

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO – TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2017

Bc. Zuzana Mikešová

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO – TECHNOLOGICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE MAKROMOLEKULÁRNÍCH LÁTEK

ODDĚLENÍ ORGANICKÝCH POVLAKŮ A NÁTĚROVÝCH HMOT

**Vliv složení kompozitního pigmentu na mechanické a antikorozní
vlastnosti nátěrových hmot**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

AUTOR PRÁCE: Bc. Zuzana Mikešová

VEDOUCÍ PRÁCE: prof. Ing. Andréa Kalendová, Dr.

KONZULTANT: Ing. Kateřina Nechvílová

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Zuzana Mikešová**
Osobní číslo: **C15535**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Organické povlaky a nátěrové hmoty**
Název tématu: **Vliv složení kompozitního pigmentu na mechanické
a antikorozní vlastnosti nátěrových hmot**
Zadávací katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

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

Pro antikorozní ochranné nátěrové hmoty jsou hledány vhodné pigmenty, vyhovující současným ekologickým požadavkům při zajištění dostatečně vysoké antikorozní účinnosti. Mezi netoxické typy pigmentů patří některé směsné oxidy. Na základě studia výsledků publikovaných prací mezi účinné antikorozní pigmenty patří ferity, mezi perspektivní korozní inhibitory se řadí rovněž vodivé polymery, popřípadě povrchově upravené pigmenty pomocí vodivých polymerů. Vypracujte literární rešerši na dané téma.

1. Syntetizujte pigmenty s rozdílnou morfologií částic na bázi zinkferitu. Připravte směs feritů s danými vodivými polymery při různých poměrech antikorozních pigmentů a vodivých polymerů. Proveďte charakterizaci připravených kompozitních pigmentů a srovnávacích pigmentů, stanovte jejich fyzikálně-chemické vlastnosti.
2. Připravte modelové nátěrové hmoty na bázi epoxyesterové pryskyřice rozpouštědlového typu při objemových koncentracích připraveného formulovaného kompozitního pigmentu $OKP_{P/VP} = 5, 10, 20$ a 25% a při konstantním obsahu všech přítomných pigmentů v pojivu nátěrových hmot $OKP/KOKP = 0,3$. Připravte zároveň i vzorky s obsahem pigmentů, sloužící jako srovnávací standardy. Pigmentaci vrchního nátěru zvolte na bázi bílého pigmentu a plniva.
3. Připravte vzorky nátěrů na skleněných a ocelových panelech. Stanovte a porovnejte povrchovou tvrdost nátěrových filmů metodou tlumení kyvadla dle Persoze s Bucholcovou vrypovou zkouškou. Proveďte testy ke zjištění přilnavosti, pružnosti připravených nátěrových filmů a stanovte odolnost nátěrů vůči ohybu, úderu, hloubení a stupeň přilnavosti dle příslušných CSN EN ISO norem. Vyhodnoťte příspěvek pigmentu na fyzikálně-mechanickou odolnost nátěrů.
4. Stanovte přítomnost vodorozpustných látek za horka i za studena a určete podíl kyselých či alkalických složek ve vodných výluzích pigmentů.
5. Stanovte vliv všech testovaných pigmentů (kompozitních, srovnávacích průmyslových a původního feritu) na korozní odolnost nátěrů, zejména na podkorodování podkladu a odolnost nátěrů vůči tvorbě puchýřů. Pro získání výsledků vlivu pigmentu na korozní odolnost nátěrů proveďte testy ke zjištění antikorozních vlastností a účinnosti nátěrů. Jako zkušební korozní prostředí použijte atmosféru SO_2 , 5% roztok NaCl neutrální povahy a 100% relativní vlhkost vzduchu.
6. Vyjádřete na základě normy ASTM a její stupnice pro jednotlivé projevy koroze odolnost jednotlivých pigmentovaných nátěrů ve srovnání s nepigmentovaným pojivem nátěrů a komerčně zvolenými antikorozními pigmenty. Porovnejte hodnoty OKP všech testovaných pigmentů v daném pojivu pro zajištění maximální inhibice jak jednotlivých korozních projevů v nátěrovém filmu (puchýře, podkorodování), tak optimální OKP pro zajištění co nejvyšší celkové vypočtené antikorozní účinnosti v daném pojivu.
7. Stanovte optimální složení kompozitního pigmentu pro dané korozní prostředí z hlediska korozních projevů a z hlediska celkové antikorozní účinnosti a rovněž z hlediska mechanické odolnosti nátěrů. Dále stanovte optimální podíl kompozitního pigmentu pro zajištění vysoké antikorozní účinnosti a nejlepší složení kompozitního pigmentu (podíl VP a AP). Získané výsledky diskutujte podle typu kompozitního pigmentu, podle obsahu a typu AP a VP v kompozitním pigmentu. Srovnajte výsledky vůči srovnávacím komerčním pigmentům, případně vůči nepigmentovaným nátěrům.
8. Závěrem doporučte do jakého typu prostředí a korozní agresivity lze nátěry aplikovat.


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

Vedoucí diplomové práce: **prof. Ing. Andréa Kalendová, Dr.**
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek
Konzultant diplomové práce: **Ing. Kateřina Nechvílová**
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek
Datum zadání diplomové práce: **2. prosince 2016**
Termín odevzdání diplomové práce: **12. května 2017**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



Ing. David Veselý, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2017

PROHLÁŠENÍ

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

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

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 1. 6. 2017

.....

Zuzana Mikešová

PODĚKOVÁNÍ:

Tímto bych ráda poděkovala prof. Ing. A. Kalendové, Dr. a Ing. K. Nechvílové za jejich odborné vedení, cenné rady, připomínky a poskytnuté materiály, které mi poskytovaly v průběhu studia, a především při zpracování diplomové práce.

Rovněž děkuji svým rodičům, kteří mi umožnili studium na této škole. Celé rodině a přátelům děkuji za to, že mi byli oporou po celou dobu studia.

ANOTACE

Diplomová práce se zaměřuje na ovlivnění korozní a fyzikální odolnosti organických povlaků s obsahem kompozitního pigmentu tvořeného směsným pigmentem na bázi železa v kombinaci s vodivým polymerem PANI a PPDA. Byly syntetizovány dva morfologicky odlišné zinkferitové pigmenty spinelového typu, které byly dále homogenizovány se syntetizovanými vodivými polymery. Korozní projevy těchto pigmentů byly porovnány s vlastnostmi nepigmentovaného pojiva a průmyslově vyráběnými pigmenty – tetraoxychromanem zinečnatým a oxidem zinečnatým.

Modelové nátěrové hmoty byly hodnoceny pomocí zrychlených korozních zkoušek v atmosféře s obsahem SO₂ ve 100% relativní vlhkosti vzduchu, v mlze rozprašovaného 5% roztoku NaCl neutrální povahy a 100% relativní vlhkosti vzduchu za zvýšené teploty. Druhým hlediskem k hodnocení byly fyzikálně - mechanické vlastnosti. Naměřené výsledky byly graficky zpracovány dostupnými metodami a diskutovány.

KLÍČOVÁ SLOVA

ANTI-KOROZNÍ PIGMENT,

ZINKFERIT,

POLY-*P*-FENYLENDIAMIN,

POLYANILIN,

NÁTĚROVÝ POVLAK

ANNOTATION

This thesis is focused on physical influencing of the corrosion resistance by organic coatings which contain composite pigments. They are based on iron in combination with the conductive polymer. There were synthesized two morphologically different zinc-ferrites spinel pigments. These prepared pigments were combined with conductive polymers. Corrosion effects of these pigments were compared with the properties of the pure binders and commercial pigments.

The model samples of paints were evaluated using accelerated corrosion tests in an atmosphere of SO₂ in 100% relative humidity, in the 5% sodium chloride salt spray solution neutral character of 100% relative humidity at elevated temperature. The second aspect to review the physico-mechanical properties. The results were processed graphics available methods and discussed.

KEYWORDS

ANTICORROSION PIGMENT,
ZINC-FERRITE,
POLY-*P*-PHENYLENEDIAMINE,
POLYANILINE,
PAINT COATING

OBSAH

| | |
|--|------------|
| ÚVOD | 9 |
| 1 TEORETICKÁ ČÁST..... | 10 |
| 1.1 ANTIKOROZNÍ PIGMENTY | 10 |
| 1.1.1 Průmyslově využívané pigmenty | 10 |
| 1.1.2 Oxidické pigmenty | 18 |
| 1.2 ANTIKOROZNÍ OCHRANA POMOCÍ NÁTĚROVÝCH HMOT S OBSAHEM PIGMENTU | 22 |
| 1.3 ANTIKOROZNÍ OCHRANA POMOCÍ NÁTĚROVÝCH HMOT S OBSAHEM VODIVÝCH POLYMERŮ..... | 23 |
| 2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST..... | 28 |
| 2.1 CHARAKTERISTIKA SUROVIN | 28 |
| 2.2 CÍLE PRÁCE | 32 |
| 2.3 POUŽITÉ PŘÍSTROJE A ZAŘÍZENÍ | 33 |
| 2.4 PŘÍPRAVA VODIVÝCH POLYMERŮ A ZINKFERITŮ..... | 33 |
| 2.5 SPECIFIKACE PIGMENTŮ NA ZÁKLADĚ FYZIKÁLNĚ – CHEMICKÝCH VELIČIN..... | 36 |
| 2.6 PŘÍPRAVA MODELOVÝCH NÁTĚROVÝCH HMOT | 40 |
| 2.7 PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍCH VZORKŮ PRO KOROZNÍ A MECHANICKÉ ZKOUŠKY | 45 |
| 2.8 METODY HODNOCENÍ VLASTNOSTÍ PŘIPRAVENÝCH NÁTĚROVÝCH FILMŮ POMOCÍ ZKOUŠEK MECHANICKÉ ODOLNOSTI – NEPŘÍMÉ KOROZNÍ ZKOUŠKY. | 47 |
| 2.9 METODY HODNOCENÍ VLASTNOSTÍ NÁTĚRŮ POMOCÍ ZRYCHLENÝCH KOROZNÍCH ZKOUŠEK..... | 55 |
| 2.10 METODY HODNOCENÍ KOROZNÍCH ZKOUŠEK PO EXPOZICI..... | 58 |
| 3 VÝSLEDKY A HODNOCENÍ | 63 |
| 3.1 FYZIKÁLNĚ – CHEMICKÉ VLASTNOSTI PIGMENTŮ..... | 63 |
| 3.2 VYHODNOCENÍ VLASTNOSTÍ NÁTĚROVÝCH FILMŮ NA ZÁKLADĚ NEPŘÍMÝCH KOROZNÍCH ZKOUŠEK | 65 |
| 3.3 VYHODNOCENÍ ODOLNOSTI NÁTĚROVÝCH POVLAKŮ S VYUŽITÍM PŘÍMÝCH KOROZNÍCH ZKOUŠEK | 83 |
| 3.4 KOMPLEXNÍ HODNOCENÍ ÚČINNOSTI NÁTĚROVÝCH FILMŮ DLE PŘÍMÝCH KOROZNÍCH ZKOUŠEK | 92 |
| 4 DISKUZE | 99 |
| 4.1 CHARAKTERISTICKÉ VLASTNOSTI POUŽITÝCH PIGMENTŮ | 99 |
| 4.2 DISKUZE K FYZIKÁLNĚ - MECHANICKÝM KOROZNÍM ZKOUŠKÁM..... | 101 |
| 4.2.1 Diskuze ke zkouškám na skleněném panelu | 101 |
| 4.2.2 Fyzikálně – mechanické zkoušky | 105 |
| 4.3 VYHODNOCENÍ VLASTNOSTÍ NA ZÁKLADĚ PŘÍMÝCH KOROZNÍCH ZKOUŠEK..... | 106 |
| PŘÍNOSY A POZNATKY Z DIPLOMOVÉ PRÁCE | 113 |
| ZÁVĚR..... | 116 |
| POUŽITÁ LITERATURA | 117 |
| SEZNAM PŘÍLOH..... | 122 |
| 5 PŘÍLOHY..... | 126 |

SEZNAM TABULEK

| | |
|--|----|
| Tabulka 1: Hmotnostní a molární poměry výchozích surovin pro připravovaný pigment | 35 |
| Tabulka 2: Formulace epoxysterové nátěrové hmoty s obsahem zinkferitu (syntetizovaného z hematitu) | 40 |
| Tabulka 3: Formulace epoxysterové nátěrové hmoty s obsahem zinkferitu (syntetizovaného z hematitu) a vodivého polymeru - PPDA..... | 41 |
| Tabulka 4: Formulace epoxysterové nátěrové hmoty s obsahem zinkferitu (syntetizovaného z hematitu) a vodivého polymeru - PANI | 41 |
| Tabulka 5: Formulace epoxysterové nátěrové hmoty s obsahem zinkferitu (syntetizovaného ze spekularitu)..... | 41 |
| Tabulka 6: Formulace epoxysterové nátěrové hmoty s obsahem zinkferitu (syntetizovaného ze spekularitu) a vodivého polymeru - PPDA | 42 |
| Tabulka 7: Formulace epoxysterové nátěrové hmoty s obsahem zinkferitu (syntetizovaného ze spekularitu) a vodivého polymeru - PANI..... | 42 |
| Tabulka 8: Formulace epoxysterové nátěrové hmoty s obsahem jednotlivých standardů | 42 |
| Tabulka 9: Formulace epoxysterové nátěrové hmoty s obsahem spekularitu jako standardu | 43 |
| Tabulka 10: Formulace epoxysterové nátěrové hmoty s obsahem CaCO ₃ a TiO ₂ - formulace vrchního nátěru | 43 |
| Tabulka 11: Vyhodnocení odolnosti NF vůči methylethylketonu..... | 52 |
| Tabulka 12: Hodnocení celkové fyzikálně – mechanické odolnosti | 55 |
| Tabulka 13: Hodnocení stupně tvorby puchýřků | 59 |
| Tabulka 14: Hodnocení selhání řezu | 60 |
| Tabulka 15: Hodnocení koroze v ploše kovového podkladu | 60 |
| Tabulka 16: Souhrnná tabulka korozních projevů..... | 61 |
| Tabulka 17: Fyzikálně – chemické vlastnosti jednotlivých pigmentů | 63 |
| Tabulka 18: Výsledky vodorozpustných látek a kyselosti/alkality používaných pigmentů..... | 64 |
| Tabulka 19: Velikost částic antikorozních pigmentů | 65 |
| Tabulka 20: Relativní povrchová tvrdost v procentuálním zastoupení pro standardní nátěry, DFT v rozmezí 60±10µm | 66 |
| Tabulka 21: Relativní povrchová tvrdost v procentuálním zastoupení pro nátěry obsahující testovaný pigment zinkferitu (syntetizovaného ze spekularitu) a práškové směsi tohoto pigmentu s vodivým polymerem (PANI, PPDA), DFT v rozmezí 60±10µm..... | 67 |
| Tabulka 22: Relativní povrchová tvrdost v procentuálním zastoupení pro nátěry obsahující testovaný pigment zinkferitu (syntetizovaného z hematitu) a práškové směsi tohoto pigmentu s vodivým polymerem (PANI, PPDA), DFT v rozmezí 60±10µm..... | 68 |
| Tabulka 23: Změna lesky v závislosti na čase naměřený u srovnávacích vzorků s DFT v rozmezí 60±10 µm..... | 69 |
| Tabulka 24: Změny lesky v průběhu času naměření ve zkušebních nátěrech obsahujících pigment zinkferitu (syntetizovaného ze spekularitu) a práškové směsi tohoto pigmentu s vodivým polymerem (PANI, PPDA), DFT v rozmezí 60 ± 10 µm..... | 70 |
| Tabulka 25: Změny lesky v průběhu času naměření ve zkušebních nátěrech obsahujících pigment zinkferitu (syntetizovaného z hematitu) a práškové směsi tohoto pigmentu s vodivým polymerem (PANI, PPDA), DFT v rozmezí 60 ±10 µm..... | 71 |
| Tabulka 26: Výsledky doplňujících zkoušek na skleněném panelu pro standardní nátěry | 72 |
| Tabulka 27: Výsledky doplňujících zkoušek na skleněném panelu pro nátěrové filmy obsahující pigment zinkferit (syntetizovaný ze spekularitu) a práškové směsi tohoto pigmentu s vodivým polymerem (PANI, PPDA)..... | 72 |
| Tabulka 28: Výsledky doplňujících zkoušek na skleněném panelu pro nátěrové filmy obsahující pigment zinkferitu (syntetizovaný z hematitu) a práškové směsi tohoto pigmentu s vodivým polymerem (PANI, PPDA)..... | 73 |

| | |
|--|----|
| Tabulka 29: Výsledky měření pH proměřených vod | 74 |
| Tabulka 30: Výsledky měření pH pro jednotlivé srovnávací nátěrové filmy..... | 74 |
| Tabulka 31: Výsledné měření pH pro vodné výluhy NF obsahujících pigment zinkferitu (syntetizovaného ze spekularitu) a práškové směsi tohoto pigmentu s vodivým polymerem (PANI, PPDA)..... | 75 |
| Tabulka 32: Výsledky měření pH volných vodných výluhů NF obsahujících pigment zinkferitu (syntetizovaného z hematitu) a práškové směsi tohoto pigmentu s vodivým polymerem (PANI, PPDA)..... | 76 |
| Tabulka 33: Výsledky měření pH jednotlivých práškových výluhů antikoročních pigmentů . | 77 |
| Tabulka 34: Výsledky měřné elektrické vodivosti proměřených jednotlivých vod..... | 77 |
| Tabulka 35: Výsledky měření měřné elektrické pro jednotlivé srovnávací nátěrové filmy..... | 77 |
| Tabulka 36: Výsledky měření měřné elektrické vodivosti pro vodné výluhy NH obsahujících pigment zinkferitu (syntetizovaného ze spekularitu) a práškové směsi tohoto pigmentu s vodivým polymerem (PANI, PPDA)..... | 78 |
| Tabulka 37: Výsledky měření měřné elektrické vodivosti pro vodné výluhy NH obsahujících pigment zinkferitu (syntetizovaného z hematitu) a práškové směsi tohoto pigmentu s vodivým polymerem (PANI, PPDA)..... | 79 |
| Tabulka 38: Výsledky měření měřné elektrické vodivosti jednotlivých práškových výluhů antikoročních pigmentů | 80 |
| Tabulka 39: Výsledky fyzikálně – chemických zkoušek srovnávacích nátěrových filmů..... | 80 |
| Tabulka 40: Výsledky fyzikálně – mechanických testů odolnosti nátěrových povlaků obsahujících pigment zinkferitu (syntetizovaného ze spekularitu) a práškové směsi tohoto pigmentu s vodivým polymerem (PANI, PPDA)..... | 81 |
| Tabulka 41: Výsledky fyzikálně – mechanických testů odolnosti nátěrových povlaků obsahujících pigment zinkferitu (syntetizovaného z hematitu) a práškové směsi tohoto pigmentu s vodivým polymerem (PANI, PPDA)..... | 82 |
| Tabulka 42: Výsledky zrychlené korozní zkoušky v SO ₂ komoře po 1008 h pro standardy, DFT v rozmezí 100 ± 30 μm | 83 |
| Tabulka 43: Výsledky zrychlené korozní zkoušky v SO ₂ komoře po expozici 1008 h pro nátěrových povlaků obsahujících pigment zinkferitu (syntetizovaný ze spekularitu) a práškové směsi tohoto pigmentu s vodivým polymerem (PANI, PPDA), DFT v rozmezí 100 ± 10 μm..... | 84 |
| Tabulka 44: Výsledky zrychlené korozní zkoušky v SO ₂ komoře po expozici 1008 h pro nátěrových povlaků obsahujících pigment zinkferitu (syntetizovaného z hematitu) a práškové směsi tohoto pigmentu s vodivým polymerem (PANI, PPDA), DFT v rozmezí 100 ± 10 μm..... | 85 |
| Tabulka 45: Výsledky po expozici 1344 h v solné komoře pro srovnávací nátěry s DFT v rozmezí 100 ± 30 μm..... | 86 |
| Tabulka 46: Výsledky po expozici 1344 h v solné komoře pro nátěry obsahujících pigment zinkferitu (syntetizovaného ze spekularitu) a práškové směsi tohoto pigmentu s vodivým polymerem (PANI, PPDA), DFT v rozmezí 100 ± 10 μm..... | 87 |
| Tabulka 47: Výsledky po expozici 1344 h v solné komoře pro nátěry obsahujících pigment zinkferitu (syntetizovaného z hematitu) a práškové směsi tohoto pigmentu s vodivým polymerem (PANI, PPDA), DFT v rozmezí 100 ± 10 μm..... | 88 |
| Tabulka 48: Výsledky cyklické zkoušky pro stansradní nátěry, DFT v rozmezí 100 ± 30 μm | 89 |
| Tabulka 49: Výsledky cyklické zkoušky pro zkušební nátěry s obsahem pigmentu zinkferitu (syntetizovaného ze spekularitu) a práškových směsí tohoto pigmentu s vodivým polymerem (PANI, PPDA), DFT v rozmezí 100 ± 10 μm..... | 90 |
| Tabulka 50: Výsledky cyklické zkoušky pro zkušební nátěry s obsahem pigmentu zinkferitu (syntetizovaného ze spekularitu) a práškových směsí tohoto pigmentu s vodivým polymerem (PANI, PPDA), DFT v rozmezí 100 ± 10 μm..... | 91 |

| | |
|--|----|
| Tabulka 51: Komplexní účinnost pro srovnávací povlaky | 92 |
| Tabulka 52: Komplexní účinnost pro studované nátěry obsahujících pigment zinkferitu (syntetizovaného ze spekularitu) a práškové směsi tohoto pigmentu s vodivým polymerem (PANI, PPDA)..... | 93 |
| Tabulka 53: Komplexní účinnost pro studované nátěry obsahujících pigment zinkferitu (syntetizovaného z hematitu) a práškové směsi tohoto pigmentu s vodivým polymerem (PANI, PPDA)..... | 94 |
| Tabulka 54: Korozní úbytky proměřené v různé vodě | 94 |
| Tabulka 55: Korozní úbytky panelů ve výluzích NF standardů | 95 |
| Tabulka 56: Korozní úbytky plíšků ve vodných výluzích NF obsahujících pigment zinkferitu (syntetizovaného ze spekularitu) a práškové směsi tohoto pigmentu s vodivým polymerem (PANI, PPDA)..... | 96 |
| Tabulka 57: Korozní úbytky plíšků ve vodných výluzích NF obsahujících pigment zinkferitu (syntetizovaného z hematitu) a práškové směsi tohoto pigmentu s vodivým polymerem (PANI, PPDA)..... | 97 |
| Tabulka 58: Korozní úbytky plíšků ve výluzu jednotlivého práškového pigmentu | 98 |

SEZNAM OBRÁZKŮ

| | |
|---|-----|
| Obrázek 1: Vyhodnocení přilnavosti pomocí zkušebních mřížek na NF | 51 |
| Obrázek 2: Korozní úbytky ve vodných výluzích pigmentů | 101 |
| Obrázek 3: Relativní povrchová tvrdost nátěrových filmů | 102 |
| Obrázek 4: Korozní úbytky ve vodných výluzích nátěrových filmů..... | 112 |

SEZNAM ZKRATEK, SYMBOLŮ A OBCHODNÍCH NÁZVŮ

| | |
|------------|---|
| AFM | mikroskopie atomárních sil |
| ASTM | American Society for Testing and Materials (americká společnost pro zkoušení a materiály) |
| ALPP | tripolyfosfát hliníku |
| BT | bentonit |
| CaEX | výměnný oxid křemičitý vápníku |
| CaFt | ferit vápníku |
| Capp | polyfosfát s obsahem vápníku |
| ČSN | Česká technická norma |
| DBSA | dodecylbenzensulfonová kyselina |
| DFT | tloušťka suchého nátěru |
| DIN | Deutsche Industrie Norm (německá národní norma) |
| DRIFTS | difúzní reflektance Fourierovi transformační infračervené spektroskopie |
| EAS | elektrická absorpční spektrometrie |
| EDAX | energeticky disperzní rentgenový spektrometr |
| EDS | energeticky disperzní spektrometrie |
| EDX | rentgenová disperze |
| EEC | energeticky disperzní spektrometrie |
| EELS | elektronové energetické ztráty spektra |
| EIS | elektrochemická impedanční spektroskopie |
| EN | Evropská norma |
| EPR | elektronová paramagnetická resonance |
| EU | Evropská unie |
| GPTMS | 3-glycidoxypropyltrimethoxysilan |
| HDP | hrubý domácí produkt |
| hm% | hmotnostní procenta |
| Chroman | označení pro tetraoxychroman zinečnatý |
| IR | infračervená spektroskopie |
| ISO | International organization for standardization (Mezinárodní organizace pro normalizaci) |
| KOKP | kritická objemová koncentrace pigmentu |
| kol. | kolektiv |
| MEK | methylethylketon |
| mol. poměr | molární poměr |

| | |
|-----------------|--|
| např. | například |
| NF | nátěrový film |
| NIR | oblast blízká infračervenému světlu |
| obj% | objemová procenta |
| o.č. | olejové číslo |
| odst. | odstavec |
| OKP | objemová koncentrace pigmentu |
| PANI | polyanilin |
| PET | polyethylentereftalát |
| Plastorit Super | směsné plnivo na bázi hlinitokřemičitanu |
| popř. | popřípadě |
| PPDA | <i>para</i> -fenylendiamin |
| PVB | polyvinylbutyryl |
| RS | Ramanova spektroskopie |
| SAPP | polyfosfát s obsahem hliníku a stroncia |
| Sb. | sbírka |
| SEM | rastrovací elektronový mikroskop |
| Spekularit | označení pro pigment α -Fe ₂ O ₃ s lamelárním tvarem částic |
| spol. | společenství |
| St. | stupeň |
| TEM | transmisní elektronová mikroskopie |
| TG | termogravimetrická analýza |
| TPOZ | tetra-n-propoxyzirkonium |
| tzv. | tak zvané |
| UV | ultrafialové záření |
| VIS | viditelné záření |
| VOC | těkavé organické látky |
| VSM | vibrační magnetometrie |
| XRD | rentgenová difrakce |
| XPS | rentgenová fotoelektronová spektroskopie |
| ZC | chroman zinku |
| ZHy | fosfornan zinku |
| Zinkferit (H) | označení pro pigment zinkferitu syntetizovaného z hematitu |
| Zinkferit (S) | označení pro pigment zinkferitu syntetizovaného ze spekularitu |

| | |
|-----|-------------------------------------|
| ZnO | označené pro pigment oxid zinečnatý |
| ZP | fosforečnan zinečnatý |
| ZPA | fosforečnan hlinitozinečnatý |
| ZMP | molybdenan zinkfosfátu |
| ZPP | polyfosfát s obsahem zinku |
| ZPy | pyrofosforečnan zinečnatý |

ÚVOD

Antikoroziční ochrana nátěrovými hmotami je jedním z nejdůležitějších způsobů povrchové úpravy materiálu. Před samotným nanesením antikorozičního filmu je nutná předúprava povrchu materiálu, kdy je nutné povrch zbavit mastnoty, prachu a různých nečistot. Povrchové úpravy lze rozdělit na mechanické a chemické, příkladem může být broušení, moření, pokovování, pasivace [1].

Hlavním důvodem používání antikorozičních nátěrů je vyvarování se jakémukoliv znehodnocení podkladového materiálu. Materiály jsou ovlivňovány okolním prostředím. Nejběžnějším prostředím je vzduch, který se například v přímořských oblastech vyznačuje značnou salinitou, čímž tvoří agresivnější prostředí než vzduch ve vnitrozemí, důvodem jsou chloridové ionty přítomné v oblastech s mořem.

Největší vývoj a vědecký rozvoj nátěrových hmot byl spjat s rychlým průmyslovým rozvojem, čímž je myšlen vysoký nárůst průmyslových odvětví, především chemického, energetického a strojírenského průmyslu. Důsledkem bylo značné znečištění atmosféry, navzdory všem ekologickým opatřením [2].

Způsob znehodnocení materiálu může být různý, od nežádoucí změny vzhledu, zhoršení mechanických vlastností, vytvoření korozních zplodin až po úplný rozpad materiálu. Korozní představa je značné ekonomické ztráty. Odhaduje se, že v České republice způsobuje korozní ztrátu ve výši asi 130 miliard Kč ročně. Obecně ve vyspělých zemích jsou pak tyto škody odhadovány na 3 až 5 % hrubého domácího produktu (HDP) [1].

Nejvíce jsou využívány stále nově vynalézané, zdokonalované organické povlaky jako ochrana proti korozním vlivům. Vývoj je řízen řadou činitelů, jak vlivem na životní prostředí, tak i ekonomickým hlediskem. Výhradní ekologické hledisko se v posledních deseti letech dostalo do popředí zájmu. V minulosti byla pozornost ekologů soustředěna na těkavé látky obsažené v nátěrových hmotách [3]. Boj proti emisím organických rozpouštědel přinesl nahrazování nízko sušivých nátěrových hmot, ekologicky vodou ředitelnými, práškovými, vysoko sušivými nátěrovými hmotami. V neposlední řadě je pohled ekologů soustředěn na nátěrové hmoty jako na systém, kde je hlavním problémem náhrada antikorozičních pigmentů na bázi olova a chromanů za netoxické pigmenty [4].

Nejlepším řešením pro ochranu kovů vůči korozi je vytvoření komplexního ochranného nátěrového systému, skládající se ze základní nátěrové hmoty s obsahem netoxických protikorozičních pigmentů anorganické povahy a vrchním vysoce bariérovým nátěrem obsahující látky, které zamezují degradaci pojiva vlivem ultrafialového záření [5].

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Antikorozní pigmenty

Antikorozní pigmenty se definují pomocí funkce jejich inhibitorů koroze jako látky, které po přidání do korozivního prostředí i při malé koncentraci, snižují rychlost koroze. Stále však musí být brán zřetel na mechanismus, jakým pigmenty korozní rychlost ovlivňují [6].

Antikorozní pigmenty jsou převážně anorganické látky málo rozpustné ve vodě. Konkrétně se jedná o soli oxokyselin a dvoumocných kovů. Mezi pigmenty, které mají inhibiční účinek vůči korozi, patří především anionty těchto pigmentů, kam se řadí boritany, fosforečnany, křemičitany, molybdenany. Chromany jsou převážně pro svou toxicitu, ale i z praktických důvodů, používané zcela výjimečně stejně jako vanadičnany a wolframany.

Jedná-li se o kationty antikorozních pigmentů, lze je rozdělit na kationty dvojmocných a trojmocných kovů, kdy mezi dvojmocné soli jsou řazeny zinečnaté, vápenaté a strontnaté, které tvoří směsné hydroxidy s korodujícím kovem, čímž blokuje katodický proces koroze. Do trojmocných kovů působících jako katodické inhibitory koroze s praktickým využitím, je řazen pouze hliník, jelikož většina ostatních, takto působících trojmocných kationtů např. arsenité a antimonité, je toxická [7].

Antikorozní pigmenty lze dělit vzhledem k toxickým vlastnostem na dvě skupiny. První skupinou jsou pigmenty účinné, ale z toxikologického a ekologického hlediska nevyhovující. A druhou skupinu tvoří pigmenty fyziologicky nezávadné, avšak méně prostudované.

1.1.1 Průmyslově využívané pigmenty

Zinkový prach

Zinkový prach je nejvíce využíván v tzv. na zinek bohatých nátěrech, jelikož je využíván při formulaci nátěrových hmot, kde koncentrace zinku dosahuje 80 - 85 %. Je považován za jeden z nejlepších inhibitorů koroze ocelových konstrukcí. Zinek působí dvěma mechanismy, je elektricky vodivý a zaručuje katodickou ochranu tak, že částice zinku na železném povrchu působí jako anoda, obětuje se korozi. Je schopný chránit podklad bariérovým efektem. Výhodou je jeho výborná přilnavost a odolnost proti podkorodování [8]. Problém vzniká usazováním zinku a přítomností plynného vodíku při formulaci.

F.T.Shirehjini a spol. se zabírali otázkou změny antikorozních vlastností přidáním 1 hm% jílu k epoxidovým nátěrům bohatých na zinek. Zkoumán byl především účinek jílu na katodový výkon s využitím elektrochemické impedanční spektroskopie (EIS) a antikorozní ochrana pomocí ponorové zkoušky v 5 hm% roztoku NaCl. Struktura jílu v povlaku byla pozorována pomocí transmisní elektronové mikroskopie (TEM). Směs byla připravena disperzací epoxidové pryskyřice a

potřebného množství jílu při 1000 ot/min po dobu 3 hodin, čas pro zbavení se bublinek v podtlakové komoře byl 40 minut. 60 minut byla směs vystavena ultrazvuku, následně byl do směsi přidán zinkový prach a celý systém byl podroben míchání dalších 45 minut. Filmy byly nanесeny na předem před upravené ocelové panely zhotovené z oceli třídy 37. Výsledky ukázaly, že přídavek 1 hm% nanočástic jílu v povlaku snižuje elektrický kontakt mezi zinkovým prachem, a také prostup korozního iontu k substrátu vytvořením delší labyrintové dráhy. Měření EIS stanovuje, že přídavek 1 hm% jílových nanočástic zvyšuje antikorozi ochranu zapříčiněnou disperzí jílu v povlaku. Přidáním většího množství daných nanočástic může docházet k dlouhodobému snížení ochranné funkce nátěru. Při ponorové zkoušce došlo k vytvoření červené rzi [9].

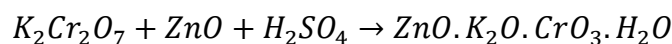
Chromany

Některé typy chromanových pigmentů se i přes toxicitu šestimocného chromu používají dodnes. Šestimocný chrom dráždí kůži, sliznice, je karcinogenní a způsobuje fyziologické změny v organismu [10,11].

Německá národní norma DIN 53780 stanovuje přípustné množství rozpustného šestimocného chromu ve vodě [12], česká státní norma ISO 6145-1(385615) určuje rozpustnost kyselinou chlorovodíkovou o koncentraci 0,1 mol/l [13]. 20. prosince 1994 byla vydána směrnice Evropského parlamentu a Rady Evropské unie 94/60/ES, která specifikuje omezení pro karcinogenní, mutagenní a teratogenní látky a jejich přípravky z důvodu zlepšení ochrany zdraví široké veřejnosti [14].

Zinková žlut'

Zinková žlut' vzniká reakcí dichromanu draselného, oxidu zinečnatého a kyseliny sírové podle rovnice 1, sumárním vzorcem $4ZnO.6K_2O.4CrO_3.3H_2O$. Jedná se o velmi účinný anodický inhibitor koroze i při použití velmi malého množství, reaguje s ionty železa, z podkladového materiálu, za vzniku směsného oxidu $Fe^{III}-Cr^{III}$. I přes hraniční hodnotu při používání zinkové žluti ($0,001 \text{ mg/m}^3$), což značí jeho toxicitu, je tento pigment stále často využíván [15]. Jako vhodnější nezávadná náhrada byl zkoumán zinkfosfát.



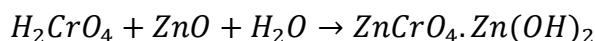
Rovnice 1

Studie od Bastose a kol., jež se zabývala porovnáním právě zinkové žluti se zinkfosfátem ukazuje, že v případě ponoření do 0,1M roztoku NaCl se film inhibitoru v případě zinkové žluti vytvoří ihned po ponoření, u zinkfosfátu trvá tento proces déle. Z tohoto hlediska lze potom chroman považovat za aktivnější antikorozi pigment [16].

Tetraoxychroman zinečnatý

Tetraoxychroman zinečnatý známý pod vzorcem $ZnCrO_4.4Zn(OH)_2$, vzniká reakcí kyseliny chromové s oxidem zinečnatým ve vodném prostředí, rovnice 2. Běžně je používán při výrobě poly(vinylbutyrylu) (PVB). Často je také nazýván jako „leptací primer,“ z důvodu pasivace oceli.

Zlepšuje adhezi vrchních nátěrů pozinkovaných a hlinitých povrchů. Nevýhodou je jeho velmi špatná krycí schopnost [17].



Rovnice 2

Chroman strontnatý

Chroman strontnatý je nejdražším chromanovým pigmentem, který vzniká reakcí dusičnanu strontnatého, chromanu strontnatého a dichromanu sodného. Sumární vzorec je $SrCrO_4$. Tento pigment je využíván k ochraně hliníkových povrchů. Další uplatnění našel v leteckém průmyslu, kde smísením s epoxydovou pryskyřicí tvoří standardní systém [17,18].

Nedávná studie Bharata a spol., ve které popisují syntézu chromanu strontnatého technikou sol-gel za použití stechiometrického množství dusičnanu strontnatého, nonahydrátu dusičnanu chromu a kyseliny citrónové. Zkoumali, zdali takto syntetizovaný chroman strontnatý je chopen plnit úlohu fotokatalyzátoru. Ukázalo se, že technika sol-gel je velice užitečná pro získání jednotné, krystalické, čiré jednoklonné fáze. Tento materiál je vhodný k využití jako fotokatalyzátoru při fotodegradaci barviv [19].

Olovnaté pigmenty

Olovnaté pigmenty jsou opatřeny přísnými ekologickými předpisy týkající se především ochrany pracovníků a zacházení s odpady. Vzhledem k vysoké toxicitě se pigmenty tohoto druhu vyrábějí v minimálním množství [20].

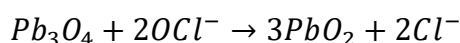
Olovo je hromaděno v kostní dřeni, nepříznivě ovlivňuje tvorbu hemoglobinu. Směrnice rady 82/605/EEC pro EU z roku 1982 specifikuje maximální přípustnou koncentraci olova v ovzduší na méně jak $0,15 \text{ mg/m}^3$. Olovo je také zahrnuto ve směrnici 94/60/ES z roku 1994 stejně jako chroman [14]. Dále podle směrnice Evropské unie a Rady 1999/45/ES týkající se klasifikace, balení a označování nebezpečných přípravků plyne, že štítky obalů barev, případně laků obsahujících olovo v množství vyšším než $0,15 \text{ hm}\%$ celkové hmotnosti přípravku. Musí obsahovat text: „Obsahuje olovo. Nemá se používat na povrchy, které mohou okusovat nebo olizovat děti.“ Na obalech o objemu menším než 125 ml, může být uvedena zkrácená informace: „Pozor! Obsahuje olovo.“ [21]. Právě pro svou nebezpečnost a toxicitu se olovnaté pigmenty v nátěrových hmotách využívají jen zřídka.

Suřík

Pigment oranžové barvy, se sumárním vzorcem Pb_3O_4 , nazýván také jako *ortho*olovičitan olovnatý je jedním z prvních inhibitorů, a ještě dnes by mohl patřit k těm nejúčinnějším pigmentům. V případě vytvoření suspenze s lněným olejem tvoří mýdla, která v přítomnosti vody uvolňují sloučeniny olova a organické kyseliny. Tato mýdla zlepšují mechanické vlastnosti nátěrového filmu

a podporují pasivaci třemi mechanismy - anodickou adsorpcí rozpustných sloučenin olova, anodickou adsorpcí molekul kyseliny, anodickým srážením pomocí oxidace [18,22].

Guo a spol.se zabývali mechanismem rozpouštění suříku v pitné vodě s obsahem chloru, jelikož právě chlor je nejčastěji používaný k úpravě pitné vody. Studie byla provedena ve vodném roztoku s dvěma odlišnými počátečními koncentracemi chloru (2,5 a 5 mg/l Cl₂). Výsledky ukazují, že počáteční koncentrace chloru měla vliv na rychlost rozpustnosti Pb₃O₄, ale už ne na konečnou koncentraci rozpuštěného olova. Při rozpouštění suříku docházelo nejdříve k nukleofilnímu ataku chlornanovými, nebo hydroxylovými ionty, čímž vznikly sloučeniny PbO₂ (Rovnice 3) a vysrážely se uhličitany olova [23].



Rovnice 3

Další pigmenty na bázi olova

Suboxid je směs oxidu olovnatého, olova a oxidu antimonitého, má srovnatelné vlastnosti se suříkem a vyráběl se oxidací taveniny tzv. tvrdého olova - 18 % antimonu, směsí horkého vzduchu a vodní páry.

Olovičitandivápený vykazuje ještě vyšší toxicitu než suřík, dříve používán k ochraně oceli a pozinkovaných povrchů [24].

Molybdenany

Pigmenty na bázi molybdenanů patří mezi anodové pasivátory. Brání korozi tím, že vytvoří na povrchu ochrannou vrstvu molybdenanu železitého. Tato vrstva je nerozpustná v neutrálních a alkalických roztocích. Oproti chromanům a pigmentům na bázi olova, jsou molybdenanové pigmenty netoxické. Aby molybdenany splňovaly funkci antikoročních pigmentů je nutná přítomnost kyslíku. Většina komerčně dostupných molybdenanových pigmentů obsahuje zinek, vznikají tak inhibiční mýdla. Největší nevýhodou tohoto typu pigmentů je špatná dostupnost surovinové složky, z čehož plyne vyšší cena těchto pigmentů [17,18].

Studie prováděna v roce 2009 vedena Singhem a kol., byla soustředěna na molybdenan železa s různými poměry Mo:Fe-^{1/4}, 1, 1,5 a 3 jako katalyzátoru pro vývoj kyslíku v alkalickém prostředí. Molybdenany železa byly připraveny pomalým srážením při pH = 2, T = 373 K. Zkoumány byly za pomoci voltametrie a EIS na niklové desce. Ukázalo se, že elektrokatalytická aktivita molybdenanu železa závisí na molárním poměru Mo:Fena oxidu. Největší elektrokatalytická aktivita se nacházela při molárním poměru Mo:Fe-^{1/4} a 1. Dále studie uvádí, že aktivita molybdenanu železa je srovnatelná s účinnou elektrodou ze spinelu na bázi kobaltu [25].

Fosforečnany

Fosforečnany jsou nejpoužívanějšími antikoročními pigmenty, které se snaží nahrazovat ekologicky nevyhovující pigmenty. Pigmenty na bázi fosforečnanů je možné rozdělit do různých

generací. Fosforečnanové pigmenty potlačují anodickou dílčí reakci, jelikož vytváří nerozpustné inhibiční komplexy na povrchu anody [6].

Fosforečnan zinečnatý

Fosforečnan zinečnatý je jeden z nejrozšířenějších netoxických anorganických inhibitorů korozních projevů. Získává se srážením rozpustných fosforečnanů a zinečnatých solí, se sumárním vzorcem $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$. Jeho rozpustnost je nízká a vyznačuje se malou reaktivitou, což je výhoda oproti málo stabilním netoxickým pigmentům. Předpokládá se, že inhibuje korozi třemi způsoby: darováním fosforečných iontů, tvorbou ochranného anodického filmu, vytvoření antikorozních extraktů [15,17]. Krystalová voda vázaná ve sloučenině tvoří velký význam pro inhibiční působení pigmentu, pomocí ní se tvoří komplexní heterokyseliny, které s hydroxylovými a karboxylovými skupinami pojiva a povrchem kovu tvoří těžce rozpustné inhibiční komplexy. Pigment je uvolňován do korozního prostředí hydrolýzou [26].

Gimeno a kol. se zabývali porovnáním inhibičního účinku fosforečnanu zinečnatého s modifikovaným fosforečnanem zinečnatým, který byl modifikován molybdenanovými ionty na ocelových panelech. Pigmenty byly dispergovány s alkydovou pryskyřicí a podrobeny testu v neutrální solné mlze a zrychlenému elektrochemickému cyklickému testu s použitím 3,5% NaCl jako elektrolytu. Výsledky testu působení solné mlhy vypovídaly o tom, že oba pigmenty vykazovaly vysoký inhibiční účinek. Bylo zjištěno, že přídavek modifikovaného fosforečnanového pigmentu snižuje rychlost koroze v řezu, a také povrchové delaminace. Zrychlené cyklické elektrochemické testy znázornily zlepšení ochranných antikorozních vlastností alkydového filmu s příměsí modifikovaného zinkfosfátu. Dokazují, že čím vyšší je příspěvek tohoto pigmentu, tím lepší je výsledek [27].

Modifikovaný fosforečnan zinečnatý

Modifikací fosforečnanových pigmentů je snaha přiblížit se účinnosti pigmentů na bázi olova a šestimocného chromu. Mezi modifikované verze fosforečnanu zinečnatého patří pigment, který se připravuje společným srážením fosforečnanu zinečnatého a fosforečnanu hlinitého, čím dochází k vyššímu obsahu fosforečnanového aniontu. Takto modifikovaný pigment disponuje lepší rozpustností i vyšší antikorozi účinností. Dalším příkladem může být hydratovaný fosfomolybdenan zinečnatý. Zastoupení molybdenanových aniontů je velmi malé (1,5 %), dochází k zlepšení inhibičních vlastností [18].

M.R. Heydarpour a spol. věnovali svou pozornost na studium antikorozi vlastností epoxidpolyamidových filmů s obsahem směsných pigmentů. Mezi zkoumané pigmenty patřil polyfosfát s obsahem hliníku a stroncia (SAPP), fosforečnan hlinitozinečnatý (ZPA), směs SAPP:ZPA v poměru 20:80 a jako referentní látka zinkfosfát (ZP). Morfologické vlastnosti a

korozní odolnost povlaků byly zkoumány za pomoci optického mikroskopu, rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM), metody EIS a korozními testy v solné mlze. Výsledky ukazují, že k největšímu zlepšení v odolnosti proti korozi došlo u ZPA, v případě směsi SAPP:ZPA a samotnému SAPP k vyšší ochraně nedochází. Inhibice koroze a pasivační vlastnost SAPP je také nižší než u ZPA. SAPP vykazuje dobrou bariérovou vlastnost. Ztráta přilnavosti poklesla v přítomnosti ZPA a zvýšila se v přítomnosti SAPP. Směs SAPP:ZPA vykazuje adhezní vlastnost srovnatelnou s ZPA. Práce dokazuje, že rozpustnost pigmentů a inhibice koroze jsou důležitými parametry ovlivňující korozní odolnost povlaků [28].

Boritany

Metaboritan barnatý

Metaboritan barnatý je nejvyužívanějším boritanovým pigmentem se sumárním vzorcem $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Je považován za ekologicky možnou variantu k toxickým pigmentům, avšak kapalné baryum se řadí mezi velmi toxické látky. