distribuční křivky vzorku 5 dopovaného prvky hořčíku, zinku a hliníku.....	73

Obrázek 28: Difraktogram vzorku 1-Mg, skládající se z hydroxyapatitu a whitlockitu	75
Obrázek 29: Pokles pH pigmentové suspenze během 28 dní.....	78
Obrázek 30: Změna konduktivity pigmentové suspenze během 28 dní.....	79
Obrázek 31: Koroze oceli v 10 % vodném výluhu pigmentů	80
Obrázek 32: Ocelové plíšky s produkty koroze	80
Obrázek 33: Relativní úbytky koroze pro testované vzorky (voda – 100%)	81
Obrázek 34: Důlky na povrchu ocelových plíšků	83
Obrázek 35: XRD analýza korozního produktu vzorku 1	84
Obrázek 36: XRD analýza korozního produktu vzorku 2-Al.....	85
Obrázek 37: XRD analýza korozního produktu vzorku 5	85
Obrázek 38: Vzhled ocelových plechů všech testovaných vzorků po proběhnutí testu.....	88
Obrázek 39: Vzorek 1 před i po proběhnutí korozního testu	89
Obrázek 40: Vzorek 1-Mg před i po proběhnutí korozního testu	89
Obrázek 41: Vzorek 2 před i po proběhnutí korozního testu	89
Obrázek 42: Vzorek 3 před i po proběhnutí korozního testu	90
Obrázek 43: Vzorek ZP-10 před i po proběhnutí korozního testu	90
Obrázek 44: Vzhled vzorků po odstranění nátěru	92

Seznam tabulek

Tabulka 1: Přehled produktů koroze.....	21
Tabulka 2: Přehled tradičních metod stanovení velikosti částic.....	43
Tabulka 3: Přehled syntetizovaných vzorků a jejich syntézních podmínek	55
Tabulka 4: Distribuce velikosti částic všech vzorků	64
Tabulka 5: Velikost krystalitů připravených vzorků hydroxyapatitů.	66
Tabulka 6: Velikost krystalů hodnocenou na základě snímků ze SEM (rozlišení x 100 000) .	69
Tabulka 7: Přehled syntetizovaných dopovaných vzorků prvky Mg, Zn a Al	70
Tabulka 8: Distribuce velikosti částic dopovaných vzorků.....	74
Tabulka 9: Velikost krystalitů dopovaných vzorků v souladu s výpočty založených na rozšíření profilu difrakčních linií XRD.	76
Tabulka 10: Hodnoty pH, rezistivity a konduktivity připravených vzorků, komerčních vzorků a vody.....	78
Tabulka 11: Korozní ukazatele	81
Tabulka 12: Fázové složení produktů koroze	84
Tabulka 13: Barevné vlastnosti nátěrů během zrychleného korozního testu.....	91
Tabulka 14: Degradace nátěrů a koroze na povrchu oceli.....	92

Seznam zkratek a značek

A	Absorbance
CIAP	Chlorapatit
d	Vzdálenost krystalických rovin
D	Velikost krystalitů
d ₅₀	Střední hodnota distribuce velikosti částic
DAP	Hydrogenfosforečnan amonný
E	Epsilon
EDTA	Kyselina ethylendiamintetraoctová
FAP	Fluorapatit
FoM	Figure of merit
G	Goethit
HAP	Hydroxyapatit
H-W	Halder – Wagnerova metoda
IMA	Mezinárodní mineralogická asociace
K _m	Korozní úbytek hmotnosti
k.č.	Koordinační číslo
L	Lepidokrokit
M	Magnetit
n	Řád reakce
PDF 2	Krystalografická databáze
pH	Záporný dekadický logaritmus koncentrace vodíkových iontů
r	Velikost částic
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
TCP	Fosforečnan vápenatý
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie
U _r	Korozní úbytek kovu

UV	Ultrafialové záření
V	Vivianit
v	Rychlost srážení
v_k	Rychlost koroze v závislosti na úbytku hmotnosti za den
v_u	Rychlost koroze v závislosti na úbytku hmotnosti za rok
W-H	Williamson – Hallova metoda
X	Relativní korozní úbytek hmotnosti
XRD	Rentgenová difrakční analýza
λ	Vlnová délka
β_D	Integrální šířka
ε	Mikropnutí
θ	Braggův difrakční úhel

1 Úvod

V dnešní době je významná pozornost věnována oblasti využití hydroxyapatitu, zejména v oblasti ortopedie, kde tyto fosforečnany mají nahradit kostní tkáň buď částečně, nebo zcela. Velice zajímavá aplikace hydroxyapatitu je jeho použití jako povlak kovových protéz, který má dvě důležité funkce: chránit včleněný materiál v těle před korozi, aby měly protézy v tkáních lepší, vhodný a rozeznatelný povrch vzhledem k jejich vlastnostem a biokompatibilitě a též, aby byly akceptovatelné a inertní pro tělo člověka. Vzhledem k tomu, že hydroxyapatit je velmi vhodný na ochranu implantátů proti korozi jak z hlediska strukturních, tak i z hlediska fyzikálně – chemických vlastností, může být velmi funkční i pro ochranu oceli, stejně jako ostatní fosforečnany. Jelikož nebyla tato úvaha dříve studována, stalo se to hlavním tématem mé diplomové práce.

Tato diplomová práce je založena na zjištění vlivu podmínek srážení (poměr Ca/P; pH; rychlost srážení dihydrogenfosforečnanu amonného) na syntézu hydroxyapatitu, jeho dopování ionty hořčíku, zinku a hliníku a následně vyhodnocení jejich adaptace ve struktuře. Dále byly ověřovány vlastnosti získaných produktů s ohledem na jejich možné aplikace jako inhibitorů koroze oceli. Předkládaná práce je především zaměřena na možnosti syntézy hydroxyapatitu pomocí srážecí metody. Aby bylo možné zvolit vhodné syntézní podmínky pro tvorbu hydroxyapatitové fáze, byla analyzována termodynamická stabilita hydroxyapatitu ve vodném roztoku. Analýza připravených pigmentů byla provedena optickým mikroskopem a měření velikosti částic bylo provedeno přístrojem Mastersizer 2000 MU. Také byla provedena analýza připravených pigmentů metodami XRD a SEM. Pro možnou aplikaci připravených vzorků jako antikorozní pigmenty byly provedeny průběžné a zrychlené korozní testy.

2 Teoretická část

2.1 Koroze

Koroze je postupné, samovolné rozrušování kovu následkem vlivu chemické a elektrochemické reakce s okolním prostředím. Je to nežádoucí jev, který vyvolává znehodnocení materiálu a postupné snižování jeho užitkových vlastností, což se může projevovat změnou vzhledu, změnou struktury materiálu, hmotnostními a rozměrovými úbytky a úplným rozpadnutím kovu [1, 2]. Koroze představuje značné ekonomické ztráty, které se v České republice odhadují až na 25 miliard korun ročně. Ztráty způsobené korozi rozdělujeme na 2 skupiny: přímé a nepřímé. Mezi přímé ztráty se započítávají náklady na opatření proti korozi a náklady na opravu zařízení poškozeného korozi. Nepřímé ztráty jsou způsobené snížením nebo zastavením výroby v důsledku poškození zařízení korozi a mohou být mnohonásobně vyšší než ztráty přímé [3, 4]. Korozi můžeme posuzovat a roztrždit podle několika hledisek:

- podle druhu napadení materiálu;
- podle dějů, které způsobují korozi;
- podle reakčního prostředí, se kterým kov interaguje.

Z hlediska výsledného napadení materiálu se koroze může projevovat jako rovnoměrná a nerovnoměrná:

- Rovnoměrná koroze způsobuje rovnoměrný úbytek materiálu po celém povrchu a můžeme snadno stanovit rychlost úbytku materiálu. Tato koroze může z hlediska spolehlivosti působit příznivě jako ochrana.
- Nerovnoměrná koroze je více nebezpečná než rovnoměrná koroze, protože nemusí být viditelná. Napadá materiál pouze v určité části na povrchu nebo může napadat i vnitřek materiálu. Podle způsobu napadení rozdělujeme nerovnoměrnou korozi do několika podskupin [2, 4–6]:
 - Důlková a bodová koroze představují korozní formy, které vyvolávají korozní napadení materiálu tak, že vytváří větší nebo menší korozní důlky nebo bodové poruchy, které negativně ovlivňují mechanické vlastnosti materiálu. Nejčastěji se vyskytují u pasivovaných materiálů, kde k napadení dochází v místech lokálního bodového porušení pasivní vrstvy.

- Laminární koroze postupuje přednostně po hranicích jednotlivých vrstev materiálu, které se pak oddělují v šupinách. Jedná se o terasovité odleptávání materiálu.
- Mezikrystalová koroze vzniká napadením na rozhraní mezi krystaly, kde je vyšší rychlost koroze na hranicích zrn než rychlost koroze vlastního zrna. Příčinou mezikrystalové koroze je strukturní a chemická nehomogenita kovu na hranicích zrn, která se projevuje nejčastěji u korozivzdorných ocelí. Materiál ztrácí svou pevnost, což může vést k jeho rozpadu. Je to velmi nebezpečný druh koroze, protože není viditelný na povrchu materiálu.
- Transkrystalová koroze vzniká současným napadením hranic zrn i vlastních zrn. Je opět velmi nebezpečná, protože není vidět na povrchu materiálu.
- Selektivní koroze je charakterizována korozními procesy, při nichž dochází k napadení jedné nebo více fází slitiny, která je tvořena různými strukturami.

Z hlediska dějů, které korozi způsobují, lze korozi rozdělit na chemickou, elektrochemickou a ostatní typy koroze [2–4, 7]:

- Při chemické korozi dochází pouze k chemickým reakcím mezi materiálem a prostředím, které probíhají v elektricky nevodivých prostředích, plynech, neelektrolytech a bez vzniku chemického článku. Příčinou chemické koroze je termodynamická nestálost kovů v různých prostředích, spojená s přechodem kovu do stálejšího stavu zplodin koroze, které zůstávají v místě koroze. Nejčastěji jde o oxidaci kovu, zejména oceli, v prostředí přehřáté páry a při jeho ohřevu. Jako příklad chemické koroze může být oduhličení soli nebo vodíková křehkost oceli.
- Podstatou elektrochemické koroze je tvorba lokálních elektrických článků, vzniklých rozdílem elektrochemických potenciálů při styku dvou různých kovů nebo v důsledku rozdílných koncentrací kovů. Vzniká zde elektrochemický článek, který je tvořen anodou, která je z méně ušlechtilého materiálu a katodou, která je z více ušlechtilého materiálu a elektrolytem, což je vodivý roztok spojující anodu a katodu. V popsaném elektrochemickém článku anoda vysílá do elektrolytu více iontů než sama přijímá, přičemž u katody jsou poměry

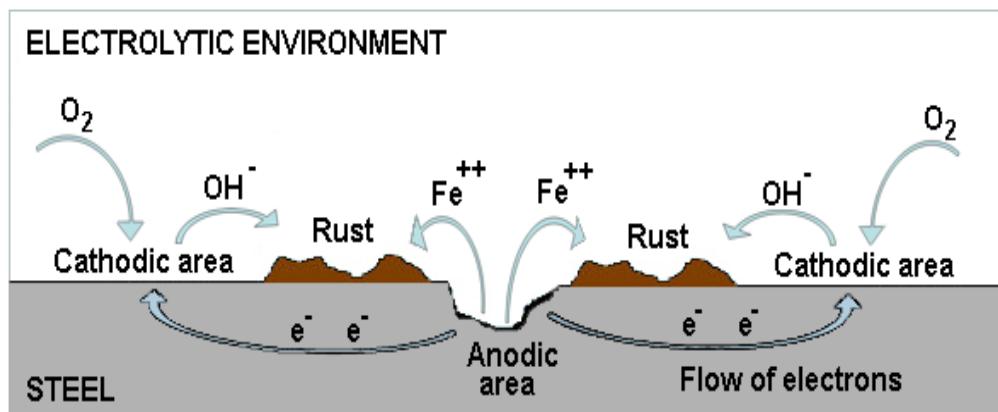
obrácené. Proto se celkově anoda rozpouští a katoda zůstává prakticky nedotčena. Jako příklad elektrochemické koroze může být koroze potrubí nebo koroze v provzdušněných vodách.

- Za ostatní typy koroze můžeme považovat korozi, která není způsobená chemickými ani elektrochemickými ději. Jedná se o biologickou korozi, která je způsobená účinkem mikroorganismů a o kavitaci, která nastává při rychlé změně podtlaku a přetlaku na povrchu kovového materiálu.

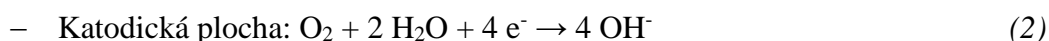
Z hlediska druhu korozního prostředí rozlišujeme koroze na atmosférickou, půdní a v kapalinách [2–4, 7, 8]:

- Atmosférická koroze je nerozšířenější druh koroze, které podléhá asi 60–70 % kovových předmětů. V klasifikaci korozi se atmosférická koroze řadí mezi elektrochemické procesy. Základní podmínkou pro průběh elektrochemických dějů při atmosférické korozi je existence tenké vrstvičky elektrolytu, která je dána tloušťkou kondenzované vlhkosti a dosažením rosného bodu v podmínkách atmosféry. Pro průběh elektrochemické reakce nemusí být dosaženo rosného bodu, protože již při nižší vlhkosti vzniká na povrchu materiálu vrstvička elektrolytu. Příčinou vzniku této vrstvičky jsou povrchové nerovnosti způsobené přítomností usazených tuhých částic z atmosféry. Tyto nerovnosti vedou ke kapilární kondenzaci vodní páry a za přítomnosti chemických látek jako O_2 , N_2 , CO_2 , SO_2 apod. vedou k chemické kondenzaci.
- Půdní koroze má rovněž charakter elektrochemické koroze. Její příčinou je vlhkost, přítomnost solí obsažených v půdě a přítomnost bludných proudů, které se do půdy dostávají ze zdrojů stejnosměrného proudu, jako jsou trakční vedení nebo porušený kabel. V místě, kde proud vstupuje do zařízení, vzniká katodová reakce, resp. katodové pásmo a v místě, kde proud vystupuje ze zařízení, vzniká anodová reakce, resp. anodové pásmo, které podléhá korozi.
- Koroze v kapalinách má rovněž charakter elektrochemické reakce. Nejčastějším případem koroze v kapalinách je koroze ve vodě. Je způsobována znečišťováním vody agresivními látkami v tuhé, kapalné a plynné formě. Činitelé, kteří ovlivňují rychlost koroze v kapalinách a agresivitu půdy, jsou: pH faktor, biologická aktivita, kyselost vody a množství plynů obsažených ve vodě, resp. množství obsahu kyslíku.

Nejčastější korozí je elektrochemická atmosférická koroze, na kterou můžeme narazit v podstatě kdekoliv.



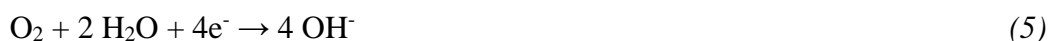
Obrázek 1: Princip elektrochemické koroze železných materiálů



Koroze železných a ocelových materiálů je nejméně studovaná koroze v našem hospodářství, protože tyto konstrukční materiály řadíme mezi nejpoužívanější. Jejich koroze spočívá v přeměně kovového železa do formy oxidu, resp. hydratovaného oxidu. Tyto zplodiny koroze označujeme jako rez. Příčinou vzniku rzi je snaha železa oxidovat se v přítomnosti vody a vzdušeného kyslíku. Tento jev lze vyjádřit pomocí rovnic 1, 2 a pomocí schématu na obrázku 1. Korozi železných materiálů lze vyjádřit pomocí chemické reakce 3:



Tato reakce se člení na anodickou oxidaci železa za vzniku železnatých kationtů (viz rovnice 4), na katodickou redukci kyslíku za vzniku hydroxylových aniontů (viz rovnice 5) a na oxidaci meziprojektu hydroxidu železnatého na oxid železitý, resp. rez (viz rovnice 6, 7).



Z toho plyne, že v průběhu koroze protékají elektrony železným materiálem od anody ke katodě, a s tím je spojen pohyb aniontů v roztoku. K zastavení koroze je nutné zabránit

toku elektronů, resp. elektrochemickému proudu. Toho lze docílit potlačením katodové či anodové reakce nebo omezením elektrochemického korozního proudu vysokým odporem elektrolytu [8].

Proces oxidace železa nazýváme rezavění. To, co my běžně nazýváme korozí, je šupinatá červeno – hnědá pevná látka, skládající se především z oxidovaného hydratovaného železa. Primárním produktem koroze železa je Fe(OH)_2 (nebo spíše $\text{FeO}\cdot n\text{H}_2\text{O}$), ale působením kyslíku a vody mohou vznikat i jiné produkty, které mají různé složení i barvu (Tabulka 1):

Tabulka 1: Přehled produktů koroze

Vzorec	Barva	Oxidační stav	Struktura
Fe(OH)_2	Zelená až červenohnědá	Fe^{2+}	Brucit, Fougerit
Fe_3O_4	Černá	$\text{Fe}^{2+/3+}$	Magnetit
$\text{Fe}_3\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$	Zelená až tmavě modrá	$\text{Fe}^{2+/3+}$	Hydratovaný magnetit
FeO(OH)	Světle hnědá až oranžová	Fe^{3+}	Lepidokrokit, Goethite, Epsilon
$\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ či Fe(OH)_3	Červenohnědá	Fe^{3+}	α -Hematit

Produkty koroze je možné rozčlenit do 5 skupin:

- Fe(OH)_2 (fougerit, brucit) je známý jako "zelená" rez. V krystalové mřížce železa jsou ionty Fe^{2+} snadno nahraditelné ionty Fe^{3+} , které jsou produkovány z jejich postupné oxidace. V přítomnosti kyslíku se barva rychle změní ze začínající zelené na červenohnědou barvu v závislosti na obsahu trojmocného železa. Fe(OH)_2 má značnou rozpustnost, což způsobuje zvýšení pH na hodnotu 9,3, ale nepřispívá k tvorbě ochranného filmu.
- Fe_3O_4 (magnetit, ferit železnatý $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) je černý. Je vytvořen v základním prostředí.
- $\text{Fe}_3\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (hydratovaný magnetit nebo hydratovaný železný ferit, $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{FeO}\cdot\text{H}_2\text{O}$) je nejčastěji zelený, ale může být až temně modrý. Je tvořen v přítomnosti organických či anorganických komplexů.
- FeO(OH) (lepidokrokit) je produktem oxidace magnetitu. Barva se může lišit od světle hnědé až do oranžové.

- $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (hydratovaný oxid železnatý, někdy psaný jako $\text{Fe}(\text{OH})_3$) je konečný produkt koroze a hlavní složkou červeno – hnědé rzi. Tuto formu může vytvořit minerál, který nazýváme hematit [7, 8].

2.1.1 Ochrana proti korozi

Ochranou proti korozi se rozumí oddělení kovového materiálu od atakujícího média pomocí nanášení takových materiálů, které zabraňují korozi, resp. pomocí materiálů, které korozi dostatečně zmírňují. Principy ochrany kovových materiálů proti korozi jsou založeny na nalezení uspořádání systému mezi materiálem a prostředím, které by zmenšovalo rychlost korozních reakcí a zároveň zvyšovalo jeho termodynamickou stabilitu [2, 4]. Hlavními protikorozními opatřeními, kterými se dosahuje potřebné ochrany před korozi a zároveň je jimi možné korozní poškození snížit, jsou:

- antikorozní nátěrové hmoty;
- volba vhodného materiálu, např. kovový, anorganický;
- úprava korozního prostředí, např. fyzikálních parametrů;
- elektrochemická ochrana, např. anodická a katodická ochrana;
- vhodné konstrukční řešení;
- použití kovových a nekovových povlaků [2, 9–11].

Nátěrové hmoty patří k nejlevnější povrchové ochraně proti korozi. Pigmenty jsou vedle filmotvorných látek základní surovinou pro výrobu nátěrových hmot. V nátěrových hmotách hrají důležitou roli a propůjčují nátěrovým filmům vlastnosti, které zlepšují kvalitu a použitelnost nátěrových hmot. Zneprůhledňují nátěrový film nebo ho vybarvují či mu dodávají některé speciální vlastnosti.

Při výběru vhodného materiálu pro dané prostředí platí zásada volby takového materiálu, který splňuje funkční požadavky a u kterého jsou náklady na pořízení a údržbu zařízení nejnižší. Odolnost materiálu vůči určitému prostředí tedy závisí na povaze materiálu, složení materiálu a jeho struktuře, schopnosti materiálu vytvářet na svém povrchu pasivní vrstvy a vytvářet stabilní korozní vrstvy, které zabraňují pronikání korozních médií k materiálu.

Cílem úpravy korozního prostředí, resp. média, je snížit jeho agresivitu. Toho můžeme docílit snížením koncentrace korozně aktivních látek pomocí vysoušedel nebo chemickým a fyzikálním způsobem či snížením rychlosti koroze pomocí inhibitorů.

Principem elektrochemické ochrany je změna rychlosti koroze v důsledku změny elektrodové reakce. Elektrochemická ochrana se provádí 2 způsoby: katodickou a anodickou ochranou:

- Při katodické ochraně se chráněný předmět stává katodou a vůči působení korozních médií se stává imunním. Používá se na ochranu potrubí, částí vodních systémů a lodních trupů proti mořské vodě.
- Naopak při anodické ochraně se chráněný předmět stává anodou a vůči působení korozních médií se stává pasivním. Používá se na ochranu materiálů, které snadno vytvářejí pasivní vrstvu, např. chemické zařízení z uhlíkové či korozivzdorné oceli [2, 3, 11].

Podstata vhodného konstrukčního řešení spočívá v předcházení chyb, které korozi podporují. Nejčastěji to jsou tyto chyby: vytváření korozních makročlanků, koncentrace namáhání v určitých místech, nerovnoměrné tepelné zatížení součástí, dlouhodobý styk materiálu s agresivním médiem, vibrace a náhlé změny směru proudění, která mají za následek odtrhávání vzniklých korozních produktů [1, 3, 9, 10]. Aby bylo zamezeno těmto chybám, musíme zavést konstrukční úpravy, např. vhodná izolace, vhodná konstrukce nádob a vhodná volba elektrod.

Kovové nebo nekovové povlaky proti korozi se používají jen tehdy, pokud materiál, který má být odolný proti korozi, není z ekonomického nebo z konstrukčního hlediska účelný. Ochrany pomocí kovových materiálů lze dosáhnout zvýšením čistoty kovů, legováním, pokovováním nebo aplikací organických povlaků na povrch kovů.

- Antikorozní legování je založeno na obohacování povrchové vrstvy legujícím prvkem, který ovlivňuje elektrochemickou reakci.
- Bariérová ochrana je založena na oddělení korozního prostředí a chráněného materiálu.
- Katodická ochrana je založena na tom, že povlak převezme roli anody a chráněný materiál se tedy stává katodou [3, 4].

2.1.2 Inhibitory koroze kovů

Inhibitor koroze je chemická látka, jejíž přítomnost v korozním prostředí, obvykle v malé koncentraci, výrazně snižuje korozní rychlost, aniž by měnila koncentraci kterékoli agresivní složky. Inhibitory koroze se používají k ochraně kovů proti korozi, včetně dočasné ochrany při skladování či přepravě. Podle mechanismu účinku korozního inhibitoru je můžeme dělit na katodické a anodické [9].

Anodické inhibitory jsou látky, které brzdí anodickou reakci, při níž přecházejí ionty železa z kovové mřížky do roztoku podle rovnice (viz rovnice 8):



Tyto látky se používají hlavně v neutrálních roztocích a obvykle způsobují vznik nerozpustných produktů, které chrání produkt před další korozi. Vytvářejí se vzdušným kyslíkem na povrchu kovu ochrannou vrstvu, která má oxidický charakter. Anodické inhibitory musí být přítomny v dostatečné koncentraci, protože při poklesu koncentrace by byl jejich účinek opačný a způsobily by nerovnoměrné napadení povrchu. Mezi tyto inhibitory patří dusitany, chromany, benzoany, fosforečnany, křemičitany a další [2, 9, 12].

Katodické inhibitory naopak zpomalují průběh katodické reakce. Ovlivňují katodický děj nejen tím, že se na povrchu kovu redukuje, ale hlavně tím, že na místech jejich vyloučení usnadňují redukci složek prostředí snížením přepětí katodické reakce. Mezi tyto inhibitory patří např. soli zinku, hořčíku a vápníku, které tvoří nerozpustné hydroxidy. V neutrálních roztocích vytvářejí vápenaté a zinečnaté ionty spolu s kationty korodujícího kovu vrstvy, které brzdí kyslíkovou depolarizaci, a tím brzdí katodovou reakci [2, 9, 12].

Hlavní význam využití inhibitorů koroze spočívá v jejich schopnosti zvyšovat účinnost antikorozních pigmentů [13].

2.2 Antikorozi pigmenty

Jako antikorozi pigmenty se označují práškové látky, které po aplikaci do povlaku, nejčastěji do nátěrových hmot, vykazují antikorozi – inhibiční účinky. Antikorozi pigmenty patří mezi speciální anorganické pigmenty, které mají kromě vybarvovací schopnosti také nějakou speciální vlastnost [2, 4, 14]. Nejdůležitějším úkolem antikorozi pigmentů v technologii ochrany povrchu materiálů je pravděpodobně řízení koroze. Stupeň ochrany povlaku proti korozi nezávisí pouze na druhu použitého

antikoroziního pigmentu. Antikoroziní pigmenty mohou ovlivnit funkční způsobilost ochranných nátěrů v několika směrech, například:

- prevence koroze pod nátěrovým filmem;
- ochrana kovového substrátu v místech, kde je přerušen nátěrový film z důvodu mechanického poškození;
- prevence podbízení v poškozených oblastech;
- zlepšení odolnosti vůči jednotce tloušťky nátěrového filmu;
- zlepšení odolnosti v tenkých vrstvách.

Podle schopnosti ochrany materiálu proti korozi můžeme rozdělit veškeré anorganické pigmenty do tří skupin:

- inhibiční (antikoroziní) pigmenty, jež při styku s chráněným kovem zpomalují korozi (suřík, fosforečnan zinečnatý);
- neutrální pigmenty, které nemají na průběh koroze žádný vliv (oxid titaničitý, oxid hlinitý);
- stimulační pigmenty, jež korozi podporují, resp. urychlují ji (saze) [4, 10].

Antikoroziní pigmenty pomáhají předcházet korozi tím, že zvyšují pravděpodobnost chemické reakce, která vytvoří ochranný povlak na povrchu kovu. Též napomáhají k narušení chemické reakce na rozhraní mezi kovem a korozivním prostředím. Lze je rozdělit do následujících skupin:

- tvorba ochranné oxidativní pasivační vrstvy, což znamená vznik ochranné vrstvy stabilní sloučeniny na povrchu kovu;
- katodická a anodická pasivace, což znamená retardaci tří prvků koroziního procesu, a to katodické reakce, anodové reakce a iontových proudů v elektrolytu a v kovu;
- posun pH v imunitním rozsahu železa, protože železo nekoroduje při pH 11 až 12;
- neutralizace stimulačních faktorů koroze, což jsou sírany a chloridy;
- tvorba kovových mýdel s kyselinami pojiva [2, 4, 10].

Je vhodné, aby pigment kromě ochranné funkce i současně zlepšoval mechanické vlastnosti ochranné vrstvy.

V případě antikorozičních pigmentů je velmi důležitý nejen mechanismus ovlivňující korozi rychlost, ale také snadnost, s jakou je pigment uvolňován do koroziního prostředí.

Pokud je pigment snadno rozpustný, dojde k rychlému vyčerpání a k tvorbě puchýřků osmotickými procesy. Procesy uvolňování pigmentů lze rozdělit do tří skupin:

- rozpouštění pigmentů;
- acidobazické reakce, hydrolyza;
- výměna iontů [2, 4, 14].

Na základně mechanismu působení lze antikorozi pigmenty rozdělit do šesti následujících skupin:

- Pigmenty působící v katodických a anodických oblastech korozních článků na povrchu chráněného kovu. Jsou to pigmenty nerozpustné, které vyžadují vysoký podíl pigmentu v pojivu, a které reakcí s filmotvornou látkou nátěrové hmoty poskytují produkty působící jako inhibitory koroze. Do této skupiny patří suřík a ferity.
- Pigmenty působící v katodických a anodických oblastech, které uvolňují do roztoku pasivující ionty. Do této skupiny patří chromátové pigmenty.
- Pigmenty s chemickým působením a komplexotvornými vlastnostmi, které váží uvolněné ionty železa při korozi na anodických místech korozních článků do koordinačních sloučenin. Dalšími reakcemi se vzdušným kyslíkem pak vytvářejí film, který blokuje činnost anodických míst korozních článků. Do této skupiny patří fosforečnany a molybdenany.
- Pigmenty se silně bazickým charakterem a vylučováním OH^- iontů, které zvyšují koncentraci hydroxylových iontů ve vodě a ty následně difundují k povrchu chráněného kovu. Do této skupiny patří oxid zinečnatý a sloučeniny olova s alkalickými kovy.
- Kovové práškové pigmenty, které poskytují katodickou ochranu. Do této skupiny patří zinkový prach [2, 4, 14].

