

UNIVERZITA PARDUBICE  
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek  
Oddělení nátěrových hmot a organických povlaků

Vývoj a formulace ekologických ochranných  
organických povlaků

Autor: Ondřej Mušálek

Vedoucí práce: doc. Ing. David Veselý Ph.D.

Konzultant: Ing. Miroslav Kohl Ph.D.

2022

Bakalářská práce

UNIVERSITY OF PARDUBICE  
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

Institute of Chemistry and Technology of  
Macromolecular Materials  
Department of Paints and Organic Coatings

Development and formulation of ecological protective  
organic coatings

Author: Ondřej Mušálek

Supervisor: doc. Ing. David Veselý Ph.D.

Consultant: Ing. Miroslav Kohl Ph. D.

2022

Bachelor thesis

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

# ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Ondřej Mušálek**  
Osobní číslo: **C19429**  
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**  
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**  
Téma práce: **Vývoj a formulace ekologických ochranných organických povlaků**  
Zadávající katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

## Zásady pro vypracování

1. Provedte rešerši na téma ochranné organické povlaky, se zaměřením na antikorozi pigmenty, inhibitory koroze a pojiva pro ochranu kovů na bázi oceli (běžná konstrukční ocel).
2. Formulujte a připravte modelové nátěrové hmoty na bázi vybraných pojiv rozpouštědlového typu (alkydová pryskyřice, epoxidová pryskyřice, epoxyesterová pryskyřice) s antikoroziními vlastnostmi. Jako antikoroziní pigmenty zvolte sloučeniny s rozdílným mechanismem působení v nátěrových hmotách s ohledem na typ pojiva (např. modifikovaný fosfát, kovový zinek, neizometrické lamelární částice pigmentů, atd).
3. Připravené modelové nátěrové hmoty aplikujte na skleněné panely a stanovte fyzikální vlastnosti povrchů studovaných organických povlaků. Dále modelové nátěrové hmoty aplikujte na ocelové panely a proveďte testy fyzikální odolnosti studovaných organických povlaků, zhodnoťte odolnost vůči ohybu, úderu, hloubení a stupeň přilnavosti dle příslušných norem CSN EN ISO. Výsledky srovnajte s výsledky nepigmentovaných organických povlaků příslušných pojiv.
4. Pro stanovení korozní odolnosti studovaných organických povlaků je testujte v korozních prostředích (5% neutrální solné mlže, atmosféře s obsahem oxidu siřičitého). Při vyhodnocení si všimněte jednotlivých korozních změn studovaných organických povlaků a kovového podkladu, posuďte vliv pigmentu na odolnost vůči puchýřovatění filmu, na odolnost vůči podkorodování povlaku, vliv na korozi kovového podkladu apod. Výsledky dále diskutujte v závislosti na typu použitého pojiva, mechanismu síťování a chemického složení pigmentu.
5. Antikoroziní účinnost studovaných organických povlaků studujte pomocí elektrochemické techniky lineární polarizace a výsledky této elektrochemické techniky porovnejte s výsledky provedených cyklických korozních zkoušek.
6. Charakterizujte korozní odolnost studovaných organických povlaků v závislosti na pH korozního prostředí.
7. Výsledky antikoroziní účinnosti rovněž diskutujte podle typu korozního prostředí a podle vlivu na mechanické vlastnosti studovaných organických povlaků. Závěrem dle CSN ISO 12944 doporučte, do jakého typu prostředí a pro jaké aplikace lze studované organické povlaky doporučit.

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

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. David Veselý, Ph.D.**  
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek  
Konzultant bakalářské práce: **Ing. Miroslav Kohl, Ph.D.**  
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek  
Datum zadání bakalářské práce: **17. prosince 2021**  
Termín odevzdání bakalářské práce: **1. července 2022**

L.S.

---

**prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.**  
děkan

---

**doc. Ing. David Veselý, Ph.D.**  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 22. února 2022

Prohlašuji:

Práci s názvem Vývoj a formulace ekologických ochranných organických povlaků 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

Ondřej Mušálek v. r.

Zde bych rád poděkoval vedoucímu práce doc. Ing. Davidu Veselému Ph.D. a konzultantovi Ing. Miroslavu Kohlovi Ph.D. za odborné vedení bakalářské práce, cenné rady a ochotu, které mi byly během vypracovávání poskytnuty.

Bakalářská 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



## **ANOTACE**

Tato bakalářská práce se zabývá ochranou ocelových konstrukcí pomocí nátěrových hmot s obsahem antikoročních pigmentů s různými mechanismy působení, testovány byly modifikovaný fosforečnan, kovový zinek, mastek a suřík. Zjišťován byl také vliv filmotvorných látek na výsledné antikoroční vlastnosti nátěru, mezi testovanými pojivy byly alkydová, epoxyesterová a epoxidová pryskyřice. U pigmentů byly stanoveny fyzikálně-chemické vlastnosti. Připravené nátěrové hmoty byly aplikovány na ocelové a skleněné panely a byly hodnoceny pomocí zrychlených cyklických korozních zkoušek v prostředí mlhy solného elektrolytu, vlhké atmosféry s obsahem oxidu siřičitého a vlhkosti. Hodnoceny byly také fyzikálně-mechanické vlastnosti nátěrů. Na základě výsledků byla určena vhodná oblast použití a předpokládaná životnost pro jednotlivé formulace nátěrů.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Antikoroční pigment, nátěrová hmota, zinkový prach, suřík, fosforečnan zinečnatý, mastek, epoxidová pryskyřice, alkydová pryskyřice, epoxyesterová pryskyřice

## **ANNOTATION**

This bachelor thesis studies protection of steel structures using organic coatings containing anti-corrosion pigments with various mechanisms of protection, tested pigments were zinc phosphate, zinc powder, talc and minium. The effects of binder on anti-corrosion properties of organic coating were also studied, among tested binders were alkyd, epoxyester and epoxy resin. Physical-chemical properties of pigments were measured. Prepared organic coatings were applied on steel and glass panels and their anti-corrosion properties were evaluated based on salt electrolyte spray test, test of resistance to humid atmospheres containing sulphur dioxide and test of resistance to humidity. Physical-chemical properties of coatings were measured. Suitable application for each anti-corrosion coating was selected based on the results.

## **KEYWORDS**

Anti-corrosion pigment, organic coating, zinc dust, minium, zinc phosphate, talc, epoxy resin, alkyd resin, epoxyester resin



## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Porovnání bariérové schopnosti sférických a izometrických pigmentů.....	22
Obrázek 2: Strukturální vzorce silanolu a polysiloxanu.....	35
Obrázek 3: Molekula epoxidové pryskyřice.....	38
Obrázek 4: Strukturální jednotka polyurethanové pryskyřice.....	41
Obrázek 5: Nákres křížového řezu pro mechanické zkoušky.....	48
Obrázek 6: Tvar zhotovené mřížky a řezný nůž. [40].....	49
Obrázek 7: Nákres zkušebního řezu na Q-panely pro zrychlené korozní zkoušky.....	52
Obrázek 8: Alkydový povlak pigmentovaný Zn před expozicí (vlevo) a po 1440 h expozici v mlze solného elektrolytu (vpravo), DFT = $85 \pm 10 \mu\text{m}$ .....	76
Obrázek 9: Nepigmentovaný alkydový, epoxyesterový a epoxidový nátěrový film, zkouška odolnosti proti vlhkým atmosférám s obsahem $\text{SO}_2$ , 1440 h, DFT = $85 \pm 10 \mu\text{m}$ .....	78
Obrázek 10: Panely po odstranění nátěrů pigmentovaných $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ na bázi epoxidové pryskyřice (vlevo) a alkydové pryskyřice (vpravo), po vystavení 1440 h působení vlhkosti, DFT = $85 \pm 10 \mu\text{m}$ .....	79

## SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Formulace modelových nátěrových hmot pro alkydovou pryskyřici, OKP = 30 %, Q = 65 %.....	45
Tabulka 2: Formulace modelových nátěrových hmot pro epoxyesterovou pryskyřici, OKP = 30 %, Q = 65 %.....	45
Tabulka 3: Formulace modelových nátěrových hmot pro epoxidovou pryskyřici, OKP = 30 %, Q = 65 %.....	46
Tabulka 4: Hodnotící stupnice pro mřížkovou zkoušku.....	49
Tabulka 5: Určení typu lomu.....	50
Tabulka 6: Hodnocení odolnosti nátěrového filmu vůči organickým rozpouštědlům.....	50
Tabulka 7: Olejové číslo, hustota a KOKP použitých pigmentů a plniv.....	55
Tabulka 8: Obsah sušiny a hustota použitých pojiv.....	55
Tabulka 9: Tvrdost nátěrových filmů, měřeno tlumením kyvadla podle Persoze, DFT = $65 \pm 10 \mu\text{m}$ .....	56
Tabulka 10: Výsledky Buchholzovy vrypové zkoušky, DFT = $65 \pm 10 \mu\text{m}$ .....	57
Tabulka 11: Výsledky mřížkové zkoušky, zkoušky ohybu, odolnosti proti úderu, zkoušky hloubením a odtrhové pevnosti, DFT = $65 \pm 10 \mu\text{m}$ .....	58

Tabulka 12: Odrhová a mřížková zkouška, 1440 hodin zkoušky působení mlhy solného elektrolytu, zkoušky odolnosti proti vlhkým atmosférám s obsahem SO <sub>2</sub> a zkoušky odolnosti proti vlhkosti, DFT = 85 ± 10 μm.....	59
Tabulka 13: Zkouška odolnosti vůči MEK, 5. a 14. den, DFT = 65 ± 10 μm.....	60
Tabulka 14: Zkouška odolnosti vůči MEK, 28. a 60. den, DFT = 65 ± 10 μm.....	61
Tabulka 15: Číslo lesku nátěrových filmů, 5. a 14. den, DFT = 65 ± 10 μm.....	62
Tabulka 16: Číslo lesku nátěrových filmů, 28. a 60. den, DFT = 65 ± 10 μm.....	63
Tabulka 17: Výsledky elektrochemické lineární polarizace, DFT = 65 ± 10 μm.....	64
Tabulka 18: Hodnocení výskytu puchýřů, koroze v ploše a koroze v řezu, zkouška v prostředí mlhy solného elektrolytu, 1440 h, DFT = 85 ± 10 μm.....	65
Tabulka 19: Hodnocení výskytu puchýřů, koroze v ploše a koroze v řezu, zkouška v prostředí vlhkosti s obsahem SO <sub>2</sub> , 1440 h, DFT = 85 ± 10 μm.....	66
Tabulka 20: Hodnocení výskytu puchýřů, koroze v ploše a koroze v řezu, zkouška odolnosti proti vlhkosti, 1440 h, DFT = 85 ± 10 μm.....	67
Tabulka 21: Hodnocení koroze v ploše panelu a výskyt puchýřů, 960 hodin vystaveno působení korozního prostředí o různém pH, DFT = 65 ± 10 μm.....	68
Tabulka 22: Porovnání nátěrových filmů pigmentovaných Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> na bázi alkydové, epoxyesterové a epoxidové pryskyřice v prostředích o pH = 6 a 12, 960 h, DFT = 65 ± 10 μm.....	80
Tabulka 23: Nátěrové filmy pigmentované Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> na bázi alkydové a epoxidové pryskyřice, prostředí o pH = 2 a 12, 960 h, DFT = 65 ± 10 μm.....	81

## SEZNAM ROVNIC

Rovnice 1: Výpočet olejového čísla.....	44
Rovnice 2: Výpočet KOKP.....	44
Rovnice 3: Výpočet obsahu sušiny.....	45
Rovnice 4: Výpočet relativní povrchové tvrdosti.....	47
Rovnice 5: Výpočet odtrhové pevnosti.....	50

## SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

Zkratky	Vysvětlení
IDC	kyselina imidazoldikarboxylová
KOKP	kritická objemová koncentrace pigmentu
OKP	objemová koncentrace pigmentu
V	objem spotřebovaného oleje (ml)
$\rho$	hustota ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )
m	hmotnost (g)
S	obsah sušiny (%)
a	hmotnost prázdného víčka (g)
b	hmotnost víčka se vzorkem před vysušením (g)
c	hmotnost víčka po vysušení (g)
Q	poměr pevných částic v nátěrové hmotě
T	relativní povrchová tvrdost nátěrového filmu (%)
$t_1$	počet kyvů na nátěrovém filmu
$t_2$	počet kyvů na skleněném standardu
E	odtrhová síla (N)
d	průměr válečku (mm)
M	$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
DFT	tloušťka suchého nátěrového filmu ( $\mu\text{m}$ )
MEK	methyl ethyl keton
A	kohezní porušení v podkladu
A/B	adhezní porušení mezi podkladem a první vrstvou
B	kohezní porušení v první vrstvě
B/C	adhezní porušení mezi první a druhou vrstvou
C	kohezní porušení ve druhé vrstvě
C/Y	adhezní porušení mezi lepidlem a první vrstvou
$\beta_a, \beta_c$	tafelové směrnice [mV]
$C_R$	korozní rychlost [mm/rok]
$E_{\text{kor}}$	korozní potenciál [mV]
$I_{\text{kor}}$	korozní proudové hustoty [ $\mu\text{A}$ ]
$R_p$	polarizační odpor [ $\Omega$ ]
VOC	těkavé organické látky

# OBSAH

<b>ÚVOD.....</b>	<b>16</b>
<b>1 TEORETICKÁ ČÁST.....</b>	<b>17</b>
1.1 Korozí kovových materiálů .....	17
1.1.1 Elektrochemický mechanismus koroze .....	17
1.1.2 Druhy korozního napadení.....	18
1.1.3 Korozí pod organickým povlakem.....	19
1.2 Pigment .....	22
1.2.1 Bariérové pigmenty.....	22
1.2.2 Korozně-inhibiční pigmenty .....	24
1.2.3 Organické inhibitory koroze .....	29
1.3 Plniva.....	29
1.4 Filmotvorné látky .....	31
1.4.1 Selhání povlaku.....	31
1.4.2 Degradace organického povlaku.....	32
1.4.3 Faktory ovlivňující kvalitu povlaku.....	33
1.4.4 Typy pojiv.....	35
<b>2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....</b>	<b>42</b>
2.1 Cíle práce .....	42
2.2 Suroviny .....	42
2.3 Použité přístroje, zařízení a vybavení .....	43
2.4 Charakterizace pigmentů a pojiv na základě fyzikálně-chemických veličin .....	43
2.4.1 Stanovení olejového čísla .....	43
2.4.2 Stanovení hustoty pigmentu.....	44
2.4.3 Stanovení kritické objemové koncentrace .....	44
2.4.4 Stanovení obsahu sušiny .....	44

2.5	Příprava modelových nátěrových hmot .....	45
2.5.1	Formulace nátěrových hmot .....	45
2.5.2	Příprava modelových nátěrových hmot .....	46
2.6	Příprava vzorků pro korozní, mechanické a fyzikálně-chemické zkoušky .....	46
2.6.1	Aplikace vzorků na ocelové a skleněné panely .....	46
2.7	Hodnocení fyzikálně-mechanické odolnosti nátěrového filmu.....	47
2.7.1	Měření tloušťky suchého nátěrového filmu.....	47
2.7.2	Zkouška tvrdosti nátěru tlumením kyvadla podle Persoze .....	47
2.7.3	Buchholzova vrypová zkouška .....	48
2.7.4	Zkouška hloubením.....	48
2.7.5	Zkouška rychlou deformací – odolnost proti úderu.....	48
2.7.6	Zkouška ohybem.....	48
2.7.7	Mřížková zkouška.....	49
2.7.8	Odtrhová zkouška přilnavosti .....	49
2.7.9	Stanovení odolnosti nátěrového filmu vůči methyl ethyl ketonu .....	50
2.8	Stanovení čísla lesku .....	50
2.9	Elektrochemická technika lineární polarizace .....	51
2.10	Hodnocení vlastností nátěrových filmů pomocí zrychlených korozních zkoušek .51	
2.10.1	Korozní zkouška mlhou solného elektrolytu .....	51
2.10.2	Stanovení odolnosti vlhkým atmosférám s obsahem oxidu siřičitého.....	52
2.10.3	Zkouška odolnosti proti vlhkosti .....	52
2.10.4	Zkouška odolnosti vůči prostředí o různém pH.....	53
2.11	Hodnocení zrychlených korozních zkoušek.....	53
2.11.1	Hodnocení puchýřů v ploše panelu a v okolí zkušebního řezu.....	53
2.11.2	Hodnocení stupně koroze v ploše panelu a koroze zkušebního řezu.....	53
2.11.3	Hodnocení předpokládané životnosti nátěrových povlaků.....	54
<b>3</b>	<b>VÝSLEDKY .....</b>	<b>55</b>

3.1	Fyzikálně-chemické vlastnosti pigmentů a pojiv.....	55
3.2	Fyzikálně-mechanická odolnost nátěrových filmů .....	56
3.2.1	Zkouška tvrdosti nátěru tlumením kyvadla podle Persoze .....	56
3.2.2	Buchholzova vrypová zkouška .....	57
3.2.3	Vyhodnocení mechanické odolnosti, mřížkové zkoušky a odtrhové zkoušky ...	58
3.2.4	Vyhodnocení odtrhové a mřížkové zkoušky po 1440 h vystavení koroznímu prostředí .....	59
3.2.5	Vyhodnocení odolnosti vůči methyl ethyl ketonu .....	60
3.3	Výsledky stanovení čísla lesku .....	62
3.4	Elektrochemická technika lineární polarizace .....	64
3.5	Vyhodnocení cyklických korozních zkoušek.....	65
3.5.1	Vyhodnocení puchýřů, koroze v ploše panelu a koroze v řezu .....	65
3.5.2	Vyhodnocení koroze v ploše panelu a puchýřů v prostředích o různém pH .....	68
<b>4</b>	<b>DISKUZE .....</b>	<b>69</b>
4.1	Charakterizace pigmentů a pojiv.....	69
4.2	Fyzikálně-chemická a mechanická odolnost nátěrových filmů .....	69
4.2.1	Měření povrchové tvrdosti útlumem kyvadla podle Persoze.....	69
4.2.2	Výsledky Buchholzovy vrypové zkoušky .....	70
4.2.3	Mechanická odolnost .....	71
4.2.4	Odolnost proti působení MEK.....	72
4.3	Měření čísla lesku .....	73
4.4	Elektrochemická technika lineární polarizace .....	73
4.5	Cyklické korozní zkoušky.....	74
4.5.1	Korozní zkoušky v prostředí mlhy solného elektrolytu.....	74
4.5.2	Korozní zkoušky v prostředí vlhkých atmosfér s obsahem SO <sub>2</sub> .....	76
4.5.3	Korozní zkoušky odolnosti proti vlhkosti.....	78
4.5.4	Korozní zkouška odolnosti prostředím o různém pH .....	79

4.5.5	Hodnocení životnosti nátěrových povlaků .....	81
<b>5</b>	<b>PŘÍNOSY BAKALÁŘSKÉ PRÁCE.....</b>	<b>83</b>
<b>6</b>	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>84</b>
<b>7</b>	<b>POUŽITÁ LITERATURA.....</b>	<b>85</b>
<b>8</b>	<b>PŘÍLOHY .....</b>	<b>90</b>

## ÚVOD

Ocelové konstrukce mají výborné mechanické vlastnosti a dají se také velmi dobře recyklovat, proto získali nenahraditelné místo v průmyslu, stavebnictví, námořní dopravě a dalších odvětvích. Běžné oceli však velmi rychle podléhají korozi. Koroze je degradace materiálů způsobená chemickými reakcemi s okolním prostředím. Působením koroze se mění nejen vzhled materiálu, ale také jeho mechanické vlastnosti. Existuje více způsobů, jak ochránit ocel před korozi, nebo alespoň zpomalit její průběh. Hned prvním aspektem je technické řešení. Je třeba konstrukci navrhnout tak, aby nedocházelo k zadržování vody v záhybech, nebo se vyhnout vodivému spojení dvou různých kovů. Pro konstrukci můžeme zvolit materiál, který v daném prostředí korozi nepodléhá, jako například korozivzdornou ocel, nebo hliník. Tento způsob je však často nevyhovující kvůli vysoké pořizovací ceně nerez oceli, nebo nedostatečným mechanickým vlastnostem hliníku. Další možností je pokrytí ocelové konstrukce jiným kovem, jako je chrom, nikl, nebo zinek. [1] Velmi rozšířená je technologie pozinkování, ta se poprvé objevila v 19. století v Evropě v podobě namáčení panelů do roztaveného zinku. [2] Nejběžnějším způsobem ochrany jsou však nátěry na bázi organických hmot. Použitím různého druhu filmotvorné látky, pigmentu a plniva můžeme získat nátěr nejlépe vyhovující požadavkům na jeho antikorozi, ale také mechanické, nebo tepelné vlastnosti. V dnešní době se klade čím dál větší důraz na environmentální dopady technologií, a to platí i pro nátěrové hmoty. Od pigmentů s obsahem olova a chromu se již ustoupilo a do popředí zájmu se dostávají vodou ředitelné disperzní systémy, jelikož se při jejich aplikaci neuvolňují těžké organické látky, které mohou působit negativně na lidské zdraví atp. [3] Ohled musíme brát také na pořizovací a provozní náklady ochranného povlaku po celou dobu jeho životnosti.



# 1 TEORETICKÁ ČÁST

## 1.1 Koroze kovových materiálů

### 1.1.1 Elektrochemický mechanismus koroze

U ocelových materiálů je základním prvkem elektrochemické koroze oxidace železa na železnatý kation. K průběhu této reakce je nutná přítomnost elektrolytu, akceptoru elektronů a vodivého spojení. Vodivé spojení poskytne kov samotný. Nejběžnějším elektrolytem je voda, chemicky čistá voda sice není elektrolyt a samotná nezpůsobuje korozi, ale v praxi obsahuje celou řadu rozpuštěných iontů a plynů, kde s korozi nejvíce spojené jsou  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  a další. Akceptorem elektronů je nejčastěji ve vodě rozpuštěný kyslík, ale v silně kyselém prostředí se jím může stát i vodíkový kation.

Elektrochemický mechanismus koroze se skládá ze dvou poloreakcí, jež jsou komplementárně spojené. Jelikož železo je kov neušlechtilý, jeho redukci s přírodních minerálů a výrobou ocelí ho stavíme do nestabilní pozice čistého kovu. Přirozeně se pak snaží dostat zpět do stavu termodynamicky výhodnějšího a oxidovat se na železnaté ionty podle rovnice 1. Tato reakce se nazývá anodickou.



Aby však tato reakce byla možná, musí probíhat i katodická poloreakce, při které se vzniklé elektrony odebírají. Obecně zde dochází ke spotřebování elektronů uvolněných při oxidaci železa. Nejčastěji probíhá redukce kyslíku za přítomnosti vody, jak vidíme na rovnici 2, přičemž reakce se může účastnit pouze kyslík rozpuštěný ve vodě.



Pokud se pohybujeme v silně kyselém prostředí, může se akceptorem elektronů stát i vodíkový kation, jak ukazuje rovnice 3.



Vznikající vodík se pak může absorbovat do kovu a způsobovat další druhy koroze. V praxi nás však nejvíce zajímá koroze kyslíkovou depolarizací v neutrálním prostředí, jelikož se nejčastěji snažíme ochránit ocelové konstrukce vystavené atmosférickým vlivům. Limitujícím faktorem koroze se pak stává rychlost transportu kyslíku ke katodě.

Produkty katodické a anodické reakce pak spolu na rozhraní katody a anody reagují a vznikají korozní zplodiny. Primárně se jedná o hydroxid železnatý, který je dále oxidován vzdušným kyslíkem na hydroxid železitý, který pak tvoří různé hydratované oxidy. Souhrnnou rovnicí koroze pak ukazuje rovnice 4.



Při korozní ochraně využíváme těchto znalostí a snažíme se potlačit buď anodickou reakci, katodickou reakci, nebo zabránit transportu elektronů z anody na katodu. [4]

### 1.1.2 Druhy korozního napadení

Koroze se může projevit různými způsoby. Lze ji podle rozsahu poškození a mechanismu působení rozdělit na několik typů. Rovnoměrná koroze probíhá v případě, kdy je styk kovu s elektrolytem homogenní, tedy koncentrace depolarizátoru je na celé styčné ploše stejná a povrch kovu nevykazuje defekty, nebo výskyt cizích objektů. Výsledek takové koroze je pak rovnoměrný úbytek kovu a jeho přeměna na korozní zplodiny po celé ploše. Tento druh není strukturálně nebezpečný a způsobuje pouze estetické vady.

Závažnější jsou nerovnoměrné druhy korozního napadení, které bývají často obtížně odhalitelné a mohou způsobit strukturální selhání ocelového prvku. Například štěrbinová koroze nastává v případě, kdy má část kovového povrchu snížený přístup ke kyslíku. Častými případy jsou závity šroubu, snýtované panely či kov pod těsněním. Na takovýchto místech se kyslík při katodické reakci rychle spotřebuje a díky snížené koncentraci se zde vytvoří koncentrační článek, kde bude docházet k oxidaci železa, funkci katody zaujme nejbližší okolí štěrbin, kde bude docházet ke kyslíkové depolarizaci. Dále se může vyskytnout bodová koroze, která probíhá nejčastěji na pasivovaných materiálech, jako hliník, nebo některé korozivzdorné oceli. Pokud je v atmosféře přítomna látka schopná lokálně porušit pasivní vrstvu, dojde na tomto místě ke vzniku koncentračního článku podobně jako u koroze štěrbinové. Vytvoří se důlek, jehož vnitřní část se pro nedostatek kyslíku stane anodou a koroze dále probíhá pouze uvnitř důlku. Pokud jsou v atmosféře navíc přítomné chloridy, díky své mobilitě proniknou do důlku, zabrání tvorbě nerozpustných zplodin, které by zpomalily korozi a agresivita prostředí uvnitř důlku se dále zvyšuje. Velmi nebezpečným typem napadení je mezikrystalová koroze, ta se může vyskytovat například u legovaných korozivzdorných ocelí. Tyto oceli jsou před korozí chráněny zvýšeným obsahem chromu, který napomáhá vzniku pasivní vrstvy. Pokud však taková ocel projde teplotním šokem, může dojít k precipitaci

karbidu chromu mezi zrna. Oblasti při okrajích zrn jsou o tento chrom ochuzené podléhají zvýšené korozi, jelikož ztrácí schopnost pasivace, koroze se v tomto případě šíří na hranicích zrn. Tento druh koroze je obtížně pozorovatelný a snižuje pevnost materiálu. Určitou obdobou mezikrystalové koroze je transkrystalová koroze, která napadá nejčastěji nerezovzdorné austenitické oceli, v těchto ocelích je austenit stabilizován přítomností niklu. Austenitické nerez oceli vykazují vysokou odolnost vůči korozi, ale v prostředí o vysoké koncentraci chloridů může dojít ke vzniku koroze, která se šíří uvnitř zrn. Takovou korozi nejčastěji provází korozní praskání. Trhlina se pak v zrně šíří podél krystalové roviny a na hranicích zrn může měnit svůj směr v závislosti na směru krystalových rovin v zrnech. [5] Bimetalická koroze je jev, který urychluje korozi kovu. Pokud vodivě spojíme dva různé kovy, ten ušlechtilejší bude vykazovat mnohem menší snahu se rozpouštět, zaujme tedy funkci katody a urychlí tím korozi méně ušlechtilejšího kovu. Stejný jev nastane i v případě, že bude přítomen nekovový vodič, například uhlík ve formě grafitu, nebo sazí. Bimetalické korozi se dá v mnoha případech vyhnout správným konstrukčním řešením. Poslední ve výčtu je korozní praskání. Není přímo typem koroze, ale je to hlavní důvod, proč se snažíme zabránit korozi kovů. Některé druhy korozního napadení, jako například mezikrystalové, nebo bodové zčásti snižují pevnost materiálu v místě svého vzniku. Pokud je pak například bodovou korozi napadený kov navíc permanentně zatížen, může dojít ke vzniku prasklin, které se v kombinaci s postupující korozi šíří rychleji a může dojít k nečekané deformaci. [6]

### **1.1.3 Koroze pod organickým povlakem**

Jak již bylo uvedeno, k ochranně oceli před atmosférickou korozi je nejčastěji využívána protikorozní ochrana na bázi organických povlaků. Ty však korozi nezabrání úplně, a i pod těmito povlaky budou probíhat korozní děje. Koroze pod organickými povlaky může nabývat různých podob v závislosti na kvalitě povlaku, vlastnostech vnějšího prostředí a vzájemným působením mezi pojivem a podkladovým kovem. Nejběžnějšími projevy koroze pod organickým povlakem jsou puchýře, blesková koroze, nitková koroze a katodické podkorodování.

#### **1.1.3.1 Vznik puchýřků**

Puchýřek vzniká, jestliže se lokálně nátěr oddělí od povlaku. Pokud bude tento prostor obsahovat vodu s rozpuštěnými solemi, vznikne tak prostředí s vodivým elektrolytem. Okraj kovu pod puchýřkem se pak stane katodou, jelikož skrze nátěr difunduje kyslík a jeho největší koncentrace tím pádem bude těsně pod jeho povrchem. Při korozi pak vzniká množství

korozních zplodin, které dále odtrhávají povlak od povrchu kovu a puchýřek se zvětšuje. Puchýřek může vzniknout a rozšiřovat se více způsoby.

Puchýřek může vzniknout již při tvorbě povlaku. Pokud je nátěrová hmota nevhodně nanesena, nebo připravena, mohou být ve vzniklém filmu přítomny bublinky vzduchu, nebo jiného plynu. Pokud se takové bublinky vyskytnou při povrchu kovu, mohou být zdrojem koroze.

Pravděpodobně nejčastějším zdrojem puchýřků je osmóza. Veškeré nátěrové hmoty obsahují ve větší, nebo menší míře ve vodě rozpustné složky. Když pak voda proniká nátěrem, dochází k jejich rozpouštění a vzniku roztoků. Jestliže molekuly, nebo ionty rozpuštěné ve vodě nejsou schopné procházet skrze nátěrovou hmotu, bude mít roztok snahu se zředit a voda z okolí začne difundovat dovnitř nátěrové hmoty. Tímto jevem bude tlak pod povrchem stále růst, až překoná adhezní síly mezi kovem a nátěrem a vznikne puchýřek. Aby byl tento jev uskutečnitelný, musí být nátěr semipermeabilní, jinak by vzniklý roztok pouze difundoval ven. Rychlost osmózy může být zvýšena rozdílem elektrických potenciálů na opačných stranách vrstvy nátěru. Tento jev se nazývá elektro-osmóza a pohyb vody do puchýře pak závisí hlavně na velikosti rozdílu těchto potenciálů. [7]

Pokud nátěrová hmota obsahuje směs rozpouštědel a méně těkavé rozpouštědlo je obsaženo ve výrazně nižší koncentraci, může nastat případ, kdy se níže vroucí rozpouštědlo odpaří a viskozita nátěru bude natolik velká, že méně těkavé rozpouštědlo svým odpařením zanechá dutiny, ty pak mohou být zdrojem puchýřků. Další variantou tohoto mechanismu je případ, kdy je méně těkavé rozpouštědlo navíc hydrofilní. Pokud vystavíme nátěr působení atmosférických vlivů před odpařením rozpouštědla, začne voda difundovat do zbytků rozpouštědla a koroze je tím urychlena.

