

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE MAKROMOLEKULÁRNÍCH LÁTEK
ODDĚLENÍ NÁTĚROVÝCH HMOT A ORGANICKÝCH POVLAKŮ

**Studium vlastností epoxyesterových organických povlaků s obsahem
vybraných sulfidů a oxidů jako antikoročních pigmentů**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Autor práce: Filip Gruber
Vedoucí práce: Ing. Miroslav Kohl, Ph.D.
Konzultant: prof. Ing. Andréa Kalendová, Dr.

2022

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF
MACROMOLECULAR MATERIALS
DEPARTMENT OF PAINTS AND ORGANIC COATINGS

**Study of properties of epoxyester organic coatings containing selected
sulfides and oxides as anticorrosive pigments**

THESIS

Author: Filip Gruber
Supervisor: Ing. Miroslav Kohl, Ph.D.
Consultant: prof. Ing. Andréa Kalendová, Dr.

2022

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2021/2022

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Filip Gruber**
Osobní číslo: **C20538**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Organické povlaky a nátěrové hmoty**
Téma práce: **Studium vlastností epoxyesterových organických povlaků s obsahem vybraných sulfidů a oxidů jako antikoročních pigmentů**
Zadávací katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

Zásady pro vypracování

1. Proveďte literární rešerši na dané téma a vypracujte přehled vlastností a možností aplikace kového zinku v nátěrových hmotách (NH) a jeho mechanismus ochranné účinnosti.
2. Proveďte charakterizaci sulfidických a oxidických pigmentů a stanovte jejich fyzikálně-chemické vlastnosti a parametry používané v oboru nátěrových hmot (hustota, spotřeba oleje, výpočet kritické objemové koncentrace pigmentu (KOKP). Pro porovnání vlastností připravených pigmentů testujte jako standard pigment podobného chemického složení.
3. Připravte modelové nátěrové hmoty na bázi epoxyesterové pryskyřice s obsahem sférických částic zinku a studovaných pigmentů při vybraných objemových koncentracích zkoumaného pigmentu ($OKP_{pigment} = 3, 5 \text{ a } 10\%$) a tyto modelové nátěrové hmoty doplňte sférickým zinkem na $OKP/KOKP = 0,6$.
4. Připravené nátěrové hmoty aplikujte na skleněné panely a stanovte základní vlastnosti povrchu nátěrů (povrchovou tvrdost nátěrů na kyvadle dle Perzose, chemickou odolnost vůči methylethylketonu).
5. Pro stanovení mechanické odolnosti aplikujte připravené nátěrové hmoty na ocelové panely a stanovte odolnost těchto filmů vůči hloubení, ohybu, úderu a přilnavost testovaných filmů. Tyto testy proveďte podle příslušných ČSN EN ISO norem. Výsledky srovnajte s výsledky čistého pojiva a standardní nátěrové hmoty.
6. Pro získání výsledků vlivu pigmentů na korozní odolnost povlaků proveďte testy ke zjištění antikorozi účinnosti nátěrů. Jako zkušební korozní prostředí použijte atmosféru s obsahem SO_2 , atmosféru s obsahem 5% NaCl neutrální povahy, popř. další korozní nebo chemické prostředí.
7. Na základě normy ASTM a její stupnice vyjádřete pro jednotlivé projevy koroze odolnost jednotlivých pigmentovaných nátěrů. Určete pigmenty a jejich OKP, které zabraňuje úspěšně více korozním projevům. Korozní projevy zhodnoťte podle obsahu testovaného pigmentu v nátěrovém filmu. Stanovte optimální OKP tohoto speciálního pigmentu pro zajištění vysoké antikorozi účinnosti.
8. Proveďte elektrochemické měření a výsledky diskutujte v závislosti na OKP použitého pigmentu.
9. Výsledky antikorozi účinnosti porovnejte s výsledky elektrochemického měření lineární polarizace.
10. Výsledky rovněž diskutujte podle typu korozního prostředí a podle vlivu na mechanické vlastnosti nátěrů. Stručně popište nové poznatky, závěry, přínosy práce pro vědu a praxi. Závěrem doporučte, do jakého typu prostředí a pro jaké aplikace lze nátěry doporučit.

Rozsah pracovní zprávy:
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Miroslav Kohl, Ph.D.**
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Konzultant diplomové práce: **prof. Ing. Andréa Kalendová, Dr.**
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Datum zadání diplomové práce: **17. prosince 2021**
Termín odevzdání diplomové práce: **6. května 2022**

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc. v.r.
děkan

L.S.

doc. Ing. David Veselý, Ph.D. v.r.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 22. února 2022

Diplomová práce vznikla za podpory projektu Modernizace praktické výuky a zkvalitnění praktických dovedností v technicky zaměřených studijních programech, reg. Číslo CZ.02.2.67/0.0/0.0/16_016/0002458 operačního programu Výzkum, vývoj a vzdělávání. Tento projekt je spolufinancován Evropskou unií.



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Prohlašuji:

Práci s názvem studium vlastností epoxyesterových organických povlaků s obsahem vybraných sulfidů a oxidů jako antikoročních pigmentů jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen 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 6. května 2022

Filip Gruber v. r.

Poděkování:

Na tomto místě bych chtěl v první řadě velice poděkovat vedoucímu mé práce, Ing. Miroslavu Kohlovi, Ph.D., za vstřícnost, cenné rady, věnovaný čas, odborné vedení a pomoc při tvoření této práce. Dále bych také rád poděkoval paní prof. Ing. Andréě Kalendové, Dr. a Ing. Denise Steinerové za jejich přátelský přístup a ochotu mi pomoci. Velké díky rovněž patří mým kolegům, zejména Janu Harapátovi, Václavu Dusíkovi a Janu Kopáčovi za jejich vstřícnost a shovívavost během mého studia.

ANOTACE

Tato diplomová práce popisuje studium vybraných sulfidů a oxidů jako antikoročních pigmentů v zinkem pigmentovaných nátěrových hmotách. Jako antikoroční pigment byl studován sulfid wolframičitý, oxid wolframový, sulfid zinečnatý, oxid zinečnatý, sulfid molybdeničitý, oxid molybdenový a směsný komerční pigment s obsahem sulfidu zinečnatého a síranu barnatého. Cílem této práce bylo nahradit část pigmentu kovového zinku studovanými pigmenty a sledovat vliv jejich obsahu na mechanické a antikoroční vlastnosti zhotovených nátěrů. Pro tyto účely byly připraveny modelové nátěrové hmoty s obsahem studovaných pigmentů o objemových koncentracích pigmentů 3, 5 a 10 %. Fyzikálně-mechanické vlastnosti byly studovány zkouškou hloubením, úderem a ohybem přes válcový trn současně se zkouškou přilnavosti mřížkovou metodou. Bylo zjištěno, že nahrazení zinku studovanými pigmenty nemá výrazný vliv na tyto vlastnosti. Pro připravené organické povlaky byl dále stanoven lesk nátěru, provedeno měření relativní povrchové tvrdosti nátěru a určena odolnost proti vtisku. Chemická odolnost připravených nátěrů byla stanovena pomocí zkoušky chemické odolnosti vůči methylethylketonu. U připravených nátěrových hmot byly rovněž studovány jejich antikoroční vlastnosti pomocí zrychlených korozních zkoušek v atmosféře s obsahem SO₂, atmosféře neutrálního solného elektrolytu a kombinovaných korozních zkoušek expozicí v atmosféře se 100 % relativní vzdušnou vlhkostí a následně expozicí v atmosféře neutrálního solného elektrolytu. V atmosféře s obsahem SO₂ bylo dosaženo vyšší korozní ochrany v porovnání se zinkovým standardem pomocí pigmentů ZnS/BaSO₄ a WO₃, zatímco v prostředí neutrálního solného elektrolytu bylo dosaženo vyšší ochrany s pomocí pigmentů MoS₂ a MoO₃.

KLÍČOVÁ SLOVA

Sférický zinek, Antikoroční pigmenty, Epoxyester, Organické povlaky

ANNOTATION

This thesis describes the study of selected sulfides and oxides as anticorrosive pigments in zinc pigmented paints. Tungsten sulfide, tungsten oxide, zinc sulfide, zinc oxide, molybdenum sulfide, molybdenum oxide and a mixed commercial pigment containing zinc sulfide and barium sulfate were studied as anticorrosion pigments. The aim of this work was to replace part of the metallic zinc pigment with the studied pigments and to monitor the influence of their content on the mechanical and anticorrosion properties of the coatings. For these purposes, model paints were prepared with the content of studied pigments with volume concentrations of pigments of 3, 5 and 10 %. The physically-mechanical properties were studied by a cupping, impact and bending test on a cylindrical mandrel and at the same time the adhesion was tested by the cross cut method. It was found that the replacement of zinc pigment by the studied pigments does not have a significant effect on these properties. For the prepared organic coatings was further investigated the gloss of the coating, the relative surface hardness of the coating and it was also tested resistance of the coating against imprint. The chemical resistance of the prepared coatings was determined by test of chemical resistance to methyl ethyl ketone. The prepared coating materials were also studied for their anticorrosion properties using accelerated corrosion tests in an atmosphere containing SO₂, an atmosphere of neutral salt electrolyte and combined corrosion tests by exposure to 100 % relative humidity of air and subsequently to an atmosphere of neutral salt electrolyte. In the atmosphere of neutral salt electrolyte higher corrosion protection was achieved compared to the zinc standard with pigments ZnS/BaSO₄ and WO₃, while in the environment of neutral salt electrolyte higher protection was achieved with pigments MoS₂ and MoO₃.

KEYWORDS

Spherical zinc, Anticorrosion pigments, Epoxyester, Organic coatings

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK:

ppm	počet částic na milion
OKP	objemová koncentrace pigmentu [%]
KOKP	kritická objemová koncentrace pigmentu [%]
Q	kvocient plnění [%]
PANI	polyanilin
DFT	tloušťka suchého nátěrového filmu [μm]
St.	stupeň
MEK	methylethylketon
o.č.	olejové číslo [g/100 g]
m_{vz}	navážka vzorku [g]
Sp_o	spotřeba lněného oleje [ml]
ρ_o	hustota lněného oleje [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]
ρ_p	hustota pigmentu [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]
ρ_o	hustota oleje [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]
F	Odrhová síla [kN]
Σ	Odrhová pevnost [MPa]
π	Ludolfovo číslo
T	relativní tvrdost nátěrového filmu [%]
t_1	počet kyvů pro vzorek nátěrového filmu
t_2	počet kyvů pro skleněný standard
K_m	Hmotnostní korozní úbytek vztažený na plochu [$\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$]
m_1	hmotnost čistého plechu [g]
m_2	hmotnost plíšku po 5 dnech [g]
S	plocha testovaného kovového plíšku [cm^2]
I_k	korozní proudová hustota [μA]
B_k	Stern-Gearyho koeficient [mV]
R_p	polarizační odpor [Ω]
β_a a β_c	sklony tafelových oblastí [mV]
EW	ekvivalentní hmotnost
A	plocha vzorku [cm^2]
K	konstanta (3272 mm/A cm za rok)
ρ	hustota [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]
V_k	rychlost koroze [mm/rok]

OBSAH

1	Úvod	17
2	Teoretická část	18
2.1	Koroze kovů	18
2.2	Antikorozní ochrana	20
2.3	Zinek	21
2.4	Kovový zinek v nátěrových hmotách	23
2.5	Mechanismus antikorozní ochrany	24
2.6	Vlastnosti zinkových nátěrů	27
2.6.1	Vliv OKP kovového zinku na vlastnosti nátěrových hmot	27
2.6.2	Vliv velikosti a tvaru zinkových částic na vlastnosti nátěrových hmot	28
2.7	Aplikace kovového zinku v nátěrových hmotách	30
2.8	Možnosti modifikace antikorozních vlastností zinkových nátěrových hmot	31
2.8.1	Povrchové modifikace částic zinku	32
2.8.2	Částečné nahrazení zinkového pigmentu	32
2.9	Oxid zinečnatý (ZnO)	33
2.10	Sulfid zinečnatý (ZnS)	35
2.11	Oxid molybdenový (MoO ₃)	36
2.12	Sulfid molybdeničitý (MoS ₂)	37
2.13	Oxid wolframový (WO ₃)	38
2.14	Sulfid wolframičitý (WS ₂)	39
2.15	Litopon (ZnS/BaSO ₄)	40
3	Experimentální část	41
3.1	Cíl práce	41
3.2	Použité chemikálie	41
3.3	Použité přístrojové vybavení	42
3.4	Obecné postupy	43
3.4.1	Stanovení hustoty práškových materiálů	43
3.4.2	Stanovení olejového čísla a výpočet kritické objemové koncentrace pigmentů (KOKP)	43
3.4.3	Výpočet KOKP	43
3.4.4	Formulace nátěrových hmot	44
3.4.5	Postup přípravy zkušebních nátěrových hmot	44
3.4.6	Postup přípravy zkušebních nátěrů připravených nátěrových hmot	44
3.4.7	Stanovení tloušťky připravených nátěrů dle ČSN EN ISO 2808	45
3.4.8	Stanovení čísla lesku zhotovených nátěrů dle ČSN EN ISO 2813	45
3.4.9	Stanovení odolnosti nátěru hloubením odvozeného z ČSN EN ISO 1520	45
3.4.10	Stanovení odolnosti nátěru zkouškou padajícím závažím odvozeného z ČSN EN ISO 6272-2	46
3.4.11	Stanovení odolnosti ohybovou zkouškou na válcovém trnu dle ČSN EN ISO 1519	47
3.4.12	Stanovení přilnavosti nátěru mřížkovou zkouškou dle ČSN EN ISO 2409	46
3.4.13	Stanovení přilnavosti nátěru odtrhovou zkouškou dle ČSN EN ISO 4624	47
3.4.14	Stanovení tvrdosti nátěru měřením útlumu kyvadla dle ČSN EN ISO 1522	48
3.4.15	Buchholzova vrypová zkouška dle ČSN EN ISO 2815	48
3.4.16	Stanovení chemické odolnosti vůči methylethylketonu dle ASTM D 4752-20	48
3.4.17	Stanovení pH a elektrické vodivosti vodných výluhů dle ČSN EN ISO 787-9	49
3.4.18	Stanovení hmotnostních korozních úbytků ve vodných výluzích pigmentů	49
3.4.19	Stanovení odolnosti organických povlaků v závislosti na pH korozního prostředí	50
3.4.20	Korozní zkoušky v atmosféře s obsahem SO ₂ dle ČSN EN ISO 3231	50

3.4.21	Korozní zkoušky v atmosféře elektrolytu solné mlhy odvozené z ČSN EN ISO 9227	51
3.4.22	Kombinovaná zkouška korozní odolnosti při vystavení 100 % relativní vzdušné vlhkosti a vystavení atmosféře elektrolytu solné mlhy	51
3.4.23	Hodnocení množství puchýřů dle ASTM D 714-87	51
3.4.24	Hodnocení prokorodování a koroze v ploše substrátu dle ASTM D610-08	52
3.4.25	Hodnocení koroze v řezu dle ASTM D 1654-92	53
3.4.26	Klasifikace vnějšího prostředí pro nátěry dle ČSN EN ISO 12944-2	53
3.4.27	Elektrochemické měření lineární polarizace	55
4	Výsledky a hodnocení.....	56
4.1	Charakterizace surovin	56
4.2	Stanovení relativní tvrdosti povrchu nátěru.....	58
4.3	Formulace nátěrových hmot	57
4.4	Stanovení odolnosti proti vtisku a přilnavosti nátěru	59
4.5	Stanovení lesku nátěrů.....	60
4.6	Stanovení odolnosti nátěrů vůči methylethylketonu	63
4.7	Stanovení fyzikálně-mechanických vlastností studovaných nátěrů	64
4.8	Stanovení pH a měrné elektrické vodivosti vodných výluhů volných nátěrových filmů	65
4.9	Stanovení korozních úbytků ve vodných výluzích volných nátěrových filmů	66
4.10	Stanovení přilnavosti nátěrů odtrhovou zkouškou	67
4.11	Stanovení odolnosti nátěru v závislosti na pH prostředí	68
4.12	Vyhodnocení zrychlených korozních zkoušek v atmosféře s obsahem SO ₂	71
4.13	Přilnavost nátěrů po proběhnutí zrychlené korozní zkoušky v atmosféře s obsahem SO ₂	73
4.14	Vyhodnocení zrychlených korozních zkoušek v prostředí neutrálního solného elektrolytu	74
4.15	Přilnavost nátěrů po proběhnutí zrychlené korozní zkoušky v prostředí neutrálního solného elektrolytu	76
4.16	Vyhodnocení kombinovaných zrychlených korozních zkoušek v prostředí 100 % vlhkosti a neutrálního solného elektrolytu.....	77
4.17	Výsledky elektrochemického měření lineární polarizace.....	79
5	Diskuze.....	80
5.1	Charakterizace surovin	80
5.2	Relativní tvrdost povrchu nátěrů	81
5.3	Přilnavosti nátěrů na ocelových panelech se zdrsňeným povrchem (200x40x1 mm) stanovené pomocí odtrhové zkoušky	82
5.4	Odolnost proti vtisku a přilnavost nátěrů	84
5.5	Změna lesku nátěrových systémů	86
5.6	Odolnost nátěrů vůči methylethylketonu.....	88
5.7	Fyzikálně mechanické vlastnosti studovaných nátěrů.....	89
5.8	Měření pH a měrné elektrické vodivosti vodných výluhů volných nátěrových filmů	90
5.9	Korozní úbytky ve vodných výluzích volných nátěrových filmů	93
5.10	Odolnosti nátěru v závislosti na pH prostředí	94
5.11	Zrychlené korozní zkoušky v prostředí s obsahem SO ₂	96
5.12	Zrychlené korozní zkoušky v atmosféře neutrálního solného elektrolytu.....	99
5.13	Kombinované zrychlené korozní zkoušky v prostředí 100 % vlhkosti a neutrálního solného elektrolytu	105
5.14	Elektrochemické měření lineární polarizace	106
5.15	Klasifikace korozního prostředí.....	107
5.16	Přínosy diplomové práce	109

6	Závěr	111
1	Literatura	112
	Přílohy	116

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Schéma třívrstvého nátěrového systému [23].....	24
Obrázek 2 Schéma elektrochemických reakcí povrchu částic kovového zinku [23].....	26
Obrázek 3 Záznam měření potenciálu zinku v otevřeném obvodu proti standardní kalomelové elektrodě, kdy: I. Aktivační fáze, II. Fáze katodické ochrany, III. Fáze bariérové ochrany, IV. Fáze selhání. [23].....	27
Obrázek 4 Organický povlak se sférickými částicemi zinku [22]	29
Obrázek 5 Organický povlak s lamelárními částicemi zinku [22].....	29
Obrázek 6 Vliv morfologie částic na bariérový efekt nátěrového filmu [22,31]	30
Obrázek 7 Jehlicovité útvary ZnO [45].....	34
Obrázek 8 Jehlanové útvary ZnO [45]	34
Obrázek 9 Sférické částice ZnO [51]	35
Obrázek 10 Uzlovité částice ZnO [45].....	35
Obrázek 11 Nanotrubice ZnS [51]	36
Obrázek 12 Nanodestičky ZnS [51]	36
Obrázek 13 Lamelární částice MoS ₂ [57]	38
Obrázek 14 Lamelární částice WS ₂ [71]	40
Obrázek 15 Nanotrubice WS ₂ [75].....	40
Obrázek 16 Stupnice hodnocení puchýřovatění.....	52
Obrázek 17 Stupnice hodnocení prokorodování a koroze v ploše substrátu.....	53
Obrázek 18 Hodnoty relativní povrchové tvrdosti nátěrů v závislosti na čase	82
Obrázek 19 Srovnání hodnot odtrhové pevnosti	83
Obrázek 20 Hodnoty délek vtisku v závislosti na čase	84
Obrázek 21 Histogram s hodnotami odolnosti proti vtisku pro studované nátěry	85
Obrázek 22 Histogram s hodnocením přilnavosti pro studované nátěry stanovené mřížkovou metodou	86
Obrázek 23 Srovnání hodnot lesku pro studované nátěry pro sedmý a šedesátý den.....	87
Obrázek 24 Srovnání odolnosti nátěrových hmot vůči MEK pro jednotlivé dny měření.....	89
Obrázek 25 Srovnání pH vodných výluhů nátěrových hmot pro jednotlivé dny měření.....	91
Obrázek 26 Srovnání měrné elektrické vodivosti vodných výluhů nátěrových hmot pro jednotlivé dny měření	92
Obrázek 27 Srovnání hmotnostních korozních úbytků pro vzorky vodných výluhů.....	93
Obrázek 28 Fotografický záznam organických povlaků s nejvyšší korozní odolností po expozici 1008 hodin v atmosféře s obsahem SO ₂ (vlevo) a ocelových panelů po stažení nátěrových filmů (vpravo): a) ZnS/BaSO ₄ o OKP 10 %; b) WO ₃ o OKP 10 %	99
Obrázek 29 Fotografický záznam organických povlaků s obsahem WS ₂ po expozici 1008 hodin v atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu (nahore) a ocelových panelů po stažení nátěrových filmů (dole): a) WS ₂ o OKP 3 %; b) WS ₂ o OKP 5 %; c) WS ₂ o OKP 10 %	101
Obrázek 30 Fotografický záznam organických povlaků s obsahem ZnS po expozici 1008 hodin v atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu (nahore) a ocelových panelů po stažení nátěrových filmů (dole): a) ZnS o OKP 3 %; b) ZnS o OKP 5 %; c) ZnS o OKP 10 %	102
Obrázek 31 Fotografický záznam organických povlaků s nejvyšší korozní odolností po expozici 1008 hodin v atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu (vlevo) a ocelových panelů po stažení nátěrových filmů (vpravo): a) MoO ₃ o OKP 10 %; b) MoS ₂ o OKP 5 %	104
Obrázek 32 Fotografický záznam organických povlaků po expozici 1008 hodin v prostředí 100 % relativní vzdušné vlhkosti a následné expozici 504 hodin v prostředí neutrálního solného elektrolytu: a) MoO ₃ o OKP 10 %; b) MoS ₂ o OKP 10 %	106

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Standardní elektrodové potenciály vybraných kovů proti inertní vodíkové elektrodě ve vodném prostředí při 25 °C [10]	18
Tabulka 2 Vybrané vlastnosti zinku [10,18,20]	22
Tabulka 3 Existence krystalických fází v závislosti na teplotě [69]	38
Tabulka 4 Stupnice hodnocení mřížkového testu	46
Tabulka 5 Stupnice hodnocení charakteru lomu při odtrhové zkoušce přilnavosti	47
Tabulka 6 Stupnice hodnocení chemické odolnosti vůči methylethylketonu	49
Tabulka 7 Směšovací tabulka pro přípravu pufrů	50
Tabulka 8 Klasifikace korozních prostředí dle agresivity	54
Tabulka 9 Klasifikace korozního prostředí pro použití nátěrů	54
Tabulka 10 Vlastnosti použitých pigmentů	56
Tabulka 11 Vlastnosti použitého pojiva [76]	56
Tabulka 13 Výsledky stanovení relativní tvrdosti povrchu nátěrů o DFT 90±10 µm	58
Tabulka 12 Formulace modelových jednotlivých nátěrových hmot	57
Tabulka 14 Výsledky stanovení přilnavosti a odolnosti proti vtisku studovaných organických povlaků o DFT 90±10 µm	59
Tabulka 15 Výsledky stanovení lesku nátěrů o DFT 90±10 µm po sedmi dnech	60
Tabulka 16 Výsledky stanovení lesku nátěrů o DFT 90±10 µm po čtrnácti dnech	61
Tabulka 17 Výsledky stanovení lesku nátěrů o DFT 90±10 µm po jednadvaceti dnech	61
Tabulka 18 Výsledky stanovení lesku nátěrů o DFT 90±10 µm po třiceti dnech	62
Tabulka 19 Výsledky stanovení lesku nátěrů o DFT 90±10 µm po šedesáti dnech	62
Tabulka 20 Výsledky stanovení odolnosti nátěrů vůči methylethylketonu o DFT 90±10 µm	63
Tabulka 21 Výsledky fyzikálně-mechanických zkoušek nátěrů o DFT 45±10 µm	64
Tabulka 22 Výsledky stanovení pH a měrné elektrické vodivosti vodných výluhů volných nátěrových filmů	65
Tabulka 23 Výsledky stanovení korozních úbytků ve vodných výluzích volných nátěrových filmů	66
Tabulka 24 Výsledky stanovení přilnavosti odtrhovou zkouškou pro vzorky na ocelových panelech se zdrsňeným povrchem (200x40x1 mm) o DFT 45±10 µm	67
Tabulka 25 Hodnocení koroze v ploše nátěrů pro stanovení odolnosti nátěrů v závislosti na pH prostředí pro vzorky na ocelových panelech se zdrsňeným povrchem (200x40x1 mm) o DFT 45±10 µm po 28 dnech	68
Tabulka 26 Hodnocení puchýřů v ploše nátěrů pro stanovení odolnosti nátěrů v závislosti na pH prostředí pro vzorky na ocelových panelech se zdrsňeným povrchem (200x40x1 mm) o DFT 45±10 µm po 28 dnech	69
Tabulka 27 Hodnocení koroze v ploše nátěrů pro stanovení odolnosti nátěrů v závislosti na pH prostředí pro vzorky na ocelových panelech se zdrsňeným povrchem (200x40x1 mm) o DFT 45±10 µm po 28 dnech	70
Tabulka 28 Hodnocení antikoročních vlastností nátěrů v atmosféře s obsahem SO ₂ pro vzorky na ocelových Q-panelech S-46 (150x101x0,81 mm) o DFT 45±10 µm po 504 hodinách	71
Tabulka 29 Hodnocení antikoročních vlastností nátěrů v atmosféře s obsahem SO ₂ pro vzorky na ocelových Q-panelech S-46 (150x101x0,81 mm) o DFT 90±10 µm po 1008 hodinách	72
Tabulka 30 Výsledky stanovení přilnavosti odtrhovou zkouškou pro vzorky na ocelových Q panelech S-46 (150x101x0,81 mm) o DFT 90±10 µm po 1008 hodinách v SO ₂ komoře	73
Tabulka 31 Hodnocení antikoročních vlastností nátěrů v prostředí neutrálního solného elektrolytu pro vzorky na ocelových Q-panelech S-46 (150x101x0,81 mm) o DFT 90±10 µm po 504 hodinách	74

Tabulka 32 Hodnocení antikoročních vlastností nátěrů v prostředí neutrálního solného elektrolytu pro vzorky na ocelových Q-panelech S-46 (150x101x0,81 mm) o DFT $90\pm 10\ \mu\text{m}$ po 1008 hodinách	75
Tabulka 33 Výsledky stanovení přilnavosti odtrhovou zkouškou pro vzorky na ocelových Q-panelech S-46 (150x101x0,81 mm) o DFT $90\pm 10\ \mu\text{m}$ po 1008 hodinách v atmosféře solného elektrolytu	76
Tabulka 34 Hodnocení antikoročních vlastností nátěrů v prostředí 100 % relativní vzdušné vlhkosti pro vzorky na ocelových Q-panelech S-46 (150x101x0,81 mm) o DFT $90\pm 10\ \mu\text{m}$ po expozici 1008 hodin	77
Tabulka 35 Hodnocení antikoročních vlastností nátěrů po 1008 hodinách v prostředí 100 % vlhkosti a 504 hodinách v prostředí neutrálního solného elektrolytu pro vzorky na ocelových Q-panelech S-46 (150x101x0,81 mm) o DFT $90\pm 10\ \mu\text{m}$	78
Tabulka 36 Výsledky lineární polarizace studovaných nátěrových filmů exponovaných v prostředí 1 M roztoku NaCl o DFT $50 \pm 5\ \mu\text{m}$	79

1 Úvod

Koroze je pro lidstvo jedním z nejnámějších přirozeně se vyskytujících destruktivních jevů, se kterým se setkává již po celá tisíciletí. První písemný popis koroze se vyskytuje v textech řeckého filozofa Platóna, který definoval rez jako zemitou sloučeninu oddělující se od železa. [1] Dnes má koroze několik definic, ale obecně ji lze popsat jako destrukci či degradaci materiálů (kovy, sklo, keramika, plasty, textil) způsobené chemickým či fyzikálně-chemickým působením vnějšího prostředí. Nejčastěji je koroze spojována s kovy, které podléhají degradaci vlivem chemických či elektrochemických reakcí probíhajících na rozhraní kov/vnější prostředí, přičemž ji lze definovat jako ztrátu elektronů. [2]

Koroze je důležitým předmětem zkoumání z několika hlavních důvodů, jako jsou bezpečnost, ekonomika či konzervace a zachování například historicky významných objektů. Z hlediska bezpečnostního je koroze velice sledovaným jevem, protože poškození, které způsobuje, může v krajních případech vést k vážným nehodám s až katastrofickými důsledky. Ekonomický faktor je rovněž velice důležitý a je významným hnacím motorem současného výzkumu. Každoroční ekonomické ztráty způsobené korozi se pohybují ve stovkách miliard dolarů a lze je dělit na ztráty přímé a nepřímé. Přímou ztrátou se rozumí výměna zkorodovaných dílů včetně ceny práce nebo obnova ochranných antikoročních prvků. Nepřímé ztráty způsobené odstávkami, ztrátou produktu, ztrátou efektivity je velice obtížné vyčíslit a v případě ztráty lidských životů v důsledku selhání způsobeného korozi je takováto cena nevyčíslitelná. [3]

Jako příklad rozsahu takovýchto nákladů může sloužit studie s názvem “Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States” která byla provedena mezi lety 1999-2001 společností CC Technologies Laboratories. V rámci této studie bylo vyčísleno, že každoroční přímé ekonomické ztráty způsobené korozi jsou přibližně 276 miliard dolarů, což v té době bylo přibližně 3,1 % HDP Spojených Států Amerických. Současně se uvádí, že 25-30 % ekonomických ztrát by mohlo být eliminováno, pokud by byly použity současně dostupné technologie pro prevenci koroze. Pro srovnání nedávno publikovaná studie z roku 2017 uvádí, že v Číně dosahují každoroční ekonomické ztráty způsobené korozi přibližně 2127.8 miliard RMB, což je v přepočtu 310 miliard dolarů. To je přibližně 3,34 % HDP Čínské Lidové Republiky. [4-6]

2 Teoretická část

2.1 Koroze kovů

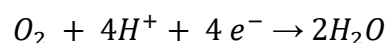
Koroze kovů je založena na výměně elektronů a ve své nejjednodušší podobě je korodující systém poháněn dvěma spontánními spojenými reakcemi, které probíhají na rozhraní mezi kovem a vodným prostředím. Tento proces se nazývá elektrochemická koroze a je založen na rozdílných hodnotách standardních elektrodoových (redoxních) potenciálů jednotlivých prvků. Pro kovy jsou hodnoty těchto potenciálů shromážděny v takzvané Becketově řadě kovů, podle které posuzujeme také jejich ušlechtilost (**Tabulka 1**). Kovy nacházející se s kladnými hodnotami elektrodoových potenciálů napravo od vodíku jsou považovány za ušlechtilé, zatím co kovy se zápornými potenciály nalevo od vodíku jsou neušlechtilé. Mezi ušlechtilé kovy patří typicky vzácné kovy jako zlato, platina, stříbro ale také rtuť či měď. Mezi kovy neušlechtilé, kterých je většina patří například nikl, železo, zinek, hliník nebo lithium které má nejnižší hodnotu standardního elektrodoového potenciálu. [7-9]

Tabulka 1 Standardní elektrodoové potenciály vybraných kovů proti inertní vodíkové elektrodě ve vodném prostředí při 25 °C [10]

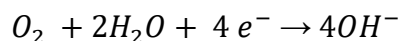
Prvek	Symbol	Standardní elektrodoový potenciál	
		[V]	
Lithium	K	-2,92	
Hořčík	Mg	-2,34	
Hliník	Al	-1,67	
Zinek	Zn	-0,76	
Chrom	Cr	-0,71	
Železo	Fe	-0,44	
Nikl	Ni	-0,27	
Olovo	Pb	-0,14	
Vodík	H	0	
Měď	Cu	0,34	
Stříbro	Ag	0,8	
Platina	Pt	1,2	
Zlato	Au	1,42	

Hodnoty těchto potenciálů lze chápat zjednodušeně jako ochotu daného kovu odevzdat své elektrony a podlehnout oxidaci. Proto se například lithium v přírodě nevyskytuje jako čistý kov, ale jen ve formě sloučenin. Standardní elektrodové potenciály byly stanoveny změřením elektrického napětí v článku mezi elektrodou studovaného redoxního páru a inertní vodíkovou elektrodou, jejíž potenciál byl ustaven jako nulový. Při styku dvou prvků s rozdílnými hodnotami těchto potenciálů dojde ke vzájemné polarizaci, přičemž jeden pak vystupuje jako anoda a druhý jako katoda. [7-9]

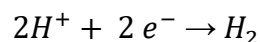
Je přirozenou vlastností některých kovů jejich samovolná snaha o dosažení termodynamicky stabilnější formy jako například v podobě oxidů. Tato přeměna je spojena se změnou hodnoty Gibbsovy energie. Systém se vždy snaží zaujmout uspořádání s co nejmenší hodnotou této energie. Při korozi kov podléhá oxidaci, uvolňuje elektrony ve prospěch svého reakčního partnera a tím posune svůj potenciál ke kladnějším hodnotám, přičemž tento proces nazýváme depolarizací. Mezi nejčastější depolarizátory patří v přírodě vzdušný kyslík a vodíkové ionty. Rozlišujeme tedy dva základní mechanismy depolarizace kovového substrátu, a to vodíkovou a kyslíkovou depolarizaci (**Rovnice 1-4**). Oba tyto mechanismy jsou ovlivňovány hodnotou pH prostředí. Reakce jsou rovněž vzájemně energeticky provázány s reakcí svého reakčního partnera a jedna bez druhé neprobíhají, což současně znamená, že oxidační i redukční reakce probíhají obě shodnou rychlostí. Pro kyslíkovou depolarizaci má zásadní vliv na rychlost reakce rychlost přístupu kyslíku skrze elektrolyt k povrchu kovu, zatímco rychlost vodíkové depolarizace závisí převážně na materiálu, který podléhá korozi. Hodnoty standardních elektrodových potenciálů pro kyslíkovou depolarizaci dosahují vysoce pozitivních hodnot, a proto také mohou s pomocí kyslíku oxidovat i některé ušlechtilé kovy jako například měď či stříbro. [11]



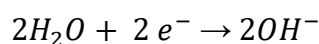
Rovnice 1 Kyslíková depolarizace v kyselém prostředí



Rovnice 2 Kyslíková depolarizace v zásaditém prostředí



Rovnice 3 Vodíková depolarizace v kyselém prostředí



Rovnice 4 Vodíková depolarizace v zásaditém prostředí

2.2 Antikorozi ochrana

Jako antikorozi ochrana jsou dnes využívány metody za využití kovových povlaků, pasivních vrstev, organických či anorganických povlaků a nátěrů, obětovaných elektrod nebo pomocí vloženého elektrického proudu. Povlaky a nátěry se aplikují zejména jako funkční bariéry za účelem potlačení nebo zpomalení koroze. Vlastnosti a případné mechanismy antikorozi ochrany se budou lišit druhem použité ochrany a v závislosti na prostředí, kterým jsou vystaveny. Takovýmto prostředím se rozumí vnější prostředí, zejména pak vystavení znečištěnému ovzduší, korozním kapalinám nebo také expozici ultrafialovému záření. Povlaky používané k antikorozi ochraně jsou kovové vrstvy, anorganické a organické povlaky nebo povlaky hybridní. Obecně lze říci, že takovéto způsoby ochrany využívají jeden nebo dokonce více mechanismů, které mají za cíl zabránit korozi kovů. Mezi tyto mechanismy patří bariérová ochrana, katodická ochrana, aktivní inhibice koroze a pasivace. [7-9,11]

Bariérovou ochranou se rozumí vytvoření vrstvy, která brání styku chráněného substrátu s korozním prostředím a zamezí tak průběhu korozních reakcí. Jinými slovy se jedná v ideálním případě o zcela nepropustnou bariéru, která má zabránit průniku zejména vody, kyslíku a iontů. Katodická ochrana využívá principu obětované anody založeného na rozdílných hodnotách standardních elektrodových potenciálů jednotlivých kovů. Katodické ochrany se obvykle dosahuje tak, že se chráněný kov elektricky spojí vysoce s elektropozitivním kovem, který polarizuje substrát a začne vystupovat jako anoda, zatímco chráněný kov se stává katodou. Tento proces se nazývá ochrana pomocí obětované anody, v případě nátěrových hmot obětované povlaky. Katodickou ochranu lze provést několika způsoby. Prvním z nich je potažení povrchu chráněného kovu méně ušlechtilým kovem, který se stává anodou a koroduje místo chráněného podkladu. Druhým způsobem je, že se chráněný objekt elektricky spojí s blokem méně ušlechtilého kovu, který se následně stává obětovanou anodou a třetím je pomocí uměle vloženého proudu, který posune potenciál chráněného kovu a poskytne katodickou ochranu. Zinek, hliník, hořčík a jejich slitiny jsou základem korozní ochrany pomocí obětované anody. [7-9,12]

Pro určité přechodné kovy je možná ochrana pomocí pasivace povrchu kovu. Tato strategie anodické pasivace spočívá ve vytvoření pasivační vrstvy na povrchu kovu, která zabraňuje korozním redoxním reakcím. Vznik pasivační vrstvy je závislý na potenciálech kovů a pH prostředí. Vzniklá vrstva působí jako iontově selektivní bariéra, čímž silně inhibuje transport iontů a zároveň zvyšuje potenciál povrchu kovu a posouvá ho ke kladnějším hodnotám. [7-9,13]

Aktivní inhibice koroze slouží v případě, kdy povlaky selhávají, a došlo by k průběhu korozních reakcí. Tyto látky se aktivně zapojují do korozních dějů a zpomalují či dočasně zastavují jejich průběh. Takové aktivní inhibitory koroze jsou buď silně vázající ligandy, nebo

prekurzory těžko rozpustných oxidů s velmi nízkými hodnotami součinu rozpustnosti. V počátcích se jako efektivní inhibitory koroze využívaly například chromany, molybdenany či dusičnany. V dnešní době se ovšem tyto látky příliš nevyužívají, neboť jsou přísně regulovány z důvodu, že představují ekologickou zátěž a jsou často toxické. Z těchto důvodů je dnes také považována za nejvhodnější metoda aktivní inhibice s využitím organických sloučenin. Velká snaha se upíná například k přírodním látkám, jako je například využití přírodních extraktů.

Organické látky formují antikorozi ochranné filmy díky obsahu center s vysokou elektronovou hustotou. Tato centra označujeme jako adsorpční a jsou tvořena homo nebo heteroatomárními násobnými vazbami jako mají například alkeny, alkyny nebo karbonylové či kyanidové skupiny. Tyto násobné vazby poskytují své π -elektrony, které následně interagují s d-orbitaly atomů kovů. Současně se také používají heteroatomové skupiny s obsahem nevazebných elektronových páru. Mezi ně patří například aminy, hydroxyly, karboxyly nebo amidy. Tyto látky poskytují své nevazebné elektrony, které interagují s d-orbitaly atomů kovů za vzniku koordinačních sloučenin. [14-16]

2.3 Zinek

Zinek je prvek, který se svým atomovým číslem o hodnotě 30 řadí do chemické skupiny přechodných kovů. Je to poměrně křehký kov, který má po odlití leskle stříbrnou barvu, která ovšem vlivem postupné oxidace jeho povrchu přechází do zbarvení šedého. Krystalická mřížka zaujímá hexagonální těsné uspořádání a v přírodě se zinek vyskytuje jako směs pěti stabilních izotopů (**Tabulka 2**). Při nízkých teplotách je čistý zinek křehký kov, ale už při 100 °C se stává kujný a dá se zpracovávat. Díky své záporné hodnotě standardního elektrodového potenciálu jej řadíme mezi neušlechtilé kovy, přičemž tento fakt má značný vliv na jeho důležitost v dnešním světě. Koroze je silně závislá na hodnotě pH, přičemž je zinek stabilní v rozmezí pH 5-12,5. V atmosférických podmínkách vznikají na jeho povrchu tuhé korozní zplodiny, zejména pak ZnO, Zn(OH)₂ a ZnCO₃. [10,17,18]

Tabulka 2 Vybrané vlastnosti zinku [10,18,20]

Symbol	Zn
Atomové číslo	30
Relativní atomová hmotnost	65,38
Hustota	7,14 g.mol ⁻¹
Teplota tání	420 °C
Teplota varu	907 °C
Oxidační stavy	2+
Elektronová konfigurace	[Ar]3d ¹⁰ 4s ²
Standardní elektroodový potenciál při 25 °C	-0,76 V
Relativní výskyt v zemské kůře	75 ppm
Stabilní izotopy	⁶⁴ Zn (48,6 %), ⁶⁶ Zn (27,9 %), ⁶⁷ Zn (4,1 %), ⁶⁸ Zn (18,8 %), ⁷⁰ Zn (0,6 %)

Stopy zinku v historii sahají, až do starověkého Řecka, kde byl pro řeky znám jako falešné stříbro. Zinek byl řeky využíván ve formě oxidu zinečnatého, který byl používán pro výrobu mosazi. Vzhledem k faktu, že na rozdíl od železa, olova nebo mědi dochází k redukci oxidu zinečnatého uhlíkem až při teplotách vyšších, než je bod tání zinku byla jeho výroba objevena až mnohem později. Objevení faktu, že je kovový zinek nutno vyrábět ve formě par, které se následně zkondenzují, je připisován indickým vědcům mezi třináctým až čtrnáctým stoletím. Později proces výroby ovládli v šestnáctém století v Číně a v osmnáctém století byl aplikován také v Anglii. [17,18]

V přírodě se zinek nejčastěji vyskytuje jako minerál sfalerit (ZnS) a je hlavní surovinou pro výrobu kovového zinku. Minerál sulfidu zinečnatého lze v přírodě nalézt v malém množství i v jiném krystalickém uspořádání známém jako wurtzit. Existuje celá řada dalších minerálů obsahující zinek, mezi které patří například smithsonit (ZnCO₃), zinkit (ZnO) nebo willemmit (ZnSiO₄). Zinek je také základním stopovým prvkem, který je nutný pro udržení života. Reguluje totiž mnoho biochemických a fyziologických procesů v živých organismech. Bezprostředně působí na metabolismus živin a je nezbytný pro správný vývin kostní hmoty a zachování tělesné hmoty. Dále zinek interaguje s různými hormony a je spojován s procesem oxidačního stresu. [17-19]

Z dominantní části se pro výrobu kovového zinku využívá minerál sfalerit (ZnS). Celý proces začíná u natěžené rudy, která se musí zkoncentrovat a oddělit hlušina. To lze provést

například za pomoci technik sedimentace či flotace. Poté následuje pražení, při kterém odchází oxid siřičitý (SO_2) a zinek přechází do formy oxidu zinečnatého (ZnO). Tento oxid následně slouží jako surovina pro oba způsoby výroby kovového zinku. První a dnes rozšířenější možností výroby je s využitím elektrolýzy. Oxid zinečnatý se pomocí kyseliny sírové převede na síran zinečnatý, ze kterého je následně pomocí elektrolýzy získán poměrně čistý kovový zinek. Druhou využívanou metodou je redukce oxidu zinečnatého pomocí uhlíku. Tento proces ovšem skýtal řadu problémů a podařilo se ho řádně ovládnout až v polovině dvacátého století. K redukci na zinek totiž dochází až při teplotách vyšších, než je jeho teplota varu, což znamená, že vzniká ve formě par, které se lehce oxidovaly zpět na oxid zinečnatý. Dnes se tato technologie, ale už tolik nevyužívá, protože ve srovnání s elektrolytickým proces představuje větší ekologickou zátěž a není tak energeticky účinná. Pro získání extra čistého zinku lze pro obě technologie využít čištění pomocí vakuové destilace. [17,18]

Vzhledem k faktu, že je zinek relativně neušlechtilý prvek a čistý má špatné mechanické vlastnosti, využívá se pouze pro výrobu slitin a jako prostředek antikorozi ochrany. V případě slitin je znám pro přípravu mosazi nebo se také využívá pro tvorbu slitin s hořčíkem nebo hliníkem. Jako prostředek antikorozi ochrany se zinek používá zejména v podobě kovových povlaků nebo nátěrových hmot s obsahem kovových částic zinku. Kovové povlaky ze zinku jsou využívány zejména pro svou schopnost katodické ochrany, přičemž existuje několik technik jejich aplikace. Mezi ně patří galvanické pokovování nebo žárové zinkování. Galvanické zinkování se provádí ponořením pokovovaného výrobku do roztoku elektrolytu a následné vyloučení kovového zinku na jeho povrchu díky průchodu elektrického proudu. Galvanickým pokovováním lze získat i velice tenké uniformní vrstvy, které z estetického hlediska lépe vypadají a současně lze pokovovat výrobky se složitější geometrií. Žárové zinkování lze provádět dvěma základními postupy, a to buď ponorem nebo postřikem. V obou případech se využívá kovového zinku při jeho teplotě tání. Pozinkování ponorem, jak již napovídá název se provede ponorem předmětu do roztaveného kovového zinku ($450\text{ }^\circ\text{C}$). Tento proces je vhodný na objemnější konstrukce, které nejsou příliš konstrukčně složité. Žárové pozinkování postřikem se pak provádí ručně, kdy je do tavné pistole kontinuálně dávkován zinkový drát, který se roztaví a tlak plamene z tavné pistole jej žene vpřed. Tento postup ovšem může vést k nestejněměrné tloušťce povlaku, což je někdy nežádoucí. [17,18]

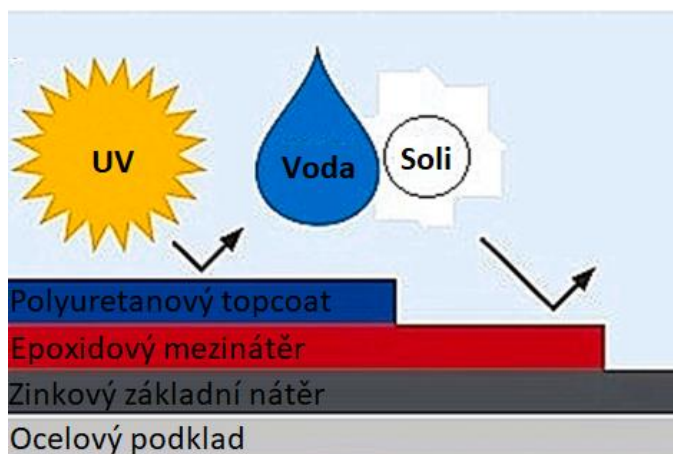
2.4 Kovový zinek v nátěrových hmotách

První zmínky o použití zinku v nátěrových hmotách se datují do roku 1840, kdy Robert Mallet publikoval práci, kde testoval nátěrovou hmotu s obsahem kovového zinku. Zinek byl používán především pro svou výbornou kryvost, aniž by byla známa jeho schopnost chránit

podklad proti korozi. V roce 1841 získal Mallet britský patent na složení testované nátěrové hmoty. Až ve třicátých a čtyřicátých letech dvacátého století bylo objeveno, že nátěrové hmoty s vysokým obsahem zinku mají schopnost zabránit korozi v porušeném filmu a poskytují oceli katodickou ochranu. V roce 1940 podal John Nightingall žádost o australský patent, kde popisoval katodickou ochranu železa a oceli s využitím zinkového nátěru. O dva roky později se svým systémem, kde jako pojivo použil křemičitan sodný, získal zakázku na ochranu 400 km dlouhé vodovodní linky. Poskytl dvacetiletou záruku, která vypršela v roce 1968, přičemž nebyl zaznamenán žádný problém a stejný postup byl replikován při rozšíření této linky. [21,22]

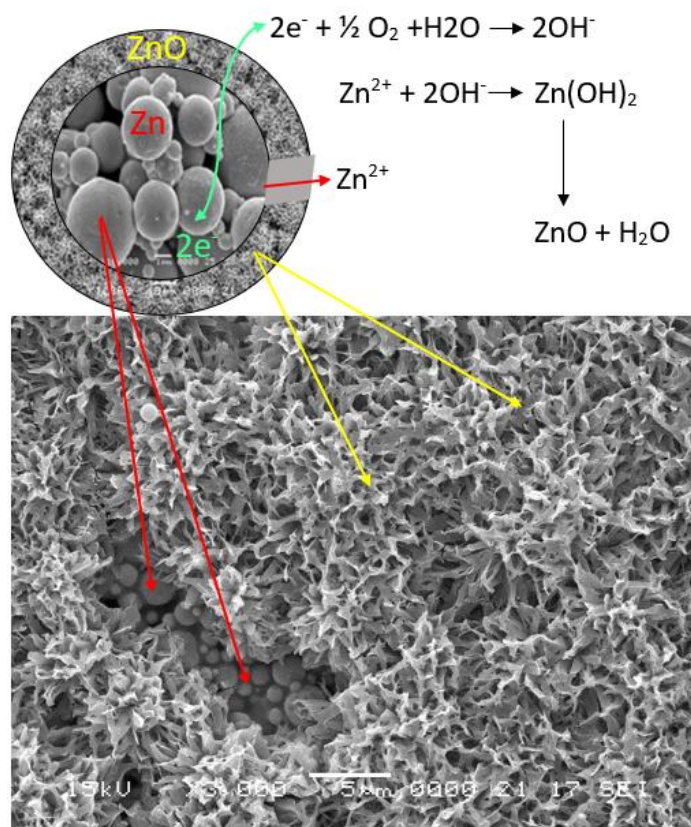
2.5 Mechanismus antikorozní ochrany

Zinkové nátěrové hmoty využívají pro antikorozní ochranu dvou základních mechanismů, a to bariérovou a katodickou ochranu. Bariérovou ochranou se rozumí vytvoření vrstvy, která brání styku chráněného substrátu s korozním prostředím a zamezí tak průběhu korozních reakcí. Jinými slovy se jedná v ideálním případě o zcela nepropustnou bariéru, která má zabránit průniku zejména vody, kyslíku a iontů. V běžné praxi se obvykle používá vícevrstvý nátěrový systém, přičemž každá vrstva má svou funkci. Jako příklad je uveden systém třívrstvý (**Obrázek 1**), kdy svrchní vrstva označovaná také jako „topcoat“ má funkci v závislosti na vnějším prostředí, ale většinou slouží jako ochrana proti světlu, zejména pak UV záření. Pro svrchní nátěry se používají například barvy polyuretanové. Prostřední vrstva pak slouží primárně jako bariéra pro zamezení průniku vody, iontů a kyslíku, přičemž k tomuto účelu obvykle slouží i ostatní vrstvy nátěrového systému. Pro střední vrstvu lze použít například epoxidové nátěrové hmoty, které mají dobrý stupeň zesítnění. Spodní kontaktní vrstva označovaná také jako primární nebo základní má pak za účel obvykle aktivně chránit substrát proti korozi a zajistit dostatečnou adhezi k povrchu kovu. [23-26]



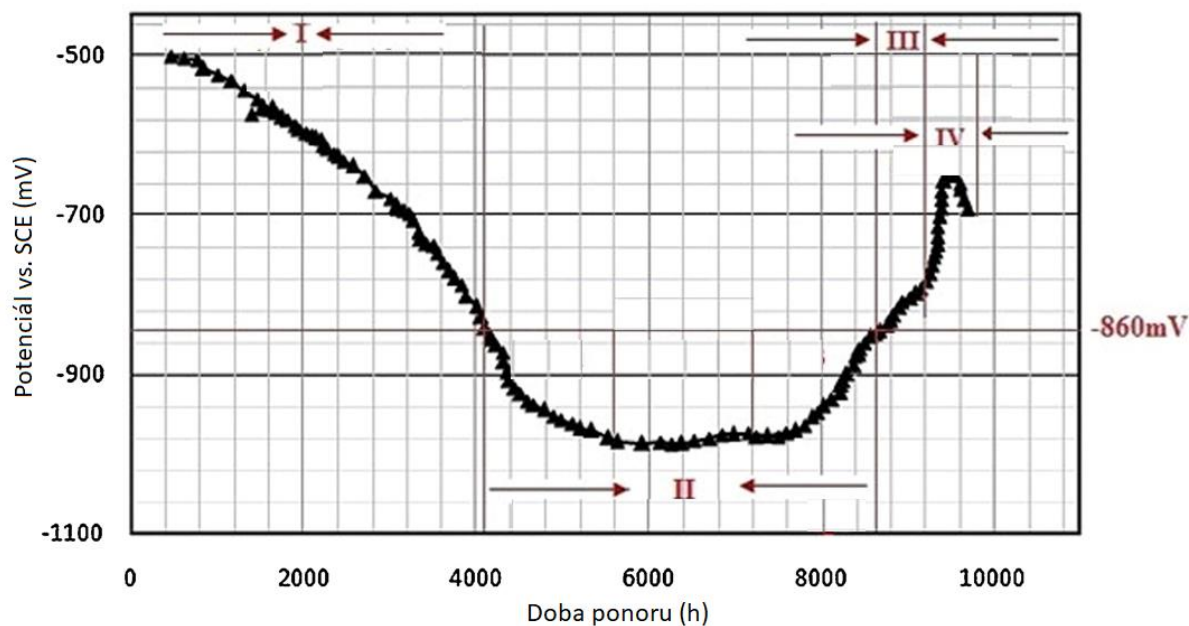
Obrázek 1 Schéma třívrstvého nátěrového systému [23]

Základní zinkové nátěrové hmoty využívají k antikorozi ochraně kromě bariérového efektu i katodické ochrany, nebo případně dalších mechanismů. Mohou být například formulovány s obsahem inhibitorů koroze. V případě, že svrchní nátěry selžou a elektrolyt se dostává až k zinkovému nátěru tak nastupuje katodická ochrana. Jak již bylo uvedeno, zinek je elektrochemicky méně ušlechtilý než ocel či železo a při dostatečně vodivém spojení mezi ocelí a zinkovým nátěrem dojde ke vzájemné polarizaci. V tomto případě se pak zinek obsažený v nátěru stává anodou a ocelový substrát katodou. To znamená, že korozní reakce budou přednostně probíhat v neprospěch kovových částic zinku a ocelový podklad je chráněn. V případě, že dojde k porušení filmu a průniku elektrolytu, spustí se v místě narušení katodická ochrana, zinek začne oxidovat a jeho korozní zplodiny začnou zacelovat narušenou oblast. Zinek tedy začne korodovat a na jeho povrchu se začnou tvořit korozní zplodiny. S postupem času začne ubývat kovových částic zinku, a naopak přibývají produkty jeho koroze. Tyto produkty mají o něco větší objem než původní částice zinku, ale ne o tolik aby došlo k poškození nátěrové vrstvy. Naopak jsou tyto korozní zplodiny z části vítané, protože jak narůstají, tak ucpávají póry, trhlinky či jiné cesty, kterými proniká voda, kyslík či ionty. To samo o sobě přispívá k lepší bariérové ochraně zinkového nátěru. Z počátku je tedy ocelový podklad chráněn s využitím bariérového i katodického mechanismu antikorozi ochrany. S klesajícím množstvím dostupného zinku a jeho narůstajícími korozními zplodinami (**Obrázek 2**) klesá vodivost tohoto povlaku a s tím i účinnost katodické ochrany, kterou zinkové nátěry poskytují. Na druhou stranu narůstá efektivita bariérového mechanismu, která ovšem není dokonalá a nedokáže naprosto nahradit katodický mechanismus ochrany, protože časem nevyhnutelně selže. [23-26]



Obrázek 2 Schéma elektrochemických reakcí povrchu částic kovového zinku [23]

Mechanismus katodické ochrany zinkových nátěrů byl studován pomocí metod záznamu elektrochemických měření a díky tomu lze tento proces rozdělit do čtyř základních fází (**Obrázek 3**). V první aktivační fázi dochází k prudkému poklesu korozního potenciálu k negativnějším hodnotám a poklesu efektivity katodické ochrany. V průběhu této fáze dochází k aktivaci stále nových částic zinku, které se následně zapojují do ochranných reakcí. Když korozní potenciál zinku klesne pod kritickou hodnotu tak nastupuje druhý úsek ochrany, a to fáze katodické ochrany. Touto dobou je již aktivováno velké množství zinkových částic a jejich přírůstek se začíná pomalu vyrovnávat množství spotřebovávaného na korozní ochranu. Spolu s tím také klesá potenciál až do bodu, kdy, již množství nově aktivovaného zinku nestačí pokrýt spotřebu na katodickou ochranu a potenciál začíná růst. Rovněž v této době vzniká velké množství korozních zplodin a dochází ke zlepšení bariérové ochrany. V momentě, kdy korozní potenciál opět překročí kritickou hodnotu, ale opačným směrem, nastává třetí fáze bariérové ochrany. Během této etapy stále přibývá nově aktivovaný zinek, ale v tak malém množství, že považujeme za dominantní bariérovou ochranu. Potenciál stále klesá až dojde k dostatečné akumulaci elektrolytů, jejich průniku k povrchu a následné korozi, což označujeme jako fázi selhání antikoroze ochrany. Korozní potenciál zinku bude následně oscilovat kolem hodnoty korozního potenciálu oceli. [23]



Obrázek 3 Záznam měření potenciálu zinku v otevřeném obvodu proti standardní kalomelové elektrodě, kdy: I. Aktivační fáze, II. Fáze katodické ochrany, III. Fáze bariérové ochrany, IV. Fáze selhání. [23]

2.6 Vlastnosti zinkových nátěrů

Vlastnosti ochranných nátěrů využívající kovový zinek v první řadě závisí na vlastnostech použitého zinkového pigmentu. Objemová koncentrace pigmentu (OKP), tvar a velikost částic mají zásadní vliv na fyzikálně-chemické a antikoroziční vlastnosti výsledného nátěru. Tyto vlastnosti samozřejmě ovlivňuje také druh zvoleného pojiva spolu s dalšími aditivy, které ovlivňují například pěnovost či sedimentaci. [22]

2.6.1 Vliv OKP kovového zinku na vlastnosti nátěrových hmot

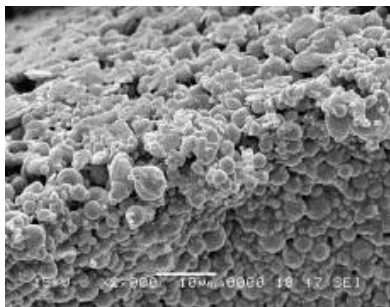
Hodnota OKP zinku v nátěrových hmotách má výrazný vliv na mechanismus antikoroziční ochrany. Princip katodické ochrany v zinkových nátěrových hmotách vyžaduje co nejlepší vodivé spojení mezi jednotlivými částicemi kovového zinku. Účelem je, aby se maximum částic mohlo zapojit do katodické ochrany a prodloužit tak dobu jejího trvání. To ve výsledku znamená, že funkce katodické ochrany převládá až když se objemová koncentrace pigmentu (OKP) zinku rovná kritické objemové koncentraci pigmentu (KOKP). Při těchto hodnotách nastupuje katodická ochrana, která probíhá tak dlouho, dokud nejsou spotřebovány všechny dostupné částice zinku. Pro dosažení vysoké elektrické vodivosti je v případě zinkového prachu obvykle zapotřebí jeho koncentrace v rozmezí 80-90 hmotnostních procent.

Při hodnotách objemové koncentrace pigmentu nižších, než je KOKP začne převládat mechanismus bariérové ochrany. Při těchto hodnotách OKP je z počátku kov chráněn současně bariérovým i katodickým mechanismem. Schopnost katodické ochrany, ale s postupem času mizí společně s tím, jak roste obsah korozních zplodin zinku, které snižují vodivost filmu, až se nakonec přeruší vodivé spojení a mechanismus antikoroze ochrany se stává čistě bariérový. [23,27]

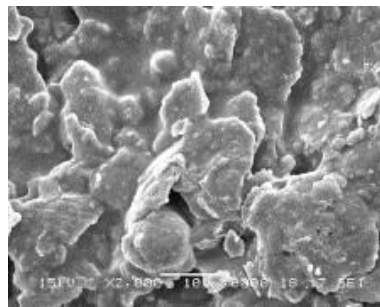
Vysoký obsah kovových částic zinku má také značné negativní dopady na mechanické a reologické vlastnosti organických povlaků stejně jako na aplikační a skladovací vlastnosti nátěrových hmot. Organické povlaky bohaté na zinek mají sice výbornou kryvost, ale na druhou stranu mají obvykle vysokou hustotu a viskozitu, která působí komplikace při aplikaci, přičemž mají také většinou malou vydatnost ($2-4 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ nátěrové hmoty). Současně s tím trpí také dalšími negativy, jako je například snížená adheze povlaku, nízká schopnost vyrovnání povrchu nátěru nebo sedimentace zinkových částic při skladování nátěrové hmoty. [23,27]

2.6.2 Vliv velikosti a tvaru zinkových částic na vlastnosti nátěrových hmot

Morfologie a velikost částic zinku mají společně s jejich objemovou koncentrací zásadní vliv na správné fungování filmu a poskytnutou antikorozi ochranu. Z hlediska morfologie zinkových částic lze využít sférické (**Obrázek 4**) nebo lamelární částice (**Obrázek 5**). V zinkových nátěrových hmotách, které se používají především jako základní vrstva se obvykle využívají převážně sférické částice o velikosti 5-40 mikrometrů. To je do značné míry díky jejich snazšímu způsobu přípravy v porovnání s lamelárními částicemi, který je technologicky náročnější. Sférický zinkový prach se vyrábí například z pozinkovaného kovového odpadu. Materiál je zahříván až k teplotě varu zinku, který se následně odpaří. Páry zinku jsou pak vedeny do kontrolovaného prostoru, kde jsou náhlým ochlazením z kondenzovány jako sférické částice. S postupným chlazením jsou získávány částice o menším průměru. Zinkový prach se následně usazuje na dně kondenzátoru, odkud je poté odebrán. Lamelární zinek se naopak vyrábí z čistého zinku získávaného elektrolýzou. Kovový zinek se mele na prášek pomocí kulového mlýnu, který má chlazené vnitřní prostory, což je proto, že zinek se za nízkých teplot stává křehkým. Současně je ale nutno použít při tomto postupu na částice aditiva v podobě lubrikantů. [22,23,28-30]

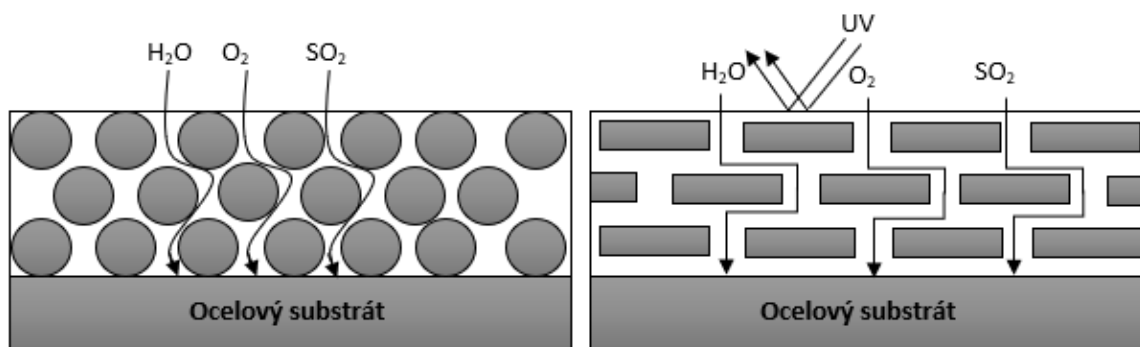


Obrázek 4 Organický povlak se sférickými částicemi zinku [22]



Obrázek 5 Organický povlak s lamelárními částicemi zinku [22]

V několika pracích z nedávné doby bylo zjištěno, že tvar a velikost částic má značný vliv na hodnoty kritické objemové koncentrace pigmentu (KOKP) a samotné antikorozi vlastnosti nátěru. S využitím lamelárních částic lze například zredukovat obsah zinku na 40-50 % bez toho, aniž by to mělo zásadní negativní vliv na schopnosti antikorozi ochrany těchto nátěrů. To lze připisovat faktu, že lamelární částice naproti sférickým mají vyšší měrný povrch a současně s tím mají také díky jejich tvaru lepší možnosti vzájemného vodivého spojení. To dovolí snížit jejich obsah při zachování schopností katodické ochrany. Zinkové částice lamelárního tvaru ve srovnání se sférickými, mají díky kompaktnějšímu uspořádání rovněž schopnost zpomalit pronikání vody ke kovovému substrátu (**Obrázek 6**) a zlepšují mechanické vlastnosti vzniklých povlaků. Bylo také prezentováno, že se zvyšující se OKP lamelárního zinku klesá KOKP a roste adheze povlaku. Naopak s rostoucí koncentrací sférického zinku roste jeho KOKP a adheze se snižuje. Současně také při formulacích s obsahem 60 % OKP dojde při zvýšení obsahu lamelárního zinku na 25 % ke snížení puchýřovatení nátěrů. Tvar použitých částic zinku se rovněž projevil ve skladovatelnosti nátěrových hmot. Formulace s obsahem lamelárních částic vykazovaly po šesti měsíčním skladování malou míru sedimentace kovových částic a po promíchání byly bez problému znovu použitelné. Naproti tomu formulace se sférickým zinkem po šesti měsíčním odstupu vykazovaly značnou míru sedimentace částic zinku a opětovné rozmíchání se ukázalo jako problematické. Ruční dispergace nebyla údajně příliš efektivní, což mělo za následek heterogenity v nátěrovém filmu. [22,23,28-30]



Obrázek 6 Vliv morfologie částic na bariérový efekt nátěrového filmu [22,31]

Podobný vliv měrného povrchu částic a množství vodivých kontaktů lze pozorovat i u sférického zinku. Pokud v případě sférického zinku budeme předpokládat, že jsou to kulovité částice stejné velikosti, pak mají dvě částice mezi sebou možnost vodivého kontaktu pouze v jednom bodě. Tento fakt je v porovnání lamelárními částicemi poněkud limitující, ale pomocí změny kompozice velikosti části sférického zinku se dá do jisté míry vyřešit. Bylo pozorováno, že sférické částice s menším průměrem vykazují lepší antikorozi ochranu v porovnání s částicemi většími. Tuto skutečnost lze přičíst vyššímu počtu částic, které mají větší měrný povrch a menší volný objem. Vyšší počet částic znamená, že je v systému přítomno větší množství kontaktních míst, které vedou ke zvýšení vodivosti. Vliv na tyto antikorozi vlastnosti má i fakt, že menší částice způsobují v nátěru menší póry, které se lépe zablokují vznikajícími korozními zplodinami. Bylo rovněž pozorováno, že korozní vlastnosti sférických částic zinku lze zlepšit kombinací s nanočásticemi zinku. Nahrazením 5-10 % sférického zinku nanočásticemi zinku vedlo ke zlepšení korozní odolnosti studovaného nátěrového systému. [22,23,28-30,32]

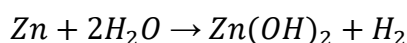
2.7 Aplikace kovového zinku v nátěrových hmotách

Vzhledem k mechanismu katodické ochrany, který poskytují zinkové nátěry je zinkovou nátěrovou hmotu třeba aplikovat tak, aby došlo k vzájemnému vodivému spojení mezi kovovým podkladem a zinkovým nátěrem. Proto se tyto povlaky používají především jako základní nátěry a v dnešní době patří epoxidové základové nátěrové hmoty s obsahem zinku mezi nejrozšířenější. Zinkové základové nátěry jsou využívány především v korozně agresivních prostředích. Například zinkové nátěry s anorganickým pojivem byly použity již v devatenáctém století, přičemž se využívají dodnes. Používají se například v těžkém průmyslu, námořním průmyslu a pro ochranu podzemních potrubních linek. Před samotnou aplikací zinkového základního nátěru je velice důležitá předúprava povrchu a odstranění případných kontaminantů. Například v přímořských oblastech může dojít k depozici solí na povrch oceli a

tato kontaminace následně zhoršuje výsledky použité antikorozi ochrany. Proto by měl být nátěr aplikován co nejdříve po odstranění případných kontaminantů. [21,23,27,33]

Vlastnosti případné nátěrové hmoty závisí z velké části na použitém pojivu. Dle chemické povahy použitého pojiva je tedy možné tyto systémy rozdělit na dvě základní skupiny, a to anorganické a organické povlaky. Z anorganických pojiv se používají například silikáty nebo ethyl-silikáty. Z organických pojiv se nejčastěji používají epoxidová pojiva díky jejich excelentní adhezi a vysoké hustotě zesílení. Nevýhodou je ovšem jejich nízká elektrická vodivost, kdy pro dosažení optimální katodické ochrany, je nutné provést formulaci s vysokým podílem zinkového prachu. Dalšími běžnými pojivy pro zinkové základové nátěrové hmoty jsou také polyuretany, polyamino-amidy, či vinylové pryskyřice. [21,23,27]

Základním požadavkem na takovéto pojivo je, aby nepodléhalo zmýdelnění neboli alkalické hydrolyze, protože oxidační produkty zinku mají alkalickou povahu a tím zvyšují pH elektrolytu, což může vést také k vodíkové korozi. Současně se tento problém projevuje v případě vodou ředitelných zinkových nátěrů, kdy je vodíková koroze zinku v alkalickém vodném prostředí značnou komplikací (**Rovnice 5**). Vodou ředitelné barvy mají hodnoty pH kolem 8-9. Tyto korozní procesy jsou problémem zejména kvůli vývinu vodíku, který může následně vést k natlakování nádoby, což představuje potenciální nebezpečí při dlouhodobém skladování. Pro zamezení průběhu těchto reakcí je nutno použít inhibitorů koroze, které tomuto jevu zabrání. Schopnost inhibovat tyto procesy byly také například úspěšně testovány v nátěrových hmotách obsahujících sférický zinek s využitím určitých druhů epoxyesterů. [21,23,27,34]



Rovnice 5 Vodíková koroze zinku v alkalickém prostředí [33]

2.8 Možnosti modifikace antikorozi vlastností zinkových nátěrových hmot

Ačkoliv jsou zinkové nátěrové hmoty méně toxické v porovnání například s povlaky s obsahem olovnatých či chromanových sloučenin, tak zplodiny koroze zinku jsou klasifikovány jako nebezpečné pro vodní život. Využití zinku se stává z těchto důvodů stále více regulováno. Je tedy snahou v dalším výzkumu dále vylepšovat antikorozi vlastnosti zinkových pigmentů v těchto nátěrových hmotách, ale také snížit obsah zinku při zlepšení nebo alespoň zachování dosavadních schopností antikorozi ochrany těchto nátěrových hmot. [23]

2.8.1 Povrchové modifikace částic zinku

Jedním ze způsobů, jak ovlivnit antikorozi vlastnosti zinkových nátěrů je například chemická modifikace povrchu částic zinkového pigmentu. Zinek v počátečních fázích poskytuje velice dobrou katodickou ochranu, ale díky jeho reaktivitě je někdy nežádoucí jeho příliš rychlá koroze. Ve snaze prodloužit dobu katodické ochrany byly zkoumány možnosti povrchové modifikace zinkových částic, jejichž cílem bylo snížením elektrochemické aktivity zinku. V tomto směru úspěšně proběhly například experimenty s využitím 2-ethylhexyl esteru kyseliny fosforečné s vápenatými solemi. Tato kombinace vytvořila na povrchu zinkových částic alkyl-fosforečno-vápenatou komplexní vrstvu o tloušťce 190 nanometrů a tím snížila jejich elektrochemickou aktivitu. Reaktivitu zinkového pigmentu se rovněž povedlo ovlivnit předúpravou pomocí kyseliny fosforečné. Po ošetření sférických částic zinku kyselinou fosforečnou bylo na povrchu těchto částic pozorováno zformování vrstvy lamelárních fosforečnanů ($Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$). Takto modifikovaný zinkový pigment vykazoval sníženou elektrochemickou aktivitu a snížený prostup vody, což vedlo k významnému zlepšení antikorozi vlastností. Dalším příkladem může být experiment, který zkoumal možnosti využití organosilanů pro povrchovou modifikaci zinkových částic. Tyto sloučeniny byly využity pro jejich hydrofobní vlastnosti a výtečnou schopnost disperze v pigmentu. Zinek modifikovaný pomocí organosilanů vykázal zlepšené korozi vlastnosti v porovnání s nemodifikovanými pigmenty. To bylo přímo spojováno s vytvořením vrstvy organosilanů na povrchu jednotlivých částic zinkového pigmentu a následné reakce funkčních skupin organosilanů s epoxidovými skupinami obsaženými v pojivu. [23,35]

2.8.2 Částečné nahrazení zinkového pigmentu

Druhým způsobem modifikace korozi vlastností zinkových nátěrů je zaměřen na snížení množství potřebného zinkového pigmentu při zachování dostatečné katodické ochrany. Jak již bylo řečeno, tohoto lze, docílit s využitím zinkových částic různé velikosti a morfologie, ale také s využitím vodivých polymerů, substitucí vodivými anorganickými pigmenty, případně povrchově modifikovanými pigmenty. Hlavním cílem je obvykle zajistit dostatečnou vodivost mezi jednotlivými částicemi a tím kompenzovat její snížení vlivem nižší koncentrace zinkového pigmentu. Tohoto efektu se podařilo dosáhnout například s využitím vodivých polymerů jako antikorozi pigmentů. Mezi takovéto polymery patří například polyanilin (PANI), který byl v této aplikaci také testován. Bylo prezentováno, že v některých epoxidových zinkových nátěrových hmotách vedlo částečné nahrazení kovového zinku polyanilinovou solí ke znatelnému zlepšení antikorozi vlastností. V jiné práci zkoumající efekt vodivých

polymerů byl později použit například polyanilin-fosfát, který rovněž prokázal zlepšení antikorozi ochrany epoxyesterových nátěrů při současném snížení obsahu zinku. [36,37]

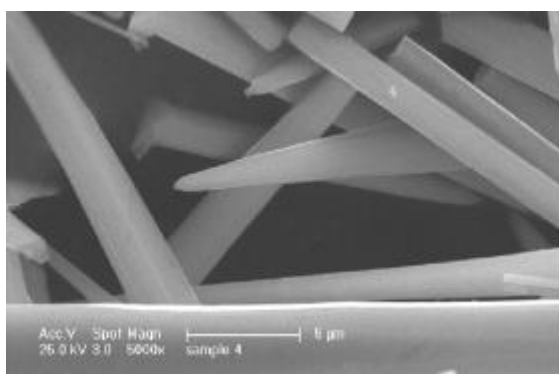
Část zinku byla úspěšně nahrazena také s využitím vodivých i nevodivých anorganických pigmentů. Prvním z nich je například vodivý fosfid železa, který v ethyl silikátové nátěrové hmotě dokázal nahradit až 25 % zinku při zachování dostatečného stupně antikorozi ochrany. Jako další antikorozi pigment byl zkoumán také oxid zinečnatý. Výsledky tohoto výzkumu přinesly zjištění, že nahrazení 10-20 % zinku oxidem zinečnatým poskytuje v epoxidových nátěrových hmotách lepší korozní ochranu, než kdyby byly použity separátně. To je přisuzováno snížení elektrochemické aktivity zinku při současném zlepšení počáteční bariérové ochrany. Jako antikorozi pigmenty byly rovněž testovány amorfni chalkogenidy Ge-Se. Parciální nahrazení zinku zlepšilo v tomto případě mechanické i antikorozi vlastnosti epoxyesterových zinkových nátěru s obsahem těchto pigmentů. Se vzrůstající koncentrací těchto amorfních skel ve filmu vzrůstala i korozní odolnost. [27,35,38]

Jako další způsoby modifikace vlastností zinkových ochranných nátěrů byly zkoumány také systémy s modifikovanými antikorozi pigmenty, metalickými pigmenty či karbonovými a grafémovými nanočásticemi. Příklad využití povrchově modifikovaných pigmentů je práce, kde byl využit mesoporézní oxid titaničitý, který byl impregnován organickým inhibitorem koroze „propargyl alkoholem“ (2-propyn-1-ol). Nátěr s obsahem modifikovaného pigmentu vykázal zlepšené korozní i adhezní vlastnosti. Podobný pokus byl proveden také s pomocí povrchově modifikovaných hliníkových nanočástic. Tento pigment byl povrchově modifikován pomocí aminotris(methylfosforité) kyseliny a malá náhrada za sférické částice zinku vedla ke zlepšení vodivosti a prodloužení katodické ochrany. Z metalických pigmentů bylo zkoumáno například částečné nahrazení pomocí vloček nerezové oceli, což vedlo ke zlepšení korozních vlastností v porovnání s nemodifikovanou nátěrovou hmotou. V optimální formulaci bylo dosaženo prodloužení katodické ochrany i zlepšení pozdější bariérové ochrany. Jako potenciálně atraktivní materiál se také jeví uhlík, a to v různých podobách jako je grafen či uhlíkové nanostruktury. V této oblasti nyní probíhají intenzivní výzkumy. Díky svým elektrickým vlastnostem by tyto materiály mohly poskytnout další cesty, jak optimalizovat katodickou ochranu a snížit obsah zinku v těchto nátěrových hmotách. [27,35,39-43]

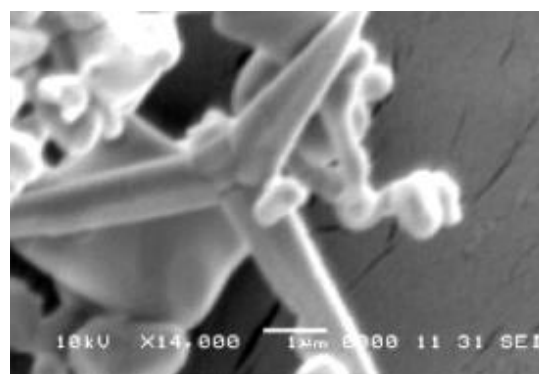
2.9 Oxid zinečnatý (ZnO)

Oxid zinečnatý je polovodičový materiál typu N s poměrně širokým zakázaným pásmem ($\sim 3,4$ eV) a je aktivní v UV oblasti, což skýtá široké možnosti využití. V dnešní době se vyrábí především pomocí pyrometalurgických procesů. Tyto metody se využívají pro

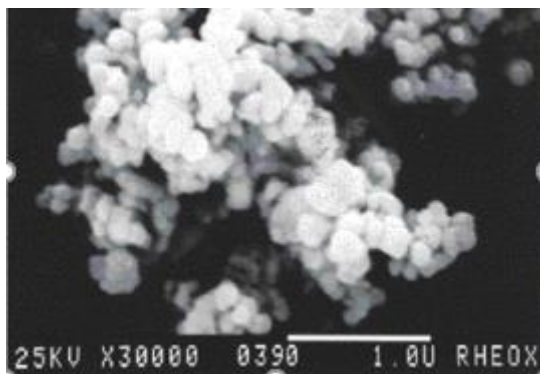
získávání kovů z rudy, jejich koncentrátů či žádaných vedlejších produktů. V tomto případě se nejdříve zinek převede do formy par, které se následně oxidují kyslíkem za vzniku oxidu zinečnatého. Dnes je pro výrobu využíván takzvaný Francouzský a Americký proces, které jsou založeny na výše zmíněném postupu, přičemž se liší pouze vstupními surovinami. Americký proces používá surovou rudu, zatímco Francouzský proces využívá čistého kovového zinku. Použití čistého zinku má v tomto případě benefit v podobě velice čistého produktu, který je nezbytný v případě některých aplikací oxidu zinečnatého. Změnou podmínek této reakce jako je teplota oxidace či rychlost chlazení lze získat nanočástice rozdílných velikostí a tvarů (**Obrázek 7-10**). Takovéto nanomateriály jsou dnes používány například pro přípravu nátěrových hmot, keramických materiálů, polovodičových součástek, UV fotodetektorů či fotokatalyzátorů. Oxid zinečnatý vykazuje také biologickou aktivitu a využívá se jako antibakteriální či fungicidní aditivum. Dále se používá jako síťující činidlo pro výrobu gumy, UV stabilizátor nebo pro svou poměrně vysokou refrakci také jako bílý pigment s antikorozními vlastnostmi. Jako antikorozní pigment funguje oxid zinečnatý jako inhibitor chlorem vyvolané koroze, a jako plnivo poskytuje bariérovou ochranu. Jako velice atraktivní směr výzkumu se v tomto ohledu jeví možnosti modifikace částic oxidu zinečnatého pomocí dopujících prvků. Tyto metody mohou tak dále ovlivnit již zajímavé optické či elektrické vlastnosti tohoto materiálu. Pro přípravu nanočástic dopovaného i nedopovaného oxidu zinečnatého bylo vyvinuta řada chemických a fyzikálně chemických postupů, jako například metoda sol-gel, hydrotermální proces, kondenzace par nebo termální dekompozicí organických prekurzorů. [44-51]



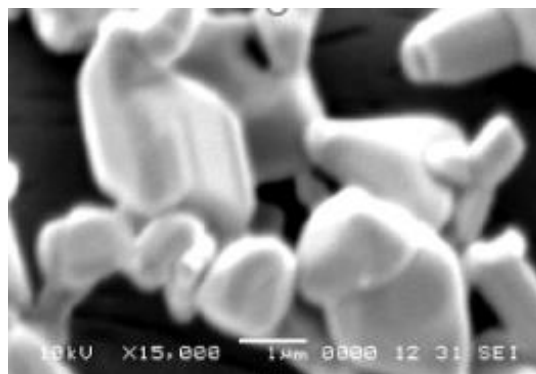
Obrázek 7 Jehlicovité útvary ZnO [45]



Obrázek 8 Jehlanové útvary ZnO [45]



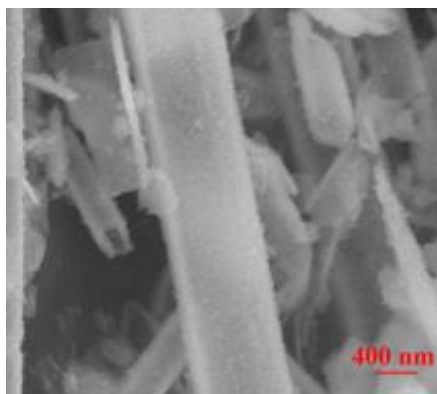
Obrázek 9 Sférické částice ZnO [51]



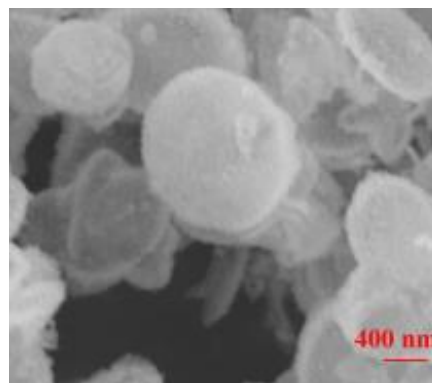
Obrázek 10 Uzlovité částice ZnO [45]

2.10 Sulfid zinečnatý (ZnS)

Sulfid zinečnatý je stejně jako oxid zinečnatý polovodičový materiál typu N s poměrně širokým zakázaným pásmem ($\sim 3,7$ eV). Sulfid zinečnatý dále disponuje vysokým indexem lomu, vysokou dielektrickou konstantou a jedinečnými fotokatalytickými vlastnostmi. Vyrábí se například syntetickými metodami z čistého zinku nebo, jako vedlejší produkt z výroby síranu barnatého. Velikost a morfologie částic mají vliv na jeho optické a fotokatalytické vlastnosti. Různými metodami lze pak připravit například rozličné struktury, jako například částice ve tvaru nanotrubic (**Obrázek 11**) či nanodesiček (**Obrázek 12**). Nanotrubičky byly syntetizovány zejména pro jejich velký specifický povrch a možnou aplikaci jako fotosenzitivní materiály pro solární články a fotoelektrody. Pro jejich přípravu se například používá proces s využitím strukturálních prekurzorů. Tento postup obvykle využívá nanočástic oxidu zinečnatého ve tvaru nanotyčí a nanodrátků, kdy povrch těchto částic je pomocí vhodných sloučenin (H_2S , Na_2S , thioacetamid) převeden na sulfid zinečnatý. Tímto vznikne kompozit, kdy na povrchu je sulfid a v jádru oxid, který se následně chemicky či fyzikálně odstraní za vzniku nanotrubic sulfidu zinečnatého. Dnes je sulfid zinečnatý důležitým materiálem pro výrobu fotodetektorů, fotodiod, rezistorů, UV tvrditelných nátěrů nebo díky svému vysokému indexu lomu jako pigment. V případě využití tohoto sulfidu v nátěrových hmotách je rovněž udáváno, že má schopnost bránit zarůstání řasami a takovéto povlaky mohou být připravovány s nižším obsahem reologických aditiv. Sulfid zinečnatý se rovněž používá jako aditivum do plastů, kde slouží jako zpomalovač hoření. Další využití lze nalézt v podobě tenkých filmů, kde tyto vrstvy vykazují fotoluminiscenční vlastnosti a s pomocí termálního napařování byla například připravena také schottkyho dioda. Díky svým fotoluminiscenčním vlastnostem se využívá pro výrobu plochých obrazovek a díky svým absorpčním schopnostem v IČ spektru také v senzorech nebo jako stínící prvek při aplikaci ve sklech. [52-57]



Obrázek 11 Nanotrubičky ZnS [51]



Obrázek 12 Nanodestičky ZnS [51]

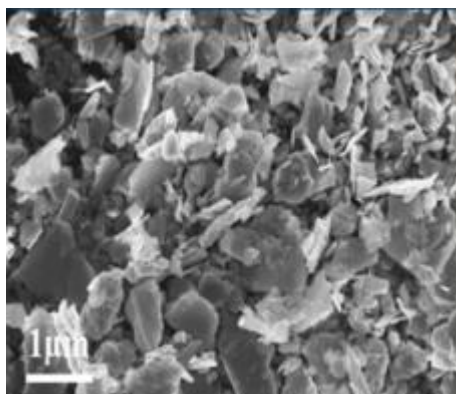
2.11 Oxid molybdenový (MoO_3)

Oxid molybdenový je polovodičový materiál typu N se širokým zakázaným pásmem ($\sim 3,15 \text{ eV}$) a interaguje s elektromagnetickým zářením v UV oblasti. Pro své fotochromní a elektrochromní vlastnosti se využívá převážně v elektronice, ale také v chemii jako fotokatalyzátor. Komerčně dostupný MoO_3 se prodává jako bílošedý prášek. Při interakci s elektromagnetickým zářením, pokud je energie tohoto záření vyšší než energie zakázaného pásu, dojde k separaci nábojů. V materiálu začnou vznikat dvojice elektron-díra, které změní schopnosti tohoto oxidu absorbovat záření. Tento proces se nazývá fotochromní efekt a materiál při tom přechází z bezbarvého do modrého zbarvení. Tohoto efektu lze také docílit pomocí elektrického proudu. Tento efekt byl podrobně zkoumán, přičemž vyústil v aplikaci oxidu molybdenového v elektrochromních displejích, různých chemických senzorech, optických záznamových zařízeních nebo systémech pro kontrolu intenzity vysoce energetického záření. Tyto interakce ovšem probíhají pouze se zářením v UV oblasti, a proto je předmětem dnešních výzkumů modifikovat tento materiál pomocí dopadnutí, aby interagoval i s viditelným světlem. Rovněž se také v minulých letech zkoumala možnost využití oxidu molybdenového v podobě tenkých vrstev jako součást plynových detektorů. Bylo zjištěno, že tyto filmy jsou velice citlivé na některé molekuly jako například oxid dusnatý, oxid dusičitý, oxid uhelnatý nebo vodík či amoniak. Oxid molybdenový je již po dlouhou dobu znám také jako efektivní fotokatalyzátor v petrochemickém, chemickém průmyslu nebo environmetálních aplikacích při odstraňování znečišťujících látek. Je znám například pro svou aktivitu při selektivní oxidaci alkoholů nebo metanu. Jeho katalytické vlastnosti jsou dále zkoumány pro desulfurizační procesy. Bylo například reportováno, že při aplikaci oxidu molybdenového na mesoporézní silika gel došlo při oxidativní desulfurizaci v dieselovém motoru k selektivnímu odstranění 99 % sirných sloučenin. Bylo také předvedeno, že nanočástice s rozdílnou morfologií a strukturou vykazují odlišnou katalytickou aktivitu a selektivitu. V rámci těchto výzkumů byly připraveny například

nanopásky, nebo duté sférické částice. Za zmínku rovněž stojí práce, kdy byl studován vliv oxidu molybdenového na elektrickou vodivost polyanilinu. Připravené kompozitní materiály při studiu jejich elektrických vlastností prokázaly silnou závislost na koncentraci oxidu molybdenového. Byla pozorována zvyšující se vodivost při vzrůstajících koncentracích oxidu molybdenového a zvyšující se vodivost při vzrůstající teplotě. [57-63]

2.12 Sulfid molybdeničitý (MoS₂)

Sulfid molybdeničitý je polovodičový materiál s hodnotou energie zakázaného pásma pro objemový materiál přibližně 1,3 eV. Svou strukturou se velice podobá grafitu. Jeho částice jsou tvořeny z jednotlivých vrstev. Ve vrstvě jsou vázány kovalentními vazbami a jednotlivé vrstvy mezi sebou drží jako u grafitu pomocí Van der Walsových sil. Částice jsou lamelárního tvaru s nízkým frikčním koeficientem. Pro tyto vlastnosti se využívá jako pevné mazivo, většinou v podobě povrchové úpravy. Takovéto vrstvy se připravují takzvaným vysokofrekvenčním naprašováním. Tento proces probíhá za velmi nízkých tlaků v inertní atmosféře, kdy na katodě je nanášený materiál, z něhož jsou vyráženy atomy pomocí iontů inertního plynu, které vznikají ve výboji mezi katodou a anodou. Vyrážené atomy nanášeného materiálu následně dopadají na substrát a postupně vytvoří požadovanou vrstvu. Takovéto filmy jsou ovšem citlivé na vzdušnou vlhkost, kde sulfid molybdeničitý oxiduje na oxid molybdenový. Tato degradace vede ke zvýšení koeficientu tření, čímž se sníží jeho lubrikační schopnosti a současně i životnost povlaku. V této souvislosti se také udává, že v případě nanášení na ocelové substráty trpí tyto filmy nízkou adhezí. Stabilita a adheze se podařila například zlepšit naprašováním vrstvy s obsahem kovových dopantů nebo s pomocí mezivrstev. Další využití bylo zkoumáno v rámci modifikace vlastností polyanilinu jako antikorozičního pigmentu. Byl připraven kompozitní polyanilin modifikovaný sulfidem molybdenovým v různých koncentracích. Následně byly připraveny epoxidové nátěry s obsahem modifikovaného pigmentu, který byl připraven v molárním poměru polyanilinu ku sulfidu molybdenovému 7:1. Ten byl zvolen, protože lamelární částice (**Obrázek 13**) sulfidu molybdenového byly rovnoměrně pokryty polyanilinem a rovněž vykazoval nejlepší vodivost ze všech připravených vzorků. Připravené nátěry pak vykazovaly zvýšenou hydrofobicitu, vodivost a zlepšený bariérový efekt, přičemž nejlepší výsledky poskytl nátěr s obsahem 8 % hmotnostních modifikovaného pigmentu. [64-66]



Obrázek 13 Lamelární částice MoS₂ [57]

2.13 Oxid wolframový (WO₃)

Oxid wolframový patří mezi polovodičové materiály s hodnotou jeho zakázaného pásu, která se pohybuje v rozmezí 2,4-2,8 eV. Přesná hodnota poté záleží na krystalové struktuře, stechiometrii a hustotě případných defektů. Oxid wolframový je polymorfní materiál, který mění svou krystalovou v závislosti na teplotě (**Tabulka 3**). Může tvořit například triklinickou, monoklinickou, orthorombickou, hexagonální nebo kubickou strukturu, ale i jejich kombinace.

Tabulka 3 Existence krystalických fází v závislosti na teplotě [69]

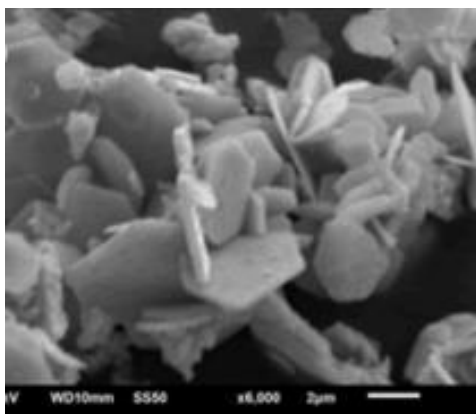
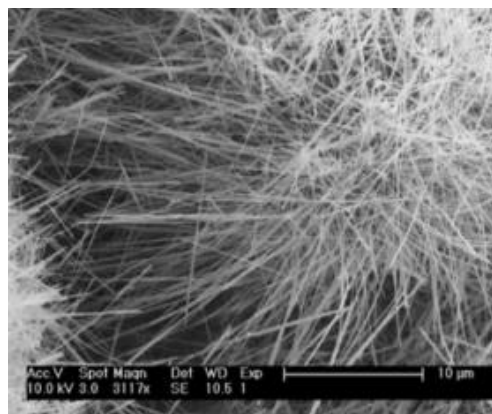
Krystalická fáze	Teplota [°C]
Monoklinická	< -43 °C
Triklinická	-43 °C-+17 °C
Monoklinická	+17 °C-+330 °C
Orthorombická	+330 °C-+740 °C
Tetragonální	> +740 °C

Tento materiál rovněž vykazuje vysokou fotoelektrochemickou stabilitu v širokém rozmezí pH, zejména v kyselém prostředí. Další důležitou vlastností je, že absorbuje elektromagnetické záření ve viditelné i UV oblasti. Díky svým vlastnostem tak může oxid wolframový najít mnohá uplatnění v elektronických, optických, fotovoltaických a elektrochemických zařízeních. Je studován například pro využití v plynových senzorech, displejích nebo fotokatalýze. Fotokatalytické schopnosti byly nejvíce prostudovány pro monoklinické uspořádání. Velice intenzivně byly zkoumány například jako fotokatalytické

schopnosti pro rozklad vody a výrobu kyslíku. Oxid wolframový má hluboký valeční pás díky čemuž má schopnosti pro oxidaci a produkci kyslíku. Na druhou stranu je jeho vodivostní pás příliš pozitivní díky čemuž nemůže produkovat vodík fotokatalýzou viditelným zářením. Jedním z hlavních směrů výzkumu byla fotoelektrická dekompozice vody za vzniku kyslíku za přítomnosti reagentů jako například iontů železa. Během tohoto procesu byly železité ionty redukovány na železnaté pomocí elektronu z fotokatalytické reakce a voda oxidována za vzniku kyslíku. Tento přístup má ovšem své nevýhody. Vyžaduje v první řadě přísun spotřebovávaných iontů a v druhé řadě následná akumulace železnatých iontů snižuje aktivitu katalyzátoru. Velké pozornosti bylo také věnováno výzkumu kombinovaných katalyzátorů. Materiály byly kombinovány tak, aby byla umožněna produkce kyslíku i vodíku zároveň v takzvaném „Z-schématu“. [67-69]

2.14 Sulfid wolframičitý (WS₂)

Sulfid wolframičitý se řadí mezi polovodičové materiály. Jako objemový materiál má hodnotu zakázaného pásu mezi 1,1-1,35 eV, zatímco monovrstvy mají 2,05 eV. Je to vrstevnatý materiál, který může tvořit nanotrubic a svou krystalickou strukturou si je podobný se sulfidem molybdeničitým. Monovrstvy rovněž vykazují silnou fotoluminiscenci. Využití těchto nanostruktur je studováno pro řadu aplikací. Díky své vrstevnaté struktuře a lamelárním částicím (**Obrázek 14**) se stejně jako sulfid molybdeničitý používá jako pevný lubrikant. Obvyklé využití je v podobě tenkých vrstev, které lze připravit například elektro depozicí, depozicí chemických par, nebo pomocí „sprejové pyrolýzy“. Tento materiál byl rovněž aplikován například v lithium iontových bateriích, pro přípravu výkonných kondenzátorů nebo katalyzátor zejména pro produkci vodíku a kyslíku. Pro svou vysokou elektrochemickou aktivitu je rovněž zkoumán jako materiál pro detekci organických sloučenin. Čistý sulfid wolframičitý lze připravit například hydrotermální reakcí z prekurzorů thioacetamidu a chloridu wolframového. Nanotrubic tohoto materiálu (**Obrázek 15**) byly objeveny v roce 1992, přičemž skýtají zajímavé možnosti využití v kompozitních materiálech. Tyto nanostruktury mají vysokou mechanickou odolnost, odolnost proti nárazu a ochotně interagují s hostitelskými maticemi. Takovéto nanotrubic mohou do své dutiny pojmout další materiály, které mohou dále modifikovat jejich vlastnosti. Přídavek těchto nanočástic do epoxidové pryskyřice dokázal zlepšit adhezi a odolnost proti lomu. Míra opotřebování epoxidu s obsahem těchto nanotubic byla osmkrát nižší v porovnání s čistým epoxidem. V této souvislosti byly také zkoumány jako zpevňující složka v polymethymethakrylátech pro balistické aplikace. Připravený kompozit vykazoval zlepšení odolnosti proti nárazu a schopnosti pohlcení energie impaktu. [70-74]

Obrázek 14 Lamelární částice WS₂ [71]Obrázek 15 Nanotrubičky WS₂ [75]

2.15 Litopon (ZnS/BaSO₄)

Litopon je komerčně dostupný bílý pigment, který byl vyvinut v druhé polovině devatenáctého století jako náhrada za uhličitan olovnatý. Důvodem bylo, že tento olovnatý pigment je toxický, špatně odolává vlivu počasí a v sirných atmosférách tmavne. Litopon je směsný pigment skládající se ze sulfidu zinečnatého (29-59 %), síranu barnatého (70-40 %) a oxidu zinečnatého (1 %). Vyrábí se srážením ze směsi sulfidu barnatého a síranu zinečnatého. Sraženina je následně zfiltrována a kalcinována při teplotě 600 °C. Využívá se v nátěrových hmotách, inkoustech nebo pro výrobu papíru či linolea. Mezi jeho hlavní přednosti při použití v nátěrových hmotách patří zlepšení odolnosti proti přírodním vlivům, zlepšená odolnost proti porůstání rasami a nízká cena. Má velice vysokou kryvost, díky čemuž může například nahradit až 60 % pigmentu titanové běloby v nátěrové hmotě. [51,76]

3 Experimentální část

3.1 Cíl práce

Cílem této práce bylo studium vybraných oxidů a sulfidů jako antikoročních pigmentů. Záměrem bylo nahradit část zinku v zinkem pigmentovaných nátěrových hmotách při zachování nebo zvýšení jejich dosavadní antikoroční ochrany. Jako pigmenty byly vybrány sulfid wolframičitý, oxid wolframový, sulfid zinečnatý, oxid zinečnatý sulfid molybdeničitý, oxid molybdenový, a směsný komerční pigment s obsahem sulfidu zinečnatého a síranu barnatého. Jako standard sloužila nátěrová hmota s obsahem sférického zinku. Modelové nátěrové hmoty na bázi epoxyesterové pryskyřice s obsahem sférických částic zinku a studovaných pigmentů byly formulovány pro objemové koncentrace zkoumaného pigmentu ($OKP_{\text{pigmentu}} = 3, 5 \text{ a } 10 \%$). Tyto modelové nátěrové hmoty byly následně doplněny sférickým zinkem na odpovídající hodnotu ($OKP/KOKP = 0,6$). Jako standard byla formulována nátěrová hmota s obsahem sférického zinku ($Q_{Zn} = 60 \%$). Úkolem bylo prostudovat vliv pigmentů a jejich koncentrací v jednotlivých nátěrových hmotách na antikoroční a fyzikálně – mechanické vlastnosti vzniklých filmů. V případě, že by došlo v porovnání s připravenou standardní zinkovou nátěrovou hmotou ke zlepšení těchto vlastností bylo dalším úkolem identifikovat tyto systémy, stanovit jejich optimální formulaci a možnou aplikaci.

3.2 Použité chemikálie

Použité pigmenty jako sulfid wolframičitý, oxid wolframový, sulfid molybdeničitý, oxid molybdenový a sulfid zinečnatý byly jako prášek zakoupeny od firmy Sigma-Aldrich (USA). Oxid zinečnatý rovněž v práškové formě byl zakoupen u společnosti Lach-Ner s.r.o (Česká republika). Prach zinku VM 4P16 s obsahem 99 % sférických částic zinku byl pořízen od Dr. Hans Heubach GmbH (Německo). Komerční pigment Litopon o složení 30 % ZnS a 60 % BaSO₄ byl zakoupen od firmy OQEMA AG (Německo). Použité pojivo WorléeDur D 46, které bylo ve formě 60 % roztoku v xylenu o obsahu 40 % oleje a 60 % epoxidu bylo zakoupeno od společnosti Worlée-Chemie GmbH (Německo). Jako sikařivo byl použit přípravek Nuodex Combi APB od Huntsman Pigments & Additives (USA) obsahující směs solí Co²⁺, Ca²⁺ a Zr⁴⁺ o celkovém obsahu kovů 8,8 %. Jako rozpouštědlo byl použit roztok Xylenu dodaný jako směs isomerů *ortho*-, *meta*-, *para*- od společnosti Lach-Ner s.r.o (Česká republika) a jako odmašťovač byl použit roztok trichlormetanu od Penta (Česká republika). Pro přípravu pufrů byl použit peckový hydroxid sodný od Penta (Česká republika), roztok kyseliny trihydrogenfosforečné o koncentraci 85 % od Lach-Ner s.r.o (Česká republika), krystalická kyselina trihydrogenboritá od Penta (Česká republika) a roztok kyseliny octové o koncentraci

99 % od Lach-Ner s.r.o (Česká republika). Pro měření odtrhové síly bylo použito lepidlo Loctite EA 9466 od ULBRICH HYDROAUTOMATIK s.r.o. (Česká republika). K odstranění korozních zplodin byl použit mořicí roztok vzniklý smícháním 1000 ml kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 35 % od Lach-Ner s.r.o (Česká republika) a 5 g urotropinu od Lach-Ner s.r.o (Česká republika).

3.3 Použité přístrojové vybavení

Vážení bylo provedeno pomocí laboratorní vah od firmy Kern&Sohn GmbH (Německo) nebo na analytických váhách od firmy OHAUS (Švýcarsko). Hustoty byly stanoveny pomocí heliového pyknometru AccuPyc 1340 od firmy Micrometrics (USA). Formulace nátěrových hmot byly provedeny pomocí počítačového softwaru „Formul“ a dispergace proběhla na zařízení Disolver od firmy Dispermat Doventa AG (Švýcarsko). Filtrace nátěrů proběhla pomocí polyamidového síta UHELON 45 S o velikosti oka 162 μm od společnosti SILK & PROGRESS s. r.o. (Česká republika). Nátěry byly zhotoveny pomocí krabicového nanášecího pravítka se štěrbinou 200 a 250 μm . Tloušťka suchých nátěrů byla měřena pomocí magnetického tloušťkoměru MINITEST 1100 od ElektroPhysic (Německo) nebo mechanického tříbodového tloušťkoměru od BYK-Gardner (Německo). Lesk byl měřen pomocí leskoměru micro-TRI-gloss od společnosti BYK-Gardner (Německo). Stanovení tvrdosti nátěrového filmu bylo provedeno s využitím Persozova kyvadla na přístroji Automatic 500 (Belgie) a stanovení odolnosti proti vtisku s využitím Buchholzova vtiskového zařízení. Délky vrypů byly změřeny pomocí optického mikroskopu Nikon Eclipse LV100 (Japonsko) při padesátinásobném zvětšení. Zkouška hloubením byla provedena na Erichsenově přístroji od firmy Erichsen (Německo). Rázové testy byly provedeny pomocí nárazového zařízení Elcometer 1542 od firmy Elcometer (Velká Británie). Odolnost nátěru proti ohybu byla provedena s využitím ohybového zařízení Elcometer 1506 od firmy Elcometer (Velká Británie). Stanovení přilnavosti mřížkovou zkouškou bylo provedeno pomocí řezacích nožů s rozstupem čepelí 1 nebo 2 mm od firmy Elcometer (Velká Británie). Odtrhové zkoušky byly provedeny pomocí přístroje COMTEST OP3P od firmy Coming plus a. s. (Česká republika). Měření pH bylo provedeno pomocí pH metru WTW 320 od společnosti WTW (Německo) a vodivost byla stanovena pomocí konduktometru Handylab LF1 od firmy Schott (Německo). Pro zrychlené korozní zkoušky byla použita zařízení zakoupená od firmy Liebisch (Německo), a to SO₂ komora KB-300A, solná komora S-400 AT-R a kondenzační komora KB 400 MATR-K. Pro měření lineární polarizace byl použit potenciostat VSP-300 od firmy Biologic (Francie).

3.4 Obecné postupy

3.4.1 Stanovení hustoty práškových materiálů

Analýza hustoty použitých pigmentů byla provedena na kalibrovaném plynovém pyknometru. Dle množství dostupného vzorku byl zvolen zásobník o vhodném objemu. Předem zvážený zásobník byl naplněn do 2/3 objemu studovanou látkou a znovu zvážen. Z rozdílu hmotností byla určena navážka vzorku. Zásobník se vzorkem byl vložen do komory pyknometru a poté byl přístroj uzavřen uzávěrem. Do ovládacího softwaru byla zadána hodnota navážky a spuštěno měření hustoty. Po proběhnutí analýzy byla výsledná hodnota hustoty odečtena z rozhraní softwaru. Odchylka měření byla v rozmezí $\pm 0,02 \text{ g.cm}^{-3}$.

3.4.2 Stanovení olejového čísla a výpočet kritické objemové koncentrace pigmentů (KOKP)

Do třecí misky byl předložen vzorek v množství (2,5 - 5 g) a byreta byla naplněna po rysku lněným olejem. Do třecí misky se vzorkem byla přidána vždy jedna kapka oleje a následně rozetřena tloučkem do pigmentu. Olej byl přikapáván tak dlouho, dokud nebyl veškerý pigment nalepen na tloučku a miska zůstala čistá. Z byrety byla následně odečtena hodnota spotřeby oleje. Měření bylo provedeno vždy třikrát a ze získaných hodnot spotřeby oleje bylo poté vypočteno olejové číslo (**Rovnice 6**).

$$o. \text{ č.} = \frac{100 * Sp_o * \rho_o}{m_{vz}}$$

Rovnice 6 Vztah pro výpočet olejového čísla

Kde: **o.č.**- olejové číslo; **m_{vz}**-navážka vzorku [g]; **Sp_o**-spotřeba lněného oleje [ml]; **ρ_o**-hustota lněného oleje [g.cm⁻³]

3.4.3 Výpočet KOKP

Ze získaných hodnot olejového čísla při znalosti stanovených hustot pigmentů a použitého oleje byla vypočtena kritická objemová koncentrace (**Rovnice 7**).

$$KOKP = \frac{\frac{10000}{\rho_p}}{\frac{100}{\rho_p} + \frac{o. \text{ č.}}{\rho_o}}$$

Rovnice 7 Vztah pro výpočet kritické objemové koncentrace pigmentu

Kde: **KOKP**-kritická objemová koncentrace pigmentů; **ρ_p**-hustota pigmentu [g.cm⁻³]; **ρ_o**-hustota oleje [g.cm⁻³]

3.4.4 Formulace nátěrových hmot

Formulace nátěrových hmot byly provedeny pomocí počítačového softwaru „Formul“. Modelové nátěrové hmoty na bázi epoxyesterové pryskyřice s obsahem sférických částic zinku a studovaných pigmentů byly formulovány pro vybrané objemové koncentrace zkoumaného pigmentu ($OKP_{\text{pigmentu}} = 3, 5 \text{ a } 10 \%$). Tyto modelové nátěrové hmoty byly následně doplněny sférickým zinkem na odpovídající hodnotu ($OKP/KOKP = 0,6$). Jako standard byla formulována nátěrová hmota s obsahem sférického zinku ($Q_{Zn} = 60 \%$).

3.4.5 Postup přípravy zkušebních nátěrových hmot

Do třecí misky s tloučkem byly předloženy pigmenty v množství dle dané formulace. Směs byla následně tloučkem homogenizována dle potřeby 10-30 minut. Do dispergační nádoby bylo předloženo odpovídající množství komerčního epoxyesterového pojiva a nádoba byla poté opatřena zubovým míchadlem. Za mírného míchání byla do dispergační nádoby postupně nadávkována zhomogenizovaná směs pigmentů. V případě, že byla výsledná směs příliš viskózní, tak byla naředěna potřebným množstvím xylenu. Na míchadle bylo poté nastaveno 2000 otáček za minutu a směs byla ponechána homogenizovat po dobu 30 minut. Po proběhnutí homogenizace bylo odstraněno míchadlo a do směsi bylo přidáno 50 g skleněných kuliček. Následně byla dispergační nádoba vložena do dispergátoru a směs byla ponechána dispergovat po dobu 30 minut při 2000 otáčkách za minutu. Přibližně 5 minut před ukončením dispergace bylo do směsi předloženo sikativum v množství 0,2 hm %. Po proběhnutí dispergace byla připravená nátěrová hmota převedena pomocí filtrace přes polyamidové síto s velikostí oka 162 μm . do skleněné nádoby.

3.4.6 Postup přípravy zkušebních nátěrů připravených nátěrových hmot

Připravená modelová nátěrová hmota byla před použitím promíchána skleněnou tyčinkou a pomocí krabicového nanášecího pravítka se šterbinou 200 μm nebo 250 μm byl zhotoven zkušební nátěr na předem odmaštěném povrchu. Natahovací pravítko bylo umístěno na podklad a do zásobníku pravítka byl nadávkován vzorek nátěrové hmoty. Poté byl rovnoměrnou rychlostí 2-5 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ jedním tahem pomocí pravítka zhotoven zkušební nátěr. Zhotovené nátěry byly poté uloženy do vodorovné polohy na dobu potřebnou k vytvrzení při laboratorní teplotě.

Pro zkoušky korozní odolnosti byly připraveny dvě vrstvy zkušebních nátěrů na Q-panely S-46 (150x101x0,81 mm). První vrstvy byly připraveny pomocí nanášecího pravítka se šterbinou 200 μm . Aby bylo dosaženo podobných tloušťek připravených vzorků byly pro přípravu druhé vrstvy v závislosti na suché tloušťce první vrstvy nátěrového filmu zvolena

pravítka se štěrbinou 200 či 250 μm . Po vytvrzení byly obnažené části ocelového panelu zamaskovány pomocí lepicí pásky, aby nedošlo k nežádoucí korozi na nechráněných místech.

Pro zkoušky fyzikálně-chemických vlastností byly pomocí nanášecího pravítka se štěrbinou 200 μm připraveny vzorky zkušebních nátěrů na ocelové panely se zdrsňným povrchem (200x40x1 mm) a skleněné panely (200x100x3 mm).

Pro elektrochemické měření lineární polarizace byly nátěry připraveny pomocí nanášecího pravítka se štěrbinou 200 μm na ocelové Q-panely QD-24 (102x51x0,51 mm).

3.4.7 Stanovení tloušťky připravených nátěrů dle ČSN EN ISO 2808

Pomocí mechanického třibodového tloušťkoměru byla změřena tloušťka suchého nátěrového filmu, který byl připraven na skleněném podkladu (200x100x3 mm). Podklad byl obnažen pro kontakt s tloušťkoměrem ve středovém bodu, nebo bodech krajních v závislosti na zvoleném způsobu měření. Tloušťkoměr byl následně přiložen kolmo na povrch tak aby podle způsobu měření docházelo jak ke kontaktu s podkladem, tak ke kontaktu s nátěrovým filmem a ze stupnice byla odečtena tloušťka suchého nátěrového filmu (DFT). Měření bylo provedeno pro pět míst na zkoumaném vzorku a výsledky zprůměrovány.

Pomocí magnetického tloušťkoměru kalibrovaného na železný standard byla změřena tloušťka suchého nátěrového filmu pro vzorky připravené na ocelové panely se zdrsňným povrchem (200x40x1 mm), Q-panely S-46 (150x101x0,81 mm) i Q-panely QD-24 (102x51x0,51 mm). Měření bylo provedeno pro deset míst a výsledky zprůměrovány.

3.4.8 Stanovení čísla lesku zhotovených nátěrů dle ČSN EN ISO 2813

Stanovení čísla lesku bylo provedeno pomocí leskoměru micro-TRI-gloss, který byl kalibrován na černé skleněný standard dodávaný výrobcem. Lesk byl u každého vzorku měřen třikrát pro úhly 20°, 60° a 85°. Hodnoty byly poté zprůměrovány a výsledná hodnota čísla lesku byla vyjádřena jako procento lesku v závislosti na standardu.

3.4.9 Stanovení odolnosti nátěru hloubením odvozeného z ČSN EN ISO 1520

Stanovení odolnosti nátěru hloubením bylo provedeno na Erichsenově přístroji. Nátěr byl porušen křížovým řezem. Poté byl zkušební vzorek umístěn do středu osy vtlačovaného tělesa a zajištěn proti pohybu. Následně byl uveden do chodu posun hloubícího tělesa a hloubení probíhalo, dokud nebyl poškozen testovaný nátěr nebo dokud nebylo dosaženo maximálního vniku kuličky o průměru 20 mm do vzdálenosti 10 mm. Deformovaný povrch byl během tohoto procesu sledován přes lupu o desetinásobném zvětšení.







3.4.10 Stanovení odolnosti nátěru zkouškou padajícím závažím odvozeného z ČSN EN ISO 6272-2

Zkouška padajícím závažím byla provedena na zkušebním zařízení se závažím o hmotnosti 1 kg. Nátěr byl porušen křížovým řezem a umístěn do upínacího prstence vždy tak, aby byl úder veden do rubové strany připraveného vzorku. Úder byl prováděn volným pádem závaží z výšky, při které bylo očekáváno poškození. Vzorek byl následně vyjmut a pokud nebylo zjištěno poškození, tak bylo měření opakováno se zvyšující se výškou do vzniku poškození, nebo do maximální možné výšky pádu závaží, která byla 1 metr.

3.4.11 Stanovení přilnavosti nátěru mřížkovou zkouškou dle ČSN EN ISO 2409

Mřížková zkouška byla provedena pomocí řezného nástroje se čepelí s rozstupem 1 mm pro nátěry o tloušťce nepřesahující 60 μm , 2 mm pro nátěry o tloušťce 61-120 μm a 3 mm pro nátěry s tloušťkou vyšší jak 120 μm . Pomocí nožů s odpovídajícím rozstupem čepelí byly provedeny vždy dva na sebe kolmé řezy, které na podkladu vzorku vytvořily mřížku a vzniklá mřížka byla hodnocena dle následující stupnice (**Tabulka 4**).

Tabulka 4 Stupnice hodnocení mřížkového testu

Obrázek	Hodnocení	Popis
	Stupeň 0	Řezy jsou hladké, žádný čtverec není poškozen.
	Stupeň 1	Nepatrné poškození v místech, kde se řezy kříží, poškozená plocha nesmí přesahovat 5 %.
	Stupeň 2	Nátěr je nepatrně poškozen podél řezů a při jejich křížení, povrch mřížky smí být poškozen o více než 5 % a méně než 15 % celkové plochy
	Stupeň 3	Nátěr je poškozen v rozích řezů, podél řezných hran částečně, nebo celý, na různých místech mřížky, poškození je větší než 15, ale menší než 35 %.
	Stupeň 4	Na nátěru jsou velké změny v rozích řezů a některé čtverečky jsou částečně nebo zcela poškozeny, plocha mřížky je poškozena z více jak 15 %, ale méně než 65 %.
	Stupeň 5	Změny jsou větší než u stupně 4.

3.4.12 Stanovení odolnosti ohybovou zkouškou na válcovém trnu dle ČSN EN ISO 1519

Ohybová zkouška byla provedena na zařízení definovaném dle normy jako typ 2. Vzorek byl upnut do držáku vzorku tak, aby se dotýkal zkušebního trnu rubovou stranou. Ohýbací část zařízení byla poté zvednuta do polohy, aby se právě dotýkala zkušebního filmu a vzorek byl následně plynule ohnut kolem válcového trnu s průměrem 4 mm o 180°. Trn s průměrem 2 mm nebyl použit z důvodu, že by během ohybu mohlo dojít k jeho poškození vzhledem k tloušťce panelu 1 mm.

3.4.13 Stanovení přilnavosti nátěru odtrhovou zkouškou dle ČSN EN ISO 4624

Pro toto stanovení byly použity očištěné a předem odmaštěné kruhové terče o průměru 20 mm, kdy terčík byl vždy opatřen tenkou vrstvou dvousložkového epoxidového lepidla Loctite EA 9466 a následně byl přilepen na povrch vzorku nátěrového filmu. Lepený spoj byl ponechán vytvrzovat vždy minimálně 24 hodin a po vytvrzení byla provedena odtrhová zkouška. Terčík byl uchycen do automatického odtrhového zařízení a v ovládacím rozhraní tabletu bylo spuštěno měření, kdy bylo následně automaticky zvyšováno tahové napětí kolmo k povrchu nátěru. Měření bylo automaticky ukončeno v momentě, kdy došlo k selhání nátěru. Z rozhraní softwaru byla následně odečtena hodnota odtrhové síly a průměrný nárůst tahového napětí. Odtrhová síla byla přepočtena na odtrhovou pevnost (**Rovnice 8**) a současně byl také vyhodnocen charakter lomu (**Tabulka 5**).

$$\sigma = \frac{4F}{400\pi} = \frac{F}{314}$$

Rovnice 8 Vztah pro přepočet odtrhové síly na odtrhovou pevnost pro kruhové terče o průměru 20 mm

Kde: **F**-Odtrhová síla [kN]; **σ** -Odtrhová pevnost [MPa]; **π** -Ludolfovo číslo

Tabulka 5 Stupnice hodnocení charakteru lomu při odtrhové zkoušce přilnavosti

Klasifikace Lomu	Popis charakteru lomu
A	Kohezní lom v podkladu
A/B	Adhezní lom mezi podkladem a první vrstvou
B	Kohezní lom první vrstvy
B/C	Adhezní lom mezi první a druhou vrstvou
-	Kohezní lom poslední vrstvy
-/Y	Adhezní lom mezi poslední vrstvou a lepidlem
Y	Kohezní lom v lepidle
Y/Z	Adhezní lom mezi lepidlem a zkušební tělesem

3.4.14 Stanovení tvrdosti nátěru měřením útlumu kyvadla dle ČSN EN ISO 1522

Pro měření tvrdosti nátěru tlumením kyvadla byla použita Persozova metoda. Nejdříve byla zjištěna doba útlumu kývání z amplitudy 12° na 4° pro skleněný standard. Kyvadlo bylo zafixováno pomocí aretačního šroubu a skleněný standard byl umístěn do měřicího zařízení. Poté byl aretační šroub otočen opačným směrem čímž došlo k fixaci standardu a kyvadlo bylo spuštěno na jeho povrch. Následně bylo kyvadlo vychýleno a s pomocí mechanické zábrany fixováno do výchozí pozice. Stiskem uvolňovacího spínače byla uvolněna mechanická zábrana a zahájeno měření. Výsledek byl vyjádřen pomocí počtu kyvů potřebných k utlumení kyvů z amplitudy 12° na 4°. Poté byl stejným způsobem změřen počet kyvů pro studované vzorky a výpočet tvrdosti byl proveden podle následujícího vztahu (**Rovnice 9**).

$$T = \frac{t_1}{t_2} * 100$$

Rovnice 9 Vztah pro výpočet relativní tvrdosti nátěrového filmu

Kde: **T**-relativní tvrdost nátěrového filmu v %; **t₁**-počet kyvů pro vzorek nátěrového filmu; **t₂**-počet kyvů pro skleněný standard

3.4.15 Buchholzova vrypová zkouška dle ČSN EN ISO 2815

Buchholzova vrypová zkouška byla provedena pomocí vtiskového nástroje opatřeného závažím o celkové hmotnosti 500±5 g. Vtiskový nástroj byl umístěn na povrch zkoumaného vzorku vždy tak, aby při jeho přikládání nedošlo k výkyvům do stran, což by vedlo ke zkreslení výsledků. Vtisk byl prováděn po dobu 30 vteřin a pro každý vzorek bylo provedeno pět měření. Délka vrypu byla změřena pomocí optického mikroskopu, hodnoty zprůměrovány a zaokrouhleny přesností na 0,1 mm. Následně byla vypočtena odolnost proti vrypu ze vztahu 100/L kdy L je délka vtisku v milimetrech.

3.4.16 Stanovení chemické odolnosti vůči methylethylketonu dle ASTM D 4752-20

Tato zkouška byla provedena pomocí vatových tyčinek a methylethylketonu. Povrch vzorku nátěrové hmoty byl přejížděn vatovými tyčinkami nasycenými methylethylketonem při frekvenci jeden dvoutah za sekundu. Pokud nedošlo k úplnému obnažení podkladu, tak po padesáti vteřinách bylo měření pozastaveno a vyhodnoceno dle stupnice (**Tabulka 6**). Následně bylo ve stanovení pokračováno. Stanovení bylo přerušeno, pokud došlo k obnažení povrchu nebo, v čase 300 sekund a vyhodnoceno dle stupnice.

Tabulka 6 Stupnice hodnocení chemické odolnosti vůči methylethylketonu

Hodnocení	Popis
Stupeň 0	Úplné obnažení podkladu.
Stupeň 1	Značné a hluboké narušení nátěrového filmu, ale již ne k podkladu.
Stupeň 2	Zřetelné poškození (poškrábání) nátěrového filmu.
Stupeň 3	Lehké poškození (poškrábání) nátěrového filmu.
Stupeň 4	Povrch nátěru není poškozený, pouze vyleštěný a nepatrné množství pigmentu uvolněného z nátěru je patrné na otěrové gáze.
Stupeň 5	Povrch nátěru není nijak poškozen, ani nejsou zbytky pigmentu na otěrové gáze

3.4.17 Stanovení pH a elektrické vodivosti vodných výluhů dle ČSN EN ISO 787-9

Na polyethylenové fólie byly zhotoveny filmy studovaných nátěrových hmot. Po vytvrzení byly připravené filmy separovány z folie a nastříhány na čtverce o hraně přibližně 3 mm. Do plastového kelímku bylo předloženo 10 g volného nátěrového filmu a 90 g redestilované vody. Měření pH bylo provedeno pomocí přenosného pH metru kalibrovaného na dva pufry, kdy měřící cela byla omyta destilovanou vodou a ponořena do vodného výluhu. Po ustálení byla z přístroje odečtena hodnota pH s odchylkou $\pm 0,01$. Vodivost byla měřena pomocí kalibrovaného konduktormetru, kdy byla vodivostní cela omyta redestilovanou vodou a ponořena do roztoku výluhu. Po ustálení byla odečtena hodnota vodivosti z měřícího zařízení s odchylkou $\pm 0,5$ %. Hodnoty byly měřeny po uplynutí 7, 14, 21 a 28 dnů.

3.4.18 Stanovení hmotnostních korozních úbytků ve vodných výluzích pigmentů

Po uplynutí 28 dnů byly vodné výluhy filtrací převedeny do skleněných lékových nádob. Do těchto roztoků byly předloženy předem odmaštěné a zvážené ocelové plíšky (50x19,5x0,81 mm). Ocelové plíšky byly ponechány korodovat v roztoku výluhů po dobu 5 dnů. Po uplynutí této doby byly plíšky vyjmuty, očištěny pomocí mořícího roztoku od korozních zplodin, omyty destilovanou vodou a odmaštěny pomocí chloroformu. Takto připravené plíšky byly po vysušení zváženy a následně byl vypočítán hmotnostní korozní úbytek materiálu vztažený na jednotku plochy (**Rovnice 10**).

$$K_m = 10^4 * \frac{(m_1 - m_2)}{2 * S}$$

Rovnice 10 Vztah pro výpočet hmotnostního korozního úbytku vztaženého na plochu vzorku

Kde: **K_m**-Hmotnostní korozní úbytek vztažený na plochu vzorku [g.m⁻²]; **m₁**-hmotnost čistého plechu [g]; **m₂**-hmotnost plíšku po 5 dnech [g]; **S**-plocha testovaného kovového plíšku [cm²]

3.4.19 Stanovení odolnosti organických povlaků v závislosti na pH korozního prostředí

Na vzorky nátěrových hmot, které byly zhotoveny na ocelových panelech se zdrsňeným povrchem (200x40x1 mm) byly pomocí epoxysterové pryskyřice přilepeny skleněné válečky a ponechány vytvrdnout. Po vytvrzení pryskyřice byl do válečků nadávkován pufr o odpovídajícím pH (2, 4, 6, 8, 10 a 12) s obsahem NaCl o koncentraci 2 M. Pufry byly připraveny smísením odpovídajícího množství 0,2 M roztoku NaOH a 0,04 M roztoku H₃PO₄, CH₃COOH a H₃BO₃ podle směšovací tabulky (**Tabulka 7**). Po šesti dnech byly pufry vylity a u nátěrů bylo vyhodnoceno množství puchýřů a prokorodování k podkladu. Sedmý den byly válečky znovu naplněny puframi s obsahem soli a tento postup byl opakován do uplynutí 28 dnů. Poté byly válečky odstraněny společně s nátěrem pomocí 10 % roztoku hydroxidu sodného a vyhodnocena koroze podkladu v ploše.

Tabulka 7 Směšovací tabulka pro přípravu pufrů

pH	0,04 M roztok H ₃ PO ₄ , H ₃ BO ₃ a CH ₃ COOH [ml]	0,2 M NaOH [ml]
2	100	5
4	100	25
6	100	42,5
8	100	60
10	100	80
12	100	100

3.4.20 Korozní zkoušky v atmosféře s obsahem SO₂ dle ČSN EN ISO 3231

Vzorky zhotovené na Q-panelech S 46 (150x101x0,81 mm) byly vystaveny atmosféře o relativní vlhkosti 100 % s obsahem SO₂ při teplotě 38 ±1°C. Zkouška byla cyklická, kdy jeden cyklus trval 24 hodin. V prvním cyklu byly nátěry po dobu 8 hodin vystaveny vlhké atmosféře s obsahem SO₂ za zvýšené teploty a zbylých 16 hodin byly vzorky vystaveny vlhkosti nižší než 75 % při laboratorní teplotě. Každých 168 hodin byly vzorky vyjmuty a hodnoceny. U vzorků bylo vyhodnoceno množství puchýřů v ploše a řezu, koroze v řezu, prokorodování k podkladu.

Po uplynutí 1008 hodin byla zkouška ukončena a nátěry vyhodnoceny. Pro vzorky nátěrů byla následně stanovena jejich tloušťka, přilnavost mřížkovou a odtrhovou zkouškou. Poté byl nátěr odstraněn pomocí 10 % roztoku NaOH a vyhodnocena koroze podkladu v ploše a v řezu.

3.4.21 Korozní zkoušky v atmosféře elektrolytu solné mlhy odvozené z ČSN EN ISO 9227

Vzorky zhotovené na Q-panelech S 46 (150x101x0,81 mm) byly vystaveny atmosféře o relativní vlhkosti 100 % s obsahem elektrolytu 0,5 % NaCl a 0,35 % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ neutrální povahy. Zkouška byla cyklická, kdy jeden cyklus trval 12 hodin. Nátěry byly po dobu 10 hodin vystaveny vlhké atmosféře s obsahem NaCl a $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, při teplotě 38 ± 1 °C, 1 hodinu sušeny při teplotě 28 °C a 1 hodinu vystaveny kondenzaci vlhkosti při teplotě 40 °C. Každých 168 hodin byly vzorky vyjmuty a hodnoceny. U vzorků bylo vyhodnoceno množství puchýřů v ploše a řezu, koroze v řezu, prokorodování k podkladu. Po uplynutí 1008 hodin byla zkouška ukončena a nátěry vyhodnoceny. Pro vzorky nátěrů byla následně stanovena jejich tloušťka, přilnavost mřížkovou a odtrhovou zkouškou. Poté byl nátěr odstraněn pomocí 10 % roztoku NaOH a vyhodnocena koroze podkladu v ploše a řezu.

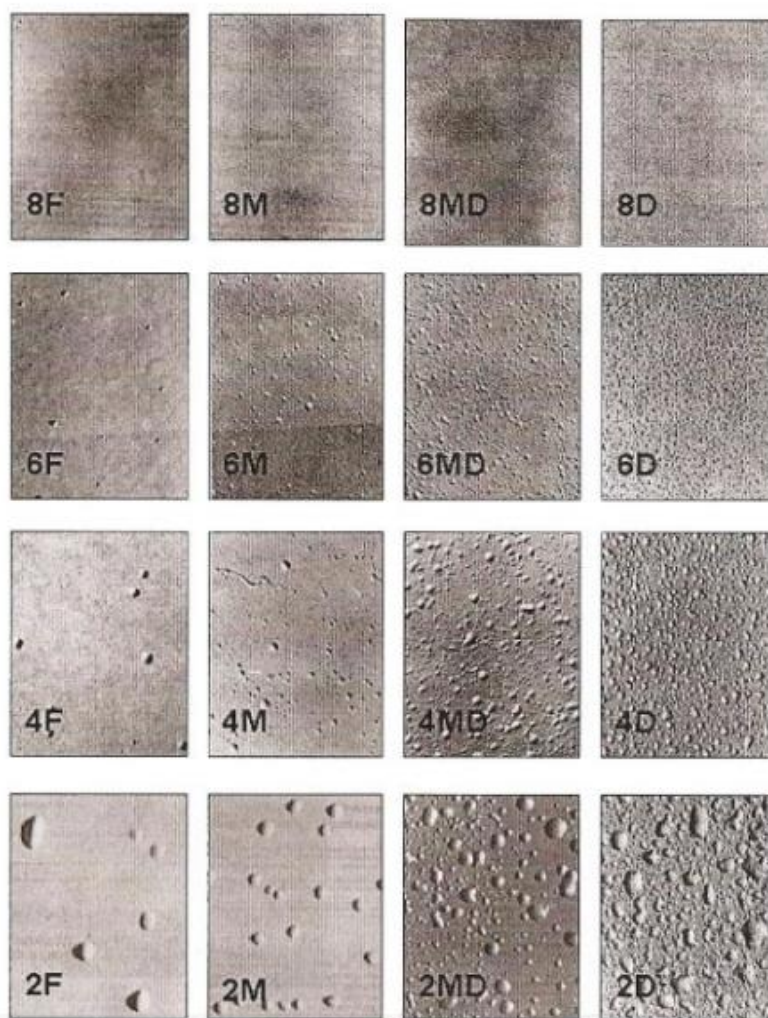
3.4.22 Kombinovaná zkouška korozní odolnosti při vystavení 100 % relativní vzdušné vlhkosti a vystavení atmosféře elektrolytu solné mlhy

Vzorky zhotovené na Q-panelech S 46 (150x101x0,81 mm) byly nepřetržitě vystaveny atmosféře o relativní vlhkosti 100 % při teplotě 38 ± 1 °C. Každých 168 hodin byly vzorky vyjmuty a hodnoceny. U vzorků bylo vyhodnoceno množství puchýřů v ploše a řezu, koroze v řezu, prokorodování k podkladu. Po uplynutí 1008 hodin byla zkouška ukončena a nátěry byly vystaveny atmosféře o relativní vlhkosti 100 % s obsahem elektrolytu 0,5 % NaCl a 0,35 % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ neutrální povahy. Tato zkouška byla cyklická, kdy jeden cyklus trval 12 hodin. Nátěry byly vystaveny po dobu 10 hodin vystaveny vlhké atmosféře s obsahem NaCl a $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ při teplotě 38 ± 1 °C, 1 hodinu sušeny při teplotě 28 °C a 1 hodinu vystaveny kondenzaci vlhkosti při teplotě 40 °C. Každých 168 hodin byly vzorky vyjmuty a hodnoceny. U vzorků bylo vyhodnoceno množství puchýřů v ploše a řezu, koroze v řezu, prokorodování k podkladu. Po uplynutí 504 hodin bylo pro účely vyhodnocení stanoveno množství puchýřů v ploše a řezu, koroze v řezu, prokorodování k podkladu, ale pro rozlišení korozních odolností byly ponechány dále v korozním prostředí.

3.4.23 Hodnocení množství puchýřů dle ASTM D 714-87

Hodnocení bylo provedeno dle příslušné normy pomocí číselného označení (2, 4, 6 a 8), kde číslo 2 odpovídá největším puchýřům a číslo 8 nejmenším puchýřům. K jednotlivým číselným označením byla také dle hustoty výskytu puchýřů přiřazena písmena D, MD, M a F

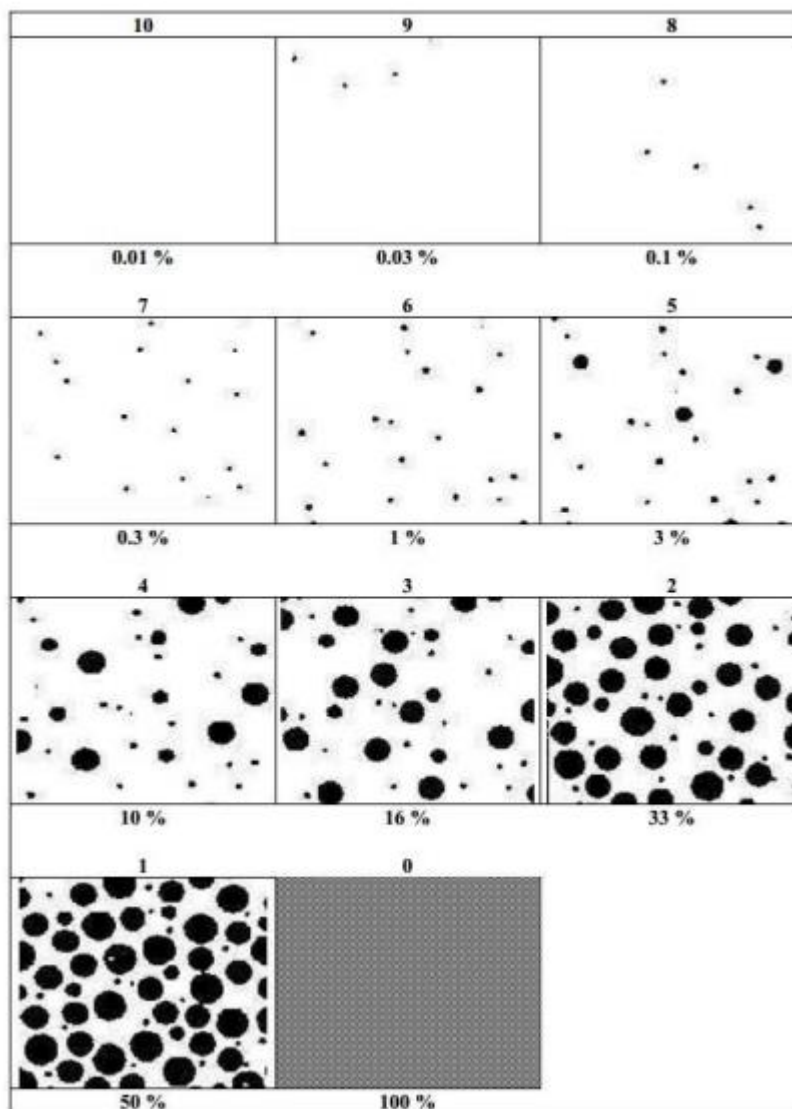
(Obrázek 16). Písmeno D udává nejvyšší hustotu výskytu a písmeno F nejmenší hustotu výskytu puchýřů.



Obrázek 16 Stupnice hodnocení puchýřovatění [77]

3.4.24 Hodnocení prokorodování a koroze v ploše substrátu dle ASTM D610-08

Míra prokorodování byla stanovena dle příslušné normy pro vzorky zhotovené na ocelových Q-panelech S 46 (150x101x0,81 mm). Po odstranění nátěrů byla rovněž vyhodnocena koroze v ploše substrátu. Výsledky byly určeny jako procenta koroze dle následující stupnice (Obrázek 17).



Obrázek 17 Stupnice hodnocení prokorodování a koroze v ploše substrátu [77]

3.4.25 Hodnocení koroze v řezu dle ASTM D 1654–92

Hodnocení koroze v řezu bylo vyhodnoceno dle příslušné normy, kdy hodnocena byla vzdálenost koroze od řezu pro deset míst na zkoumaném vzorku a hodnota zprůměrována.

3.4.26 Klasifikace vnějšího prostředí pro nátěry dle ČSN EN ISO 12944-2

Klasifikace použití nátěrů dle vnějšího prostředí byla provedena dle příslušné normy a hodnocení (Tabulka 8 a 9).

Tabulka 8 Klasifikace korozních prostředí dle agresivity [78]

Stupně korozní agresivity	Venkovní	Vnitřní
C 1 velmi nízká		Vytápěné budovy s čistou atmosférou, např. kanceláře, školy, obchody, hotely
C2 nízká	Atmosféry s nízkou úrovní znečištění, převážně venkovské prostředí	Nevytápěné budovy, kde může docházet ke kondenzaci, např. sklady, sportovní haly
C3 střední	Městské a průmyslové atmosféry s mírným znečištěním SO ₂ , přímořské prostředí s nízkou salinitou	Výrobní prostory s vysokou vlhkostí a malým znečištěním ovzduší, např. výroby potravin, prádelny, pivovary, mlékárny
C4 vysoká	Průmyslové prostředí a přímořské prostředí s mírnou salinitou	Chemické závody, plavecké bazény, loděnice a doky na mořském pobřeží
C5 velmi vysoká (průmyslová)	Průmyslové prostředí s vysokou vlhkostí a agresivní atmosférou	Budovy nebo prostředí s převážně trvalou kondenzací a s vysokým znečištěním ovzduší
CX extrémní	Přimořské oblasti s vysokou salinitou a průmyslové oblasti s extrémní vlhkostí a agresivní atmosférou a subtropické a tropické atmosféry	Průmyslové oblasti s extrémní vlhkostí a agresivní atmosférou

Tabulka 9 Klasifikace korozního prostředí pro použití nátěrů [78]

Stupně korozní agresivity	Životnost	ISO 6270 kondenzace vody [h]	ISO 7253 neutrální solná mlha [h]
C 2 nízká	Nízká	48	-
	Střední	48	-
	Vysoká	120	-
	Velmi vysoká	240	480
C 3 střední	Nízká	48	120
	Střední	120	240
	Vysoká	240	480
	Velmi vysoká	480	720
C 4 vysoká	Nízká	120	240
	Střední	240	480
	Vysoká	480	720
	Velmi vysoká	720	1440
C 5 velmi vysoká (průmyslová)	Nízká	240	480
	Střední	480	720
	Vysoká	720	1440
	Velmi vysoká	-	-

3.4.27 Elektrochemické měření lineární polarizace

Měření lineární polarizace pro vzorky zhotovené na Q-panelech QD-24 (102x51x0,51 mm) bylo provedeno s využitím kalomelové a platinové elektrody, kdy jako elektrolyt byl použit 1 M roztok NaCl. Vzorky byly měřeny rychlostí 0,166 mV.s⁻¹ od potenciálu -10 mV do +10 mV. Pomocí tohoto měření byly stanoveny hodnoty samovolného korozního potenciálu (E_k) a polarizační odpor (R_p). Proudová hustota (I_k) byla vypočítána (**Rovnice 14**) při znalosti Stern-Gearyho koeficientu, který byl vypočten s pomocí hodnot sklonů tafelových oblastí (**Rovnice 15**). Poté co byla získána hodnota korozní proudové hustoty bylo možné spočítat také rychlost koroze (V_k) (**Rovnice 16**).

$$I_k = \frac{B_k}{R_p}$$

Rovnice 14 Vztah pro výpočet celkové korozní proudové hustoty

$$B_k = \frac{\beta_a * \beta_c}{2,3 * (\beta_a + \beta_c)}$$

Rovnice 15 Vztah pro výpočet Stern-Gearyho koeficientu

$$V_k = \frac{I_k * K * EW}{\rho * A}$$

Rovnice 16 Vztah pro výpočet rychlosti koroze

Kde: I_k - korozní proudová hustota; B_k - Stern-Gearyho koeficient; R_p - polarizační odpor; β_a a β_c - sklony tafelových oblastí; EW - ekvivalentní hmotnost; A - plocha vzorku [cm²]; K - konstanta (3272 mm/A cm za rok); ρ - hustota [g.cm⁻³]; V_k - rychlost koroze [mm/rok]

4 Výsledky a hodnocení

4.1 Charakterizace surovin

Použité pigmenty byly pro účely formulací modelových nátěrových hmot charakterizovány stanovením hustoty, určením olejového čísla a výpočtem kritické objemové koncentrace pigmentu KOKP, přičemž v jsou uvedeny v tabulce (**Tabulka 10**).

Tabulka 10 Vlastnosti použitých pigmentů

Pigment	Hustota $\pm 0,02$ [g.cm ⁻³]	Olejové číslo [g/100 g]	KOKP [%]
WS ₂	6,79	19,4	41,4
WO ₃	7,27	11,2	53,3
ZnS	4,05	15,9	59,2
ZnO	5,68	14,3	53,4
MoO ₃	4,67	15,5	56,3
MoS ₂	4,67	30,7	39,3
ZnS/BaSO ₄	4,31	13,4	61,7
ZnSférický	7,14	6,7	66,0

Jako pojivo byl pro tuto práci zvolen komerční produkt WorléeDur D 46, což je krátká epoxyesterová pryskyřice na bázi konjugovaných mastných kyselin a epoxidové pryskyřice. Údaje z technického listu jsou uvedeny v tabulce (**Tabulka 11**). [76]

Tabulka 11 Vlastnosti použitého pojiva [76]

Pojivo	Sušina [%]	Obsah oleje [%]	Obsah epoxidové pryskyřice [%]	Číslo kyselosti (mg KOH/1 g)	Forma
WorléeDur D 46	60±1	40	60	4	60 % ⊙ v xylenu

4.2 Formulace nátěrových hmot

Poté co byly charakterizovány vstupní suroviny tak bylo přistoupeno k formulaci nátěrových hmot. Modelové nátěrové hmoty byly na bázi epoxyesterové pryskyřice s obsahem sférických částic zinku a studovaných pigmentů. Formulace byly provedeny pro vybrané objemové koncentrace zkoumaných pigmentů ($OKP_{\text{pigmentu}} = 3, 5 \text{ a } 10 \%$). Tyto modelové nátěrové hmoty byly následně doplněny sférickým zinkem na odpovídající hodnotu ($OKP/KOKP = 0,6$) a jako standard byla formulována nátěrová hmota s obsahem sférického zinku ($Q_{\text{Zn}} = 60 \%$). Formulace pro jednotlivé nátěrové hmoty jsou uvedeny v tabulkách (Tabulka 12).

Tabulka 12 Formulace modelových jednotlivých nátěrových hmot

Systém	OKP [%]	Pigment [hm. %]	Zn [hm. %]	Pojivo [hm. %]
WS ₂	3	3,42	69,14	27,44
	5	6,00	65,77	28,23
	10	13,65	55,89	30,46
WO ₃	3	3,58	69,64	26,78
	5	6,15	66,8	27,05
	10	13,33	58,89	27,78
ZnS	3	2,82	70,18	26,99
	5	4,87	67,71	27,41
	10	10,73	60,66	28,61
ZnO	3	2,02	70,92	27,07
	5	3,47	69,06	27,46
	10	7,66	63,66	28,68
MoS ₂	3	2,61	69,56	27,83
	5	4,61	66,48	28,91
	10	10,83	56,98	32,19
MoO ₃	3	2,32	70,62	27,06
	5	4,56	67,82	27,62
	10	8,86	62,39	28,75
ZnS/BaSO ₄	3	2,14	70,94	26,92
	5	3,67	69,08	27,25
	10	8,03	63,76	28,21
Zn	Q=60	-	73,54	26,46

4.3 Stanovení relativní tvrdosti povrchu nátěru

Pro filmy modelových nátěrových hmot zhotovených na skleněných panelech (200x100x3 mm) bylo provedeno měření relativní tvrdosti povrchu dle Persoze. Měření bylo provedeno 7, 14, 21, 30 a 60 den od nanesení nátěrů a výsledky jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 13).

Tabulka 13 Výsledky stanovení relativní tvrdosti povrchu nátěrů o DFT $90 \pm 10 \mu\text{m}$

Systém	OKP [%]	Relativní tvrdost nátěru [%]				
		Den 7	Den 14	Den 21	Den 30	Den 60
WS ₂	3	11,3	16,7	23,8	34,4	37,1
	5	10,1	14,3	18,9	33,4	36,5
	10	11,8	17,9	25,1	33,5	35,7
WO ₃	3	24,2	28,8	30,0	30,6	30,5
	5	22,8	28,0	28,8	28,7	28,9
	10	24,3	26,7	26,7	28,0	27,7
ZnS	3	9,8	13,6	19,0	29,3	32,4
	5	10,7	16,4	23,8	30,7	32,1
	10	9,0	12,7	19,0	29,8	33,5
ZnO	3	8,6	12,2	15,5	31,1	35,7
	5	16,8	25,9	29,4	33,8	34,3
	10	8,6	12,0	15,7	31,6	37,7
MoS ₂	3	9,8	13,6	19,0	29,3	32,4
	5	10,7	16,4	23,8	30,7	32,1
	10	9,0	12,7	19,0	29,8	33,5
MoO ₃	3	15,0	23,6	29,5	41,0	43,8
	5	10,2	13,6	18,1	33,6	39,5
	10	9,4	12,2	14,8	29,2	37,3
ZnS/BaSO ₄	3	8,6	11,3	13,3	24,4	33,0
	5	10,0	12,6	15,4	31,2	37,7
	10	7,3	10,5	15,4	26,2	30,3
Pojivo	-	26,2	29,5	33,1	34,8	37,2
Zn	Q=60	7,8	9,9	12,1	21,3	33,1

4.4 Stanovení odolnosti proti vtisku a přilnavosti nátěru

Pro filmy modelových nátěrových hmot zhotovených na skleněných panelech (200x100x3 mm) bylo provedeno stanovení odolnosti proti vtisku Buchholzovou metodou a stanovení přilnavosti nátěrového filmu mřížkovou metodou. Měření odolnosti proti vtisku bylo provedeno 7, 14, 21, 30 a 60 den od nanesení nátěrů a stanovení přilnavosti 60 den. Výsledky a hodnocení jsou uvedeny v tabulce (**Tabulka 15-19**).

Tabulka 14 Výsledky stanovení přilnavosti a odolnosti proti vtisku studovaných organických povlaků o DFT $90 \pm 10 \mu\text{m}$

Systém	OKP [%]	Délka vtisku [mm]					Odolnost proti vtisku	Přilnavost [St.] 5x2 mm
		Den 7	Den 14	Den 21	Den 30	Den 60		
WS ₂	3	1,7	1,5	1,4	1,2	1,1	94	0
	5	1,8	1,7	1,5	1,3	1,1	88	0
	10	1,8	1,7	1,6	1,3	1,2	84	1
WO ₃	3	0,9	0,8	0,7	0,7	0,7	144	1
	5	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7	140	1
	10	0,9	0,8	0,0	0,8	0,7	137	1
ZnS	3	1,5	1,2	1,2	1,0	0,9	107	1
	5	1,6	1,4	1,4	1,2	1,1	89	1
	10	1,7	1,6	1,4	1,3	1,2	81	1
ZnO	3	1,6	1,5	1,4	1,2	1,0	98	1
	5	1,1	1,1	1,0	0,9	0,9	108	1
	10	1,6	1,5	1,4	1,2	1,1	92	2
MoS ₂	3	1,8	1,7	1,8	1,5	1,4	74	0
	5	1,7	1,7	1,6	1,3	1,2	87	0
	10	1,6	1,5	1,5	1,4	1,3	79	0
MoO ₃	3	1,7	1,4	1,3	1,2	1,0	97	1
	5	1,8	1,7	1,6	1,2	1,1	92	1
	10	1,9	1,9	1,7	1,4	1,3	79	1
ZnS/BaSO ₄	3	1,1	1,0	0,8	0,7	0,3	162	1
	5	1,0	1,0	0,9	0,9	0,8	118	2
	10	1,0	0,9	0,8	0,7	0,7	141	2
Pojivo		2,40	2,20	2,00	1,9	1,80	56	1
Zn	Q=60	1,8	1,7	1,5	1,5	1,2	81	1

4.5 Stanovení lesku nátěrů

Pro modelové nátěrové filmy zhotovené na skleněných panelech (200x100x3 mm) bylo provedeno stanovení lesku pomocí leskoměru pro úhly 20, 60 a 85°. Měření bylo provedeno 7, 14, 21, 30 a 60 den od nanesení nátěrů, přičemž výsledky jsou uvedeny v tabulkách (Tabulka 15-19).

Tabulka 15 Výsledky stanovení lesku nátěrů o DFT 90±10 μm po sedmi dnech

Systém	OKP [%]	Den 7		
		20°	60°	85°
WS ₂	3	4,5	31,7	63,3
	5	4,1	29,3	61,8
	10	4,7	32,4	58,8
WO ₃	3	4,6	35,6	82,1
	5	4,2	36,6	80,7
	10	8,7	48,4	84,1
ZnS	3	18,7	66,1	94,2
	5	6,3	42,6	82,4
	10	7,9	46,3	85,4
ZnO	3	4,7	32,0	60,8
	5	1,2	8,7	11,5
	10	9,5	46,5	78,8
MoS ₂	3	0,8	5,8	7,2
	5	1,4	12,5	16,5
	10	0,7	4,7	6,2
MoO ₃	3	1,6	13,1	21,8
	5	4,4	29,5	43,5
	10	15,3	61,5	76,9
ZnS/BaSO ₄	3	0,8	6,5	8,1
	5	0,7	5,3	5,3
	10	0,6	4,2	3,0
Pojivo	-	129,9	128,9	99,1
Zn	Q=60	2,9	26,4	80,0

Tabulka 16 Výsledky stanovení lesku nátěrů o DFT 90±10 μm po čtrnácti dnech

Systém	OKP [%]	Den 14		
		20°	60°	85°
WS ₂	3	4,1	29,8	61,1
	5	3,8	27,6	59,8
	10	4,5	31,1	56,8
WO ₃	3	4,0	33,3	81,4
	5	3,6	31,1	79,5
	10	7,3	45,0	82,8
ZnS	3	15,8	63,3	93,9
	5	6,3	42,5	83,6
	10	7,8	46,1	85,0
ZnO	3	4,3	30,0	58,2
	5	1,2	8,6	12,8
	10	8,5	44,1	77,0
MoS ₂	3	0,7	5,6	7,1
	5	1,4	12,4	16,0
	10	0,7	4,6	6,1
MoO ₃	3	1,6	13,0	21,1
	5	4,3	28,8	42,6
	10	15,1	61,3	76,7
ZnS/BaSO ₄	3	0,8	6,5	8,1
	5	0,7	5,2	5,1
	10	0,6	4,3	3,1
Pojivo	-	109,5	116,0	88,8
Zn	Q=60	2,5	23,6	77,5

Tabulka 17 Výsledky stanovení lesku nátěrů o DFT 90±10 μm po jednadvaceti dnech

Systém	OKP [%]	Den 21		
		20°	60°	85°
WS ₂	3	3,9	28,5	60,1
	5	3,5	26,3	58,6
	10	4,2	29,6	55,5
WO ₃	3	3,5	31,0	80,4
	5	3,3	28,9	78,4
	10	6,3	42,2	82,2
ZnS	3	13,4	60,1	93,2
	5	5,9	40,9	83,5
	10	7,5	45,3	84,4
ZnO	3	4,1	29,0	56,6
	5	1,2	8,3	12,2
	10	8,0	42,5	75,6
MoS ₂	3	0,8	5,5	6,8
	5	1,4	12,3	15,8
	10	0,7	4,6	6,1
MoO ₃	3	1,6	12,5	20,6
	5	4,3	28,7	42,1
	10	14,0	59,4	75,2
ZnS/BaSO ₄	3	0,8	6,3	7,9
	5	0,7	5,0	4,9
	10	0,6	4,1	2,9
Pojivo	-	87,1	103,2	76,4
Zn	Q=60	2,3	22,3	76,6

Tabulka 18 Výsledky stanovení lesku nátěrů o DFT 90 ± 10 μm po třiceti dnech

Systém	OKP [%]	Den 30		
		20°	60°	85°
WS ₂	3	3,5	26,7	58,5
	5	3,1	24,2	55,3
	10	3,8	27,8	53,3
WO ₃	3	2,9	27,8	78,7
	5	2,9	25,9	76,2
	10	5,0	37,5	79,8
ZnS	3	10,4	55,0	91,5
	5	5,1	38,0	81,7
	10	7,1	44,3	83,5
ZnO	3	3,7	26,9	53,6
	5	1,1	7,8	11,2
	10	7,2	39,9	73,0
MoS ₂	3	0,8	5,5	6,7
	5	1,4	12,4	16,0
	10	0,6	4,6	6,0
MoO ₃	3	1,5	12,1	19,8
	5	4,1	27,6	40,7
	10	13,6	58,6	74,6
ZnS/BaSO ₄	3	0,8	6,3	7,9
	5	0,7	4,9	4,8
	10	0,6	4,1	3,0
Pojivo	-	77,9	95,7	72,3
Zn	Q=60	1,9	19,5	74,9

Tabulka 19 Výsledky stanovení lesku nátěrů o DFT 90 ± 10 μm po šedesáti dnech

Systém	OKP [%]	Den 60		
		20°	60°	85°
WS ₂	3	3,2	25,3	56,7
	5	2,9	25,2	54,2
	10	3,6	26,7	51,7
WO ₃	3	2,8	25,8	77,4
	5	2,6	24,1	74,3
	10	4,4	34,7	77,8
ZnS	3	8,9	51,8	90,3
	5	4,6	36,1	81,1
	10	7,0	43,4	83,5
ZnO	3	3,5	25,8	51,7
	5	1,1	7,6	11,2
	10	6,9	38,7	71,4
MoS ₂	3	0,8	5,3	6,5
	5	1,4	12,2	15,7
	10	0,6	4,5	5,9
MoO ₃	3	1,5	11,8	19,2
	5	4,0	27,4	40,1
	10	13,2	57,6	73,6
ZnS/BaSO ₄	3	0,8	6,1	7,6
	5	0,7	4,8	4,7
	10	0,6	4,0	3,0
Pojivo	-	68,7	90,3	68,1
Zn	Q=60	1,8	18,5	74,2

4.6 Stanovení odolnosti nátěrů vůči methylethylketonu

Pro modelové nátěrové filmy zhotovené na skleněných panelech (200x100x3 mm) bylo provedeno stanovení odolnosti vůči methylethylketonu. Měření bylo provedeno 7, 14, 21, 30 a 60 den od nanesení nátěrů, přičemž výsledky jsou uvedeny v tabulce (**Tabulka 20**).

Tabulka 20 Výsledky stanovení odolnosti nátěrů vůči methylethylketonu o DFT 90±10 µm

Systém	OKP [%]	Den měření														
		Hodnocení [50 s]					Hodnocení při ukončení [St.]					Čas ukončení [s]				
		7	14	21	30	60	7	14	21	30	60	7	14	21	30	60
WS ₂	3	4	4	4	4	4	0	0	4	3	3	253	276	300	300	300
	5	4	4	4	4	4	0	0	4	3	3	125	133	300	300	300
	10	4	4	4	4	4	0	0	4	3	3	94	144	300	300	300
WO ₃	3	4	4	4	4	4	0	0	0	0	0	75	74	74	73	64
	5	0	0	4	4	4	0	0	0	0	0	40	50	65	53	55
	10	4	0	0	0	4	0	0	0	0	0	62	40	50	43	54
ZnS	3	4	4	4	4	4	0	0	0	0	3	132	268	272	250	300
	5	4	4	4	4	4	0	0	0	0	3	142	147	196	155	300
	10	4	4	4	4	4	0	0	0	0	3	250	186	213	280	300
ZnO	3	4	4	4	4	4	0	0	3	3	3	162	163	300	300	300
	5	4	4	4	4	4	0	0	0	0	0	137	80	128	94	118
	10	4	4	4	4	4	0	3	4	3	3	190	300	300	300	300
MoS ₂	3	4	4	4	4	4	0	0	3	3	3	174	197	300	300	300
	5	4	4	4	4	4	0	0	3	3	3	139	292	300	300	300
	10	4	4	4	4	4	0	0	2	3	3	200	298	300	300	300
MoO ₃	3	4	4	4	4	4	0	0	0	0	3	160	168	223	236	300
	5	4	4	4	4	4	0	0	0	0	3	158	232	232	287	300
	10	4	4	4	4	4	0	0	0	3	3	127	233	292	300	300
ZnS/BaSO ₄	3	0	0	4	4	4	0	0	0	0	0	37	50	82	103	151
	5	4	4	4	4	4	0	0	0	0	0	78	74	98	148	209
	10	0	4	4	4	4	0	0	0	0	0	44	76	125	86	125
Pojivo	-	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	22	33	48	50	68
Zn	Q=60	4	4	4	4	4	0	0	3	3	3	180	279	300	300	300

4.7 Stanovení fyzikálně-mechanických vlastností studovaných nátěrů

Pro modelové nátěrové filmy byly stanoveny základní fyzikálně-mechanické vlastnosti. Vzorky nátěrů byly zhotoveny na ocelové panely se zdrsňeným povrchem (200x40x1 mm). Pro filmy studovaných nátěrových hmot byly mechanické vlastnosti studovány pomocí testu hloubením a úderem do rubové strany, kdy byl nátěr porušen křížovým řezem. Dále byla stanovena mechanická odolnost ohybem přes válcový trn a rovněž byla stanovena přilnavost nátěrů mřížkovou metodou. Výsledky jsou uvedeny v tabulce (**Tabulka 21**).

Tabulka 21 Výsledky fyzikálně-mechanických zkoušek nátěrů o DFT 45±10 μm

Systém	OKP [%]	Hloubení [mm]	Úder [cm]	Ohyb [mm]	Přilnavost [St.]
WS ₂	3	>10	>100	<4	0
	5	>10	>100	<4	0
	10	>10	>100	<4	0
WO ₃	3	>10	>100	<4	0
	5	>10	>100	<4	0
	10	>10	>100	<4	1
ZnS	3	>10	>100	<4	0
	5	>10	>100	<4	0
	10	>10	>100	<4	0
ZnO	3	>10	>100	<4	0
	5	>10	>100	<4	0
	10	>10	>100	<4	0
MoS ₂	3	>10	>100	<4	0
	5	>10	>100	<4	0
	10	>10	>100	<4	0
MoO ₃	3	>10	>100	<4	0
	5	>10	>100	<4	0
	10	>10	>100	<4	0
ZnS/BaSO ₄	3	>10	>100	<4	0
	5	>10	>100	<4	0
	10	>10	>100	<4	0
Pojivo	-	>10	>100	<4	0
Zn	Q=60	>10	>100	<4	0

4.8 Stanovení pH a měrné elektrické vodivosti vodných výluhů volných nátěrových filmů

Pro modelové nátěrové byly stanoveny vlastnosti volných nátěrových filmů v podobě měření pH a vodivosti vodných výluhů. Vzorky nátěrové hmoty bylo vyluhováno v redestilované vodě a vodivosti společně s pH byly měřeny pro den 7, 14, 21 a 28. Výsledky jsou uvedeny v tabulce (**Tabulka 22**).

Tabulka 22 Výsledky stanovení pH a měrné elektrické vodivosti vodných výluhů volných nátěrových filmů

Systém	OKP [%]	Vodivost $\pm 0,5$ % [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]				pH $\pm 0,01$			
		Den				Den			
		7	14	21	28	7	14	21	28
WS ₂	3	68,2	72,1	76,0	84,0	7,2	7,3	7,1	7,0
	5	79,2	80,6	82,0	87,0	7,4	7,5	7,2	7,1
	10	68,2	74,6	81,0	89,0	7,6	7,7	7,3	7,1
WO ₃	3	50,2	53,6	57,0	66,0	7,3	7,4	7,4	7,0
	5	57,2	61,1	65,0	72,0	7,2	7,3	7,3	7,1
	10	62,6	65,8	69,0	74,0	7,4	7,5	7,2	7,1
ZnS	3	67,6	72,8	78,0	87,0	7,8	7,9	7,2	7,0
	5	64,6	73,3	82,0	96,0	7,3	7,4	7,4	7,1
	10	63,8	74,9	86,0	107,0	7,2	7,3	7,2	7,0
ZnO	3	70,0	72,5	75,0	84,0	7,1	7,2	7,2	6,8
	5	68,4	77,2	86,0	89,0	7,2	7,3	7,3	7,0
	10	60,8	73,4	86,0	91,0	7,3	7,4	7,2	7,0
MoS ₂	3	62,4	71,2	80,0	86,0	6,8	6,9	7,1	7,0
	5	70,8	92,4	114,0	138,0	6,9	7,0	7,2	7,0
	10	74,8	97,4	120,0	151,0	7,1	7,2	7,2	7,0
MoO ₃	3	377,0	451,0	525,0	572,0	6,9	7,0	6,8	6,8
	5	600,0	761,0	922,0	1086,0	6,8	6,9	6,9	6,8
	10	754,0	940,0	1126,0	1309,0	6,6	6,7	6,8	6,7
ZnS/BaSO ₄	3	67,6	92,8	118,0	138,0	6,7	6,8	7,1	7,1
	5	83,2	99,6	116,0	129,0	7,1	7,2	7,1	6,9
	10	97,6	109,3	121,0	127,0	7,1	7,2	7,0	6,9
Zn	Q=60	57,7	57,1	57,7	57,0	7,2	7,3	7,2	7,3
Redest. voda	-	13,1	13,5	13,3	13,1	7,4	7,4	7,1	7,2

4.9 Stanovení korozních úbytků ve vodných výluzích volných nátěrových filmů

Poté co bylo provedeno stanovení pH a měrné elektrické vodivosti byly výluhy zfiltrány a provedeno stanovení korozních úbytků pro vzorky ocelových plíšků. Ocelové plíšky (50x19,5x0,81 mm) byly pod dobu 5 dní ponořeny do vodných výluhů jednotlivých nátěrových filmů. Následně byl určen hmotnostní korozní úbytek vztažený na plochu plíšku a korozní úbytek vztažený na srovnávací vzorek v redestilované vodě. Výsledky jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 23).

Tabulka 23 Výsledky stanovení korozních úbytků ve vodných výluzích volných nátěrových filmů

System	OKP [%]	Hmotnostní úbytek [g]	Hmotnostní korozní úbytek vztažený na plochu [g.m ⁻²]	Korozní úbytek vztažený ke standardu redestilované vody [%]
WS ₂	3	0,008	42,05	157,69
	5	0,007	34,87	130,77
	10	0,006	32,31	121,15
WO ₃	3	0,007	36,92	138,46
	5	0,006	32,82	123,08
	10	0,007	37,95	142,31
ZnS	3	0,006	31,28	117,31
	5	0,007	37,95	142,31
	10	0,007	33,85	126,92
ZnO	3	0,006	32,82	123,08
	5	0,006	31,79	119,23
	10	0,007	37,95	142,31
MoS ₂	3	0,007	34,87	130,77
	5	0,008	38,46	144,23
	10	0,007	37,44	140,38
MoO ₃	3	0,005	25,64	96,15
	5	0,004	22,56	84,62
	10	0,002	8,72	32,69
ZnS/BaSO ₄	3	0,006	29,23	109,62
	5	0,007	34,87	130,77
	10	0,007	34,87	130,77
Zn	Q=60	0,009	44,62	167,31
Redestilovaná voda	-	0,005	26,67	100,00

4.10 Stanovení přilnavosti nátěrů odtrhovou zkouškou

Stanovení přilnavosti nátěrů odtrhovou zkouškou bylo provedeno pomocí automatického odtrhového zařízení. Přilnavosti byly v první řadě stanoveny pro vzorky zhotovené na ocelové panely se zdrsňeným povrchem (200x40x1 mm). Následně byla vypočtena odtrhová pevnost, vyhodnocen charakter lomu a výsledky jsou uvedeny v tabulce (**Tabulka 24**).

Tabulka 24 Výsledky stanovení přilnavosti odtrhovou zkouškou pro vzorky na ocelových panelech se zdrsňeným povrchem (200x40x1 mm) o DFT 45±10 µm

System	OKP [%]	Odtrhová síla [kN]	Průměrný nárůst tlaku [kPa]	Odtrhová pevnost [MPa]	Charakter lomu [%]
WS ₂	3	0,53	483,20	1,68	50B, 50-/Y
	5	0,73	609,97	2,33	75B, 25-/Y
	10	0,51	467,97	1,62	75B, 25-/Y
WO ₃	3	0,64	548,37	2,04	80B, 20-/Y
	5	1,03	726,77	3,28	100B
	10	0,78	621,60	2,47	75B, 25-/Y
ZnS	3	0,65	538,23	2,07	80B, 20-/Y
	5	0,74	613,53	2,36	75B, 25-/Y
	10	0,73	635,60	2,32	90B, 10-/Y
ZnO	3	0,68	568,37	2,17	75B, 25-/Y
	5	0,82	695,50	2,62	80B, 20-/Y
	10	0,59	529,47	1,88	90B, 10-/Y
MoS ₂	3	0,69	629,03	2,18	90B, 10-/Y
	5	0,80	622,30	2,55	90B, 10-/Y
	10	0,46	489,60	1,46	80B, 20-/Y
MoO ₃	3	0,53	579,03	1,69	90B, 10-/Y
	5	0,46	499,50	1,46	75B, 25-/Y
	10	0,52	522,97	1,67	50B, 50-/Y
ZnS/BaSO ₄	3	0,57	485,03	1,82	50B, 50-/Y
	5	0,72	575,10	2,29	75B, 25-/Y
	10	0,63	565,33	2,01	75B, 25-/Y
Zn	Q=60	0,69	568,83	2,19	95B, 5-/Y

4.11 Stanovení odolnosti nátěru v závislosti na pH prostředí

Pro vzorky nátěrových filmů, které byly zhotovené na ocelových panelech se zdrsňným povrchem (200x40x1 mm) byly testovány antikorozi vlastnosti v závislosti na pH prostředí. Tyto zkoušky probíhaly po dobu 28 dní a po této době byly vzorky vyhodnoceny. Byla hodnocena vzdálenost koroze od řezu, puchýře v řezu, puchýře v ploše, koroze v ploše nátěru a koroze v ploše substrátu. Výsledky ze stanovení jsou uvedeny v tabulkách (**Tabulka 25-27**).

Tabulka 25 Hodnocení koroze v ploše nátěrů pro stanovení odolnosti nátěrů v závislosti na pH prostředí pro vzorky na ocelových panelech se zdrsňným povrchem (200x40x1 mm) o DFT $45\pm 10\ \mu\text{m}$ po 28 dnech

Systém	OKP [%]	Koroze v ploše nátěru [%]					
		2	4	6	8	10	12
WS ₂	3	-	-	-	-	0,03	-
	5	-	-	-	-	-	3
	10	-	-	-	-	1	3
WO ₃	3	-	-	-	-	33	10
	5	-	-	-	-	16	33
	10	-	-	-	-	3	3
ZnS	3	-	-	-	-	3	3
	5	-	-	-	-	0,1	0,3
	10	-	-	-	-	0,1	0,3
ZnO	3	-	-	-	-	33	50
	5	-	-	-	-	0,1	0,3
	10	-	-	-	-	1	1
MoS ₂	3	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-
	10	-	-	-	-	-	-
MoO ₃	3	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-
	10	-	-	-	-	-	-
ZnS/BaSO ₄	3	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-
	10	-	-	-	-	-	-
Zn	Q=60	3	-	-	-	1	0,03

Tabulka 26 Hodnocení puchýřů v ploše nátěrů pro stanovení odolnosti nátěrů v závislosti na pH prostředí pro vzorky na ocelových panelech se zdrsňným povrchem (200x40x1 mm) o DFT 45±10 µm po 28 dnech

Systém	OKP [%]	Puchýře v ploše nátěru [St.]					
		2	4	6	8	10	12
WS ₂	3	4M	-	8M	-	-	-
	5	-	-	8F	-	-	-
	10	-	-	8F	-	-	-
WO ₃	3	-	-	8M	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-
	10	6F	-	-	-	-	-
ZnS	3	8F	-	8M	-	-	-
	5	8F	-	8M	8F	-	-
	10	-	-	-	8M	-	-
ZnO	3	4M	8F	8M	-	-	-
	5	-	-	8M	-	-	-
	10	-	-	8M	-	-	-
MoS ₂	3	4F	-	-	-	8F	-
	5	-	-	-	-	8F	8F
	10	8F	-	-	-	-	-
MoO ₃	3	8D	8MD	-	-	-	8F
	5	8D	8MD	-	-	8M	8M
	10	8D	8MD	-	-	8F	8M
ZnS/BaSO ₄	3	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-
	10	-	-	-	-	-	-
Zn	Q=60	-	-	-	-	-	-

Tabulka 27 Hodnocení koroze v ploše nátěrů pro stanovení odolnosti nátěrů v závislosti na pH prostředí pro vzorky na ocelových panelech se zdrsňeným povrchem (200x40x1 mm) o DFT $45\pm 10\ \mu\text{m}$ po 28 dnech

Systém	OKP [%]	Koroze v ploše substrátu [%]					
		2	4	6	8	10	12
WS ₂	3	0,01	16	100	100	100	50
	5	100	100	33	50	100	100
	10	100	50	33	50	100	100
WO ₃	3	100	50	33	50	100	100
	5	100	100	16	100	100	100
	10	100	100	33	100	100	100
ZnS	3	0,3	1	33	50	50	50
	5	0,3	16	33	50	50	50
	10	50	50	33	100	100	100
ZnO	3	100	100	33	50	100	50
	5	100	100	33	50	100	50
	10	100	100	33	100	100	100
MoS ₂	3	33	16	0	50	50	50
	5	33	10	0,01	33	33	33
	10	16	10	0,01	16	10	3
MoO ₃	3	100	16	3	50	100	100
	5	50	16	3	50	100	100
	10	33	16	3	33	100	100
ZnS/BaSO ₄	3	-	-	-	-	-	10
	5	-	-	-	-	-	-
	10	-	0,01	0,1	0,3	10	33
Zn	Q=60	3	1	0,3	0,1	33	50

4.12 Vyhodnocení zrychlených korozních zkoušek v atmosféře s obsahem SO₂

Pro vzorky nátěrových filmů, které byly zhotovené na ocelových Q-panelech S-46 (150x101x0,81 mm) byly testovány antikoroziční vlastnosti v atmosféře s obsahem SO₂. Zrychlené korozní testy probíhaly v SO₂ komoře po dobu 1008 hodin. Po této době byly vzorky vyhodnoceny. Hodnocena byla vzdálenost koroze od řezu, puchýře v řezu, puchýře v ploše, koroze v ploše nátěru a koroze v ploše substrátu. Výsledky z vyhodnocení po 504 hodinách jsou uvedeny v tabulce (**Tabulka 28**) a výsledky z vyhodnocení po 1008 hodinách jsou uvedeny v tabulce (**Tabulka 29**).

Tabulka 28 Hodnocení antikorozičních vlastností nátěrů v atmosféře s obsahem SO₂ pro vzorky na ocelových Q-panelech S-46 (150x101x0,81 mm) o DFT 45±10 μm po 504 hodinách

Systém	OKP [%]	Organický povlak			Koroze v ploše [%]
		Koroze v řezu [mm]	Puchýře v řezu [St.]	Puchýře v ploše [St.]	
WS ₂	3	0-0,5	-	8F	0
	5	0-0,5	-	8F	0
	10	0-0,5	-	8F	0
WO ₃	3	0-0,5	-	8M	0
	5	0-0,5	-	-	0
	10	0,-0,5	-	-	0
ZnS	3	0-0,5	-	8F	0
	5	0-0,5	-	8D	0
	10	0-0,5	-	-	0
ZnO	3	0-0,5	-	8F	0
	5	0-0,5	8F	8M	0
	10	0-0,5	-	8F	0
MoS ₂	3	0-0,5	-	-	0
	5	0-0,5	-	-	0
	10	0-0,5	-	-	0
MoO ₃	3	0-0,5	-	-	0
	5	0-0,5	-	-	0
	10	0-0,5	-	-	0
ZnS/BaSO ₄	3	0-0,5	-	8F	0
	5	0-0,5	-	-	0
	10	0-0,5	-	-	0
Zn	Q=60	0-0,5	-	-	0

Tabulka 29 Hodnocení antikoročních vlastností nátěrů v atmosféře s obsahem SO₂ pro vzorky na ocelových Q-panelech S-46 (150x101x0,81 mm) o DFT 90±10 μm po 1008 hodinách

Systém	OKP [%]	Organický povlak			Ocelový substrát		
		Koroze v řezu [mm]	Puchýře v řezu [St.]	Puchýře v ploše [St.]	Koroze v ploše [%]	Koroze v ploše [%]	Koroze v řezu [mm]
WS ₂	3	0-0,5	-	8F	0	1	0,70
	5	0-0,5	-	8F	0	0,3	0,55
	10	0-0,5	-	8F	0	0,1	0,50
WO ₃	3	0-0,5	-	8M	0	3	0,20
	5	0-0,5	-	-	0	0,3	0,10
	10	0-0,5	-	-	0	0,1	0,08
ZnS	3	0-0,5	-	8F	0	1	0,25
	5	0-0,5	-	8D	0	0,3	0,23
	10	0-0,5	-	-	0	0,01	0,20
ZnO	3	0-0,5	-	8F	0	1	0,40
	5	0-0,5	8F	8M	0	3	0,45
	10	0-0,5	-	8F	0	1	0,20
MoS ₂	3	0,5-1,0	-	-	0	0,03	0,10
	5	0,5-1,0	-	-	0	0,01	0,20
	10	0,5-1,0	-	-	0	0,01	0,25
MoO ₃	3	0-0,5	-	-	0	0,1	0,10
	5	0-0,5	-	-	0	0,3	0,23
	10	0-0,5	-	-	0	1	0,30
ZnS/BaSO ₄	3	0-0,5	-	8F	0	0,1	0,25
	5	0-0,5	-	-	0	0	0,13
	10	0-0,5	-	-	0	0	0,05
Zn	Q=60	0-0,5	-	-	0	0,3	0,13

4.13 Přílnavost nátěrů po proběhnutí zrychlené korozní zkoušky v atmosféře s obsahem SO₂

Pro vzorky, které prošly zrychlenými korozními testy v atmosféře s obsahem SO₂ byly stanoveny přílnavosti nátěrů odtrhovou zkouškou. Tyto vzorky byly zhotovené na ocelových Q-panelech S-46 (150x101x0,81 mm) a byly exponovány po 1008 hodinách v atmosféře s obsahem SO₂. Současně s odtrhovými zkouškami byla také na těchto vzorcích provedena zkouška přílnavosti mřížkovou metodou. Stanovení přílnavosti nátěrů odtrhovou zkouškou bylo provedeno pomocí automatického odtrhového zařízení. Následně byla vypočtena odtrhová pevnost, vyhodnocen charakter lomu a výsledky jsou uvedeny v tabulce (**Tabulka 30**).

Tabulka 30 Výsledky stanovení přílnavosti odtrhovou zkouškou pro vzorky na ocelových Q panelech S-46 (150x101x0,81 mm) o DFT 90±10 µm po 1008 hodinách v SO₂ komoře

System	OKP [%]	Přílnavost mřížkou [St.] 5x2 mm	Odtrhová síla [kN]	Průměrný nárůst tlaku [kPa]	Odtrhová pevnost [MPa]	Charakter lomu [%]
WS ₂	3	1	0,39	403,15	1,23	40A/B, 60-/Y
	5	1	0,41	431,35	1,30	95A/B, 75-/Y
	10	1	0,49	438,85	1,54	90A/B, 10-/Y
WO ₃	3	2	0,25	283,20	0,80	100A/B
	5	0	0,52	483,35	1,66	25A/B, 75-/Y
	10	0	0,64	586,80	2,05	85B, 15-/Y
ZnS	3	5	0,19	248,30	0,59	100A/B
	5	5	0,22	226,90	0,70	100A/B
	10	0	0,36	360,35	1,14	50A/B, 50-/Y
ZnO	3	5	0,12	168,10	0,39	100A/B
	5	5	0,23	232,60	0,72	65A/B, 35-/Y
	10	5	0,11	49,40	0,35	100A/B
MoS ₂	3	0	0,39	438,05	1,23	2A/B, 98-/Y
	5	0	0,47	461,70	1,51	98B, 2-/Y
	10	0	0,69	643,70	2,20	5A/B, 95-/Y
MoO ₃	3	0	0,33	384,10	1,04	2A/B, 98-/Y
	5	0	0,42	439,95	1,33	100-/Y
	10	0	0,47	468,25	1,48	100-/Y
ZnS/BaSO ₄	3	2	0,18	240,15	0,59	100A/B
	5	0	0,45	460,45	1,43	100-/Y
	10	0	0,47	540,70	1,50	100-/Y
Zn	Q60	2	0,44	489,85	1,39	2A/B, 98-/Y

4.14 Vyhodnocení zrychlených korozních zkoušek v prostředí neutrálního solného elektrolytu

Pro vzorky nátěrových filmů, které byly zhotovené na ocelových Q-panelech S-46 (150x101x0,81 mm) byly testovány antikorozi vlastnosti v prostředí neutrálního solného elektrolytu. Zrychlené korozní testy probíhaly v solné komoře po dobu 1008 hodin. Po této době byly vzorky vyhodnoceny. Hodnocena byla vzdálenost koroze od řezu, puchýře v řezu, puchýře v ploše, koroze v ploše nátěru a koroze v ploše substrátu. Výsledky z vyhodnocení po 504 hodinách jsou uvedeny v tabulce (**Tabulka 31**) a výsledky z vyhodnocení po 1008 hodinách jsou uvedeny v tabulce (**Tabulka 32**).

Tabulka 31 Hodnocení antikorozi vlastností nátěrů v prostředí neutrálního solného elektrolytu pro vzorky na ocelových Q-panelech S-46 (150x101x0,81 mm) o DFT 90±10 μm po 504 hodinách

Systém	OKP [%]	Organický povlak			
		Koroze v řezu [mm]	Puchýře v řezu [St.]	Puchýře v ploše [St.]	Koroze v ploše [%]
WS ₂	3	1,0-2,0	8M	-	0
	5	1,0-2,0	8M	-	0
	10	0,5-1,0	8F	-	0
WO ₃	3	0,5-1,0	-	-	0
	5	1,0-2,0	8F	-	0
	10	1,0-2,0	8M	-	0
ZnS	3	0,5-1,0	8F	-	0
	5	0,5-1,0	8F	-	0
	10	0,5-1,0	6M	-	0
ZnO	3	0,5-1,0	-	-	0
	5	0,5-1,0	8F	-	0
	10	0,5-1,0	-	-	0
MoS ₂	3	0,5-1,0	-	-	0
	5	0,5-1,0	-	-	0
	10	0,5-1,0	-	-	0
MoO ₃	3	0-0,5	-	-	0
	5	0-0,5	-	-	0
	10	-	-	-	0
ZnS/BaSO ₄	3	0,5-1,0	-	-	0
	5	0,5-1,0	8F	-	0
	10	0,5-1,0	8F	-	0
Zn	Q=60	0,5-1,0	8F	-	0

Tabulka 32 Hodnocení antikoročních vlastností nátěrů v prostředí neutrálního solného elektrolytu pro vzorky na ocelových Q-panelech S-46 (150x101x0,81 mm) o DFT 90±10 μm po 1008 hodinách

Systém	OKP [%]	Organický povlak			Ocelový substrát		
		Koroze v řezu [mm]	Puchýře v řezu [St.]	Puchýře v ploše [St.]	Koroze v ploše [%]	Koroze v ploše [%]	Koroze v řezu [mm]
WS ₂	3	1,0-2,0	6D	8M	0	50	3,60
	5	1,0-2,0	6MD	8F	0	33	1,25
	10	0,5-1,0	8M	-	0	3	1,50
WO ₃	3	0,5-1,0	-	8M	0,01	100	0,55
	5	1,0-2,0	6F	8M	0,03	16	1,85
	10	2,0-3,0	4M	8M	0,1	33	2,55
ZnS	3	1,0-2,0	6M	8F	0	50	3,10
	5	0,5-1,0	8M	-	0	1	1,50
	10	1,0-2,0	6M	-	0	0,3	1,95
ZnO	3	1,0-2,0	6M	6M	0	100	2,80
	5	1,0-2,0	8M	8M	0	50	1,80
	10	0,5-1,0	8F	-	0	3	2,35
MoS ₂	3	1,0-2,0	8F	-	0	0,01	0,80
	5	1,0-2,0	8F	-	0	0	1,20
	10	0,5-1,0	8M	-	0	0	2,20
MoO ₃	3	0,5-1,0	8F	-	0	0,01	0,80
	5	0-0,5	8F	-	0	0	0,70
	10	0-0,5	8M	-	0	0	0,40
ZnS/BaSO ₄	3	1,0-2,0	8MD	8F	0	33	1,20
	5	1,0-2,0	8M	8F	0	16	1,60
	10	1,0-2,0	8M	8F	0	10	1,30
Zn	Q=60	1,0-2,0	8D	-	0	0,01	2,10

4.15 Přilnavost nátěrů po proběhnutí zrychlené korozní zkoušky v prostředí neutrálního solného elektrolytu

Pro vzorky, které prošly zrychlenými korozními testy v atmosféře solného elektrolytu byly stanoveny přilnavosti nátěrů odtrhovou zkouškou. Tyto vzorky byly zhotovené na ocelových Q-panelech S-46 (150x101x0,81 mm) a byly exponovány po 1008 hodin v prostředí neutrálního solného elektrolytu. Současně s odtrhovými zkouškami byla také na těchto vzorcích provedena zkouška přilnavosti mřížkovou metodou. Stanovení přilnavosti nátěrů odtrhovou zkouškou bylo provedeno pomocí automatického odtrhového zařízení. Následně byla vypočtena odtrhová pevnost, vyhodnocen charakter lomu a výsledky jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 33).

Tabulka 33 Výsledky stanovení přilnavosti odtrhovou zkouškou pro vzorky na ocelových Q-panelech S-46 (150x101x0,81 mm) o DFT 90 ± 10 μm po 1008 hodinách v atmosféře solného elektrolytu

System	OKP [%]	Přilnavost mřížkou [St.] 5x3 mm	Odrhová síla [kN]	Průměrný nárůst tlaku [kPa]	Odrhová pevnost [MPa]	Charakter lomu [%]
WS ₂	3	5	0,08	0,00	0,25	100A/B
	5	1	0,23	214,10	0,74	100A/B
	10	0	0,63	450,65	2,00	50A/B, 50B
WO ₃	3	2	0,17	172,40	0,55	50A/B, 50B
	5	4	0,19	185,25	0,61	100A/B
	10	3	0,17	145,60	0,53	100A/B
ZnS	3	0	0,13	105,90	0,40	100A/B
	5	0	0,17	246,00	0,55	100A/B
	10	0	0,19	164,10	0,61	100A/B
ZnO	3	5	0,10	110,90	0,32	100A/B
	5	5	0,06	0,00	0,18	100A/B
	10	0	0,11	106,95	0,36	100A/B
MoS ₂	3	0	0,56	484,10	1,77	100B
	5	0	0,56	482,95	1,78	100B
	10	0	0,79	602,05	2,52	25B, 75-
MoO ₃	3	0	0,65	508,70	2,07	50B, 50-
	5	0	0,88	671,40	2,82	50B, 50-
	10	0	0,74	531,00	2,36	50B, 50-
ZnS/BaSO ₄	3	0	0,28	256,70	0,89	75A/B, 25B
	5	0	0,36	325,75	1,16	25A/B, 75B
	10	0	0,70	513,05	2,24	100B
Zn	Q60	0	0,50	354,40	1,58	15B, 85-/Y

4.16 Vyhodnocení kombinovaných zrychlených korozních zkoušek v prostředí 100 % vlhkosti a neutrálního solného elektrolytu

Pro vzorky nátěrových filmů, které byly zhotovené na ocelových Q-panelech S-46 (150x101x0,81 mm) byly testovány antikorozi vlastnosti v prostředí 100 % vzdušné vlhkosti a neutrálního solného elektrolytu. Zrychlené korozní testy probíhaly v kondenzační komoře po dobu 1008 hodin a v atmosféře neutrálního solného elektrolytu po dobu 504 hodin. Po této době byly vzorky vyhodnoceny. Hodnocena byla vzdálenost koroze od řezu, puchýře v řezu, puchýře v ploše, koroze v ploše nátěru a koroze v ploše substrátu. Výsledky po expozici v atmosféře 100 % relativní vlhkosti po 1008 hodin jsou uvedeny v tabulce (**Tabulka 34**) a výsledky po expozici v atmosféře neutrálního solného elektrolytu po 504 hodin jsou uvedeny v tabulce (**Tabulka 35**).

Tabulka 34 Hodnocení antikorozi vlastností nátěrů v prostředí 100 % relativní vzdušné vlhkosti pro vzorky na ocelových Q-panelech S-46 (150x101x0,81 mm) o DFT 90±10 μm po expozici 1008 hodin

Systém	OKP [%]	Organický povlak			
		Koroze v řezu [mm]	Puchýře v řezu [St.]	Puchýře v ploše [St.]	Koroze v ploše [%]
WS ₂	3	0-0,5	8F	8MD	0
	5	-	8MD	8MD	0
	10	-	-	8F	0
WO ₃	3	0-0,5	8M	8MD	0
	5	-	-	8F	0
	10	-	-	8F	0
ZnS	3	-	8M	8MD	0
	5	-	8M	8MD	0
	10	-	8F	8F	0
ZnO	3	-	-	8F	0
	5	-	8M	8D	0
	10	-	8F	8MD	0
MoS ₂	3	-	-	-	0
	5	-	8F	-	0
	10	-	8F	-	0
MoO ₃	3	0-0,5	-	-	0
	5	0-0,5	-	-	0
	10	-	-	-	0
ZnS/BaSO ₄	3	-	8M	8MD	0
	5	-	8M	8F	0
	10	0-0,5	6F	6F	0
Zn	Q=60	-	-	-	0

Tabulka 35 Hodnocení antikoročních vlastností nátěrů po 1008 hodinách v prostředí 100 % vlhkosti a 504 hodinách v prostředí neutrálního solného elektrolytu pro vzorky na ocelových Q-panelech S-46 (150x101x0,81 mm) o DFT 90±10 µm

Systém	OKP [%]	Organický povlak			
		Koroze v řezu [mm]	Puchýře v řezu [St.]	Puchýře v ploše [St.]	Koroze v ploše nátěru [%]
WS ₂	3	0,5-1	8F	8MD	0,03
	5	0-0,5	8MD	8MD	
	10	0-0,5	-	8F	
WO ₃	3	0,5-1	6M	6MD	0,03
	5	2,0-3,0	6M	6D	0,03
	10	2,0-3,0	4M	6D	
ZnS	3	0-0,5	8M	8MD	
	5	0-0,5	8M	8MD	
	10	0-0,5	8F	8F	
ZnO	3	0-0,5	8F	8F	
	5	1,0-2,0	4M	8D	
	10	0-0,5	8F	8MD	
MoS ₂	3	1,0-2,0	8M	-	
	5	1,0-2,0	6M	-	
	10	0-0,5	6M	-	
MoO ₃	3	0,5-1,0	8F	8F	
	5	0-0,5	8F	-	
	10	0-0,5	8F		
ZnS/BaSO ₄	3	0,5-1,0	8M	8F	1
	5	1,0-2,0	6M	6M	3
	10	0,5-1,0	6M	6MD	10
Zn	Q=60	0,5-1,0	6F	-	-

4.17 Výsledky elektrochemického měření lineární polarizace

Měření lineární polarizace, které bylo provedeno s využitím kalomelové a platinové elektrody pro vzorky zhotovené na Q-panelech QD-24 (102x51x0,51 mm), kdy jako elektrolyt byl použit 1 M roztok NaCl. Výsledky jsou uvedeny v tabulce (**Tabulka 36**).

Tabulka 36 Výsledky lineární polarizace studovaných nátěrových filmů exponovaných v prostředí 1 M roztoku NaCl o DFT $50 \pm 5 \mu\text{m}$

Systém	OKP [%]	E_k [mV]	I_k [μA]	β_a [mV]	β_c [mV]	R_p [Ω]	V_k [mm/rok]
WS ₂	3	-952	$7,24 \times 10^{-6}$	33,7	25,1	$8,63 \times 10^8$	$1,07 \times 10^{-7}$
	5	-956	$7,20 \times 10^{-6}$	33,4	25,2	$8,66 \times 10^8$	$1,06 \times 10^{-7}$
	10	-958	$7,14 \times 10^{-6}$	33,6	25,1	$8,76 \times 10^8$	$1,05 \times 10^{-7}$
WO ₃	3	-936	$5,66 \times 10^{-6}$	34,1	25,7	$1,12 \times 10^9$	$8,36 \times 10^{-8}$
	5	-934	$3,13 \times 10^{-6}$	34,0	24,9	$1,99 \times 10^9$	$4,62 \times 10^{-8}$
	10	-935	$3,16 \times 10^{-6}$	34,1	25,0	$1,98 \times 10^9$	$4,67 \times 10^{-8}$
ZnS	3	-950	$6,74 \times 10^{-6}$	33,8	24,9	$9,24 \times 10^8$	$9,96 \times 10^{-8}$
	5	-952	$6,88 \times 10^{-6}$	33,4	24,5	$8,92 \times 10^8$	$1,02 \times 10^{-7}$
	10	-956	$7,06 \times 10^{-6}$	33,5	24,2	$8,64 \times 10^8$	$1,04 \times 10^{-7}$
ZnO	3	-949	$7,24 \times 10^{-6}$	32,8	25,1	$8,53 \times 10^8$	$1,07 \times 10^{-7}$
	5	-948	$7,28 \times 10^{-6}$	32,6	24,9	$8,42 \times 10^8$	$1,08 \times 10^{-7}$
	10	-950	$7,31 \times 10^{-6}$	32,8	25,2	$8,47 \times 10^8$	$1,08 \times 10^{-7}$
MoS ₂	3	-942	$2,82 \times 10^{-6}$	33,4	24,6	$2,18 \times 10^9$	$4,17 \times 10^{-8}$
	5	-940	$2,80 \times 10^{-6}$	33,3	24,2	$2,17 \times 10^9$	$4,14 \times 10^{-8}$
	10	-939	$2,07 \times 10^{-6}$	32,7	24,1	$3,02 \times 10^9$	$3,06 \times 10^{-8}$
MoO ₃	3	-936	$1,84 \times 10^{-6}$	34,7	24,4	$3,38 \times 10^9$	$2,72 \times 10^{-8}$
	5	-935	$1,74 \times 10^{-6}$	34,3	25,2	$3,63 \times 10^9$	$2,57 \times 10^{-8}$
	10	-934	$1,53 \times 10^{-6}$	34,2	25,0	$4,10 \times 10^9$	$2,26 \times 10^{-8}$
ZnS/BaSO ₄	3	-947	$6,31 \times 10^{-6}$	33,8	25,1	$9,89 \times 10^8$	$9,32 \times 10^{-8}$
	5	-946	$6,23 \times 10^{-6}$	33,6	24,9	$9,97 \times 10^8$	$9,20 \times 10^{-8}$
	10	-951	$6,21 \times 10^{-6}$	31,8	25,2	$9,83 \times 10^8$	$9,17 \times 10^{-8}$
Zn	Q=60	-950	$6,70 \times 10^{-6}$	33,7	25,2	$9,34 \times 10^8$	$9,90 \times 10^{-8}$

5 Diskuze

5.1 Charakterizace surovin

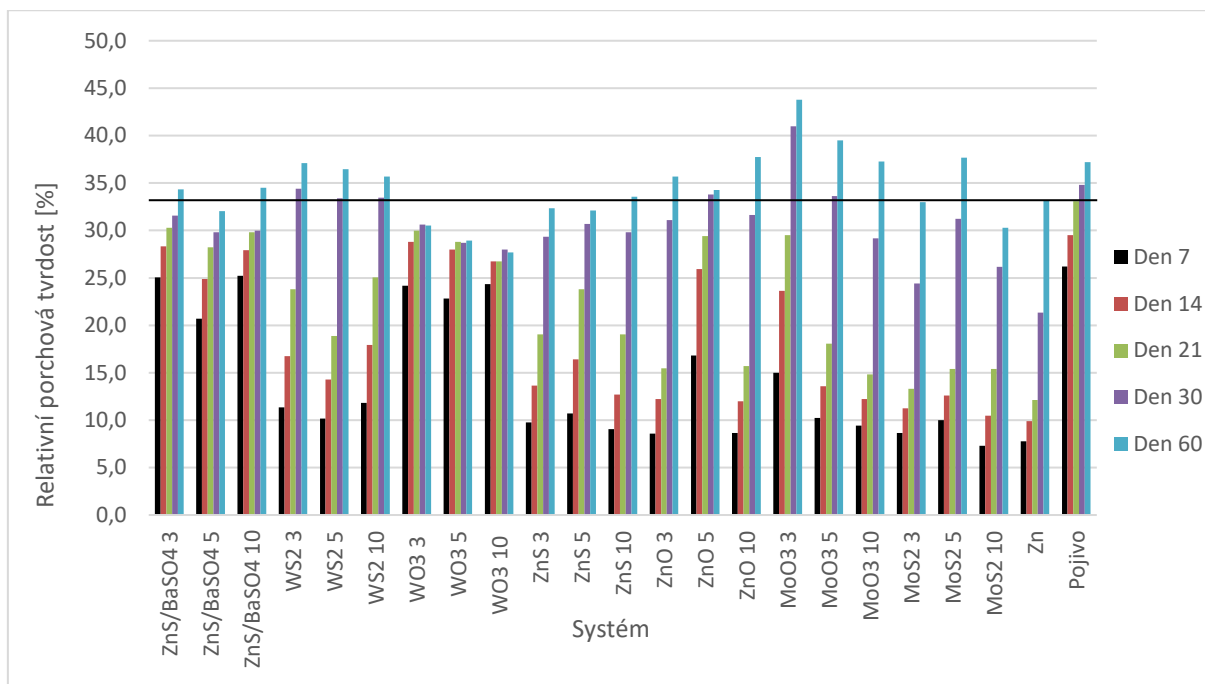
Použité pigmenty byly pro účely formulací modelových nátěrových hmot charakterizovány stanovením hustoty, olejového čísla a výpočtem kritické objemové koncentrace pigmentu KOKP. Hustota použitého zinkového prachu byla $7,14 \text{ g.cm}^{-3}$, přičemž hustoty ostatních pigmentů se až na výjimku pohybovaly mezi $4,05 \text{ g.cm}^{-3}$ (ZnS) - $5,68 \text{ g.cm}^{-3}$ (ZnO). Výjimkou byly hustoty sulfidu wolframičitého a oxidu wolframového, které byly naopak poměrně vysoké mezi $6,79 \text{ g.cm}^{-3}$ (WS_2) – $7,27 \text{ g.cm}^{-3}$ (WO_3), což ale koresponduje s vysokou relativní atomovou hmotností wolframu. Náhrada zinku těmito pigmenty by tedy s výjimkou oxidu a sulfidu wolframu vedla ke snížení hustoty nátěrové hmoty a tím zlepšení sedimentačních vlastností při delším skladování. Tuto vlastnost by ovlivnil i tvar částic, kdy pigmenty lamelárního tvaru sedimentují pomaleji v porovnání s částicemi kulovitého tvaru. Pro dané pigmenty bylo rovněž stanoveno olejové číslo, které poskytuje nepřímou informaci o měrném povrchu částic, který společně s hustotou ovlivňuje hodnotu kritické objemové koncentrace pigmentu. Pro zinek bylo olejové číslo stanoveno na 6,7 g oleje na 100g pigmentu, zatímco pro studované pigmenty bylo olejové číslo mezi 11,22 g/100 g (WO_3) - 30,73 g/100 g (MoS_2). Za komentář zde stojí pigmenty MoS_2 a WS_2 , které dokládají fakt jak morfologie a měrných povrch částic ovlivňují absorpci oleje. Tyto materiály jsou vrstevnaté a tvoří tedy přirozeně lamelární částice, které mají ve srovnání se sférickými částicemi vyšší měrný povrch a tato skutečnost koresponduje s faktem, že nejvyšší spotřeby oleje a nejnižší hodnoty KOKP byly stanoveny pro sulfid molybdeničitý a sulfid wolframičitý. Vliv hustoty na KOKP lze rovněž pozorovat u MoS_2 a WS_2 , které ačkoliv měly poměrně vysoký rozdíl ve spotřebě oleje tak díky rozdílné hustotě bylo dosaženo velice blízkých hodnot KOKP. Hodnota KOKP zinku byla stanovena na 66,04 %, zatímco KOKP zbylých pigmentů bylo nižší v rozmezí 39,3 % (MoS_2) - 61,67 % (ZnS/ BaSO_4). Nejvyšší hodnotu KOKP ze studovaných pigmentů vykazoval ZnS/ BaSO_4 , který se od KOKP zinku lišil pouze o 4,37 %. Naopak nejnižší hodnotu KOKP vykázal již zmíněný sulfid molybdeničitý, který se od zinkového pigmentu prachu lišil o 26,72 %.

Shrnutí:

- Nejvyšší absorpce oleje a nejnižší hodnoty KOKP byly stanoveny pro MoS_2 a WS_2 .
- Nejvyšší hodnotu KOKP ze studovaných pigmentů vykazoval ZnS/ BaSO_4 (61,7 %).
- Nejnižší hodnotu KOKP vykazoval MoS_2 (39,3 %).

5.2 Relativní tvrdost povrchu nátěrů

Relativní povrchová tvrdost byla měřena pomocí kyvadlového přístroje Persozova typu, na kterém byly měřeny vzorky studovaných nátěrových filmů včetně srovnávacího zinkového nátěru a nepigmentované pryskyřice. Nátěry byly připraveny o DFT $90 \pm 10 \mu\text{m}$. Měření probíhala od sedmého dne od nanesení nátěrů po dobu šedesáti dnů a relativní tvrdost povrchu nátěrů byla měřena ve dnech 7, 14, 21, 28 a 60. Vzorky nátěrových filmů byly zhotoveny v jedné vrstvě na standardních skleněných panelech ($200 \times 100 \times 3 \text{ mm}$). Z příloženého **Obrázku 18** je patrné, že pro všechny vzorky relativní tvrdost v čase stoupala, což bylo důsledkem probíhajících oxopolymeračních reakcí. Lze pozorovat, že některé pigmentované vzorky vykazovaly sníženou rychlost vytvrzování v porovnání s čistým pojivem. Nejnižší vliv na zpomalení vytvrzování nátěrů měly systémy pigmentované komerčním pigmentem ZnS/BaSO_4 a oxidem wolframovým. Tyto nátěry vykazovaly již sedmý den výrazně vyšší relativní povrchové tvrdosti ve srovnání s ostatními pigmentovanými systémy a další přírůstky nebyly s postupem času tak markantní v porovnání s ostatními systémy. S výjimkou dvou výše zmíněných systémů, vzorku čistého pojiva a systému se sulfidem zinečnatým o OKP 5 % docházelo obvykle k nejvyššímu nárůstu relativní tvrdosti povrchu mezi dnem 21-30. Relativní tvrdost nátěrových filmů se po 60 dnech pohybovala v rozmezí 27,7 - 43,8 % tvrdosti standardu. Nejnižší hodnotu vykázal nátěr pigmentovaný oxidem wolframovým s hodnotou OKP 10 %, kdy relativní tvrdost jeho povrchu po šedesáti dnech byla 27,7 %. Naopak nejvyšší relativní tvrdost vykazoval nátěr s obsahem oxidu molybdenového s hodnotou OKP 5 %, kdy relativní tvrdost jeho povrchu byla šedesátý den 43,8 % relativní tvrdosti standardu.



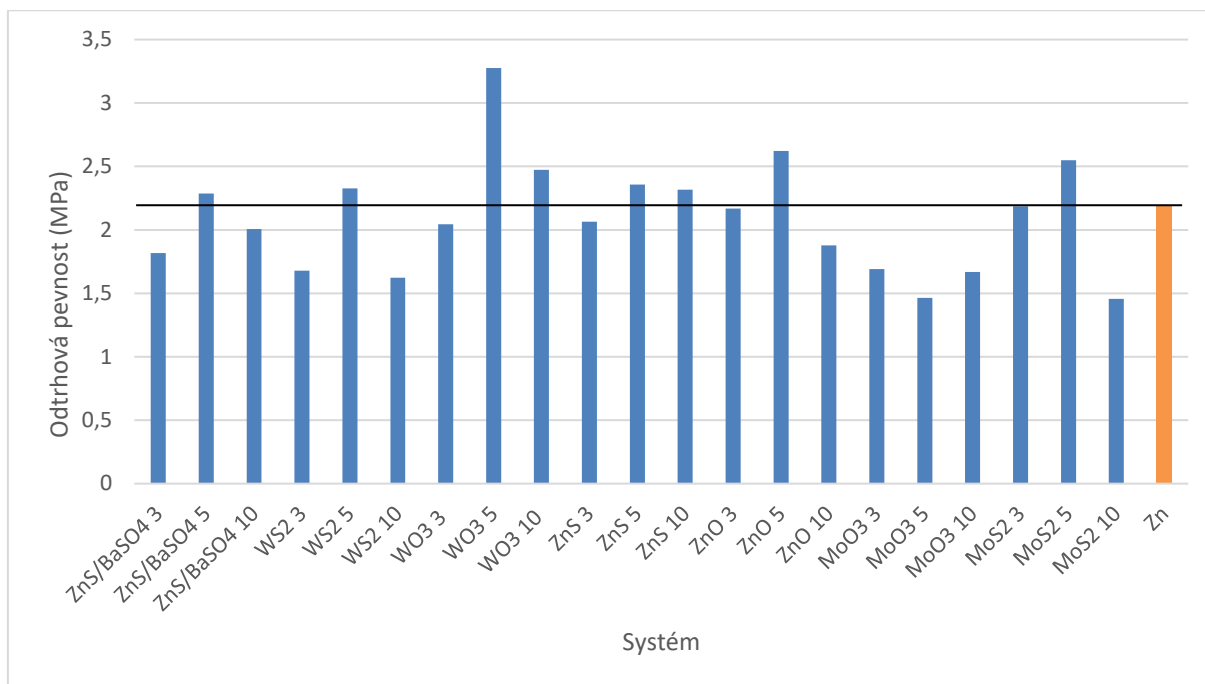
Obrázek 18 Hodnoty relativní povrchové tvrdosti nátěrů v závislosti na čase

Shrnutí:

- Relativní tvrdost v čase stoupala pro všechny vzorky v důsledku probíhajících oxopolymeračních reakcí.
- Nejnižší vliv na rychlost vytvrzování měly systémy s obsahem ZnS/BaSO₄ a WO₃.
- Nejnižší hodnotu relativní povrchové tvrdosti po 60 dnech vykázal nátěr s obsahem WO₃ o hodnotě OKP 10 % (27,7 %).
- Nejvyšší relativní tvrdost po 60 dnech vykazoval nátěr s obsahem MoO₃ o hodnotě OKP 3 % (43,8 %).

5.3 Přílnavosti nátěrů na ocelových panelech se zdrsňeným povrchem (200x40x1 mm) stanovené pomocí odtrhové zkoušky

Stanovení přílnavosti nátěrů odtrhovou zkouškou provedené pomocí automatického odtrhového zařízení na vzorcích o DFT 45±10 μm. Nátahy byly zhotoveny na ocelové panely se zdrsňeným povrchem (200x40x1 mm) a ze stanovené odtrhové síly byla následně vypočtena odtrhová pevnost. Stanovené odtrhové pevnosti pro jednotlivé nátěry jsou graficky znázorněny v **Obrázku 19**.



Obrázek 19 Srovnání hodnot odtrhové pevnosti

Zinkový standardní nátěr vykázal odtrhovou pevnost 2,19 MPa s charakterem lomu, který byl z dominantní části kohezní ve vrstvě nátěru. Z obrázku lze pozorovat, že zvýšenou odtrhovou pevnost v porovnání se zinkovým standardem vykázalo několik z připravených nátěrů, přičemž nejvyšší nárůst v porovnání se zinkovým standardem dosáhl vzorek s obsahem oxidu wolframového o OKP 5 %. Tento nátěr vykázal odtrhovou pevnost 3,28 MPa s charakterem lomu, který byl ze 100 % kohezní ve vrstvě nátěru. Odtrhová pevnost zbylých nátěrů, které vykázaly vyšší hodnoty v porovnání se zinkovým standardem se pohybovala v rozmezí 2,29 MPa (ZnS/BaSO₄) - 2,62 MPa (ZnO). V opačném směru lze rovněž pozorovat, že některé formulace vykázaly snížení odtrhové pevnosti v porovnání se zinkovým standardem. Nejnižší odtrhovou pevnost vykázal systém s obsahem sulfidu molybdeničitého o OKP 10 %, kdy byla odtrhová pevnost 1,46 MPa s charakterem lomu, který byl z 80 % kohezní ve vrstvě nátěru. Druhou nejnižší odtrhovou pevnost vykázal systém s obsahem oxidu molybdenového o OKP 5 % kdy byla odtrhová pevnost 1,46 MPa s charakterem lomu, který byl ze 75 % kohezní ve vrstvě nátěru. Odtrhová pevnost zbylých nátěrů, které vykázaly nižší hodnoty v porovnání se zinkovým standardem se pohybovala v rozmezí 1,62 MPa (WS₂) - 2,18 MPa (MoS₂).

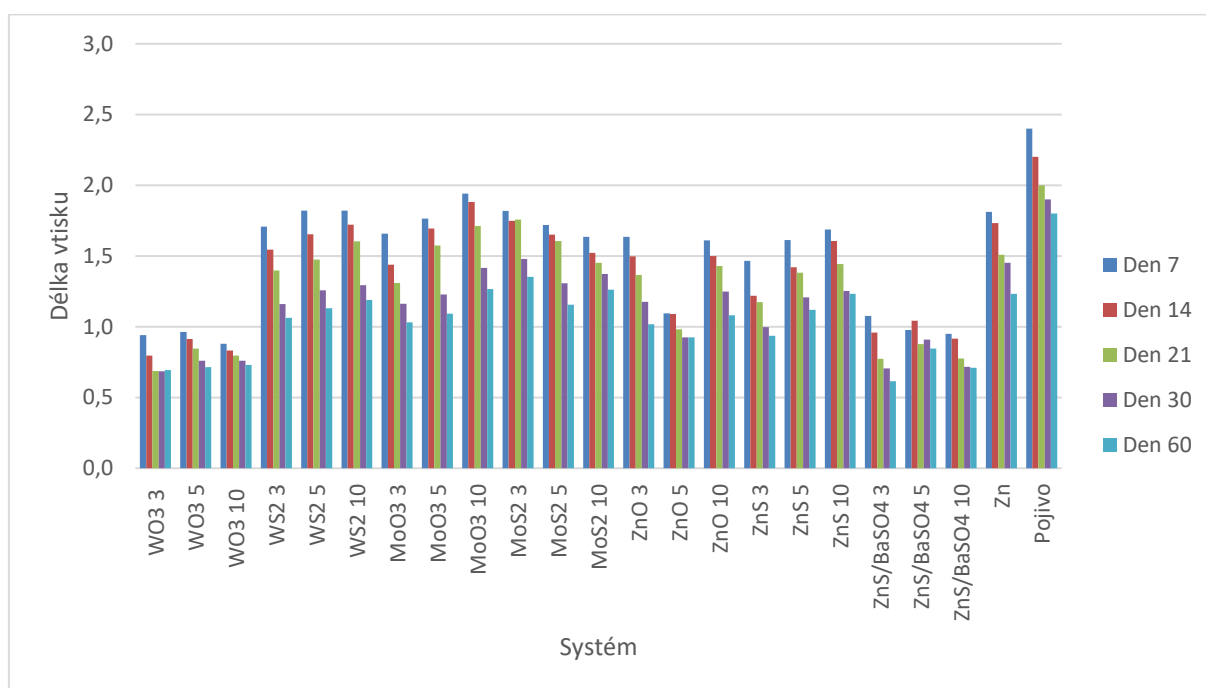
Shrnutí:

- Zinkový standardní nátěr vykázal odtrhovou pevnost 2,19 MPa.
- Nejvyšší nárůst odtrhové pevnosti v porovnání se zinkovým standardem dosáhl vzorek s obsahem WO₃ o OKP 5 %, který dosáhl odtrhové pevnosti 3,28 MPa.

- Nejnižší odtrhovou pevnost vykázal systém s obsahem MoS_2 o OKP 10 %, který dosáhl odtrhové pevnosti 1,46 MPa.

5.4 Odolnost proti vtisku a přilnavost nátěrů

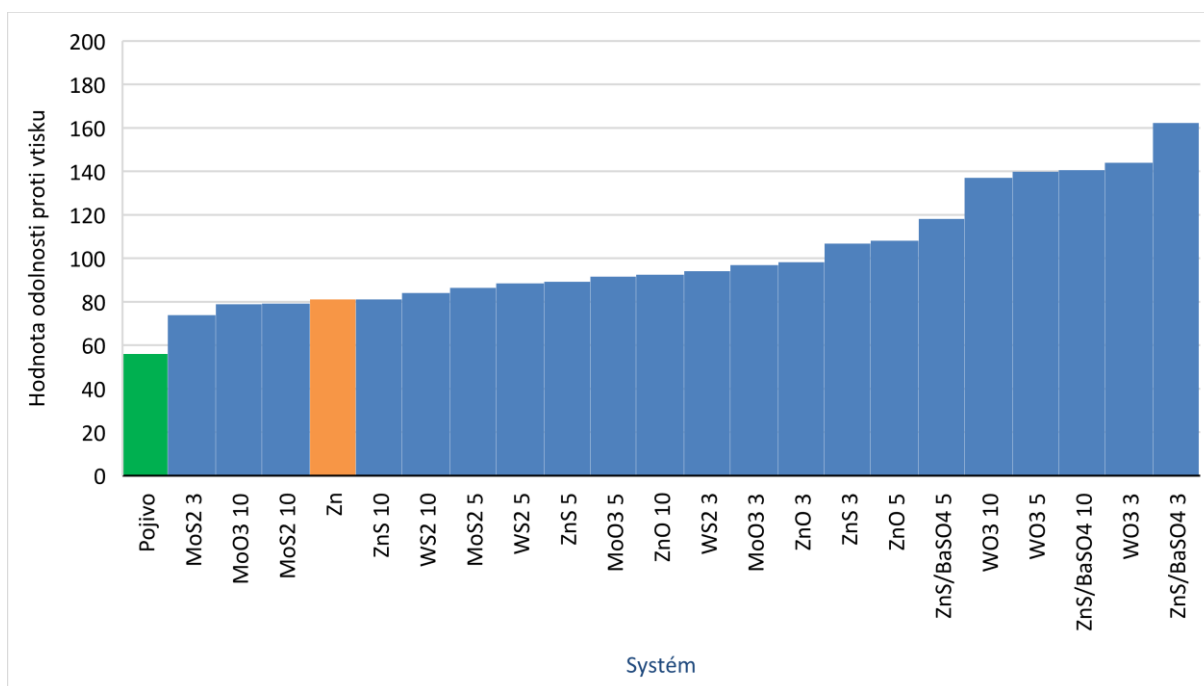
Odolnost nátěru proti vtisku byla stanovena pomocí vtiskového přístroje Buchholzovou metodou, a to pro vzorky studovaných nátěrových filmů včetně srovnávacího zinkového nátěru a nepigmentovaného epoxyesterového pojiva. Měření probíhala od sedmého dne od nanesení nátěrů po dobu šedesáti dnů a odolnost nátěrů proti vtisku byla měřena ve dnech 7, 14, 21, 30 a 60, přičemž vzorky nátěrových filmů byly zhotoveny v jedné vrstvě na standardních skleněných panelech (200x100x3 mm) s hodnotami DFT $90 \pm 10 \mu\text{m}$. Z **Obrázku 20** je patrné, že se zvyšující se dobou od nanesení nátěrů vzrůstala také jejich odolnost proti vtisku, což je dáno probíhajícími síťujícími reakcemi.



Obrázek 20 Hodnoty délek vtisku v závislosti na čase

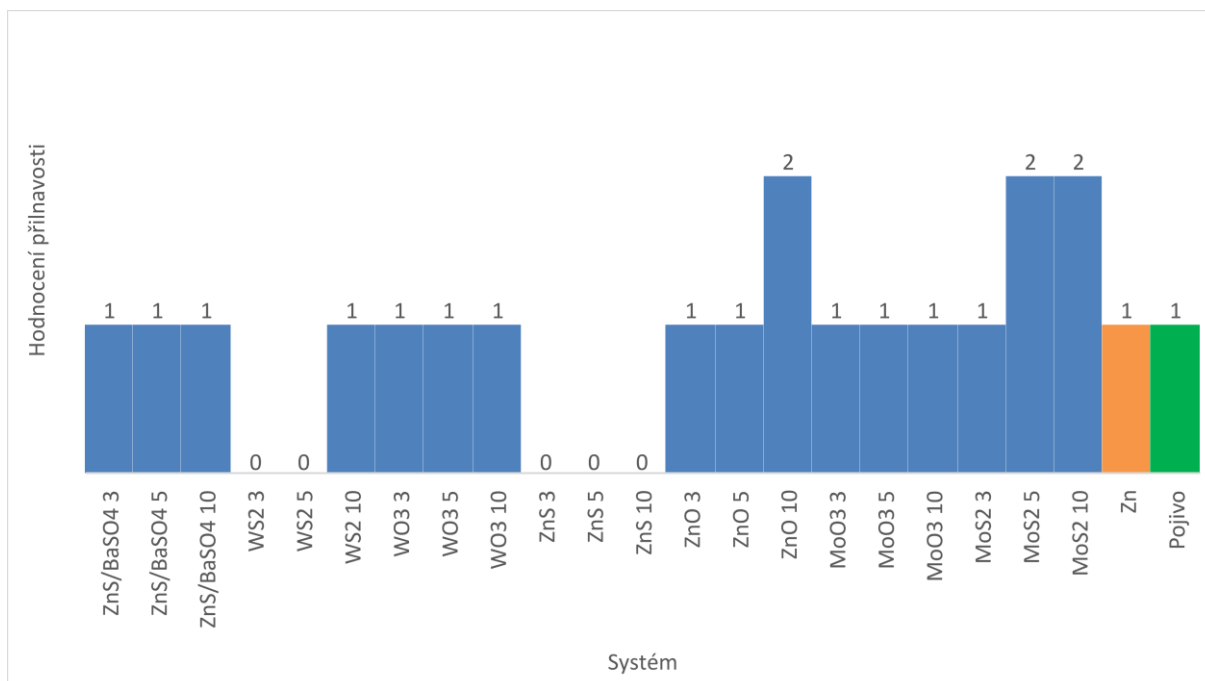
Po šedesáti dnech bylo měření ukončeno a stanovena odolnost jednotlivých organických povlaků proti vtisku. Z **Obrázku 21** lze vyčíst, že pigmentované nátěrové hmoty vykazují zvýšenou odolnost proti vtisku v porovnání s nepigmentovaným pojivem. Ve srovnání se standardním zinkovým nátěrem vykazovaly mírné snížení odolnosti systémy sulfidu molybdeničitého pro OKP 3 a 10 % a systém s obsahem oxidu molybdenového pro OKP 10 %. Zbylé formulace vedly naopak ve srovnání se zinkovým nátěrem ke zvýšení odolnosti proti vtisku, kdy nejvyšší odolnosti bylo dosaženo se systémem obsahující komerční pigment

ZnS/BaSO₄ o objemové koncentraci pigmentu OKP 3 %, kdy byla hodnota odolnosti 162. Zbývající systémy obsahující ZnS/BaSO₄ měly hodnotu odolnosti 118 pro OKP 5 % a 141 pro OKP 10 %. Druhým nejodolnějším systémem, který měl hodnotu odolnosti proti vtisku 144, byla nátěrová hmota s obsahem oxidu wolframového o objemové koncentraci pigmentu OKP 3 %. Zbývající nátěrové hmoty s obsahem oxidu wolframového vykazovaly srovnatelné hodnoty odolnosti a to 140 pro OKP 5 % a 137 pro OKP 10 %. Standardní nátěrová hmota s obsahem zinku měla hodnotu 81 a nepigmentované pojivo 56.



Obrázek 21 Histogram s hodnotami odolnosti proti vtisku pro studované nátěry

Pro vzorky zhotovené na skleněných panelech byla rovněž po šedesáti dnech stanovena přilnavost nátěrů mřížkovou metodou. Z **Obrázku 22** je vidět, že většina systémů vykázala shodnou přilnavost jako nepigmentované pojivo a standardní zinkový nátěr, které byly hodnoceny stupněm 1. Vyššího hodnocení stupněm 0 bylo dosaženo se systémy pigmentované sulfidem zinečnatým ve všech připravených objemových koncentracích. Ke zvýšení chemické odolnosti vedly také systémy s obsahem sulfidu wolframičitého pro OKP 3 a 5 %. Naopak nižší přilnavost byla zjištěna u systému oxidu zinečnatého s OKP 10 % a také u nátěrů s obsahem sulfidu molybdeničitého o OKP 5 a 10 %, kdy všechny tyto systémy obdržely hodnocení stupně 2.



Obrázek 22 Histogram s hodnocením přilnavosti pro studované nátěry stanovené mřížkovou metodou

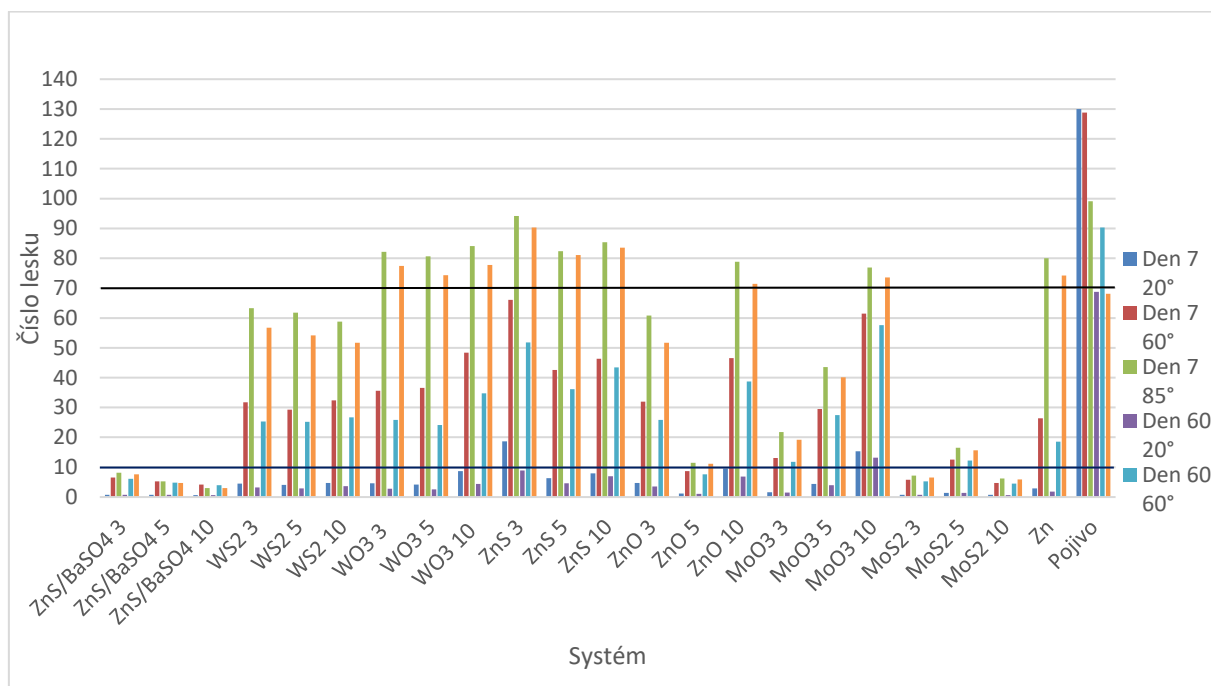
Shrnutí:

- Odolnost proti vtisku v čase stoupala pro všechny vzorky, což byl důsledek probíhajících síťujících reakcí.
- Nejvyšší odolnost proti vtisku vykazaly nátěry s obsahem WO_3 (144) a $ZnS/BaSO_4$ (162).
- Z pigmentovaných nátěrů vykázal nejnižší odolnost proti vtisku film s MoS_2 o hodnotě OKP 3 % (74).
- Nejvyšší hodnocení (St. 0) při stanovení přilnavosti mřížkovou metodou vykazaly nátěry s obsahem WS_2 o hodnotě OKP 3 a 5 % a ZnS o hodnotě OKP 3, 5 a 10 %.
- Nejnižšího hodnocení při stanovení přilnavosti mřížkovou metodou o shodném stupni (St. 2) vykazaly nátěry s obsahem MoS_2 o hodnotě OKP 5 a 10 % a ZnO o hodnotě OKP 10 %.

5.5 Změna lesku nátěrových systémů

Lesk nátěrů byl stanoven pomocí leskoměru s geometriemi 20° , 60° a 85° pro vzorky studovaných nátěrových filmů včetně srovnávacího zinkového nátěru a nepigmentovaného pojiva. Měření probíhala od sedmého dne od nanesení nátěrů po dobu šedesáti dnů a lesk povrchu nátěrů byl měřen ve dnech 7, 14, 21, 30 a 60, přičemž vzorky nátěrových filmů byly

zhotoveny v jedné vrstvě na standardních skleněných panelech (200x100x3 mm). Z přiloženého **Obrázku 23**, který srovnává lesk měřený sedmý a šedesátý den, je patrné, že přítomnost pigmentů v systému má výrazný vliv na hodnoty lesku nátěrů. Lze také pozorovat, že se zvyšující se dobou od nanesení došlo ke změně lesku nátěrů, kdy tyto hodnoty klesaly, což lze přisuzovat probíhajícími síťujícími reakcím.



Obrázek 23 Srovnání hodnot lesku pro studované nátěry pro sedmý a šedesátý den

Jako srovnávací je považována geometrie 60°, podle které je nad 70 GU systém klasifikován jako lesklý, mezi 70-10 GU jako pololesklý a pod 10 GU jako nízký lesk. Pigmentované nátěry vykazovaly výrazně snížený lesk v porovnání s čistým pojivem. To je dáno zejména obsahem zinkového prachu, který je na spodní hranici pololesklých nátěrů, zatímco čisté pojivo tvoří lesklý povrch. Všechny studované systémy vykazovaly po šedesáti dnech pololesklý až matný charakter v porovnání s pojivem. Snížení hodnoty lesku vykazovaly, v porovnání se standardním zinkovým nátěrem, vzorky s obsahem komerčního pigmentu ZnS/BaSO₄ ve všech hodnotách OKP a systém pigmentovaný pomocí sulfidu molybdeničitého pro OKP 3 a 5 %. Tyto nátěry tvořily vysoce matné povrchy, kdy ani pro jednu geometrii měření nepřesáhly hodnotu 10 GU. Pro pigment ZnS/BaSO₄ lze také pozorovat závislost lesku na objemové koncentraci pigmentu, kdy se vzrůstajícím OKP ZnS/BaSO₄ klesal lesk připraveného nátěru. Systém pigmentovaný ZnS/BaSO₄ o OKP 10 % vykázal absolutně nejnižší hodnoty lesku ze všech studovaných nátěrových hmot. Společně s předchozími nátěry vykazují snížený lesk, v porovnání se standardním zinkovým nátěrem, také formulace sulfidu

zinečnatého a sulfidu molybdeničitého shodně pro OKP 5 %, ale také systém s oxidem molybdenovým pro OKP 3 %. Zbývající formulace vedly naopak, ve srovnání se zinkovým nátěrem, ke zvýšení lesku, ale ani jeden připravený nátěr nepřekonal hodnotu lesku nepigmentovaného pojiva nebo hranici 70 GU při geometrii 60°. Z pigmentovaných nátěrů vykázal nejvyšší hodnoty lesku systém s obsahem oxidu molybdenového pro OKP 10 %. Pro tento pigment lze také pozorovat závislost, kdy se vzrůstajícím OKP rostl také lesk připraveného nátěru.

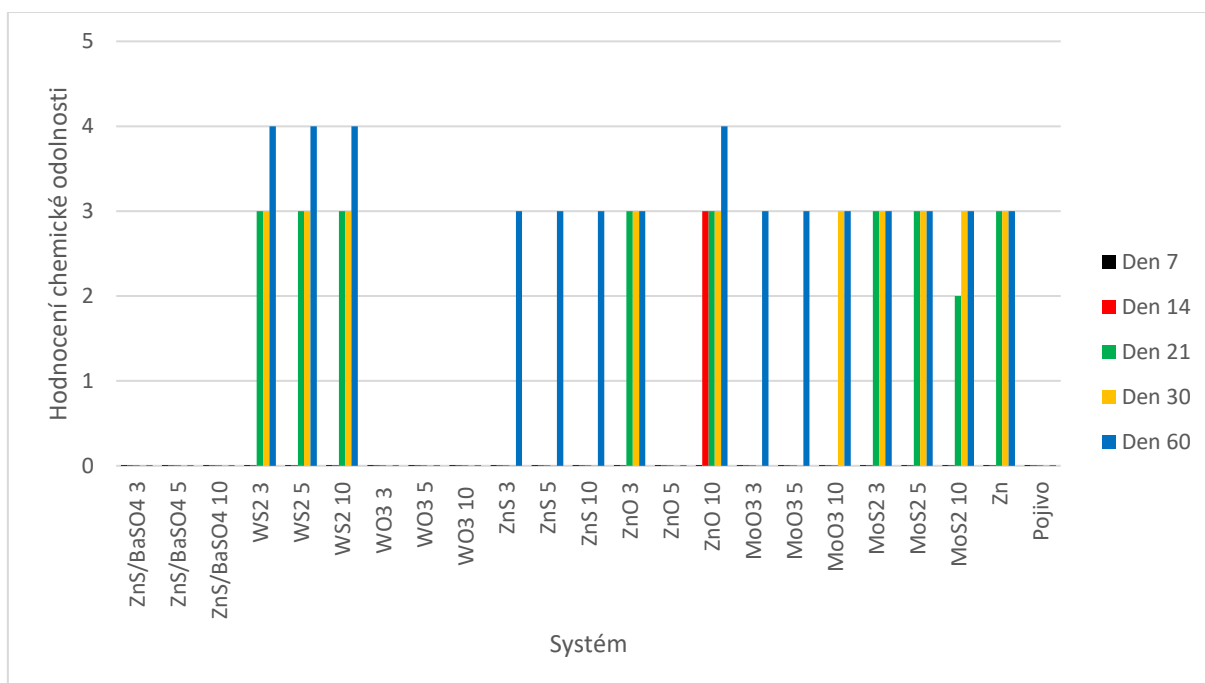
Shrnutí:

- Všechny studované systémy vykazovaly po šedesáti dnech pololesklý až matný charakter v porovnání s pojivem, které tvoří lesklý povrch.
- Se vzrůstajícím OKP ZnS/BaSO₄ klesal lesk připraveného nátěru.
- Systém pigmentovaný ZnS/BaSO₄ o OKP 10 % vykázal absolutně nejnižší hodnoty lesku ze všech studovaných nátěrových hmot.
- Se vzrůstajícím OKP MoO₃ rostl lesk připraveného nátěru.
- Z pigmentovaných nátěrů vykázal nejvyšší hodnoty lesku systém s obsahem MoO₃ pro OKP 10 %.

5.6 Odolnost nátěrů vůči methylethylketonu

Odolnost proti methylethylketonu byla studována pro vzorky nátěrových filmů včetně srovnávacího zinkového nátěru a nepigmentovaného pojiva. Měření probíhala od sedmého dne od nanesení nátěrů po dobu šedesáti dnů a odolnost vůči MEK byla měřena ve dnech 7, 14, 21, 30 a 60, přičemž vzorky nátěrových filmů byly zhotoveny v jedné vrstvě na standardních skleněných panelech (200x100x3 mm) s hodnotami DFT 90±10 μm. Z příloženého **Obrázku 24**, který srovnává stanovenou chemickou odolnost nátěrů pro jednotlivé dny měření, je patrné, že druh pigmentu v systému má vliv na výslednou chemickou odolnost. Standardní nátěr pigmentovaný sférickým zinkem vykázal ve srovnání s nepigmentovaným pojivem zvýšení chemické odolnosti vůči MEK. Zinkový standard ode dne 21 vykazoval lehké poškození nátěrového filmu, což se do posledního měření v den 60 nezměnilo. Ve srovnání s nepigmentovaným pojivem nedokázaly zvýšit chemickou odolnost po šedesáti dnech nátěry obsahující ZnS/BaSO₄ a WO₃ shodně pro všechny studované OKP (3, 5 a 10 %). Tyto vzorky ve srovnání se standardním zinkovým nátěrem dokonce snížily chemickou odolnost, rovněž pro všechny studované OKP, kdy po 60 dnech obdržely po ztrátě adheze a porušení filmu hodnocení stupně 0. Nejvyšší odolnost naopak přinesla formulace s oxidem zinečnatým pro

OKP 10 %. Tento vzorek ve srovnání se zinkovým standardem vedl ke zvýšení chemické odolnosti. Tento nátěr od 14 dne dosáhl hodnocení stupně 3 (lehké poškození) a v den 60 obdržel stupeň 4, kdy došlo k mírnému uvolnění pigmentu a na povrchu byly patrné stopy po tazích bez poškození nátěru. V případě ZnO bychom toto mohli brát jako potvrzení dřívějších zjištění, že vyšší obsah ZnO v zinkem pigmentovaném nátěru vede ke zvýšení účinku bariérové ochrany, čímž snižuje průnik MEK do nátěru. Ve srovnání se zinkovým standardním nátěrem rovněž dokázaly zvýšit chemickou odolnost nátěry s obsahem sulfidu wolframického, pro které bylo dosaženo v den 60 hodnocení stupně 4. V případě WS₂ lze předpokládat, že je to způsobeno lamelárním tvarem částic, které znesnadňují průnik MEK k podkladu.



Obrázek 24 Srovnání odolnosti nátěrových hmot vůči MEK pro jednotlivé dny měření

Shrnutí:

- Nátěry obsahující ZnS/BaSO₄ a WO₃ pro OKP 3, 5 a 10 % snížily chemickou odolnost v porovnání se zinkovým standardem.
- Formulace s oxidem zinečnatým pro OKP 10 % dosáhla nejvyšší chemické odolnosti.
- Nátěry s obsahem WS₂ zvýšily chemickou odolnost v porovnání se zinkovým standardem.

5.7 Fyzikálně mechanické vlastnosti studovaných nátěrů

Základní fyzikálně-mechanické vlastnosti na ocelových substrátech byly stanoveny pro vzorky studovaných nátěrových filmů včetně srovnávacího zinkového nátěru a čistého pojiva,

příčemž nátěrové filmy byly zhotoveny na ocelové panely se zdrsňným povrchem (200x40x1 mm) o DFT 45 ± 10 μm . Pro filmy studovaných nátěrových hmot byly tyto vlastnosti studovány pomocí testu hloubením, úderem, ohybem přes válcový trn a rovněž byla stanovena přílnavost nátěrů mřížkovou metodou. Při stanovení odolnosti hloubením a úderem byly studované nátěry modifikovány křížovým řezem. Z výsledků je patrné, že pigmentování nátěrů nevedlo ve většině případů ke snížení fyzikálně-mechanických vlastností na ocelovém substrátu. Tato základní odolnost nátěrů je dána především pojivem, které vykazalo odolnost proti hloubení vyšší jak 10 mm, odolnost proti úderu závažím o 1 kg vyšší jak 100 cm, odolnost proti ohybu na válcovém trnu menším jak 4 mm a přílnavost mřížkovou metodou s hodnocením stupně 0, kdy byly řezy hladké a čtverce bez poškození. Veškeré studované nátěry včetně zinkového standardu si s výjimkou formulace oxidu wolframového o OKP 10 % zachovaly stejnou odolnost jako nepigmentovaného pojivo. Formulace obsahující oxid wolframový o OKP 10 % vykazala stejnou odolnost proti hloubení, úderu a ohybu jako čisté pojivo a zinkový standard, ale v mřížkovém testu obdržela hodnocení stupně 1, kdy bylo nepatrné poškození v místě křížení řezů, které nebylo vyšší jak 5 %.

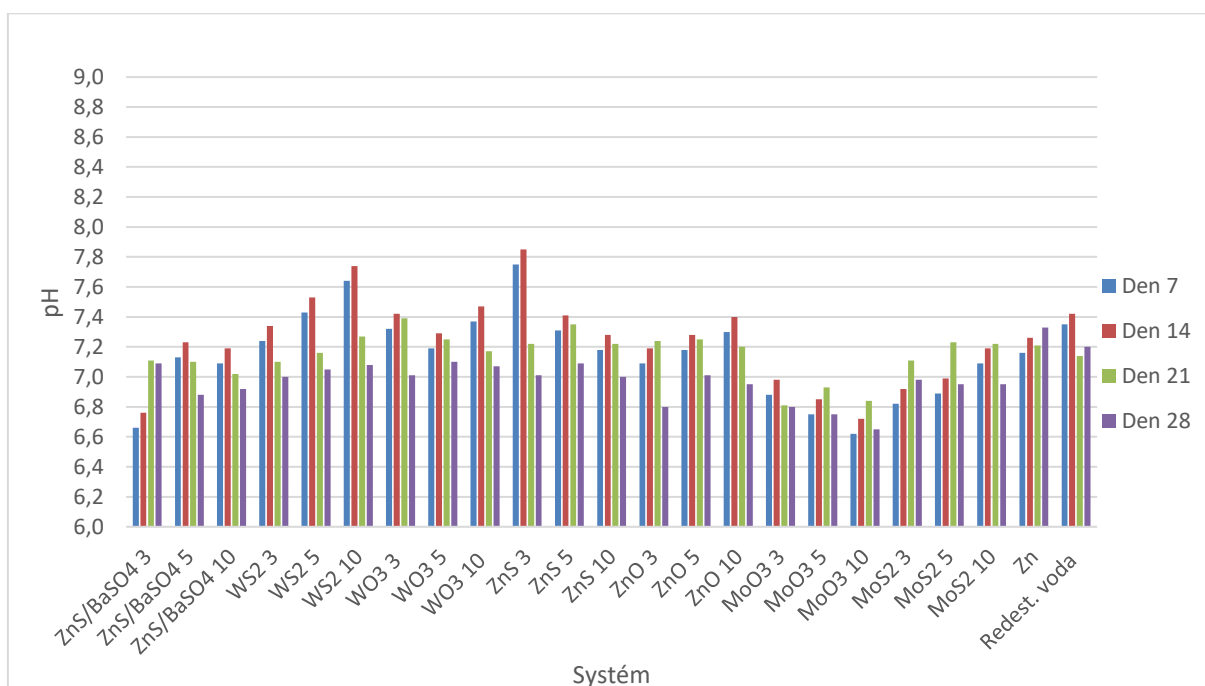
Shrnutí:

- Pojivo vykazalo odolnost proti hloubení vyšší jak 10 mm, odolnost proti úderu závažím o 1 kg vyšší jak 100 cm, odolnost proti ohybu na válcovém trnu menším jak 4 mm a přílnavost mřížkovou metodou s hodnocením stupně 0.
- Veškeré studované nátěry včetně zinkového standardu si s výjimkou formulace oxidu wolframového o OKP 10 % zachovaly stejnou odolnost jako nepigmentovaného pojivo.
- Formulace obsahující oxid wolframový o OKP 10 % vykazala stejnou odolnost proti hloubení, úderu a ohybu jako čisté pojivo a zinkový standard, ale v mřížkovém testu obdržela hodnocení stupně 1.
- Připravené nátěry jsou vhodné i pro použití na mechanicky namáhaných předmětech.

5.8 Měření pH a měrné elektrické vodivost vodných výluhů volných nátěrových filmů

Pro studované nátěrové hmoty byly připraveny výluhy volných filmů v redestilované vodě a bylo stanoveno jejich pH společně s měrnou elektrickou vodivostí. Zvoleným standardem byla redestilovaná voda. Sledované pH a vodivost byly měřeny pro dny 7, 14, 21 a 28. Výsledky stanovení pH jsou graficky znázorněny v **Obrázku 25**. Standard redestilované vody se pohyboval v rozmezí pH 7,14-7,22. Výluh zinkového standardu se pohyboval během

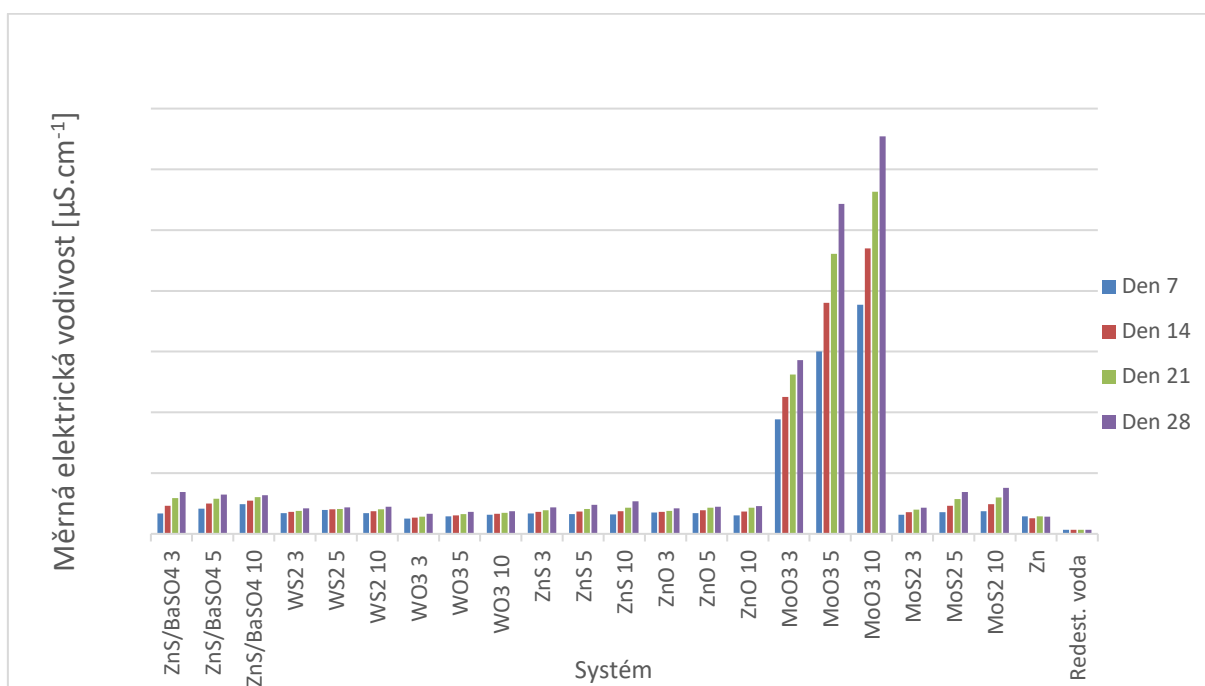
měření v rozmezí pH 7,16-7,34. Ve srovnání se standardním zinkovým nátěrem, vzorky pigmentované pomocí sulfidu wolframičitého vykázaly během měření výkyv do zásadité oblasti. Tento systém se vzrůstajícím OKP vykazoval zvyšující se výkyvy do zásadité oblasti, a to během prvních dvou týdnů měření. Nátěrová hmota s obsahem sulfidu wolframičitého vykázala nejvyšší rozdíly v porovnání se zinkovým standardem, kdy se její pH během měření pohybovalo v rozmezí 7,64-7,08. Posuv do kyselé oblasti naopak vykazovaly nátěrové hmoty pigmentované pomocí oxidu molybdenového. Tyto systémy vykázaly snižující se pH se vzrůstajícím OKP. Nejvíce kyselým systémem byla, v porovnání se zinkovým standardem, formulace s obsahem oxidu molybdenového o OKP 10 %, která se během měření pohybovala v rozmezí pH 6,62-6,84. Zbylé systémy nevykázaly, v porovnání se zinkovým standardem, během měření odchylku v pH větší než $\pm 0,4$. Z výsledků tohoto měření by se dalo předpokládat, že v případě pigmentu MoO_3 dochází ke vzniku kyseliny molybdenové, která vede ke zvýšení pH výluhu. [79]



Obrázek 25 Srovnání pH vodných výluhů nátěrových hmot pro jednotlivé dny měření

Výsledky stanovení měrné elektrické vodivosti vodných výluhů z volných nátěrových filmů jsou graficky znázorněny v **Obrázek 26**. Standard redestilované vody vykázal vodivost v rozmezí $7,35\text{-}13,5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Výluh zinkového standardu se pohyboval během měření nad hodnotami redestilované vody, kdy se jeho vodivost pohybovala v rozmezí $51,7\text{-}57,7 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Pro studované nátěry lze s postupem času pozorovat zvyšující se vodivost, zatímco vodivosti

standardů byly víceméně statické. V porovnání s výluhem zinkového standardu lze pozorovat, že u všech studovaných nátěrových filmů došlo ke zvýšení vodivosti výluhů. Absolutně nejvyšších rozdílů v hodnotách měrné elektrické vodivosti v porovnání se zinkovým standardním nátěrem, bylo dosaženo se systémy s obsahem oxidu molybdenového. Tyto systémy vykazují zvyšující se vodivosti výluhů se zvyšujícím se OKP, přičemž bylo dosaženo násobně vyšších hodnot měrné elektrické vodivosti v porovnání se zinkovým standardem. Pro OKP 3 % oxidu molybdenového byla během měření po prvním týdnu vodivost $377 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a na konci měření dosáhla hodnot $572 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Pro OKP 5 % oxidu molybdenového byla po prvním týdnu vodivost $600 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a na konci měření dosáhla hodnot $1086 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Pro oxid molybdenový o OKP 10 % byly naměřeny absolutně nejvyšší hodnoty měrné elektrické vodivosti, kdy po prvním týdnu byla vodivost $754 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a na konci měření dosáhla hodnot $1309 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Z výsledků tohoto měření by se dalo předpokládat, že v případě pigmentu MoO_3 dochází ke vzniku kyseliny molybdenové, která následně tvoří molybdenanové soli, což se projevuje ve zvýšení vodivosti vodných výluhů tohoto pigmentu. [79]



Obrázek 26 Srovnání měrné elektrické vodivosti vodných výluhů nátěrových hmot pro jednotlivé dny měření

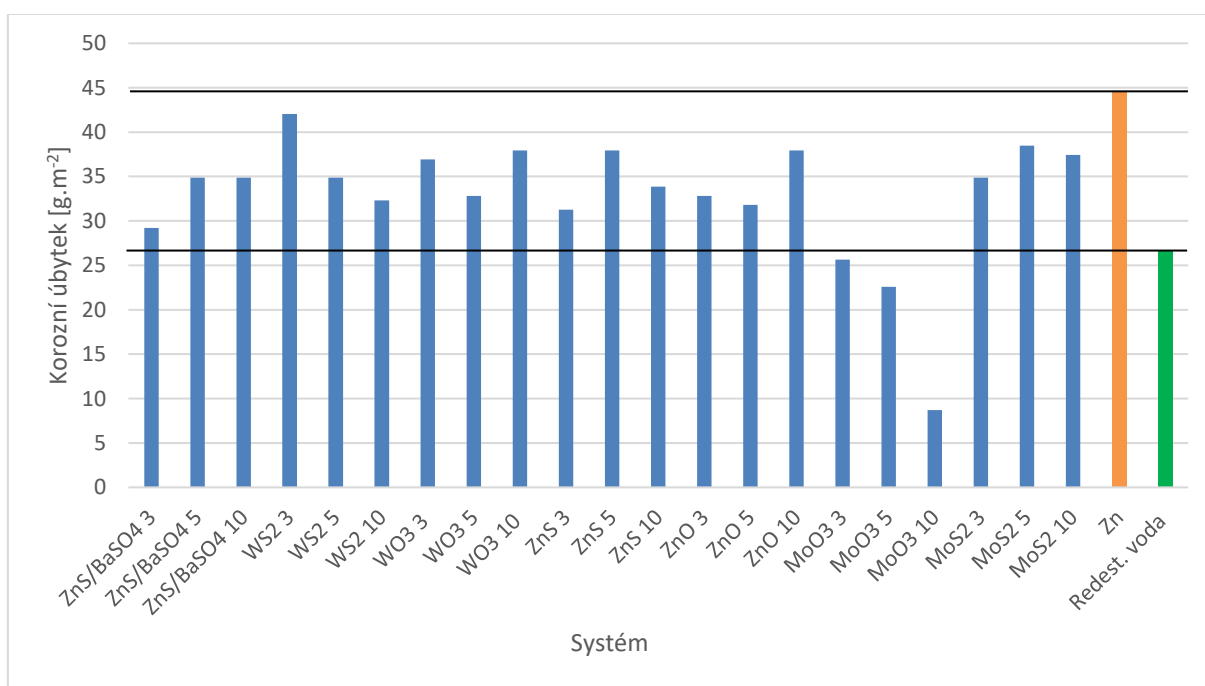
Shrnutí:

- Výluh zinkového standardu se pohyboval během měření v rozmezí pH 7,16-7,34
- Nátěry s obsahem WS_2 vykazaly během měření výkyv do zásadité oblasti (pH bylo v rozmezí 7-7,2 pro OKP 3 %; 7,1-7,4 pro OKP 5 %; 7,1-7,6 pro OKP 10 %).

- Nátěry s obsahem MoO_3 vykazovaly posuv do kyselé oblasti se zvyšujícím se OKP (pH bylo v rozmezí 7-6,8 pro OKP 3 %; 6,9-6,8 pro OKP 5 %; 6,8-6,6 pro OKP 10 %).
- Výluh zinkového standardu vykázal víceméně statické hodnoty měrné elektrické vodivosti ($57\text{-}57,7 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$).
- Hodnoty měrné elektrické vodivosti pro studované nátěry s časem rosta.
- Nátěry s obsahem MoO_3 vykazovaly rostoucí hodnoty měrné elektrické vodivosti se zvyšujícím se OKP ($377\text{-}352 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ pro OKP 3 %; $600\text{-}922 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ pro OKP 5 %; $754\text{-}1309 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ pro OKP 10 %).

5.9 Korozní úbytky ve vodných výlužích volných nátěrových filmů

Po 28 dnech vyluhování volných nátěrových filmů v redestilované vodě, byly pro standardní ocelové panely ($50 \times 19,5 \times 0,81$ mm) stanoveny hmotnostní korozní úbytky a vypočten hmotnostní korozní úbytek vztažený na plochu vzorku. Výsledky jsou graficky znázorněny v příloženém **Obrázku 27**.



Obrázek 27 Srovnání hmotnostních korozních úbytků pro vzorky vodných výluhů

Vzorek zinkového standardního nátěru vykázal nejvyšší korozní úbytek ze všech studovaných vzorků a to $42,62 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$. Standard v redestilované vodě vykázal korozní úbytek o hodnotě $26,67 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$. Pro všechny studované vzorky bylo dosaženo nižších hodnot hmotnostních korozních úbytků porovnání se zinkovým standardem. V porovnání se

standardem redestilované vody dosáhl nevyšší hodnoty korozního úbytku systém pigmentovaný sulfidem wolframičitým o OKP 3 %, kdy byl úbytek 42,05 g.m⁻². Pro tento systém lze pozorovat snižující se korozní úbytek se vzrůstajícím OKP pigmentu, kdy tato data korelují s hodnotami pH a měrnou elektrickou vodivostí. Nejnižších korozních úbytků bylo v porovnání se standardem v redestilované vodě dosaženo v případě systémů pigmentovaných pomocí oxidu molybdenového. Vzorky těchto nátěrových filmů jako jediné vykázaly nižší hmotnostní korozní úbytky v porovnání se standardem v redestilované vodě, a to pro všechny připravené OKP. Stanovené hmotnostní korozní úbytky filmů s obsahem oxidu molybdenového pro OKP 3 % byly 25,64 g.m⁻², pro OKP 5 % byly 22,56 g.m⁻² a pro OKP 10 % bylo dosaženo 8,72 g.m⁻². Výsledky získané ze stanovení hmotnostních korozních úbytků rovněž korelují s výsledky měření pH a měrné elektrické vodivosti. S rostoucími hodnotami OKP oxidu molybdenového rostla měrná elektrická vodivost výluhu a docházelo k posunu pH výluhů do kyselé oblasti. Oxid molybdenový je anhydridem kyseliny molybdenové, která tvoří sloučeniny s kovy a je základem molybdenanových inhibitorů koroze. Oxid molybdenový je ve vodě málo rozpustný a pro přeměnu na kyselinu molybdenovou vyžaduje přítomnost bazických látek. Na základě výsledků měření pH a vodivosti lze předpokládat, že mírně bazická povaha, kterou lze pozorovat u standardu zinkového nátěru je dostačující na to, aby mohlo docházet k rozpouštění MoO₃ a jeho chemické změně na H₂MoO₄, která ovlivňuje hodnoty pH, měrné elektrické vodivosti a její aniont působí aktivně jako inhibitor koroze. [79]

Shrnutí:

- Vzorek zinkového standardního nátěru vykázal nejvyšší korozní úbytek (44,62. g.m⁻²).
- V porovnání se standardem redestilované vody dosáhl nevyšší hodnoty korozního úbytku systém pigmentovaný sulfidem wolframičitým o OKP 3 % (42,05. g.m⁻²).
- Systémy s obsahem WS₂ vykázaly snižující se korozní úbytek se vzrůstajícím OKP (42,05. g.m⁻² pro OKP 3 %; 34,87. g.m⁻² pro OKP 5 %; 32,31. g.m⁻² pro OKP 10 %).
- Nátěry s obsahem MoO₃ vykazovaly nejnižší korozní úbytky a klesaly se zvyšujícím se OKP (25,64. g.m⁻² pro OKP 3 %; 22,56. g.m⁻² pro OKP 5 %; 8,72. g.m⁻² pro OKP 10 %).
- Nátěr s obsahem MoO₃ o OKP 10 % vykázal nejnižší korozní úbytek ze všech vzorků (8,72. g.m⁻²).

5.10 Odolnosti nátěru v závislosti na pH prostředí

Stanovení odolnosti nátěrů v závislosti na pH prostředí bylo stanoveno pomocí pufrů o známém pH (2, 4, 6, 8, 10, 12) s obsahem NaCl o koncentraci 2 M pro vzorky o DFT 45±10 μm

zhotovené na ocelové panely se zdrsňeným povrchem (200x40x1 mm). Zkouška probíhala po dobu 28 dní a poté byly vyhodnoceny parametry jako puchýře v ploše nátěru, prokorodování v ploše nátěru a po stažení filmů také koroze v ploše substrátu. Zinkový standard během tohoto měření nevykázal žádný vznik puchýřů v ploše nátěru, ale bylo možné pozorovat prokorodování v ploše nátěru pro některé hodnoty pH. Pro pH 2 byla stanovena koroze v ploše nátěru 3 %, pro pH 4-6 nebylo prokorodování pozorováno, pro pH 10 bylo 1 % a pro pH 12 bylo stanoveno na 0,03 %. Po odstranění nátěru byla také stanovena koroze v ploše substrátu pro zinkový standard, která pro pH 2 byla 3 %, pro pH 4 byla 1 %, pro pH 6 byla 0,3 %, pro pH 8 byla 0,1, pro pH 10 byla 33 % a pro pH 12 byla 50 %. Zinkový standard v tomto případě poskytl druhou nejvyšší korozní odolnost v závislosti na pH prostředí. Nejvyšší odolnost v závislosti na pH prostředí bylo dosaženo se systémy obsahující komerční pigment ZnS/BaSO₄, kdy pro všechny připravené OKP nebyl zaznamenán výskyt puchýřů v ploše ani prokorodování v ploše nátěru. Pro nátěr s obsahem ZnS/BaSO₄ o OKP 3 % byla zaznamenána koroze v ploše substrátu pouze pro pH 12, pro OKP 5 % ocelový podklad nevykazoval žádné známky koroze v ploše substrátu a pro OKP 10 % nebyla pro pH 2 žádná koroze v ploše a poté rostla se vzrůstajícím pH prostředí, kdy pro pH 4 byla 0,01 %, pro pH 6 byla 0,1 %, pro pH 8 byla 0,3 %, pro pH 10 byla 10 % a pro pH 12 dosáhla 33 %. Poměrně dobré výsledky v širokém rozmezí hodnot pH vykázal také systém s obsahem sulfidu molybdeničitého, kdy se korozní odolnost zvyšovala s rostoucím OKP. Nejvyšší odolnosti pro tento systém bylo dosaženo s OKP 10 % sulfidu molybdeničitého, kdy se puchýře vyskytly pouze pro pH 2 s hodnocením 8F a koroze v ploše nátěru nebyla pozorována. Koroze v ploše substrátu pro tento vzorek při pH 2 byla 16 %, pro pH 4 byla 10 %, pro pH 6 byla 0,01 %, pro pH 8 byla 16 %, pro pH 10 byla 10 % a pro pH 12 dosáhla 3 %. Pro silně kyselé prostředí o hodnotě pH 2 bylo kromě ZnS/BaSO₄ dosaženo dobrých výsledků se systémem s obsahem sulfidu wolframičitého o OKP 3 %, kdy byla koroze v ploše 0,01 % a pomocí sulfidu zinečnatého pro OKP 3 a 5 %, kdy byla koroze v ploše substrátu shodně pro obě formulace 0,3 %. Systém se sulfidem zinečnatým o OKP 3 % také dosáhl pro pH 4 stejného výsledku koroze v ploše substrátu jako zinkový standard, kdy byla tato hodnota 1 %.

Shrnutí:

- Zinkový standard nevykázal žádný vznik puchýřů v ploše nátěru.
- Zinkový standard poskytl druhou nejvyšší korozní odolnost v závislosti na pH.
- Nejvyšší korozní odolnosti bylo dosaženo se systémy obsahující komerční pigment ZnS/BaSO₄.

- Pro všechny připravené OKP ZnS/BaSO₄ nebyl zaznamenán výskyt puchýřů v ploše ani prokorodování v ploše nátěru.
- Pro OKP 5 % ZnS/BaSO₄ ocelový podklad nevykazoval známky koroze v ploše substrátu.

5.11 Zrychlené korozní zkoušky v prostředí s obsahem SO₂

Pro vzorky nátěrových filmů o DFT 90±10 μm, které byly zhotovené na ocelových Q-panelech S-46 (150x101x0,81 mm) byly testovány antikorozi vlastnosti v prostředí s obsahem SO₂. Zrychlené korozní testy probíhaly v SO₂ komoře po dobu 1008 hodin. Po této době byly vzorky vyhodnoceny. Hodnocena byla vzdálenost koroze od řezu, puchýře v řezu, puchýře v ploše a koroze v ploše nátěru. Po vyhodnocení těchto parametrů byla také stanovena celková odtrhová pevnost a po stažení nátěrů také koroze v ploše substrátu a koroze v řezu substrátu. Standard zinkového nátěru vykázal odtrhovou pevnost 1,39 MPa, na nátěru nebyly detekovány puchýře, koroze v řezu substrátu byla 0,13 mm a koroze v ploše byla 0,3 %.

Nátěry pigmentované pomocí sulfidu wolframičitého v porovnání se všemi studovanými vzorky bylo dosaženo absolutně nejvyšších hodnot koroze v řezu substrátu. Současně lze také pozorovat vliv objemové koncentrace pigmentu, kdy klesá koroze v ploše a řezu substrátu s rostoucími hodnotami OKP a roste odtrhová pevnost. Z nátěrů s obsahem pigmentu WS₂ vykázala nejvyšší adhezi a nejvyšší antikorozi odolnost formulace o OKP 10%, kdy v porovnání se zinkovým standardem došlo ke zvýšení odtrhové pevnosti na 1,54 MPa, koroze v ploše substrátu dosáhla 0,1 %, ale systém vykázal korozi v řezu substrátu 0,5 mm. Vzrůstající korozi v řezu i substrátu s klejícím OKP vykázaly formulace s WS₂, kdy pro OKP 5 % byla koroze v řezu podkladu 0,55 mm, koroze v ploše podkladu 0,3 % a pro OKP 3 % byla koroze v řezu podkladu 0,7 mm a koroze v ploše podkladu 1 %. Nátěr s obsahem WS₂ o OKP 3 % vykázal nejvyšší hodnotu koroze v řezu podkladu ze všech studovaných nátěrů.

Nátěry s obsahem oxidu wolframového vykazovaly podobně jako povlaky s obsahem WS₂ přímý vliv OKP na adhezi a antikorozi vlastnosti. S rostoucími hodnotami OKP oxidu wolframového klesala koroze v ploše a řezu substrátu a rostla odtrhová pevnost. Pro organický povlak WO₃ o OKP 3 % byla odtrhová pevnost 0,8 MPa, koroze v ploše substrátu 1 % a koroze v řezu substrátu 0,2 mm, přičemž v porovnání se zinkovým standardem vykázal tento nátěr nižší odtrhovou pevnost i korozní odolnost. Zvýšená hodnota koroze v ploše pro tento vzorek, která byla vyšší v porovnání s nátěry s obsahem WO₃ o OKP 5 a 10 %, koreluje s výskytem puchýřů v ploše nátěru, které byly 8M. Formulace o OKP 5 a 10 % naopak vykázaly v porovnání se zinkovým standardem snížení koroze v řezu i podkladu. Nátěr s obsahem oxidu

wolframovéh o OKP 10 % vykázal nejvyšší korozní ochranu a odtrhovou pevnost pro tento pigment a současně vyšší výsledky než zinkový standard. Odtrhová pevnost byla pro tuto formulaci 2,05 MPa, což byla druhá nejvyšší hodnota ze všech studovaných vzorků. Korozní v ploše tohoto nátěru byla stanovena na 0,1 % a korozní v řezu substrátu 0,08 mm, což byla druhá nejnižší hodnota ze všech studovaných vzorků.

Nátěry pigmentované pomocí sulfidu zinečnatého vykazovaly závislost adhezních a antikoročních vlastností na objemové koncentraci pigmentu, kdy s rostoucím OKP ZnS klesala korozní v ploše a řezu substrátu a rostla odtrhová pevnost. Nátěry s tímto pigmentem v porovnání se standardním zinkovým nátěrem vedly pouze ke snížení korozní v ploše podkladu a to pro OKP 5 a 10 %. Pro všechny nátěry s obsahem tohoto pigmentu bylo naopak dosaženo nižších odtrhových pevností a vyšších hodnot korozní v řezu podkladu než u zinkového nátěru. Nejvyšší korozní ochranu i odtrhovou pevnost pro organické povlaky s obsahem sulfidu zinečnatého vykázala formulace o OKP 10 %, kdy byla odtrhová pevnost 1,14 MPa, korozní v řezu substrátu 0,2 mm a minimální korozní v ploše substrátu o hodnotě 0,01 %.

Pro nátěry pigmentované pomocí oxidu zinečnatého nebyla pozorována přímá závislost adhezních a korozních vlastností na OKP jako v předchozích případech. Tyto nátěry v porovnání se zinkovým standardem vykázaly snížené adhezní i korozní vlastnosti pro všechny připravené OKP. Systém s obsahem ZnO o OKP 3 % v porovnání se zbylými vzorky vykázal druhou nejnižší hodnotu odtrhové pevnosti, která byla 0,39 MPa, korozní v ploše substrátu 1 % a korozní v řezu o hodnotě 0,4 mm. Zvýšením OKP pigmentu ZnO na 5 % vedlo ke zvýšení odtrhové pevnosti na 0,72 MPa, ale současně se snížily antikoroční vlastnosti, kdy korozní v řezu vzrostla na 0,45 mm a korozní v ploše na 3 %. Snížené antikoroční vlastnosti tohoto nátěru ovšem korespondují se zvýšenou koncentrací puchýřů jak v ploše nátěru, tak i v řezu v porovnání s ostatními OKP tohoto pigmentu. Další nárůst tohoto pigmentu na OKP 10 % pak vedlo ke zvýšení antikoročních vlastností nátěru v porovnání s formulacemi ZnO o OKP 3 a 5 %, kdy byla korozní v řezu substrátu 0,2 mm a korozní v ploše substrátu 1 %. Na druhou stranu tento systém vykázal snížení odtrhové pevnosti na 0,35 MPa, což byla absolutně nejnižší hodnota ze všech studovaných vzorků.

Nátěry obsahující sulfid molybdeničitý vykazovaly zvyšující se odtrhovou pevnost a sníženou korozní v ploše substrátu s rostoucím OKP pigmentu, ale zvyšující se hodnoty korozní v řezu substrátu. V porovnání se zinkovým standardem vykázal nátěr s obsahem MoS₂ o OKP 3 % snížení korozní v řezu substrátu, která byla 0,1 mm a korozní v ploše substrátu s hodnotou 0,03 %. Na druhou stranu tento nátěr vykázal odtrhovou pevnost 1,23 MPa, která byla nižší než pro zbylé OKP tohoto pigmentu a zinkový standard. Zvýšení obsahu MoS₂ na OKP 5 % vedlo k vyšší odtrhové pevnosti 1,51 MPa a nižší korozní v ploše substrátu

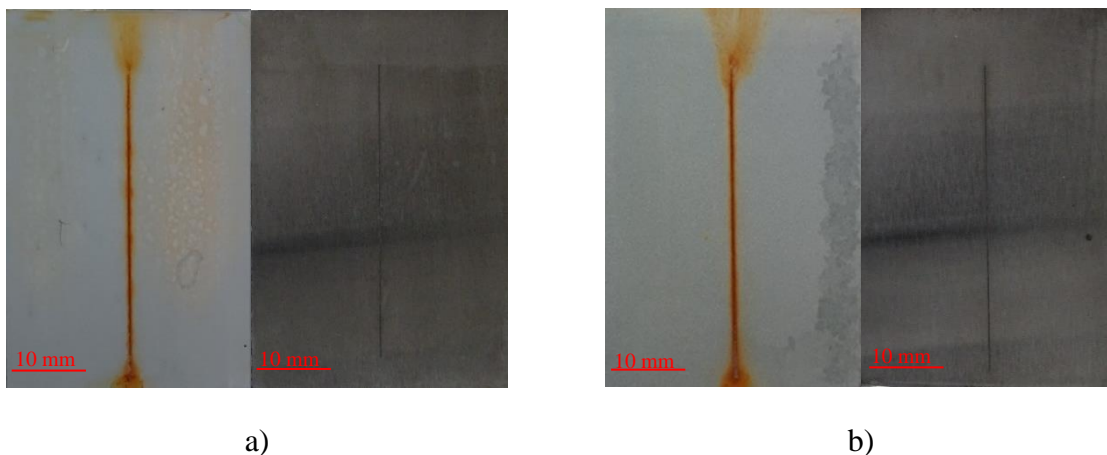
v porovnání s OKP 3 % a zinkovým standardem. Koroze v řezu substrátu byla ovšem v tomto případě s hodnotou 0,2 mm vyšší než pro OKP 3 % a zinkový standard. Formulace o OKP 10 % MoS₂ pak ještě více snížila antikorozi ochranu v řezu substrátu v porovnání se zbylými OKP tohoto pigmentu a standardu zinkového nátěru, kdy byla stanovena hodnota 0,25 mm. Vyšší obsah MoS₂ v nátěru na druhou stranu vedl k dalšímu zvýšení odtrhové pevnosti, která byla s hodnotou 2,2 MPa nejvyšší ze všech studovaných vzorků. Koroze v ploše substrátu pro tento nátěr byla 0,01 %, kdy zůstala stejná v porovnání s OKP 5 %, ale stále byla nižší v porovnání se zinkovým standardem.

Nátěry formulové s obsahem oxidu molybdenového vykazovaly rostoucí odtrhové pevnosti, ale klesající antikorozi vlastnosti s rostoucí objemovou koncentrací pigmentu. Vzorek s obsahem MoO₃ o OKP 3 % vykázal zvýšené antikorozi vlastnosti, ale sníženou adhezi v porovnání se zbylými formulacemi tohoto pigmentu a standardním zinkovým nátěrem, kdy byla odtrhová pevnost 1,04 MPa, koroze v ploše substrátu 0,1 % a koroze v řezu substrátu 0,1 mm. Nátěr s obsahem MoO₃ o OKP 5 % vykázal zvýšení adheze v porovnání s formulací o OKP 3 %, ale snížené antikorozi vlastnosti. Nejvyšší adheze pro nátěry s obsahem tohoto pigmentu bylo dosaženo s formulací o OKP 10 %, která byla s hodnotou 1,48 MPa vyšší v porovnání se zinkovým standardem, ale nátěr poskytl nižší korozní ochranu. S hodnotami 1 % koroze v ploše a 0,3 mm koroze v řezu substrátu bylo dosaženo nižších výsledků v porovnání s OKP 3 a 5 % tohoto pigmentu, ale i v porovnání se zinkovým standardem.

Pro nátěry pigmentované pomocí komerčního pigmentu ZnS/BaSO₄ lze z přiložených dat pozorovat, že se vzrůstajícím OKP roste odtrhová pevnost a klesá koroze v ploše a řezu substrátu. Vzorek o OKP 3 % dosáhl v porovnání se zinkovým nátěrem menší koroze v ploše která byla 0,1 % a koreluje v výskytu puchýřů v ploše nátěru. Tento vzorek naopak ve srovnání se standardem vykázal nižší odtrhovou pevnost o hodnotě 0,59 MPa a zvýšení koroze v řezu na 0,25 mm. Pro nátěry s obsahem ZnS/BaSO₄ o OKP 5 a 10 % bylo dosaženo v porovnání se zinkovým nátěrem zvýšení odtrhové pevnosti i korozní odolnosti, kdy jako jediné v porovnání se zbylými vzorky nevykázaly žádnou korozi v ploše substrátu. Vzorek o OKP 5 % v porovnání se standardem vykázal vyšší odtrhovou pevnost 1,43 MPa, žádnou korozi v ploše substrátu a korozi v řezu substrátu o hodnotě 0,13 mm. Se zvýšením objemové koncentrace ZnS/BaSO₄ na 10 %, pak dále rostla hodnota odtrhové pevnosti na 1,5 MPa, plocha substrátu zůstala bez koroze a koroze v řezu substrátu klesla na 0,05 mm, což byla také nejmenší hodnota koroze řezu ze všech studovaných vzorků.

Dobrych výsledků při zrychlených korozních zkouškách v prostředí SO₂ bylo dosaženo s nátěry s obsahem ZnS/BaSO₄ a WO₃ shodně pro OKP 10 %, kdy tyto nátěry dokázaly zvýšit odtrhové pevnosti a snížit korozi v ploše substrátu i korozi v řezu substrátu v porovnání se

zinkovým standardem. Pokud porovnáme tyto dva systémy, tak ZnS/BaSO₄ vykázal nižší korozi v ploše substrátu, srovnatelné výsledky koroze v řezu substrátu, ale nižší přilnavost než vzorky s obsahem oxidu wolframového, kdy porovnání je zobrazeno v **Obrázku 28**.



Obrázek 28 Fotografický záznam organických povlaků s nejvyšší korozní odolností po expozici 1008 hodin v atmosféře s obsahem SO₂(vlevo) a ocelových panelů po stažení nátěrových filmů (vpravo): a) ZnS/BaSO₄ o OKP 10 %; b) WO₃ o OKP 10 %

Shrnutí:

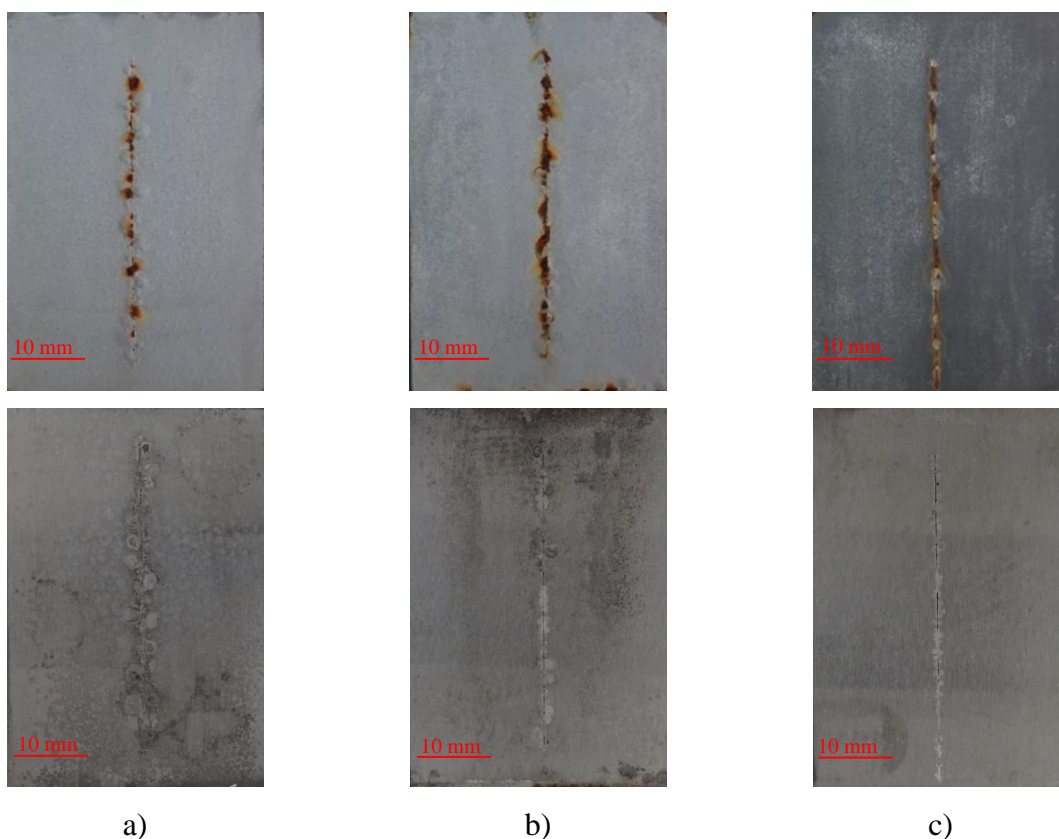
- Nátěry s obsahem ZnS/BaSO₄ a WO₃ shodně pro OKP 5 a 10 % zvýšily odtrhovou pevnost, korozi v ploše substrátu i korozi v řezu substrátu v porovnání se zinkovým standardem, který vykázal odtrhovou pevnost 1,39 MPa, korozi v ploše substrátu 0,3 % a korozi v řezu substrátu 0,13 mm.
- Se vzrůstajícím OKP ZnS/BaSO₄ roste odtrhová pevnost (0,59 MPa pro OKP 3 %; 1,43 MPa pro OKP 5 %; 1,5 MPa pro OKP 10 %) a klesá koroze v ploše substrátu (0,1 % pro OKP 3 %; 0 % pro OKP 5 %; 0 % pro OKP 10 %) i v řezu substrátu (0,25 mm pro OKP 3 %; 0,13 mm pro OKP 5 %; 0,05 mm pro OKP 10 %).
- Se vzrůstajícím OKP WO₃ roste odtrhová pevnost (0,8 MPa pro OKP 3 %; 1,66 MPa pro OKP 5 %; 2,05 MPa pro OKP 10 %) a klesá koroze v ploše substrátu (3 % pro OKP 3 %; 0,3 pro OKP 5 %; 0,1 pro OKP 10 %) i v řezu substrátu (0,2 mm pro OKP 3 %; 0,1 mm pro OKP 5 %; 0,08 mm pro OKP 10 %).

5.12 Zrychlené korozní zkoušky v atmosféře neutrálního solného elektrolytu

Pro vzorky nátěrových filmů o DFT 90±10 μm, které byly zhotovené na ocelových Q-panelech S-46 (150x101x0,81 mm), byly testovány antikorozi vlastnosti v prostředí neutrálního solného elektrolytu. Zrychlené korozní testy probíhaly v atmosféře neutrálního

solného elektrolytu po dobu 1008 hodin. Po této době byly vzorky vyhodnoceny. Hodnocena byla vzdálenost koroze od řezu, puchýře v řezu, puchýře v ploše a koroze v ploše nátěru. Po vyhodnocení těchto parametrů byla také stanovena celková odtrhová pevnost a po stažení nátěrů také koroze v ploše substrátu a koroze v řezu substrátu. Standard zinkového nátěru vykázal odtrhovou pevnost 1,39 MPa, na nátěru nebyly detekovány puchýře, koroze v řezu substrátu byla 0,13 mm a koroze v ploše byla 0,3 %.

Nátěry pigmentované sulfidem wolframovým vykázaly vliv OKP na adhezní a antikorozi vlastnosti. Lze pozorovat vliv objemové koncentrace pigmentu, kdy klesá koroze v ploše a řezu substrátu s rostoucími hodnotami OKP a roste odtrhová pevnost. To bychom mohli přičítat lamelárnímu tvaru částic tohoto pigmentu, kdy částice lamelárního tvaru mají schopnost zvýšit bariérovou ochranu, protože tvoří kompaktnější vrstvy a také díky svému tvaru zvyšují kontaktní plochu se substrátem, a tím zvyšují adhezi. Porovnání je zobrazeno v **Obrázku 29**. Z nátěrů s obsahem WS₂ vykázala nejvyšší odtrhovou pevnost a nejvyšší antikorozi vlastnosti formulace o OKP 10%, kdy v porovnání se zinkovým standardem došlo ke zvýšení odtrhové pevnosti na 2 MPa, koroze v ploše substrátu dosáhla 3 % a systém vykázal korozi v řezu substrátu o hodnotě 1,5 mm. Nejnižší korozi v řezu pro nátěry s obsahem tohoto pigmentu vykázala formulace s WS₂ o OKP 5 %, kdy dosáhla 1,3 mm. Nejvyšší hodnotu koroze v řezu 3,6 mm vykázal systém o OKP 3 %, což byla nejvyšší hodnota ze všech studovaných nátěrů.

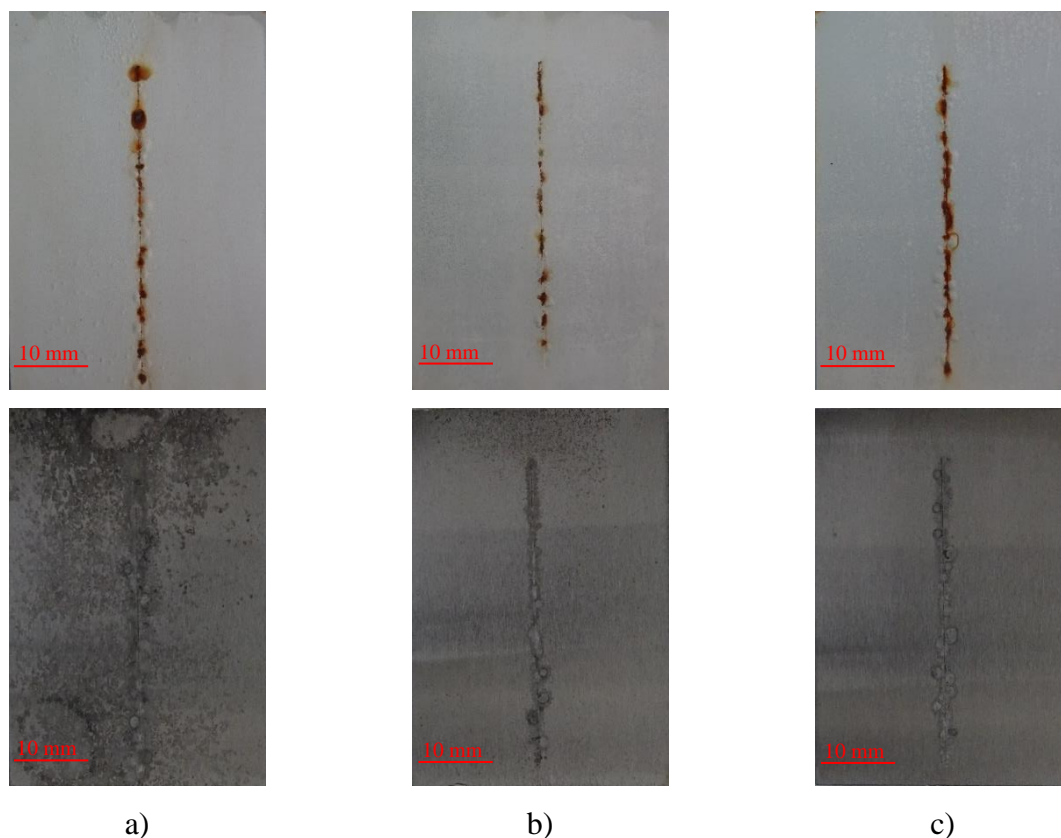


Obrázek 29 Fotografický záznam organických povlaků s obsahem WS_2 po expozici 1008 hodin v atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu (nahore) a ocelových panelů po stažení nátěrových filmů (dole): a) WS_2 o OKP 3 %; b) WS_2 o OKP 5 %; c) WS_2 o OKP 10 %

Nátěry s obsahem oxidu wolframového vykazovaly s rostoucími hodnotami OKP oxidu wolframového stoupající korozi v ploše a řezu substrátu a v porovnání se zinkovým standardem velice nízké hodnoty odtrhové pevnosti. Pro WO_3 o OKP 3 % byla odtrhová pevnost 0,55 MPa, koroze v ploše substrátu 100 % a koroze v řezu substrátu 0,55 mm, přičemž tyto parametry byly až na korozi v řezu nižší v porovnání se zinkovým standardem a s hodnotou 100 % koroze v ploše substrátu poskytl tento nátěr jednu z nejnižších korozních ochranných ze studovaných nátěrů. Snížená hodnota koroze v ploše pro tento vzorek, která byla nižší v porovnání WO_3 o OKP 5 a 10 % koreluje s výskytem puchýřů v ploše nátěru, které byly 6F pro OKP 5 % a 4M pro OKP 10 %. Nátěr s obsahem oxidu wolframového o OKP 5 % vykázal nejvyšší korozní odolnost pro tento pigment a současně nižší odolnost než zinkový standard. Odtrhová pevnost byla pro tuto formulaci 0,61 MPa, koroze v ploše byla stanovena na 16 % a koroze v řezu substrátu 1,85 mm.

Nátěry pigmentované pomocí sulfidu zinečnatého vykazovaly závislost adhezí a antikoročních vlastností na objemové koncentraci pigmentu, kdy s rostoucím OKP ZnS klesala koroze v ploše substrátu a rostla odtrhová pevnost. Nátěry s tímto pigmentem v porovnání se

standardním zinkovým nátěrem vedly ke snížení pouze koroze v řezu substrátu, a to pro OKP 5 a 10 %. Pro všechny vzorky s obsahem tohoto pigmentu bylo naopak dosaženo nižších odtrhových pevností a vyšších hodnot koroze v ploše substrátu než u zinkového nátěru. Současně lze také pozorovat, že se zvyšujícím se OKP tohoto pigmentu dochází ke zvyšování koroze v řezu, ale koroze v ploše substrátu klesá. Porovnání je zobrazeno v **Obrázku 30**.



Obrázek 30 Fotografický záznam organických povlaků s obsahem ZnS po expozici 1008 hodin v atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu (nahore) a ocelových panelů po stažení nátěrových filmů (dole): a) ZnS o OKP 3 %; b) ZnS o OKP 5 %; c) ZnS o OKP 10 %

Pro nátěry pigmentované pomocí oxidu zinečnatého lze pozorovat, že se zvyšujícím se OKP ZnO klesá výskyt osmotických puchýřů a koroze v ploše substrátu. Tyto nátěry v porovnání se zinkovým standardem vykázaly snížené adhezní i antikorozi vlastnosti pro všechny připravené OKP s výjimkou koroze v řezu pro OKP 5 %, která byla s hodnotou 1,8 mm nižší v porovnání se zinkovým standardem. Systém s obsahem ZnO v porovnání se zbylými vzorky až na WS₂ o OKP 3 % vykázal nejnižší hodnoty odtrhové pevnosti, které byly 0,32 MPa pro OKP 3 %, 0,18 MPa pro OKP 5 %, což byla nejnižší hodnota ze všech studovaných filmů a 0,36 MPa pro OKP 10 %. Současně lze také pozorovat, že se zvyšujícím

se OKP tohoto pigmentu dochází ke zvyšování koroze v řezu, ale koroze v ploše substrátu klesá.

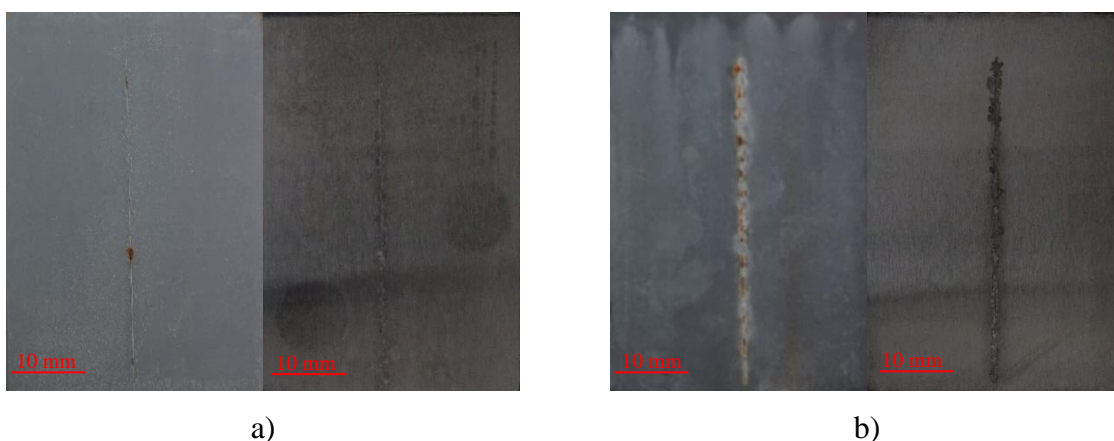
Pro nátěry obsahující sulfid molybdeničitý nebyla zaznamenána žádná koroze v ploše substrátu pro všechny připravené OKP. Tyto filmy vykazovaly zvyšující se odtrhovou pevnost a zvyšující se korozi v řezu substrátu s rostoucím OKP. V porovnání se zinkovým standardem vykázal nátěr s obsahem MoS_2 o OKP 3 % snížení koroze v řezu substrátu, která byla 0,8 mm, dosáhl stejné koroze v ploše substrátu, kdy byla zaznamenána v 0,01 % a současně poskytl vyšší odtrhovou pevnost o hodnotě 1,77 MPa. Zvýšení obsahu MoS_2 na OKP 5 % vedlo k vyšší odtrhové pevnosti 1,78 MPa a koroze v ploše nebyla zaznamenána, ale došlo ke zvýšení koroze v řezu na 1,2 mm. V porovnání se zinkovým standardním nátěrem vykázala tato formulace pozitivní změny ve všech třech parametrech. Nátěr o OKP 10 % MoS_2 vykázal další zvýšení koroze v řezu v porovnání s OKP 3 a 5 % a s hodnotou 2,2 mm dosáhl vyššího výsledku pro tento parametr v porovnání se zinkovým nátěrem. Koroze v ploše se pro toto OKP nezměnila a nebyla zaznamenána, přičemž odtrhová pevnost vzrostla na 2,52 MPa. Zvyšující se odtrhovou pevnost a snižující se korozi pro tyto systémy lze přičítat lamelárnímu tvaru částic tohoto pigmentu, kdy částice lamelárního tvaru mají schopnost zvýšit bariérovou ochranu, protože tvoří kompaktnější vrstvy a také díky svému tvaru zvyšují kontaktní plochu se substrátem a tím zvyšují adhezi.

Nátěry formulové s obsahem oxidu molybdenového vykazovaly jedny z nejvyšších hodnot odtrhové pevnosti a zvyšující se antikorozi vlastnosti s rostoucí objemovou koncentrací pigmentu. Organické povlaky s obsahem MoO_3 vykázaly pro všechny OKP zvýšení odtrhové pevnosti a snížení koroze v řezu a ploše substrátu v porovnání se zinkovým standardem. Vzorek s obsahem MoO_3 o OKP 3 % vykázal odtrhovou pevnost 2,07 MPa, 0,01 % koroze v ploše substrátu a 0,8 mm korozi v řezu, což byla vyšší hodnota v porovnání s MoO_3 o OKP 5 a 10 %. Nátěr o OKP 5 % MoO_3 vykázal nejvyšší hodnotu odtrhové pevnosti o hodnotě 2,82 MPa v porovnání s ostatními nátěry. Pro tuto formulaci nebyla zaznamenána koroze v ploše a v porovnání s MoO_3 došlo ke snížení koroze v řezu na 0,7 mm, která následně pro OKP 10 % klesla. Organický povlak s obsahem MoO_3 o OKP 10 % vykázal nejvyšší antikorozi vlastnosti ze všech studovaných nátěrů, kdy se nevyskytla žádná koroze v ploše a hodnota koroze v řezu dosáhla 0,4 mm, což byla nejnižší hodnota ze všech studovaných nátěrů. Tento nátěr také vykázal vysokou odtrhovou pevnost o hodnotě 2,36 MPa.

Pro nátěry pigmentované pomocí komerčního pigmentu ZnS/BaSO_4 lze z přiložených dat pozorovat, že se vzrůstajícím OKP roste odtrhová pevnost a klesá koroze v ploše a řezu substrátu. Vzorek o OKP 3 % dosáhl v porovnání se zinkovým nátěrem větší koroze v ploše která byla 33 % a koreluje s nejvyšším výskytem puchýřů v řezu, které byly 8D. Tento vzorek

naopak ve srovnání se standardem vykázal nižší odtrhovou pevnost o hodnotě 0,89 MPa a snížení koroze v řezu na 1,2 mm. Organický povlak s obsahem ZnS/BaSO₄ o OKP 5 % v porovnání se standardem vykázal nižší odtrhovou pevnost 1,16 MPa, zvýšenou korozi v ploše substrátu o hodnotě 16 % a nižší korozi v řezu substrátu o hodnotě 1,6 mm. Se zvýšením objemové koncentrace ZnS/BaSO₄ na 10 % vzrostla hodnota odtrhové pevnosti na 2,24 MPa, koroze v ploše substrátu klesla na 10 % a koroze v řezu substrátu také klesla na 1,3 mm.

Zvýšení adhezních a antikoročních vlastností při zrychlených korozních zkouškách v atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu v porovnání se zinkovým standardem bylo dosaženo s nátěry s obsahující MoO₃ a MoS₂. Nejvyšší antikoroční odolnosti pro pigment MoO₃ bylo dosaženo při OKP 10 % a pro MoS₂ při OKP 5 %, kdy tyto nátěry dokázaly zvýšit antikoroční odolnosti, ale vykázaly také vyšší odtrhové pevnosti v porovnání se standardním zinkovým nátěrem. Porovnání je zobrazeno v **Obrázku 31**.



Obrázek 31 Fotografický záznam organických povlaků s nejvyšší korozní odolností po expozici 1008 hodin v atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu (vlevo) a ocelových panelů po stažení nátěrových filmů (vpravo): a) MoO₃ o OKP 10 %; b) MoS₂ o OKP 5 %

10

Shrnutí:

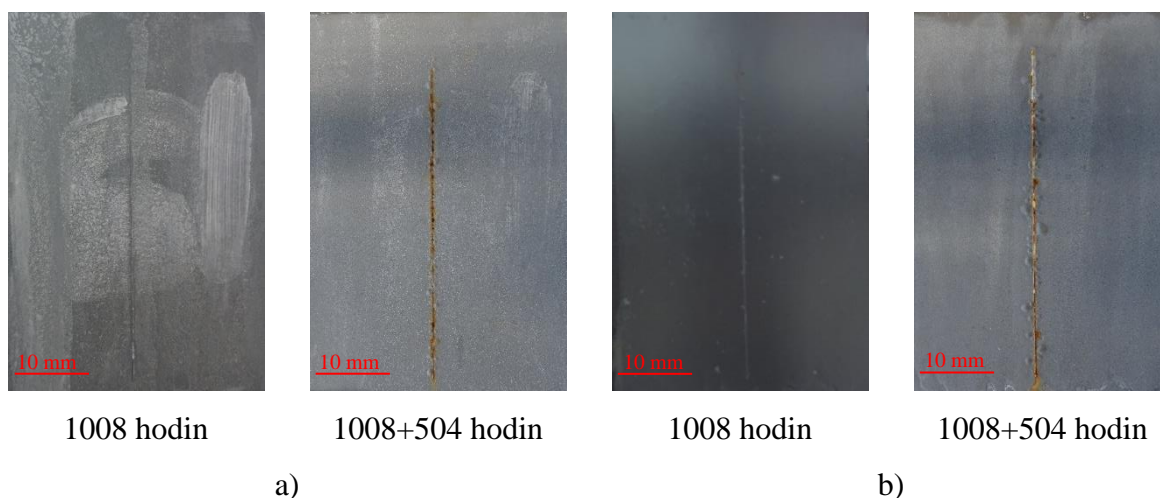
- Nátěry formulové s obsahem oxidu molybdenového vykazovaly jedny z nejvyšších hodnot odtrhové pevnosti a zvyšující se antikoroční odolnost s rostoucí objemovou koncentrací pigmentu.
- Organický povlak s obsahem MoO₃ o OKP 10 % vykázal nejvyšší antikoroční odolnost ze všech studovaných nátěrů, kdy se nevyskytla koroze v ploše a hodnota koroze v řezu dosáhla 0,4 mm.

- Nátěr s obsahem MoS_2 při OKP 5 % dokázal zvýšit antikorozní odolnost, kdy se nevyskytla koroze v ploše a hodnota koroze v řezu dosáhla 1,2 mm, ale vykázal také vyšší odtrhovou pevnost o hodnotě 1,78 MPa, která byla vyšší v porovnání se standardním zinkovým nátěrem.
- Pro systémy WS_2 a MoS_2 lze pozorovat zvyšující se odtrhové pevnosti se vzrůstajícím OKP, což lze vysvětlit lamelárním tvarem těchto částic, které mají schopnost zvýšit kontaktní plochu se substrátem, čímž se zvýší adheze organického povlaku.
-

5.13 Kombinované zrychlené korozní zkoušky v prostředí 100 % vlhkosti a neutrálního solného elektrolytu

Pro vzorky nátěrových filmů, které byly zhotovené na ocelových Q-panelech S-46 (150x101x0,81 mm), byly testovány antikorozní vlastnosti v prostředí 100 % vzdušné vlhkosti a neutrálního solného elektrolytu. Zrychlené korozní testy probíhaly v kondenzační komoře po dobu 1008 hodin a v atmosféře neutrálního solného elektrolytu byly zhodnoceny puchýře v řezu a ploše, koroze v řezu a prokorodování nátěru po expozici 504 hodin a pro rozlišení korozních odolností byly dále ponechány v korozním prostředí. Po expozici 1008 hodin v prostředí 100 % relativní vzdušné vlhkosti byla koroze v řezu detekována pouze pro organické povlaky WS_2 o OKP 3 %, WO_3 o OKP 3 %, MoO_3 o OKP 3 a 5 % a ZnS/BaSO_4 o OKP 10 %. Zbylé nátěry nevykazovaly po expozici 1008 hodin v atmosféře se 100 % relativní vzdušnou vlhkostí korozi v řezu. Povlaky s obsahem MoO_3 a MoS_2 po této době nevykazovaly shodně jako zinkový standard žádné puchýře v ploše, ale pro MoS_2 o OKP 5 a 10 % byly detekovány puchýře v řezu s klasifikací 8F. Pokud porovnáme výsledky po expozici 1008 hodin v atmosféře 100 % relativní vzdušné vlhkosti a 504 hodin v atmosféře neutrálního solného elektrolytu tak lze pozorovat, že k nejmenším změnám došlo pro systém pigmentovaný MoO_3 o OKP 5 a 10 %, který ani po této expozici nevykazoval puchýře v ploše. Pro povlak tohoto pigmentu o OKP 5 % zůstalo zachováno stejné hodnocení koroze v řezu a puchýřů v řezu. Pro systém s obsahem MoO_3 o OKP 10 % došlo po 168 hodinách v prostředí neutrálního solného elektrolytu k výskytu koroze v řezu o hodnotě 0-0,5 mm a po 336 hodinách byly detekovány puchýře v řezu s klasifikací 8F. Za zmínku také stojí systém s obsahem WS_2 , který také vykázal minimální změny v projevech koroze po 504 hodinách v atmosféře neutrálního solného elektrolytu. Během této expozice došlo k mírnému nárůstu koroze v řezu, kdy pro OKP 3 % se toto hodnocení změnilo z hodnoty 0-0,5 mm na 0,5-1 mm a pro OKP 5 a 10 % z 0 mm na 0-0,5 mm. Hodnocení puchýřů v řezu a ploše se mezi vyhodnocením po expozici 1008 hodin 100 % vlhkosti a expozici 504 hodin v atmosféře neutrálního solného elektrolytu změnilo pro

OKP 3 % z nevyskytujících se puchýřů na hodnocení 8M a pro OKP 5 a 10 % se změnilo z 8F na 6M. Srovnání je nátěrů s obsahem MoO_3 a MoS_2 o OKP 10 % je v **Obrázku 32**.



Obrázek 32 Fotografický záznam organických povlaků po expozici 1008 hodin v prostředí 100 % relativní vzdušné vlhkosti a následné expozici 504 hodin v prostředí neutrálního solného elektrolytu: a) MoO_3 o OKP 10 %; b) MoS_2 o OKP 10 %

Shrnutí:

- Nátěr s obsahem oxidu molybdenového a nátěr s obsahem MoS_2 o OKP 10 % nevykázaly po expozici 1008 hodin v atmosféře 100 % relativní vzdušné vlhkosti známky koroze.

5.14 Elektrochemické měření lineární polarizace

Měření lineární polarizace, které bylo provedeno s využitím kalomelové a platinové elektrody pro vzorky zhotovené na Q-panelech QD-24 (102x51x0,51 mm), kdy jako elektrolyt byl použit 1 M roztok NaCl. Jako výstup z tohoto měření byla vypočtena rychlost koroze v milimetrech za rok. Pro standard zinkového nátěru byla po tomto měření stanovena rychlost koroze o hodnotě $9,9 \times 10^{-8}$ mm/rok. V porovnání se zinkovým standardem bylo pro téměř všechny studované nátěry dosaženo nižší rychlosti koroze, kdy výjimkou byl nátěr s obsahem ZnS o OKP 3 %, který vykázal nejvyšší rychlost koroze o hodnotě $9,96 \times 10^{-8}$ mm/rok. Pro zmíněný pigment ZnS lze také pozorovat výrazný pokles rychlosti koroze se zvyšujícím se OKP, kdy klesla na hodnoty $1,02 \times 10^{-7}$ mm/rok pro OKP 5 % a $1,04 \times 10^{-7}$ mm/rok pro OKP 10 %. Pro tyto nátěry bylo dosaženo během zrychlených korozních zkoušek v atmosféře neutrálního solného elektrolytu vyšší korozní ochrany v ploše substrátu v porovnání s OKP 3 %. Pro pigment WS_2 lze pozorovat klesající rychlost koroze a vrůstající polarizační odpor se

vzrůstajícím OKP, kdy při zkouškách v atmosféře neutrálního solného elektrolytu bylo pro tento pigment dosaženo nejvyšších antikoročních vlastností pro OKP 10 %. Pro pigment WO_3 byla nejnižší rychlost koroze o hodnotě $4,62 \times 10^{-8}$ mm/rok pro OKP 5 %, přičemž při zkouškách v atmosféře neutrálního solného elektrolytu poskytla tato formulace nejvyšší korozní ochranu pro tento pigment bylo dosažen při OKP 5 %, ale nižší ochranu v porovnání se zinkovým standardem. Pro povlaky pigmentované pomocí MoS_2 a MoO_3 lze pozorovat závislost na OKP, kdy s jeho vrůstající hodnotou vrůstaly hodnoty polarizačního odporu a klesaly rychlosti koroze, přičemž hodnoty polarizačního odporu byly pro tyto povlaky v porovnání se zinkovým standardem o řád vyšší. Oba tyto pigmenty vykazaly nižší rychlosti koroze v porovnání se zinkovým standardem, přičemž bylo dosaženo vyšší korozní ochrany v atmosféře neutrálního solného elektrolytu v porovnání se zinkovým standardem.

Shrnutí:

- Nátěry s obsahem ZnS o OKP 3 % vykázal nejvyšší rychlost koroze ze studovaných organických povlaků ($9,96 \times 10^{-8}$).
- Nejvyšší hodnotu polarizačního odporu ($4,1 \times 10^9 \Omega$) společně s nízkou rychlostí koroze ($2,26 \times 10^{-8}$ mm/rok) vykázal povlak s obsahem MoO_3 o OKP 10 %.

5.15 Klasifikace korozního prostředí

Na základě výsledků zrychlených korozních zkoušek v prostředí 100 % relativní vzdušné vlhkost a také zrychlených korozních zkoušek v prostředí neutrálního solného elektrolytu, byla pro jednotlivé nátěry určena agresivita prostředí, jaké mohou být vystaveny při poskytnutí dostatečné korozní ochrany. Pro klasifikaci pro daný stupeň prostředí nesměl nátěr vykazovat projevy koroze, jako puchýře v ploše či řezu a koroze v řezu nesměla být vyšší jak 1 mm. Při korozních zkouškách v prostředí neutrálního solného elektrolytu dosáhl standardní zinkový nátěr klasifikace C4 s nízkou životností. V prostředí neutrálního solného elektrolytu dosáhlo vyšší klasifikace v porovnání se zinkovým standardem nátěrem několik zhotovených nátěrů. Klasifikaci C4 se střední životností nebo C5 s nízkou životností bylo dosaženo s povlaky s obsahem pigmentu WO_3 o OKP 3 %, ZnO o OKP 3 a 10 %, MoS_2 o OKP 3, 5, a 10 % a MoO_3 o OKP 3 a 5 %, kdy byly projevy v atmosféře neutrálního solného elektrolytu koroze zaznamenány mezi 480-720 hodinami.

Shrnutí:

- Zvýšení klasifikace agresivity korozního prostředí bylo dosaženo u nátěrů s obsahem pigmentu WO_3 o OKP 3 %, ZnO o OKP 3 a 10 %, MoS_2 o OKP 3, 5, a 10 % a MoO_3 o OKP 3 a 5 %, kdy pro tyto systémy bylo dosaženo klasifikace C4 s vysokou životností nátěru, nebo C5 s nízkou životností nátěru.

6 Přínosy diplomové práce

Během této práce bylo zjištěno, že organické povlaky s obsahem WO_3 a ZnS/BaSO_4 vykazují zvýšení mechanické odolnosti v podobě zvýšené odolnosti proti vtisku v porovnání s ostatními studovanými nátěry. Organické povlaky s obsahem těchto pigmentů také vykázaly nejvyšší nárůst relativní tvrdosti během měření v sedmém dnu v porovnání s ostatními pigmentovanými filmy.

Během měření lesku nátěru bylo pro pigment ZnS/BaSO_4 zjištěno, že nátěry s obsahem tohoto pigmentu vykazují matný charakter povrchu a se vzrůstajícím OKP tohoto pigmentu klesá lesk v porovnání se zinkovým standardem, který vykazoval pololesklý charakter. Výrazný vliv na lesk byl zjištěn také pro pigment MoS_2 , který snížil lesk v porovnání se zinkovým nátěrem a pro OKP 3 a 10 % dosáhl matného povrchu. Naopak pro pigment MoO_3 bylo možné pozorovat zvyšující se lesk při rostoucím OKP, kdy pro OKP 10 % bylo dosaženo nejvyššího lesku v porovnání s ostatními pigmentovanými organickými povlaky.

Během stanovení chemické odolnosti bylo zvýšení odolnosti pozorováno pro systémy s obsahem WS_2 pro všechny připravené OKP a systém s obsahem ZnO o OKP 10 %, kdy tyto výsledky můžeme přisuzovat zlepšení bariérové ochrany nátěrů. V případě WS_2 lze předpokládat, že je to způsobeno lamelárním tvarem částic, které znesnadňují průnik MEK k podkladu, zatímco v případě ZnO bychom toto mohli brát jako potvrzení dřívějších zjištění, že vyšší obsah ZnO v zinkem pigmentovaném nátěru vede ke zvýšení účinku bariérové ochrany, což vede k obtížnějšímu průniku MEK do nátěru. [38]

Pro volný nátěrový film s obsahem pigmentu MoO_3 bylo během stanovení pH a měrné elektrické vodivosti vodných výluhů pozorováno, že při zvyšujícím se OKP klesá pH a roste elektrická vodivost výluhu. Rovněž bylo zjištěno, že výluh z nátěru s obsahem MoO_3 vedl jako jediný ke snížení korozních úbytků v porovnání se zinkovým standardem. Oxid molybdenový je anhydridem kyseliny molybdenové, která tvoří sloučeniny s kovy a je základem molybdenanových inhibitorů koroze. Oxid molybdenový je ve vodě málo rozpustný a pro přeměnu na kyselinu molybdenovou vyžaduje přítomnost bazických látek. Z výsledků těchto měření by se dalo předpokládat, že dochází ke vzniku kyseliny molybdenové, která zvyšuje pH a následně tvoří molybdenanové soli, které se projevují ve zvýšení vodivosti výluhu. V případě vodným výluhů připadá v úvahu například vznik molybdenanu zinečnatého, který se používá jako korozní inhibitor. Během stanovení korozních úbytků se přítomnost molybdenanového aniontu projevila snížením korozních úbytku, kdy aniont kyseliny molybdenové působil jako korozní inhibitor. Na základě stanovení odolnosti nátěru v závislosti na pH prostředí bylo

pozorováno, že tento efekt je pravděpodobně ovlivněn pH prostředí, kdy nejvyšší korozní ochrany bylo dosaženo v mírně kyselém prostředí. [79]

Během zrychlených korozních zkoušek v atmosféře s obsahem SO_2 byly identifikovány organické povlaky zvyšující antikorozi odolnost v porovnání se zinkovým standardem, kdy tohoto bylo dosaženo s nátěry s obsahem ZnS/BaSO_4 a WO_3 shodně pro OKP 5 a 10 %. Tyto nátěry dokázaly zvýšit odtrhové pevnosti a snížit korozi v ploše substrátu i korozi v řezu substrátu v porovnání se zinkovým standardem. Při porovnání organických povlaků s obsahem těchto pigmentů vykazaly nátěry pigmentované pomocí ZnS/BaSO_4 vyšší korozní ochranu v ploše substrátu, srovnatelné výsledky koroze v řezu substrátu, ale nižší odtrhové pevnosti než vzorky s obsahem WO_3 .

Během zrychlených korozních zkoušek v atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu byly identifikovány organické povlaky zvyšující antikorozi odolnost v porovnání se zinkovým standardem, kdy tohoto bylo dosaženo s nátěry s obsahem MoO_3 a MoS_2 . V případě těchto pigmentů došlo ke zvýšení adhezních a antikorozi odolností v porovnání se zinkovým standardem. Nejvyšší antikorozi odolnosti pro pigment MoO_3 bylo dosaženo při OKP 10 % a pro MoS_2 při OKP 5 %, kdy tyto nátěry dokázaly zvýšit antikorozi odolnost, ale vykazaly také vyšší odtrhové pevnosti v porovnání se standardním zinkovým nátěrem. Tyto pigmenty také bylo dosaženo vyšší klasifikace korozního prostředí v porovnání se zinkovým standardem. Nejnižší projevy koroze měly v tomto případě před stažením nátěrů tyto pigmenty shodně pro OKP 3 %, kdy v atmosféře neutrálního solného elektrolytu bylo dosaženo s nátěry s obsahem MoS_2 a MoO_3 klasifikaci pro prostředí C4 se střední životností nátěru nebo C5 s nízkou životností nátěru.

Pro další výzkum organických povlaků s obsahem sférického zinku by bylo vhodné se zaměřit na pigmenty ZnS/BaSO_4 , WO_3 , MoO_3 a MoS_2 u kterých bylo dosaženo nejvyšší antikorozi účinnosti i vysoké mechanické odolnosti a věnovat se studiu využití těchto pigmentů v kombinaci s jinými typy rozpouštědlových pojiv (např. epoxidových pryskyřic). Výše uvedené typy pigmentů by mohly najít uplatnění i ve studiích zaměřených na hledání možností snížení zinku v systémech s vysokým obsahem lamelárních zinkových částic, které jsou v současné době na řadě vědeckých pracovišť studovány. Pro pigment MoO_3 by také bylo vhodné pomocí moderních analytických metod ověřit, zda skutečně vznikají výše zmíněné molybdenany a případně v jakém množství v závislosti na OKP tohoto pigmentu v zinkem pigmentovaných nátěrech.

7 Závěr

V rámci této práce byly zkoumány zinkem pigmentované epoxyesterové nátěrové hmoty s obsahem vybraných sulfidů a oxidů jako antikoročních pigmentů. Jako pigment byl použit sulfid wolframičitý, oxid wolframový, sulfid zinečnatý, oxidu zinečnatý, sulfid molybdeničitý, oxid molybdenový a směsný pigmentu s obsahem sulfidu zinečnatého a síranu barnatého. Cílem bylo nahradit část pigmentu kovového zinku studovanými pigmenty a sledovat vliv jejich obsahu na mechanické a antikoroční vlastnosti zhotovených nátěrů. Pro tyto účely byly připraveny modelové nátěrové hmoty s obsahem studovaných pigmentů o objemových koncentracích pigmentů 3, 5 a 10 %. Organické povlaky s obsahem WO_3 a ZnS/BaSO_4 vykázaly zvýšení mechanické odolnosti v podobě zvýšené odolnosti proti vtisku v porovnání s ostatními studovanými nátěry a při testování zkouškou ohybem, úderem a ohybem nevykázal žádný z připravených nátěrů snížení mechanické odolnosti v porovnání s nepigmentovaným pojivem. Během stanovení chemické odolnosti bylo pozorováno zvýšení chemické odolnosti pro pigment WS_2 ve všech připravených OKP a také nátěr s obsahem ZnO o OKP 10 %, kdy tyto výsledky můžeme přisuzovat zvýšení bariérové ochrany nátěrů. Pro pigment ZnS/BaSO_4 , MoS_2 a MoO_3 byl pozorován vliv na lesk nátěru. Organické povlaky s obsahem ZnS/BaSO_4 a MoS_2 vedly ke snížení lesku a tvořili ve většině matné povrchy, zatímco pro pigment MoO_3 se lesk zvyšoval a při OKP 10 % vykázal nevyšší lesk z pigmentovaných nátěrů. Pro pigment MoO_3 bylo během stanovení pH, měrné elektrické vodivosti a korozních úbytků ve vodných výluzích pozorována závislost na OKP. Výluh z nátěrů s obsahem MoO_3 vedl jako jediný ke snížení korozních úbytků v porovnání se zinkovým standardem. To bylo přisouzeno vzniku kyseliny molybdenové a následnému vzniku molybdenanových solí, kdy aniont kyseliny molybdenové působil během stanovení korozních úbytků jako korozní inhibitor. Během korozních zkoušek v atmosféře s obsahem SO_2 dosáhl nejvyšší korozní ochrany v porovnání se zinkovým standardem nátěr pigmentovaný pomocí ZnS/BaSO_4 pro OKP 10 % a během korozních zkoušek v atmosféře neutrálního solného elektrolytu vykázal nejvyšší korozní ochranu nátěr s obsahem MoO_3 o OKP 10 %.

1 Literatura

- [1] W. Baeckmann, W. Schwenk, W. Prinz, *Handbook of Cathodic Corrosion Protection - Theory and Practice of Electrochemical Protection Processes (3rd Edition)*, Gulf Professional Publishing, Oxford (1997)
- [2] K. Sotoodeh, (2021). *Subsea Valves and Actuators for the Oil and Gas Industry*, Gulf Professional Publishing, Oxford (2021)
- [3] R. Revie, U. Winston, H. Herbert, *Corrosion and Corrosion Control - An Introduction to Corrosion Science and Engineering (4th Edition)*, John Wiley & Sons (2008)
- [4] V. Cicek, *Corrosion Engineering*, John Wiley & Sons (2014)
- [5] B. Hou, X. Li, X. Ma, *npj. Mater. Degrad.* **2017**, 1, 4
- [6] C. Wandrey, A. Liese, D. Kihumbu, *Org. Process Res. Dev.*, **2000**, 4, 286–290.
- [7] A.A. Nazeer, M. Madkour, *J. Mol. Liq.*, **2018**, 253, 11-22
- [8] X. Fu, L. Tian, Y. Fan, W. Ye, Z. Qiao, J. Zhao, L. Ren, W. Ming, *Mater. Today Chem.*, **2021**, 22.
- [9] F. Presuel-Moreno, M.A. Jakab, N. Tailleart, M. Goldman, J.R. Scully, *Mater. Today*, **2008**, 11, 14-23
- [10] V. Burt, *Corrosion in the Petrochemical Industry (2nd Edition)*. ASM International, (2015).
- [11] P. A. Sørensen, S. Kiil, K. Dam-Johansen, *J. Coat. Technol. Res.*, **2009**, 6 (2), 135–176,
- [12] XinCheng, JinXia, Ren-jieWu, Wei-liangJin, Chong-gen Pan, *J. Build. Eng.*, **2022**, 45
- [13] D. E. J. Talbot, J. D. R Talbot, *Corrosion Science and Technology (3rd Edition)*, CRC Press. (2018)
- [14] R. Aslam, G. Serdaroglu, S. Zehra, D. K. Verma, J. Aslam, L. Guo, C. Verma, E. E. Ebenso, M.A. Quraishi, *J. Mol. Liq.*, **2022**, 348
- [15] A. Dehghani, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, *Bioelectrochemistry*, **2019**, 130
- [16] B. Ramezanzadeh, E. Ghasemi, F. Askari, M. Mahdavian, *Dyes and Pigments*, **2015**, 122
- [17] R. J. Sinclair, *Extractive Metallurgy of Zinc*. The Australasian Institute of Mining and Metallurgy (The AusIMM). (2005)
- [18] Zinc (Zn) 2022. Britannica Academic. Dostupné na: <https://academic.eb.com/levels/collegiate/article/zinc/78379>
- [19] T. A. Cunha, K. M. Vermeulen-Serpa, E. C. Grilo, L. Leite-Lais, J. Brandão-Neto, S. H.L. Vale, *J. Trace. Elem. Med. Biol.*, **2022**, 71
- [20] M. A. Benvenuto, *Industrial Chemistry - For Advanced Students*, De Gruyter, (2015)
- [21] K. B. Tator, ASM Handbook, *Protective Organic Coatings*, ASM International, (2015)

- [22] A. Kalendová, *Prog. Org. Coat.*, **2003**, 46, 324–332
- [23] A. K. Hussain, N. Seetharamaiah, M. Pichumani, Ch. S. Chakra, *Prog. Org. Coat.*, **2021**, 153
- [24] M. Ahmadzadeh, T. Shahrabi, M. Izadi, I. Mohammadi, S.M. Hoseinie, A. Barnoush, *J. Alloys Compd.*, **2019**, 784, 744-755
- [25] J. Havlík, A. Kalendova, D. Veselý, *J. Phys. Chem. Solids*, **2007**, 68, 1101–1105
- [26] P. Deshpande, A. Kolekar, A. Bhopale, A. Kalendova, M. Kohl, *Mater. Today: Proc.*, **2022**, 50, 5, 1660-1665
- [27] M. Kohl, A. Kalendová, R. Boidin, P. Nemeč, *Prog. Org. Coat.*, **2014**, 77, 9, 1369-1375
- [28] J.R. Vilche, E.C. Bucharsky, C.A. Giudice, *Corros. Sci.*, **2002**, 44, 1287–1309
- [29] L. Hochmannová, *Eur. Coat. J.*, **2002**, 36-41.
- [30] C. Giúdice, J.C. Benftez, M. M. Linares, *Surf. Coat. Int.*, **1997**, 6, 279-284
- [31] M. Novotná, Diplomová práce, Univerzita Pardubice, Pardubice (2018)
- [32] K. Schaefer, A. Miszczyk, *Corros. Sci.*, **2013**, 66, 380–391
- [33] S. Hongwei, L. Fuchun, H. En-Hou, *Surf. Coat. Technol.*, **2011**, 205, 4532–4539
- [34] B. Muller, J. Langenbucher, *Corros. Sci.*, **2003**, 45, 395–401
- [35] E. Langer, M. Zubielewicz, H. Kuczyńska, A. Królikowska, L. Komorowski, *Corros. Eng. Sci. Technol.*, **2019**, 54, 7, 627–635
- [36] E. Armelin, M. Martí, F. Liesa, J. I. Iribarren, C. Alemán, *Prog. Org. Coat.*, **2010**, 69, 26-30
- [37] M. Kohl, A. Kalendová, J. Stejskal, *Prog. Org. Coat.*, **2014**, 77, 2, 512-517
- [38] R.N. Jagtap, P.P. Patil, S.Z. Hassan, *Prog. Org. Coat.*, **2008**, 63, 389–394
- [39] S. P. Anandhi, G. Subramanian, M. Selvaraj, *Prog. Org. Coat.*, **2016**, 97, 10-18
- [40] M. Jalili, M. Rostami, B. Ramezanzadeh, *Appl. Surf. Sci.*, **2015**, 328, 95-108
- [41] S. Cho, Tse-Ming Chiu, H. Castaneda, *Electrochim. Acta*, **2019**, 316, 189-201
- [42] L. Cheng, Ch. Liu, D. Han, S. Ma, W. Guo, H. Cai, X. Wang, *J. Alloys Compd.*, **2019**, 774, 255-264
- [43] X. Cao, F. Huang, C. Huang, J. Liu, Y. F. Cheng, *Corros. Sci.*, **2019**, 159
- [44] I. Shahine, N. Beydoun, J. J. Gaumet, El-Eulmi Bendeif, H. Rinnert, P. Magri, A. En Naciri, P. Miska, S. Jradi, S. Akil, *Catalysts*, **2019**, 9, 162
- [45] A. Kalendová, D. Veselý, *Prog. Org. Coat.*, **2009**, 64, 5–19
- [46] Yuan-Qing Li, Y. Kang, Hong-Mei Xiao, Shi-Gang Mei, Guang-Lei Zhang, Shao-Yun Fu, *Compos. B. Eng.*, **2011**, 42, 8, 2176-2180
- [47] A. M. El Saeed, M. A. El-Fattah, A. M. Azzam, *Dyes Pigm.*, **2015**, 121, 282-289,
- [48] P. Pachamuthu, A. P. Jeyakumari, N. Srinivasan, R. Chandrasekaran, K. Revathi, P. Karuppannan, *J. Indian Chem. Soc.*, **2022**, 99, 2

- [49] R. Aboorvakani, S. J. K. Vethanathan, K.U. Madhu, *J. Alloys Compd.*, 2020, 834
- [50] Z. Y. Wang, F. C. Liu, E. H. Han, *Sci. Bull.*, **2009**, 54, 3464-3472
- [51] G. Wypych, *Handbook of Fillers (5th Edition)*, ChemTec Publishing, (2021)
- [52] F. G. Hone, F. Dejene, M. Chenene, A. Machava, *Inorg. Chem. Commun.*, **2019**, 108
- [53] D. Boosagulla, S. Mandati, P. Misra, R. Allikayala, B. V. Sarada, *Superlattices Microstruct.*, **2021**, 160
- [54] J.S. Patil, S.S. Dhasade, A.R. Babar, S. Patil, V.J. Fulari, *Superlattices Microstruct.*, **2015**, 83, 565-574
- [55] M. Guo, M. Song, S. Li, Z. Yin, X. Song, Y. Bu, *Cryst. Eng. Comm.*, **2017**, 19, 2380-2393
- [56] X. Liu, X. Zhang, Y. Liu, M. Liu, X. Miao, Y. Wang, *J. Mol. Struct.*, **2022**, 1256
- [57] Si-Wen Li, W. Wang, Jian-She Zhao, *Appl. Catal. A-Gen.*, **2020**
- [58] T. He, Y. Ma, Y. Cao, Y. Yin, W. Yang, J. Yao, *Appl. Surf. Sci.*, **2001**, 180, 336-340
- [59] T. He, J. Yao, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **2003**, 4, 125–143
- [60] E. Comini, L. Yubao, Y. Brando, G. Sberveglieri, *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, 407, 368-371
- [61] H. Sinaim, A. Phuruangrat, S. Thongtem, T. Thongtem, *Mater. Chem. Phys.*, **2012**, 132, 2–3, 358-363
- [62] K. Du, W. Fu, R. Wei, H. Yang, J. Xu, L. Chang, Q. Yu, G. Zou, *Ultrason. Sonochem.*, **2008**, 15, 233-238
- [63] K. R. Anilkumar, A. Parveen, G.R. Badiger, M.V.N. Ambika Prasad, *Phys. B*, **2004**, 404, 1664–1667
- [64] D. J. Late, B. Liu, H. S. S. Ramakrishna Matte, V. P. Dravid, C. N. R. Rao, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 6, 6, 5635–5641
- [65] M. Steinmann, A. Muller, H. Meerkamm, *Tribol. Int.*, **2004**, 37, 879–885
- [66] X. Li, X. Liu, H. Liu, X. Liu, R. He, S. Meng, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **2022**, 639
- [67] Xi-Tao Yin, Pin Lv, J. Li, A. Jafari, Fa-Yu Wu, Qi Wang, D. Dastan, Z. Shi, S. Yu, H. Garmestani, *J. Alloys Compd.*, **2020**, 825
- [68] T. Zhu, M. N. Chong, Y. W. Phuan, J. D. Ocon, E. S. Chan, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **2016**, 61, 196-204
- [69] N. A. M. Razali, W. N. W. Salleh, F. Aziz, L. W. Jye, N. Yusof, A. F. Ismail, *J. Clean. Prod.*, **2021**, 309,
- [70] T. Mang, W. Dresel, ed., *Lubricants and Lubrication, 2 Volume Set (3rd Edition)*, John Wiley & Sons. (2017)
- [71] P. Gnanaprakasam, R.V. Mangalaraja, C. Salvo, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **2022**, 137

- [72] D. S. Rana, N. Thakur, D. Singh, P. Sonia, *Mater. Today: Proc.*, **2022**
- [73] V. Kumar, S. Khandelwal, A. Khurajam, N. Halder, *Mater. Today: Proc.*, **2022**
- [74] S. Ghosh, G. Otorgust, A. Idelevich, O. Regev, I. Lapsker, D. Y. Lewitus, A. Zak, *Compos. Sci. Technol.*, **2021**, 207
- [75] Britannica, The Editors of Encyclopaedia. "lithopone". Encyclopedia Britannica, (2012).
Dostupné z: <https://www.britannica.com/technology/lithopone>. Accessed 13 April 2022.
- [76] WorléeDur D 46, *datasheet*, <https://chemie.worlee.de/login> [online]. Dostupné z:
https://chemie.worlee.de/uploads/chemistry/attachments/00263e_61545fe68a4f5.pdf
- [77] M. Kohl, A. Kalendová, *Koroze a ochrana materiálů*, **2014**, 58(4), 113-119
- [78] A. Kalendová, *Metody testování vlastností organických povlaků*, Univerzita Pardubice (2001)
- [79] K. Schofield, *Combustion Emissions*, Academic Press, 1st edition, (2020)

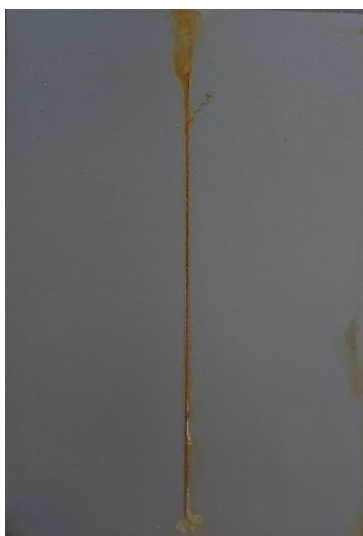
Přílohy

Korozní zkoušky v atmosféře s obsahem SO₂

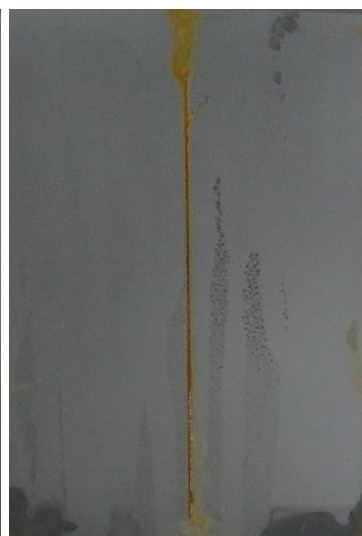
WS₂ o OKP 3 % v atmosféře s obsahem SO₂



336 hodin



504 hodin



672 hodin



840 hodin



1008 hodin



Po stažení nátěru

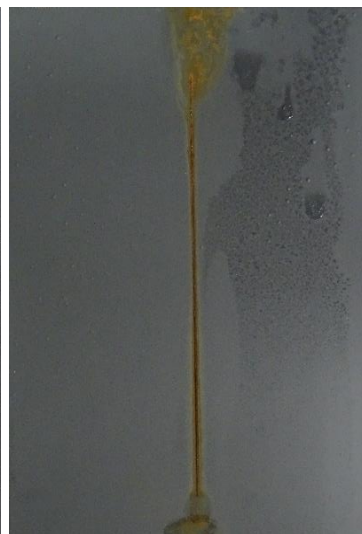
WS₂ o OKP 5 % v atmosféře s obsahem SO₂



336 hodin



504 hodin



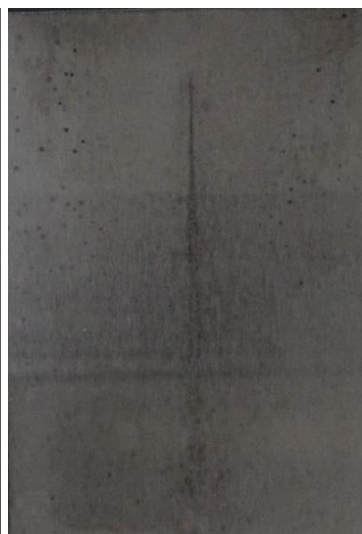
672 hodin



840 hodin

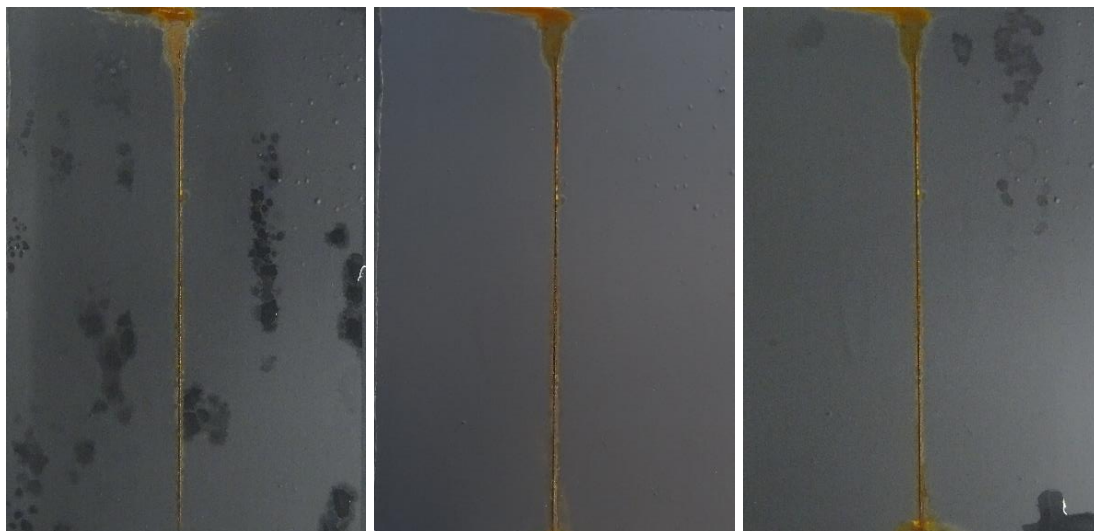


1008 hodin



Po stažení nátěru

WS₂ o OKP 10 % v atmosféře s obsahem SO₂



336 hodin

504 hodin

672 hodin

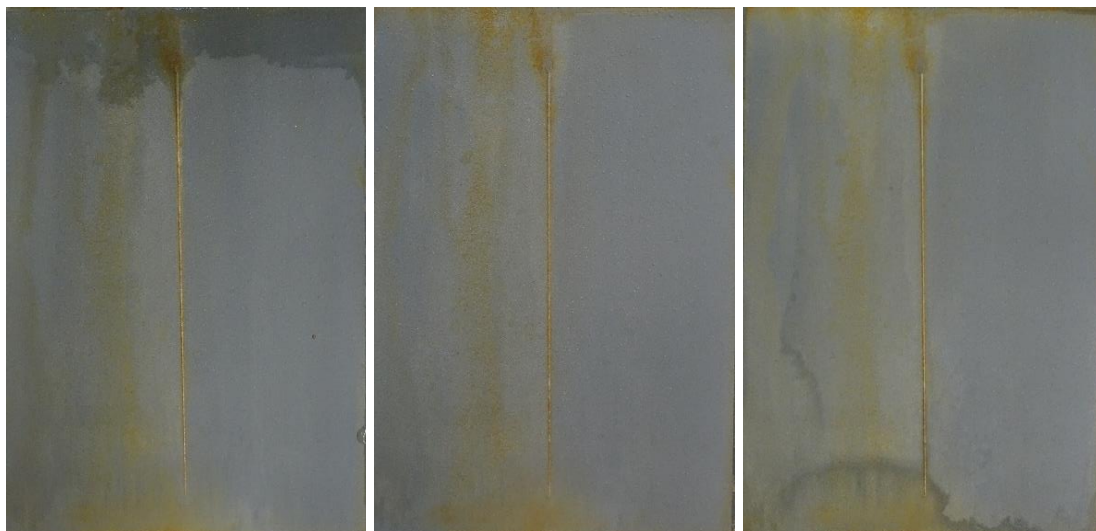


840 hodin

1008 hodin

Po stažení nátěru

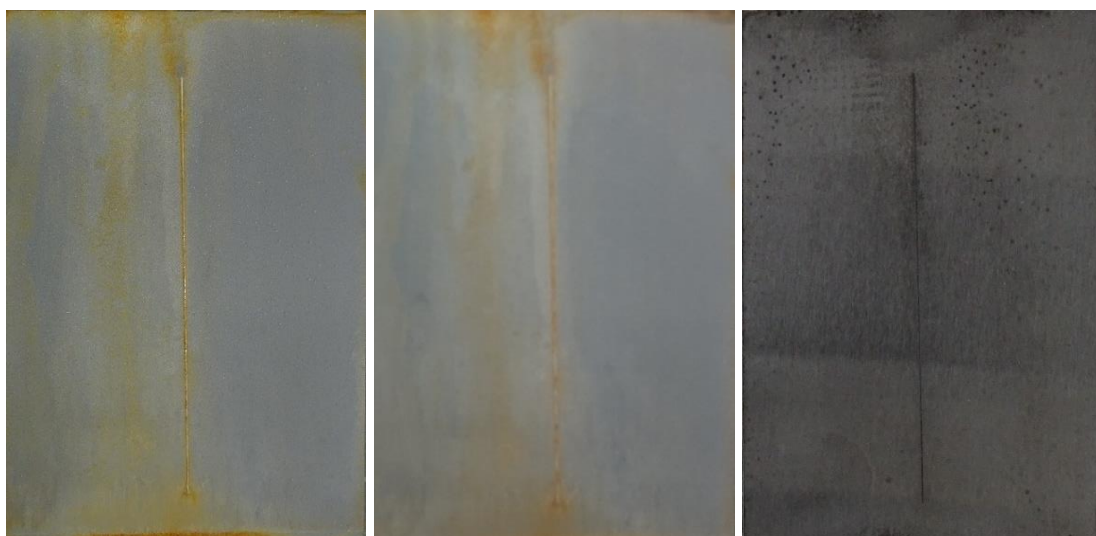
WO₃ o OKP 3 % v atmosféře s obsahem SO₂



336 hodin

504 hodin

672 hodin



840 hodin

1008 hodin

Po stažení nátěru

WO₃ o OKP 5 % v atmosféře s obsahem SO₂



336 hodin

504 hodin

672 hodin



840 hodin

1008 hodin

Po stažení nátěru

WO₃ o OKP 10 % v atmosféře s obsahem SO₂



336 hodin



504 hodin



672 hodin



840 hodin



1008 hodin



Po stažení nátěru

ZnS o OKP 3 % v atmosféře s obsahem SO₂



336 hodin



504 hodin



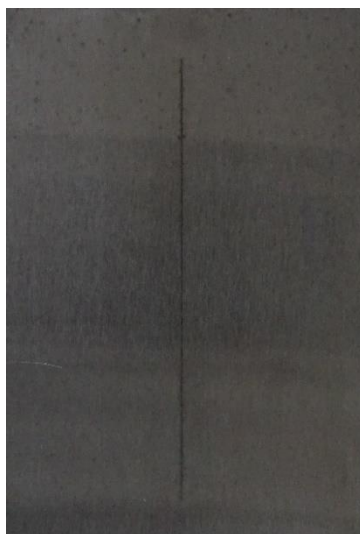
672 hodin



840 hodin



1008 hodin



Po stažení nátěru

ZnS o OKP 5 % v atmosféře s obsahem SO₂



336 hodin

504 hodin

672 hodin



840 hodin

1008 hodin

Po stažení nátěru

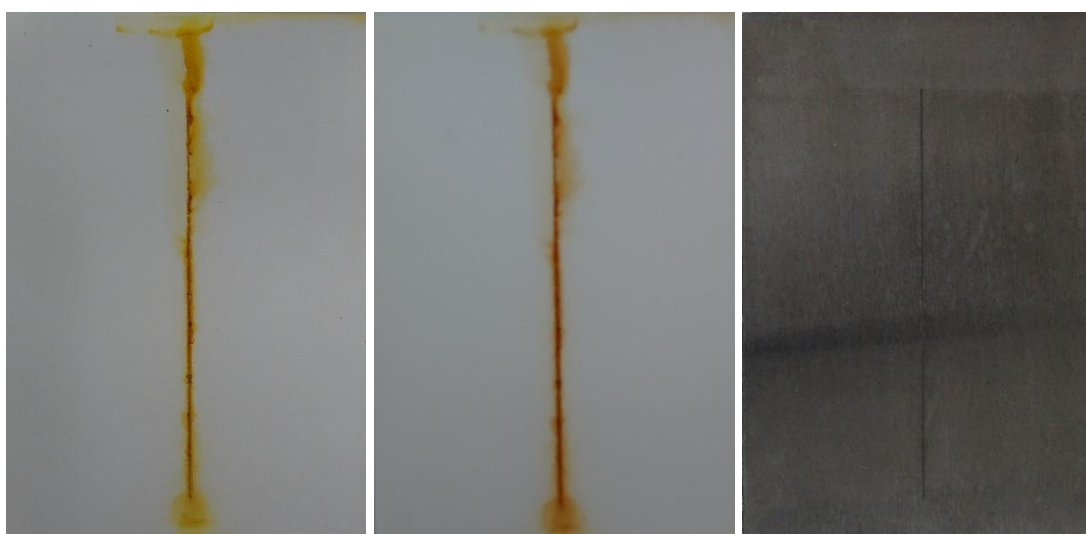
ZnS o OKP 10 % v atmosféře s obsahem SO₂



336 hodin

504 hodin

672 hodin

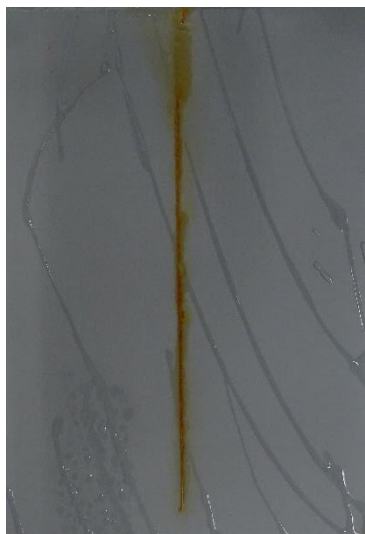


840 hodin

1008 hodin

Po stažení nátěru

ZnO o OKP 3 % v atmosféře s obsahem SO₂



336 hodin



504 hodin



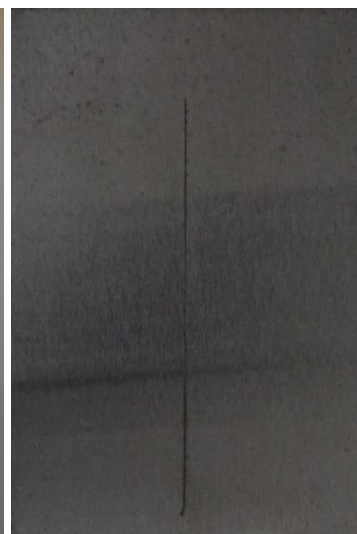
672 hodin



840 hodin



1008 hodin



Po stažení nátěru

ZnO o OKP 5 % v atmosféře s obsahem SO₂



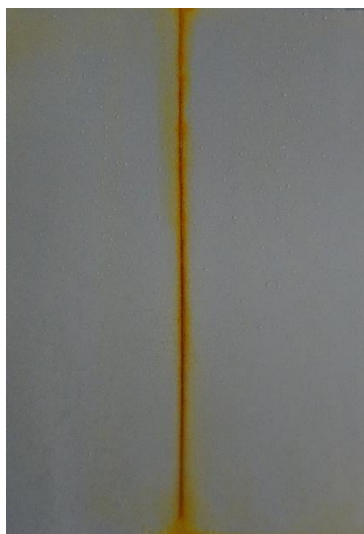
336 hodin



504 hodin



672 hodin



840 hodin



1008 hodin



Po stažení nátěru

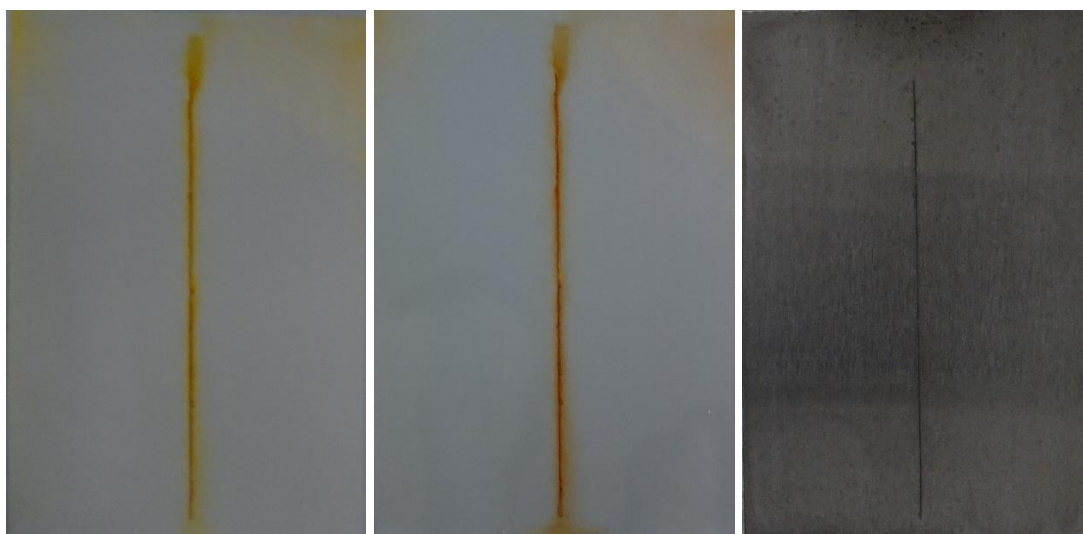
ZnO o OKP 10 % v atmosféře s obsahem SO₂



336 hodin

504 hodin

672 hodin



840 hodin

1008 hodin

Po stažení nátěru

MoS₂ o OKP 3 % v atmosféře s obsahem SO₂



336 hodin



504 hodin



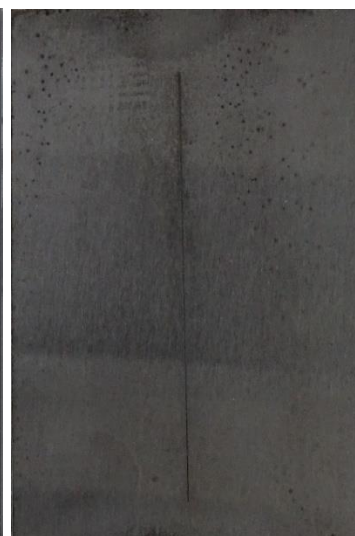
672 hodin



840 hodin



1008 hodin



Po stažení nátěru

MoS₂ o OKP 5 % v atmosféře s obsahem SO₂



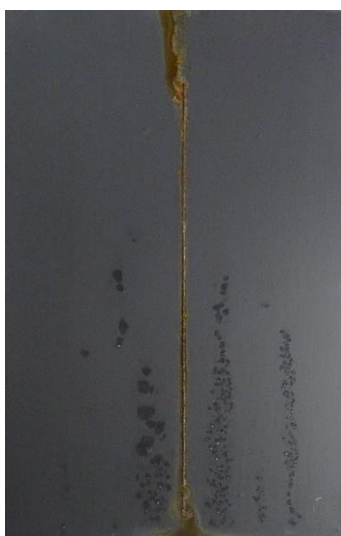
336 hodin



504 hodin



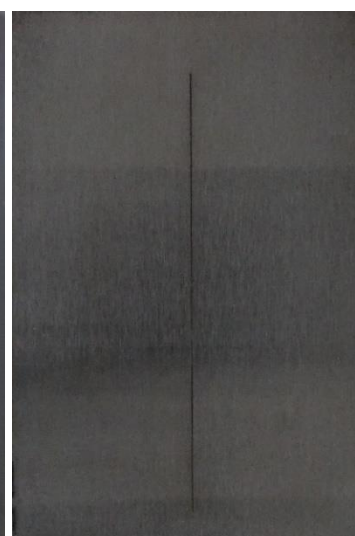
672 hodin



840 hodin



1008 hodin



Po stažení nátěru

MoS₂ o OKP 10 % v atmosféře s obsahem SO₂



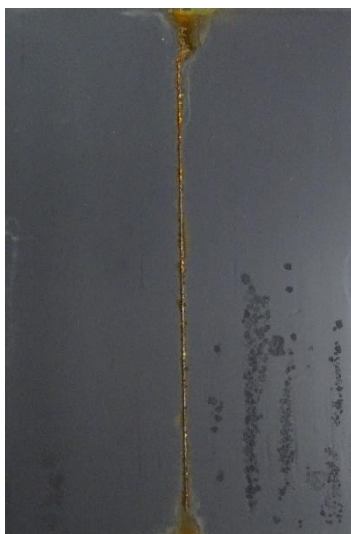
336 hodin



504 hodin



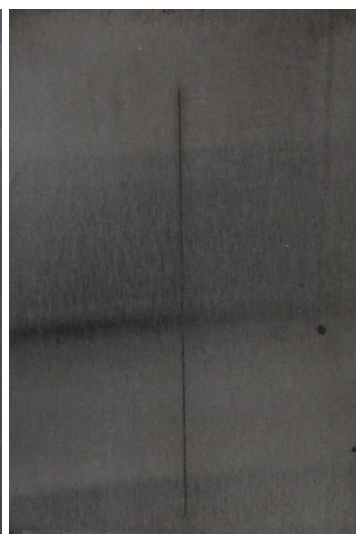
672 hodin



840 hodin



1008 hodin



Po stažení nátěru

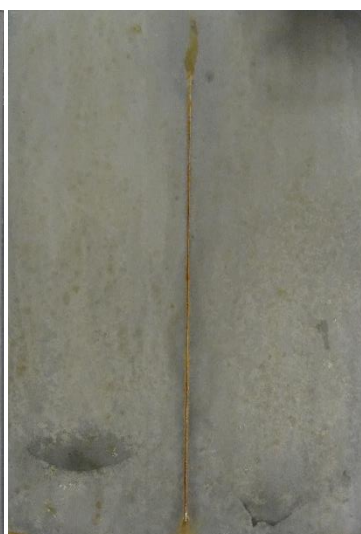
MoO₃ o OKP 3 % v atmosféře s obsahem SO₂



336 hodin



504 hodin



672 hodin



840 hodin



1008 hodin



Po stažení nátěru

MoO₃ o OKP 5 % v atmosféře s obsahem SO₂



336 hodin



504 hodin



672 hodin



840 hodin



1008 hodin



Po stažení nátěru

MoO₃ o OKP 10 % v atmosféře s obsahem SO₂



336 hodin



504 hodin



672 hodin



840 hodin



1008 hodin



Po stažení nátěru

ZnS/BaSO₄ o OKP 3 % v atmosféře s obsahem SO₂



336 hodin



504 hodin



672 hodin



840 hodin

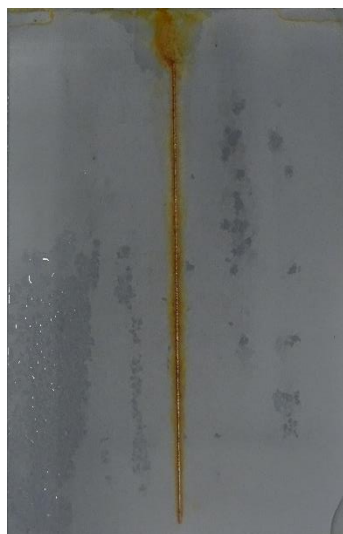


1008 hodin

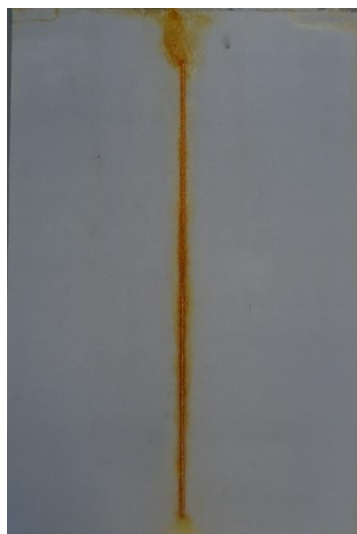


Po stažení nátěru

ZnS/BaSO₄ o OKP 5 % v atmosféře s obsahem SO₂



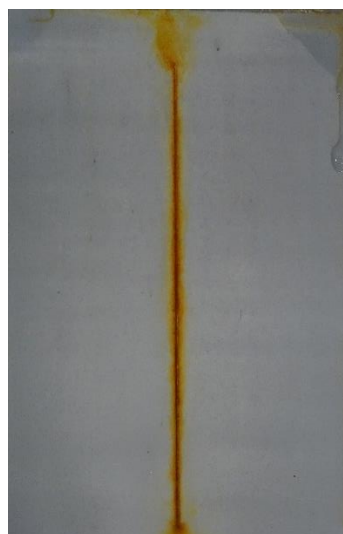
336 hodin



504 hodin



672 hodin



840 hodin



1008 hodin



Po stažení nátěru

ZnS/BaSO₄ o OKP 10 % v atmosféře s obsahem SO₂



336 hodin



504 hodin



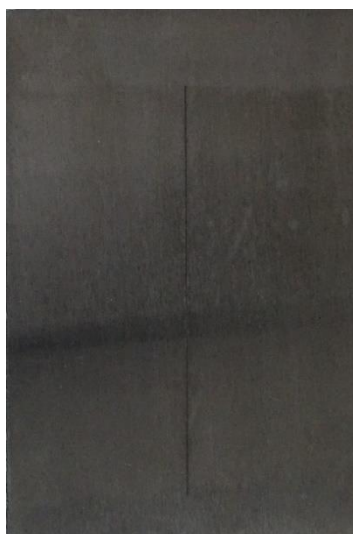
672 hodin



840 hodin



1008 hodin

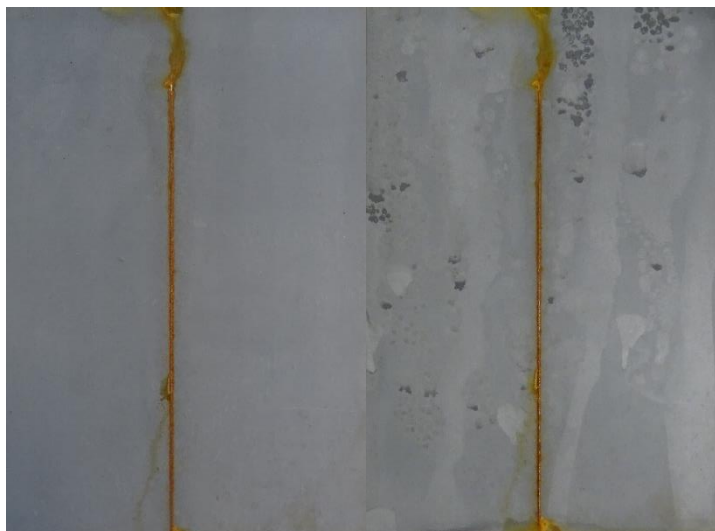


Po stažení nátěru

Zn o OKP/KOKP = 0,6 v atmosféře s obsahem SO₂



336 hodin



504 hodin

672 hodin



840 hodin



1008 hodin



Po stažení nátěru

Korozní zkoušky v atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu

WS₂ o OKP 3 % v atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu



336 hodin



504 hodin



672 hodin



840 hodin



1008 hodin



Po stažení nátěru

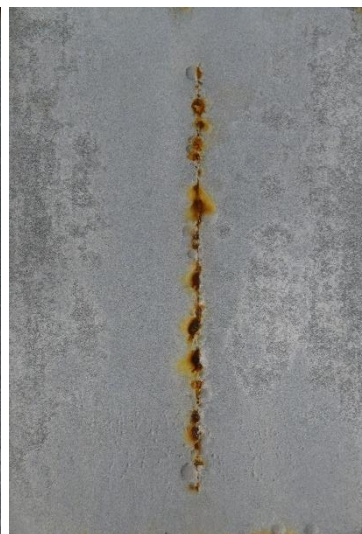
WS₂ o OKP 5 % v atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu



336 hodin



504 hodin



672 hodin



840 hodin



1008 hodin



Po stažení nátěru

WS₂ o OKP 10 % v atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu



336 hodin



504 hodin



672 hodin



840 hodin



1008 hodin



Po stažení nátěru

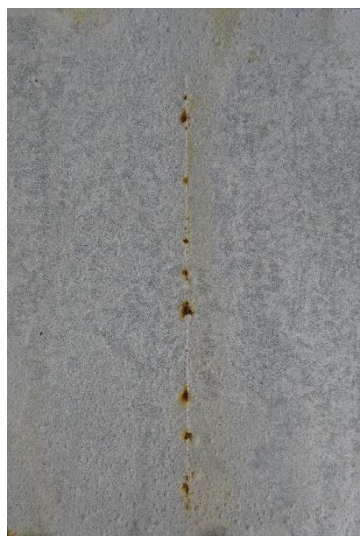
WO₃ o OKP 3 % v atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu



336 hodin



504 hodin



672 hodin



840 hodin



1008 hodin



Po stažení nátěru

WO₃ o OKP 5 % v atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu



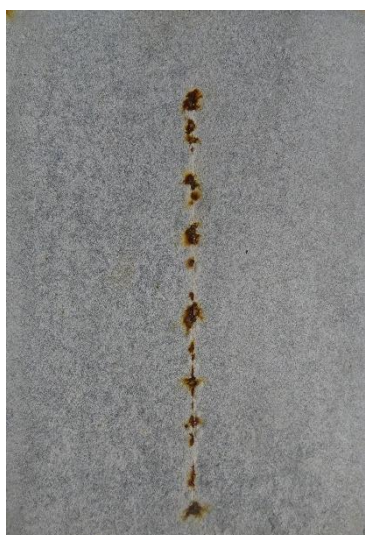
336 hodin



504 hodin



672 hodin



840 hodin



1008 hodin



Po stažení nátěru

WO₃ o OKP 10 % v atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu



336 hodin



504 hodin



672 hodin



840 hodin



1008 hodin

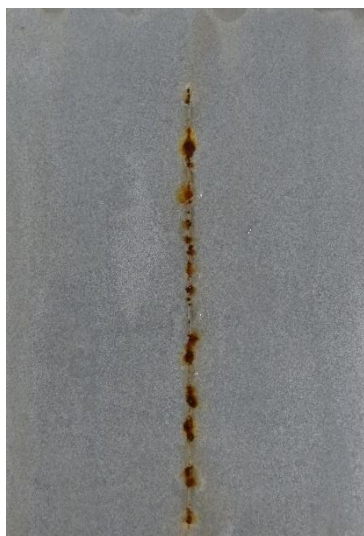


Po stažení nátěru

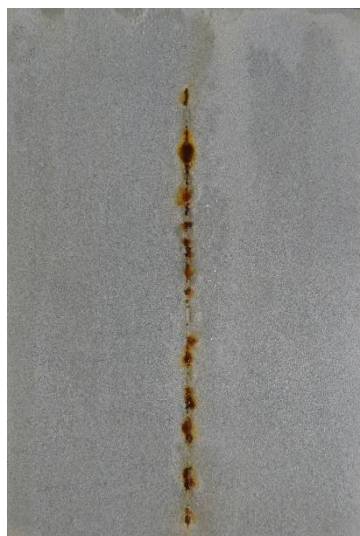
ZnS o OKP 3 % v atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu



336 hodin



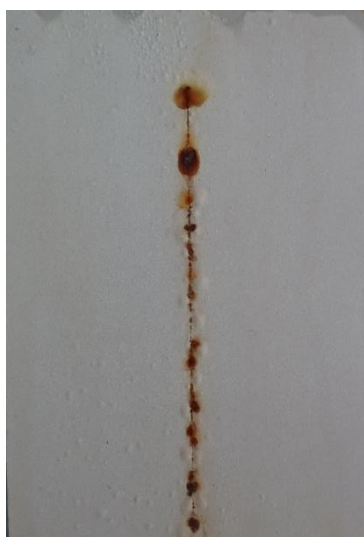
504 hodin



672 hodin



840 hodin

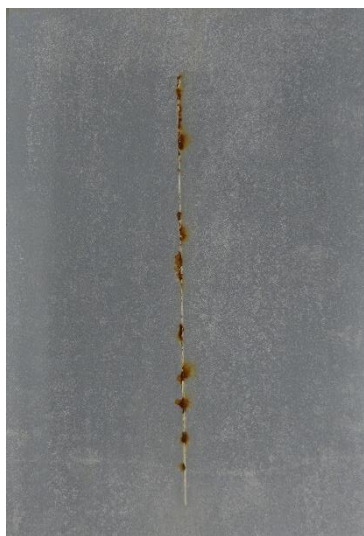


1008 hodin



Po stažení nátěru

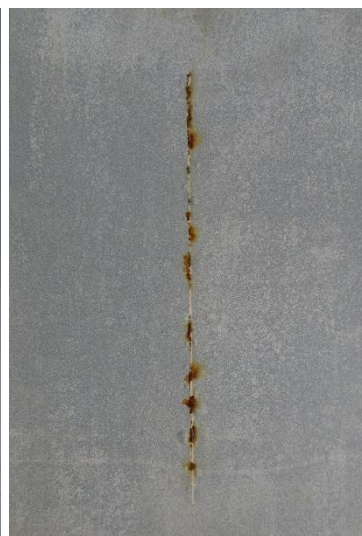
ZnS o OKP 5 % v atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu



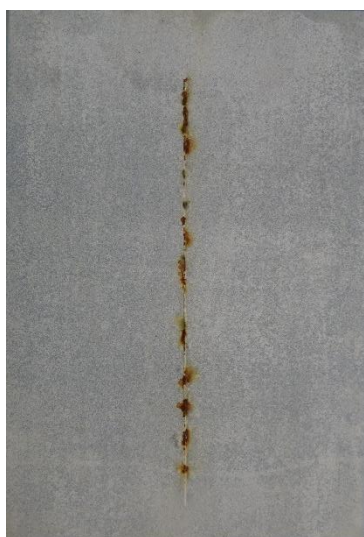
336 hodin



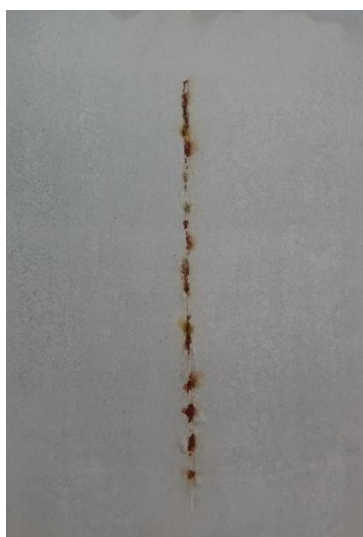
504 hodin



672 hodin



840 hodin

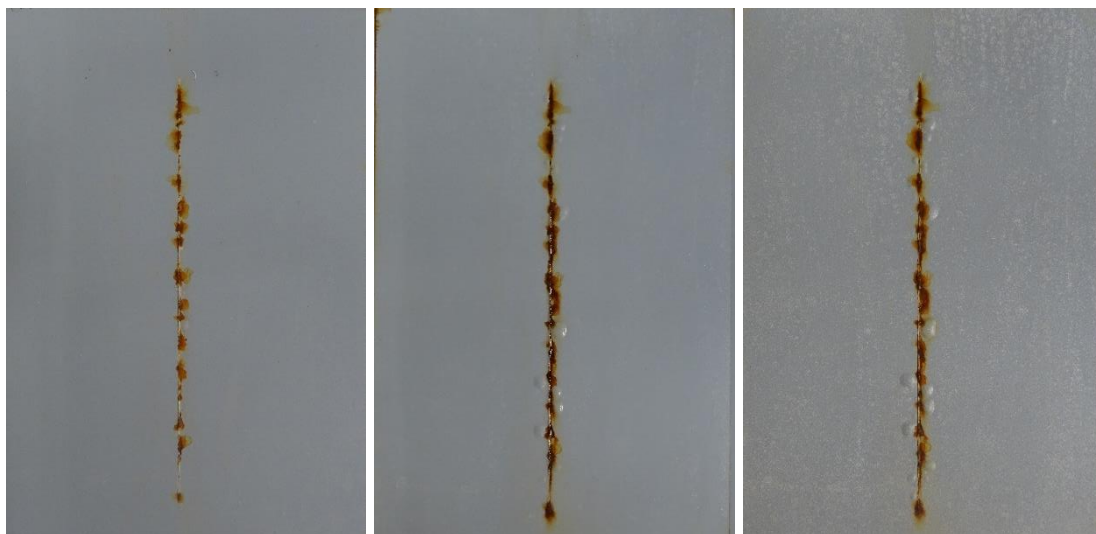


1008 hodin



Po stažení nátěru

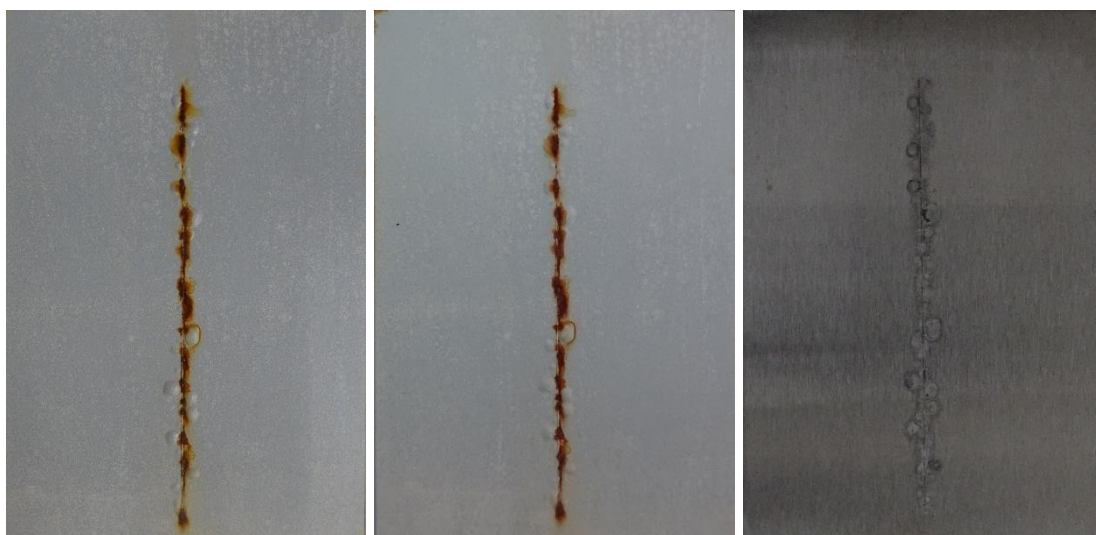
ZnS o OKP 10 % v atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu



336 hodin

504 hodin

672 hodin

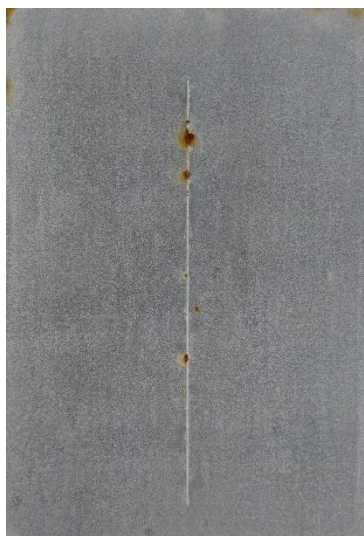


840 hodin

1008 hodin

Po stažení nátěru

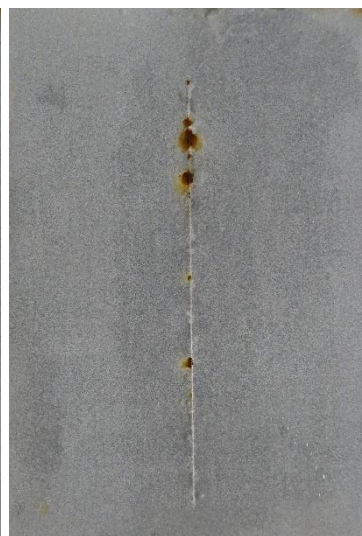
ZnO o OKP 3 % v atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu



336 hodin



504 hodin



672 hodin



840 hodin

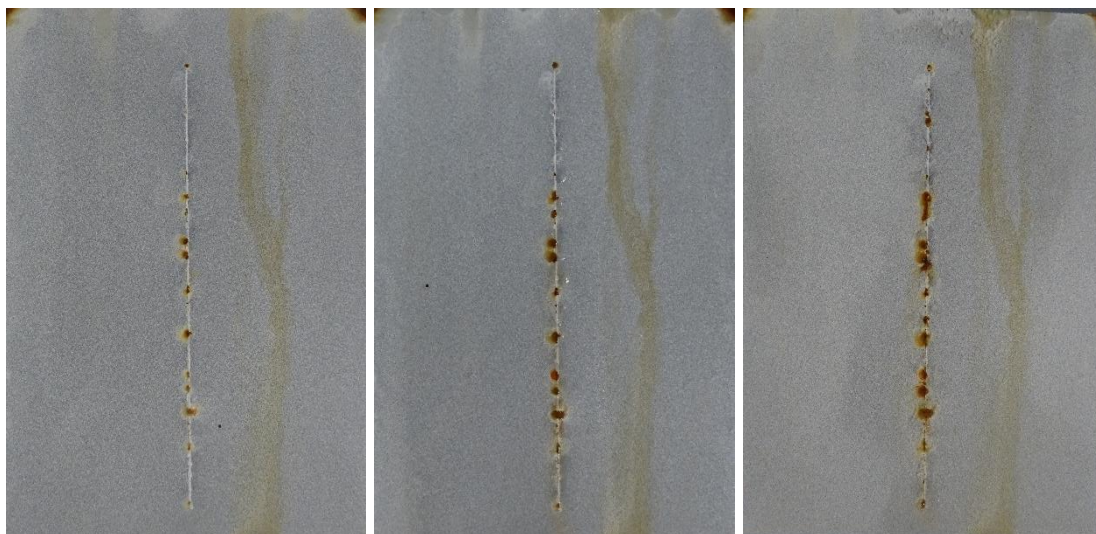


1008 hodin



Po stažení nátěru

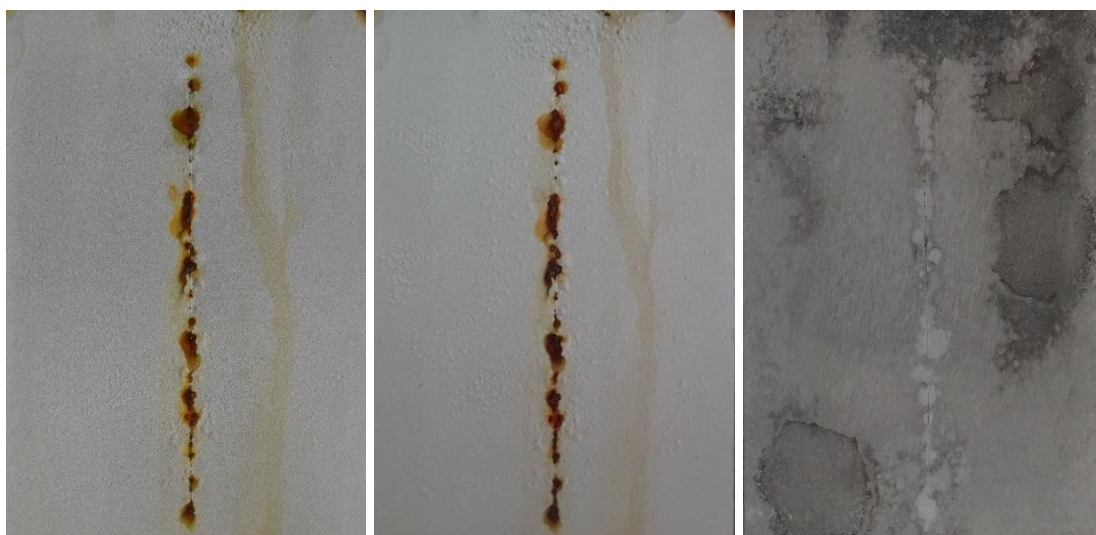
ZnO o OKP 5 % v atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu



336 hodin

504 hodin

672 hodin

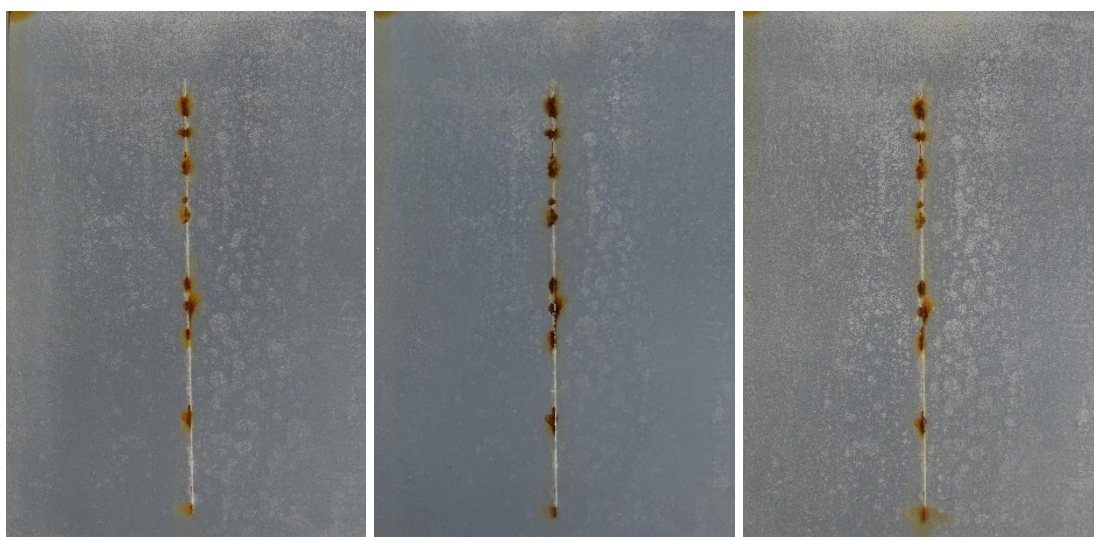


840 hodin

1008 hodin

Po stažení nátěru

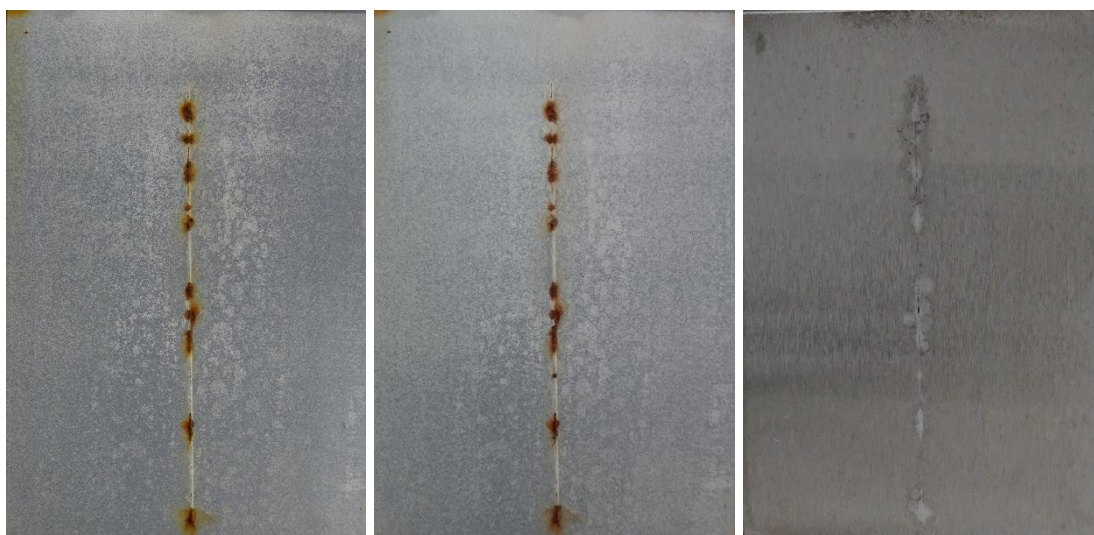
ZnO o OKP 10 % v atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu



336 hodin

504 hodin

672 hodin



840 hodin

1008 hodin

Po stažení nátěru

MoS₂ o OKP 3 % v atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu



336 hodin



504 hodin



672 hodin



840 hodin

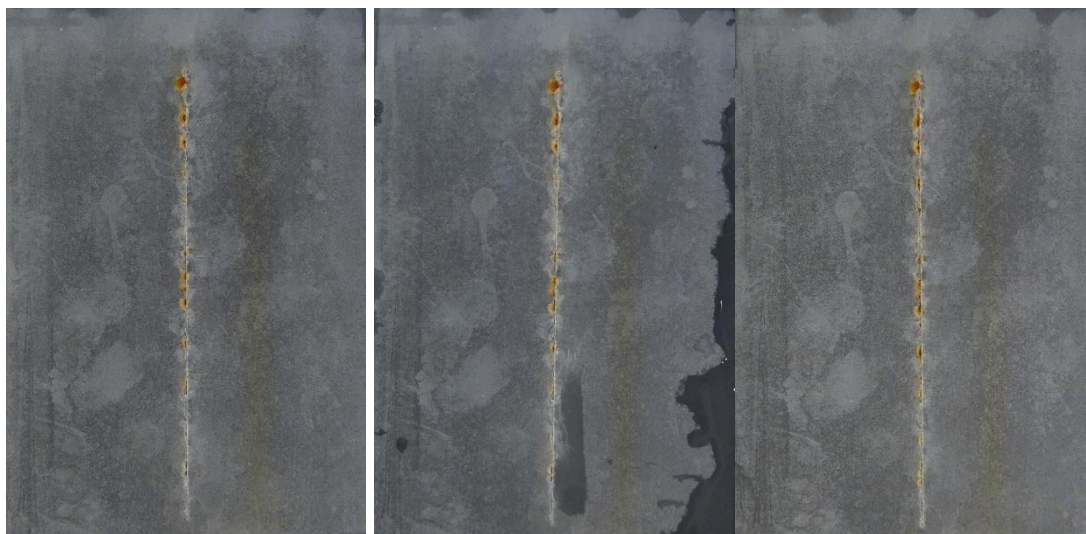


1008 hodin



Po stažení nátěru

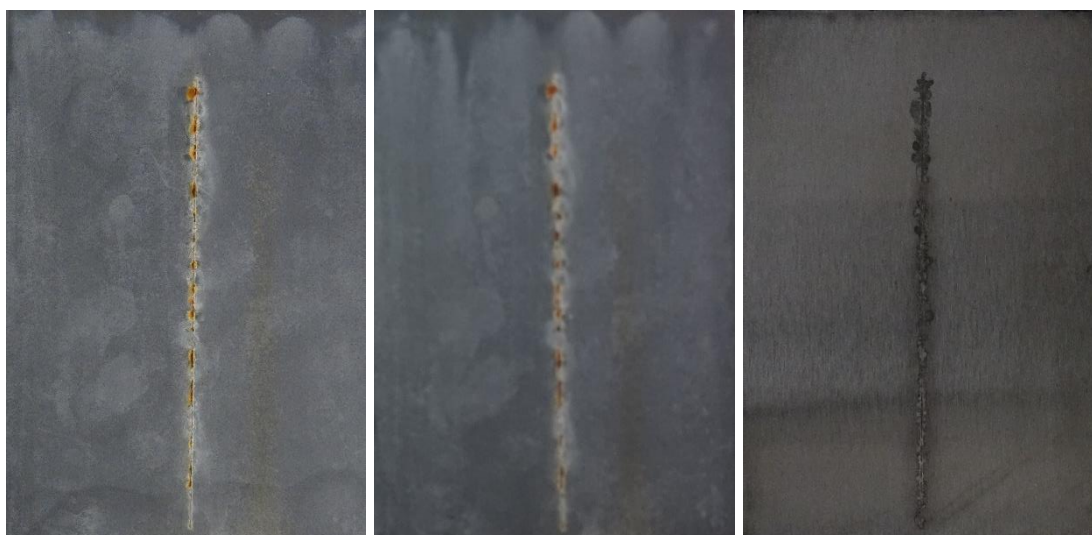
MoS₂ o OKP 5 % v atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu



336 hodin

504 hodin

672 hodin

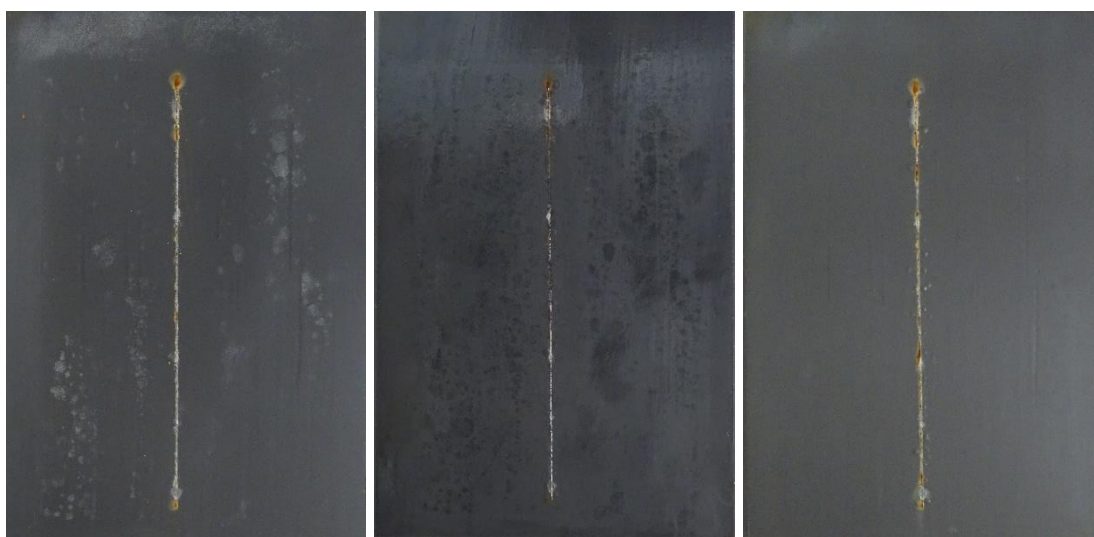


840 hodin

1008 hodin

Po stažení nátěru

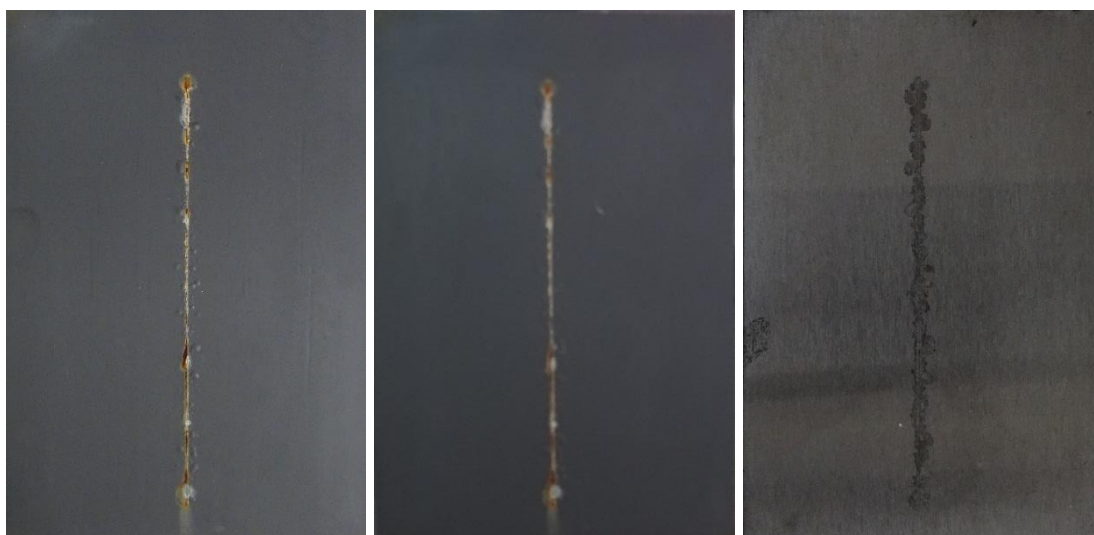
MoS₂ o OKP 10 % v atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu



336 hodin

504 hodin

672 hodin



840 hodin

1008 hodin

Po stažení nátěru

MoO₃ o OKP 3 % v atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu



336 hodin



504 hodin



672 hodin



840 hodin

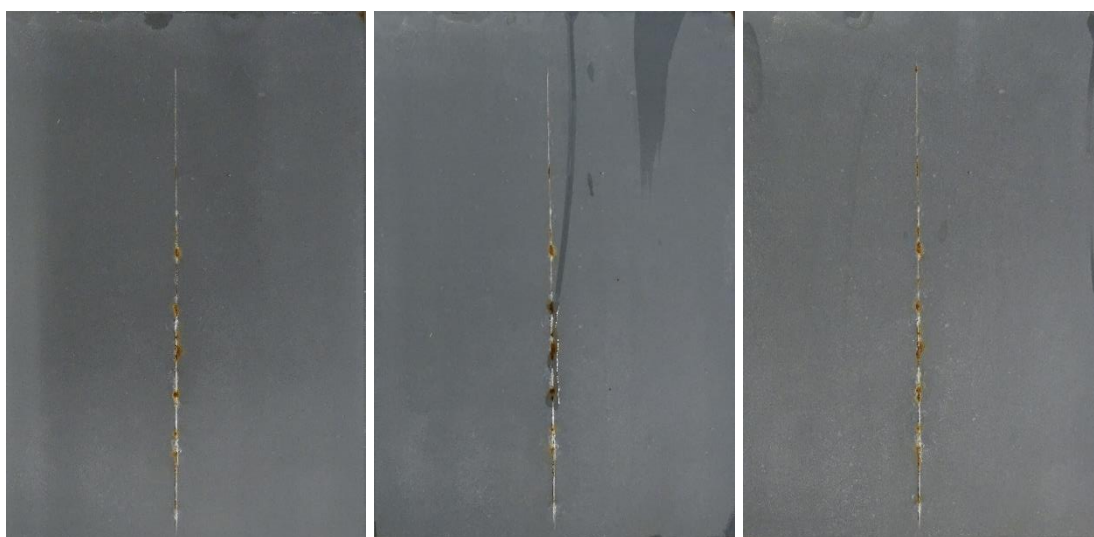


1008 hodin



Po stažení nátěru

MoO₃ o OKP 5 % v atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu



336 hodin

504 hodin

672 hodin



840 hodin

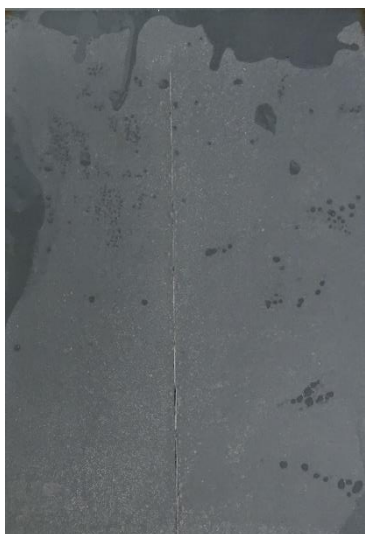
1008 hodin

Po stažení nátěru

MoO₃ o OKP 10 % v atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu



336 hodin



504 hodin



672 hodin



840 hodin

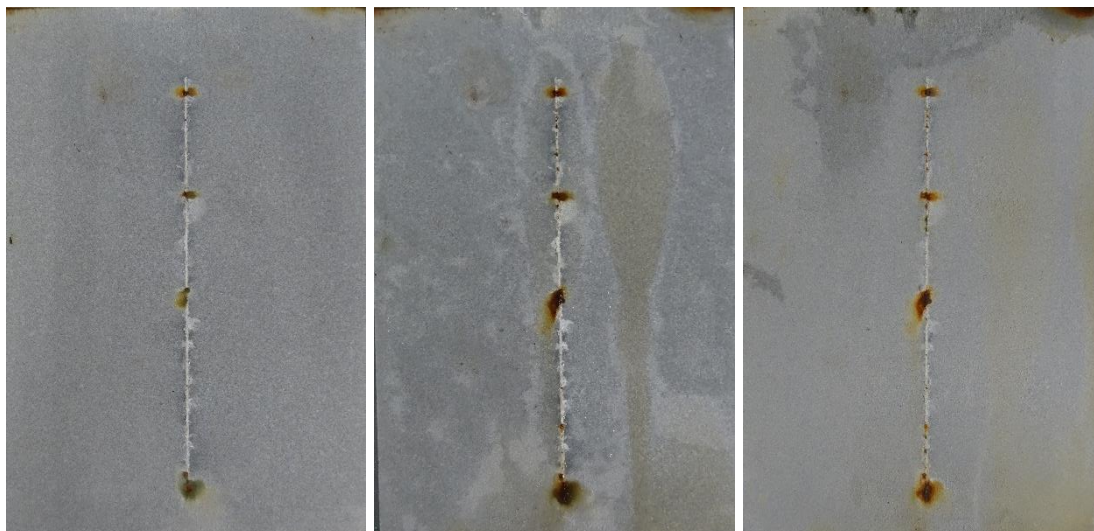


1008 hodin



Po stažení nátěru

ZnS/BaSO₄ o OKP 3 % v atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu



336 hodin

504 hodin

672 hodin

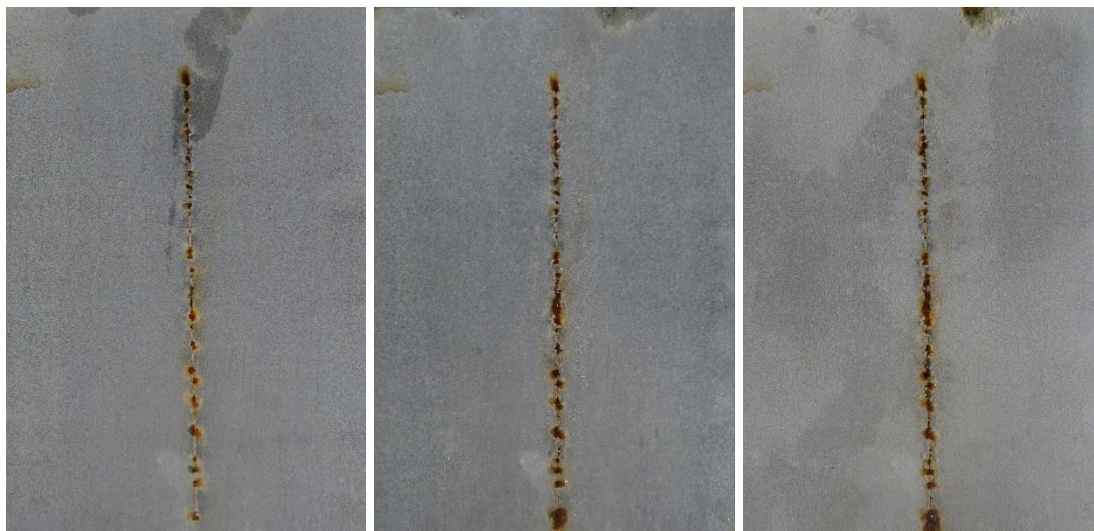


840 hodin

1008 hodin

Po stažení nátěru

ZnS/BaSO₄ o OKP 5 % v atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu



336 hodin

504 hodin

672 hodin

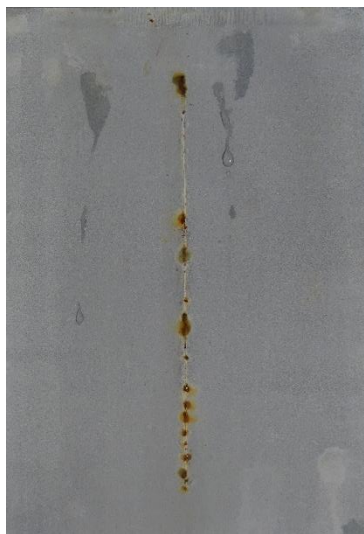


840 hodin

1008 hodin

Po stažení nátěru

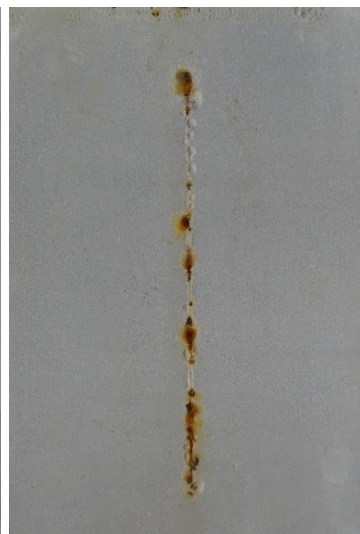
ZnS/BaSO₄ o OKP 5 % v atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu



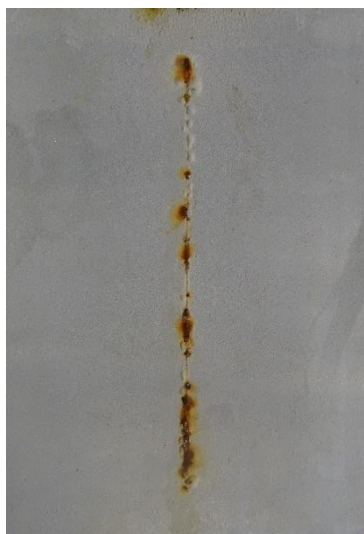
336 hodin



504 hodin



672 hodin



840 hodin



1008 hodin



Po stažení nátěru

Zn o OKP/KOKP = 0,6 v atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu



336 hodin



504 hodin



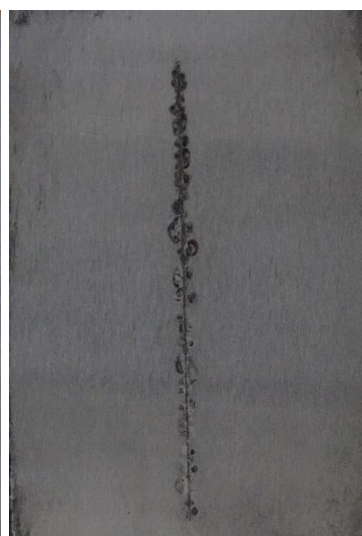
672 hodin



840 hodin



1008 hodin



Po stažení nátěru

Kombinované korozní zkoušky v atmosféře 100 % relativní vlhkosti a následně atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu

WS₂ o OKP 3 % v atmosféře 100 % relativní vlhkosti

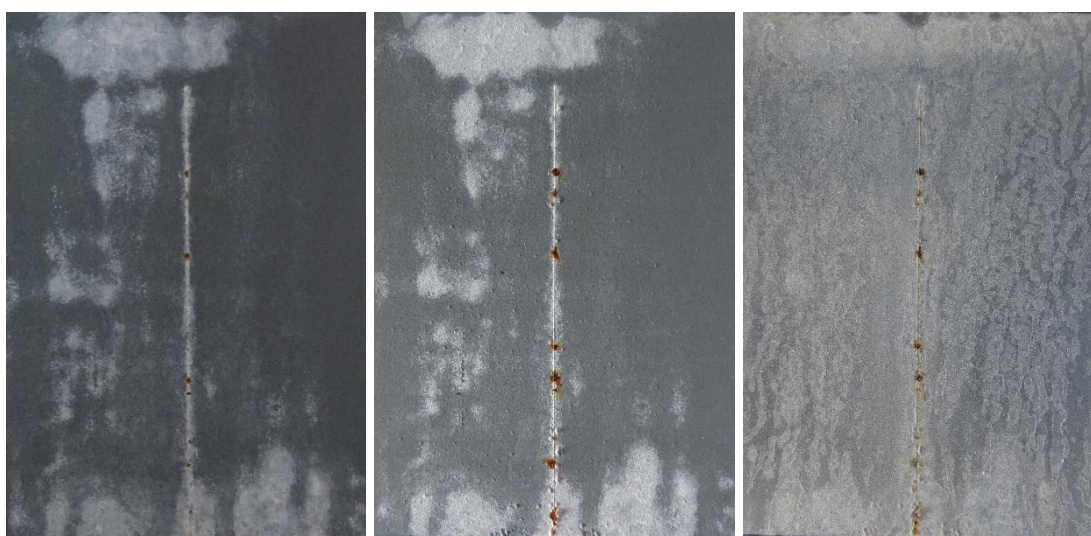


672 hodin

840 hodin

1008 hodin

WS₂ o OKP 3 % v atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu po expozici 1008 hodin v atmosféře 100 % relativní vlhkosti

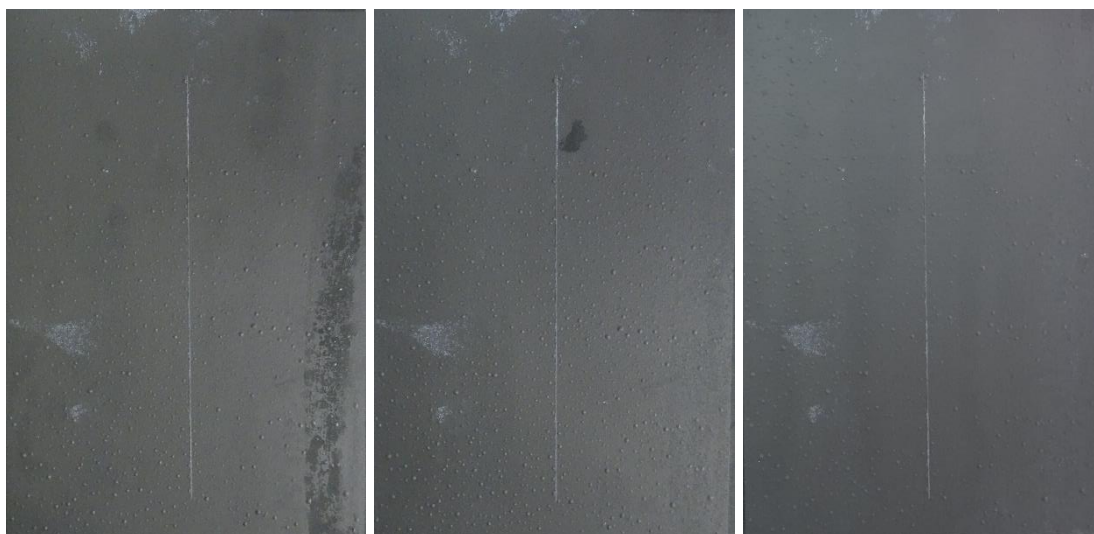


1008 + 168 hodin

1008 + 336 hodin

1008 + 504 hodin

WS₂ o OKP 5 % v atmosféře 100 % relativní vlhkosti

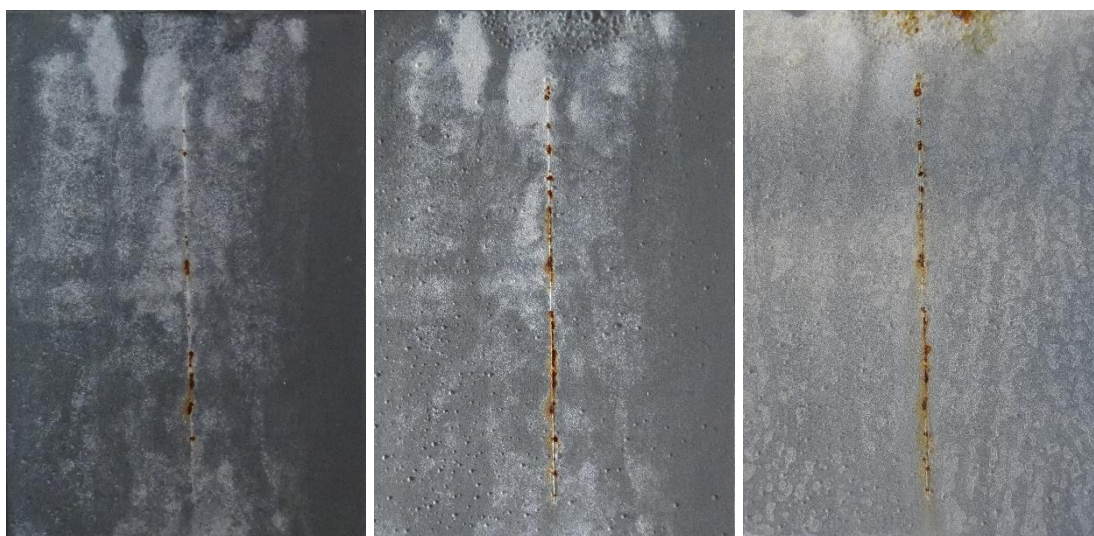


672 hodin

840 hodin

1008 hodin

WS₂ o OKP 5 % v atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu po expozici 1008 hodin v atmosféře 100 % relativní vlhkosti

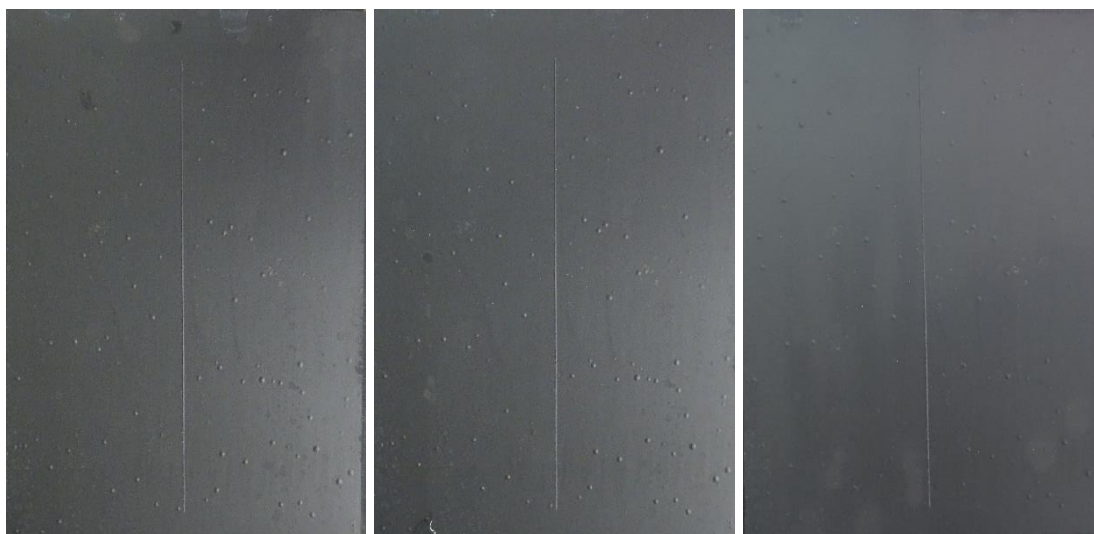


1008 + 168 hodin

1008 + 336 hodin

1008 + 504 hodin

WS₂ o OKP 10 % v atmosféře 100 % relativní vlhkosti

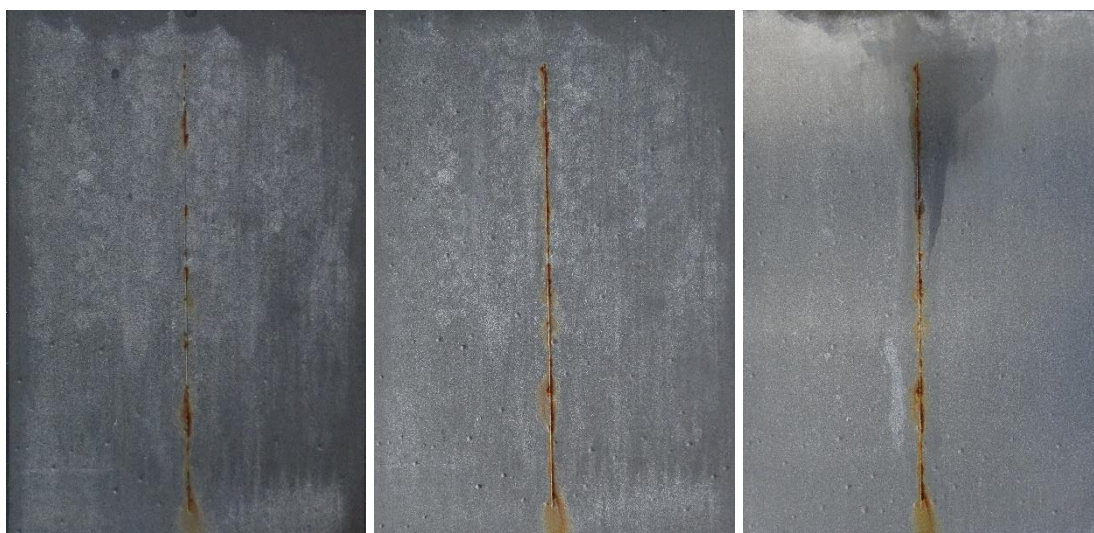


672 hodin

840 hodin

1008 hodin

WS₂ o OKP 10 % v atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu po expozici 1008 hodin v atmosféře 100 % relativní vlhkosti

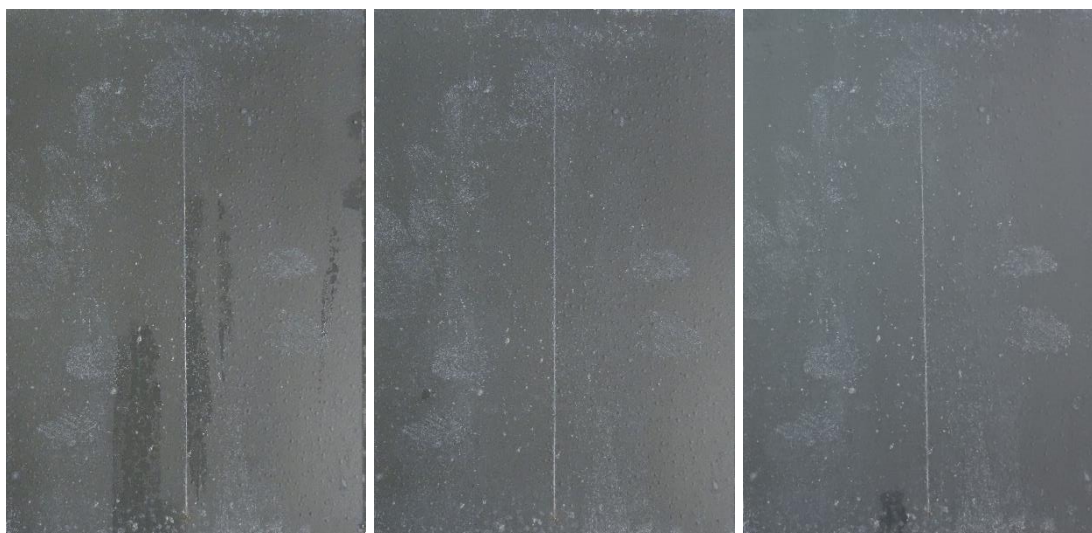


1008 + 168 hodin

1008 + 336 hodin

1008 + 504 hodin

WO₃ o OKP 3 % v atmosféře 100 % relativní vlhkosti

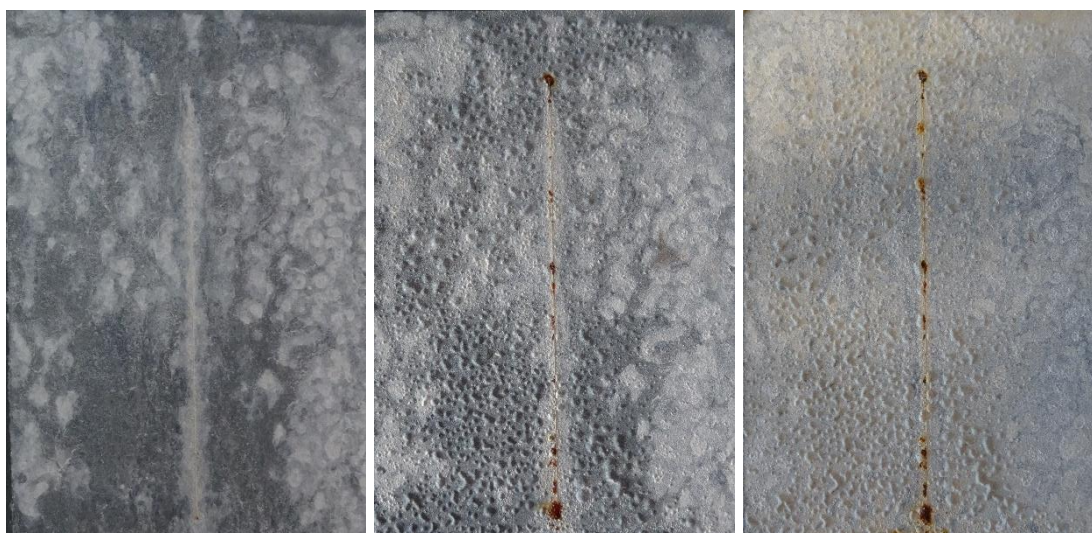


672 hodin

840 hodin

1008 hodin

WO₃ o OKP 3 % v atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu po expozici 1008 hodin v atmosféře 100 % relativní vlhkosti

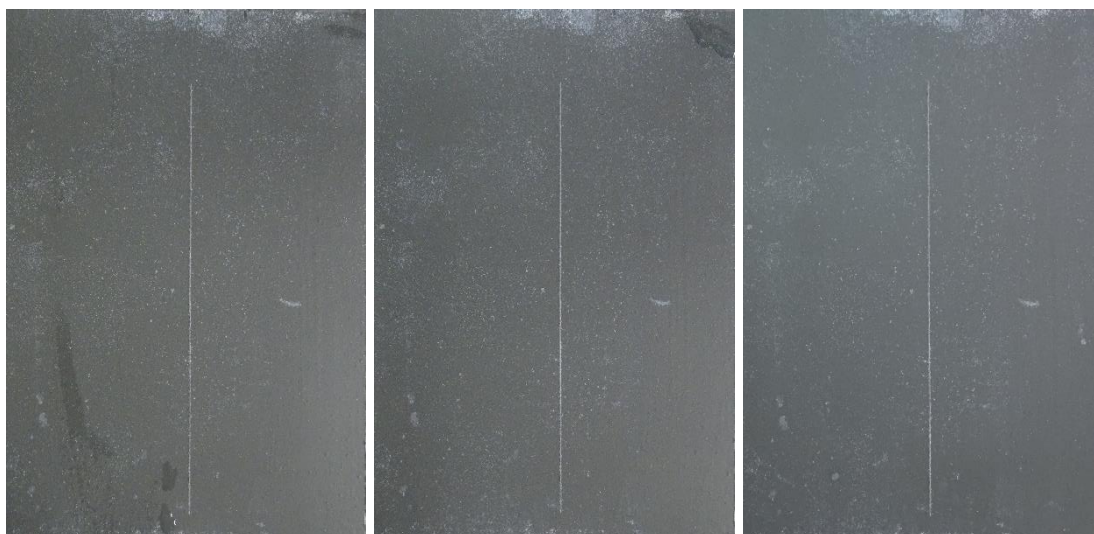


1008 + 168 hodin

1008 + 336 hodin

1008 + 504 hodin

WO₃ o OKP 5 % v atmosféře 100 % relativní vlhkosti

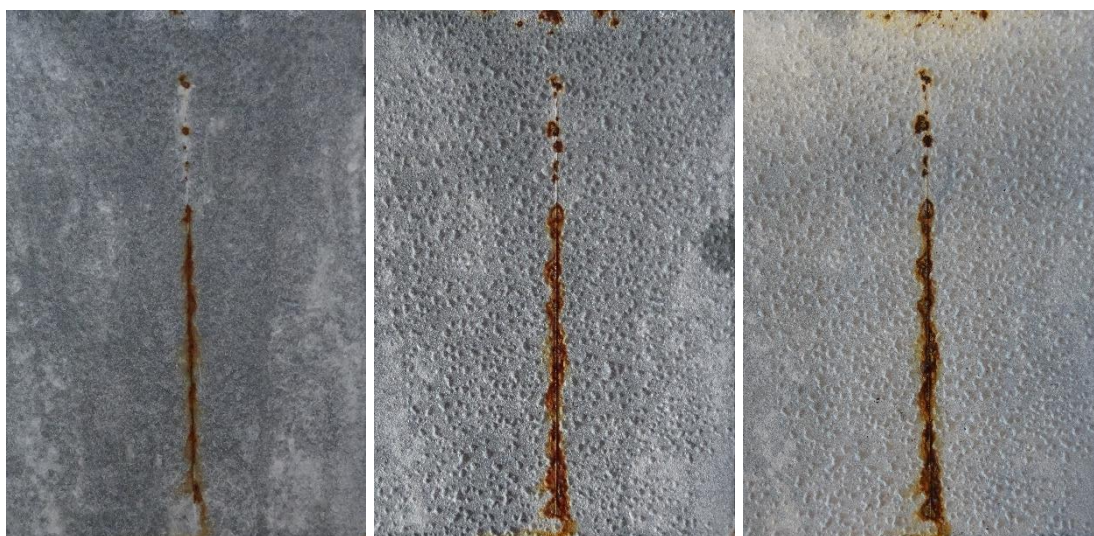


672 hodin

840 hodin

1008 hodin

WO₃ o OKP 5 % v atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu po expozici 1008 hodin v atmosféře 100 % relativní vlhkosti

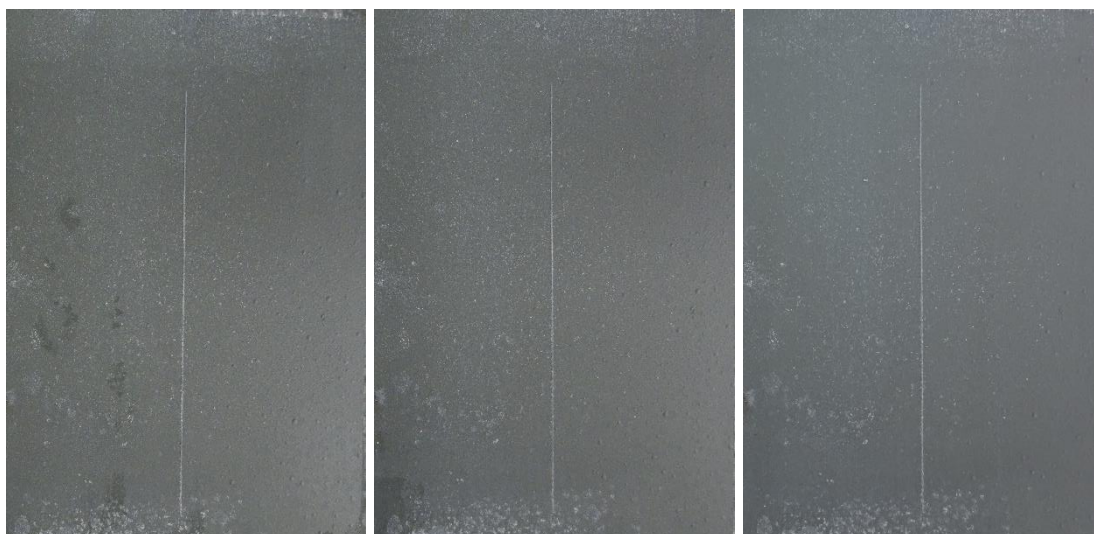


1008 + 168 hodin

1008 + 336 hodin

1008 + 504 hodin

WO₃ o OKP 10 % v atmosféře 100 % relativní vlhkosti



672 hodin

840 hodin

1008 hodin

WO₃ o OKP 10 % v atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu po expozici 1008 hodin v atmosféře 100 % relativní vlhkosti

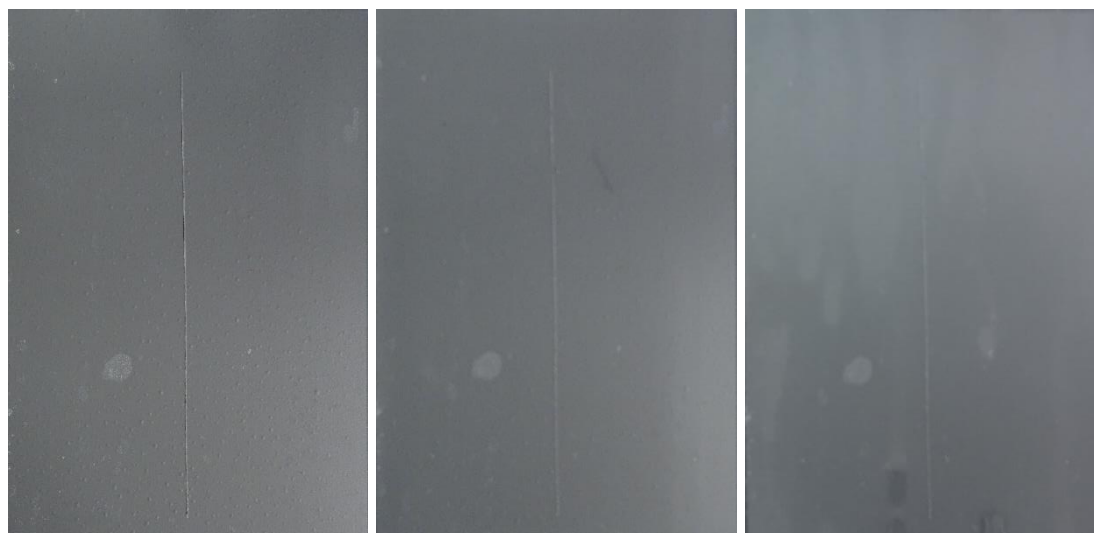


1008 + 168 hodin

1008 + 336 hodin

1008 + 504 hodin

ZnS o OKP 3 % v atmosféře 100 % relativní vlhkosti

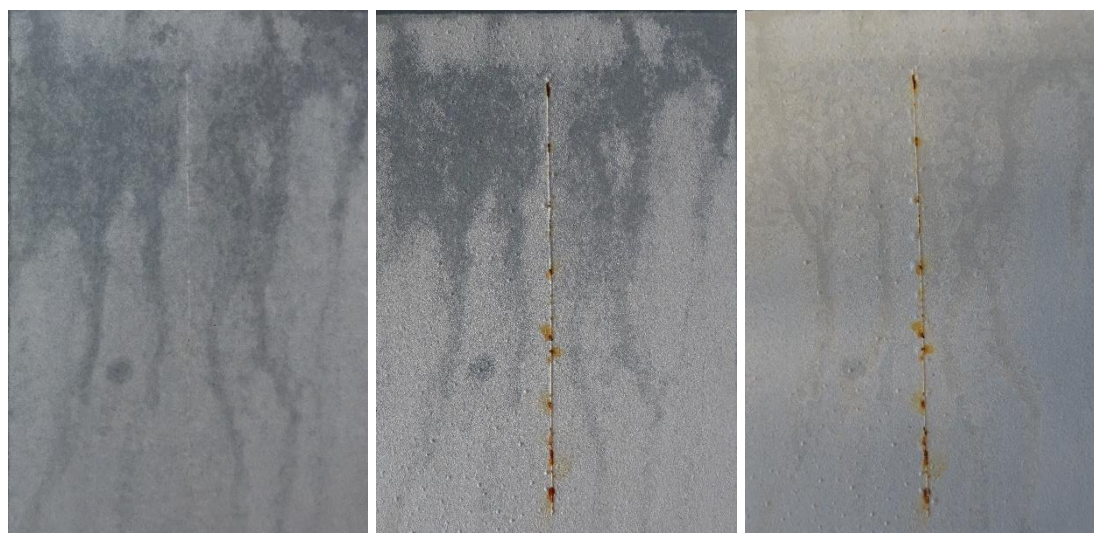


672 hodin

840 hodin

1008 hodin

ZnS o OKP 3 % v atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu po expozici 1008 hodin v atmosféře 100 % relativní vlhkosti

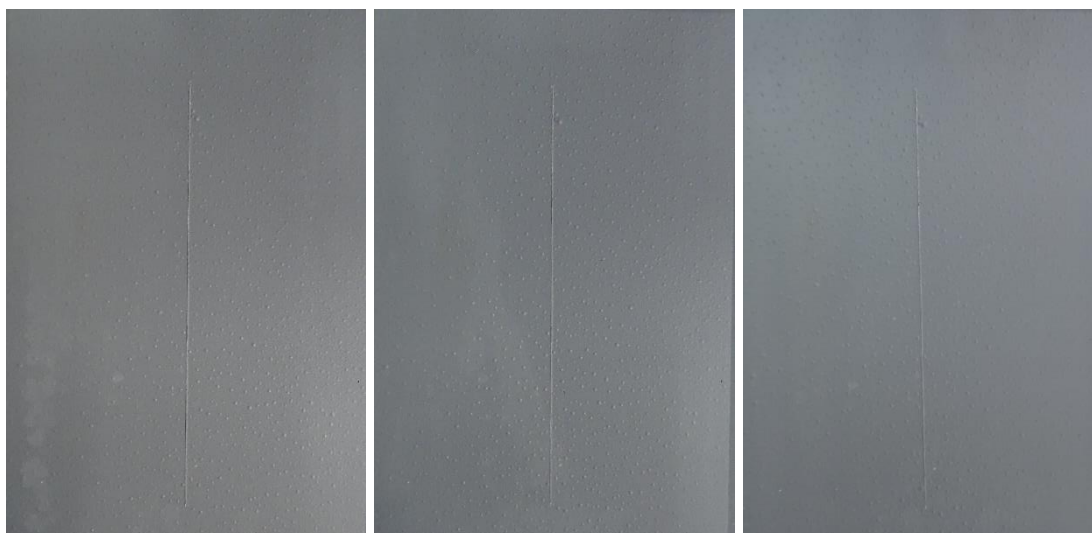


1008 + 168 hodin

1008 + 336 hodin

1008 + 504 hodin

ZnS o OKP 5 % v atmosféře 100 % relativní vlhkosti

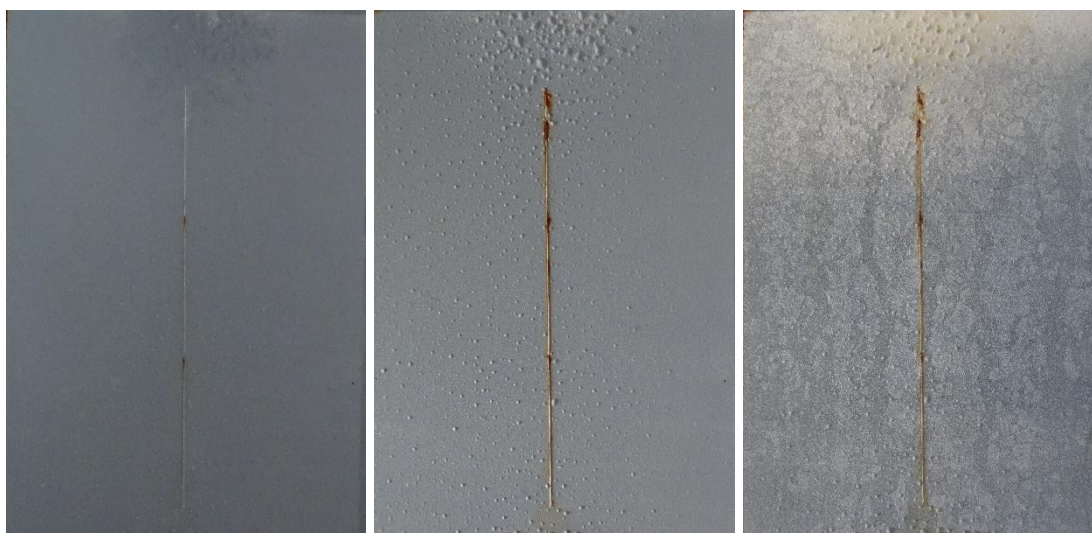


672 hodin

840 hodin

1008 hodin

ZnS o OKP 5 % v atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu po expozici 1008 hodin v atmosféře 100 % relativní vlhkosti

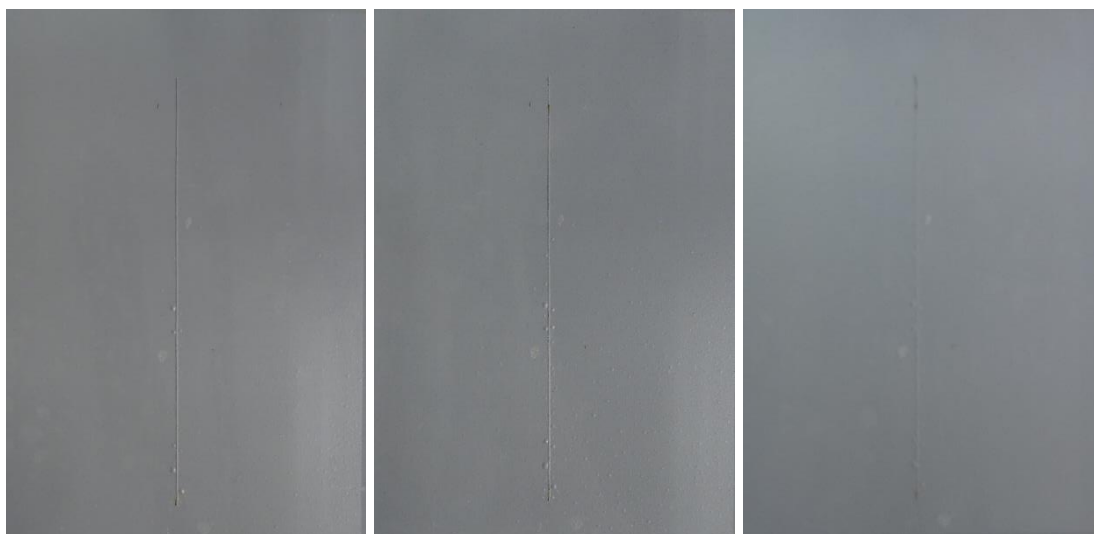


1008 + 168 hodin

1008 + 336 hodin

1008 + 504 hodin

ZnS o OKP 10 % v atmosféře 100 % relativní vlhkosti

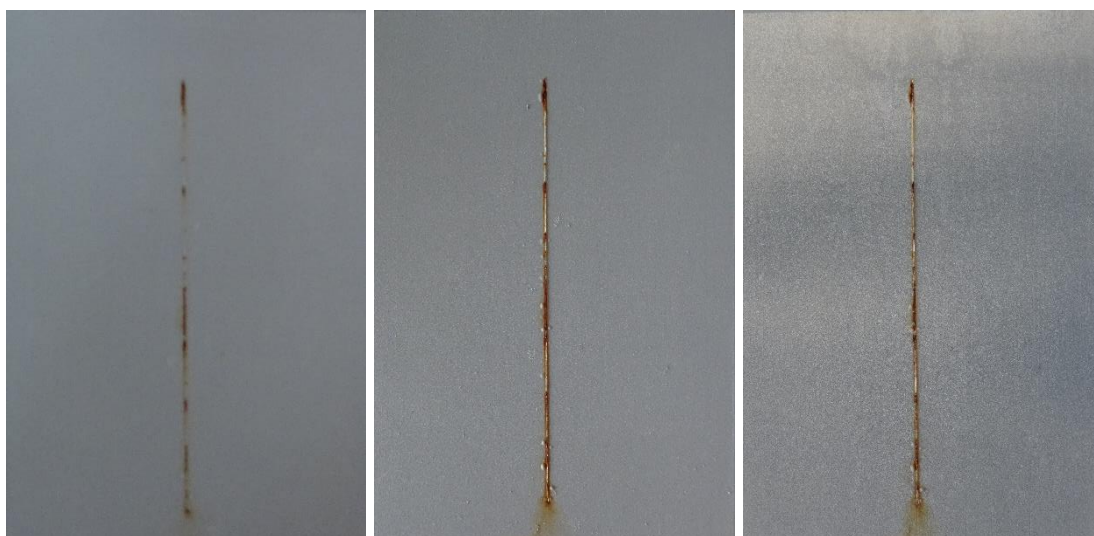


672 hodin

840 hodin

1008 hodin

ZnS o OKP 10 % v atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu po expozici 1008 hodin v atmosféře 100 % relativní vlhkosti

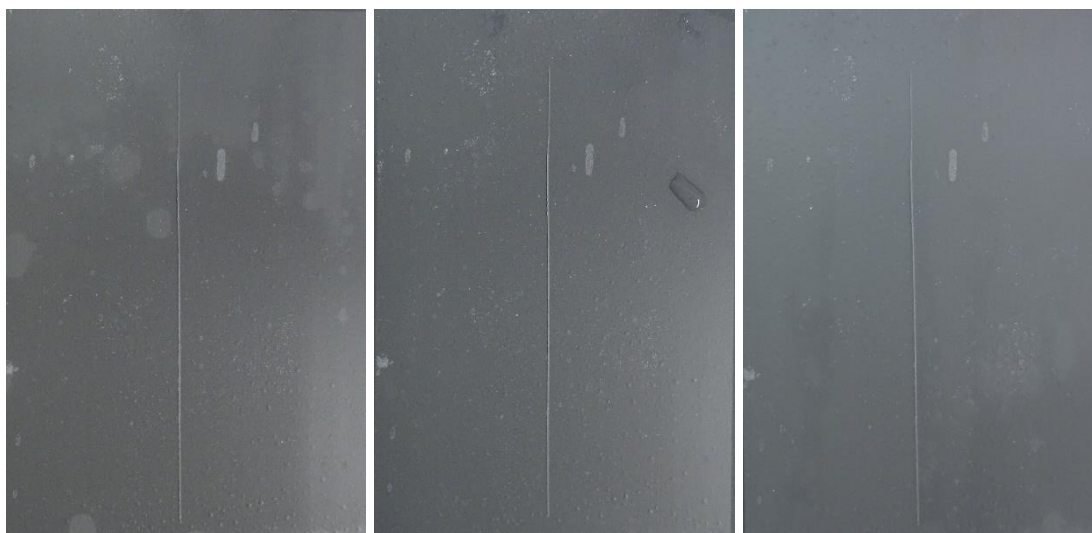


1008 + 168 hodin

1008 + 336 hodin

1008 + 504 hodin

ZnO o OKP 3 % v atmosféře 100 % relativní vlhkosti

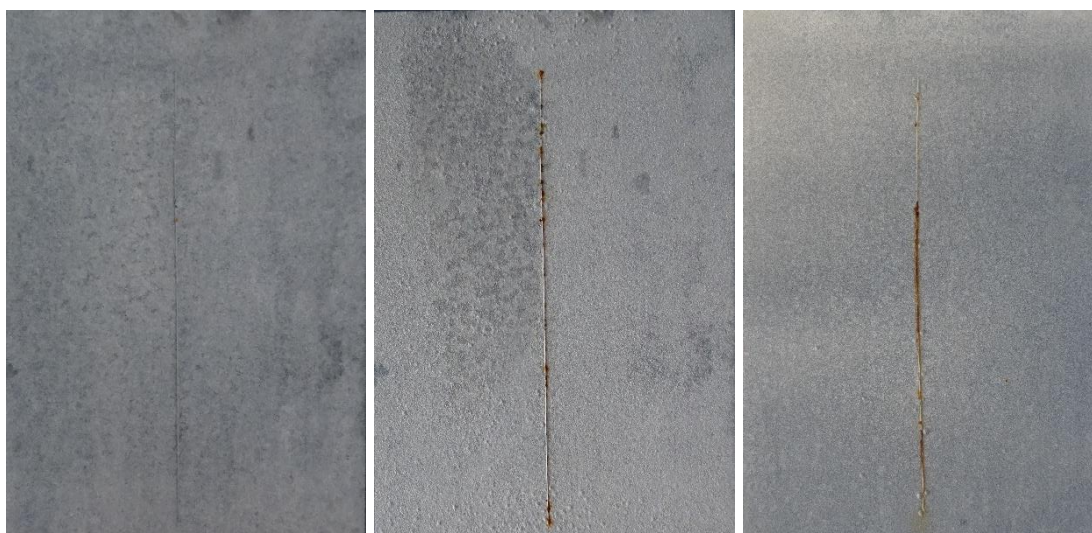


672 hodin

840 hodin

1008 hodin

ZnO o OKP 3 % v atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu po expozici 1008 hodin v atmosféře 100 % relativní vlhkosti

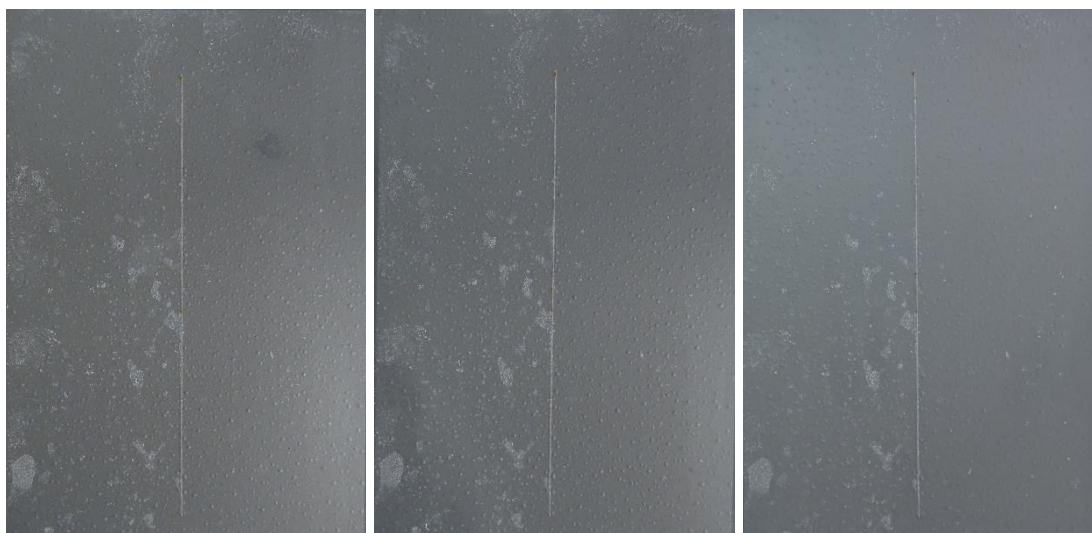


1008 + 168 hodin

1008 + 336 hodin

1008 + 504 hodin

ZnO o OKP 5 % v atmosféře 100 % relativní vlhkosti



672 hodin

840 hodin

1008 hodin

ZnO o OKP 5 % v atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu po expozici 1008 hodin v atmosféře 100 % relativní vlhkosti

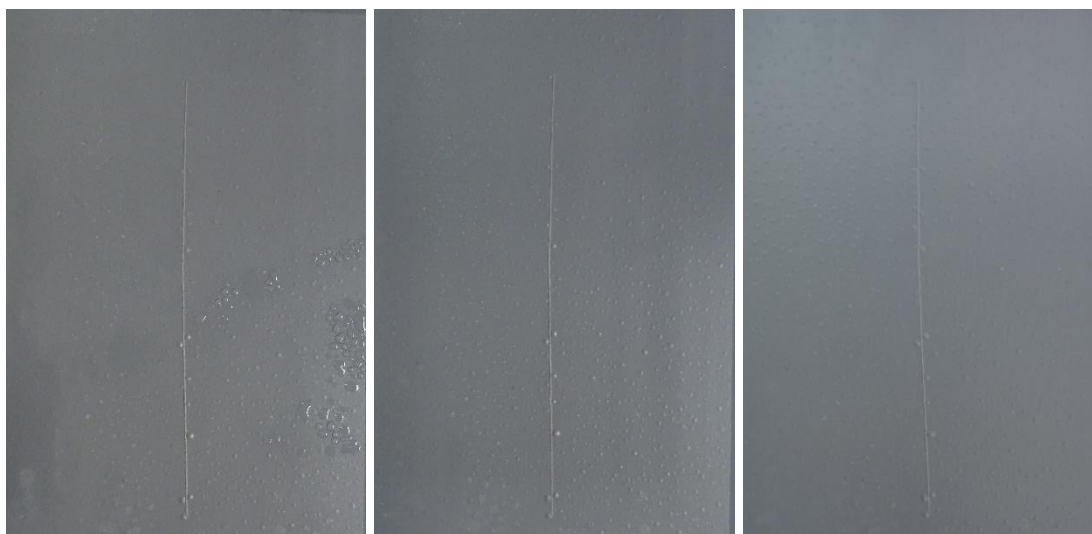


1008 + 168 hodin

1008 + 336 hodin

1008 + 504 hodin

ZnO o OKP 10 % v atmosféře 100 % relativní vlhkosti

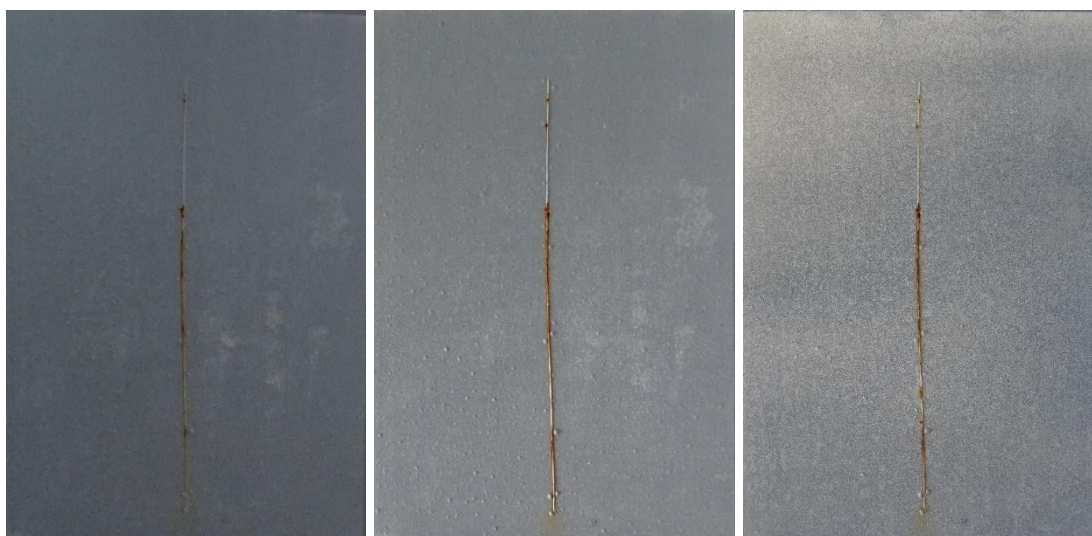


672 hodin

840 hodin

1008 hodin

ZnO o OKP 10 % v atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu po expozici 1008 hodin v atmosféře 100 % relativní vlhkosti

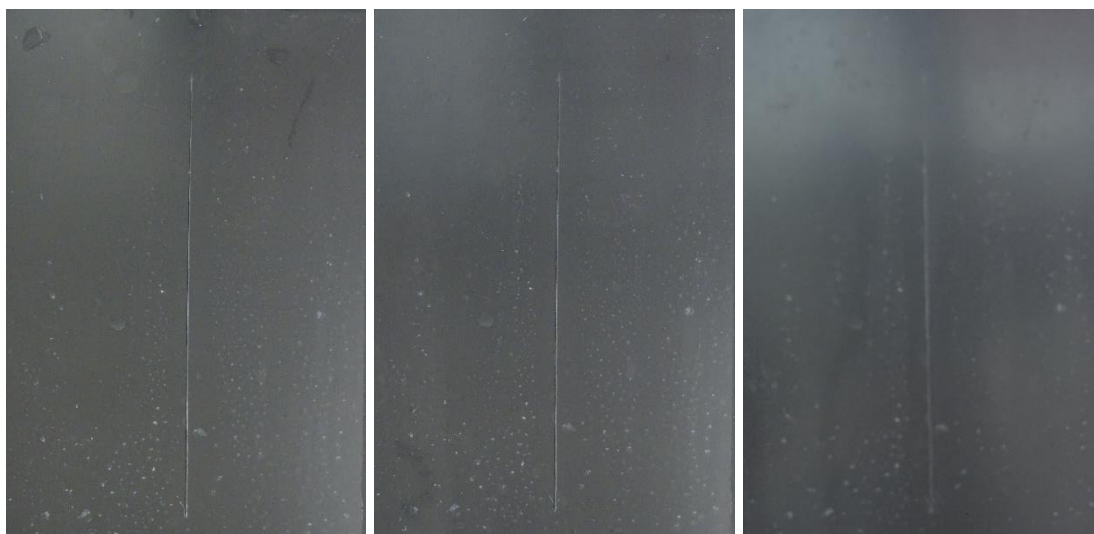


1008 + 168 hodin

1008 + 336 hodin

1008 + 504 hodin

MoS₂ o OKP 3 % v atmosféře 100 % relativní vlhkosti

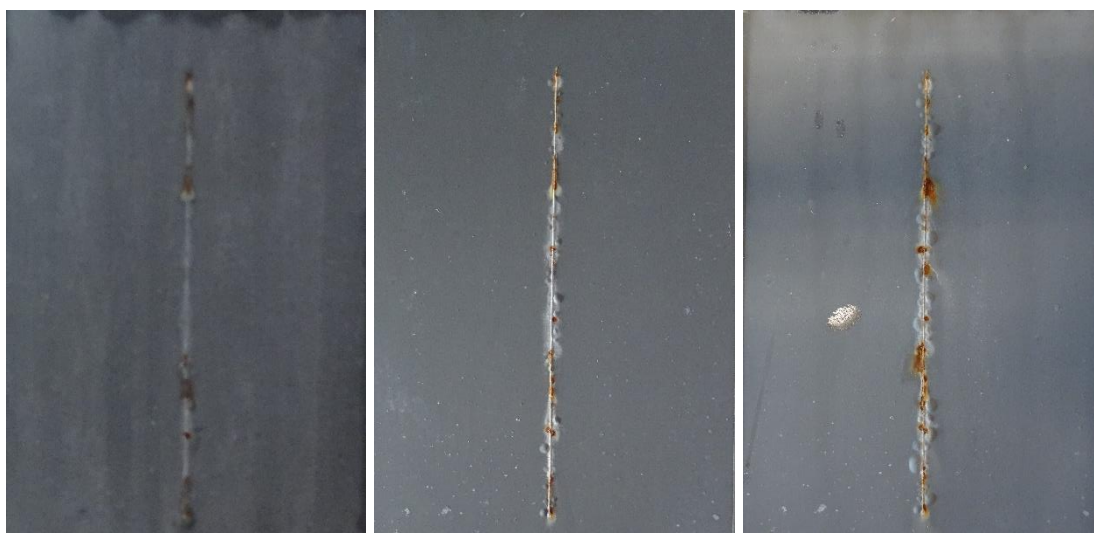


672 hodin

840 hodin

1008 hodin

MoS₂ o OKP 3 % v atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu po expozici 1008 hodin v atmosféře 100 % relativní vlhkosti

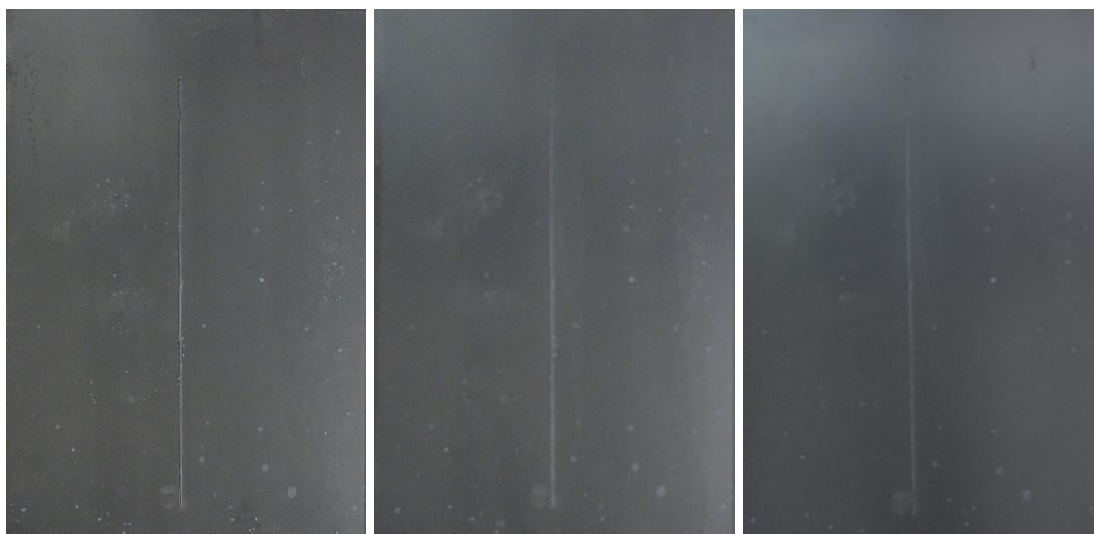


1008 + 168 hodin

1008 + 336 hodin

1008 + 504 hodin

MoS₂ o OKP 5 % v atmosféře 100 % relativní vlhkosti



672 hodin

840 hodin

1008 hodin

MoS₂ o OKP 5 % v atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu po expozici 1008 hodin v atmosféře 100 % relativní vlhkosti

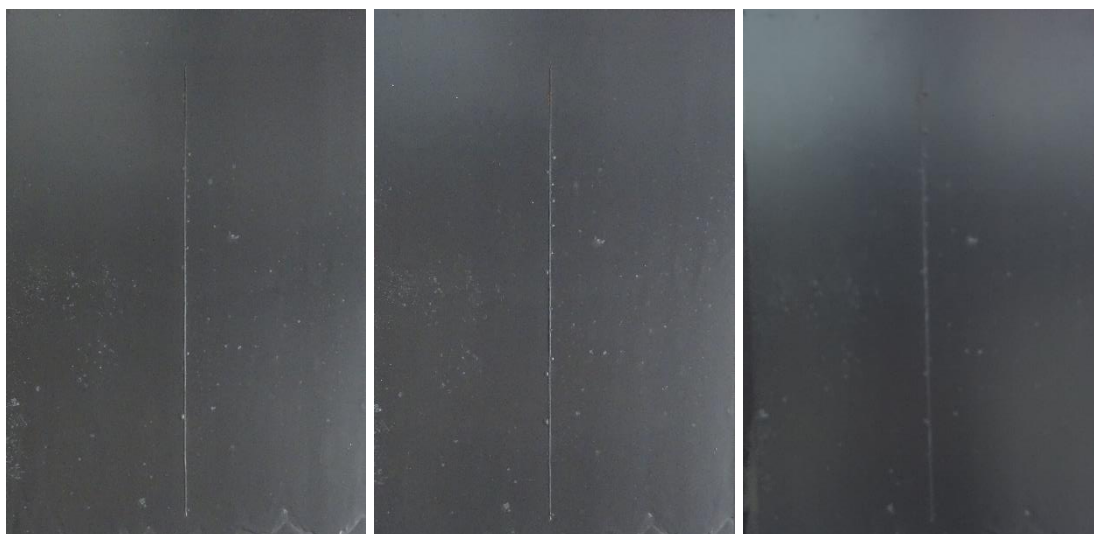


1008 + 168 hodin

1008 + 336 hodin

1008 + 504 hodin

MoS₂ o OKP 10 % v atmosféře 100 % relativní vlhkosti

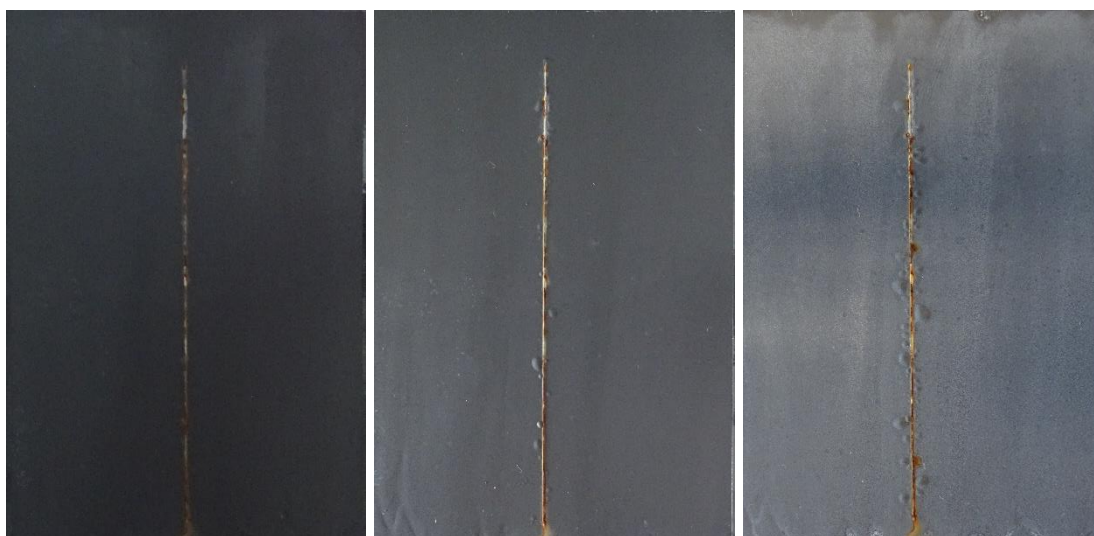


672 hodin

840 hodin

1008 hodin

MoS₂ o OKP 10 % v atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu po expozici 1008 hodin v atmosféře 100 % relativní vlhkosti

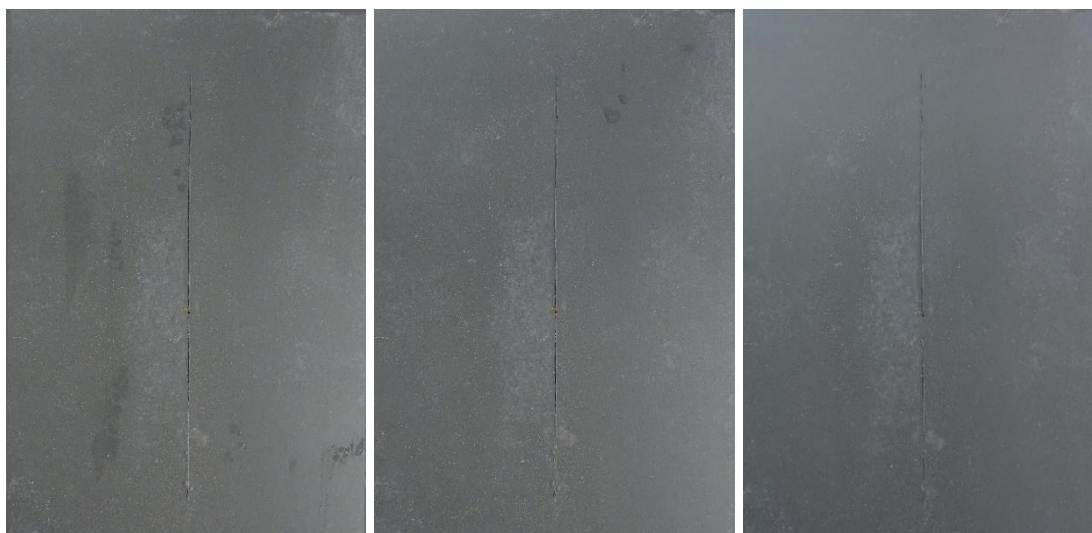


1008 + 168 hodin

1008 + 336 hodin

1008 + 504 hodin

MoO₃ o OKP 3 % v atmosféře 100 % relativní vlhkosti



672 hodin

840 hodin

1008 hodin

MoO₃ o OKP 3 % v atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu po expozici 1008 hodin v atmosféře 100 % relativní vlhkosti

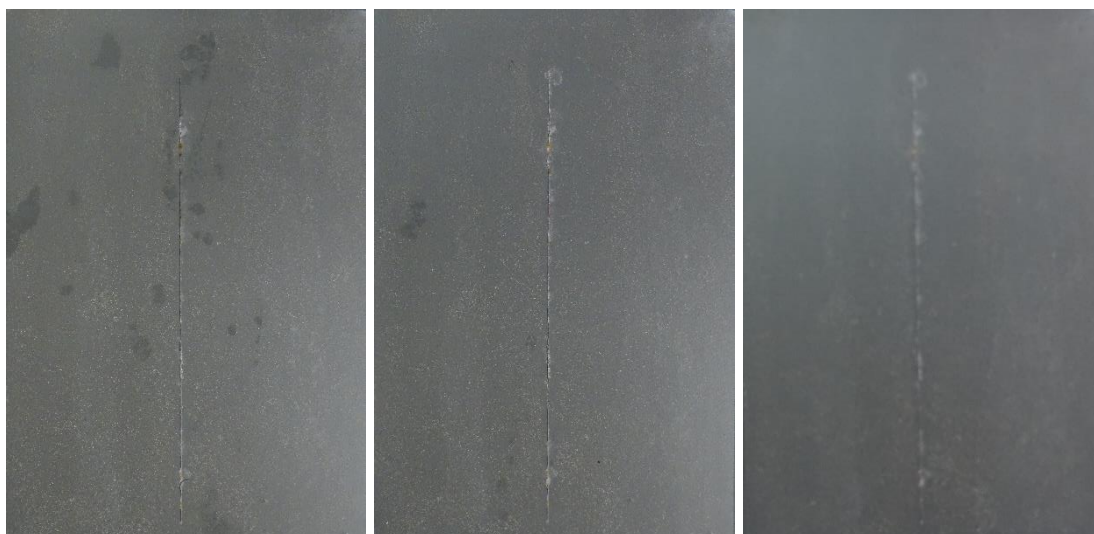


1008 + 168 hodin

1008 + 336 hodin

1008 + 504 hodin

MoO₃ o OKP 5 % v atmosféře 100 % relativní vlhkosti



672 hodin

840 hodin

1008 hodin

MoO₃ o OKP 5 % v atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu po expozici 1008 hodin v atmosféře 100 % relativní vlhkosti

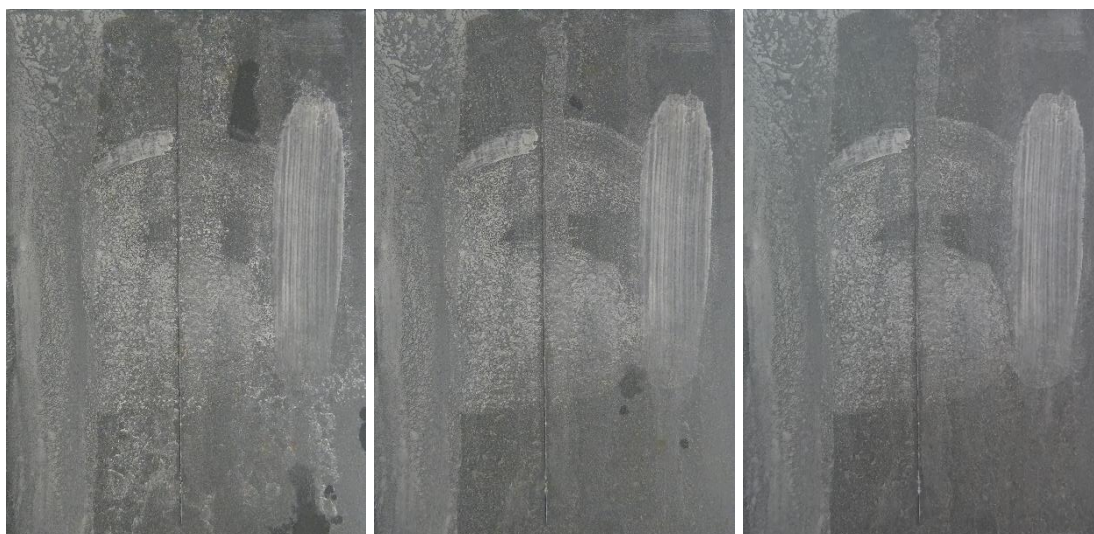


1008 + 168 hodin

1008 + 336 hodin

1008 + 504 hodin

MoO₃ o OKP 10 % v atmosféře 100 % relativní vlhkosti



672 hodin

840 hodin

1008 hodin

MoO₃ o OKP 10 % v atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu po expozici 1008 hodin v atmosféře 100 % relativní vlhkosti

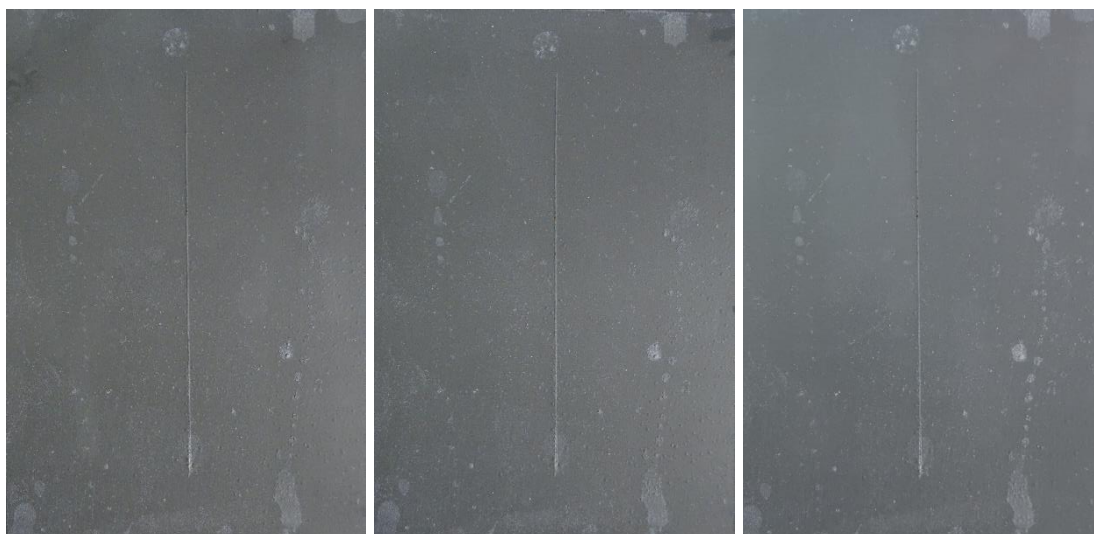


1008 + 168 hodin

1008 + 336 hodin

1008 + 504 hodin

ZnS/BaSO₄ o OKP 3 % v atmosféře 100 % relativní vlhkosti

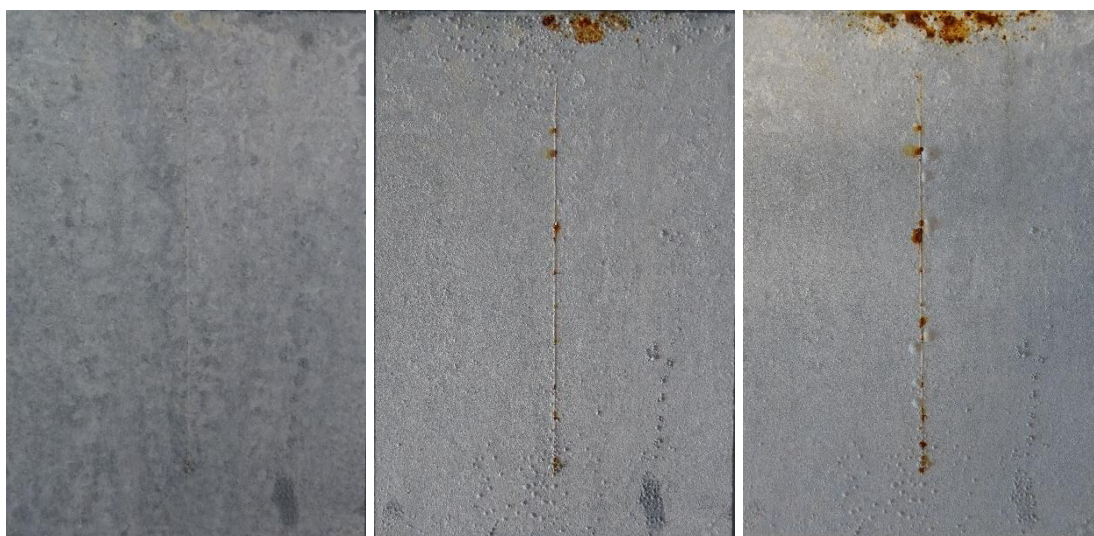


672 hodin

840 hodin

1008 hodin

ZnS/BaSO₄ o OKP 3 % v atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu po expozici 1008 hodin v atmosféře 100 % relativní vlhkosti

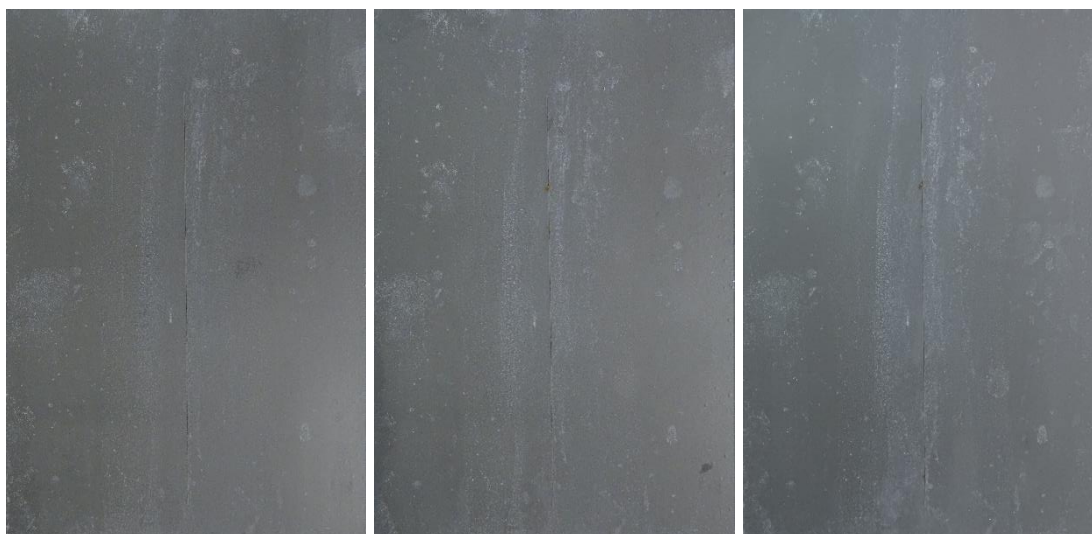


1008 + 168 hodin

1008 + 336 hodin

1008 + 504 hodin

ZnS/BaSO₄ o OKP 5 % v atmosféře 100 % relativní vlhkosti



672 hodin

840 hodin

1008 hodin

ZnS/BaSO₄ o OKP 5 % v atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu po expozici 1008 hodin v atmosféře 100 % relativní vlhkosti

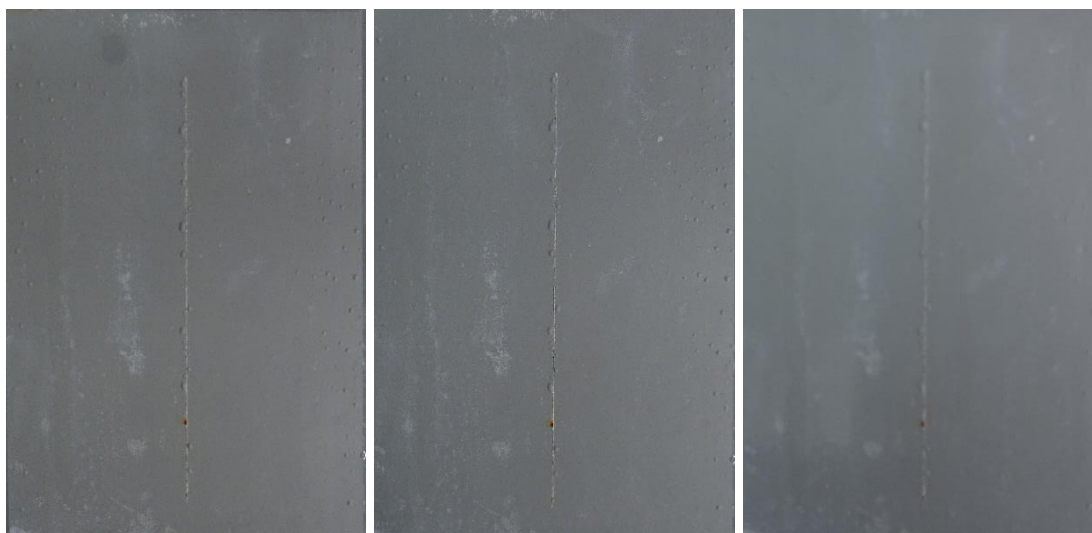


1008 + 168 hodin

1008 + 336 hodin

1008 + 504 hodin

ZnS/BaSO₄ o OKP 10 % v atmosféře 100 % relativní vlhkosti

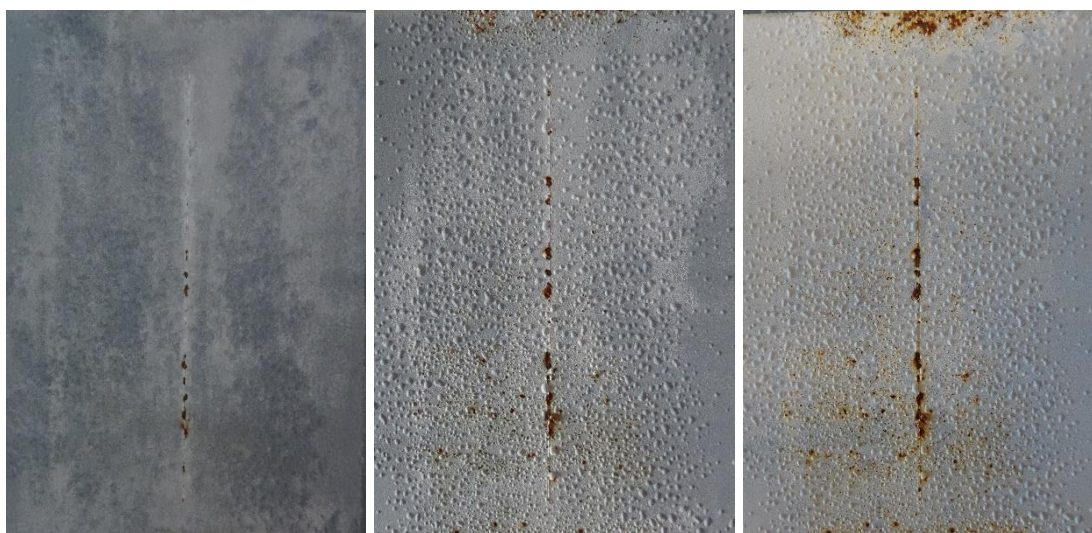


672 hodin

840 hodin

1008 hodin

ZnS/BaSO₄ o OKP 10 % v atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu po expozici 1008 hodin v atmosféře 100 % relativní vlhkosti

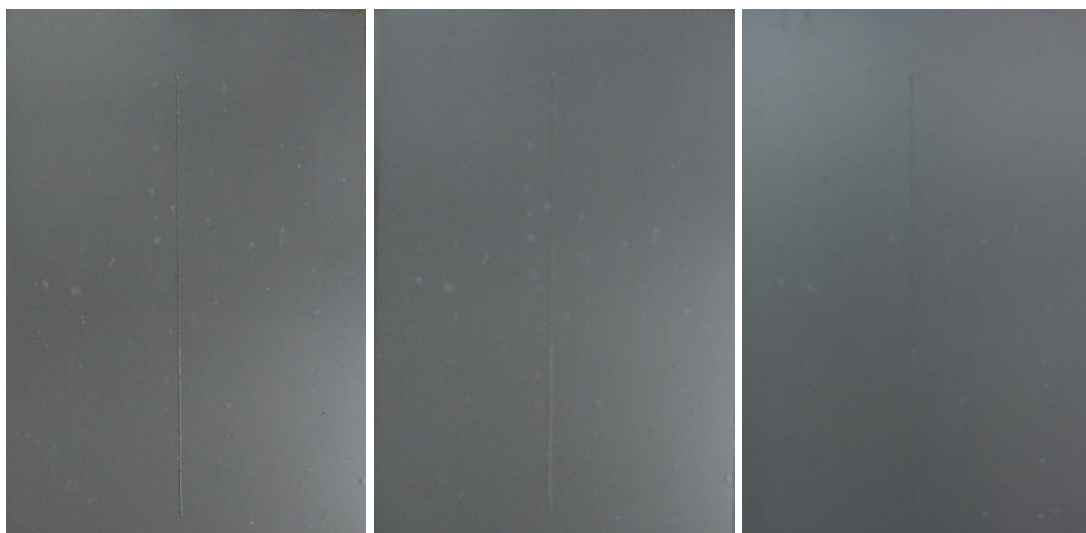


1008 + 168 hodin

1008 + 336 hodin

1008 + 504 hodin

Zn o OKP/KOKP = 0,6 v atmosféře 100 % relativní vlhkosti

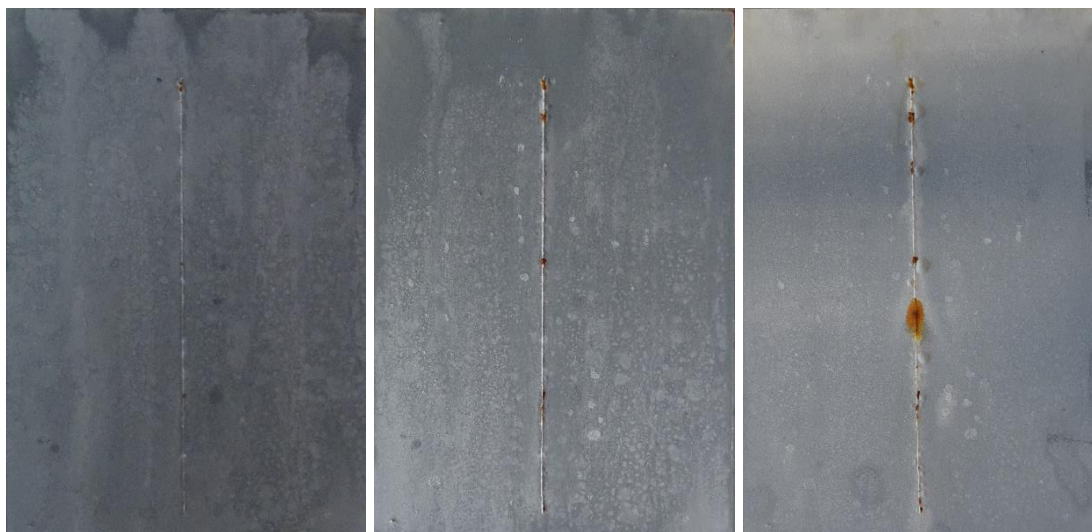


672 hodin

840 hodin

1008 hodin

Zn o OKP/KOKP = 0,6 v atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu po expozici 1008 hodin v atmosféře 100 % relativní vlhkosti



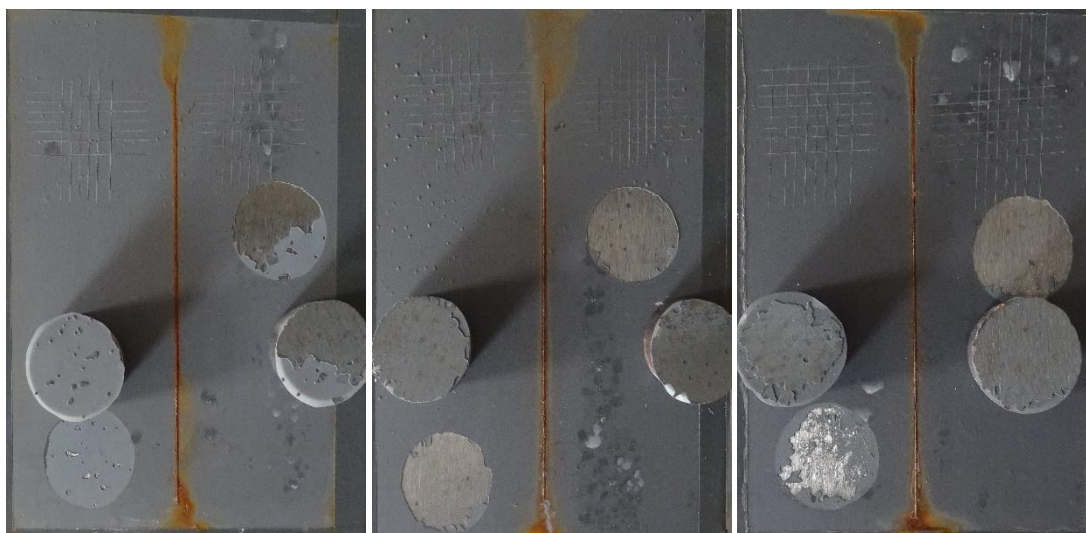
1008 + 168 hodin

1008 + 336 hodin

1008 + 504 hodin

Odtrhové zkoušky po expozici 1008 hodin v atmosféře s obsahem
neutrálního solného elektrolytu

WS₂ o OKP 3, 5, 10 % po expozici 1008 hodin v atmosféře s obsahem SO₂

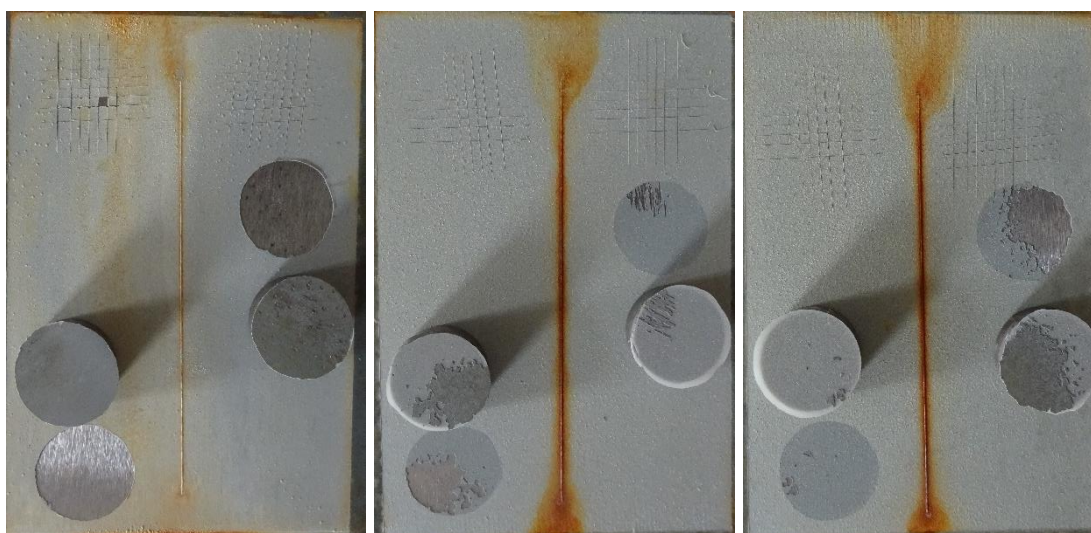


OKP 3 %

OKP 5 %

OKP 10 %

WO₃ o OKP 3, 5, 10 % po expozici 1008 hodin v atmosféře s obsahem SO₂

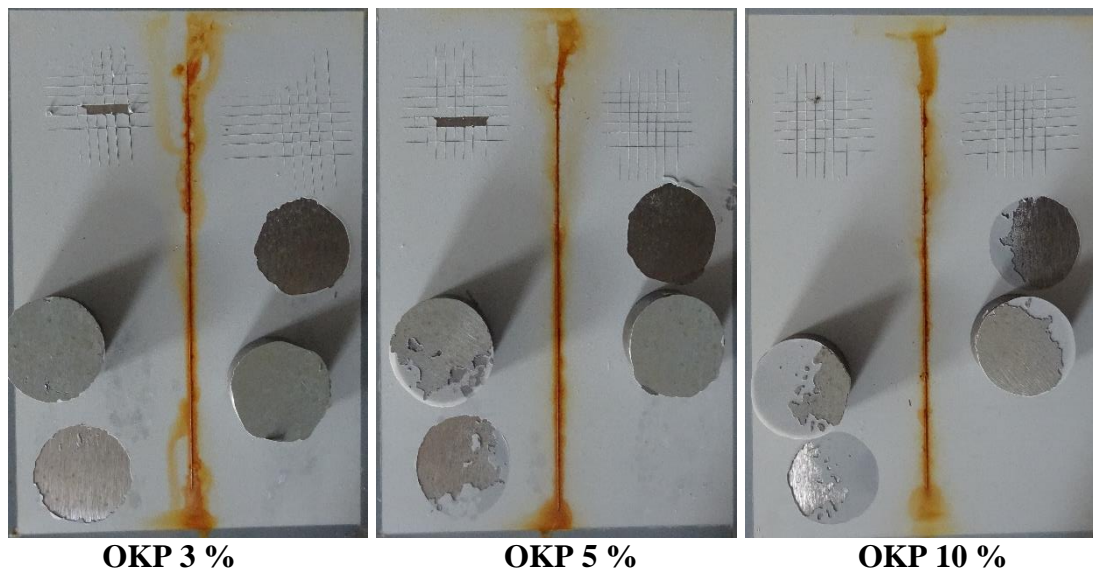


OKP 3 %

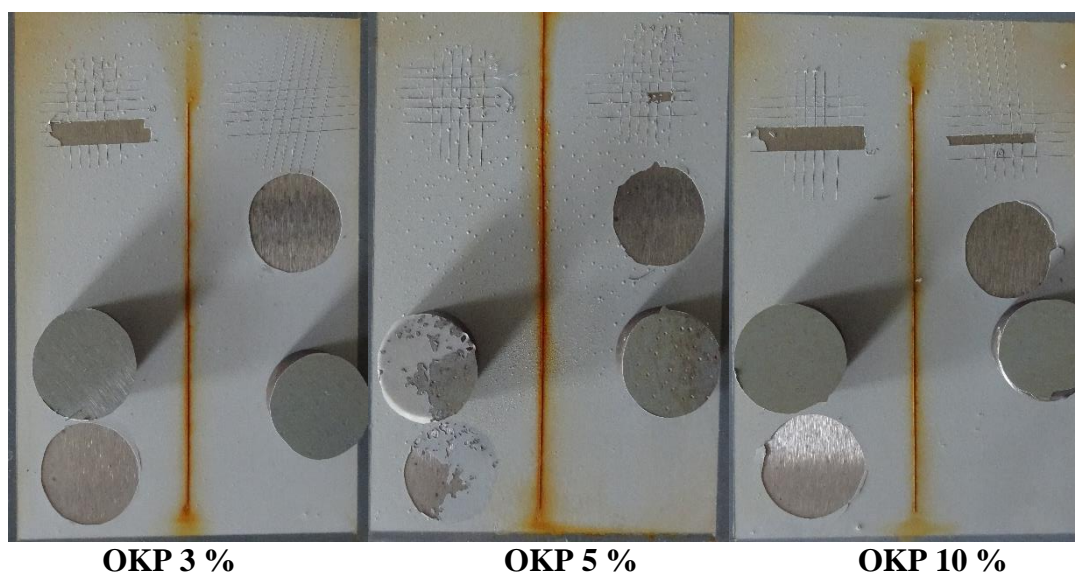
OKP 5 %

OKP 10 %

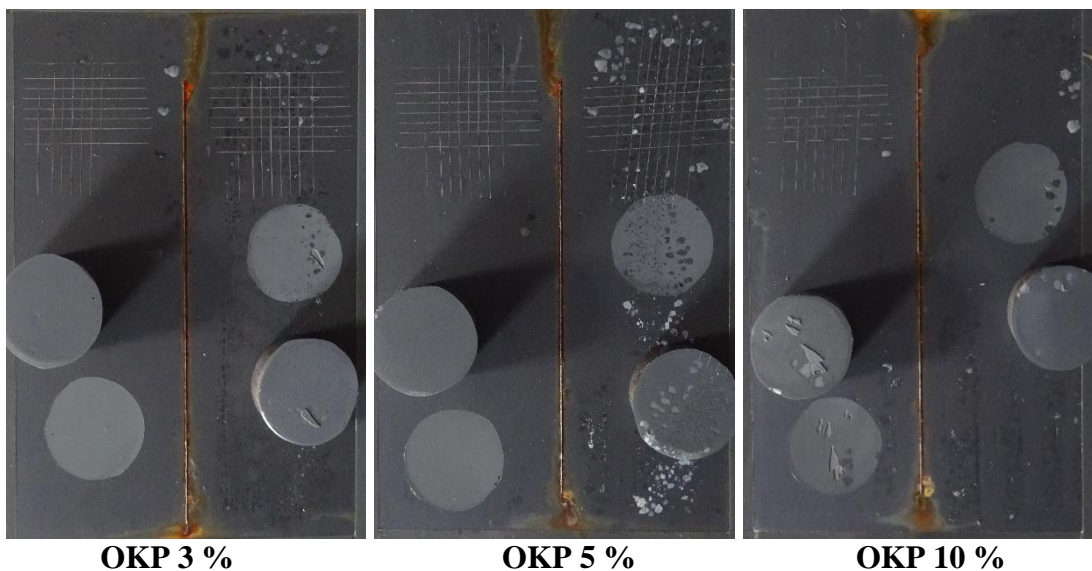
ZnS o OKP 3, 5, 10 % po expozici 1008 hodin v atmosféře s obsahem SO₂



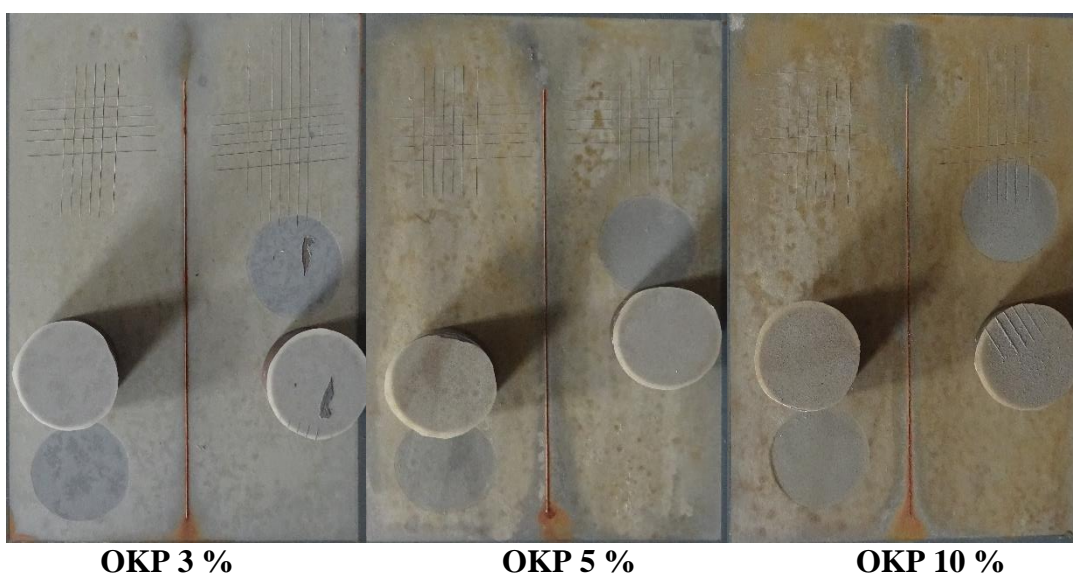
ZnO o OKP 3, 5, 10 % po expozici 1008 hodin v atmosféře s obsahem SO₂



MoS₂ o OKP 3, 5, 10 % po expozici 1008 hodin v atmosféře s obsahem SO₂



MoO₃ o OKP 3, 5, 10 % po expozici 1008 hodin v atmosféře s obsahem SO₂

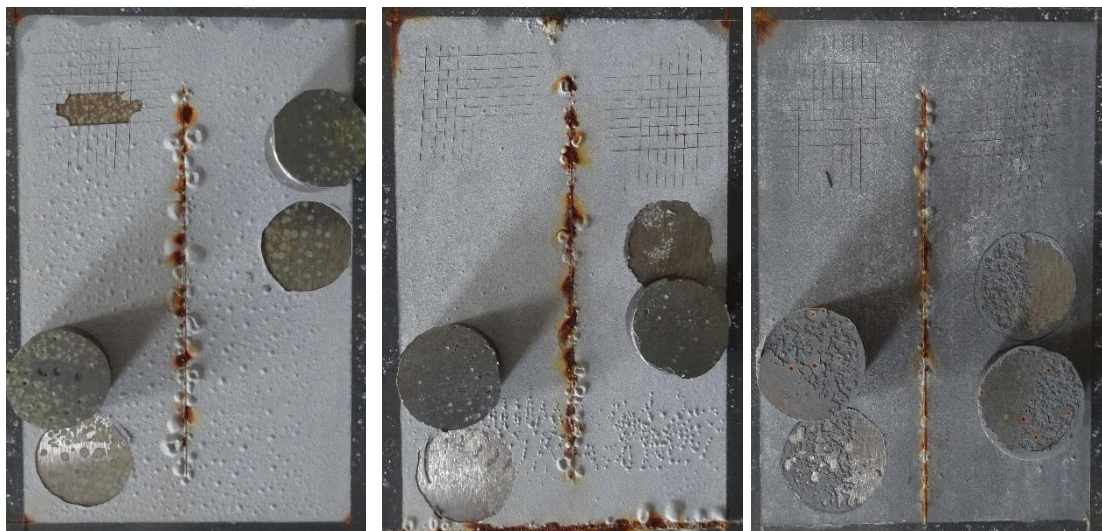


Zn o OKP/KOKP = 0,6 po expozici 1008 hodin v atmosféře s obsahem SO₂



Odtrhové zkoušky po expozici 1008 hodin v atmosféře s obsahem SO_2

WS₂ o OKP 3, 5, 10 % po expozici 1008 hodin v atmosféře neutrálního solného elektrolytu



OKP 3 %

OKP 5 %

OKP 10 %

WO₃ o OKP 3, 5, 10 % po expozici 1008 hodin v atmosféře neutrálního solného elektrolytu

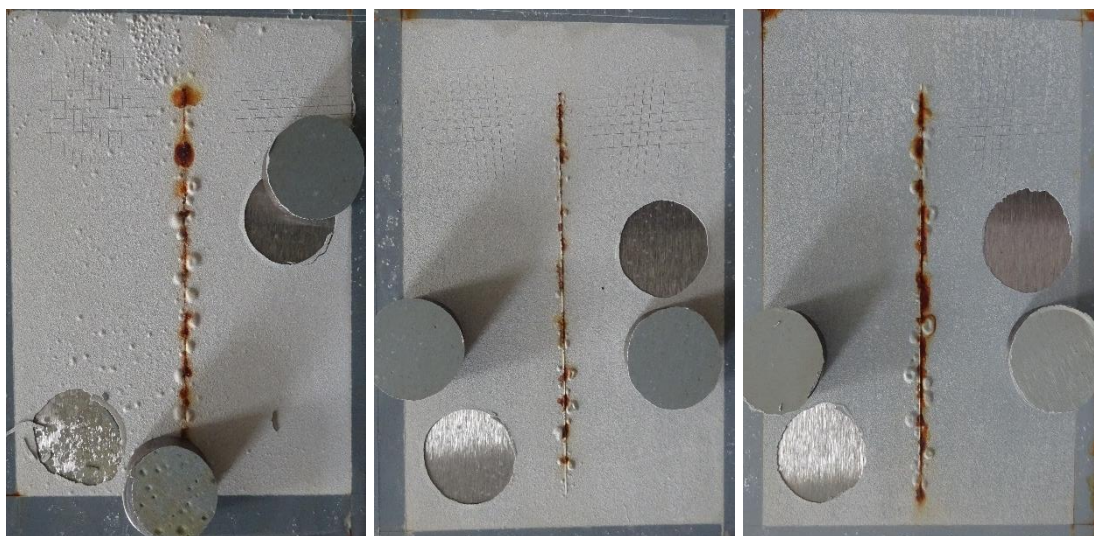


OKP 3 %

OKP 5 %

OKP 10 %

ZnS o OKP 3, 5, 10 % po expozici 1008 hodin v atmosféře neutrálního solného elektrolytu

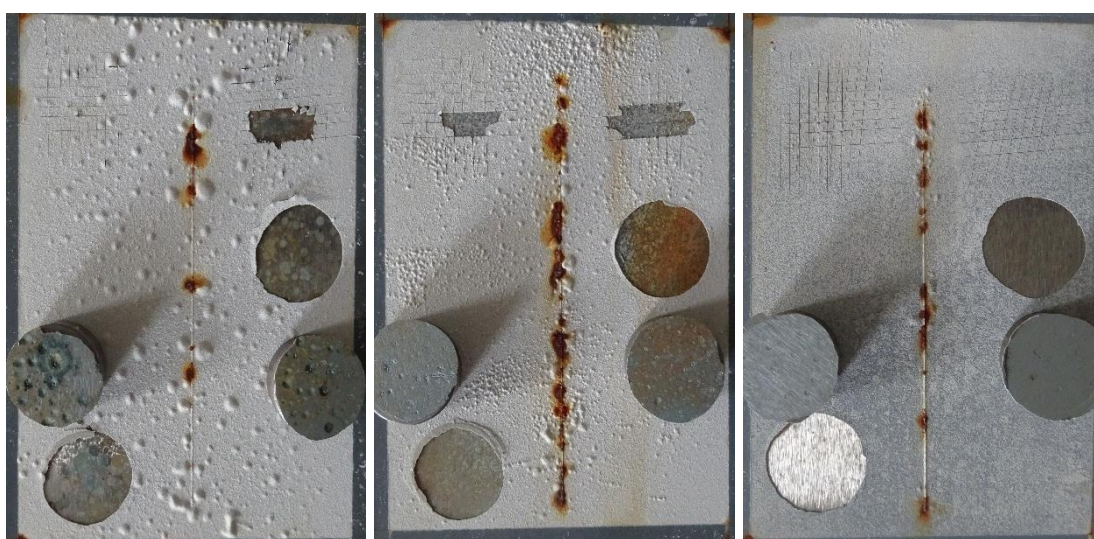


OKP 3 %

OKP 5 %

OKP 10 %

ZnO o OKP 3, 5, 10 % po expozici 1008 hodin v atmosféře neutrálního solného elektrolytu

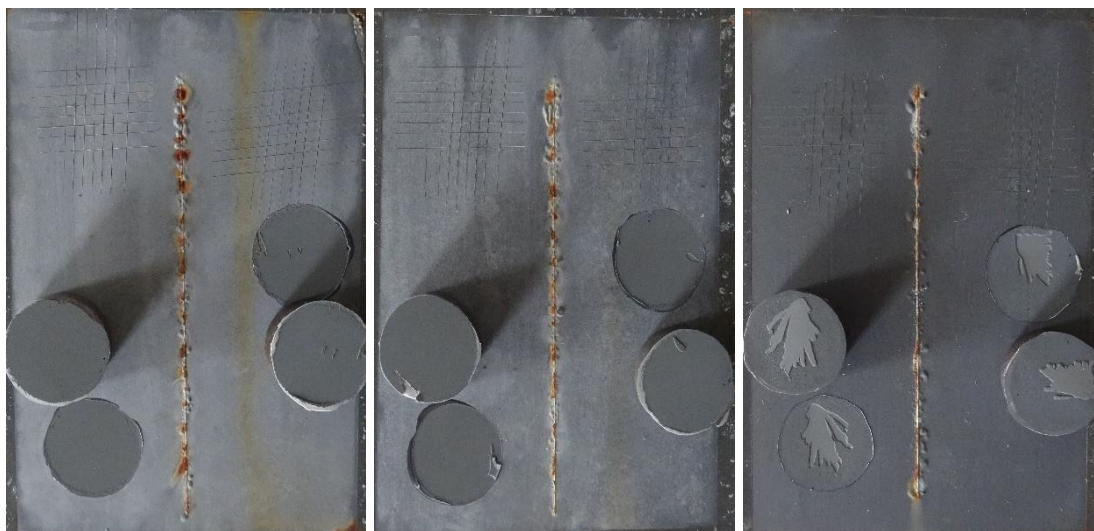


OKP 3 %

OKP 5 %

OKP 10 %

MoS₂ o OKP 3, 5, 10 % po expozici 1008 hodin v atmosféře s obsahem SO₂

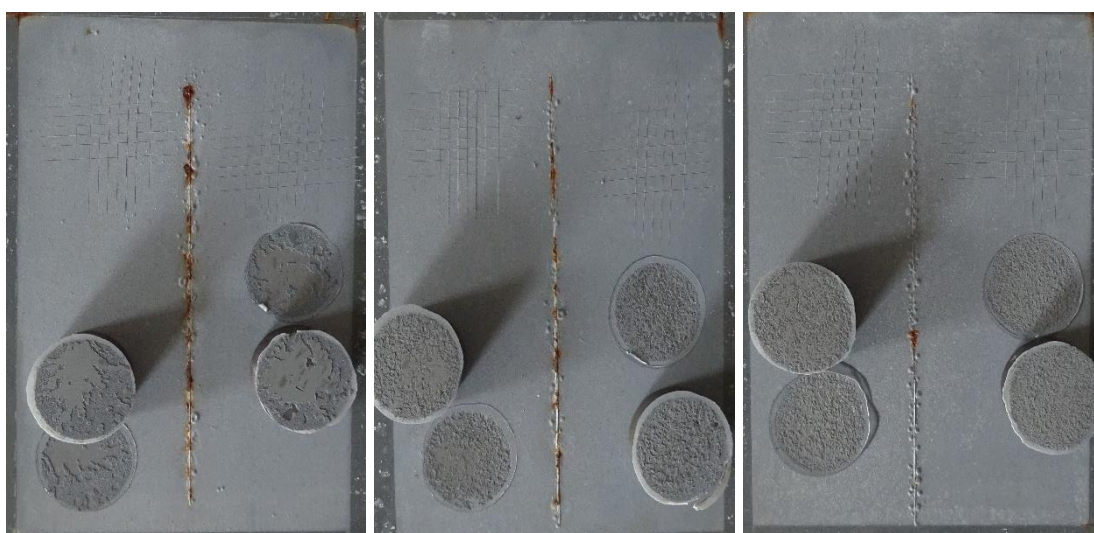


OKP 3 %

OKP 5 %

OKP 10 %

MoO₃ o OKP 3, 5, 10 % po expozici 1008 hodin v atmosféře neutrálního solného elektrolytu



OKP 3 %

OKP 5 %

OKP 10 %

Zn o OKP/KOKP = 0,6 po expozici 1008 hodin v atmosféře neutrálního solného elektrolytu



ÚDAJE PRO KNIHOVNICKOU DATABÁZI

Název práce	Studium vlastností epoxyesterových organických povlaků s obsahem vybraných sulfidů a oxidů jako antikoročních pigmentů
Autor práce	Filip Gruber
Obor	Organické povlaky a nátěrové hmoty
Rok obhajoby	2022
Vedoucí práce	Ing. Miroslav Kohl, Ph.D
Anotace	<p>Tato diplomová práce popisuje studium vybraných sulfidů a oxidů jako antikoročních pigmentů v zinkem pigmentovaných nátěrových hmotách. Jako antikoroční pigment byl studován sulfid wolframičitý, oxid wolframový, sulfid zinečnatý, oxid zinečnatý, sulfid molybdeničitý, oxid molybdenový a směsný komerční pigment s obsahem sulfidu zinečnatého a síranu barnatého. Cílem této práce bylo nahradit část pigmentu kovového zinku studovanými pigmenty a sledovat vliv jejich obsahu na mechanické a antikoroční vlastnosti zhotovených nátěrů. Pro tyto účely byly připraveny modelové nátěrové hmoty s obsahem studovaných pigmentů o objemových koncentracích pigmentů 3, 5 a 10 %. Fyzikálně-mechanické vlastnosti byly studovány zkouškou hloubením, úderem a ohybem přes válcový trn současně se zkouškou přilnavosti mřížkovou metodou. Bylo zjištěno, že nahrazení zinku studovanými pigmenty nemá výrazný vliv na tyto vlastnosti. Pro připravené organické povlaky byl dále stanoven lesk nátěru, provedeno měření relativní povrchové tvrdosti nátěru a určena odolnost proti vtisku. Chemická odolnost připravených nátěrů byla stanovena pomocí zkoušky chemické odolnosti vůči methylethylketonu. U připravených nátěrových hmot byly rovněž studovány jejich antikoroční vlastnosti pomocí zrychlených korozních zkoušek v atmosféře s obsahem SO₂, atmosféře neutrálního solného elektrolytu a kombinovaných korozních zkoušek expozicí v atmosféře se 100 % relativní vzdušnou vlhkostí a následně expozicí v atmosféře neutrálního solného elektrolytu. V atmosféře s obsahem SO₂ bylo dosaženo vyšší korozní ochrany v porovnání se zinkovým standardem pomocí pigmentů ZnS/BaSO₄ a WO₃, zatímco v prostředí neutrálního solného elektrolytu bylo dosaženo vyšší ochrany s pomocí pigmentů MoS₂ a MoO₃.</p>
Klíčová slova	Sférický zinek, Antikoroční pigmenty, Epoxyester, Organické povlaky