2.3 Fosforečnanové antikoroziční pigmenty

Pigmenty založené na sloučeninách fosforu patří v současné době k nejvýraznější skupině pigmentů, které získaly statut „netoxických“ antikorozičních pigmentů [4, 12, 13, 15]. Fosforečnanové sloučeniny hrají významnou roli v rozvoji anorganických pigmentů s antikoroziivními vlastnostmi šetrnými k životnímu prostředí. Fosforečnany se používají jako přísada do organických nátěrových hmot jakéhokoli typu, kde poskytují levnou, snadno použitelnou a účinnou ochranu kovů proti atmosférické korozi. Podobně jako u jiných anorganických solí, fosforečnany jsou kineticky aktivními inhibitory koroze, které jsou ve své podstatě schopny ovlivnit rychlost procesu koroze. Mechanismus inhibice působení fosforečnanů se skládá z řady nezávislých procesů [16].

Vzhledem k aniontové části fosforečnanových inhibitorů nejsou tyto druhy fosforečnanů samy o sobě red-ox aktivní, a proto nejsou schopny iniciovat tvorbu ochranných oxidovaných vrstev na kovovém povrchu. K tomu je zapotřebí příspěvek ostatních pasivátorů, jako je například kyslík nebo hydroxylová skupina, které jsou přítomny ve vodném prostředí. V takovém případě je vytvořen ochranný film skládající se hlavně z oxidů kovů či hydroxidů, zatímco fosforečnanové anionty stabilizují a posilují ochrannou oxidickou vrstvu mechanismem uzavírání pórů. Tvorba takové vyztužené pasivní vrstvy v aktivních zónách koroze snižuje rychlost elektrochemické reakce, nebo dokonce zcela blokuje koroziční procesy. Mechanismus uzavírání pórů je považován za hlavní příspěvek na obecné inhibiční aktivitě fosforečnanů. Přítomnost fosforečnanů v kompozici pasivní vrstvy pod barevným nátěrem obsahujícím fosforečnan byla potvrzena v několika studiích [16, 17]. V jedné ze studií bylo naznačeno, že počáteční zoxidované skvrny se na zkorodovaném povrchu postupně převádějí na více stabilní fosforečnany [16]. Kromě toho, přímá pasivace, která zahrnuje vytvoření ochranného filmu fosforečnanů na holém povrchu oceli, byla pozorována v dalších několika studiích, které prováděly testy ocelí ponořením do pigmentovaných extraktů nebo suspenzí [16]. Podle jiných studií je fosforečnanům také připisováno snížení aktivační energie, jejíž cílem je transformace výchozích produktů koroze na $\text{FeO}(\text{OH})$ nebo na $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, které garantují lepší ochranu oceli [17].

Kationtová část fosforečnanových inhibitorů, obvykle kovů alkalických zemin, zinku, hliníku a stroncia, nemá významnou inhibiční aktivitu, nicméně určuje důležité fyzikálně-chemické vlastnosti pigmentů, jako je jejich rozpustnost a pH okolního prostředí. Nízká rozpustnost pigmentových částic může některé antikoroziční druhy iniciovat k účasti na

chemických reakcích inhibujících korozi. pH okolního prostředí ovlivňuje kinetiku korozních reakcí a pasivaci vytvořeného produktu [16].

Příčinou rozšíření fosforečnanových pigmentů v posledních letech jsou přísnější ekologické a hygienické limity, které vybízejí k nahrazení toxických olovnatých a chromanových pigmentů netoxickými, ale velmi účinnými pigmenty [13].

Fosforečnanové antikorozi pigmenty lze rozdělit na jednoduché fosforečnany, modifikované fosforečnany, jež jsou modifikované organickými komponenty, kationty a anionty a na modifikované polyfosforečnany a kondenzované fosforečnany. Nejvýznamnějšími antikorozi pigmenty jsou fosforečnan zinečnatý, fosforečnan hlinitý, trifosforečnan hlinitý, fosforečnan chromitý, fosforečnan barnatý a dále modifikované fosforečnany [2, 4, 12].

2.3.1 Jednoduché fosforečnany

Mezi nejběžnější průmyslově vyráběné jednoduché fosforečnany patří zinečnaté, sodné, draselné, amonné a vápenaté fosforečnany [18].

Z pigmentů na bázi fosforečnanů má největší význam pro antikorozi působení nátěrových hmot fosforečnan zinečnatý, který se svými inhibičními vlastnostmi blíží chromanovým pigmentům [2, 17]. Inhibiční efekt fosforečnanu zinečnatého je založen na působení vlhkosti, díky níž dochází k pomalé postupné hydrolyze fosforečnanu za vzniku hydroxidu zinečnatého a sekundárních fosforečnanových iontů, které vytvářejí ochranné vrstvy především v anodické oblasti koroze. Rozpustnost hydroxidu zinečnatého snižuje účinnost mechanismu inhibice. Pro antikorozi účinky fosforečnanu zinečnatého je velice důležitá krystalová voda, pomocí níž pigment vytváří heteropolykyseliny, které při reakci s hydroxylovými či karboxylovými skupinami pojiva a povrchem kovu vytváří rozpustné inhibiční komplexy. Antikorozi účinek také závisí na distribuci velikosti částic, kdy pro zlepšení antikorozi působení se snižuje velikost částic [4, 12, 17].

Inhibiční výkonnost fosforečnanu zinečnatého se zvyšuje jeho modifikací. Tyto modifikace jsou založeny na úpravě povrchu pigmentu organickými látkami, náhradě kationtů, optimalizaci velikosti pigmentových částic a na využití synergických efektů. Vlastnosti modifikovaných orthofosforečnanů mají za úkol vylepšit účinnost v počáteční fázi koroze. Tyto pigmenty zdokonalují antikorozi ochranu materiálů i za snížených koncentrací pigmentu v nátěrové hmotě [2, 12].

2.4 Apatit

2.4.1 Základní informace

Apatity se vyskytují jako přídavné minerály ve vyvřelých horninách a v malých množstvích ve většině metamorfovaných hornin. Tento rozšířený jev je důležitým faktorem pro studium geologické tepelné historie. Skalní fosforečnany, resp. mikrokrystalické apatity zejména biologického původu, jsou výchozím materiálem pro výrobu fosforečnanových hnojiv a zdrojem fosforu pro chemický průmysl [19].

Termín "apatit" se vztahuje na skupinu sloučenin s obecným vzorcem ve tvaru $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$, kde X mohou být zpravidla OH^- , F, Cl, $\frac{1}{2}\text{O}_2$ apod. Kationtové pozice Ca^{2+} mohou být zcela nebo částečně nahrazeny ionty Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Na^+ . Apatitová fosforečnanová mřížka je velmi tolerantní k substituci a může být nahrazena skupinami CO_3^{2-} , HPO_4^{2-} , AsO_4^{3-} , SiO_4^{2-} nebo VO_4^{3-} . Mezi nejznámější a zajímavé druhy patří:

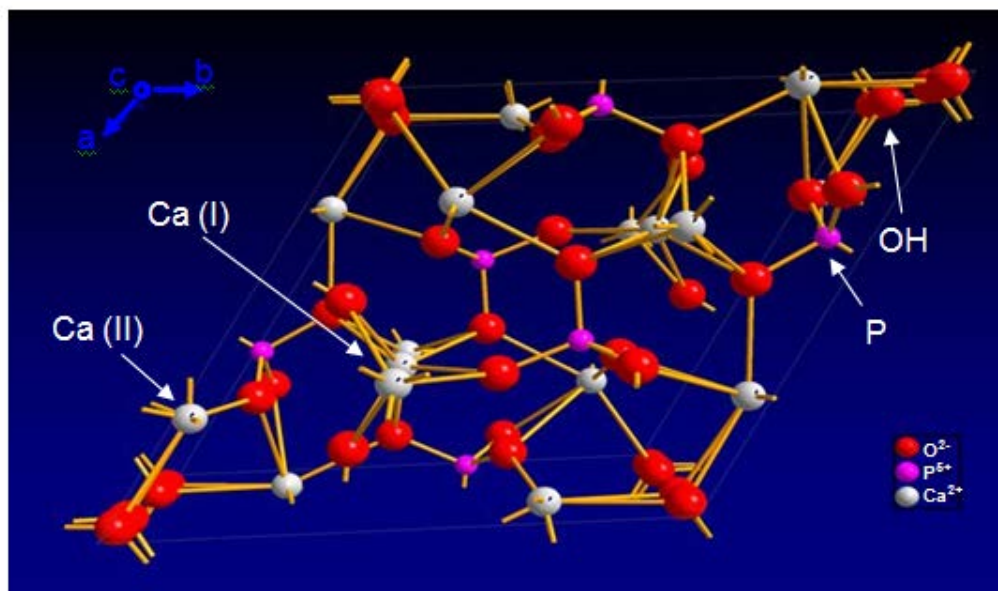
- Hydroxyapatit $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ má ve své struktuře zabudovanou hydroxylovou skupinu. Na krátkou dobu byl označován podle IMA jako apatit – (Ca(OH)), ale v současné době dáváme znovu přednost označení hydroxyapatit nebo HAP.
- Fluorapatit $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F})_2$ má ve své struktuře zabudovaný fluorid. Na krátkou dobu byl označován podle IMA jako apatit – (CaF), ale v současné době je upřednostňováno označení fluorapatit.
- Uhličitan apatit, což je druh apatitové skupiny, ve které je aniont PO_4^{3-} částečně nahrazen uhličitanu CO_3^{2-} . Jeho chemický vzorec je $\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3(\text{OH}, \text{F})$.
- Chlorapatit $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{Cl})_2$ má ve své struktuře zabudovaný chlorid. Na krátkou dobu byl označován podle IMA jako apatit – (CaCl).
- Stroncium apatit je vzácný druh apatitové skupiny, ve které je vápník částečně nahrazen stronciem. Jeho chemický vzorec je $(\text{Sr}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F})$ [20].

Z výše uvedených informací vyplývá, že hydroxyapatit (HAP) má chemický vzorec $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, kde zastoupení jednotlivých prvků činí 39 hm. % Ca, 18,5 % P a 3,38 % OH a atomový poměr Ca/P je 1,67. Hydroxyapatit je hlavní složkou zubní skloviny a kostního minerálu. Tato látka je využívána v lékařství při přípravě vhodného materiálu pro ortopedické implantáty. Apatit je jedním z mála minerálních látek, který je používán biologickými mikro-environmentálními systémy [19]. HAP má bioaktivní a

biokompatibilní vlastnosti. Používá se jako kostní a kloubní náhrada či zubní aplikace, též jako katalyzátor v organických syntézách nebo při čištění vody k odstraňování těžkých kovů. HAP kombinovaný s polymerními materiály, jako je například kolagen, prokazuje na makroskopické i mikroskopické úrovni strukturu podobnou kostem [21].

2.4.2 Krystalová struktura HAP

Hydroxyapatit obvykle krystalizuje v hexagonálním systému nebo případně v jednoklonné soustavě. Systém patří do hexagonální prostorové grupy P63/m, s hexagonální rotační symetrií a rovinným odrazem a s mřížkovými parametry $a = b = 9,418 \text{ \AA}$ a $c = 6,884 \text{ \AA}$.



Obrázek 2: Krystalická struktura hydroxyapatitu, resp. HAP

Obrázek 2 ukazuje základní strukturu hydroxyapatitu. HAP struktura je tvořena čtyřbokým (tetragonálním) uspořádáním fosforečnanu PO_4^{3-} , který tvoří "kostru" v buňce. Dva z atomů kyslíku jsou vyrovnány s osou c a další dva jsou ve vodorovné rovině. V rámci jednotkové buňky, jsou fosforečnany rozděleny do dvou vrstev, o výšce $1/4$ a $3/4$ v daném pořadí, což má za následek vytvoření dvou typů kanálů podél osy c , označené A a B. Stěny kanálů typu A, jsou obsazeny atomy kyslíku fosforečnanových skupin a vápenatých iontů, zvané jako ionty vápníku typu II [Ca (II)], který se skládá ze dvou rovnostranných trojúhelníků, které se otočí o 60° ve vztahu k sobě navzájem, na výšce $1/4$ a $3/4$ v daném pořadí. Kanály typu B jsou obsazeny jinými ionty vápníku, ionty vápníku zvané jako typ I [Ca (I)]. V každé buňce existují dva takové kanály, z nichž každý obsahuje dva vápenaté ionty ve výškách 0 a $1/2$. Ve stechiometrickém HAP jsou středy kanálu typu A obsazeny OH^- radikály se střídavými orientacemi.

Jednoklonné formy HAP jsou více uspořádané a termodynamicky stabilní a jsou vytvořeny při vysokých teplotách.

Obecné formy apatitu (obrázek 3) jsou dobře tvarované hexagonální krystaly, jejichž krystalový systém je hranolově – dipyramidální. Také mohou mít tvar jako tabulární desky, nebo sloupcovité, naskládané paralelní výrůstky, jehlicovité a krápníkové tvary [21].



Obrázek 3: 3D krystalová morfologie apatitu

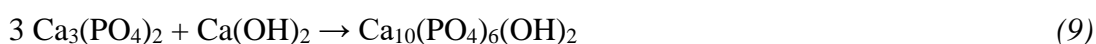
Konkrétní tvar krystalu apatitu závisí na podmínkách syntézy a chemickém složení.

2.4.3 Syntéza apatitu

Existuje několik metod, které byly vyvinuty k syntéze HAP prášků. Lze je klasifikovat do dvou skupin, a to mokré chemické metody nebo reakce v pevné fázi. Mezi mokré chemické metody patří srážení, hydrotermální metody, syntézy sol – gel, emulze a syntéza mikroemulze [22].

Byly publikovány také další metody, včetně syntézy alkoxidů, růst z roztavených solí, růst v gelech a několik postupů pro získání povlaků na různých substrátech, jako jsou elektrochemické a plazmové depozice [21, 22].

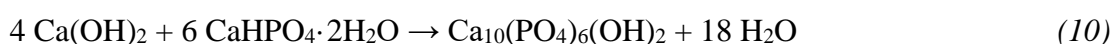
Syntéza reakcí v pevné fázi při vysokých teplotách se obvykle používá pro zpracování keramických prášků [21]. Tato metoda, i když méně často publikovaná, je poměrně jednoduchá a levná ve srovnání s mokrou chemickou metodou. Syntéza HAP reakcí v pevné fázi spočívá v kombinaci β TCP ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve specifických poměrech 3 a 0-3,4. Mísením suchých prášků ve vodě, poté odlitím směsi do forem, sušením a slinováním při teplotě 1000 °C po dobu 8 hodin (viz rovnice 9) lze docílit čisté fáze HAP s vysokou krystalinitou. Bylo zjištěno, že slinovací teplota je rozhodující pro tvorbu čistého HAP, zatímco aglomerované částice byly ovlivněny pH.



Nanočástice HAP lze také vyrobit mechanicko-chemickým způsobem. Tento syntetický postup zahrnuje smíchání suchých prášků hydroxidu vápenatého $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a

dihydrogenfosforečnanu amonného $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, které se pak mechanicky aktivují v planetovém mlýnu při různých rychlostech otáčení. Coreňo vypožoroval, že po 2 hodinách mletí prášků byl tvořen HAP. Velikost částic byla mezi 10 a 50 nm [22, 23].

Hydrotermální postupy umožňují přípravu dobře krystalických prášků s homogenním složením. Je to díky účinkům vysokých teplot a tlaků, které se aplikují ve vodných roztocích [21]. Používají se různé výchozí vápenaté sloučeniny (např. hydroxid vápenatý, dusičnan vápenatý, uhličitan vápenatý a chlorid vápenatý) a fosforečnany (např. hydrogenfosforečnan vápenatý a hydrogenfosforečnan draselný). Typická hydrotermální reakce je uvedena v rovnici 10.



Reakce se obvykle provádí v rozmezí teplot mezi 60-250 °C po dobu 24 hodin, čímž se získávají krystalické HAP krystaly, které jsou obvykle aglomerované [22].

Sol-gelové materiály mohou být vyráběny třemi různými způsoby a to želatinací koloidních prášků, nadkritickým sušením a řízením hydrolyzy a kondenzací prekurzorů, zahrnující sušení při teplotě okolí. Syntéza sol-gel poskytuje lepší kontrolu nad tvorbou jednotlivých fází a nad fázovou čistotou. Ve srovnání s hydrotermální reakcí syntéza HAP nastane při nižších teplotách. Hlavní nevýhody sol-gelových technik jsou obtížná hydrolyza fosforečnanu a také drahé pořizovací náklady na výchozí látky. Jilavenkatesa a spolupracovníci zkoumali možnost syntézy HAP metodou sol-gel tím, že zjednodušili některé kroky výroby a využívali levnější výchozí chemikálie [22, 24].

Způsob růstu z roztavených solí byl použit pro přípravu HAP monokrystalů. Tyto krystaly rostou z roztavené fáze při vysokých teplotách, ale jsou silně deformované v důsledku vysokých teplotních gradientů, které se vyskytují v průběhu růstu [21].

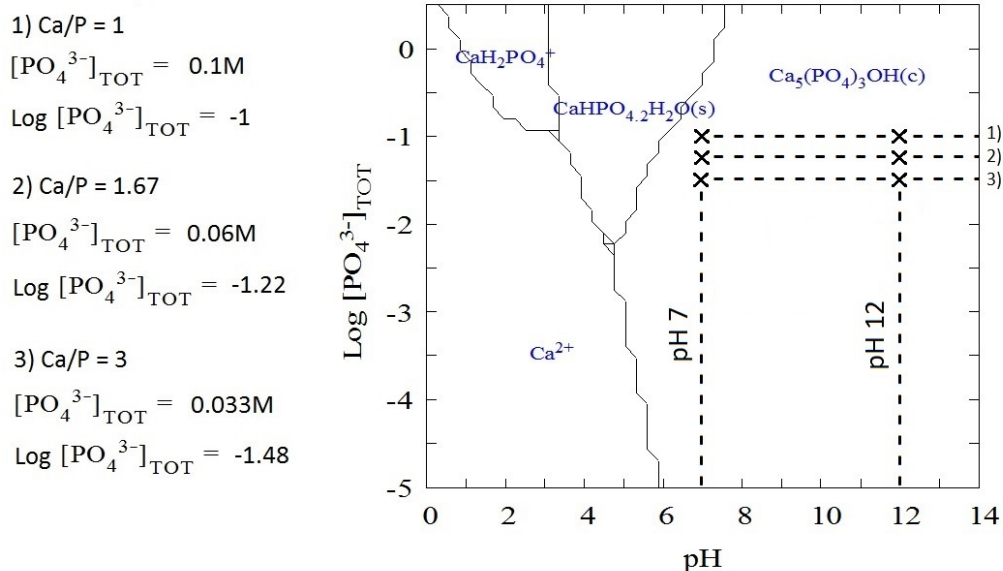
Nárůst v gelech se provádí ponořením HAP krystalů do vodného systému, který obsahuje Ca^{2+} a PO_4^{3-} ionty. Podmínky, za kterých se tato metoda provádí, jsou podobné jako u fyziologického prostředí, kdy pH je v blízkosti 7 a při teplotě cca 37 °C. Avšak existují i studie, ve kterých byly použity nižší, ale i vyšší teploty [21].

Srážení je nejčastěji používanou metodou pro syntézy HAP. Srážení typicky zahrnuje reakci mezi kyselinou orto-fosforečnou a zředěným roztokem hydroxidu vápenatého při pH 9. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se přidává po kapkách za stálého míchání (rovnice 11).



Srážení probíhá velmi pomalu při reakční teplotě 25–90 °C. Při vyšších reakčních teplotách je vytvořen krystalický produkt. Také hydroxid amonný, dihydrogenfosforečnan amonný a dusičnan vápenatý mohou být používány k výrobě HAP srážecí metodou. Hydroxid amonný se přidává k zajištění konstantní hodnoty pH, a to má za následek rychlejší výrobu. Vzniklá sraženina musí být promyta, aby byly odstraněny dusičnany a hydroxid amonný. Dále je použit hydroxid amonný pro zajištění pomalého začlenění vápníku do apatitových struktur, k dosažení stechiometrického poměru Ca/P. Morfologie krystalů se mění v průběhu dozrávání z jehlicovitých struktur na více blokově podobné [22].

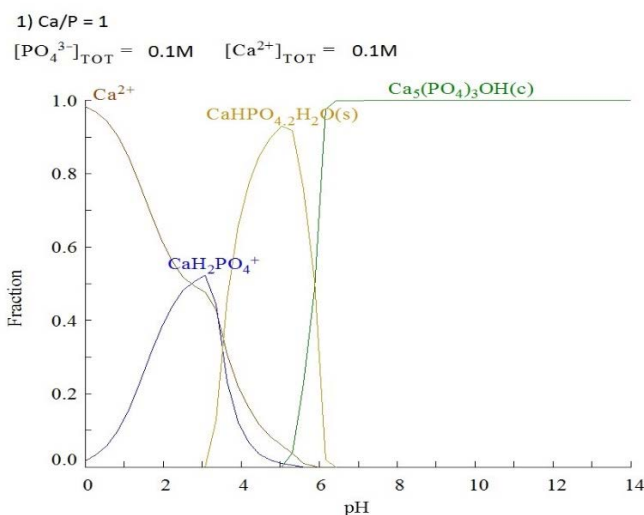
Aby bylo možné zvolit vhodné syntézní podmínky pro tvorbu hydroxyapatitové fáze, byla analyzována termodynamická stabilita hydroxyapatitu ve vodném roztoku [16]. Obrázek 4 ukazuje diagram typu predominance plochy Ca^{2+} fází pro vodný systém Ca^{2+} - PO_4^{3-} při teplotě 25 °C. Na ose x je stupnice pH v rozmezí hodnot od 0 do 14 a na ose y je dekadický logaritmus rovnovážné koncentrace fosforečnanových iontů $[\text{PO}_4^{3-}]$. Rovnovážná koncentrace vápenatých iontů $[\text{Ca}^{2+}]$ je 0,1 mol/l a je tedy konstantní, proto byla tato koncentrace vybrána i pro syntézu. Z obrázku 4 je patrné, že hydroxyapatit vzniká v oblasti stupnice pH v rozmezí hodnot od 4,8 do 14.



Obrázek 4: Diagram typu predominance plochy Ca^{2+} fází

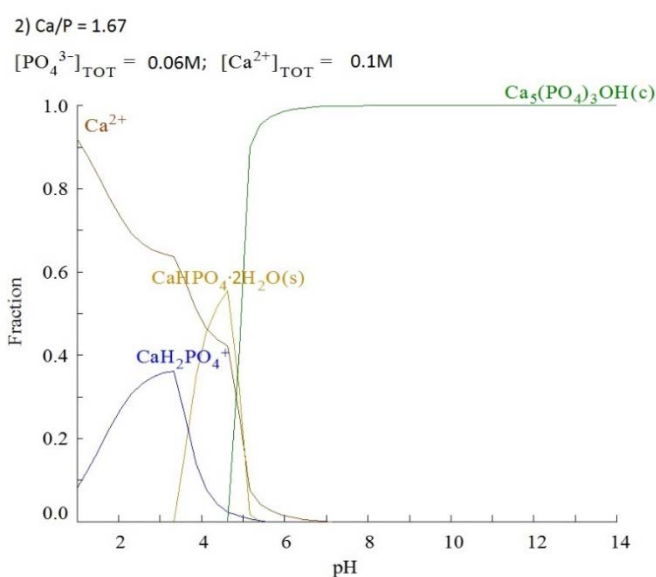
Díky zjištění, že hydroxyapatit vzniká v oblasti hodnot pH od 4,8 do 14, byly vybrány pro syntézu hydroxyapatitu tři poměry Ca/P, které byly studovány při pH = 7 a pH = 12, což odpovídá oblasti vzniku hydroxyapatitové formy:

- Při poměru $\text{Ca/P} = 1$; je rovnovážná koncentrace fosforečnanových iontů $[\text{PO}_4^{3-}]$ rovna 0,1 mol/l a dekadický logaritmus této rovnovážné koncentrace je roven -1. V tomto případě probíhá tvorba HAP v nadbytku fosforečnanových iontů PO_4^{3-} . Je pravděpodobné, že zůstane část fosforečnanových iontů PO_4^{3-} v roztoku, odkud budou promyty.



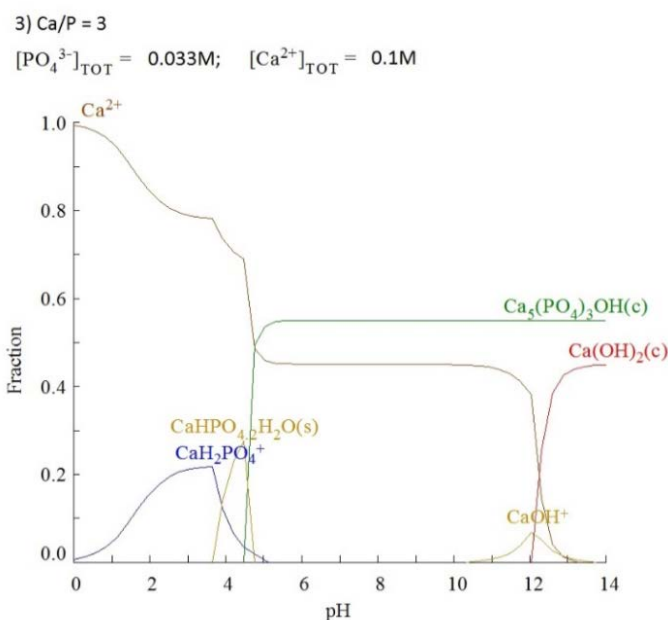
Obrázek 5: Równovážný diagram pro Ca^{2+} ionty v poměru $\text{Ca/P} = 1$

- Při poměru $\text{Ca/P} = 1,67$; je rovnovážná koncentrace fosforečnanových iontů $[\text{PO}_4^{3-}]$ rovna 0,06 mol/l a dekadický logaritmus této rovnovážné koncentrace je roven -1,22. V tomto případě to odpovídá Ca/P stechiometrii hydroxyapatitu, která je 10/6.



Obrázek 6: Równovážný diagram pro Ca^{2+} ionty v poměru $\text{Ca/P} = 1,67$

- Při poměru $\text{Ca/P} = 3$; je rovnovážná koncentrace fosforečnanových iontů $[\text{PO}_4^{3-}]$ rovna 0,033 mol/l a dekadický logaritmus této rovnovážné koncentrace je roven -1,48. V tomto případě probíhá tvorba HAP v nadbytku vápenatých iontů Ca^{2+} . Lze předpokládat, že zůstane část vápenatých iontů Ca^{2+} v roztoku, odkud budou odstraněny promytím.



Obrázek 7: Rovnovážný diagram pro Ca^{2+} ionty v poměru $\text{Ca/P} = 3$

2.4.4 Aplikace apatitu

Mezi hlavní oblasti použití fosforečnanů vápníku, a zejména hydroxyapatitu (HAP), řadíme všechny oblasti ortopedie a ortodoncie, kde tyto fosforečnany zcela nebo částečně nahrazují část kostní tkáně nebo se používají jako povlak kovových protéz a implantátů. Další aplikací apatitu je jeho použití jako ochranný povlak mramoru, adsorbentu a fotokatalyzátoru [25-27].

V první řadě se tyto fosforečnany používají jako výplňový materiál pro kosti. Hlavní myšlenkou je vytvořit fyzikálně-chemické vazby mezi keramickou a okolní kostní tkání, podporovat jejich integraci a růst nové tkáně. Dalším faktorem je tzv. osteokonduktivní jev, který se vyskytuje u materiálů s vysokou afinitou ke kostní tkáni a který podporuje tvorbu nové tkáně, přičemž je také schopný řídit svůj růst v závislosti na své vlastní struktuře. Je známo, že tyto materiály by měly mít vysokou pórovitost, řádově stovky mikrometrů, což umožňuje vnitřní a okolní vývoj kostí [21].

Struktura HAP může přijímat i minerály napodobující materiál kosti. Přídavek biologicky aktivních iontů do HAP na bázi biokeramického materiálu může zvýšit biologickou aktivitu implantátů. V poslední době byl navržen experiment zahrnující substituci Ca^{2+} iontů v HAP alespoň dvěma různými biologicky aktivními ionty. Bylo prokázáno, že Sr^{2+} hraje významnou roli v tvorbě kostí. Stroncium stimuluje snímání receptor vápníku, který podporuje proliferaci a diferenciaci buňky osteoblastů. Začlenění Sr^{2+} do hydroxyapatitu místo Ca^{2+} zvyšuje jeho biologickou aktivitu, biokompatibilitu, rychlost biologické odbouratelnosti a pevnost v tlaku [28].

Mangan je stopový prvek, který je nezbytný pro růst a vývoj kostí. Poloměr Mn^{2+} iontu (0,90 nm) je velmi obdobný jako u Ca^{2+} iontu (0,99 nm). To umožňuje manganatým iontům vstoupit do osteoblastů prostřednictvím vápenatého iontového kanálu. Mn^{2+} iont ovlivňuje metabolismus kostí úpravou diferenciaci osteoblastů a kostní resorpce. Dopování hydroxyapatitu manganem může podpořit tvorbu osteokalcinu v osteoblastech účinněji než při použití iontů Mg a Sr [28].

