

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DISERTAČNÍ PRÁCE

2021

Ing. Lenka Durčíková

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Syntéza a studium hydroxyapatitu pro pigmentové využití

Ing. Lenka Durčíková

Disertační práce

2021

Prohlašuji:

Práci s názvem Syntéza a studium hydroxyapatitu pro pigmentové využití 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., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, 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.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 27. 8. 2021

Ing. Lenka Durčíková

## Poděkování:

Ráda bych poděkovala Ing. Natalii Oleksandrivna Gorodylové, Ph.D a své školitelce prof. Ing. Petře Šulcové, Ph.D. za vynikající odborné vedení, cenné rady a názory, ochotu, obětavost, trpělivost a velkou pomoc při mém profesionálním a vědeckém rozvíjení. Též bych chtěla poděkovat výzkumnému pracovišti Centra materiálů a nanotechnologií (CEMNATu) Univerzity Pardubice za možnosti využití moderního vybavení v rámci experimentálního měření.

Mé poděkování rovněž patří mému manželovi, blízkým přátelům za trpělivost a nekonečný optimismus a rodině za velkou podporu po celou dobu studia.



**ANOTACE:**

Předkládaná dizertační práce je založena na zjištění vlivu vhodných syntézních podmínek metodou srážení (poměr Ca/P; pH; rychlost srážení) na syntézu hydroxyapatitu, jeho následné částečné substituování vybranými prvky (hořčík, zinek, hliník a stroncium) a vyhodnocení adaptace částečného nahrazení vápenatých iontů zvolenými prvky ve struktuře hydroxyapatitu. Získané prášky byly následně charakterizovány dostupnými laboratorními technikami (optická a elektronová mikroskopie, rentgenová difrakční analýza, spektroskopické metody a korozní zkoušky).

**KLÍČOVÁ SLOVA:**

Koroze, fosforečnanové pigmenty, hydroxyapatit, srážení, substituce.

**TITLE**

Synthesis and study of hydroxyapatite for pigments purposes

**ANNOTATION**

The present dissertation is based on the determination of the influence of suitable synthesis conditions by precipitation method (Ca/P ratio; pH; precipitation rate) on the synthesis of hydroxyapatite, its subsequent partial substitution by selected elements (magnesium, zinc, aluminium and strontium) and the evaluation of the adaptation of the partial substitution of calcium ions by selected elements in the hydroxyapatite structure. The obtained powders were subsequently characterized by available laboratory techniques (optical and electron microscopy, X-ray diffraction analysis, spectroscopic methods and corrosion tests).

**KEY WORDS**

Corrosion, phosphate pigments, hydroxyapatite, precipitation, substitution.

# OBSAH

Seznam obrázků .....	9
Seznam tabulek .....	12
SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK.....	14
1 Úvod .....	17
2 Cíle disertační práce .....	18
3 Teoretická část .....	19
3.1 Anorganické pigmenty .....	19
3.2 Speciální anorganické pigmenty.....	21
3.3 Antikoroziční pigmenty.....	21
3.3.1 Mechanismus působení antikorozičních pigmentů .....	22
3.3.2 Druhy antikorozičních pigmentů .....	24
3.4 Apatit .....	31
3.5 Hydroxyapatit .....	33
3.5.1 Struktura a morfologie hydroxyapatitu .....	34
3.5.2 Fyzikálně–chemické vlastnosti hydroxyapatitu .....	35
3.5.3 Využití / aplikace hydroxyapatitu .....	40
3.6 Syntézy hydroxyapatitu .....	42
3.6.1 Mokré způsoby syntézy HAP.....	43
3.6.2 Suché způsoby syntézy HAP .....	46
3.7 Hodnocení vlastností anorganických materiálů.....	47
3.7.1 Rentgenová difrakční analýza .....	47
3.7.2 Metody měření velikosti částic .....	48
3.7.3 Termická analýza .....	51
3.7.4 Měření plochy povrchu a porozity pevných látek.....	52
3.7.5 Korozní zkoušky .....	63
4 Experimentální část .....	67

4.1	Použité chemikálie a zařízení .....	67
4.1.1	Suroviny pro přípravu hydroxyapatitu .....	67
4.1.2	Ostatní použité chemikálie .....	67
4.1.3	Použitá zařízení .....	68
4.2	Chemická analýza výchozích surovin .....	69
4.2.1	Stanovení koncentrace vápenatého iontu .....	69
4.2.2	Stanovení koncentrace fosforečnanové iontu.....	69
4.2.3	Stanovení koncentrace zinečnatého iontu .....	70
4.2.4	Stanovení koncentrace hořečnatého iontu.....	70
4.2.5	Stanovení koncentrace hlinitého iontu .....	71
4.2.6	Stanovení koncentrace strontnatého iontu .....	71
4.3	Syntéza a charakterizace hydroxyapatitových prášků .....	72
4.3.1	Laboratorní příprava hydroxyapatitu .....	72
4.3.2	Rentgenová difrakční analýza syntetizovaných vzorků .....	74
4.3.3	Skenovací elektronová mikroskopie hydroxyapatitových prášků.....	75
4.3.4	Distribuce velikosti částic hydroxyapatitových prášků.....	75
4.3.5	Předběžné korozní testy .....	75
4.3.6	Zrychlené korozní testy .....	77
4.3.7	Měření plochy povrchu a porozity pomocí zařízení Quantachrome.....	80
5	Výsledky a diskuze .....	81
5.1	Vliv syntézních podmínek na tvorbu hydroxyapatitové fáze .....	81
5.1.1	Výsledky sledování změny morfologie hydroxyapatitu optickým mikroskopem .....	81
5.1.2	Výsledky měření distribuce velikosti částic hydroxyapatitu .....	82
5.1.3	Výsledky rentgenové difrakční analýzy vzorků hydroxyapatitu .....	83
5.1.4	Výsledky měření morfologie hydroxyapatitových prášků skenovacím elektronovým mikroskopem .....	84
5.1.5	Výsledky měření termické analýzy hydroxyapatitových vzorků.....	86

5.1.6	Výsledky z měření plochy povrchu a porozity hydroxyapatitu .....	89
5.2	Vliv kalcinace na strukturu a vlastnosti nedopovaného hydroxyapatitu .....	96
5.2.1	Distribuce velikosti částic hydroxyapatitových prášků.....	96
5.2.2	Fázová analýza kalcinovaných hydroxyapatitových vzorků.....	98
5.2.3	Skenovací elektronová mikroskopie kalcinovaných hydroxyapatitových vzorků	100
5.3	Vliv částečné substituce na strukturu a vlastnosti hydroxyapatitu .....	103
5.3.1	Výsledky pozorování morfologie dopovaných hydroxyapatitů optickým mikroskopem .....	103
5.3.2	Výsledky měření z hlediska distribuce velikosti částic hydroxyapatitu .....	104
5.3.3	Výsledky měření z hlediska fázového složení hydroxyapatitu .....	105
5.3.4	Výsledky měření z hlediska velikosti krystalitů hydroxyapatitu a jejich morfologie.....	106
5.3.5	Výsledky termické analýzy připravených hydroxyapatitových vzorků.....	108
5.3.6	Výsledky z měření plochy povrchu a porozity substituovaného hydroxyapatitu .....	112
5.4	Vliv kalcinace na strukturu a vlastnosti dopovaného hydroxyapatitu.....	115
5.4.1	Výsledky distribuce velikosti částic kalcinovaných dopovaných hydroxyapatitů .....	115
5.4.2	Fázová analýza kalcinovaných dopovaných hydroxyapatitových prášků ....	117
5.4.3	Skenovací elektronová mikroskopie kalcinovaných dopovaných hydroxyapatitových prášků.....	119
5.5	Výsledky korozních testů hydroxyapatitových prášků.....	121
5.5.1	Výsledky korozní efektivity z předběžných korozních zkoušek.....	121
5.5.2	Výsledky zrychlených korozních testů .....	128
6	ZÁVĚR.....	136
	Seznam použité literatury.....	143

## Seznam obrázků

Obrázek 1: Prostorový vzorec a 3D uspořádání fosforečnanového iontu [11] .....	24
Obrázek 2: Krystalové morfologie hydroxyapatitu [34] .....	32
Obrázek 3: Mateční hornina s krystaly hydroxyapatitu [36, 38] a laboratorně syntetizovaný prášek HAP .....	33
Obrázek 4: Krystalografická modifikace hydroxyapatitu [36, 40].....	34
Obrázek 5: SEM zobrazující HAP a) syntetizovaný srážecí metodou před slinováním; b) po slinování při 2000 °C vykazující tvorbu HAP krčků [45].....	36
Obrázek 6: SEM komerčně dostupného HAP prášku, který byl izostaticky lisován za studena při 200 MPa a slinut při: a) 1050 °C, b) 1150 °C a c) 1250 °C, vykazující nárůst zrn a postupnou eliminaci poréznosti v zhuštěném HAP s rostoucí teplotou [44].....	37
Obrázek 7: Závislost Vickersovi tvrdosti komerčně dostupného prášku HAP, který byl za studena izostaticky lisován při 200 MPa a sintrován v rozmezí 1000-1450 °C, na teplotě slinování [43].....	39
Obrázek 8: Diagram typu predominance plochy $Ca^{2+}$ fázi ve vodném systému $Ca^{2+}$ - $PO_4^{3-}$ při teplotě 25 °C .....	44
Obrázek 9: Rozptyl a ohyb světla na kulové částici [90] .....	51
Obrázek 10: Typy izoterem adsorpce a desorpce plynu [98] .....	54
Obrázek 11: Výpočet hodnoty $V_m$ a konstanty b pomocí grafu.....	56
Obrázek 12: Výpočet hodnoty $V_m$ a konstanty C pomocí grafu.....	57
Obrázek 13: Klasifikace hysterezních smyček: H1 je charakteristická pro dobře definované cylindrické póry; H2 je charakteristická pro neuspořádané materiály s komplexním systémem pórů (dochází ke kavitaci a blokování pórů); H3 je charakteristická pro lamelární póry; H4 je charakteristická pro lamelární mikropóry [99] .....	59
Obrázek 14: t-plot mikroporézního materiálu (VadsSTP je objem adsorbovaného plynu; bod A značí sklon dolní lineární části; bod B udává sklon horní lineární části; bod C označuje přítomnost mikropórů o přibližné velikosti 10 Å (2t)) .....	63
Obrázek 15: Základní členění korozních zkoušek [90] .....	64
Obrázek 16: Diagram typu predominance plochy $Ca^{2+}$ fázi ve vodném systému $Ca^{2+}$ - $PO_4^{3-}$ při teplotě 25 °C.....	72
Obrázek 17: Vývojový diagram pro syntézu hydroxyapatitu procesem srážení.....	74
Obrázek 18: Vzhled HAP prášků před a po zrání .....	81
Obrázek 19: Přehled distribučních křivek HAP prášků .....	82

<i>Obrázek 20: Přehled difraktogramů připravených HAP vzorků</i> .....	83
<i>Obrázek 21: SEM HAP vzorků v zorném poli 5, 10 a 50 μm</i> .....	85
<i>Obrázek 22: SEM mapování připravených HAP vzorků</i> .....	86
<i>Obrázek 23: Termogravimetrické křivky HAP vzorků</i> .....	87
<i>Obrázek 24: DTA křivky HAP vzorků</i> .....	88
<i>Obrázek 25: Isotermy vzorku 1, 2 a 4</i> .....	90
<i>Obrázek 26: Výpočet objemu póru metodou DFT pro vzorek 1 s použitím různých matematických modelů (standard = uhlík)</i> .....	93
<i>Obrázek 27: Výpočet objemu póru metodou DFT pro vzorek 1 s použitím různých matematických modelů (standard = křemík / zeolit)</i> .....	93
<i>Obrázek 28: Výpočet závislosti objemu na poloměru pórů pomocí matematického modelu C5 metodou DFT pro vzorky 1, 2 a 4 připravené při různých syntézních podmínkách</i> .....	94
<i>Obrázek 29: Distribuční křivky nedopovaných syntetizovaných vzorků před a po následné kalcinaci (<math>T_{kalc.} = 800, 1000, 1100</math> a <math>1200</math> °C)</i> .....	96
<i>Obrázek 30: Identifikované fázové složení kalcinovaného vzorku 1</i> .....	98
<i>Obrázek 31: Identifikované fázové složení kalcinovaného vzorku 2</i> .....	99
<i>Obrázek 32: Identifikované fázové složení kalcinovaného vzorku 3</i> .....	99
<i>Obrázek 33: Identifikované fázové složení kalcinovaného vzorku 4</i> .....	99
<i>Obrázek 34: SEM snímky hydroxyapatitových vzorků kalcinovaných při teplotě 1200 °C</i> ...	101
<i>Obrázek 35: Homogenita kalcinovaných nedopovaných vzorků HAP</i> .....	102
<i>Obrázek 36: Vzhled vzorků ihned po vysrážení a 24 hodinovém zrání</i> .....	104
<i>Obrázek 37: Distribuční křivky syntetizovaných dopovaných vzorků</i> .....	105
<i>Obrázek 38: Difraktogram čisté a dopované hydroxyapatitové fáze</i> .....	106
<i>Obrázek 39: SEM čistého a dopovaných HAP vzorků</i> .....	107
<i>Obrázek 40: SEM mapování čistého a dopovaných vzorků hydroxyapatitu</i> .....	108
<i>Obrázek 41: Termogravimetrické křivky hydroxyapatitových prášků</i> .....	110
<i>Obrázek 42: DTA křivky čistého a dopovaných hydroxyapatitových prášků</i> .....	110
<i>Obrázek 43: Isotermy dopovaných vzorku 1-Mg, 1-Zn, 1-Al, 1-Sr a nedopovaného vzorku 1</i> .....	113
<i>Obrázek 44: Výpočet závislosti objemu na poloměru pórů pomocí matematického modelu C5 metodou DFT pro dopované vzorky 1-Mg, 1-Zn, 1-Al, 1-Sr v porovnání s nedopovaným vzorkem 1</i> .....	114
<i>Obrázek 45: Distribuční křivky dopovaných syntetizovaných vzorků před a po následné kalcinaci (<math>T_{kalc.} = 800, 1000, 1100</math> a <math>1200</math> °C)</i> .....	115

<i>Obrázek 46: Fázové složení kalcinovaného hydroxyapatitu dopovaného iontem Mg<sup>2+</sup> .....</i>	<i>117</i>
<i>Obrázek 47: Fázové složení kalcinovaného hydroxyapatitu dopovaného iontem Zn<sup>2+</sup> .....</i>	<i>118</i>
<i>Obrázek 48: Fázové složení kalcinovaného hydroxyapatitu dopovaného iontem Al<sup>3+</sup> .....</i>	<i>118</i>
<i>Obrázek 49: Fázové složení kalcinovaného hydroxyapatitu dopovaného iontem Sr<sup>2+</sup> .....</i>	<i>118</i>
<i>Obrázek 50: SEM snímky dopovaných hydroxyapatitových vzorků kalcinovaných při teplotě 1200 °C .....</i>	<i>119</i>
<i>Obrázek 51: Homogenita kalcinovaných dopovaných vzorků HAP .....</i>	<i>120</i>
<i>Obrázek 52: Závislost hodnoty pH pigmentových suspenzí na čase (28 dní) .....</i>	<i>122</i>
<i>Obrázek 53: Závislost vodivosti vodných výluhů práškových pigmentů na čase (28 dní) .....</i>	<i>122</i>
<i>Obrázek 54: Barevná změna výluhu pigmentů a produkty koroze na povrchu ocelových plíšků .....</i>	<i>123</i>
<i>Obrázek 55: Relativní hmotnostní úbytky koroze připravených vzorků (voda-100 %) .....</i>	<i>124</i>
<i>Obrázek 56: Povrchové poškození ocelových plíšků v důsledku korozních procesů .....</i>	<i>126</i>
<i>Obrázek 57: Fázové složení korozního produktu vzorku 1-Mg .....</i>	<i>127</i>
<i>Obrázek 58: Fázové složení korozního produktu vzorku 2 .....</i>	<i>127</i>
<i>Obrázek 59: Fázové složení korozního produktu vzorku 3 .....</i>	<i>127</i>
<i>Obrázek 60: Fázové složení korozních produktů vzorku 4 .....</i>	<i>128</i>
<i>Obrázek 61: Vzhled ocelových plechů s nátěrem syntetizovaných vzorků v průběhu korozního testování po dobu 3 měsíců .....</i>	<i>130</i>
<i>Obrázek 62: Vzhled povrchu nátěrů před i během korozního testu .....</i>	<i>131</i>
<i>Obrázek 63: Vzhled vzorků po odstranění nátěrů .....</i>	<i>134</i>

## Seznam tabulek

<i>Tabulka 1: Rozdělení základních anorganických pigmentů</i> .....	20
<i>Tabulka 2: Přehled nejvyužívanějších antikoročních pigmentů [5]</i> .....	22
<i>Tabulka 3: Požadavky na kvalitu fosforečnanu zinečnatého</i> .....	26
<i>Tabulka 4: Přehled molárních poměrů Ca/P, chemických vzorců a rozpustnosti některých minerálů orthofosforečnanu vápenatého [23, 24]</i> .....	28
<i>Tabulka 5: Základní krystalografické informace vybraných fosforečnanů vápenatých [23-25]</i> .....	29
<i>Tabulka 6: Antikoroční pigmenty na bázi orthofosforečnanů [16]</i> .....	30
<i>Tabulka 7: Antikoroční pigmenty na bázi polyfosforečnanů [16]</i> .....	30
<i>Tabulka 8: Vybrané základní vlastnosti hydroxyapatitu [31, 39]</i> .....	35
<i>Tabulka 9: Základní přehled syntéz HAP prášků a jejich výhod či nevýhod [45, 62, 63, 67-77]</i> .....	42
<i>Tabulka 10: Přehled používaných metod ke stanovení distribuce velikosti částic [90]</i> .....	49
<i>Tabulka 11: Charakterizace plynu pro použití na měření plochy povrchu a porozity</i> .....	53
<i>Tabulka 12: Klasifikace metod analýzy povrch a porozity s použitím sorpce plynu na přístroji Quantachrome [102]</i> .....	55
<i>Tabulka 13: Přehled získaných vzorků a syntézních podmínek</i> .....	73
<i>Tabulka 14: Číselné schéma pro klasifikaci intenzity změn (žloutnutí)</i> .....	78
<i>Tabulka 15: Stupeň prorezavění, plocha s výskytem rzi</i> .....	78
<i>Tabulka 16: Číselné schéma pro klasifikaci množství puchýřků</i> .....	79
<i>Tabulka 17: Číselné schéma pro klasifikaci velikosti puchýřků</i> .....	79
<i>Tabulka 18: Schéma pro klasifikaci stupně koroze v okolí řezu</i> .....	79
<i>Tabulka 19: Distribuce velikosti částic HAP vzorků</i> .....	82
<i>Tabulka 20: Přehled hodnot šířky difrakčních linií velikosti krystalitů vzorků HAP</i> .....	84
<i>Tabulka 21: Přehled procesů při tepelném rozkladu HAP</i> .....	88
<i>Tabulka 22: Přehled získaných výsledků z plochy povrchu, objemu a rozdělení velikosti pórů nedopovaných hydroxyapatitových vzorků</i> .....	89
<i>Tabulka 23: Srovnání matematických modelů použitých pro výpočet rozdílu porozity metodou DFT vzorku 1</i> .....	92
<i>Tabulka 24: Přehled hodnot velikosti částic a rozpětí distribuce připravených vzorků</i> .....	97
<i>Tabulka 25: Přehled rozsahu distribuce velikosti částic syntetizovaných vzorků</i> .....	105
<i>Tabulka 26: Fázové složení identifikovaných hydroxyapatitových fází</i> .....	106



<i>Tabulka 27: Přehled fyzikálně-chemických pochodů při tepelném rozkladu hydroxyapatitu</i>	<i>111</i>
<i>Tabulka 28: Přehled získaných výsledků z plochy povrchu, objemu a rozdělení velikosti pórů dopovaných hydroxyapatitových vzorků</i>	<i>112</i>
<i>Tabulka 29: Hodnoty velikosti částic a rozpětí distribuce připravených dopovaných vzorků hydroxyapatitu</i>	<i>116</i>
<i>Tabulka 30: Přehled naměřených hodnot pH, rezistivity a konduktivity syntetizovaných a komerčních vzorků</i>	<i>121</i>
<i>Tabulka 31: Přehled stanovených korozních ukazatelů</i>	<i>124</i>
<i>Tabulka 32: Fázové složení získaných korozních produktů</i>	<i>126</i>
<i>Tabulka 33: Barevné vlastnosti nátěrů během zrychleného korozního testu</i>	<i>132</i>
<i>Tabulka 34: Degradace připravených nátěrů a vyhodnocení koroze v ploše povrchu oceli</i>	<i>133</i>

## SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

$A_{cj}$	exponovaná plocha před vyprázdněním pórů
B	Langmuirova konstanta
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
C	BET konstanta
D	hustota ocelového plechu
d	velikost částic [ $\mu\text{m}$ ]
$d_{10}$	mezní velikost částic pro 10 obj. % nejmenších částic
$d_{50}$	mezní velikost částic pro 50 obj. % nejmenších částic
$d_{90}$	mezní velikost částic pro 90 obj. % nejmenších částic
DFT	density functional theory; funkční teorie hustoty
DSC	diferenční skenovací kalorimetrie
DTA	diferenční termická analýza
E	vazebná energie
$E_{akt}$	aktivační energie
EDS	energieově disperzní spektroskopie; prvková analýza
EDTA	kyselina ethylendiamintetraoctová; chelaton III
EGA	evolved gas analysis; analýza uvolněných plynů
EGD	evolved gas detection; detekce uvolněných plynů
Endo	endotermní děj
ETA	emanační termická analýza
Exo	exotermní děj
$f(W)$	funkce rozdělení velikosti pórů
FoM	Figure of Merit
GAI	generalized adsorption isotherm
HAP, HA	hydroxyapatit

H–W	Halder–Wagner metoda
ISO	international organization for standardization
$K_m$	korozní úbytek hmotnosti na jednotku plochy
$K_{m(\text{voda})}$	korozivní úbytek hmotnosti na jednotku plochy v destilované vodě
$N(P/P_0)$	experimentální adsorpční izoterma
$N(P/P_0, W)$	izoterma na jediném póru o šířce $W$
$N_A$	Avogadrova konstanta
NLDFT	non-local density functional theory
OHA	oxy-apatit
OHAP	oxy-hydroxyapatit
OM	optická (světelná) mikroskopie
$P$	rovnovážný tlak
PDX 2	krystalografická databáze
pH	záporný dekadický logaritmus koncentrace vodíkových iontů
PSD	distribuce velikosti částic
PVC	pigment volume concentration
QSDFE	quenched solid density functional theory
$R$	univerzální plynová konstanta
$r_k$	poloměr vnitřní kapiláry
$r_p$	průměrný poloměr pórů pro cylindrické póry
$S$	plocha ocelového plíšku
$s$	plocha povrchu
SAP	speciální anorganické pigmenty
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
$T$	teplota
TA	termická analýza
TD	termodilatometrie
TG	termogravimetrie

$T_k$	kritická teplota
TM	termomagnetometrie
$T_{\text{peak}}$	teplota píku
$T_R$	teplota standardu
$T_S$	teplota vzorku
$T_v$	teplota varu
$U_R$	korozní úbytek kovu
UV	ultrafialové záření
V	adsorbovaný objem
$\tilde{V}$	molární objem
$V_{\text{ads}}$	objem adsorbovaného dusíku; $P_a$ je okolní tlak
$V_k$	Kelvinův objem vnitřní kapiláry
$v_k$	rychlost koroze v závislosti na úbytku hmotnosti za den
$V_{\text{kap}}$	objem kapalného dusíku obsaženého v pórech
$V_m$	kapacita monovrstvy, objem
$v_u$	rychlost koroze v závislosti na úbytku hmotnosti za rok
W	šířka pórů
W–H	Williamson–Hall metoda
X	relativní korozní úbytek hmotnosti
XRD	X-Ray Diffraction; rentgenová difrakce
B-TCP	$\beta$ -trifosforečnan vápenatý
$\Delta E_{\text{CIE}}^*$	celková barevná diference
$\Delta T$	rozdíl teplot
$\sigma$	plocha obsazená adsorbovanou molekulou
$\Delta m$	snížení hmotnosti ocelového plíšku
$\mu$	chemický potenciál

# 1 Úvod

Ze skupiny orthofosforečnanů vápenatých se v současné době stal nejvíce zkoumaným fosforečnanem hydroxyapatit (hydroxylapatit, HA, HAP), kdy díky své vynikající biokompatibilitě a bioaktivitě je jeho značná pozornost soustředěna zejména v medicíně (ortopedie, oftalmologie), kde tyto sloučeniny mají částečně či zcela nahradit kostní tkanivo.

Značně zajímavá aplikace hydroxyapatitu je jeho použití jako povlak kovových protéz, který má dvě důležité funkce, konkrétně chránit včleněný materiál v těle před korozí, aby měly včleněné materiály (např. protézy, implantáty) v tkanivu lepší, vhodný a rozeznatelný povrch, vzhledem k jejich fyzikálně–chemickým vlastnostem a biokompatibilitě, a akceptovatelnost a inertnost implantovaného materiálu vůči tělu člověka. Mezi další uplatnění je zahrnuto jeho využití jako adsorbentu, ochranného povlaku mramoru, fotokatalyzátoru v organických syntézách a při odstraňování těžkých kovů z vod.

V dnešní době se pracuje na výzkumech vylepšení různých laboratorních technik (např. plazmové rozprašování, elektroforéza, depozice) pro vyhovující dosažitelné parametry povlaku kovových protéz (stechiometrie a tloušťka). Vzhledem k tomu, že hydroxyapatit je velmi vhodný pro ochranu včleněných implantátů zabraňující korozním pochodům jak z hlediska strukturních, tak i z hlediska fyzikálně–chemických vlastností, je vysoká pravděpodobnost jeho účelnosti pro ochranu oceli, stejně jako je tomu i u ostatních fosforečnanů. Jelikož nebyla tato úvaha dříve detailněji studována, stala se hlavním tématem předložené disertační práce.

## 2 Cíle disertační práce

Tato disertační práce byla zaměřena na syntézu práškových materiálů na bázi hydroxyapatitu metodou založenou na srážení dusičnanu vápenatého a dihydrogenfosforečnanu amonného, následné úpravě pH, dekantaci, filtraci, promývání a v poslední fázi sušení a prosévání vzniklého bílého hydroxyapatitového prášku. Získané práškové vzorky byly následně vypáleny a poté charakterizovány dostupnými laboratorními technikami. Hlavní důraz byl kladen na zjištění morfologie, fázového složení a antikorozní efektivity pro ověření jako možného inhibitoru koroze.

Hlavní cíle předkládané disertační práce lze je shrnout v těchto několika bodech:

- výzkum a zhodnocení efektu zvolených syntézních podmínek metodou srážení (poměr Ca/P, pH, rychlost srážení) pro získání a tvorbu hydroxyapatitových práškových materiálů a následně laboratorní příprava;
- studium částečné substituce vápenatých iontů ve struktuře hydroxyapatitu dalšími vybranými prvky (hořčík, zinek, hliník, stroncium) a následné vyhodnocení jejich možné adaptace v hydroxyapatitové struktuře;
- charakterizace a popis fyzikálně–chemických vlastností čisté a dopované hydroxyapatitové fáze dostupnými laboratorními technikami např. s využitím optické mikroskopie, rentgenové difrakce, elektronové mikroskopie, spektroskopických metod a korozních zkoušek;
- ověření a následné zhodnocení vlivu podmínek srážení a částečné substituce dalšími prvky na korozně inhibiční účinek hydroxyapatitu.

## 3 Teoretická část

### 3.1 Anorganické pigmenty

Anorganické pigmenty jsou práškové látky, které po rozptýlení ve vhodném médiu (pojivo) vykazují krycí, vybarvovací či jiné speciální schopnosti. Prostředí, do kterého se pigmenty aplikují, je tzv. pojivo – jmenovitě jsou to např. keramické glazury, keramické hmoty, nátěrové hmoty, plasty, stavební hmoty atd. Pigmenty jsou dispergovány do pojiva za tvorby heterogenní směsi, avšak anorganické pigmenty se v pojivu nerozpouštějí. Vzniklá heterogenní směs vytváří nanášením (štetcem, poléváním, máčením, stříkáním) na pevném podkladu barevnou ochrannou vrstvu. Zpočátku byly anorganické pigmenty děleny do dvou skupin, a to na přírodní a uměle vyráběné pigmenty. V posledních letech jsou děleny již do tří skupin – základní pigmenty, speciální pigmenty a plniva. První skupinou jsou základní pigmenty, které se dále dělí na bílé (např.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnS}$ ), barevné (např.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeOOH}$ ,  $\text{CdS}$ ) a černé pigmenty (např. na základě C). Druhou skupinou jsou speciální pigmenty, které kromě krycí a vybarvovací schopnosti mají navíc nějakou speciální vlastnost. Jedná se o keramické (vysoká termická a chemická stabilita), antikorozi (korozně-inhibiční vlastnosti), lesklé a perleťové (lesklý či perleťový vzhled) a luminiscenční pigmenty (luminiscenční vlastnosti). Poslední skupinou jsou takzvaná plniva, což jsou práškové látky přidávané do různých systémů za účelem úpravy technologických vlastností či snížení ceny výsledných výrobků [1, 2]. V tabulce 1 je znázorněn základní přehled současného rozdělení anorganických pigmentů.

Tabulka 1: Rozdělení základních anorganických pigmentů

		Název pigmentu	Chemické složení	
Základní pigmenty	Bílé pigmenty	Titanová běloba	TiO <sub>2</sub> – anatas, rutil	
		Zinková běloba	ZnO (čistý)	
		Litopon	ZnS + BaSO <sub>4</sub>	
		Sachtolit	ZnS	
		Technický ZnO	ZnO s obsahem Pb	
		Olovnatá běloba	2PbCO <sub>3</sub> .Pb(OH) <sub>2</sub>	
		Síranová běloba	2PbSO <sub>4</sub> .PbO	
	Barevné pigmenty	železité	Železitá červeň	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
			Železitá žluť	α-FeO(OH)
			Železitá čern	FeO.Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		chromanové	Železitá hněd	směs železitých oxidů
			Chromová žluť	PbCrO <sub>4</sub> .PbSO <sub>4</sub>
			Chromová oranž	PbCrO <sub>4</sub> .PbO
		chromová červeň	Chromová červeň	PbCrO <sub>4</sub> .2PbO
		kadmiové	Kadmiová žluť	CdS
			Kadmiová červeň	Cd(S <sub>1-x</sub> Se <sub>x</sub> )
		železokyanidové modře	Berlínská modř	hexakyanokomplexy železito-železnato-draselné
			Turnbullova modř	
ultramaríny	Ultramaríny	hlinito-křemičitany sodné		
Černé	na základě C	Saze, grafit	C	
Speciální pigmenty	Keramické	Spinel I. typu	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
		Spinel II. typu	TiZn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
		Zirkon	ZrSiO <sub>4</sub>	
		Rutil	TiO <sub>2</sub>	
		Kassiterit	SnO <sub>2</sub>	
		Baddeleyit	ZrO <sub>2</sub>	
		Sfén	CaO.SnO <sub>2</sub> .SiO <sub>2</sub>	
		Granát	3CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .3SiO <sub>2</sub>	
	Lesklé a perleťové	Kovové destičky potažené oxidem	povrchově oxidovaná měď, destičky, hliníkové destičky potažené Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
		Potažené slídové destičky	TiO <sub>2</sub> /slída	
	Luminiscenční	Aktivátor Mn <sup>2+</sup>	Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , ZnS, Y <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	
Antikoroziční	Fosforečnanové pigmenty	Fosforečnan zinečnatý, orthofosforečnany, polyfosforečnany		
Plniva	Umělé	Běloba, saze, korund		
	Přírodní	Křídý, vápence, grafit		



## 3.2 Speciální anorganické pigmenty

V současné době je poměrně velká pozornost soustředěna na skupinu speciálních anorganických pigmentů. Jedná se o keramické, lesklé a perleťové, luminiscenční a antikorozi pigmentové prášky. Vysokoteplotní pigmenty, jsou díky své vysoké termické a chemické stabilitě sloučenin zařazeny do kategorie keramických pigmentů. Vyznačují se krystalickým charakterem, jejichž základ tvoří hostitelská mřížka, která je termicky stabilní (nad 1000 °C). Pro vytvoření takového pigmentu je nutný vysoký index lomu částic tvořících tento pigment vůči indexu lomu prostředí (pojivo), do kterého je rozptýlován [3]. Lesklé a perleťové pigmenty využívají k dosažení lesklého či zářivého efektu interferenci na tenkých optických vrstvách. Tyto pigmenty mohou být klasifikovány jako kovové destičky, oxid potažený vrstvičkou kovu či slídová destička potažená tenkou vrstvou vhodného oxidu (např.  $\text{TiO}_2$ ). Luminiscenční pigmenty (luminofoxy), což jsou jemně disperzní svítící tuhé částice, které jsou schopné emitovat záření vyvolané absorpcí světla (fluorescence, fosforescence) [2]. Poslední zajímavou skupinou jsou antikorozi pigmenty, které jsou detailněji popsány v následující kapitole.

## 3.3 Antikorozi pigmenty

Antikorozi pigmenty patří do skupiny speciálních anorganických pigmentů (SAP). Značí se jako práškové látky, nejčastěji anorganického charakteru, které se po aplikaci do povrchových systémů projevují korozně – inhibičními účinky a omezují tak rychlost koroze kovového povrchu [2, 3, 4]. Základním principem působení těchto pigmentů je zpomalení či zastavení elektrochemické reakce, tedy snížení potenciálového rozdílu.

Z pohledu funkčnosti antikorozi ochrany povrchu materiálu před korozními vlivy lze rozdělit anorganické pigmenty do následujících skupin:

- inhibiční (resp. antikorozi) pigmenty, které korozní procesy zpomalují či zcela zastavují; charakteristickými sloučeninami jsou např. suřík, fosforečnan zinečnatý;
- neutrální pigmenty, které nemají na průběh koroze vliv; jedná se především o sloučeniny jako oxid titaničitý, oxid hlinitý;
- stimulační pigmenty, jenž korozi značně urychlují, resp. napomáhají či podporují ji; jmenovitě jsou to saze a grafit.

V tabulce 2 je znázorněn přehled nejpoužívanějších antikoročních pigmentů současné doby.

*Tabulka 2: Přehled nejvyužívanějších antikoročních pigmentů [5]*

	<b>Název pigmentu</b>
Fosforečnany a jejich modifikace	Fosforečnan zinečnatý
	Fosforečnan zinečnato-hlinitý
	Modifikovaný trifosforečnan hlinitý
Křemičitany a jejich modifikace	Borokřemičitan vápenatý
	Fosfokřemičitan vápenato-barnatý
Kovové práškové pigmenty	Práškový zinek
	Práškový hliník
Boritany a jejich modifikace	Borofosforečnan vápenatý
	Metaboritan vápenatý
Oxidy kovů	Oxid zinečnatý
	Ferity
Bariérové pigmenty	Železitá slída
	Skleněné vločky
Molybdenany a jejich modifikace	Molybdenan zinečnatý
	Molybdenan zinečnato-vápenatý
	Fosfomolybdenan zinečnatý

### **3.3.1 Mechanismus působení antikoročních pigmentů**

Hlavním důvodem rozšíření antikoročních pigmentů v současné době jsou přísnější hygienické a ekologické limity, které apelují k nahrazení toxických olovnatých a chromanových pigmentů netoxickými, ale značně efektivními pigmenty [6].

Antikoroční pigmenty lze charakterizovat z pohledu jejich funkčnosti jako inhibitorů koroze jako látky, které po aplikaci do korozivního prostředí v nízké koncentraci zpomalují rychlost korozních procesů či je zcela blokují. Tyto pigmenty přispívají k eliminaci korozních procesů zvyšováním pravděpodobnosti elektrochemické reakce, která vytváří na povrchu kovu ochranný film (povlak) a současně zlepšují jeho fyzikálně–mechanické vlastnosti jako např. přilnavost, pružnost, absorpce UV záření či minimalizace průniku vody (synergický efekt) [4, 6]. Jev, který vzniká samovolnou či řízenou tvorbou ochranné vrstvy na povrchu kovu, která zabraňuje korozi, se nazývá pasivace (katodická a anodická; oxidativní). Je to tedy schopnost poskytnout kovu pasivní povrch. To tedy znamená zvýšení

elektrického odporu nátěrového filmu (povlaku) na povrchu katody. Toto zvýšení odporu na povrchu katody může být zapříčiněno např. tvorbou nerozpustné sraženiny s hydroxylovými ionty díky inhibitorům zinku, hořčíku či manganu, v kyselých roztocích zvýšením polarizace na základě zvýšení koncentrace kladně nabitých vodíkových iontů či v neutrálních roztocích, kdy se vodíkové ionty adsorbují na povrch a posléze redukují anodickou aktivitu. Jednou z dalších možností je např. neutralizace stimulátorů koroze, což jsou sírany, chloridy, a kyseliny [3, 4, 6].

Inhibice je dosaženo interakcí mezi antikoročním pigmentem a povrchem kovu, jejichž výsledkem je tvorba ochranného inhibičního povrchového povlaku. Dle mechanismu působení korozního inhibitoru jsou následně rozděleny na katodické a anodické inhibitory [6].

Anodické typy inhibitorů (pasivátory) jsou látky, které zpomalují anodickou reakci, při které přechází ionty železa z kovové mřížky do roztoku ( $2 \text{Fe} \rightarrow 2 \text{Fe}^{2+} + 4 \text{e}^-$ ). Tyto látky následně vytvářejí sami nebo za pomoci vzdušného kyslíku na povrchu kovu pasivní ochrannou vrstvu oxidického charakteru. Anodické inhibitory jsou efektivní pouze tehdy, pokud je jejich přítomnost v prostředí v dostatečném množství. Při poklesu jejich koncentrace by byl účinek obrácený a způsobily by jak podporu korozních pochodů, tak i nerovnoměrné napadení povrchu. Mezi hlavní zástupce těchto inhibitorů patří dusitany, chromany, křemičitany, fosforečnany a další [3, 7, 8].

Katodické typy inhibitorů ovlivňují průběh katodové reakce tím, že ji zpomalují svou redukcí na povrchu kovu a usnadňují redukcí složek prostředí snížením přepětí katodické reakce ( $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ ). Mezi takové zástupce jsou zařazeny sloučeniny, které tvoří nerozpustné hydroxidy, např. sloučeniny vápníku, zinku a hořčíku [3, 7, 8].

V případě antikoročních pigmentů je velmi důležité nejen to, jakým mechanismem ovlivňují rychlost korozních procesů, ale také snadnost, s jakou je pigment uvolňován do korozního prostředí. V případě, že je pigment snadno rozpustný, dojde k rychlému vyčerpání a k vzniku puchýřků způsobených osmotickými procesy. Z hlediska uvolňování pigmentů lze tyto procesy klasifikovat do několika skupin, a to na acidobazické reakce s hydrolyzou, výměnu iontů a rozpouštění pigmentů [2-4]. Prioritním významem použití inhibitorů koroze spočívá v jejich schopnosti zvyšovat účinnost antikoročních pigmentů [9].

### 3.3.2 Druhy antikoročních pigmentů

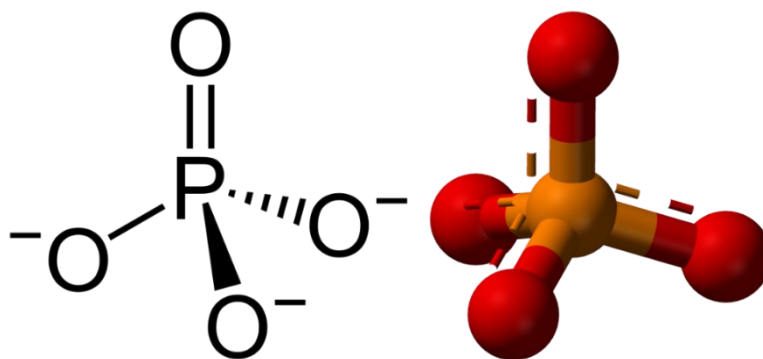
#### 3.3.2.1 Organické antikoroční pigmenty

Na rozdíl od anorganických pigmentů se jedná o velmi málo rozpustné organické látky nebo kovové soli organických kyselin (např. zinečnatá sůl kyseliny nitroisofthalové, zink-merkaptobenzol atd.). Využívají se převážně v pojivech jako přídavek k anorganickým pigmentům za účelem zesílení jejich funkčnosti zejména v počáteční fázi korozního působení. Prvotně byly vyvinuty jako náhrada za toxické antikoroční pigmenty na bázi olova a chromanů [4].

#### 3.3.2.2 Anorganické antikoroční pigmenty

##### 3.3.2.2.1 Fosforečnanové pigmenty

Fosforečnanový nebo také fosfátový či orthofosforečnanový iont  $\text{PO}_4^{3-}$ , je odvozen od kyseliny trihydrogenfosforečné odstraněním tří protonů  $\text{H}^+$ . Odstraněním jednoho či dvou protonů je získán dihydrogenfosforečnanový iont  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , a hydrogenfosforečnanový ion  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Tyto názvy se také používají pro soli těchto aniontů, jako např. dihydrogenfosforečnan amonný a fosforečnan sodný. Fosforečnanový ion má molární hmotnost  $94,97 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , který se skládá z centrálního atomu fosforu obklopeného čtyřmi atomy kyslíku v čtyřbokém uspořádání. Jedná se o konjugovanou bázi hydrogenfosforečnanového iontu  $\text{H}(\text{PO}_4)^{2-}$ , která je konjugovanou bází dihydrogenfosforečnanového iontu  $\text{H}_2(\text{PO}_4)^-$ , což je konjugovaná báze kyseliny trihydrogenfosforečné,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  [10]. Prostorové uspořádání fosforečnanového iontu i jeho 3D zobrazení je znázorněno na obrázku 1.



Obrázek 1: Prostorový vzorec a 3D uspořádání fosforečnanového iontu [11]

Většina fosforečnanů není za standardních podmínek (teploty a tlaku) rozpustná ve vodě. Důvodem rozšíření fosforečnanových pigmentů v posledních dekádách jsou přísnější

hygienické a ekologické limity, které apelují k nahrazení toxických olovnatých a chromanových pigmentů netoxickými, ale značně efektivními pigmenty [6].

Bezpečnější alternativou za nežádoucí toxické pigmenty jsou považovány v současné době pigmenty založené na bázi fosforečnanů, které patří k nepoužívanější a nejvýznamnější skupině pigmentů, které dosáhly statutu „netoxických“ antikoročních pigmentů [4, 8, 9, 12]. Využívají se jako přísada do organických nátěrových hmot, kde poskytují snadno použitelnou a účinnou ochranu kovů proti atmosférické korozi. Fosforečnanové pigmenty jsou považovány za spolehlivé kineticky aktivní korozní inhibitory, které jsou schopné ovlivňovat rychlost korozního procesu. Mechanismus inhibičního působení fosforečnanů se skládá z řady nezávislých procesů [13, 14].

Aniontová část fosforečnanových inhibitorů není oxidačně-redukčně aktivní, a proto není schopna podnítit tvorbu ochranných oxidovaných vrstev na povrchu kovového materiálu. K tomu jsou zapotřebí tzv. pasivátory (např. kyslík, hydroxylová skupina), které jsou zastoupeny ve vodném prostředí. Poté dochází k vytvoření ochranného filmu (povlaku), který se skládá z oxidů kovů či hydroxidů, a fosforečnanové anionty ustalují a vyztužují vzniklou ochrannou oxidickou vrstvu mechanismem uzavírání pórů. Produkce této posílené pasivní vrstvy v aktivních oblastech koroze snižuje rychlost elektrochemické reakce, či zcela blokuje korozní procesy. Klíčovým příspěvkem na celkové inhibiční aktivitě fosforečnanů je tzv. mechanismus uzavírání pórů [13].

Kationtová část fosforečnanových inhibitorů stanovuje důležité fyzikálně-chemické vlastnosti pigmentů, a to jejich rozpustnost a pH okolního prostředí, avšak se nepodílí na inhibiční aktivitě. Malá rozpustnost pigmentových částic může vést k účasti na chemických reakcích inhibujících korozi. pH okolního prostředí ovlivňuje kinetiku korozních reakcí a pasivaci vzniklého produktu [13].

Antikoroční pigmenty fosforečnanového typu lze rozdělit na jednoduché fosforečnany (orthofosforečnany), modifikované fosforečnany, modifikované polyfosforečnany a kondenzované fosforečnany [3, 4, 8].

#### **3.3.2.2.1.1 Fosforečnan zinečnatý**

Za účelem nahrazení olovnatých a chromanových pigmentů byla velká pozornost věnována fosforečnanu zinečnatému. Dnes je fosforečnan zinečnatý jedním z nejčastěji používaných antikoročních pigmentů obsahujících fosforečnany. Všestrannost této

formulace díky extrémně nízké rozpustnosti ve srovnání s chromanem a jinými pigmenty, a proto nižší reaktivitě vedla k jejímu ekonomickému významu na trhu. Fosforečnan zinečnatý lze použít v široké škále systémů na bázi pryskyřice [15, 16]. Norma ISO 6745 s názvem zinkové fosfátové pigmenty pro barvy definuje pigment fosforečnanu zinečnatého jako bílý pigment inhibující korozi, který se skládá převážně z dihydrátu fosforečnanu zinečnatého ( $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ) či ze směsi dihydrátu a tetrahydrátu fosforečnanu zinečnatého ( $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ) nebo převážně tetrahydrátu fosforečnanu zinečnatého. Pokud se jedná o vliv chování při ochraně proti korozi, norma ISO 6754 uvádí, že vlastnosti různých pigmentových typů fosforečnanu zinečnatého se mohou lišit [17]. Hlavní požadavky na vlastnosti produktu fosforečnanů zinečnatých jsou shrnuty v tabulce 3.

*Tabulka 3: Požadavky na kvalitu fosforečnanu zinečnatého*

<b>Charakteristika</b>	<b>Požadavek</b>	<b>Jednotka</b>
Zinek jako Zn	50,5-52	%
Fosfor jako PO <sub>4</sub>	47-49	%
Konduktivita	max. 154	$\mu S \cdot cm^{-1}$
pH	6-8	-
Hustota	3-3,6	$g \cdot cm^{-3}$
Sítový zůstatek	max. 0,5	%
Barva	bílá	-

Fosforečnany zinečnaté se obvykle vyrábějí v průmyslovém měřítku mokrou chemickou reakcí zahrnující oxid zinečnatý (ZnO) a kyselinu trihydrogenfosforečnou (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), následovanou filtrací, promýváním, sušením a mletím. Funkční vlastnosti pigmentů fosforečnanu zinečnatého se připisují chemické účinnosti a schopnosti tvořit adhezní a inhibiční komplexy na povrchu substrátu. Kromě toho je v případě fosforečnanu zinečnatého také důležitá jeho elektrochemická účinnost, přednostně v anodických oblastech, poněvadž malé množství fosforečnanu zinečnatého bude hydrolyzovat za vlhkých podmínek. Tvrdí se, že výsledkem této reakce je tvorba hydroxidu zinečnatého a sekundárních fosforečnanových iontů, které jsou schopny vytvářet ochranné vrstvy na povrchu kovu v anodických oblastech [16, 18, 19]. V literatuře se také diskutuje, že při vlhkých podmínkách mohou zásadité komplexy vznikat reakcí fosforečnanu zinečnatého s anorganickými ionty nebo s karboxylovými skupinami použité pryskyřice, které vedou reakcí s ionty kovů k takzvané adhezi, zesíťování a tvorbě komplexů inhibitorů [16, 18-

20]. Za předpokladu, že hydrolyzační proces je předpokladem účinnosti fosforečnanů zinečnatých, znamená to, že takové pigmenty potřebují určitou dobu, než se stanou aktivními [20]. To vede k závěru, že fosforečnany zinečnaté nemají dobře známou elektrochemickou účinnost chromátových pigmentů. Tvorba produktů hydrolýzy v případě fosforečnanu zinečnatého závisí na propustnosti ochranného povlaku, kdy tato propustnost je ovlivněna typem použité pryskyřice, zejména pak hodnotou PVC (Pigment Volume Concentration). To znamená, že výběr pryskyřice, pigmentů a plniv a celková formulace má významný vliv na chování ochranných povlaků proti korozi obsahujících fosforečnan zinečnatý [16, 20]. Navrhovaný mechanismus působení fosforečnanu zinečnatého souvisí spíše s teoretickými úvahami než s plně prokázanými znalostmi, avšak praktické zkušenosti ukázaly, že fosforečnan zinečnatý je aktivní antikorozi pigment, ale ochranného účinku olovnatých a chromanových pigmentů lze dosáhnout pouze v určitých systémech [21].

#### **3.3.2.2.1.2 Jednoduché orthofosforečnany**

Orthofosforečnany jsou velmi důležité ve skupině fosforečnanů, a to jak z hlediska jejich klíčových vlastností v biochemii, biogeochemii a ekologii, tak i ekonomického významu pro zemědělství a průmysl. Přidání a odstranění fosfátových skupin (fosforylace a defosforylace) jsou klíčovými kroky buněčného metabolismu [10]. Důležitým aspektem fosforečnanů v biologických systémech je jeho využití jako strukturní materiál kostí a zubů. Tyto struktury jsou tvořeny z krystalického fosforečnanu vápenatého ve formě hydroxyapatitu [22].

