



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

OPTIMALIZACE SLOŽENÍ FOSFÁTOVÝCH POJIV PRO ŽÁRUVZDORNÉ MATERIÁLY

THE OPTIMIZATION OF PHOSPHATE BINDERS COMPOSITION USED FOR REFRACTORIES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

HANA KALOUSOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

ING. TOMÁŠ OPRAVIL, Ph.D.

BRNO 2012



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0671/2011	Akademický rok: 2011/2012
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Hana Kalousová	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)	
Vedoucí práce	Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název bakalářské práce:

Optimalizace složení fosfátových pojiv pro žáruvzdorné materiály

Zadání bakalářské práce:

Literární rešerše.

Návrh metod pro stanovení množství vyvinutého vodíku.

Návrh řešení potlačení reakce kyseli se železem.

Laboratorní testy navržených možností.

Zpracování a vyhodnocení výsledků.

Termín odevzdání bakalářské práce: 4.5.2012

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Hana Kalousová
Student(ka)

Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2012

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Práce se zabývá optimalizací složení fosfátových pojiv, která jsou používána při výrobě žáruvzdorných materiálů. Jako kamenivo je pro tyto materiály často používán bauxit, ve kterém jsou obsaženy drobné částice otěrového železa pocházející z procesu mletí. Tyto částice po smíchání s fosfátovým pojivem reagují za vzniku vodíku, což je způsobeno reakcí kyseliny fosforečné se železem. Vznikající plyn způsobuje tvorbu bublin a celkovou deformaci žáruvzdorného výrobku. Cílem této práce je nalézt vhodná aditiva, která by omezila anebo zamezila tvorbu vodíku.

Pro zjednodušení systému a lepší pochopení mechanismu byla běžně používaná pojiva nahrazena modelovým pojivem připraveným v laboratoři rozpuštěním hydroxidu hlinitého v kyselině fosforečné. Místo otěrového železa bylo použito čisté práškové pentakarbonylové železo.

Modelové pojivo bylo modifikováno několika inhibitory a na vápnoměru byl sledován jejich vliv na množství vývinu vodíku. U vybraných inhibitorů byly proměřeny také koncentrační řady nezbytné pro optimalizaci množství přísady inhibitoru do pojiva.

ABSTRACT

This thesis deals with optimization of the composition phosphate binders. These binders are used in production of refractories. In this branch, the bauxite is very often used as an aggregate, but it contains tiny particles of iron which arise in milling process. These particles of iron react with the phosphate binder to form hydrogen – it is consequence of the reaction between phosphoric acid and iron. The formed gas causes the formation of bubbles and the deformation of refractories. The goal of this thesis is to find suitable additives which can be used to stop or to limit the production of hydrogen.

Usually used binders were replaced by a model binder to simplify the system and for better understanding. The model binder was prepared in laboratory by dissolving aluminium hydroxide in phosphoric acid. They used pure powdered pentacarbonyl iron instead of tiny iron particles from the milling process.

The model binder was modified with using a few inhibitors. The calcimetr was used to measure their influence on the production of hydrogen, as well as measuring concentrated rows of selected inhibitors. These rows are necessary to optimize the inhibitors quantity added in the binder.

KLÍČOVÁ SLOVA

Žáruvzdorné materiály, keramika, fosfátová pojiva, kyselina fosforečná, chemicky vázaná fosfátová keramika.

KEY WORDS

Refractories, ceramic material, phosphate binders, phosphoric acid, chemically bonded phosphate ceramic.

KALOUSOVÁ, H. Optimalizace složení fosfátových pojiv pro žáruvzdorné materiály. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. 54 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně. Všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Poděkování

Chtěla bych vyjádřit poděkování vedoucímu bakalářské práce Ing. Tomáši Opravilovi Ph.D. a konzultantovi Ing. Jiřímu Švecovi za odborné rady a pomoc při vypracování bakalářské práce. Dále bych ráda poděkovala projektu Centra materiálového výzkumu na FCH VUT v Brně, CZ.1.05/2.1.00/01.0012 za jehož podpory tato bakalářská práce vznikla.

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1	Historie	8
2.2	Rozdělení keramiky	8
2.2.1	Klasifikace podle výsledného minerálu	8
2.2.2	Klasifikace podle třídy chemických sloučenin	8
2.2.3	Klasifikace podle funkce a použití	10
2.2.4	Žáruvzdorné materiály	10
2.3	Suroviny	11
2.3.1	Přírodní suroviny	11
2.3.2	Syntetické suroviny	13
2.3.3	Pomocné materiály	13
2.4	Žáruvzdorné materiály	14
2.5	Fosfátová keramika	15
2.5.1	Fosforečná vazba	15
2.5.2	Fosfátová pojiva	17
2.5.3	Chemicky vázaná fosfátová keramika	19
2.6	Procesy probíhající při interakci pojiva a suroviny	20
2.6.1	Potenciál elektrody	20
2.6.2	Elektrody I. druhu	20
2.6.3	Elektrody II. druhu	21
2.6.4	Oxidačně redukční rovnováha – redox-systém	21
3	CÍL PRÁCE	23
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	24
4.1	Příprava pojiva a inhibitorů	24
4.1.1	Použité chemikálie	24
4.1.2	Otěrové železo	24
4.1.3	Příprava modelového pojiva	24
4.1.4	Příprava modelových inhibitorů	24
4.2	Použité metody	25
4.2.1	Vápnoměr dle Janka	25
4.2.2	Potenciometrie	26
4.2.3	Laserový analyzátor velikosti částic	27
4.2.4	Rentgenová difrakční analýza	27
4.2.5	Skenovací elektronová mikroskopie	28
4.2.6	Rentgenová fluorescenční spektrometrie	29
5	VÝSLEDKY A DISKUZE	30
5.1	Analýza práškového železa	30
5.2	Analýza bauxitu	31
5.3	Příprava modelového pojiva	33
5.4	Testování účinnosti inhibitorů	33
5.4.1	Inhibitory s Cu^{2+} kationtem	36
5.4.2	Inhibitory s Ag^{+} kationtem	40
5.5	Srovnání reálného a modelového systému	44
5.6	Potenciometrie	45

5.7	Testování účinnosti inhibitorů při přípravě modelových tělísek	47
6	ZÁVĚR	49
7	SEZNAM OBRÁZKŮ	51
8	SEZNAM TABULEK	52
9	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	53

1 ÚVOD

Keramika je tradiční materiál, který je hojně využíván v mnoha oblastech lidského působení. Jedná se o umělý materiál, který z části nahradil přírodní materiály, např. dřevo či kamen. Keramické materiály jsou anorganické, nekovové, ve vodě těžko rozpustné a nejméně z 30 % krystalické. Technologie silikátů a anorganických materiálů využívají a zpracovávají nejrozšířenější přírodní suroviny. K nejvýznamnějším patří křemen, křemičitany a hlinitokřemičitany, které se v přírodě vyskytují velmi hojně. Zemská kůra je tvořena přibližně z 50 % kyslíkem, z 25 % křemíkem a 7 % hliníkem. Keramika se stala oblíbenou především pro její výhodné vlastnosti. Jsou to zejména odolnost vůči vysokým teplotám, chemickým činidlům a dlouhodobá stabilita proti povětrnostním vlivům.

Mimo praktická využití v běžném životě má keramika také velmi důležitou roli v oblasti umění a kultury. Historie keramiky souvisí s rozvojem historie lidstva. Kultura jednotlivých národů se projevuje různými tvary a zdobením hliněných nádob, které pro nás v dnešní době mají velký dějinný význam.

V současnosti umělecký význam keramiky v oblasti kultury není již tak velký. Jsou však studovány možnosti široké aplikace keramiky v moderních technických oborech (elektrotechnika, strojírenství) i medicíně.

Tato bakalářská práce je zaměřena na keramiku s vysokou odolností vůči vysokým teplotám, která se běžně označuje jako žáruvzdorný materiál. Pro průmysl jsou žáruvzdorné materiály velice významné a to především z hlediska zachování energie, které souvisí s nízkou tepelnou vodivostí těchto materiálů.

Při zhotovování žáruvzdorných výrobků musí být nejprve jednotlivé složky pomlety. Mletí se nejčastěji provádí v kulových mlýnech a v jeho průběhu se do mletého materiálu dostává otěrové železo z mlecích koulí. Pomletý materiál se následně mísí s pojivem v mnoha případech na bázi kyseliny fosforečné. Otěrové železo přítomné ve směsi reaguje s přidanou kyselinou za tvorby vodíku. Výskyt vodíku je nežádoucí a velmi negativně se projevuje kynutím již zformovaných žáruvzdorných výrobků.

Tato práce se bude zabývat instrumentací metody k zjištění míry vývinu vodíku v závislosti na množství otěrového železa z mlecích koulí. Dále se práce bude zabývat možnostmi potlačení reakce kyseliny se železem přidáním jiné látky.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Historie

Historie keramiky souvisí s rozvojem historie lidstva a je zdrojem poučení i možné inspirace pro současné aktivity v tomto oboru.

Přibližně před 9 – 10 000 lety dospěli lidé k poznání, že s použitím některých přírodních zemin lze vytvořit např. jednoduché nádoby, pomůcky, nástroje a také že jejich vlastnosti lze významně zlepšit výpalem. Keramika je tak považována za první umělý materiál. Nejstarší keramické nádoby měly tvar košíku a byly formovány z jílu s příměsí písku. Byly vysušeny pouze na slunci, a proto nebyly odolné vůči vodě. K získání této odolnosti a zlepšení mechanické pevnosti bylo později nutné dosáhnout při výpalu teploty alespoň 700 °C. Vypalovaná keramika měla nižší poréznost než vysušená hlína a již nepropouštěla vodu.¹

Výroba stavební keramiky se rozvinula ve 2. tisíciletí před n. l. na Středním Východě, kdy byl vynalezen hrnčířský kruh, jenž přinesl výraznou změnu do keramické technologie a také umožnil podstatně zvýšit produkci. Ve druhé polovině 1. tisíciletí před n. l. již byly z tohoto druhu keramiky postaveny paláce a mešity.

Koncem 13. století přinesli Maurové znalosti orientální keramiky do Španělska. Jednalo se o keramiku jak stavební, tak také užitkovou. V této době již začali vznikat střediska keramické výroby, např. v Grenadě, Seville a Malaze.

Další důležitou etapou v historii keramiky byla výroba čínského porcelánu v 17. – 18. století, která se později rozšířila také do Evropy. Tato etapa je považována za určitý vrchol rozvoje keramické technologie. Pozvolna se začaly rozšiřovat také nároky na výrobu keramiky pro technické účely. Avšak teprve počátkem 20. století byla podstatně rozšířena surovinová základna při výrobě keramických materiálů používaných pro technické aplikace.²

2.2 Rozdělení keramiky

Keramiku je možné rozdělit na základě více hledisek do několika skupin. Prvním hlediskem je klasifikace podle výsledného minerálu, dále podle třídy chemických sloučenin, podle funkce a použití a poslední skupinou jsou žáruvzdorné materiály.

2.2.1 Klasifikace podle výsledného minerálu

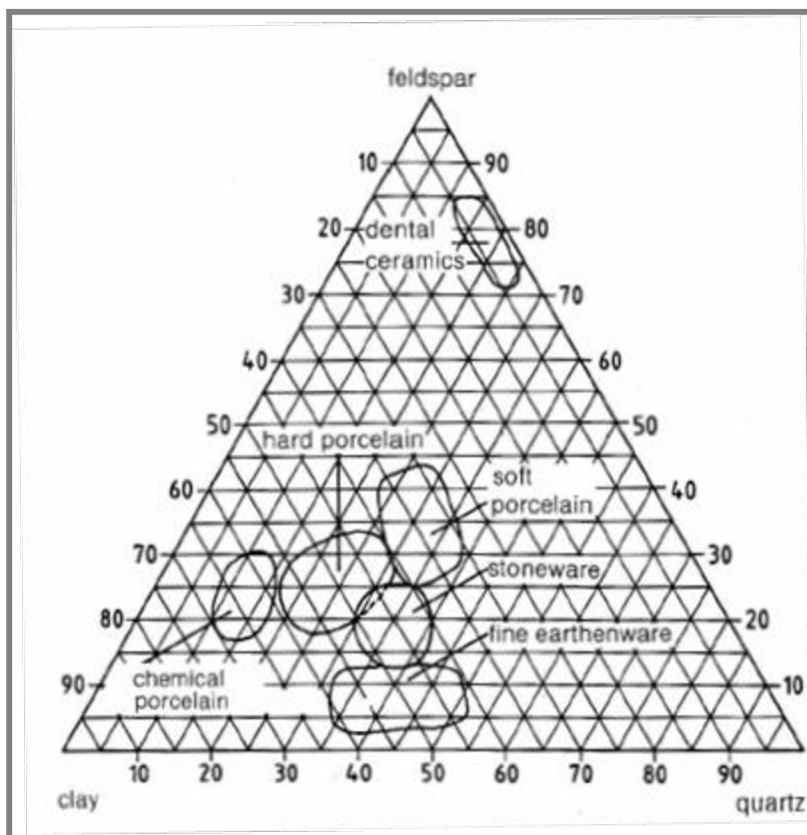
Podle výsledného minerálu lze keramiku dělit na korundovou (korund – $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$), thialitovou (Al_2TiO_5), forsteritovou (forsterit – Mg_2SiO_4), cordieritovou (cordierit – $(\text{MgFe})_2\text{Al}_3(\text{AlSi}_5\text{O}_{18})$) a steatitovou (enstatit – $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$).²

2.2.2 Klasifikace podle třídy chemických sloučenin

Dalším hlediskem je klasifikace podle třídy chemických sloučenin, které keramika obsahuje. Existují tři skupiny, dle kterých můžeme keramiku rozdělit na silikátovou keramiku a dále oxidovou a neoxidovou. Tyto tři skupiny mohou být dále členěny podle stupně homogenity na jemnozrnnou a hrubozrnnou a podle absorpce vody na hutnou a porézní.

Silikátová keramika je skupina keramiky na bázi kaolinu nebo jílu a jejíž hlavní složkou je tedy SiO_2 . Dle poměru složení kaolinu/jílu, živce a křemene lze konečné produkty

rozdělit na tvrdý porcelán, jemný porcelán, kostní porcelán, dentální porcelán, elektrotechnický porcelán pro izolátory, kamenina a cihlářské výrobky. Poměr složek jednotlivých porcelánů je zaznamenán v surovinovém ternárním diagramu (obrázek č. 1). S ohledem na kvantitu se jedná o nejdůležitější skupinu.²



Obrázek č. 1: Surovinový ternární diagram³

Pod pojmem oxidová keramika je obvykle myšlena keramika s mikrostrukturou tvořenou převážně jedním oxidem. Běžně je do této třídy tedy řazena korundová a zirkoničitá keramika používaná pro konstrukční i funkční aplikace. Kromě korundu a ZrO_2 jsou nejvýznamnější oxidové keramiky BeO_2 (nukleární keramika, vysokoteplotní kelímky, izolace a substráty pro elektronické obvody), CaO (žárovzdorné tvarovky, sloučeniny a vlákna), CeO_2 (iontové vodiče, kelímky a kyslíkové senzory), MgO (tavicí kelímky, izolace a žáruvzdorné tvarovky), TiO_2 (vysokofrekvenční kondenzátory a fotokatalytické součástky), UO_2 (nukleární keramika), ZnO (variátory - ochrana proti přepětí).⁴

Neoxidová keramika může obsahovat karbidy, nitridy, boridy a silicidy. Aby se zabránilo oxidaci, musí být neoxidová keramika připravována vysokoteplotními procesy v redukční nebo inertní atmosféře. Pevnost a převládající kovalentní vazba zabraňuje migraci atomů, což ztěžuje podmínky při slinování v pevném stavu, které je pod teplotou rozkladu silně omezeno a je nutné používat speciální reakční techniky.

Tabulka č. 1: Přibližné teploty tání resp. rozkladu a hustoty některých karbidů a nitridů⁵

Karbid	Teplota tání [°C]	Hustota [g/cm ³]	Nitrid	Teplota tání [°C]	Hustota [g/cm ³]
HfC	3887 – 3890	12,2	HfN	3310	14,0
TaC	3875 – 3880	14,5	TaN	3100	14,1
ZrC	3530	6,7	ZrN	2980	7,3
TiC	3250	4,7	TiN	2950	4,0
ThC	2625	10,7	ThN	2630	11,5
Al ₄ C ₃	2800	3,0	AlN	2400	3,1
B ₄ C	2450 – 2720 (v redukční atmosféře)	2,5	BN	3000 (v redukční atmosféře)	2,25 (hex.) 3,45 (kub.)
MoC	2692	8,4	VN	2030	6,0
WC	2630 – 2870	15,6			
SiC	2300 – 2700	3,2	Si ₃ N ₄	1900	3,2

Tabulka č. 2: Přibližné teploty tání resp. rozkladu a hustoty některých boridů a silicidů⁵

Borid	Teplota tání [°C]	Hustota [g/cm ³]	Silicid	Teplota tání [°C]	Hustota [g/cm ³]
HfB ₂	3250		HfSi	2100	
ZrB ₂	3200	6,1	TaSi ₂	2100	4,9
TaB ₂	3050	11,2	ZrSi ₂	2100	
TiB ₂	2950	4,5	MoSi ₂	2047	6,3

2.2.3 Klasifikace podle funkce a použití

Dle této klasifikace odlišujeme dvě velké skupiny, keramiku tradiční a keramiku konstrukční.

Při výrobě tradiční keramiky jsou využívány zejména přírodní suroviny a v menší míře pak suroviny odpadní, např. strusky a popílký. Pro zlepšení vlastností tradiční keramiky se mnohdy využívá povrchová úprava materiálu. Jedná se o poslední stupeň keramické technologie, kdy je na povrch klasické keramiky nanášena a výpalem zafixována glazura, engoba nebo keramická barva. Tradiční keramika se uplatňuje ve stavebnictví a zdravotnictví, dále může být využita jako keramika užitková nebo umělecká.

Výroba konstrukční keramiky je založena na přípravě velmi čistých syntetických prášků s jemnou zrnitostí, díky kterým lze získat keramiku s vynikajícími vlastnosti, což se však odráží v její ceně. Proto se využívá např. jako řezná keramika, v metalurgii, elektrotechnice, lékařství nebo při stavbě kosmických raketoplánů.⁶

2.2.4 Žárovzdorné materiály

Žárovzdorné materiály tvoří samostatnou skupinu keramiky, která je podrobněji popsána v oddíle 2.4.

2.3 Suroviny

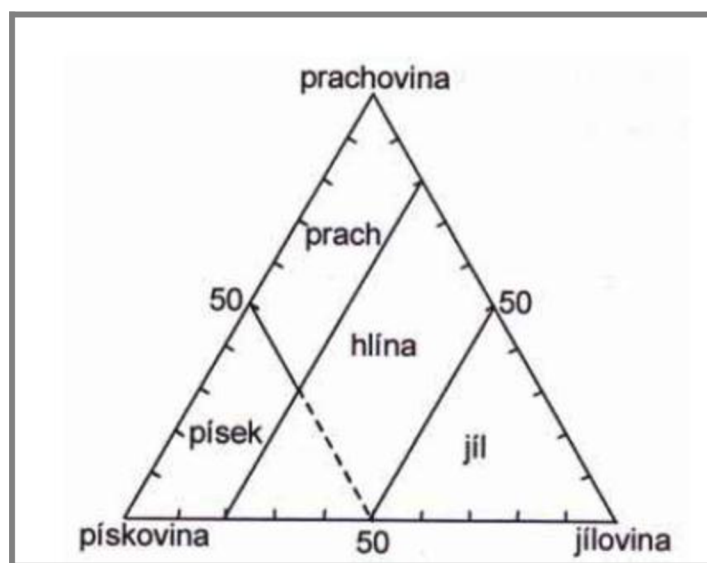
Keramické suroviny jsou voleny na základě potřebných vlastností konečných produktů. Podle původu je možné dělit suroviny na přírodní a syntetické.

2.3.1 Přírodní suroviny

Přírodní suroviny jsou základem výroby tradiční keramiky a lze je rozdělit na plastické a neplastické.

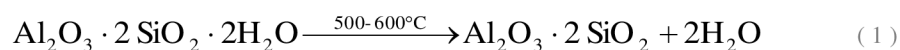
Plastické suroviny tvoří po přidání určitého množství vody a promísení plastické těsto, které lze působením vnějších sil trvale deformovat bez porušení celistvosti. To znamená, že si plastické těsto po ukončení působení vnějších sil zachová tvar, který mu byl silami udělen. Plastické suroviny jsou jíly, hlíny a kaoliny patřící do skupiny jemnozemi, což jsou zeminy s částicemi o velikosti maximálně 2 mm. Základní charakteristikou jemnozemi je její granulometrické složení, které má tři podíly, jež jsou vymezeny velikostí částic. Tyto tři podíly jsou:

- Pískovina – částice o velikosti 2 mm až 0,05 mm
- Prachovina – částice o velikosti 0,05 mm až 2 μm
- Jílovina – částice o velikosti menší než 2 μm⁷



Obrázek č. 2: Trojúhelníkový diagram pro jemnozemi⁸

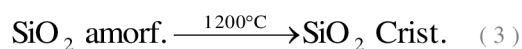
Pro technologii keramiky je velice významné chování jílových zemín za zvýšených teplot. První endotermní efekt je způsoben ztrátou strukturní vody. Při tomto ději kaolinit přechází v tzv. metakaolinit, který má málo výraznou krystalickou strukturu.



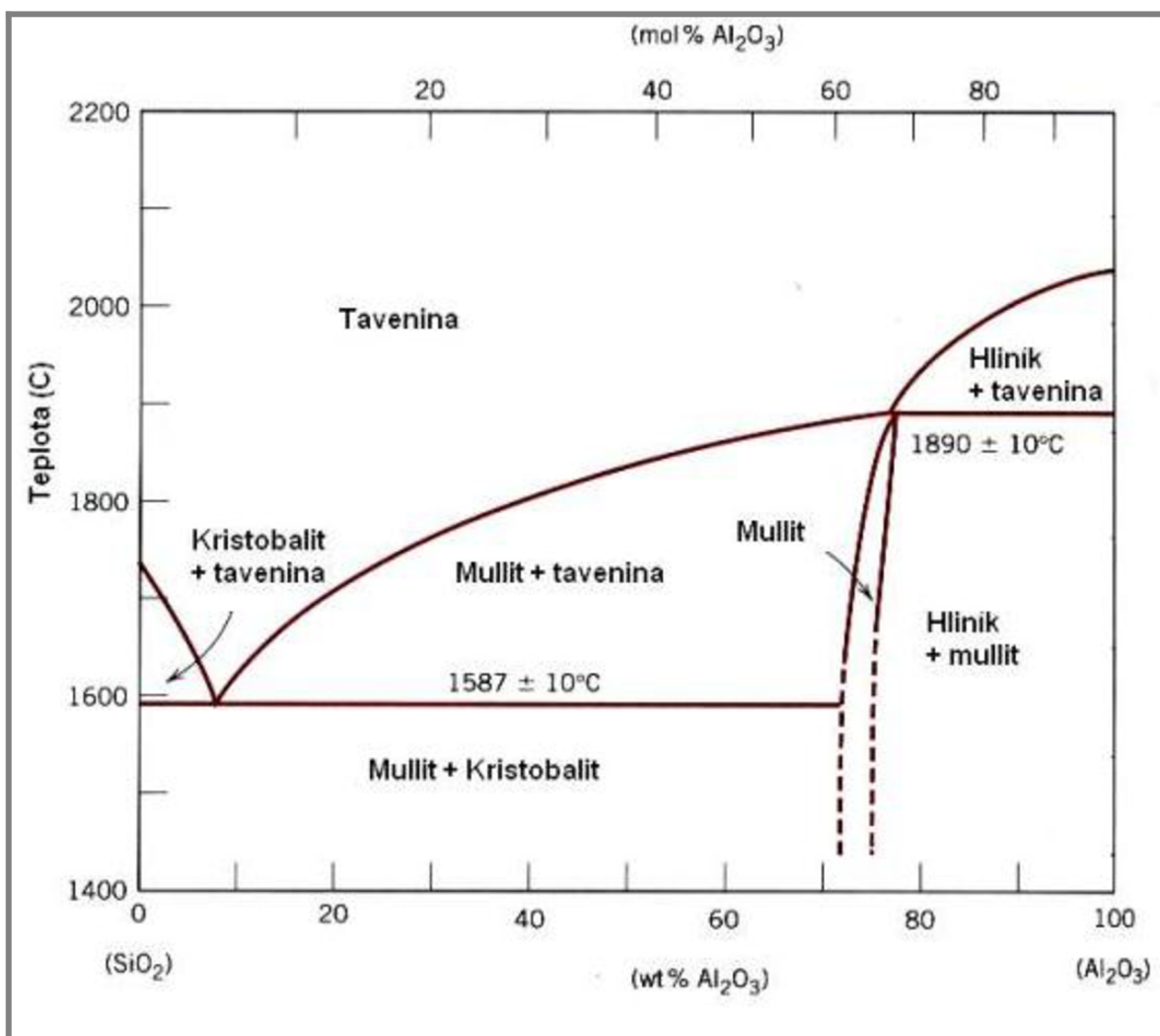
Při dalším zvyšování teploty vzniká následkem odštěpení SiO₂ mulit. SiO₂ v tomto kroku zůstává amorfní.



Při teplotách nad 1 200 °C přechází amorfní SiO₂ na vysokoteplotní formu SiO₂ - Cristobalit.



Mullit je jednou z hlavních fází keramických materiálů na bázi jílových surovin. Kromě vysoké teploty tání se vyznačuje také vynikající chemickou odolností a vysokou pevností. Jedná se o pevný roztok, jehož složení lze vyčíst z následujícího fázového diagramu SiO₂ - Al₂O₃.



Obrázek č. 3: Rovnovážný diagram SiO₂-Al₂O₃⁹

Neplastické suroviny nemohou s vodou vytvořit plastické těsto, proto mají v keramické směsi funkci přísad, které jsou však potřebné k dosažení vhodných vlastností hmoty důležitých při sušení i výpalu a také pro vlastnosti konečného výrobku. Dle funkce jsou neplastické suroviny děleny na ostřiva a taviva.

Ostřiva jsou suroviny, které mají schopnost odolávat vysokým teplotám, takže snižují smršťování výrobku při sušení. Dále zmenšuje adhezi k formám či podložkám. Nevýhodné

je zvyšování teploty výpalu při použití ostřiv, jelikož se zvyšuje ekonomická náročnost výroby produktu. Běžně se jako ostřiva používají křemenný písek a pálený šamot (kaolín).

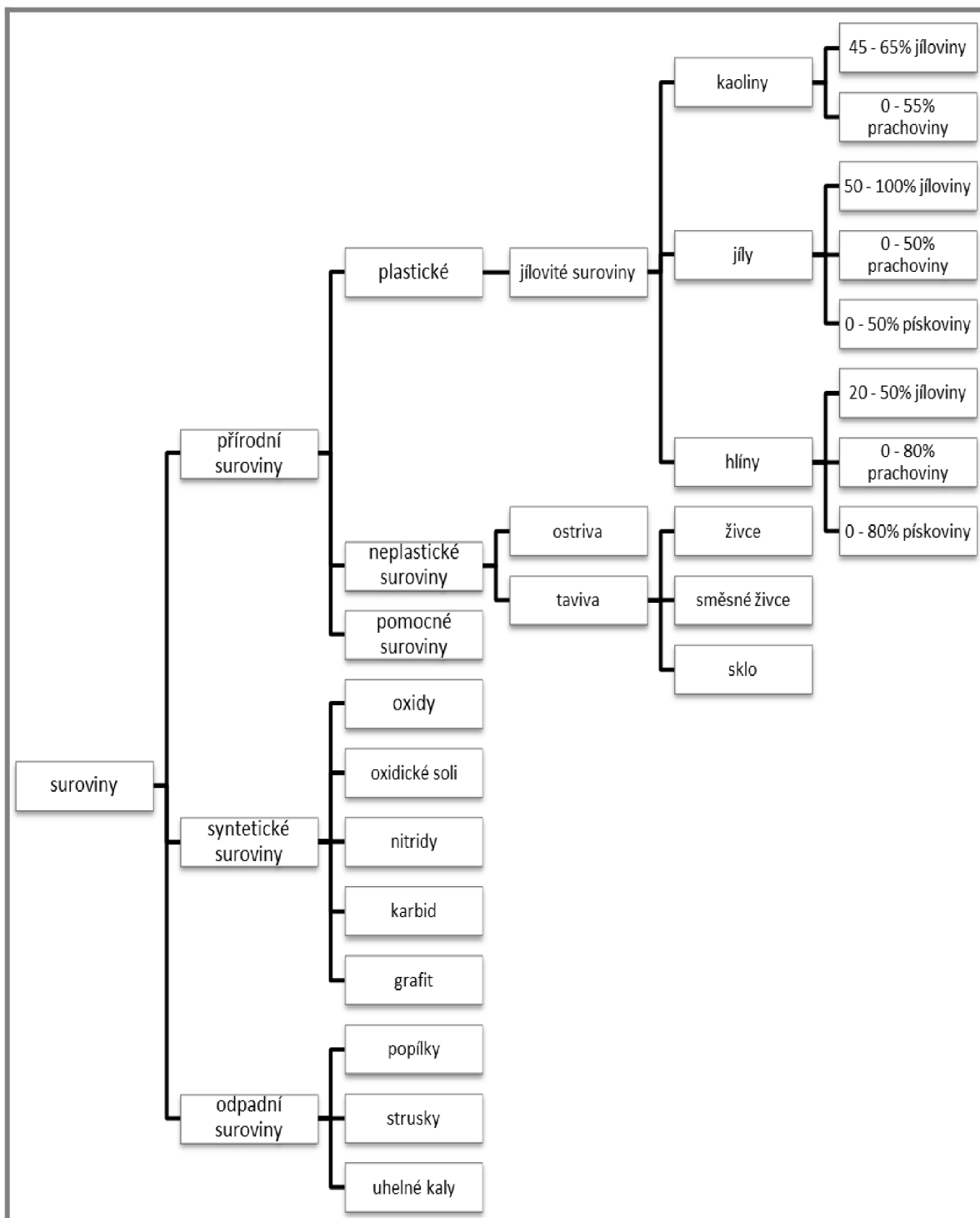
Taviva jsou suroviny, které při výpalu podporují slinování, takže snižují teplotu výpalu. Také usnadňují tvorbu taveniny, která vyplňuje póry v mikrostruktuře a stmeluje obtížně tavitelné složky směsi. Nejvýznamnější přírodní taviva jsou živce s obecnými vzorci $M^I AlSi_3O_8$ a $M^{II} Al_2Si_2O_8$, kde M^I je Na^+ , K^+ a M^{II} je Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} . Často jsou používány také směsné živce např. sodno-draselný a sodno-vápenatý. Syntetickým tavivem je sklo.⁴

2.3.2 Syntetické suroviny

Se zvyšujícími se nároky na kvalitu a vlastnosti výrobků, především v oblasti technické keramiky, se zvyšují požadavky na suroviny, které vstupují do výroby. Těmto požadavkům přírodní suroviny neodpovídají, proto bylo nutné nahradit je syntetickými surovinami, které mají vysokou čistotu, homogenitu i přesně dané granulometrické složení. Jedná se především o suroviny používané k výrobě oxidové a neoxidové keramiky, tedy zejména o Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , MgO , CaO , BeO_2 , SiC , Si_3N_4 , B_4C .

2.3.3 Pomocné materiály

Pomocné materiály jsou takové materiály, které nejsou přímo součástí výrobní hmoty a nebo pokud jsou, tak po výpalu výrobku již nemají rozhodující vliv na jeho vlastnosti či dokonce při výpalu vyhoří. Pomocné materiály jsou zejména sádra, šelak, mýdla, fermež, sírografit, epoxidové pryskyřice, ztekucovadla, oleje, plastifikátory a voda.



Obrázek č. 4: Rozdělení surovin¹⁰

2.4 Žáruvzdorné materiály

Žáruvzdorné materiály tvoří samostatnou skupinu keramiky a jsou definovány jako materiály, jejichž žáruvzdornost je rovna nebo vyšší 1 500 °C. Tyto materiály jsou vyráběny převážně na bázi oxidů a jejich sloučenin, které převyšují danou teplotu 1 500 °C. Mimo oxidů jsou dále uplatňovány také karbidy, boridy, nitridy a uhlík. Přibližné teploty tání některých prvků a sloučenin jsou uvedeny v následující tabulce.

Tabulka č. 3: Přibližné teploty bodů tání [°C].¹¹

Oxidy		Kovalentní sloučeniny		Prvky	
		HfC	3890		
		TaC	3880	C	3650
		HfN	3310	W	3400
		TiC	3250	Re	3100
ThO ₂	3050	ZrB ₂	3040		
HfO ₂	2860	BN	3000	Ta	3000
MgO	2800				
UO ₂	2760			Os	2700
ZrO ₂	2700	WC	2630	Mo	2620
CaO	2570			Ru	2500
BeO	2520	SiC	2400	Ir	2450
Cr ₂ O ₃	2265			Nb	2415
Al ₂ O ₃	2050				

Žárovzdornost je schopnost materiálu odolávat vysokým teplotám beze změny fyzikálních a chemických vlastností. Materiály, které odolávají teplotám vyšším než 1 500 °C, jsou označovány jako žárovzdorné materiály. Materiály, které odolávají teplotám vyšším než 1 800 °C, jsou nazývány vysoce žárovzdorné materiály.

Žárovzdorné materiály lze klasifikovat do tří skupin podle obsahu SiO₂ a oxidů, které obsahují:

- Kyselé žárovzdorné materiály – do této skupiny se řadí dinas, kyselý šamot, zirkon silikát.
- Neutrální žárovzdorné materiály – patří sem např. korundové, mullitové, spinelové, chromité a forsteritové materiály.
- Zásadité žárovzdorné materiály – zde jsou zařazeny magnezitové, chrom magnezitové a dolomitové materiály.

Podle využití konečného výrobku se žárovzdorné materiály dělí na tvarované (tvarovky) a netvarované. Význam a podíl netvarovaných žárovzdorných materiálů v posledních letech roste. Obecně se skládají ze žárovzdorných surovin o definované zrnitosti a pojiva. Důležitou roli má u netvarovaných materiálů druh vazby (pojiva). Podle druhu vazby se dělí na materiály:

- S keramickou vazbou
- S hydraulickou vazbou
- S organicko chemickou vazbou
- S anorganicko chemickou vazbou¹²

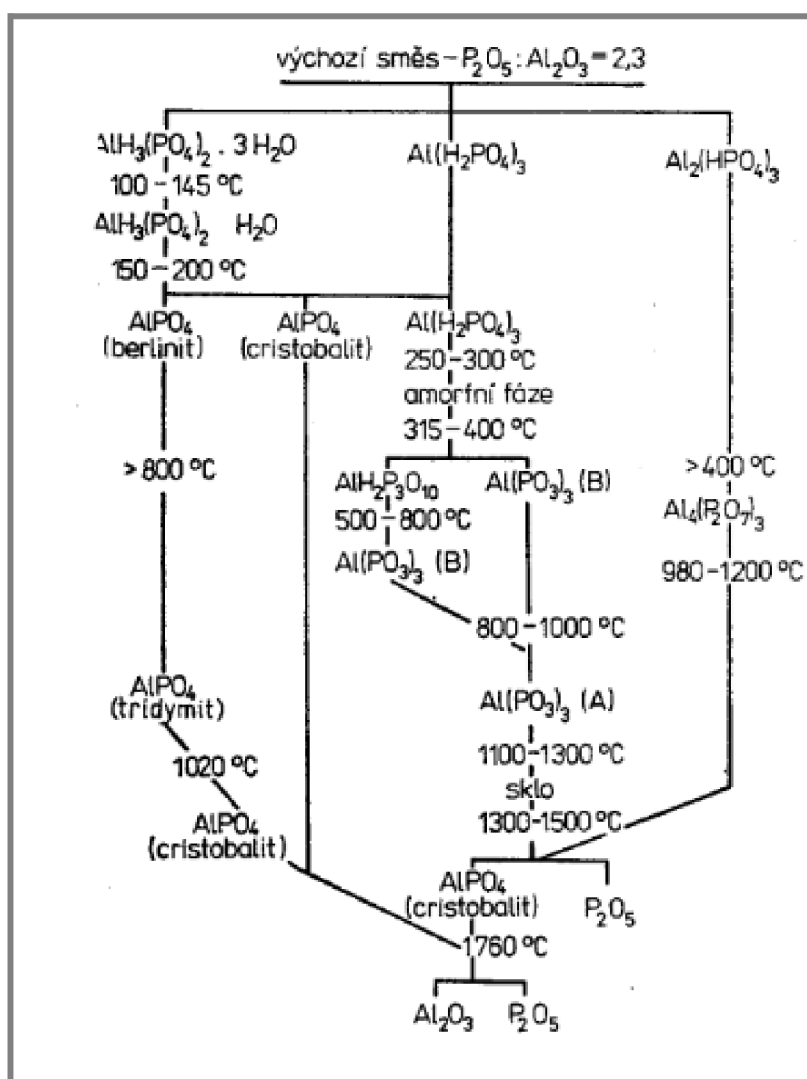
2.5 Fosfátová keramika

2.5.1 Fosforečná vazba

Pro směsi pojené fosforečným pojivem se obecně používá pojem anorganicko-chemická vazba. Chemická vazba je tvořena anorganickými sloučeninami, které zpevňují výrobek v širokém rozmezí teplot. Fosforečná vazba je založena na přidavku kyseliny fosforečné

nebo fosforečnanů do směsi ostřiva, případně ostřiva s nižším obsahem jílu, než je obvyklé u klasických žáruvzdorných materiálů. Fosforečná vazba se nejčastěji používá u ostřiv na bázi hlinito-křemičitanů. Působením kyseliny fosforečné či fosforečnanů vznikají fosforečnany hlinité, které lze především u vysocehlinitých materiálů přidávat rovněž přímo. Je možné použít také fosforečnan amonný nebo i fosforečnan sodný popř. draselný, avšak přítomnost alkalických oxidů snižuje žárové vlastnosti materiálu. Dají se použít i ostatní fosforečnany, ale jejich efekt není už tak významný.²

Po vysušení dochází při zvyšování teplot postupně k dehydrataci a ke vzniku polyfosforečnanů se stále se prodlužujícím řetězcem. V poslední fázi výpalu přechází fosforečná vazba až na AlPO_4 , u kterého při teplotách nad $1500\text{ }^\circ\text{C}$ dochází k postupnému rozpadu. V průběhu tohoto děje z materiálu uniká P_2O_5 a vzniká přímá keramická vazba. Sled fázových přeměn ve směsi H_3PO_4 a Al_2O_3 , při výchozím molárním poměru $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2,3$ je uveden v následujícím schématu.⁵



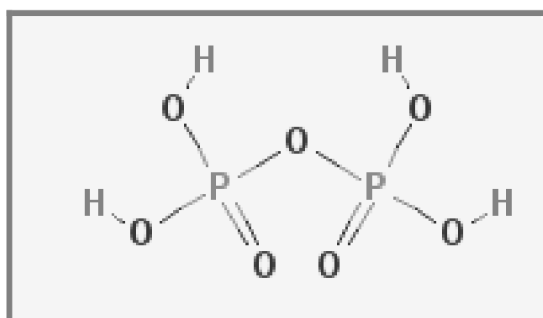
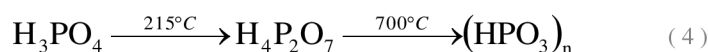
Obrázek č. 5: Schéma fázových přeměn ve směsi H_3PO_4 a Al_2O_3 ,
při výchozím molárním poměru $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2,3$ ⁵

Mechanické vlastnosti (především pevnost) s teplotou výpalu stále rostou. Obzvlášť vysokých pevností se dosahuje přidávkem Cr_2O_3 .