Další důležitou aplikací HAP je jeho použití jako povlak kovových protéz. To se provádí z toho důvodu, aby měly protézy v tkáních lepší, vhodný a rozeznatelný povrch vzhledem k jejich mechanickým vlastnostem, biokompatibilitě a vysoké odolnosti proti korozi.

V současné době se pracuje na zlepšení různých technik tak, aby povlak kovových protéz dosahoval odpovídajících parametrů, jako je stechiometrie a tloušťka. Mezi tyto techniky patří fyzikální a chemická depozice, elektro-depozice, ozařování na plochách, plazmové rozprašování, elektroforéza atd. Vzhledem ke snížené stabilitě a biologické aktivitě HAP je velký počet aplikací vyvíjen v oblasti chirurgie, resp. stomatologické chirurgie. HAP se zde používá hlavně v nátěrových hmotách pro zubní protézy a plechy a na rekonstrukci některých lebečních kostí. Ve všech případech tyto materiály poskytují vhodný povrch pro buněčnou adhezi, kde je jejich enzymatické působení dlouhodobé.

Vlastnosti in vivo povlaku implantátů závisí na několika faktorech, z nichž nejdůležitější jsou poměr Ca/P, krystalická struktura a pórovitost. Fyziologické prostředí může mít také rozhodující vliv na biologickou odezvu. V případě porézního keramického materiálu hydroxyapatitu jsou implantáty obklopeny pojivovými tkáněmi, které spolu vytvářejí strukturální síť a do určité míry řídí rozpad těchto strukturálních sítí kolem keramiky, pokud se integrace odehrává v místě implantátu.

Jedním z nejdůležitějších požadavků při používání těchto apatitových materiálů je, aby interakce, které mohou existovat ve styku s živými tkáněmi, nebyly toxické. Dnešní vývoj nové keramiky se snaží zlepšit mechanické vlastnosti pro lepší výkonnost implantátů in vivo, a také se snaží řídit míru interakce mezi materiálem a okolní tkání. Vezmeme-li v úvahu, že zařízení je vyrobeno z hydroxyapatitu, tak pro biomedicínské použití musí být odolné proti mechanickému namáhání. V důsledku tření a opotřebení HAP je nutné studovat jak jeho mechanické vlastnosti, tak i jeho tepelné chování. Některé studie uvádějí, že stechiometrie HAP sehrává důležitou roli v mechanických vlastnostech. Získání lepších výsledků poskytuje poměr Ca/P mezi 1,60 a 1,67 a také mechanická pevnost klesá, když velikost zrn překročí 2 μm . Z tohoto důvodu dostávají zásadní význam jak kontroly morfologie a mikrostruktury během syntézy procesu HAP, tak i kontrola výrobního procesu částí nebo předmětů s mechanickými vlastnostmi vhodnými pro biomedicínské aplikace [21, 22].

Zejména vzhledem ke své vynikající cytokompatibilitě a osteokonduktivitě byl syntetický hydroxyapatit široce studován jako povrchový materiál pro kovové implantáty. Hydroxyapatit, jež obsahuje menší skupiny a prvky (např., CO_3^{2-} , HPO_4^{2-} , Na^+ a Mg^{2+}), jakož i stopové prvky (např., Sr^{2+} , K^+ , Cl^- a F^-); napodobuje kostní minerál. Tyto menší skupiny a prvky hrají klíčovou roli ve fyziologických reakcích spojených s kostním metabolismem [28]. Tradiční volba kovů pro implantáty byla omezena na slitiny s dobrou biokompatibilitou a vysokou odolností proti korozi, jako je nerezová ocel, kobalt-chromové slitiny a slitiny titanu. V dnešní době se jako materiál implantátů také používají i jiné slitiny, například hořčík a titan.

Hořčík a jeho slitiny mají velký význam pro biomedicínské aplikace díky jejich slibné biokompatibilitě a samorozložitelnosti v živých bytostech. Kromě biokompatibility mají i jiné výhody, jako je nízká hustota, vysoká specifická pevnost, slévatelnost a odpovídající tvrdost [29]. Nicméně použití hořčíku, jako materiál pro implantáty, je omezeno vzhledem k jeho rychlé korozi v přítomnosti tělních tekutin, což vede k dosažení rychlého uvolnění nežádoucích korozních produktů. To může mít za následek generování velkého množství plynného vodíku a alkalizaci tělesné tekutiny, která může inhibovat hojení ran a v konečném důsledku vést k nekróze okolní tkáně. V malých množstvích mohou být tyto produkty koroze metabolizovány in vivo [29, 30]. Aby bylo možné používat hořčík jako účinný implantát, musí být rychlost koroze hořčíku zpomalena. Mezi různé povrchové nátěrové materiály zpomalující rychlost koroze a zlepšující mechanické a biologické

vlastností hořčíku a jeho slitin patří velmi unikátní nátěr na bázi HAP, protože jeho chemická a krystalografická struktura je podobná kosti. HAP také podporuje tvorbu nové kostní tkáně a urychluje růst kostí. Je vysoce korozivzdorný, netoxický a biologicky kompatibilní [29]. Díky své biokompatibilitě je hydroxyapatit velmi vhodným kandidátem jako ochranný nátěr pro biologicky resorbovatelné slitiny hořčíku, protože nabízí dvě potenciální výhody:

- poskytuje ochranný povlak pro ochranu proti korozi, zejména v počáteční fázi po implantaci;
- zlepšuje schopnost integrovatelnosti implantátu do okolní tkáně [29, 30].

Mimo hořčíku, má také široké uplatnění v ortopedických oblastech titan a jeho slitiny, vzhledem k jejich významným mechanickým vlastnostem. Ačkoliv titan a jeho slitiny jsou všeobecně používány jako kostní náhrada pro zubní a ortopedické aplikace, demonstrují pouze omezenou stabilitu, osseointegraci za různých okolností, infekci implantátem, a tudíž představují hlavní pooperační komplikace. Tyto problémy vyžadují buď použití více biokompatibilních titanových slitin, jako například Ti_6Al_7Nb či $Ti_{13}Zr_{13}Nb$ nebo povrchové úpravy pro zvýšení antibakteriálního účinku. Mezi povrchové úpravy mohou být zahrnuty technologie jako je oxidace a nano-oxidace, příprava povlaků na bázi hydroxyapatitu, příprava uhlíkových vrstev, příprava sklených vrstev a iontové implantace. Z těchto technologií hrají HAP vrstvy významnou roli při podpoře biologické aktivity [25].

2.4.4.1 Ochranný povlak mramoru

Další důležitou aplikací HAP je tvorba ochranných povlaků mramoru. V kyselém prostředí má hydroxyapatit mnohem nižší rychlost rozpouštění než kalcit, a proto byl navržen pro ochranu mramoru proti korozi způsobené kyselými dešti. Doposud není zcela k dispozici vyhovující systém pro ošetření povrchu mramoru, protože všechny ošetření vykazují určité nedostatky. Ochrana byla provedena pomocí hydrofobních nátěrových hmot, které chrání povrch tím, že odpuzující vodu. Tyto úpravy však vykazují nízkou životnost, odvodnění a omezenou chemickou kompatibilitu se substrátem. Zlepšení organických ochranných nátěrů jsou v současné době studována. Na druhé straně, anorganické povlaky se chovají jako "pasivující ošetření", to znamená, že zvyšují povrchový odpor vytvořením rovnoměrné vrstvy mnohem méně rozpustné, než je výchozí materiál, který může zabránit nebo alespoň zpomalit rozpuštění [21, 22].

2.5 Metody hodnocení anorganických materiálů

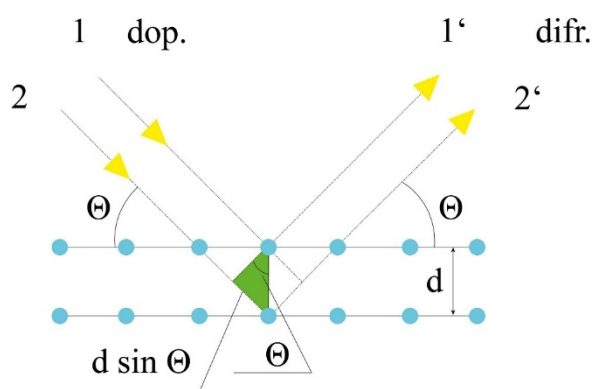
2.5.1 Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza je metoda určování struktury krystalických látek. Metoda je založena na tom, že rozměry krystalové mřížky jsou srovnatelné s vlnovou délkou rentgenového záření. Jestliže je se vzorkem otáčeno tak, aby se plynule měnil úhel dopadu monochromatického svazku rentgenového záření na jeho povrch, dojde pod určitým úhlem ke splnění Braggovy podmínky a k zesílení odraženého sekundárního záření interferencí.

Na obrázku 8 lze vidět difrakci na mřížce. Interferenční maximum difraktovaných paprsků nastává v případě, že jejich dráhový rozdíl je roven celistvému násobku vlnové délky dopadajícího záření. Dráhový rozdíl paprsků je roven $2d\sin\theta$. Podmínka pro vznik difrakčních maxim paprsků je dána vztahem:

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

kde λ je vlnová délka, θ je úhel, který svírá dopadající paprsek s rovinou krystalu, d je vzdálenost krystalických rovin a n je řád difrakce. Při průchodu tohoto záření krystalickým vzorkem dochází k difrakci (odrazu) záření. Z těchto difrakcí je možné na základě vysoké symetrie a vnitřního uspořádání krystalické fáze zjistit strukturu zkoumané látky. Rentgenová difrakce podává informace o mřížkových parametrech, o krystalických modifikacích téže sloučeniny, o kvalitativním i kvantitativním fázovém složení pevných látek a o velikosti elementárních krystalitů [31].



Obrázek 8: Braggova podmínka

Práškové krystalické materiály, které se skládají z krystalitů, jejichž velikost D je menší než $1\ \mu\text{m}$ vykazují rozšířené difrakční linie. Integrální šířka závisí na jejich velikosti dle Sherrerovy rovnice, v důsledku působení malých krystalitů. V podstatě může být toto

rozšíření použito k určení velikosti krystalitů menších než $1\ \mu\text{m}$ v práškových materiálech. Na druhé straně, mikropnutí rovněž přispívá k rozšíření profilu. Mikropnutí je způsobeno rozdělením jak tažné, tak i tlakové síly. Účinek izotropního mikropnutí (ϵ) v rozšířeném profilu může být získán diferenciací Braggova zákona. V podstatě rozšiřování profilu v důsledku mikropnutí je přímo úměrné $\tan\theta$.

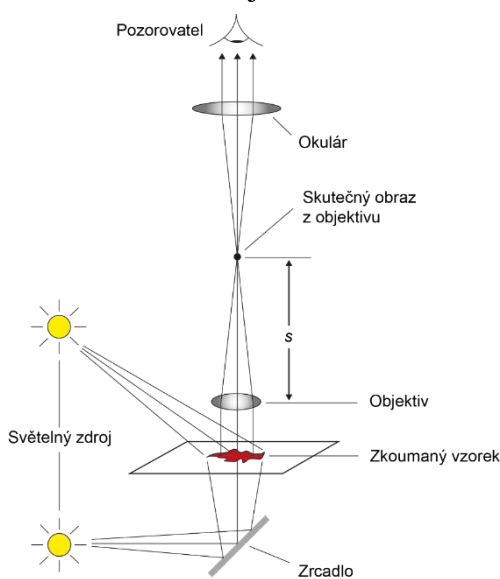
2.5.2 Optická mikroskopie

Mikroskopické metody jsou nejjednodušší metody k určování velikosti částic. Jejich předností je schopnost zjistit, jak velikost částic, tak i jejich tvar a vzhled. Mezi tyto metody patří světelný mikroskop a SEM [32].

Optická, resp. světelná mikroskopie je velice jednoduchá zobrazovací technika, která nachází široké uplatnění ve výzkumných, průmyslových, a klinických laboratořích díky své nenáročnosti na přístrojové vybavení a velmi snadnému ovládnání. Využívá se pro zobrazení a zvětšení, resp. přiblížení širokého spektra nebarevných i barevných materiálů jako například: živočišné buňky, vlákna, polymery, stavební materiály atd.

Optický mikroskop znázorněný na obrázku 9 umožňuje rozpoznat struktury, které jsou pouhým okem neviditelné. Hlavními součástmi optického mikroskopu jsou:

- osvětlovací část, která se skládá ze zdroje světla, kondenzoru a clony;
- mechanická část, která se skládá z podstavce, stojanu a stolku s křížovým posunem;
- optická část, která se skládá z objektivu a okuláru.



Obrázek 9: Schéma optického mikroskopu

Klasické mikroskopy mají sadu objektivů dvojího typu uspořádání. První typ uspořádání je takový, že mikroskopy mají sadu objektivů umístěnou nad vzorkem. Ovšem existuje také uspořádání druhého typu, kde jsou objektivy umístěny pod vzorkem a tyto mikroskopy nazýváme jako invertované.

K zobrazení se využívá viditelná část spektra, tedy spektra o vlnové délce od 420 nm do 760 nm. Světelný mikroskop umožňuje až tisícinásobné zvětšení obrazu vzorku a rozlišení detailu struktury až do úrovně 2 μm . Toto omezení je dáno vlnovou povahou světla.

Pro kvalitní zobrazení preparátu je nutné, aby jím procházelo světlo, které je dále soustředěno na vzorek pomocí kondenzoru a při použití vhodné kombinace čoček se obraz zaostřuje na úroveň oka. Objektiv se skládá ze soustavy čoček s velmi krátkou ohniskovou vzdáleností, která vytváří skutečný, převrácený a zvětšený obraz objektu, který se promítá mezi ohnisko okuláru a okulár. Okulárem je pak tento obraz pozorován zdánlivě zvětšený. Výsledný obraz je tedy zdánlivý, zvětšený a převrácený [32].

2.5.3 Skenovací elektronový mikroskop

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) využívá skenovací elektronový mikroskop, který je určený k pozorování povrchů nejrůznějších objektů. Výsledný obraz je tvořen pomocí sekundárního signálu – odražených nebo sekundárních elektronů. Díky tomu je zobrazení ve skenovacím elektronovém mikroskopu považováno za nepřímou metodu [33]. Velkou výhodou SEM je velká hloubka ostrosti, kdy lze z dvojrozměrných fotografií získat trojrozměrný aspekt. Další předností SEM je, že v komoře preparátu vzniká při interakci urychlených elektronů s hmotou vzorku kromě výše zmíněných signálů ještě řada dalších, například rentgenové záření, katodoluminiscence, které nesou mnoho dalších informací o vzorku. Při jejich detekci je možné určit prvkové složení preparátu v dané oblasti a při porovnání se standardem určit i kvantitativní zastoupení jednotlivých prvků [34]. Lze získat informace o rozměru částic, což zahrnuje například průměr částic a délku nanotrubeček a informace o struktuře dané látky a o povrchu.

Ve srovnání s metodou SEM, umožňuje transmisní elektronová mikroskopie (TEM) zobrazit mikrostrukturu uvnitř materiálu v měřítku od několika mikronů až po atomové rozlišení (do tloušťky 100 nm) a pomocí elektronové difrakce určit symetrii krystalové mřížky [34, 35].

2.5.4 Měření velikosti částic

Distribuce velikosti částic, je jednou z nejsledovanějších fyzikálních vlastností, protože zrnitost soustavy je jedním z rozhodujících parametrů, které ovlivňují její technologické vlastnosti. Tabulka 2 nabízí přehled tradičních metod, které se využívají pro zjišťování velikosti částic. Velmi důležitá je volba vhodné měřicí metody, která závisí na:

- předpokládaném rozsahu velikosti částic nebo měrného povrchu;
- chemických vlastnostech měřeného povrchu, jako například rozpustnost, smáčitelnost a morfologie;
- požadované přesnosti a rychlosti měření a také na dostupnosti a nákladnosti měřicího zařízení [36].

Tabulka 2: Přehled tradičních metod stanovení velikosti částic

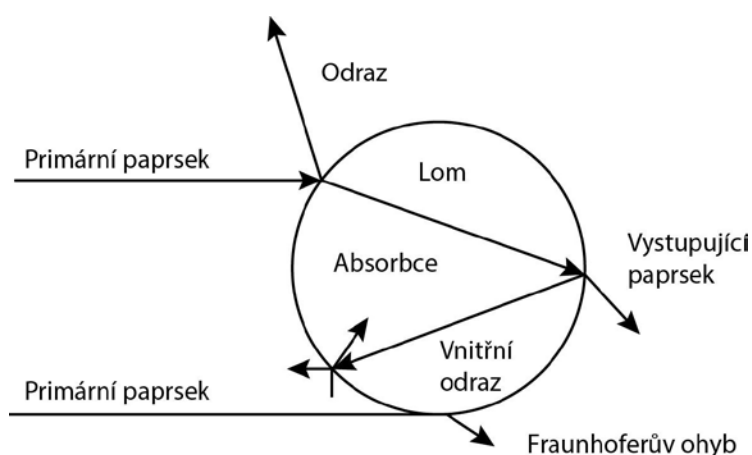
Přehled metod	Rozsah použití [μm]
Sítová analýza (suché, mokré, prosévání):	>40
○ Sítování v proudu vzduchu	>50
○ Mikrosíta	10–40
○ Ultrafiltrace	0,1 – 1,0
Mikroskopické metody:	
○ Světelný mikroskop	0,5 – 250
○ TEM (transmisní elektronová mikroskopie)	0,001 – 10
○ SEM (rastrovací elektronová mikroskopie)	>0,01
Sedimentační a elutriační metody:	
○ Sedimentace v kapalině	1–300
○ Sedimentace v plynu	1–100
○ Elutriace v kapalině	2–70
Optické metody založené na rozptylu světla	
○ Fraunhoferova difrakce	1–2000
○ Mieho rozptyl	0,1 – 2,0
○ Dynamický rozptyl	<5
Blokování světelného paprsku	
○ Konduktometrické metody	0,3 – 1600

2.5.4.1 Optické metody využívající rozptylu světla

V oblasti laseru a mikropočítačové techniky vedl technický vývoj k výrobě zařízení, které ke zjištění distribuce velikosti částic využívají rozptylu monochromatického světla na částicích, které se volně pohybují v tekutině. Podle vztahu mezi velikostí částic a vlnovou délkou laserového zařízení, je velikost částic vyhodnocována pomocí tří typů teorií:

- Teorie Fraunhoferovy difrakce je metoda založená na ohybu monochromatického a koherentního záření na částici kruhového průřezu. Intenzita difraktovaných paprsků závisí na úhlu jejich ohybu a ten zase na velikosti rozptylující částice. Tato teorie je aplikovatelná pro částice o průměru větším než $1\ \mu\text{m}$.
- Teorie Mieho je metoda založená na Mieho rozptylu, ke kterému dochází v případě, kdy je průměr kulových částic srovnatelný s vlnovou délkou světla. Tato teorie je aplikovatelná pro částice o průměru $0,1\text{--}1\ \mu\text{m}$.
- Teorie dynamického rozptylu světla je aplikovatelná pro částice o průměru $5\ \text{nm} - 5\ \mu\text{m}$ [36].

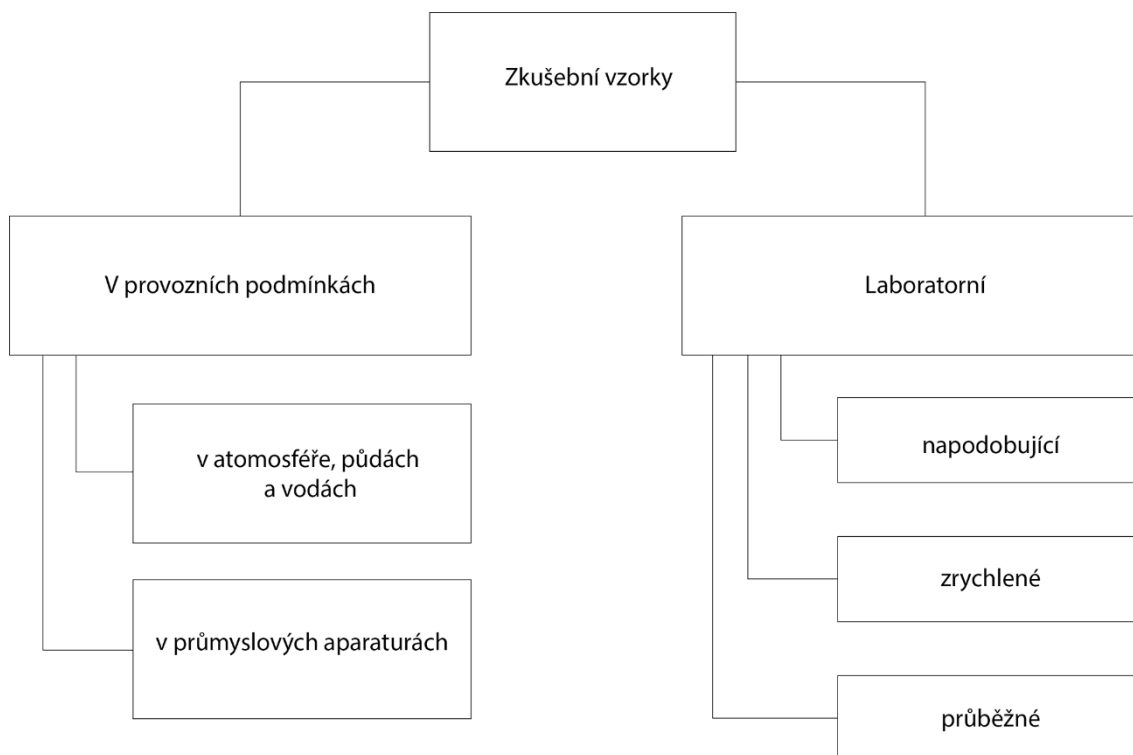
Na principu rozptylu a ohybu světla pracuje mnoho přístrojů. Při dopadu světla na kulovou částici, dojde k částečné absorpci a k částečnému rozptýlení světla různými mechanismy do prostoru kolem částice, jak je znázorněno na obrázku 10.



Obrázek 10: Rozptyl a ohyb světla na kulové částici

2.5.5 Korozní zkoušky

Korozní zkoušky se používají k vyzkoušení a vyhodnocení nově se vyvíjejících vhodných materiálů. Slouží také k ověřování jejich korozivních vlastností a ochrany proti korozi. Zjednodušené rozčlenění korozních zkoušek je uvedeno na obrázku 11.



Obrázek 11: Rozčlenění korozních zkoušek

Z praktického hlediska jsou považovány za nejvhodnější korozní zkoušky v provozních podmínkách. Tyto zkoušky mají dlouhodobý charakter a zahrnují vliv všech faktorů, čímž je vyhodnocení výsledků jednoznačné a spolehlivé. Je ale nutno znát všechny provozní parametry a jejich časové změny, k nimž poté získané výsledky vztahujeme, což je při aplikaci na jiné podobné podmínky obtížné a mnohdy nemožné.

Získávání údajů o korozních vlastnostech materiálů a o jejich ochranné účinnosti v provozních podmínkách je velice dlouhodobé, což znesnadňuje studium některých vlivů.

Korozní zkoušky laboratorní se používají hlavně ke krátkodobému vyzkoušení nových materiálů a ochran a k jejich vzájemnému porovnávání. Podle způsobu provedení můžeme tyto zkoušky rozdělit na tři základní typy:

- korozní zkoušky napodobující skutečné podmínky, kde jsou realizovány všechny faktory, ale jejich výběr a vhodná kombinace vyžaduje značné znalosti a zkušenosti;

- zrychlené laboratorní zkoušky, které poskytují výsledky po krátké zkušební době, ale přepočítání získaných výsledků na dlouhá období je problematické;
- průběžné zkoušky, které jsou založené na zkušenostech a kvantitativních znalostech, díky kterým získáváme nejrychlejší poznatky o korozním chování a ochraně [37, 16].

U průběžných korozních testů se nehodnotí přímo viditelné změny vzorků, které vznikly následkem korozního testu, ale měří se daná veličina, která souvisí s procesem degradace organických nátěrů. Mezi tyto testy můžeme zařadit:

- stanovení pH vodných výluhu 10% suspenze pigmentů či nátěrových hmot;
- stanovení rezistivity vodných výluhů 10% suspenze pigmentů či nátěrových hmot;
- gravimetrické stanovení hmotnostních úbytků ocelových plíšků [14, 37].

Nejběžnější metodou hodnocení koroze kovů je gravimetrické stanovení hmotnostních úbytků ocelových plíšků. Rychlost koroze kovu se vyjadřuje korozním úbytkem hmotnosti na jednotku plochy, která se vztahuje k jednotce času. Nejběžnější jednotkou korozní rychlosti je $[g/m^2 \cdot den]$, kterou lze přepočítat na jednotku rozměrovou $[mm/rok]$, která má význam pro projektanty a konstruktéry zařízení, protože podle korozního úbytku hmotnosti materiálu musí volit přídatky proti korozi [37].

Na základě váhových úbytků ocelových plíšků je možné vypočítat následující korozní ukazatele:

- Korozní úbytek hmotnosti na jednotku plochy, kde Δm je snížení hmotnosti ocelového plíšku $[g]$; S značí plochu ocelového plíšku $[cm^2]$.

$$K_m = \Delta m \cdot 10^4 \cdot S^{-1} [g \cdot m^{-2}]$$

- Korozní úbytek kovu, kde K_m je korozní úbytek hmotnosti na jednotku plochy $[g \cdot m^{-2}]$; D je hustota ocelového plechu $[g \cdot cm^{-3}]$.

$$U_R = K_m \cdot 10^{-3} \cdot D^{-1} [mm]$$

- Relativní korozní úbytek hmotnosti, kde K_m je korozivní úbytek hmotnosti na jednotku plochy extraktu / suspenze pigmentu $[g \cdot m^{-2}]$; $K_{m(voda)}$ je korozivní úbytek hmotnosti na jednotku plochy v destilované vodě $[g \cdot m^{-2}]$.

$$X = K_m \cdot K_{m(voda)}^{-1} \cdot 100 [\%]$$

- Rychlost koroze v závislosti na úbytku hmotnosti za den, kde K_m je korozní úbytek hmotnosti na jednotku plochy [$g \cdot m^{-2}$]; t^{-1} je doba trvání zkoušky [den].

$$v_k = K_m \cdot t^{-1} [g \cdot m^{-2} \cdot den^{-1}]$$

- Rychlost koroze v závislosti na úbytku hmotnosti za rok, U_R je korozní úbytek kovu [mm]; t je doba trvání zkoušky [den] [37, 16].

$$v_u = U_R \cdot 365 \cdot t [mm \cdot rok^{-1}]$$

2.5.5.1 Zrychlené korozní zkoušky

Dlouhodobé korozní zkoušky v provozních atmosférických podmínkách poskytují přesné výsledky v důsledku dlouhodobého působení korozní agresivity na exponované vzorky. Výsledky těchto zkoušek jsou ovšem dosaženy po dlouhé době expozice, což může být až několik let. Díky časové náročnosti expozice byly vytvořeny zrychlené laboratorní korozní zkoušky, které vedly k získání rychlých výsledků na úkor přesnosti a shodě s chováním nátěrů vystavených reálným podmínkám [38].

Zrychlené laboratorní zkoušky urychlují korozní procesy působící na exponované vzorky, což vede k rychlému vzniku korozních změn jak na kovovém podkladu, tak na organickém povlaku. Testované vzorky jsou vystaveny konstantním korozním a povětrnostním podmínkám. Konstantní proces je možné částečně nahradit cyklickými korozními a povětrnostními testy, které mají přesnější výslednou hodnotu vzhledem k venkovní expozici. Hlavním rysem těchto zkoušek je fakt, že k urychlení dějů působících na testovaný vzorek dochází v počátečním stadiu korozních reakcí. Korozní děje probíhající při provádění zkoušky by měly probíhat při nezměněném mechanismu elektrochemické koroze [39].

Do zrychlených laboratorních zkoušek lze zařadit metody napodobující přírodní faktory, které mají hlavní a rozhodující vliv na ochranné vlastnosti nátěrů, jejich degradaci a rozsah koroze chráněného podkladu pomocí nátěru. Při zrychlených laboratorních zkouškách se zvyšuje intenzita účinku přirozených faktorů tak, aby změny proběhly za kratší dobu, než je tomu při atmosférických korozních zkouškách.

Jedním z faktorů je teplota, která ovlivňuje a urychluje chemické reakce, a tedy i korozi. Teplota ovlivňuje rozpustnost plynů a též pohyblivost iontů. S klesající teplotou klesá rozpustnost plynů, kdežto v rostoucí teplotou roste pohyblivost iontů. Pokud je korozní médium voda, lze zvýšením teploty na 36–40 °C urychlit korozní děj [39].

Dalším faktorem je koncentrace chemických látek ve formě plynů a kapalin, kdy se jedná o zvýšení oxidační schopnosti roztoku přidáním malého množství oxidačního činidla. Musí být přidáno takové množství, které neovlivní chemickou pasivaci kovu či degradaci pojiva. Jako oxidační činidlo lze použít oxid siřičitý SO_2 , který snadno difunduje do nátěrového filmu. Další korozní složkou, která se vyskytuje v přímořských oblastech, je NaCl . Na základě obsahu soli v mořských vodách, která činí 0,5 hm. % až 3,9 hm. %, byl experimentálně stanoven podíl korozní složky NaCl pro korozní zkoušky na hodnotu 3–5 hm. % [39, 40].

Dalším faktorem je sluneční záření. Povětrnostní zkoušky se zaměřují na vývoj zařízení pro urychlenou povětrnost, tedy pro odolnost proti UV záření. U těchto zkoušek se nevyužívá látek iontové povahy, ale uplatňuje se UV záření nebo postřik vodou jako degradační proces.

Dalším faktorem je vlhkost. Adsorbovaná vlhkost na povrchu nátěrového filmu proniká difuzí, reaguje s vodorozpustnými složkami a způsobuje osmotickými procesy osmotické puchýře. Reakcí s kovovým podkladem tvoří rozpustné soli železa. Kondenzace vody na povrchu organického povlaku ovlivňuje pomocí rozpuštěného kyslíku fotodegradační a chemické reakce. Vlhkost se simuluje vodní sprchou, kondenzací, mlhou nebo ponorem. Degradaci působení může být urychleno zvýšením počtu suchých a mokrých cyklů, zvýšením celkové doby ovlhčení, nebo současným působením vlhkosti a teploty [39].

2.5.6 Hodnocení změny barevnosti

Vizuální hodnocení patří k nejjednodušším způsobům, které spočívá ve srovnávání vzorku se standardy. To je však silně ovlivněno zkušenostmi pozorovatele nebo schopností akomodace jeho oka, a proto se dává přednost objektivnímu hodnocení barevnosti, které nezávisí na schopnostech hodnotitele.

Lidské oko lze tedy nahradit přístrojem, který je schopen detekovat barvu. Je třeba ale zavést standardní podmínky měření – definovat vlastnosti světelného zdroje (světlo A, B, C, D), specifikovat standardní podmínky osvětlení a pozorování (uspořádání $0^\circ/45^\circ$, $45^\circ/0^\circ$ nebo uspořádání s Ulbrichtovou integrační koulí $0^\circ/d$, $d/0^\circ$), normovat vlastnosti průměrného lidského oka (2° normální pozorovatel či 10° doplňkový pozorovatel) a popsat výslednou barvu číselně a soustředit všechny barvy do jednoho barevného prostoru [41]. Nejpoužívanější je trichromatický systém CIE $L^*a^*b^*$, tj. prostor stejných barevných

diferencí. Barva je tedy popisována třemi barevnými souřadnicemi, kde souřadnice L^* odpovídá jasů, a^* a b^* vyjadřují barevný tón. Celková barevná diference (ΔE_{CIE}^*) mezi dvěma barvami je dána následujícím vztahem:

$$\Delta E_{CIE}^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

3 Experimentální část

3.1 Použité chemikálie a zařízení

3.1.1 Suroviny pro přípravu hydroxyapatitu

Tetrahydrát dusičnanu vápenatého	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Lachema, ČR
Nonahydrát dusičnanu hlinitého	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich, DE
Hexahydrát dusičnanu hořečnatého	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Lachner, ČR
Hexahydrát dusičnanu zinečnatého	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Lachema, ČR
Dihydrogenfosforečnan amonný	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Lachema, ČR

Srovnávací pigmenty

ZP-BS-M	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{ZnO}$	S.N.C.Z., Francie
ZP-10	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} +$ $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Heubach, Německo

Nátěrová základní hmota

Bakrylex primer antikor	vodouředitelná NH bez obsahu ant. pigmentu	BaL Teluria, s.r.o., ČR
-------------------------	---	-------------------------

3.1.2 Ostatní použité chemikálie

EDTA	$[\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2]_2$	Penta Praha, ČR
Hydroxid sodný	NaOH	Penta Chrudim, ČR
Eirochromová čerň T	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_7\text{SNa}$	Lach-ner, s.r.o., Neratovice, ČR
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Univerzita Pardubice
Aceton	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	Univerzita Pardubice
Hexametylentetraamin	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	Lach-ner, s.r.o., Neratovice, ČR
Kyselina chlorovodíková	HCl	Lach-ner, s.r.o., Neratovice, ČR
Isopropanol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	Lach-ner, s.r.o., Neratovice, ČR
Triethanolamin	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$	Lachema s.p. Brno, ČR
Chlorid amonný	NH_4Cl	Lachema a.s. Brno, ČR

Dekahydrát difosforečnanu tetrasodného	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Penta Praha, ČR
Pufr pH 7		Penta Chrudim, ČR
Pufr pH 9		Penta Chrudim, ČR
Vodný roztok amonný	NH_3	Penta Chrudim, ČR

3.1.3 Použitá zařízení

Kombinovaný pH konduktometr InoLab	WTW, Německo
Spektrofotometr ColorQuest XE	HunterLab, USA
Granulometr Mastersizer 2000 MU	Malvern Instruments Ltd., VB
Ultrazvuková lázeň	Bandelin, Německo
Vertikální difraktometr D8 Advance	Bruker AXS, SRN
Skenovací elektronový mikroskop JSM-5500 LV	JOEL, Japonsko
Laboratorní váhy AM 500R	Polsko
Laboratorní sušárna Memmert UNB 500	Memmert, Německo
Digitální optický mikroskop Dino-Lite Rack	AnMo Electronics, Taiwan
Projekční optický mikroskop MP – 1326	Polsko
Korozní testovací komora Hydrotherm 519	Erichsen, Německo
Magnetický tloušťkoměr Surfex Easy	Phynix, Německo
Difraktometr Miniflex 600	Rigaku, Japonsko
Nanášecí pravítko se šterbinou 100 μm	
Běžné laboratorní vybavení	

3.2 Chemická analýza počátečních surovin

Pro syntézu hydroxyapatitu byly připraveny roztoky počátečních surovin ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$) o koncentraci 1 mol/l. Přesná koncentrace těchto roztoků byla stanovena pomocí analytických metod.

3.2.1 Stanovení koncentrace vápníku

Stanovení vápníku bylo provedeno chelatometrickou metodou. Byl připraven roztok chelatonu III, resp. EDTA, přesným navážením 4,653 g EDTA na analytických vahách. Navážka byla převedena do 250 ml odměrné baňky, rozpuštěna v destilované vodě a doplněna po rysku. Jelikož je chelaton III základní látka a byl navážen přesně, nemusel být stanoven faktor. Jako indikátor byla zvolena eirochromová černě T, která byla připravena navážením 0,3046 g eirochromové černě T na předvážkách a poté byla rozpuštěna v roztoku 25 ml propanolu a 15 ml triethanolaminu. Pro úpravu pH byl použit 30% roztok hydroxidu sodného, který byl připraven navážením 30 g NaOH a rozpuštěním v destilované vodě. Zkouška titrace na dusičnan vápenatý byla provedena následovně: ze studeného zásobního roztoku vápníku o koncentraci 1000 mg Ca/1000 ml bylo odebráno 10 ml do titrační baňky, pomocí 30% roztoku hydroxidu sodného byla upravena hodnota pH na 13, poté bylo přidáno 5 ml 50% roztoku triethanolaminu a cca 20 kapek indikátoru eirochromové černě T. Roztok byl titrován odměrným roztokem chelatonu III až do změny z fialového zbarvení do modrého zbarvení.

3.2.2 Stanovení koncentrace fosforu

Stanovení fosforu bylo provedeno fotometrickou metodou. Fotometrické měření obsahu fosforu je založeno na stanovení koncentrace heteropolykyseliny, na kterou je potřeba fosfor obsažený ve vzorku převést. Stanovení fosforu jako kyseliny vanadátomolybdatofosforečné je rychlá, spolehlivá a jednoduchá metoda. Orthofosforečnany reagují v prostředí minerální kyseliny, např. HClO_4 , s ionty VO_3^- a MoO_4^{2-} za vzniku žluté kyseliny vanadátomolybdatofosforečné. Příprava kalibračních a měřených roztoků byla provedena následovně: do 50 ml odměrných baněk bylo odpipetováno 0,5; 1; 1,5; 2 a 2,5 ml standardního roztoku fosforu. Poté bylo do každé odměrné baňky přidáno 5 ml roztoku A a 10 ml roztoku B. Roztok B byl připraven

rozpuštěním 1,17 g NH_4VO_3 v 150 ml horké vody a 35,2 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ v 500 ml horké destilované vody. Oba roztoky byly smíchány a za míchání bylo přidáno 20 ml koncentrovaného NH_3 a objem byl doplněn destilovanou vodou na 1 litr. Po přípravě kalibračních roztoků byl připraven slepý vzorek a objemy v baňkách byly doplněny destilovanou vodou na 50 ml a obsah byl ponechán 10 minut stát. Poté byly kalibrační roztoky proměřeny spektrofotometricky. Jedna z předložených kyvet byla naplněna slepým vzorkem a druhá byla naplněna měřeným vzorkem. Do přístroje byla vložena kyveta s měřeným vzorkem, táhlem na přední straně přístroje byla zařazena do optické dráhy a na displeji byla odečtena hodnota absorbance.

3.2.3 Stanovení koncentrace zinku

Stanovení zinku bylo provedeno chelatometrickou metodou. Zinek vytváří s chelatonem III velmi stabilní komplex ve slabě kyselém prostředí a lze jej tedy titrovat přímo roztokem chelatonu III při hodnotě pH cca 4. Příprava roztoku chelatonu III byla již popsána v kapitole 3.2.1 při stanovení vápníku. Jako indikátor se při chelatometrickém stanovení zinku používá nejčastěji xylenolová oranž v prostředí urotropinu (upravuje pH na hodnotu cca 4), která tvoří s kovy slabě vázané fialově zbarvené komplexy. Stanovení hmotnostního obsahu zinku bylo provedeno následovně: do tří Erlenmeierových baněk o objemu 250 ml bylo odpipetováno 10 ml roztoku $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, poté bylo přidáno cca 100 ml destilované vody, byla přidána xylenolová oranž jako indikátor a pomocí urotropinu byla upravena hodnota pH, dokud roztoky nebyly zbarveny do fialova. Roztoky byly poté přímo titrovány odměrným roztokem chelatonu III z fialového do žlutého zbarvení.

3.2.4 Stanovení koncentrace hořčíku

Stanovení hořčíku bylo provedeno chelatometrickou metodou. Hořčík tvoří s chelatonem III poměrně slabý komplex, a proto je titrován v prostředí amoniakálního tlumivého roztoku při pH 9 až 10. K indikaci konce titrace je nejčastěji používána eirochromová čerň T. Stanovení hořčíku bylo provedeno následovně: z roztoku $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bylo odpipetováno 25 ml do titrační baňky, poté byl roztok zředěn asi 100 ml destilované vody a byly přidány 3 ml amoniakálního pufru a několik kapek

indikátoru eirochromové černě T. Roztok byl titrován odměrným roztokem chelatonu III z vínově červeného do modrého zbarvení.

3.2.5 Stanovení koncentrace hliníku

Stanovení hliníku bylo provedeno gravimetrickou metodou. Stanovení hliníku ve formě Al_2O_3 bylo provedeno následovně: do odměrné baňky bylo odebráno 20 ml roztoku $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, k tomu bylo přidáno 100 až 150 ml destilované vody a 0,6 g chloridu amonného a několik kapek methylenové červeně. Roztok byl zahříván k varu a po kapkách byl přidáván amoniak, dokud se roztok nezbarvil žlutě a začala se objevovat sraženina. Po usazení sraženiny v odstavené kádince byl roztok nad sraženinou dekantován a zfiltrován filtrem se žlutou páskou a sraženina byla promyta horkým 2% roztokem dusičnanu amonného, který byl připraven navážením 2 g dusičnanu amonného do 1 l odměrné baňky a doplněním destilovanou vodou po rysku. Poté byla sraženina převedena na filtr a promývána. Filtr byl po mírném vysušení spálen ve zváženém porcelánovém kelímku, který byl silně vyžihán do konstantní hmotnosti při teplotě 1200 °C po dobu 6 hodin a po vychlazení byl zvážen Al_2O_3 .

3.3 Syntéza a charakterizace hydroxyapatitu

3.3.1 Příprava hydroxyapatitu

Metodou srážení z dihydrogenfosforečnanu amonného a dusičnanu vápenatého byly připraveny vzorky hydroxyapatitu $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ve třech molárních poměrech Ca/P 1; 1,67 a 3, které byly studovány při $\text{pH} = 7$ a $\text{pH} = 12$. Dále byly připraveny vzorky, ve kterých část iontů Ca^{2+} byla nahrazena hořčíkem, zinkem a hliníkem za vzniku sloučenin $\text{Ca}_{9,5}\text{Mg}_{0,5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$; $\text{Ca}_{9,5}\text{Zn}_{0,5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ a $\text{Ca}_{9,25}\text{Al}_{0,5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

V tabulce 3 je znázorněn přehled všech připravených vzorků, včetně jejich syntézních podmínek.

Tabulka 3: Přehled syntetizovaných vzorků a jejich syntézních podmínek

Vzorek	Ca/P	Rychlost [ml/min]	pH
1	1	5	7
2	1,67	5	7
3	3	5	7
4	1	5	12
5	1,67	5	12
6	3	5	12
7	1	0,5	7
8	1,67	0,5	7
9	3	0,5	7
10	1	0,5	12
11	1,67	0,5	12
12	3	0,5	12

Syntéza hydroxyapatitu byla provedena v digestoři. Roztok dusičnanu vápenatého byl zahříván na teplotu 50–70 °C a pomocí automatického titrátoru byl přikapáván dihydrogenfosforečnan amonný. Rychlost přidávání dihydrogenfosforečnan amonného byla 0,5 a 5 ml/min. Aby byla udržena hodnota pH 7 či 12, byl přidáván vodný roztok amoniaku a během celé syntézy byla kontrolována a měřena hodnota pH míchaného roztoku pH metrem. Směs byla míchána po dobu 2 hodin a dále následovalo zrání po dobu 24 hodin. Dále byl připravený vzorek zfiltrován a promýván destilovanou vodou do neutrálního pH. Poté následovalo sušení v sušárně při teplotě 80 °C po dobu 6 hodin. Po vysušení byl pigment rozetřen v třecí achátové misce. Stejným způsobem byly připraveny i vzorky hydroxyapatitu dopované hořčíkem, zinkem a hliníkem.

3.3.2 Rentgenová difrakční analýza připravených vzorků

Připravené pigmenty byly podrobeny rentgenové difrakční analýze. Tato analýza byla provedena jako servisní měření doc. Ing. L. Benešem, CSc. na Katedře anorganické technologie FChT Univerzity Pardubice vertikálním difraktometrem D8 Advance se scintilačním detektorem. Vzorky byly vystaveny Cu záření s vlnovou délkou $K_{\alpha 1} = 0,15418$ nm pro úhly $2\Theta < 35^\circ$, pro $2\Theta > 35^\circ$ $K_{\alpha 2} = 0,15405$ nm. Byl použit sekundární monochromátor, poloměr goniometru byl 17 cm. Rozsah měření byl $10\text{--}50^\circ 2\Theta$ při nulovém pohybu vzorku. Polykrystalický křemen byl použit jako vnější standard.

Připravené vzorky a také produkty koroze byly též studovány difraktometrem umístěným na Katedře anorganické technologie FChT Univerzity Pardubice. Difraktometr Miniflex 600 je vybaven 1 D detektorem z křemíkového pásu D/tex Ultra. Vzorky byly vystaveny Cu záření (CuK_β filtr). Data byla sbírána kontinuálním snímáním v rozsahu měření od 10 do $60^\circ 2\Theta$.

Velikost krystalitů byla vypočtena na základě XRD difraktogramu z šířky difrakční linie. Software Miniflex využívá Sherrerovy rovnice a metody Hall (H) a Halder–Wagner (HW) pro určení velikosti krystalitů a mikropnutí. Pro výpočet bylo použito grafické znázornění lineárních vztahů $\beta \cos\theta$ vs. $\sin\theta$ v Hallově grafu a $\beta/\tan\theta^2$ vs. $\beta/\tan\theta \cdot \sin\theta$ v Halder–Wagnerově grafu. Příspěvky instrumentálních rozšíření byly zanedbány.

3.3.3 Měření vzhledu vzorků optickým mikroskopem

Při syntéze pigmentů (vzorky 1-12) byly odebírány kapky suspenze během srážení i po skončení a také po zrání, které byly vyhodnoceny optickým mikroskopem.

Dále byly na digitálním optickém mikroskopu analyzovány ocelové plíšky s produkty koroze, korozní nátěry a vzhled ocelových plechů po zrychlené korozní zkoušce.

3.3.4 Měření vzhledu a mikrostruktury připravených vzorků metodou SEM

Připravené pigmenty byly pozorovány skenovacím elektronovým mikroskopem. Tato analýza byla provedena Ing. Veronikou Podzemnou, Ph.D. na pracovišti CEMNAT Univerzity Pardubice. Elektronový mikroskop je vybavený analyzátozem IXRF Systems a

detektorem Gresham Sirius 10, Joel Inc., USA. Výsledný obraz pigmentů byl tvořen pomocí sekundárního signálu – odražených nebo sekundárních elektronů.

3.3.5 Měření velikosti částic připravených pigmentů

Připravené pigmenty byly po vysušení v sušárně a po jejich zchladnutí rozetřeny v třecí achátové misce. Měření distribuce velikosti částic bylo provedeno přístrojem Mastersizer 2000 MU. Jedná se o velice kompaktní a integrovaný laserový měřicí systém pro analýzu velikosti částic. Tento přístroj využívá rozptylu dopadajícího světla na částicích a umožňuje vyhodnotit měřený signál na základě Fraunhoferova ohybu nebo Mieho rozptylu. Velikost částic je vyhodnocována pomocí tzv. červeného světla, což je He-Ne laser s vlnovou délkou 633 nm a pomocí tzv. modrého světla, což je zdroj světla o vlnové délce 466 nm. Rozptýlené světlo je během měření snímáno před měřicí celou a za měřicí celou, což umožňuje měřit velikost částic v rozsahu 0,02–2000 μm . Přístroj je vybaven ultrazvukovou míchačkou a peristaltickým čerpadlem, čímž umožňuje dispergaci vzorku jak před měřením, tak i během měření [34].

Pro vlastní měření byly připraveny následující disperze: do 800 ml destilované vody bylo přidáno 4,8 ml $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ o koncentraci 3 g/l a vzorek hydroxyapatitu v množství cca 0,1 g. Přesné množství HAP bylo vyhodnoceno dle ukazatele na přístroji. Tato suspenze byla dispergována po dobu 2 minut v ultrazvukové lázni. Poté následovalo měření přístrojem ve 3 cyklech. Signál byl vyhodnocen na základě Mieho rozptylu a byly získány hodnoty d_{10} , d_{50} , d_{90} a distribuční křivky.

3.3.6 Předběžné korozní testy

3.3.6.1 Stanovení pH vodných výluhů pigmentů a měrného odporu

U nepřímých korozních testů se nehodnotí přímo viditelné změny vzorků, které vznikly následkem korozního testu, ale měří se veličiny, které souvisí s procesem degradace organických nátěrů, například elektrický odpor či pH vzorku [13, 35].

Vodný výluh pigmentu byl připraven z 5 g příslušného pigmentu, který byl navážen s přesností na 0,01 g a 45 ml redestilované vody ve skleněné uzavíratelné lahvičce. V pravidelných časových intervalech po 1, 7, 14, 21 a 28 dnech byla proměřena vodivost a pH této 10 hm. % suspenze a byl proměřen i vzorek obsahující pouze 50 ml redestilované vody.

Pro měření pH roztoku byla použita skleněná elektroda. Měření bylo provedeno kombinovaným pH metrem, který byl před vlastním měřením zkalibrován dle návodu. Poté byla skleněná elektroda ponořena do skleněné lahvičky s pigmentovým výluhem a po ustálení byla odečtena hodnota pH.

Měření vodivosti bylo provedeno konduktometricky. Do lahvičky s pigmentovým výluhem byla ponořena měřicí konduktometrická cela kombinovaného konduktometru a po ustálení byla odečtena hodnota měrné vodivosti, resp. konduktivity, jež je převrácenou hodnotou měrného odporu.

3.3.6.2 Stanovení korozních úbytků

Nejběžnější metodou hodnocení koroze kovů je gravimetrické stanovení hmotnostních úbytků ocelových plíšků [35]. Citlivost metody vzrůstá s dobou expozice a se vzrůstajícím poměrem povrchu vzorku k jeho hmotnosti. Tímto způsobem se určuje časová závislost korozních úbytků.

Stanovení korozních úbytků ve vodných pigmentových výluzích byla následující operace po měření pH a měrného odporu těchto výluhů. Ocelové plíšky o rozměrech 2 x 2 x 0,09 cm byly změřeny posuvným měřítkem s přesností na 0,001 cm. Po očištění ethanolem a následně acetonem a vysušení v sušárně byly zváženy na analytických vahách s přesností na 0,0001 g. Poté byly vloženy do skleněných lahviček s 10 hm. % suspenzí pigmentu v redestilované vodě. V pravidelných intervalech po 1, 7, 14, 21 a 28 dnech byla proměřena hodnota pH a měrné vodivosti. Po 95 dnech byly ocelové plíšky vyjmuty z pigmentové suspenze a ponořeny do roztoku 20% HCl s přídatkem urotropinu po dobu 15 minut z důvodu odstranění korozních zplodin z povrchu ocelových plíšků. Poté byly ocelové plíšky očištěny destilovanou vodou, acetonem a vloženy do sušárny na vysušení. Po vyjmutí ze sušárny a po zchladnutí byly ocelové plíšky zváženy na analytických vahách s přesností na 0,0001 g.

Z naměřených hodnot byly vypočteny ukazatele plošné rovnoměrné koroze.

3.3.7 Zrychlené korozní testy

3.3.7.1 Příprava pigmentových nátěrů

Aby bylo možné vyhodnotit výkonnost antikoročních pigmentů v provozních podmínkách, byly připraveny antikoroční nátěrové hmoty, které byly později aplikovány na ocelové podklady (cca 22 cm x 5 cm x 0,1 cm) a testovány ve zkušební korozní komoře (periodické za mokra a za sucha, kondenzovaná voda/SO₂). Pigmenty byly dispergovány v alkydovém základním pojivu dle receptury poskytnuté dodavatelem nátěrových hmot (Bakrylex).

3.3.7.2 Měření tloušťky krycího pigmentového nátěru

Tloušťka vysušených nátěrů byla kontrolována za použití tloušťkoměru pro nátěry. Standardní odchylka tloušťky nátěru se pohybovala v rozmezí 10-20 μm pro každý vzorek. Pro každý test byla průměrná odchylka tloušťky povrchové vrstvy mezi testovanými vzorky cca ± 10 μm.

3.3.7.3 Podmínky korozních zkoušek připravených pigmentů

Zkouška byla provedena na kondenzaci vody s přidavkem SO₂ plynu za použití testovací korozní komory Hydrotherm 519 za následujících podmínek: 100 % vlhkost, 38 °C, 0,2 nebo 1 dm³ SO₂, 8 h, sušení přes noc. Doba trvání této zkoušky byla zvolena individuálně, v závislosti na pozorovaném stupni korozního poškození povlaků (nátěrů).

3.3.7.4 Vyhodnocení degradace pigmentových nátěrů

Vyhodnocení degradace nátěrů bylo provedeno s ohledem na stupeň prorezavění, stupeň puchýřkování, stupeň praskání a stupeň odlupování. Následně byly nátěry odstraněny za použití roztoku hydroxidu sodného (30 hm. %) a byly vyhodnoceny stupně delaminace a koroze v okolí řezu a na povrchu oceli. Stupeň prorezavění je definován jako procento z celkové plochy zkorodovaných skvrn na povrchu povlaku. Stupeň puchýřkování byl hodnocen na základě průměrné hustoty nejtypičtějších puchýřů. Stupeň praskání byl hodnocen na základě průměrné hustoty prasklin, které mají největší rozměr mezi převažujícími prasklinami v závislosti na jejich šířce a hloubce. Odlupávání a delaminace nátěrů nebyly u vzorků pozorovány. Koroze v okolí řezu je definována v jednotkách

milimetrů a odpovídá maximální šířce okolní koroze, která je přítomna minimálně v 6 místech rovnoměrně rozložených podél řezu. Koroze na začátku a konci řezu byla ignorována. Koroze na povrchu oceli je definována jako procentuální podíl z celkové povrchové plochy zrezivělé oceli.

3.3.7.5 Měření změny barevnosti nátěrů

Měření barevnosti nátěrů bylo provedeno pomocí spektrofotometru ColorQuest XE, který poskytuje hodnoty spektrálních dat i trichromatických hodnot.

Měřicí otvor u spektrofotometru ColorQuest XE má průměr 16 mm a geometrie měření je $d/8^\circ$, což znamená, že měřený vzorek je difúzně osvětlován a pozorován po úhlem nepřesahujícím 8° od kolmice. Jako smluvní bílé světlo je využíváno mezinárodně doporučené normalizované denní světlo pod označením D65. Dále má ColorQuest XE k dispozici hodnoty jak pro 2° normálního pozorovatele, tak i pro doplňkového 10° pozorovatele, který byl pro tato měření využíván. Barva je vyhodnocována v barevném prostoru CIE $L^*a^*b^*$ (1976).

Po zaručení správnosti měření je nutné ColorQuest XE před každým měřením zkalibrovat. Jako standard byla použita bílá kachle (bílý standard), která je dodávána výrobcem s cejchovanými hodnotami trichromatických složek X, Y, Z ($X = 80,21$; $Y = 85,07$; $Z = 89,63$ pro podmínky měření D65/ 10°) a dále také světelná past (černé těleso).

Při vlastním měření vzorků je nutné se přesvědčit, zda záběrová plocha ColorQuestu XE je rovnoběžná s plochou vzorku. Každý vzorek byl proměřován třikrát, přičemž z těchto hodnot barevných souřadnic L^* , a^* , b^* byly přístrojem vypočteny průměrné barevné souřadnice L^* , a^* , b^* [34].

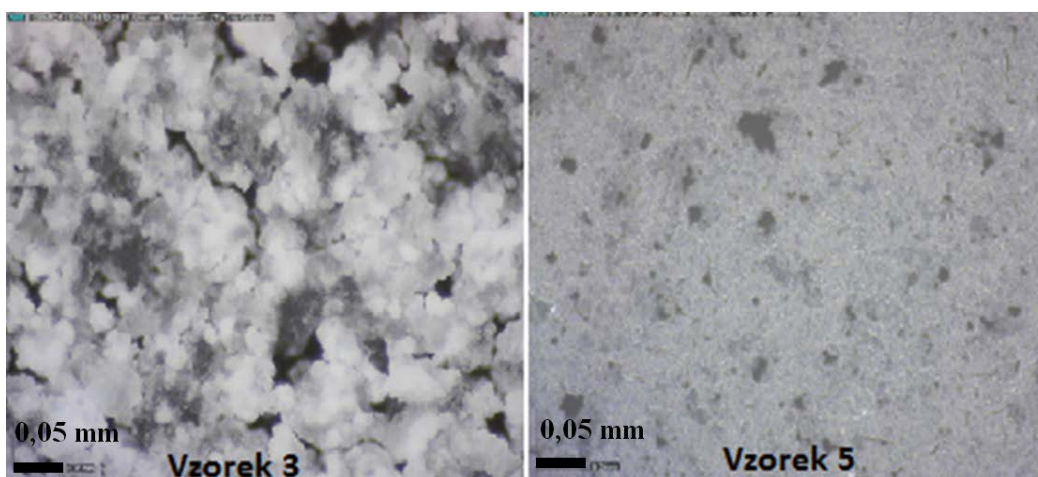
4 Výsledky a diskuze

4.1 Vliv podmínek syntézy na tvorbu hydroxyapatitu

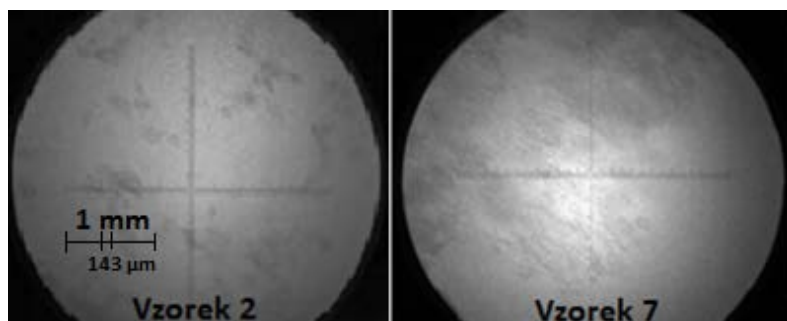
Celkem bylo připraveno 12 vzorků za různých syntézních podmínek (viz kapitola 3.3.1 v tabulce 3).

4.1.1 Výsledky pozorování optickým mikroskopem

Optickým mikroskopem byly pozorovány všechny připravené pigmenty. Aby bylo možné sledovat změnu morfologie vzorků vlivem stárnutí byly vzorky proměřeny ihned po vysrážení, poté za 2 hodiny a za 24 hodin po zrání. Na obrázku 12 lze pozorovat standardní vzhled vzorků 3 a 5 změřených přímo po vysrážení. Na obrázku 13 je uveden standardní vzhled vzorků 2 a 7 změřených přímo po vysrážení. Na všech obrázcích jsou viditelné aglomerované krystality rozdílného tvaru a velikosti.

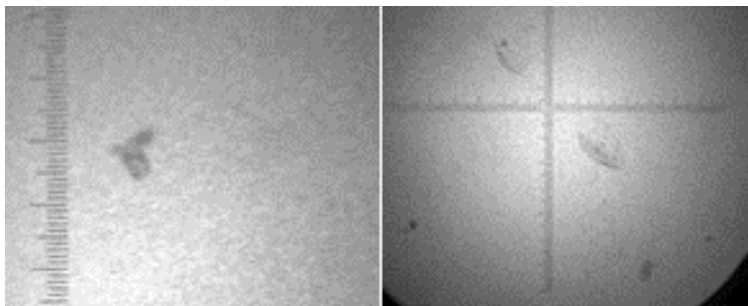


Obrázek 12: Standardní vzhled vzorků 3 a 5 změřených přímo po vysrážení pomocí digitálního mikroskopu značky Dino – Lite Rack – MS34B



Obrázek 13: Standardní vzhled vzorků 2 a 7 změřených přímo po vysrážení pomocí projekčního mikroskopu značky MP – 1326 (zvětšení mikroskopu: x 20; větší dílky na škále: 143 μ m)

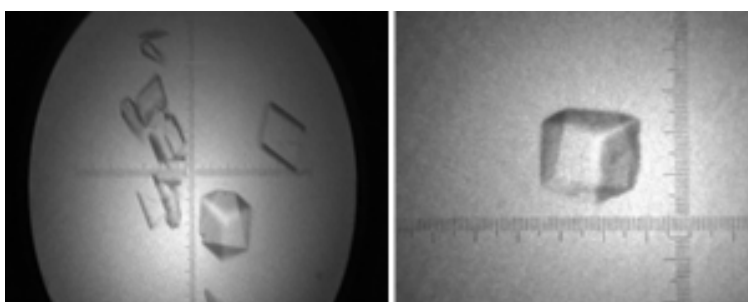
U některých vzorků se objevily viditelné individuální krystaly. Pro srovnání byly vybrány vzorky 3, 8 a 11, u kterých byly optickým mikroskopem pozorovány nejzajímavější tvary krystalů, viz obrázky 14, 15, 16, jež zobrazují standardní vzhled vzorků před zráním. Po zrání tyto krystaly nebyly viditelné.



Obrázek 14: Standardní vzhled vzorku 3 před zráním. ($\text{Ca/P} = 3$; $\text{pH} = 7$; $v = 5 \text{ ml/min}$; zvětšení mikroskopu: $\times 20$; větší dílky na škále: $143 \mu\text{m}$)

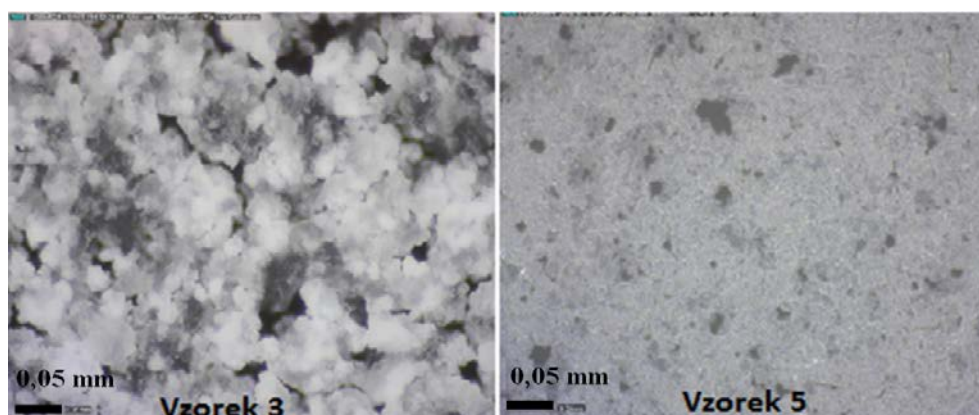


Obrázek 15: Standardní vzhled vzorku 8 před zráním. ($\text{Ca/P} = 1,67$; $\text{pH} = 7$; $v = 0,5 \text{ ml/min}$; zvětšení mikroskopu: $\times 20$; větší dílky na škále: $143 \mu\text{m}$)



Obrázek 16: Standardní vzhled vzorku 11 před zráním. ($\text{Ca/P} = 1,67$; $\text{pH} = 12$; $v = 0,5 \text{ ml/min}$; zvětšení mikroskopu: $\times 20$; větší dílky na škále: $143 \mu\text{m}$)

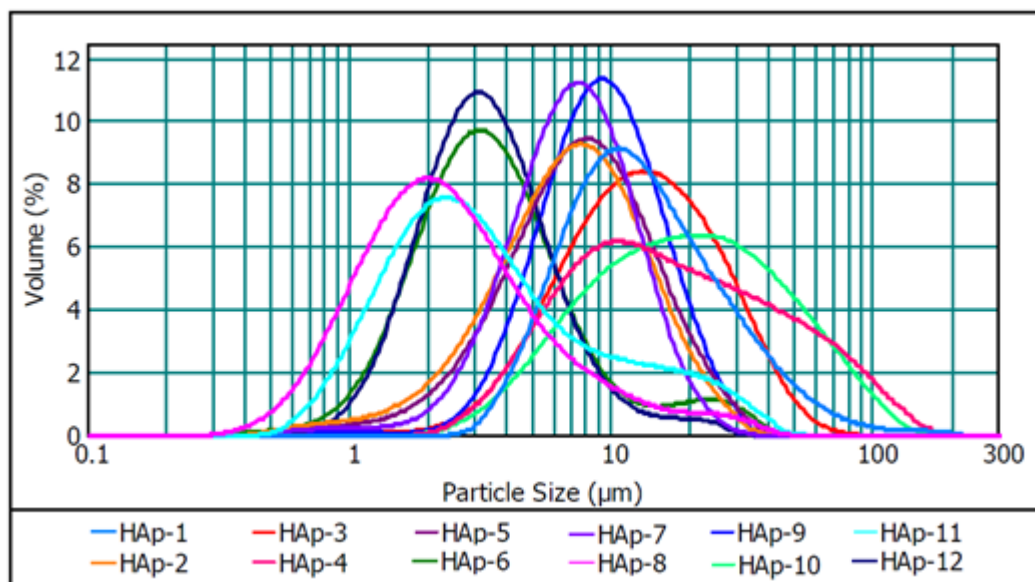
U mnoho vzorků po zrání byly prokázány aglomeráty, které jsou viditelné na obrázku 17.



Obrázek 17: Standardní vzhled vzorků 3 a 5 po zrání

4.1.2 Výsledky měření distribuce velikosti částic hydroxyapatitů

Měření distribuce velikosti částic vzorků bylo prováděno po 24 hodinovém zrání po použití ultrazvuku na přístroji Mastersizer 2000 MU. Vyhodnocení signálu bylo provedeno pomocí Mieho rozptylu a byly získány distribuční křivky a hodnoty d_{10} , d_{50} , d_{90} a rozpětí distribuce. Obrázek 18 ukazuje distribuční křivky všech vzorků (1–12). Šířka distribuce se pohybuje v rozmezí velikosti částic od 0,3 do 300 μm .



Obrázek 18: Distribuční křivky vzorků 1–12

V tabulce 4 jsou uvedeny hodnoty velikosti částic d_{10} , d_{50} , d_{90} a rozpětí distribuce všech proměřených vzorků. Pro všechny vzorky se hodnota d_{10} pohybuje v rozmezí velikosti částic od 0,8 do 6,3 μm , hodnota d_{50} se pohybuje v rozmezí velikosti částic od 1,8 do 16,4

μm , hodnota d_{90} se pohybuje v rozmezí velikosti částic od 3,6 do 64,7 μm a rozpětí distribuce všech analyzovaných vzorků se pohybuje v rozmezí velikosti částic od 1,45 do 4,66 μm .

Získané výsledky poskytují velikost aglomerátů a ne tedy reálnou velikost krystalů. Nebyly nalezeny žádné trendy ve smyslu závislosti rychlosti srážení a pH na velikost aglomerátů. Určitá závislost byla prokázána mezi vzájemným poměrem Ca/P a střední hodnotou d_{50} a rozpětím. Při poměru Ca/P = 1 byly téměř vždy získány aglomeráty s nejvyšším rozpětím, šířkou distribuce a hodnotou d_{50} (7,2-19,5 μm). Naopak při poměru Ca/P = 1,67 byly vždy získány nižší hodnoty d_{50} (1,8-7,7 μm).

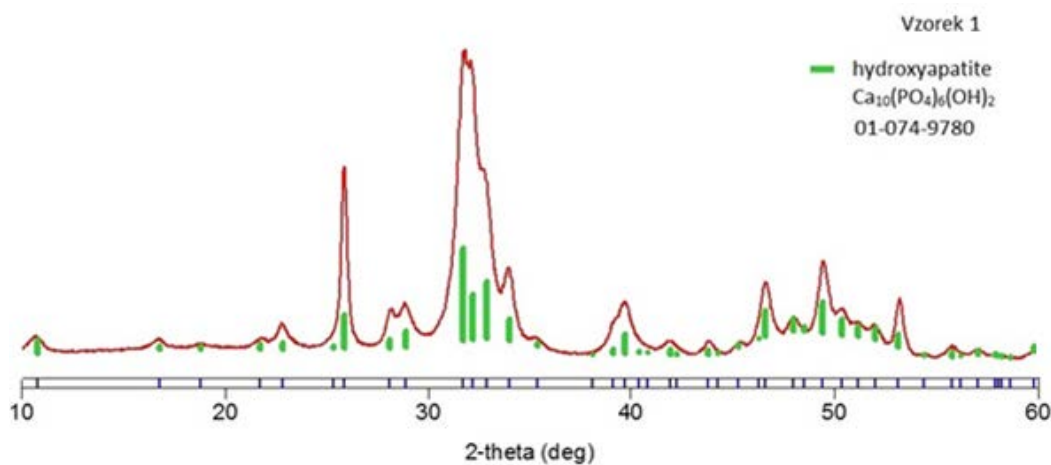
Tabulka 4: Distribuce velikosti částic všech vzorků

Vzorek	Velikost částic			
	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]	rozpětí [μm]
1	5,81	12,53	34,26	2,27
2	2,72	7,13	15,79	1,83
3	5,21	13,06	30,81	1,96
4	5,49	16,37	64,77	3,62
5	3,10	7,69	17,08	1,82
6	1,55	3,37	9,14	2,25
7	3,44	7,20	13,98	1,46
8	0,79	1,78	3,62	1,58
9	4,59	9,19	17,96	1,45
10	6,22	19,47	59,05	2,71
11	1,22	3,04	15,39	4,66
12	1,64	3,26	7,12	1,68

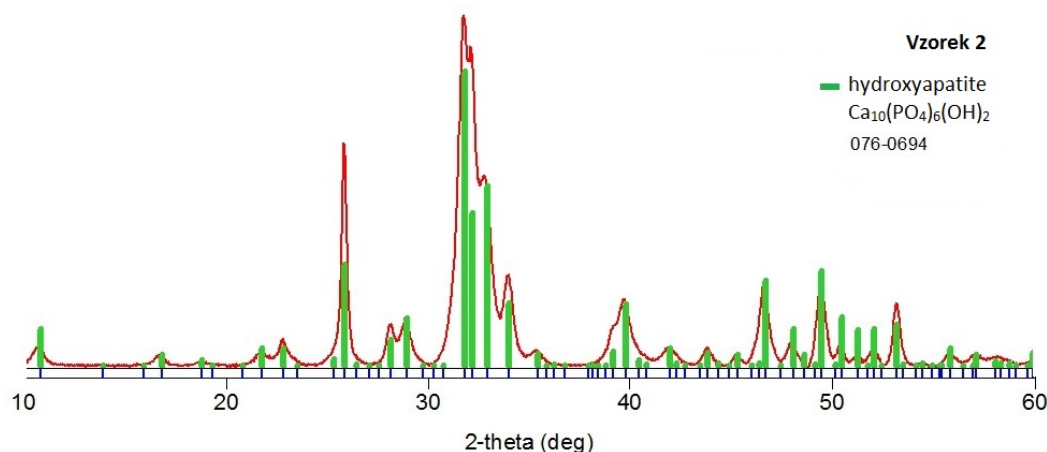
4.1.3 Výsledky XRD analýzy vzorků hydroxyapatitu

Fázové složení vzorků bylo určeno na základě XRD analýzy. Po proměření všech připravených vzorků difraktometrem byly identifikovány 2 rozdílné struktury hydroxyapatitu, a to monoklinická a hexagonální. Obrázek 19 ukazuje difraktogram vzorku 1, jež obsahuje difrakční linie hydroxyapatitu $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ s následujícími parametry: hexagonální krystalický systém; prostorová skupina $P6_3/m$. Obrázek 20 ukazuje difraktogram vzorku 2 a linie hydroxyapatitu $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ s následujícími parametry: monoklinický krystalický systém; prostorová skupina $P2_1/b$. XRD profily obou struktur jsou téměř identické, to znamená, že obě krystalické struktury jsou si velmi podobné.

Z tohoto důvodu je velmi obtížné správně rozpoznat tyto struktury z XRD profilů proměřených vzorků. Uvedené strukturální typy hydroxyapatitu byly vybrány na základě nejnižší hodnoty FoM (figure of merit), tzn. na základě nejlepší shody.



Obrázek 19: Difraktogram vzorku 1 skládající se z hexagonálního hydroxyapatitu



Obrázek 20: Difraktogram vzorku 2 skládající se z monoklinického hydroxyapatitu

Velikost krystalitů byla vypočtena z difraktogramu na základě šířky difrakční linie za použití Sherrerovy rovnice, Williamson–Hall (WH) a Halder–Wagner (HW) metody. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 5.

Tabulka 5: Velikost krystalitů připravených vzorků hydroxyapatitů.

HAP	Velikost krystalitu podle Sherrerovy rovnice	Velikost krystalitu podle H-W metody	Velikost krystalitu podle Hall metody	
	Velikost krystalitu [Å]	Velikost krystalitu [Å]	Velikost krystalitu [Å]	Mikropnutí [%]
1	65 – 284	70,3 (17)	64 (12)	-0,6
2	59 – 255	104 (5)	93 (27)	-0,3
3	66,8 – 280	74 (5)	85 (34)	0
4	51 – 180	70 (5)	78 (23)	0,2
5	62,2 – 161	53 (4)	90 (57)	0,5
6	72 – 256	62,7 (11)	67 (12)	-0,7
7	89 – 314	107,5 (13)	107 (13)	-0,32
8	85 – 296	74,6 (17)	89 (16)	-0,3
9	80,6 – 303	73,1 (11)	88 (16)	-0,3
10	52,4 – 166,2	66 (5)	68 (18)	0
11	67,8 – 191	55,7 (18)	82 (24)	0,1
12	64,1 – 225	67 (3)	61 (17)	-0,9

Z tabulky 5 je zřejmé, že podle Sherrerovy rovnice se velikost krystalitů hydroxyapatitu pohybuje v rozmezí od 51 do 314 Å, podle H–W metody se velikost krystalitů hydroxyapatitu pohybuje v rozmezí od 53 do 108 Å s lehkými odchylkami a podle Hall metody se velikost krystalitů pohybuje v rozmezí od 61 do 107 Å s lehkými odchylkami. Použité metody prokázaly přibližně stejný výsledek v nanokrystalickém rozměru. Při srovnání obou metod vyplývá, že rozpětí velikosti krystalitů je téměř shodné, ale jejich mikropnutí se liší, protože u H–W metody bylo mikropnutí nulové a u Hall metody byly prokázány mikropnutí v rozmezí od -0,9 do 0,2 %. Velký rozdíl ve velikosti krystalitů vypočtený podle Sherrerovy rovnice může být vysvětlen velkým rozdílem mezi tloušťkou, šířkou a délkou krystalu.

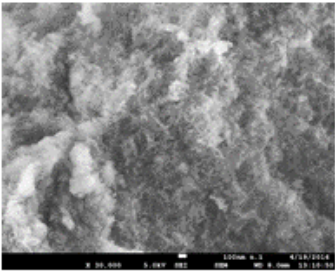
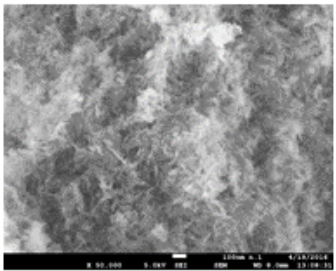
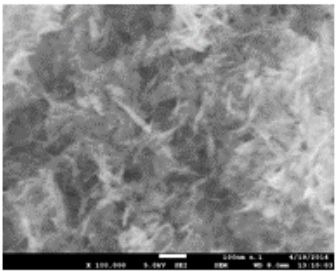
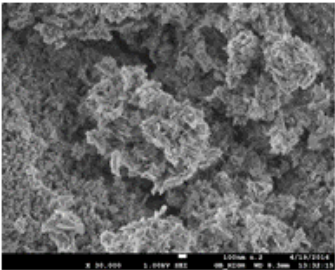
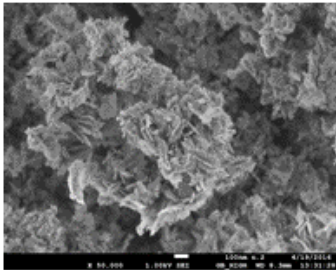
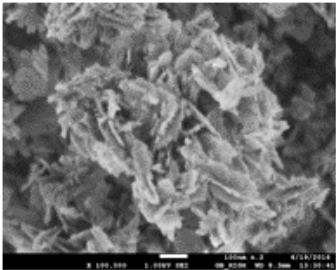
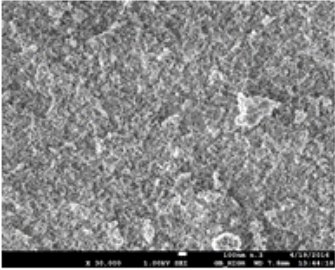
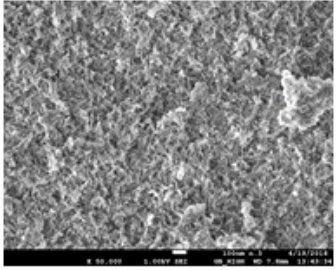
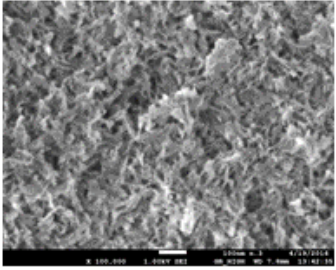
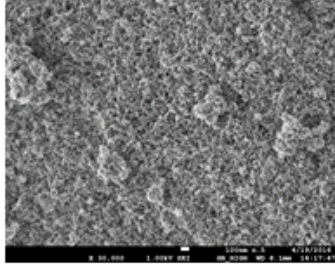
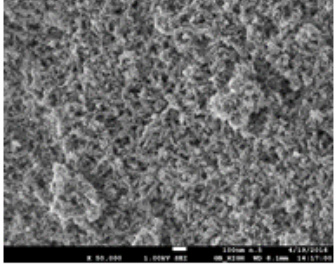
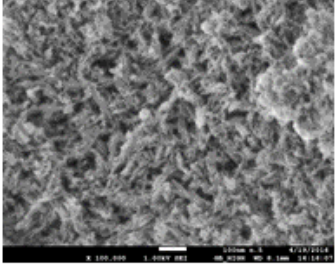
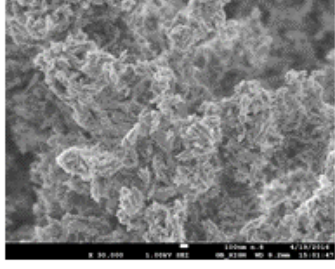
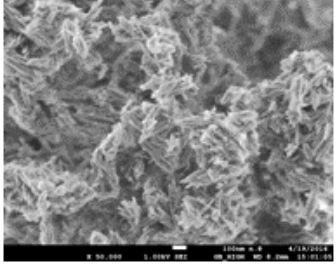
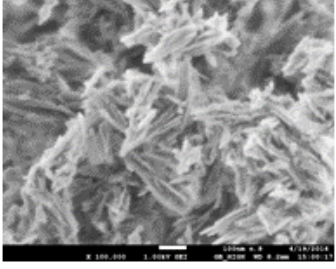
4.1.4 Výsledky měření hydroxyapatitů skenovacím elektronovým mikroskopem (SEM)

Měření pomocí SEM bylo provedeno po vysušení a rozmělnění vzorků. Pomocí skenovacího elektronového mikroskopu byly proměřeny jen některé vzorky (1–6, 8, 11), aby bylo možné sledovat vliv podmínek syntézy na tvar a velikost krystalů. Nejzajímavější výsledky poskytly vzorky 1–3, 8 při pH = 7 a vzorek 5 při pH = 12. Pomocí této metody byl sledován vliv různých poměrů Ca/P (vzorky 1–3), pH (vzorky 2 a 5) a rychlosti srážení (vzorky 2 a 8) na morfologii vzorků.

Pro ukázkou vlivu poměru Ca/P na tvar částic byly porovnány vzorky 1, 2 a 3. Tyto vzorky byly syntetizovány při různém poměru Ca/P, ale při stejné rychlosti srážení (0,5 ml/min) a stejném pH (7). Bylo zjištěno, že poměr Ca/P má vliv na velikost a tvar částic. Obrázek 21 ukazuje a zároveň porovnává vzorek 1 při poměru Ca/P = 1 obsahující jehlicovité tvary se vzorkem 2 (Ca/P = 1,67), kde lze vidět tabulární desky a vzorkem 3 (Ca/P = 3), jenž obsahuje různé jehlicovité tvary, tabulární desky a objemné útvary.

Pro ukázkou vlivu pH na morfologii částic byly porovnány vzorky 2 a 5 (obrázek 21), které byly syntetizovány při různém poměru pH, ale stejném poměru Ca/P (1,67) a rychlosti srážení (0,5 ml/min). Z obrázku 21 je zřejmé, že částice vzorku 2 při pH = 7 jsou větší tabulární desky, částice u vzorku 5 při pH = 12 jsou objemnější a menší.

Vliv rychlosti srážení na tvar částic ukazuje také obrázek 21. Vzorky 2 a 8 byly připraveny při různé rychlosti srážení, ale stejném poměru Ca/P (1,67) a stejném pH (7). Rychlost srážení neprokázala žádný vliv na tvar částice.

	Rozlišení		
#	30 000	50 000	100 000
1			
2			
3			
5			
8			

Obrázek 21: Porovnání vzorků 1, 2, 3, 5 a 8 při různých rozlišení mikroskopu (x 30 000; x 50 000; x 100 000)

Na základě analýzy vzorků (1-3, 5 a 8) SEM byly také vyhodnoceny velikosti krystalitů a byly porovnány s výsledky z XRD analýzy. Tabulka 6 ukazuje velikost krystalů určenou na základě snímků ze skenovacího elektronového mikroskopu při rozlišení x 100 000.

Tabulka 6: Velikost krystalů hodnocenou na základě snímků ze SEM (rozlišení x 100 000)

Vzorek	Max. šířka [nm]	Ø šířka [nm]	Max. délka [nm]	Ø délka [nm]	Max. tloušťka [nm]	Ø tloušťka [nm]	Tvar
1	< 24	~ 10	< 185	~ 60	< 24	~ 10	jehlicovité tvary
2	< 240	~ 120	< 240	~ 120	< 20	~ 10	tabulární desky
3	< 50	~ 25	< 80	~ 40	< 10	~ 5	jehlicovité tvary, tabulární desky, objemné útvary
4	< 50	~ 20	< 50	~ 20	< 50	~ 20	objemné útvary
5	< 50	~ 20	< 60	~ 25	< 50	~ 20	objemné útvary
6	< 200	~ 100	< 200	~ 120	< 25	~ 15	tabulární desky
8	< 240	~ 140	< 240	~ 140	< 20	~ 10	tabulární desky
11	< 100	~ 50	< 200	~ 100	< 20	~ 10	jehlicovité tvary, tabulární desky, objemné útvary

Z porovnání výsledků velikosti krystalů získaných na základě snímků z elektronového mikroskopu a z analýzy XRD bylo zjištěno, že minimální rozměry, které jsou viditelné v tabulce 6 jsou srovnatelné s maximálními rozměry podle analýzy XRD (tabulka 5). Všeobecně analýza SEM ukazuje větší velikost krystalu. Tento jev může být vysvětlen tak, že pro analýzu maximální velikosti krystalu byly vybrány největší částice, které jsou viditelné na SEM obrázcích, ale příspěvek těchto největších částic do průměrné hodnoty velikosti krystalu, které jsou vypočítány podle XRD analýzy, jsou malé. Dále tento jev může být vysvětlen tak, že největší krystaly, které jsou viditelné na SEM obrázcích, se skládají z menších krystalitů.

Na základě výsledků z dosavadních analýz lze dospět k závěru, že použité syntézní podmínky jsou vhodné pro tvorbu krystalického hydroxyapatitu. Při těchto syntézních podmínkách dochází k vytvoření nanokrystalických vzorků. Velikost a tvar krystalitů závisí na poměru Ca/P a pH a nezávisí na rychlosti srážení. Z tohoto důvodu byly vzorky 1, 2, 3 a 5 vybrány pro další výzkum, který byl zaměřen na přípravu antikoročních pigmentů.

4.2 Vliv Mg^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} na tvorbu a vlastnosti hydroxyapatitu

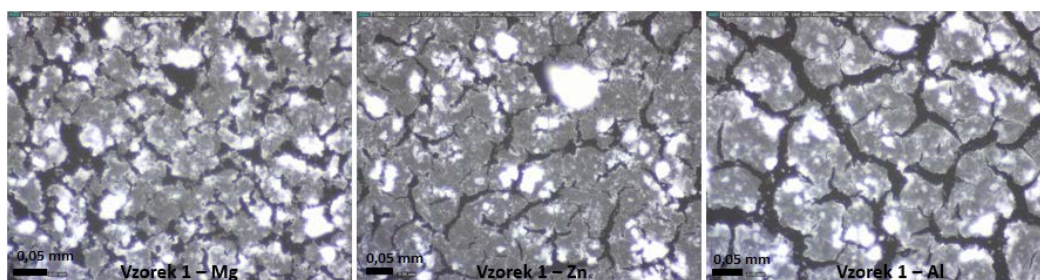
Na základě výsledků, které jsou shrnuty v kapitole 4.1.6, byly vybrány pro dopování ionty hořčíku, zinku a hliníku vzorky 1, 2, 3 a 5. V tabulce 7 je znázorněn přehled připravených vzorků včetně jejich syntézních podmínek. Celkem bylo připraveno 12 vzorků s obsahem 0,5 molu vneseného prvku za různých syntézních podmínek. Vzorky s označením 1 byly substituovány ionty Mg^{2+} , Zn^{2+} a Al^{3+} při poměru $(Ca+M)/P = 1$ pro $M = Mg^{2+}$ a Zn^{2+} a 0,975 pro $M = Al^{3+}$, při rychlosti srážení dihydrogenfosforečnanem amonným 2 ml/min a při pH = 7. Vzorky s označením 2 byly substituovány ionty Mg^{2+} a Zn^{2+} při poměru $(Ca+M)/P = 1,67$ a 1,625 pro ionty Al^{3+} , při rychlosti srážení dihydrogenfosforečnanem amonným 2 ml/min a při pH = 7. Vzorky s označením 3 byly upraveny ionty Mg^{2+} a Zn^{2+} při poměru $(Ca+M)/P = 3$ a 2,96 pro ionty Al^{3+} za stejných podmínek srážení. V případě vzorků s označením 5 byl zvolen poměr $(Ca+M)/P = 1,67$ pro ionty Mg^{2+} a Zn^{2+} a 1,625 pro ionty Al^{3+} , při stejné rychlosti srážení, ale při pH = 12.