#### **3.3.2.2.1.2.1 Orthofosforečnan vápenatý**

Z pohledu chemického složení se fosforečnany vápenaté skládají ze tří hlavních prvků, a to z vápníku s oxidačním číslem +2, fosforu s oxidačním číslem +5 a kyslíku s oxidačním číslem -2. Fosforečnanovou skupinu  $\text{PO}_4^{3-}$  lze rozpoznat podle strukturálních poloh na -meta ( $\text{PO}_3^-$ ), -pyro ( $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ) a -poly ( $(\text{PO}_3)_n^{n-}$ ). Tyto fosforečnany jsou mírně rozpustné ve vodě, avšak všechny tyto látky jsou rozpustné v kyselém prostředí. Důležitými parametry pro rozeznání jednotlivých fosfátových fází jsou molární poměry vápníku ku fosforu (Ca/P) a jejich rozpustnost. Základní přehled fosforečnanů vápenatých, včetně jejich vlastností, je stručně sumarizován v tabulce 4.

Tabulka 4: Přehled molárních poměrů Ca/P, chemických vzorců a rozpustnosti některých minerálů orthofosforečnanu vápenatého [23, 24]

Ca/P	Sloučenina	Chemický vzorec	Rozpustnost 25 °C, -log(K <sub>sp</sub> )	Rozpustnost produktu při 37 °C
0,5	Monohdrát dihydrogenfosforečnanu vápenatého	Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	1,14	~
1,0	Dihdrát hydrogenfosforečnanu vápenatého (brushit)	CaHPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	6,59	1,87 × 10 <sup>-7</sup> M <sup>2</sup>
1,0	Hydrogenfosforečnan vápenatý (monetit)	CaHPO <sub>4</sub>	6,90	9,2 × 10 <sup>-7</sup> M <sup>2</sup>
1,33	Hydrogenfosforečnan oktavápenatý	Ca <sub>8</sub> (HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	96,6	2,5 × 10 <sup>-99</sup> M <sup>16</sup>
1,2- 2,2	Amorfní hydrogenfosforečnan vápenatý	Ca <sub>x</sub> H <sub>y</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>n</sub> ·nH <sub>2</sub> O, n = 3-4,5; 15-20% H <sub>2</sub> O	~	~
1,5	α-Fosforečnan vápenatý (α-TCP)	α-Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	25,5	2,8 × 10 <sup>-29</sup> M <sup>5</sup>
1,5	β-Fosforečnan vápenatý (β-TCP)	β-Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	28,9	2,5 × 10 <sup>-30</sup> M <sup>5</sup>
1,5- 1,67	Hydroxyapatit s nedostatkem vápníku	Ca <sub>10-x</sub> (HPO <sub>4</sub> ) <sub>x</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6-x</sub> ·x(OH) <sub>2-x</sub> ; (0<x<1)	~ 85,1	~
1,67	Hydroxyapatit	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub>	116,8	5,5 × 10 <sup>-118</sup> M <sup>18</sup>
1,67	Fluorapatit	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> F <sub>2</sub>	120,0	5,0 × 10 <sup>-123</sup> M <sup>18</sup>
2	Tetrakalciumfosfát (hilgenstockit)	Ca <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	38-44	~

Rozpustnost se udává jako záporný logaritmus iontového produktu daných chemických vzorců (s výjimkou hydrátové vody) s koncentracemi v jednotkách mol · l<sup>-1</sup> (M) (~ není přesně změřeno). Krystalografická data zvolených fosforečnanů jsou shrnuta v tabulce 5.



Tabulka 5: Základní krystalografické informace vybraných fosforečnanů vápenatých [23-25]

Sloučenina	Prostorová skupina	Mřížkové parametry
Dihydrát hydrogenfosforečnanu vápenatého	Monoklinická $I_a$	$a = 5,812(2)$ , $b = 15,180(3)$ , $c = 6,239(2)$ Å, $\beta = 116,42(3)^\circ$
Hydrogenfosforečnan vápenatý	Triklinická $P1$	$a = 6,910(1)$ , $b = 6,627(2)$ , $c = 6,998(2)$ Å, $\alpha = 96,34(2)^\circ$ , $\beta = 103,82(2)^\circ$ , $\gamma = 88,33(2)^\circ$
Hydrogenfosforečnan oktavápenatý	Triklinická $P1$	$a = 19,692(4)$ , $b = 9,523(2)$ , $c = 6,835(2)$ Å, $\alpha = 90,15(2)^\circ$ , $\beta = 92,54(2)^\circ$ , $\gamma = 108,65(1)^\circ$
$\alpha$ -Fosforečnan vápenatý	Monoklinická $P2_1/a$	$a = 12,887(2)$ , $b = 27,280(4)$ , $c = 15,219(2)$ Å, $\beta = 126,20(1)^\circ$
$\beta$ -Fosforečnan vápenatý	Romboedrická $R3Ch$	$a = b = 10,4183(5)$ , $c = 37,3464(23)$ Å, $\gamma = 120^\circ$
Hydroxyapatit	Monoklinická $P2_1/b$ , Hexagonální $P6_3/m$	$a = 9,84214(8)$ , $b = 2a$ , $c = 6,8814(7)$ Å, $\gamma = 120^\circ$ , $a = b = 9,4302(5)$ , $c = 6,8911(2)$ Å, $\gamma = 120^\circ$
Fluorapatit	Hexagonální $P6_3/m$	$a = b = 9,367$ , $c = 6,884$ Å, $\gamma = 120^\circ$

### 3.3.2.2.1.3 Modifikované orthofosforečnany

Jak je uvedeno v kapitole 3.3.2.2.1.1., fosforečnan zinečnatý, i když má mnoho žádoucích vlastností jako antikorozi pigment, neproказuje stupeň ochrany proti korozi, kterou nabízejí olovnaté a chromanové pigmenty [26]. Proto se pigmentový průmysl soustředil na vývoj pigmentů na bázi fosforečnanů se zdokonalenými vlastnostmi. Řízenými chemickými modifikacemi s ohledem k různým hlediskům s vhodnými prvky a sloučeninami spojenými s optimalizací výrobních procesů je možné zlepšit účinnost fosforečnanu zinečnatého pro mnoho aplikací [20, 21]. Přehled modifikovaných orthofosforečnanových pigmentů, které získaly ekonomický význam, je uveden v tabulce 6. Při pohledu na tabulku 6 je zřejmé, že pigmentový průmysl vyvinul několik variant fosforečnanu zinečnatého pro zlepšení funkčních vlastností. Tento vývoj byl možný při zohlednění účinku synergických hodnot [27].

Tabulka 6: Antikoroziční pigmenty na bázi orthofosforečnanů [16]

<b>Produkt</b>	<b>Modifikace</b>
Fosforečnan hlinito-zinečnatý	s fosforečnanem hlinitým
Základní fosforečnany zinečnaté	obsahující základní komponenty (ZnO) částečně s odlišně zpracovanými organickými sloučeninami
	částečně s molybdenanem zinečnatým / vápenatým
	částečně se zásaditým boritanem zinečnatým
	částečně s fosforečnanem železitým / vápenatým / draselným / barnatým
	částečně s fosforečnanem hlinitým a molybdenanem zinečnatým
	částečně s upravenými anorganickými sloučeninami
Fosforečnany bez obsahu zinku	variace kationtů, např. s fosforečnanem vápenatým / hořečnatým

#### 3.3.2.2.1.4 Modifikované polyfosforečnany

Během výzkumu antikorozičních pigmentů se zdokonalenými vlastnostmi ve srovnání s fosforečnanem zinečnatým se výzkum dále zaměřil na vývoj takzvaných modifikovaných polyfosforečnanových pigmentů. Modifikované polyfosforečnanové pigmenty, které mají dnes praktický význam, jsou převážně reakčními produkty kyselého tripolyfosforečnanu hlinitého se sloučeninami na bázi zinku, stroncia, vápníku a hořčíku (tabulka 7).

Tabulka 7: Antikoroziční pigmenty na bázi polyfosforečnanů [16]

<b>Produkt</b>	<b>Modifikace</b>
Fosforečnan hlinito-zinečnatý	s fosforečnanem hlinitým
	částečně s křemičitanem vápenatým
	částečně s chromanem strontnatým
Fosforečnan hlinitý bez zinku	s fosforečnanem strontnatým / hořečnatým / barnatým
	s křemičitanem vápenatým
	částečně s upravenými anorganickými sloučeninami

Vývojové aktivity ve spojení s polyfosforečnanovými pigmenty byly zaměřeny na vysoký chelatační potenciál kyselého tripolyfosforečnanu hlinitého s kovovými ionty [28]. Ačkoli využití synergických účinků není pro průmysl pigmentů a povlaků nové, vede

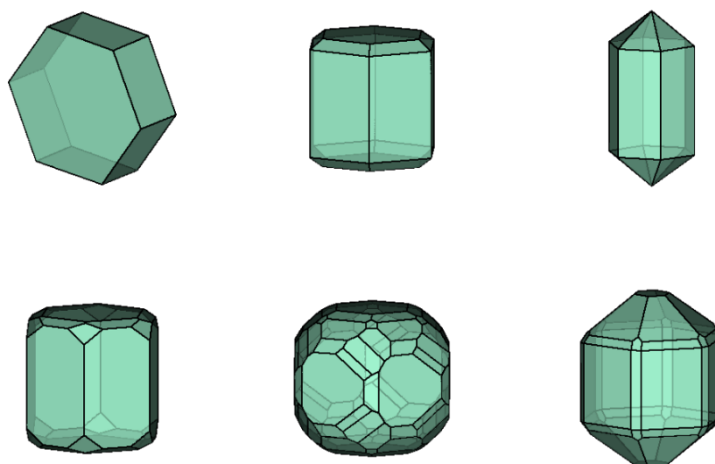
k velmi zajímavým výsledkům v oblasti antikoročních pigmentů. Nedávné výzkumné práce uvádějí, že při použití pigmentu na bázi fosforečnanů v kombinaci s organickým inhibitorem koroze lze pozorovat speciální synergické efekty. Vzhledem k použití takové kombinace může existovat možnost zlepšit ochranu podkladu během počáteční fáze expozice, což povede ke zlepšení dlouhodobé ochrany ve speciálních aplikacích [27]. Jak již bylo diskutováno výše, vývoj modifikovaných orthofosforečnanů a polyfosforečnanů byl možný díky využití synergií. Klíčovým rysem nejvíce modifikovaných pigmentů na bázi fosforečnanů je jejich kompatibilita se širokou škálou pryskyřic. Přestože modifikovaná fosforečnanová antikoroční činidla vykazují širokou kompatibilitu, je vhodné zvolit takové pigmenty, které jsou doporučeny dodavatelem pigmentu pro jakoukoliv konkrétní aplikaci [16, 27]. To je jeden z důvodů, proč pigmentový průmysl pracuje na vývoji pigmentů na bázi fosforečnanů pro univerzální aplikace.

### 3.4 Apatit

Apatit vzniká krystalizací z magmatu či nahromaděných zbytků organických látek, tzv. fosforitů. Jedná se o velmi hojný akcesorický minerál, který je jednou ze základních složek hornin (obsah v hornině do 4 %). Apatit je jedním z nejrozšířenějších fosfátů v zemské kůře, který vzniká za velmi rozsáhlých podmínek od magmatické činnosti až po sedimentaci. Vyskytuje se v magmatických horninách, nejčastěji v žulách a gabru [29].

Všeobecný vzorec pro sloučeniny apatitového typu je  $M_{10}(XO_4)_6Z_2$ , kde  $M^{2+}$  je kov s anionty  $XO_4^{3-}$ , a Z. Kationtovou polohu M mohou zastupovat kationty kovů s koordinací 7-9, což jsou např. Ba, Sr, Mg, Zn a Ca. Poloha X zahrnuje atomy s tetraedrickou koordinací, např. Si, V, As a P. Poslední poloha Z obsahuje anionty koordinované třemi kationty X, jako např. Cl, F, O a OH [30-33]. V současnosti se pod názvem apatit rozumí celá škála minerálů podobného chemického typu. Mezi nejznámější a nejvyskytovanější druhy patří fluorapatit ( $Ca_{10}(PO_4)_6(F)_2$ ), chlorapatit ( $Ca_{10}(PO_4)_6(Cl)_2$ ), uhličitanhydroxylapatit ( $Ca_5(PO_4, CO_3)_3(OH)$ ), uhličitanfluorapatit ( $Ca_5(PO_4, CO_3)_3(F)$ ), stronciumapatit ( $(Sr, Ca)_5(PO_4)_3(OH, F)$ ) a hydroxyapatit ( $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ) [34]. Z hlediska fyzikálně-chemických vlastností se jedná o poměrně tvrdý minerál, který má dle Mohsovy stupnice hodnotu tvrdosti 5, jeho hustota se pohybuje v rozmezí 3,16 – 3,22  $g \cdot cm^{-3}$ , nejčastěji se nachází v šesterečné (hexagonální) krystalové soustavě, jeho vryp má bílé zbarvení, nepravidelný lom, štěpnost nezřetelná a lesk na krystalových plochách je skelný, na lomných plochách matný. Apatit patří do skupiny fosfátových minerálů, které

se v přírodě vyskytují v celé škále palet barevných odstínů v závislosti na jeho chemické příměsi (Mg, La, Ce, Mn, Sr, Y, Na atd.) a to přes zelenou, žlutou, fialovou, bezbarvou, hnědou, šedou, k růžové až modré barvě. Z pohledu krystalové morfologie mají jeho krystaly tabulkovité, sloupcovité, jehlicovité, zrnité a kusové tvary. Nejčastěji se nachází v podobě krátkých či dlouhých sloupcovitých až jehlicovitých krystalů a má tendenci vytvářet zrnité, tabulkovité a sloupcovité agregáty (obrázek 2) [29, 35].



*Obrázek 2: Krystalové morfologie hydroxyapatitu [34]*

Apatit se používá v chemickém průmyslu pro výrobu fosforu, kde se z něho následně získává surovina pro výrobu kyseliny trihydrogenfosforečné, hnojiv a dalších sloučenin fosforu. Velice zajímavá aplikace je v oblasti biologie, kdy se jeho mikroskopické krystalky vyskytují v kostech a zubech všech obratlovců včetně člověka [35]. Biologicky produkováný fosforečnan vápenatý má obvykle nanokrystalickou strukturu v rozmezí až několika stovek nanometrů. Při kombinaci s polymerními materiály, jako je například kolagen, prokazuje na makroskopické i mikroskopické úrovni strukturu podobnou zubní sklovině a kostem. Je tedy dokázáno, že nanokrystalický fosforečnan vápenatý napodobuje rozměry kalcifikované tkáně. Pomocí tohoto zjištění mohou být fosforečnany díky své bioaktivitě a biokompatibilitě využity jako biomateriály [36, 37].

Studie apatitových minerálů z hlediska jejich syntézy jsou složité, neboť existují různé způsoby vytvoření fází fosforečnanu vápenatého. Jedním ze zástupců těchto minerálů je hydroxyapatit, který má nejnižší rozpustnost, upřednostňuje svou tvorbu za neutrálních či zásaditých podmínek syntézy. Při nízkých hodnotách pH, tedy v kyselém prostředí syntézy, dochází k výskytu fází dihydrátu hydrogenfosforečnanu vápenatého (brushit)

a fosforečnanu oktavápenatého. I při dodržení ideálních precipitačních podmínek mohou nastat případy, kdy vznikají nestechiometrické precipitáty, tedy hydroxyapatity s nedostatkem vápníku. Dihydrát hydrogenfosforečnanu vápenatého a fosforečnan oktavápenatý jako potenciální výchozí látky, mohou zapříčínovat vznik apatitové fáze. V biologických apatitech jsou tyto prekurzory nalezeny pouze při patologickém vápenatění (kalcifikaci), kdy hodnoty pH jsou poměrně nízké. Při běžné „in-vivo“ kalcifikaci nejsou tyto fáze identifikovány, což vypovídá o tvorbě výchozího amorfního hydrogenfosforečnanu vápenatého s následnou přeměnou na apatit či začlenění dalších prekurzorů [23, 37].

### 3.5 Hydroxyapatit

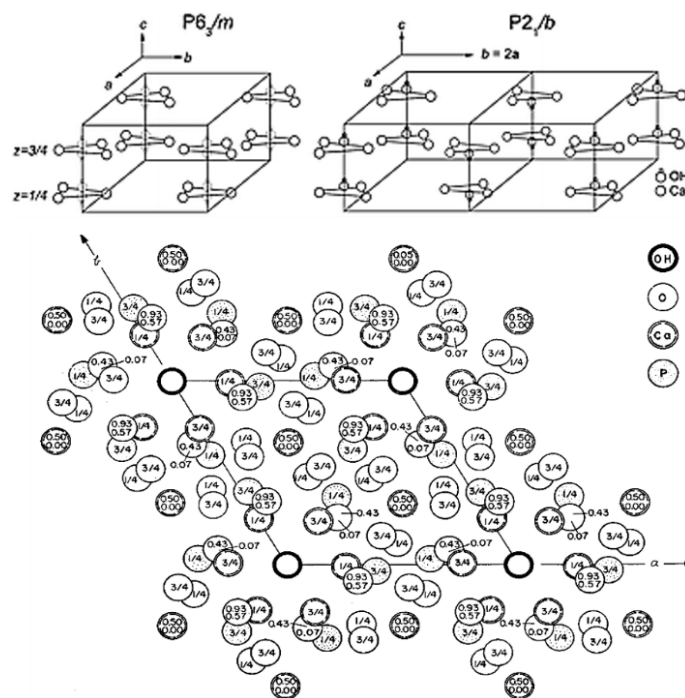
Ze skupiny orthofosforečnanů vápenatých se v dnešní době stal nejvíce zkoumaným fosforečnanem hydroxyapatit (hydroxylapatit, HA, HAP), kdy díky své vynikající biokompatibilitě a bioaktivitě je jeho značná pozornost soustředěna zejména v medicíně (ortopedii), kde tyto sloučeniny mají částečně či zcela nahradit kostní tkáň. Jde o přirozenou formu vápníku a fosforu, tedy apatitu s chemickým vzorcem  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ , ale jelikož krystalová struktura zahrnuje dvě molekuly, je chemický vzorec nejčastěji psán ve tvaru  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Všeobecný vzorec pro sloučeniny apatitového typu je  $\text{M}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Z}_2$ , kdy pro hydroxyapatitovou strukturu platí, M je  $\text{Ca}^{2+}$ , X je  $\text{P}^{5+}$  a polohu Z zastupuje hydroxylová skupina  $\text{OH}^-$  [30-33]. Krystaly hydroxyapatitu a čistý bílý hydroxyapatitový prášek je znázorněn na obrázku 3.



Obrázek 3: Mateční hornina s krystaly hydroxyapatitu [36, 38] a laboratorně syntetizovaný prášek HAP

### 3.5.1 Struktura a morfologie hydroxyapatitu

Hydroxyapatit se vyskytuje ve dvou různých krystalografických modifikacích – hexagonální a monoklinické. Z těchto dvou modifikací se nejčastěji vyskytuje v hexagonálním systému. Hexagonální systém patří do prostorové skupiny  $P6_3/m$ , která se vyznačuje hexagonální rotační symetrií a rovinným odrazem s mřížkovými parametry  $a = b = 0,942$  nm a  $c = 0,689$  nm. Monoklinický systém je charakterizován prostorovou skupinou  $P2_1/b$  s mřížkovými parametry  $a = 0,980$  nm,  $b = 0,200$  nm a  $c = 0,688$  nm [36, 39]. Základní krystalové modifikace hydroxyapatitu jsou zobrazeny na obrázku 4.



Obrázek 4: Krystalografická modifikace hydroxyapatitu [36, 40]

Monoklinický systém hydroxyapatitu je více uspořádaný, termodynamicky stabilní a je konstruován řadou fosfátových iontů, které se nacházejí podél osy  $a$  s vápenatými ionty a hydroxylovými ionty umístěnými mezi fosforečnanovými skupinami. Vápenaté ionty jsou uspořádány ve dvou trianglech podél dvou hydroxylových iontů, které jsou orientovány střídavě nahoru a dolů a nacházejí se ve spodních či horních rovinách iontů vápníku [23, 36].

Hexagonální krystalografická soustava se nejčastěji vyskytuje v přírodních apatitech. Jeho struktura je velmi obdobná monoklinickému systému HAP, avšak řady vápenatých a hydroxylových skupin jsou umístěny v rovnoběžných pásmech. V těchto pásmech se snáze objevují iontové substituce, což může indikovat různé změny ve struktuře přírodních

apatitů. V hexagonálních strukturách HAP jsou hydroxylové skupiny ve srovnání s monoklinickou formou vně každé vrstvy více neuspořádané a směřují ve struktuře střídavými orientacemi nahoru a dolů. Tato detekovaná napětí jsou nahrazena iontovými vakancemi (nestechiometrická hexagonální fáze HAP) či substitucí. Stechiometrický HAP se prokazuje atomovým poměrem vápníku ku fosforu 1,67 (10/6) [23, 41].

### 3.5.2 Fyzikálně–chemické vlastnosti hydroxyapatitu

Díky biokompatibilitě hydroxyapatitu je jeho křehkost pro objemové implantáty využita jen ve velmi malých rozměrech a místech s nízkým mechanickým zatížením (např. výplň kostních defektů, zubní či ortopedická chirurgie) či ve formě kompozitů jako povlaky kovových protéz či zubních náhrad. Níže v tabulce 8 jsou uvedeny základní vlastnosti hydroxyapatitu.

Tabulka 8: Vybrané základní vlastnosti hydroxyapatitu [31, 39]

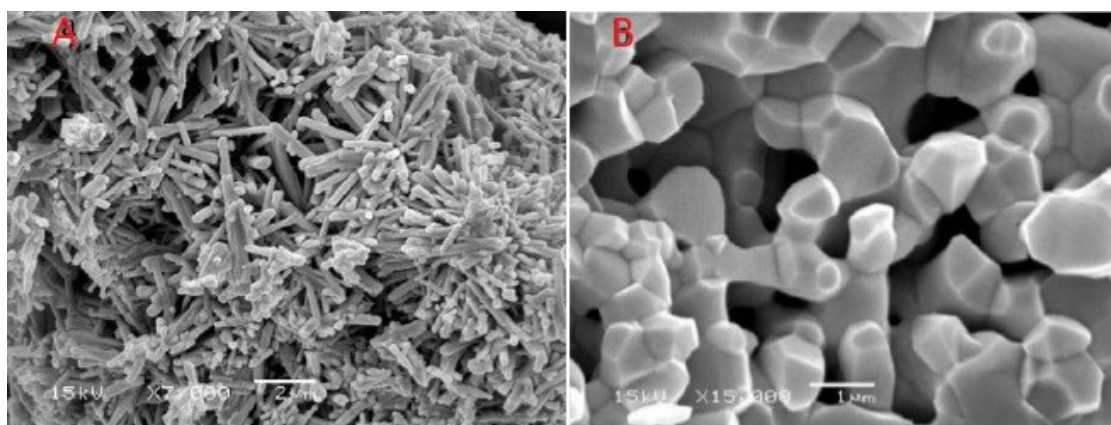
Vlastnost	Hodnota	Poznámky
Lomová houževnatost	$\sim 1,0 \text{ MPam}^{1/2}$	lidská kost: $2-12 \text{ MPam}^{1/2}$
Lomová energie	$2,3-20 \text{ J/m}^2$	pokud je v mokřém prostředí Weibullův model nízký ( $\sim 5-12$ )
Pevnost v ohybu hustého HAP	$38-250 \text{ MPa}$	
Pevnost v tlaku hustého HAP	$120-900 \text{ MPa}$	
Pevnost v tahu hustého HAP	$38-300 \text{ MPa}$	
Pevnost v ohybu porézního HAP	$2-11 \text{ MPa}$	
Pevnost v tlaku porézního HAP	$2-100 \text{ MPa}$	
Pevnost v tahu porézního HAP	$\sim 3 \text{ MPa}$	pevnost se zvyšuje exponenciálně s rostoucí porozitou; porézní HAP-biokeramika je méně odolná lomu v porovnání s hustou HAP-biokeramikou
Youngův modul hustého HAP	$35-120 \text{ GPa}$	zubní sklovina: $\sim 74 \text{ GPa}$ ; zubovina: $\sim 21 \text{ GPa}$ ; kost: $\sim 18-22 \text{ GPa}$
Superplasticita hustého HAP	$1000-1100 \text{ }^\circ\text{C}$	deformační mechanismus založený na kluzu po hranách zrn



Během posledních několika desetiletí byl proveden rozsáhlý výzkum k objasnění podmínek slinování (spékání, sintrování) a vlivu práškových vlastností na zhutnění, mikrostrukturu, fázovou stabilitu a mechanické vlastnosti hydroxyapatitu [42-44].

### 3.5.2.1 Slinování (spékání, sintrování)

Proces slinování (resp. spékání, sintrování) hydroxyapatitu je klasifikován jako dvoustupňový proces. Během počátečního stupně dochází k postupnému zvyšování hustoty hydroxyapatitu s rostoucí teplotou slinování, což je spojeno se srůstáním částic a tvorbou krčků mezi práškovými částicemi (obrázek 5). Dále dochází k odstraňování vlhkosti, uhličitanu a těkavých látek (dusičnany, amoniak, organické sloučeniny) ve formě plynných produktů [39]. V některých studiích zabývajících se charakterizací hydroxyapatitu bylo prokázáno, že pro HAP s nedostatkem vápníku a pro stechiometrický HAP při teplotách slinování 900-1000 °C a 1000-1050 °C dochází k vytvoření HAP krčků [45].



Obrázek 5: SEM zobrazující HAP a) syntetizovaný srážecí metodou před slinováním; b) po slinování při 2000 °C vykazující tvorbu HAP krčků [45]

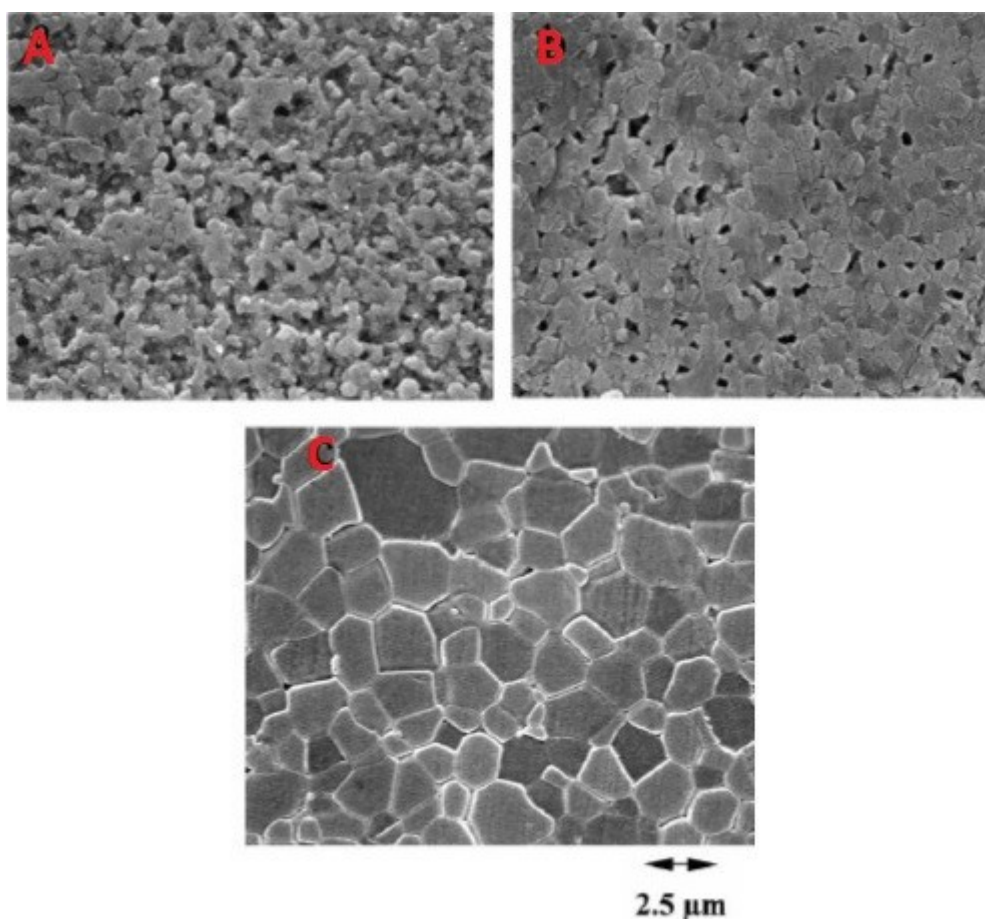
Během druhého stupně slinování dochází ke zhutnění struktury, což zapříčiňuje odstranění pórů ve struktuře HAP (denzifikace) a k následnému smrštění (obrázek 6). Denzifikace je proces eliminace pórů, který je řízen difúzí zahrnující přenos hmoty mezi částicemi z objemu částic nebo od hranice zrn. Strukturální změny, ke kterým dochází v HAP během zhutnění, jsou zvýšení velikosti zrna, snížení porozity a plochy povrchu, zvýšení krystalizace a zlepšení mechanických vlastností [45].

Obrázek 6 znázorňuje jak velké póry ve slinutém HAP při teplotě sintrování 1050 °C, tak i významné snížení poréznosti při teplotě 1250 °C. Znalost porozity, například v implantátech, je důležitý fakt pro aplikace v lékařském odvětví, neboť usnadňuje



transport živin a kyslíku a též umožňuje infiltraci tkání do pórů. Problémem je však dosáhnout optimální hustoty, která poskytuje požadované mechanické vlastnosti při zachování porézní struktury [44].

Díky různým studiím bylo zjištěno, že parametry slinování, jako je teplota, doba zadržky a atmosféra, přímo ovlivňují fyzikální a mechanické vlastnosti HAP. Studie rovněž ukázaly důležitost poměru Ca/P pro jeho slinovací vlastnosti, čímž odchylka od stechiometrie vede k nižšímu zhutnění. Charakteristická teplota používaná ke spékání hustého HAP převyšuje 1000 °C. Bylo též prokázáno, že velikost zrna se postupně zvyšuje až do kritické teploty, nad kterou se růst zrna exponenciálně zvětšuje. HAP může být slinován na teoretickou hustotu  $3,16 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  mezi teplotami 1000-2000 °C. Bylo však zaznamenáno, že výpalem při vyšších teplotách (nad 1250-1450 °C) dochází k nadměrnému růstu a rozkladu zrn. Tepelná nestabilita HAP při vysokých teplotách slinování je ovlivněna řadou různých parametrů [44].

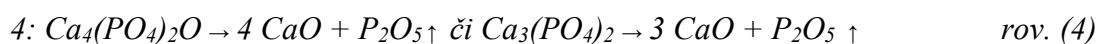
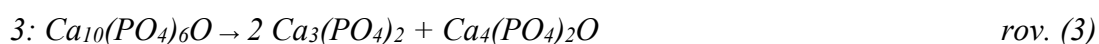
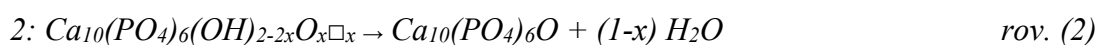
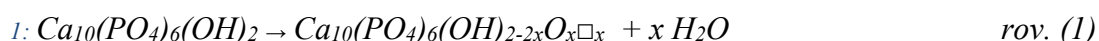


Obrázek 6: SEM komerčně dostupného HAP prášku, který byl izostaticky lisován za studena při 200 MPa a slinut při: a) 1050 °C, b) 1150 °C a c) 1250 °C, vykazující nárůst zrn a postupnou eliminaci poréznosti v zhutněném HAP s rostoucí teplotou [44]

Nejčastěji používanou metodou slinování pro zhutněný HAP je konvenční slinování bez tlaku. Hlavním problémem této metody je vysoká teplota slinování a dlouhá doba zdržení, která vyžaduje vysokou hustotu HAP. Bylo prokázáno, že vysoké teploty slinování jsou spojeny s nadměrným růstem zrna a rozkladem HAP. Některé alternativy, které byly navrženy, zahrnují slinování v mikrovlnné troubě, lisování za tepla a izostatické lisování za tepla [43]. Ramesh a kol. zkoumali použití mikrovlnného slinování jako alternativu konvenčního slinování. Mikrovlnným slinováním byly syntetizovány menší a jemnější částice, což zabránilo nadměrnému růstu zrna a též došlo ke zlepšení slinovacích vlastností HAP [46].

### 3.5.2.2 Tepelná stabilita

V některých výzkumných publikacích bylo dobře zdokumentováno, jak HAP prochází fázovou nestabilitou při vysokých teplotách kalcinace a slinování [44, 45, 47, 48]. Bylo provedeno několik studií, které zkoumaly jeho rozklad. Existuje shoda, že tepelná nestabilita HAP se vyskytuje ve 4 krocích zahrnujících dehydroxylaci a rozklad [49].



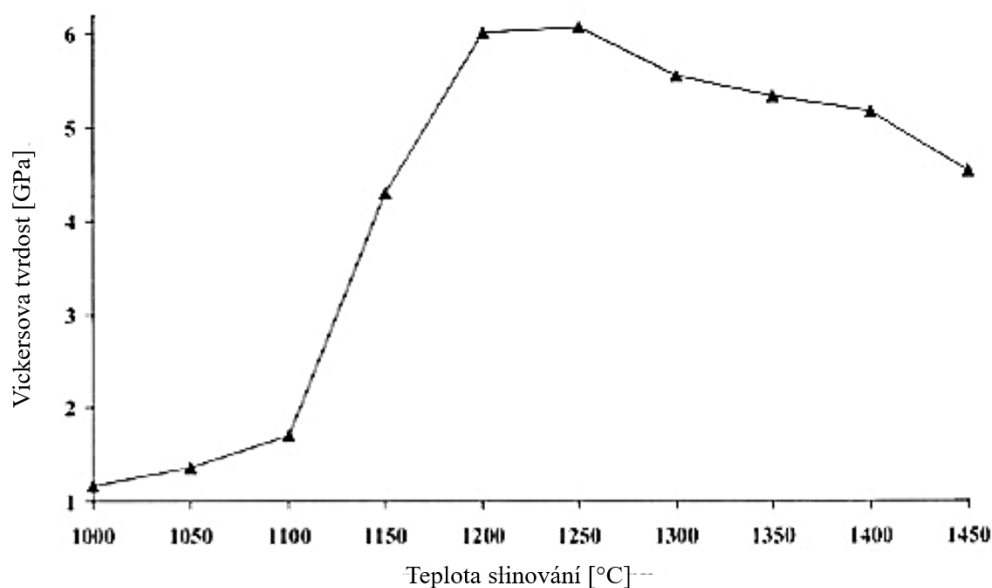
Dehydroxylace (krok 1 a 2) zahrnuje ztrátu vody, která probíhá prostřednictvím dočasné tvorby oxy-hydroxyapatitu (OHAP), který následně přechází na oxy-apatit (OHA), kde  $\Box$  představuje prázdnou mřížku v poloze OH podél krystalografické osy  $c$ . Rozklad (krok 3 a 4) OHA pokračuje do sekundárních fází, kdy vznikají trifosforečnan vápenatý, tetrafosforečnan vápenatý a oxid vápenatý. Transformace HAP má významné výsledky pro lékařské odvětví a plazmově potahované implantáty, protože  $\beta$ -TCP je resorbovatelný fosforečnan vápenatý. A zatímco se zvýší resorpce implantátů HAP, rozklad HAP také sníží mechanické vlastnosti materiálu. K určení rozkladu HAP se obvykle používá rentgenová difrakce (XRD), která umožňuje stanovení fázové čistoty.

V literatuře existují určité spory týkající se právě podmínek rozkladu HAP. Při jeho rozkladu byly zaznamenány typické teploty v rozmezí 1100-1400 °C [44, 45, 50, 51]; nicméně byly zaznamenány také teploty nižší než 600 °C [47]. Další studie navíc

neprokázaly rozklad HAP dokonce ani v případě, kdy bylo slinování prováděno při 1000-1300 °C [43, 46]. Existuje řada faktorů, např. teplota slinování a doba zadržetí, způsob syntézy hydroxyapatitového prášku, reakční atmosféra (např. vzduch, voda, vakuum), fázová čistota a stechiometrie Ca/P, o kterých se předpokládá, že řídí proces rozkladu HAP [44, 45, 47, 48, 50].

### 3.5.2.3 Pevnost

Mechanické vlastnosti hydroxyapatitu by měly co nejvíce odpovídat mechanickým vlastnostem přirozené kostní hmoty, aby bylo umožněno správné remodelování kosti v místě aplikace implantátu. Teplota slinování, poréznost, stechiometrie Ca/P, fázová čistota a velikost částic zrna mají vliv na pevnost HAP. Studie prokázaly, že Vickersova tvrdost se typicky zvyšuje s teplotou slinování (a velikostí zrna) až do kritické hodnoty, což vede k výrazné ztrátě tvrdosti (obrázek 7). Toto bylo přičítáno dvěma jevům, tj. nadměrnému růstu částic a tepelnému rozkladu HAP.



Obrázek 7: Závislost Vickersovi tvrdosti komerčně dostupného prášku HAP, který byl za studena izostaticky lisován při 200 MPa a sintrován v rozmezí 1000-1450 °C, na teplotě slinování [43]

Jedním z hlavních omezení HAP je jeho nízká lomová houževnatost oproti kompaktní kortikální kosti, což znamená, že HAP se chová jako relativně křehký materiál. Kvůli vysoké křehkosti je použití implantátů omezeno na aplikace bez zátěže, jako je operace

středního ucha, plnění kostních defektů ve stomatologii nebo ortopedii, stejně jako potahování zubních implantátů a kovových protetických prostředků [44]. Pro zlepšení mechanických vlastností implantátů HAP byly také zkoumány výztuže s různými plnidly, což zahrnuje keramiku, polymery, kovy a anorganiku. Někteří výzkumníci prokázali, že kombinací hydroxyapatitu s přírodními nebo syntetickými nanovláknny, může být zvýšena mechanická pevnost HAP, tedy snížena jeho křehkost. Existuje obava, že kombinací HAP s polymery může být osteoinduktivní vlastnost maskována, protože částice HAP mohou být zakotveny uvnitř polymerního vlákna [52, 53].

### 3.5.3 Využití / aplikace hydroxyapatitu

Přesto, že jsou biokeramiky značně limitovány svými mechanickými vlastnostmi, jsou biokeramiky na bázi fosforečnanů vápenatých dostupné v různých fyzikálních formách, a to v podobě prášku, granulí, částic, pojiv, povlaků implantátů či kompozitních složek odlišného původu (biologického, syntetického či přírodního). Hydroxyapatit je nejvíce využíván v medicíně v oblasti (ortopedie, oftalmologie). V ortopedii ho lze použít k nahrazení či rekonstrukci kostního tkániva, v očním lékařství lze využít jako oční protéza, kdy jsou oční svaly navázány na implantát, který je označován jako tzv. „bio-oko“ a má stejné pohybové schopnosti jako svaly zdravého oka [39, 54]. Mezi další aplikace patří použití HAP jako adsorbentu, ochranného povlaku mramoru, fotokatalyzátoru v organických syntézách a při odstraňování těžkých kovů z vod [55-57].

Nejzajímavější aplikace hydroxyapatitu je jeho využití jako povlaku kovových protéz, který splňuje dvě důležité funkce. První funkcí je chránit včleněný materiál v těle před korozi, aby měly včleněné implantáty (např. protézy) v tkáních lepší, vhodný a rozeznatelný povrch vzhledem k jejich fyzikálně – chemickým vlastnostem a biokompatibilitě. Druhou funkcí je akceptovatelnost a inertnost implantovaného materiálu v těle člověka. V současné době se pracuje na vylepšení různých laboratorních technik, aby povlak kovových protéz dosahoval odpovídajících parametrů, jako je stechiometrie a tloušťka. Mezi tyto techniky patří fyzikální a chemická depozice, elektro–depozice, ozařování ploch, plazmové rozprašování, elektroforéza atd. Vzhledem k tomu, že hydroxyapatit je velmi vhodný pro ochranu implantátů zabraňující korozním pochodům jak z hlediska strukturních, tak i z hlediska fyzikálně – chemických vlastností, může být velmi účelný i pro ochranu oceli stejně jako ostatní fosforečnany [36, 58].

Dalším důležitým požadavkem při využívání těchto apatitových materiálů je, aby vzájemné působení v kontaktu s živými tkáněmi bylo inertní. Současný vývoj nové biokeramiky se pokouší o zlepšení jak mechanických vlastností pro větší výkonnost implantátů „in vivo“, tak o řízení vlivu působení mezi daným materiálem a okolní tkání. Stechiometrie HAP je dalším důležitým parametrem pro mechanické vlastnosti. Dosažení značně lepších výsledků poskytuje poměr vápníku ku fosforu Ca/P mezi hodnotami 1,60-1,67 při velikosti zrn HAP do 2  $\mu\text{m}$ . Díky tomuto zjištění dostávají opodstatněný význam kontroly jak morfologie a mikrostruktury během syntézního procesu HAP, tak i kontroly výrobního procesu zařízení s mechanickými vlastnostmi prospěšnými pro biomedicínské aplikace [36, 58].

Krystalová struktura hydroxyapatitu může začleňovat i minerály imitující materiál kosti. Začleněním biologicky aktivních iontů na bázi biokeramického materiálu do HAP struktury narůstá biologická aktivita implantátů. V posledních letech byly podstoupeny experimenty zahrnující nahrazení vápenatých iontů v HAP struktuře několika různými biologicky aktivními sloučeninami (např. stroncium, mangan, hořčík, hliník, zinek či titan). Ionty stroncia vykazují významnou roli při produkování kostního tkaniva. Stroncium podnítlá snímáčí receptor vápníku, který podporuje bujení a vývojové rozlišení buněk osteoblastů. Částečná substituce  $\text{Sr}^{2+}$  iontů do krystalové mřížky hydroxyapatitu namísto vápenatých iontů zlepšuje jeho biologickou aktivitu, biokompatibilitu, zvyšuje rychlost biologické odbouratelnosti a mechanické vlastnosti (např. pevnost v tlaku) [59].

Pro svou biokompatibilitu a samorozložitelnost jsou velmi významné pro biomedicínské aplikace i ionty hořčíku, případně jeho slitiny [60]. Použití hořčíku jako materiálu pro implantáty je velice omezující vzhledem k jeho rychlé korozi v přítomnosti tělních tekutin, což vede k rychlému uvolnění a vyloučení nežádoucích korozních produktů do okolní tkáně. Tato omezení mohou mít za následek alkalizaci tělesné tekutiny, která znemožňuje zacelení ran a vede až k nekróze okolní tkáně [60, 61]. Pro možné využití hořčíku jako účinného materiálu pro implantát musí být zpomalena rychlost koroze hořčíku. Toho lze docílit povrchovým nátěrem na bázi HAP, poněvadž jeho chemická a krystalová struktura je analogická kostní tkáni. [60]. HAP je považován za biokompatibilní materiál, proto splňuje podmínky pro výběr jako ochranného povlaku pro biologicky resorbovatelné slitiny hořčíku [60, 61].

### 3.6 Syntézy hydroxyapatitu

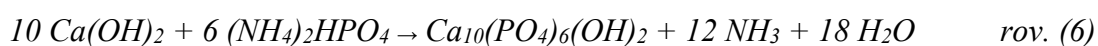
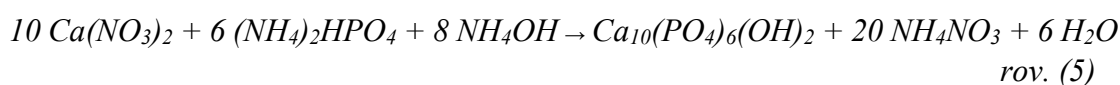
Hydroxyapatitový prášek lze připravit různými laboratorními syntetizačními způsoby, a to zejména mokkými metodami jako jsou precipitace [55, 62], hydrotermální syntézy [56], procesy sol-gel [57, 59], mikrovlnné procesy [60] a další [61] nebo reakcemi v pevné fázi [63]. Přehled o několika technikách přípravy a jejich výhodách a nevýhodách je uveden v tabulce 9. Způsob, jakým bude zvolena syntéza zpracování a výběr vhodných reakčních podmínek, ovlivňuje morfologii, krystalizační stupně, distribuci velikosti částic, fázovou analýzu (čistotu produktu), měrný specifický povrch a porozitu povrchu konečného HAP prášku [64-66].

Tabulka 9: Základní přehled syntéz HAP prášků a jejich výhod či nevýhod [45, 62, 63, 67-77]

Způsob	Podmínky syntézy	Výhody	Nevýhody	Poznámky
Precipitační	~ 100 °C pH: 7-12	nanočástice HAP; průmyslová výroba	Obtížnost získání stechiometrického HAP; vysoké pH a teplota slinování	Ca/P < 1,67, nepravidelné krystaly; nehomogenní
Hydrotermální	100-200 °C 300-600 °C	Krystalický a homogenní prášek; nano-HAP	Aglomerace HAP prášků; vysoké tlaky	Ca/P = 1,67, homogenní, pravidelné krystaly
Sol-gel	~ 60 °C pH: 7-10	Nano-HAP; homogenizace molekul; nízká teplota; zvýšená kontrola fázové čistoty	Problematická hydrolyza fosfátu; drahé výchozí chemikálie	Velké krystaly monetitu a brushitu
Reakce v pevné fázi	900-1300 °C	Snadná syntéza; levné; vznik stechiometrického HAP	Vysoká teplota slinování	Ca/P < 1,67, velká velikost zrn, nehomogenní
Vypalovací	1650 °C	Snadná syntéza; nano-HAP	Vysoká syntézní teplota	Velké krystaly s mřížkovým pnutím
Toková	1325 °C	Nano-HAP	Vysoká teplota a tlak; drahé	Velké krystaly s malým mřížkovým pnutím

### 3.6.1 Mokrý způsoby syntézy HAP

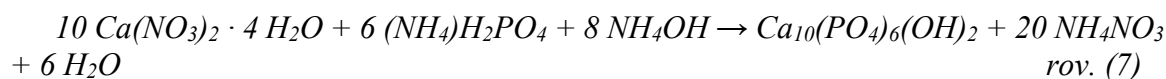
Mokrý způsoby využívají jako syntézní prostředí organická rozpouštědla či destilovanou vodu a jsou velmi snadno realizovatelné. Považují se za nejčastěji využívané postupy pro získání HAP prášků s pravidelnou morfologií částic. Výhodou jejich použití je snadné řízení a kontrola morfologie a velikosti syntetizovaných částic, kdy parametry jejich růstu lze přímo ovlivnit úpravou syntézních podmínek. V souladu s mnoha naměřenými experimentálními daty jsou nejstabilnějšími metodami pro syntézu HAP prášků. Níže je uveden příklad známých reakčních rovnic pro přípravu hydroxyapatitu mokrou metodou [78].



#### 3.6.1.1 Precipitační způsob přípravy

Precipitační neboli srážecí proces je nejrozšířenější a nejvyužívanější způsob pro získání hydroxyapatitových prášků. Způsob přípravy je velmi snadný, nízkonákladový (probíhá za nízkých syntézních teplot a tlaků, levné zařízení, vysoký podíl čistého produktu) a vhodný pro průmyslovou produkci. Na výsledných vlastnostech získaného produktu se podílí mnoho faktorů, např. zvolené výchozí sloučeniny a jejich čistota, hodnota pH, rychlost míchání, teplota, doba zrání, přítomnost povrchově aktivních látek a mnoho dalších. Tento způsob přípravy má spoustu výhod, jak je uvedeno výše a v tabulce 7, nýbrž disponuje i nevýhodami, jako jsou nižší kvalita povrchu s rostoucí distribucí velikostí částic a tvorba aglomerátů [61, 79-81].

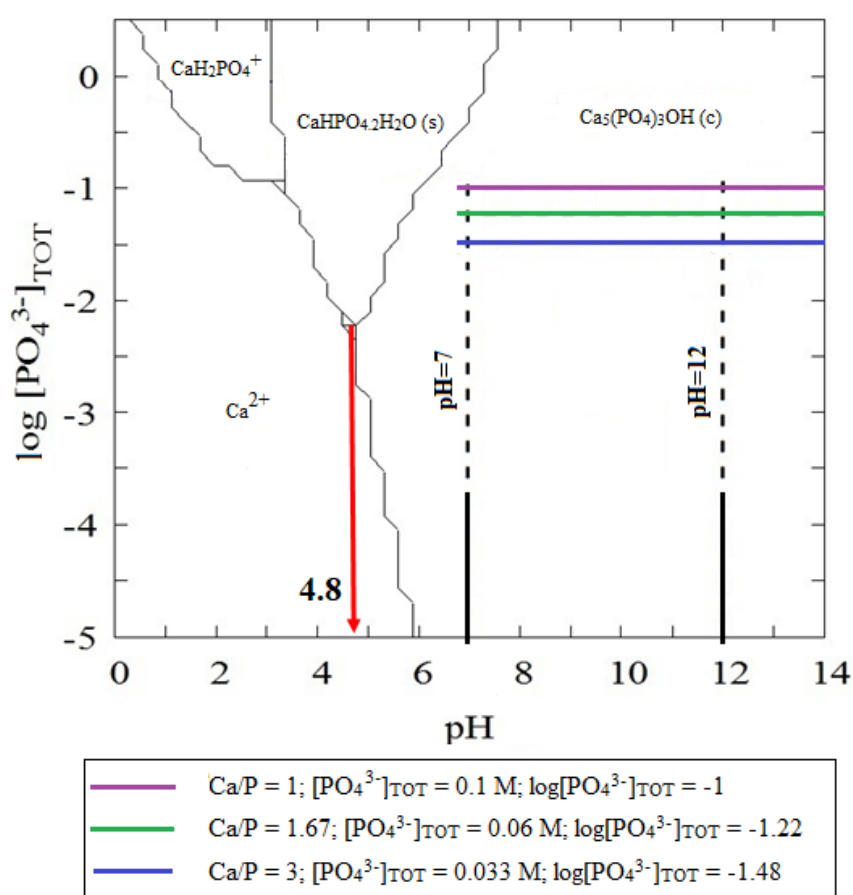
Nejčastěji se HAP prášky syntetizují z výchozích sloučenin vápenatých a fosforečnanových solí [82].



Tato metoda probíhá v rozmezí reakčních teplot 25–90 °C. Při vyšších teplotách dochází k vytvoření krystalických produktů. Jako další výchozí suroviny pro syntézu hydroxyapatitových částic tímto způsobem mohou být použity hydroxid amonný, dihydrogenfosforečnan amonný a dusičnan vápenatý. Tyto látky mají za úkol zajistit či kontrolovat konstantní hodnotu pH roztoku, což má za následek urychlení tvorby HAP

krystalků. Jejich další funkcí je zpomalení začleňování iontů vápníku do apatitových struktur, což vede k dosažení stechiometrického poměru vápníku ku fosforu Ca/P [58].

Aby bylo možné zvolit vhodné syntézní podmínky pro tvorbu hydroxyapatitové fáze, musí být stanovena termodynamická stabilita hydroxyapatitu ve vodném roztoku za určitých laboratorních podmínek [13]. Obrázek 8 ukazuje diagram typu predominance plochy  $\text{Ca}^{2+}$  fází pro vodný systém  $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{PO}_4^{3-}$ , při teplotě 25 °C. Osa x znázorňuje stupnici pH v rozmezí hodnot od 0 do 14 a osa y dekadický logaritmus rovnovážné koncentrace fosforečnanových iontů  $[\text{PO}_4^{3-}]$ . Rovnovážná koncentrace vápenatých iontů  $[\text{Ca}^{2+}]$  je  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  a je tedy konstantní.



Obrázek 8: Diagram typu predominance plochy  $\text{Ca}^{2+}$  fází ve vodném systému  $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{PO}_4^{3-}$  při teplotě 25 °C

Z předloženého diagramu je patrné, že hydroxyapatit vzniká v oblasti stupnice pH v rozmezí hodnot od 4,8 do 14. Díky tomuto zjištění byly pro disertační práci vybrány tři poměry Ca/P, které byly studovány při  $\text{pH} = 7$  a  $\text{pH} = 12$ , což odpovídá oblasti vzniku hydroxyapatitové formy:



- Při poměru Ca/P = 1 je rovnovážná koncentrace fosforečnanových iontů rovna  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  a dekadický logaritmus této rovnovážné koncentrace je roven -1. V tomto případě probíhá tvorba HAP v nadbytku fosforečnanových iontů.
- Při poměru Ca/P = 1,67 je rovnovážná koncentrace fosforečnanových iontů rovna  $0,06 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  a dekadický logaritmus této rovnovážné koncentrace je roven -1,22. V tomto případě to odpovídá Ca/P stechiometrii hydroxyapatitu, což je 10/6.
- Při poměru Ca/P = 3 je rovnovážná koncentrace fosforečnanových iontů rovna  $0,033 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  a dekadický logaritmus této rovnovážné koncentrace je roven -1,48. V tomto případě probíhá tvorba HAP v nadbytku vápenatých iontů  $\text{Ca}^{2+}$ .

### 3.6.1.2 Hydrotermální způsob

Pro syntézu krystalických HAP prášků s homogenním stechiometrickým složením se upřednostňují hydrotermální postupy. Ty využívají několik možností krystalizace ve vodném syntézním prostředí, které se uskutečňují za vyšších teplot ( $100\text{-}350 \text{ }^\circ\text{C}$ ) a tedy i za vysokých tenzí par [36]. Používají se různé výchozí vápenaté sloučeniny (např. hydroxid vápenatý, dusičnan vápenatý, uhličitan vápenatý a chlorid vápenatý) a fosforečnany (např. hydrogenfosforečnan vápenatý). Níže je uvedena chemická rovnice, která je typická pro hydrotermální reakci [58, 83, 84].



### 3.6.1.3 Způsob sol-gel

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 hydrotermálními postupy syntéza HAP prášků nastane již při nižších teplotách [58, 85]. Tento způsob tedy poskytuje výhodu míchání výchozích reaktantů vápníku a fosforu na molekulární úrovni, což zlepšuje chemickou homogenitu výsledného HAP prášku a snižuje reakční teplotu výsledného hydroxyapatitu. Typickým prekurzorem je alkoxid kovu, který podléhá hydrolyze a polykondenzačním reakcím pevné fáze. Vodné médium (sol) je rozptýleno v rozpouštědle (olejovém médiu) za přítomnosti povrchově aktivních látek do formy kapiček za stálého

míchání. Gelovatění kapiček solu je docíleno přidavkem gelovacího činidla a ustálením požadovaného pH. Po usušení získaného produktu následuje kalcinace, kde dochází tepelným zpracováním k odstranění organických zbytků z výsledného sušeného gelu [86].

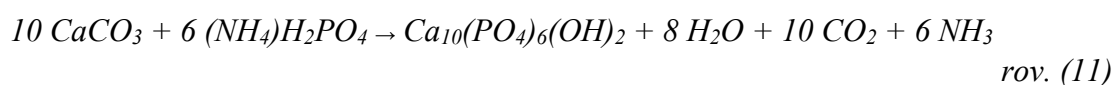
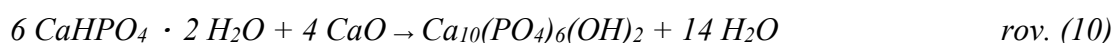
### 3.6.2 Suché způsoby syntézy HAP

Mezi suché postupy jsou zařazeny syntézy mechanochemické a syntézy v tuhé fázi. Na rozdíl od mokrých metod tyto metody nevyužívají žádného rozpouštědla a výsledný hydroxyapatitový prášek má nepravidelný tvar a širokou distribuci velikosti částic. Suché způsoby poskytují zpravidla stechiometrické a krystalické produkty, které vyžadují delší čas přípravy a poměrně vysoké reakční teploty (cca nad 700 °C) [83, 87]. Syntéza reakcí v tuhé fázi při vysokých teplotách se nejčastěji využívá pro zpracování keramických prášků [36]. Tento způsob, i když méně často publikovaný, je poměrně jednoduchý a levný ve srovnání s mokрыmi chemickými metodami. Vápenaté a fosforečnanové prekurzory jsou nejprve pomlety a poté kalcinovány při vysokých teplotách (např. 1000 °C), což vede k tvorbě krystalické struktury produktu. 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 molárních poměrech v rozmezí 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, lze docílit čisté krystalické fáze HAP [58, 67, 78]. Níže uvedená rovnice je typická pro syntézu HAP v tuhém stavu.



#### 3.6.2.1 Mechanochemické způsoby

Nanočástice HAP lze také připravit mechanicko-chemickým způsobem. Tento syntetický postup zahrnuje smísení suchých prášků hydroxidu vápenatého  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a hydrogenfosforečnanu diamonného  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , které se pak mechanicky zaktivují v planetovém mlýnu při různých rychlostech otáčení [58, 67]. Níže jsou uvedeny některé zjednodušené reakce pro přípravu HAP prášků [78].



### 3.7 Hodnocení vlastností anorganických materiálů

O kvalitě a využití anorganických pigmentů rozhodují jejich optické vlastnosti (barevnost, krycí schopnost pigmentu), chemické (reaktivita, stálost, údaj o čistotě, mísitelnost, toxicita, prašnost), strukturní (informace o krystalové struktuře, počtu fázích), fyzikálně-chemické (velikost a distribuce velikost částic, měrný povrch, povrchové vlastnosti) a technologické vlastnosti (dispergovatelnost pigmentů do pojiv, velikost a tvar částic, smáčivost). U speciálních anorganických pigmentů se navíc hodnotí také jejich speciální vlastnost, jako například vysoká termická a chemická stabilita, antikorozivnost, luminiscenční schopnost či lesklý a perleťový vzhled [88].

#### 3.7.1 Rentgenová difrakční analýza

V současné době se v chemickém průmyslu stále více uplatňují metody, které jsou založeny na difrakci (odrazu, ohybu) rentgenových paprsků na krystalech, především pro svou spolehlivost, přesnost, nedestruktivnost materiálu a často i pro obtížnou nahraditelnost jinými metodami [88]. Z analytického hlediska mají největší význam difrakční metody, tzv. práškové, při nichž rentgenové záření difraktuje na polykrystalickém vzorku. Princip využití práškové rentgenové difrakční analýzy lze sumarizovat do následujících několika bodů:

- každá krystalická látka (fáze) poskytuje charakteristický práškový difraktogram;
- ve směsi dochází nezávisle k difrakci každé jednotlivé fáze a výsledný difraktogram je superpozicí difraktogramů jednotlivých komponent;
- intenzita difrakčních linií každé přítomné fáze je úměrná objemovému podílu této fáze ve směsi.

Rentgenová difrakční analýza je tedy metoda, která poskytuje údaje o struktuře polykrystalických a krystalických látek. Obecný princip této metody spočívá v difrakci dopadajícího rentgenového záření na krystal, kde následně dochází k jeho pružnému (koherentnímu) rozptylu. Elektronů v daném krystalu jsou rozkmitány se stejnou frekvencí, jakou disponuje dopadající (primární) rentgenový svazek. Rozkmitané elektrony tedy vysílají sekundární záření stejné vlnové délky jako u primárního záření (tzv. Braggova podmínka). Výsledkem interference sekundárních vln je rozptyl rentgenového záření na atomu. Jelikož meziatomové vzdálenosti v krystalech jsou srovnatelné s vlnovou délkou

primárního rentgenového záření, dochází k pozorovatelné interferenci rentgenových vln rozptýlených jednotlivými atomy. Pro intenzitu difraktovaných paprsků je především podstatné to, jak jsou vůči sobě interferující vlny fázově posunuty, protože tím může docházet k jejich zesílení, zeslabení či zániku [88]. Z těchto difrakcí je možné na základě vysoké symetrie a vnitřního uspořádání krystalické fáze zjistit strukturu zkoumané látky. Rentgenová difrakce tedy podává informace o mřížkových parametrech, o krystalických modifikacích zkoumané sloučeniny, o kvalitativním i kvantitativním fázovém složení pevných látek a o velikosti elementárních krystalitů [89].

### 3.7.2 Metody měření velikosti částic

Jednou z dalších nejsledovanějších a nejpoužívanějších fyzikálních vlastností práškových anorganických materiálů je distribuce velikosti částic (PSD). Daná zrnitost zkoumané soustavy je jedním z významných parametrů, které ovlivňují její technologické vlastnosti. V tabulce 10 je znázorněn přehled metod, které se používají pro stanovení velikosti částic. Volba příhodné měřicí techniky spočívá v několika kritériích:

- rozsah velikosti částic či měrného povrchu;
- mechanické vlastnosti zkoumaného měřeného povrchu (rozpuštnost, smáčivost, morfologie);
- přesnost a rychlost měření, dostupnost a cena měřicího zařízení [88, 90].

Tabulka 10: Přehled používaných metod ke stanovení distribuce velikosti částic [90]

Metodika	Rozsah velikosti částic [μm]
Sítová analýza (suché, mokré, prosévání): <ul style="list-style-type: none"> <li>- Sítování v proudu vzduchu</li> <li>- Mikrosíta</li> <li>- Ultrafiltrace</li> </ul>	>50 10–40 0,1 – 1,0
Mikroskopické metody: <ul style="list-style-type: none"> <li>- Světelná mikroskopie</li> <li>- TEM (transmisní elektronová mikroskopie)</li> <li>- SEM (rastrovací elektronová mikroskopie)</li> </ul>	0,5 – 250 0,001 – 10 >0,01
Sedimentační metody: <ul style="list-style-type: none"> <li>- Sedimentace v kapalině</li> <li>- Sedimentace v plynu</li> </ul>	1–300 1–100
Optické metody založené na rozptylu světla <ul style="list-style-type: none"> <li>- Fraunhoferova difrakce</li> <li>- Mieho rozptyl</li> <li>- Dynamický rozptyl</li> </ul>	1–2000 0,1 – 2,0 <5

### 3.7.2.1 Mikroskopické metody

Mikroskopické metody patří do skupiny metod, které se využívají k určování parametrů částic (velikost, tvar, vzhled). Do této skupiny patří světelná (optická) mikroskopie (OM) a skenovací elektronová mikroskopie (SEM) [90, 91].

#### 3.7.2.1.1 Světelná (optická) mikroskopie

Díky nenáročnosti na přístrojové vybavení a snadné laboratorní manipulaci je světelná resp. optická mikroskopie (OM), používána ve výzkumných, průmyslových, a klinických laboratořích. Používá se pro vizuální zobrazení a zvětšení široké škály nebarevných i barevných materiálů (např. práškové látky, živé kultury, vlákna, polymery atd.). K zobrazení se využívá spekter o vlnové délce od 420 nm do 760 nm (viditelná část spektra). Dále umožňuje až tisícinásobné zvětšení obrazu zkoumaného vzorku a rozlišení v detailu až do 2 μm [90, 91].

### 3.7.2.1.2 Skenovací (rastrovací) elektronová mikroskopie

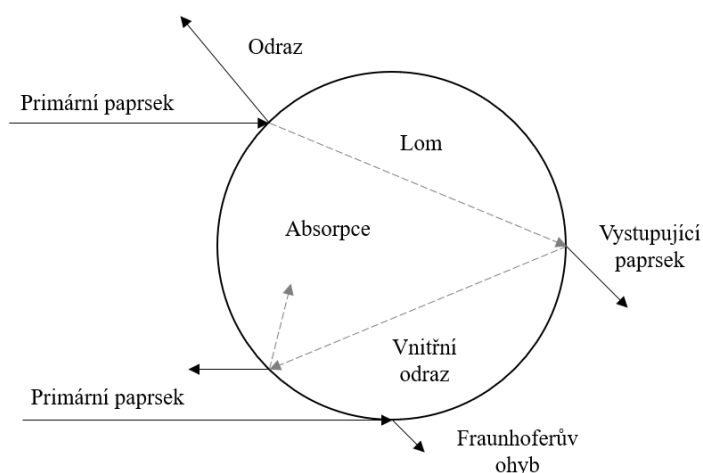
Ke skenování různých povrchů zkoumaných materiálů se používá skenovací, resp. rastrovací elektronová mikroskopie (SEM), využívající elektronový mikroskop. Výsledný obraz je tvořen pomocí sekundárního signálu (odražených či sekundárních elektronů) [90, 92]. Značnou výhodou této mikroskopie je velká hloubka ostrosti, kdy lze získat trojrozměrný rozměr. Další předností je stanovení prvkového složení zkoumaného preparátu, kdy při porovnání se standardem lze určit kvantitativní zastoupení jednotlivých prvků [90, 93].

### 3.7.2.2 Optické metody založené na rozptylu světla

Technologický vývoj v oblasti laserové a mikropočítačové techniky umožnil výrobu zařízení, které využívá rozptylu monochromatického světla na částicích, které se volně pohybují v tekutině, k určení šířky distribuce velikosti částic. Podle vztahu mezi velikostí částic a vlnovou délkou použitého laserového zařízení, existují tři typy teorií pro jejich zjištění:

- teorie Fraunhoferovy difrakce, která je založena 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; pro částice o průměru větším než  $1 \mu\text{m}$ ;
- teorie Mieho je založená na Mieho rozptylu, ke kterému dochází při srovnatelném průměru kulové částice s vlnovou délkou světla; pro částice o průměru  $0,1\text{--}1 \mu\text{m}$ ;
- teorie dynamického rozptylu světla; pro částice o průměru  $5 \text{ nm} \text{--} 5 \mu\text{m}$  [88, 90].

Obecným principem metody je dopad primárního paprsku na kulovou částici, při kterém dochází k částečné absorpci a rozptýlení světla různými mechanismy do prostoru kolem částice (obrázek 9).



Obrázek 9: Rozptyl a ohyb světla na kulové částici [90]

### 3.7.3 Termická analýza

Pojem termická analýza zahrnuje řadu různých laboratorních metod rozdělených podle druhu sledované fyzikální veličiny v závislosti na teplotě určitého teplotního programu. Lze zkoumat děje probíhající v systému při zahřívání případně ochlazování (dynamické pochody) nebo při konstantní teplotě v závislosti na čase (statické pochody). Metody termické analýzy lze rozčlenit do 3 skupin. První skupinou jsou metody spojené se změnou obsahu složek zkoumané látky, tedy termogravimetrie (TG), analýza uvolněných plynů (EGA), detekce uvolněných plynů (EGD). Druhá skupina zahrnuje metody spojené se změnou tepelných vlastností zkoumané látky, tedy přímá termická analýza (TA), diferenční termická analýza (DTA), kompenzační dynamická kalorimetrie (DSC). Třetí skupinou jsou metody spojené se změnou jiných fyzikálních vlastností zkoumané látky, tedy např. termodilatometrie (TD), emanační termická analýza (ETA), termomagnetometrie (TM) [88, 90, 94-96].

Mezi nejznámější a nejvyužívanější metody termické analýzy patří termogravimetrie (TG). Principem této metody je měření hmotnosti zkoumané látky v závislosti na teplotě. Výsledný záznam se nazývá termogravimetrická křivka. Podle způsobu ohřevu vzorku lze rozlišovat dva typy TG, tedy izotermní (statickou), kdy teplota je konstantní či neizotermní (dynamickou) termogravimetrii, kdy se teplota mění řízenou rychlostí dle zvoleného programu. Bohužel změny hmotnosti zkoumané látky často nedávají zřetelnou křivku, proto je vhodné zaznamenávat současně s TG křivkou též derivační křivku DTG, která vyjadřuje změnu hmotnosti s časem ( $dm/dt$ ) [88, 94].

Další oblíbenou a velmi často používanou metodou je diferenční termická analýza (DTA). Principem metody je měření rozdílu teplot mezi měřeným vzorkem a standardem. Oba vzorky jsou stejným způsobem ohřívány, kdy je standard zvolen tak, že v měřeném intervalu teplot je dokonale inertní. Výsledkem DTA metody je grafický záznam rozdílu teplot  $\Delta T$  proti teplotě standardu ( $T_R$ ) či vzorku ( $T_S$ ). Diference  $\Delta T$  je  $\Delta T = T_S - T_R$ . Pokud je hodnota  $\Delta T < 0$  ( $T_S < T_R$ ), znamená to endotermní efekt, pokud je hodnota  $\Delta T > 0$  ( $T_S > T_R$ ), pak se jedná o efekt exotermní. Za endotermní děje jsou považovány změny skupenství, redukce, dehydratace a reakce chemického rozkladu, které se stoupající teplotou ve vzorku vedou ke zpoždění teploty vzorku za teplotou referenčního materiálu a ke vzniku endotermního píku na DTA křivce. Za exotermní děje lze považovat krystalizace, oxidace, polymorfni přeměny a některé reakce chemického rozkladu probíhající ve zkoumané látce, které vedou k tomu, že teplota vzorku zkoumané látky dočasně převyšuje teplotu referenčního materiálu a na DTA křivce se objeví exotermní pík. Význam DTA metod tedy spočívá hlavně ve zjišťování dějů, které jsou spojeny s výměnou tepla mezi vzorkem a okolím prostředím [88, 94-96].

### 3.7.4 Měření plochy povrchu a porozity pevných látek

V současné době je podmínkou úspěšné výroby práškovitých a porézních produktů (např. pigmentů, katalyzátorů, léčiv, stavebních materiálů atd.) schopnost určit přesný povrch, distribuci šířek pórů či jiné povrchové charakteristiky. Tato charakteristika je též důležitá pro antikorozi pigmenty z hlediska vlivu na vylučování antikorozi aktivních látek (fosforečnanů) do okolního prostředí. Plocha povrchu má též vliv na adsorpční vlastnosti a schopnost pigmentových částic neutralizovat reakční prostředí pomocí adsorpce kyselých druhů částic, které podporují korozi. Existuje mnoho nejrůznějších metod, jak tyto důležité informace o zkoumaném materiálu získat, nicméně za nejrozšířenější metodu určování lze pokládat metodu sorpce plynu, která umožňuje analýzu při rozsahu šířek pórů od 0,15 do 100 nm. Základní přehled metod měření povrchu a porozity na přístroji Quantachrome je uveden v tabulce 11.

Vyhodnocení je založeno na fyzikální adsorpci inertního plynu (např. dusík, argon) na povrchu pevných látek pomocí slabých van der Waalsových sil (vazebná energie  $< 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , nevyžaduje aktivační energii ( $E_{\text{akt}}$ ), kvůli slabé vazebné energii ( $E$ ) jsou adsorbované molekuly mobilní, adsorpce je reverzibilní, vytvářejí se multimolekulární vrstvy). Fyzisorpce je děj, který se vyznačuje velmi rychlým ustanovením termodynamické

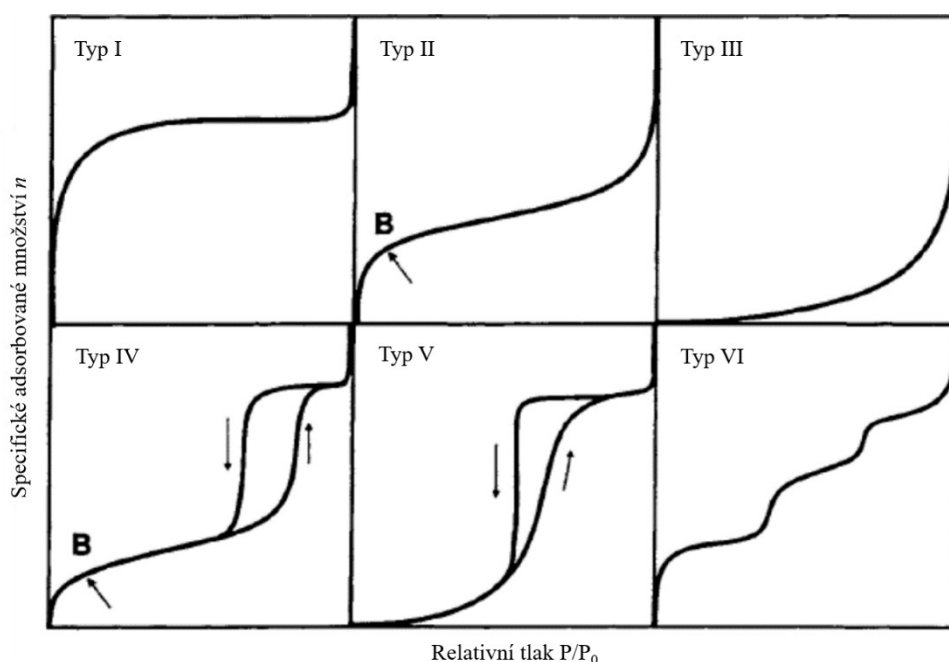


rovnováhy mezi adsorbovanými a volnými molekulami plynu při zvyšování i snižování tlaku plynu. Jedná se tedy o reverzibilní (vratný) děj, který je dosažen změnou teploty či tlaku. Pro vyhodnocení plochy povrchu je fyzikální adsorpce důležitá pouze při teplotě nižší, než hodnota kritické teploty adsorbovaného plynu ( $T_k$ ) [97, 98]. Charakterizace porézních materiálů se obvykle provádí pomocí plynů při podkritických teplotách, jako je dusík ( $T/T_k = 0,61$ ;  $T_k = -146,9$  °C,  $T_v = -196,8$  °C), argon ( $T/T_k = 0,58$ ;  $T_v = -185,85$  °C) a  $CO_2$  ( $T/T_k = 0,90$ ;  $T_v = 0$  °C). Více informací o využití těchto plynů je shrnuto v tabulce 12. Pod kritickou hodnotou teploty  $T_k$  se na povrchu a stěnách pórů vytváří kapalný film (důležitá podmínka všech rozvinutých teorií kromě Langmuirovy). Při teplotě vyšší než je  $T_k$ , nemůže být plyn kondenzován bez ohledu na tlak, proto nelze horní vrstvy považovat za kapalinu. Dalším důležitým parametrem je saturační tlak  $P_0$ , který závisí na teplotě ( $P_0$  pro dusík při  $-196,8$  °C je cca 1 atm). Je to proto, že tloušťka adsorbovaného (kapalinového) filmu, stejně jako tlak, při kterém dochází k vyplnění pórů a kondenzaci pórů v póru dané šířky, souvisí s rozdílným chemickým potenciálem mezi adsorbovanou fází (adsorbátu,  $\mu_a$ ) a chemickým potenciálem objemové kapaliny ( $\mu_0$ ) při stejné teplotě, při které se provádí adsorpční experiment. Tento rozdíl chemického potenciálu může souviset s tlaky  $P$  a  $P_0$  páry v rovnováze s adsorbovaným filmem a nasycenou kapalinou o  $\Delta\mu_0 = (\mu_a - \mu_0) = RT \ln P/P_0$ , kde  $R$  je univerzální plynová konstanta ( $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) a  $T$  je teplota. Proto se adsorbované množství měří jako funkce poměru  $P/P_0$ , kdy přesné monitorování saturačního tlaku je velmi zásadní pro zajištění nejvyšší přesnosti a přesnosti pro analýzu velikosti pórů a povrchové plochy. K vyhodnocení nelze použít chemisorpci, protože molekuly adsorbentu jsou pevně vázány na určité místo na zkoumaném povrchu materiálu, a proto vznik monovrstvy není umožněn [99-101].

Tabulka 11: Charakterizace plynu pro použití na měření plochy povrchu a porozity

$N_2$ ( $-196,8$ °C)	Ar ( $-185,85$ °C)	Kr	$CO_2$ ( $0$ °C)
Lze použít na plochu větší než $0,5 \text{ m}^2$ (lépe nad $1 \text{ m}^2$ ). Delší čas měření z důvodu extrémně pomalé kinetiky.	Má vyšší citlivost. Používá se pro mikroporézní materiály (zeolity, vhodné pro polární povrchy). Kratší čas měření z důvodu rychlé kinetiky.	Má nízký tlak par, velmi vysokou citlivost, povrch až $0,05 \text{ m}^2$ . Velikost pórů až 10 nm.	Používá se pro vyhodnocení mikroporozity.

Opačným procesem adsorpce je desorpce, která podává důležité informace o charakteristice mesopórů (distribuce velikosti pórů a jejich geometrie). Klasické typy izoterm adsorpce a desorpce plynu jsou znázorněny na obrázku 10.



Obrázek 10: Typy izoterm adsorpce a desorpce plynu [98]

Jednotlivé typy izoterm adsorpce a desorpce plynu lze rozdělit do 6 skupin.

- Typ I se vyznačuje pro mikroporézní látky. Při adsorpci se vytváří monovrstva, která je vhodná i pro výpočet chemisorpce. Prudký nárůst adsorbovaného množství při nízkém relativním tlaku naznačuje, že dostupný mikroporézní objem je obsazen.
- Typ II je charakteristický pro neporézní nebo makroporézní adsorbenty. Inflexní bod (B) označuje fázi, ve které je pokrytí monovrstvy úplné a začíná docházet k vícevrstvé adsorpci.
- Typ III je pozorován v případě slabých interakcí mezi adsorbátem a adsorbentem. Je konvexní k ose  $P/P_0$  v celém svém rozsahu. Tento typ izotermy je velmi neobvyklý (např. adsorpce  $N_2$  na polyethylenu).
- Typ IV se vyskytuje u mezoporézních adsorbentů. Hysterezní smyčka u tohoto typu je způsobena výskytem kapilární kondenzace v mezopórech. Narovnání křivky označuje úplné vyplnění pórů. Počáteční část je podobná izotermě typu II.

- Typ V je typický pro mezoporézní adsorbenty se slabou interakcí mezi adsorbáty a adsorbenty.
- Typ VI charakterizuje postupnou adsorpci (vrstva po vrstvě) na jednotném neporézním povrchu (např. neporézní homogenní koule) [97-99].

Tabulka 12: Klasifikace metod analýzy povrch a porozity s použitím sorpce plynu na přístroji Quantachrome [102]

Typ porozity	Velikost pórů, [nm]	Typické látky	Stanovené charakteristiky	Model	P/P <sub>0</sub>	Typ izotermy
Mikropóry	<2	Zeolity, organokovy, aktivovaný uhlík, atd.	Zdánlivý povrch	BET, t-plot, $\alpha$ -s, DR	<0,07 (0,1)	I
			Objem pórů, velikost	DFT, t-plot, $\alpha$ -s, MP, DR, DA, HK	<0,55 (0,35)	
Mesopóry	2 - 50	Keramické pigmenty, uhlík, kovové prášky, silika, atd.	Povrch	BET	0,05-0,3	II, IV, V
			Objem pórů, velikost	BJN, DH	0,15 – 0,99	
				DFT	10 <sup>-7</sup> – 0,99	
Makropóry	>50	Porézní keramika, atd.	Pro velikost pórů <400 nm* – podobné jako u mesopórů			II, IV, V

\* Poslední doporučení IUPAC (2015): póry <100 nm jsou značeny jako nanopóry.

### 3.7.4.1 Výpočet specifické plochy povrchu pomocí adsorpce plynu

Pro výpočet specifické plochy povrchu vzorku se používají různé matematické metody založené na modelových situacích. Nejvyužívanější matematické modely jsou Langmuirova a BET teorie [97, 98].

Langmuirova adsorpční teorie vysvětluje adsorpci tím, že předpokládá, že se adsorbát chová jako ideální plyn za izotermických podmínek. Langmuirova teorie (pouze pro jednovrstvou molekulární adsorpci, izotermu typu I) považuje rovnováhu mezi rychlostmi kondenzace nebo odpařování za funkci tlaku plynu, jak je uvedeno v následujícím výrazu (12):

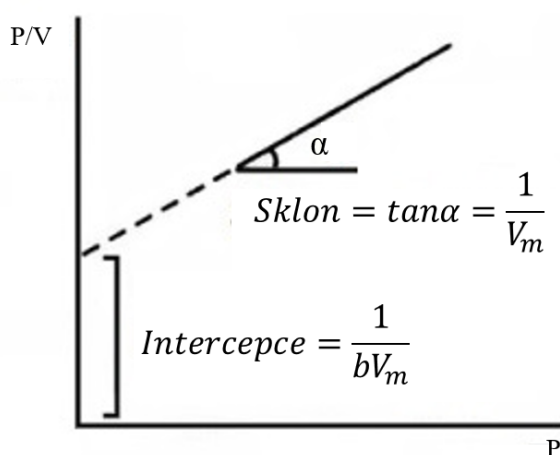
$$\frac{V}{V_m} = \frac{bP}{1+bP}; \quad \text{nebo} \quad \frac{P}{V} = \frac{1}{bV_m} + \frac{P}{V_m} \quad \text{rov. (12)}$$

kde:  $V$  je adsorbovaný objem;  $V_m$  je kapacita monovrstvy, objem;  $b$  je Langmuirova konstanta;  $P$  je rovnovážný tlak.

Pomocí Langmuirovy křivky (závislost  $P/V$  na  $P$ , obrázek 11) lze vypočítat  $V_m$  a Langmuirovu konstantu  $b$ . Plochu ( $S$ ) lze vypočítat pomocí vzorce 13:

$$S = \frac{N_A \sigma V_m}{\tilde{V}} \quad \text{rov. (13)}$$

kde:  $N_A$  je Avogadrova konstanta ( $6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ );  $\sigma$  je plocha obsazená adsorbovanou molekulou (při  $-196,8 \text{ }^\circ\text{C}$ :  $\sigma (\text{N}_2) = 16,2 \text{ \AA}^2$ ,  $\sigma (\text{Ar}) = 13,8 \text{ \AA}^2$ ,  $\sigma (\text{Kr}) = 20,2 \text{ \AA}^2$ ,  $\sigma (\text{O}_2) = 14,1 \text{ \AA}^2$ ;  $\tilde{V}$  je molární objem ( $22,4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) adsorbovaného plynu.



Obrázek 11: Výpočet hodnoty  $V_m$  a konstanty  $b$  pomocí grafu

Langmuirova teorie se používá pouze při tvorbě monovrstvy (fyzisorpce na neporézních nebo mikroporézních materiálech a chemisorpce). V některých případech lze Langmuirovu teorii použít i pro mezoporézní materiály.

Teorie BET (Brunauer – Emmett – Teller) vysvětluje fyzikální adsorpci molekul plynu na pevném povrchu. Koncept teorie je rozšířením Langmuirovy teorie (teorie pro jednovrstvou molekulární adsorpci) na vícevrstvou adsorpci s následujícími předpoklady:

- molekuly plynu se fyzicky nekonečně adsorbují ve vrstvách;
- nedochází k žádné interakci mezi adsorpční vrstvou nebo molekulami;
- všechny adsorpční body jsou si rovny vazebnou energií;

- každá další vrstva se rovná kapalnému stavu (adsorpční teplo se rovná kondenzačnímu teplu adsorbovaného plynu);
- vnější molekulární vrstva je v dynamické rovnováze s parami (rychlost kondenzace (adsorpce) je stejná jako rychlost odpařování (desorpce)).

Standardní vícebodový postup BET vyžaduje minimálně 3 body v příslušné oblasti relativního tlaku. Výpočet množství adsorbovaného plynu lze provést následujícími výrazy (14):

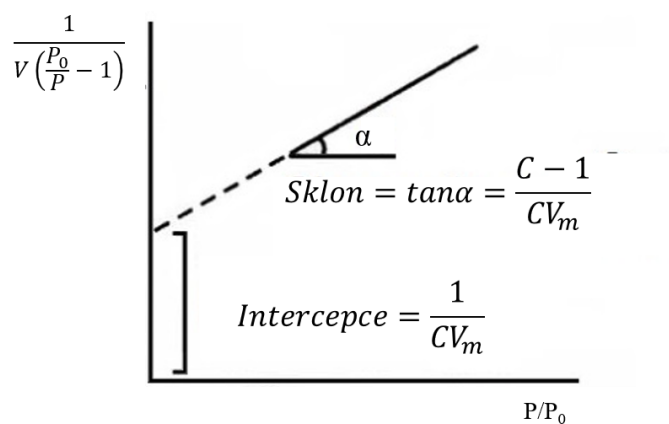
$$\frac{V}{V_m} = \frac{CP}{(P_0 - P)[1 + (C - 1)\left(\frac{P}{P_0}\right)]}; \quad \frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C - 1}{CV_m}\left(\frac{P}{P_0}\right)$$

$$\frac{1}{V(P_0/P - 1)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C - 1}{CV_m}\left(\frac{P}{P_0}\right)$$

rov. (14)

kde:  $V$  je adsorbovaný objem; ( $V_{ads} = V_{total} - V_{void}$  při konkrétním  $P/P_0$ ,  $V_{void}$  lze vypočítat pomocí neadsorpčního plynu (He) nebo pomocí kalibrace prázdné cely);  $V_m$  je kapacita monovrstvy, objem;  $C$  je BET konstanta, souvisí s energií adsorpce první vrstvy, udává energii interakce mezi adsorbentem a adsorbátem;  $P$  je rovnovážný tlak;  $P_0$  je tlak nasycení ( $P_0$  pro dusík = 101,325 kPa při -196,8 °C).

Pomocí následujícího grafu BET ( $1/(V(P_0/P-1))$  vs  $P/P_0$ , obrázek 12) lze vypočítat hodnoty  $V_m$  a  $C$ .



Obrázek 12: Výpočet hodnoty  $V_m$  a konstanty  $C$  pomocí grafu

Plochu (S) lze vypočítat pomocí podobného výrazu (4) jako v případě Langmuirovy teorie.

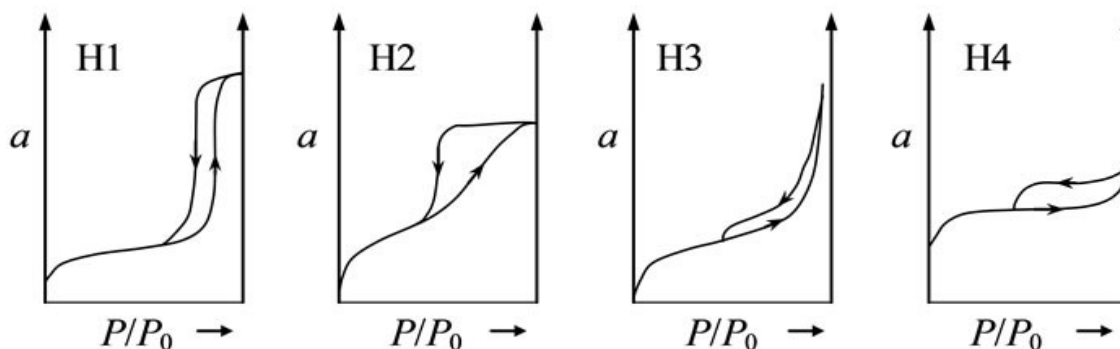
$$V_m = \frac{1}{s(\text{slope})+i(\text{intercept})} \quad \text{rov. (15)}$$

Jednobodová BET metoda se používá pro rutinní měření povrchu a vyžaduje měření pouze pro jeden bod na adsorpční izotermě v lineární části diagramu. S rostoucím relativním tlakem klesá pro danou hodnotu konstanty C relativní chyba měření. Obvykle se používá co nejvyšší relativní tlak v lineární oblasti BET (cca  $P/P_0 = 0,3-0,35$ ). Chyba měření též závisí na hodnotě konstanty C (s rostoucí hodnotou C klesá chyba měření). V případě, že konstanta C je rovna hodnotě 100, je chyba výpočtu měření cca 2 % (ve většině případů nepřekračuje hodnotu 5 %) [98, 99].

### 3.7.4.2 Výpočet velikosti pórů pomocí adsorpce plynu

Podle velikosti pórů (tabulka 11) lze materiály klasifikovat na makroporézní (> 50 nm; naplňují se plynem nad hodnotu  $P/P_0=1$ ), mezoporézní (2-50 nm; naplňují se plynem v rozmezí hodnot  $P/P_0=0,4-1$ ), mikroporézní (<2 nm; plněny plynem pod hodnotu  $P/P_0=0,1$ ).

Pro vyhodnocení pórovitosti pro většinu pevných materiálů je nejvhodnějším adsorbátem  $N_2$  při  $-196,8$  °C. Výpočet je založen na kondenzaci plynu v pórech. Nejdůležitější kritéria správného výpočtu jsou závislé na výběru správné geometrie pórů a výpočetního modelu. Mesopóry jsou charakterizovány podle jejich dané symetrie jako například cylindrické póry, sférické póry, neuspořádané lamelární póry a mikromesopóry (vázané). Pokud dochází ke kapilární kondenzaci plynu v mezopórech, objeví se hysterezní smyčka kvůli nižšímu stavu volné energie pro proces desorpce. Následně desorpce probíhá při nižším relativním tlaku v porovnání s adsorpcí. Tvar hysterezní smyčky závisí na struktuře pórů (rozdělení velikosti pórů, geometrii pórů, meziporezní konektivitě) a adsorpčním mechanismu plynu v pórech. Hysterezní smyčky jsou rozděleny do 4 skupin (obrázek 13).



Obrázek 13: Klasifikace hysterezních smyček: H1 je charakteristická pro dobře definované cylindrické póry; H2 je charakteristická pro neuspořádané materiály s komplexním systémem pórů (dochází ke kavitaci a blokování pórů); H3 je charakteristická pro lamelární póry; H4 je charakteristická pro lamelární mikropóry [99]

Stanovení celkového objemu a středního poloměru póru jsou nejběžněji používané parametry pro popis porozity. Celkový objem pórů (mikro a mesopórů) se vypočítá na základě množství páry adsorbované při hodnotě  $P/P_0$  blízké k 1. V případě makroporézního adsorbentu dochází k rychlému nárůstu izotermy při hodnotě  $P/P_0$  blízké k 1, kvůli tomu výpočet celkového objemu makropórů na základě adsorpce plynu není možný. Objem adsorbovaného plynu se vypočítá pomocí následujícího výrazu (16).

$$V_{kap} = \frac{P_a V_{ads} V_m}{RT} \quad \text{rov. (16)}$$

kde:  $V_{kap}$  je objem kapalného dusíku obsaženého v pórech;  $V_{ads}$  je objem adsorbovaného dusíku;  $P_a$  je okolní tlak;  $T$  je teplota;  $V_m$  je molární objem kapalného adsorbátu (pro  $N_2$  34,7 cm<sup>3</sup>/mol).

Za předpokladu cylindrického tvaru pórů lze střední poloměr spočítat pomocí vzorce (17).

$$r_p = \frac{2V_{liq}}{s} \quad \text{rov. (17)}$$

kde:  $r_p$  je průměrný poloměr pórů pro cylindrické póry;  $s$  je BET plocha povrchu.

Pro jiné geometrie pórů je nutné změřit celou adsorpční-desorpční izotermu, což určuje tvar hysterezní smyčky a podává informace o geometrii pórů [99].

### 3.7.4.3 Rozdělení velikosti pórů

Rozdělení velikosti pórů je distribuce objemu pórů s ohledem na jejich velikost. Je známo, že pro hodnocení distribuce velikosti pórů je vhodnější desorpční izoterma než adsorpční izoterma (pro stejný objem plynu je relativní tlak nižší (nižší stav volné energie)) proto se desorpční izoterma blíží skutečné termodynamické stabilitě). Jen pro hysterezní smyčku H2 je doporučen výpočet distribuce velikosti pórů na základě adsorpční izotermy.

Ve většině metod se výpočty velikosti mesopórů provádějí za předpokladu geometrie cylindrických pórů pomocí Kelvinovy rovnice (popisuje fenomén kapilární kondenzace). V této práci je pro výpočet distribuce velikosti póru použito a následně porovnáno několik metod, jmenovitě BJH (mesopóry), DFT (mikro a mesopóry) a t-plot (mikropóry) [97, 99].

#### 3.7.4.3.1 Metoda BJH

Metoda BJH (Barrett, Joyner & Halenda) je založena na Kelvinově rovnici a je jednou z nejméně používaných makroskopických teorií pro výpočet rozdělení velikosti pórů. Metoda BJH se používá pouze pro charakterizaci mesoporézních materiálů (mechanismus plnění mikropórů je velmi odlišný) a předpokládá cylindrickou geometrii pórů.

Pokud se předpokládá, že počáteční relativní tlak ( $P/P_0$ ) je blízký k hodnotě 1, jsou všechny póry zaplněny kapalinou. Největší poloměr pórů ( $r_{pl}$ ) je charakterizovaný fyzikálně adsorbovanou vrstvou molekul dusíku o tloušťce  $t_1$ . Jakmile se hodnota  $P/P_0$  sníží, dochází ve vnitřní kapiláře o poloměru  $r_k$  (nachází se uvnitř tloušťky  $t_1$ ) k odpařování. Tento vztah (18) je popsán následujícím vztahem mezi objemem pórů  $V_{pl}$  a Kelvinovým objemem vnitřní kapiláry  $V_k$ :

$$V_{p1} = \frac{V_{k1} r_{pl}^2}{r_{k1}^2} \quad \text{rov. (18)}$$

kde:  $V_{pl}$  je objem pórů;  $V_k$  je Kelvinův objem vnitřní kapiláry;  $r_k$  je poloměr vnitřní kapiláry.



Pokud se relativní tlak sníží z hodnoty  $(P/P_0)_1$  na hodnotu  $(P/P_0)_2$ , bude objem  $V_1$  z povrchu desorbován. Tato hodnota objemu kapaliny udává nejen informaci o vyprázdnění kondenzátu z největších pórů, ale také zmenšení tloušťky uvnitř fyzikálně adsorbované vrstvy o množství  $\Delta t_1$ . Je-li hodnota relativního tlaku opět snížena na  $(P/P_0)_3$ , zahrnuje objem desorbované kapaliny jak kondenzát v dalších větších pórech tak i objem z druhého ztenčení fyzikálně adsorbované vrstvy v pórech většího průměru ( $V_{p2}$ ). Obecné vyjádření pro jakékoliv stupňovité desorpce je dána výrazem 19:

$$V_{\Delta t_n} = \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} A c_j \quad \text{rov. (19)}$$

kde:  $A c_j$  je exponovaná plocha před vyprázdněním pórů, z nichž byl fyzikálně adsorbovaný plyn desorbován.

Tento výraz (20) popisuje sumu ploch v nevyplněných pórech, ale nezahrnuje póry, které byly vyprázděny desorpcí, což popisuje následující vzorec pro výpočet objemu pórů při různých relativních tlacích.

$$V_{pn} = \left( \frac{r_{pn}}{r_{kn} + \frac{\Delta t_n}{2}} \right)^2 (\Delta V_n - \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} A c_j) \quad \text{rov. (20)}$$

Plocha každého póru  $A_p$  je konstantní a lze ji vypočítat dle vztahu 21 za předpokladu cylindrické geometrie z objemu pórů. Poté je možné plochy pórů sčítat souhrnně pro jakýkoliv krok v desorpčním procesu, protože je hodnota  $A_p$  známa [99].

$$A_p = \frac{2V_p}{r_p} \quad \text{rov. (21)}$$

### 3.7.4.3.2 DFT metoda

Klasické makroskopické teorie jako například BJH neposkytují realistický popis zaplnění mikropórů a dokonce ani úzkých mesopórů. Ve většině případů to znamená, že se velikost pórů zanedbává. K dosažení realističtějšího popisu jsou nutné mikroskopické teorie, které popisují sorpci a fázové chování tekutin v úzkých pórech na molekulární úrovni. Metoda DFT (Density Functional Theory = Funkční Teorie Hustoty) poskytuje mnohem přesnější výsledky z analýzy velikosti pórů (mikro a mesopórů).

Adsorpční izotermy v modelových pórech jsou stanoveny na základě potenciálů intermolekulárních interakcí kapalina-kapalina a pevná látka-kapalina. Vztahy mezi

stanovenými a experimentálními isotermami na porézní pevné látce lze interpretovat pomocí rovnice Generalized Adsorption Isotherm (GAI; 22):

$$N(P/P_0) = \int_{W_{MIN}}^{W_{MAX}} N\left(\frac{P}{P_0}, W\right) f(W) dW \quad \text{rov. (22)}$$

kde:  $N(P/P_0)$  = experimentální adsorpční izoterma;  $W$  = šířka pórů;  $N(P/P_0, W)$  = izoterma na jediném póru o šířce  $W$ ;  $f(W)$  = funkce rozdělení velikosti pórů.

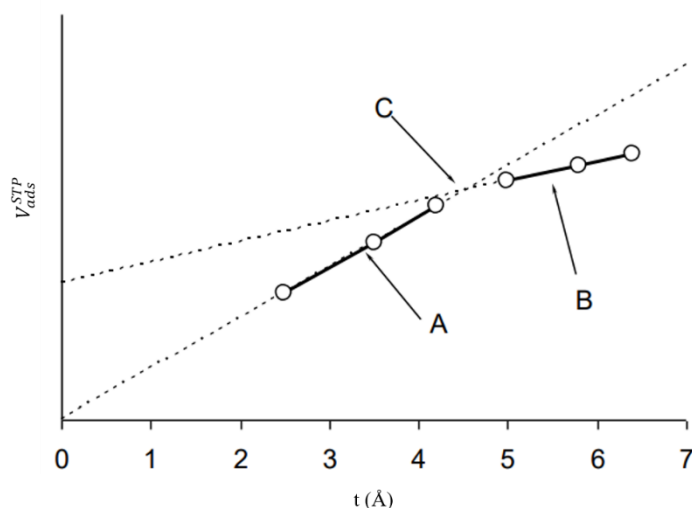
Rovnice GAI předpokládá, že celková adsorpční izoterma se skládá z počtu izoterm jednotlivých pórů vynásobených jejich relativní funkcí rozdělení velikosti pórů  $f(W)$ . Rozdělení velikosti pórů je poté odvozeno numerickým řešením GAI rovnice pomocí algoritmu nejmenších čtverců. DFT metoda se nejčastěji používá k charakterizaci mikro a mesoporézních uhlíků, křemíkových sloučenin a zeolitů. Softwarové zařízení NovaWin obsahuje řadu výpočetních modelů pro různé kombinace adsorbátu a adsorbentu (dusík-uhlík, argon-uhlík, dusík-oxid křemičitý atd.) [99].

### 3.7.4.3.3 Metoda statistické tloušťky (t-plot = t-vynesení)

Software NovaWin používá metodu t-plot (metoda de Boer, Halsey nebo Carbon Black) pro stanovení objemu mikropórů za přítomnosti mesopórů. Postup vyhodnocení je stejný jako u měření plochy povrchu metodou BET, ale t-plot metoda umožňuje měření při vyšších tlacích, což poskytuje výpočet vnější plochy povrchu, tj. nemikroporézní části materiálu. T-plot znázorňuje graf závislosti objemu adsorbovaného plynu na statistické tloušťce adsorbované vrstvy ( $t$ ). V této práci jsou hodnoty tloušťky  $t$  počítány jako funkce relativního tlaku, což popisuje de Boerova rovnice (23):

$$t(\text{Å}) = \left( \frac{13,99}{\log(P_0/P) + 0,034} \right)^{1/2} \quad \text{rov. (23)}$$

Typická křivka t-plot mikroporézního materiálu je zobrazena na obrázku 14.



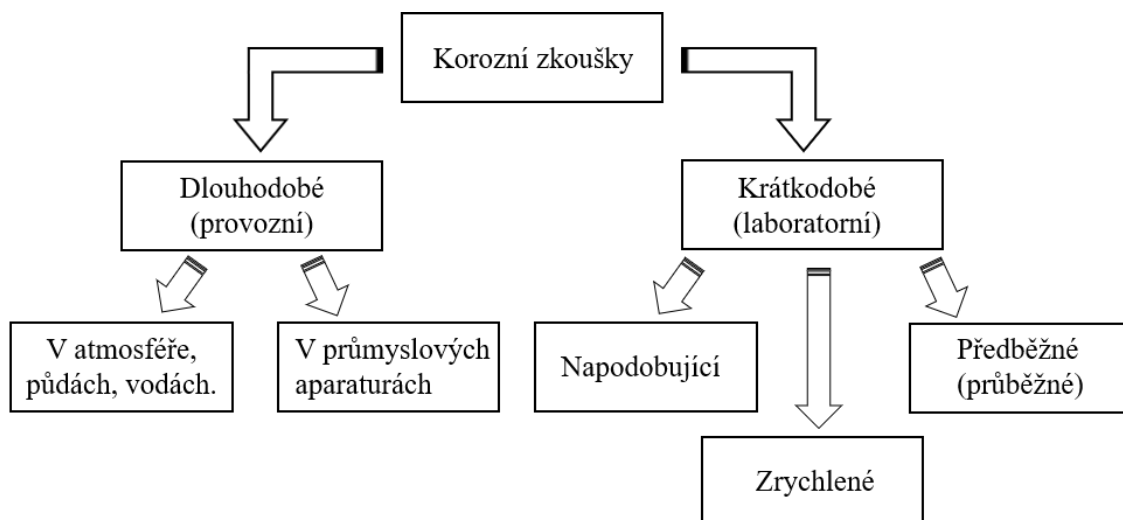
Obrázek 14: *t*-plot mikroporézního materiálu ( $V_{ads}^{STP}$  je objem adsorbovaného plynu; bod A značí sklon dolní lineární části; bod B udává sklon horní lineární části; bod C označuje přítomnost mikropórů o přibližné velikosti  $10 \text{ Å}$  ( $2t$ ))

Pokud jsou v systému přítomny mikropóry, bude *t*-plot vykazovat kladné zachycení. Na tomto obrázku je uveden *t*-plot vzorku s mikropóry v průměru menšími než 0,7–0,8 nm. Kvantitativní údaje o objemu pórů z *t*-plotu nelze získat pod hodnotu tloušťky  $t = 0,35 \text{ nm}$ , což odpovídá velikosti pórů menších než 0,7 nm (tato hodnota  $t$  představuje průměr molekuly dusíku). Na základě bodu odpovídající zachycení (I) *t*-plotu je umožněno spočítat objem kapaliny, kdy tuto hodnotu udává objem mikropórů ( $V_{MP}$ ; výraz 24) [99].

$$V_{MP} = I \times 0,001547 \text{ (cm}^3\text{)} \quad \text{rov. (24)}$$

### 3.7.5 Korozní zkoušky

Obecně se korozní zkoušky vyžívají k vyzkoušení a zhodnocení nově se vyskytujících materiálů. Slouží k ověřování jejich korozivních vlastností a inhibitorů koroze. Základní rozčlenění jednotlivých korozních zkoušek je uvedeno na obrázku 15.



Obrázek 15: Základní členění korozních zkoušek [90]

Dlouhodobé (provozní) korozní zkoušky jsou z praktického hlediska považovány na jedny z nevhodnějších a nepoužívanějších metod. Do této skupiny patří zkoušky v atmosféře, vodách, půdách a v průmyslových aparaturách. Tyto zkoušky mají dlouhodobý charakter a zahrnují vliv všech faktorů, čímž je vyhodnocení výsledných záznamů jednoznačné a spolehlivé. Pro precizní provedení je vyžadována znalost všech provozních parametrů včetně jejich časové změny, k nimž jsou získané výsledky vztahovány.

Opakem dlouhodobých (provozních) korozních zkoušek jsou tzv. krátkodobé (laboratorní) korozní zkoušky, které se využívají hlavně ke krátkodobému prozkoušení nových materiálů a inhibitorů koroze. Krátkodobé zkoušky je možné rozčlenit dle způsobu provedení do tří základních skupin:

- napodobující zkoušky, které simulují skutečné podmínky, včetně realizace všech faktorů; vyžaduje značné znalosti a zkušenosti;
- předběžné, resp. průběžné zkoušky, které jsou založené na zkušenostech a kvantitativních znalostech, díky nimž jsou získávány nejrychlejší poznatky o korozním chování a ochraně zkoumaného materiálu;
- zrychlené zkoušky, které poskytují výsledky po krátké zkušební době [13, 103].

### 3.7.5.1 Předběžné (průběžné) korozní testy

Při předběžných, resp. průběžných korozních testech, je sledována daná veličina, která souvisí s procesem degradace nanesených nátěrů. Mezi tyto testy lze 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 [2, 103].

Nejvyužívanější a nejběžnější metodou hodnocení korozivnosti kovů je gravimetrické stanovení hmotnostních úbytků ocelových plíšků. Rychlost koroze kovu je vyjadřována korozním úbytkem hmotnosti na jednotku plochy, která se vztahuje k jednotce času [ $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{den}$ ;  $\text{m} \cdot \text{mrok}^{-1}$ ] [103]. Na základě zjištění hmotnostních úbytků ocelových plíšků lze vypočítat korozní ukazatele.

Korozní úbytek hmotnosti na jednotku plochy, kde  $\Delta m$  je snížení hmotnosti ocelového plíšku [g];  $S$  značí plochu ocelového plíšku [ $\text{cm}^2$ ].

$$K_m = \Delta m \cdot 10^4 \cdot S^{-1} [\text{g} \cdot \text{m}^{-2}] \quad \text{rov. (25)}$$

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

$$U_R = K_m \cdot 10^{-3} \cdot D^{-1} [\text{mm}] \quad \text{rov. (26)}$$

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

$$X = K_m \cdot K_{m(\text{voda})}^{-1} \cdot 100 [\%] \quad \text{rov. (27)}$$

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

$$v_k = K_m \cdot t^{-1} [\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{den}^{-1}] \quad \text{rov. (28)}$$

Rychlost koroze v závislosti na úbytku hmotnosti za rok,  $U_R$  je korozní úbytek kovu [mm];  $t$  je doba trvání zkoušky [den] [13, 103].

$$v_u = U_R \cdot 365 \cdot t [\text{mm} \cdot \text{rok}^{-1}] \quad \text{rov. (29)}$$

### 3.7.5.2 Zrychlené korozní testy

Díky časové náročnosti expozice byly vytvořeny zrychlené, resp. urychlené laboratorní korozní zkoušky, které vedly k rychlejšímu získání výsledků na úkor přesnosti a shody s chováním nátěrů vystavených reálným dlouhodobým podmínkám [104]. Tyto zkoušky urychlují korozní procesy působící na vystavené a zkoušené vzorky, což vede k rychlému vzniku korozních změn jak na kovovém materiálu (podkladu), tak v organickém povlaku. Testované vzorky jsou vystaveny konstantním korozním a povětrnostním podmínkám. Hlavním rysem těchto zkoušek je, že k urychlení korozních dějů dochází již v počátečním stadiu korozních reakcí [105].

Do této skupiny zkoušek spadají metody napodobující přírodní faktory, které mají majoritní vliv na ochranné vlastnosti nátěrů, degradaci a rozsah koroze chráněného podkladu pomocí nátěru. Teplota je jedním z mnoha faktorů, která ovlivňuje a urychluje chemické reakce, tedy i průběh koroze. Ovlivňuje jak rozpustnost plynů, tak i pohyblivost přítomných iontů. Se snižující se teplotou klesá rozpustnost plynů, avšak se zvyšující se teplotou roste pohyblivost iontů [105]. Dalším faktorem je koncentrace přítomných chemických látek, které se vyskytují ve formě jak plynů, tak i kapalin přidáním malého množství oxidačního činidla ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ) [105, 106]. Vlhkost je jedním z dalších faktorů ovlivňující rychlost koroze. Díky difúzi, která vzniká na povrchu nátěrového filmu, proniká adsorbovaná vlhkost do prostředí, kde reaguje s vodorozpustnými složkami a způsobuje osmotické puchýře. Tento jev lze simulovat vodní sprchou, kondenzací, mlhou nebo ponorem [105].

## 4 Experimentální část

### 4.1 Použité chemikálie a zařízení

#### 4.1.1 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
Dusičnan strontnatý	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	Lachema, ČR
Dihydrogenfosforečnan amonný	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Lachema, ČR

#### Srovnávací pigmenty

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 G.mbH, Německo
-------	--	------------------------

#### Nátěrová základní hmota

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

#### 4.1.2 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	$\text{NH}_4\text{Cl}$	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
Pufř pH 7		Penta Chrudim, ČR
Pufř pH 9		Penta Chrudim, ČR
Vodný roztok amonný	$\text{NH}_3$	Penta Chrudim, ČR

### 4.1.3 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
Difraktometr MiniFlex 600	Rigaku, Japonsko
Skenovací elektronový mikroskop SEM/FIB LYRA 3	Tescan, Brno
Laboratorní váhy AM 500R	Polsko
Laboratorní sušárna Memmert UNB 500	Memmert, Německo
Digitální optický mikroskop Dino-Lite Rack	AnMo Electronics, Taiwan
Korozní testovací komora Hydrotherm 519	Erichsen, Německo
Magnetický tloušťkoměr Surfex Easy	Phynix, Německo
Nanášecí pravítko se štěrbinou 100 $\mu\text{m}$	
Běžné laboratorní vybavení	



## 4.2 Chemická analýza výchozích surovin

Roztoky výchozích sloučenin, tedy  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  byly pro laboratorní syntézu hydroxyapatitu připraveny o přibližné koncentraci  $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Aby koncentrace těchto roztoků byla velmi přesná, byly výchozí suroviny stanoveny pomocí zvolených analytických metod.

### 4.2.1 Stanovení koncentrace vápenatého iontu

Koncentrace vápenatého iontu byla stanovena pomocí chelatometrické metody, kdy byl nejprve připraven roztok tzv. chelatonu III, resp. EDTA, navážením 4,653 g této sloučeniny s přesností na čtyři desetinná místa na analytických vahách. Přesná navážka byla posléze převedena do 250 ml odměrné baňky, rozpuštěna v destilované vodě a doplněna po hranici znázorněné rysky. Poněvadž je chelaton III považován za základní látku a byl navážen s přesností na 4 desetinná místa, nemusel zde být stanoven faktor. Indikátorem pro tuto syntézu byla zvolena eirochromová černě T, která byla připravena přesným navážením 0,3046 g eirochromové černě T na předvážkách a rozpuštěním v připraveném roztoku z 25 ml propanolu a 15 ml triethanolaminu. Pro úpravu hodnoty pH byl připraven a použit 30% roztok hydroxidu sodného (30 g NaOH následně rozpuštěno v destilované vodě). Titrační zkouška dusičnanu vápenatého byla provedena ze zásobního roztoku vápníku o koncentraci 1000 mg Ca/1000 ml, kdy bylo odebráno 10 ml do titrační baňky, pomocí připraveného 30% roztoku NaOH byla upravena hodnota pH na hodnotu 13, následovalo přidání 5 ml 50% roztoku triethanolaminu a přibližně 15-20 kapek indikátoru eirochromové černě T. Roztok byl dále titrován odměrným roztokem chelatonu III až do barevné změny, která přecházela z fialového do modrého zbarvení [90, 107].

### 4.2.2 Stanovení koncentrace fosforečnanového iontu

Koncentrace fosforečnanového iontu byla analyzována pomocí fotometrické metody, kdy měření obsahu fosforu je založeno na stanovení koncentrace heteropolykyseliny, na kterou je potřeba fosfor (obsažený ve vzorku) převést. Analýza fosforu jako kyseliny vanadátomolybdatofosforečné je považována za rychlou, spolehlivou a jednoduchou metodu. Orthofosforečnany reagují v prostředí minerální kyseliny (např.:  $\text{HClO}_4$ ) s ionty  $\text{VO}_3^-$  a  $\text{MoO}_4^{2-}$  za vzniku žluté kyseliny vanadátomolybdatofosforečné. Příprava měřených

a kalibračních roztoků pro analýzu byla provedena do 50 ml odměrných baněk, kdy bylo odpipetováno 0,5; 1; 1,5; 2 a 2,5 ml standardního roztoku fosforu. Následovalo přidání 5 ml roztoku A a 10 ml roztoku B do každé odměrné baňky. Roztok B byl připraven rozpuštěním 1,17 g  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  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 následně smíseny a za stálého míchání bylo přidáno 20 ml koncentrovaného  $\text{NH}_3$ , kdy byl výsledný objem doplněn destilovanou vodou na 1000 ml. Po přípravě kalibračních roztoků byl připraven i slepý vzorek a objemy v baňkách byly následně doplněny destilovanou vodou po rysku na hodnotu 50 ml. Obsah připravených řad k měření byl ponechán 10 minut stát. Poté následovalo spektrofotometrické proměření kalibračních řad roztoků. Jedna z předložených kyvet byla naplněna slepým vzorkem, přičemž druhá kyveta byla plněna měřeným vzorkem. Do přístroje byla vložena kyveta s měřeným vzorkem kdy táhlem na přední straně přístroje byla zařazena do optické dráhy a na displeji byla odečtena hodnota absorbance [90, 108].

#### 4.2.3 Stanovení koncentrace zinečnatého iontu

Ke stanovení koncentrace zinečnatého iontu byla zvolena chelatometrická metoda. Chelaton III se  $\text{Zn}^{2+}$  vytváří ve slabě kyselém prostředí (cca pH 4) velmi stabilní komplex, který lze titrovat přímo roztokem chelatonu III. Příprava roztoku chelatonu III byla již popsána v kapitole 4.2.1 při stanovení koncentrace vápenatého iontu. Indikátorem pro tuto syntézu se stala xylenolová oranž v prostředí urotropinu (upravuje pH reakčního prostředí na hodnotu cca 4), která s kovy vytváří slabě vázané fialově zbarvené komplexy. Stanovení hmotnostního obsahu zinku bylo provedeno do tří Erlenmeierových baněk o objemu 250 ml, kdy bylo odpipetováno 10 ml roztoku  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , následovalo přidání cca 100 ml destilované vody, následně byla přidána xylenolová oranž a pomocí utrotropinu bylo upraveno pH reakčního prostředí, dokud nedošlo k barevné změně roztoku do fialova. Následně byly připravené roztoky přímo titrovány odměrným roztokem chelatonu III, kde byla pozorována barevná změna z fialového do žlutého zbarvení [90, 109].

#### 4.2.4 Stanovení koncentrace hořečnatého iontu

Koncentrace hořečnatého iontu byla laboratorně stanovena chelatometrickou metodou. Chelaton III vytváří s  $\text{Mg}^{2+}$  slabý komplex. Díky tomuto zjištění je titrován v prostředí amoniakálního tlumivého roztoku v rozmezí hodnot pH 9-10. K vyzporování konce titrace

je používán indikátor eirochromová čerň T. Stanovení hořečnatého kationtu bylo provedeno z roztoku  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , kdy bylo odpipetováno 25 ml do titrační baňky, následně byl roztok zředěn cca 100 ml destilované vody, byly přidány 3 ml amoniakálního pufru a několik kapek indikátoru. Připravený roztok byl titrován odměrným roztokem chelatonu III z vínově červeného do modrého zbarvení [90, 108].

#### 4.2.5 Stanovení koncentrace hlinitého iontu

Ke stanovení koncentrace hlinitého iontu byla zvolena gravimetrická metoda. Jako indikátor pro tuto analýzu byla použita methylenová červeň. Stanovení hliníku ve formě oxidu hlinitého ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) bylo provedeno do odměrné baňky, kdy 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, 0,6 g chloridu amonného a několik kapek indikátoru. Roztok byl následně zahříván k bodu varu, kdy byl po kapkách přidáván amoniak, dokud nedošlo ke žlutému zbarvení roztoku a následné tvorbě sraženiny. Po usazení vzniklé sraženiny byl roztok nad sraženinou dekantován a zfiltrován pomocí filtračního papíru se žlutou páskou. Sraženina byla následně 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. Filtr byl po mírném vysušení spálen ve zváženém porcelánovém kelímku, který byl vyžíhán do konstantní hmotnosti při teplotě 1200 °C po dobu 6 hodin a po vychlazení byl zvážen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [45, 110].

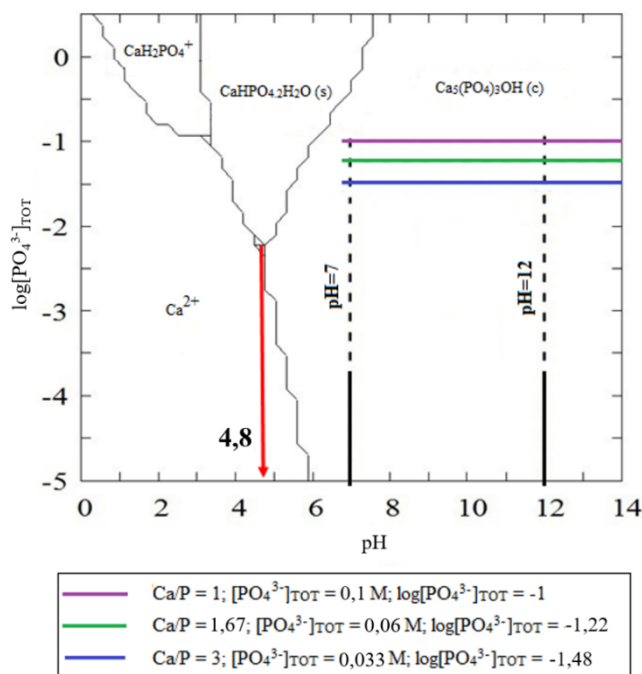
#### 4.2.6 Stanovení koncentrace strontnatého iontu

Koncentrace strontnatého iontu byla stanovena pomocí vysokoúčinné kapalinové chromatografie (HPLC – High Performance Liquid Chromatography) sestavenou z čerpadla LC-AD20, UV-VIS detektoru SPD-20 A (Shimadzu Corp., Japonsko), amperometrického detektoru DECADE Elite SC (Antec Scientific, Nizozemsko), kolony HEMA S 1000 Q-L, 150x3 mm, 7  $\mu$  (Tessek, ČR) a nástřikového ventilu typ D se smyčkou o objemu 10  $\mu$  (ECOM, spol. s r.o.). Stanovení bylo provedeno za následujících podmínek: mobilní fáze 5mM  $\text{NaHCO}_3$  + 5mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , dávka 20  $\mu\text{L}$ , průtok 0,5 ml  $\cdot$  min<sup>-1</sup>, rozsah 1.

## 4.3 Syntéza a charakterizace hydroxyapatitových prášků

### 4.3.1 Laboratorní příprava hydroxyapatitu

Pro zvolení a zjištění vhodných laboratorních syntézních podmínek pro tvorbu čistého hydroxyapatitu byla proměřena termodynamická stabilita hydroxyapatitové fáze ve vodném systému za běžných laboratorních podmínek [13]. Diagram typu predominance plochy vápenatých iontů pro vodný systém  $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{PO}_4^{3-}$  při teplotě 25 °C je znázorněn na obrázku 16. Osa x popisuje stupnici pH v rozmezí hodnot od 0 do 14 a osa y dekadický logaritmus rovnovážné koncentrace fosforečnanových iontů  $[\text{PO}_4^{3-}]$ . Rovnovážná koncentrace vápenatých iontů  $[\text{Ca}^{2+}]$  je  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  a je tedy konstantní, proto byla tato koncentrace vybrána i pro syntézu hydroxyapatitových prášků.



Obrázek 16: Diagram typu predominance plochy  $\text{Ca}^{2+}$  fází ve vodném systému  $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{PO}_4^{3-}$  při teplotě 25 °C

Z předloženého obrázku diagramu je zřejmé, že hydroxyapatitová fáze vzniká v oblasti stupnice pH v rozmezí hodnot od 4,8 do 14. Díky tomuto zjištění byly vybrány pro syntézu hydroxyapatitu tři poměry Ca/P, které byly studovány při  $\text{pH} = 7$  a  $\text{pH} = 12$ , což odpovídá oblasti vzniku hydroxyapatitové formy.

- Při poměru  $\text{Ca/P} = 1$  je rovnovážná koncentrace fosforečnanových iontů rovna  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  a dekadický logaritmus této rovnovážné koncentrace je roven

hodnotě -1. V tomto případě probíhá tvorba hydroxyapatitových prášků v nadbytku fosforečnanových iontů.

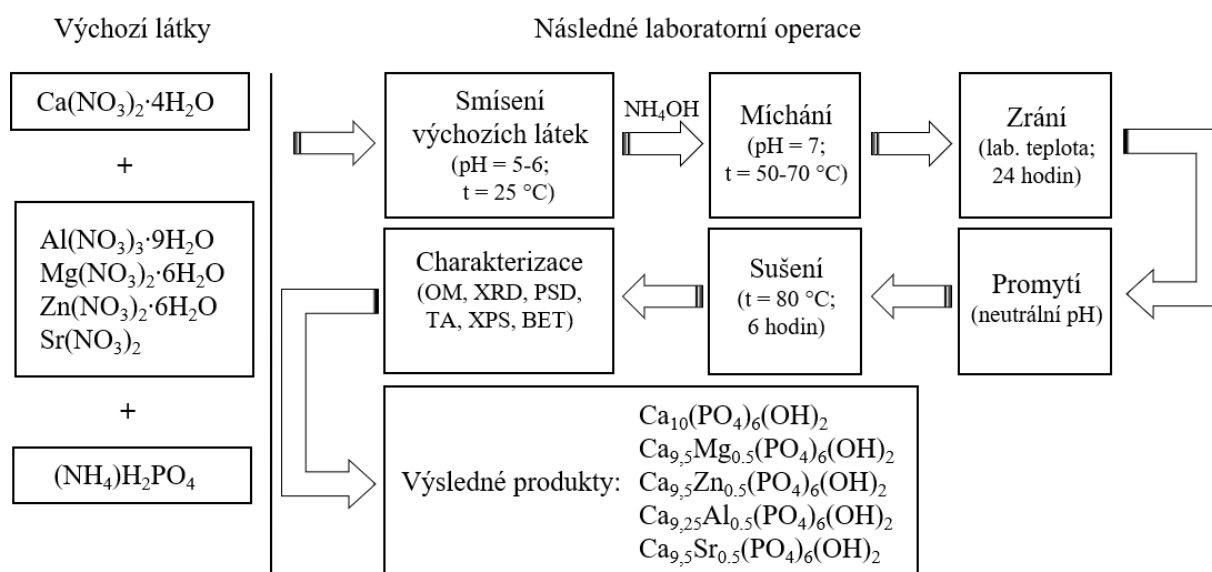
- Při poměru Ca/P = 1,67 je rovnovážná koncentrace fosforečnanových iontů rovna  $0,06 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  a dekadický logaritmus této rovnovážné koncentrace je roven -1,22. Tento zvolený poměr Ca/P odpovídá stechiometrii hydroxyapatitu, což je 10/6.
- Při poměru Ca/P = 3 je rovnovážná koncentrace fosforečnanových iontů rovna  $0,033 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  a dekadický logaritmus této rovnovážné koncentrace je roven -1,48. Zde probíhá tvorba hydroxyapatitové formy v nadbytku vápenatých iontů  $\text{Ca}^{2+}$ .

Metodou srážení byly syntetizovány práškové vzorky hydroxyapatitu ve třech molárních poměrech Ca/P = 1, 1,67 a 3, které byly následně studovány při hodnotách pH = 7 a 12. Z předchozí diplomové práce [90] byl již prokázán vliv podmínek srážení na syntézu a strukturu hydroxyapatitu, proto byly vybrány pro další výzkum na základě těchto laboratorních výsledků následující syntézní podmínky: poměr Ca/P = 1, hodnota pH = 7 a rychlost srážení =  $2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ , které byly aplikovány pro syntézu dopovaného hydroxyapatitu (Tabulka 13). Pro syntézu vzorků byly připraveny  $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  roztoky výchozích sloučenin ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ), kdy přesná koncentrace těchto výchozích surovin byla stanovena vybranými analytickými metodami (titrace, fotometrické a gravimetrické analýzy) [13, 108].

*Tabulka 13: Přehled získaných vzorků a syntézních podmínek*

Vzorek	Fázové složení	Poměr (Ca+M)/P	pH	Rychlost srážení [ $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ]
1	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1	7	2
1-Mg	$\text{Ca}_{9,5}\text{Mg}_{0,5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1	7	2
1-Zn	$\text{Ca}_{9,5}\text{Zn}_{0,5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1	7	2
1-Sr	$\text{Ca}_{9,5}\text{Sr}_{0,5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1	7	2
1-Al	$\text{Ca}_{9,25}\text{Al}_{0,5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	0,975	7	2
2	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,67	7	2
3	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	3	7	2
4	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,67	12	2

Získané hydroxyapatitové prášky byly připraveny syntézní metodou srážení tetrahydrátu dusičnanu vápenatého ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), který byl zahříván na teplotu 50-70 °C a pomocí automatického titrátoru byl postupně přikapáván dihydrogenfosforečnan amonný ( $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ ). Pro úpravu reakčního prostředí na hodnotu pH 7 byl použit vodný roztok amoniaku, kdy během celé syntézy byla kontrolována a měřena tato hodnota míchaného roztoku pomocí pH metru. Po smíchání výchozích sloučenin byla následně provedena analýza vzorků optickým mikroskopem. Dále následovalo zrání připravených vzorků po dobu 24 hodin, kdy po tomto zrání byla opět provedena analýza vzorků optickým mikroskopem a také měření distribuce velikosti částic přístrojem Mastersizer. Dále následovala filtrace, promývání destilovanou vodou, sušení (80 °C po dobu 6 hodin) a prosévání vzorků (obrázek 17). Získané syntetizované prášky byly dále posuzovány z hlediska jejich fázového složení (XRD, Rigaku MiniFlex 600), morfologie (SEM, Tescan LYRA 3) a korozně inhibičních vlastností (předběžné a zrychlené korozní testy).



Obrázek 17: Vývojový diagram pro syntézu hydroxyapatitu procesem srážení

#### 4.3.2 Rentgenová difrakční analýza syntetizovaných vzorků

Syntetizované hydroxyapatitové prášky byly zkoumány rentgenovou difrakční analýzou (XRD) s použitím difraktometru MiniFlex 600 (Rigaku, Japonsko) vybaveného vertikálním goniometrem v rozsahu  $2\theta$  v rozsahu měření 10 ° - 60 °. Přesnost goniometru byla  $\pm 0,02$  °. Byla použita rentgenová trubice s měděnou anodou ( $U = 40$  kV,  $I = 15$  mA; záření  $\text{CuK}\alpha$   $\lambda = 1,5418$  Å). Velikosti získaných krystalitů byly vypočteny na základě XRD

difraktogramů z šířky difrakčních linií. Software Miniflex Guidance Rigaku využívá Sherrerových rovnic a metod Hall (H) a Halder–Wagner (HW) pro určení velikosti krystalitů a výpočet mikropnutí. Pro vyhodnocení fázového složení vzorků byla využita databáze ICDD PDF-2. 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.

### **4.3.3 Skenovací elektronová mikroskopie hydroxyapatitových prášků**

Připravené práškové vzorky byly pozorovány jak z hlediska struktury, tak i jejich morfologie. Morfologie připravených prášků byla studována skenovacím elektronovým mikroskopem SEM/FIB LYRA 3 vybaveným mapovací funkcí pro vybranou částici ze vzorku a analyzátozem EDS AZtec X-Max 20 (Oxford Instruments) se zrychlovacím napětím 20 kV, který je umístěn na výzkumném pracovišti CEMNAT Univerzity Pardubice.

### **4.3.4 Distribuce velikosti částic hydroxyapatitových prášků**

Připravené prášky byly po vysušení v sušárně a po jejich zchladnutí rozetřeny v třecí achátové misce. Distribuce velikosti částic laboratorně syntetizovaných prášků byla měřena pomocí zařízení Mastersizer 2000/MU. Toto zařízení poskytuje objemovou distribuci částic a používá laserovou difrakci částic rozptýlených v kapalném médiu. Distribuce velikosti částic byla analyzována dvěma lasery, a to modrým světlem (laserová dioda s vlnovou délkou 466 nm) a červeným světlem (He – Ne laser s vlnovou délkou 633 nm). Pigmenty byly následně ultrazvukem (Bandelin, Německo) homogenizovány v roztoku  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  ( $c = 0,15 \text{ mol/dm}^3$ ) po dobu 30-45 minut. Signál byl vyhodnocen na základě Mieho teorie, kdy se měření provádí ve třech krocích a výsledky se automaticky vypočítají jako průměr a zobrazí se v hodnotách  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  a  $d_{90}$  a pomocí distribučních křivek.

### **4.3.5 Předběžné korozní testy**

Jak již bylo popsáno v kapitole 3.7.5.1., u těchto testů se nehodnotí viditelné povrchové změny vzorků, které vznikly v důsledku působení korozního prostředí, ale je hodnocena daná veličina, která souvisí s procesem degradace nanesených nátěrů (povlaků). Zejména se jedná o korozní testy, jež zahrnují stanovení pH vodných výluhu 10% suspenze

pigmentů či nátěrových hmot, stanovení rezistivity vodných výluhů 10% suspenze pigmentů či nátěrových hmot a gravimetrické stanovení hmotnostních úbytků ocelových plíšků.

#### **4.3.5.1 Stanovení pH vodných výluhů pigmentů a měrného odporu**

U nepřímých korozních testů se měří veličiny, které souvisí s procesem degradace organických nátěrů (elektrický (měrný) odpor, pH výluhu vzorku) [9, 111].

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

Ke stanovení pH vodných výluhů studovaných pigmentů byla použita skleněná elektroda. Měření bylo provedeno kombinovaným pH metrem, který byl před vlastním měřením zkalibrován dle přiloženého návodu. Po zkalibrování přístroje byla skleněná elektroda ponořena do skleněné lahvičky s pigmentovým výluhem a po ustálení byla odečtena hodnota pH.

Měření vodivosti bylo provedeno konduktometrickou metodou. Do skleněné 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.

#### **4.3.5.2 Stanovení hmotnostních korozních úbytků**

Nejvíce využívanou metodou pro vyhodnocení koroze kovů je gravimetrické stanovení hmotnostních úbytků ocelových plíšků [111]. Senzibilita této metody roste jak s dobou trvání prováděného testu, tak se vzrůstajícím poměrem povrchu vzorku k jeho hmotnosti. Tímto způsobem se určuje časová závislost korozních úbytků.

Gravimetrické stanovení hmotnostních úbytků ocelových plíšků ve vodných pigmentových výluzích byla následná operace po proměření pH a měrného odporu těchto výluhů. Dané ocelové plíšky (nelegovaná uhlíková ocel třídy 11) o rozměrech 2 x 2 x 0,09 cm byly proměřeny posuvným měřítkem s přesností na 0,001 cm. Po následném očištění ethanolem, acetonem a vysušení v sušárně byly zváženy na



analytických vahách s přesností na 0,0001 g. Poté byly vloženy do skleněných lahvíček 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 3 měsících byly ocelové plíšky vyjmuty z pigmentové suspenze a ponořeny po dobu 15 minut do roztoku 20% roztoku HCl s přídavkem urotropinu z důvodu odstranění korozních zplodin z povrchu ocelových plíšků. Následně byly ocelové plíšky očištěny destilovanou vodou, acetonem a vloženy do sušárny na vysušení. Po vyjmutí ze sušárny a po zchladnutí na laboratorní teplotu byly ocelové plíšky zváženy na analytických vahách s přesností na 0,0001 g. Z naměřených hodnot byly vypočteny ukazatele plošné rovnoměrné koroze.

### **4.3.6 Zrychlené korozní testy**

#### **4.3.6.1 Příprava pigmentových nátěrů**

Pro zhodnocení efektivnosti antikoročních pigmentů za provozních i laboratorních podmínek, byly zhotoveny antikoroční nátěrové hmoty, které byly posléze aplikovány nanášením pomocí pravítka se štěrbinou 100 µm na vybrané ocelové podklady (nelegovaná uhlíková ocel třídy 11; cca 22 cm x 5 cm x 0,1 cm) a testovány ve zkušební vlhkostní korozní komoře. Pigmenty byly dále dispergovány v alkydovém základním pojivu dle receptury prezentované dodavatelem nátěrových hmot (Bakrylex).

#### **4.3.6.2 Měření tloušťky krycího pigmentového nátěru**

Proměření tloušťky připravených vysušených nátěrů bylo provedeno pomocí tloušťkoměru určeného pro nátěry. Standardní odchylka tloušťky nátěru se pohybovala v rozmezí hodnot od 10 µm do 20 µm pro každý vzorek. Pro každý provedený test se průměrná odchylka tloušťky povrchové vrstvy mezi testovanými vzorky pohybovala v rozmezí ± 10 µm.

#### **4.3.6.3 Laboratorní podmínky korozních zkoušek připravených pigmentů**

Jedná se o velmi jednoduchou zkoušku vhodnou ke zkoušení materiálů nejčastěji s povrchovou nátěrovou úpravou. Připravené vzorky jsou umístěny do vlhkého zkušebního prostředí s maximální vlhkostí (100 %) a s lehce zvýšenou teplotou (cca 40 °C). Zkoušky mohou probíhat jak konstantně či cyklickou formou. Korozní zkouška v kondenzační

komoře se používá též k vyhodnocení ochranné účinnosti různých konzervačních prostředků [112-114].

#### 4.3.6.4 Vyhodnocení degradace pigmentových nátěrů

Vyhodnocení degradace nátěrů a koroze v ploše povrchu oceli bylo provedeno subjektivním porovnáváním připravených vzorků se vzorovými obrázky standardů, které jsou uvedeny v normách ČSN EN ISO 4628 [115–123]. Vyhodnocení koroze plechu v ploše probíhalo vizuálním posouzením procentuálního zastoupení koroze na zkoumaném plechu po odstranění vrchního nátěru. Množství a velikost puchýřků byla klasifikována dle normalizovaných obrázků společně s procentuálním poměrem této plochy k celkové ploše. Podle tohoto posouzení byly jednotlivé vzorky klasifikovány podle tabulek uvedených v příslušných normách a zařazeny do korozních tříd. Pro posouzení změny barevnosti okem byla použita tabulka 14, pro prorezavění tabulka 15, pro puchýřování tabulka 16 a 17 a pro hodnocení koroze v okolí řezu tabulka 18.

*Tabulka 14: Číselné schéma pro klasifikaci intenzity změn (žloutnutí)*

<b>Klasifikace</b>	<b>Intenzita změn</b>
0	beze změn; žádná zřetelná změna
1	velmi malá; právě postřehnutelná změna
2	malá; rozpoznatelná změna
3	mírná; velmi zřetelně rozpoznatelná změna
4	zřetelná; výrazná změna
5	velmi zřetelná změna

*Tabulka 15: Stupeň prorezavění, plocha s výskytem rzi*

<b>Stupeň prorezavění</b>	<b>Plocha s výskytem rzi [%]</b>
Ri 0	0
Ri 1	0,05
Ri 2	0,5
Ri 3	1
Ri 4	8
Ri 5	40 až 50

Tabulka 16: Číselné schéma pro klasifikaci množství puchýřků

Klasifikace	Množství puchýřů
0	Žádné; tj. žádné zjizvitelné puchýře
1	velmi malé; tj. malý, téměř nevýznamný počet puchýřů
2	malé; tj. malý, ale důležitý počet puchýřů
3	mírný počet puchýřů
4	značný počet puchýřů
5	povrch hustě pokryt puchýři

Tabulka 17: Číselné schéma pro klasifikaci velikosti puchýřků

Klasifikace	Velikost puchýřků (defektů)
S <sub>D</sub> 1	viditelný pouze při zvětšení do desetinásobku
S <sub>D</sub> 2	právě viditelný prostým okem nebo s korekcí zrakových vad
S <sub>D</sub> 3	zřetelně viditelný prostým okem nebo s korekcí zrakových vad (do 0,5 mm)
S <sub>D</sub> 4	0,5 mm až 5 mm
S <sub>D</sub> 5	větší než 5 mm

Tabulka 18: Schéma pro klasifikaci stupně koroze v okolí řezu

Klasifikace	Stupeň koroze
1	velmi malý
2	malý
3	mírný
4	značný
5	velmi značný

#### 4.3.6.5 Měření změny barevnosti nátěrů

Měření změny barevnosti nátěrů bylo analyzováno pomocí spektrofotometru ColorQuest XE, který poskytuje spektrálních data i trichromatické hodnoty. Spektrofotometr ColorQuest XE disponuje měřícím otvorem o průměru 16 mm a geometrií měření d/8°, což znamená, že měřený vzorek je difúzně osvětlován a pozorován pod úhlem nepřesahujícím 8° od kolmice. Jako bílé denní světlo je používáno mezinárodně doporučené normalizované světlo pod označením D65. Dále ColorQuest XE disponuje hodnotami 2° normálního i doplňkového 10° pozorovatele, který byl pro tato měření využíván. Barva je vyhodnocována v barevném prostoru CIE L\*a\*b\*.

Před každým měřením byl přístroj zkalibrován dle přiloženého manuálu, kdy jako bílý standard byla použita bílá kachle, která je dodávána výrobcem s cejchovanými hodnotami

trichromatických složek X, Y, Z ( $X = 80,21$ ;  $Y = 85,07$ ;  $Z = 89,63$  pro podmínky měření  $D65/10^\circ$ ) a dále také černé těleso jako světelná past.

#### 4.3.7 Měření plochy povrchu a porozity pomocí zařízení Quantachrome

Zařízení Quantachrome (NovaWin) umožňuje měření změny tlaku a množství adsorbovaného plynu, které je základem k výpočtu specifické plochy povrchu a porozity. Před začátkem měření musí být vzorek ošetřen pomocí vakuového odplynění a temperací na určitou teplotu. Pro analýzu byl použit jako adsorbovaný plyn dusík při teplotě  $-196,8^\circ\text{C}$  ( $M = 28,013\text{ g/mol}$ ; průměr molekuly  $1,62\text{ nm}$ ; hustota kapaliny  $0,808\text{ g/cm}^3$ ). Bezprostředně před měřením sorpce plynu je nutné provést měření mrtvého objemu kyvety s použitím neadsorpčního helia pro kalibraci.

Pro měření byla použita navážka vzorků v rozmezí  $1,5\text{--}2,5\text{ g}$ . Dále bylo provedeno odplynění hydroxyapatitových vzorků při teplotě  $60^\circ\text{C}$  po dobu  $24\text{--}48$  hodin, v případě kalcinovaných vzorků při teplotě  $200^\circ\text{C}$  po dobu  $3$  hodin. Pro měření byla zvolena analýza s nepřetržitou aktualizací hodnoty skutečného tlaku saturace  $P_0$  po dobu celého měření. Délka termálního zpoždění byla v rozsahu  $180$  sekund. Pro měření celé adsorpční izotermny bylo použito  $40$  bodů, u desorpční izotermny  $20$  bodů a pro vyhodnocení BET bylo použito  $5$  až  $7$  bodů. Podmínky rovnováhy pro měření byly následující: tolerance tlaku  $0,2\text{ mmHg}$ , doba na uvedení do rovnováhy  $60$  sekund a překročení časového limitu na uvedení do rovnováhy  $120$  sekund.

Pro metodu t-plot byl použit matematický model de Boer, pro metodu DFT byl použit matematický model  $\text{N}_2$  při  $-196,8^\circ\text{C}$  na křemíku (válcové/sférické póry, NLDFT adsorpční model).

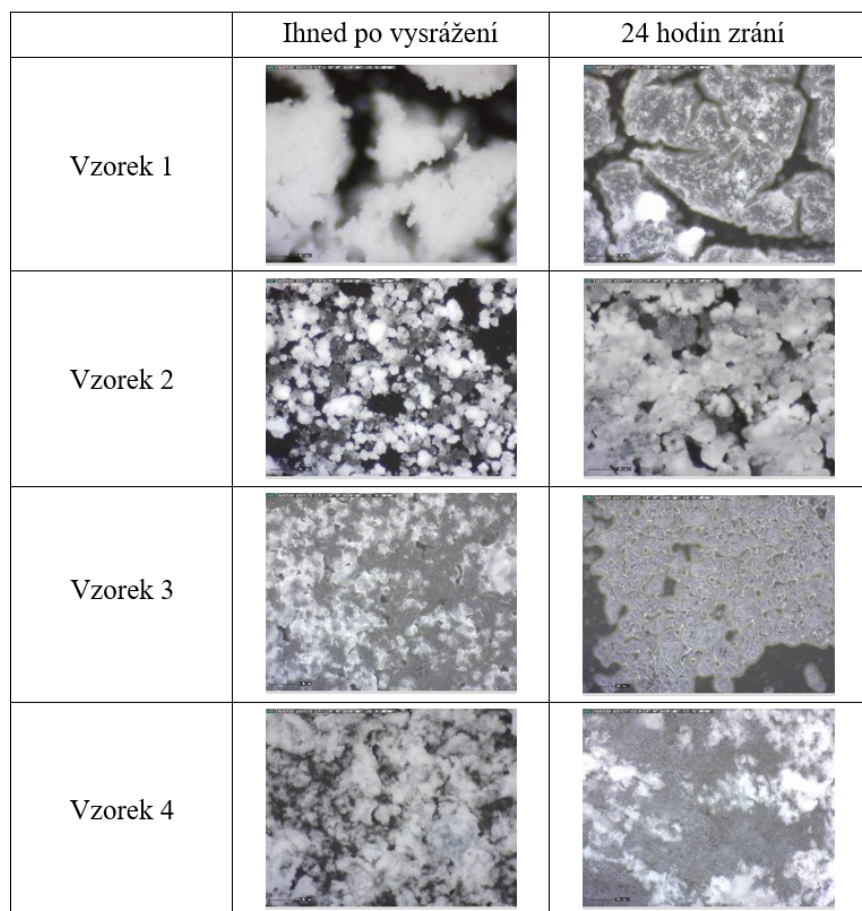
## 5 Výsledky a diskuze

### 5.1 Vliv syntézních podmínek na tvorbu hydroxyapatitové fáze

Celkem bylo připraveno 8 vzorků (4 vzorky bez vlivu dopujících iontů a 4 vzorky substituované vybranými ionty) při různých zvolených syntézních podmínkách (kapitola 4.3.1., tabulka 13).

#### 5.1.1 Výsledky sledování změny morfologie hydroxyapatitu optickým mikroskopem

Sledování změn morfologie hydroxyapatitových prášků ihned po vysrážení a 24 hodinovém zrání bylo provedeno digitálním optickým mikroskopem (Dino-Lite Rack-MS34B). Vzhled připravených prášků přímo po vysrážení a 24 hodinovém zrání je znázorněn na obrázku 18. Z obrázku je zřejmé, že dochází ke tvorbě aglomerátů s rozdílnou velikostí a tvarem.

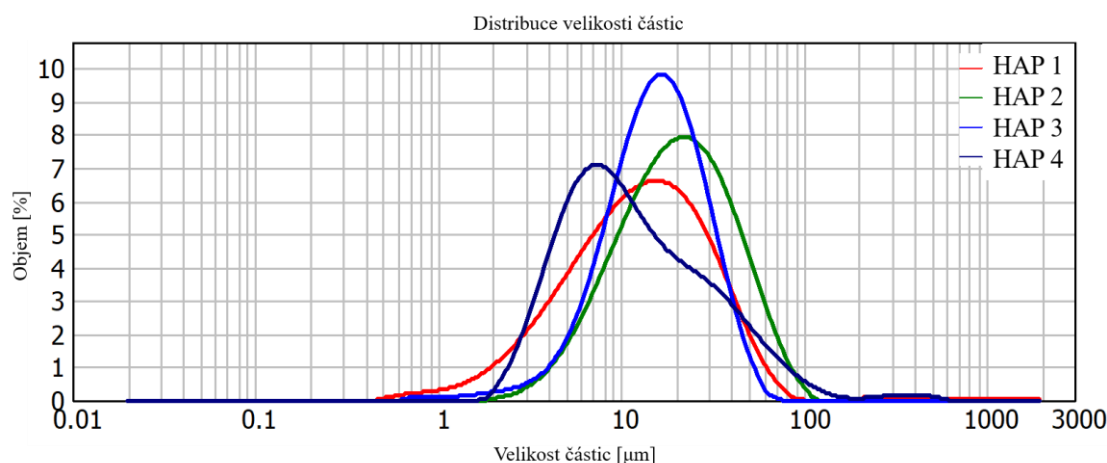


Obrázek 18: Vzhled HAP prášků před a po zrání

### 5.1.2 Výsledky měření distribuce velikosti částic hydroxyapatitu

Stanovení distribuce velikosti částic syntetizovaných prášků bylo provedeno po 24 hodinovém zrání přístrojem Mastersizer 2000 MU. Vyhodnocení signálu bylo proměřeno pomocí Mieho rozptylu a byly získány distribuční křivky, hodnoty  $d_{10}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{90}$  a span. Obrázek 19 ilustruje objemové distribuční křivky syntetizovaných HAP prášků. Šířka distribučního rozsahu se pohybuje v rozmezí velikosti částic od 0,45 do 300  $\mu\text{m}$ .

V tabulce 19 jsou znázorněny hodnoty velikosti částic ( $d_{10}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{90}$ ) a span proměřených vzorků. Výsledky odpovídají velikosti aglomerátů, ale ne velikosti krystalů. Z dané tabulky je patrné, že nejužší distribuce velikosti částic byla získána pro vzorek 1, zatímco ostatní vzorky vykazovaly širší distribuci velikosti částic, což může být způsobeno odlišnými syntézními podmínkami (poměr Ca/P a hodnota pH). Užší rozsah distribuce velikosti částic je velmi významný pro další studie hydroxyapatitu z hlediska jeho antikorozní efektivity jako inhibitoru koroze.



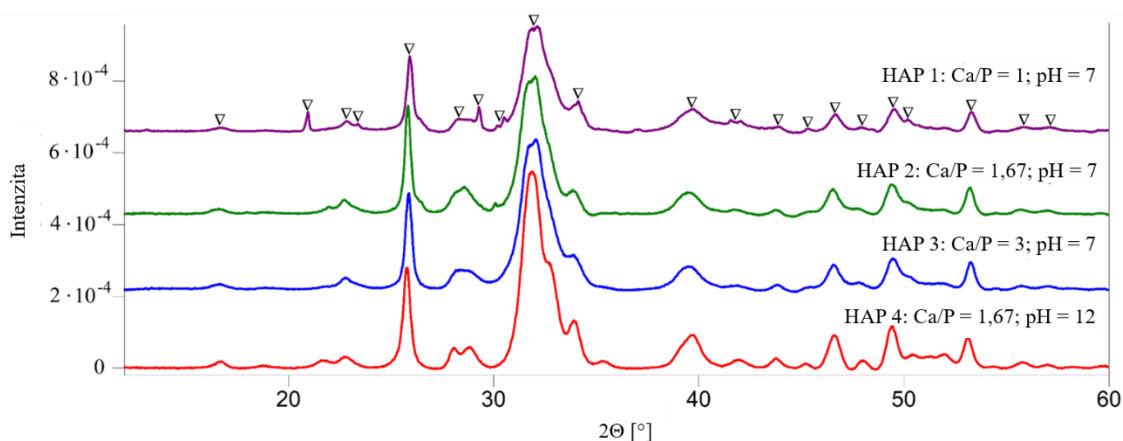
Obrázek 19: Přehled distribučních křivek HAP prášků

Tabulka 19: Distribuce velikosti částic HAP vzorků

Velikost částic vzorků				
Vzorek	$d_{10}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{50}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{90}$ [ $\mu\text{m}$ ]	span
1	3,52	9,80	22,43	1,93
2	7,38	20,15	49,37	2,08
3	6,61	15,60	38,60	2,05
4	4,06	10,50	43,87	3,79

### 5.1.3 Výsledky rentgenové difrakční analýzy vzorků hydroxyapatitu

Fázové složení syntetizovaných prášků bylo identifikováno na základě XRD analýzy. Byly rozeznány dvě různé krystalografické struktury hydroxyapatitu, jmenovitě se jedná o monoklinickou a hexagonální. Obrázek 20 demonstruje difraktogramy hydroxyapatitových vzorků s následujícími parametry: monoklinický krystalografický systém s prostorovou skupinou  $P2_1/b$  a hexagonální krystalografický systém s prostorovou skupinou  $P6_3/m$ . Znázorněné difraktogramy, resp. XRD profily, obou zmíněných struktur jsou téměř totožné, z čehož vyplývá, že krystalografické struktury jsou značně analogické. Kvůli jejich strukturní podobě je velmi obtížné správně rozeznat tyto struktury z XRD profilů, proto byly tyto strukturní typy hydroxyapatitu určeny na základě nejlepší shody (FoM = Figure of Merit).



Obrázek 20: Přehled difraktogramů připravených HAP vzorků

Velikost krystalitů byla vypočtena z příslušných difraktogramů na základě šířky distribučních linií, kdy k výpočtu byla použita Williamson–Hall (W–H) a Halder–Wagner (H–W) metoda (tabulka 20). Z tabulky 20 je patrné, že podle W–H metody se hodnoty šířky distribučních linií velikosti krystalitů hydroxyapatitu pohybují v rozmezí 6,4–8,7 nm a podle H–W metody se velikost krystalitů pohybuje v rozmezí hodnot 6,9–8,7 nm. Ze srovnání obou metod vyplývá, že prokázaly přibližně stejný výsledek v nanokrystalickém rozměru.

Tabulka 20: Přehled hodnot šířky difrakčních linií velikosti krystalitů vzorků HAP

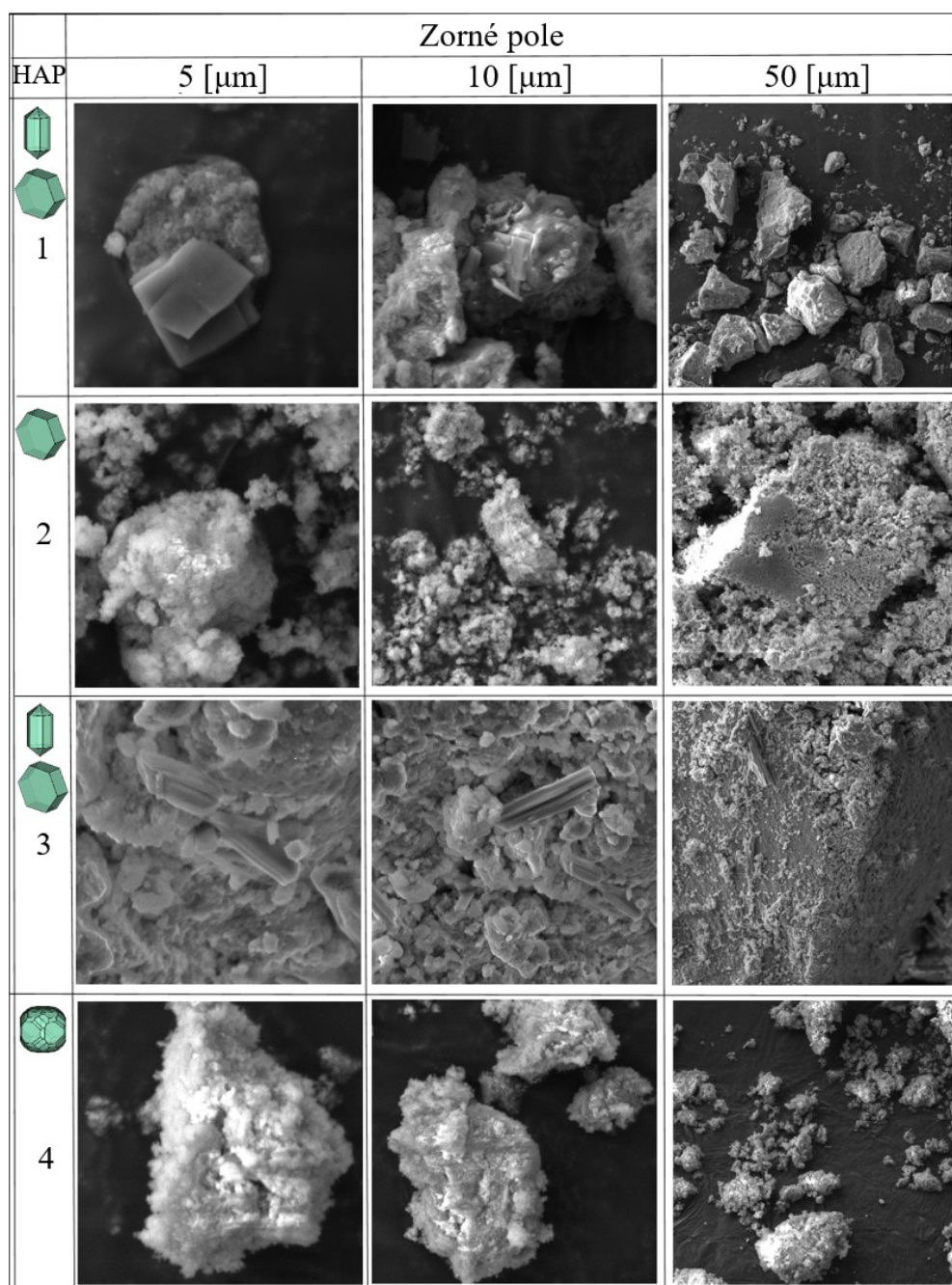
Vzorek	Williamson–Hall metoda	Halder–Wagner metoda
	Velikost krystalitů [nm]	Velikost krystalitů [nm]
1	8,7	8,4
2	8,6	7,0
3	6,4	8,7
4	7,2	6,9

#### 5.1.4 Výsledky měření morfologie hydroxyapatitových prášků skenovacím elektronovým mikroskopem

Morfologie syntetizovaných hydroxyapatitových prášků byla studována pomocí skenovacího elektronového mikroskopu umístěného na výzkumném pracovišti CEMNAT Univerzity Pardubice. Tento přístroj je vybaven mapovací funkcí pro vybranou částici z měřeného vzorku a analyzátozem EDS AZtec X-Max 20 (Oxford Instruments) se zrychlovacím napětím 20 kV.

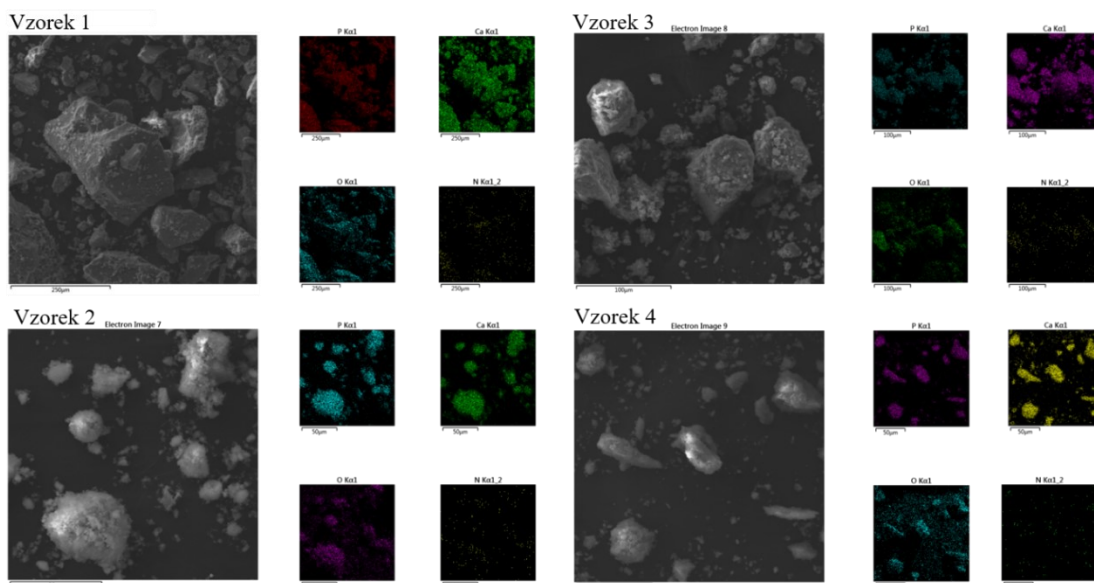
Syntetizované vzorky byly sledovány z hlediska vlivu syntézních podmínek srážení (poměr Ca/P, pH) na jejich morfologii (tvar) a velikost krystalů (obrázek 21). Bylo zjištěno, že poměr Ca/P má vliv na velikost a morfologii syntetizovaných částic HAP. Ze SEM je zřejmé, že vzorek 1 připravený při poměru Ca/P = 1 a pH = 7 vykazuje jehlicovité a tabulární tvary, vzorek 2 syntetizovaný při poměru Ca/P = 1,67 a pH = 7 má tabulární tvary, vzorek 3 (poměr Ca/P = 3, pH = 7) prokazuje objemné jehlicovité a tabulární tvary a vzorek 4 (poměr Ca/P = 1,67, pH = 12) ukazuje menší objemné tabulární tvary. Pro ukázkou vlivu efektu hodnoty pH na tvary částic byly srovnány vzorky 2 (pH = 7) a 4 (pH = 12). Bylo prokázáno, že při hodnotě pH = 7 (vzorek 2) měly částice HAP větší a tenké tabulární tvary, zatímco při použití hodnoty pH = 12 (vzorek 4) byly částice objemnějšího ale menšího vzrůstu.





Obrázek 21: SEM HAP vzorků v zorném poli 5, 10 a 50  $\mu\text{m}$

K určení fázové homogenity a dokonalého smísení připravených vzorků byla využita mapovací funkce SEM zařízení (obrázek 22). Z obrázku je patrné, že připravené hydroxyapatitové prášky byly dobře zhomogenizovány a jednotlivé prvky dobře distribuovány v celém zkoumaném objemu.



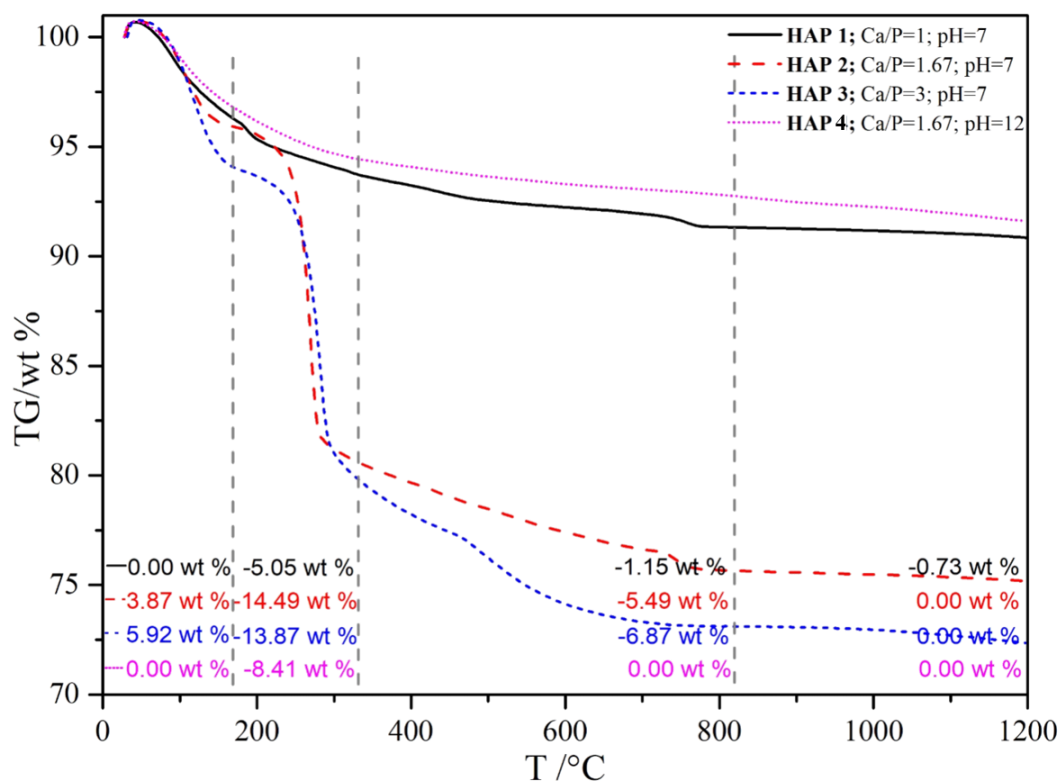
Obrázek 22: SEM mapování připravených HAP vzorků

### 5.1.5 Výsledky měření termické analýzy hydroxyapatitových vzorků

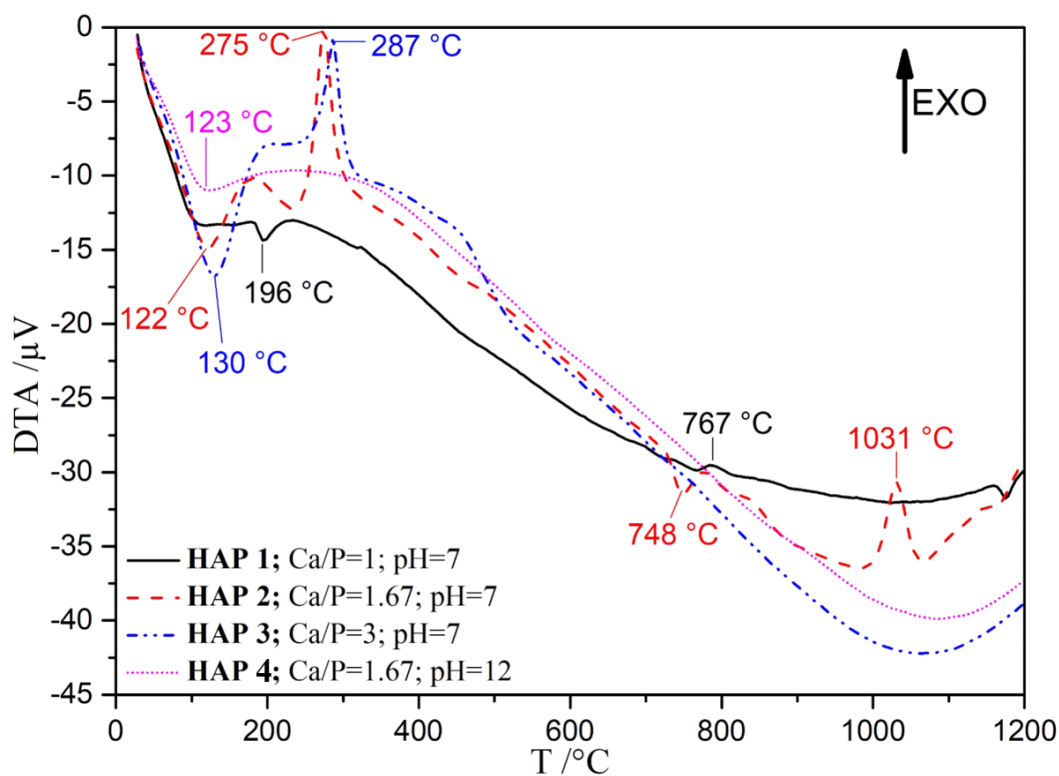
Chování hydroxyapatitu s rostoucí teplotou lze vidět na obrázcích 23 a 24. Hydroxyapatitové prášky byly připraveny syntézní metodou srážení, kdy jako výchozí sloučeniny byly použity tetrahydrát dusičnanu vápenatého ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), dihydrogenfosforečnan amonný ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ) a pro úpravu reakčního prostředí na požadovanou hodnotu pH byl použit vodný roztok amoniaku ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Získané syntetizované práškové vzorky byly proměřeny v rozsahu teplot od 30 do 1100 °C rychlostí 10 °C/min. Navážka činila cca 60 mg vzorku. Obrázek 23 znázorňuje změnu hmotnosti vzorků hydroxyapatitu v závislosti na teplotě, které jsou vyjadřovány termogravimetrickými křivkami. Obrázek 24 vyjadřuje pochody, při kterých dochází ke změnám zkoumaného vzorku, kdy se tyto změny projevují uvolňováním nebo spotřebováváním tepelné energie (tj. exotermické a endotermické pochody). Popis jednotlivých tepelných pochodů zkoumaných syntetizovaných vzorků, ke kterým dochází během termické analýzy, je sumarizován v tabulce 21.

Z předložených grafů je patrné, že v rozmezí teplot 80-350 °C byla zaznamenána u vzorku 1 dehydratace ( $T_{\text{peak}} = 196$  °C), což souvisí i s registrací hmotnostního úbytku vzorku (5,05 hm. %). U ostatních vzorků bylo v tomto teplotním rozmezí registrováno několik dějů. Pro vzorky 2 a 3 nastala nejprve dehydratace ( $T_{\text{peak}} = 122$  °C, 130 °C) a eliminace amoniaku ( $T_{\text{peak}} = 275$  °C, 287 °C), což u obou vzorků zapříčinilo poměrně velký hmotnostní úbytek (vzorek 2 = 14,94 hm. %; vzorek 3 = 13,84 hm. %). U vzorku 4

byla zaznamenána eliminace amoniaku a dehydratace ( $T_{\text{peak}} = 123 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) s hmotnostním úbytkem 8,41 hm. %. V dalším teplotním rozmezí 350-900  $^{\circ}\text{C}$  byla zaznamenána u vzorku 1 dehydroxylace s tvorbou oxyhydroxyapatitu, následnou přeměnou na oxyapatit a tepelným rozkladem na  $\beta$ -fosforečnan vápenatý a tetra-fosforečnan vápenatý ( $T_{\text{peak}} = 767 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ), což souvisí i s nižším hmotnostním úbytkem vzorku během analýzy (1,15 hm. %). U vzorku 2 byl zachycen hmotnostní úbytek 5,49 hm. %, což zapříčinila dehydroxylace s tvorbou oxyhydroxyapatitu, následnou přeměnou na oxyapatit a tepelným rozkladem na  $\beta$ -fosforečnan vápenatý a tetra-fosforečnan vápenatý ( $T_{\text{peak}} = 748 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ). U vzorku 3 a 4 nebyly v tomto teplotním rozmezí objeveny žádné další tepelné pochody a poklesy hmotnosti vzorků byly minimální. V dalším teplotním rozmezí 900-1100  $^{\circ}\text{C}$  byly tepelné děje registrovány pouze u vzorku 2, kdy byl zaznamenán rozklad tetra-fosforečnanu vápenatého na oxid vápenatý a fosforečnan vápenatý ( $T_{\text{peak}} = 1031 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) s minimálním hmotnostním úbytkem. Z toho tedy vyplývá, že termické chování hydroxyapatitu lze rozčlenit do 4 kroků, jmenovitě dehydratace, dehydroxylace, transformace a rozklad. Výsledné produkty rozkladu jsou  $\beta$ -fosforečnan vápenatý a tetra-fosforečnan vápenatý, což jsou hlavní produkty tepelného rozkladu hydroxyapatitových prášků.



Obrázek 23: Termogravimetrické křivky HAP vzorků



Obrázek 24: DTA křivky HAP vzorků

Tabulka 21: Přehled procesů při tepelném rozkladu HAP

Vzorek	$T_{\text{peak}}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Děj	Fyzikálně-chemické pochody
1	196	Endo	Dehydratace
	767	Exo	Dehydroxylace s tvorbou oxyhydroxyapatitu a následnou přeměnou na oxyapatit; rozklad oxyapatitu na $\beta$ -fosforečnan vápenatý a tetra-fosforečnan vápenatý
2	122	Endo	Dehydratace
	275	Exo	Eliminace amoniaku
	748	Exo	Dehydroxylace s tvorbou oxyhydroxyapatitu a následnou přeměnou na oxyapatit; rozklad oxyapatitu na $\beta$ -fosforečnan vápenatý a tetra-fosforečnan vápenatý
	1031	Exo	Rozklad tetra-fosforečnanu vápenatého na oxid vápenatý a fosforečnan vápenatý
3	130	Endo	Dehydratace
	287	Exo	Eliminace amoniaku
4	123	Endo	Dehydratace a eliminace amoniaku

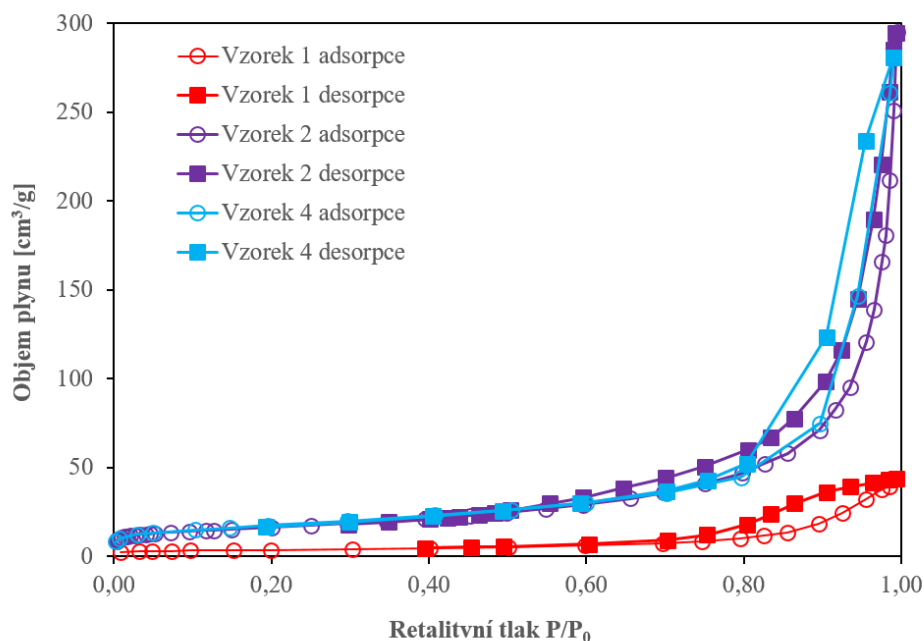
### 5.1.6 Výsledky z měření plochy povrchu a porozity hydroxyapatitu

Plocha povrchu a porozita byla změřena u vzorků 1, 2 a 4, které byly syntetizovány při různém poměru Ca/P a hodnotě pH (tabulka 13 v kapitole 4.3.1.).

*Tabulka 22: Přehled získaných výsledků z plochy povrchu, objemu a rozdělení velikosti pórů nedopovaných hydroxyapatitových vzorků*

Vzorek	1	2	4
<b>Plocha povrchu [m<sup>2</sup>/g]</b>			
Jednobodová BET	12,71	56,40	61,02
Vícebodová BET	12,94	57,05	61,66
BJH (adsorpce)	12,41	57,45	56,25
BJH (desorpce)	21,68	82,57	73,25
t-plot (S <sub>VP</sub> )	11,67	52,78	55,09
t-plot (S <sub>MP</sub> )	1,27	4,27	6,56
DFT	12,66	59,55	61,59
<b>Objem pórů [cm<sup>3</sup>/g]</b>			
Celkový objem pórů	0,06762	0,4564	0,4344
BJH (adsorpce)	0,06713	0,4545	0,4296
BJH (desorpce)	0,07211	0,4681	0,4399
t-plot (V <sub>MP</sub> )	0,00056	0,0022	0,0027
DFT	0,03569	0,2694	0,3670
<b>Rozdělení velikosti pórů [nm]</b>			
Průměrná velikost pórů	10,45	16,00	14,09
BJH (adsorpce)	4,69	3,29	14,23
BJH (desorpce)	5,91	1,90	8,14
DFT	10,31	2,02	4,50

Analyzované vzorky hydroxyapatitu prokázaly adsorpční izotermu typu IV s hysterezní smyčkou H3 (obrázek 25).



Obrázek 25: Isotermie vzorku 1, 2 a 4

Na obrázku 25 lze vidět, že intenzivní nárůst adsorbovaného objemu plynu probíhal při hodnotách relativního tlaku v rozmezí 0,8-1, což vypovídá o zaplnění systému mesopóry. Když nedochází k nasycení objemu pórů (nedochází k vyrovnání isotermy při hodnotách tlaku blízké hodnotě 1), znamená to, že v systému jsou přítomny i makropóry. Tvar hysterezní smyčky (H3) pro všechny vzorky indikuje neuspořádanou strukturu pórů se šterbinovou geometrií, což značí, že vzorky se skládají z agregátů plochých částic. Tyto výsledky korespondují s výsledky ze SEM analýzy, která prokázala přítomnost agregátů různých velikostí.

Jak vyplývá ze získaných výsledků, syntézní podmínky připravených vzorků (tabulka 13) mají velký vliv na plochu povrchu a objem pórů, zatímco vliv na rozdělení velikosti pórů byl zanedbatelný. Jmenovitě při změně poměru Ca/P z hodnoty 1 na 1,67 je zřejmé, že je plocha povrchu až 5x vyšší (12 vs. cca 60). V případě změny hodnoty pH dochází k malému ovlivnění plochy povrchu a výsledky pro vzorek 2 (pH = 7) a 4 (pH = 12) jsou analogické. Stejný trend je pozorován i u objemu pórů. Naopak hodnota průměrné velikosti pórů je pro měřené vzorky velmi podobná. Výsledky výpočtu plochy povrchu pro analyzované vzorky s použitím různých metod jsou si blízké, kromě metody BJH (desorpční křivka). Naopak výsledky výpočtu objemu pórů s použitím různých metod jsou velmi rozdílné.

Jak je zřejmé z tvaru izotermy vzorku 1, při nízkých hodnotách tlaku je nárůst objemu adsorbovaného plynu minimální, což znamená, že vzorek obsahuje malé množství mikropórů (méně než 1 % z celkového objemu pórů). Relativně malý nárůst adsorbovaného objemu plynu při nízkých hodnotách tlaku byl prokázán i u vzorků 2 a 4, ale objem adsorbovaného plynu je značně vyšší při porovnání se vzorkem 1. Relativní objem mikropórů též nepřesahuje 1 % z celkového objemu póru těchto vzorků, ale získané hodnoty jsou 5-7x vyšší než pro vzorek 1. Co se týče plochy povrchu, podíl plochy mikropórů v celkové hodnotě plochy povrchu pro všechny vzorky byl menší než 10 %.

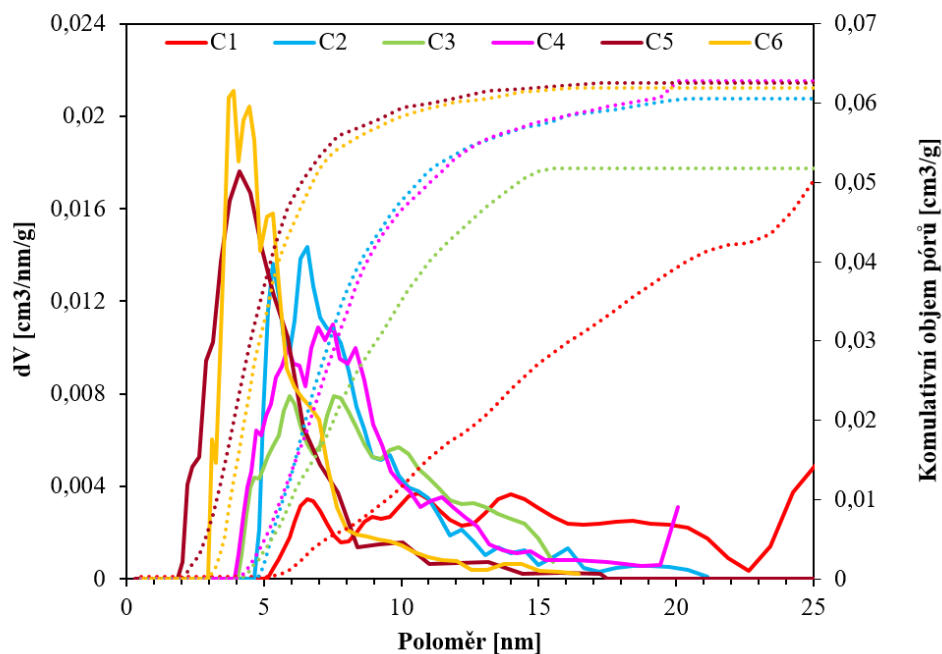
Pro výpočet rozdělení velikosti pórů byly použity pro srovnání dvě metody, klasická metoda BJH a modernější DFT. Metoda BJH je vhodná jen pro charakterizaci uspořádaných materiálů s hysterezní smyčkou H1, zatímco metoda DFT nabízí více možností pro charakterizaci neuspořádaných materiálů (jako syntetizované HAP).

Metoda DFT umožňuje použití různých matematických modelů (Kernel files) a standardů (uhlík, křemík, zeolit) pro výpočet rozdílu mikro a mesoporozity materiálů s rozdílnou geometrií pórů (šěrbinová, válcová, sférická). Pro nalezení vhodného výpočetního modelu pro hydroxyapatitové vzorky byly srovnány různé matematické modely pro vzorek 1, jejichž výsledky jsou uvedeny v tabulce 23 a na obrázcích 26 a 27.

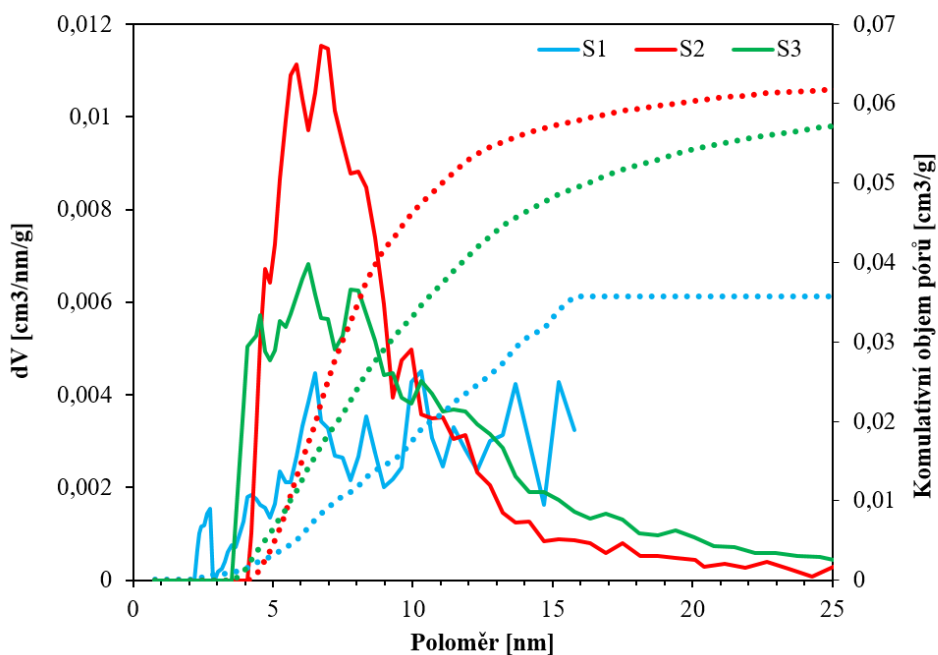
Tabulka 23: Srovnání matematických modelů použitých pro výpočet rozdílu porozity metodou DFT vzorku I

Matematický model (Kernel file)	Standard	Shrnutí					Komentář
		Objem pórů [cm <sup>3</sup> /g]	Plocha povrchu [m <sup>2</sup> /g]	Dolní mez intervalu spolehlivosti [nm]	Chyba výpočtu [%]	Poloměr [nm]	
C1 (štěrbinové / válcové / sférické a válcové / sférické póry, QSDFT adsorpční model)	Uhlík	0,05	12,78-13,17	0,55-0,83	2,51	25,12	Štěrbinová geometrie mikropórů (<2 nm); válcová a sférická geometrie mesopórů (>2 nm)
C2 (štěrbinové / válcové a válcové póry, QSDFT rovnovážný model)		0,06	15,94	0,55-0,83	7,74	6,57	Štěrbinová geometrie mikropórů; válcová geometrie mesopórů
C3 (štěrbinové / válcové a válcové póry, QSDFT adsorpční model)		0,05	12,89	0,55-0,83	3,93	7,53	
C4 (štěrbinové / válcové a válcové póry, NLDFT rovnovážný model)		0,06	16,13	0,56-0,68	2,40	7,50	
C5 (štěrbinové póry, QSDFT rovnovážný model)		0,06	13,51	0,31	1,93	4,11	
C6 (štěrbinové póry, NLDFT rovnovážný model)		0,06	12,21	0,62	3,30	3,90	Mikroporézní aktivovaný uhlík; Štěrbinová geometrie mikropórů
S1 (válcové / sférické póry, NLDFT adsorpční model)	Křemík / Zeolit	0,04	12,67	0,78	1,58-1,60	10,31	Hierarchicky uspořádaná struktura pórů (H1, H2); Válcová geometrie <5 nm; sférická geometrie >5 nm
S2 (válcové póry, NLDFT rovnovážný model)		0,06	16,21	0,78	3,02	6,73	Hierarchicky uspořádaná struktura pórů (H1, H2)
S3 (válcové póry, NLDFT adsorpční model)		0,06	13,99	0,78	1,64	6,28	





Obrázek 26: Výpočet objemu pórů metodou DFT pro vzorek 1 s použitím různých matematických modelů (standard = uhlík)

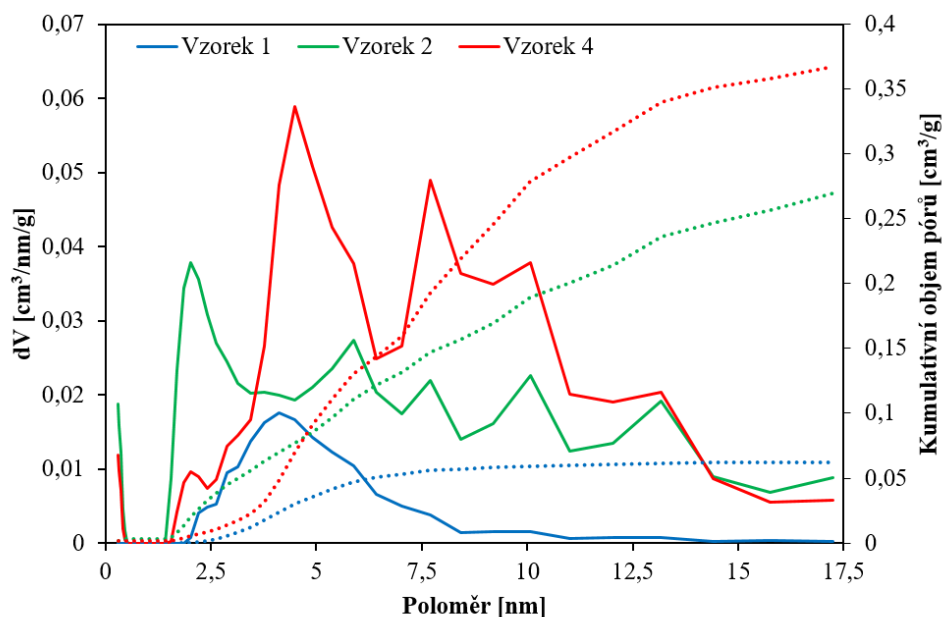


Obrázek 27: Výpočet objemu pórů metodou DFT pro vzorek 1 s použitím různých matematických modelů (standard = křemík / zeolit)

Jako již bylo zmíněno, struktura pórů analyzovaných vzorků je neuspořádaná a porozita by měla odpovídat štěrbinové geometrii pórů, což souvisí s prokázanou formou hysterezní smyčky (H3). S ohledem na chemické složení hydroxyapatitu nejvhodnějším standardem

pro výpočet je křemík/zeolit (model S1-3), ale protože je tento standard využíván jen pro uspořádané struktury pórů s válcovou a sférickou geometrií (H1, H2), výsledky pro vzorek 1 jsou nespolehlivé. Z toho důvodu byl vybrán jako standard uhlík. Při použití uhlíku jako standardu je umožněno použití metody QSDFT (Quenched Solid Density Functional Theory), což je pro HAP vzorky vhodnější než NLDFT. Na rozdíl od NLDFT (The Non-Local Density Functional Theory, vhodné jen pro uspořádané materiály) metoda QSDFT explicitně zohledňuje účinky drsnosti povrchu a heterogenity a je výhodná pro analýzu geometricky a chemicky narušených materiálů (jako měřené vzorky). S ohledem na nejmenší chybu výpočtu (1,93 %) a geometrii pórů byl vybrán pro další výpočet rovnovážný model QSDFT pro póry se štěrbinovou geometrií (C5).

Výpočet závislosti objemu na poloměru pórů pomocí matematického modelu C5 metodou DFT pro vzorky 1, 2 a 4 připravené při různých syntézních podmínkách je znázorněno na obrázku 28.



Obrázek 28: Výpočet závislosti objemu na poloměru pórů pomocí matematického modelu C5 metodou DFT pro vzorky 1, 2 a 4 připravené při různých syntézních podmínkách

Jak vyplývá ze získaných výsledků, syntézní podmínky připravených vzorků (tabulka 9) mají vliv na rozdíl porozity, která se postupně zvyšuje (z nižších hodnot a užšího rozdělení vzorku 1, vyšší hodnoty a širší rozdělení pro vzorek 2 a 4). Spočítaná průměrná velikost pórů je nejmenší pro vzorek 2, který obsahuje velké množství pórů v rozmezí 2-2,5

nm. Tento vzorek má také nejširší rozdíl velikosti pórů v rozmezí hodnot 2-17,5 nm. Pro tento vzorek klasický výpočet průměrné velikosti pórů vede k velmi vysokým hodnotám, což souvisí s válcovou geometrií pórů, která je pro tento výpočet základem. Výsledky rozdělení velikosti pórů spočítané metodou BJH a DFT jsou pro vzorek 2 velmi podobné, naopak u vzorků 2 a 4 je značný rozdíl. Pokud metoda DFT umožňuje výpočet porozity neuspořádaných materiálů s prokázanou hysterezní smyčkou H3, je výsledek této metody považován za věrohodnější.

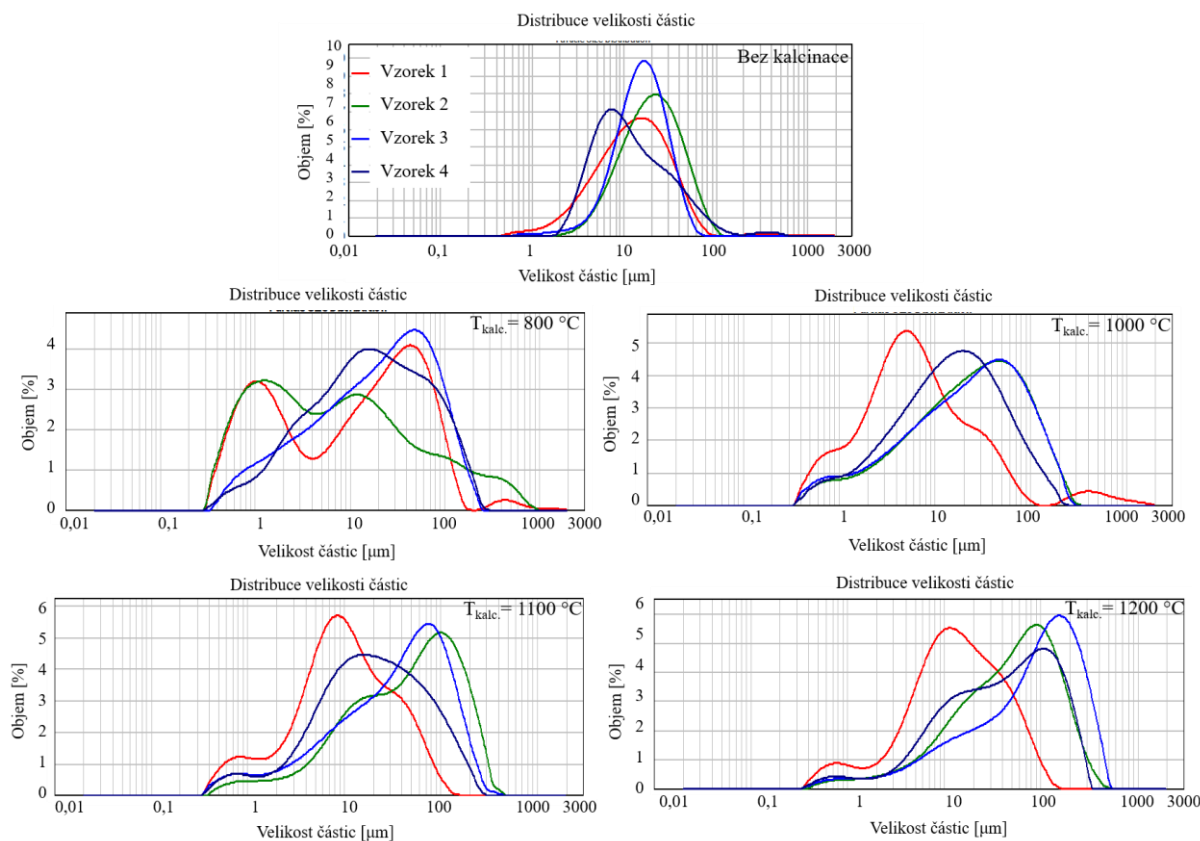
## 5.2 Vliv kalcinace na strukturu a vlastnosti nedopovaného hydroxyapatitu

Všechny laboratorně připravené hydroxyapatitové pigmenty byly podrobeny procesu kalcinace při teplotách výpalu 800, 1000, 1100 a 1200 °C po dobu 5 hodin v kalcinační peci. Následně byly rozetřeny v achátové misce a podrobeny analýzám PSD, XRD, SEM a EDS.

### 5.2.1 Distribuce velikostí částic hydroxyapatitových prášků

Distribuce velikosti částic byla měřena přístrojem Mastersizer 2000 MU. Byl pozorován vliv kalcinační teploty na velikost a její distribuci připravených prášků.

Na obrázku 29 jsou znázorněny distribuční křivky nedopovaných hydroxyapatitů (vzorek 1, 2, 3, 4), které byly vystaveny teplotě výpalu při 800, 1000, 1100 a 1200 °C. Tabulka 24 uvádí hodnoty velikosti částic  $d_{10}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{90}$  a rozpětí distribuce měřených vzorků (span).



Obrázek 29: Distribuční křivky nedopovaných syntetizovaných vzorků před a po následné kalcinaci ( $T_{kalc.} = 800, 1000, 1100$  a  $1200$  °C)

Tabulka 24: Přehled hodnot velikosti částic a rozpětí distribuce připravených vzorků

Vzorek	T <sub>kalcinace</sub> [°C]	d <sub>10</sub> [μm]	d <sub>50</sub> [μm]	d <sub>90</sub> [μm]	span
1	bez kalcinace	3,52	9,80	22,43	1,93
	800	0,77	12,88	72,93	5,60
	1000	1,19	5,93	27,59	4,46
	1100	1,70	9,66	43,95	4,38
	1200	2,75	13,24	52,25	3,74
2	bez kalcinace	7,38	20,15	49,37	2,08
	800	0,73	6,47	116,91	17,82
	1000	2,61	24,79	108,80	4,28
	1100	5,91	49,02	180,79	3,57
	1200	7,53	51,96	171,71	3,16
3	bez kalcinace	6,61	15,60	38,60	2,05
	800	1,84	20,92	93,12	4,36
	1000	2,26	24,29	107,13	4,32
	1100	3,52	38,61	133,73	3,37
	1200	7,77	89,48	272,88	2,96
4	bez kalcinace	4,06	10,50	43,87	3,79
	800	2,16	16,47	94,59	5,61
	1000	2,25	15,09	66,81	4,28
	1100	3,34	19,23	83,04	4,14
	1200	5,82	42,07	168,56	3,87

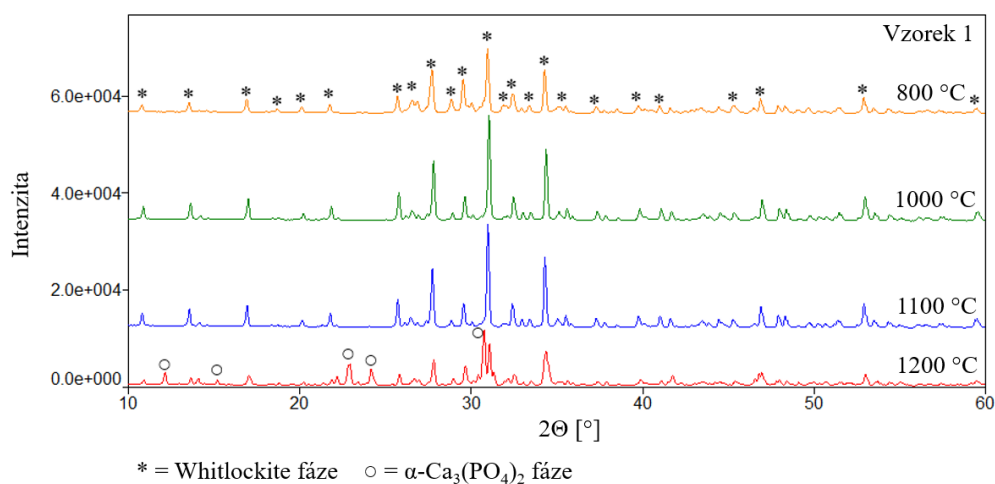
U měřených kalcinovaných vzorků se hodnota d<sub>10</sub> pohybuje v rozmezí od 0,73 do 7,77 μm, hodnota d<sub>50</sub> v rozmezí od 5,93 do 89,48 μm a hodnota d<sub>90</sub> od 27,59 do 272,88 μm. Rozpětí distribuce (span) všech analyzovaných vzorků je od 2,96 do 17,82. Z naměřených hodnot velikosti částic je patrné, že s rostoucí teplotou výpalu dochází k nárůstu hodnot d<sub>10</sub>, d<sub>50</sub>, d<sub>90</sub>, a naopak ke snížení hodnoty rozpětí distribuce (spanu). U některých vzorků bylo dosaženo vyšší hodnoty d<sub>50</sub> a d<sub>90</sub>, což může být spojeno s přítomností většího podílu malých částic v celkovém objemu a výskytem aglomerátů větších částic, což mohlo být způsobeno krátkou dobou dispergace v ultrazvukové lázni. Šířka distribuce velikosti částic u nekalcinovaných vzorků je v rozmezí 0,3 až 400 μm, zatímco u kalcinovaných vzorků se

hodnota pohybuje v rozmezí 0,3 až 750  $\mu\text{m}$ . Z šířky distribuce velikosti částic lze tedy vyvodit závěr, že při procesu kalcinace se počet malých částic v celkovém objemu snižuje a v důsledku toho dochází k tvorbě aglomerátů větších částic, což se shoduje s šířkou distribuční křivky, která se pohybuje směrem k vyšším hodnotám.

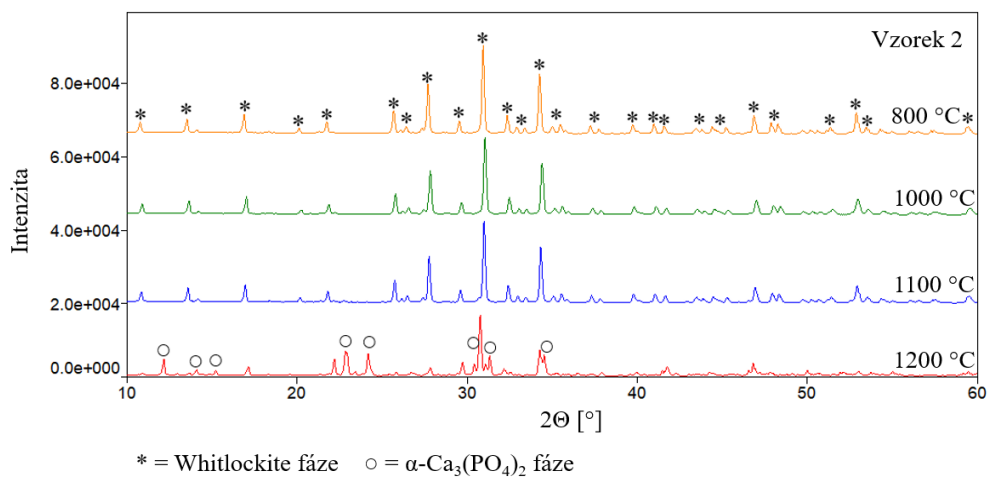
## 5.2.2 Fázová analýza kalcinovaných hydroxyapatitových vzorků

U syntetizovaných kalcinovaných vzorků byl pozorován efekt teploty výpalu v rozmezí 800-1200  $^{\circ}\text{C}$  na jejich fázové složení. Prášky byly zkoumány rentgenovou difrakční analýzou s použitím difraktometru MiniFlex 600, kdy pro vyhodnocení nalezených fází byla použita databáze PDX 2.

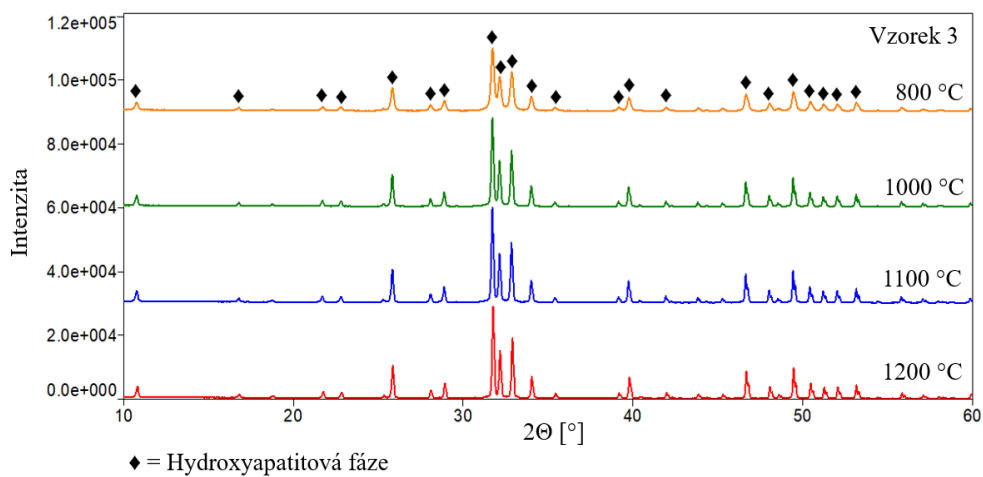
Na obrázcích 30-33 jsou znázorněny difraktogramy kalcinovaných nedopovaných hydroxyapatitů (vzorky 1, 2, 3, 4), které byly podrobeny teplotě výpalu při 800, 1000, 1100 a 1200  $^{\circ}\text{C}$ .



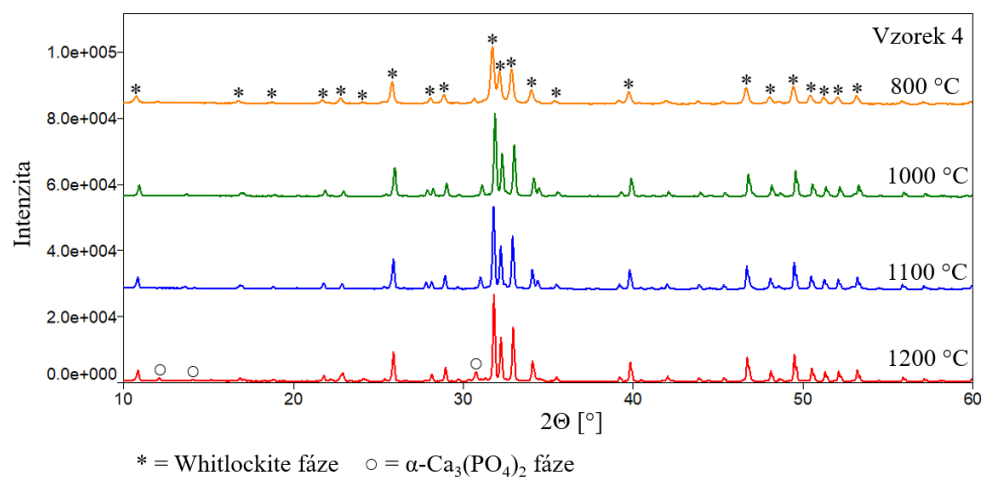
Obrázek 30: Identifikované fázové složení kalcinovaného vzorku 1



Obrázek 31: Identifikované fázové složení kalcinovaného vzorku 2



Obrázek 32: Identifikované fázové složení kalcinovaného vzorku 3



Obrázek 33: Identifikované fázové složení kalcinovaného vzorku 4


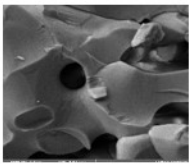
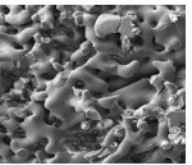
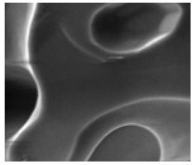

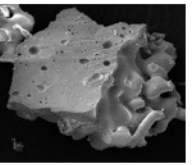
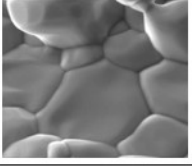
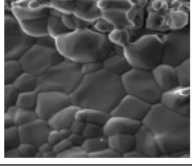
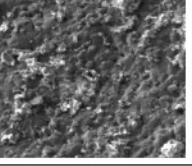
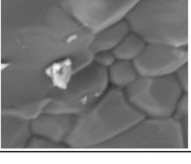
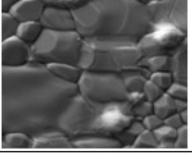
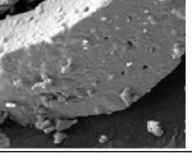
Ze získaných difraktogramů je patrné, že proces kalcinace má vliv na výsledné fázové složení syntetizovaných vzorků. U vzorků 1, 2 a 4 byly identifikovány stejné fáze, jmenovitě whitlockite (při 800-1100 °C) a  $\alpha$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (pouze při 1200 °C). Z toho vyplývá, že při teplotách výpalu 800, 1000 a 1100 °C se hydroxyapatitová fáze transformuje na stabilnější whitlockitovou fázi, přičemž při použití vyšších teplot výpalu (1200 °C) dochází k následné a úplné přeměně až na  $\alpha$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> fázi, což je konečný produkt rozkladu hydroxyapatitu, a vyplývá to i ze získaných výsledků termické analýzy. Pouze pro vzorek 3 byla identifikována hydroxyapatitová fáze, což znamená, že při procesu kalcinace na požadované teploty nedošlo k žádné strukturní ani fázové transformaci. To může být zapříčiněno odlišnými syntézními podmínkami, kdy vzorek 3 byl syntetizován při poměru Ca/P = 3, jehož rovnovážná koncentrace fosforečnanových iontů je rovna 0,033 mol · l<sup>-1</sup>, což odpovídá tvorbě hydroxyapatitu v nadbytku vápenatých iontů.

### **5.2.3 Skenovací elektronová mikroskopie kalcinovaných hydroxyapatitových vzorků**

Morfologie kalcinovaných hydroxyapatitových prášků byla měřena pomocí skenovacího elektronového mikroskopu SEM/FIB LYRA 3, který je vybaven mapovací funkcí pro vybranou částici z měřeného vzorku a analyzátozem EDS AZtec X-Max 20 (Oxford Instruments) se zrychlovacím napětím 20 kV.

Na obrázku 34 jsou znázorněny snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu připravených nedopovaných HAP vzorků při teplotě kalcinace 1200 °C.



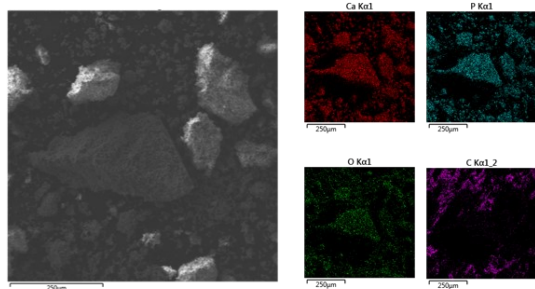
	Zorné pole při teplotě kalcinace 1200 °C		
	5 [μm]	10 [μm]	50 [μm]
Vzorek 1			
Vzorek 2			
Vzorek 3			
Vzorek 4			

*Obrázek 34: SEM snímky hydroxyapatitových vzorků kalcinovaných při teplotě 1200 °C*

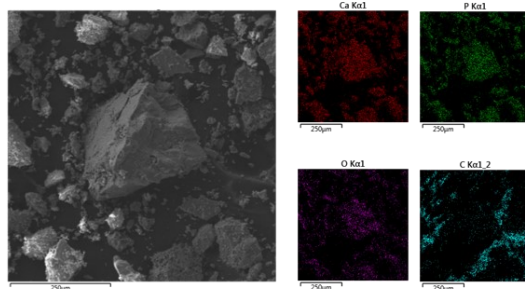
Ze SEM snímků je patrné, že při procesu kalcinace dochází k takzvanému slinování (resp. spékání či sintrování) hydroxyapatitových prášků. Během tohoto procesu dochází k postupnému zhutnění (zvyšování hustoty) částic hydroxyapatitu s rostoucí teplotou slinování, což zapříčiňuje srůstání a tvorbu krčků mezi jednotlivými částicemi.

Pro stanovení stejnoměrného složení připravených vzorků a dokonalého smísení výchozích sloučenin byla využita mapovací funkce, která je součástí SEM zařízení. Z obrázku 35 je patrné, že syntetizované kalcinované hydroxyapatitové prášky byly dobře distribuovány.

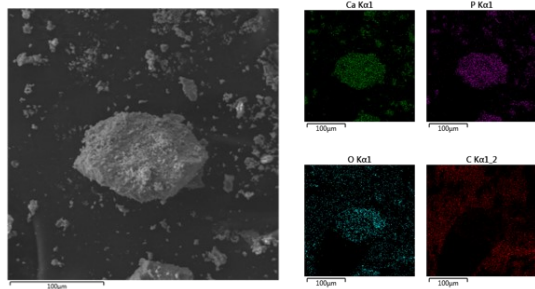
Vzorek 1



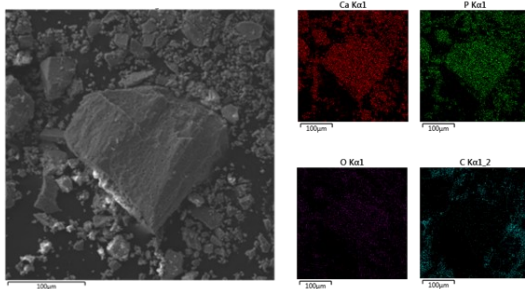
Vzorek 2



Vzorek 3



Vzorek 4



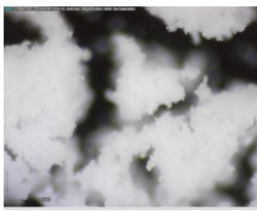
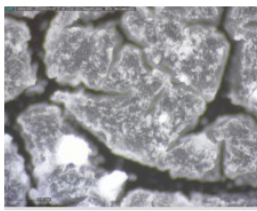
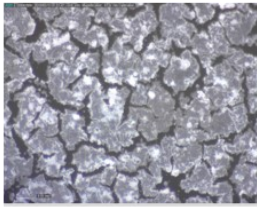
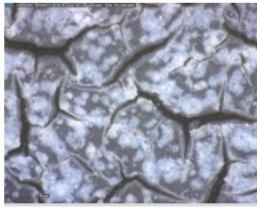
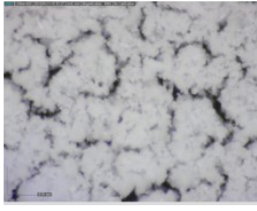
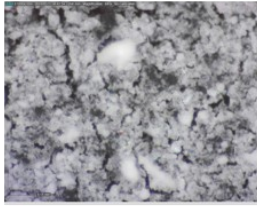
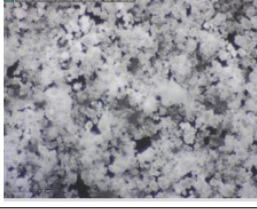

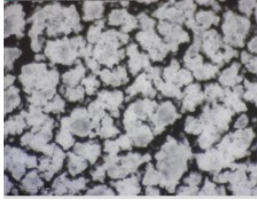
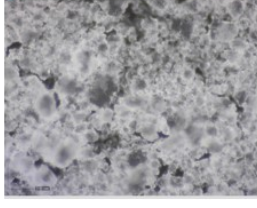
Obrázek 35: Homogenita kalcinovaných nedopovaných vzorků HAP

### **5.3 Vliv částečné substituce na strukturu a vlastnosti hydroxyapatitu**

Na základě dříve zkoumaných syntézních podmínek pro tvorbu hydroxyapatitové fáze byl zvolen pro částečnou substituci vybranými prvky (Mg, Zn, Al, Sr) vzorek 1, který byl laboratorně připraven za následujících syntézních podmínek: poměr Ca/P = 1 a pH = 7. Syntetizované vzorky byly dále hodnoceny z hlediska velikosti krystalů a morfologie (OM, SEM), distribuce velikosti částic (PSD), fázového složení (XRD) a termické stability (TG).

#### **5.3.1 Výsledky pozorování morfologie dopovaných hydroxyapatitů optickým mikroskopem**

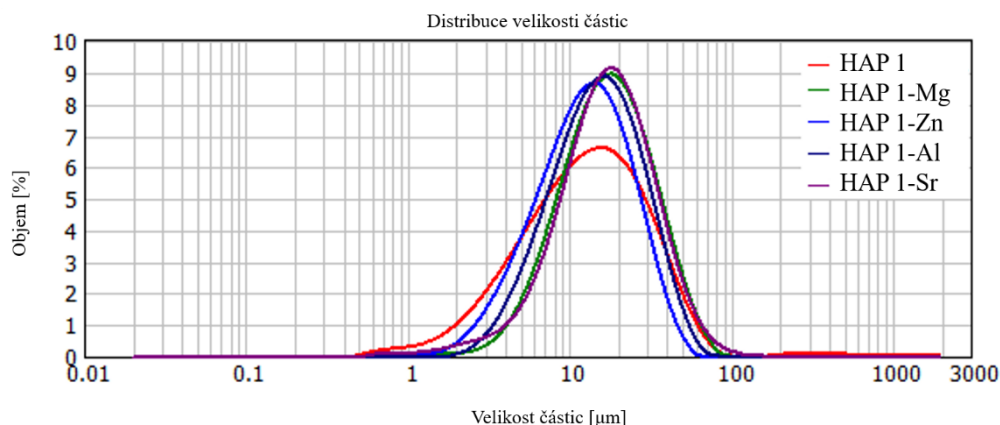
Digitálním optickým mikroskopem (Dino-Lite Rack-MS34B) byly zkoumány všechny dopované syntetizované pigmenty. Pro sledování možných změn jejich morfologie vlivem stárnutí byla tato analýza provedena ihned po vysrážení a 24 hodin po zrání. Obrázek 36 znázorňuje vzhled připravených vzorků ihned po vysrážení a po 24 hodinovém zrání. Ze snímků lze vypožorovat aglomeráty rozdílného tvaru a velikosti, stejně jako u nedopovaných HAP prášků.

	Ihned po vysrážení	24 hodin zrání
Vzorek 1		
Vzorek 1-Mg		
Vzorek 1-Zn		
Vzorek 1-Al		
Vzorek 1-Sr		

Obrázek 36: Vzhled vzorků ihned po vysrážení a 24 hodinovém zrání

### 5.3.2 Výsledky měření z hlediska distribuce velikosti částic hydroxyapatitu

Následující analýza se týká distribuce velikosti částic syntetizovaných vzorků. Vyhodnocení signálu bylo provedeno pomocí Mieho rozptylu a byly získány distribuční křivky a hodnoty  $d_{10}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{90}$  a rozpětí distribuce (span). Objemové distribuční křivky syntetizovaných vzorků 1 (nedopovaný), 1-Mg, 1-Zn, 1-Al a 1-Sr jsou pro ilustraci vyobrazeny na obrázku 37. Šířka distribučního rozsahu se pohybuje v rozmezí velikosti částic od 0,45 do 150  $\mu\text{m}$ .



Obrázek 37: Distribuční křivky syntetizovaných dopovaných vzorků

Tabulka 25 ukazuje hodnoty velikosti částic ( $d_{10}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{90}$ ) a span měřených vzorků. Výsledky odpovídají velikosti aglomerátů. Hodnoty v tabulce znázorňují, že nejužší distribuce velikosti částic byla získána pro nedopovaný vzorek 1, zatímco dopování vzorku způsobilo rozšíření rozsahu distribuce velikosti částic. Nejužší rozsah distribuce velikosti částic v rámci substituce vykazoval vzorek 1-Mg, což může souviset i s výsledky měření z XRD analýzy, kdy bylo prokázáno jeho dvoufázové složení, neboť vedle hydroxyapatitu byl identifikován i whitlockite.

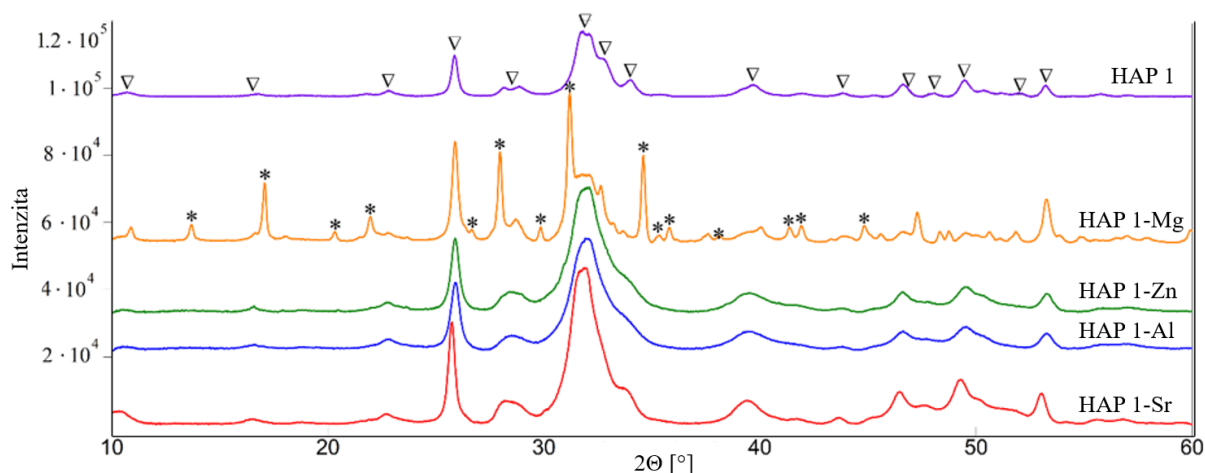
Tabulka 25: Přehled rozsahu distribuce velikosti částic syntetizovaných vzorků

Velikost částic vzorků				
Vzorek	$d_{10}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{50}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{90}$ [ $\mu\text{m}$ ]	span
1	3,52	9,80	22,43	1,93
1-Mg	4,97	13,07	27,67	1,74
1-Zn	5,66	17,47	38,99	1,91
1-Al	6,98	14,28	33,15	1,83
1-Sr	6,65	17,13	38,80	1,87

### 5.3.3 Výsledky měření z hlediska fázového složení hydroxyapatitu

Fázové složení připravených vzorků bylo stanoveno XRD analýzou. Většina vzorků vykazovala pouze jednofázové složení, ale jen jeden dopovaný vzorek 1-Mg ( $\text{Ca}_{9,5}\text{Mg}_{0,5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) obsahoval dvě fáze, a to hydroxyapatit  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  a whitlockite  $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$  (obrázek 38, Tabulka 26). Protože u ostatních dopovaných

vzorků byla identifikována pouze hydroxyapatitová fáze, bylo zřejmé, že tyto dopované ionty ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  a  $\text{Sr}^{2+}$ ) pravděpodobně obsadily pozice vápníku v krystalové struktuře hydroxyapatitu. To bylo očekáváno, protože iontové poloměry těchto substituovaných iontů jsou přibližně stejně velké nebo menší než poloměr  $r(\text{Ca}^{2+}) = 0,11 \text{ nm}$  ( $r(\text{Mg}^{2+}) = 0,072 \text{ nm}$ ,  $r(\text{Zn}^{2+}) = 0,074 \text{ nm}$ ,  $r(\text{Al}^{3+}) = 0,054 \text{ nm}$ ,  $r(\text{Sr}^{2+}) = 0,13 \text{ nm}$ ).



Obrázek 38: Difraktogram čisté a dopované hydroxyapatitové fáze

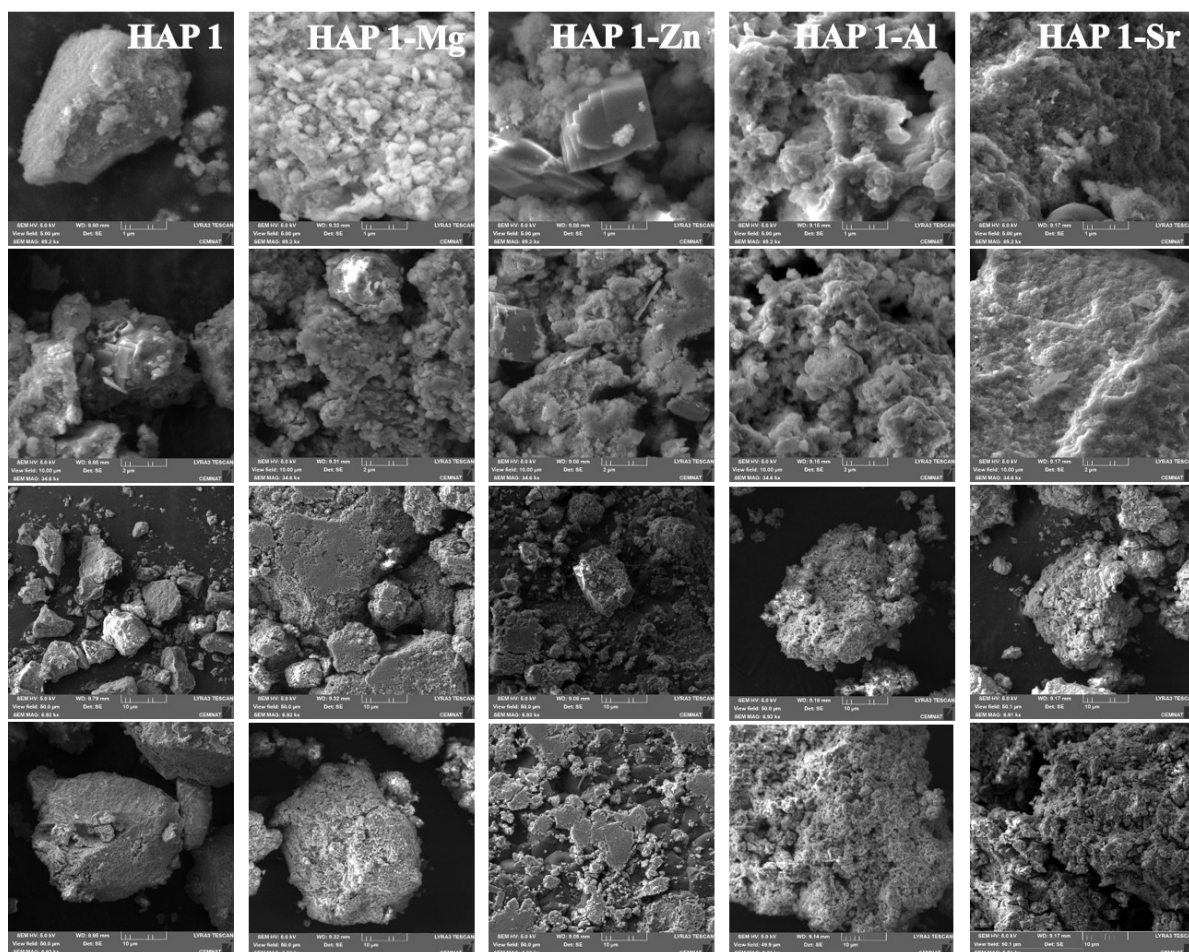
Tabulka 26: Fázové složení identifikovaných hydroxyapatitových fází

Vzorek	Chemický vzorec	Identifikované fáze
1	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (▽, hydroxyapatite)
1-Mg	$\text{Ca}_{9,5}\text{Mg}_{0,5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$ (*, whitlockite)
1-Zn	$\text{Ca}_{9,5}\text{Zn}_{0,5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
1-Sr	$\text{Ca}_{9,5}\text{Sr}_{0,5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
1-Al	$\text{Ca}_{9,25}\text{Al}_{0,5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

### 5.3.4 Výsledky měření z hlediska velikosti krystalitů hydroxyapatitu a jejich morfologie

Porovnáním výsledků velikosti krystalů získaných z analýzy SEM a XRD bylo zjištěno, že minimální rozměry z analýz SEM byly srovnatelné s maximálními rozměry z analýz XRD. Obecně analýza SEM vyobrazuje objemnější částice. Tento jev lze objasnit skutečností, že pro analýzu maximální velikosti krystalu byly vybrány největší částice,

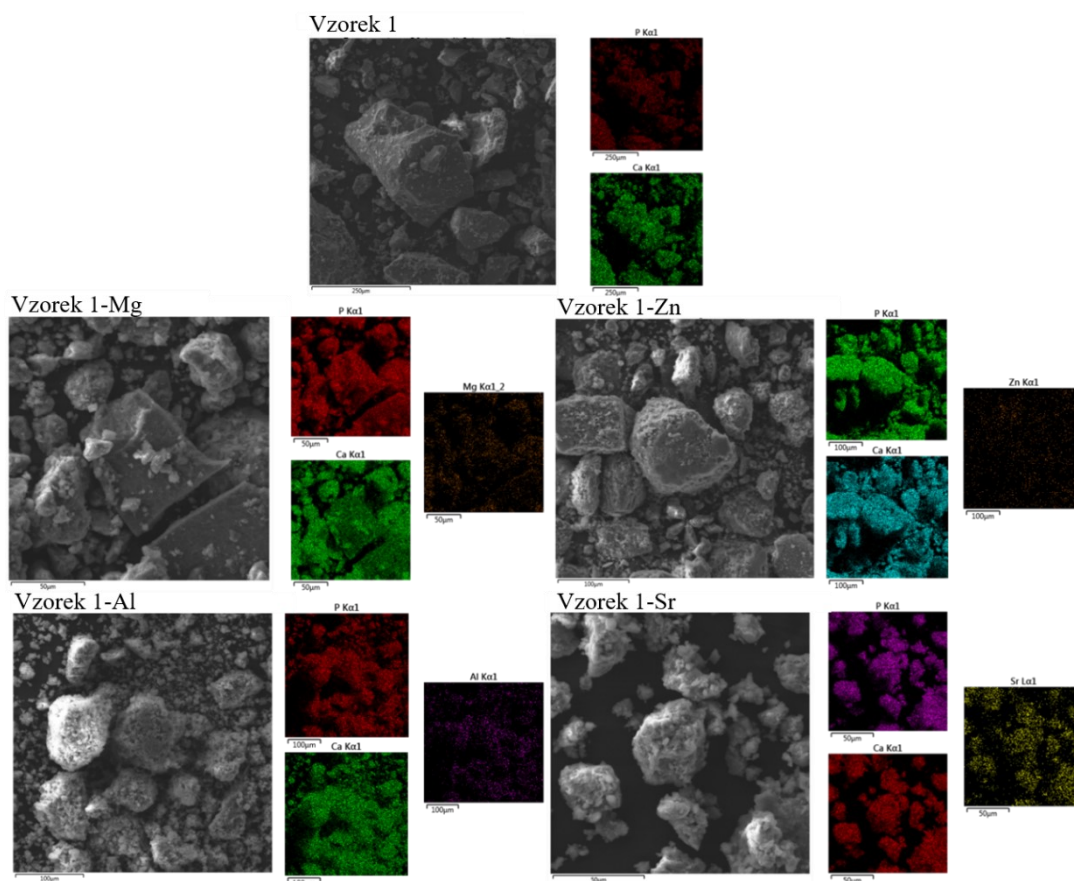
kteře byly viditelné ze SEM (obrázek 39). Dalším vysvětlením byla skutečnost, že největší částice viditelné na obrázcích SEM byly tvořeny menšími krystaly.



Obrázek 39: SEM čistého a dopovaných HAP vzorků

Ke stanovení homogenity složení připravených vzorků byla využita mapovací funkce toho SEM zařízení (obrázek 40). Z obrázku je zřejmé, že syntetizované hydroxyapatitové prášky byly dobře zhomogenizovány a jednotlivé dopované prvky rovnoměrně distribuovány v celém zkoumaném objemu.





Obrázek 40: SEM mapování čistého a dopovaných vzorků hydroxyapatitu

### 5.3.5 Výsledky termické analýzy připravených hydroxyapatitových vzorků

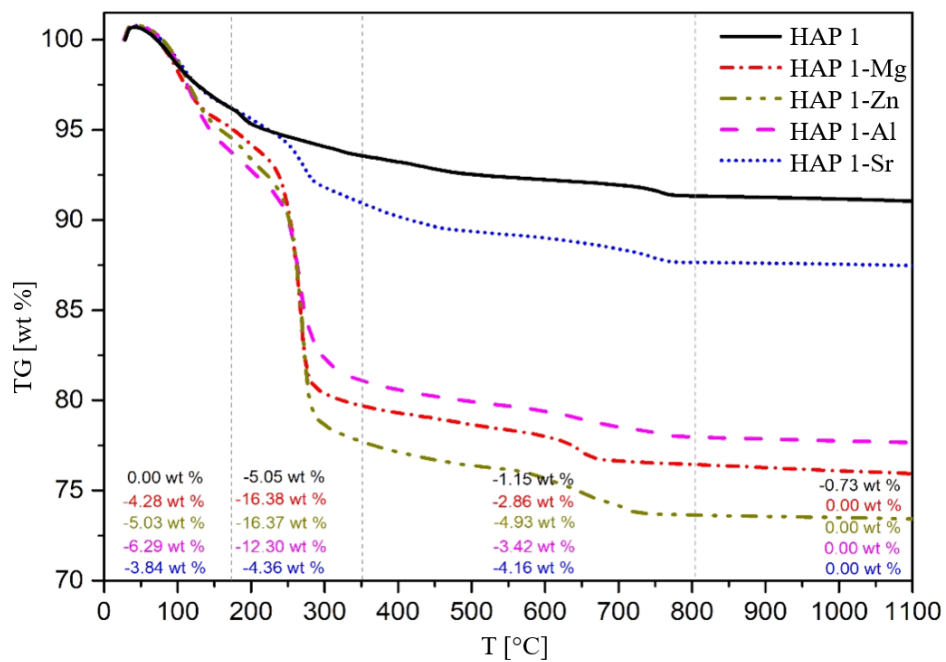
Na obrázku 41 a 42 je uvedeno chování vzorků HAP v závislosti na rostoucí teplotě. Hydroxyapatitové vzorky byly připraveny opět syntézní metodou srážení, kdy jako výchozí sloučeniny byly použity tetrahydrát dusičnanu vápenatého ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), hexahydrát dusičnanu hořečnatého ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), hexahydrát dusičnanu zinečnatého ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), nonahydrát dusičnanu hlinitého ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), dusičnan strontnatý ( $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ), dihydrogenfosforečnan amonný ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ) a pro úpravu reakčního prostředí na požadovanou hodnotu pH byl použit vodný roztok amoniaku ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Zkoumané práškové vzorky byly měřeny v rozsahu teplotního programu od 30 do 1100 °C rychlostí 10 °C/min. Hmotnost měřených vzorků byla cca 60 mg vzorku. Obrázek 41 ukazuje změny hmotnosti vzorků hydroxyapatitu v závislosti na teplotě, které jsou vyjadřovány termogravimetrickými křivkami. Obrázek 42 sleduje pochody, které se projevují uvolňováním nebo spotřebováváním tepelné energie (tj. exotermické a endotermické děje). Popis jednotlivých tepelných pochodů zkoumaných syntetizovaných



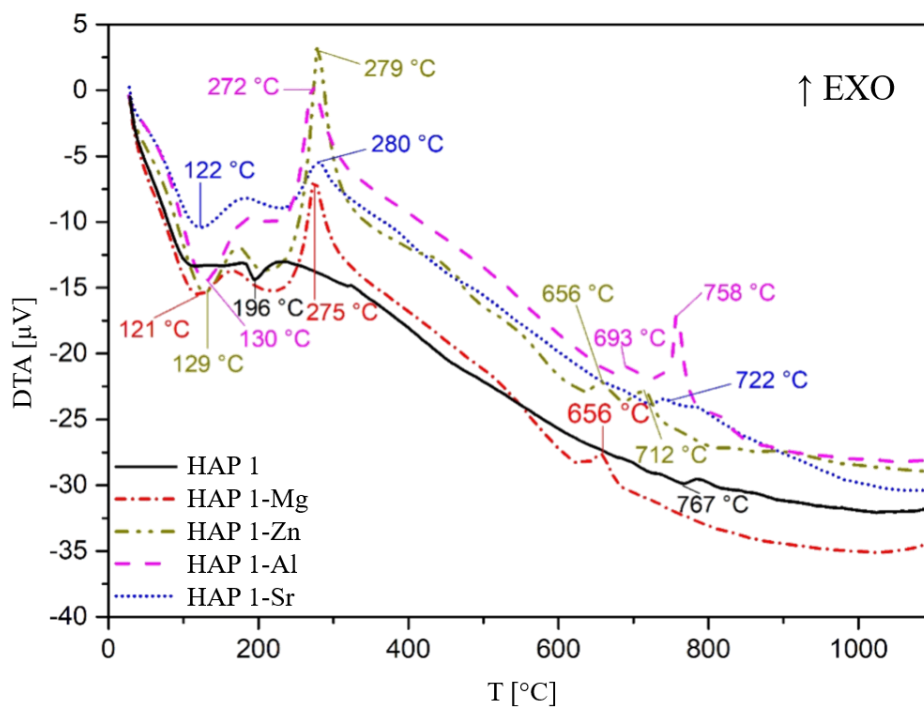
dopovaných vzorků, ke kterým dochází během termické analýzy, je znázorněn v tabulce 27.

V rozmezí teplot 80-350 °C byla zaznamenána u vzorku 1-Mg nejprve dehydratace ( $T_{\text{peak}} = 121 \text{ °C}$ ) s hmotnostním úbytkem 4,28 hm.%, poté eliminace amoniaku, vznik whitlockitu a následná dehydroxylace spojená s tvorbou oxyhydroxyapatitu s přeměnou na Mg-oxyapatit ( $T_{\text{peak}} = 275 \text{ °C}$ ), což zapříčinilo značně velký hmotnostní úbytek vzorku (16,38 hm. %). U vzorků 1-Zn a 1-Al byla zaznamenána dehydratace ( $T_{\text{peak}} = 129 \text{ °C}$ ,  $130 \text{ °C}$ ) a eliminace amoniaku s částečnou dehydroxylací ( $T_{\text{peak}} = 279 \text{ °C}$ ,  $272 \text{ °C}$ ), což se u obou vzorků projevuje velkým hmotnostním úbytkem (vzorek 1-Zn = 16,37 hm. % vzorek 1-Al = 12,30 hm. %). Pro vzorek 1-Sr byla registrována nejdříve dehydratace ( $T_{\text{peak}} = 122 \text{ °C}$ ) s hmotnostním úbytkem 3,84 hm. %, poté krystalizace amorfního hydroxyapatitu, eliminace amoniaku a částečná dehydroxylace ( $T_{\text{peak}} = 280 \text{ °C}$ ), kdy hmotnostní úbytek vzorku činil 4,36 hm. %. V dalším teplotním rozmezí 600-900 °C byl pro vzorek 1-Mg zachycen rozklad Mg-oxyapatitu za vzniku Mg- $\beta$ -fosforečnanu vápenatého ( $T_{\text{peak}} = 656 \text{ °C}$ ) s minimálním hmotnostním úbytkem (2,86 hm. %). Pro dopované vzorky 1-Zn a 1-Al byla detekována dehydroxylace s tvorbou oxyhydroxyapatitu s následnou přeměnou na oxyapatit ( $T_{\text{peak}} = 656 \text{ °C}$ ,  $693 \text{ °C}$ ) a rozklad oxyapatitu na  $\beta$ -fosforečnan vápenatý ( $T_{\text{peak}} = 712 \text{ °C}$ ,  $758 \text{ °C}$ ), což se u obou vzorků projevilo minimálním hmotnostním úbytkem. U vzorku 1-Sr byla registrována dehydroxylace s tvorbou oxyhydroxyapatitu s přeměnou na oxyapatit a následnou transformací na  $\beta$ -fosforečnan vápenatý ( $T_{\text{peak}} = 722 \text{ °C}$ ).

Z termogravimetrických křivek tedy vyplývá, že nejnižší hmotnostní úbytek byl zaznamenán pro nedopovaný vzorek 1 (cca 6 hm. %), zatímco u dopovaných vzorků byl registrován mnohem vyšší hmotnostní úbytek v závislosti na rostoucí teplotě.



Obrázek 41: Termogravimetrické křivky hydroxyapatitových prášků



Obrázek 42: DTA křivky čistého a dopovaných hydroxyapatitových prášků

Tabulka 27: Přehled fyzikálně-chemických pochodů při tepelném rozkladu hydroxyapatitu

Vzorek	T <sub>peak</sub> [°C]	Děj	Fyzikálně-chemické pochody
1	196	Endo	Dehydratace
	767	Exo	Dehydroxylace s tvorbou oxyhydroxyapatitu a následnou přeměnu na oxyapatit; rozklad oxyapatitu na β-fosforečnan vápenatý a tetra-fosforečnan vápenatý
1-Mg	121	Endo	Dehydratace
	275	Exo	Eliminace amoniaku; tvorba Whitlockitu; dehydroxylace s tvorbou oxyhydroxyapatitu s následnou přeměnou na Mg-oxyapatit
	656	Exo	Rozklad Mg-oxyapatitu na Mg-β-fosforečnan vápenatý
1-Zn	129	Endo	Dehydratace
	279	Exo	Eliminace amoniaku; částečná dehydroxylace
	656	Exo	Dehydroxylace s tvorbou oxyhydroxyapatitu a následnou přeměnu na oxyapatit
	712	Exo	Rozklad oxyapatitu na β-fosforečnan vápenatý
1-Al	130	Endo	Dehydratace
	272	Exo	Eliminace amoniaku; částečná dehydroxylace
	693	Exo	Dehydroxylace s tvorbou oxyhydroxyapatitu a následnou přeměnu na oxyapatit
	758	Exo	Rozklad oxyapatitu na β-fosforečnan vápenatý
1-Sr	122	Endo	Dehydratace
	280	Exo	Krystalizace amorfního hydroxyapatitu; eliminace amoniaku; částečná dehydroxylace
	722	Exo	Dehydroxylace s tvorbou oxyhydroxyapatitu a následnou přeměnu na oxyapatit; rozklad oxyapatitu na β-fosforečnan vápenatý

Na základě výsledků z provedených analýz lze dospět k závěru, že použité syntézní podmínky jsou vhodné pro tvorbu krystalického hydroxyapatitu. Velikost a morfologie (tvar) částic závisí na zvoleném poměru Ca/P a hodnotě pH a nezávisí na rychlosti srážení. Z tohoto důvodu byly nedopované vzorky 1, 2, 3, 4 a dopované vzorky 1-Mg, 1-Zn, 1-Al a 1-Sr vybrány pro další výzkum, který byl zaměřen na ověření antikoročních účinků.

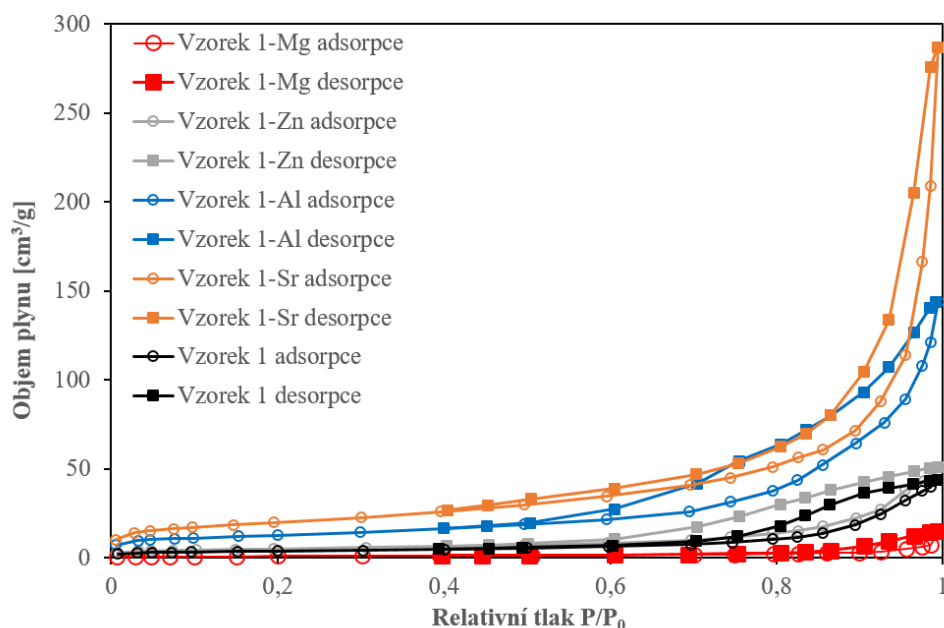
### 5.3.6 Výsledky z měření plochy povrchu a porozity substituovaného hydroxyapatitu

Plocha povrchu a porozita (tabulka 28) byla změřena u dopovaných vzorků 1-Mg, 1-Zn, 1-Al a 1-Sr, které byly syntetizovány při stejném poměru Ca+M/P a hodnotě pH (tabulka 13 v kapitole 4.3.1.).

*Tabulka 28: Přehled získaných výsledků z plochy povrchu, objemu a rozdělení velikosti pórů dopovaných hydroxyapatitových vzorků*

Vzorek	1-Mg	1-Zn	1-Al	1-Sr
<b>Plocha povrchu [m<sup>2</sup>/g]</b>				
Jednobodová BET	3,13	16,97	44,21	68,75
Vícebodová BET	3,20	17,24	44,80	69,97
BJH (adsorpce)	2,20	15,38	42,73	57,04
BJH (desorpce)	3,87	33,62	76,05	79,51
t-plot (S <sub>VP</sub> )	2,86	13,96	35,15	60,77
t-plot (S <sub>MP</sub> )	0,34	3,27	9,65	9,20
DFT	3,12	19,03		65,56
<b>Objem pórů [cm<sup>3</sup>/g]</b>				
Celkový objem pórů	0,0234	0,0791	0,2227	0,4437
BJH (adsorpce)	0,0228	0,0777	0,2203	0,4342
BJH (desorpce)	0,0237	0,0873	0,2379	0,4451
t-plot (V <sub>MP</sub> )	0,00014	0,0014	0,0042	0,00397
DFT	0,0179	0,0728	0,1868	0,2910
<b>Rozdělení velikosti pórů [nm]</b>				
Průměrná velikost pórů	14,64	9,18	9,94	12,68
BJH (adsorpce)	1,82	4,69	3,82	2,29
BJH (desorpce)	9,34	3,97	3,97	1,93
DFT	5,88	2,89	2,88	1,69

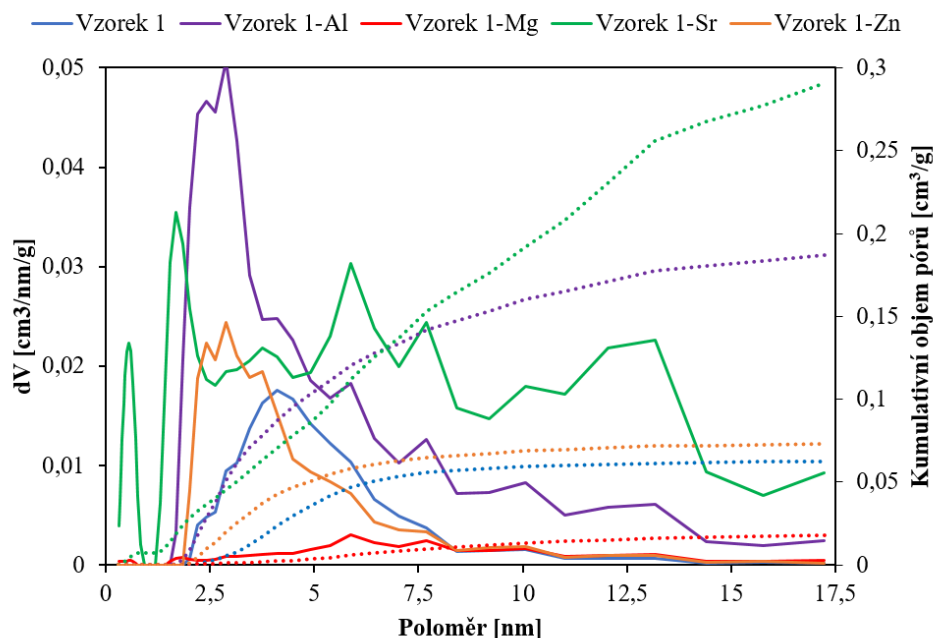
Dopované vzorky hydroxyapatitu prokázaly adsorpční izotermu typu IV s hysterezní smyčkou H3 (obrázek 43) stejně jako nedopované vzorky 1, 2 a 4.



Obrázek 43: Isotermie dopovaných vzorku 1-Mg, 1-Zn, 1-Al, 1-Sr a nedopovaného vzorku 1

Tvar isotermy a hysterezní smyčky (H3) pro dopované vzorky byly stejného typu jako vzorek 1, což indikuje neuspořádanou strukturu pórů se štěrbinovou geometrií. Dopování ionty vybraných prvků má vliv na plochu povrchu, objem a rozdělní velikosti pórů. V porovnání se vzorkem 1, dopování pouze hořčíkem vede ke snížení plochy povrchu (až 4x nižší, což může souviset s jeho dvoufázovým složením), zinek nemá značný vliv (hodnota je srovnatelná se vzorkem 1), hliník a stroncium vykazují značný nárůst plochy povrchu (hodnoty jsou téměř 4-6x vyšší než u vzorku 1 a jsou srovnatelné se vzorky 2 a 4). Stejný rozdíl je pozorován i u objemu pórů. Naopak hodnota průměrné velikosti pórů je pro dopované vzorky velmi podobná. Jak je zřejmé z tvaru izoterm, při nízkých hodnotách tlaku je relativní nárůst objemu adsorbovaného plynu minimální, což znamená, že vzorky obsahují malé množství mikropórů (méně než 2 % z celkového objemu pórů). Co se týče plochy povrchu, podíl plochy mikropórů v celkové hodnotě plochy povrchu vzorku 1-Mg byl cca 10 % (jako u vzorku 1, 2 a 4). Dopování zinkem a hliníkem vedlo ke značnému nárůstu rozdílu plochy mikropórů (až do 21,5 % z celkové plochy povrchu).

Výpočet závislosti objemu na poloměru pórů pomocí matematického modelu C5 metodou DFT pro dopované vzorky 1-Mg, 1-Zn, 1-Al, 1-Sr v porovnání s nedopovaným vzorkem 1 je znázorněno na obrázku 44.



Obrázek 44: Výpočet závislosti objemu na poloměru pórů pomocí matematického modelu C5 metodou DFT pro dopované vzorky 1-Mg, 1-Zn, 1-Al, 1-Sr v porovnání s nedopovaným vzorkem 1

Jak vyplývá ze získaných výsledků, dopování vzorků má vliv na rozdíl porozity, která se v porovnání s nedopovaným vzorkem snižuje pro vzorek 1-Mg a dále se postupně zvyšuje pro ostatní dopované vzorky. Spočítaná průměrná velikost pórů metodou DFT v porovnání se vzorkem 1 je nižší pro všechny dopované vzorky, což je zřejmé z obrázku 44. Dále je zřejmé, že pro vzorky 1-Sr a 1-Al je rozdělení velikosti pórů širší. Pro všechny dopované vzorky vede klasický výpočet průměrné velikosti pórů k velmi vysokým hodnotám, což souvisí s válcovou geometrií pórů, která je pro tento výpočet základem. Výsledky rozdělení velikosti pórů spočítané metodou BJH a DFT pro všechny dopované vzorky jsou velmi podobné (kromě vzorku 1-Mg, který prokázal značný rozdíl výpočtu BJH z adsorpční a desorpční křivky). Pokud metoda DFT umožňuje výpočet porozity neuspořádaných materiálů s prokázanou hysterezní smyčkou H3, je výsledek této metody pro tento vzorek považován za věrohodnější.

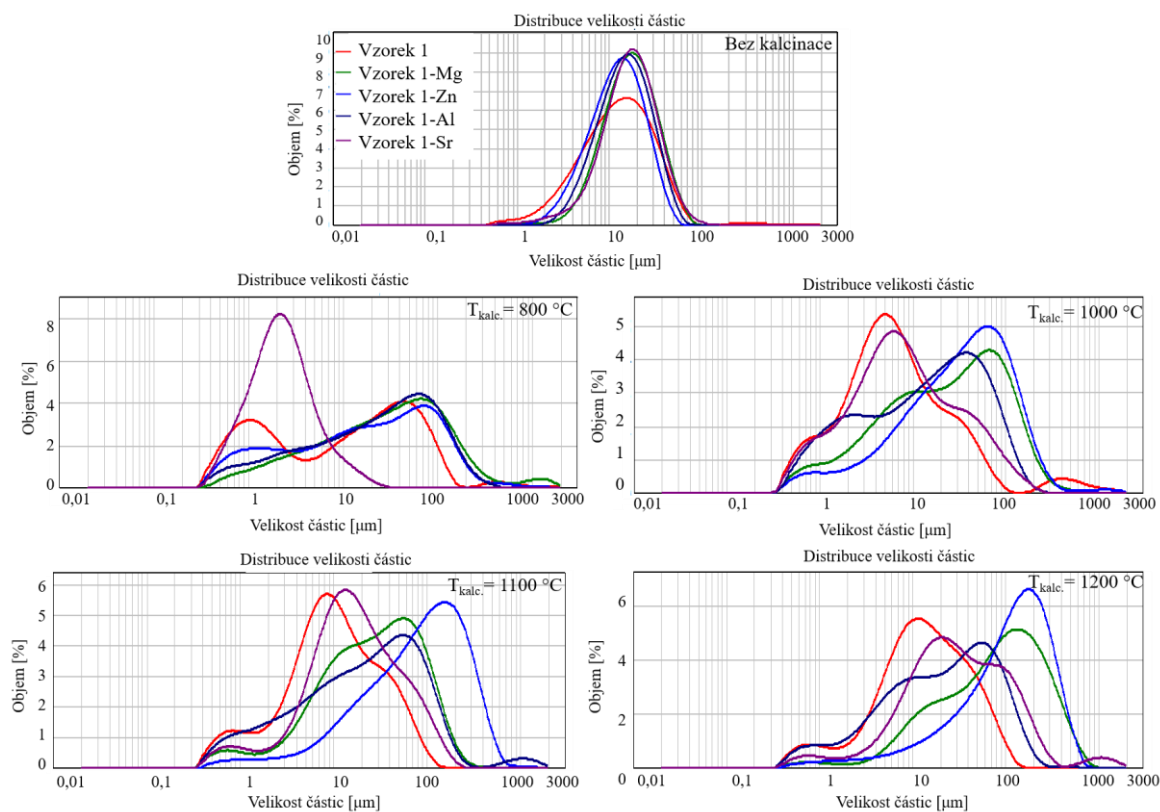
## 5.4 Vliv kalcinace na strukturu a vlastnosti dopovaného hydroxyapatitu

Připravené dopované hydroxyapatitové pigmenty byly kalcinovány při teplotách výpalu 800, 1000, 1100 a 1200 °C po dobu 5 hodin v kalcinační peci a následně podrobeny analýzám PSD, XRD, SEM a EDS.

### 5.4.1 Výsledky distribuce velikosti částic kalcinovaných dopovaných hydroxyapatitů

Ze změřené distribuce velikosti částic byl zkoumán vliv kalcinační teploty na velikost a její distribuci připravených dopovaných hydroxyapatitových prášků.

Na obrázku 45 jsou znázorněny distribuční křivky nedopovaného (vzorek 1) a dopovaných vzorků hydroxyapatitu (1-Mg, 1-Zn, 1-Al, 1-Sr), které byly následně podrobeny kalcinaci při zvolených teplotách výpalu. Tabulka 29 ukazuje hodnoty velikosti částic  $d_{10}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{90}$  a rozpětí distribuce měřených vzorků (span).



Obrázek 45: Distribuční křivky dopovaných syntetizovaných vzorků před a po následné kalcinaci ( $T_{kalc.} = 800, 1000, 1100$  a  $1200$  °C)

Tabulka 29: Hodnoty velikosti částic a rozpětí distribuce připravených dopovaných vzorků hydroxyapatitu

Vzorek	T <sub>kalcinace</sub> [°C]	d <sub>10</sub> [μm]	d <sub>50</sub> [μm]	d <sub>90</sub> [μm]	span
1	bez kalcinace	3,52	9,80	22,43	1,93
	800	0,77	12,88	72,93	5,60
	1000	1,19	5,93	27,59	4,46
	1100	1,70	9,66	43,95	4,38
	1200	2,75	13,24	52,25	3,74
1-Mg	bez kalcinace	4,97	13,07	27,67	1,74
	800	2,03	23,51	107,83	4,50
	1000	2,36	24,25	119,91	4,85
	1100	4,41	27,43	105,55	3,69
	1200	10,94	85,02	313,87	3,56
1-Zn	bez kalcinace	5,66	17,47	38,99	1,91
	800	1,07	19,13	117,45	6,08
	1000	3,95	35,25	134,20	3,70
	1100	11,54	88,35	297,91	3,24
	1200	16,52	120,94	332,76	2,61
1-Al	bez kalcinace	6,98	14,28	33,15	1,83
	800	1,27	15,57	72,50	4,57
	1000	1,31	25,03	90,93	3,58
	1100	1,82	29,50	106,32	3,54
	1200	2,54	32,21	112,40	3,41
1-Sr	bez kalcinace	6,65	17,13	38,80	1,87
	800	0,81	2,18	16,27	7,09
	1000	1,25	7,28	50,59	6,78
	1100	3,72	15,80	70,59	4,23
	1200	5,92	28,93	103,60	3,38

U měřených dopovaných kalcinovaných vzorků se hodnota d<sub>10</sub> pohybuje v rozmezí od 0,77 do 16,52 μm, hodnota d<sub>50</sub> v rozmezí od 2,18 do 120,94 μm a hodnota d<sub>90</sub> od 16,27 do 332,76 μm. Rozpětí distribuce změřených vzorků je od 2,61 do 7,09. Ze získaných hodnot

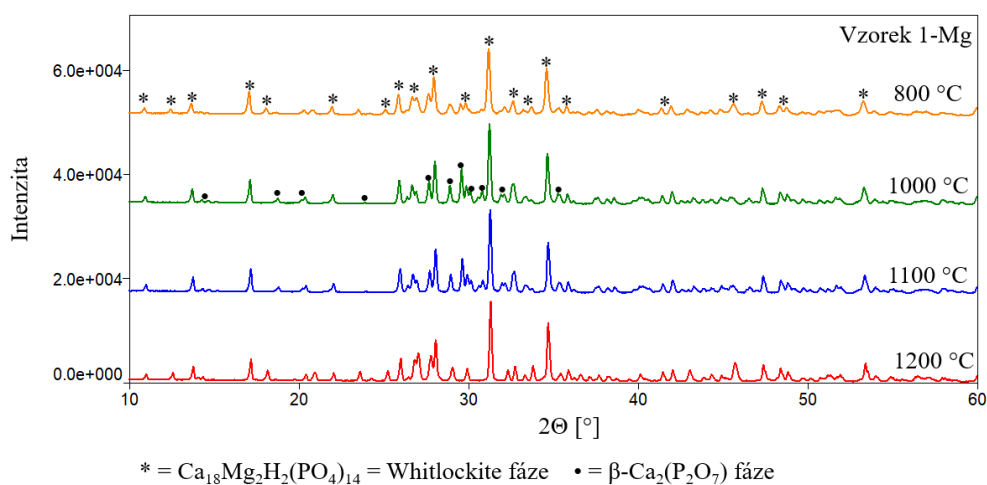


velikosti částic je zřejmé, že dochází ke stejnému trendu jako u nedopovaných vzorků, tedy že s rostoucí teplotou výpalu dochází k nárůstu hodnot  $d_{10}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{90}$ , a naopak ke snížení hodnoty rozpětí distribuce (spanu). U některých vzorků bylo dosaženo vyšší hodnoty  $d_{50}$  a  $d_{90}$ , což může být vyvoláno přítomností většího podílu malých částic v celkovém objemu a výskytem aglomerátů větších částic, což mohlo být vysvětleno krátkou dobou dispergace v ultrazvukové lázni. Šířka distribuce velikosti částic u nekalcinovaných dopovaných vzorků je v rozmezí 0,3 až 100  $\mu\text{m}$ , zatímco u kalcinovaných dopovaných vzorků se hodnota pohybuje v rozmezí 0,3 až 1000  $\mu\text{m}$ . Z šířky distribuce velikosti částic lze tedy dospět k závěru, že při procesu výpalu se počet malých částic v celkovém objemu snižuje a v důsledku toho dochází k tvorbě aglomerátů větších částic, což dokazuje i šířka distribuční křivky, která se pohybuje směrem k vyšším hodnotám.

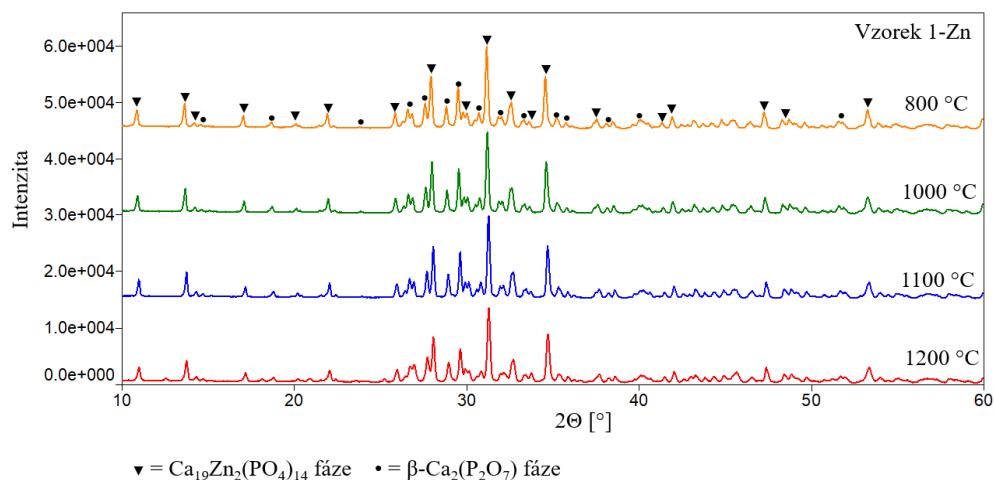
#### 5.4.2 Fázová analýza kalcinovaných dopovaných hydroxyapatitových prášků

U syntetizovaných kalcinovaných dopovaných vzorků byl analyzován efekt teploty výpalu v rozmezí 800-1200  $^{\circ}\text{C}$  na jejich fázové složení. Prášky byly zkoumány rentgenovou difrakční analýzou, kdy pro vyhodnocení nalezených fází byla použita databáze PDX 2.

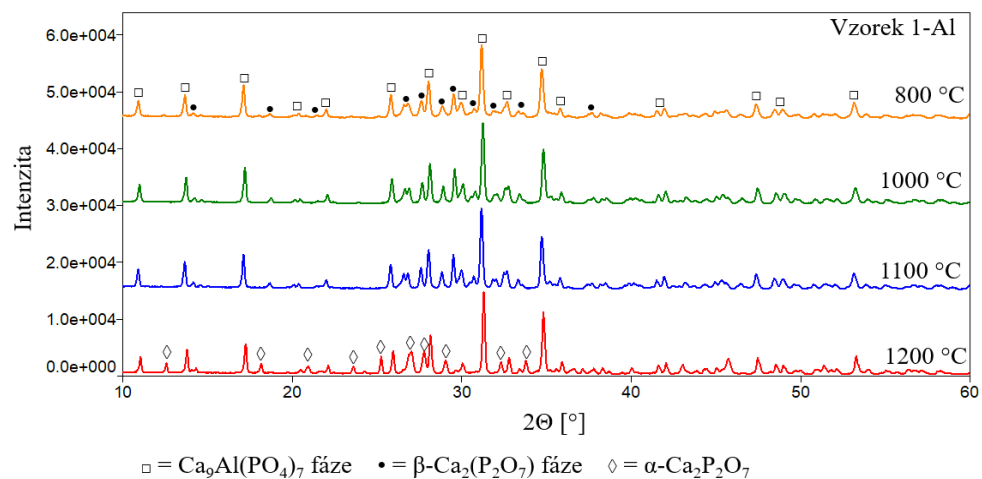
Na obrázcích 46-49 jsou znázorněny difraktogramy kalcinovaných hydroxyapatitů, které byly dopovány ionty  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  a  $\text{Sr}^{2+}$  (vzorky 1-Mg, 1-Zn, 1-Al, 1-Sr), které byly následně podrobeny teplotě výpalu při 800, 1000, 1100 a 1200  $^{\circ}\text{C}$ .



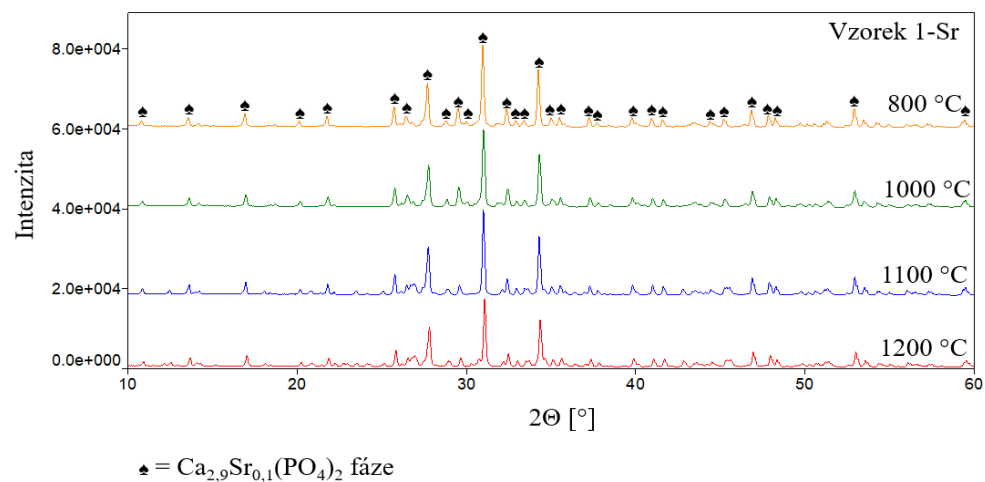
Obrázek 46: Fázové složení kalcinovaného hydroxyapatitu dopovaného iontem  $\text{Mg}^{2+}$



Obrázek 47: Fázové složení kalcinovaného hydroxyapatitu dopovaného iontem  $\text{Zn}^{2+}$



Obrázek 48: Fázové složení kalcinovaného hydroxyapatitu dopovaného iontem  $\text{Al}^{3+}$

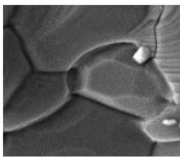
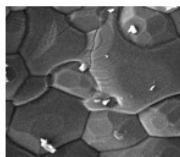
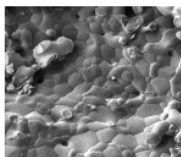
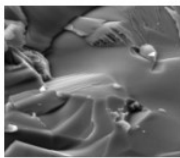
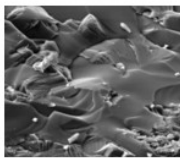
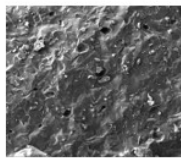
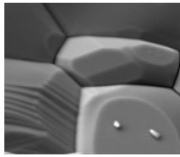
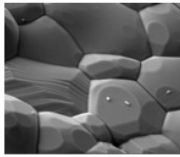
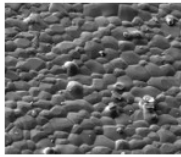
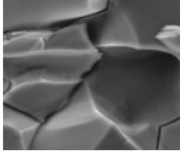
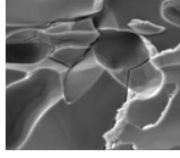
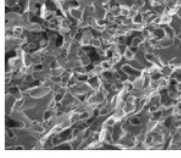


Obrázek 49: Fázové složení kalcinovaného hydroxyapatitu dopovaného iontem  $\text{Sr}^{2+}$

Z vyhodnocených difraktogramů je patrné, že proces kalcinace má vliv na výsledné zabudování zvolených iontů do krystalové struktury hydroxyapatitu. U všech vzorků došlo k zabudování příslušného kationu do struktury a vzniku příslušné sloučeniny a k částečné fázové přeměně na  $\beta$ - $\text{Ca}_2(\text{P}_2\text{O}_7)$  a  $\alpha$ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Po substituci hořečnatým kationem vznikla sloučenina  $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$ , zvaná též jako whitlockite, pro zinečnatý kation  $\text{Ca}_{19}\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_{14}$ , pro hlinitý kation  $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$  a pro strontnatý kation  $\text{Ca}_{2,9}\text{Sr}_{0,1}(\text{PO}_4)_2$ . Tento jev je přisuzován tomu, že tyto substituované kationty ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  a  $\text{Sr}^{2+}$ ), jejichž iontové poloměry jsou přibližně stejně velké nebo menší než poloměr vápníku ( $r(\text{Ca}^{2+}) = 0,11 \text{ nm}$ ,  $r(\text{Mg}^{2+}) = 0,072 \text{ nm}$ ,  $r(\text{Zn}^{2+}) = 0,074 \text{ nm}$ ,  $r(\text{Al}^{3+}) = 0,054 \text{ nm}$ ,  $r(\text{Sr}^{2+}) = 0,13 \text{ nm}$ ) obsadily pozice vápníku v krystalové struktuře hydroxyapatitu.

### 5.4.3 Skenovací elektronová mikroskopie kalcinovaných dopovaných hydroxyapatitových prášků

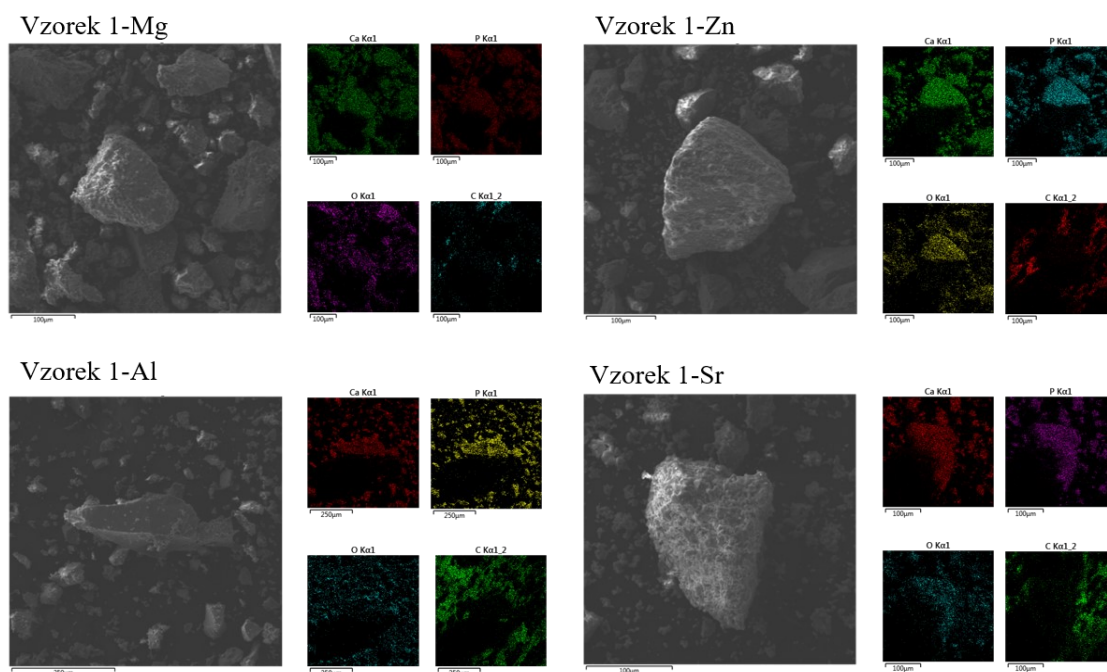
Morfologie kalcinovaných hydroxyapatitových dopovaných pigmentů byla měřena pomocí skenovacího elektronového mikroskopu SEM/FIB LYRA 3. Obrázek 50 ukazuje snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu připravených dopovaných HAP pigmentů při teplotě kalcinace 1200 °C.

	Zorné pole při teplotě kalcinace 1200 °C		
	5 [μm]	10 [μm]	50 [μm]
Vzorek 1-Mg			
Vzorek 1-Zn			
Vzorek 1-Al			
Vzorek 1-Sr			

Obrázek 50: SEM snímky dopovaných hydroxyapatitových vzorků kalcinovaných při teplotě 1200 °C

Ze SEM snímků je patrné, že během procesu kalcinace dochází k postupnému zhutnění částic hydroxyapatitu s rostoucí teplotou slinování, což zapříčiňuje srůstání a tvorbu krčků mezi jednotlivými částicemi.

Pro stanovení stejnoměrného složení připravených vzorků a dokonalého smísení výchozích sloučenin byla využita mapovací funkce, která je součástí SEM zařízení. Z obrázku 51 je patrné, že syntetizované kalcinované hydroxyapatitové prášky s přidavkem dopantu byly dobře distribuovány.



Obrázek 51: Homogenita kalcinovaných dopovaných vzorků HAP

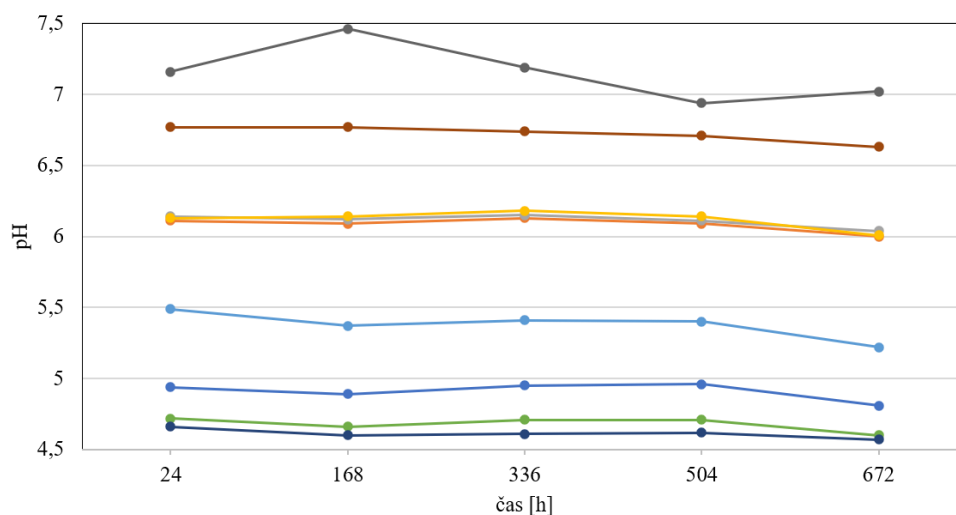
## 5.5 Výsledky korozních testů hydroxyapatitových prášků

### 5.5.1 Výsledky korozní efektivity z předběžných korozních zkoušek

Předběžné, resp. průběžné, korozní testy zahrnovaly stanovení pH a vodivosti vodných suspenzí pigmentů (10 %), gravimetrické stanovení úbytku hmotnosti ocelových plíšků a stanovení indikátorů koroze pro ocelové plíšky. Účelem měření pH a vodivosti vodných suspenzí pigmentů je stimulovat pracovní laboratorní podmínky pigmentů. Hodnota pH v rozmezí 7–9 je považována za optimální pro vynikající inhibici koroze, ale v případě fosfátových antikorozních pigmentů jsou akceptovatelné také mírně kyselé hodnoty pH. Hodnoty vodivosti naznačují koncentraci disociovaných druhů iontů, které se vytvářejí v důsledku hydrolyzy a mohou se podílet na procesech inhibice koroze. Tabulka 30 a obrázky 52 a 53 znázorňují změnu hodnot pH a vodivosti pigmentové suspenze během 28 dní. Výsledky zahrnují také získané hodnoty pro komerční pigment, ZP-10, který byl zvolen pro porovnání korozního účinku.

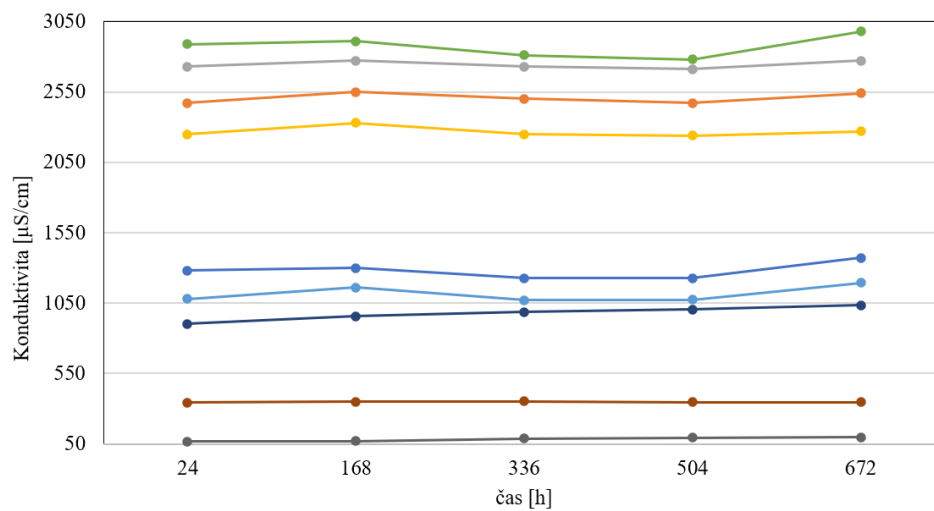
*Tabulka 30: Přehled naměřených hodnot pH, rezistivity a konduktivity syntetizovaných a komerčních vzorků*

Vzorek	1. den			28. den		
	pH	$\sigma$ [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]	$\rho \times 10^{12}$ [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]	pH	$\sigma$ [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]	$\rho \times 10^{12}$ [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]
1	4,94	1280	781,3	4,81	1371	729,4
1-Mg	6,11	2270	404,9	6	2540	393,7
1-Zn	6,14	2730	366,3	6,04	2770	361
1-Al	6,13	2250	444,4	6,01	2270	440,5
1-Sr	5,49	1080	925,9	5,22	1195	836,8
2	4,72	2890	346	4,6	2980	335,6
3	4,66	903	1107,4	4,57	1035	966,2
4	6,77	344	2907	6,63	346	2890,2
ZP-10	7,16	68,4	14619,9	7,02	98,5	10152,3
H <sub>2</sub> O	6,03	6,8	147059	7,16	20,6	48543,7



	24	168	336	504	672
Vzorek 1	4,94	4,89	4,95	4,96	4,81
Vzorek 1-Mg	6,11	6,09	6,13	6,09	6,00
Vzorek 1-Zn	6,14	6,12	6,15	6,11	6,04
Vzorek 1-Al	6,13	6,14	6,18	6,14	6,01
Vzorek 1-Sr	5,49	5,37	5,41	5,40	5,22
Vzorek 2	4,72	4,66	4,71	4,71	4,60
Vzorek 3	4,66	4,60	4,61	4,62	4,57
Vzorek 4	6,77	6,77	6,74	6,71	6,63
Vzorek ZP-10	7,16	7,46	7,19	6,94	7,02

Obrázek 52: Závislost hodnoty pH pigmentových suspenzí na čase (28 dní)



	24	168	336	504	672
Vzorek 1	1280	1299	1227	1227	1371
Vzorek 1-Mg	2470	2550	2500	2470	2540
Vzorek 1-Zn	2730	2770	2730	2710	2770
Vzorek 1-Al	2250	2330	2250	2240	2270
Vzorek 1-Sr	1080	1162	1071	1074	1195
Vzorek 2	2890	2910	2810	2780	2980
Vzorek 3	903	958	986	1004	1035
Vzorek 4	344	349	354	347	346
Vzorek ZP-10	68,4	69,9	89	94,7	98,5

Obrázek 53: Závislost vodivosti vodných výluhů práškových pigmentů na čase (28 dní)

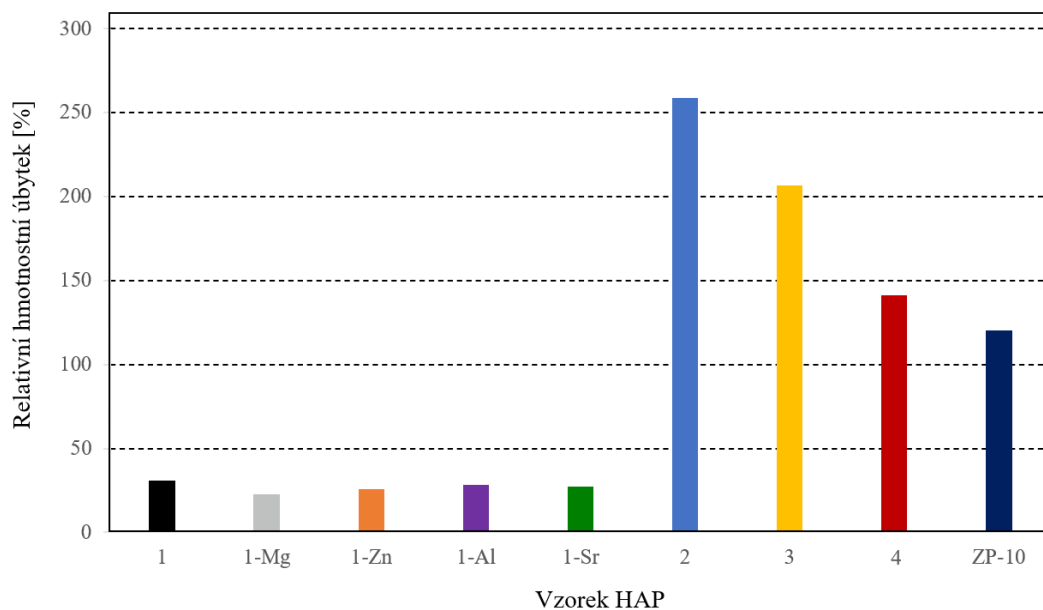
Na základě změřených hodnot z předběžných korozních testů bylo prokázáno, že hydrolyza pigmentů upřednostňuje tvorbu kyselých iontů před zásaditými, což vede ke snížení hodnot pH. Vodivost byla pro vzorky velmi odlišná, ale všeobecně se zvýšila, což naznačuje, že také koncentrace disociovaných iontů postupem času vzrostla. Pro většinu vzorků (s výjimkou vzorků 1-Sr a 4) souvisí vysoký stupeň hydrolyzy s vyšší hodnotou plochy povrchu a objemu pórů.

Po tomto testu byly suspenze zfiltrovány a ocelové plíšky byly ponořeny do pigmentových extraktů po dobu 3 měsíců. Během testu byla vizuálně zaznamenána barevná změna výluhu, což je příčinou vyloučení produktů koroze (rzi) do okolního prostředí a také tvorba korozních produktů na povrchu ocelových plíšků (obrázek 54). Pro některé měřené vzorky byl vyzorován bílý povlak na povrchu ocelových plíšků, což poukazuje na tvorbu fosforečnanového ochranného povlaku ( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , vivianite).

Vzorek HAP		1	1-Mg	1-Zn	1-Al	1-Sr	2	3	4	ZP-10	H <sub>2</sub> O
Barevná změna výluhu	7 dní										
	3 měsíce										
Povrch ocelových plíšků po skončení testu											

Obrázek 54: Barevná změna výluhu pigmentů a produkty koroze na povrchu ocelových plíšků

Po skončení testu na základě relativních hmotnostních korozních úbytků ocelových plíšků byly stanoveny korozní ukazatele (tabulka 31). Obrázek 55 ukazuje hodnoty relativního úbytku koroze.



Obrázek 55: Relativní hmotnostní úbytky koroze připravených vzorků (voda-100 %)

Tabulka 31: Přehled stanovených korozních ukazatelů

Vzorek	Km [g/m <sup>2</sup> ]	Ur×10 <sup>3</sup> [mm]	X [%]	v <sub>k</sub> [g/m <sup>2</sup> ·den]	v <sub>u</sub> ×10 <sup>2</sup> [mm/rok]
1	21,87	2,84	30,75	0,23	1,09
1-Mg	16,15	2,10	22,71	0,17	0,81
1-Zn	18,48	2,40	25,98	0,19	0,92
1-Al	20,20	2,62	28,40	0,21	1,01
1-Sr	19,55	2,54	27,48	0,21	0,98
2	183,92	23,90	258,59	1,94	9,18
3	146,85	19,10	206,48	1,55	7,33
4	100,52	13,10	141,33	1,06	5,02
ZP-10	85,64	11,10	120,42	0,90	4,27
H <sub>2</sub> O	71,12	9,24	100,00	0,75	3,55

Na základě korozních ukazatelů byly syntetizované vzorky zařazeny podle jejich antikoroziční efektivity do 3 následujících skupin.

- Pigmenty s vysokou antikoroziční efektivitou, v jejichž pigmentových výluzích byly korozní procesy zpomaleny v důsledku vysoké koncentrace fosforečnanů, které inhibují korozní procesy. To má spojitost se středním rozmezím hodnoty konduktivity (1195-2540 μS/cm) a s tvorbou ochranného bílého povlaku (vivianitu, Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O) na povrchu ocelových plíšků. Znamení antikoroziční vlastnosti prokázal z této skupiny vzorek 1-Mg, což může souviset



s jeho dvoufázovým složením (tzn., že whitlockitová fáze může být efektivnější pro antikorozi ochranu než hydroxyapatit). Do této skupiny tedy patří většina vzorků série 1 (jehlicovitý tvar částic).

- Pigmenty bez antikorozi vlastností, jejichž koncentrace fosforečnanů ve výluzích byla nedostatečná pro vysokou antikorozi efektivitu. Souvisí to s velmi nízkou hodnotou konduktivity (98,5-1035  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) a s tvorbou hlavního produktu korozních procesů ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ). Do této skupiny náleží vzorky 3, 4 a komerční pigment ZP-10.
- Pigmenty podporující korozní procesy, kdy ve výluzích těchto vzorků byly korozní procesy velmi intenzivní, což může být objasněno silnou reakcí mezi pigmentovým výluhem a ocelovým plíškem. Hodnoty konduktivity byly vysoké (2770-2980  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), což způsobilo podstatné narušení povrchu plíšku a tvorbu  $\text{FeO}(\text{OH})$  jako hlavního produktu koroze. To může být vysvětleno přítomností hydratovaných komplexů vápníku, které působí jako katalyzátory koroze. Do této skupiny náleží vzorky 1-Zn a 2.

Naměřené hodnoty konduktivity u první skupiny pigmentů se pohybovaly ve středním rozmezí (1195-2540  $\mu\text{S}/\text{m}$ ). Z toho plyne, že pigment musí vylučovat dostatečnou koncentraci fosforečnanových iontů pro ochranu ocelových plíšků. Z této skupiny vzorků vykazoval nejnižší hodnotu korozních ukazatelů (2x až 4x menší) vzorek 1-Mg ve srovnání s komerčním pigmentem. Z toho tedy plyne, že vzorek 1-Mg je velmi vhodný jako pigment inhibující korozní procesy, protože jeho hodnota hmotnostního korozního úbytku je nejnižší, což může souviset s jeho dvoufázovým složením (hydroxyapatit a whitlockit). Druhá skupina vzorků vykazovala velmi malou hodnotu konduktivity (vzorky 3, 4, ZP-10; 98,5-1035  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) a neprokázala žádné antikorozi vlastnosti pro ochranu ocelových plíšků. U třetí skupiny podporující korozní pochody byla objevena značná poškození na povrchu ocelových plíšků (obrázek 56), což naznačuje i velmi vysoká hodnota konduktivity vzorků (vzorky 1-Zn, 2; 2770-2980  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). Nebyla prokázána žádná souvislost mezi antikorozi efektivitou, plochou povrchu a porozitou, což znamená, že v případě syntetizovaného hydroxyapatitu jsou upřednostňovány jeho chemické vlastnosti (aktivita povrchu), které mají větší vliv než fyzikální vlastnosti. Tento výsledek může souviset s vysokým stupněm hydrolýzy hydroxyapatitu a tvorbou velkého množství iontů (při nižší rozpustnosti by převažovaly fyzikální vlastnosti).

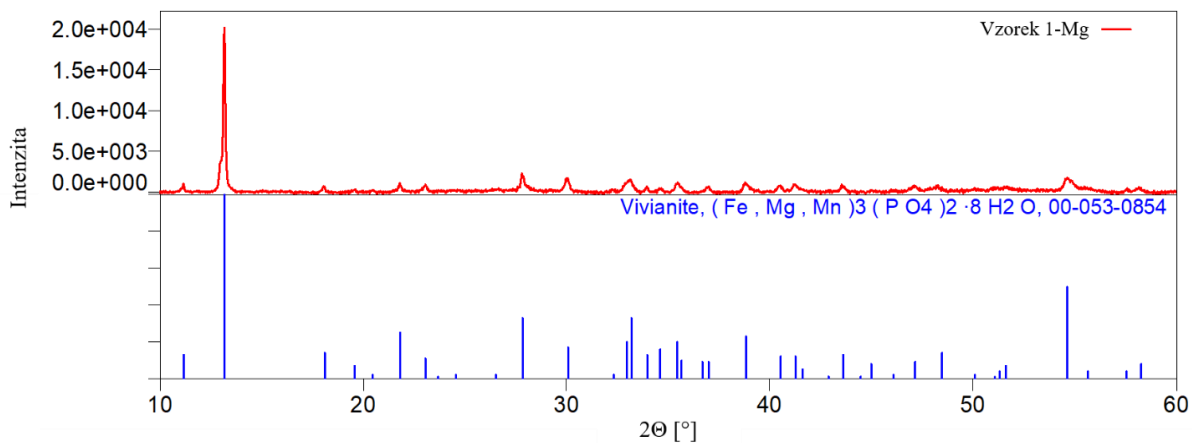
Ocelové plíšky byly po skončení korozního testu vyjmuty, produkty koroze byly mechanicky odstraněny z jejich povrchů a změřeny pomocí XRD analýzy. Získané difraktogramy korozních produktů jsou znázorněny na obrázcích 57-60 a jednotlivé identifikované fáze jsou sumarizovány v tabulce 32.



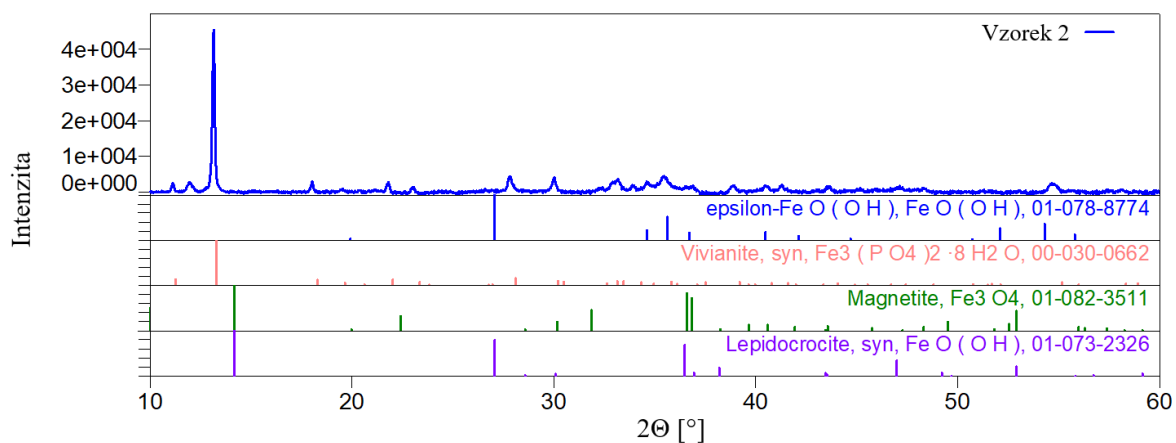
Obrázek 56: Povrchové poškození ocelových plíšků v důsledku korozních procesů

Tabulka 32: Fázové složení získaných korozních produktů

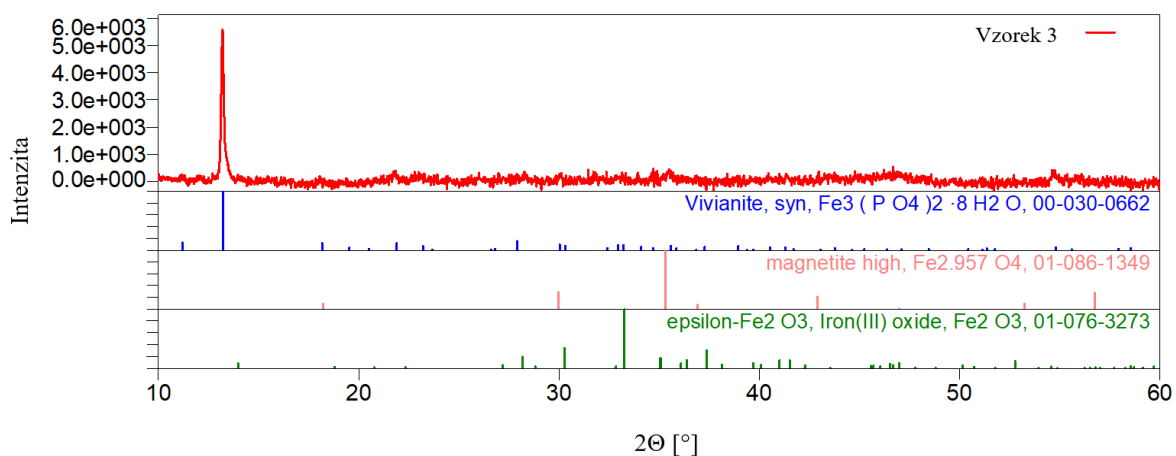
Vzorek	Identifikované korozní produkty
1	Vivianite
1-Mg	Vivianite
1-Zn	Vivianite
1-Al	Vivianite
1-Sr	Vivianite
2	Epsilon, Vivianite, Lepidocrocite, Magnetite
3	Vivianite, Magnetite, Epsilon
4	Lepidocrocite, Goethite, Epsilon
ZP-10	Magnetite, Lepidocrocite, Goethite
H <sub>2</sub> O	Lepidocrocite, Goethite



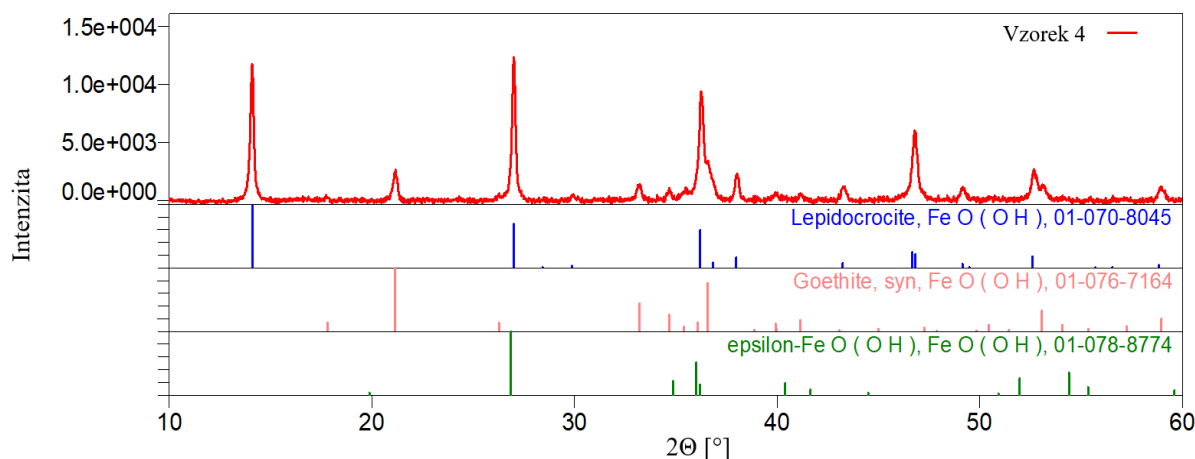
Obrázek 57: Fázové složení korozního produktu vzorku 1-Mg



Obrázek 58: Fázové složení korozního produktu vzorku 2



Obrázek 59: Fázové složení korozního produktu vzorku 3



Obrázek 60: Fázové složení korozních produktů vzorku 4

Rentgenová difrakční analýza identifikovala fázové složení vzniklých korozních produktů, jmenovitě vivianite, lepidocrocite, goethite, magnetite a epsilon. Tvorba vivianitu u pigmentů zabraňující korozi (první skupina) potvrzuje domněnku, že střední hodnoty konduktivity vykazují dostatečnou koncentraci fosforečnanových iontů pro ochranu ocelových plíšků v pigmentovém výluhu. Dalším korozním produktem u vzorků z druhé a třetí skupiny byl identifikován FeO(OH), který byl nalezen ve třech strukturních modifikacích: lepidocrocite, goethite a epsilon. FeO(OH) je konečným produktem koroze, který vzniká oxidací magnetitu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Z předběžných korozních testů tedy vyplývá, že některé vzorky hydroxyapatitu prokázaly lepší antikorozi efektivitu než komerční pigment ZP-10, přičemž v některých případech byla efektivita až 2x vyšší. Antikorozi efektivita syntetizovaných hydroxyapatitových prášků souvisí s podmínkami srážení. To znamená, že nejlepší antikorozi efektivitu vykazovaly vzorky 1 s jehlicovitým tvarem částic, kdy tyto vzorky byly připraveny při poměru Ca/P = 1, pH = 7 s rychlostí srážení 2 ml/min.

### 5.5.2 Výsledky zrychlených korozních testů



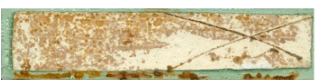








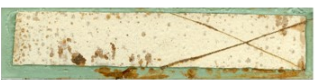



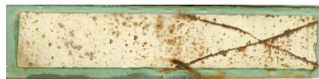











Připravené vzorky byly dispergovány v alkydovém základním nátěru, kdy tloušťka vysušených nátěrů byla kontrolována za použití tloušťkoměru pro nátěry. Standardní odchylka tloušťky nátěru se pohybovala v rozmezí 10-20 μm pro každý vzorek. Před i po proběhnutí korozního testu byla proměřena barevnost vzorků pomocí přístroje ColorQuest XE a vzhled nátěru pomocí optického mikroskopu. Vyhodnocení degradace nátěrů po

korozním testu ve vlhkostní komoře 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.

#### **5.5.2.1 Vizualní změna nátěrů během testu**


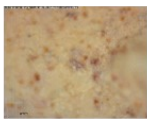
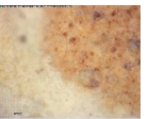
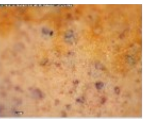
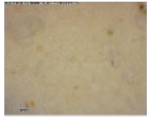
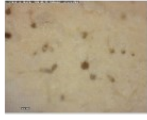

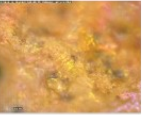



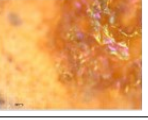
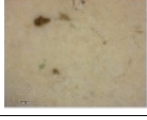

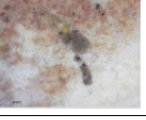

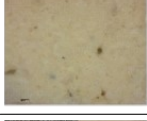
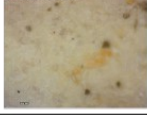




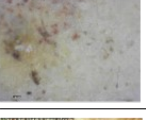

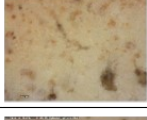
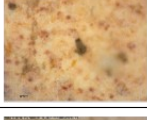

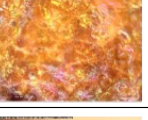

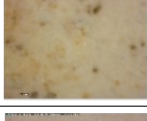
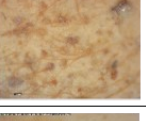





Po skončení zrychleného korozního testu byla změna vzhledu korozních nátěrů postřehnutelná již vizuálně. Snímky všech syntetizovaných vzorků v průběhu korozního testování po dobu 3 měsíců jsou zobrazeny na obrázku 61. U některých vzorků byly více vizuálně viditelné produkty koroze, přičemž nejlepší vzhled vykázal nátěr s komerčním pigmentem (ZP-10). Avšak tato zbarvení mohou být způsobena difúzí korozních produktů z okrajů ocelových plechů, kde korozní skvrny byly velmi viditelné.

Změna vzhledu nátěrů byla zkoumána pomocí digitálního optického mikroskopu před i po proběhnutí korozního testu. Z vyhodnocení těchto snímků vyplývá, že pro všechny hydroxyapatitové vzorky byla vyzorována tvorba malých krystalků na povrchu jejich nátěru (obrázek 62). Dle XRD analýzy těchto získaných krystalků bylo prokázáno, že se jedná o organické sloučeniny, což poukazuje na destrukci nátěru ve zkušební korozní vlhkostní komoře a tvorbu korozních skvrn s krystalky produktů koroze. Výjimkou byl povrch nátěru obsahující komerční pigment, který z vizuálního hlediska prokázal nejméně poškození a korozních skvrn.

	1. měsíc	2. měsíc	3. měsíc
Vzorek 1			
Vzorek 1-Mg			
Vzorek 1-Zn			
Vzorek 1-Al			
Vzorek 1-Sr			
Vzorek 2			
Vzorek 3			
Vzorek 4			
Vzorek ZP-10			

*Obrázek 61: Vzhled ocelových plechů s nátěrem syntetizovaných vzorků v průběhu korozního testování po dobu 3 měsíců*



	0. měsíc	1. měsíc	2. měsíc	3. měsíc
Vzorek 1				
Vzorek 1-Mg				
Vzorek 1-Zn				
Vzorek 1-Al				
Vzorek 1-Sr				
Vzorek 2				
Vzorek 3				
Vzorek 4				
Vzorek ZP-10				

Obrázek 62: Vzhled povrchu nátěrů před i během korozního testu

Vyhodnocení změny barevné diference nátěrů před a po zrychleném korozním testu bylo provedeno pomocí spektrofotometru ColorQuest XE. Byly změřeny hodnoty  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , ze kterých byly následně vypočteny změny celkové barevné diference  $\Delta E_{CIE}^*$  (tabulka 33). Hodnota celkové barevné diference umožňuje na základě číselného intervalu, ve kterém se pohybuje, vyjádřit shodu či neshodu mezi vzorkem a standardem a udává tedy velmi důležité informace o přesném charakteru získaného vybarvení. Z hodnot změny barevné diference je patrné, že všechny vzorky dosahovaly vyšších hodnot než 3, tudíž lze pro všechny vzorky konstatovat barevnou diferenci za velmi výraznou. Z hodnot  $\Delta E_{CIE}^*$  je vidět, že všechny vzorky vykazují právě po proběhnutém korozním testu velkou barevnou

diferenci s tím, že nejmenších hodnot, která i tak je postřehnutelná okem, vykazuje komerční standard ZP-10 ( $\Delta E_{CIE}^* = 4,5$ ) a z připravených vzorků vzorek 4 ( $\Delta E_{CIE}^* = 7,1$ ). Naopak nejvyšších hodnot dosáhl vzorek 1-Sr s hodnotou změny barevné difference 19,7. Tyto výsledky korespondují s výsledky z digitálního optického mikroskopu.

*Tabulka 33: Barevné vlastnosti nátěrů během zrychleného korozního testu*

Vzorek	Před korozním testem			Po korozním testu			$\Delta E_{CIE}^*$
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	
1	83,5	2,1	19,5	67,7	5,3	16,4	16,5
1-Mg	83,7	1,1	20,1	70,5	5,0	17,7	14,0
1-Zn	81,1	1,4	19,9	68,1	4,7	17,7	13,6
1-Al	86,3	1,3	19,6	74,5	3,0	15,8	12,5
1-Sr	82,0	1,2	18,2	62,7	6,0	17,3	19,7
2	86,0	0,6	17,1	71,4	6,3	20,7	16,1
3	77,1	2,7	18,0	63,0	9,7	22,1	16,3
4	86,1	-0,3	15,3	79,7	1,7	13,3	7,1
ZP-10	85,5	-0,3	15,9	81,8	2,0	15,4	4,5

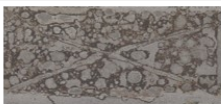






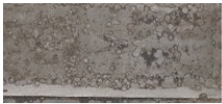




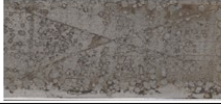

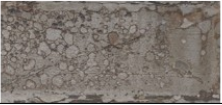


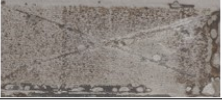







### 5.5.2.2 Vyhodnocení degradace nátěrů a koroze na povrchu oceli

Vyhodnocení degradace nátěrů po zrychleném korozním testu bylo provedeno podle odpovídajících norem ČSN s ohledem na změnu barevnosti subjektivním pozorováním, stupeň puchýřování, prorezavění nátěru, praskání nátěru, korozi v okolí řezu a v ploše nátěru. Vyhodnocení stupně delaminace a koroze v okolí řezu a v ploše povrchu bylo realizováno po odstranění nátěru. Výsledky vyhodnocení sledovaných aspektů jsou uvedeny v tabulce 34. Vzhled povrchu ocelových plechů po následném odstranění nátěru je znázorněn na obrázku 63.



Tabulka 34: Degradace připravených nátěrů a vyhodnocení koroze v ploše povrchu oceli

Vzorek	Vizuální změna barevnosti	Puchýřování (množství; velikost)	Prorezavění [stupeň; výskyt rzi, %]	Koroze	
				V okolí řezu	V ploše povrchu [%]
1	5	4; S <sub>D</sub> 4	Ri 4; 8	3	85
1-Mg	5	4; S <sub>D</sub> 4	Ri 4; 8	3	80
1-Zn	4	4; S <sub>D</sub> 3	Ri 4; 8	2	70
1-Al	3	5; S <sub>D</sub> 4	Ri 4; 8	2	75
1-Sr	5	4; S <sub>D</sub> 4	Ri 4; 8	5	65
2	4	4; S <sub>D</sub> 3	Ri 4; 8	4	50
3	5	5; S <sub>D</sub> 4	Ri 5; 40-50	4	85
4	2	4; S <sub>D</sub> 3	Ri 3; 1	2	55
ZP-10	1	4; S <sub>D</sub> 4	Ri 2; 0,5	1	30

	1. měsíc	2. měsíc	3. měsíc
Vzorek 1			
Vzorek 1-Mg			
Vzorek 1-Zn			
Vzorek 1-Al			
Vzorek 1-Sr			
Vzorek 2			
Vzorek 3			
Vzorek 4			
Vzorek ZP-10			

Obrázek 63: Vzhled vzorků po odstranění nátěrů

Z hlediska vyhodnocení subjektivní vizuální změny barevnosti nátěrů došlo u všech vzorků k určité intenzitě barevných změn vrchního nátěru (žloutnutí až hnědnutí). Téměř u všech vzorků nastala velmi zřetelná, resp. výrazná barevná změna (klasifikace 3-5) nátěrů, pouze u dvou vzorků, jmenovitě 4 a ZP-10 (komerční pigment) byla tato intenzita změny velmi malá, resp. právě rozpoznatelná (klasifikace 1-2). Množství vzniklých puchýřů bylo klasifikováno pro všechny vzorky hodnotou 4 nebo 5, což znamená vysoký početní výskyt puchýřů na povrchu degradovaného nátěru. Velikost těchto puchýřů lze hodnotit hodnotami  $S_D$  3 nebo  $S_D$  4, kdy klasifikace  $S_D$  3 značí vznik puchýřů zřetelně viditelných okem nebo s korelací zrakových vad (do 0,5 mm) a  $S_D$  4 udává velikost puchýřů v rozmezí 0,5-5 mm. Stupeň prorezavění byl u téměř všech vzorků klasifikován hodnotou  $R_i$  4, což znamená, že výskyt rzi vztažené na celou plochu měření byl 8 %. Nejvyššího

stupně prorezavění dosáhl vzorek 3 (klasifikace Ri 5), kdy výskyt rzi byl 40-50 % celkové plochy. Naopak nejnižšího stupně prorezavění dosáhly vzorky 4 a ZP-10 (klasifikace Ri 2 a Ri 3), kdy celkové pokrytí rzí vztažené na celkovou plochu bylo 0,5-1 %. Stupeň koroze byl pro vzorky velmi rozdílný. Pro vzorky 1, 1-Mg, 1-Zn, 1-Al, 4 a ZP-10 byl klasifikován stupeň koroze v rozmezí hodnot 1-3, což znamená velmi malý až mírný stupeň koroze. Naopak vzorky 1-Sr, 2 a 3 vykazovaly stupeň koroze hodnotami 4 a 5, což značí značný až velmi značný stupeň koroze. Hodnocení koroze v ploše povrchu vzorků bylo provedeno vizuálně a procentuálně se pohybuje v rozmezí 30-85 %. Nejvyšší procentuální zastoupení koroze v ploše povrchu bylo pozorováno u vzorků 1 a 3 (85 %) a naopak nejnižší bylo u standardního vzorku ZP-10 (30 %).

Obecně byla zaznamenána nejnižší změna barevnosti, stupeň prorezavění, puchýřování, praskání a koroze v řezu a ploše povrchu u komerčního pigmentu ZP-10. Ze získaných a vyhodnocených výsledků syntetizovaných pigmentů tedy vyplývá, že za daných podmínek vykazují lepší antikorozi vlastnosti vzorky 1-Al a 4. Špatné antikorozi vlastnosti vzorků 1 a 3 souvisí s výsledky změny vzhledu nátěru, barevné diference a také s výsledky předběžných korozních testů.

## 6 ZÁVĚR

Hlavní cíle této disertační práce byly zaměřeny na výzkum a zhodnocení efektu zvolených syntézních podmínek srážení (poměr Ca/P, pH, rychlost srážení) pro přípravu hydroxyapatitových práškových materiálů, jejich následné kalcinování při teplotách výpalu 800, 1000, 1100 a 1200 °C. Dále následovalo studium částečné substituce vápenatých iontů ve struktuře hydroxyapatitu dalšími vybranými prvky (hořčík, zinek, hliník, stroncium) a následné vyhodnocení jejich možné adaptace v hydroxyapatitové struktuře. Jedním z dalších cílů bylo charakterizovat a popsat fyzikálně–chemické vlastnosti čisté a dopované hydroxyapatitové fáze dostupnými laboratorními technikami např. s využitím optické mikroskopie, rentgenové difrakce, elektronové mikroskopie, spektroskopických metod a korozních zkoušek. Posledním cílem bylo ověřit a následně zhodnotit vliv podmínek srážení a částečnou substituci dalšími prvky na korozně inhibiční účinky hydroxyapatitu.

Srážením byly syntetizovány práškové vzorky hydroxyapatitu ve třech molárních poměrech Ca/P = 1, 1,67 a 3, které byly následně studovány při hodnotách pH = 7 a 12. Z předchozí práce [3] byl již prokázán vliv podmínek srážení na syntézu a strukturu hydroxyapatitu, proto byly vybrány pro další výzkum na základě těchto laboratorních výsledků následující syntézní podmínky: poměr Ca/P = 1, hodnota pH = 7 a rychlost srážení = 2 ml·min<sup>-1</sup>, které byly aplikovány pro syntézu dopovaného hydroxyapatitu. Pro syntézu vzorků byly připraveny 1 mol·l<sup>-1</sup> roztoky výchozích sloučenin (Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>), kdy přesná koncentrace těchto výchozích surovin byla stanovena vybranými analytickými metodami (titrace, fotometrické a gravimetrické analýzy).

Na základě výsledků z provedených laboratorních analýz bylo dokázáno, že použité syntézní podmínky (poměr Ca/P = 1, hodnota pH = 7, rychlost srážení = 2 ml·min<sup>-1</sup>) jsou vhodné pro tvorbu čisté a dopované krystalické hydroxyapatitové fáze. Při těchto syntézních podmínkách dochází k vytvoření krystalických vzorků. Bylo zjištěno, že velikost a tvar částic závisí na poměru Ca/P (Ca+M/P) a pH, a nezávisí na rychlosti srážení.

Z analýz distribuce velikosti částic bylo zjištěno, že výsledky nedopovaných i dopovaných vzorků odpovídají velikosti aglomerátů. Nejužší distribuce velikosti částic byla získána pro nedopovaný (čistý) vzorek 1, zatímco dopace vzorku způsobila rozšíření rozsahu distribuce velikosti částic. Nejužší rozsah distribuce velikosti částic v rámci substituce vykazoval vzorek 1-Mg, což může souviset i s výsledky měření z XRD analýzy,

kdy bylo prokázáno jeho dvoufázové složení, neboť vedle hydroxyapatitu byl identifikován i whitlockite. Úzký rozsah distribuce velikosti částic je velmi významný pro další studie hydroxyapatitu z hlediska jeho antikoroziční efektivity jako inhibitoru koroze.

Z výsledků XRD analýz bylo zřejmé, že pro nedopované vzorky byly identifikovány dvě odlišné struktury hydroxyapatitu, a to monoklinická (krystalografický systém s prostorovou skupinou  $P2_1/b$ ) a hexagonální (krystalografický systém s prostorovou skupinou  $P6_3/m$ ). U většiny dopovaných vzorků bylo prokázáno pouze jednofázové složení, stejně jako pro nedopované vzorky, ale pouze jeden dopovaný prvek (Mg, vzorek 1-Mg,  $\text{Ca}_{9,5}\text{Mg}_{0,5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) obsahoval dvě fáze, a to hydroxyapatit  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  a whitlockite  $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$ . Protože u ostatních dopovaných vzorků byla identifikována pouze hydroxyapatitová fáze, bylo zřejmé, že tyto dopované ionty ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  a  $\text{Sr}^{2+}$ ) pravděpodobně obsadily pozice vápníku v krystalové struktuře hydroxyapatitu. To bylo očekáváno, protože iontové poloměry těchto substituovaných iontů jsou přibližně stejně velké nebo menší než poloměr  $r(\text{Ca}^{2+}) = 0,11$ .

Z výsledků tepelného chování (TG a DTA) hydroxyapatitu bylo zřejmé, že nejnižší hmotnostní úbytek byl zaznamenán pro nedopovaný vzorek 1 (cca 6 hm. %), zatímco u dopovaných vzorků byl registrován mnohem vyšší hmotnostní úbytek v závislosti na teplotě (cca 13-26 hm. %). Termické chování hydroxyapatitu lze rozčlenit do 4 kroků, jmenovitě dehydratace, dehydroxylace, transformace a rozklad. Výsledné produkty rozkladu jsou  $\beta$ -fosforečnan vápenatý a tetra-fosforečnan vápenatý, což jsou hlavní produkty tepelného rozkladu hydroxyapatitových prášků.

Ze získaných výsledků BET analýzy nedopovaných vzorků vyplynulo, že syntézní podmínky připravených vzorků mají vliv na plochu povrchu a objem pórů, zatímco vliv na rozdělení velikosti pórů byl zanedbatelný. Při změně poměru Ca/P z hodnoty 1 na 1,67 je zřejmé, že je plocha povrchu a objem pórů až 5x vyšší, zatímco v případě změny hodnoty pH dochází k malému ovlivnění plochy povrchu. Syntézní podmínky připravených vzorků mají též vliv i na rozdíl porozity, která se postupně zvyšuje (z nižších hodnot a užšího rozdělení vzorku 1, vyšší hodnoty a širší rozdělení pro vzorek 2 a 4). Spočítaná průměrná velikost pórů je nejnižší pro vzorek 2, který obsahuje velké množství pórů v rozmezí 2-2,5 nm. Tento vzorek má také nejširší rozdíl velikosti pórů v rozmezí hodnot 2-17,5 nm. Tento vzorek má průměrné velikosti pórů velmi vysoké, což souvisí s válcovou geometrií pórů.

Tvar isotermy a hysterezní smyčky (H3) jako u vzorku 1 byl vyzorován i pro dopované vzorky, což indikuje neuspořádanou strukturu pórů se šterbinovou geometrií.

Dopování ionty vybraných prvků má vliv na plochu povrchu, objem a rozdělní velikosti pórů. V porovnání se vzorkem 1 dopování pouze hořčíkem vede ke snížení plochy povrchu (až 4x nižší, což může souviset s jeho dvoufázovým složením), zinek nemá značný vliv (hodnota je srovnatelná se vzorkem 1), v případě hliníku a stroncia dochází k značnému nárůstu plochy povrchu (hodnoty jsou téměř 4-6x vyšší než u vzorku 1 a jsou srovnatelné se vzorky 2 a 4). Stejný rozdíl je pozorován i u objemu pórů. Naopak hodnota průměrné velikosti pórů je pro dopované vzorky velmi podobná. Jak je zřejmé z tvaru izoterem, při nízkých hodnotách tlaku je relativní nárůst objemu adsorbovaného plynu minimální, což znamená, že vzorky obsahují malé množství mikropórů (méně než 2 % z celkového objemu pórů). Co se týče plochy povrchu, podíl plochy mikropórů v celkové hodnotě plochy povrchu vzorku 1-Mg činil cca 10 % (jako u vzorku 1, 2 a 4). Dopování zinkem a hliníkem vedlo ke značnému nárůstu rozdílu plochy mikropórů (až do 21,5 % z celkové plochy povrchu).

Jak tedy vyplynulo ze získaných výsledků, dopování vzorků má vliv na rozdíl porozity, která se v porovnání s nedopovaným vzorkem snižuje pro vzorek 1-Mg a dále se postupně zvyšuje pro ostatní dopované vzorky. Spočítaná průměrná velikost pórů metodou DFT v porovnání se vzorkem 1 je nižší pro všechny dopované vzorky. Dále je zřejmé, že pro vzorky 1-Sr a 1-Al je rozdělení velikosti pórů širší. Pro všechny dopované vzorky vede výpočet průměrné velikosti pórů k velmi vysokým hodnotám, což souvisí s válcovou geometrií pórů.

Z hlediska kalcinace všech syntetizovaných vzorků, které byly po tomto procesu podrobeny analýzám PSD, XRD a SEM, byly získány též zajímavé poznatky.

Z šířky distribuce velikosti částic všech syntetizovaných vzorků byl vyvozen závěr, že při procesu kalcinace se počet malých částic v celkovém objemu snižuje a v důsledku toho dochází k tvorbě aglomerátů větších částic, což se shoduje s šířkou distribuční křivky, která se pohybuje směrem k vyšším hodnotám. U některých vzorků bylo dosaženo vyšší hodnoty  $d_{50}$  a  $d_{90}$ , což může být vyvoláno přítomností většího podílu malých částic v celkovém objemu a výskytem aglomerátů větších částic, což může být vysvětleno krátkou dobou dispergace v ultrazvukové lázni. Šířka distribuce velikosti částic u nekalcinovaných nedopovaných vzorků je v rozmezí 0,3 až 400  $\mu\text{m}$ , zatímco u kalcinovaných nedopovaných vzorků se hodnota pohybuje v rozmezí 0,3 až 750  $\mu\text{m}$ . Šířka distribuce velikosti částic u nekalcinovaných dopovaných vzorků je v rozmezí 0,3 až 100  $\mu\text{m}$ , zatímco u kalcinovaných dopovaných vzorků se hodnota pohybuje v rozmezí 0,3 až 1000  $\mu\text{m}$ . Z šířky

distribuce velikosti částic lze tedy vyvodit závěr, že při procesu kalcinace se počet malých částic v celkovém objemu snižuje a v důsledku toho dochází k tvorbě aglomerátů větších částic, což se shoduje s šířkou distribuční křivky, která se pohybuje směrem k vyšším hodnotám.

Ze získaných difraktogramů z XRD analýz bylo zjištěno, že proces kalcinace má vliv na výsledné fázové složení syntetizovaných nedopovaných vzorků. U vzorků 1, 2 a 4 byly identifikovány stejné fáze, jmenovitě whitlockite (při 800-1100 °C) a  $\alpha$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (pouze při 1200 °C). Z toho vyplývá, že při teplotách výpalu 800, 1000 a 1100 °C se hydroxyapatitová fáze transformuje na stabilnější whitlockitovou fázi, přičemž při použití vyšších teplot výpalu (1200 °C) dochází k následné a úplné přeměně až na  $\alpha$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, což je konečný produkt rozkladu hydroxyapatitu, a vyplývá to i ze získaných výsledků termické analýzy. Pouze pro vzorek 3 byla identifikována hydroxyapatitová fáze, což znamená, že při procesu kalcinace na požadované teploty nedošlo k žádné strukturní ani fázové transformaci. To může být zapříčiněno odlišnými syntézními podmínkami, kdy vzorek 3 byl syntetizován při poměru Ca/P = 3.

Z vyhodnocených difraktogramů dopovaných vzorků bylo dokázáno, že proces kalcinace má vliv na výsledné zabudování zvolených iontů do krystalové struktury hydroxyapatitu. U všech vzorků došlo k zabudování příslušného kationu do struktury, vzniku odpovídající sloučeniny a k částečné fázové přeměně na  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) a  $\alpha$ -Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Po substituci hořečnatým kationem vznikla sloučenina Ca<sub>18</sub>Mg<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>14</sub> zvaná též jako whitlockite, pro zinečnatý kation Ca<sub>19</sub>Zn<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>14</sub>, pro hlinitý kation Ca<sub>9</sub>Al(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub> a pro stronťnatý kation Ca<sub>2,9</sub>Sr<sub>0,1</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Tento jev je přisuzován tomu, že tyto substituované kationty (Mg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> a Sr<sup>2+</sup>), jejichž iontové poloměry jsou přibližně stejně velké nebo menší než poloměr vápníku, pravděpodobně obsazují pozice vápníku v hydroxyapatitu.

Ze SEM analýz nedopovaných a dopovaných vzorků bylo prokázáno, že při procesu kalcinace dochází k takzvanému slinování hydroxyapatitových částic. Během tohoto procesu nastalo postupné zhutnění částic hydroxyapatitu s rostoucí teplotou slinování, což zapříčinilo srůstání a tvorbu krčků mezi jednotlivými částicemi.

Na základě výsledků ze všech provedených analýz lze tedy dospět k závěru, že použité syntézní podmínky jsou vhodné pro tvorbu krystalického hydroxyapatitu. Z tohoto důvodu byly nedopované vzorky 1, 2, 3, 4 a dopované vzorky 1-Mg, 1-Zn, 1-Al a 1-Sr vybrány pro další výzkum, který byl zaměřen na ověření antikoročních účinků.

Na základě výsledků z předběžných korozních testů bylo prokázáno, že hydrolyza pigmentů upřednostňuje tvorbu kyselých iontů před zásaditými, což vede ke snížení hodnot pH. Vodivost vzorků byla po vzorky velmi odlišná, ale všeobecně se zvýšila, což naznačuje, že koncentrace disociovaných iontů se postupem času zvýšila. Pro většinu vzorků (s výjimkou vzorků 1-Sr a 4) souvisí vysoký stupeň hydrolyzy s vyšší hodnotou plochy povrchu a objemu pórů. Následně byly ocelové plíšky ponořeny do pigmentových extraktů po dobu 3 měsíců. Během testu byla vizuálně zaznamenána barevná změna výluhu, což bylo příčinou vyloučení produktů koroze do okolního prostředí a též tvorba korozních produktů na povrchu ocelových plíšků. Po skončení testu na základě relativních hmotnostních korozních úbytků ocelových plíšků, byly stanoveny korozní ukazatele, kdy byly syntetizované vzorky zařazeny dle jejich antikorozní efektivity do 3 následujících skupin.

- První skupina zahrnuje vzorky s vysokou antikorozní efektivitou, v jejichž výluzích byly korozní procesy zpomaleny v důsledku vysoké koncentrace fosforečnanů a následném vytvoření ochranného bílého povlaku, na povrchu ocelových plíšků. Z této skupiny prokázal znamenité antikorozní vlastnosti vzorek 1-Mg, což může souviset s jeho dvoufázovým složením (whitlockite a hydroxyapatit).
- Do druhé skupiny lze řadit vzorky bez antikorozních vlastností, jejichž koncentrace fosforečnanů ve výluzích byla nedostatečná a následně docházelo k vytvoření hlavního produktu koroze  $\text{FeO(OH)}$ . Do této skupiny náleží vzorky 3, 4 a komerční pigment ZP-10.
- Třetí skupina zahrnuje vzorky, které napomáhají korozním procesům, což může být způsobeno silnou reakcí mezi výluhem a ocelovým plíškem a následnou tvorbou hlavního produktu koroze. To může být vysvětleno přítomností hydratovaných komplexů vápníku, které působí jako katalyzátory koroze. Do této skupiny náleží vzorky 1-Zn a 2.

Ocelové plíšky byly po skončení korozního testu následně vyjmuty, produkty koroze byly mechanicky odstraněny z jejich povrchů a bylo identifikováno jejich fázové složení (vivianite, lepidocrocite, goethite, magnetite a epsilon). Z předběžných korozních testů tedy vyplývá, že některé vzorky hydroxyapatitu prokazovaly lepší antikorozní efektivitu než komerční pigment ZP-10, přičemž v některých případech byla efektivita až 2x vyšší. Antikorozní efektivita syntetizovaných hydroxyapatitových prášků souvisí s podmínkami



srážení. To znamená, že nejlepší antikoroziční efektivitu vykazovaly vzorky 1 s jehlicovitým tvarem částic, kdy tyto vzorky byly připraveny při poměru Ca/P = 1, pH = 7 s rychlostí srážení 2 ml/min. Nicméně nebyla prokázána žádná souvislost mezi antikoroziční efektivitou, plochou povrchu a porozitou, což znamená, že v případě syntetizovaného hydroxyapatitu jsou upřednostňovány jeho chemické vlastnosti (aktivita povrchu), které mají větší vliv než fyzikální vlastnosti. Tento výsledek může souviset s vysokým stupněm hydrolýzy hydroxyapatitu a tvorbou velkého množství iontů (při nižší rozpustnosti by převažovaly fyzikální vlastnosti).

V další etapě byly provedeny zrychlené korozní testy pigmentových nátěrů za použití testovací vlhkostní korozní komory. Na základě výsledků ze zrychlených korozních testů byly připravené pigmenty dispergovány v alkydovém základním nátěru. Před i po proběhnutí korozního testu byla proměřena barevnost vzorků a sledován vzhled nátěru. Vyhodnocení degradace nátěrů po korozním testu bylo provedeno dle příslušných norem ČSN 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.

Po skončení zrychleného korozního testu byla změna vzhledu korozních nátěrů postřehnutelná již vizuálně. Z vyhodnocení změny barevného vzhledu nátěrů vyplývá, že pro všechny hydroxyapatitové vzorky byla vypořádována tvorba malých krystalků na povrchu jejich nátěru, kdy XRD analýza prokázala, že se jedná o organické sloučeniny, což poukazuje na destrukci nátěru ve zkušební korozní vlhkostní komoře a tvorbu korozních skvrn s krystalky produktů koroze. Ze získaných hodnot změny barevné diference bylo dále patrné, že všechny vzorky dosahovaly vyšších hodnot než 3, tudíž lze barevnou diferenci konstatovat za velmi výraznou. Nejnižší hodnotu vykazoval komerční vzorek ZP-10, pro jehož barevnou diferenci byla naměřena hodnota 4,5. Nejvyšší hodnoty dosáhl vzorek 1-Sr s hodnotou změny barevné diference 19,7, kdy tyto výsledky korespondují s výsledky z digitálního optického mikroskopu. Ve všech případech se jedná o velmi výrazné barevné diference.

Z hlediska vyhodnocení subjektivní vizuální změny barevnosti nátěrů došlo u všech vzorků k určité intenzitě barevných změn vrchního nátěru (žloutnutí až hnědnutí). Téměř u všech vzorků nastala velmi zřetelná, resp. výrazná barevná změna (klasifikace 3-5) nátěrů, pouze u dvou vzorků, jmenovitě 4 a ZP-10 (komerční pigment), byla tato intenzita změny velmi malá, resp. právě rozpoznatelná (klasifikace 1-2). Množství vzniklých puchýřů bylo klasifikováno pro všechny vzorky hodnotou 4 nebo 5 (vysoký početní výskyt

puchýřů na povrchu degradovaného nátěru). Velikost těchto puchýřů byla vyhodnocena hodnotami  $S_D$  3 nebo  $S_D$  4. Stupeň prorezavění byl u téměř všech vzorků klasifikován hodnotou  $R_i$  4. Nejvyššího stupně prorezavění dosáhl vzorek 3, kdy výskyt rzi byl 40-50 % celkové plochy. Nejnižšího stupně prorezavění dosáhly vzorky 4 a ZP-10, kdy celkové pokrytí rzi vztažené na celkovou plochu bylo 0,5-1 %. Stupeň koroze byl pro vzorky velmi rozdílný. Pro vzorky 1, 1-Mg, 1-Zn, 1-Al, 4 a ZP-10 byl klasifikován velmi malý až mírný stupeň koroze. Vzorky 1-Sr, 2 a 3 vykazovaly značný až velmi značný stupeň koroze. Nejvyšší procentuální zastoupení koroze v ploše povrchu bylo vyzorováno u vzorků 1 a 3 (85 %) a naopak nejnižší bylo vyhodnoceno u standardního vzorku ZP-10 (30 %).

Nejllepší výsledek s ohledem na změnu barevnosti, stupeň prorezavění, puchýřování, praskání a koroze v řezu a ploše povrchu prokázal komerční pigment ZP-10. Ze získaných a vyhodnocených výsledků syntetizovaných vzorků plyne, že lepší antikorozi vlastnosti prokázaly vzorky 1-Al a 4, zatímco u vzorků 1 a 3 byly antikorozi vlastnosti podstatně horší.

Na základě provedených testů a získaných výsledků připravených vzorků, jejichž cílem bylo ověřit antikorozi účinnost v alkydové nátěrové hmotě, bylo zjištěno, že tyto vzorky nedosahují odpovídající antikorozi účinnosti v porovnání s komerčním pigmentem ZP-10. Pro další výzkum by bylo vhodné ověřit aplikaci do jiné nátěrové hmoty, případně ověřit možnost povrchové úpravy připravených prášků, zda by nedošlo ke zlepšení jejich antikorozi efektivity.

## Seznam použité literatury

- [1] ŠULCOVÁ P. a DOHNALOVÁ Ž., *Anorganické pigmenty, vlastnosti a metody hodnocení*. 2015. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2015. ISBN 978-80-7395-947-0.
- [2] MYŠKOVÁ V., *Syntéza a vlastnosti fosforečnanů dopovaných prvky vzácných zemin*. Pardubice, 2014. Disertační práce. Univerzita Pardubice.
- [3] ŠUSTEK, S., *Testování korozně-inhibičních účinků pigmentů na bázi orthofosforečnanů*. Pardubice, 2009. Diplomová práce. Univerzita Pardubice.
- [4] KALEDOVÁ A., *Technologie nátěrových hmot I.: pigmenty a plniva pro nátěrové hmoty*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2003. ISBN 80-719-4576-5.
- [5] LENOCH P., *Zinek v ochranných povlacích pro náročnou protikorozní ochranu ocelových konstrukcí*. Pardubice, 2014. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice.
- [6] KALENDA P. a VESELÝ D., *Koroze a protikorozní ochrana kovových materiálů*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2003. ISBN 80-719-4600-1.
- [7] ČERNÝ M., *Korozní vlastnosti kovových konstrukčních materiálů*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1984.
- [8] TROJAN M., *Technologie anorganických pigmentů*. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1992. Učební texty vysokých škol.
- [9] KALENDA P., *Organické povlaky v protikorozní ochraně*. Pardubice, 1995. Habilitační práce. Univerzita Pardubice.
- [10] Phosphate Primer. *Florida Industrial and Phosphate Research Institute*. Florida: Florida Polytechnic University, 2018.
- [11] Phosphates – PubChem Public Chemical Database. *The PubChem Project*. USA: National Center of Biotechnology Information.
- [12] FUŇÁKOVÁ A., *Korozně-inhibiční účinnost nátěrových hmot s obsahem pigmentů na bázi modifikovaných fosforečnanů*. Pardubice, 2009. Diplomová práce. Univerzita Pardubice.
- [13] 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 SrMIIP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (MII = Mg and Zn). *Progress in Organic Coatings*. 2016, **93**, 77-86. ISSN 03009440. Dostupné z: doi:10.1016/j.porgcoat.2016.01.004.
- [14] STOYE D. a FREITAG W., *Paints, Coatings and Solvents*. Wurzburg. Wurzburg: Wiley-VCH, 2001. ISBN 3-527-28878-3.

- [15] KOLESKE J., Inorganic AntiCorrosive Pigments. *Paint and Coating Testing Manual*. 1995. Philadelphia, USA: American Society for Testing and Materials, 1995, s. 238-252. ISBN 28-017095-14.
- [16] BUXBAUM G., *Industrial inorganic pigments*. 2008. Germany: Wiley-VCH, 2008. ISBN 3-527-28878-3.
- [17] *SO 6745: Zinc phosphate pigments for paints – Specifications and methods of test*. 1990. Switzerland: International Organization for Standardization, 1990.
- [18] BROCK T., GROTEKLAES M., MISCHKE P. a STREHMEL B., *Lehrbuch der Lacktechnologie*. 1998. Hannover, Germany: Vincentz Verlag, 1998. ISBN 978-3-86630-879-4.
- [19] RUF J., *Korrosion: Schutz durch Lacke + Pigmente*. 1972. Stuttgart: Verlag W.A. Colomb, 1972.
- [20] RUF J., *Organischer Metallschutz Entwicklung und Anwendung von Beschichtungsstoffen*. 1993. Germany: Vincentz Verlag, 1993.
- [21] SHICK J. P., *Korrosionsschutz mit wässrigen Lacksystemen: Aufbau – Eigenschaften – Abgrenzung – Verarbeitung – Praxiserfahrungen – Problemlösungen (Kontakt & Studium)*. 1997. Germany: Vincentz Verlag, 1997. ISBN 978-3816914624.
- [22] Phosphate Supplement (Oral Route, Parenteral Route) Description and Brand Names - Mayo Clinic. *Www.mayoclinic.org* [online]. [cit. 2020-11-20].
- [23] Calcium Orthophosphates: Crystallization and Dissolution. PMC. *Www.ncbi.nlm.nih.gov* [online]. 2009 [cit. 2020-9-22]. Dostupné z: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2743557>.
- [24] DOROZHKIN S. a EPPLE M., Biological and Medical Significance of Calcium Phosphates. *Angewandte Chemie International Edition*. 2002, **2002**(41), 3130-3146. Dostupné z: doi:10.1002/1521-3773(20020902)41:17<3130::AID-ANIE3130>3.0.CO;2-1.
- [25] ELLIOTT J. C., Apatite structures: International Centre for Diffraction Data. *Advances in X-ray Analysis*. 2002, (45), 1-25. ISSN 1097-002.
- [26] SMITH A., *Inorganic primer pigments*. 1988. Philadelphia, PA: Federation Series on Coating Technology, 1988.
- [27] SANDER J., *Anticorrosive Coatings Fundamental and New Concepts*. Berlin: Vincentz Network GmbH & Co, 2000. ISBN 978-3-86630-905-3.
- [28] TAYCA C., *K-White Aluminium Triphosphate*. Osaka, Japan, 1995.

- [29] HRADILOVÁ V., *Mineralogická naučná stezka*. Olomouc, 2015. Bakalářská práce. Univerzita Palackého.
- [30] SHEPHERD J. H., SHEPHERD D. V. a BEST S. M., Substituted hydroxyapatites for bone repair. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 2012, **23**(10), 2335-2347. ISSN 0957-4530. Dostupné z: doi:10.1007/s10856-012-4598-2.
- [31] DOBOŠ P., *Příprava biokeramických materiálů pro medicínské aplikace*. Brno, 2010. Bakalářská práce. VUT, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů.
- [32] STANIC V., Synthesis of fluorine substituted hydroxyapatite nanopowders and application of the central composite design for determination of its antimicrobial effects. *Applied Surface Science*. 2014, (290), 346-352. Dostupné z: doi:doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.11.081.
- [33] MERRY J. C., GIBSON I. R., BEST S. M. a BONFIELD W., Synthesis and characterization of carbonate hydroxyapatite. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 1998, **9**(12), 779-783. ISSN 0957-4530. Dostupné z: doi:10.1023/A:1008975507498.
- [34] Complete information guide to rock, minerals and gemstones: The apatite mineral group. *Minerals.net: The mineral and gemstone kingdom*. [online]. [cit. 2020-6-22].
- [35] Apatit. *Bvv.cz* [online]. Brno [cit. 2019-8-22]. Dostupné z: <https://www.bvv.cz/mineraly-brno/drahe-kameny-ceske-republiky/a/apatit/>.
- [36] RIVERA-MUNO, E., Hydroxyapatite-Based Materials: Synthesis and Characterization. *Biomedical Engineering - Frontiers and Challenges*. InTech, 2011, 2011-08-01. ISBN 978-953-307-309-5. Dostupné z: doi:10.5772/19123.
- [37] DOROZHKIN S. V., Nanosized and nanocrystalline calcium orthophosphates. *Acta Biomaterialia*. 2010, **6**(3), 715-734. ISSN 17427061. Dostupné z: doi:10.1016/j.actbio.2009.10.031.
- [38] Mineral encyclopedia. *Chinaneolithic.com* [online]. [cit. 2020-2-22]. Dostupné z: <http://chinaneolithic.com/en/mineral/Photos.asp?id=484>
- [39] DOROZHKIN S. V., Bioceramics of calcium orthophosphates. *Biomaterials*. 2010, **31**(7), 1465-1485. ISSN 01429612. Dostupné z: doi:10.1016/j.biomaterials.2009.11.050.
- [40] KAY M. I., YOUNG R. A. a POSNER A. S., Crystal Structure of Hydroxyapatite. *Nature*. 1964, **204**(4963), 1050-1052. ISSN 0028-0836. Dostupné z: doi:10.1038/2041050a0.

- [41] SÁENZ A., RIVERA-MUÑOZ E. a BROSTOW W., Ceramic biomaterials: an introductory overview. *Journal of Materials Education*. 1999, (21), 297 – 306.
- [42] GOLLER G., OKTAR F. N., AGATHOPOULOS S., TULYAGANOV D. U., FERREIRA J. M. F., KAYALI E. S. a PEKER I., Effect of sintering temperature on mechanical and microstructural properties of bovine hydroxyapatite (BHA). *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2006, **37**(2), 111-115. ISSN 0928-0707. Dostupné z: doi:10.1007/s10971-006-6428-9.
- [43] RAMESH S., TAN C. Y., TOLOUEI R., AMIRIYAN M., PURBOLAKSONO J., SOPYAN I. a TENG W. D., *Sintering behavior of hydroxyapatite prepared from different routes*. 2012, **34**, 148-154. ISSN 02613069. Dostupné z: doi:10.1016/j.matdes.2011.08.011.
- [44] MURALITHRAN G. a RAMESH S., The effects of sintering temperature on the properties of hydroxyapatite. *Ceramics International*. 2000, **26**(2), 221-230. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/S0272-8842(99)00046-2.
- [45] MOSTAFA N. Y., Characterization, thermal stability and sintering of hydroxyapatite powders prepared by different routes. *Materials Chemistry and Physics*. 2005, **94**(2-3), 333-341. ISSN 02540584. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchemphys.2005.05.011.
- [46] RAMESH S., TAN C. Y., BHADURI S. B., TENG W. D. a SOPYAN I., Densification behaviour of nanocrystalline hydroxyapatite bioceramics. *Journal of Materials Processing Technology*. 2008, **206**(1-3), 221-230. ISSN 09240136. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmatprotec.2007.12.027.
- [47] PATTANAYAK D. K., DASH R., PRASAD R. C., RAO B.T. a RAMA MOHAN T.R., Synthesis and sintered properties evaluation of calcium phosphate ceramics. *Materials Science and Engineering: C*. 2007, **27**(4), 684-690. ISSN 09284931. Dostupné z: doi:10.1016/j.msec.2006.06.021.
- [48] NILEN R. W. N. a RICHTER P. W., The thermal stability of hydroxyapatite in biphasic calcium phosphate ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 2008, **19**(4), 1693-1702. ISSN 0957-4530. Dostupné z: doi:10.1007/s10856-007-3252-x.
- [49] HEIMANN R., Materials Science of Crystalline Bioceramics: A Review of Basic Properties and Applications. *CMU. Journal*. 2002, **1**(1), 23-46. Dostupné z: doi:10.4416/JCST2018-00026.

- [50] LOCARDI B., PAZZAGLIA U. E., GABBI C. a PROFILO B., Thermal behaviour of hydroxyapatite intended for medical applications. *Biomaterials*. 1993, **14**(6), 437-441. ISSN 01429612. Dostupné z: doi:10.1016/0142-9612(93)90146-S.
- [51] LIAO Ch. J., LIN F. H., CHEN K. S. a SUN J. S., Thermal decomposition and reconstitution of hydroxyapatite in air atmosphere. *Biomaterials*. 1999, **20**(19), 1807-1813. ISSN 01429612. Dostupné z: doi:10.1016/S0142-9612(99)00076-9.
- [52] GUPTA D., VENUGOPAL J., MITRA S., GIRI DEV V.R. a RAMAKRISHNA S., Nanostructured biocomposite substrates by electrospinning and electrospraying for the mineralization of osteoblasts. *Biomaterials*. 2009, **30**(11), 2085-2094. ISSN 01429612. Dostupné z: doi:10.1016/j.biomaterials.2008.12.079.
- [53] BAROLI B., From natural bone grafts to tissue engineering therapeutics: Brainstorming on pharmaceutical formulative requirements and challenges. *Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2009, **98**(4), 1317-1375. ISSN 00223549. Dostupné z: doi:10.1002/jps.21528.
- [54] PALOU M., Spoločná budúcnosť chémie a biológie. In: *Spoločná budúcnosť chémie a biológie* [online]. 1. Bratislava: STU Bratislava [cit. 2021-8-22]. ISBN 80 227-2456-4. Dostupné z: [www.fchpt.stuba.sk/docs//doc/pedagogika/chemia\\_a\\_biologia.pdf](http://www.fchpt.stuba.sk/docs//doc/pedagogika/chemia_a_biologia.pdf).
- [55] 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 International*. 2016, **42**(10), 11876-11888. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2016.04.110.
- [56] 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. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2016.01.202.
- [57] 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. ISSN 09263373. Dostupné z: doi:10.1016/j.apcatb.2006.07.003.
- [58] SZCZEŚ A., HOŁYSZ L. a CHIBOWSKI E., Synthesis of hydroxyapatite for biomedical applications: A comparative study. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2017, 2017, **249**, 321-330. ISSN 00018686. Dostupné z: doi:10.1016/j.cis.2017.04.007.

- [59] 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**, 205-215. ISSN 02578972. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2016.02.042.
- [60] MENSAH-DARKWA K., GUPTA R.K. a KUMAR D., *Mechanical and Corrosion Properties of Magnesium–Hydroxyapatite (Mg–HA) Composite Thin Films*. 2013, **29**(9), 788-794. ISSN 10050302. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmst.2013.04.019.
- [61] DUNNE C. F., LEVY G. K., HAKIMI O., AGHION E., TWOMEY B. a STANTON K. T., Corrosion behaviour of biodegradable magnesium alloys with hydroxyapatite coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2016, **289**, 37-44. ISSN 02578972. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2016.01.045.
- [62] MURAKAMI S., KATO K., ENARI Y., KAMITAKAHARA M., WATANABE N. a IOKU K., Hydrothermal synthesis of porous hydroxyapatite ceramics composed of rod-shaped particles and evaluation of their fracture behavior. *Ceramics International*. 2012, **38**(2), 1649-1654. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2011.09.056.
- [63] HATTORI T. a LWADATE Y., Hydrothermal Preparation of Calcium Hydroxyapatite Powders. *Journal of the American Ceramic Society*. 1990, **73**(6), 1803-1805. ISSN 0002-7820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1151-2916.1990.tb09841.x.
- [64] WANG P., LI C., GONG H., JIANG X., WANG H. a LI K., Effects of synthesis conditions on the morphology of hydroxyapatite nanoparticles produced by wet chemical process. *Powder Technology*. 2010, **203**(2), 315-321. ISSN 00325910. Dostupné z: doi:10.1016/j.powtec.2010.05.023.
- [65] MOBASHERPOUR I., HESHAJIN M. S., KAZEMZADEH A. a ZAKERI M., Synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite by using precipitation method. *Journal of Alloys and Compounds*. 2007, **430**(1-2), 330-333. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2006.05.018.
- [66] KHALID M., MUJAHID M., AMIN S., RAWAT R. S., NUSAIR A. a DEEN G. R., Effect of surfactant and heat treatment on morphology, surface area and crystallinity in hydroxyapatite nanocrystals. *Ceramics International*. 2013, **39**(1), 39-50. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2012.05.090.
- [67] COREÑO A., COREÑO A., CRUZ R. a RODRÍGUEZ C., Mechanochemical synthesis of nanocrystalline carbonate-substituted hydroxyapatite. *Optical Materials*. 2005, **27**(7), 1281-1285. ISSN 09253467. Dostupné z: doi:10.1016/j.optmat.2004.11.025.



- [68] ADZILA S, SOPYAN I., BIN ABD SHUKOR M. H. a SINGH R., Mechanochemical Synthesis of Nanosized Hydroxyapatite Powder and its Conversion to Dense Bodies. *Materials Science Forum*. 2011, **694**, 118-122. ISSN 1662-9752. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.694.118.
- [69] RAO R., RAMACHANDRA H., ROOPA N. a KANNAN T. S., *Journal of Materials Science Materials in Medicine*. **8**(8), 511-518. ISSN 09574530. Dostupné z: doi:10.1023/A:1018586412270.
- [70] AFSHAR A., GHORBANI M., EHSANI N., SAERI M. R. a SORRELL C. C., *Some important factors in the wet precipitation process of hydroxyapatite*. 2003, **24**(3), 197-202. ISSN 02613069. Dostupné z: doi:10.1016/S0261-3069(03)00003-7.
- [71] SAERI M. R., AFSHAR A., GHORBANI M., EHSANI N. a SORRELL C. C., The wet precipitation process of hydroxyapatite. *Materials Letters*. 2003, **57**(24-25), 4064-4069. ISSN 0167577X. Dostupné z: doi:10.1016/S0167-577X(03)00266-0.
- [72] ARCOS D. a VALLET-REGÍ M., Sol-gel silica-based biomaterials and bone tissue regeneration. *Acta Biomaterialia*. 2010, **6**(8), 2874-2888. ISSN 17427061. Dostupné z: doi:10.1016/j.actbio.2010.02.012.
- [73] JINGDI Ch. a WANG Y., A simple sol-gel technique for synthesis of nanostructured hydroxyapatite, tricalcium phosphate and biphasic powders. *Materials letters*. 2015, **12**(65), 1923-1926. ISSN 0167-577X.
- [74] BAJGAI M. P., PARAJULI D. Ch., PARK S. J., CHU K. H., KANG H. S. a KIM H. Y., In vitro bioactivity of sol-gel-derived hydroxyapatite particulate nanofiber modified titanium. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 2010, **21**(2), 685-694. ISSN 0957-4530. Dostupné z: doi:10.1007/s10856-009-3902-2.
- [75] NKHWA S., ISKANDAR L., GURAV N. a DEB S., Combinatorial design of calcium meta phosphate poly(vinyl alcohol) bone-like biocomposites. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 2018, **29**(8). ISSN 0957-4530. Dostupné z: doi:10.1007/s10856-018-6133-6.
- [76] LIU H.S., CHIN T.S., LAI L.S., CHIU S.Y., CHUNG K.H., CHANG C.S. a LUI M.T., Hydroxyapatite synthesized by a simplified hydrothermal method. *Ceramics International*. 1997, **23**(1), 19-25. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/0272-8842(95)00135-2.
- [77] PARK J., *Bioceramics*. 2009. Dostupné z: doi:10.1007/978-0-387-09545-5.
- [78] SADAT-SHOJAI M., KHORASANI M. T., DINPANAH-KHOSHDEARGI E. a JAMSHIDI A., Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse

- structures. *Acta Biomaterialia*. 2013, **9**(8), 7591-7621. ISSN 17427061. Dostupné z: doi:10.1016/j.actbio.2013.04.012.
- [79] CENGIZ B., GOKCE Y., YILDIZ N., AKTAS Z. a CALIMLI A., Synthesis and characterization of hydroxyapatite nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2008, **322**(1-3), 29-33. ISSN 09277757. Dostupné z: doi:10.1016/j.colsurfa.2008.02.011.
- [80] GIRIJA E.K., KUMAR G. S., THAMIZHAVEL A., YOKOGAWA Y. a KALKURA S. N., Role of material processing on the thermal stability and sinterability of nanocrystalline hydroxyapatite. *Powder Technology*. 2012, **225**, 190-195. ISSN 00325910. Dostupné z: doi:10.1016/j.powtec.2012.04.007.
- [81] PANG Y. X. a BAO X., Influence of temperature, ripening time and calcination on the morphology and crystallinity of hydroxyapatite nanoparticles. *Journal of the European Ceramic Society*. 2003, **23**(10), 1697-1704. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/S0955-2219(02)00413-2.
- [82] VÁZQUEZ G. a BARBA P., Stoichiometric hydroxyapatite obtained by precipitation and sol gel processes. *Revista Mexicana de Fisica*. 2005, 2005, (51), 284–293. ISSN 0035-001X..
- [83] OKADA M. a FURUZONO T., Hydroxylapatite nanoparticles: fabrication methods and medical applications. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2016, **13**(6). ISSN 1468-6996. Dostupné z: doi:10.1088/1468-6996/13/6/064103.
- [84] *Kirk-Othmer chemical technology and the environment*. Hoboken, N.J.: John Wiley, [2007]. ISBN 978-0-470-10540-5..
- [85] JILLAVENKATESA A. a JILLAVENKATESA A., Sol–gel processing of hydroxyapatite. *Journal of Materials Science*. 1998, **33**(16), 4111-4119. ISSN 0022-2461. Dostupné z: doi:10.1023/A:1004436732282.
- [86] SARANYA K., KOWSHIK M. a RAMANAN S. R., Synthesis of hydroxyapatite nanopowders by sol-gel emulsion technique. *Bulletin of Materials Science*. 2011, **34**(7), 1749-1753. ISSN 0250-4707. Dostupné z: doi:10.1007/s12034-011-0386-8.
- [87] ČIHÁK M., *Nanočástice hydroxyapatitu a jejich příprava*. Liberec, 2016. Bakalářská práce. Technická univerzita v Liberci.
- [88] ŠULCOVÁ P. a BENEŠ L., *Experimentální metody v anorganické technologii*. Vyd. 2. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2008. ISBN 978-80-7395-058-3.
- [89] PROCHÁZKA V., *Fyzika pevných látek: studijní modul*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2012. ISBN 978-80-244-3300-4.

- [90] ŠIMKOVÁ L., *Vliv podmínek srážení na syntézu hydroxyapatitu a jeho korozně inhibiční vlastnosti*. Pardubice, 2017. Diplomová práce. Univerzita Pardubice.
- [91] PLÁŠEK J., *Pokroky matematiky, fyziky a astronomie*. 1. Praha: Jednota českých matematiků a fyziků, 1996. ISBN 0032-2423.
- [92] KALINA T., *Základy elektronové mikroskopie pro biologie*. Praha, 1981.
- [93] KARLÍK M., *Úvod do transmisní elektronové mikroskopie*. Praha: České vysoké učení technické v Praze, 2011. ISBN 978-80-01-04729-3.
- [94] SAVINO K. a YATES M. Z., Thermal stability of electrochemical–hydrothermal hydroxyapatite coatings. *Ceramics International*. 2015, **41**(7), 8568-8577. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2015.03.065.
- [95] QIM L., QIN S., WANG Y. Ch., YAO S., QIL., WU Y., LU Y. P. a CUI F., Controlled Synthesis of Hydroxyapatite Nanomaterials Regulated by Different Phosphorus Sources. *Crystals*. 2020, **10**(8). ISSN 2073-4352. Dostupné z: doi:10.3390/cryst10080678.
- [96] ŠIMKOVÁ L. a ŠULCOVÁ P., Characterization and thermal behavior of hydroxyapatite prepared by precipitation. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2019, **138**(1), 321-329. ISSN 1388-6150. Dostupné z: doi:10.1007/s10973-019-08144-5.
- [97] KOPP J., *Vyhodnocování přesnosti měření specifické plochy povrchu referenčních vzorků*. Olomouc, 2014. Bakalářská práce. Univerzita Palackého v Olomouci.
- [98] PECHOŠEK J., Měření plochy povrchu pevných látek a určování jejich porozity metodou sorpce plynu. *Fyzika.upol.cz* [online]. Olomouc, 2010 [cit. 2020-5-2]. Dostupné z: <http://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/ostatni/BET.pdf>.
- [99] SING K., The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2001, **187-188**, 3-9. ISSN 09277757. Dostupné z: doi:10.1016/S0927-7757(01)00612-4.
- [100] RAVIKOVITCH P. a NEIMARK A., Characterization of nanoporous materials from adsorption and desorption isotherms. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2001, **2001**, 11-21.
- [101] STEFANIAK W., GOWOREK J. a BILIN'SKI B., Pore size analysis by nitrogen adsorption and thermal desorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2003, **214**, 231-237.
- [102] *Sorptomatic 1990: Industrial Manual* [online]. Thermo Finnigan, 2007 [cit. 2021-1-5]. Dostupné z: <https://documents.pub/document/sorptomatic-1990.html>.

- [103] MOJŽIŠ K., *Koroze a ochrana zařízení v chemické výrobě: učební text pro přípravu dělníků ve školách dělnických povolání, učební obory skupiny chemie*. Praha: Nakladatelství technické literatury, 1967. Knižnice dělníka v chemickém průmyslu.
- [104] BENEŠOVÁ J. a SVOBODA M., *Predikce účinnosti organických povlaků na základě laboratorních zkoušek*. Praha: SVÚOM, c2010. Metody sledování životnosti. ISBN 978-80-87444-06-1.
- [105] KALEDOVÁ A., *Metody testování vlastností organických povlaků: KNH ... Česká republika*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2001. ISBN 80-719-4398-3.
- [106] MEDVEC P., *Povrchové úpravy: odborný časopis pro průmysl, stavebnictví a řemeslníky*. 4. Praha: Press agency, 2010. ISBN 0551-7354.
- [107] ŠIMKOVÁ L. a ŠULCOVÁ P., Magnesium, aluminum and zinc co-substituted hydroxyapatite: anti-corrosion properties. *Anti-Corrosion Methods and Materials*. 2019, **66**(4), 496-506. ISSN 0003-5599. Dostupné z: doi:10.1108/ACMM-11-2018-2029.
- [108] PŘIBIL R., *Komplexometrie: určeno technikům se středním vzděláním a studentům průmyslových škol*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1961. Řada chemické literatury.
- [109] ZÁRUBA K., *Analytická chemie*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2016. ISBN 978-80-7080-950-1.
- [110] SOMMER L., *Teoretické základy analytické chemie I*. Brno: Vysoké učení technické, 1995. ISBN 80-214-0658-5.
- [111] STEINHARTOVÁ T., *Studium interakce nanokompozitních vrstev s plazmatem*. Praha, 2013. Bakalářská práce. Univerzita Karlova.
- [112] KLUČKOVÁ K., *Význam korozních zkoušek při hodnocení degradace kovových součástí a zařízení*. Brno, 2013. Bakalářská práce. MZLU.
- [113] ČSN ISO 8131. Korozní zkouška v kondenzační komoře, 1973.
- [114] KLIMATICKO – KOROZNÍ ZKOUŠKY. [Http://www.vzlu.cz/](http://www.vzlu.cz/) [online]. [cit. 2020-8-22]. Dostupné z: <http://www.vzlu.cz/cz/aktivity/zkusebni-laboratore-akreditovane-zkusebnictvi/klimaticko-korozni-zkousky>.
- [115] ČSN ISO 8407 (03 8102). Koroze kovů a slitin odstraňování korozních zplodin ze vzorků podrobených korozním zkouškám, 1995.
- [116] ČSN ISO 6270-1 (67 3108). Nátěrové hmoty – Stanovení odolnosti proti vlhkosti – Část 1: Kontinuální kondenzace, 2002.

- [117] ČSN EN ISO 3231 (67 3096). Nátěrové hmoty - Stanovení odolnosti vlhkým atmosférám s obsahem oxidu siřičitého, 1998.
- [118] 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.
- [119] 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.
- [120] 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.
- [121] 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.
- [122] 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.
- [123] 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.