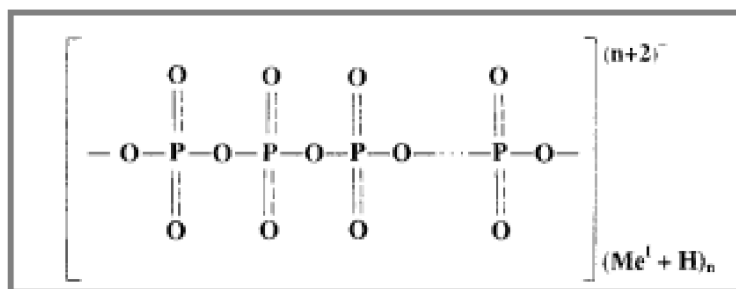
S bazickými oxidy (např. MgO₂) reaguje kyselina fosforečná velmi rychle. Vzniklý produkt je však málo pevný, tzn., že mechanické vlastnosti jsou pak nízké.¹²

2.5.2 Fosfátová pojiva

Fosfátová pojiva se řadí do skupiny pojiv zásada – kyselina. Základem těchto pojiv je tzv. fosfátová vazba, která vzniká díky schopnosti kyseliny fosforečné vytvářet polymerní sloučeniny. Tyto polymerní sloučeniny jsou nazývány polyfosfáty.¹³



Obrázek č. 6: Strukturální vzorec H₄P₂O₇¹⁴



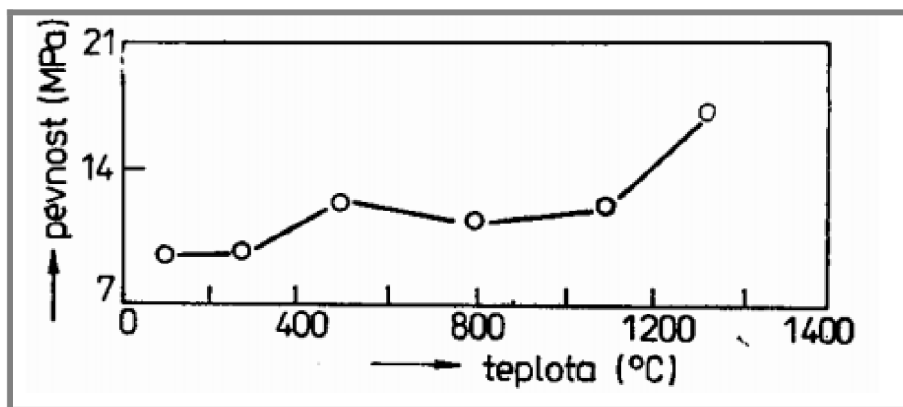
Obrázek č. 7: Lineární polyfosfátová struktura¹⁵

Zahříváním na vysoké teploty nastává u většiny anorganických pojiv rozklad a oslabení pojivového systému, avšak v případě fosfátových pojiv je účinek opačný. Obdobným způsobem jsou při vyšších teplotách přetvářeny i soli kyseliny fosforečné.

Podle poměru použité kyseliny fosforečné, oxidu a katalyzátoru vznikají fosforečnany nebo hydrogenfosforečnany. Podle použitého oxidu probíhají reakce při různých teplotách a s různou intenzitou. Velmi bouřlivý průběh reakce nastává při použití CaO, SrO, BaO a MnO, při laboratorní teplotě probíhá reakce s Fe₂O₃, Mn₂O₃, FeO a CuO. V případě použití SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, ZrO₂ a MnO₂ je nezbytný ohřev směsi na teplotu 100 až 400 °C. Podle průběhu reakce s H₃PO₄ je možné rozdělit oxidy do tří skupin:

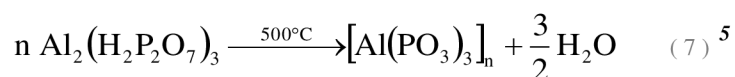
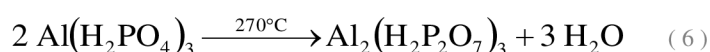
- Kyselé oxidy – s kyselinou fosforečnou nereagují.
- Zásadité oxidy – s kyselinou fosforečnou reagují bouřlivě, v důsledku bouřlivé reakce vzniká porézní a křehká struktura.
- Oxidy slabě zásadité až amfoterní.⁷

Pojivo může být vytvořeno reakcí mezi vhodným oxidem a H_3PO_4 , reakcí mezi fosforečnanem a H_3PO_4 nebo použitím kapalného fosfátového pojiva, což je směs fosforečnanu a H_3PO_4 . Ve všech třech případech je zpevnění důsledkem tvorby hydrogenfosforečnanů. Při zahřívání produktů tuhnutí na vysoké teploty nenastává oslabení pojivového systému díky postupné dehydrataci a na ni navazující krystalizaci dehydratovaných produktů. Z této skutečnosti plyne zvláštní význam použití fosfátových pojiv při výrobě žáruvzdorných materiálů.¹³



Obrázek č. 8: Závislost pevnosti korundové hmoty spojené fosfátovou vazbou na teplotě⁵

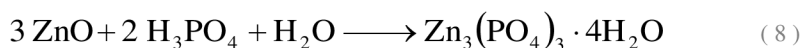
Pro žáruvzdorné aplikace jsou významná především fosfátová pojiva založená na působení kyseliny fosforečné na Al_2O_3 , Cr_2O_3 , MgO , SiO_2 , ZrO_2 a nebo minerály s obsahem těchto oxidů. Největší technický význam mají pojiva vznikající reakcí kyseliny fosforečné s oxidem hlinitým. Kolem každé částice oxidu hlinitého se utvoří malá vrstva fosforečnanu hlinitého a ten působí jako pojivo. Takováto směs zůstává dlouho v plastickém stavu a tuhne až po zahřátí. Při reakci kyseliny fosforečné s oxidem hlinitým probíhají následující reakce:



Počátek tuhnutí žáruvzdorných materiálů závisí na jejich chemickém a také granulometrickém složení.

Reakce oxidu křemičitého s kyselinou fosforečnou probíhá při teplotách 230 až 350 °C. Při takovýchto teplotách začne docházet ke zpevnění důsledkem tvorby sloučenin typu $\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$. Teprve od teploty kolem 700 °C dochází k tvorbě produktů nerozpustných ve vodě. Při překročení teploty nad 1600 °C opět dochází k rozkladu a těkání P_2O_5 . Alumokřemičité žáruvzdorné materiály s fosfátovou vazbou dosahují vysokých pevností a zároveň jsou aplikovatelné až do teplot 1600 – 1700 °C.

Oxid zinečnatý reaguje s kyselinou fosforečnou dle následující rovnice:



Často je ale také uváděn vznik hutného krystalického produktu $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Zinečnatofosfátové cementy se již delší dobu uplatňují zejména v zubním lékařství. Mohou se ale také použít i pro žáruvzdorné aplikace, především jsou vhodné ke zhotovování materiálů s méně přísnými požadavky na žáruvzdornost, které se však mají zpevnit za studena.

Oxid hořečnatý tvrdne při reakci s $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ za vzniku směsi fosforečnanů hořečnatých a hlinitých na povrchu zrn směsi. MgO reaguje také s $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ za tvorby několika možných reakčních produktů (např. dittmarit, struvit). Při tuhnutí se uvolňuje amoniak. Tuhnutí je možné kontrolovat přidáním regulátoru, jímž může být dekahydrát tetraboritanu sodného (borax), kyselina boritá a její soli či křemičitan sodný. Přítomnost respektive nepřítomnost regulátoru tuhnutí ovlivňuje konečnou pevnost. V přítomnosti sloučenin boru je předpokládán vznik povrchové vrstvy hydrátů boritanu hořečnatého a amonného. Tato vrstva zpomaluje reakci oxidu s pojivem a to se projeví zvýšením pevnosti vzorku.

2.5.3 Chemicky vázaná fosfátová keramika

Při rozmíchání oxidů v rozpouštědle se oxidy pomalu rozpouštějí a uvolňují kationty. Uvolněné kationty reagují s fosfátovými anionty a tvoří sraženinu molekul příslušné soli. Při určitých podmínkách tyto molekuly tvoří náležitější strukturu a tvoří krystaly. Vzniklý krystalický produkt se nazývá chemicky vázaná fosfátová keramika (CBPC – chemically bonded phosphate ceramic).¹⁶

Podle použitých oxidů, které reagují s fosfátovými anionty, lze chemicky vázanou fosfátovou keramiku rozdělit na:

- Hořečnato-fosfátovou keramiku
- Zinečnato-fosfátovou keramiku
- Železnato-fosfátovou keramiku
- Vápenato-fosfátovou keramiku
- Alumináto-fosfátovou keramiku

Hořečnato-fosfátová keramika je z CBPC nejvíce rozvíjena a studována. V praxi je velmi často využívána jako rychle tuhající cementová směs. Tato cementová směs se aplikuje např. při opravách cest, při stavbě speciálních podlah a runwayích, v biomedicině a při stabilizaci radioaktivních a nebezpečných odpadních látek.

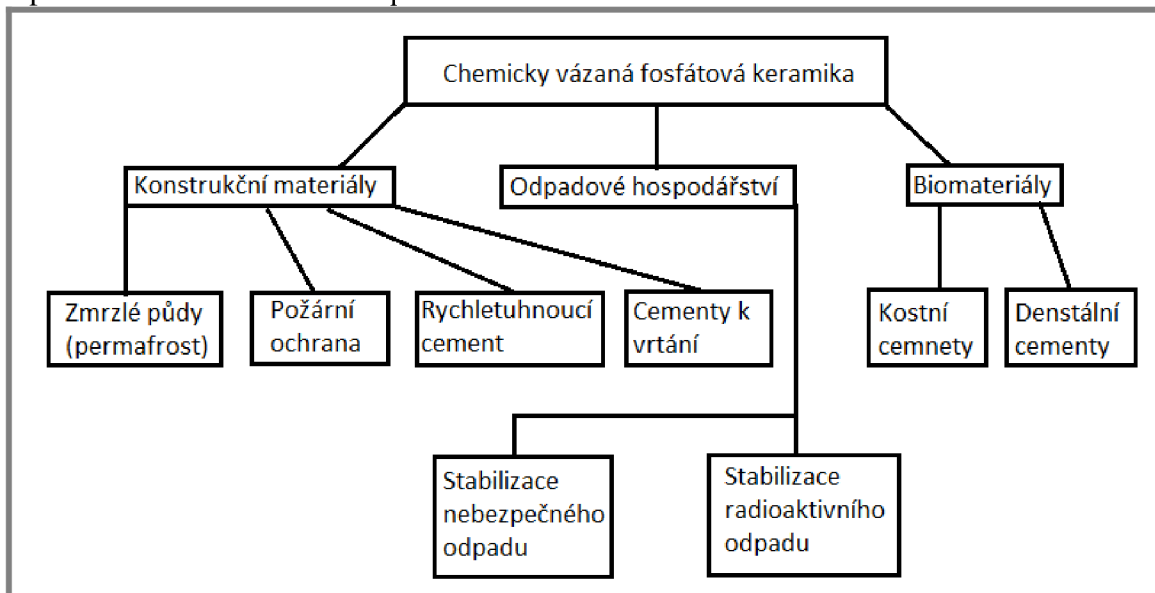
Zinečnato-fosfátová keramika byla připravena již na počátku minulého století a je tak nejstarší CBPC. V současnosti se využívá především v zubním lékařství, ale možnosti jejího dalšího využití jsou nadále studovány.

Železnato-fosfátová keramika byla původně představena pro využití a aplikace ve stavebnictví. Tento druh keramiky se však neujal a dnes již nemá žádný zásadní význam.

Oxid vápenatý, nezbytný pro výrobu vápenato-fosforečné keramiky, má ze všech divalentních kovových oxidů použitelných pro fosfátová pojiva nejvyšší rozpustnost. Reakce s kyselinou fosforečnou je silně exotermní a přímé použití pro výrobu CBPC je tak

značně komplikované. I přesto se v dnešní době výzkum především v oblasti biomedicíny zaměřuje na materiály tohoto typu.

Velký význam má alumináto-fosfátová keramika, která má uplatnění jako žáruvzdorná fosfátová keramika, dále se využívá pro výrobu kompozitů na bázi CBPC a pro zapouzdření radioaktivních odpadů.



Obrázek č. 9: Potenciální aplikace chemicky vázané fosfátové keramiky

2.6 Procesy probíhající při interakci pojiva a suroviny

Při smíchání pojiva a suroviny obsahující částice železa vzniká systém, ve kterém železo tvoří elektrodu s určitým potenciálem.

2.6.1 Potenciál elektrody

Je-li libovolná elektroda ponořena do roztoku, vždy se na ni vytvoří určitý elektrodový potenciál, tedy určité napětí vůči roztoku. Elektrodový potenciál nelze stanovit přímo, lze však stanovit rozdíl potenciálů dvou elektrod. Aby bylo možné výsledky porovnávat, byl dohodou stanoven potenciál tzv. standardní vodíkové elektrody SHE (standard hydrogen electrode), který je za všech teplot nulový.¹⁷

Ponořením jedné elektrody do roztoku vytvoříme polovinu elektrochemického článku, tj. jeden poločlánek. Elektrodový potenciál takovéto elektrody se nazývá poločlánekový potenciál či poločlánekové napětí. Použitím další elektrody s vlastním elektrodovým potenciálem vznikne celý elektrochemický článek. Napětí na elektrochemickém článku je rovné rozdílu obou elektrodových potenciálů, tj. rozdílu obou poločlánekových napětí. V praxi jsou tedy téměř vždy vytvářeny elektrochemické články, složené ze dvou poločláneků.¹⁷

2.6.2 Elektrody I. druhu

Nejjednodušší elektrody jsou tvořeny kovem ponořeným do roztoku svých iontů. Jedná se o tzv. elektrody I. druhu. Tento druh elektrod je ovlivnitelný redoxpotenciálem. Velikost

elektrodevého potenciálu, který se na elektrodě I. druhu vytvoří, je možné vypočítat podle Nernstovy rovnice:

$$E = E^o - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a(\text{produkt})}{a(\text{vých.látka})} \quad (9)$$

E^o je standardní elektrodeový potenciál. Jeho hodnota je uvedena pro každou poločlánkovou elektrodeovou reakci v tabulkách a odpovídá napětí, které by měla elektroda ve standardním stavu v roztoku svých iontů vůči SHE.

R je univerzální plynová konstanta, $R = 8,314\ 51\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

F je Faradayova konstanta $9,648\ 455 \cdot 10^4\ \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

T je termodynamická teplota v kelvinech (K).

z je nábojové číslo. Toto číslo je rovno počtu elektronů, které se při reakci jednoho atomu kovu vymění.

Argument logaritmu je podíl dvou aktivit. Redukované formy kovu $a(\text{Red})$, tj. aktivity produktu a, a aktivity oxidované formy kovu $a(\text{Ox})$ tedy aktivity výchozí látky a (vých.látka). Aktivita čistých pevných látek je rovna jedné.

2.6.3 Elektrody II. druhu

Elektrody II. druhu nejsou ovlivnitelné redoxpotenciálem, protože nemají kov elektrody v přímém kontaktu s roztokem elektrolytu. Tento kov je potažen vrstvou špatně rozpustné soli, která styku kovu s roztokem brání. Špatně rozpustná sůl je tvořena kationty kovu elektrody a anionty soli jsou shodné s anionty elektrolytu.

Příkladem je železná elektroda ponořená do roztoku odpovídajících kationtů. Částice společné oběma fázím jsou ionty Fe^{2+} . Úpravou předchozího tvaru Nernstovy rovnice lze získat výraz pro potenciál kovové elektrody ponořené do roztoku příslušných iontů.

$$E = E^o + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Me}^{n+}}^{(l)}}{a_{\text{Me}^{n+}}^{(s)}} \quad (10)$$

Protože je aktivita pevných látek rovna jedné, je $a_{\text{Me}^{n+}}^{(s)} = 1$. Dosazením se Nernstova rovnice zobecní.

$$E = E^o + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Me}^{n+}}^{(l)}}{a_{\text{Me}^{n+}}^{(s)}} \quad (11)$$

2.6.4 Oxidačně redukční rovnováha – redox-systém

Elektricky nabitě částice přecházející mezi fázemi mohou být kromě kationtů také elektrony. K tomu dochází, pokud je v roztoku přítomen redox-systém a elektroda z kovu, který s roztokem chemicky nereaguje a ani s roztokem nevyměňuje své ionty. Přenos elektronů mezi oxidovanou a redukovanou formou v redox-systému je možné vyjádřit také jako chemickou vratnou reakci.

Jsou-li v roztoku přítomny dva redox-systémy, chová se oxidovaná forma redox-systému s vyšším potenciálem vůči redukované formě redox-systému s nižším potenciálem jako oxidační činidlo.¹⁹

3 CÍL PRÁCE

Tato bakalářská práce se zabývá optimalizací složení fosfátového pojiva, které se využívá při výrobě žáruvzdorných materiálů.

Cílem práce je nalézt vhodnou metodu ke stanovení míry vývinu vodíku, který vzniká při interakci pojiva a surovin obsahující částice železa. Dále byly studovány možnosti potlačení reakce přidáním inhibitorů a optimalizováno jejich množství.

Vliv kovových kationtů na redox-potenciál systému je možné vypočítat z elektrochemických tabulek a také mechanismus inhibice vývinu vodíku pomocí kovů je již dobře prostudován. S kovovými kationty však do systému zavádíme také anionty (anorganické i organické), které mají kromě elektrochemického vlivu také další vlivy, např. tzv. sterické bránění. Cílem práce tedy bylo také prozkoumání dostupných i poměrně levných inhibitorů a sledování vlivu aniontů na inhibici.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Komerčně běžně dostupná fosfátová pojiva tvoří složitý systém, u kterého by bylo velice obtížné nalézt mechanismus potlačení vývinu vodíků inhibitory především kvůli vlivu stabilizátorů a dalších aditiv. Pro zjednodušení tohoto systému a lepší pochopení mechanismu bylo připraveno modelové pojivo. Ze stejného důvodu bylo otěrové železo z mlecích koulí v bauxitu nahrazeno práškovým železem.

4.1 Příprava pojiva a inhibitorů

4.1.1 Použité chemikálie

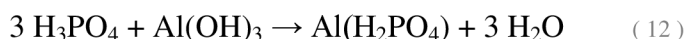
K přípravě roztoku modelového pojiva byl použit Al(OH)_3 (PENTA) a H_3PO_4 (85%, Lach-Ner, s.r.o.). Jako inhibitory byly použity následující chemikálie: $\text{Cu}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (Spolek pro chemickou a hutní výrobu Praha), $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Lachema Brno), $\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (Lach-Ner, s.r.o.), CuSO_4 (Lach-Ner, s.r.o.), $\text{Cu(C}_2\text{H}_3\text{O}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$, AgNO_3 (Lachema Brno), Ag_2SO_4 (SAFINA, a.s.). V případě komerční nedostupnosti byly inhibitory připraveny z následujících sloučenin: $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_2$ (PENTA), CH_3COONa (Lachema Brno), $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Lach-Ner, s.r.o.), NaCl (Lachema Brno), $\text{C}_4\text{H}_4\text{KNaO}_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (Lach-Ner, s.r.o.). Pro simulaci otěrového železa bylo použito železo práškové pentakarbonylové ANM (Lachema Brno) a pro testy inhibice s komerčním kamenivem obsahujícím otěrové železo byly použity komerční bauxitové suroviny s udávanou velikostí částic 0-0,025 mm.

4.1.2 Otěrové železo

V běžném systému je otěrové železo z mlecích koulí doprovázeno také různými nečistotami, jejichž složení by nebylo možné určit a především by mohly zkreslovat mechanismus anebo zabraňovat jeho pozorování. Železo použité v zjednodušeném systému bylo připraveno karbonylovou metodou a má vysokou čistotu. Velikost částic pentakarbonylového železa byla zjištěna pomocí laserového analyzátoru velikosti částic.

4.1.3 Příprava modelového pojiva

Pro experiment bylo v laboratoři připraveno pojivo dle následující rovnice:



Takto připravené pojivo je zjednodušený systém komerčního pojiva a pro sledování účinnosti inhibitorů a optimalizaci jejich množství je tedy vhodnější.

4.1.4 Příprava modelových inhibitorů

Velká část modelových inhibitorů je dostupná komerčně, zbylé byly připraveny srážecími reakcemi.

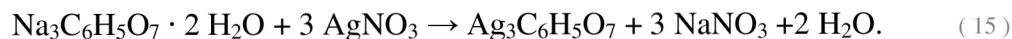
Příprava šťavelanu stříbrného:



Příprava octanu stříbrného:



Příprava citranu stříbrného:



Příprava chloridu stříbrného:



Příprava vinanu stříbrného:



Příprava šťavelanu měďnatého:



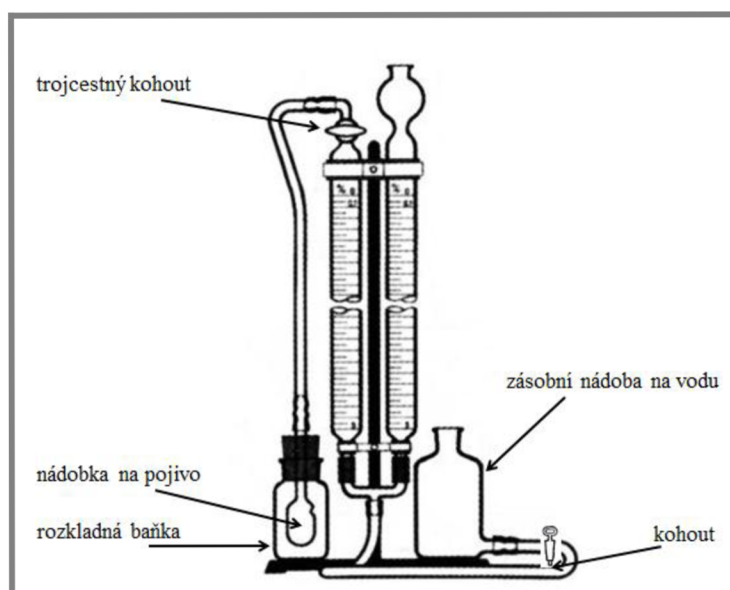
Příprava vinanu měďnatého:



4.2 Použité metody

4.2.1 Vápnoměr dle Janka

Pro měření množství vývinu vodíku byl použit vápnoměr dle Janka. Tento přístroj je především využíván pro stanovování obsahu uhličitánů v silikátech měřením vývinu CO_2 , ale lze ho využít také pro stanovení vývinu vodíku. Schéma přístroje je zobrazeno na následujícím obrázku.



Obrázek č. 10: Vápnoměr dle Janka²⁰

Postup měření lze shrnout do následujících bodů:

- Na počátku měření byl trojcestný kohout na levé trubici nastaven tak, aby mohl vzduch z měřicí trubice volně unikat.
- Voda v zásobní nádobě byla obarvena methylovanou. Zásobní nádoba byla zvednuta do takové pozice, aby došlo k naplnění obou trubic až do počáteční nulové hodnoty. Poté byl přívod vody kohoutem uzavřen.
- Do čisté rozkladné baňky bylo vsypáno předem navážené odpovídající množství částic železa.
- Do nádobky na pojivo bylo vlito dané množství pojiva či pojiva a inhibitoru.
- Rozkladná baňka byla uzavřena zátkou spojenou přes trojcestný kohout s levou trubicí vápnoměru. Otočením trojcestného kohoutu se rozkladná baňka spojí s levou trubicí vápnoměru.
- Vyvinutý vodík vytlačuje vodu z levé trubice.
- Hladina se v obou trubicích udržuje ve stejné výšce tak, že je voda pomocí kohoutu vypouštěna do zásobní nádoby.

Během celého měření byl obsah rozkladné baňky protřepáván, aby došlo k náležitému rozpuštění železa. Všechna měření trvala 10 minut. Po uplynutí doby měření byla odečtena a zaznamenána hodnota z levé trubice vápnoměru.

Vliv inhibitoru na objem vodíku vznikajícího při rozpouštění částic železa kyselinou fosforečnou v pojivu lze vyjádřit pomocí účinnosti inhibitoru U . Tato vlastnost je definována jako poměr objemu vodíku, jehož vzniku bylo inhibitorem zamezeno k objemu vodíku, který vzniká v průběhu reakce neaditivovaného pojiva s plnivem. Tyto vztahy znázorňuje následující rovnice:

$$U = 100 \cdot \frac{V_p - V_{pm}}{V_p} = 100 \cdot \frac{\Delta V}{V_p} \quad [\%] \quad (20)$$

V_p je objemu vodíku vznikající v průběhu reakce neaditivovaného pojiva s plnivem.

V_{pm} je objemu vodíku vznikající reakcí pojiva a inhibitoru s plnivem.

ΔV je objemu vodíku, jehož vzniku bylo pomocí inhibitoru zamezeno.

4.2.2 Potenciometrie

Potenciometrie je elektrochemická metoda, jejíž podstatou je měření rovnovážného napětí galvanického článku. Článek se skládá z měrné (indikační) a srovnávací (referentní) elektrody. Potenciál měrné elektrody závisí na koncentraci sledované látky, potenciál srovnávací elektrody je konstantní. Rozdíl těchto potenciálů je rovnovážné napětí, které je úměrné koncentraci sledované látky.²¹

Celková doba jednoho měření činila 20 minut. V první polovině času bylo proměřováno samotné pojivo či směs pojiva a inhibitoru. Po uplynutí této doby bylo pojivo smícháno s částicemi železa nebo kamenivem a opět stejně dlouhou dobu proměřováno. Naměřené hodnoty potenciálu byly odečítány v intervalu 20 sekund a poté zpracovány v programu MS Excel.

4.2.3 Laserový analyzátor velikosti částic

Pro určení granulometrie částic železa byl využit laserový analyzátor velikosti částic HELOS KR od firmy SympaTEC. Tento přístroj slouží k měření velikosti částic práškových a suspenzních vzorků pomocí laserové difrakce od 0,1 do 1 700 μm . Vzorek je možné dispergovat mokrým i suchým způsobem. Při měření mokrým způsobem lze kromě vody použít také jiná rozpouštědla (např. organická). Dále je možné si pro měření vybrat ze tří objektivů s různými rozlišeními.

Velkou výhodou je krátká doba měření a přehledně zpracovaná výstupní data ve formě diferenciální a integrální distribuční funkce.



Obrázek č. 11: Laserový analyzátor velikosti částic HELOS KR²²

4.2.4 Rentgenová difrakční analýza

Metoda rentgenové difrakční analýzy je založena na interferenci vznikající při interakci záření s pevnou krystalickou látkou. Při dopadu monochromatického rentgenového záření na krystal dojde k difrakci v případě, že je splněna Braggova podmínka, které je definována následujícím vztahem:

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (21)$$

Kde λ je vlnová délka rentgenového záření, n je celé číslo, d_{hkl} je vzdálenost dvou sousedních rovin v krystalu a θ je úhel difrakce rentgenového záření.

Rentgenovou difrakční analýzu lze použít pouze k identifikaci krystalických fází. Proměření vzorků železa bylo provedeno na rentgenovém difraktometru EMPYREAN.



Obrázek č. 12: Rentgenový difraktometr EMPYREAN²³

4.2.5 Skenovací elektronová mikroskopie

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) je metoda určená k pozorování povrchů různých pevných materiálů. Na každé místo vzorku je zaměřen úzký paprsek elektronů. Interakcí dopadajících elektronů s materiálem vzorku vznikají různě detekovatelné složky. Jak se paprsek pohybuje po vzorku, mění se podle charakteru povrchu úroveň signálu v detektoru. Výsledný obraz je tvořen pomocí těchto signálů, které bývají označovány jako sekundární, tzn. odražené nebo sekundární elektrony. Detekcí sekundárních signálů je možné kromě povrchu určit např. prvkové složení preparátu v dané oblasti a při porovnání s vhodným standardem určit i kvantitativní zastoupení jednotlivých prvků.

Skenovacím elektronovým mikroskopem JEOL JSM-7600F byl proměřen vzorek bauxitu. Přístroj je zobrazen na následujícím obrázku.



Obrázek č. 13: Skenovací elektronový mikroskop
JEOL JSM-7600F²⁴

4.2.6 Rentgenová fluorescenční spektrometrie

Rentgenová fluorescenční spektrometrie je metoda, která používá měření intenzity fluorescenčního záření emitovaného prvky s protonovým číslem mezi 9 (F) a 92 (U) excitovanými primárním rentgenovým zářením. Intenzita fluorescence emitovaná daným prvkem závisí na koncentraci tohoto prvku ve vzorku a také na absorpci dopadajícího a fluorescenčního záření maticí vzorku.

Pomocí rentgenového fluorescenčního spektroskopu XENOMETRICS EX-6600 SSD byla provedena kvantitativní analýza experimentálního pojiva.

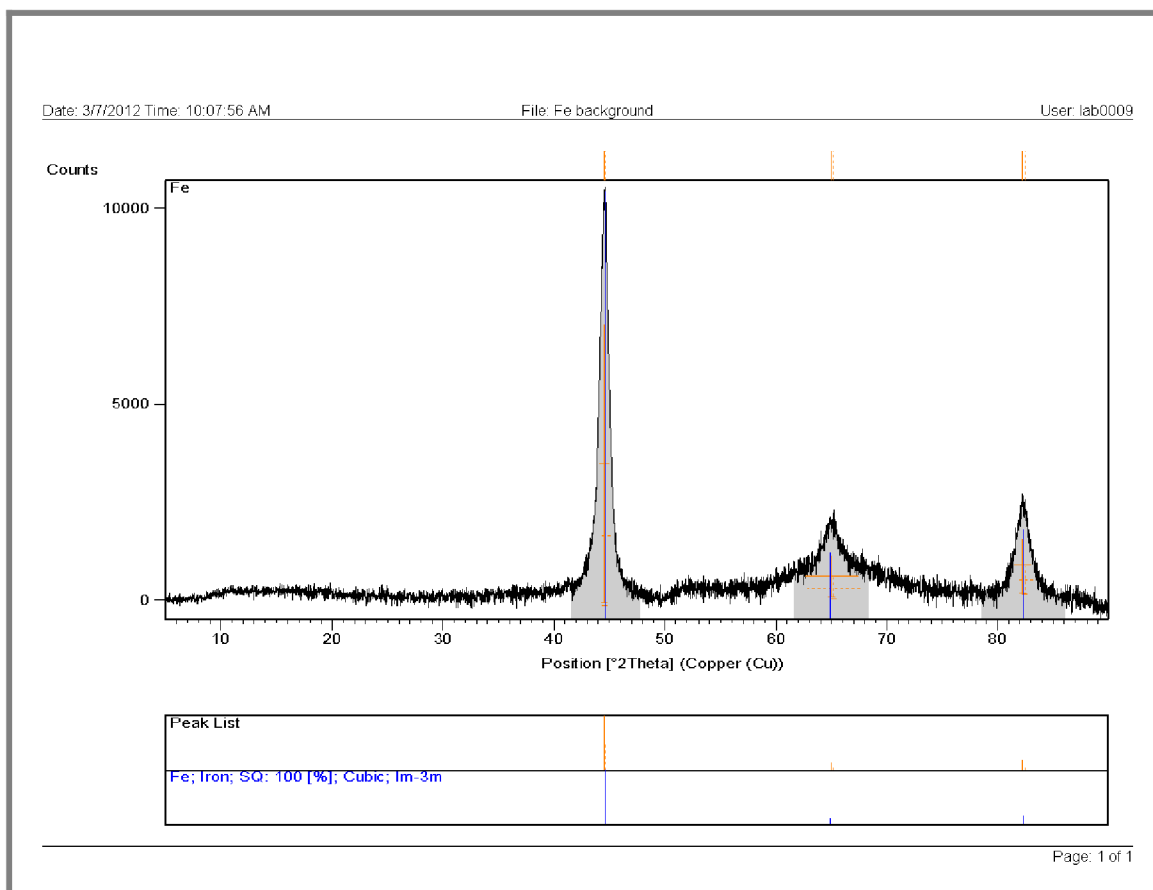


Obrázek č. 14: Rentgenový fluorescenční spektroskop
XENOMETRICS EX-6600 SSD ²⁵

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

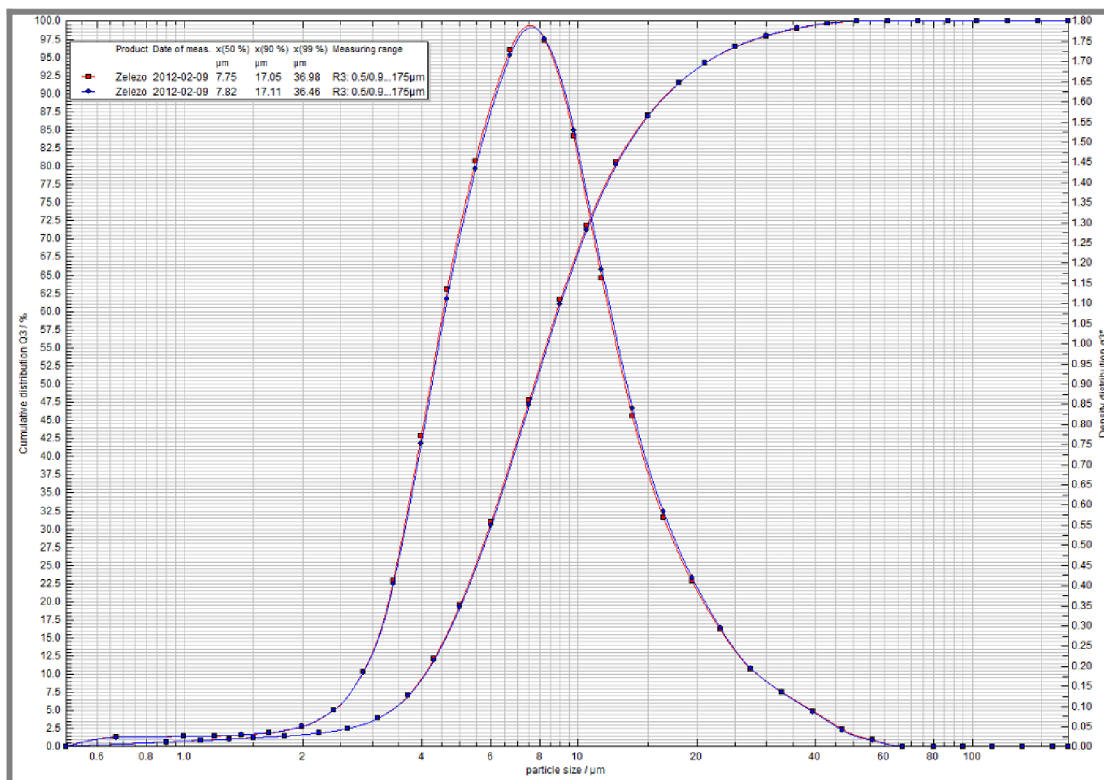
5.1 Analýza práškového železa

Pro zjednodušení systému bylo použito práškové pentakarbonylové železo, u kterého se předpokládá vysoká čistota. Pro ověření, zda nedošlo k znehodnocení kovu nebo k znečištění, byla provedena rentgenová difrakční analýza, která ukázala, že ve vzorku je skutečně pouze čisté železo.



Obrázek č. 15: Výstup rentgenové difrakční analýzy železa

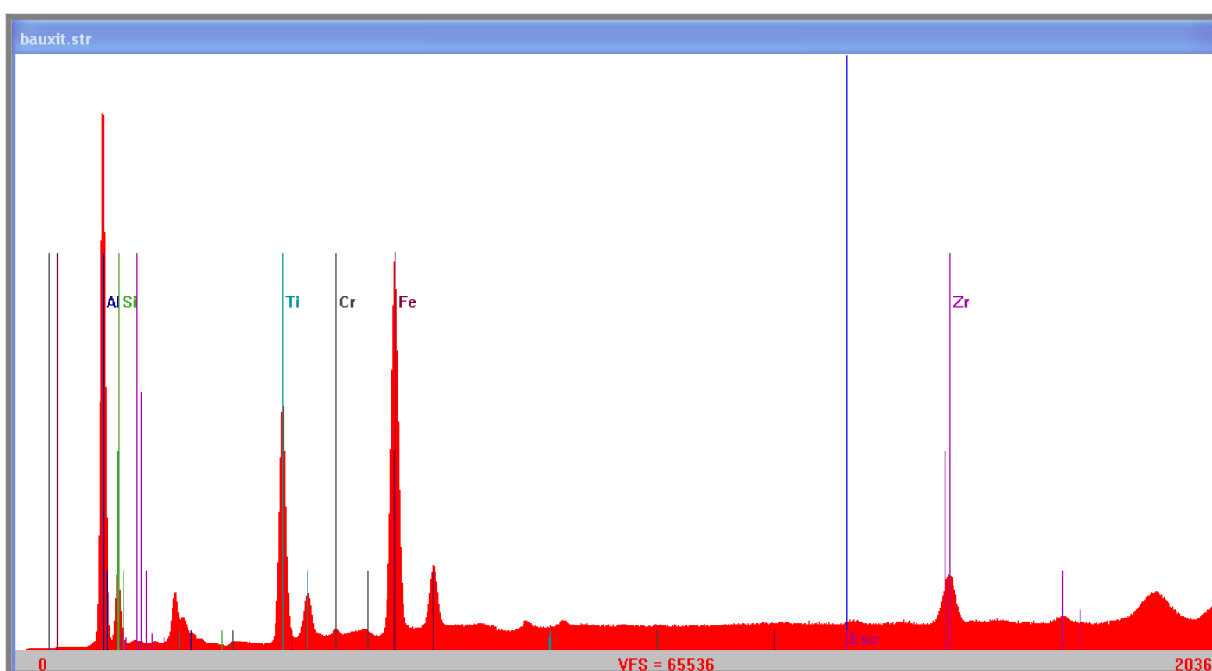
Dodavatel neudává velikost částic, proto byl vzorek používaného železa změřen laserovým analyzátozem. Výsledkem je integrální a diferenciální distribuční křivka, ze které vyplývá, že největší zastoupení mají částice o velikosti přibližně 8 μm a maximální velikost částice je asi 36,5 μm .



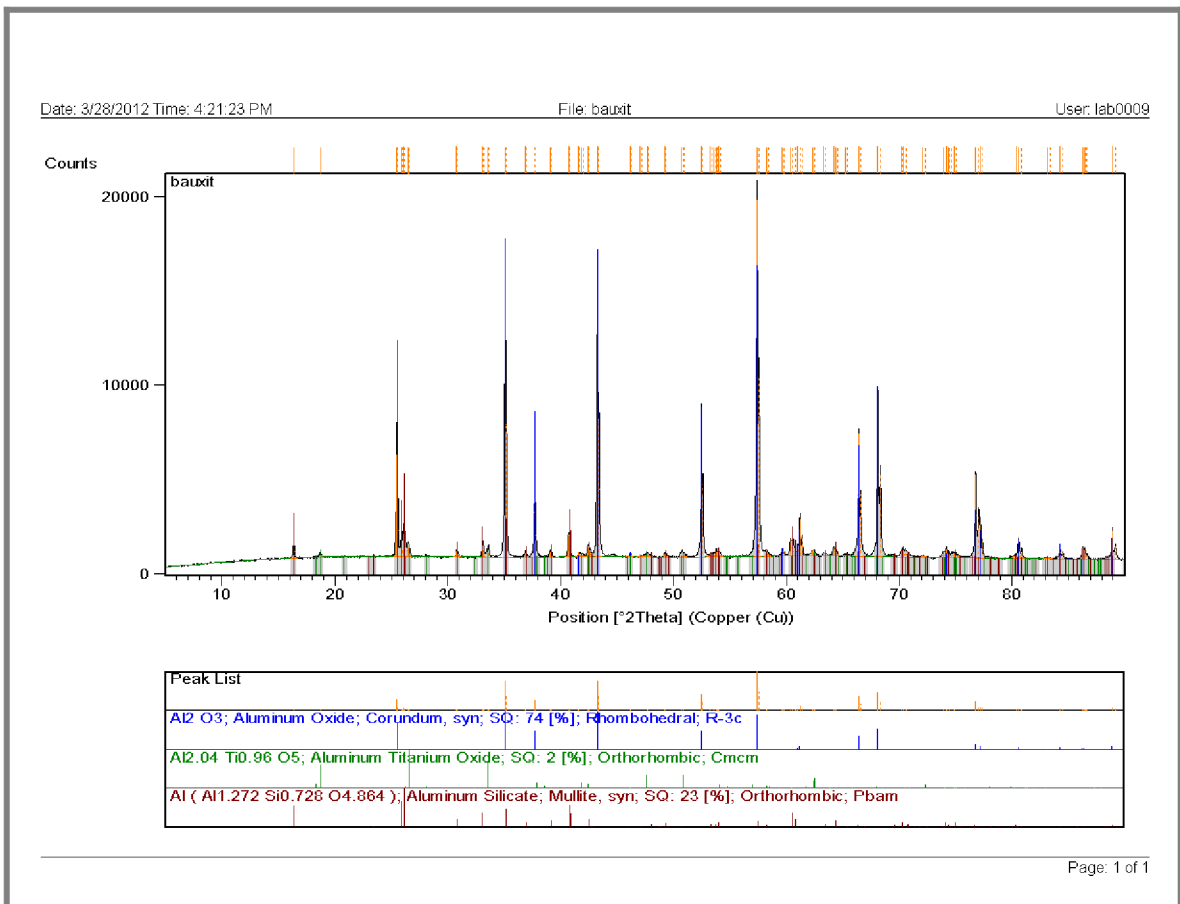
Obrázek č. 16: Integrální a diferenciální distribuční křivka velikosti částic práškového železa

5.2 Analýza bauxitu

Pro srovnání modelového a reálného systému byl použit bauxit s obsahem částic železa pocházejících z mlecích koulí. Přítomnost železa byla ověřena rentgenovou fluorescenční spektrometrií a rentgenovou difrakční analýzou.

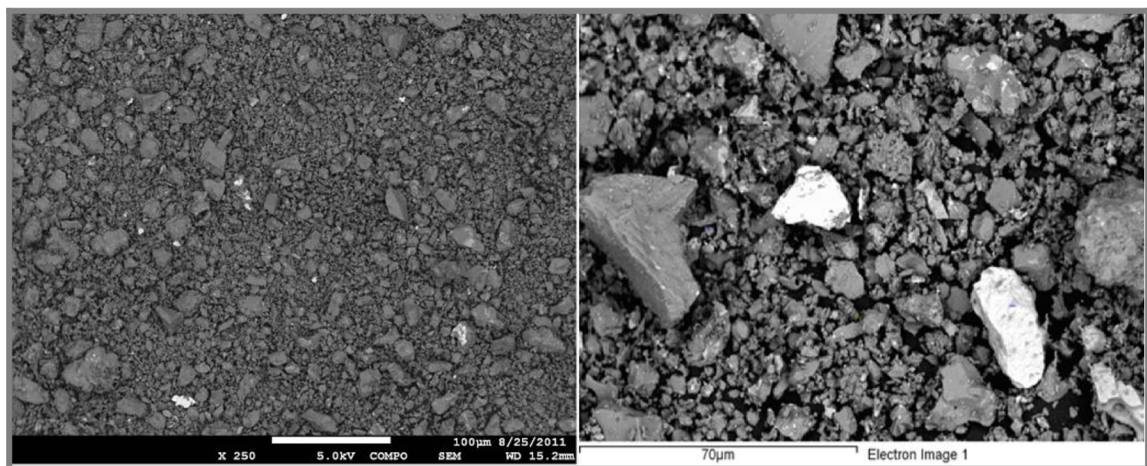


Obrázek č. 17: Výstup rentgenové fluorescenční spektrometrie bauxitu



Obrázek č. 18: Výstup rentgenové difrakční analýzy bauxitu

Pomocí skenovací elektronové mikroskopie byl získán snímek povrchu bauxitu, na kterém je také patrná přítomnost železa (nejsvětější částice) a dále bylo prokázáno, že se skutečně jedná o železo otěrové.



Obrázek č. 19: Výstup skenovací elektronové mikroskopie bauxitu

5.3 Příprava modelového pojiva

Roztok modelového pojiva byl připraven rozpuštěním $\text{Al}(\text{OH})_3$ v roztoku kyseliny fosforečné. Roztok kyseliny fosforečné vznikl smícháním 300 ml 85% H_3PO_4 se 100 ml destilované vody. Tento roztok byl nejprve ve vodní lázni zahřát na 80 °C a poté v něm bylo po malých částech rozpuštěno 114,1 g $\text{Al}(\text{OH})_3$. Po rozpuštění celého množství hydroxidu hlinitého byl celkový objem připravovaného pojiva zvýšen přibližně na 800 ml, aby byla snížena jeho viskozita a bylo možné jej přefiltrovat. Následně byl tento roztok zfiltrován za sníženého tlaku na Büchnerově nálevce. Přefiltrované pojivo bylo přelito do odměrné baňky a doplněno destilovanou vodou na 1000 ml.

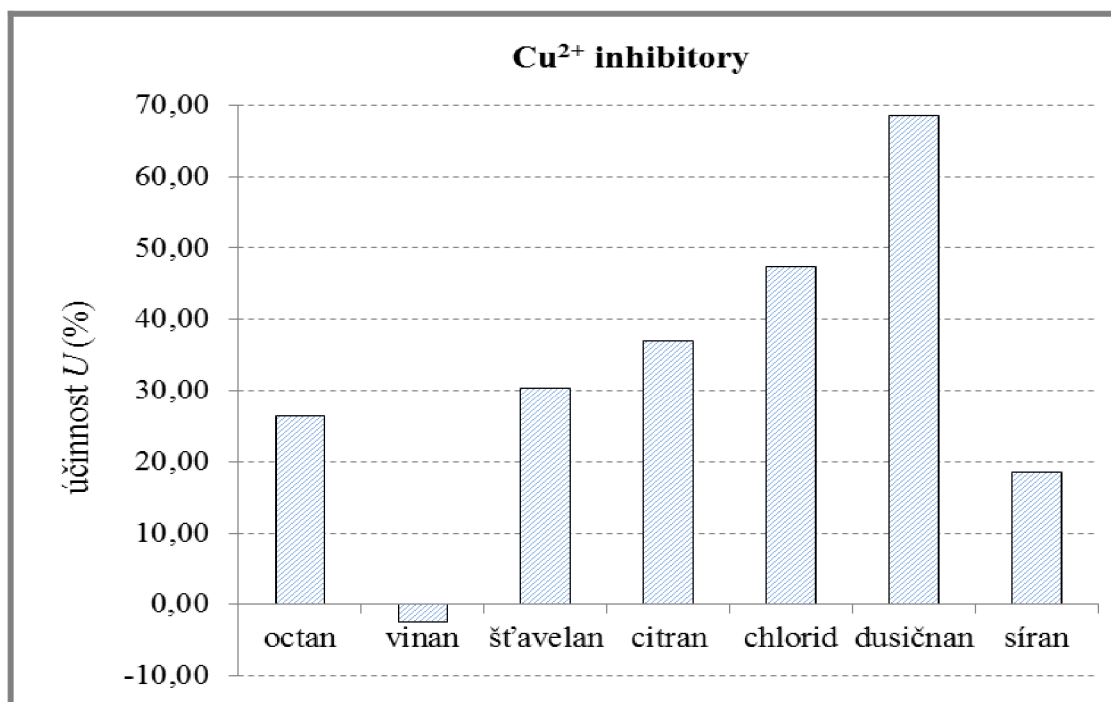
5.4 Testování účinnosti inhibitorů

Účinnost inhibitorů byla testována na vápnoměru dle Janka. Na měření bylo používáno 10 ml pojiva a 0,2 g práškového pentakarbonylového železa. Tato množství byla zvolena tak, aby pojiva bylo co možná nejmenší množství, ale zároveň aby toto množství postačovalo na rozpuštění optimálních množství inhibitorů.

Celkem bylo testováno 14 různých inhibitorů. Jednotlivé navážky a množství vyvinutého vodíku jsou shrnuty v následujících tabulkách.

Tabulka č. 4: Porovnání účinnosti měďnatých inhibitorů s různým aniontem

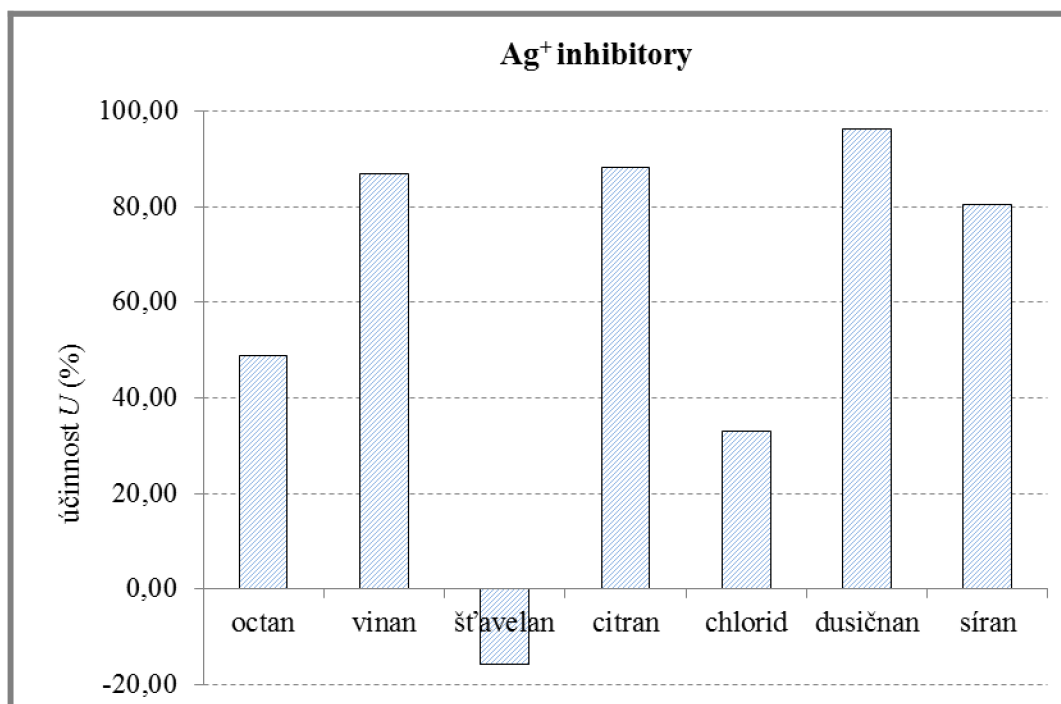
Inhibitor	Navážka (g)	Molární hmotnost ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	Látkové množství (mol)		Množství vyvinutého H_2	Účinnost (%)
			Kationt	Aniont		
čisté pojivo					0,76	
octan měďnatý	0,107	199,70	$5,35 \cdot 10^{-4}$	$5,35 \cdot 10^{-4}$	0,56	26,3
vinan měďnatý	0,113	211,54	$5,35 \cdot 10^{-4}$	$5,35 \cdot 10^{-4}$	0,78	-2,6
šťavelan měďnatý	0,081	151,54	$5,35 \cdot 10^{-4}$	$5,35 \cdot 10^{-4}$	0,53	30,2
citran měďnatý	0,101	568,84	$1,61 \cdot 10^{-3}$	$3,57 \cdot 10^{-4}$	0,48	36,8
chlorid měďnatý	0,091	170,47	$5,35 \cdot 10^{-4}$	$1,07 \cdot 10^{-3}$	0,40	47,3
dusičnan měďnatý	0,129	241,60	$5,35 \cdot 10^{-4}$	$1,07 \cdot 10^{-3}$	0,24	68,4
síran měďnatý	0,085	159,60	$5,35 \cdot 10^{-4}$	$5,35 \cdot 10^{-4}$	0,62	18,4



Obrázek č. 20: Porovnání účinnosti měďnatých inhibitorů s různým aniontem

Tabulka č. 5: Porovnání účinnosti stříbrných inhibitorů s různým aniontem

Inhibitor	Navážka (g)	Molární hmotnost (g · mol ⁻¹)	Látkové množství (mol)		Množství vyvinutého H ₂	Účinnost (%)
			Kationt	Aniont		
čisté pojivo					0,76	
octan stříbrný	0,108	166,91	$6,49 \cdot 10^{-4}$	$6,48 \cdot 10^{-4}$	0,39	48,6
vinan stříbrný	0,118	363,81	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$3,24 \cdot 10^{-4}$	0,10	86,8
šťavelan stříbrný	0,099	303,76	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$3,24 \cdot 10^{-4}$	0,88	-15,7
citran stříbrný	0,111	512,70	$1,95 \cdot 10^{-3}$	$2,16 \cdot 10^{-4}$	0,09	88,1
chlorid stříbrný	0,093	143,32	$6,49 \cdot 10^{-4}$	$1,29 \cdot 10^{-3}$	0,51	32,8
dusičnan stříbrný	0,110	169,87	$6,49 \cdot 10^{-4}$	$6,48 \cdot 10^{-4}$	0,03	96,1
síran stříbrný	0,101	311,80	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$3,24 \cdot 10^{-4}$	0,15	80,2



Obrázek č. 21: Porovnání účinnosti stříbrných inhibitorů s různým aniontem

V následující tabulce jsou uvedeny disociační konstanty kyselin, od kterých jsou odvozeny proměřované anionty a také údaje o sledování rozpustnosti inhibitorů v modelovém pojiu.

Tabulka č. 6: Disociační konstanty kyselin a sledování rozpustnosti měďnatých inhibitorů v pojiu

Inhibitor	Látkové množství aniontu (mol)	Účinnost (%)	pK _{a1}	pK _{a2}	pK _{a3}	Rozpustnost
octan měďnatý	$5,35 \cdot 10^{-4}$	26,3	4,76			zcela rozpustný
vinan měďnatý	$5,35 \cdot 10^{-4}$	-2,6	3,01			velká část nerozpuštěna
šťavelan měďnatý	$5,35 \cdot 10^{-4}$	30,2	1,27	4,27		velká část nerozpuštěna
citran měďnatý	$3,57 \cdot 10^{-4}$	36,8	3,15	4,77	6,40	malá část zůstala nerozpuštěna
chlorid měďnatý	$1,07 \cdot 10^{-3}$	47,3	-8,00			velmi malá část nerozpuštěna
dusičnan měďnatý	$1,07 \cdot 10^{-3}$	68,4	-1,40			zcela rozpustný
síran měďnatý	$5,35 \cdot 10^{-4}$	18,4	-0,40	1,92		velmi malá část nerozpuštěna

Tabulka č. 7: Disociační konstanty kyselin a sledování rozpustnosti stříbrných inhibitorů v pojivu

Inhibitor	Látkové množství aniontu (mol)	Účinnost (%)	pK _{a1}	pK _{a2}	pK _{a3}	Rozpustnost
octan stříbrný	$6,48 \cdot 10^{-4}$	48,6	4,76			velmi malá část nerozpuštěná
vinan stříbrný	$3,24 \cdot 10^{-4}$	86,8	3,01			velmi malá část nerozpuštěná
šřavelan stříbrný	$3,24 \cdot 10^{-4}$	-15,7	1,27	4,27		velká část nerozpuštěná
citran stříbrný	$2,16 \cdot 10^{-4}$	88,1	3,15	4,77	6,40	část zůstala nerozpuštěná
chlorid stříbrný	$1,29 \cdot 10^{-3}$	32,8	-8,00			téměř nerozpustný
dusičnan stříbrný	$6,48 \cdot 10^{-4}$	96,1	-1,40			velmi malá část nerozpuštěná
síran stříbrný	$3,24 \cdot 10^{-4}$	80,2	-0,40	1,92		velmi malá část nerozpuštěná

Z tabulek číslo 6 a 7 lze vypožorovat, že s rostoucí rozpustností inhibitoru v modelovém pojivu se zvyšuje také účinnost tohoto inhibitoru. Tuto závislost lze sledovat především u stříbrných inhibitorů, u měďnatých není příliš výrazná. Předpokládá se, že rozpustnost inhibitorů bude určitým způsobem korespondovat s disociačními konstantami kyselin, od kterých jsou odvozeny používané anionty.

Na základě výše uvedených výsledků měření byly vybrány 3 měďnaté a 3 stříbrné inhibitory, u kterých byly prováděny další zkoušky.

5.4.1 Inhibitory s Cu²⁺ kationtem

U vybraných inhibitorů byly proměřeny koncentrační řady pro stanovení optimálního množství. Z inhibitorů obsahujících měďnatý kationt byl vybrán dusičnan měďnatý, chlorid měďnatý a octan měďnatý. Inhibitory byly vybírány podle jejich účinnosti a rozpustnosti. Dále byl výběr směřován tak, aby mezi vybranými inhibitory měly zastoupení jak anorganické, tak také organické anionty.

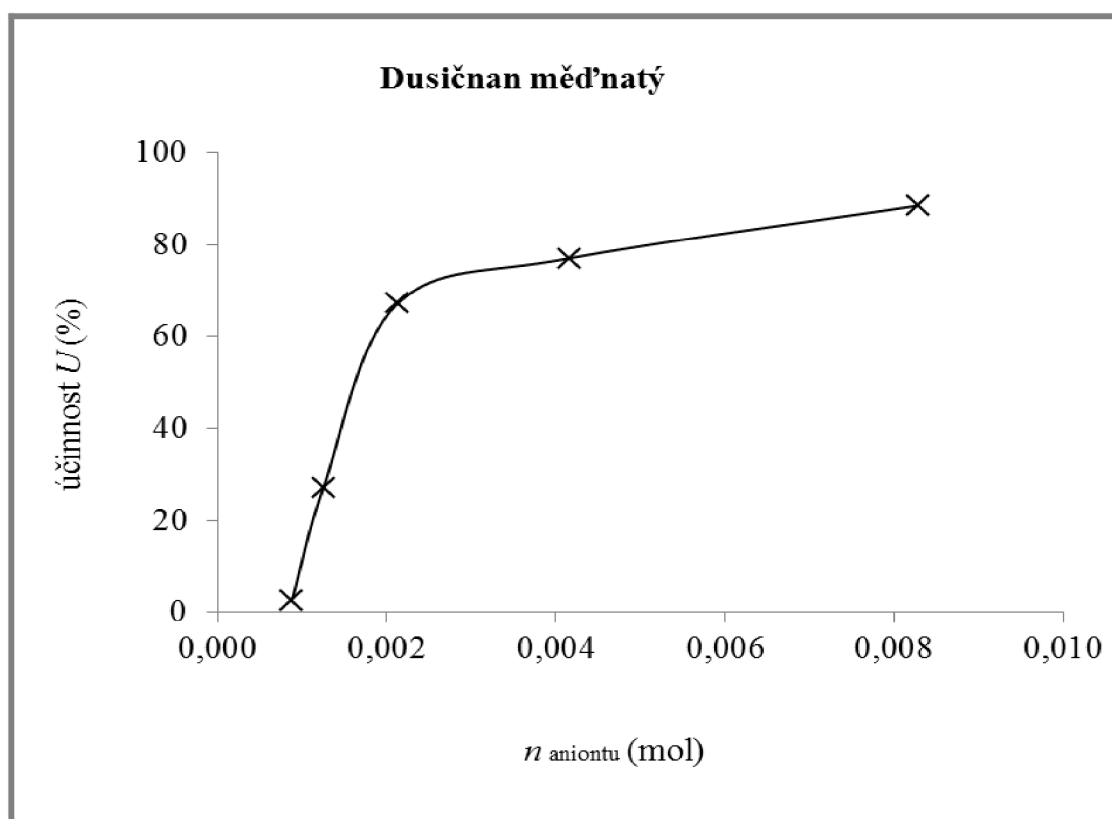
Pro tato měření musela být upravena množství pojiva a železa. Při měření koncentračních řad bylo používáno 20 ml fosfátového pojiva a 0,50 g práškového pentakarbonylového železa. Výsledky měření jsou uvedeny v následujících tabulkách. Závislosti účinností inhibitorů na látkových množstvích aniontů inhibitorů byly vyneseny do grafů.

Při měření vývinu vodíku v 20 ml pojiva bez přídavku inhibitoru s 0,50 g železa bylo na vápnoměru dle Janka odečteno 1,22.

Tabulka č. 8: Optimalizace množství přídavku dusičnanu měďnatého

Dusičnan měďnatý					
Navážka (g)	n_{aniontu}	Vývin	Účinnost (%)	Barva	Rozpustnost
0,106	$8,775 \cdot 10^{-4}$	1,19	2,46	světlá modrá, čirá	zcela rozpuštěno
0,151	$1,250 \cdot 10^{-3}$	0,89	27,05	světlá modrá, čirá	zcela rozpuštěno
0,257	$2,127 \cdot 10^{-3}$	0,40	67,21	světlá modrá, čirá	zcela rozpuštěno
0,502	$4,156 \cdot 10^{-3}$	0,28	77,05	světlá modrá, čirá	zcela rozpuštěno
1,000	$8,278 \cdot 10^{-3}$	0,14	88,52	světlá modrá, čirá	zcela rozpuštěno

Po smíchání roztoku pojiva a inhibitoru s železem došlo v průběhu 2. až 3. minuty ke skokovému přechodu barvy železa z tmavohnědé (černé) na hnědočervenou. Tato změna barvy byla pravděpodobně způsobena oxidací železa. Při navážce 0,502 g dusičnanu měďnatého a vyšších došlo v průběhu 7. minuty k úplnému zastavení vývinu plynu.

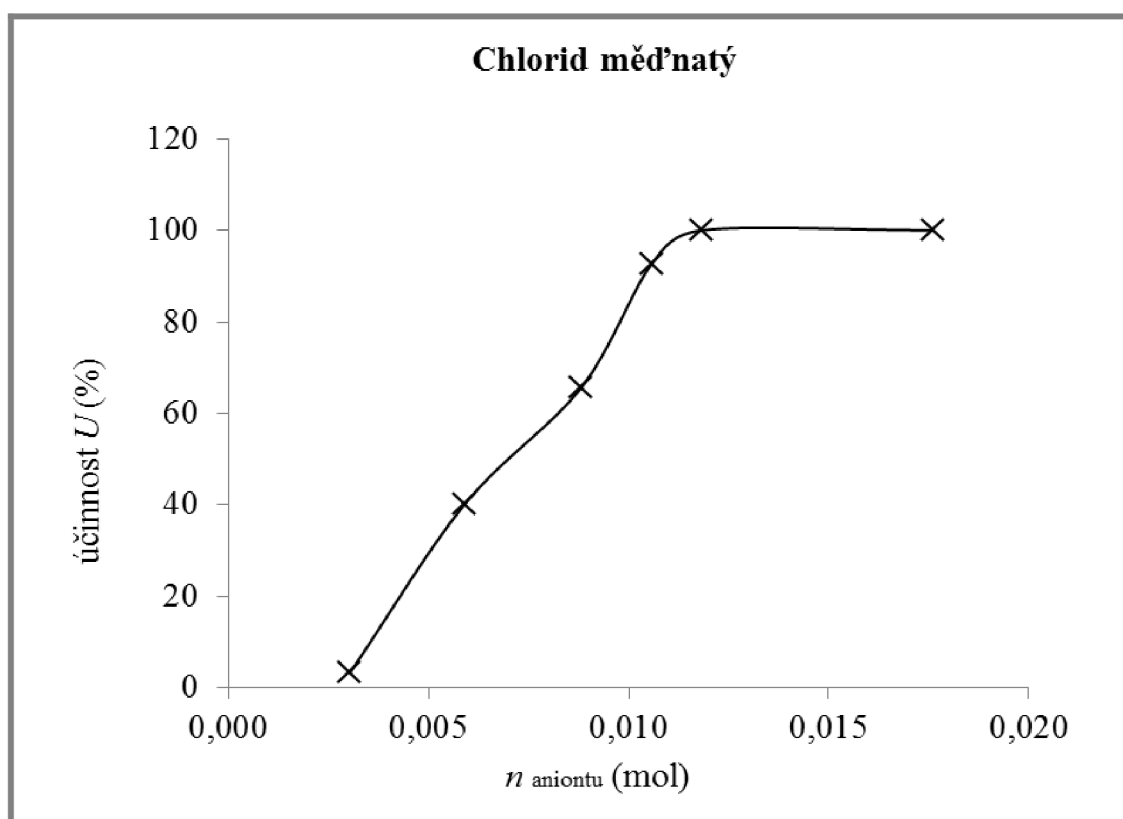


Obrázek č. 22: Graf závislosti účinnosti dusičnanu měďnatého na látkovém množství aniontu

Tabulka č. 9: Optimalizace množství přídavku chloridu měďnatého

Chlorid měďnatý					
Navážka (g)	n_{aniontu}	Vývin	Účinnost (%)	Barva	Rozpustnost
0,258	$3,027 \cdot 10^{-3}$	1,18	3,28	světle modrá, čirá	zcela rozpuštěno
0,503	$5,901 \cdot 10^{-3}$	0,73	40,16	světle modrá, čirá	zcela rozpuštěno
0,751	$8,811 \cdot 10^{-3}$	0,42	65,57	modrá, čirá	zcela rozpuštěno
0,901	$1,057 \cdot 10^{-2}$	0,09	92,62	modrá, čirá	zcela rozpuštěno
1,009	$1,184 \cdot 10^{-2}$	0,00	100,00	modrá, čirá	zcela rozpuštěno

Smícháním modifikovaného pojiva se železem vznikla tmavá suspenze. U všech měření nedocházelo v prvních minutách k žádnému vývinu plynu. Poté došlo opět ke skokové změně barvy železa na červenohnědou a s touto změnou byl zaznamenán také počátek vývinu plynu. Počátek změny se s rostoucí hmotností navážky oddaloval (např. při navážce 0,503 g CuCl_2 došlo k oxidaci železa v průběhu 5. minuty, při navážce 0,901 g CuCl_2 došlo k oxidaci až v 9. minutě).

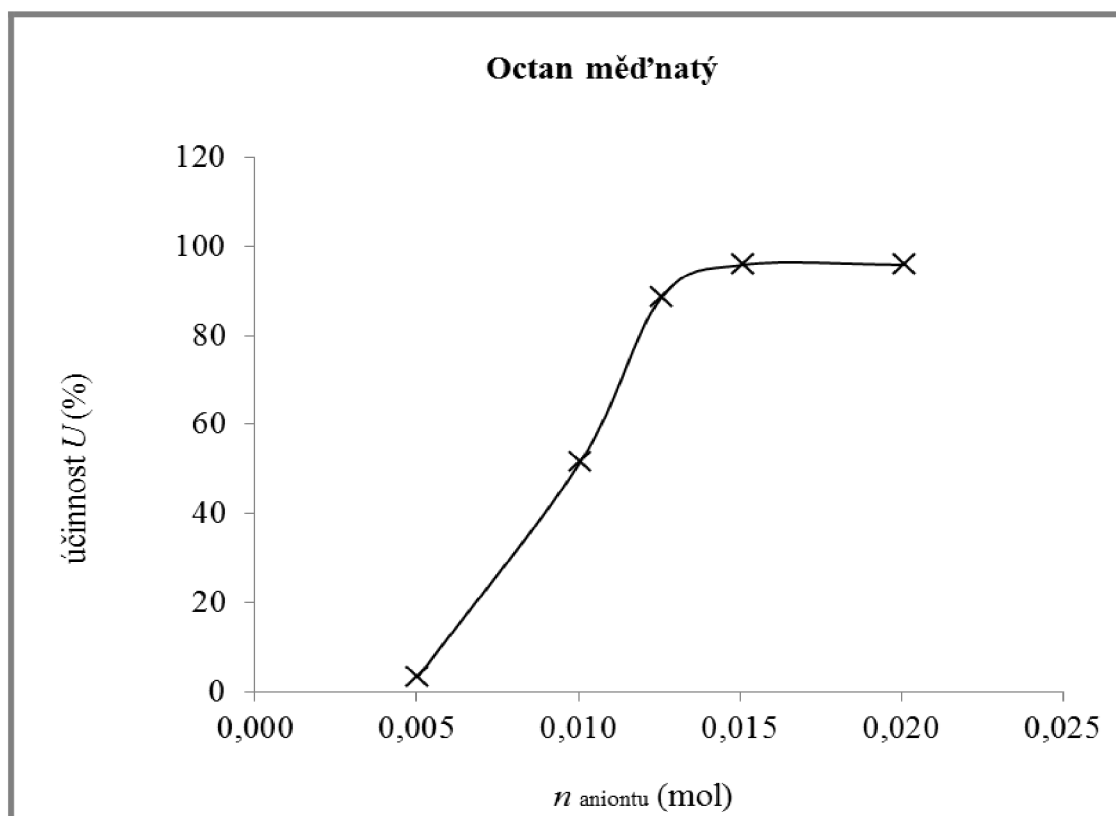


Obrázek č. 23: Graf závislosti účinnosti chloridu měďnatého na látkovém množství aniontu

Tabulka č. 10: Optimalizace množství přídavku octanu měďnatého

Octan měďnatý					
Navážka (g)	n_{aniontu}	Vývin	Účinnost (%)	Barva	Rozpustnost
0,502	$5,028 \cdot 10^{-3}$	1,18	3,28	světle modrá, čirá	velmi malá část zůstala nerozpuštěna
1,005	$1,007 \cdot 10^{-2}$	0,59	51,64	modrá, čirá	malá část zůstala nerozpuštěna
1,255	$1,257 \cdot 10^{-2}$	0,14	88,52	modrá, čirá	malá část zůstala nerozpuštěna
1,509	$1,511 \cdot 10^{-2}$	0,05	95,90	modrá, čirá	malá část zůstala nerozpuštěna
2,008	$2,011 \cdot 10^{-2}$	0,05	95,90	tmavě modrá až zelená	malá část zůstala nerozpuštěna

Průběh tohoto měření byl podobný předchozímu. Po smíchání modifikovaného pojiva se železem opět po určité době docházelo ke skokové barevné změně železa a zrychlení vývinu vodíku. V tomto případě však docházelo k oxidaci železa nejpozději ve třetí minutě, tedy podstatně rychleji než v předchozím případě. Použití octanového aniontu navíc zapříčinilo značný zápach roztoku pojiva.



Obrázek č. 24: Graf závislosti účinnosti octanu měďnatého na látkovém množství aniontu

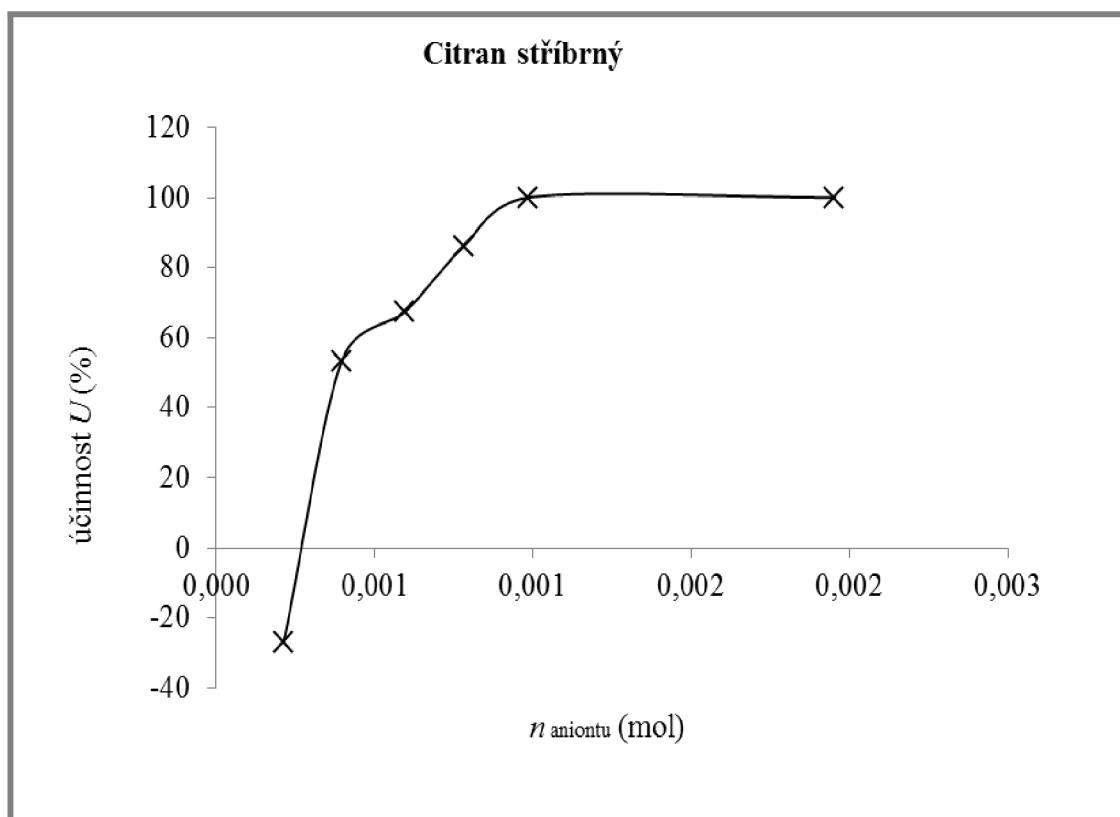
5.4.2 Inhibitory s Ag^+ kationtem

Ze skupiny inhibitorů se stříbrným kationtem byly pro proměření koncentračních řad vybrány tyto inhibitory: citran stříbrný, octan stříbrný a dusičnan stříbrný. Také v tomto případě byly inhibitory voleny podle účinnosti a rozpustnosti a opět tak, aby byly zastoupeny anorganické i organické anionty.

Tabulka č. 11: Optimalizace množství přídavku citranu stříbrného

Citran stříbrný					
Navážka (g)	n_{aniontu}	Vývin	Účinnost (%)	Barva	Rozpustnost
0,109	$2,126 \cdot 10^{-4}$	1,55	-27,05	šedá, zakalená	zcela rozpuštěno
0,203	$3,959 \cdot 10^{-4}$	0,57	53,28	šedá, zakalená	zcela rozpuštěno
0,305	$5,949 \cdot 10^{-4}$	0,40	67,21	šedá, zakalená	zcela rozpuštěno
0,505	$9,850 \cdot 10^{-4}$	1,07	100,00	šedo-žlutá	malá část nerozpuštěna
1,000	$1,950 \cdot 10^{-3}$	0,00	100,00	šedo-žlutá	malá část nerozpuštěna

Suspenze modifikovaného pojiva a železa měla šedou barvu. U žádného z měření nedošlo k barevné změně železa, ale v jeho blízkosti bylo možné sledovat tvorbu velkého množství bublinek.

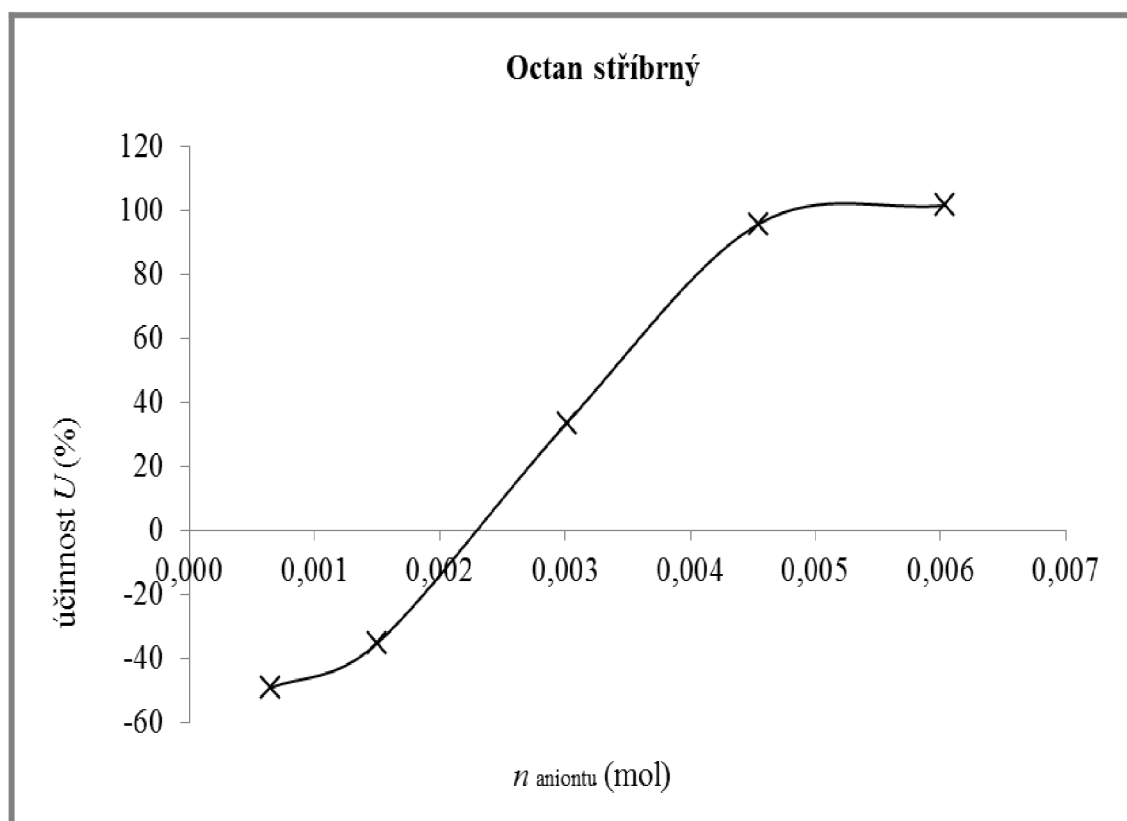


Obrázek č. 25: Graf závislosti účinnosti citranu stříbrného na látkovém množství aniontu

Tabulka č. 12: Optimalizace množství přidavku octanu stříbrného

Octan stříbrný					
Navážka (g)	n_{aniontu}	Vývin	Účinnost (%)	Barva	Rozpustnost
0,108	$6,471 \cdot 10^{-4}$	1,82	-49,18	světle žluto-hnědá, zakalená	zcela rozpustné
0,250	$1,498 \cdot 10^{-3}$	1,65	-35,25	žluto-hnědá	malá část nerozpuštěna (žluté kousky octanu)
0,503	$3,014 \cdot 10^{-3}$	0,81	33,61	žluto-hnědá	malá část nerozpuštěna (žluté kousky octanu)
0,759	$4,547 \cdot 10^{-3}$	0,05	95,90	špinavá žlutá	velká část nerozpuštěna
1,007	$6,033 \cdot 10^{-3}$	-0,02	101,64	špinavá žlutá	velká část nerozpuštěna

Průběh měření s octanem stříbrným byl velmi podobný předchozímu. Také v tomto případě nebyla zpozorována žádná změna železa, ale docházelo k tvorbě bublinek v okolí železných částic.

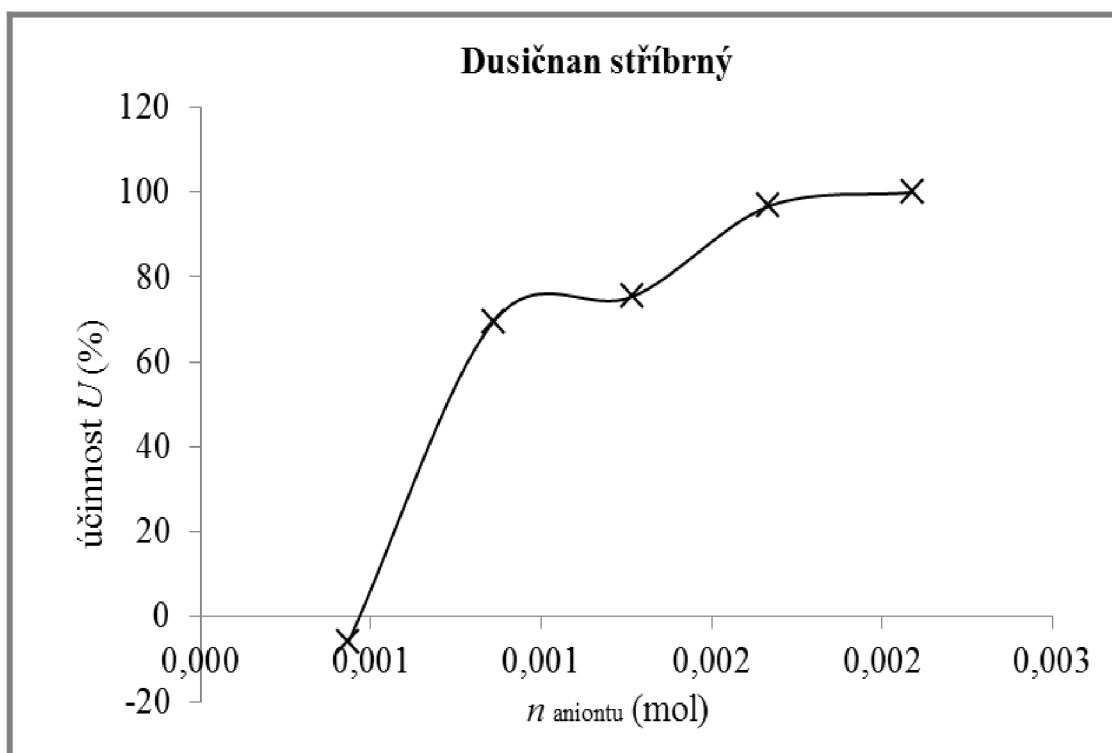


Obrázek č. 26: Graf závislosti účinnosti octanu stříbrného na látkovém množství aniontu

Tabulka č. 13: Optimalizace množství přidavku dusičnanu stříbrného

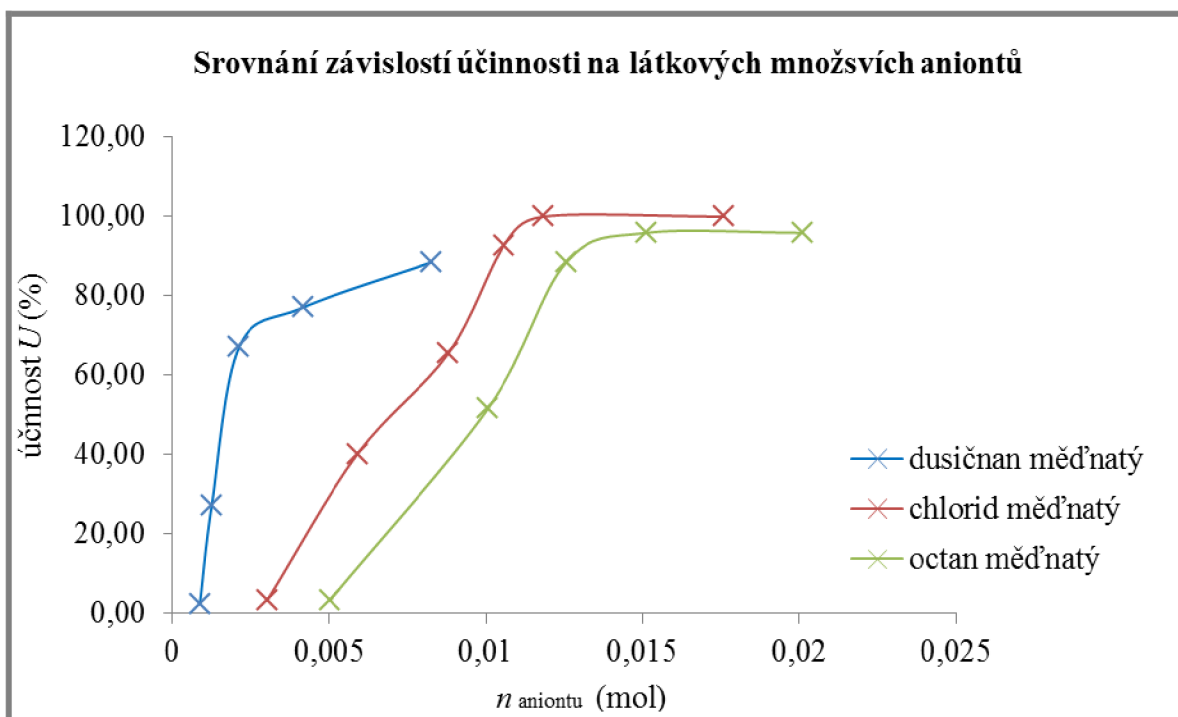
Dusičnan stříbrný					
Navážka (g)	n_{aniontu}	Vývin	Účinnost (%)	Barva	Rozpuštěnost
0,105	$4,346 \cdot 10^{-4}$	1,29	-5,74	bílá, zakalená	zcela rozpuštěno
0,208	$8,609 \cdot 10^{-4}$	0,37	69,67	bílá, zakalená	zcela rozpuštěno
0,306	$1,267 \cdot 10^{-3}$	0,30	75,41	bílá, zakalená	zcela rozpuštěno
0,403	$1,668 \cdot 10^{-3}$	0,04	96,72	bílá, zakalená	zcela rozpuštěno
0,505	$2,090 \cdot 10^{-3}$	0,00	100,00	bílá, zakalená	zcela rozpuštěno

Při tomto měření nebyla zpozorována žádná vizuální změna.

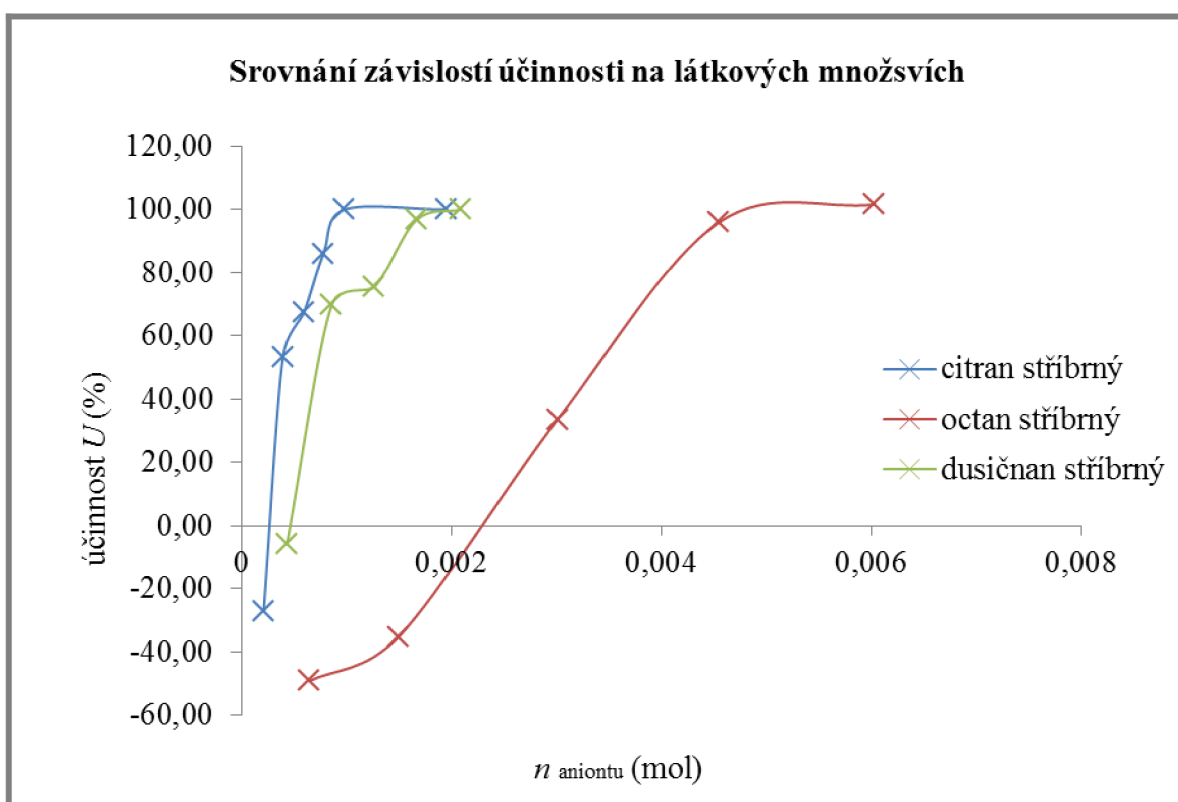


Obrázek č. 27: Graf závislosti účinnosti dusičnanu stříbrného na látkovém množství aniontu

V následujících dvou grafech jsou pro srovnání uvedeny všechny koncentrační řady obou skupin inhibitorů.



Obrázek č. 28: Srovnání koncentračních řad měďnatých inhibitorů



Obrázek č. 29: Srovnání koncentračních řad měďnatých inhibitorů

5.5 Srovnání reálného a modelového systému

Všechny inhibitory byly testovány ve zjednodušeném systému, který jenom z části odpovídá reálnému. Reálný systém by mohl nějakým způsobem ovlivňovat proces inhibice. Tuto skutečnost však bylo nutné ověřit. Pentakarbonylové železo bylo nahrazeno bauxitem, který obsahoval částice železa pocházející z mlecích koulí. Testování opět probíhalo s 20 cm³ pojiva a 0,50 g pentakarbonylového železa. Přibližně stejné množství železa obsahuje také 30 g bauxitu. K testování byly vybrány dva inhibitory: dusičnan měďnatý a citran stříbrný.

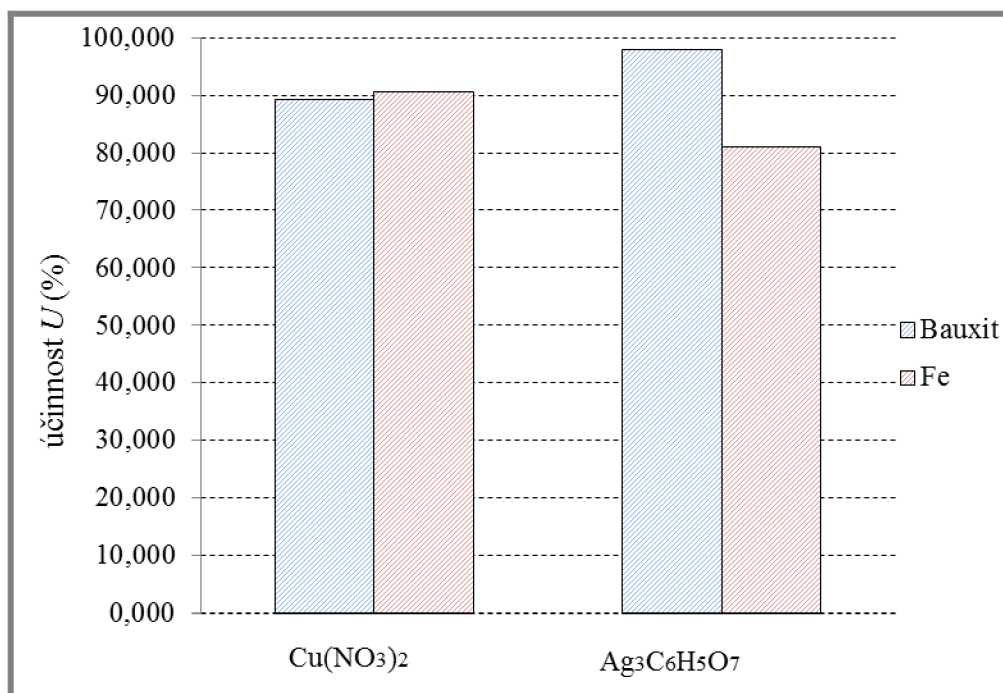
Tabulka č. 14: Srovnání reálného a experimentálního systému s inhibicí dusičnanem měďnatým

Dusičnan měďnatý					
Navážka inhibitoru (g)	Množství pojiva (cm ³)	Navážka Fe (g)	Navážka bauxitu (g)	Vývin	Účinnost (%)
–	20	0,50	–	1,05	–
–	20	–	30,0	0,93	–
0,306	20	0,50	–	0,20	90,5
0,309	20	–	30,0	0,10	89,2

Tabulka č. 15: Srovnání reálného a experimentálního systému s inhibicí citranem stříbrným

Citran stříbrný					
Navážka inhibitoru (g)	Množství pojiva (cm ³)	Navážka Fe (g)	Navážka bauxitu (g)	Vývin	Účinnost (%)
–	20	0,50	–	1,05	–
–	20	–	30,0	0,93	–
0,308	20	0,50	–	0,01	80,9
0,307	20	–	30,0	0,02	97,8

V následujícím grafu jsou shrnuty výsledky srovnání reálného a modelového systému s inhibicí dusičnanem měďnatým a citranem stříbrným. V případě dusičnanu měďnatého je účinnost se železem téměř stejná jako s bauxitem. V případě citranu stříbrného je účinnost s bauxitem asi o 7 % větší, to však mohlo být způsobeno tím, že přesný obsah železa ve 30 g bauxitu není znám a tak mohl být menší než 0,50 g, což by ovlivnilo účinnost inhibitoru. V obou případech je inhibice velmi dobrá.

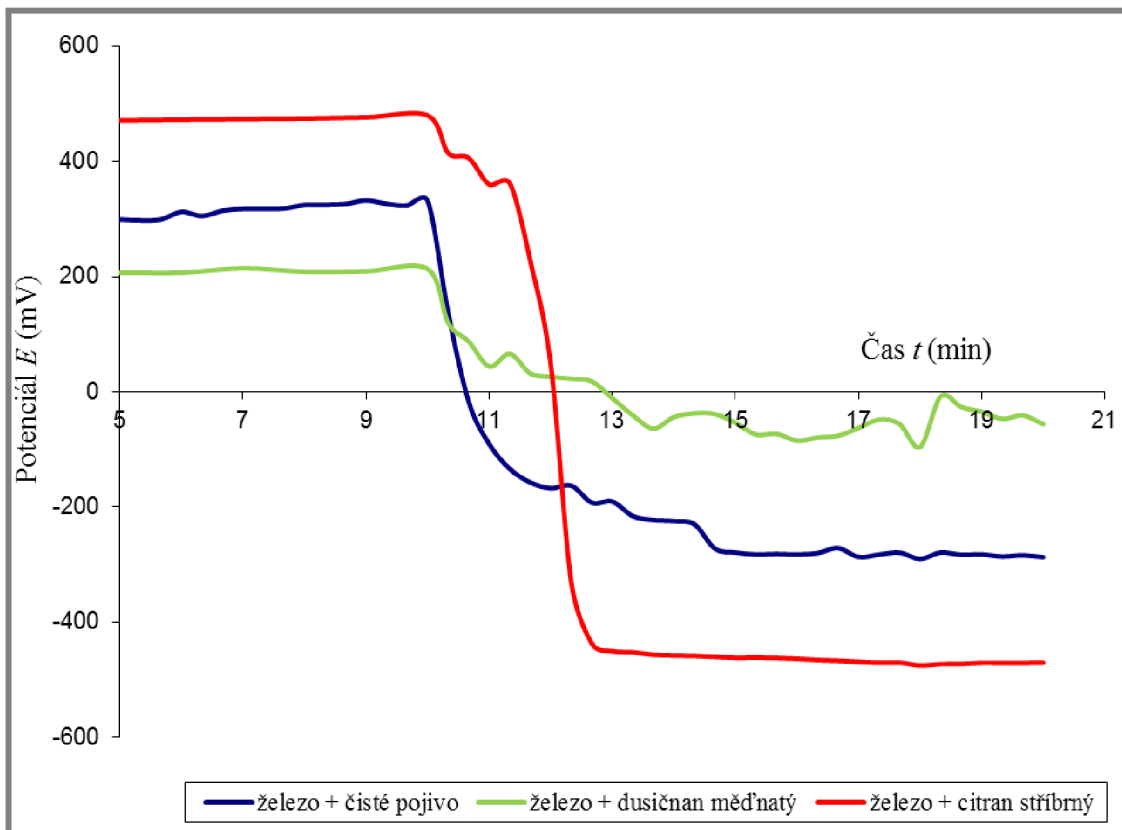


Obrázek č. 30: Srovnání účinností inhibitorů se železem a bauxitem s otěrovým železem

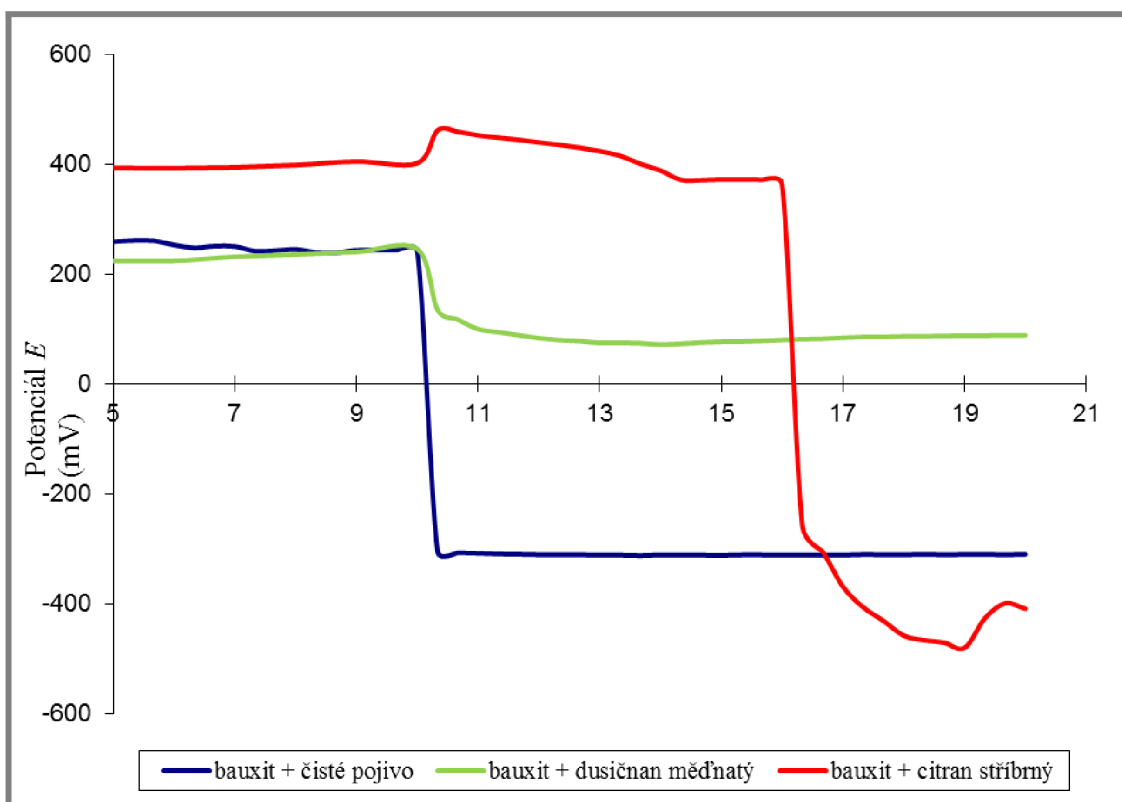
5.6 Potenciometrie

Mechanismus inhibitorů byl ověřen také pomocí potenciometrie. K proměření bylo použito čisté pojivo a pojivo modifikované stejnými inhibitory jako v předchozím oddíle. Pro srovnání byl rovněž použit jak modelový tak také reálný systém.

Na počátku měření hodnoty potenciálů velmi kolísaly, proto byly zaznamenávány až od šesté minuty. Potenciometrií bylo prokázáno, že dusičnan měďnatý inhibuje na základě změny redox-potenciálu systému. Jak je patrné z následujícího grafu, u citranu stříbrného je změna redox-potenciálu posunuta, což je pravděpodobně způsobeno vlivem aniontu. Vliv aniontu ovlivňuje celý proces inhibice a nejspíš se jedná o adsorpci nebo naopak sterické bránění.



Obrázek č. 31: Srovnání v modelovém systému



Obrázek č. 32: Srovnání v reálném systému

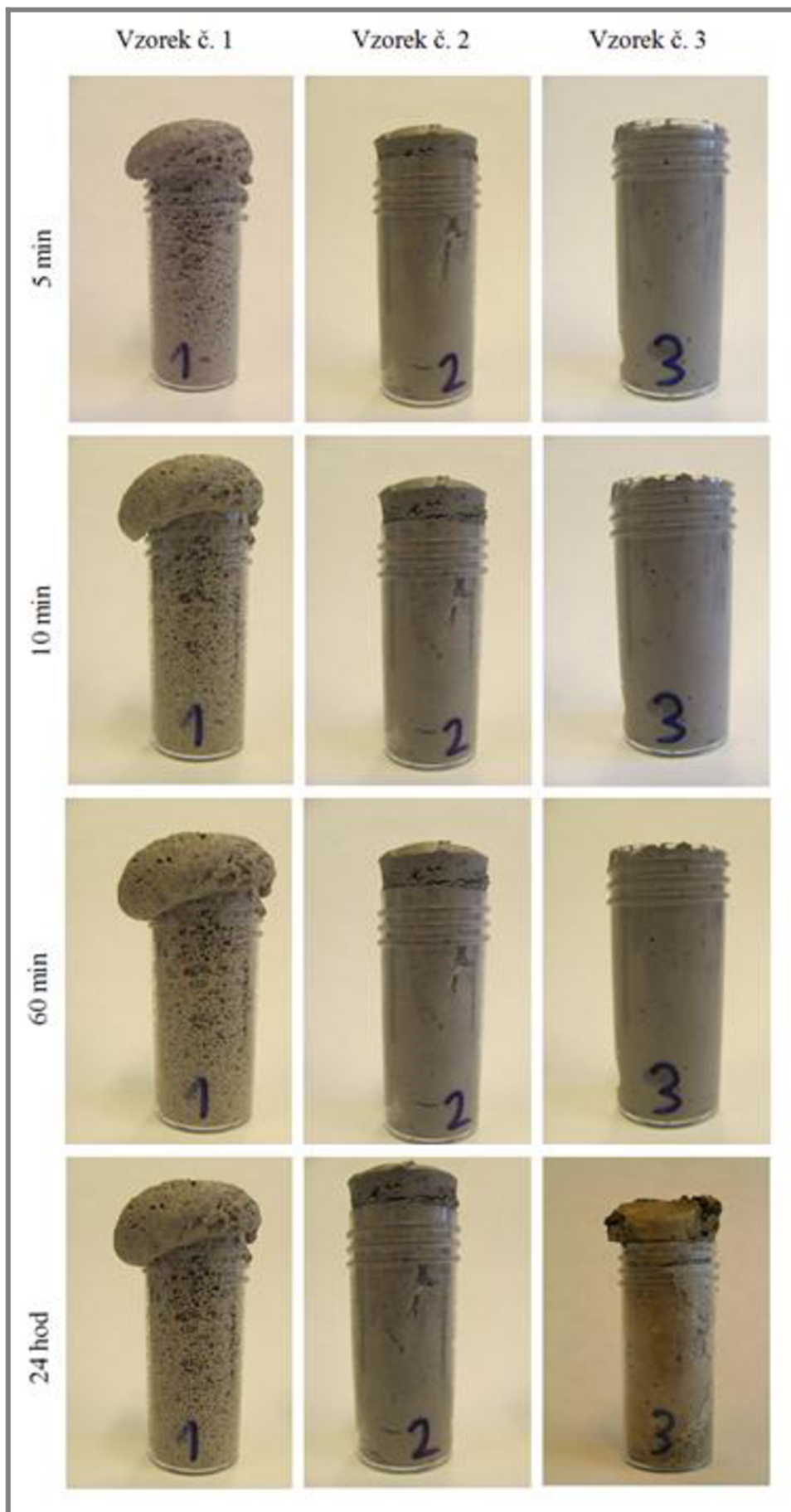
5.7 Testování účinnosti inhibitorů při přípravě modelových tělísek

Pro přípravu modelových tělísek byly použity stejné inhibitory jako v oddíle 5.5, tedy dusičnan měďnatý a citran stříbrný. Kaše byla připravena z 20 cm³ modelového pojiva (čistého a modifikovaného inhibitory) a 80 g bauxitu. Obě suroviny byly vždy během dvou minut promíchány a vpraveny do plastové nádoby. Poté byly pozorovány objemové změny, ze kterých je možné posoudit efektivitu modifikátoru při inhibici objemu vznikajícího vodíku. Po uplynutí 24 hodin byla již ztuhlá hmota seříznuta k okraji nádoby a zvážena, aby bylo možné porovnat hmotnosti všech tří připravených vzorků.

Tabulka č. 16: Srovnání hmotností připravených vzorků

Číslo vzorku	Složení směsi			Hmotnost před seříznutím (g)	Hmotnost po seříznutí (g)
	Pojivo (cm ³)	Inhibitor (g)	Bauxit (g)		
1.	20	–	80	62,0	41,3
2.	20	0,306 Cu(NO ₃) ₂	79	84,0	73,1
3.	20	0,302 Ag ₃ C ₆ H ₅ O ₇	79	92,0	84,2

Ze zaznamenaných hmotností je patrné, že množství vývinu plynu má podstatný vliv také na reologii. První vzorek bez inhibitoru a tedy s největším množstvím vývinu plynu bylo možné smíchat snadno. Ostatní vzorky již šly smíchat ztěžka. Se snižujícím se množstvím vývinu plynu roste hmotnost vzorku a snižuje se porozita.



Obrázek č. 33: Vliv inhibitorů na objemové změny vzorků

6 ZÁVĚR

Práce studuje možnosti omezení vývinu vodíku při interakci pojiva a kameniva. Aby bylo možné lépe pozorovat a porovnat vliv jednotlivých inhibitorů, byl reálný systém nahrazen modelovým. Modelový systém tvoří pojivo připravené rozpuštěním hydroxidu hlinitého ve zředěné kyselině fosforečné a částice čistého pentakarbonylového železa.

Přídavkem kovového kationtu do systému je změněn elektrochemický potenciál systému. Vliv kationtů na potlačení vývinu vodíku lze předpokládat na základě hodnot standardních redukčních potenciálů, ale vliv aniontů není zatím zcela probádán.

Celkově bylo vyzkoušeno a proměřeno 14 navržených inhibitorů. Na základě postavení kovů v Beketově řadě byly zvoleny měďnaté a stříbrné soli se stejnými anionty. Pro zjištění vlivu aniontů v systému jsou v obou skupinách solí zastoupeny anionty anorganického i organického charakteru.

Testování účinnosti inhibitorů bylo provedeno na vápnoměru dle Janka. Při testování každého inhibitoru byla dodržena podmínka stejného množství kationtů tak, aby bylo možné posoudit kromě celkové účinnosti také vliv aniontů na inhibici. Z měďnatých solí měly nejlepší účinnost inhibitory obsahující anorganické anionty, především dusičnan měďnatý a následně chlorid měďnatý. Inhibitory s organickými anionty dosahovaly celkově nižší účinnosti. Jako nejméně vhodný se jevil vinan měďnatý, u kterého také bylo opakovaně prokázáno, že v malém množství působí jako katalyzátor. Ze stříbrných solí byl neúčinnější dusičnan, ale v porovnání s předchozí skupinou solí vykazovaly inhibitory s organickými anionty vysokou účinnost. Ukázalo se, že velký vliv na proces inhibice má také rozpustnost dané soli, protože s rostoucí rozpustností rostla rovněž účinnost inhibitoru.

Na základě hodnot uvedených v tabulkách číslo 6 a 7 (strana 34) bylo zvoleno 6 inhibitorů pro experimenty s cílem určit optimální množství přídavku inhibitoru do systému. Z měďnatých solí byl vybrán dusičnan, chlorid a octan. Při interakci pojiva modifikovaného dusičnanem měďnatým se železem docházelo v průběhu prvních minut k barevné skokové přeměně železa. Tato změna byla pravděpodobně způsobená oxidací železa v pojivu. Bylo zjištěno, že při navážce 0,50 g a vyšší je již vývin vodíku zcela potlačen. Při testech s chloridem měďnatým zpočátku k vývoji vodíku nedocházelo, plyn se začal vyvíjet v okamžiku, kdy se železo oxidovalo. Od navážky 1,0 g byl vývin vodíku zcela potlačen. Optimální množství octanu měďnatého bylo stanoveno na 1,25 g. Použití tohoto inhibitoru způsobuje značně nepříjemný octový zápach roztoku pojiva.

Ze stříbrných solí byl pro stanovení optimálního množství vybrán citran stříbrný, octan stříbrný a dusičnan stříbrný. Při použití citranu stříbrného nedocházelo v průběhu měření k žádným změnám železa a při navážce 1,0 g došlo k úplnému potlačení vývinu vodíku. U octanu stříbrného byl průběh velmi podobný jako u citranu, avšak optimální množství dostačující k inhibici je menší a bylo stanoveno na 0,75 g s ohledem na míru účinnosti. Během měření s dusičnanem stříbrným nedošlo k žádné vizuální změně. Optimální množství tohoto inhibitoru je 0,40 g a je tak ze všech nejnižší.

Z tabulek číslo 14 a 15 (strana 43) vyplývá, že účinnost inhibitorů v modelovém a reálném systému je srovnatelná. Pro porovnání byl použit dusičnan měďnatý a citran stříbrný. Ve všech měřeních přesáhla účinnost těchto inhibitorů 80 %, což je velmi dobrý výsledek.

Potenciometrií byla dokázána změna velikosti potenciálu redox-systému pomocí přídavku inhibitoru. U dusičnanu měďnatého byl pozorován předpokládaný průběh inhibice, založený na změně redox-potenciálu. Z výsledku měření citranu stříbrného vyplývá, že u této soli má na inhibici značný vliv také aniont, který ovlivňuje mechanismus celé inhibice, jak je patrné z obrázku číslo 31 a 32 (strana 45).

Dále byl také zkoumán vliv inhibitorů na objemové změny, což je velmi důležité z hlediska praktického využití těchto látek. Výsledky jsou zřejmé z obrázku číslo 33 (strana 47). Použitím jak dusičnanu měďnatého, tak citranu stříbrného bylo dosaženo zcela dostatečné inhibice již v množství 0,30 g.

7 SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek č. 1: <i>Surovinový ternární diagram</i>	9
Obrázek č. 2: <i>Trojúhelníkový diagram pro jemnozeme</i>	11
Obrázek č. 3: <i>Rovnovážný diagram $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$</i>	12
Obrázek č. 4: <i>Rozdělení surovin</i>	14
Obrázek č. 5: <i>Schéma fázových přeměn ve směsi H_3PO_4 a Al_2O_3</i>	16
Obrázek č. 6: <i>Strukturní vzorec $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$</i>	17
Obrázek č. 7: <i>Lineární polyfosfátová struktura</i>	17
Obrázek č. 8: <i>Závislost pevnosti korundové hmoty spojené fosfátovou vazbou na teplotě⁵</i>	18
Obrázek č. 9: <i>Potenciální aplikace chemicky vázané fosfátové keramiky</i>	20
Obrázek č. 10: <i>Vápnoměr dle Janka</i>	25
Obrázek č. 11: <i>Laserový analyzátor velikosti částí HELOS KR</i>	27
Obrázek č. 12: <i>Rentgenový difraktometr EMPYREAN</i>	28
Obrázek č. 13: <i>Skenovací elektronový mikroskop</i>	28
Obrázek č. 14: <i>Rentgenový fluorescenční spektroskop</i>	29
Obrázek č. 15: <i>Výstup rentgenové difrakční analýzy železa</i>	30
Obrázek č. 16: <i>Integrovaná a diferenciální distribuční křivka velikosti částic práškového železa</i>	31
Obrázek č. 17: <i>Výstup rentgenové fluorescenční spektrometrie bauxitu</i>	31
Obrázek č. 18: <i>Výstup rentgenové difrakční analýzy bauxitu</i>	32
Obrázek č. 19: <i>Výstup skenovací elektronové mikroskopie bauxitu</i>	32
Obrázek č. 20: <i>Porovnání účinnosti měďnatých inhibitorů s různým aniontem</i>	34
Obrázek č. 21: <i>Porovnání účinnosti stříbrných inhibitorů s různým aniontem</i>	35
Obrázek č. 22: <i>Graf závislosti účinnosti dusičnanu měďnatého na látkovém množství aniontu</i>	37
Obrázek č. 23: <i>Graf závislosti účinnosti chloridu měďnatého na látkovém množství aniontu</i>	38
Obrázek č. 24: <i>Graf závislosti účinnosti octanu měďnatého na látkovém množství aniontu</i>	39
Obrázek č. 25: <i>Graf závislosti účinnosti citranu stříbrného na látkovém množství aniontu</i>	40
Obrázek č. 26: <i>Graf závislosti účinnosti octanu stříbrného na látkovém množství aniontu</i>	41
Obrázek č. 27: <i>Graf závislosti účinnosti dusičnanu stříbrného na látkovém množství aniontu</i>	42
Obrázek č. 28: <i>Srovnání koncentračních řad měďnatých inhibitorů</i>	43
Obrázek č. 29: <i>Srovnání koncentračních řad měďnatých inhibitorů</i>	43
Obrázek č. 30: <i>Srovnání účinností inhibitorů se železem a bauxitem</i>	45
Obrázek č. 31: <i>Srovnání v modelovém systému</i>	46
Obrázek č. 32: <i>Srovnání v reálném systému</i>	46
Obrázek č. 33: <i>Vliv inhibitorů na objemové změny vzorků</i>	48

8 SEZNAM TABULEK

Tabulka č. 1: <i>Přibližné teploty tání resp. rozkladu a hustoty některých karbidů a nitridů</i>	10
Tabulka č. 2: <i>Přibližné teploty tání resp. rozkladu a hustoty některých boridů a silicidů⁶</i>	10
Tabulka č. 3: <i>Přibližné teploty bodů tání [°C].</i>	15
Tabulka č. 4: <i>Porovnání účinnosti měďnatých inhibitorů s různým aniontem</i>	33
Tabulka č. 5: <i>Porovnání účinnosti stříbrných inhibitorů s různým aniontem</i>	34
Tabulka č. 6: <i>Disociační konstanty kyselin a sledování rozpustnosti měďnatých inhibitorů</i>	35
Tabulka č. 7: <i>Disociační konstanty kyselin a sledování rozpustnosti stříbrných inhibitorů</i>	36
Tabulka č. 8: <i>Optimalizace množství přídavku dusičnanu měďnatého</i>	37
Tabulka č. 9: <i>Optimalizace množství přídavku chloridu měďnatého</i>	38
Tabulka č. 10: <i>Optimalizace množství přídavku octanu měďnatého</i>	39
Tabulka č. 11: <i>Optimalizace množství přídavku citranu stříbrného</i>	40
Tabulka č. 12: <i>Optimalizace množství přídavku octanu stříbrného</i>	41
Tabulka č. 13: <i>Optimalizace množství přídavku dusičnanu stříbrného</i>	42
Tabulka č. 14: <i>Srovnání reálného a experimentálního systému s inhibicí dusičnanem měďnatým</i>	44
Tabulka č. 15: <i>Srovnání reálného a experimentálního systému s inhibicí citranem stříbrným</i>	44
Tabulka č. 16: <i>Srovnání hmotností připravených vzorků</i>	47

9 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- ¹ POPELKA M., VÁLKOVÁ V., ČORNEJ P.: *Pravěk a starověk*. 1. vyd. Praha: SPN – pedagogické nakladatelství, 2001. 144 s. ISBN: 80-7235-145-1
- ² HANYKÝŘ V., HAVRDA J.: *Speciální technologie keramiky*. 2. vyd. Praha: VŠCHT, 1991. 173 s. ISBN: 80-7080-135-2
- ³ BÜCHNER W., TERRELL D. R.: *Industrial inorganic chemistry*. 1. vyd. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1989. 614 s. ISBN: 3-527-26629-1
- ⁴ TECHNOLOGIE KERAMIKY [online], [cit. 15.10.2011]. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/sil/keramika/technologie_keramiky.html>.
- ⁵ HLAVÁČ J.: *Základy technologie silikátů*. 2. vyd. Praha: SNTL, 1988. 516 s.
- ⁶ RAAB M.: *Materiály a člověk*. 1. vyd. Praha: Encyklopedický dům, 1999. 228 s. ISBN: 80-86044-13-0
- ⁷ HANYKÝŘ V.: *Technologie keramiky*. 1. vyd. Hradec Králové: Vega, 2000. 287 s. ISBN: 8090086063
- ⁸ HERAINOVÁ M.: *Keramické suroviny a jejich úprava*. Praha: Silikátový svaz, 2002. 53 s. ISBN: 80-903113-2-6
- ⁹ *Keramika, kompozity, polymery* [online], [cit. 29. 1. 2012]. Dostupné z: <<http://www.ped.muni.cz/wphy/fyzvla/FMkomplet3.htm>>.
- ¹⁰ *Struktura materiálů* [online], [cit. 19. 10. 2011]. Dostupné z: <<http://www.fch.vutbr.cz/~richtera/download/strukmat/03.pdf>>.
- ¹¹ KUTZENDÖRFER J., VÍDENSKÁ M.: *Žárovzdorné materiály díl 1*. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 1992. 100 s. ISBN: 80-7080-148-4
- ¹² BUZEK, L. *Fosfátová pojiva*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 53 s. Vedoucí diplomové práce Ing. František Šoukal, Ph.D.
- ¹³ ŠKVÁRA, F., *Technologie anorganických pojiv I část 2. Vzdušné maltoviny, ostatní anorganická pojiva, technologické výpočty*. 1. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1995. 151 s. ISBN: 80-7080-224-3
- ¹⁴ *Strukturní vzorec* [online], [cit. 20. 10. 2011]. Dostupné z: <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=1023&loc=ec_rcs>.
- ¹⁵ KULAKOVSKA T. V., VAGABOV V. M., KULAEV I. S.: *Inorganic polyphosphate in industry, agriculture and medicine: modern state and outlook*. Process Biochemistry [online]. 2010, [cit. 19. 11. 2011]. Dostupné z : <<http://www.sciencedirect.com>>.

-
- ¹⁶ WAGH A.S., *Chemically bonded phosphate ceramics*. 1st ed. Oxford: Elsevier, 2004. 283 p. ISBN: 0-08-044505-5
- ¹⁷ ROUBÍK K., *Fyzikální chemie pro biomedicínské inženýrství*. 1. vyd. Praha: České vysoké učení technické, 2007. 145 s. ISBN: 978-80-01-03788-1
- ¹⁸ NOVÁK J., *Fyzikální chemie: bakalářský kurz*. 1. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005. 293 s. ISBN: 80-7080-559-5
- ¹⁹ TOCKSTEIN A., *Základy fyzikální chemie: 2. díl*. 3. vyd. Pardubice: Univerzita Pardubice, 1995. 247 s. ISBN: 80-85113-99-6
- ²⁰ *Vápnoměr podle Janka se stojanem* [online], [cit. 29. 3. 2012]. Dostupné z: <<http://www.helago-cz.cz/set/vapnomer-podle-janka-se-stojanem>>.
- ²¹ KLOUDA P., *Moderní analytické metody*. 2. Vyd. Ostrava: Nakladatelství Pavel Klouda, 2003. 132 s. ISBN: 80-86369-07-2
- ²² *Laserový analyzátor velikosti částic* [online], [cit. 29. 3. 2012]. Dostupné z: <<http://www.materials-research.cz/cz/laboratore/laborator-fyzikalne-mechanickych-analyz/laserovy-analyzator-velikosti-castic/>>.
- ²³ *Rentgenový difraktometr* [online], [cit. 29. 3. 2012]. Dostupné z: <<http://www.materials-research.cz/cz/laboratore/laborator-chemickych-analyz/rentgenovy-difraktometr/>>.
- ²⁴ *Skenovací elektronový mikroskop* [online], [cit. 29. 3. 2012]. Dostupné z: <<http://www.materials-research.cz/cz/laboratore/laborator-strukturnich-analyz/skenovaci-elektronovy-mikroskop/>>.
- ²⁵ *Rentgenový fluorescenční spektroskop* [online], [cit. 29. 3. 2012]. Dostupné z: <<http://www.materials-research.cz/en/laboratories/chemical-analysis-laboratory/x-ray-fluorescence-spectrometer/>>.