Pokud se v nátěru vyskytne pór procházející jeho celou tloušťkou až ke kovu, očekává se, že v tomto místě ke vzniku puchýřku dojít nemůže, jelikož zde nemůže působit osmotický tlak. Bylo však prokázáno, že k tomu dochází. V místě takové vady totiž dojde ke korozi a vzniku korozních zplodin, které mají semipermeabilní charakter a umožní tím další transport korozních médií dovnitř puchýřku. Oxidací vzniklých korozních zplodin se v místě vady sníží koncentrace kyslíku a vznikne zde anodická oblast. Koroze postupuje dále a puchýřek se tak rozšiřuje.

Puchýřky mohou také vzniknout na hranici vrypu. Odhalený povrch kovu na místě vrypu se díky velkému přístupu kyslíku stane anodou a začne korodovat, a to nejsilněji na

hranici nátěru. Pokud má nátěr vysokou adhezi k podkladu, nedojde k podkorodování v celé ploše, ale pouze v jednom bodě a z tohoto bodu osmózou, nebo postupným zvyšováním objemu korozních zplodin a vyšším přístupem korozních médií vznikne puchýřek.

### **1.1.3.2 Blesková koroze**

Při použití vodou ředitelných nátěrových hmot je velmi důležitá co nejkratší doba zasychání. Pokud nanesený film zasychá v prostředí o vysoké relativní vlhkosti, dochází k rozpouštění železnatých iontů ve vodě a jejich postupné difuzi k povrchu filmu, kde působením vzdušného kyslíku oxidují a zbarví povrch nátěru hnědo-oranžovými skvrnami. Pokud nátěr zasychá dostatečně rychle, zastaví se difuze železnatých iontů k povrchu. Tento druh koroze je pouze estetickou záležitostí, ale je možné mu předcházet například použitím různých inhibitorů. Vhodná je například přítomnost vodního skla.

### **1.1.3.3 Nitková koroze**

Nitková koroze je další spíše estetický kaz, zabírá velmi malé plochy a neproniká do hloubky kovu. Nastává zejména v případě, že je organický povlak velmi dobře přilnut k podkladu, tlak vznikajících korozních zplodin pak není dostatečně silný, aby vytvořil puchýřek a koroze se šíří pouze v jednom směru a vznikají tím vlákna. Při velmi intenzivním šíření a dostatkem času může nitková koroze přejít až v rovnoměrnou. Iniciátorem takové koroze je nečistota pod nátěrem a urychlujícím faktorem je vysoká relativní vlhkost nad povlakem.

### **1.1.3.4 Katodické podkorodování**

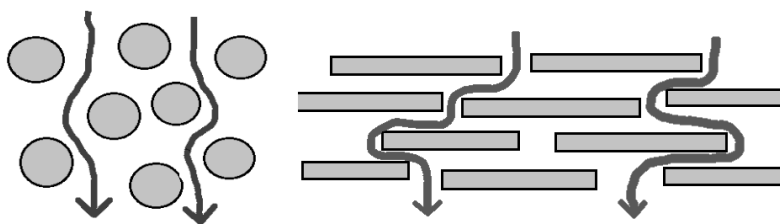
U staveb a struktur, které jsou trvale vystaveny elektrolytu, jako například lodě, či podzemní potrubí, je velmi těžké zajistit ochranu pouze pomocí nátěru, proto se často používá katodické ochrany pomocí vnějšího vloženého napětí, nebo vodivého spojení s méně ušlechtilým kovem, například zinek, nebo hořčík, jež učiní chráněný kov katodou. Takže i v případě porušení povlaku nemůže být kov oxidován. V takovém případě bude na odhaleném povrchu kovu probíhat katodická depolarizace namísto jeho rozpouštění. Je zde ovšem riziko, že zvýšená koncentrace hydroxidových aniontů může porušit oxidickou vrstvu na povrchu kovu a také degradovat povlak samotný. Tyto procesy vedou ke ztrátě adheze a oddělení povlaku od kovu. Rychlost katodické delaminace je závislá na koncentraci kationtů v elektrolytu, které mohou vyvážit náboj hydroxidového aniontu. [4]

## 1.2 Pigment

Jelikož všechny filmotvorné látky jsou do jisté míry propustné solím, iontům a vodní páře, je nutné přidávat k těmto povlakům látky, které budou korozní děje inhibovat, takové látky nazýváme antikorozi pigmenty. Z hlediska antikorozi vlastností můžeme pigmenty rozdělit na čtyři základní skupiny. Bariérové pigmenty pasivně brání průchodu látek skrze vrstvu nátěru. Inhibiční pigmenty potlačují katodickou, nebo anodickou reakci. Chemicky působící pigmenty reagují s korozními médii na nerozpustné látky, nebo látky korozi nepodporující. Speciální kategorií jsou organické inhibitory koroze, které působí různými mechanismy a ukazují se být velmi účinné. Antikorozi pigmentů existuje celá řada a každý má své přednosti a oblasti využití.

### 1.2.1 Bariérové pigmenty

Aby mohly probíhat korozní děje je nutná přítomnost kyslíku a vody při povrchu kovu. Rychlost koroze je tedy závislá na rychlosti difuze těchto činitelů skrze nátěrovou hmotu a na tento aspekt cílí právě bariérové pigmenty. Ty mají charakter lamelárních částic, které jsou v ideálním případě orientované souběžně s povrchem kovu. Jejich antikorozi funkce je taková, že prodlužují difuzní dráhu vodě a kyslíku, jak ukazuje obrázek 1, a tím zpomalují katodický děj a zabraňují rozpouštění kovu do roztoku. Přítomnost lamelárních částic v nátěrové hmotě přináší také zlepšení mechanických vlastností nátěrové hmoty. Tyto pigmenty také zpomalují degradaci organického pojiva vlivem UV složky slunečního záření.



Obrázek 1: Porovnání bariérové schopnosti sférických a izometrických pigmentů.

#### 1.2.1.1 Sklo

Skleněné vločky lze velmi dobře využít jako bariérové plnivo do nátěrových hmot. Používají se nejčastěji skleněné částice o tloušťce kolem 5 mikronů a šířce i v řádech milimetrů. Jeho přítomnost vykazuje jednak zlepšené antikorozi vlastnosti, ale také vyšší odolnost vůči teplotním šokům. [8] Navíc je sklo levný a dostupný materiál.

### 1.2.1.2 Mastek

Chemickým složením se jedná křemičitan hořečnatý, který vykazuje vrstevnatou lamelární strukturu, což předurčuje jeho blokační účinky. Spolu s ostatními jíly podobných vlastností se využívá jako plnivo do nátěrových hmot, jelikož je levný, dostupný a vykazuje dobré antikorozi vlastnosti. Mastek a jiné vrstevnaté křemičitany jako zeolity, nebo montmorillonit mohou ale plnit i funkci aktivních inhibitorů koroze. Organické inhibitory koroze jsou velmi účinné, ale rychle se z nátěru vymývají. Adsorpcí organických inhibitorů, například kyselina imidazoldikarboxylová (IDC) na strukturu mastku je můžeme stabilizovat a zvýšit antikorozi ochranu nátěru oproti použití mastku, nebo IDC ve formulaci samostatně. [9]

### 1.2.1.3 Modifikovaný grafen

Grafen je dvoudimenzionální modifikace uhlíku, která dosahuje tloušťky jednoho atomu. O grafen je obrovský zájem v mnoha oblastech výzkumu. Vlastnosti, které jej dostali do popředí zájmu v oblasti antikorozi ochrany je elektrická vodivost, neprostupnost vůči vodě, kyslíku a chloridům, možnost adice různých funkčních skupin na jeho povrch a velká pevnost a mechanická odolnost. Díky velmi malé tloušťce molekul grafenu je možné pozorovat vynikající blokační schopnosti již při nízkých koncentracích a velice tenkých vrstvách. Připravit grafen v průmyslových podmínkách je ale velmi náročné, proto se častěji používá grafen oxid, který je jednodušší na přípravu, a navíc je možno navázat další aktivní skupiny na karboxylové, karboxylové a hydroxylové skupiny, které se v matici grafen oxidu vyskytují. Další výhodou grafen oxidu oproti grafenu je, že karboxylové a hydroxylové skupiny jsou schopny se deprotonovat a vytvořit anionty, které následně odpuzují korozi urychlující chloridy, nebo sírany. Kromě bariérové ochrany může grafen oxid poskytovat katodickou ochranu kovu, jelikož funkční skupiny mohou přijmout elektron a účinkovat tím jako depolarizátory místo kyslíku. Díky elektrické vodivosti grafen oxidu je možné ukotvit jeho paralelní polohu vůči kovu pomocí elektrického pole, což zajistí maximální difuzní dráhu pro vodu a kyslík. [10], [11]

Zcela jinou úroveň, na které může grafen oxid zabraňovat korozi jsou samohojící nátěry, které jsou mimořádně účinné, dojde-li k mechanickému poškození vrstvy nátěru, jako jsou vřepy, nebo vměstky. Modifikovaný grafen oxid zde funguje jako nosič aktivních látek, které mohou v případě porušení nátěru buď urychlit pasivaci odhaleného kovu, nebo uvolnit korozi inhibiční látky. Příkladem prvního je silanizovaný trimer anilinu na grafen oxidu, ten v případě započetí anodické reakce funguje jako akceptor elektronů a vzniklé produkty urychlí vznik

oxidu železitého a železatoželezitého na povrchu kovu. [12] Příkladem samohojícího nátěru s korozně inhibičními vlastnostmi je benzimidazol navázaný na grafen oxidu, v případě porušení nátěru dojde k uvolnění benzoimidazolu a tvorbě jeho komplexu s železnatými ionty. Tento komplex vytvoří ochranný film, který brání průniku solí a vody k povrchu kovu. [13]

#### **1.2.1.4 Kovový hliník**

Ačkoliv je hliník méně ušlechtilý kov než železo, nemůže působit katodickým mechanismem, jelikož se velmi dobře pasivuje. Hliníkové šupinky však fungují bariérovým mechanismem. Hliník tvoří z hydroxidovými ionty převážně rozpustné komplexní sloučeniny v závislosti na pH, nehodí se proto jako základní nátěr. Oproti zinku však mají nátěry na bázi hliníku větší odrazivost záření, proto se využívá jako vrchní nátěr u objektů, které jsou náchylné na zvýšení teploty, jako jsou plynová potrubí, nebo nádrže na paliva. Používá se také ve formě vloček v kombinaci s práškovým zinkem, protože je velmi dobře elektricky vodivý a udržuje tak déle vodivé spojení mezi ocelí a zinkem, které je pro jeho funkci nutné. Vyrábí se suchým, nebo mokřím mletím hliníkových fólií, nebo drceného hliníku. [4], [14]

### **1.2.2 Korozně-inhibiční pigmenty**

Kromě prostého zpomalení transportu korozních médií k povrchu kovu můžeme k ochraně kovu využít i chemických reakcí pigmentů a elektrochemických pochodů. Inhibiční pigmenty se na rozdíl od bariérových aktivně účastní chemických, nebo elektrochemických reakcí a tím mohou kov chránit i v případě drobného porušení ochranného povlaku. Tyto pigmenty pak působí na anodickou, nebo katodickou část korozního děje, nebo poskytují reakční produkty, které zpomalují korozi. Většina pigmentů se neomezuje pouze na jeden mechanismus ochrany, ale kombinuje jich více najednou, proto je někdy náročné rozlišit, zda pigment působí katodicky, či chemicky. Vždy je však jedna ze složek ochrany dominantnější a podle této budou v následujících kapitolách pigmenty rozděleny.

#### **1.2.2.1 Katodicky působící pigmenty**

Tyto pigmenty zpomalují rychlost koroze skrze katodickou reakci. Častým způsobem je reakce pigmentu s hydroxidovými anionty, vzniklými kyslíkovou depolarizací na nerozpustné produkty, které zabrání dalšímu transportu kyslíku ke katodě. Další možností je přímá redukce pigmentu a vznik nerozpustné složky, nebo reakce pigmentu s ionty železa. V této kategorii se vyskytují zejména kovy méně ušlechtilé než železo, ale také křemičitanové pigmenty.



### 1.2.2.1.1 Kovový zinek

Jelikož je zinek méně ušlechtilý kov než železo, jeví větší snahu se oxidovat, a tím přejímá funkci anody a zabraňuje rozpouštění železného podkladu a vzniku koroze. Aby byl tento mechanismus ochrany možný, musí být zinek vodivě spojený s kovovým podkladem. Jelikož máme zinkový prach rozptýlený v organické hmotě, musí být jeho koncentrace dostatečně vysoká, aby byly částice ve vzájemném kontaktu. Zinkové nátěry proto obsahují zinek v koncentracích blízkých se KOKP. Velkou výhodou zinku jako aktivního pigmentu je jeho schopnost zacelit svými korozními zplodinami i mechanické poškození, jako například vrypy. Mechanismus ochrany u zinkových nátěrů můžeme rozdělit na čtyři fáze.

Ihned po vytvrzení pojiva a vystavení nátěru atmosférickým podmínkám nastává fáze aktivace. Kvůli vysokému obsahu zinku jsou nátěry velmi porézní a zprvu umožňují snadný průchod korozních médií. Jakmile dojde ke kontaktu elektrolytu s povrchem kovu, započnou elektrochemické pochody, zinek se začne oxidovat na zinečnaté kationty a na povrchu podkladového kovu dochází ke kyslíkové depolarizaci a uvolňování hydroxidových iontů. Dva důležité pochody v této fázi jsou jednak zvětšování aktivního povrchu kulových částic zinku a také vznik korozních zplodin, které ucpávají volný prostor v celé tloušťce nátěru. Jedná se jednak o hydroxid, oxid, ale také uhličitán zinečnatý vzniklý karbonatací hydroxidu. Rychlost koroze se v této fázi rapidně snižuje díky dvěma procesům. Zvětšováním poměru povrchů zinek/kov se snižuje korozní potenciál a vznikem korozních zplodin se začíná projevovat bariérový efekt. Zde se také projeví zinek jako chemicky působící pigment, jelikož vznikající hydroxidy, uhličitany a oxidy jsou alkalické povahy. Ty jsou schopné neutralizovat kyselé látky a činí zinkové nátěry mimořádně účinné v kyselých průmyslových atmosférách.

Jakmile dosáhne aktivní povrch zinkových částic svého maxima, nastane fáze katodické ochrany, která se nyní projevuje nejsilněji, jelikož zinek a kov jsou stále vodivě spojené a díky korozním zplodinám se výrazně zpomalila difúze korozních činitelů k povrchu kovu. Fáze katodické ochrany trvá nejdéle pár měsíců. Při rozpouštění zinku dojde po určité době k přerušení jeho vzájemného kontaktu s kovem a zinek už nemůže zaujímat funkci obětované anody. Tuto fázi nazýváme bariérovou fází. Jedinou ochranou kovu před korozí jsou nyní reakční zplodiny zinku, které zabraňují přístupu vody, kyslíku atd. k povrchu kovu. Tato fáze zabírá 5 až 20 let životnosti nátěru. V momentě, kdy se na povrchu kovu nahromadí dostatek korozních činitelů a započne koroze samotného kovu, nátěr se začíná odlupovat a vznikají puchýřky. Tato fáze selhání se na venek projeví skvrnami červené rzi, která proniká nátěrem.

[11]

Účinnost zinkového nátěru je možné zvýšit přidavkem hořčíkového prachu, který jako méně ušlechtilý kov než zinek, urychlí fázi aktivace a zlepší tím zacelení pórů v nátěru. Výroba práškového zinku je energeticky náročná, spočívá v odpaření kovového zinku pod inertní atmosférou, atomizací jeho par a následnou řízenou kondenzací. Zinek je také toxický pro vodní organismy a díky vysokým nákladům na výrobu a toxicitě vznikají snahy nahrazovat alespoň část obsahu zinku jinými pigmenty. Například při použití lamelárních částic z nerezové oceli lze snížit obsah zinku při zlepšení antikoročních vlastností nátěru. [16] Dalším trendem ve vývoji zinkových nátěrů je například kombinace z grafen oxidem, nebo vodivými polymery. Jelikož se jedná o elektricky vodivé lamelární částice, usnadňují přenos náboje ze zinku na kov a zlepšují tím katodickou ochranu kovu. Nahrazením části zinku za grafen, polyanilin, nebo polypyrrol je možné zvýšit antikoroční účinnost při nižším obsahu zinku. [11], [17]

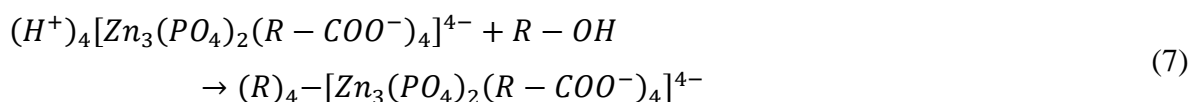
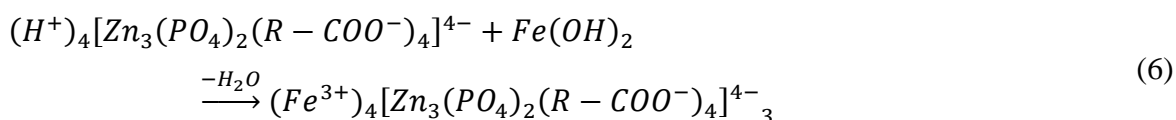
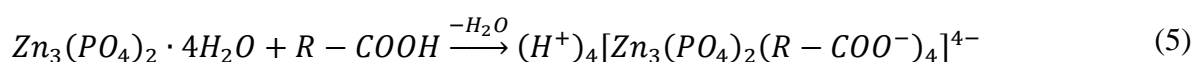
### **1.2.2.2 Anodicky působící pigmenty**

Anodicky působící pigmenty zabraňují, nebo zpomalují rozpouštění kovu. Nejčastěji urychlují tvorbu směsných oxidů železa na povrchu anody a tím zabrání uvolňování dalších iontů železa do roztoku. Jedním ze zástupců této skupiny jsou molybdenanové pigmenty. Ty jsou schopny tvořit nerozpustné komplexy s železitými ionty a tím pokrývají anodickou oblast kovu korozně-inhibiční vrstvou a tyto komplexy jsou stabilnější než sírany a chloridy železnaté, molybdenany jsou tedy účinné i v prostředí síranových a chloridových iontů. Křemičitanové pigmenty obsahují vápenaté, či zinečnaté ionty vázané ve struktuře oxidu křemičitého a jiného oxidu. V případě borokřemičitanů se jedná o oxid boritý a u fosfokřemičitanů o oxid fosforečný. Hlavní oblast působení těchto pigmentů je v zásadité oblasti pH. Vápenaté a zinečnaté kationty jsou schopny tvořit s kyselými skupinami pojiva mýdla, která vytvářejí pasivační vrstvu na povrchu kovu. Ta chrání kov v anodické i katodické oblasti a jejich účinnost je srovnatelná s fosforečnanem zinečnatým. Pigmenty na bázi boritanů účinkují jednak anodickou pasivací a jednak díky svému alkalickému charakteru mohou neutralizovat agresivní látky z prostředí a tím zvýšit účinnost ochrany v první fázi. Jedná se například o boritan barnatý. [4]

#### **1.2.2.2.1 Fosforečnanové pigmenty**

Nejpoužívanější z řady fosforečnanů je fosforečnan zinečnatý, ale podobné antikoroční účinky mají téměř všechny fosforečnany dvojmocných kovů. V nátěru se fosforečnan zinečnatý vyskytuje ve formě dihydrátu, nebo tetrahydrátu. Výroba fosforečnanu zinečnatého spočívá ve srážení zinečnatých solí kyselinou fosforečnou, nebo rozpustnými fosforečnany. Vzniká tak tetrahydrát, který je sušením možné převést na dihydrát. Vlastní mechanismus antikoroční ochrany spočívá v hydrolýze fosforečnanů a tvorbě nerozpustných komplexů se železem

na povrchu podkladového kovu, jak ukazuje rovnice 6. Tyto komplexy pak znemožňují přístup korozním médiím. Hlavní oblast účinnosti je v anodické oblasti, ale vzniklé komplexy pokrývají celou styčnou plochu nátěru a kovu. Korozně ochranné vlastnosti jsou závislé na míře hydrolyzy fosforečnanu, proto je velmi vhodný do průmyslových oblastí, ve kterých je zvýšená koncentrace oxidu siřičitého, rozpustnost fosforečnan totiž stoupá s klesajícím pH. Tvorba komplexů není omezena jen na železo, pokud máme v pojetí přítomné karboxylové kyseliny, nebo hydroxylové skupiny, může dojít ke vzniku komplexních kyselin a dále jejich solí, nebo esterů, což způsobí zesíťování celé struktury, k těmto reakcím dochází podle obecných rovnic 5 a 7.



Výsledkem toho je vyšší adheze nátěru vůči podkladu. Jednoznačnou nevýhodou fosforečnanových pigmentů je nižší účinnost ihned po aplikaci nátěru, jelikož přítomný fosforečnan ještě není rozpuštěný a nemůže proto vytvářet inhibiční komplexy. Tuto slabinu lze však posílit přidávkem malého množství jiného, nejčastěji organického inhibitoru koroze. Organické antikoroziční látky jsou totiž často velmi účinné, avšak oproti anorganickým pigmentům se z nátěru rychleji vymývají a ztrácí účinnost. Můžeme například použít kombinaci fosforečnan zinečnatý a benzotriazol, tím se sníží nevýhody obou inhibitorů. [18] Poměrně novinkou jsou také hořečnaté sole oxy-amino-fosfátu. Ty vykazují při nižších dávkách vyšší účinnost než fosforečnan zinečnatý, chroman zinečnatý, nebo dokonce nátěry s vysokým obsahem zinku. Jsou také použitelné ve vodou ředitelných nátěrových systémech. [19]

#### 1.2.2.2.2 Chromanové pigmenty

Chromany přítomné v nátěru jsou velmi účinnými antikorozičními pigmenty. V prvních fázích účinku dochází k absorpci chromanových aniontů na povrch kovu a poté k postupnému vzniku velmi stabilních směsných oxidů železitých a chromitých. Pasivovaný povrch kovu pak nejvíce snahu rozpouštět se na železnaté kationty. Pokud použijeme chroman zinečnatý, projeví se navíc katodická ochrana zinečnatého kationtu. Použití chromanů je však značně omezeno kvůli akutní toxicitě i karcinogenitě šestimocného chromu.

### 1.2.2.3 Chemicky působící pigmenty

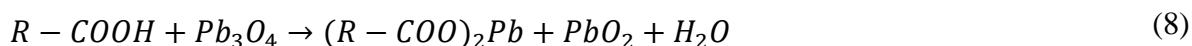
Pigmenty v této kategorii působí nejčastěji tak, že reagují s korozními médii za vzniku nerozpustných látek, které pak snižují rychlost difuze korozního prostředí k povrchu kovu, nebo jiným způsobem snižují agresivitu korozního prostředí. Různé iontově výměnné látky mohou fungovat jako antikorozi pigmenty. Používají se vápenaté katexy nanesené na částicích inertního nosiče. V přítomnosti kyselého prostředí dochází k uvolňování vápenatých iontů výměnou za oxoniové kationty. Tyto pigmenty tak udržují zásadité pH a uvolněné vápenaté ionty vytvářejí ochrannou vrstvu na povrchu kovu. Dnes již historickou záležitostí je *orto*-olovičitan vápenatý. Díky vysoké rozpustnosti a silně alkalickému pH je výborným antikorozi pigmentem, který chrání povrch kovu jednak vznikem nerozpustných sloučenin vápníku, ale také podporuje srážení hydroxidu železnatého, čímž efektivně chrání povrch kovu v anodické i katodické oblasti a je také schopný neutralizovat agresivní korozní média. Tento pigment poskytuje účinnější ochranu než suřík. Díky vysoké rozpustnosti ve vodě je však velmi toxický zejména pro vodní organismy. Práškové olovo je také možné použít jako antikorozi pigment. Jeho oxidací vzniká alkalický oxid olovnatý a tvoří sraženiny s celou řadou agresivních látek, jako sírany, nebo chloridy. Je tedy vhodný do velmi agresivních průmyslových prostředí. [4]

#### 1.2.2.3.1 Oxid zinečnatý

Jedná se o typický oxidický pigment. Jeho hlavní účinek spočívá v jeho bazickém charakteru, je tedy schopný neutralizovat kyselé látky, které difundují nátěrem. Používá se především v kombinaci s jinými pigmenty, jako například fosforečnanem zinečnatým.

#### 1.2.2.3.2 Minium

Minium je minerál s českým názvem suřík. Z chemického hlediska se jedná o olovnatou sůl kyseliny olovičité  $Pb_2PbO_4$ . Průmyslová výroba byla prováděna dvoustupňovou oxidací práškového olova. V první fázi vzniká oxid olovnatý, který byl následně částečně zoxidován na *orto*-olovičitan olovnatý. Jako antikorozi pigment účinkuje několika mechanismy, ten nejvýraznější je vznik olovnatých mýdel. Jak ukazuje rovnice 8, reakcí minia s karboxylovými skupinami obsaženými v molekulách polymerního pojiva vznikají nerozpustná kovová mýdla, která mají lamelární tvar. Tato mýdla působí jednak bariérovým mechanismem, a také zvyšují mechanickou odolnost nátěru.



Nevýhodou je nutnost použití pojiva olejového typu jako alkydové pryskyřice, nebo v minulosti lněný olej. Dnes se využívají pojiva založená na jiné bázi, proto je použití minia omezeno. Přítomné olovnaté kationty působí také podobně jako zinečnaté katodickým mechanismem ochrany. Reagují se vznikajícími hydroxidovými anionty za vzniku nerozpustného hydroxidu a zabraňují tím dalšímu průniku kyslíku ke katodě. Výhodnou je také to, že soli olova jsou z velké části málo rozpustné látky, proto je použití minia vhodné do průmyslových atmosfér, jelikož tvoří sraženiny s chloridy, sírany a dalšími kyselými korozními médii. Díky výše zmíněným vlastnostem jsou nátěrové hmoty obsahující minium vhodné jako podkladové nátěry na plochy, které nejsou dokonale očištěné, jelikož minium reaguje s těmito nečistotami a poskytuje nerozpustné látky, které nezvyšují osmotický tlak pod nátěrem. Použití minia v nátěrových hmotách je dnes již značně omezeno jednak kvůli nutnosti použít olejová pojiva a také kvůli toxicitě olova a zvyšujícím se tlakům na environmentální udržitelnost.[4]

### 1.2.3 Organické inhibitory koroze

Mechanismem účinku organických inhibitorů je adsorpce na povrch kovu, kde vytvoří ochranný film, který zabrání přístupu vody. Jedná se o adsorpci částečně chemickou, částečně fyzikální. Účinné organické inhibitory obsahují heteroatomy, aromatická jádra, nebo konjugované dvojnásobné vazby. Volné elektronové páry heteroatomu, nebo  $\pi$ -elektrony dvojnásobných vazeb totiž interagují s neobsazenými d-orbitaly kovu a jsou tak důvodem silné chemisorpce k jeho povrchu. Příkladem takového inhibitoru je benzimidazol, který vytváří koordinační vazbu mezi atomem dusíku a železem. [20] Fyzikální adsorpce se vyskytuje u částic s nábojem, jako jsou Schiffovy báze, nebo kvartérní amoniové sole. Ukázalo se také, že i velikost molekuly ovlivňuje antikorozi vlastnosti. Větší molekuly jsou ze sterických důvodů lepší inhibitory. [21] Další kategorií jsou vodivé polymery jako polypyrrol, nebo polyanilín. Jejich mechanismem účinku je, že mohou nabývat více oxidačních stavů, svou redukcí pak pasivují povrch oceli a brání anodickému rozpouštění. Organické inhibitory se nejčastěji používají adsorbované na nosiči jako mastek, nebo grafen, ale je také možné nanést tenkou vrstvu přímo na chráněný kov. [22], [23]

### 1.3 Plniva

Účel plniv je dosažení optimální koncentrace pevných částic v nátěrové hmotě. Aby nátěr dosahoval požadovaných vlastností, je nutné určité množství pevného podílu. Kdyby byl tento podíl zastoupen pouze pigmentem, cena výsledného výrobku by byla mnohem větší a výsledný

efekt by neodpovídal nákladům na pořízení nátěru. Optimální koncentraci jednotlivých složek v nátěru je nutné zjistit na základě korozních zkoušek. Plniva se velmi často získávají povrchovou těžbou a je vyžadována jejich minimální úprava a produkce je tedy mnohem větší než v případě pigmentů. Plniva mohou také zlepšovat určité vlastnosti, například zvýšit smáčivost, otěruvzdornost, nebo odrazivost záření. Jedná se o látky jak přírodní, tak syntetické, nejčastěji anorganického původu. U plniv vyžadujeme nepestrý, ideálně bílý odstín, plniva se totiž nepoužívají pouze u antikoročních nátěrů, ale také u plastů, pryží, papíru a svrchních nátěrů, u kterých vyžadujeme definovaný barevný odstín a plnivo by jej nemělo ovlivnit. Plniva mají nejen zlepšovat funkční a technologické vlastnosti výrobku, ale v některých případech i vytvářet specifické vlastnosti, v takových případech se pojmy plnivo a pigment začínají prolínat.

Při aplikaci plniv do nátěrových hmot vyžadujeme dobrou dispergovatelnost, smáčivost, nehořlavost, nízký obsah nečistot, chemickou inertnost, teplotní stálost a nízkou navlhavost. Kromě velikosti a tvaru částic má na výběr vhodného plniva vliv hlavně jeho chemické složení, jelikož to má přímý vliv na antikoroční vlastnosti plniva. Důležité je mírně zásadité pH vodného výluhu, minimální obsah vodorozpustných solí, které by zvyšovaly osmotický tlak. Při použití plniv dosáhneme vyšší koncentrace pevných částic, což zlepšuje adhezi nátěru a také jeho tixotropní vlastnosti, díky kterým bude nátěr při aplikaci méně ztékát. [4]

Nejběžnějším plnivem v nátěrových hmotách je uhličitán vápenatý. Důvod, proč je uhličitán vápenatý tak rozšířený je hlavně jeho nízká cena, také neobsahuje krystalovou vodu, má nízkou hustotu a je dobře mísitelný s pojivy. Přírodním zdrojem uhličitánu je hlavně vápenec, křída a mramor. Přírodní surovina se upravuje drcením, mletím a následným třízením částic podle velikosti. Cílem je také snížit obsah nečistot alespoň pod 5 %. Syntetický uhličitán se vyznačuje vysokou čistotou, bělostí a má velmi jemné částice. Je však dražší, než přírodní vápenec. V oblasti nátěrových se využívá u základních antikoročních nátěrů. Na rozdíl od mastku je hydrofilní a může se použít na vodou ředitelné nátěry. Kromě vápence existují i další plniva, například magnezit neboli uhličitán hořečnatý, který v nátěrech může působit jako zhášedlo a je schopný absorbovat oxid siřičitý. Baryt je také hojně využívaným plnivem, jedná se o síran barnatý. Existuje také celá řada slíd, které se používají v průmyslu nátěrových hmot. Slídy se při mletí štěpí na částice lamelárního charakteru, a proto jsou velmi vhodným plnivem. Zvyšují nejen korozní odolnost, ale také otěruvzdornost a jiné mechanické vlastnosti. [4]

## **1.4 Filmotvorné látky**

Pojivo je hlavní složkou systému nátěrové hmoty. Pigmenty, plniva a aditiva jsou pak doplňující prvky, které mají zvýšit účinnost antikorozi ochrany, nebo kompatibilitu složek nátěrové hmoty. Hlavním mechanismem ochrany je u pojiva oddělení povrchu kovu od okolní atmosféry. Působí tedy jako bariéra, která brání přístupu vody, kyslíku a dalších korozních médií.

### **1.4.1 Selhání povlaku**

Abychom mohli identifikovat správnou funkci organického povlaku a dále formulovat nároky na jeho vlastnosti, musíme se blíže zabývat otázkami, na jakém principu fungují a jakými způsoby selhávají. Kromě níže zmíněných, které jsou blíže rozebrány se může jednat také o difuzi v blízkosti pigmentů, chemické reakce probíhající v pojivu, nebo teplotní závislost difuze látek.

#### **1.4.1.1 Difuze molekul**

Pokud na povrch kovu nanese vrstvu čistého laku, při vystavení korozním podmínkám je možné po čase pozorovat hnědé skvrny na povrchu povlaku a vznikající puchýře mezi povlakem a kovem. Toto je důkaz migrace molekul skrze vrstvu povlaku. Voda a kyslík pronikají povlakem k povrchu kovu, kde započne kyslíková depolarizace. Železo se oxiduje a železnaté ionty putují na povrch povlaku, kde jsou vzdušným kyslíkem oxidovány na železité. Neexistuje povlak, který by byl zcela nepropustný pro vodu, nebo plyny. Významnými ionty urychlující korozi jsou chloridové, nebo síranové, jelikož rozpouštějí pevné korozní produkty a zvyšují osmotický tlak pod vrstvou nátěru. Jednou z možností, jak zpomalit průchod takových iontů je, když pojivo obsahuje záporně nabitá centra, které pak chloridy a sírany odpuzují. Difuze vody do nátěru je však pro řadu pigmentů podmínkou jejich správné antikorozi účinnosti, například fosfátové pigmenty musejí být částečně rozpuštěny, aby mohly poskytovat korozně-inhibiční komplexy. [6]

#### **1.4.1.2 Adheze**

Velmi důležitou vlastností pojiva je míra adheze k podkladu. Vyšší adheze je nápomocná nejen při katodickém podkorodování, kde pomáhá zpomalit jeho průběh, ale také například při tvorbě puchýřků, které se u pojiva s malou adhezí snadno šíří. Kromě přímého vlivu na korozní děje také snižuje vliv mechanického poškození nátěru, které může vést k odhalení podkladového kovu a nevyhnutelné korozi. Pro zvýšení adheze je tedy před aplikací nátěru nutné kov důkladně očistit, ideálně také upravit například tryskáním, abychom nátěr

do kovu řádně zakotvili. Je také důležité nanášet co nejtenčí vrstvy, aby při zasychání nedocházelo k vzniku velkého vnitřního pnutí. Doba zasychání je také důležitá, příliš rychlým odpařením rozpouštědla může dojít k trhlinám a odloupávání nátěru.

#### **1.4.1.3 Hustota makromolekulární sítě**

Bylo zjištěno, že makromolekulární struktura pojiva není v celém objemu nátěru homogenní. Některá místa jsou velmi dobře zesíťovaná a hustota vazeb je vysoká, tato místa jsou velmi odolná vůči difuzi látek. Na druhou stranu však nátěr obsahuje i místa, kde nedošlo k úplnému zasíťování makromolekul, a právě tyto místa se časem stávají zdroji koroze, jelikož difuze látek je zde rychlejší. Na příklad tepelným namáháním mohou v takových místech vznikat dokonce mikrotrhliny, kterými látky migrují mnohem rychleji než při difuzi. [24]

#### **1.4.1.4 Porozita vzniklého filmu**

V pojivu mohou vznikat mikroskopické póry vlivem pohybu řetězců makromolekul, tento pohyb makromolekul se bude vyskytovat vždy nad teplotou skelného přechodu polymeru. Při posuzování možnosti vzniku pórů pak musíme brát v úvahu nejen druh polymeru a difundující látky, ale také teplotní režim, kterému bude nátěr podléhat. V nátěru mohou vzniknout také makroskopické póry při špatné dispergaci, nebo při překročení KOKP pigmentu. Porozita filmu hraje při antikorozi ochranně zásadní roli, protože rychlost pravé difuze pojivem je zanedbatelná oproti migraci látek makroskopickými póry, nebo trhlinami. [6], [25]

### **1.4.2 Degradace organického povlaku**

Pokud na kov naneseeme nátěrovou hmotu, ochráníme povrch kovu od působení vnějších vlivů. Tyto vlivy však budou stále přítomny a budou stejnou silou působit na samotný organický povlak, který bude nevyhnutelně degradovat. Povaha interakce pojiva s okolím se dá rozdělit na chemickou a fyzikální.

Při chemické interakci dochází k sorpci korozního média na povrch povlaku a následným reakcím s pojivem. Příkladem mohou být pojiva na olejové bázi v alkalickém prostředí, kde dochází k zásadité hydrolyze esterových vazeb. Mnohem významnějším činitelem je UV záření jako složka slunečního záření, jelikož má dostatečnou energii na rozložení chemických vazeb v pojivu. Veškeré vnější konstrukce jsou během dne neustále vystaveny působení UV záření, a proto je také největším původcem strukturálních změn v pojivu a ztráty ochranných vlastností. [26] K ochranně organického pojiva před působením UV záření se používají pigmenty, které toto záření buď pohlcují, ale lépe, odrážejí. Takové pigmenty jsou titanová běloba, nebo oxid zinečnatý. Při pohlcování záření pigmenty dochází



k uvolnění pohlcené energie v těsné blízkosti pigmentové částice a pojivo zde zrychleně degraduje.

Dalším zdrojem degradace jsou mikroorganismy. Ve vlhkých podmínkách jsou velkým problémem plísně, které kromě estetických problémů vylučují organické kyseliny a dlouhodobě snížené pH negativně působí na životnost nátěru, ale také na případné korozní pochody. Nejčastěji jsou napadány povlaky s obsahem olejů, protože ty jsou živinami pro plísně. U lodí, nebo podvodních staveb je obrůstání organismy také velkým problémem. Tyto organismy vytvářejí silné nánosy na povrchu nátěru a rozrušují ho uvolňováním agresivních látek. Problém, který není spojený s degradací, ale je z ekonomického pohledu významnější je zvýšený odpor vody a vyšší spotřeba paliva, proto se aplikují takzvané antivegetační nátěry, které zabráňují depozici organismů na povrchu nátěru.

Fyzikální degradace pak může být způsobena tepelnou roztažností kovu. Při periodických změnách teplot dochází k roztahování a smršťování ocelových konstrukcí, a to může v delším časovém horizontu vést k trhlinám v nátěru, které jsou přímou cestou pro korozní média. Pokud je nátěr vystaven působení vody při změnách teploty kolem 0 °C, může voda absorbovaná v nátěru zamrznat a způsobovat trhliny v nátěru. Botnání je také jev, který sice neovlivňuje chemickou strukturu polymeru, ale ovlivní jeho ochranné vlastnosti. Při absorpci některých látek do objemu polymeru dochází k částečnému rozpouštění polymeru, tento proces je sice vratný, ale způsobuje ztrátu tvrdosti polymeru a jeho zvýšenou plasticitu.

V pouštních oblastech je velkým problémem obroušování nátěrů, jelikož vítr obsahuje částice písku. Obroušení nátěru v malé míře nijak nezhorší jeho antikorozní vlastnosti, jelikož působí pouze na povrchu. Při písečných bouřích však dochází k úplnému obroušení až na podkladový kov a s přihlédnutím k velké míře kondenzace vlhkosti při změnách teplot z noci na den pak koroze postupuje velmi rychle. Nejúčinnější ochrana jsou metalické povlaky, například pozinkování. [6]

### **1.4.3 Faktory ovlivňují kvalitu povlaku**

#### **1.4.3.1 Úprava povrchu kovu**

Povrch je před aplikací nátěru často pokryt rzí, mastnotou, okujemi, prachem, nebo dokonce zbytky starého nátěru. Abychom zajistili maximální ochranu povrchu kovu a životnost nátěru, musíme jej dokonale očistit a řádně upravit. Při konzervaci, nebo před mechanickým opracováním se díly olejují, mastný povrch však brání přilnutí nátěru. K odmaštění můžeme použít organických rozpouštědel, čímž se vyhneme oplachování vodou a možné bleskové

korozí. Organické rozpouštědla ale neodstraní ve vodě rozpustné sole, navíc se dbá na emise VOC, proto se ve velkých výrobcích používá alkalických lázní, které odstraní nejen mastnotu, ale také sole, je však nutné následné opláchnutí vodou a rychlé vysušení, protože alkálie by nepříznivě působili na organické pojivo v nátěru. Prachové částice mohou také představovat problém, protože často obsahují anorganické sole. V přímoří to jsou chloridy a v průmyslových oblastech sírany a při aplikaci nátěru zůstanou tyto sole na povrchu kovu a za přítomnosti vody pak budou urychlovat korozí pod nátěrem.

Často je potřeba nanést ochranný povlak na ocelové prvky, které jsou pokryty okujemi. Kompaktní a homogenní vrstva okují poskytuje solidní antikorozi ochranu, ale reálně jsou okuje rozpraskané a odlupují se od povrchu kovu. Rozpraskání je způsobeno jednak malou tepelnou roztažností oproti kovu a také při válcování, nebo jiné manipulaci dochází k zalisování okují do kovu a jejich deformaci. Prostor mezi okujemi a kovem pak začíná korodovat kvůli vzniku koncentračních článků a korozní zplodiny ještě více odlupují okuje od povrchu.

Rez je značně porézní a umožňuje tím na jejím velkém měrném povrchu vyšší kondenzaci vody. Dalším problémem rzi je, že v závislosti na prostředí, ve kterém vznikala může obsahovat ve vodě rozpustné sole, jako chloridy, nebo sírany. Pokud na zkorodovaný povrch nanese ochranný nátěr, rez obsahuje dostatek solí a vody na to, aby korozí pokračovala dále. Nejlepším způsobem, jak kov jednak zbavit rzi, ale také zlepšit adhezi nátěru je tryskání abrazivními částicemi. Ostrohranné částice, jako křemičitý písek, nebo drcená ocel, jsou hnány tlakovým vzduchem proti povrchu kovu. Získáme tak zdrsňený povrch zbavený okují a rzi. Mořením můžeme z povrchu oceli odstranit poslední zbytky rzi, anorganických solí, nebo barevných kovů, které by mohly vyvolat bimetalickou korozí. Používají se roztoky kyselin, nejčastěji kyselina sírová. Po moření musí následovat opláchnutí horkou vodou. [27]

### **1.4.3.2 Tloušťka nátěru**

Pokud použitý nátěr není příliš porézní a je špatně propustný pro agresivní látky, vystačíme s tenkou vrstvou, stejně tak nemusíme aplikovat silné vrstvy, pokud bude chráněná ocel v interiéru, kde bude korozním vlivům vystavena jen málo. Pokud však potřebujeme silnou ochrannou vrstvu (více než 100  $\mu\text{m}$ ), je výhodné aplikovat sérii tenkých nátěrů. Jednak kvůli snížení vnitřního pnutí, které by při aplikaci jedné tlusté vrstvy mohlo při zasychání vytvořit trhliny a odlupovat nátěr od podkladu. Druhým důvodem je ten, že vytvoříme lepší bariéru proti korozním médiím, protože je menší pravděpodobnost, že se póry v jednotlivých vrstvách nátěru setkají a vytvoří přímou cestu k podkladovému kovu.

### 1.4.3.3 Podmínky při zasychání nátěru

Ideální teplota pro zasychání a zrání nátěru se u každé nátěrové formulace mírně liší, ale obecně by teplota natíraného kovu neměla překročit 40 °C. Urychlené odpařování rozpouštědla způsobuje vznik deformací a pórů v nátěru, které značně zkracují životnost nátěru. Hlavně pro vodní disperze jsou pak kritické nízké teploty. Při ztuhnutí vodní fáze se kvalita nátěru významně zhoršuje. Relativní vlhkost v ovzduší také ovlivní zasychání. Pokud vlhkost při nanášení rozpouštědlových nátěrů nepřekročí 75 %, jedná se pouze o zpomalení procesu zasychání a antikorozi vlastnosti filmu nebudou výrazně ovlivněny, při vyšších hodnotách vlhkosti však může voda kondenzovat na povrchu nátěru. Pokud aplikujeme vodou ředitelný disperzní nátěr, může příliš dlouhá doba zasychání vést k bleskové korozi, tu můžeme omezit použitím vodního skla ve formulaci, přítomné křemičitany vytvářejí s železnatými ionty nerozpustné látky a brání tím dalšímu rozpouštění. [28] Krom teploty a vlhkosti je významným faktorem znečištění atmosféry. Plyny jako oxid siřičitý, sulfan, nebo amoniak mohou kontaminovat povrch kovu a samotný nátěr, takové látky nejen brání správnému zasychání a zrání nátěru, ale významně urychlí korozní děje pod nátěrem. [6]

### 1.4.4 Typy pojiv

Polymerní chemie nám nabízí téměř nevyčerpatelné množství filmotvorných látek, které je možno použít. Každá má své specifické vlastnosti, kterých využijeme při různých aplikacích. Například asfaltové nátěry jsou levné a odolné vůči vodě, avšak měkké a náchylné na opotřebení. Základem silikonových pryskyřic jsou silanoly, jejichž kondenzací vznikají polysiloxany, obě tyto sloučeniny jsou zobrazeny na obrázku Obrázek 2.



Obrázek 2: Strukturní vzorce silanolu a polysiloxanu.

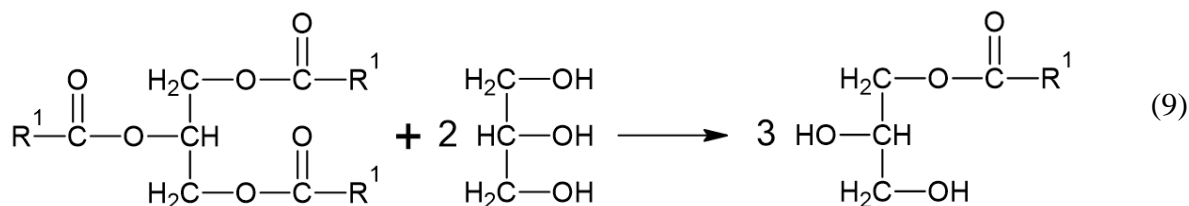
Pokud jako základ použijeme směs bohatou na vícesytné silanoly, je produktem tvrdá a houževnatá silikonová pryskyřice. Jelikož je matrice tohoto polymeru z velké části anorganická, jsou silikonové pryskyřice odolné proti vysokým teplotám, a to i trvalému vystavení teplotám až 260 °C. Mají však nízkou přilnavost k podkladu. Alkalické silikáty jsou ve vodě rozpustné směsné oxidy oxidu křemičitého a oxidu jednomocného kovu. Pro účely formulace nátěrů jsou vhodné zejména alkalické silikáty s vysokou viskozitou. Jejich použití je hlavně v kombinaci s jinými pojivy, nejčastěji vodními disperzemi, ve kterých díky své vysoké

reaktivitě pomáhá předcházet vzniku bleskové koroze. Polyvinylchlorid se vyznačuje vysokou odolností proti vodě, silným kyselinám i zásadám, jelikož však není rozpustný ani v organických rozpouštědlech, je třeba jej pro účely formulace nátěrových hmot upravit. Nejjednodušší způsob je chlorace, při které nám vzniká chlorovaný polyvinylchlorid. Ten je již rozpustný v chlorovaných a aromatických uhlovodících a zároveň nehořlavý, tvrdý a zachová si svou vysokou chemickou odolnost. Zmínit můžeme také různé kopolymery, jako například vinylchlorid-butylakrylát, nebo vinylchlorid-vinylacetát, které jsou měkčí a lépe se snášejí s jinými filmotvornými složkami, avšak chemická odolnost u nich klesá. Polyvinylacetát je velmi dobře rozpustný v organických rozpouštědlech, je čirý a působením světla nežloutne. Při výrobě prvních vodouředitelných disperzních nátěrových hmot byl použit právě polyvinylacetát připravený emulzní polymerací. Různé deriváty celulózy našly také své uplatnění v lakařském průmyslu, nejvýznamnější z nich je bezesporu nitrát celulózy. Působením směsi kyseliny dusičné a sírové na celulózu, jejímž zdrojem může být bavlna, nebo dřevo vzniká směs mononitrátu, dinitrátu a trinitrátu celulózy. V minulosti byl intenzivně využíván v autolakýrnickém odvětví, jelikož díky fyzikálnímu mechanismu zasychání vysychal velmi rychle a vzniklé nátěry byly tvrdé, vysokého lesku a brousitelné v krátké době po aplikaci. Dnes jsou ale z velké míry nahrazeny levnějšími polymery, jako například akrylátové, nebo alkydové pryskyřice. Další nevýhodou nitrátů celulózy je nutnost použít velké množství těkavých organických látek. [29] Některé elastomery je také možné využít jako filmotvorné látky. Kaučuk je látka přírodního původu, která se vyznačuje vysokou elasticitou a odolností proti kyselinám a zásadám, je však špatně rozpustná v organických rozpouštědlech. Chlorací kaučuku můžeme připravit chlorkaučuk, ten je již dobře rozpustný v organických rozpouštědlech a je tedy možné jej použít jako filmotvornou složku nátěrové hmoty. Plně syntetická alternativa chlorkaučuku jsou butadien-styrenové kaučuky, které jsou levnější. Použití pojiv na bázi kaučuku má však značné omezení, působením světla žloutne a degraduje, při zasychání má tendenci vytvářet póry, které zhoršují jeho antikorozi vlastnosti a kvůli jeho vysoké viskozitě jej nelze aplikovat stříkáním. [30] Na většinu antikorozi aplikací však používáme pojiva, která budou podrobněji rozebrána níže, a to zejména alkydové pryskyřice, akryláty, epoxidové pryskyřice atd. [31]

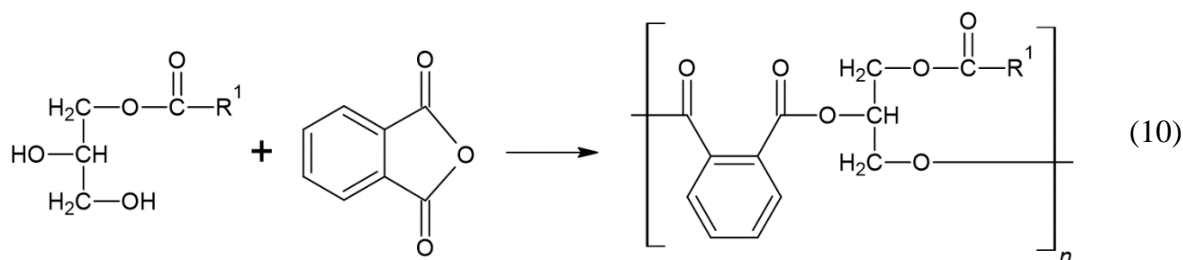
#### **1.4.4.1 Alkydové pryskyřice**

Jsou typem polyesterových pryskyřic. U alkydových pryskyřic používáme tři různé komponenty a alespoň jeden musí být třífunkční a jeden dvoufunkční. Jedná se o směs polyolu,

vícesytné karboxylové kyseliny a mastné kyseliny. V praxi výroba spočívá v reesterifikaci triacylglycerolu na monoacylglycerol, což můžeme vidět na rovnici 9.



Ten je následně esterifikován například ftalanhydridem podle reakčního schématu 10 a jelikož jsou obě tyto složky dvousytné, vzniká lineární řetězec.

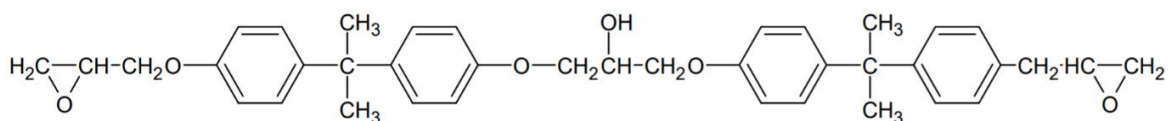


Takový polymer je vhodným ředidlem naředit na požadovanou viskozitu. Zasychání nátěrového filmu probíhá oxopolymeračním mechanismem. Působením tepla, nebo UV záření dodáme dostatek energie na vznik nestabilních radikálů, které pak navzájem reagují a jednotlivé řetězce mastných kyselin se tím zesítují. Tento proces můžeme urychlit sikativy, což jsou organické sole vícemocných kovů. Na tvorbu nátěrových hmot jsou nejvhodnější alkydy vysychavých olejů, jelikož ty jsou pak houževnatější a pružnější. Triacylglyceroly jsou získávány zejména z rostlinných olejů, ale také z živočišných tuků, které jsou obnovitelnými zdroji a díky jejich masové produkci jsou také levné. Nejpoužívanějšími zdroji jsou sójový, tallový nebo tungový olej. Další výhodou je vysoká adheze na většině povrchů. Díky obsahu mastných kyselin jsou alkydové pryskyřice schopny tvořit s některými kovy pevná mýdla, která pak blokačním, nebo inhibičním mechanismem přispívají k antikorozním vlastnostem v průběhu životnosti nátěru. Oxopolymerační mechanismus zasychání má však své nevýhody. Je vyžadována přítomnost vzdušného kyslíku v celé tloušťce nátěru, a pokud je alkydový nátěr nanesen v silné vrstvě, může se stát, že vrchní vrstva zaschne, ale pod povrchem zůstane nátěr v polotekutém stavu i několik let. Stejný problém může nastat, pokud na alkydový primer ihned nanese další vrstvy nátěru. Při delším skladování je také častým problémem tvorba škraloupů, a to právě kvůli autooxidaci. Alkydové pryskyřice mají poměrně nízkou hustotu, proto v nich pigmenty sedimentují rychleji a bez přídavku vhodných aditiv může být rozmíchání usazené vrstvy pigmentu velmi obtížné.

Snadná aplikace alkydových nátěrů je učinila velmi rozšířenými. Můžeme použít štětce, válečku, nebo stříkací pistole. Musíme však brát ohled na delší dobu zasychání. Alkydové pryskyřice nejsou vhodné na konstrukce trvale ponořené ve vodě, jelikož mohou navlhat. V zásaditém prostředí je též nelze použít, protože jsou hydrolyzovány esterové vazby v polymeru a alkyd zrychleně degraduje. [32], [31]

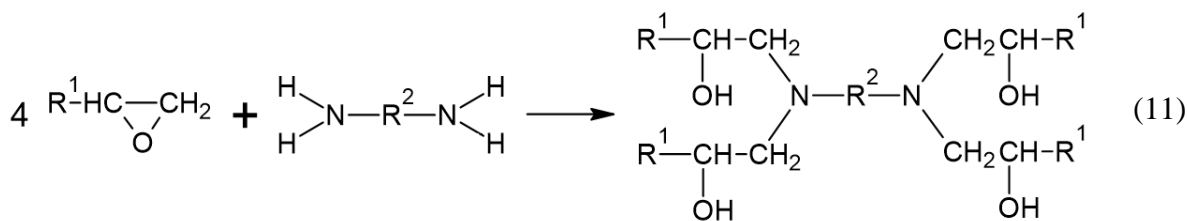
#### 1.4.4.2 Epoxidové pryskyřice

Obecně se jedná o polymerní látky, které ve svém řetězci obsahují epoxidové funkční skupiny, které jim propůjčili svůj název. Epoxidové pryskyřice mají mnoho různých typů, nejběžnějším je pryskyřice glycidylového typu, která obsahuje monomerní jednotky bisfenol A a epichlorhydrin. Reakce probíhá za katalýzy NaOH a produktem je oligomer, jaký můžeme vidět na obrázku Obrázek 3. Vzniklé polymery obsahují nejvýše 20 jednotek monomeru, které zaujímají lineární, a při vyšších hodnotách polymeračního stupně i rozvětvenou strukturu řetězce. Takový oligomer nedosahuje potřebné adheze, tvrdosti, ani chemické odolnosti potřebné pro filmotvorné látky.



Obrázek 3: Molekula epoxidové pryskyřice.

Klíčovým dějem je u epoxidů vytvrzování. Reakcí epoxidové pryskyřice s patřičným tužidlem vznikne vysoce zesíťovaná 3D struktura, která je tvrdá, houževnatá a velmi málo propustná pro vodní páru a ionty. Jako tužidla mohou sloužit polyaminy, anhydridy polykarboxylových kyselin, nebo polythioly. Nejjednodušším vytvrzovadlem je ethylendiamin, reakce aminové skupiny s epoxidem probíhá za vzniku sekundárních a terciárních aminů, jak nám ukazuje obecná rovnice 11.



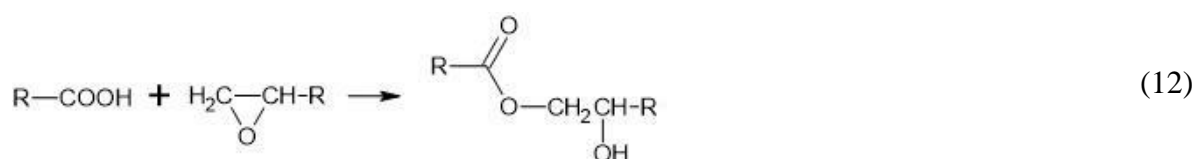
Přídavkem protonačního činidla, nejčastěji alkoholu urychlíme reakci. Velmi důležitý je správný poměr mezi vytvrzovadlem a epoxidem, který zajistí, že veškeré epoxidové a aminové skupiny zreagovaly až na terciární aminy a vytvořily silně zesíťovanou strukturu, díky které je epoxidová pryskyřice houževnatá a pevná. Díky velkému počtu hydroxylových

skupin, schopných tvořit vodíkové vazby, jsou epoxidové pryskyřice dobře přilnavé. Jelikož obsahují velmi stabilní vazby C-C a C-O jsou epoxidy chemicky odolné a díky vysoké zesíťovanosti a také aromatickým kruhům jsou houževnaté a tvrdé. Oproti ostatním pryskyřicím se také výrazně méně smršťují během stárnutí, což snižuje vnitřní napětí a riziko trhlin a ztráty adheze.

Kvůli vysokému obsahu chloridů a mikroorganismů v mořské vodě jsou požadovány vysoké nároky na chemickou odolnost, ale také otěruvzdornost a epoxidové pryskyřice jsou v tomto ohledu nejlepší volbou. Epoxidové základní nátěry s obsahem zinku, jsou intenzivně využívány v oblasti námořní dopravy a přímořských staveb. Pro zvýšení hydrofobicity nátěru můžeme také epoxidové pryskyřice modifikovat na epoxidehty. Epoxidové pryskyřice se však nehodí na vrchní nátěry, jelikož nejsou příliš odolné vůči UV záření. [15]

### 1.4.4.3 Epoxyesterové pryskyřice

Tento typ pojiva se vyrábí esterifikací epoxidových pryskyřic mastnými kyselinami. Zdrojem mastných kyselin jsou rostlinné oleje vysychavé i nevysychavé a epoxidová pryskyřice nejčastěji bisfenolového typu. Pokud bude nátěr vysychat za normálních podmínek na vzduchu, používá se mastných kyselin vysychavých olejů jako sójového, nebo lněného. Při přípravě nátěrů na vypálení použijeme mastných kyselin nevysychavých olejů, například palmový. Samotná výroba probíhá smísením žádoucího poměru mastných kyselin a epoxidové pryskyřice za přítomnosti rozpouštědla a zahřívání na teplotu 80–150 °C. Během tohoto procesu dojde jednak k reakci karboxylové kyseliny a epoxidového kruhu, což vidíme na rovnici 12, a také k esterifikaci hydroxylových skupin.



Takto připravené pryskyřice můžeme dále zesíťovat s jinými pryskyřicemi přes volné hydroxylové skupiny, výsledkem bude pryskyřice o větší tvrdosti ale méně přilnavá k podkladu. Většinou se jedná o pryskyřice zasychající na vzduchu oxopolymeračním mechanismem, stejně jako u alkydových pryskyřic používáme sikativů k urychlení vytvrzení nátěru.

Epoxyesterové pryskyřice mají vysokou adhezi, jsou vláčné a pružné, a navíc chemicky odolné. Na vzduchu vysychají lépe, než alkydové pryskyřice a mají lepší mechanické

a technologické vlastnosti. Využívají se jako pojiva u nátěrových hmot na karoserie automobilů, nebo jako základní nátěry atd. [31]

#### 1.4.4.4 Akrylátové pryskyřice

Základním monomerem akrylátových pryskyřic je kyselina akrylová a její různé modifikace jako kyselina methakrylová, methyl methakrylát, nebo butyl methakrylát. Akrylátové pryskyřice mohou mít širokou paletu vlastností v závislosti na použitých typech monomeru a jejich vzájemných poměrech. Polymethakrylát je měkký až gumový, na rozdíl od polymethylmethakrylátu, který je tvrdý a křehký a při jejich kombinaci můžeme získat pojivo ideálních vlastností pro danou aplikaci. Pryskyřice mohou být buď termoplasty, nebo termosety. Abychom dosáhli požadovaných mechanických a antikoročních vlastností termoplastických akrylátů, je za potřebí získat makromolekuly o vysokých molekulových hmotnostech. Aplikace takových pojiv je velmi obtížná, jelikož pojivo vyžaduje velké množství rozpouštědla, aby bylo možno nátěr nanášet, a to až 80 hm.%. V současnosti se používají termosety, kdy radikálovou polymerací vhodných monomerů připravíme makromolekuly o nízké molekulové hmotnosti, které pak při aplikaci působením tepla, vlhkosti, nebo vytvrzovadla zesílují a vytvoří 3D strukturu. Takové termosety pak můžeme aplikovat i v podobě vodných disperzí a tím omezit emise VOC. Disperzní akryláty se připravují nejčastěji emulzní polymerací ve vodném prostředí. [33], [31]

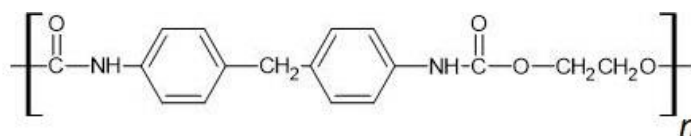
Emulzní akrylátové nátěry se hojně využívají ve stavebnictví na nátěry betonu, kamene, dřeva atp., protože mají vysoký lesk a dobrou barevnou stálost. Další velké pole aplikací je automobilový průmysl, a to jak na karoserie, tak interiér vozů. V oblasti antikoroční ochrany jsou hojně využívány na mostní konstrukce, lodě, nebo kontejnery. Antikoroční vlastnosti však nejsou tak dobré, jako u rozpouštědlových nátěrů. Aby bylo možno vytvořit stabilní disperzi, je nutné zvýšit hydrofilitu polymerních řetězců, toho dosáhneme přítomností určitých funkčních skupin, jako hydroxylové, nebo karboxylové skupiny navázané na monomerech. Hydrofilní charakter si však zachová i vzniklý nátěrový film, který pak na sebe lehce váže vodu a kyslík a výrazně tak klesá jeho antikoroční schopnost. V současné době jsou vedeny intenzivní výzkumy za účelem zlepšení antikoročních vlastností akrylátových pryskyřic na vodní bázi, jelikož environmentální regulace stále více omezují používání organických rozpouštědel. Jedním z možných způsobů modifikace je například přítomnost organického fluoru v makromolekulách. Ten je totiž hydrofobní a zlepšuje odolnost proti vodě, zhorší se tím ale dispergovatelnost polymeru ve vodě a výsledkem je nátěr horší kvality. Další cestou je zvýšení adheze nátěru vůči podkladu. Toho může být dosaženo hydroxylyfosfátem, který



vykazuje silnou adhezi vůči kovu a je schopný navázat se na polymerní řetězec akrylátu. [34] Je třeba se také zaměřit na zvýšení pevnosti disperzních nátěrů. Pokud do nátěru přidáme nanočástice oxidu křemičitého, polymerní řetězce akrylátu jsou schopny se na něj navázat a vytvořit silně provázanou síť. Důsledkem toho je homogenní a kompaktní nátěrový film, který vykazuje méně defektů a vyšší pevnost. [35] Výše zmíněné modifikace jsou však velmi nákladné, a proto nelze očekávat významné praktické využití. Výzkum ale neustále pokračuje a disperzní nátěry budou stále více preferovány nad rozpouštědlovými. [36]

#### 1.4.4.5 Polyurethanová pojiva

Polymery na bázi polyurethanu si našly uplatnění v široké škále oborů od automobilového, textilního, až po medicínu. Není divu, že se aktivně využívají jako pojivo pro antikorozi nátěry. Díky své variabilitě mohou být měkké a pružné, houževnaté a otěruvzdorné, nebo tvrdé a vysoce lesklé. Změnou stavebních monomerů a stupněm polymerace je možné připravit polyurethan téměř libovolných vlastností. Pokud například použijeme estery, polymer bude tvrdý, naopak ethery poskytují pružné, kaučukovité hmoty. Nejjednodušší polyurethan můžeme vytvořit reakcí diisokyanátu a diolu. Viz obrázek 4.



Obrázek 4: Strukturní jednotka polyurethanové pryskyřice.

Jako diisokyanát se nejčastěji používá toluendiisokyanát, nebo hexandiisokyanát a zdrojem diolu je ester mastné kyseliny, nebo etherický polyol. Přednostmi polyurethanových nátěrů je chemická odolnost, otěruvzdornost a pružnost. Vlastnosti polyurethanových polymerů se dají ještě zlepšit tvorbou vysoce rozvětvených makromolekul z polyisokyanátů a polyolů, tyto polymery jsou pak velmi tvrdé, houževnaté a udržují si lesk, jejich nevýhodou je však velká hořlavost. Možnosti aplikace nátěru jsou taky rozsáhlé, nátěry na bázi polyurethanů mohou být rozpouštědlové, UV vytvrditelné, nebo v podobě vodných disperzí. [37]

## 2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 2.1 Cíle práce

Cíl práce spočíval v porovnání antikorozi účinnosti pigmentů  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Mg}_3[(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})]$ ,  $\text{Zn}$  a  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  při OKP = 30 %. Pigmenty byly různého chemického složení a různého mechanismu působení. Testovány byly pojiva s rozdílným mechanismem tvorby filmu a jednalo se o alkydovou pryskyřici, epoxyesterovou pryskyřici a epoxidovou pryskyřici. Antikorozi účinnost byla vyhodnocována na základě výsledků zkoušek v prostředí mlhy solného elektrolytu, vlhké atmosféry s obsahem  $\text{SO}_2$  a prostředí vlhkosti. Hodnocen byl také vliv pigmentu na mechanickou a chemickou odolnost nátěrových filmů.

### 2.2 Suroviny

Mezi testované antikorozi pigmenty patří kovový zinek, výrobcem je Dr. Hans Heubach GmbH, Německo. Jedná se o sférický zinkový prach s obsahem Zn 99 %. Dále byl použit hydrát fosforečnanu zinečnatého,  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , výrobní označení ZP 10, od stejného výrobce jako Zn. Dále byl použit  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , výrobce JPK CHEM, ČR. Jako bariérové pigmenty byly použity  $\text{TiO}_2$  anatasového typu, výrobce Tronox Inc., USA. Dále lamelární křemičitan hořečnatý chemického složení  $\text{Mg}_3[(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})]$ , výrobcem je Minko a.s., ČR. Jako plnivo byl použit  $\text{CaCO}_3$ , výrobní označení Omyacarb 2VA, výrobce Omya CZ s.r.o., ČR.

Z kategorie pojiv a pomocných látek byla použita alkydová pryskyřice s výrobním označením CHS-Alkyd TU 497 X 55 a výrobcem Spolchemie a.s., ČR. Dále epoxyesterová pryskyřice od výrobce Worlée-Chemie GmbH, Německo. Sikativem pro oba typy pryskyřic byl nuodex combi, směsné sikativační činidlo s obsahem Co, Ca, Zr (obsah kovu 8,8 hm. %), výrobce Huntsman Pigments & Additives, Francie. Dále se jednalo o epoxidovou pryskyřici CHS EPOXY 210 X 75. Na její vytvrzení bylo použito tvrdidlo na bázi aduktu polyalkylenpolyaminu a středně molární epoxidové pryskyřice s výrobním označením telalit 160 a společným výrobcem je Spolchemie a.s., ČR. Použitými rozpouštědly byly xylen, jednalo se o směs izomerů *o,m,p* a hustota činila  $0,88 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , a butanol s hustotou  $0,81 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  od společného výrobce Penta, ČR. Na očištění panelů byl použit chloroform hustoty  $1,48 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  od výrobce Penta, ČR. Dále methyl ethyl keton hustoty  $0,81 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  od stejného výrobce.

## **2.3 Použité přístroje, zařízení a vybavení**

### **Charakterizace pigmentů a pojiv a příprava modelových nátěrových hmot:**

Analytické váhy (OHAUS, Švýcarsko); laboratorní váhy (KERN&Sohn GmbH, Německo); heliový autopyknometr (AccuPyc II 1340, Micromeritics, USA); laboratorní sušárna (typ Memmert, Německo); dispergační zařízení Dispermat (Doventa AG, Německo); tříúrovňové míchadlo s hladkými disky o průměru 35 mm; ozubené diskové míchadlo o průměru 50 mm; skleněné kuličky o průměru 3 mm (ČR); nanášecí pravítka se šterbinou 200 a 150  $\mu\text{m}$  (ČR); polyamidová tkanina Uhelon 45S, šířka oka 162  $\mu\text{m}$  (ČR).

### **Stanovení fyzikálně-chemických vlastností a mechanické odolnosti nátěrových filmů:**

Tloušťkoměr MINITEST 1100 (Elektro - Physik, Německo); kyvadlový přístroj Automatic 500 (typ Perzos, Belgie); přístroj na stanovení odolnosti proti úderu (Elcometer K1542 Impact tester, UK); Erich Senův přístroj pro zkoušku hloubením (Erichsen, Německo); řezací nůž (Cross cut, Elcometer Instruments GmbH, Německo); magnetický tloušťkoměr (Byko-test 4500 Fe/NFe, BYK-Gardner GmbH, Německo); tříbodový mechanický tloušťkoměr (BYK-Gardner GmbH, Německo); leskoměr mikro TRI-gloss (Německo); optický mikroskop (Eclipse LV100D, Nikon, Japonsko); odtrhový přístroj (COMTEST OP3P, Coming plus a. s., Praha); přístroj na zkoušku ohybem (Bend Tester 1506, Elcometer Instruments GmbH, Německo); Buchholzův přístroj (BYK-Gardner GmbH, Německo).

### **Stanovení korozní odolnosti nátěrových filmů:**

Korozní komora s mlhou solného elektrolytu (Liebish, Německo); kondenzační komora s  $\text{SO}_2$  (KB-300 A, Liebish, Německo); kondenzační komora (KB-400 MTR-A, Liebish, Německo); skener (Perfection V550 Photo, Epson, Japonsko); fotoaparát Sony-DSC-H60V se stativem VCT-VPR1 (Japonsko); potenciostat (VSP-300 Biologic, Francie).

## **2.4 Charakterizace pigmentů a pojiv na základě fyzikálně-chemických veličin**

### **2.4.1 Stanovení olejového čísla**

Do třecí misky byly naváženo 3-10 g pigmentu. Za neustálého tření tloučkem byl z byrety přikapáván do třecí misky lněný olej, dokud nevznikla pasta definovaných vlastností. Stanovení bylo provedeno dle normy ČSN EN ISO 787-5. Olejové číslo bylo vypočteno podle rovnice 1.

$$\text{Olejové číslo} = \frac{V \cdot \rho \cdot 100}{m} \left( \frac{g}{100 g} \right)$$

kde: V – objem spotřebovaného oleje (ml),  $\rho$  – hustota oleje ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), m – hmotnost pigmentu (g)

Rovnice 1: Výpočet olejového čísla.

#### 2.4.2 Stanovení hustoty pigmentu

Hustota byla měřena na autopyknometru. Pigment byl na analytických vahách navážen do nádoby přesně známého objemu. Hmotnost pigmentu byla zaznamenána s přesností na čtyři desetinná místa. Nádobka s pigmentem byla vložena do autopyknometru. Přístroj měří objem helia vytlačeného vzorkem a pomocí zadané hmotnosti vypočte jeho hustotu. Stanovení bylo provedeno podle normy ČSN EN ISO 787-10. [38]

#### 2.4.3 Stanovení kritické objemové koncentrace

Hodnota KOKP určuje maximální přípustnou koncentraci pevných částic v nátěrové hmotě, při jejím překročení dochází ke skokovým změnám vlastností nátěrové hmoty. [4] Hodnota byla vypočtena podle rovnice 2.

$$KOKP = \frac{\frac{10000}{\rho(\text{pigment})}}{\frac{100}{\rho(\text{pigment})} + \frac{\text{olejové číslo}}{\rho(\text{lněný olej})}}$$

kde: olejové číslo – g/100g pigmentu,  $\rho$  (pigment) – hustota pigmentu ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ),  $\rho$  (lněný olej) – hustota oleje ( $0,91 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )

Rovnice 2: Výpočet KOKP.

#### 2.4.4 Stanovení obsahu sušiny

Na analytických vahách byla zvážena čistá víčka plechovek. Na zvážená víčka pak bylo naváženo cca 0,4 g pojiva. Po zvážení byla víčka i s pojivem vložena do sušárny a sušena do konstantní hmotnosti při teplotě 80 °C. Následně byla víčka vyjmuta a po vychladnutí zvážena. Obsah sušiny byl vypočten podle rovnice 3.

$$S = \frac{c - a}{b - a} \cdot 100$$

kde: S – obsah sušiny (%), a – hmotnost prázdného víčka (g), b – hmotnost víčka se vzorkem před vysušením (g), c – hmotnost víčka po vysušení (g)

Rovnice 3: Výpočet obsahu sušiny.

## 2.5 Příprava modelových nátěrových hmot

### 2.5.1 Formulace nátěrových hmot

Formulace byly prováděny v programu Formul. Do programu byly zadány příslušné fyzikálně-chemické parametry, které charakterizují použité pigmenty a pojiva. Jako pojiva byly v této práci použity epoxidová pryskyřice, epoxyesterová pryskyřice a alkydová pryskyřice. Byly provedeny formulace modelových nátěrových hmot s pigmenty  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}_3[(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})]$ , Zn a  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  v objemových koncentracích 30 %. Pro zajištění konstantního poměru pevných částic byly formulace doplněny  $\text{CaCO}_3$  na hodnotu  $Q = 0,65$ .

Tabulka 1: Formulace modelových nátěrových hmot pro alkydovou pryskyřici, OKP = 30 %,  $Q = 65$  %.

	<b>pigment (% hm.)</b>	<b><math>\text{CaCO}_3</math> (% hm.)</b>	<b>Alkydová pryskyřice (% hm.)</b>
<b><math>\text{TiO}_2</math></b>	44,1	10,1	45,8
<b><math>\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2</math></b>	37,8	13,9	48,3
<b><math>\text{Mg}_3[(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})]</math></b>	38,9	4,9	56,2
<b>Zn</b>	55,2	13,3	31,5
<b><math>\text{Pb}_3\text{O}_4</math></b>	60,0	12,2	27,8

Tabulka 2: Formulace modelových nátěrových hmot pro epoxyesterovou pryskyřici, OKP = 30 %,  $Q = 65$  %.

	<b>pigment (% hm.)</b>	<b><math>\text{CaCO}_3</math> (% hm.)</b>	<b>Epoxyesterová pryskyřice (% hm.)</b>
<b><math>\text{TiO}_2</math></b>	45,0	10,2	44,8
<b><math>\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2</math></b>	38,4	14,2	47,4
<b><math>\text{Mg}_3[(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})]</math></b>	39,8	5,0	55,2
<b>Zn</b>	55,9	13,4	30,7
<b><math>\text{Pb}_3\text{O}_4</math></b>	60,6	12,3	27,1

Tabulka 3: Formulace modelových nátěrových hmot pro epoxidovou pryskyřici, OKP = 30 %, Q = 65 %.

	pigment (% hm.)	CaCO <sub>3</sub> (% hm.)	Epoxidová pryskyřice (% hm.)	Telalit (% hm.)
TiO <sub>2</sub>	46,2	10,5	30,9	12,4
Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	39,6	14,6	32,7	13,1
Mg <sub>3</sub> [(OH) <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )]	41,1	5,2	38,4	15,3
Zn	56,9	13,7	21,0	8,4
Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	61,6	12,5	18,5	7,4

## 2.5.2 Příprava modelových nátěrových hmot

Do třecí misky bylo naváženo potřebné množství příslušného pigmentu a CaCO<sub>3</sub> dle formulací uvedených v tabulkách 1-3. Obsah misky byl v digestoři důkladně rozetřen. Do dispergační nádoby bylo naváženo potřebné množství pojiva. Předdispergace byla provedena postupným přidáváním zhomogenizované směsi do dispergační nádoby s pojivem za stálého míchání diskovým ozubeným míchadlem. Po přidání veškerého pigmentu byla směs dispergována při otáčkách 1500 ot·min<sup>-1</sup> 30 minut za chlazení dispergační nádoby vodou. Následně bylo ozubené míchadlo vyměněno za tříúrovňové míchadlo s hladkými disky a do dispergační nádoby byly přidány skleněné kuličky o průměru 3 mm. Směs byla v průběhu dispergace podle potřeby doředěna xylenem na vhodnou viskozitu, u epoxidové pryskyřice byla použita směs xylenu a butanolu v poměru 4:1. Dispergace probíhala dalších 30 minut při otáčkách 2000 ot·min<sup>-1</sup> za chlazení vodou. Po ukončení dispergace byly z připravené nátěrové hmoty odfiltrovány skleněné kuličky na polyamidové tkanině.

## 2.6 Příprava vzorků pro korozní, mechanické a fyzikálně-chemické zkoušky

### 2.6.1 Aplikace vzorků na ocelové a skleněné panely

Pro mechanické zkoušky byly připravené modelové nátěrové hmoty nanášeny na ocelové panely rozměrů 200x40x0,5 mm a pro elektrochemický test lineární polarizace na ocelové Q-panely QD-24 rozměrů 102x51x0,51 mm. Pro korozní zkoušky byly použity Q-panely S46 rozměrů 150x100x0,9 mm. Panely jsou vyrobeny z oceli třídy 11 podle normy ČSN EN ISO 1514. Panely byly nejprve důkladně odmaštěny chloroformem. K modelovým nátěrovým hmotám na bázi alkydových a epoxyesterových pryskyřic bylo před nanášením nátěru přidáno adekvátní množství sikařiny, který byl důkladně rozmíchán. K modelovým

nátěrovým hmotám na bázi epoxidových pryskyřic byl přidán telalit v množství odpovídající formulaci modelové nátěrové hmoty. Aplikace modelových nátěrových hmot byla provedena pomocí nanášecího pravítka štěrbinou 200 µm. U panelů pro korozní zkoušky byly aplikovány dvě vrstvy nátěru tak, aby výsledná tloušťka dosahovala 80-90 µm. Po zaschnutí byly u panelů typu S46 odhalené kovové plochy oblepeny lepící páskou.

Za účelem stanovení fyzikálně-mechanických vlastností a chemické odolnosti nátěrových filmů byly modelové nátěrové hmoty nanášeny na skleněné panely rozměrů 200x100x5 mm. Skleněné panely byly odmaštěny chloroformem. Aplikace byla provedena nanášecím pravítkem štěrbinou 200 µm.

## **2.7 Hodnocení fyzikálně-mechanické odolnosti nátěrového filmu**

### **2.7.1 Měření tloušťky suchého nátěrového filmu**

Tento parametr významně ovlivňuje antikorozi a mechanické vlastnosti vzniklého nátěrového filmu. [39] Na ocelových panelech byla měřena tloušťka suchého nátěrového filmu pomocí magnetického tloušťkoměru Byko-Test na deseti různých místech nátěrového filmu. Na skleněných panelech byla tloušťka suchého nátěrového filmu měřena mechanickým tloušťkoměrem na pěti místech. Následně byly vypočteny DFT (tloušťka suchého nátěrového filmu) pro jednotlivé nátěrové filmy. Zkouška byla prováděna podle normy ČSN EN ISO 2808.

### **2.7.2 Zkouška tvrdosti nátěru tlumením kyvadla podle Persoze**

Povrchová tvrdost nátěrového filmu je charakterizována odporem, který povrch klade vtlačovanému tvrdému tělesu. [40] Měření probíhalo na přístroji typu Persoz. Vzorek byl umístěn do přístroje a byla zjištěna jeho relativní povrchová tvrdost v porovnání se skleněným standardem. Výsledná relativní povrchová tvrdost nátěrového filmu byla zjištěna jako procentuální poměr počtu kyvů kyvadla na vzorku nátěrového filmu a skleněném standardu podle následující rovnice. Zkouška byla prováděna dle normy ČSN EN ISO 1522.

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

kde: T – relativní povrchová tvrdost nátěrového filmu (%),  $t_1$  – počet kyvů na nátěrovém filmu,  $t_2$  – počet kyvů na skleněném standardu

Rovnice 4: Výpočet relativní povrchové tvrdosti.

### 2.7.3 Buchholzova vrypová zkouška

Při Buchholzově testu je měřena délka vtisku, která odpovídá míře plastické deformace v nátěrovém filmu. [40] Vtlačovací tělísko definovaného tvaru bylo po dobu  $30 \pm 1$  sekund položeno na měřený nátěr. Po odejmutí tělíska byla na optickém mikroskopu stanovena délka vzniklého vtisku. Na základě délky vtisku pak můžeme jednotlivé nátěrové filmy porovnávat. Zkouška byla prováděna podle normy ČSN EN ISO 2815.

### 2.7.4 Zkouška hloubením

Jedná se o hodnocení odolnosti nátěrového filmu při specifické deformaci podkladového materiálu. Do nátěrového filmu byl zhotoven křížový řez až na podklad pomocí řezného nože tloušťky čepele 0,5 mm, umístění řezu je zobrazeno na obrázku 5. Panel byl upevněn do Erichsenova hloubícího přístroje a do rubové strany panelu byla poté vtlačována ocelová koule o průměru 20 mm. Zaznamenána byla hloubka vtlačeného tělesa při prvním porušení nátěrového filmu a odhalení podkladového panelu. Tento test byl prováděn podle normy ČSN EN ISO 1520.



Obrázek 5: Nákres křížového řezu pro mechanické zkoušky.

### 2.7.5 Zkouška rychlou deformací – odolnost proti úderu

Při této zkoušce je hodnocena mechanická odolnost nátěrového filmu a také jeho přilnavost vůči podkladu. Do nátěrového filmu byl zhotoven křížový řez až na podklad pomocí řezného nože tloušťky čepele 0,5 mm, umístění řezu je zobrazeno výše na obrázku 5. Panel byl upevněn do přístroje a na rubovou stranu panelu bylo volným pádem spouštěno závaží o hmotnosti 1000 g z výšek 25, 50, 75 a 100 cm. Vlastním úderovým tělesem byla ocelová kulička o průměru 20 mm. Při testu byla zjišťována výška volného pádu závaží, při které ještě nedošlo k porušení nátěrového filmu. Test byl prováděn podle normy ČSN EN ISO 6272-2.

### 2.7.6 Zkouška ohybem

Jedná se o hodnocení odolnosti nátěrového filmu při specifické deformaci podkladového materiálu. Ocelový panel s nátěrovým filmem byl upevněn do zařízení a

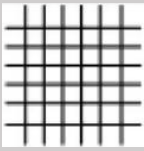
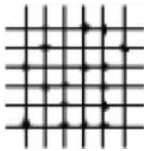
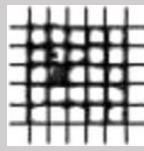
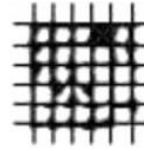
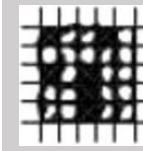


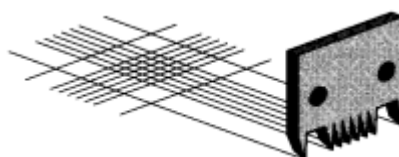
rovnoměrným pohybem ohnut přes válcový trn do úhlu 180°. Byl zjišťován nejmenší průměr trnu, u kterého se neprojeví známky porušení nátěrového filmu a odhalení podkladového materiálu. Pro zkoušku byly použity válcové trny o průměrech 16, 12, 8 a 4 mm. Test byl prováděn podle normy ČSN EN ISO 1519.

### 2.7.7 Mřížková zkouška

Míra přilnavosti nátěrového filmu k podkladu je důležitá nejen pro mechanické, ale také antikorozi vlastnosti nátěru. [40] Do testovaného nátěrového filmu byly řezným nožem zhotoveny dva na sebe kolmé řezy tak, aby vytvořily rýhy ve tvaru mřížky, jak ukazuje obrázek 6. Na základě vzhledu mřížky byl každý nátěr subjektivně ohodnocen podle stupnice 0–5, tabulka 4. Použit byl řezný nůž Elcometer 1542 s roztečí čepelí 1 a 2 mm. Zkouška byla provedena podle normy ČSN EN ISO 2409.

Tabulka 4: Hodnotící stupnice pro mřížkovou zkoušku.

Klasifikace	0	1	2	3	4	5
Poškození plochy	0 %	0–5 %	5–15 %	15–35 %	35–65 %	> 65 %
Vzhled						–



Obrázek 6: Tvar zhotovené mřížky a řezný nůž. [40]

### 2.7.8 Odtrhová zkouška přilnavosti

Zkouška slouží jednak k zjištění přilnavosti nátěrového filmu k podkladu, nebo jednotlivých vrstev nátěrového filmu mezi sebou. Povrch nátěrového filmu byl mírně zdrsňen smirkovým papírem. K nátěrovému filmu byla poté dvousložkovým epoxidovým lepidlem přilepena ocelová panenka. Po vytvrdnutí lepidla bylo řezným nástrojem ořezáno lepidlo a nátěrový film v okolí panenky až na podklad. Vzorek byl vložen do odtrhového přístroje a byla změřena odtrhová síla a nárůst tlaku. Následně byla vypočtena odtrhová pevnost podle rovnice 5 a byla vyhodnocena charakteristika lomu podle tabulky 5. Zkouška byla provedena podle normy ČSN EN ISO 4624.

$$\text{Odrhová pevnost} = \frac{4 \cdot E}{\pi \cdot d^2}$$

kde: odtrhová pevnost (MPa), E – odtrhová síla (N), d – průměr válečku (mm)

Rovnice 5: Výpočet odtrhové pevnosti.

Tabulka 5: Určení typu lomu.

Typ lomu	Popis typu lomu
A	Kohezní porušení v podkladu
A/B	Adhezní porušení mezi podkladem a první vrstvou
B	Kohezní porušení v první vrstvě
B/C	Adhezní porušení mezi první a druhou vrstvou
C	Kohezní porušení ve druhé vrstvě
C/Y	Adhezní porušení mezi lepidlem a první vrstvou

### 2.7.9 Stanovení odolnosti nátěrového filmu vůči methyl ethyl ketonu

Nátěrové filmy jsou během této zkoušky vystaveny methyl ethyl ketonu za současného působení mechanické síly. Tyčinka s vatou byla namočena do methyl ethyl ketonu a pod úhlem 45° byla otírána o povrch testovaného nátěru rychlostí jeden dvojtah za sekundu. Míra porušení nátěrového filmu byla vyhodnocována v intervalu 50 a 300 sekund. Pokud došlo k úplnému porušení nátěru až na podklad, byl test ukončen a zaznamenán čas. Hodnotící stupně jsou uvedeny v tabulce 6. Stanovení bylo prováděno podle normy ASTM D-4752-10.

Tabulka 6: Hodnocení odolnosti nátěrového filmu vůči organickým rozpouštědlům.

Stupeň	Slovní hodnocení míry poškození
0	Úplné obnažení podkladu
1	Značné a hluboké narušení nátěrového filmu, ale ne k podkladu
2	Viditelné, zřetelné poškození nátěrového filmu
3	Lehké poškození
4	Povrch nátěru se nepoškodí, pouze se na otírané ploše vyleští a nepatrné množství pigmentu ulpí na otěrové gáze
5	Na povrchu nátěru není patrné ani vyleštění, ani zbytky pigmentu na otěrové gáze

### 2.8 Stanovení čísla lesku

Lesk nátěrového filmu je hodnota, která vypovídá nejen o jeho vzhledu, ale také o kvalitě jeho povrchu. Lesk nátěrového filmu byl měřen leskoměrem TRI-gloss v geometrických rovinách 20°, 60° a 85°. Zkouška byla prováděna dle normy ČSN EN ISO 2813.

## **2.9 Elektrochemická technika lineární polarizace**

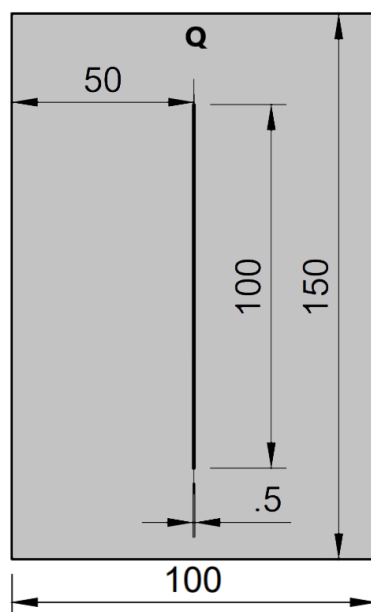
Technika lineární polarizace je určena ke studiu koroze kovů. Pomocí této techniky je možné zjistit korozní proudovou hustotu, polarizační odpor, korozní potenciál a rychlost koroze daného systému. [41] Měření probíhalo na potenciostatu a k měření byla využita nasycená kalomelová elektroda jako referentní elektroda, platinová elektroda jako pomocná elektroda a pracovní elektrodou byl testovaný nátěrový film aplikovaný na ocelovém panelu. Přesně definovaná plocha vzorku byla poté vystavena elektrolytu 1M roztoku NaCl. Testované vzorky byly vystaveny působení elektrolytu po dobu 12 hodin. Na pracovní a referentní elektrody bylo vkládáno napětí a byla měřena velikost proudové hustoty. Následně byly vyhodnoceny vzniklé polarizační křivky. Nejprve byl určen polarizační odpor, který odpovídá převrácené hodnotě směrnice přímky lineární extrapolace v okolí korozního potenciálu. Ze zjištěných hodnot byla vypočtena korozní proudová hustota a korozní rychlost.

## **2.10 Hodnocení vlastností nátěrových filmů pomocí zrychlených korozních zkoušek**

Jelikož korozní zkoušky v přirozeném prostředí trvají poměrně dlouhou dobu, je za potřebí provádět také zrychlené zkoušky v laboratorních podmínkách. Při takových zkouškách jsou přírodní faktory způsobující korozi a degradaci nátěru zesíleny. Může se jednat o sluneční záření, teplotu, vodní vlhkost, kyslík, nebo různé znečišťující a agresivní látky. [39]

### **2.10.1 Korozní zkouška mlhou solného elektrolytu**

Při této zkoušce je zjišťována odolnost nátěrového filmu vůči působení solného elektrolytu. Účelem je především simulovat prostředí přímořských oblastí. Zkouška probíhá za 100 % relativní vlhkosti a při zvýšené teplotě 38 °C. Zkouška probíhá ve 12 cyklech. Nejprve 10 hodin v přítomnosti mlhy solného elektrolytu (NaCl 0,5 % hm. + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,35 % hm.) při teplotě 38 °C. Následuje 1 hodina sušení při teplotě 28 °C a dále 1 hodina při 100 % vlhkosti a teplotě 40 °C. Zkouška probíhala 1440 hodin. Postup zkoušky byl odvozen od normy ASTM G85 A5. Do nátěrových filmů byl zhotoven zkušební řez řezným nožem tloušťky čepele 0,5 mm. Umístění řezu je zobrazeno na obrázku 7.



Obrázek 7: Nákres zkušebního řezu na Q-panely pro zrychlené korozní zkoušky.

### 2.10.2 Stanovení odolnosti vlhkým atmosférám s obsahem oxidu siřičitého

Během této zkoušky na nátěrové filmy působí kondenzovaná vlhkost spolu s  $\text{SO}_2$ . Touto zkouškou je simulováno prostředí průmyslově znečištěné oblasti. Zkouška probíhá ve 24hodinových cyklech. Nejprve působí na zkušební panely s nátěrovými filmy 8 hodin kondenzovaná vlhkost spolu s oxidem siřičitým při teplotě  $38\text{ }^\circ\text{C}$ . Následně probíhá 16 hodin sušení při relativní vlhkosti nižší, než 75 % a teplotě  $23\text{ }^\circ\text{C}$ . Zkouška byla ukončena po 1440 hodinách. Zkouška probíhala podle normy ČSN EN ISO 3231. Do nátěrových filmů byl zhotoven zkušební řez řezným nožem tloušťky čepole 0,5 mm. Umístění řezu je zobrazeno výše na obrázku 7.

### 2.10.3 Zkouška odolnosti proti vlhkosti

Zkušební panely s nátěrovými filmy jsou zde vystaveny vodní páře při bodu kondenzace a zvýšením teploty jsou urychleny korozní děje. Pro použité vzorky byl zvolen cyklický režim. Nejprve byly vzorky 16 hodin vystaveny 100 % relativní vlhkosti při teplotě  $35\text{ }^\circ\text{C}$ , následovalo 8 hodin sušení při laboratorní teplotě. Vzorky byly tomuto cyklu vystaveny 1440 hodin. Zkouška probíhala podle normy ČSN EN ISO 6270-2. [39] Do nátěrových filmů byl zhotoven zkušební řez řezným nožem tloušťky čepole 0,5 mm. Umístění řezu je zobrazeno výše na obrázku 7.

## **2.10.4 Zkouška odolnosti vůči prostředí o různém pH**

Nátěrové filmy jsou při této zkoušce cyklicky vystavovány prostředí o různém pH. Nátěrové filmy byly pro účel této zkoušky aplikovány na ocelové panely rozměru 200x40x0,5 mm. Na plně vytvrzené nátěrové filmy bylo pomocí epoxysterové pryskyřice přilepeno šest skleněných válečků o průměru 25 mm a výšce 40 mm. Válečky byly naplněny pufrý o pH 2, 4, 6, 8, 10 a 12 do výšky 2 cm. Pro urychlení korozních dějů obsahovaly pufrý NaCl v koncentraci 2 M. Po pěti dnech byly pufrý vylity a válečky propláchnuty destilovanou vodou a následovaly 2 dny sušení při laboratorní teplotě. Tento cyklus byl opakován po dobu 960 hodin.

## **2.11 Hodnocení zrychlených korozních zkoušek**

V průběhu výše zmíněných zrychlených korozních zkoušek byla v intervalu 168 hodin hodnoceny změny povrchu nátěrového filmu. Po ukončení korozních zkoušek byl nátěrový film odstraněn a byla vyhodnocena změna povrchu podkladového kovu. Míra a charakter změn jsou následně porovnávány a slouží k určení antikorozních vlastností jednotlivých nátěrových filmů. Hodnocení probíhalo podle norem ASTM.

### **2.11.1 Hodnocení puchýřů v ploše panelu a v okolí zkušebního řezu**

Vznik puchýřů je jedním z prvních projevů selhání ochranné funkce nátěru. Korozní média z prostředí pronikají difuzí k podkladovému kovu a dochází ke vzniku elektrochemického článku. Hodnotícím kritériem je jednak velikost puchýřů, ta je vyjádřena číselnou stupnicí 8, 6, 4, 2. Číslo 8 značí nejmenší puchýře a číslo 2 ty největší. Dále se hodnotí množství puchýřů. Nejmenší hustota výskytu je označena písmenem F (few), dále M (medium), MD (medium dense) a největší hustota puchýřů je D (dense). [39] Vzhled nátěrových filmů byl subjektivně srovnáván s fotografiemi standardů. Hodnoceny byly odděleně plocha panelu a těsné okolí zkušebního řezu. Hodnocení podléhalo normě ASTM D 1654-92.

### **2.11.2 Hodnocení stupně koroze v ploše panelu a koroze zkušebního řezu**

Koroze v ploše panelu reprezentuje blokační a antikorozní schopnost aplikovaného nátěru. Závisí také na adhezi k podkladu. Koroze zkušebního řezu zase simuluje schopnost nátěru chránit kov před korozi i po mechanickém narušení vrstvy nátěrového filmu. [39] Po ukončení cyklických korozních zkoušek byly z ocelových panelů odstraněny nátěry pomocí roztoku 20 % NaOH. Následně byly panely omyty destilovanou vodou, důkladně vysušeny a opatřeny vrstvou bezbarvého laku, aby se zabránilo případné korozi. Koroze v ploše panelu byla vyjádřena v procentech zkorodované plochy vůči celkové ploše panelu. Při odhadování plochy

koroze byly použity fotografické standardy. Hodnocení koroze v ploše panelu podléhalo normě ASTM D 610-85. Při stanovení rozsahu koroze zkušebního řezu byla změřena vzdálenost koroze od středu řezu na desíti různých místech. Výsledkem byl průměr jednotlivých vzdáleností v milimetrech. Hodnocení koroze zkušebního řezu podléhalo normě ASTM D 1654-92.

### **2.11.3 Hodnocení předpokládané životnosti nátěrových povlaků**

Při hodnocení životnosti nátěrových povlaků je určován stupeň korozní agresivity prostředí. Klíčovým parametrem při hodnocení je doba expozice testovaných nátěrových filmů ve zrychlených cyklických korozních zkouškách (atmosféra neutrální solné mlhy) po které u testovaných organických povlaků ještě nebyl zaznamenán výskyt puchýřů či prokorodování a přilnavost těchto povlaků byla hodnocena stupněm 0 či 1. Dále při zrychlené cyklické korozní zkoušce v atmosféře neutrální solné mlhy nesmí být pozorována koroze zkušebního řezu s hodnotou vyšší než 1 mm. Následně bylo klasifikováno vnější prostředí a životnost organického povlaku v daném prostředí. Hodnocení byl odvozen od normy ČSN EN ISO 12944-2.

Postup hodnocení byl modifikován, kdy byly zohledňovány výsledky korozní odolnosti studovaných nátěrových filmů po expozici testovaných vzorků v mlze solného elektrolytu. Tento typ expozice byl zvolen z důvodu vyšší rozlišovací schopnosti antikorozi účinnosti jednotlivých studovaných pigmentů v rozdílných typech testovaných pojiv. Vzájemné porovnání antikorozi účinnosti jednotlivých nátěrových filmů by mělo být při testování vzorků v tomto typu prostředí zachováno v porovnání s prostředím 5% neutrální solné mlhy, jelikož v tomto typu prostředí na vzorky působí 0,5 % NaCl a 0,35 %  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

### 3 VÝSLEDKY

V této části budou představeny výsledky měřících a hodnotících metod, které jsou popsány v předchozí části.

#### 3.1 Fyzikálně-chemické vlastnosti pigmentů a pojiv

V tabulce 7 jsou uvedeny základní veličiny charakterizující použité pigmenty. Jedná se o olejové číslo, uvedené v gramech oleje na 100 gramů pigmentu, hustotu pigmentu v  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  a kritickou objemovou koncentraci pigmentu.

Tabulka 7: Olejové číslo, hustota a KOKP použitých pigmentů a plniv.

Pigment	olejové číslo (g/100 g pigmentu)	Hustota ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	KOKP
TiO <sub>2</sub>	19,8	3,94	53,8
Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	21,2	3,19	57,4
Mg <sub>3</sub> [(OH) <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )]	34,2	2,83	48,5
Zn	7,3	6,98	64,1
Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5,7	8,79	64,6
CaCO <sub>3</sub>	20,4	2,74	61,9

V tabulce 8 je uveden obsah sušiny použitých pojiv a tužidel v hmotnostních procentech a jejich hustota v  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  z technických listů.

Tabulka 8: Obsah sušiny a hustota použitých pojiv.

Vzorek	Obsah sušiny (% hm.)	Hustota ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )
Alkydová pryskyřice	59	1,05
Epoxyesterová pryskyřice	59	1,01
Epoxidová pryskyřice	64	1,08
Telalit	64	1,08

## 3.2 Fyzikálně-mechanická odolnost nátěrových filmů

Pro zhodnocení korozní odolnosti a oblasti použití nátěrové formulace slouží nejen přímé korozní zkoušky, ale také různé mechanické vlastnosti nátěrového filmu. [40]

### 3.2.1 Zkouška tvrdosti nátěru tlumením kyvadla podle Persoze

V tabulce 9 jsou uvedeny výsledky měření tvrdosti nátěrových filmů ve formátu počet kyvů kyvadla / relativní tvrdost nátěru v procentech. Hodnoty jsou měřeny v závislosti na čase.

Tabulka 9: Tvrdost nátěrových filmů, měřeno tlumením kyvadla podle Persoze, DFT = 65 ± 10 μm.

Pojivo	Pigment	Počet kyvů kyvadla/tvrdost vůči standardu (n/%)					
		5. den	7. den	14. den	21. den	28. den	60. den
Alkydová Pryskyřice	–	31/7,4	64/15,1	91/21,5	101/23,8	115/27,3	127/29,9
	TiO <sub>2</sub>	95/22,5	115/27,2	131/31	139/32,8	149/35,2	156/36,9
	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	56/13,2	75/17,1	81/19,2	98/23,1	117/27,6	129/30,4
	Mg <sub>3</sub> [(OH) <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )]	71/16,8	78/18,5	111/26,2	121/28,7	131/30,9	134/31,6
	Zn	106/25	105/24,7	131/30,9	132/31,2	138/32,7	134/33
	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	62/14,7	77/18,2	100/23,6	113/26,8	121/28,6	129/30,4
Epoxyesterová pryskyřice	–	93/21,9	116/27,5	137/32,5	147/34,9	160/37,8	171/40,5
	TiO <sub>2</sub>	97/22,8	133/31,5	140/33,2	149/35,3	160/37,9	169/40
	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	112/26,4	114/26,9	145/34,3	157/39,8	156/37	160/37,9
	Mg <sub>3</sub> [(OH) <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )]	108/25,6	110/26	153/36,2	160/37,9	167/39,4	174/41,1
	Zn	125/29,5	129/30,5	146/34,5	149/35,3	152/35,9	152/36
	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	103/24,3	115/27,3	151/35,7	155/36,8	165/39	176/41,5
Epoxidová pryskyřice	–	102/24,1	133/31,4	161/38,2	159/37,7	206/48,8	251/59,3
	TiO <sub>2</sub>	132/31,2	164/38,8	169/40,1	170/40,2	196/46,5	220/52
	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	65/15,4	90/21,2	105/24,8	121/28,6	140/33,1	176/41,5
	Mg <sub>3</sub> [(OH) <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )]	92/21,8	118/28	129/30,5	136/32,1	142/33,5	154/36,3
	Zn	97/22,8	108/25,5	133/31,4	144/34,1	161/38,2	183/43,2
	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	106/25,1	134/31,8	147/34,8	160/37,8	176/41,7	217/51,2



### 3.2.2 Buchholzova vrypová zkouška

V tabulce 10 jsou uvedeny výsledky měření tvrdosti nátěrových filmů podle Buchholze. Hodnoty jsou měřeny v závislosti na čase a je zaznamenávána šířka vzniklého vtisku v mm.

Tabulka 10: Výsledky Buchholzovy vrypové zkoušky, DFT =  $65 \pm 10 \mu\text{m}$ .

Pojivo	Pigment	Šířka vtisku (mm)					
		5. den	7. den	14. den	21. den	28. den	60. den
Alkydová pryskyřice	–	2,12	2,07	1,92	1,68	1,59	1,35
	TiO <sub>2</sub>	1,71	1,66	1,42	1,35	1,29	1,22
	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2,00	1,95	1,66	1,29	1,21	1,09
	Mg <sub>3</sub> [(OH) <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )]	1,81	1,76	1,58	1,43	1,42	1,37
	Zn	1,55	1,49	1,35	1,28	1,26	1,23
	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1,77	1,71	1,36	1,36	1,35	1,25
Epoxyesterová pryskyřice	–	1,98	1,92	1,70	1,56	1,35	1,29
	TiO <sub>2</sub>	1,41	1,37	1,32	1,31	1,17	1,18
	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1,05	1,04	1,03	0,80	1,00	0,92
	Mg <sub>3</sub> [(OH) <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )]	1,40	1,39	1,26	1,22	1,14	1,13
	Zn	0,81	0,80	0,81	0,80	0,71	0,73
	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1,33	1,31	1,26	1,25	1,07	1,07
Epoxidová pryskyřice	–	1,72	1,71	1,58	1,52	1,43	1,18
	TiO <sub>2</sub>	1,15	1,13	0,95	0,90	0,83	0,84
	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1,59	1,57	1,45	1,45	1,35	1,06
	Mg <sub>3</sub> [(OH) <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )]	1,45	1,43	1,31	1,28	1,09	0,94
	Zn	1,40	1,39	1,19	1,18	1,03	0,92
	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1,32	1,30	1,13	1,09	1,02	0,85

### 3.2.3 Vyhodnocení mechanické odolnosti, mřížkové zkoušky a odtrhové zkoušky

V tabulce 11 jsou uvedeny výsledky pro mřížkovou zkoušku (použit byl řezný nůž s roztečí čepelí 1 mm), hodnotící stupně jsou uvedeny v tabulce 4, výsledky zkoušky ohybu s hodnotami průměru trnu v mm, výsledky zkoušky odolnosti proti úderu s hodnotami výšky pádu závaží v cm a výsledky zkoušky hloubením s hodnotami hloubky v mm. Dále tabulka obsahuje výsledky odtrhové zkoušky, reprezentativní hodnotou je zde odtrhová pevnost v MPa. Převažující typ lomu byl B (z 80 %), další typ lomu byl A/B (z 20 %).

Tabulka 11: Výsledky mřížkové zkoušky, zkoušky ohybu, odolnosti proti úderu, zkoušky hloubením a odtrhové pevnosti, DFT = 65 ± 10 μm.

Pojivo	Pigment	Přílnavost	Ohyb	Úder	Hloubení	Odrhová pevnost (Mpa)
		(Stupeň)	Průměr trnu (mm)	Výška pádu závaží (cm)	Hloubka (mm)	
Alkydová pryskyřice	–	0	4	>100	>10,00	0,8
	TiO <sub>2</sub>	1	12	<25	9,15	1,5
	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0	4	>100	>10,00	1,0
	Mg <sub>3</sub> [(OH) <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )]	0	4	>100	>10,00	1,2
	Zn	1	4	>100	>10,00	1,6
	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	3	16	<25	5,25	0,7
Epoxyesterová pryskyřice	–	0	4	75	>10,00	2,6
	TiO <sub>2</sub>	1	4	75	9,86	2,7
	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0	4	>100	>10,00	1,9
	Mg <sub>3</sub> [(OH) <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )]	0	4	>100	>10,00	1,6
	Zn	0	4	>100	>10,00	2,4
	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1	4	<25	2,78	1,9
Epoxidová pryskyřice	–	0	4	75	6,38	2,1
	TiO <sub>2</sub>	1	12	<25	4,61	2,7
	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0	4	>100	>10,00	2,8
	Mg <sub>3</sub> [(OH) <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )]	0	4	>100	>10,00	1,7
	Zn	0	4	25	6,09	2,6
	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1	12	50	8,35	2,3

### 3.2.4 Vyhodnocení odtrhové a mřížkové zkoušky po 1440 h vystavení koroznímu prostředí

Tabulka 12 ukazuje vyhodnocení odtrhové a mřížkové zkoušky nátěrových filmů, které byly 1440 hodin vystaveny působení mlhy solného elektrolytu, vlhké atmosféry s oxidem siřičitým a vlhkosti. Reprezentativními hodnotami jsou stupeň u mřížkové zkoušky (viz tabulka 4), odtrhová pevnost v MPa a také typ lomu vzniklého odtržením panenky (viz tabulka 5). Pro mřížkovou zkoušku byl použit řezný nůž s roztečí čepelí 2 mm. Převažující typ lomu byl A/B (z 80 %), další typ lomu byl B (z 20 %).

Tabulka 12: Odrhová a mřížková zkouška, 1440 hodin zkoušky působení mlhy solného elektrolytu, zkoušky odolnosti proti vlhkým atmosférám s obsahem SO<sub>2</sub> a zkoušky odolnosti proti vlhkosti, DFT = 85 ± 10 μm.

Pojivo	Pigment	Mlha solného elektrolytu		Vlhké atmosféry s obsahem SO <sub>2</sub>		Odolnost proti vlhkosti	
		Mřížková zkouška (Stupeň)	Odrhová pevnost (Mpa)	Mřížková zkouška (Stupeň)	Odrhová pevnost (Mpa)	Mřížková zkouška (Stupeň)	Odrhová pevnost (Mpa)
Alkydová pryskyřice	–	2	0,7	4	0,5	0	1,2
	TiO <sub>2</sub>	3	0,9	3	0,5	3	1,0
	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	3	0,9	2	0,5	2	0,9
	Mg <sub>3</sub> [(OH) <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )]	2	0,5	1	0,5	0	1,0
	Zn	4	0,4	2	0,5	2	1,0
	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	3	0,8	3	0,5	2	0,9
Epoxyesterová pryskyřice	–	0	1,7	0	3,3	0	1,6
	TiO <sub>2</sub>	1	1,8	2	1,0	1	1,3
	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0	1,3	0	1,6	0	1,5
	Mg <sub>3</sub> [(OH) <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )]	1	0,7	0	1,6	0	2,1
	Zn	4	0,4	1	2,3	1	1,4
	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1	1,7	2	0,6	2	0,7
Epoxidová pryskyřice	–	1	0,8	1	4,9	1	2,8
	TiO <sub>2</sub>	5	0,3	5	0,2	5	0,3
	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1	2,4	0	2,0	1	3,6
	Mg <sub>3</sub> [(OH) <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )]	0	0,8	0	1,9	0	1,8
	Zn	2	0,5	0	3,5	0	2,5
	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1	1,5	1	1,6	1	3,1

### 3.2.5 Vyhodnocení odolnosti vůči methyl ethyl ketonu

Tabulka 13 obsahuje výsledky MEK testu z 5. a 14. dne měření, tabulka 14 pak obsahuje výsledky z 28. a 60. dne měření. V tabulkách jsou uvedeny stupně, jejichž slovní popis je uveden v tabulce 6, a příslušný čas v sekundách.

Tabulka 13: Zkouška odolnosti vůči MEK, 5. a 14. den, DFT = 65 ± 10 µm.

Pojivo	Pigment	5. den		14. den	
		Čas (s)	Stupeň poškození	Čas (s)	Stupeň poškození
Alkydová pryskyřice	–	20	0	32	0
	TiO <sub>2</sub>	105	0	167	0
	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	32	0	55	0
	Mg <sub>3</sub> [(OH) <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )]	45	0	71	0
	Zn	26	0	30	0
	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	33	0	53	0
Epoxyesterová pryskyřice	–	57	0	64	0
	TiO <sub>2</sub>	193	0	258	0
	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	63	0	90	0
	Mg <sub>3</sub> [(OH) <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )]	50	0	73	0
	Zn	44	0	50	0
	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	109	0	138	0
Epoxidová pryskyřice	–	235	0	300	0
	TiO <sub>2</sub>	300	4	300	4
	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	143	0	300	3
	Mg <sub>3</sub> [(OH) <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )]	300	0	300	2
	Zn	300	1	300	4
	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	300	3	300	4

Tabulka 14: Zkouška odolnosti vůči MEK, 28. a 60. den, DFT = 65 ± 10 µm.

Pojivo	Pigment	28. den		60. den	
		Čas (s)	Stupeň poškození	Čas (s)	Stupeň poškození
Alkydová pryskyřice	–	40	0	87	0
	TiO <sub>2</sub>	185	0	270	0
	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	105	0	162	0
	Mg <sub>3</sub> [(OH) <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )]	140	0	165	0
	Zn	96	0	53	0
	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	300	1	236	0
Epoxyesterová pryskyřice	–	96	0	95	0
	TiO <sub>2</sub>	300	4	300	3
	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	68	0	80	0
	Mg <sub>3</sub> [(OH) <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )]	98	0	103	0
	Zn	47	0	56	0
	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	178	0	222	0
Epoxidová pryskyřice	–	298	0	300	4
	TiO <sub>2</sub>	300	4	300	4
	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	300	3	300	3
	Mg <sub>3</sub> [(OH) <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )]	300	3	300	3
	Zn	300	4	300	4
	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	300	4	300	4

### 3.3 Výsledky stanovení čísla lesku

Tabulka 15 obsahuje výsledky stanovení čísla lesku povrchu nátěrových filmů z 5. a 14. dne měření, tabulka 16 pak obsahuje výsledky z 28. a 60. dne měření. Číslo lesku bylo měřeno v geometrických rovinách 20°, 60° a 85° a výsledkem je intenzita odrazu světelného paprsku.

Tabulka 15: Číslo lesku nátěrových filmů, 5. a 14. den, DFT = 65 ± 10 μm.

Pojivo	Pigment	5. den			14. den		
		20°	60°	85°	20°	60°	85°
Alkydová pryskyřice	–	163,0	151,0	112,0	165,0	152,0	113,0
	TiO <sub>2</sub>	1,6	12,1	58,8	1,6	11,6	57,9
	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0,7	3,3	6,0	0,8	3,4	5,9
	Mg <sub>3</sub> [(OH) <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )]	0,7	3,2	3,4	0,6	3,2	3,5
	Zn	2,8	21,7	35,3	2,5	19,7	32,9
	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,6	3,2	22,6	0,6	3,2	22,0
Epoxyesterová pryskyřice	–	172,0	154,0	109,0	174,0	157,0	111,0
	TiO <sub>2</sub>	3,8	29,4	71,3	3,7	28,9	70,4
	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0,8	3,5	7,7	1,0	3,5	7,6
	Mg <sub>3</sub> [(OH) <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )]	1,0	4,6	4,5	1,0	4,8	4,6
	Zn	0,7	5,5	8,5	0,7	5,4	8,3
	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,5	2,4	22,0	0,5	2,3	21,4
Epoxidová pryskyřice	–	153,0	156,0	102,0	134,0	149,0	100,0
	TiO <sub>2</sub>	2,1	20,2	72,2	2,1	19,8	71,4
	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	3,2	22,4	52,1	2,5	18,6	51,1
	Mg <sub>3</sub> [(OH) <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )]	1,6	9,0	13,6	1,6	8,8	13,2
	Zn	8,7	47,6	75,3	5,4	36,5	68,8
	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4,5	37,6	85,1	3,5	32,5	83,0

Tabulka 16: Číslo lesku nátěrových filmů, 28. a 60. den, DFT =  $65 \pm 10 \mu\text{m}$ .

Pojivo	Pigment	28. den			60. den		
		20°	60°	85°	20°	60°	85°
Alkydová pryskyřice	–	165,0	152,0	111,0	166,0	152,0	108,0
	TiO <sub>2</sub>	1,5	11,3	57,4	1,6	10,9	55,9
	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0,7	3,7	5,9	0,6	3,5	5,5
	Mg <sub>3</sub> [(OH) <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )]	0,7	2,9	3,5	0,7	3,1	3,5
	Zn	2,3	18,3	31,3	2,0	16,5	28,3
	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,5	3,1	22,0	0,5	2,9	21,0
Epoxyesterová pryskyřice	–	170,0	153,0	108,0	171,0	154,0	107,0
	TiO <sub>2</sub>	3,6	28,7	70,0	3,5	28,0	68,8
	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0,8	4,0	7,5	0,9	3,9	7,1
	Mg <sub>3</sub> [(OH) <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )]	1,1	4,8	4,4	0,9	4,8	4,4
	Zn	0,7	5,2	8,0	0,6	5,0	7,3
	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,5	2,3	21,3	0,5	2,3	20,7
Epoxidová pryskyřice	–	147,0	154,0	101,0	147,0	152,0	99,8
	TiO <sub>2</sub>	2,1	19,6	70,8	2,0	19,2	69,6
	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2,3	17,6	49,9	2,1	16,3	47,5
	Mg <sub>3</sub> [(OH) <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )]	1,5	8,7	13,2	1,6	8,6	12,9
	Zn	4,6	32,6	65,9	4,0	29,7	62,2
	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	3,3	31,1	82,4	2,1	29,5	79,4

### 3.4 Elektrochemická technika lineární polarizace

Tabulka 17 obsahuje hodnoty zjištěné na základě elektrochemické techniky lineární polarizace. Hodnotícími parametry jsou polarizační odpor  $R_p$  v  $\Omega$  a rychlost koroze  $C_R$  v mm/rok.

Tabulka 17: Výsledky elektrochemické lineární polarizace, DFT =  $65 \pm 10 \mu\text{m}$ .

Pojivo	Pigment	$E_{\text{corr}}$ [mV]	$I_{\text{corr}}$ [ $\mu\text{A}$ ]	$\beta_a$ [mV]	$\beta_c$ [mV]	$R_p$ [ $\Omega$ ]	$C_R$ [mm/rok]
Alkydová pryskyřice	–	-103	$0,86 \cdot 10^{-1}$	22,3	23,1	$5,73 \cdot 10^4$	$1,27 \cdot 10^{-3}$
	TiO <sub>2</sub>	-154	$0,76 \cdot 10^{-1}$	23,8	25,6	$7,27 \cdot 10^4$	$1,12 \cdot 10^{-3}$
	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-156	$0,49 \cdot 10^{-1}$	23,8	25,6	$1,09 \cdot 10^5$	$7,24 \cdot 10^{-4}$
	Mg <sub>3</sub> [(OH) <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )]	-168	$0,69 \cdot 10^{-1}$	23,8	25,6	$7,80 \cdot 10^4$	$1,02 \cdot 10^{-3}$
	Zn	-162	$0,51 \cdot 10^{-1}$	24,5	25,8	$1,07 \cdot 10^5$	$7,53 \cdot 10^{-4}$
	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-160	$0,71 \cdot 10^{-2}$	24,7	24,7	$7,55 \cdot 10^5$	$1,05 \cdot 10^{-4}$
Epoxyesterová pryskyřice	–	-105	$0,94 \cdot 10^{-1}$	22,4	23,7	$5,31 \cdot 10^4$	$1,39 \cdot 10^{-3}$
	TiO <sub>2</sub>	-150	$0,84 \cdot 10^{-1}$	23,6	25,9	$6,38 \cdot 10^4$	$1,24 \cdot 10^{-3}$
	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-155	$0,22 \cdot 10^{-1}$	23,4	24,8	$2,37 \cdot 10^5$	$3,25 \cdot 10^{-4}$
	Mg <sub>3</sub> [(OH) <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )]	-167	$0,76 \cdot 10^{-1}$	24,8	26,1	$7,27 \cdot 10^4$	$1,12 \cdot 10^{-3}$
	Zn	-163	$0,38 \cdot 10^{-1}$	24,2	25,3	$1,41 \cdot 10^5$	$5,61 \cdot 10^{-4}$
	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-158	$0,90 \cdot 10^{-2}$	25,3	25,6	$6,14 \cdot 10^5$	$1,33 \cdot 10^{-4}$
Epoxidová pryskyřice	–	-108	$0,14 \cdot 10^{-1}$	24,2	25,7	$3,76 \cdot 10^5$	$2,14 \cdot 10^{-4}$
	TiO <sub>2</sub>	-151	$0,16 \cdot 10^{-1}$	23,7	25,6	$3,29 \cdot 10^5$	$2,39 \cdot 10^{-4}$
	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-154	$0,21 \cdot 10^{-2}$	24,9	26,3	$2,64 \cdot 10^6$	$3,10 \cdot 10^{-5}$
	Mg <sub>3</sub> [(OH) <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )]	-166	$0,10 \cdot 10^{-1}$	23,7	25,6	$5,29 \cdot 10^5$	$1,49 \cdot 10^{-4}$
	Zn	-161	$0,25 \cdot 10^{-2}$	23,0	24,5	$2,06 \cdot 10^6$	$3,69 \cdot 10^{-5}$
	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-157	$0,35 \cdot 10^{-3}$	23,7	25,1	$1,51 \cdot 10^7$	$5,17 \cdot 10^{-6}$



### 3.5 Vyhodnocení cyklických korozních zkoušek

#### 3.5.1 Vyhodnocení puchýřů, koroze v ploše panelu a koroze v řezu

Tabulka 18 ukazuje vyhodnocení vzorků, které byly 1440 hodin vystaveny působení mlhy solného elektrolytu, tabulka 19 ukazuje výsledky ze zkoušky odolnosti vlhké atmosféře s oxidem siřičitým a tabulka 20 ukazuje výsledky ze zkoušky odolnosti proti vlhkosti. V tabulkách jsou zaznamenány četnost a velikost puchýřů v ploše a v okolí řezu podle normy ASTM. Následně byl odstraněn nátěrový film a byla stanovena koroze v ploše panelu v procentech a koroze v řezu v mm.

Tabulka 18: Hodnocení výskytu puchýřů, koroze v ploše a koroze v řezu, zkouška v prostředí mlhy solného elektrolytu, 1440 h, DFT =  $85 \pm 10 \mu\text{m}$ .

Pojivo	Pigment	Výskyt puchýřů		Koroze v ploše panelu (%)	Koroze v řezu (mm)
		V ploše	V řezu		
Alkydová pryskyřice	–	–	2MD	0,03	4,6
	TiO <sub>2</sub>	8F	2F	3	5,3
	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	8F	4MD	0,3	3,0
	Mg <sub>3</sub> [(OH) <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )]	2M	4F	50	1,0
	Zn	8D	8D	100	>10
	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	–	8M	0	1,0
Epoxyesterová pryskyřice	–	–	2F	0,1	0,6
	TiO <sub>2</sub>	–	2F	0,03	2,3
	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	–	4M	0	2,4
	Mg <sub>3</sub> [(OH) <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )]	8M	2M	0,1	1,7
	Zn	4MD	6M	100	>10
	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	–	4M	0	1,3
Epoxidová pryskyřice	–	–	2F	0,03	1,9
	TiO <sub>2</sub>	–	4M	100	2,2
	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	–	2MD	0	1,8
	Mg <sub>3</sub> [(OH) <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )]	–	2F	0,03	3,5
	Zn	8M	6F	50	2,6
	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	–	2M	0	1,4

Tabulka 19: Hodnocení výskytu puchýřů, koroze v ploše a koroze v řezu, zkouška v prostředí vlhkosti s obsahem SO<sub>2</sub>, 1440 h, DFT = 85 ± 10 μm.

Pojivo	Pigment	Výskyt puchýřů		Koroze v ploše panelu (%)	Koroze v řezu (mm)
		V ploše	V řezu		
Alkydová pryskyřice	–	8M	8MD	100	0,7
	TiO <sub>2</sub>	6MD	6MD	1	1,8
	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	–	8F	0	0,1
	Mg <sub>3</sub> [(OH) <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )]	4M	8MD	33	2,4
	Zn	–	–	0,01	0,0
	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	8M	6MD	0	1,7
Epoxyesterová pryskyřice	–	–	6D	0,03	3,4
	TiO <sub>2</sub>	–	2M	0,03	2,8
	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	–	8MD	0	0,7
	Mg <sub>3</sub> [(OH) <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )]	–	4M	1	2,6
	Zn	–	–	100	0,1
	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	8MD	2M	0,01	3,1
Epoxidová pryskyřice	–	–	6MD	0	3,2
	TiO <sub>2</sub>	4MD	4MD	33	4,0
	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	–	6MD	0	2,4
	Mg <sub>3</sub> [(OH) <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )]	–	2M	0,01	3,4
	Zn	–	–	0,3	0,5
	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	–	2M	0	3,9

Tabulka 20: Hodnocení výskytu puchýřů, koroze v ploše a koroze v řezu, zkouška odolnosti proti vlhkosti, 1440 h, DFT = 85 ± 10 μm.

Pojivo	Pigment	Výskyt puchýřů		Koroze v ploše panelu (%)	Koroze v řezu (mm)
		V ploše	V řezu		
Alkydová pryskyřice	–	–	8M	0,1	1,0
	TiO <sub>2</sub>	6M	8F	0,03	0,2
	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	–	8F	0,03	0,1
	Mg <sub>3</sub> [(OH) <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )]	8F	8M	0,01	0,6
	Zn	8F	8F	16	0,4
	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	–	8M	0	0,5
Epoxyesterová pryskyřice	–	–	6F	50	1,1
	TiO <sub>2</sub>	–	8F	0,03	0,4
	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	–	–	0,1	0,3
	Mg <sub>3</sub> [(OH) <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )]	8M	8M	10	0,8
	Zn	–	–	100	0,3
	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	–	8M	0	1,1
Epoxidová pryskyřice	–	–	–	0	1,6
	TiO <sub>2</sub>	2M	–	100	>10
	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	–	–	0	1,6
	Mg <sub>3</sub> [(OH) <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )]	–	6MD	0,03	1,4
	Zn	–	8F	0,3	0,4
	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	–	–	0,01	0,6

### 3.5.2 Vyhodnocení koroze v ploše panelu a puchýřů v prostředích o různém pH

Tabulka 21 obsahuje vyhodnocení koroze v ploše panelu v procentech a výskyt puchýřů u nátěrových filmů, které byly 960 hodin vystaveny cyklickému působení korozního prostředí 2M NaCl o různém pH. Koroze byla vyhodnocována po odstranění nátěru.

Tabulka 21: Hodnocení koroze v ploše panelu a výskyt puchýřů, 960 hodin vystaveno působení korozního prostředí o různém pH, DFT = 65 ± 10 μm.

Pojivo	Pigment	Koroze v ploše panelu (%)					
		pH = 2	pH = 4	pH = 6	pH = 8	pH = 10	pH = 12
Alkydová pryskyřice	–	10	0,3	0,1	0,1	16	3
	TiO <sub>2</sub>	100 (8M)	100 (8M)	–	0,03	16	100 (8MD)
	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	50	50	–	16	50	100
	Mg <sub>3</sub> [(OH) <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )]	–	1	–	–	–	3
	Zn	–	–	0,3	3	1	100
	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	50	1	–	–	3	33
Epoxyesterová pryskyřice	–	10	10	0,1	–	–	10
	TiO <sub>2</sub>	100	100	–	–	0,1	50
	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	50	33	1	–	–	100
	Mg <sub>3</sub> [(OH) <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )]	10 (8F)	3 (8F)	1	–	–	1
	Zn	10	33	50	100	100	100
	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	10	3	–	–	–	–
Epoxidová pryskyřice	–	–	–	–	0,3	–	–
	TiO <sub>2</sub>	16	16	50	100	100 (8MD)	100 (8MD)
	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	100	33	–	–	–	50
	Mg <sub>3</sub> [(OH) <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )]	10	3	–	–	–	1
	Zn	10	33	16	50	50	100
	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	100	10	–	–	–	–

## 4 DISKUZE

V této části budou diskutovány výsledky obsažené v předchozí kapitole této práce. Výsledky budou diskutovány ve stejném pořadí jako v předchozí kapitole.

### 4.1 Charakterizace pigmentů a pojiv

Z výsledků uvedených v kapitole 3.1 vyplývá, že  $Mg_3[(OH)_2(Si_4O_{10})]$  má nejvyšší hodnotu olejového čísla, a to 34,2 g oleje/100 g pigmentu, což je dáno jeho lamelárním charakterem částic, které mají vyšší poměr povrchu ku objemu a je zapotřebí větší množství oleje na jejich obalení. Nejnižší hodnotu olejového čísla má pak  $Pb_3O_4$  a Zn (5,7 a 7,3 g oleje/100 g pigmentu), to je dáno jednak kulovitým charakterem částic a také jejich vysokou hustotou, která činí  $8,79 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  u  $Pb_3O_4$  a  $6,98 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  u Zn. Jelikož hustota těchto pigmentů více jak dvojnásobně převyšuje hodnoty hustot ostatních použitých pigmentů, může při delším skladování připravené modelové nátěrové hmoty docházet k sedimentaci těchto pigmentů v nátěrové hmotě.

Stanovené hodnoty obsahu sušiny alkydové a epoxysterové pryskyřice byly 59 % hm., tyto pryskyřice zasychají oxopolymeračním mechanismem. Obsah sušiny epoxidové pryskyřice a tužidla Telalitu byl 64 % hm., jedná se o dvousložkové pojivo, které se vytvrzuje tužením.

### 4.2 Fyzikálně-chemická a mechanická odolnost nátěrových filmů

#### 4.2.1 Měření povrchové tvrdosti útlumem kyvadla podle Persoze

Tvrdość nátěrových filmů byla měřena na skleněných panelech v čase 5., 7., 14., 21., 28. a 60. den,  $DFT = 65 \pm 10 \text{ }\mu\text{m}$ . Nátěrové filmy na bázi alkydové pryskyřice vykazovaly v průběhu času nejnižší tvrdost, která byla 60. den naměřena v intervalu 29,9-36,9 %. Nejnižší tvrdosti dosáhla nepigmentovaná alkydová pryskyřice s 29,9 % a nejvyšší tvrdost měl systém s obsahem  $TiO_2$  (36,9 %).

Tvrdość nátěrových filmů na bázi epoxysterové pryskyřice a epoxidové pryskyřice byla 5. den měření srovnatelná, u epoxysterových povlaků se pohybovala v intervalu 21,9-29,5 % a u epoxidových povlaků v intervalu 15,4-31,2 %. Tvrdość nátěrů na bázi epoxysterové pryskyřice pak 60. den měření dosahovala hodnot v intervalu 36-41,5 %, nejnižší tvrdosti dosahoval nátěrový film obsahující Zn (36 %) a nejvyšší tvrdost vykazovala formulace s  $Pb_3O_4$  s tvrdostí 41,5 %.

Tvrdość nátěrových filmů na bázi epoxidové pryskyřice se 60. den zvýšila na hodnoty 36,4-59,3 %, nejnižší tvrdość vykazoval epoxidový povlak na bázi  $Mg_3[(OH)_2(Si_4O_{10})]$ , 36,3 % a nejvyšší tvrdości dosahoval nepigmentovaný povlak na bázi epoxidové pryskyřice s 59,3 %.

#### **Závěr z hodnocení tvrdości nátěrových filmů útlumem kyvadla**

Porovnáním vlivu pigmentů na tvrdość nátěrového filmu bylo zjištěno, že nejvyšší tvrdości dosahují nátěrové formulace s obsahem  $TiO_2$  (v rozmezí 36,9-52 %), nebo  $Pb_3O_4$  (v rozmezí 30,4-51,2 %). U nátěrových filmů na bázi alkydové pryskyřice byla naměřena nejnižší tvrdość, naopak u epoxidových povlaků nejvyšší tvrdość. Nejvyšší tvrdości ze všech testovaných nátěrových filmů dosáhla nepigmentovaný epoxidový nátěr (59,3 %).

#### **4.2.2 Výsledky Buchholzovy vrypové zkoušky**

Odolnost nátěrových filmů vůči vtlačování tělesa byla měřena 5., 7., 14., 21., 28. a 60. den,  $DFT = 65 \pm 10 \mu m$ . Výsledky Buchholzovy zkoušky korespondují s výsledky měření tvrdości útlumem kyvadla. Největší velikost vtisku vykazovaly v průběhu měření nátěrové filmy na bázi alkydové pryskyřice, ta se 60. den měření pohybovala v rozmezí 1,09 mm ( $Zn_3(PO_4)_2$ ) až 1,37 mm ( $Mg_3[(OH)_2(Si_4O_{10})]$ ).

Nátěrové filmy na bázi epoxyesterové pryskyřice vykazovaly 5. den měření velikost vtisku 0,81 mm ( $Pb_3O_4$ ) až 1,98 mm (nepigmentovaný epoxyesterový povlak) a měly vyšší tvrdość než nátěrové filmy na bázi epoxidové pryskyřice, u nichž se velikost vtisku pohybovala od 1,15 mm ( $TiO_2$ ) do 1,72 mm (nepigmentovaný epoxidový povlak).

60. den měření byly nátěry na bázi epoxidové pryskyřice jednoznačně nejtvrďší a velikost vtisku se pohybovala kolem hodnoty 1 mm. Při porovnání vlivu pigmentů můžeme pozorovat odchylku od měření tvrdości útlumem kyvadla, jelikož v alkydové a epoxyesterové pryskyřici vykazovaly nejvyšší odolnost nátěrové filmy na bázi  $Zn_3(PO_4)_2$  (0,92-1,09 mm) a Zn (0,73-1,23 mm). Ve formulaci s epoxidovou pryskyřicí, která obecně jevila největší odolnost, měli nejmenší velikost vtisku systémy s obsahem  $TiO_2$  a  $Pb_3O_4$  (0,84 mm a 0,85 mm).

#### **Závěr z hodnocení Buchholzovy vrypové zkoušky**

Výsledky vrypové zkoušky ukazují na nejnižší odolnost nátěrových filmů na bázi alkydové pryskyřice, nejvyšší odolnost pak byla zjištěna u epoxidových povlaků. Obsah Zn, nebo  $Zn_3(PO_4)_2$  v nátěrovém filmu vedl ke zvýšení odolnosti při vrypové zkoušce. Epoxyesterový povlak pigmentovaný Zn měl nejnižší šířku vtisku ze všech testovaných nátěrových filmů (0,73 mm).

### 4.2.3 Mechanická odolnost

V této části budou diskutovány výsledky mřížkové zkoušky, zkoušky ohybu, odolnosti proti úderu, zkoušky hloubením a odtrhové pevnosti,  $DFT = 65 \pm 10 \mu\text{m}$ . Při testování nátěrových filmů na bázi alkydové pryskyřice bylo zjištěno, že většina nátěrových filmů vykazovala vysokou přilnavost (stupeň 0-1), dále vysokou odolnost proti úderu, kde výška pádu závaží byla větší než 100 cm a vysokou odolnost proti hloubení, kde hloubka byla větší než 10 mm. Výjimku tvořily alkydové povlaky pigmentované  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , které vykazovaly snížené hodnoty u všech zkoušek. Zkouška přilnavosti dosáhla stupně 3, u zkoušky ohybu byl použit trn průměru 16 mm, při zkoušce odolnosti proti úderu bylo zjištěno poškození při výšce pádu závaží menší než 25 cm, výsledek zkoušky odolnosti proti hloubení byl 5,25 mm a odtrhová pevnost byla 0,7 MPa, což je nejnižší hodnota ze všech testovaných vzorků. Dále alkydové povlaky pigmentované  $\text{TiO}_2$  vykazovaly sníženou odolnost při zkoušce ohybu (12 mm) a odolnosti proti úderu (méně než 25 cm). Alkydové povlaky pigmentované  $\text{Mg}_3[(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})]$  a  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  nezaznamenaly žádné snížení mechanické odolnosti a měly vyšší odtrhovou pevnost než nepigmentovaná alkydová pryskyřice, kdy došlo ke zvýšení o 0,2 MPa u povlaku s obsahem  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  a 0,4 MPa u povlaku s obsahem  $\text{Mg}_3[(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})]$ .

Nátěrové filmy na bázi epoxyesterové pryskyřice vykazovaly oproti alkydovým povlakům vyšší odolnost při mřížkové zkoušce (stupeň 0-1) a vyšší odolnost proti ohybu, u všech vzorků byl použit trn průměru 4 mm. Při zkoušce úderem byla výška pádu závaží u nepigmentovaného epoxyesterového povlaku 75 cm, stejného výsledku dosáhl nátěrový film pigmentovaný  $\text{TiO}_2$  a epoxyesterový povlak s obsahem  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  při této zkoušce zaznamenal poškození již při výšce pádu menší než 25 cm. Epoxyesterové povlaky pigmentované  $\text{Mg}_3[(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})]$  a  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  naopak zvýšily odolnost proti úderu oproti nepigmentované pryskyřici (větší než 100 cm).

Nátěrové filmy na bázi epoxidové pryskyřice vykazovaly u zkoušky přilnavosti a zkoušky odolnosti proti ohybu obdobné výsledky jako alkydové povlaky, přilnavost se pohybovala v rozmezí 0-1 stupně a u zkoušky odolnosti proti ohybu byl průměr trnu 4-12 mm. U zkoušky odolnosti proti úderu a hloubení však byly zaznamenány nejnižší hodnoty z testovaných poživ. Nepigmentovaná pryskyřice zaznamenala výšku pádu závaží 75 cm a při zkoušce hloubením hloubku 6,38 mm. Jako u ostatních poživ je možné pozorovat snížení mechanické odolnosti u povlaků pigmentovaných  $\text{TiO}_2$ , kde byla odolnost proti úderu nižší než 25 cm a hloubení 4,61 mm a  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , kde byla odolnost proti úderu 50 cm a hloubení 8,35 mm. Přítomnost  $\text{Mg}_3[(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})]$  a  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  v nátěrovém filmu opět zvýšila mechanickou

odolnost nátěrového filmu oproti nepigmentovanému organickému povlaku. Odolnost proti úderu byla u obou větší než 100 cm a hloubení větší než 10 mm. U povlaku pigmentovaného  $Zn_3(PO_4)_2$  došlo dokonce ke zvýšení odtrhové pevnosti na 2,8 MPa, což byla nejvyšší naměřená hodnota.

### **Závěry z hodnocení zkoušek mechanické odolnosti**

Závěrem můžeme říct, že přítomnost  $TiO_2$ , nebo  $Pb_3O_4$  při daných koncentracích v nátěrovém filmu snižuje jeho mechanickou odolnost při plastických deformacích podkladového materiálu, což koresponduje s výsledky zkoušek tvrdosti, ze kterých je patrné, že tyto nátěrové filmy jsou nejtvrdší a mohou tudíž být nejvíce křehké. Naopak nátěrové filmy pigmentované  $Zn_3(PO_4)_2$ , nebo  $Mg_3[(OH)_2(Si_4O_{10})]$  dosahovaly ve všech případech maximální mechanické odolnosti. Nejvyšší mechanickou odolnost ze všech testovaných nátěrových filmů vykazoval epoxidový povlak pigmentovaný  $Zn_3(PO_4)_2$ , který měl u všech zkoušek nejvyšší hodnoty odolnosti. U epoxyesterových povlaků byly zjištěny nejvyšší hodnoty mechanické odolnosti z testovaných pojiv. Nátěrové filmy pigmentované  $Zn_3(PO_4)_2$ , nebo  $Mg_3[(OH)_2(Si_4O_{10})]$  vykazovaly ve všech pojivech zvýšené hodnoty mechanické odolnosti oproti ostatním formulacím.

#### **4.2.4 Odolnost proti působení MEK**

Odolnost proti MEK byla měřena na skleněných panelech 5., 14., 28., a 60. den po aplikaci modelových nátěrových hmot, DFT =  $65 \pm 10 \mu m$ . Nátěrové filmy na bázi alkydové pryskyřice vykazovaly v průběhu celého měření nejnižší odolnost proti MEK, která se 5. den pohybovala v rozmezí 20-105 s a 60. den v rozmezí 53-270 s. Povlaky pigmentované  $TiO_2$  a  $Pb_3O_4$  vykazovaly přibližně trojnásobně vyšší odolnost proti MEK než nepigmentovaný organický povlak, stupně 0 dosáhly v 270 s ( $TiO_2$ ) a 236 s ( $Pb_3O_4$ ).

Odolnost epoxyesterových povlaků se 5. den měření pohybovala v rozmezí 44-190 s a 60. den stupeň 0 v 56 s až stupeň 3 v 300 s. Nejvyšší odolnosti dosahovaly nátěrové filmy pigmentované  $TiO_2$  (stupeň 3 ve 300 s) a  $Pb_3O_4$  (stupeň 0 ve 222 s).

Na rozdíl od organických pojiv s oxopolymeračním mechanismem zasychání, kde bylo mezi 5. a 60. dnem pozorováno významné zvýšení odolnosti proti MEK, byly rozdíly u epoxidových povlaků menší. 5. den byla odolnost v rozsahu stupeň 0 ve 143 s až stupeň 4 ve 300 s. 60. den byla odolnost v rozsahu stupeň 3 ve 300 s až stupeň 4 v 300 s a rozdíly v odolnosti proti MEK u jednotlivých povlaků na bázi epoxidové pryskyřice byly zanedbatelné.



## **Závěry z hodnocení odolnosti proti působení MEK**

Z hlediska vlivu pigmentů je patrné, že nátěrové filmy pigmentované  $\text{TiO}_2$  a  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  vykazovaly vždy zvýšenou odolnost v porovnání s jinými testovanými pigmenty a nepigmentovanými organickými povlaky. Nátěrové filmy na bázi epoxidové pryskyřice byly proti působení MEK nejodolnější a vliv pigmentu na jejich odolnost byl jenom malý.

### **4.3 Měření čísla lesku**

Číslo lesku bylo měřeno na skleněných panelech 5., 14., 28., a 60. den,  $\text{DFT} = 65 \pm 10 \mu\text{m}$ . 60. den měření bylo u alkydového povlaku naměřeno v úhlu  $20^\circ$  166,  $60^\circ$  152 a  $85^\circ$  108, u epoxyesterového povlaku v úhlu  $20^\circ$  171,  $60^\circ$  154 a  $85^\circ$  107 a u epoxidového povlaku v úhlu  $20^\circ$  147,  $60^\circ$  152 a  $85^\circ$  99,8.

Lesk pigmentovaných nátěrových filmu je pak výrazně nižší, pohyboval se 60. den v rozmezí 0,5-3,5 v úhlu  $20^\circ$ , 2,9-29,7 v úhlu  $65^\circ$  a 3,5-79,4 v úhlu  $85^\circ$ , přičemž nátěrové filmy pigmentované  $\text{TiO}_2$  a Zn mají ve všech povlacích vyšší číslo lesku než povlaky obsahující jiné pigmenty.

### **Závěry z hodnocení měření lesku**

Bylo zjištěno, že lesk v průběhu času klesá. Například mezi 5. a 60. dnem u alkydového povlaku pigmentovaného  $\text{TiO}_2$  kleslo číslo lesku pro úhel  $20^\circ$  o 0,1,  $60^\circ$  o 1,2 a  $85^\circ$  o 2,9. Vůbec nejvyšší lesk byl naměřen u nepigmentovaného epoxyesterového povlaku. Nepigmentované organické povlaky byly vždy nejlesklejší. Lesk nátěrových filmů s časem klesal.

### **4.4 Elektrochemická technika lineární polarizace**

Na ocelové Q-panely, které byly určeny k elektrochemickému měření, byla nanášena jedna vrstva nátěrového filmu, kdy  $\text{DFT} = 65 \pm 10 \mu\text{m}$ .

U nátěrových filmů na bázi alkydové pryskyřice se rychlost koroze pohybovala v intervalu  $1,05 \cdot 10^{-4}$ - $1,27 \cdot 10^{-3}$  mm/rok. Nejnižší hodnoty korozní rychlosti dosáhl alkydový povlak pigmentovaný  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  s polarizačním odporem  $7,55 \cdot 10^5 \Omega$  a nejvyšší hodnoty korozní rychlosti nepigmentovaný alkydový povlak s hodnotou polarizačního odporu  $5,73 \cdot 10^4 \Omega$ . Organický povlak s obsahem Zn a  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  dosáhl stejně jako organický povlak s obsahem  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  o řád vyšších hodnot polarizačních odporů a o řád nižších hodnot korozních rychlostí v porovnání s nepigmentovaným alkydovým povlakem.

U epoxyesterových povlaků se rychlost koroze pohybovala v intervalu  $1,33 \cdot 10^{-4}$ - $1,39 \cdot 10^{-3}$  mm/rok. Nejnižší hodnoty korozní rychlosti byly naměřeny u filmu

pigmentovaného  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  s polarizačním odporem  $6,14 \cdot 10^5 \Omega$  a nejvyšší hodnoty korozní rychlosti byly zjištěny u nepigmentovaného epoxyesterového povlaku s polarizačním odporem  $5,31 \cdot 10^4 \Omega$ . Organický povlak s obsahem Zn a  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  dosáhl stejně jako nátěrový film pigmentovaný  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  o řád vyšších hodnot polarizačního odporu a o řád nižších hodnot korozních rychlostí v porovnání s nepigmentovaným epoxyesterovým nátěrovým filmem.

U nátěrových filmů na bázi epoxidové pryskyřice se rychlost koroze pohybovala v intervalu  $5,17 \cdot 10^{-6}$ – $2,39 \cdot 10^{-3}$  mm/rok. Nejnižší hodnoty korozní rychlosti dosáhl nátěrový film pigmentovaný  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  s polarizačním odporem  $1,51 \cdot 10^7 \Omega$  a nejvyšší hodnoty korozní rychlosti epoxidový povlak pigmentovaný  $\text{TiO}_2$  s hodnotou polarizačního odporu  $5,31 \cdot 10^4 \Omega$ . Organický povlak s obsahem  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  dosáhl o dva řády vyšší hodnoty polarizačního odporu a o dva řády nižší hodnoty korozní rychlosti, zatím co organický povlak s obsahem Zn a  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  dosáhl o řád vyšších hodnot polarizačních odporů a o řád nižších hodnot korozních rychlostí v porovnání s nepigmentovaným epoxidovým povlakem.

### **Závěry z hodnocení elektrochemické techniky lineární polarizace**

Nejnižší rychlost koroze byla naměřena vždy u nátěrových filmů pigmentovaných  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , kdy u epoxidových povlaků byla rychlost koroze o dva řády nižší a u epoxyesterového a alkydového povlaku o řád nižší v porovnání s příslušnými typy nepigmentovaných organických povlaků. Povlaky pigmentované  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  zaznamenaly při tomto měření druhé nejnižší hodnoty, které byly  $7,24 \cdot 10^{-4}$  mm/rok v alkydovém povlaku,  $3,25 \cdot 10^{-4}$  mm/rok v epoxyesterovém povlaku a  $3,10 \cdot 10^{-5}$  mm/rok v epoxidovém povlaku. Dále u epoxidových povlaků s obsahem Zn a  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  byly naměřeny o řád nižší hodnoty korozní rychlosti oproti alkydovému a epoxyesterovému povlaku pigmentovanému Zn a  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ .

## **4.5 Cyklické korozní zkoušky**

Na ocelové Q-panely, které byly určeny ke korozním zkouškám, byly nanесeny dvě vrstvy nátěrového filmu. Testované nátěrové filmy byly mlze solného elektrolytu, vlhké atmosféře s obsahem  $\text{SO}_2$  a působení vlhkosti vystaveny 1440 hodin. Průměrná tloušťka suchého nátěrového filmu byla  $85 \pm 10 \mu\text{m}$ .

### **4.5.1 Korozní zkoušky v prostředí mlhy solného elektrolytu**

Z hlediska koroze v ploše panelu vykazují u alkydových povlaků nejvyšší antikorozi ochranu nátěrové filmy pigmentované  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  a  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ . Koroze v ploše panelu u nátěrového filmu pigmentovaného  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  byla 0 % a nebyl zaznamenán ani výskyt puchýřů v ploše panelu.

V případě povlaků pigmentovaných  $Zn_3(PO_4)_2$  byla koroze v ploše 0,3 % a puchýře v ploše byly ohodnoceny stupněm 8F. Obecně můžeme pozorovat u alkydových povlaků vysoký výskyt puchýřů v ploše, který se pohybuje od stupně 8F do 2M. Při zkoumání koroze v řezu dosahoval nejnižší koroze povlak s obsahem  $Pb_3O_4$  (1 mm). Nátěrový film pigmentovaný  $Zn_3(PO_4)_2$  měl oproti nepigmentované pryskyřici sníženou míru koroze v řezu (menší o 1,6 mm), naopak nátěrový film pigmentovaný  $TiO_2$  vykazoval o 0,7 mm větší míru koroze oproti nepigmentovanému povlaku.

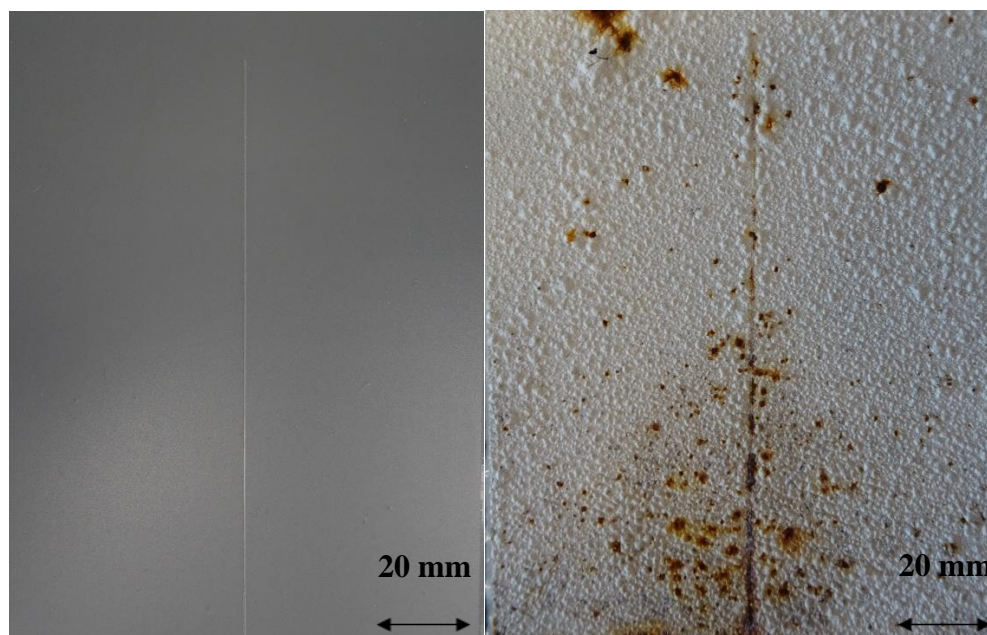
Nátěrové filmy na bázi epoxyesterové pryskyřice měly nejnižší korozi v ploše panelu z testovaných pojiv, kromě nátěrového filmu pigmentovaného Zn (100 %) nepřekročila koroze plochy panelu 0,1 %. Koroze 0 % v ploše panelu byla zaznamenána u nátěrů pigmentovaných  $Pb_3O_4$  a  $Zn_3(PO_4)_2$ , které také nevykazovaly výskyt puchýřů. Při hodnocení koroze v řezu nátěrů na bázi epoxyesterové pryskyřice byla míra koroze nejnižší u nepigmentovaného organického povlaku (0,6 mm), nátěrový film pigmentovaný  $Pb_3O_4$  má druhou nejnižší hodnotu (1,3 mm). Nátěrový film pigmentovaný  $Zn_3(PO_4)_2$  ukázal nejvyšší míru koroze v řezu (2,4 mm).

Nátěrové filmy na bázi epoxidové pryskyřice poskytovaly vysokou míru ochrany proti korozi v ploše panelu, výjimku tvořil pouze povlak obsahující  $TiO_2$  (100 %). V porovnání s ostatními testovanými pojivy zde byla snížena koroze v ploše panelu u nátěrového filmu pigmentovaného Zn (50 %). Nejnižší korozi v ploše vykazovaly opět povlaky pigmentované  $Pb_3O_4$  a  $Zn_3(PO_4)_2$  (oba 0 %), tyto povlaky také vykazovaly sníženou míru koroze v řezu oproti nepigmentované epoxidové pryskyřici, kde epoxidový povlak měl korozi 1,9 mm, povlak s obsahem  $Pb_3O_4$  1,4 mm a povlak s obsahem  $Zn_3(PO_4)_2$  1,8 mm. U nátěrových filmů na bázi epoxidové pryskyřice byla zjištěna nejnižší míra koroze v řezu v porovnání s dalšími testovanými pojivy (1,4-3,5 mm). Z hlediska koroze v ploše panelu vykazovaly alkydové a epoxyesterové povlaky pigmentované  $TiO_2$  nízkou míru koroze (3 % a 0,03 %), avšak nátěrový film na bázi epoxidové pryskyřice a  $TiO_2$  měl korozi v ploše panelu 100 %. U epoxidového povlaku pigmentovaného  $TiO_2$  byla navíc po ukončení korozních zkoušek zjištěna nejnižší přilnavost (stupeň 5 u mřížkové zkoušky, odtrhová pevnost 0,3 MPa).

### **Závěry z hodnocení korozní zkoušky v prostředí mlhy solného elektrolytu**

Nátěrové filmy pigmentované  $Zn_3(PO_4)_2$  mají velmi nízkou korozi v ploše (0-0,3 %), koroze v řezu však u nich dosahovala zvýšené míry (1,8-3 mm) oproti  $Pb_3O_4$  pigmentovaným nátěrům (1-1,4 mm). U nátěrových filmů pigmentovaných Zn byla ve všech typech pojiva

zjištěna vysoká míra koroze v ploše panelu (50-100 %), výskytu puchýřů (8M-4MD) a koroze v řezu (2,6->10 mm), což je možno vysvětlit jejich nízkou koncentrací v nátěru (OKP = 30 %), při které bylo znemožněno vodivé spojení částic Zn a nemohl tak být zapojen mechanismus katodické ochrany (obrázek 8). Povlaky pigmentované  $Pb_3O_4$  byly zcela nezkorodované nezávisle na typu pojiva a měly vždy nejnižší míru koroze v řezu. Epoxidové povlaky vykazovaly vysokou odolnost proti korozi v ploše panelu.



Obrázek 8: Alkydový povlak pigmentovaný Zn před expozicí (vlevo) a po 1440 h expozici v mlze solného elektrolytu (vpravo), DFT =  $85 \pm 10 \mu\text{m}$ .

#### 4.5.2 Korozní zkoušky v prostředí vlhkých atmosfér s obsahem $SO_2$

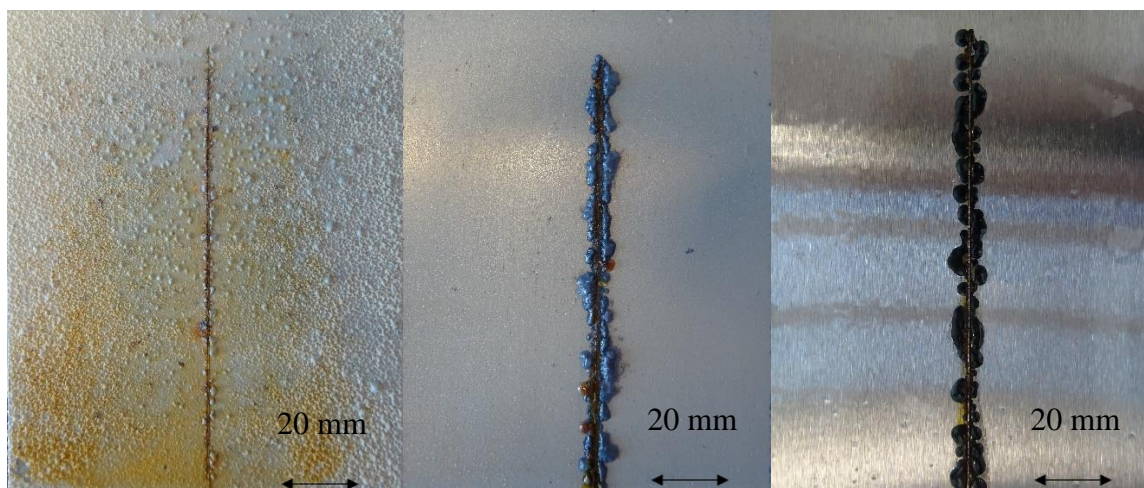
Při hodnocení nátěrových filmů na bázi alkydové pryskyřice byl zaznamenán nejvyšší výskyt puchýřů v ploše (8M-4M) a také nejvyšší míra koroze v ploše panelu, která byla u nepigmentované pryskyřice rovna 100 %. Při měření přilnavosti po ukončení korozního zkoušení byla u alkydových povlaků naměřena nejnižší míra přilnavosti, mřížková zkouška se pohybovala v rozmezí 1-4 a odtrhová pevnost byla 0,5 MPa. U nepigmentované pryskyřice byla taktéž patrná degradace nátěrového filmu vlivem  $SO_2$  (obrázek 9). Nejnižší korozi v ploše panelu vykazovaly nátěrové filmy pigmentované  $Pb_3O_4$  a  $Zn_3(PO_4)_2$  (0 %). Koroze v řezu byla nejnižší u Zn pigmentovaného alkydového povlaku (0 mm), který také nevykazoval puchýře v ploše, ani v okolí řezu. Alkydový povlak s obsahem  $Zn_3(PO_4)_2$  dosáhl koroze v řezu 0,1 mm. Naopak u nátěrových filmů pigmentovaných  $Pb_3O_4$  můžeme pozorovat zvýšení koroze v řezu oproti nepigmentované pryskyřice, a to o 1 mm.

Epoxyesterové povlaky vykazovaly obecně nižší míru koroze v ploše panelu, která až na povlak pigmentovaný Zn (100 %) nepřekročila 1 %. Nejmenší míru koroze v ploše panelu vykazoval nátěrový film pigmentovaný  $Zn_3(PO_4)_2$ , která se rovnala 0 % a nevykazoval též žádné puchýře. Z hlediska koroze v řezu byla nejnižší hodnota naměřena u povlaku pigmentovaného Zn (0,1 mm) a  $Zn_3(PO_4)_2$  (0,7 mm). Nátěrový film pigmentovaný  $Pb_3O_4$  měl z pigmentovaných povlaků nejvyšší hodnotu koroze v řezu (3,1 mm).

Z hlediska koroze v ploše panelu měly epoxidové povlaky nejnižší naměřené hodnoty, které kromě povlaku pigmentovaného  $TiO_2$  (33 %) nepřekročily 0,3 %. Nátěrové filmy nepigmentované epoxidové pryskyřice a pigmentované  $Pb_3O_4$  a  $Zn_3(PO_4)_2$  nevykazovaly žádnou korozi v ploše panelu, ani výskyt puchýřů v ploše. Z hlediska koroze v řezu byly nejnižší hodnoty naměřeny u povlaku pigmentovaného Zn (0,5 mm), který opět nevykazoval výskyt puchýřů a také  $Zn_3(PO_4)_2$  (2,4 mm). Obecně je však u epoxidových povlaků míra koroze v řezu vyšší než v případě ostatních testovaných pojiv. Oproti ostatním organickým povlakům s obsahem  $TiO_2$ , které vykazovaly nízké hodnoty koroze v ploše i v řezu, měl nátěrový film na bázi epoxidové pryskyřice pigmentovaný  $TiO_2$  nejvyšší korozi v ploše (33 %) a nejvyšší korozi v řezu ze všech testovaných epoxidových povlaků (4 mm).

### **Závěry z hodnocení korozní zkoušky ve vlhké atmosféře s obsahem $SO_2$**

Při hodnocení nátěrových filmů z hlediska koroze v ploše panelu zjistíme, že ve všech organických povlacích poskytovaly nejlepší antikorozi ochranu nátěrové filmy s obsahem  $Pb_3O_4$  a  $Zn_3(PO_4)_2$  a kromě epoxyesterového povlaku pigmentovaného  $Pb_3O_4$  (koroze v ploše 0,01 %) byla koroze v ploše panelu vždy 0 %. Při porovnání použitých pojiv měly nejnižší míru koroze v ploše epoxidové povlaky, následují epoxyesterové a nejvyšší koroze v ploše vykazovaly nátěrové filmy na bázi alkydové pryskyřice. Vysvětlením může být vysoká chemická odolnost epoxidových pryskyřic, které v agresivním prostředí  $SO_2$  nedegradovaly, naopak alkydová pryskyřice není zdaleka tak chemicky odolná a u nátěrových filmů docházelo degradaci ke zhoršování bariérové funkce povlaku (obrázek 9). Nátěrové filmy pigmentované  $Pb_3O_4$  měly při hodnocení koroze v řezu vyšší hodnoty než nepigmentované organické povlaky. To, že nátěrové filmy pigmentované  $Pb_3O_4$  vykazují sníženou odolnost vůči prostředí o sníženém pH dokazují výsledky z kapitoly 3.4.2, které budou podrobněji diskutovány dále. Alkydové a epoxyesterové povlaky v prostředí vlhkosti s obsahem  $SO_2$  chemicky degradovaly. Vůbec nejvyšší míru korozní ochrany poskytovaly nátěrové filmy na bázi epoxidové pryskyřice pigmentované Zn, nebo  $Zn_3(PO_4)_2$ .



Obrázek 9: Nepigmentovaný alkydový (vlevo), epoxyesterový (střed) a epoxidový (vpravo) nátěrový film, po expozici 1440 h zkoušky odolnosti proti vlhkým atmosférám s obsahem  $\text{SO}_2$ ,  $\text{DFT} = 85 \pm 10 \mu\text{m}$ .

### 4.5.3 Korozní zkoušky odolnosti proti vlhkosti

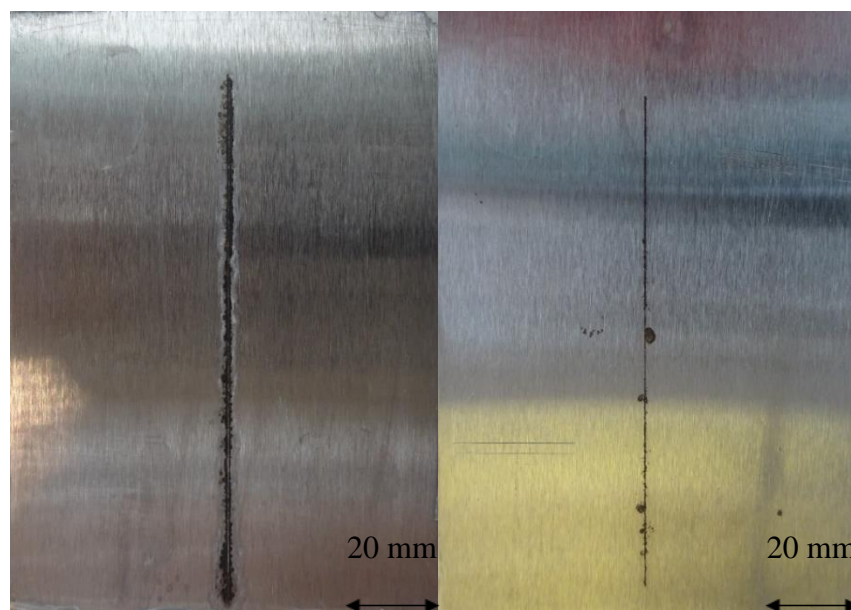
Při hodnocení koroze v ploše panelu u alkydových povlaků se míra koroze pohyboval v rozmezí 0-16 %. Nejnižší korozi v ploše vykazoval nátěrový film pigmentovaný  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  (0 %) a nebyly u něj zaznamenány žádné puchýře v ploše. Alkydový povlak pigmentovaný  $\text{Mg}_3[(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})]$  měl podobné výsledky s korozi v ploše panelu 0,01 % a puchýři stupně 8F. Z hlediska koroze v řezu měl nejnižší hodnotu nátěrový film pigmentovaný  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  (0,1 mm). Koroze v ploše panelu epoxyesterových povlaků dosáhla nejvyšší míry a pohybovala se v rozmezí 0-100 %. Nejnižší koroze v ploše byla zaznamenána u nátěrových filmů pigmentovaných  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  (0 %) a  $\text{TiO}_2$  (0,03 %).

Epoxyesterový povlak pigmentovaný Zn dosáhl koroze ze 100 % a převýšil korozi v ploše panelu u nepigmentované pryskyřice (50 %). Epoxyesterový povlak pigmentovaný Zn a  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  měl však nejnižší korozi v řezu (oba 0,3 %). Epoxyesterový povlak s obsahem  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  dosáhl stejné úrovně koroze v řezu jako nepigmentovaná pryskyřice (1,1 mm).

Epoxidové povlaky zaznamenaly nejnižší míru koroze v ploše panelu, která krom nátěrového filmu pigmentovaného  $\text{TiO}_2$  (100 %) nepřesáhla 0,3 %. Nejnižší koroze v ploše panelu byla zjištěna u nepigmentovaného epoxidového povlaku a povlaku s obsahem  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  (oba 0 %). Nátěrový film pigmentovaný  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  dosáhl koroze v ploše 0,01 % a navíc měl velmi nízkou korozi v řezu (0,6 mm), která byla u nepigmentované pryskyřice a epoxidového povlaku s obsahem  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  souhlasně 1,6 mm. Z hlediska výskytu puchýřů a koroze v ploše měl nejnižší hodnoty nátěrový film na bázi epoxidové pryskyřice a  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  (bez puchýřů, koroze



= 0 %), ten měl však nejvyšší hodnoty u koroze v řezu ze všech testovaných povlaků (1,6 mm). Naopak nejmenší koroze v řezu byla zaznamenána u alkydového povlaku pigmentovaného  $Zn_3(PO_4)_2$  (0,1 mm), rozdíl je patrný z obrázku 10.



Obrázek 10: Panely po odstranění nátěrů pigmentovaných  $Zn_3(PO_4)_2$  na bázi epoxidové pryskyřice (vlevo) a alkydové pryskyřice (vpravo), po expozici 1440 h zkoušky odolnosti proti vlhkosti, DFT =  $85 \pm 10 \mu m$ .

#### **Závěry z hodnocení korozní zkoušky odolnosti proti vlhkosti**

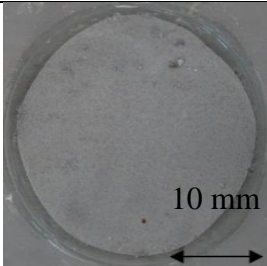
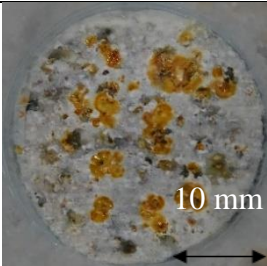
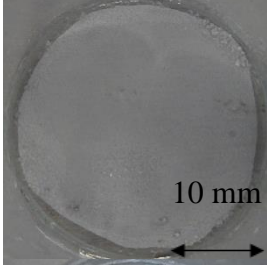
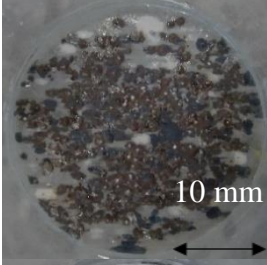
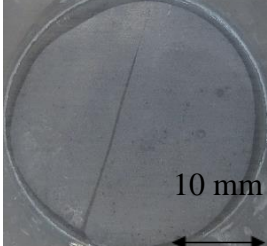
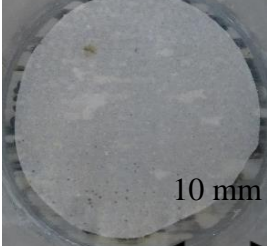
Při porovnání koroze v řezu bylo zjištěno, že Zn pigmentované povlaky dosahují stabilně nejnižších hodnot nezávisle na testovaném typu pojiva (0,3-0,4 mm). Nejvyšší antikorozi ochrana v ploše panelu byla zjištěna u epoxidových povlaků. Nejmenší míra koroze v řezu se pak vyskytovala u nátěrových filmů na bázi alkydové pryskyřice. Při hodnocení celkové korozní odolnosti v prostředí vlhkosti byla nejvyšší antikorozi účinnost zjištěna u nátěrového filmu na bázi alkydové pryskyřice pigmentovaného  $Zn_3(PO_4)_2$  a epoxidového povlaku pigmentovaného  $Pb_3O_4$ .

#### **4.5.4 Korozní zkouška odolnosti prostředím o různém pH**

V prostředích o pH = 2 a 4 byla pozorována zvýšená míra koroze u všech typů nátěrových filmů oproti korozi v prostředí o pH = 6 a 8. Tento jev může být vysvětlen vysokou koncentrací  $H^+$  iontů a tím pádem vysokou mírou vodíkové depolarizace, která urychlila elektrochemickou reakci koroze. Může zde mít vliv i zvýšená degradace organického pojiva v takto agresivním prostředí. V prostředích o pH = 10 a 12 byla pozorována zvýšená koroze

podkladu zejména u nátěrových filmů na bázi alkydové pryskyřice. Došlo ke zvýšení koroze u nátěrových filmů pigmentovaných  $Pb_3O_4$  z 0 % v pH = 6 na 33 % v pH = 12, u nátěrových filmů pigmentovaných  $Zn_3(PO_4)_2$  z 0 % v pH = 6 na 100 % v pH = 12, atd. Toto je nejspíše způsobeno zásaditou hydrolyzou esterových vazeb v alkydové pryskyřici a ztrátou její bariérové schopnosti. Taktéž v případě nátěrových filmů na bázi epoxyesterové pryskyřice došlo ke zvýšení koroze v prostředí o pH = 12, ale v menší míře než u alkydových povlaků. Zvýšení koroze u nátěrových filmů na bázi epoxyesterové pryskyřice pigmentovaných  $Pb_3O_4$  nebylo zaznamenáno, u nátěrových filmů pigmentovaných  $Zn_3(PO_4)_2$  se koroze zvýšila z 1 % v pH = 6 na 100 % v pH = 12, atd. Nátěrové filmy na bázi epoxidové pryskyřice nevykazovaly tak významné zvýšení koroze v zásaditém prostředí. Zvýšení koroze u nátěrových filmů pigmentovaných  $Pb_3O_4$  nebylo zaznamenáno, u nátěrových filmů pigmentovaných  $Zn_3(PO_4)_2$  se koroze zvýšila z 0 % v pH = 6 na 50 % v pH = 12, atd.

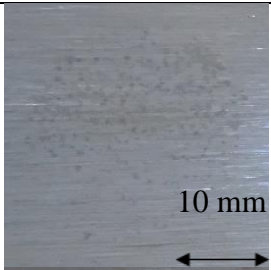
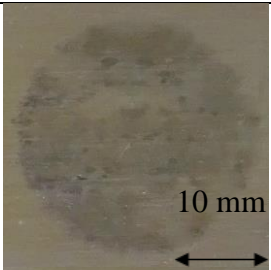
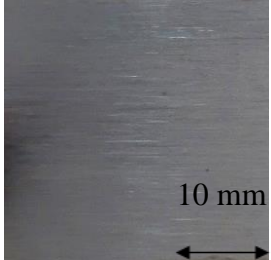
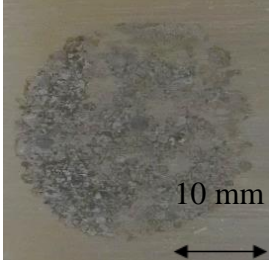
Tabulka 22: Porovnání nátěrových filmů pigmentovaných  $Zn_3(PO_4)_2$  na bázi alkydové, epoxyesterové a epoxidové pryskyřice v prostředích o pH = 6 a 12, 960 h, DFT =  $65 \pm 10 \mu m$ .

Nátěrový film pigmentovaný $Zn_3(PO_4)_2$	pH = 6	pH = 12
Alkydová pryskyřice		
Epoxyesterová pryskyřice		
Epoxidová pryskyřice		



Výsledky nátěrových filmů pigmentovaných  $Pb_3O_4$  ukazují, že tyto povlaky mají sníženou antikorozi schopnost v prostředích o nízkém pH. Zatím co v prostředí o pH = 6 a 8 je koroze v ploše rovna 0 %, epoxyesterové a epoxidové povlaky pigmentované  $Pb_3O_4$  mají v pH = 10 a 12 korozi také rovnu 0 %, v pH = 2 se vždy pohybuje mezi 50-100 %. Tímto výsledkem je možné vysvětlit sníženou účinnost nátěrových filmů s obsahem  $Pb_3O_4$  při zkoušce odolnosti vlhkým atmosférám s obsahem  $SO_2$ .

Tabulka 23: Nátěrové filmy pigmentované  $Pb_3O_4$  na bázi alkydové a epoxidové pryskyřice, prostředí o pH = 2 a 12, 960 h, DFT =  $65 \pm 10 \mu m$ .

Nátěrový film pigmentovaný $Pb_3O_4$	pH = 12	pH = 2
Alkydová pryskyřice		
Epoxidová pryskyřice		

### Závěry z hodnocení zkoušky odolnosti prostředím o různém pH

Nejvyšší odolnost proti prostředím o různém pH měl nepigmentovaný epoxidový povlak. Kromě pH = 8, kde byla koroze 0,3 %, byla ve všech prostředích koroze rovna 0 %. Jelikož epoxidový povlak je chemicky odolný a nebyl zde nijak porušen, poskytoval velmi účinný bariérový efekt. V prostředí o sníženém pH se výrazně zvýšila míra koroze oproti neutrálnímu pH. Nátěrové filmy pigmentované  $Pb_3O_4$  mají sníženou odolnost proti prostředím o sníženém pH. Epoxidové povlaky mají obecně vysokou odolnost proti prostředím o extrémním pH.

### 4.5.5 Hodnocení životnosti nátěrových povlaků

Organický povlak na bázi alkydové pryskyřice s obsahem  $Pb_3O_4$  po 960hodinové expozici v mlze solného elektrolytu nevykazoval žádné korozní projevy. Obdobné korozní odolnosti dosáhl organický povlak na bázi epoxidové pryskyřice pigmentovaný Zn, kdy tento povlak po 720hodinové expozici v mlze solného elektrolytu nevykazoval žádné korozní

projevy. Výše uvedené nátěrové filmy lze dle normy doporučit do prostředí o stupni agresivity C5 velmi vysoká, kdy životnost těchto povlaků byla klasifikována jako střední či do prostředí o stupni agresivity C4 vysoká, kdy životnost těchto povlaků je hodnocena jako vysoká.

Organický povlak na bázi epoxidové pryskyřice s obsahem  $Pb_3O_4$  po 600hodinové expozici v mlze solného elektrolytu nevykazoval žádné korozní projevy. Srovnatelné korozní odolnosti dosáhl organický povlak na bázi epoxyesterové pryskyřice pigmentovaný  $Zn_3(PO_4)_2$ . Výše uvedené nátěrové filmy lze doporučit do prostředí o stupni agresivity C5 velmi vysoká, kdy životnost těchto povlaků byla klasifikována jako nízká či do prostředí o stupni agresivity C4 vysoká, kdy životnost těchto povlaků je hodnocena jako střední.

## 5 PŘÍNOSY BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

### Přínosy ze studia mechanických vlastností nátěrových filmů

Z výsledků mechanických zkoušek je patrné, že nátěrové filmy s obsahem  $Zn_3(PO_4)_2$ , nebo  $Mg_3[(OH)_2(Si_4O_{10})]$  dosahovaly vždy nejvyšší odolnosti, kdy tyto pigmenty zvyšovaly mechanickou odolnost nátěrového filmu oproti nepigmentovanému organickému povlaku. Zpevňující vlastnost  $Mg_3[(OH)_2(Si_4O_{10})]$  můžeme vysvětlit jeho lamelárními částicemi, které vyztužují organický povlak. Z hlediska testovaných organických pojiv vykazovaly nejvyšší hodnoty mechanické odolnosti epoxyesterové povlaky. Nátěrové filmy pigmentované  $TiO_2$  a  $Pb_3O_4$  dosahovaly nízkých hodnot odolnosti při všech mechanických testech.

### Přínosy ze studia antikoročních vlastností nátěrových filmů

Na základě korozní zkoušky mlhou solného elektrolytu bylo zjištěno, že nejvyšší antikoroční odolnost vůči tomuto prostředí poskytují epoxidové a epoxyesterové povlaky pigmentované  $Pb_3O_4$ , nebo  $Zn_3(PO_4)_2$ . Při korozní zkoušce odolnosti proti vlhké atmosféře s obsahem  $SO_2$  bylo zjištěno, že alkydové a epoxyesterové povlaky degradují a vhodným typem pojiva je zde epoxidová pryskyřice. Vysokou antikoroční odolnost vykazovaly nátěrové filmy pigmentované  $Zn$ , nebo  $Zn_3(PO_4)_2$ . Na základě korozní zkoušky odolnosti proti vlhkosti bylo zjištěno, že nátěrové filmy pigmentované  $Pb_3O_4$  a  $Zn_3(PO_4)_2$  poskytují vysokou míru korozní ochrany ve vlhkých atmosférách. U epoxyesterových povlaků byla při této zkoušce zjištěna zvýšená míra koroze v ploše oproti alkydovým, nebo epoxidovým povlakům.

Bylo zjištěno, že nátěrové filmy pigmentované  $Pb_3O_4$  vykazují obecně vysokou korozní odolnost v různých prostředích oproti nepigmentovaným organickým povlakům a nátěrovým filmům pigmentovaným  $TiO_2$ . Vysokou antikoroční odolnost měly také nátěrové filmy pigmentované  $Zn_3(PO_4)_2$ . Tento závěr koresponduje s výsledky, které byly naměřeny elektrochemickou technikou lineární polarizace.

### Přínosy na základě hodnocení předpokládané životnosti nátěrových povlaků

Nejvyšší antikoroční účinnost byla zjištěna u alkydového povlaku pigmentovaného  $Pb_3O_4$ , který lze doporučit do prostředí o stupni agresivity C5 velmi vysoká se střední životností. U epoxidového povlaku s obsahem  $Pb_3O_4$  a epoxyesterového povlaku pigmentovaného  $Zn_3(PO_4)_2$  byla zjištěna srovnatelná životnost, která odpovídá prostředí o stupni agresivity C5 velmi vysoká s nízkou životností.

## 6 ZÁVĚR

V této práci byl studován vliv použitých pigmentů, kterými byly  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Mg}_3[(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})]$ ,  $\text{Zn}$  a  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  při OKP = 30 % a organických pojiv, kterými byly alkydová, epoxyesterová a epoxidová pryskyřice na mechanické, fyzikálně-chemické a antikorozi vlastnosti nátěrových filmů. Připravené nátěrové filmy byly testovány pomocí měření tvrdosti útlumem kyvadla, Buchholzovy vrypové zkoušky, zkoušky hloubením, odolnosti proti úderu, zkoušky ohybem, mřížkové zkoušky, odtrhové zkoušky, odolnosti proti MEK, měření čísla lesku, elektrochemické techniky lineární polarizace, korozní zkoušky mlhou solného elektrolytu, zkoušky odolnosti vlhkým atmosférám s obsahem  $\text{SO}_2$ , zkoušky odolnosti proti vlhkosti a zkoušky odolnosti proti prostředím o různém pH.

V korozních zkouškách mlhou solného elektrolytu a odolnosti proti vlhkosti dosahovaly nejvyšší antikorozi účinnosti nátěrové filmy pigmentované  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  a  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ , které vykazovaly vysokou míru ochrany proti korozi v ploše panelu i v řezu, nátěrové filmy obsahující  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  vykazovaly maximální mechanickou odolnost. V korozní zkoušce odolnosti vlhkým atmosférám s obsahem  $\text{SO}_2$  vykazovaly nejvyšší antikorozi účinnost nátěrové filmy pigmentované  $\text{Zn}$  a  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ . Z pohledu organických pojiv dosahovaly nejvyšší antikorozi účinnosti nátěrové filmy na bázi epoxidové pryskyřice. Tyto výsledky korozních zkoušek odpovídají hodnotám naměřeným elektrochemickou technikou lineární polarizace.

## 7 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] Protikoroziční ochrana kovových konstrukcí (TP 3.2) – PROFESIS, (n.d.).  
<https://profesis.ckait.cz/dokumenty-ckait/tp-3-2/#4-1> (accessed March 12, 2022).
- [2] Galvanization and its Efficacy in Corrosion Prevention, (n.d.).  
<https://www.corrosionpedia.com/2/1406/prevention/coatings/galvanization-and-its-efficacy-in-corrosion-prevention> (accessed March 8, 2022).
- [3] A.S.H. Makhlof, Techniques for synthesizing and applying smart coatings for material protection, Handbook of Smart Coatings for Materials Protection. (2014) 56–74.  
<https://doi.org/10.1533/9780857096883.1.56>.
- [4] Andrea. Kalendová, Univerzita Pardubice. Ústav polymerních materiálů. Oddělení nátěrových hmot a organických povlaků., Technologie nátěrových hmot I : pigmenty a plniva pro nátěrové hmoty, (2003).
- [5] Corrosionpedia, What is Transgranular Corrosion? - Definition from Corrosionpedia, (n.d.). <https://www.corrosionpedia.com/definition/1508/transgranular-corrosion> (accessed January 8, 2022).
- [6] A. Kalendová, Metody testování vlastností organických povlaků, KOROZNĚ-INHIBIČNÍ ÚČINNOST ORGANICKÝCH POVLAKŮ, (n.d.).
- [7] Corrosionpedia, What is Electro-Osmosis? - Definition from Corrosionpedia, (n.d.).  
<https://www.corrosionpedia.com/definition/2111/electro-osmosis> (accessed January 8, 2022).
- [8] H. Alhumade, R.P. Nogueira, A. Yu, A. Elkamel, L. Simon, A. Abdala, Role of surface functionalization on corrosion resistance and thermal stability of epoxy/glass flake composite coating on cold rolled steel, Progress in Organic Coatings. 122 (2018) 180–188. <https://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2018.01.030>.
- [9] A. Bahrani, R. Naderi, M. Mahdavian, Chemical modification of talc with corrosion inhibitors to enhance the corrosion protective properties of epoxy-ester coating, Progress in Organic Coatings. 120 (2018) 110–122.  
<https://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2018.03.017>.

- [10] X. Guo, J. Su, H. Guo, Electric field induced orientation and self-assembly of carbon nanotubes in water, *Soft Matter*. 8 (2012) 1010–1016.  
<https://doi.org/10.1039/C1SM06509B>.
- [11] J. Mu, F. Gao, G. Cui, S. Wang, S. Tang, Z. Li, A comprehensive review of anticorrosive graphene-composite coatings, *Progress in Organic Coatings*. 157 (2021) 106321.  
<https://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2021.106321>.
- [12] Y. Ye, D. Zhang, T. Liu, Z. Liu, J. Pu, W. Liu, H. Zhao, X. Li, L. Wang, Superior corrosion resistance and self-healable epoxy coating pigmented with silanzied trianiline-intercalated graphene, *Carbon N Y*. 142 (2019) 164–176.  
<https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2018.10.050>.
- [13] M. Kasaeian, E. Ghasemi, B. Ramezanzadeh, M. Mahdavian, G. Bahlakeh, Construction of a highly effective self-repair corrosion-resistant epoxy composite through impregnation of 1H-Benzimidazole corrosion inhibitor modified graphene oxide nanosheets (GO-BIM), *Corrosion Science*. 145 (2018) 119–134.  
<https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2018.09.023>.
- [14] C. Li, J. Wei, M. Chen, X. Guan, X. Yang, Z. Li, C. Ma, X. Ye, Ultralow-temperature fabrication of chromium-free zinc-aluminum coatings based on polysilazane, *Materials Chemistry and Physics*. 278 (2022) 125608.  
<https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2021.125608>.
- [15] A.K. Hussain, N. Seetharamaiah, M. Pichumani, C.S. Chakra, Research progress in organic zinc rich primer coatings for cathodic protection of metals – A comprehensive review, *Progress in Organic Coatings*. 153 (2021) 106040.  
<https://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2020.106040>.
- [16] C. Qi, K. Dam-Johansen, C.E. Weinell, H. Bi, H. Wu, Enhanced anticorrosion performance of zinc rich epoxy coatings modified with stainless steel flakes, *Progress in Organic Coatings*. 163 (2022) 106616.  
<https://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2021.106616>.
- [17] Antikoroziční účinnost organických povlaků - *Strojárstvo / Strojírenství*, (n.d.).  
<https://www.engineering.sk/clanky2/povrchove-upravy/3969-antikorozni-ucinnost-organickyh-povlaku> (accessed December 28, 2021).

- [18] Y.N. Xue, X.Z. Xue, M. Miao, J.K. Liu, Mass preparation and anticorrosion mechanism of highly triple-effective corrosion inhibition performance for co-modified zinc phosphate-based pigments, *Dyes and Pigments*. 161 (2019) 489–499. <https://doi.org/10.1016/J.DYEPIG.2018.10.001>.
- [19] Environmentally friendly anticorrosive primer based on oxy-amino-phosphate of magnesia substituting chemical pretreatment for aluminum, (n.d.). [https://www.researchgate.net/publication/290260401\\_Environmentally\\_friendly\\_antico\\_rrosive\\_primer\\_based\\_on\\_oxy-amino-phosphate\\_of\\_magnesia\\_substituting\\_chemical\\_pretreatment\\_for\\_aluminum](https://www.researchgate.net/publication/290260401_Environmentally_friendly_antico_rrosive_primer_based_on_oxy-amino-phosphate_of_magnesia_substituting_chemical_pretreatment_for_aluminum) (accessed May 24, 2022).
- [20] I.B. Obot, U.M. Edouk, Benzimidazole: Small planar molecule with diverse anti-corrosion potentials, *Journal of Molecular Liquids*. 246 (2017) 66–90. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2017.09.041>.
- [21] B.E. Brycki, I.H. Kowalczyk, A. Szulc, O. Kaczerewska, M. Pakiet, *Organic Corrosion Inhibitors*, (2017). <https://doi.org/10.5772/INTECHOPEN.72943>.
- [22] E. Armelin, R. Pla, F. Liesa, X. Ramis, J.I. Iribarren, C. Alemán, Corrosion protection with polyaniline and polypyrrole as anticorrosive additives for epoxy paint, *Corrosion Science*. 50 (2008) 721–728. <https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2007.10.006>.
- [23] A. Kalendová, I. Sapurina, J. Stejskal, D. Veselý, Anticorrosion properties of polyaniline-coated pigments in organic coatings, *Corrosion Science*. 50 (2008) 3549–3560. <https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2008.08.044>.
- [24] J.E.O. Mayne, J.D. Scantlebury, Ionic conduction in polymer films: II. Inhomogeneous structure of varnish films, *British Polymer Journal*. 2 (1970) 240–243. <https://doi.org/10.1002/PI.4980020407>.
- [25] S.B. Lyon, R. Bingham, D.J. Mills, Advances in corrosion protection by organic coatings: What we know and what we would like to know, *Progress in Organic Coatings*. 102 (2017) 2–7. <https://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2016.04.030>.
- [26] H. Wang, P. Feng, Y. Lv, Z. Geng, Q. Liu, X. Liu, A comparative study on UV degradation of organic coatings for concrete: Structure, adhesion, and protection performance, *Progress in Organic Coatings*. 149 (2020) 105892. <https://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2020.105892>.

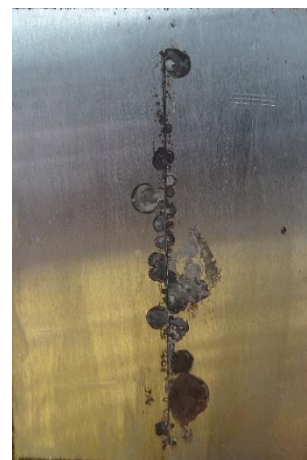
- [27] Woodard & Curran, Inc., Wastes from Industries (Case Studies), *Industrial Waste Treatment Handbook*. (2006) 409–496. <https://doi.org/10.1016/B978-075067963-3/50012-6>.
- [28] I.N. Canada, I.N. Europe, J.L. Thompson, B.E. Scheetz, M.R. Schock, D.A. Lytle, P.J. Delaney, *INDUSTRIAL CHEMICALS DIVISION*, (n.d.).
- [29] P.K.T. Oldring, Coatings, Colorants, and Paints, *Encyclopedia of Physical Science and Technology*. (2003) 175–190. <https://doi.org/10.1016/B0-12-227410-5/00115-0>.
- [30] Andrea. Kalendová, Petr. Kalenda, Univerzita Pardubice. Ústav polymerních materiálů. Oddělení nátěrových hmot a organických povlaků., *Technologie nátěrových hmot I. : pojiva, rozpouštědla a aditiva pro výrobu nátěrových hmot*, (2004).
- [31] J. Jarušek, Petr. Kalenda, J. Šňupárek, Univerzita Pardubice. Chemicko-technologická fakulta. Ústav polymerových materiálů., *Chemie filmotvorných látek. Díl 1*, (1998).
- [32] An Overview of Alkyd Resins, (n.d.).  
<https://www.corrosionpedia.com/2/4586/substances/organic-compound/an-overview-of-alkyd-resins> (accessed December 27, 2021).
- [33] Acrylic resin fundamentals: Coating functions and benefits, (n.d.).  
<https://knowledge.ulprospector.com/4320/pc-acrylic-resin-fundamentals/> (accessed December 28, 2021).
- [34] Z. Zhong, Q. Yu, H. Yao, W. Wu, W. Feng, L. Yu, Z. Xu, Study of the styrene-acrylic emulsion modified by hydroxyl-phosphate ester and its stoving varnish, *Progress in Organic Coatings*. 76 (2013) 858–862.  
<https://doi.org/10.1016/J.PORGOAT.2013.02.008>.
- [35] A. Gharieh, A. mirmohseni, M. Khorasani, Preparation of UV-opaque, Vis-transparent acrylic–silica nanocomposite coating with promising physico-mechanical properties via miniemulsion polymerization, *Journal of Coatings Technology and Research*. 16 (2019) 781–789. <https://doi.org/10.1007/S11998-018-00155-5>.
- [36] C. Jiao, L. Sun, Q. Shao, J. Song, Q. Hu, N. Naik, Z. Guo, *Advances in Waterborne Acrylic Resins: Synthesis Principle, Modification Strategies, and Their Applications*, *ACS Omega*. 6 (2021) 2443–2449. <https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.0C05593>.



- [37] A. Das, P. Mahanwar, A brief discussion on advances in polyurethane applications, *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*. 3 (2020) 93–101. <https://doi.org/10.1016/J.AIEPR.2020.07.002>.
- [38] AccuPyc II 1340 Pycnometer Service Manual, (2009).
- [39] Andrea. Kalendová, Univerzita Pardubice. Ústav polymerních materiálů. Oddělení nátěrových hmot a organických povlaků., *Metody testování vlastností organických povlaků. Díl 1., Korozně-inhibiční účinnost organických povlaků*, (2001).
- [40] A. Kalendová, *HODNOCENÍ VLASTNOSTÍ NÁTĚROVÝCH HMOT*, (2002).
- [41] P. BURYAN, *Časopis Automa Měření korozních dějů*, (n.d.). [https://automa.cz/cz/casopis-clanky/mereni-koroznich-deju-2006\\_08\\_31311\\_923/](https://automa.cz/cz/casopis-clanky/mereni-koroznich-deju-2006_08_31311_923/) (accessed June 3, 2022).

## 8 PŘÍLOHY

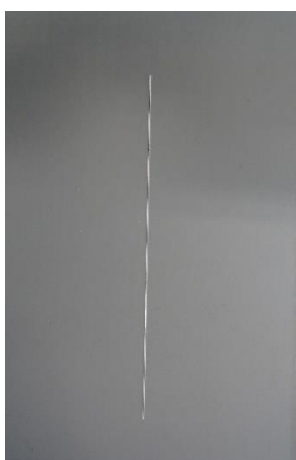
### Korozní zkouška mlhou solného elektrolytu



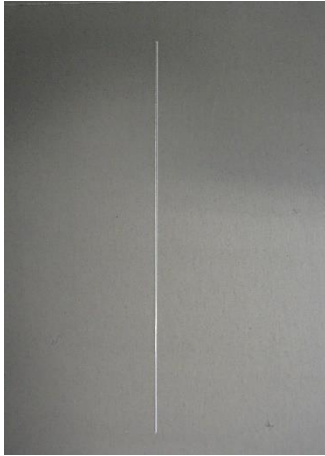
Nepigmentovaný alkydový povlak před expozicí, po expozici 1440 h, po odstranění povlaku



Alkydový povlak pigmentovaný  $\text{TiO}_2$  před expozicí, po expozici 1440 h, po odstranění nátěrového filmu



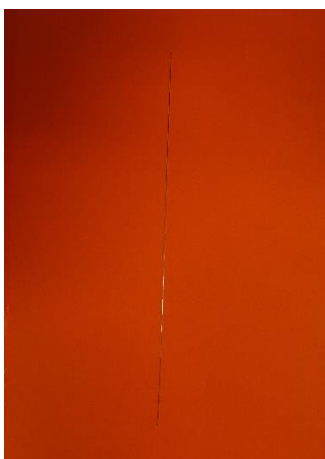
Alkydový povlak pigmentovaný  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  před expozicí, po expozici 1440 h, po odstranění nátěrového filmu



Alkydový povlak pigmentovaný  $Mg_3[(OH)_2(Si_4O_{10})]$  před expozicí, po expozici 1440 h, po odstranění povlaku



Alkydový povlak pigmentovaný Zn před expozicí, po expozici 1440 h, po odstranění nátěrového filmu



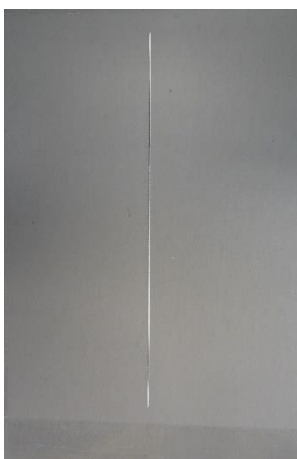
Alkydový povlak pigmentovaný  $Pb_3O_4$  před expozicí, po expozici 1440 h, po odstranění nátěrového filmu



Nepigmentovaný epoxyesterový povlak před expozicí, po expozici 1440 h, po odstranění povlaku



Epoxyesterový povlak pigmentovaný  $\text{TiO}_2$  před expozicí, po expozici 1440 h, po odstranění nátěrového filmu



Epoxyesterový povlak pigmentovaný  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  před expozicí, po expozici 1440 h, po odstranění nátěrového filmu





Epoxyesterový povlak pigmentovaný  $Mg_3[(OH)_2(Si_4O_{10})]$  před expozicí, po expozici 1440 h, po odstranění povlaku



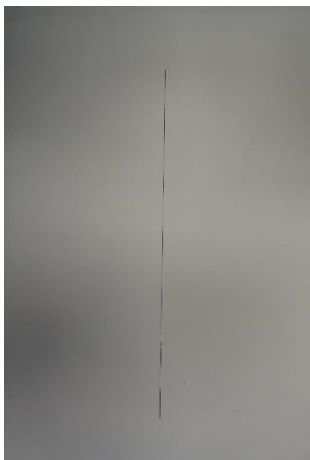
Epoxyesterový povlak pigmentovaný Zn před expozicí, po expozici 1440 h, po odstranění nátěrového filmu



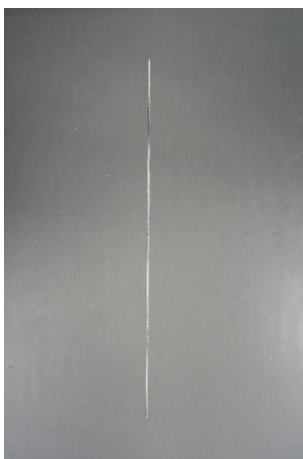
Epoxyesterový povlak pigmentovaný  $Pb_3O_4$  před expozicí, po expozici 1440 h, po odstranění nátěrového filmu



Nepigmentovaný epoxidový povlak před expozicí, po expozici 1440 h, po odstranění povlaku

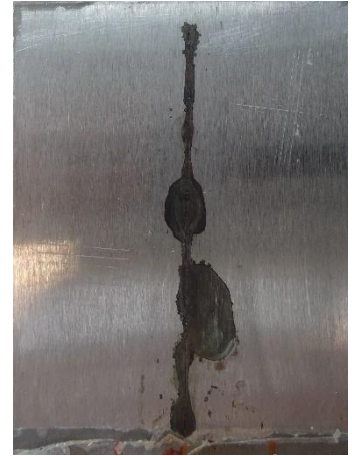
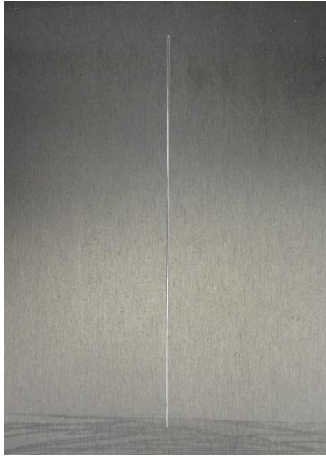


Epoxidový povlak pigmentovaný TiO<sub>2</sub> před expozicí, po expozici 1440 h, po odstranění nátěrového filmu

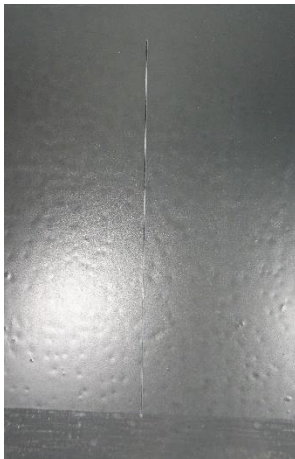


Epoxidový povlak pigmentovaný Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> před expozicí, po expozici 1440 h, po odstranění nátěrového filmu

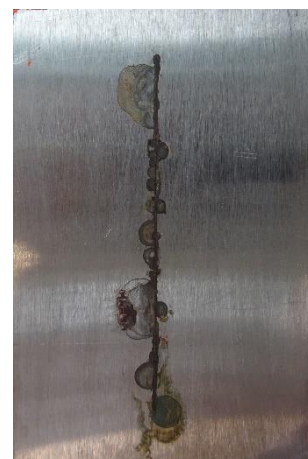
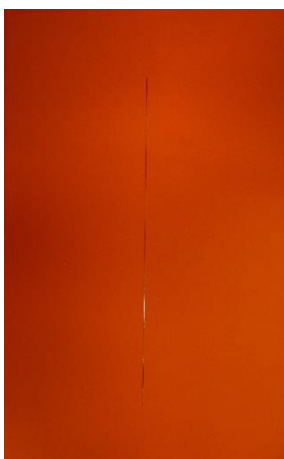




Epoxidový povlak pigmentovaný  $\text{Mg}_3[(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})]$  před expozicí, po expozici 1440 h, po odstranění povlaku



Epoxidový povlak pigmentovaný Zn před expozicí, po expozici 1440 h, po odstranění nátěrového filmu



Epoxidový povlak pigmentovaný  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  před expozicí, po expozici 1440 h, po odstranění nátěrového filmu

## Korozní zkouška odolnosti vlhkým atmosférám s obsahem oxidu siřičitého



Nepigmentovaný alkydový povlak před expozicí, po expozici 1440 h, po odstranění povlaku

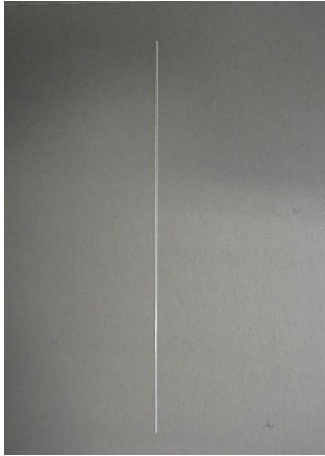


Alkydový povlak pigmentovaný  $\text{TiO}_2$  před expozicí, po expozici 1440 h, po odstranění nátěrového filmu

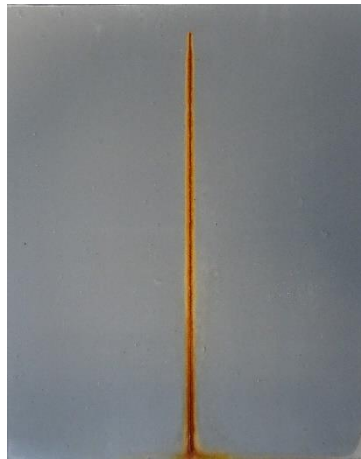


Alkydový povlak pigmentovaný  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  před expozicí, po expozici 1440 h, po odstranění nátěrového filmu

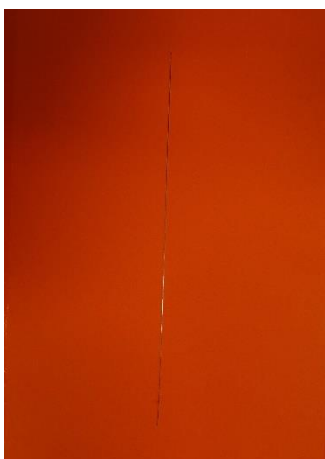




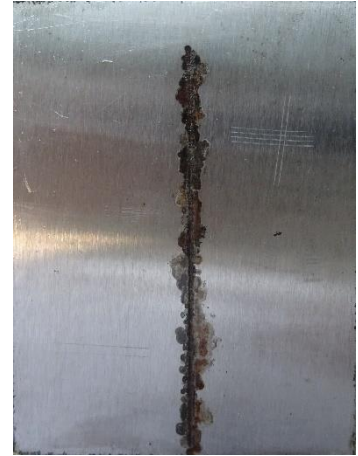
Alkydový povlak pigmentovaný  $Mg_3[(OH)_2(Si_4O_{10})]$  před expozicí, po expozici 1440 h, po odstranění povlaku



Alkydový povlak pigmentovaný Zn před expozicí, po expozici 1440 h, po odstranění nátěrového filmu



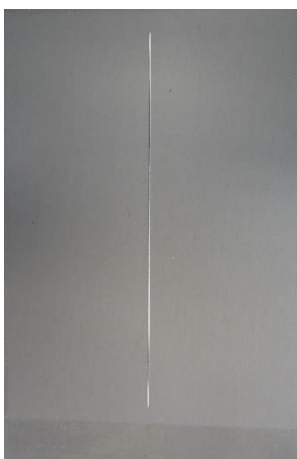
Alkydový povlak pigmentovaný  $Pb_3O_4$  před expozicí, po expozici 1440 h, po odstranění nátěrového filmu



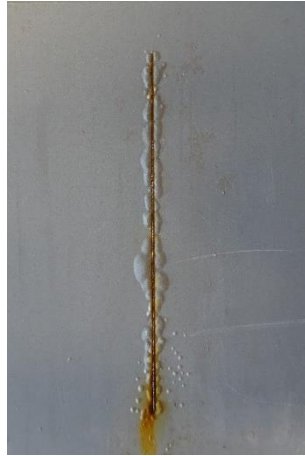
Nepigmentovaný epoxyesterový povlak před expozicí, po expozici 1440 h, po odstranění povlaku



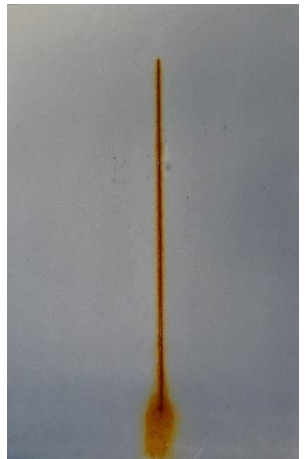
Epoxyesterový povlak pigmentovaný TiO<sub>2</sub> před expozicí, po expozici 1440 h, po odstranění nátěrového filmu



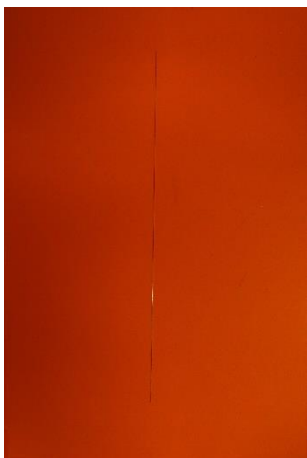
Epoxyesterový povlak pigmentovaný Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> před expozicí, po expozici 1440 h, po odstranění nátěrového filmu



Epoxyesterový povlak pigmentovaný  $\text{Mg}_3[(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})]$  před expozicí, po expozici 1440 h, po odstranění povlaku

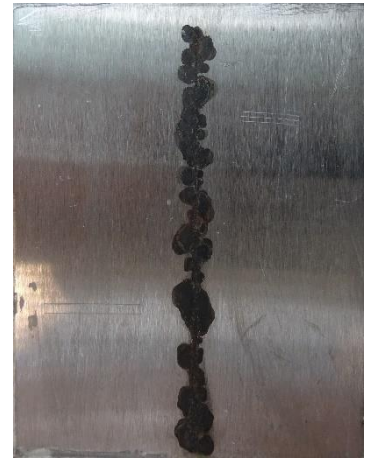


Epoxyesterový povlak pigmentovaný Zn před expozicí, po expozici 1440 h, po odstranění nátěrového filmu

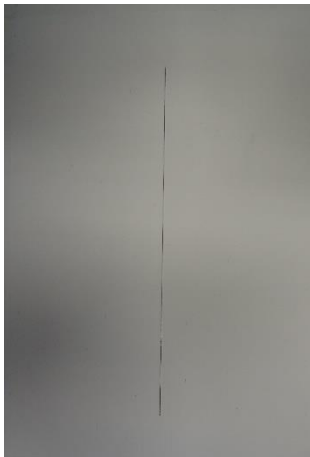


Epoxyesterový povlak pigmentovaný  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  před expozicí, po expozici 1440 h, po odstranění nátěrového filmu

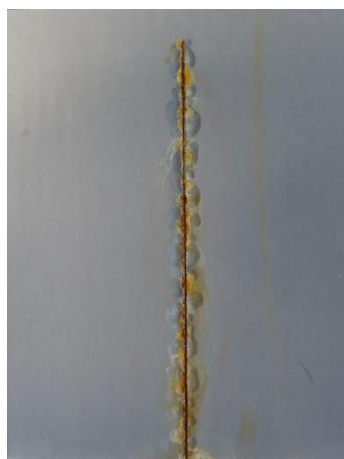
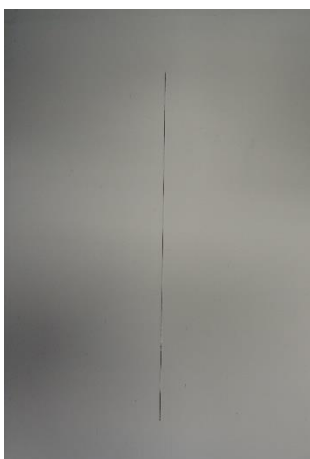




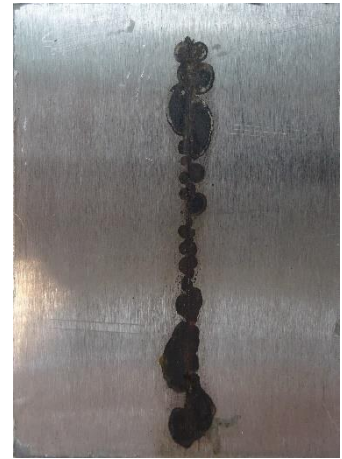
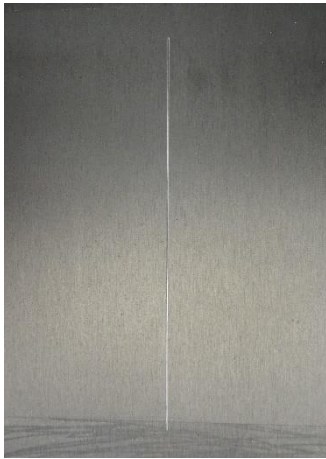
Nepigmentovaný epoxidový povlak před expozicí, po expozici 1440 h, po odstranění povlaku



Epoxidový povlak pigmentovaný  $\text{TiO}_2$  před expozicí, po expozici 1440 h, po odstranění nátěrového filmu



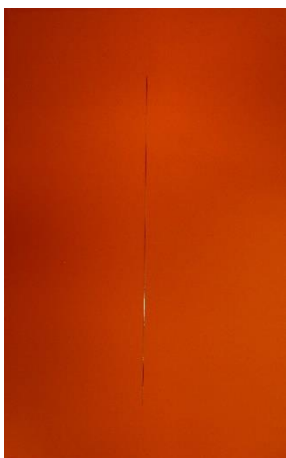
Epoxidový povlak pigmentovaný  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  před expozicí, po expozici 1440 h, po odstranění nátěrového filmu



Epoxidový povlak pigmentovaný  $\text{Mg}_3[(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})]$  před expozicí, po expozici 1440 h, po odstranění povlaku



Epoxidový povlak pigmentovaný Zn před expozicí, po expozici 1440 h, po odstranění nátěrového filmu



Epoxidový povlak pigmentovaný  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  před expozicí, po expozici 1440 h, po odstranění nátěrového filmu

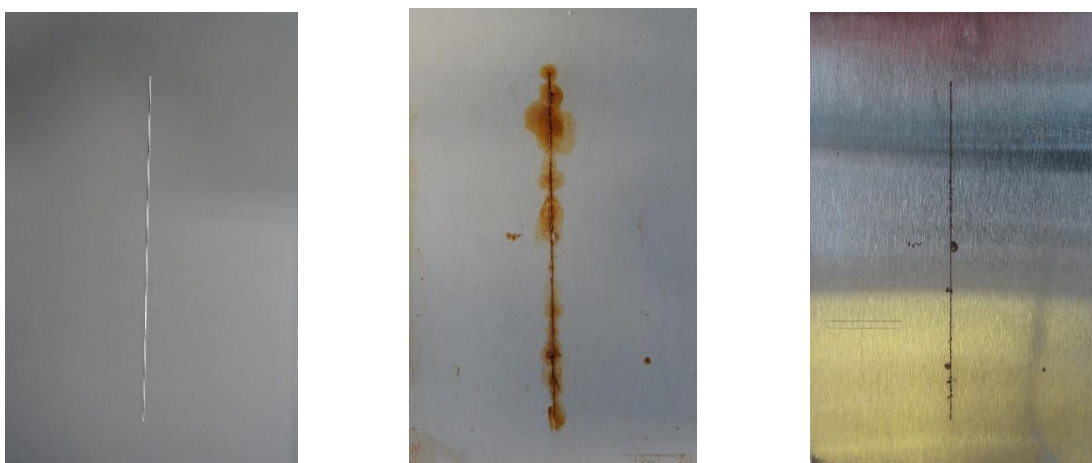
## Korozní zkouška odolnosti proti vlhkosti



Nepigmentovaný alkydový povlak před expozicí, po expozici 1440 h, po odstranění povlaku

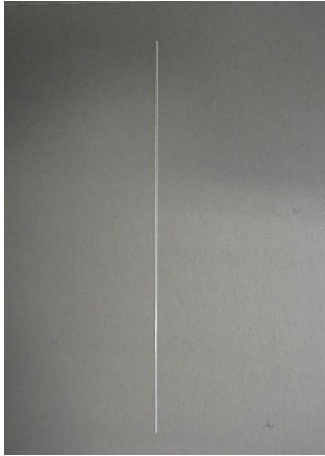


Alkydový povlak pigmentovaný  $\text{TiO}_2$  před expozicí, po expozici 1440 h, po odstranění nátěrového filmu

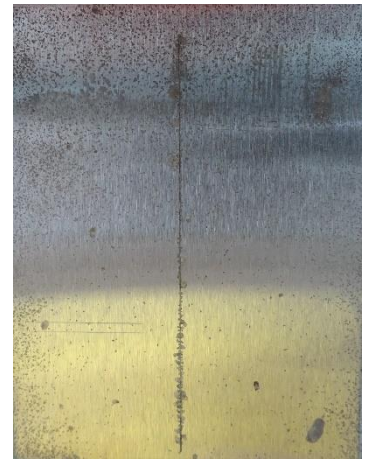


Alkydový povlak pigmentovaný  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  před expozicí, po expozici 1440 h, po odstranění nátěrového filmu

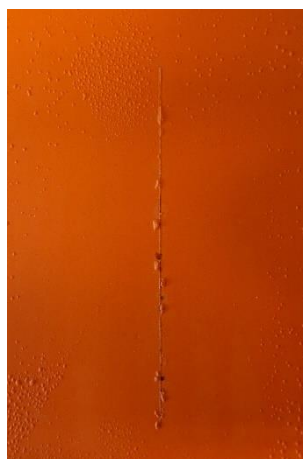
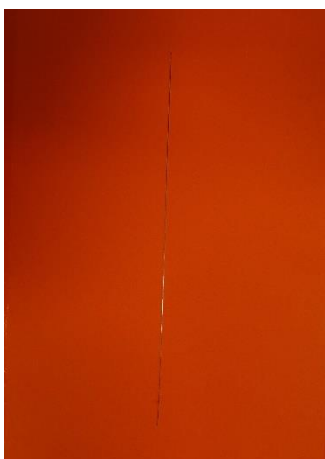




Alkydový povlak pigmentovaný  $Mg_3[(OH)_2(Si_4O_{10})]$  před expozicí, po expozici 1440 h, po odstranění povlaku



Alkydový povlak pigmentovaný Zn před expozicí, po expozici 1440 h, po odstranění nátěrového filmu



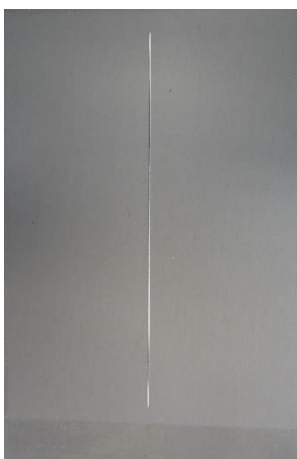
Alkydový povlak pigmentovaný  $Pb_3O_4$  před expozicí, po expozici 1440 h, po odstranění nátěrového filmu



Nepigmentovaný epoxyesterový povlak před expozicí, po expozici 1440 h, po odstranění povlaku



Epoxyesterový povlak pigmentovaný TiO<sub>2</sub> před expozicí, po expozici 1440 h, po odstranění nátěrového filmu



Epoxyesterový povlak pigmentovaný Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> před expozicí, po expozici 1440 h, po odstranění nátěrového filmu





Epoxyesterový povlak pigmentovaný  $\text{Mg}_3[(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})]$  před expozicí, po expozici 1440 h, po odstranění povlaku



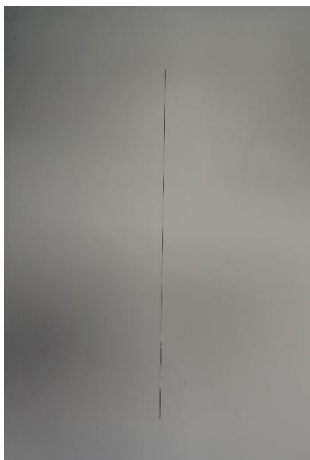
Epoxyesterový povlak pigmentovaný Zn před expozicí, po expozici 1440 h, po odstranění nátěrového filmu



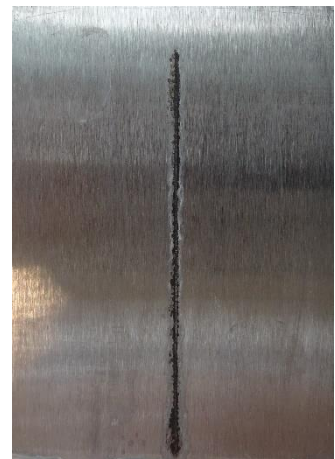
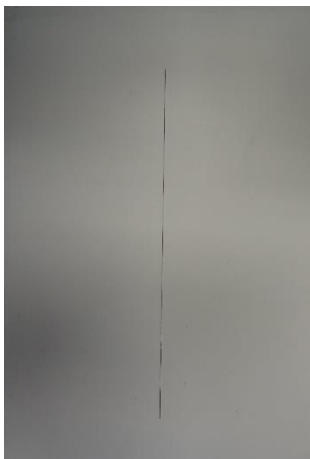
Epoxyesterový povlak pigmentovaný  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  před expozicí, po expozici 1440 h, po odstranění nátěrového filmu



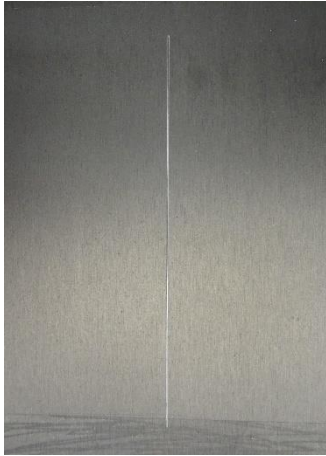
Nepigmentovaný epoxidový povlak před expozicí, po expozici 1440 h, po odstranění povlaku



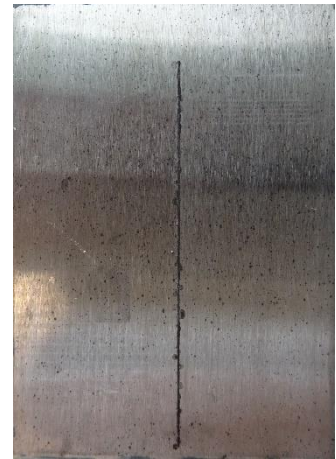
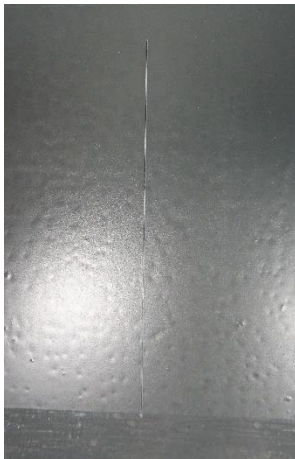
Epoxidový povlak pigmentovaný TiO<sub>2</sub> před expozicí, po expozici 1440 h, po odstranění nátěrového filmu



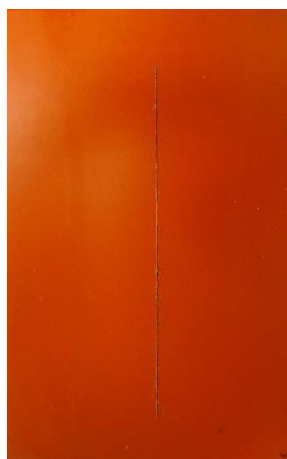
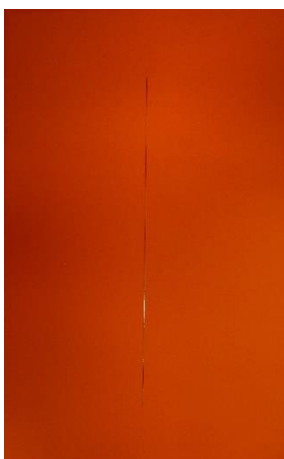
Epoxidový povlak pigmentovaný Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> před expozicí, po expozici 1440 h, po odstranění nátěrového filmu



Epoxidový povlak pigmentovaný  $\text{Mg}_3[(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})]$  před expozicí, po expozici 1440 h, po odstranění povlaku



Epoxidový povlak pigmentovaný Zn před expozicí, po expozici 1440 h, po odstranění nátěrového filmu



Epoxidový povlak pigmentovaný  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  před expozicí, po expozici 1440 h, po odstranění nátěrového filmu



## ÚDAJE PRO KNIHOVNICKOU DATABÁZI

<b>Název práce</b>	Vývoj a formulace ekologických ochranných organických povlaků
<b>Autor práce</b>	Ondřej Mušálek
<b>Obor</b>	Chemie a technická chemie
<b>Rok obhajoby</b>	2022
<b>Vedoucí práce</b>	doc. Ing. David Veselý Ph.D.
<b>Anotace</b>	<p>Tato bakalářská práce se zabývá ochranou ocelových konstrukcí pomocí nátěrových hmot s obsahem antikoročních pigmentů s různými mechanismy působení, testovány byly modifikovaný fosforečnan, kovový zinek, mastek a suřík. Zjišťován byl také vliv filmotvorných látek na výsledné antikoroční vlastnosti nátěru, mezi testovanými pojivy byly alkydová, epoxyesterová a epoxidová pryskyřice. U pigmentů byly stanoveny fyzikálně-chemické vlastnosti. Připravené nátěrové hmoty byly aplikovány na ocelové a skleněné panely a byly hodnoceny pomocí zrychlených cyklických korozních zkoušek v prostředí mlhy solného elektrolytu, vlhké atmosféry s obsahem oxidu siřičitého a vlhkosti. Hodnoceny byly také fyzikálně-mechanické vlastnosti nátěrů. Na základě výsledků byla určena vhodná oblast použití a předpokládaná životnost pro jednotlivé formulace nátěrů.</p>
<b>Klíčová slova</b>	Antikoroční pigment, nátěrová hmota, zinkový prach, suřík, fosforečnan zinečnatý, mastek, epoxidová pryskyřice, alkydová pryskyřice, epoxyesterová pryskyřice