Tabulka 7: Přehled syntetizovaných dopovaných vzorků prvky Mg, Zn a Al a jejich syntézních podmínek

Vzorek	Chemický vzorec	(Ca+M)/P	Rychlost [ml/min]	pH
1-Mg	$Ca_{9,5}Mg_{0,5}(PO_4)_6(OH)_2$	1	2	7
1-Zn	$Ca_{9,5}Zn_{0,5}(PO_4)_6(OH)_2$	1	2	7
1-Al	$Ca_{9,25}Al_{0,5}(PO_4)_6(OH)_2$	0,975	2	7
2-Mg	$Ca_{9,5}Mg_{0,5}(PO_4)_6(OH)_2$	1,67	2	7
2-Zn	$Ca_{9,5}Zn_{0,5}(PO_4)_6(OH)_2$	1,67	2	7
2-Al	$Ca_{9,25}Al_{0,5}(PO_4)_6(OH)_2$	1,625	2	7
3-Mg	$Ca_{9,5}Mg_{0,5}(PO_4)_6(OH)_2$	3	2	7
3-Zn	$Ca_{9,5}Zn_{0,5}(PO_4)_6(OH)_2$	3	2	7
3-Al	$Ca_{9,25}Al_{0,5}(PO_4)_6(OH)_2$	2,96	2	7
5-Mg	$Ca_{9,5}Mg_{0,5}(PO_4)_6(OH)_2$	1,67	2	12
5-Zn	$Ca_{9,5}Zn_{0,5}(PO_4)_6(OH)_2$	1,67	2	12
5-Al	$Ca_{9,25}Al_{0,5}(PO_4)_6(OH)_2$	1,625	2	12

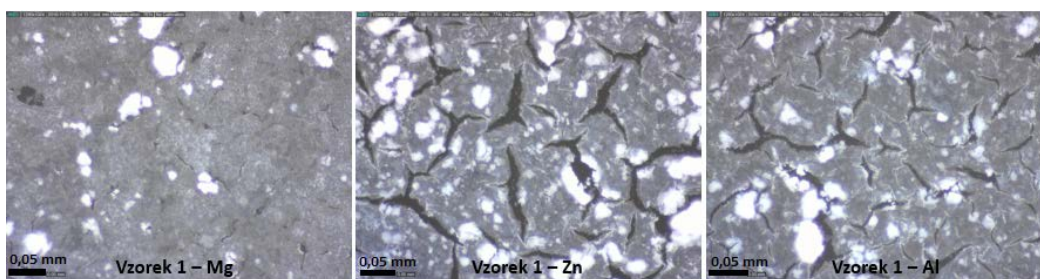
4.2.1 Výsledky pozorování modifikovaných hydroxyapatitů optickým mikroskopem

Optickým mikroskopem byly proměřeny všechny připravené vzorky, v nichž byla část iontů Ca^{2+} substituována ionty Mg^{2+} , Zn^{2+} nebo Al^{3+} . Aby bylo možné sledovat, jak se morfologie vzorků změnila vlivem stárnutí, vzorky byly proměřeny ihned po vysrážení a dále za 24 hodin po zrání. Na obrázku 22 jsou uvedeny vzorky 1 změřené přímo po vysrážení. Na obrázcích lze pozorovat aglomeráty s rozdílnou velikostí a tvarem, stejně jako u většiny nemodifikovaných HAP.



Obrázek 22: Standardní vzhled vzorků 1-Mg; 1-Zn a 1-Al změřených ihned po vysrážení

Na obrázku 23 je zaznamenán standardní vzhled vzorků 1 změřených po 24 hodinovém zrání.

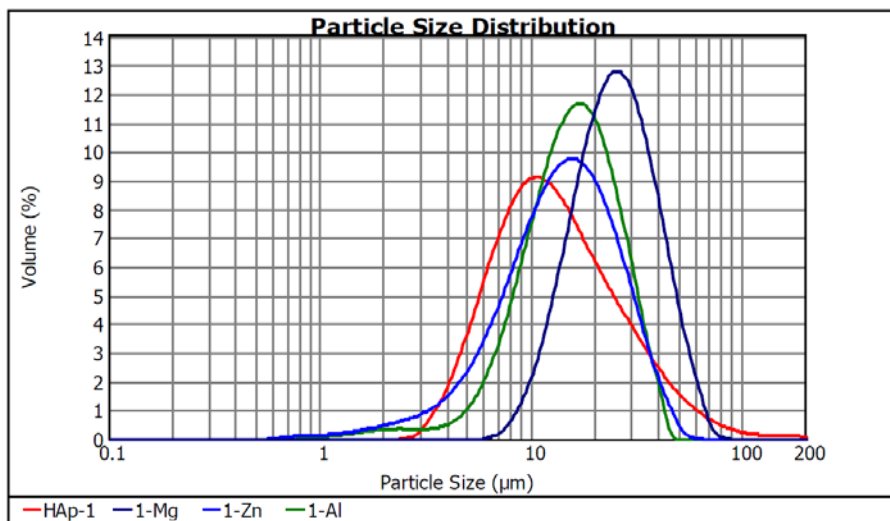


Obrázek 23: Standardní vzhled vzorků 1-Mg; 1-Zn a 1-Al změřených po 24 hodinovém zrání

Při porovnání obrázků 22 a 23 je zřejmé, že upravené vzorky, které byly proměřeny ihned po vysrážení a i po 24 hodinovém zrání obsahují aglomeráty, které jsou viditelné na obou obrázcích.

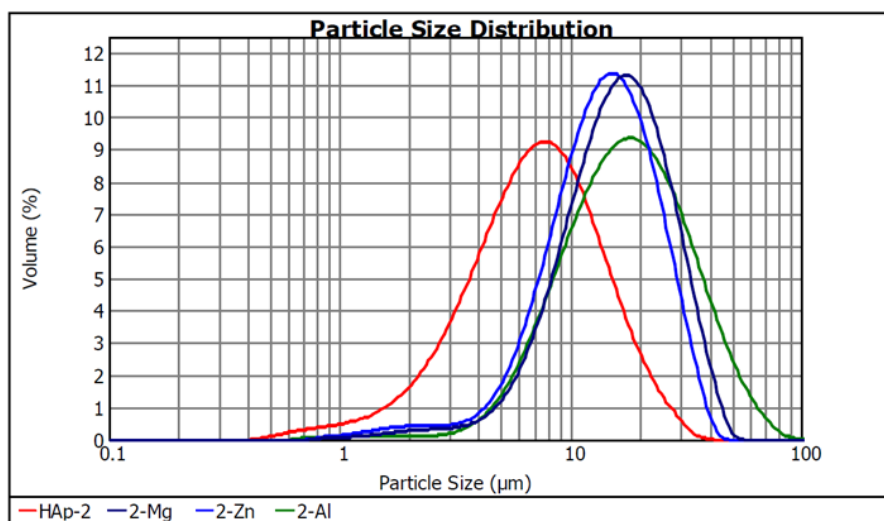
4.2.2 Granulometrické složení modifikovaných vzorků hydroxyapatitu

Měření velikosti částic upravených vzorků HAP bylo prováděno po 24 hodinovém zrání po použití ultrazvuku na přístroji Mastersizer 2000 MU. Na obrázku 24 jsou shrnuty objemové distribuční křivky vzorků 1. Z distribučních křivek je patrné, že vzorek nemodifikovaného hydroxyapatitu má distribuční křivku posunutou k nižším hodnotám v porovnání s modifikovanými HAP. Nejvyšší střední hodnotu d_{50} prokázal vzorek hydroxyapatitu upravený ionty Mg^{2+} (viz tabulka 8).



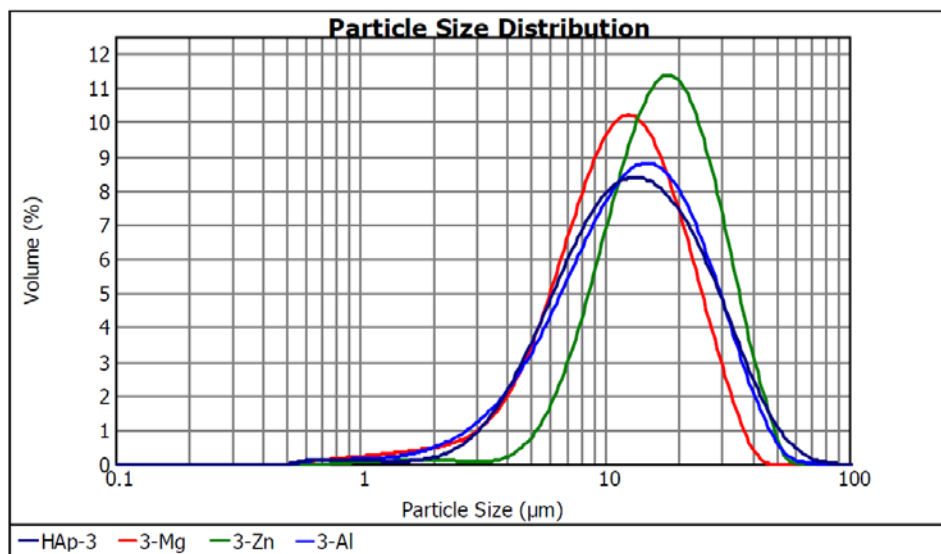
Obrázek 24: Distribuční křivky vzorku 1 dopovaného prvky hořčíku, zinku a hliníku

Distribuční křivky vzorku 2 jsou uvedeny na obrázku 25. Z obrázku je zřejmé, že vzorek základního HAP 2 nabývá nejnižších hodnot velikosti částic. Střední hodnota velikosti částic d_{50} je nižší než 10 μm , zatímco vnesení iontů Mg^{2+} , Zn^{2+} a Al^{3+} vedlo ke zvýšení hodnoty d_{50} na 10-20 μm .



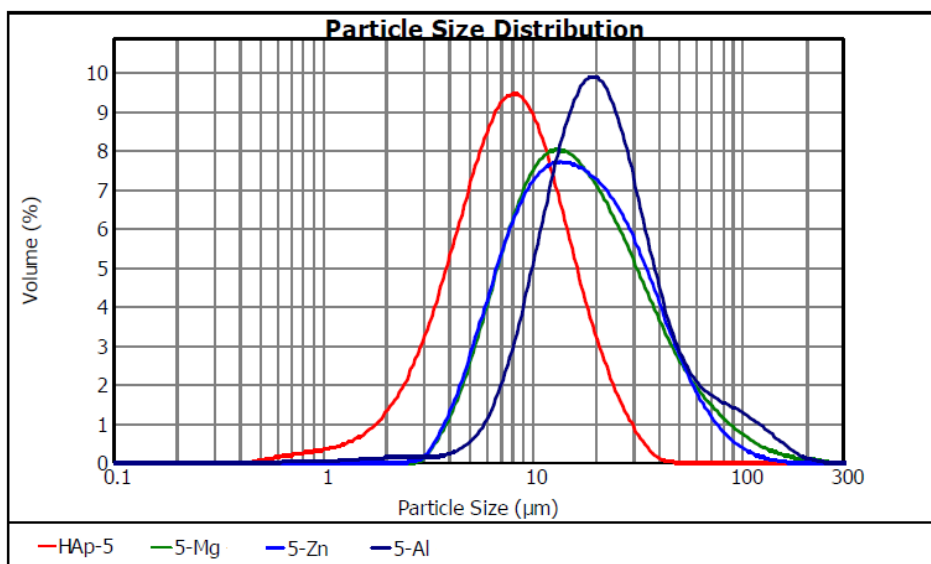
Obrázek 25: Distribuční křivky vzorku 2 dopovaného prvky hořčíku, zinku a hliníku

Distribuční křivky všech vzorků 3 jsou téměř srovnatelné, přesto vzorek 3 upravený ionty Zn^{2+} vykazuje nejvyšší hodnotu d_{50} (viz obrázek 26, tabulka 8).



Obrázek 26: Distribuční křivky vzorku 3 dopovaného prvky hořčíku, zinku a hliníku

Vzorky 5 jež byly připraveny při $pH=12$ poskytují výrazně širší distribuční křivky (viz obrázek 27). Vzorek čistého hydroxyapatitu poskytl nejnížší hodnotu d_{50} a také nejnížší šířku distribuce. Naopak nejvyšší hodnota d_{50} , stejně jako hodnoty d_{10} a d_{90} , byla změřena u vzorku obsahující ionty Al^{3+} .



Obrázek 27: Distribuční křivky vzorku 5 dopovaného prvky hořčíku, zinku a hliníku

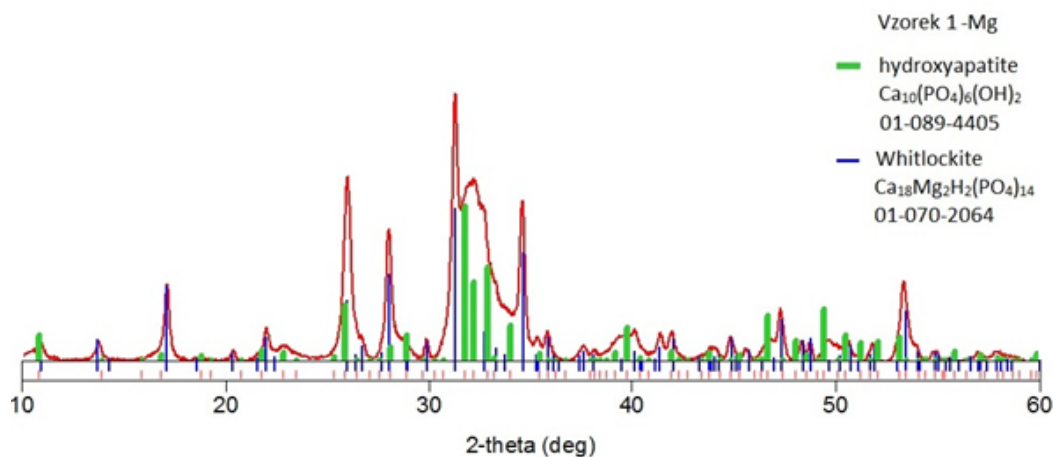
Z tabulky 8 dále vyplynulo, že v případě modifikovaných vzorků ionty Mg^{2+} existuje souvislost mezi poměrem $(Ca+M)/P$ a středními hodnotami velikosti částic, resp. aglomerátů. Se zvyšujícím se poměrem dochází ke snižování středních hodnot.

Tabulka 8: Distribuce velikosti částic dopovaných vzorků

Vzorek	Velikost částic			
	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]	rozpětí [μm]
1-Mg	13,72	25,15	44,67	1,23
1-Zn	5,61	14,25	29,27	1,66
1-Al	7,62	15,89	28,97	1,34
2-Mg	7,50	16,09	29,98	1,40
2-Zn	6,53	14,04	26,07	1,39
2-Al	7,51	17,49	38,37	1,76
3-Mg	4,96	11,67	23,49	1,59
3-Zn	8,49	17,24	32,26	1,38
3-Al	4,86	13,18	29,09	1,84
5-Mg	6,55	15,56	45,73	2,52
5-Zn	6,41	15,70	42,01	2,27
5-Al	9,48	20,42	54,01	2,18

4.2.3 Studium fázového složení upravených vzorků hydroxyapatitu

Vzorky byly analyzovány po sušení a mletí pomocí XRD analýzy. Většina vzorků vykazovala jednofázové složení HAP. Bylo rozpoznáno 6 hexagonálních a 3 monoklinické záznamy HAP. Pouze vzorek 1-Mg, jehož difraktogram je uveden na obrázku 28 obsahuje 2 fáze. Na difraktogramu byly identifikovány linie odpovídající monoklinickému hydroxyapatitu $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ s parametry: monoklinický krystalický systém; prostorová skupina $\text{P2}_1/\text{b}$ a whitlockitu $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$ s parametry: rombohedrální krystalický systém; prostorová skupina R3C . Vzhledem k tomu, že ve všech ostatních vzorcích byly identifikovány pouze linie odpovídající hydroxyapatitové fázi znamená to, že vnesené ionty hořečnaté, zinečnaté a hlinité obsadily pozice vápenatých iontů v krystalové struktuře hydroxyapatitu. To je výsledek, který byl očekáván, neboť rozměry atomů těchto iontů jsou přibližně srovnatelné s rozměry iontů vápenatých ($r_{\text{Ca(II)}} = 1,06 \text{ \AA}$ (k.č. 7), $r_{\text{Mg(II)}} = 0,89 \text{ \AA}$ (k.č. 8), $r_{\text{Zn(II)}} = 0,9 \text{ \AA}$ (k.č. 8), $r_{\text{Al(III)}} = 0,535 \text{ \AA}$ (k.č. 6)).



Obrázek 28: Difraktogram vzorku 1-Mg, skládající se z hydroxyapatitu (monoklinický krystalický systém) a whitlockitu (rombohedrální krystalický systém)

Velikost krystalitů byla vypočtena na základě šířky difrakčních linií stejně jako v případě čistého HAP. Výsledky velikosti krystalitů jsou shrnuty v tabulce 9.

Z tabulky 9 je zřejmé, že podle Sherrerovy rovnice se velikost krystalitů dopovaného hydroxyapatitu pohybuje v rozmezí od 28,1 do 492 Å, podle H–W metody se velikost krystalitů hydroxyapatitu dopovaného prvky Mg, Zn a Al pohybuje v rozmezí od 53 do 71 Å s lehkými odchylkami a podle W–H metody se velikost krystalitů pohybuje v rozmezí od 59 do 106 Å s lehkými odchylkami. Při srovnání obou metod vyplývá, že rozpětí velikosti krystalů u H–W metody je menší než u W–H metody, kde rozpětí velikosti krystalů je značně vyšší. Též se liší i jejich mikropnutí, protože u H–W metody bylo mikropnutí nulové a u W–H metody byly prokázány mikropnutí v rozmezí od -0,4 do 0,6 %. Velký rozdíl ve velikosti krystalitů, který byl vypočítán podle Sherrerovy rovnice, může být vysvětlen velkým rozdílem mezi tloušťkou, šířkou a délkou krystalu. Všeobecně jsou krystality dopovaných vzorků nepatrně menší než u nedopovaných vzorků.

Tabulka 9: Velikost krystalitů dopovaných vzorků v souladu s výpočty založených na rozšíření profilu difrakčních linií XRD.

HAP	Velikost krystalitu podle Sherrerovy rovnice	Velikost krystalitu podle H-W metody	Velikost krystalitu podle W-H metody	
	Velikost krystalu [Å]	Velikost krystalu [Å]	Velikost krystalu [Å]	Mikropnutí
1-Mg	38,1 – 492	53,8 (10)	106 (61)	-0,4
1-Zn	28,2 – 235,7	71 (11)	105 (74)	0,6
1-Al	51,1 – 194	53 (9)	63 (22)	0
2-Mg	35 – 192	65,8 (12)	56 (11)	-0,1
2-Zn	34 – 167	50 (4)	55 (18)	-0,2
2-Al	41,4 – 205	73 (9)	73 (27)	0
3-Mg	41,5 – 214	67,4 (18)	79 (25)	-0,1
3-Zn	35,5 – 152	62 (7)	57 (18)	0
3-Al	34,9 – 249	63 (4)	72 (23)	0
5-Mg	32 – 187	62 (4)	59 (18)	-0,2
5-Zn	45 – 162	60 (4)	78 (29)	0,1
5-Al	40 – 170	63(5)	69 (15)	0,1

Na základě výsledků z dosavadních analýz lze dospět k závěru, že použité syntézní podmínky jsou vhodné pro tvorbu krystalického hydroxyapatitu upraveného ionty Mg^{2+} , Zn^{2+} nebo Al^{3+} . Pouze ve vzorku 1-Mg byly rozpoznány ve fázovém složení 2 různé struktury (hydroxyapatit a whitlockit). Z toho vyplývá, že ve většině případů vnesené ionty obsadily pozice vápenatých iontů v krystalové struktuře hydroxyapatitu. Pro výzkum antikoročních vlastností byly použity všechny upravené vzorky hydroxyapatitu a také pro porovnání základní neupravené vzorky 1, 2, 3 a 5.

4.3 Výsledky korozních testů

4.3.1 Předběžné korozní testy vybraných vzorků

Nejdříve byly provedeny předběžné korozní testy, mezi které patří stanovení pH a rezistivity vodných suspenzí pigmentů (10% suspenze), gravimetrické stanovení hmotnostních úbytků ocelových plíšků ponořených po určitou dobu ve výluhu 10% suspenze a stanovení korozních ukazatelů.

4.3.1.1 Hodnoty pH a měrného odporu vodných suspenzí pigmentů

Měření pH a měrného odporu vodných suspenzí pigmentů je určeno k analýze korozního prostředí pigmentů. Hodnota pH v rozmezí 7-9 se obecně považuje za optimální pro nejlepší účinnost antikoročních pigmentů. Fosforečnanové antikoroční pigmenty vykazují vysokou účinnost v mírně kyselé oblasti pH. Rezistivita je indikátorem koncentrace disociovaných iontů v suspenzi, které vznikají díky hydrolyze pigmentu. To znamená, že rezistivita vodných suspenzí pigmentu je indikátorem rozpustnosti pigmentu ve vodě. Částečná rozpustnost pigmentových částic je velmi důležitá pro efektivitu antikoročních fosforečnanových pigmentů. Dále je známo, že čím vyšší je rezistivita neboli měrný odpor, tím menší je hodnota měrné vodivosti neboli konduktivity, protože čím déle budou vzorky louhovány, tím více aniontů produkují.

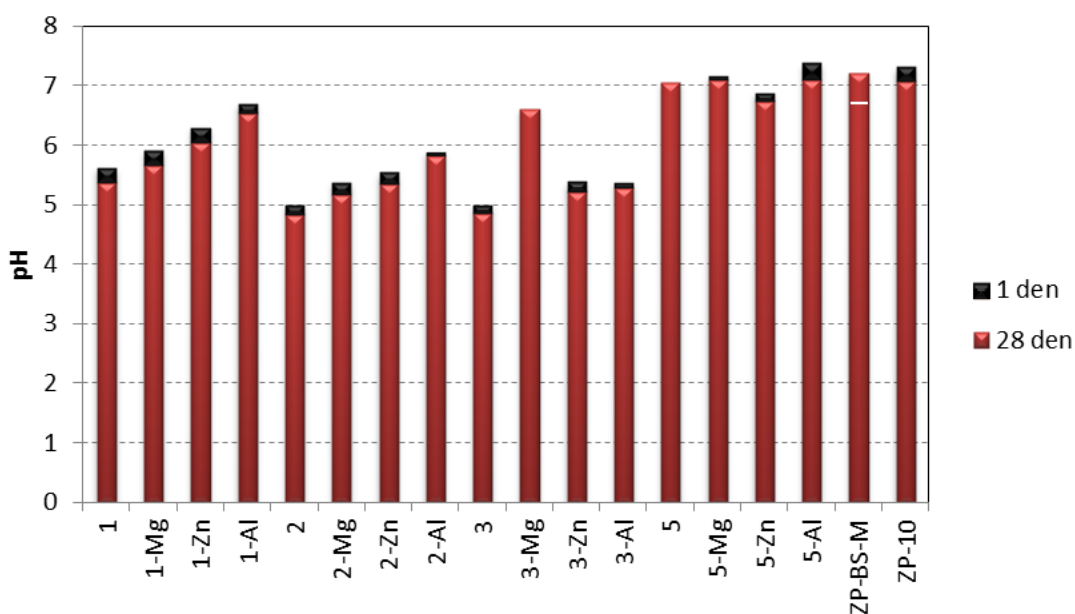
V pravidelných časových intervalech (1 týden) byla proměřována vodivost a pH této 10 hm. % suspenze pH metrem a konduktometrem. Tabulka 10 a obrázky 29 a 30 ukazují časovou změnu pH a rezistivity pigmentové suspenze během 1. a 28. dne.

Z naměřených hodnot je patrné, že ve srovnání s vodou měly některé vzorky nižší pH. Jedná se téměř o všechny vzorky připravené při $\text{pH} = 7$, kdežto vzorky 5, které byly připraveny při $\text{pH} = 12$ nabývají vyšší hodnoty pH než voda. Také čím déle jsou vzorky louhovány, tím mají nižší pH (u vzorků 3-Mg a 5 se pH nezměnilo a u standardu ZP-BS-M se pH zvýšilo). To znamená, že hydrolyza pigmentu během 28 dní upřednostňuje tvorbu kyselých iontů před zásaditými ionty.

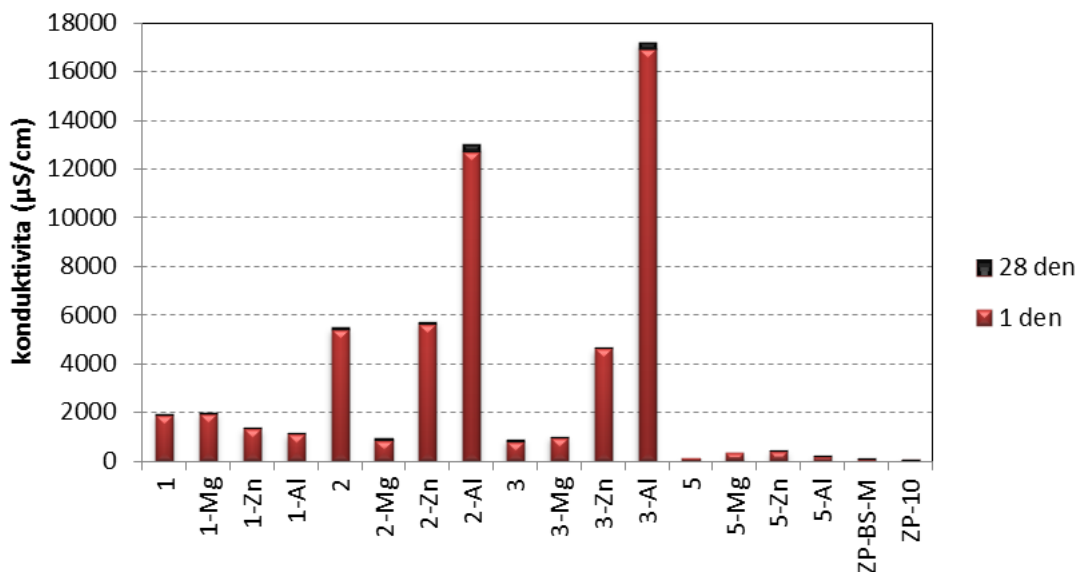
Změna konduktivity byla velmi rozdílná pro všechny vzorky. Pro vzorky s označením 5 a pro komerční vzorky byla konduktivita a její změna malá. Konduktivita 2, 2-Zn, 2-Al, 3-Zn a 3-Al byla výrazně vyšší, což poukazuje na větší rozpustnost těchto vzorků ve vodném prostředí. U všech vzorků se hodnota konduktivity po 28 dnech zvýšila a to znamená, že se také koncentrace disociovaných iontů s časem zvýšila. Hodnota rezistivity je převrácená hodnota konduktivity, a proto tato hodnota poklesla.

Tabulka 10: Hodnoty pH, rezistivity a konduktivity připravených vzorků, komerčních vzorků a vody

Vzorek	1. den			28. den		
	pH	σ [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	$\rho \times 10^{12}$ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	pH	σ [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	$\rho \times 10^{12}$ [$\Omega \cdot \text{cm}$]
1	5,62	1876,0	533,0	5,37	1952,0	512,3
1-Mg	5,92	1930,0	518,1	5,66	2000,0	500,0
1-Zn	6,30	1304,0	766,9	6,05	1324,0	755,3
1-Al	6,70	1085,0	921,7	6,54	1086,0	920,8
2	5,00	5370,0	186,2	4,83	5490,0	182,1
2-Mg	5,38	859,0	1164,1	5,18	973,0	1027,7
2-Zn	5,55	5630,0	177,6	5,34	5730,0	174,5
2-Al	5,89	12710,0	78,7	5,83	13010,0	76,9
3	5,00	803,0	1245,3	4,86	906,0	1103,8
3-Mg	6,58	947,0	1056,0	6,61	975,0	1025,6
3-Zn	5,39	4610,0	216,9	5,21	4620,0	216,5
3-Al	5,38	16900,0	59,2	5,29	17190,0	58,2
5	7,05	108,6	9208,1	7,05	107,6	9293,7
5-Mg	7,16	326,0	3067,5	7,09	322,0	3105,6
5-Zn	6,88	397,0	2518,9	6,74	404,0	2475,2
5-Al	7,38	170,9	5851,4	7,10	175,7	5691,5
ZP-BS-M	6,71	92,2	10846,0	7,20	115,7	8643,0
ZP-10	7,32	38,0	26315,8	7,07	66,5	15037,6
H ₂ O	6,03	5,2	192308	6,43	12,2	81967



Obrázek 29: Pokles pH pigmentové suspenze během 28 dní



Obrázek 30: Změna konduktivity pigmentové suspenze během 28 dní

4.3.1.2 Gravimetrické stanovení hmotnostních úbytků ocelových plíšků a korozní ukazatele

Vodné výluhy pigmentů, které byly získány v předchozím testu, byly použity pro vyhodnocení hmotnostních úbytků ocelových plíšků. Ty byly ponořeny po dobu 3 měsíců v tomto výluhu a následně byly stanoveny korozní ukazatele. Před testem byl povrch ocelových plíšků zdrsňen, poté byly plíšky očištěny, zváženy a též byly změřeny jejich rozměry s přesností 0,02 mm. Změna hodnoty pH a konduktivity byla pravidelně měřena během testu. Po tomto testu byly ocelové plíšky očištěny od korozních produktů a byl stanoven gravimetricky korozní úbytek. Produkty koroze po testování byly změřeny pomocí XRD analýzy.

Obrázek 31 ukazuje změnu pH a konduktivity během testu a také vzhled lahvíček s vodním výluhem pigmentů testovaných vzorků sérií 1, 2, 3 a 5. Po ponoření ocelových plíšků je zřetelná barevná změna výluhů, což je příčinou vyloučení produktů koroze do okolního prostředí. Během testu se zvyšují hodnoty pH, což je typické pro korozní procesy. Toto zvýšení je důsledkem katodické reakce (viz rovnice 12).

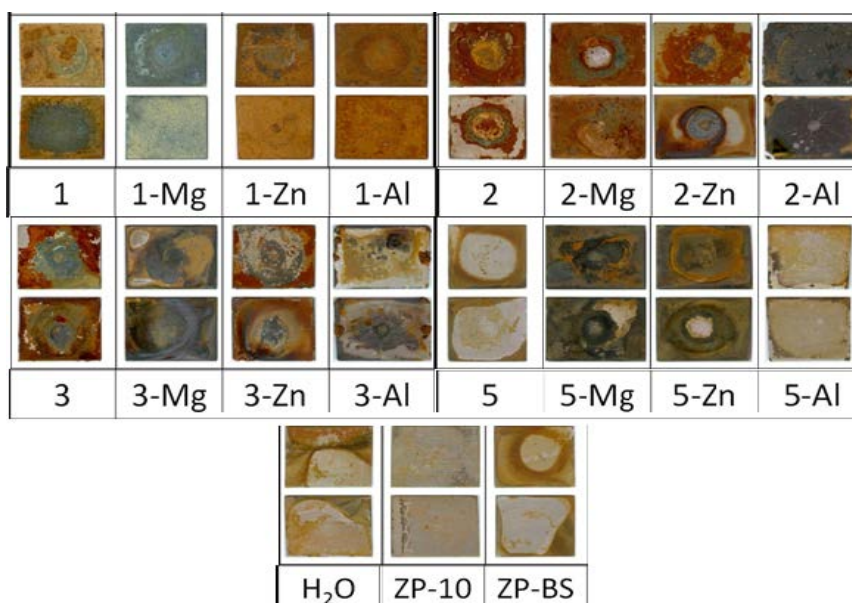


Pro všechny vzorky hodnota konduktivity poklesla. To znamená, že disociované ionty z výluhu pigmentu se podílely na vytvoření ochranné vrstvy na povrchu oceli nebo na produktu koroze.

Vzorek	1	1-Mg	1-Zn	1-Al	2	2-Mg	2-Zn	2-Al	3	3-Mg	3-Zn	3-Al	5	5-Mg	5-Zn	5-Al	H ₂ O	ZP-10	ZP-BS	
Synt. podm.	Ca/P = 1_pH7_rychlost 5				Ca/P = 1,67_pH7_rychlost 5				Ca/P = 3,16_pH7_rychlost 5				Ca/P = 1,67_pH12_rychlost 5				Kom. pigmenty			
Před	σ	2020	2070	1367	1082	5590	1035	5850	13330	997	1079	4910	17600	145	352	442	200	12.5	333	138
	pH	5.4	5.67	6.09	6.52	4.97	5.17	5.32	5.74	4.96	6.23	5.21	5.4	6.87	6.76	6.53	6.9	6.77	6.12	6.57
Po ponoření ocelových plíšků	7 dní																			
	3 měsíce																			
Po	σ	1430	1940	1367	693	4450	580	4800	12170	312	360	3570	15500	111	272	268	157	29	120	119
	pH	8.55	6.66	8.56	8.63	8.62	8.23	8.58	8.64	8.45	9.04	8.46	8.77	8.26	7.92	8.62	7.84	8.26	6.85	7.64

Obrázek 31: Koroze oceli v 10 % vodném výluhu pigmentů

Ocelové plíšky s produkty koroze jsou vyfotografovány na obrázku 32.



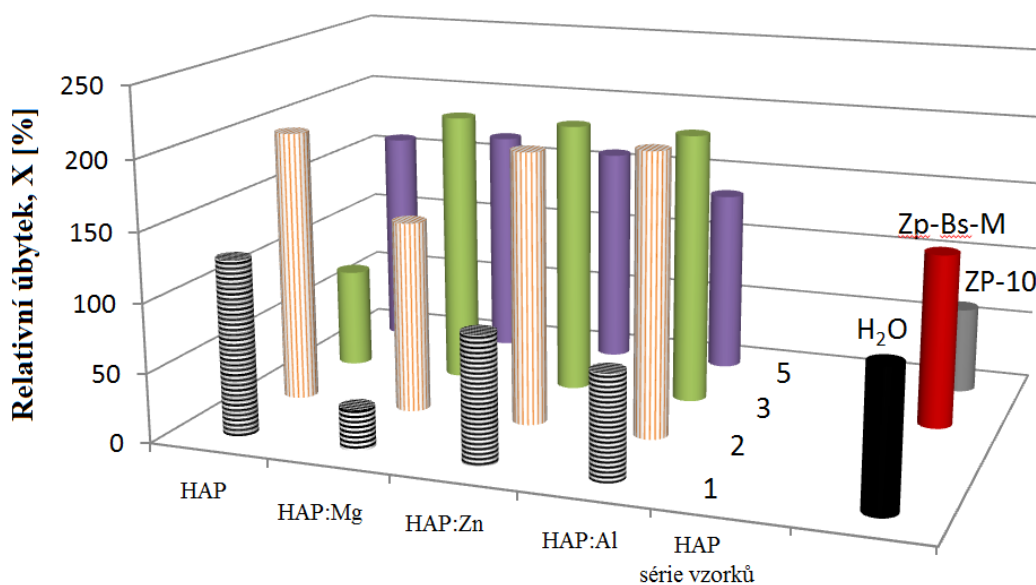
Obrázek 32: Ocelové plíšky s produkty koroze

Po skončení testu na základě korozních úbytků ocelových plíšků byly stanoveny korozní ukazatele (tabulka 11).

Tabulka 11: Korozní ukazatele

Vzorek	Km [g/m ²]	Ur×10 ³ [mm]	X [%]	v _k [g/m ² ·den]	v _u ×10 ² [mm/rok]
1	46,94	6,10	126,49	0,49	2,34
1-Mg	10,86	1,41	29,27	0,11	0,54
1-Zn	34,07	4,42	91,82	0,36	1,70
1-Al	27,85	3,62	75,06	0,29	1,39
2	73,46	9,54	197,97	0,77	3,67
2-Mg	51,79	6,73	139,56	0,55	2,58
2-Zn	73,15	9,50	197,13	0,77	3,65
2-Al	75,81	9,84	204,29	0,80	3,78
3	27,02	3,51	72,81	0,28	1,35
3-Mg	73,86	9,59	199,05	0,78	3,69
3-Zn	73,70	9,57	198,62	0,78	3,68
3-Al	73,44	9,54	197,90	0,77	3,66
5	59,24	7,69	159,64	0,62	2,96
5-Mg	61,89	8,04	166,80	0,65	3,09
5-Zn	59,33	7,71	159,89	0,62	2,96
5-Al	49,83	6,47	134,27	0,52	2,49
ZP-BS-M	46,86	6,09	126,28	0,49	2,34
ZP-10	23,26	3,02	62,67	0,24	1,16
H ₂ O	46,30	6,01	100,00	0,49	2,31

Obrázek 33 ukazuje hodnoty relativního úbytku koroze pro všechny testované vzorky. V tomto případě je úbytek pro vodu 100 %.



Obrázek 33: Relativní úbytky koroze pro testované vzorky (voda – 100%)

Na základě korozních ukazatelů může být rozdělena antikoroziční efektivita vzorků do 3 skupin:

- První skupina zahrnuje vzorky s vysokou antikoroziční efektivitou, které zabraňují korozním procesům a mají nižší hodnoty korozních ukazatelů v porovnání s vodou (vzorky: 1-Mg, 1-Zn, 1-Al, 3, ZP-10).
- Druhá skupina zahrnuje vzorky, které neprokázaly antikoroziční vlastnosti a mají přibližně stejné hodnoty v porovnání s vodou (vzorky: 1, 2-Mg, 5, 5-Mg, 5-Zn, 5-Al, ZP-BS-M).
- Třetí skupina zahrnuje vzorky, které napomáhají ke korozním procesům a mají vyšší hodnoty korozních ukazatelů v porovnání s vodou (vzorky: 2, 2-Zn, 2-Al, 3-Mg, 3-Zn, 3-Al).

Z porovnání hodnot korozních ukazatelů se změnou barvy vodných výluhů pigmentů během testu vyplynulo, že po 1 týdnu jsou vzorky zbarveny do žluta (1-Al, 3-Mg, 5, 5-Mg, 5-Zn, 5-Al, H₂O a ZP-BS-M) a též prokázaly vyšší hodnoty korozních ukazatelů (druhá a třetí skupina). To znamená, že jedna ze složek napomáhá ke korozním procesům a vytvoření rzi. Na druhou stranu, některé vodné výluhy pigmentů neprokázaly výraznou změnu barvy během trvání testu (vzorek 1-Mg - 3 měsíce, vzorek 1-Zn a 1-Al – 1 měsíc, vzorek 3 - 2 měsíce) a též prokázaly nižší hodnoty korozních ukazatelů (první skupina). Tudíž některé složky (pravděpodobně fosforečnanové ionty) zabraňují korozním procesům a vytvoření rzi.

Hodnoty konduktivity vzorků s vysokou antikoroziční efektivitou (první skupina) se pohybují ve středním rozmezí (997–2070 $\mu\text{S/m}$), pouze standard ZP-10 má nižší konduktivitu (333 $\mu\text{S/m}$), což znamená, že pro dobré antikoroziční vlastnosti HAP nesmí být hodnota konduktivity příliš vysoká ani příliš nízká. Z toho plyne, že pigment musí vylučovat dostatečnou koncentraci fosforečnanových iontů pro ochranu ocelových plíšků. V případě příliš vysoké konduktivity, pigmentový výluh obsahuje jiné složky, které napomáhají korozním procesům. Kromě toho vzorek 1-Mg také prokázal nepatrné zvýšení hodnoty pH z 5,67 na hodnotu 6,66, což znamená, že určitá složka z tohoto výluhu inhibuje katodickou reakci a vytvoření OH⁻ iontů. Tento vzorek také prokazuje nejnižší hodnotu korozních ukazatelů. Ve srovnání se standardy je hodnota tohoto pigmentu 2x až 4x menší. Z toho vyplývá, že vzorek 1-Mg je velmi vhodný jako antikoroziční pigment, protože jeho hodnota korozního úbytku hmotnosti je nejmenší, což může souviset s dvoufázovým složením tohoto vzorku (hydroxyapatit a whitlockit).

U vzorků s velmi vysokou konduktivitou (vzorky: 2, 2-Zn, 2-Al, 3-Zn, 3-Al; cca 4910–17600 $\mu\text{S}/\text{m}$) byly objeveny důlky na povrchu ocelových plíšků (obrázek 34). Všechny tyto vzorky také prokazují vysokou hodnotu korozních ukazatelů (třetí skupina). Tedy intenzivní reakce proběhla mezi výluhem a ocelovým plíškem, a to potvrzuje domněnky ohledně napomáhání těchto pigmentů ke korozním procesům. Z uvedených vzorků vykazoval nevyšší hodnotu korozních ukazatelů vzorek 2-Al. Ve srovnání se standardy je jeho hodnota 1,6x až 3,5x větší. Tudíž vzorek 2-Al je pro antikorozi účely nepoužitelný.



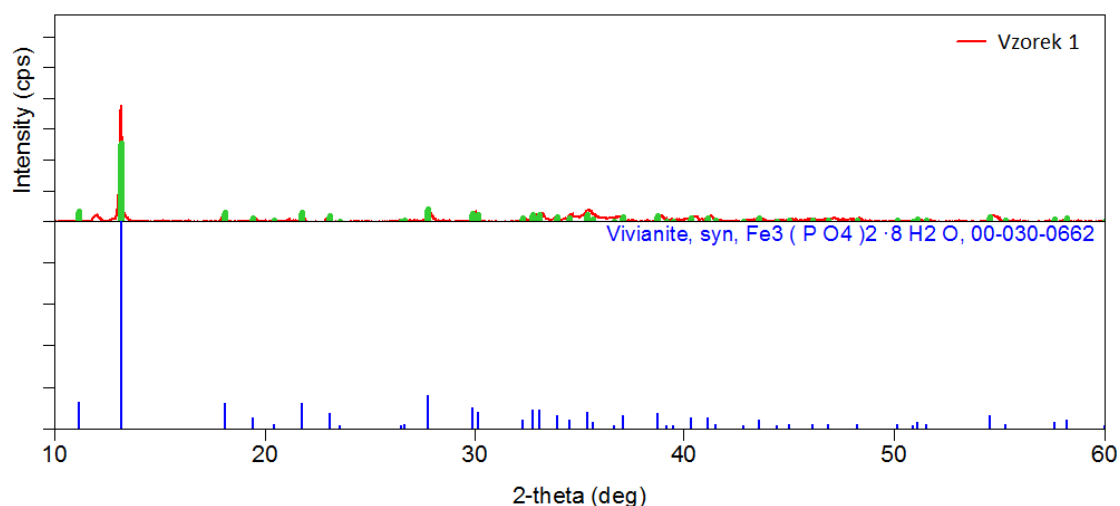
Obrázek 34: Důlky na povrchu ocelových plíšků

Vzorky, které vykazují velmi malou konduktivitu (vzorky ze série 5; druhá skupina), neprokázaly žádný antikorozi efekt na ocelové plíšky. To naznačuje, že koncentrace fosforečnanových iontů v pigmentových výluzích je nedostatečná pro ochranu ocelových plíšků.

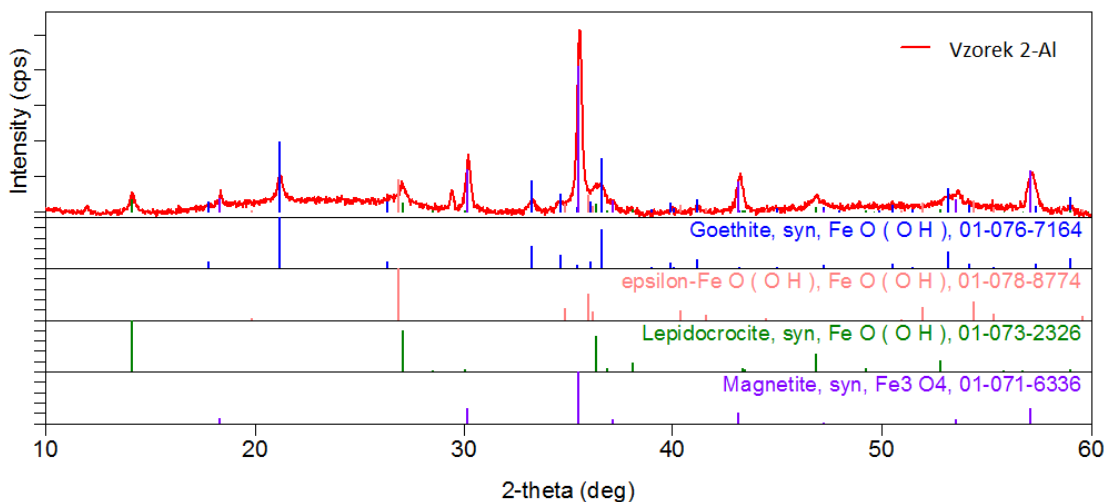
Produkty koroze po testování byly vyjmuty a změřeny pomocí XRD analýzy. Výsledky XRD analýzy korozních produktů jsou sumarizovány v tabulce 12 a na obrázcích 35-37.

Tabulka 12: Fázové složení produktů koroze

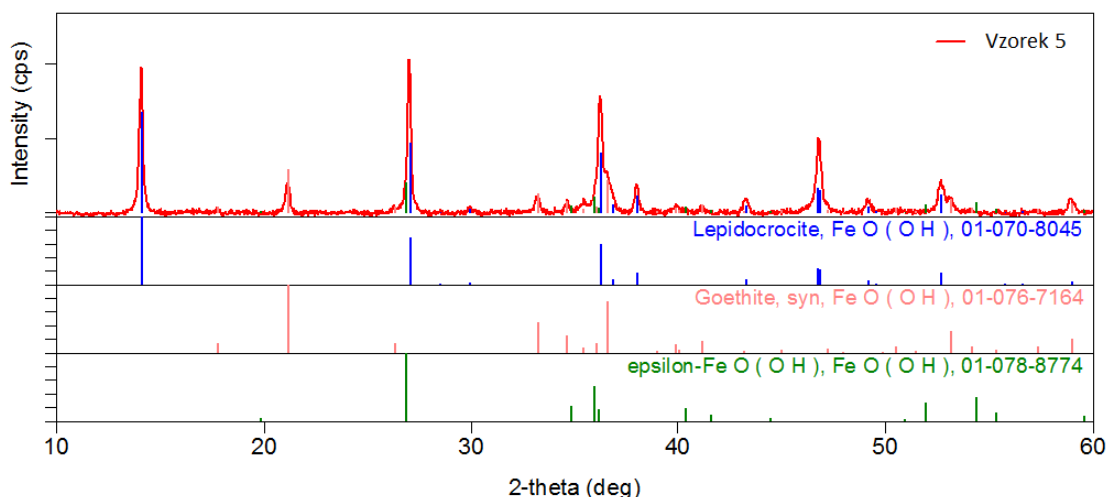
Vzorek	Identifikované korozní produkty
1	Vivianite
1-Mg	Vivianite
1-Zn	Vivianite
1-Al	Vivianite
2	Lepidocrocite, Goethite, Vivianite
2-Mg	Lepidocrocite, Vivianite
2-Zn	Magnetite, Lepidocrocite, Goethite
2-Al	Magnetite, Lepidocrocite, Goethite, Epsilon
3	Vivianite
3-Mg	Magnetite, Lepidocrocite, Epsilon
3-Zn	Magnetite, Lepidocrocite, Goethite
3-Al	Magnetite, Lepidocrocite, Goethite, Epsilon
5	Lepidocrocite, Goethite, Epsilon
5-Mg	Magnetite, Lepidocrocite, Goethite, Epsilon
5-Zn	Magnetite, Lepidocrocite, Goethite, Epsilon
5-Al	Magnetite, Lepidocrocite, Goethite, Epsilon
ZP-BS-M	Lepidocrocite, Goethite
ZP-10	Magnetite, Lepidocrocite, Goethite
H ₂ O	Lepidocrocite, Goethite



Obrázek 35: XRD analýza korozního produktu vzorku 1



Obrázek 36: XRD analýza korozního produktu vzorku 2-Al



Obrázek 37: XRD analýza korozního produktu vzorku 5

Pro vzorky s vysokou korozní efektivitou (vzorky: 1, 1-Mg, 1-Al, 3) byly ve fázovém složení korozních produktů identifikovány pouze linie vivianitu ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). Výluh těchto pigmentů má vysoký obsah fosforečnanových aniontů. Tyto anionty mají dobré antikorozi vlastnosti a chrání ocelové plíšky před korozi. Sloučenina, která vzniká na povrchu ocelových plíšků a chrání je proti korozi, je $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Vytvoření pouze vivianitu během korozních procesů bylo objeveno u vzorků se střední hodnotou konduktivity (vzorky: 1, 1-Mg, 1-Zn, 1-Al, 3; konduktivita: 997–2020 $\mu\text{S}/\text{m}$). Tvorba vivianitu v těchto vzorcích potvrzuje hypotézu, že střední hodnoty konduktivity vykazují dostatečnou koncentraci fosforečnanových iontů pro ochranu ocelových plíšku v pigmentovém výluhu. Dalším korozním produktem, který vzniká u vzorků z první a

druhé skupiny je FeO(OH) , který byl identifikován ve třech strukturních modifikacích: lepidocrocite, goethite a epsilon. FeO(OH) je konečným produktem koroze, který vzniká následkem oxidace magnetitu Fe_3O_4 . U některých vzorků byl tento meziprodukt koroze (magnetit Fe_3O_4) také identifikován. U všech vzorků z druhé a třetí skupiny (kromě vzorků 1, 2 ,2-Mg) nebyla prokázána tvorba fosforečnanů. Pro druhou skupinu to může být vysvětleno tak, že koncentrace fosforečnanových iontů je nedostatečná pro tvorbu fosforečnanů, což také souvisí s velmi malou hodnotou konduktivity těchto vzorků. Pro třetí skupinu hodnoty konduktivity byly velmi vysoké, což způsobilo značné porušení povrchu. Fosforečnanové ionty tento jev nemohly způsobit, neboť nebyly identifikovány ve fázovém složení produktu koroze. Mohly by to způsobovat hydratované komplexy vápníku nebo hliníku, zinku a hořčíku, které působí jako katalyzátory koroze.

Antikoroziční efektivita připravených vzorků souvisí s podmínkami srážení. První skupina zahrnuje vzorky série 1, druhá skupina zahrnuje sérii vzorků 5 a třetí skupina zahrnuje sérii vzorků 2 a 3. To znamená, že nejlepší antikoroziční efektivitu vykazují vzorky 1 s nejmenším rozměrem krystalitu v jehlicovitých tvarech. Tyto vzorky byly připraveny při $\text{pH} = 7$, rychlosti srážení 2 ml/min a při vzájemném poměru $\text{Ca/P} \sim 1$.

4.3.1.3 Shrnutí předběžných testů

Během louhování vzorků dochází k poklesu hodnoty pH , což způsobuje upřednostnění tvorby kyselých iontů před zásaditými ionty. Zároveň se také zvyšují hodnoty konduktivity, což poukazuje na zvýšení koncentrace disociovaných iontů. Po ponoření ocelových plíšků do pigmentových extraktů došlo ke značnému nárůstu hodnoty pH , což je důsledkem korozní katodické reakce. Zároveň hodnota konduktivity poklesla, což ukazuje, že disociované ionty z výluhu pigmentu se podílely na vytvoření ochranné vrstvy na povrchu oceli nebo na produktu koroze. Tvorba produktu koroze byla viditelná vizuálně.

Na základě provedených testů pigmenty mohou být rozděleny na 3 skupiny podle antikoroziční efektivy:

- První skupina – pigmenty s vysokou antikoroziční efektivitou. Ve výluzích těchto vzorků byly korozní procesy zpomaleny z důvodů vysoké koncentrace fosforečnanů, které inhibují korozní procesy (což souvisí se středním rozmezím hodnoty konduktivity a s tvorbou vivianitu $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). Vzorek 1-Mg z této skupiny prokázal nevšední antikoroziční vlastnosti, což může souviset

s fázovým složením (z fázového složení vyplývá, že whitlockitová fáze může být efektivnější pro antikorozi ochranu než hydroxyapatit). Do této skupiny náleží vzorky série 1 (nejmenší krystality a jehlicovitý tvar).

- Druhá skupina – pigmenty bez antikorozi vlastností. Koncentrace fosforečnanů v těchto výluzích je nedostatečná pro vysokou antikorozi efektivitu (což souvisí s velmi malou hodnotou konduktivity a s tvorbou FeO(OH) jako hlavního produktu koroze). Do této skupiny náleží vzorky série 5.
- Třetí skupina – pigmenty, které napomáhají korozi procesům. Ve výluzích těchto vzorků byly korozi procesy velmi intenzivní, což může být vysvětleno intenzivní reakcí mezi výluhem a ocelovým plíškem. Hodnoty konduktivity byly velmi vysoké, což způsobilo značné porušení povrchu a tvorbu FeO(OH) jako hlavního produktu koroze. To může být vysvětleno přítomností hydratovaných komplexů vápníku nebo hliníku, zinku a hořčíku, které působí jako katalyzátory koroze. Do této skupiny náleží vzorky série 2 a 3.

Bylo také prokázáno, že antikorozi efektivita připravených vzorků souvisí s podmínkami srážení. První skupina zahrnuje vzorky série 1, druhá skupina zahrnuje sérii vzorků 5 a třetí skupina zahrnuje sérii vzorků 2 a 3. To znamená, že nejlepší antikorozi efektivitu vykazují vzorky s nejmenším rozměrem krystalitu v jehlicovitých tvarech. Ve výsledku není znatelný žádný vliv substituce Ca^{2+} iontů na jejich antikorozi aktivitu. Pouze u vzorku 1-Mg bylo identifikováno dvoufázové složení, což má pozitivní vliv na jeho antikorozi působení. Z předběžných korozi testů vyplývá, že některé vzorky hydroxyapatitu prokázaly lepší antikorozi efektivitu než komerční pigment, přičemž v některých případech byla efektivita až 2x vyšší.

4.3.2 Zrychlené korozi testy vybraných vzorků

Pro korozi nátěry byly vybrány vzorky 1, 1-Mg, 1-Zn, 1-Al, 2, 3, 5 a ZP-10. Tyto zvolené pigmenty byly dispergovány v alkydovém základním nátěru.

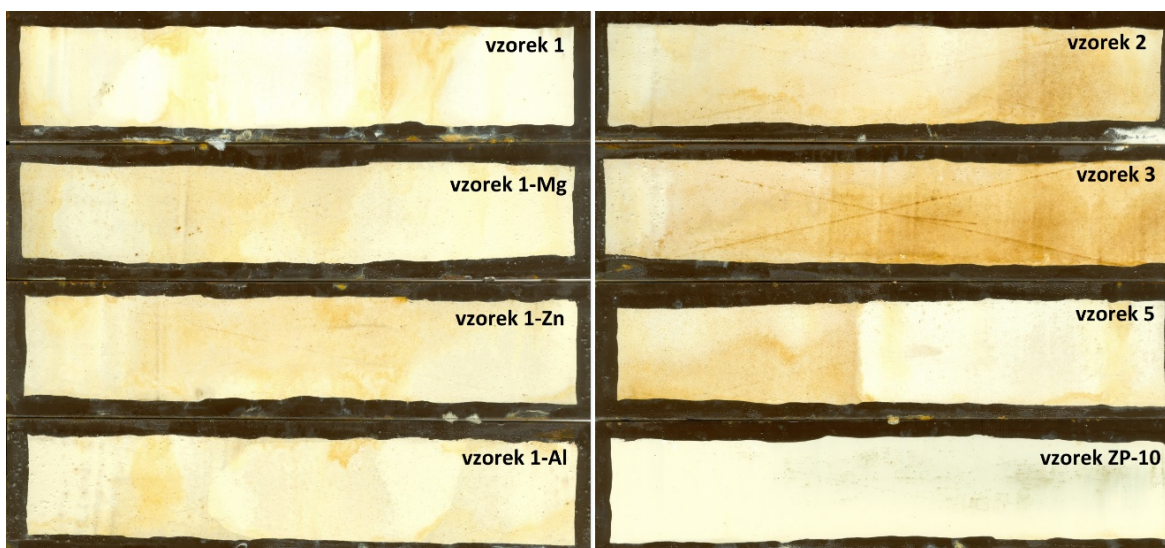
Tloušťka vysušených nátěrů byla kontrolována za použití tloušťkoměru pro nátěry. Standardní odchylka tloušťky nátěru se pohybovala v rozmezí 10-20 μm pro každý vzorek.

Korozi zkouška byla provedena na kondenzaci vody s přidavkem plynu SO_2 za použití testovací korozi komory Hydrotherm 519.

Před i po proběhnutí korozního testu byla proměřena barevnost vzorků pomocí přístroje ColorQuest XE a též vzhled nátěru byl proměřen pomocí optického mikroskopu. Vyhodnocení degradace nátěrů po korozním testu bylo provedeno s ohledem na stupeň prorozavění, puchýřkování, praskání a odlupování. Vyhodnocení stupně delaminace a koroze v okolí řezu a na povrchu bylo provedeno po odstranění nátěru.

4.3.2.1 Změna vzhledu nátěrů během zrychleného korozního testu

Změna vzhledu korozních nátěrů byla viditelná vizuálně. Snímky všech vybraných vzorků po proběhnutí korozního testu jsou na obrázku 38. Některé vzorky vykázaly vizuálně více žlutého produktu koroze (vzorek 2 a 3), některé méně (vzorek 1, 1-Mg, 1-Zn, 1-Al, 5) a nejlepší vizuální vzhled prokázal vzorek s komerčním pigmentem (ZP-10). Avšak tyto zabarvení mohou být způsobeny difúzí korozních produktů z okrajů ocelových plechů, kdy korozní skvrny byly hodně viditelné.



Obrázek 38: Vzhled ocelových plechů všech testovaných vzorků po proběhnutí testu

Změna vzhledu korozních nátěrů byla zkoumána pomocí digitálního optického mikroskopu před i po proběhnutí korozního testu (obrázky 39-43). Z vyhodnocení těchto obrázků vyplývá, že vzorek 3 je nejvíce poškozený, má hodně prasklin a korozních skvrn na povrchu nátěru. Ostatní vzorky hydroxyapatitu mají méně prasklin a korozních skvrn než vzorek 3. Nejméně poškozený je vzorek ZP-10. Tyto výsledky odpovídají výsledkům ze snímků. Pro všechny vzorky obsahující hydroxyapatit byla vyzorována tvorba malých krystalků na povrchu nátěrů. XRD analýza těchto krystalů ukázala, že jejich fázové

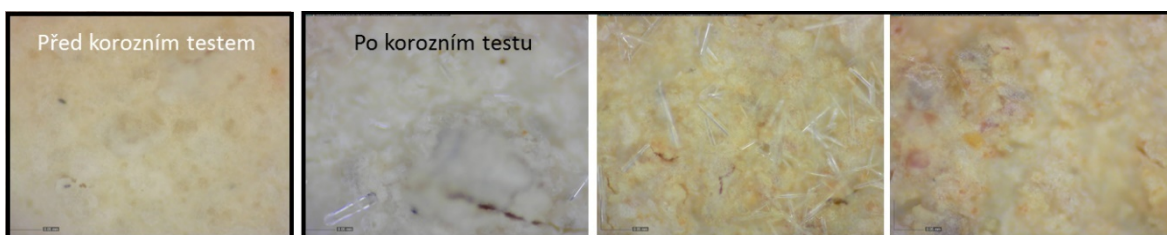
složení obsahuje pouze organické sloučeniny, což poukazuje na destrukci nátěru ve zkušební korozní komoře.



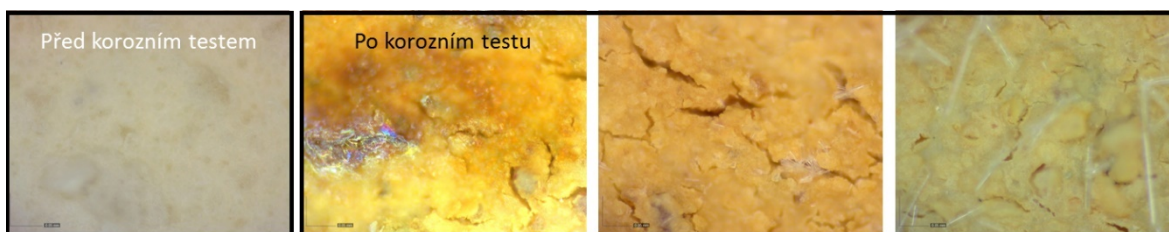
Obrázek 39: Vzorek 1 před i po proběhnutí korozního testu



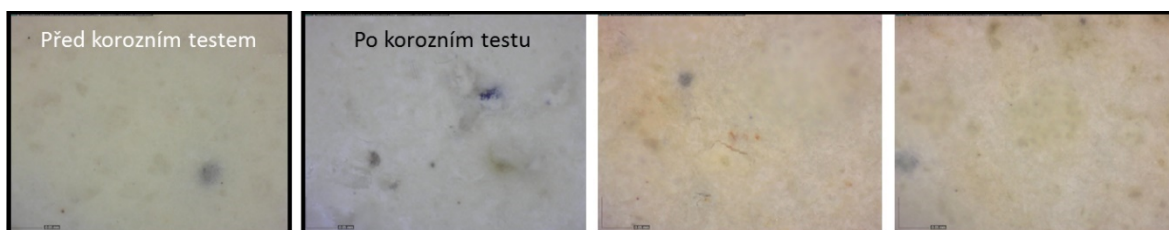
Obrázek 40: Vzorek 1-Mg před i po proběhnutí korozního testu



Obrázek 41: Vzorek 2 před i po proběhnutí korozního testu



Obrázek 42: Vzorek 3 před i po proběhnutí korozního testu



Obrázek 43: Vzorek ZP-10 před i po proběhnutí korozního testu

4.3.2.2 Vyhodnocení změny barevné difference nátěrů před a po zrychleném korozním testu

Měření změny barevnosti nátěrů bylo provedeno pomocí spektrofotometru ColorQuest XE.

V tabulce 13 jsou zaznamenány hodnoty L^* , a^* , b^* testovaných pigmentových nátěrů před i po proběhnutí zrychleného korozního testu. Z hodnot změny celkové barevné difference (ΔE_{CIE}^*) je patrné, že vzorky 1 a 1-Al vykazují malou hodnotu změny barevné difference (rozmezí 1,7-3,0), což poukazuje na to, že zde proběhlo malé poškození povrchu nátěrů. Naopak vzorek 3 vykazuje významnou změnu barevné difference, která činí 22,6. U toho vzorku došlo k nadměrnému vyloučení produktů koroze. Pro ostatní vzorky byla hodnota změny barevné difference ve středním rozmezí od 4,1 do 12,5. Na základě naměřených hodnot lze konstatovat, že v případě vzorků 1 a 1-Al lze barevné difference považovat za postřehnutelné. Pro ostatní vzorky pak hodnoty ΔE_{CIE}^* dosáhly vyšších hodnot než 3 a barevné difference lze považovat za velké. Tyto výsledky korespondují s výsledky z digitálního optického mikroskopu.

Tabulka 13: Barevné vlastnosti nátěrů během zrychleného korozního testu

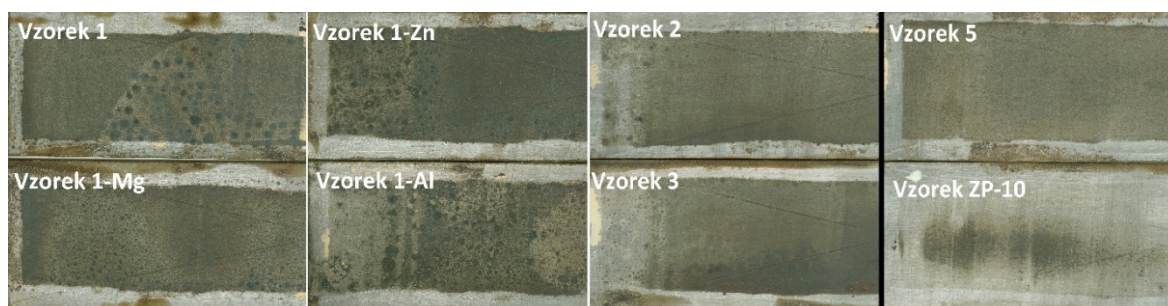
Vzorek	Před korozním testem			Po korozním testu			ΔE_{CIE}^*
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	
1	88,5	-1,1	13,7	87,3	-0,1	14,3	1,7
1-Mg	86,7	-0,9	14,6	84,3	0,8	19,3	5,6
1-Zn	85,4	-0,3	14,6	82,8	1,1	20,6	6,7
1-Al	87,1	-0,9	15,7	85,0	0,3	17,4	3,0
2	85,0	-0,2	14,3	78,4	4,3	24,0	12,5
3	85,0	0,0	14,6	73,0	9,3	31,4	22,6
5	89,2	-1,5	11,3	83,4	1,5	18,4	9,7
ZP-10	86,6	-2,3	10,8	83,9	-0,9	13,4	4,1

4.3.2.3 Vyhodnocení degradace nátěrů a koroze na povrchu oceli

Vyhodnocení degradace nátěrů po zrychleném korozním testu bylo provedeno s ohledem na stupeň prorezavění, puchýřkování, praskání a odlupování. Vyhodnocení stupně delaminace a koroze v okolí řezu a na povrchu bylo provedeno po odstranění nátěru. Všechny výsledky jsou uvedeny v tabulce 14. Vzhled povrchu ocelových plechů po odstranění nátěru je znázorněn na obrázku 44. Vyhodnocení degradace nátěrů a koroze na povrchu oceli bylo provedeno podle mezinárodních norem [42–50]. Prorezavění nátěru bylo hodnoceno jako procento plochy s výskytem rzi. Množství (hustota) a velikost puchýřkování bylo hodnoceno pomocí obrázkových standardů, kde se do jejich hodnocení zahrnují puchýřky o velikostech, které jsou typické pro zkoušenou plochu. Klasifikace a množství (hustota) praskání bylo hodnoceno pomocí obrázkových standardů. Vyhodnocení stupně koroze v okolí řezu bylo hodnoceno jako šířka korozních produktů. Vyhodnocení koroze na povrchu bylo hodnoceno v procentech zkorodované plochy k celé ploše.

Tabulka 14: Degradace nátěrů a koroze na povrchu oceli

Vzorek	Prorezavění [%]	Puchýřkování (množství a velikost)	Praskání (klasifikace a množství)	Koroze	
				V okolí řezu [mm]	Na povrchu [%]
1	0,05	-	3;1	1	90
1-Mg	0,5	-	3;1	1	90
1-Zn	0,05	2-2(S4)	1;-	1	90
1-Al	0,05	2-2(S4)	1;-	1	80
2	0,5	-	1;-	1	85
3	1-2	2-2(S3)	3;2	1	75
5	0,05	-	1;-	1	90
ZP-10	0	-	-;-	-	30



Obrázek 44: Vzhled vzorků po odstranění nátěru

Prorezavění studovaných vzorků se pohybuje v rozmezí hodnot od 0,05 do 2 %. Nejhorší výsledek byl zaznamenán u vzorku 3, kdy stupeň prorezavění činil 1 až 2 %. Vzorky 1, 1-Zn, 1-Al a 5 prokázaly minimální stupeň prorezavění, který činil do 0,05 %. Standardní vzorek ZP-10 neprokázal žádný stupeň prorezavění. Puchýřkování bylo prokázáno jen u vzorků 1-Zn, 1-Al a 3. Množství (hustota) puchýřkování bylo u těchto vzorků stejné, což odpovídá standardu 2-2. Velikost puchýřkování byla pro vzorky 1-Zn a 1-Al větší (S4 – puchýřky o velikosti max. 3 mm) než u vzorku 3 (S3 – puchýřky o velikosti max. 1,5 mm). Pro vzorky 1, 1-Mg a 3 byla velikost prasklin klasifikována jako stupeň 3 (zřetelně viditelné praskliny prostým okem nebo s korekcí zrakových vad). Pro ostatní vzorky (1-Zn, 1-Al, 2 a 5) byla velikost prasklin klasifikována jako stupeň 0 (neviditelné bez desetinásobného zvětšení); v tomto případě byly praskliny viditelné pouze pomocí digitálního optického mikroskopu. Praskliny byly hodnoceny jako typ, u kterých nepřevládá určitý směr. Pro vzorky 1 a 1-Mg bylo množství (hustota) klasifikováno jako stupeň 1 (nejnižší) a pro vzorek 3 jako stupeň 2 (nejvyšší stupeň je 5). Pro vzorek ZP-10

nebyly viditelné žádné praskliny ani za použití digitálního optického mikroskopu. Koroze v okolí řezu byla pro všechny vzorky cca 1 mm, s výjimkou vzorku ZP-10. Koroze na povrchu oceli byla u vzorků 1, 1-Mg, 1-Zn a 5 až 90 %. U vzorků 1-Al, 2 a 3 byla koroze na povrchu oceli procentuálně menší (75-80 %), ale to může být zapříčiněno aplikací příliš silné vrstvy nátěrů na okraj ocelového plechu, kde koroze nebyla prokázána. Z toho vyplývá, že koroze na povrchu oceli pro tyto vzorky není reprezentativní pro kvalitu těchto pigmentů. Nejmenší procentuální zastoupení koroze na povrchu nátěru (jen 30 %), bylo vyzorováno u vzorku ZP-10.

Obecně byl nejnižší stupeň prorezavění, puchýřkování, praskání a koroze zaznamenán u vzorku ZP-10. Z dosažených výsledků tedy vyplývá, že za daných podmínek vykazuje lepší korozní vlastnosti vzorek 5 a nejhorší korozní vlastnosti vzorek 3. Špatné antikorozní vlastnosti vzorku 3 souvisí s výsledky změny vzhledu nátěru, barevné difference a také s výsledky předběžných korozních testů.

5 Závěr

Hlavním cílem této diplomové práce bylo stanovení vlivu podmínek srážení na syntézu hydroxyapatitu; jeho vlastnosti a antikoroziní efektivitu. V teoretické části diplomové práce byla pozornost soustředěna na význam ochrany proti korozi, na antikoroziní pigmenty, a to zejména fosforečnanové antikoroziní pigmenty, a v neposlední řadě byla v této části pozornost soustředěna apatitu, jeho syntéze a následnému využití. Experimentální část diplomové práce byla zaměřena na vliv podmínek srážení (poměr Ca/P; pH; rychlost srážení dihydrogenfosforečnanu amonného) na syntézu hydroxyapatitu a jeho antikoroziních vlastností a též byla zaměřena na vliv vnášení iontů prvků hořečnatého, zinečnatého a hlinitého do struktury hydroxyapatitu a následně vyhodnocena jejich adaptace ve struktuře a jejich antikoroziní vlastnosti.

Na základě dostupných informací z literatury bylo zjištěno, že existuje několik metod pro syntézu apatitu, které lze klasifikovat jako mokré chemické metody nebo reakce v pevné fázi. Tato práce byla zaměřena na možnosti syntézy pomocí srážecí metody. Na základě literatury byla zjištěna termodynamická stabilita hydroxyapatitu ve vodném prostředí, a to bylo využito pro navržení podmínek syntézy. Při rovnovážné koncentraci vápenatých iontů $[Ca^{2+}]$ 0,1 mol/l vzniká hydroxyapatitová fáze v oblasti stupnice pH v rozmezí hodnot od 4,8 do 14 v celém rozmezí poměru Ca/P. Pro syntézu hydroxyapatitu byly vybrány tři poměry Ca/P, které byly studovány při $pH = 7$ a $pH = 12$, což odpovídá oblasti vzniku hydroxyapatitové formy. Prvním rozmezím poměru Ca/P bylo zvoleno 1, kdy tvorba HAP probíhá v nadbytku fosforečnanových iontů PO_4^{3-} . Druhým rozmezím poměru Ca/P bylo zvoleno 1,67, což v tomto případě odpovídá Ca/P stechiometrii hydroxyapatitu, která je 10/6. Třetím rozmezím poměru Ca/P bylo zvoleno 3, kdy probíhá tvorba HAP v nadbytku vápenatých iontů Ca^{2+} . Vzorky hydroxyapatitu byly připraveny srážením dihydrogenfosforečnanu amonného a dusičnanu vápenatého v souladu s vybranou stechiometrií (Ca/P = 1; 1,67; 3) a hodnoty pH (7 a 12) byly udržovány vodným roztokem amoniaku. Dále byly připraveny sloučeniny $Ca_{9,5}Mg_{0,5}(PO_4)_6(OH)_2$; $Ca_{9,5}Zn_{0,5}(PO_4)_6(OH)_2$ a $Ca_{9,25}Al_{0,5}(PO_4)_6(OH)_2$. Analýza připravených pigmentů byla provedena optickým mikroskopem a měření velikosti částic bylo provedeno přístrojem Mastersizer 2000 MU. Také byla provedena analýza připravených pigmentů pomocí XRD, SEM a antikoroziní testování pigmentů.

Na základě výsledků z dosavadních analýz lze dospět k závěru, že použité syntézní podmínky jsou vhodné pro tvorbu krystalického hydroxyapatitu. Při těchto syntézních podmínkách dochází k vytvoření nanokrystalických vzorků. Bylo zjištěno, že velikost a tvar krystalitů závisí na poměru Ca/P a pH a nezávisí na rychlosti srážení. Z tohoto důvodu byly vzorky 1, 2, 3 a 5 vybrány pro substituci iontů Mg^{2+} , Zn^{2+} a Al^{3+} . Všechny připravené vzorky byly jednofázové s výjimkou vzorku 1-Mg, u kterého byly rozpoznány 2 různé struktury (hydroxyapatit a whitlockit). Z toho vyplývá, že ve většině případů substituované ionty obsadily pozice vápníku v krystalové struktuře hydroxyapatitu. Pro další výzkum antikoročních vlastností byly použity všechny upravené vzorky HAP a také pro porovnání neupravené vzorky 1, 2, 3 a 5.

Nejprve byly provedeny předběžné korozní testy, mezi které patří stanovení pH a rezistivity vodných suspenzí pigmentů (10% suspenze), gravimetrické stanovení hmotnostních úbytků ocelových plíšků a stanovení korozních ukazatelů (korozní úbytek hmotnosti; korozní úbytek kovu; relativní korozní úbytek hmotnosti; rychlost koroze v závislosti na úbytku hmotnosti za den; rychlost koroze v závislosti na úbytku hmotnosti za rok). Bylo prokázáno, že během louhování vzorků dochází k poklesu hodnoty pH, což způsobuje upřednostnění tvorby kyselých iontů před zásaditými ionty. Zároveň se také zvýšila hodnota konduktivity, což poukazuje na zvýšení koncentrace disociovaných iontů. Po ponoření ocelových plíšků do pigmentových extraktů došlo v průběhu testu ke značnému nárůstu hodnoty pH. To je důsledkem korozní katodické reakce. Zároveň hodnota konduktivity poklesla, což ukazuje, že disociované ionty z výluhu pigmentu se podílely na vytvoření ochranné vrstvy na povrchu oceli nebo na produktu koroze. Tvorba produktu koroze byla viditelná vizuálně.

Na základě provedených testů byly pigmenty rozděleny do 3 skupin podle antikoroční efektivity:

- První skupina zahrnuje pigmenty s vysokou antikoroční efektivitou. Ve výluzích těchto vzorků byly korozní procesy zpomaleny z důvodů vysoké koncentrace fosforečnanů, které inhibují korozní procesy (což souvisí se středním rozmezím hodnoty konduktivity a s tvorbou vivianitu $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$). Vzorek 1-Mg z této skupiny prokázal nevšední antikoroční vlastnosti, což může souviset s fázovým složením. Z fázového složení vyplývá, že whitlockitová fáze může být efektivnější pro antikoroční ochranu, než

hydroxyapatit. Do této skupiny patří vzorky série 1, které vykazují nejmenší krystalitu a jehlicovitý tvar.

- Druhá skupina zahrnuje pigmenty bez antikoročních vlastností. Koncentrace fosforečnanů v těchto výluzích je nedostatečná pro vysokou antikoroční efektivitu. To souvisí s velmi malou hodnotou konduktivity a s tvorbou FeO(OH) jako hlavního produktu koroze. Do této skupiny patří vzorky série 5.
- Třetí skupina zahrnuje pigmenty, které napomáhají korozním procesům. Ve výluzích těchto vzorků byly korozní procesy velmi intenzivní, což může být vysvětleno reakcí mezi výluhem a ocelovým plíškem. Hodnoty konduktivity byly velmi vysoké, což způsobilo značné porušení povrchu a tvorbu FeO(OH) jako hlavního produktu koroze. To může být vysvětleno přítomností hydratovaných komplexů vápníku nebo hliníku, zinku a hořčíku, které působí jako katalyzátory koroze. Do této skupiny patří vzorky série 2 a 3.

Bylo také prokázáno, že antikoroční efektivita připravených vzorků souvisí s podmínkami srážení. První skupina zahrnuje vzorky série 1, druhá skupina zahrnuje sérii vzorků 5 a třetí skupina zahrnuje sérii vzorků 2 a 3. To znamená, že nejlepší antikoroční efektivitu vykazují vzorky s nejmenším rozměrem krystalitu v jehlicovitých tvarech. Ve výsledku není zřetelný efekt substituce, až na vzorek 1-Mg, u kterého bylo identifikováno dvoufázové složení. Z předběžných korozních testů vyplývá, že některé vzorky hydroxyapatitu prokázaly lepší antikoroční efektivitu než komerční pigment, kdy v některých případech byla antikoroční efektivita až 2x vyšší.

V další etapě byly provedeny zrychlené korozní testy pigmentových nátěrů za použití testovací korozní komory. Pro přípravu korozních nátěrů byly vybrány vzorky 1, 1-Mg, 1-Zn, 1-Al, 2, 3, 5 a ZP-10, které byly dispergovány v alkydovém základním nátěru. Před i po proběhnutí korozního testu byla proměřena barevnost vzorků pomocí přístroje ColorQuest XE a též jejich vzhled nátěru byl proměřen pomocí digitálního optického mikroskopu. Vyhodnocení degradace nátěrů po zrychleném korozním testu bylo provedeno s ohledem na stupeň prorezavění, puchýřkování, praskání a odlupování. Vyhodnocení stupně delaminace a koroze v okolí řezu a na povrchu bylo provedeno po odstranění nátěru.

Z dosažených výsledků zrychleného korozního testu tedy vyplývá, že za daných podmínek vykazuje lepší korozní vlastnosti vzorek 5 a nejhorší korozní vlastnosti vzorek 3. Špatné antikoroční vlastnosti vzorku 3 souvisí s výsledky předběžných korozních testů. Pro ostatní vzorky není zřetelná žádná spojitost mezi výsledkem z předběžných

a zrychlených korozních testů. Na základě zrychleného korozního testu vzorky hydroxyapatitu, vykázaly nedostačující antikorozi vlastnosti pro aplikaci do nátěrů ve srovnání se standardním pigmentem (ZP-10). Vzhledem k vysoké efektivitě testovaných pigmentů v předběžných korozních testech, špatné antikorozi vlastnosti pigmentů v nátěru mohou souviset s nízkou kompatibilitou pigmentu s nátěrem, což by mohlo být vyřešeno povrchovou modifikací pigmentu.

Seznam použité literatury

- [1.] Kouřil M., Koroze kovů pro restaurátory, VŠCHT Praha, 2015.
- [2.] Šustek S., Testování korozně-inhibičních účinků pigmentů na bázi orthofosforečnanů. Pardubice, 2009. Diplomová práce. Univerzita Pardubice.
- [3.] Ptáček L., Nauka o materiálu II, CERM Akademické nakladatelství, Brno 2002.
- [4.] Kalendová A., Technologie nátěrových hmot I., Pigmenty a plniva pro nátěrové hmoty. Vyd. 1. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2003. ISBN 80-719-4576-5.
- [5.] Kocich J., Tuleja S., Korózia a ochrana kovov. 4. dopl. vyd. Košice: Technická univerzita, 1998. ISBN 80-709-9393-6.
- [6.] Novák P., Koroze kovů, Konzervování a restaurování kovů, kap. 3, 136-198, TM Brno, AMG ČR, 2011.
- [7.] Novák P., Koroze a ochrana materiálů: Druhy koroze kovů. Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství VŠCHT Praha. 2005, **49**(4), 75-82.
- [8.] Halbrštátová R., Atmosférická koroze kovů a možnosti zvýšení jejich životnosti zejména se zaměřením na ocelové materiály. 48. Praha: Výzkumný ústav hutnictví železa, 1968. Hutnické aktuality (Výzkumný ústav hutnictví železa).
- [9.] Černý M. a kolektiv., Korozní vlastnosti kovových konstrukčních materiálů. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1984, 264 s. DT 620.193:669.018.
- [10.] Kalenda P., Veselý D., Antoš P., Koroze a protikorozní ochrana kovových materiálů, Univerzita Pardubice, 2003, s. 309. ISBN 80-719-4600-1.
- [11.] Novák P., Základní principy koroze kovů v elektrolytech, Sb. Projektování a provoz povrchových úprav, Praha 2009.
- [12.] Trojan M., Kalenda P. a Šolc Z., Technologie anorganických pigmentů: 1. vyd. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1992. ISBN 80-851-1339-2.
- [13.] Kalenda P., Organické povlaky v protikorozní ochraně. Pardubice, 1995. Habilitační práce. Univerzita Pardubice.
- [14.] Myšková V., Syntéza a vlastnosti fosforečnanů dopovaných prvky vzácných zemin. Pardubice, 2014. Disertační práce. Univerzita Pardubice.
- [15.] Fuňáková A., Korozně-inhibiční účinnost nátěrových hmot s obsahem pigmentů na bázi modifikovaných fosforečnanů. Pardubice, 2009. Diplomová práce. Univerzita Pardubice.

- [16.] Gorodylova N., Dohnalová Ž., Šulcová P., Bělina P. a Vlček M., Influence of synthesis conditions on physicochemical parameters and corrosion inhibiting activity of strontium pyrophosphates $\text{SrM}^{\text{II}}\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}$ and Zn). *Progress in organic coatings*.
- [17.] Poledno M., Studium účinnosti antikoročních pigmentů na bázi fosforečnanů ve vodou ředitelných nátěrových hmotách. Pardubice, 2003. Disertační práce. Univerzita Pardubice.
- [18.] Richter M., *Chemie a technologie sloučenin fosforu*. Ústí n.L, 2007.
- [19.] Elliott JC, Wilson R. a Dowker S., *Apatite structures*. International Centre for Diffraction Data. 2002, 1-25. ISSN 1097-002.
- [20.] Complete information guide to rock, minerals and gemstones.: The apatite mineral group. Minerals.net: The mineral and gemstone kingdom.
- [21.] Rivera-Muñoz E. M., *Hydroxyapatite - based materials: synthesis and characterization*. Intechopen, 2011, 1-25.
- [22.] Chetty A., Wepener I., Marei M.K., Kamary Y. El a Moussa R.M., *Hydroxyapatite: synthesis, properties and applications*. Nova Science Publishers, NY 2013.
- [23.] Coreño A. J, Coreño A. O, Cruz R. JJ, Rodríguez C. C., Mechanochemical synthesis of nanocrystalline carbonate-substituted hydroxyapatite. *Optical Materials* 2005, **27**, 1281-1285.
- [24.] Jilavenkatesa A, Jilavenkatesa A. Sol-gel processing of hydroxyapatite *J Mater Sci* 1998, **33**, 4111-4119.
- [25.] Huang Y., Hao M., Nian X., et al., Strontium and copper co-substituted hydroxyapatite-based coatings with improved antibacterial activity and cytocompatibility fabricated by electrodeposition. *Ceramics Inter*. 2016, **42**(10), 260-320.
- [26.] Graziani G., Sassoni E., Franzoni E. a Scherer G. W., Hydroxyapatite coatings for marble protection: Optimization of calcite covering and acid resistance. *Applied Surface Science* 2016, **368**, 241-257.
- [27.] Reddy M, Venugopal A. a Subrahmanyam M., Hydroxyapatite photocatalytic degradation of calmagite (an azo dye) in aqueous suspension. *Applied Catalysis B: Environmental* 2007, **69**(3-4), 164-170.
- [28.] Huang Y., Qiao H., Nian X et al., Improving the bioactivity and corrosion resistance properties of electrodeposited hydroxyapatite coating by dual doping of bivalent strontium and manganese ion. *Surface and Coatings Technology*, 2016, **291**, 250-215.

- [29.] Mensah-Darkwa K., Gupta R.K. a Kumar D., Mechanical and corrosion properties of magnesium–hydroxyapatite (Mg–HA) composite thin films. *Journal of Materials Science*, 2013, **29**(9), 788-794.
- [30.] Dunne Conor F., Levy G. K., Hakimi O., Aghion O. E., Corrosion behaviour of biodegradable magnesium alloys with hydroxyapatite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2016, **289**, 37-44.
- [31.] Procházka V., *Fyzika pevných látek: studijní modul*. 1. vyd. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2012, ISBN 978-80-244-3300-4.
- [32.] Karasová A. a Nistor A., *Optická (světelná) mikroskopie*, Praha, 2014.
- [33.] Kalina T. a Pokorný V., *Základy elektronové mikroskopie pro biology*. 1. vyd. Praha: Univerzita Karlova, 1979.
- [34.] Karlík M., *Transmisní elektronová mikroskopie: pohled do nitra materiálů*. *Transmisní elektronová mikroskopie: pohled do nitra materiálů: Katedra materiálů FJFI ČVUT [online]*. 2005, č. 55, s. 457-464.
- [35.] Steinhartová T., *Studium interakce nanokompozitních vrstev s plazmatem*. Praha, 2013. Bakalářská práce. Univerzita Karlova.
- [36.] Šulcová P. a Beneš L., *Experimentální metody v anorganické technologii*. Vyd. 2. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2008. ISBN 978-80-7395-058-3.
- [37.] Mojžíš K., *Koroze a ochrana zařízení v chemické výrobě: učební text pro přípravu dělníků ve školách dělnických povolání, učební obory skupiny chemie*. 1. vyd. Praha: Nakladatelství technické literatury, 1967.
- [38.] Benešová J., Svoboda, M., *Predikce účinnosti organických povlaků na základě laboratorních zkoušek*. Praha: SVÚOM. 2010, ISBN 978-80-87444-06-1.
- [39.] Kalendová A., *Metody testování vlastností organických povlaků*, Učební text VŠCHT, Univerzita Pardubice, 2001, ISBN 80-7194-762-8.
- [40.] Medvec P., *Korozní zkoušky v umělých atmosférách*. *Časopis Povrchové úpravy*. 13. ročník (2010) číslo 4. Praha: Press agency. ISSN 0551-7354.
- [41.] Stránská L., *Syntéza a studium oxidických sloučenin lanthanoidů*. Pardubice, 2015. Disertační práce. Univerzita Pardubice.
- [42.] ČSN ISO 8407 (03 8102). *Koroze kovů a slitin odstraňování korozních zplodin ze vzorků podrobených korozním zkouškám*, 1995.
- [43.] ČSN ISO 6270-1 (67 3108). *Nátěrové hmoty – Stanovení odolnosti proti vlhkosti – Část 1: Kontinuální kondenzace*, 2002.

- [44.] ČSN EN ISO 3231 (67 3096). Nátěrové hmoty - Stanovení odolnosti vlhkým atmosférám s obsahem oxidu siřičitého, 1998.
- [45.] ČSN EN ISO 4628-1 (67 3071). Nátěrové hmoty - Hodnocení degradace nátěrů - Klasifikace množství a velikosti defektů a intenzity jednotných změn vzhledu - Část 1: Obecný úvod a systém označování, 2004.
- [46.] ČSN EN ISO 4628-2 (67 3071). Nátěrové hmoty - Hodnocení degradace nátěrů - Klasifikace množství a velikosti defektů a intenzity jednotných změn vzhledu - Část 2: Hodnocení stupně puchýřkování, 2004.
- [47.] ČSN EN ISO 4628-3 (67 3071). Nátěrové hmoty - Hodnocení degradace nátěrů - Klasifikace množství a velikosti defektů a intenzity jednotných změn vzhledu - Část 3: Hodnocení stupně prorezavění, 2004.
- [48.] ČSN EN ISO 4628-4 (67 3071). Nátěrové hmoty - Hodnocení degradace nátěrů - Klasifikace množství a velikosti defektů a intenzity jednotných změn vzhledu - Část 4: Hodnocení stupně praskání, 2004.
- [49.] ČSN EN ISO 4628-5 (67 3071). Nátěrové hmoty - Hodnocení degradace nátěrů - Klasifikace množství a velikosti defektů a intenzity jednotných změn vzhledu - Část 5: Hodnocení stupně odlupování, 2004.
- [50.] ČSN EN ISO 4628-8 (67 3071). Nátěrové hmoty - Hodnocení degradace nátěrů - Klasifikace množství a velikosti defektů a intenzity jednotných změn vzhledu - Část 8: Hodnocení stupně delaminace a koroze v okolí řezu nebo jiného umělého defektu, 2005.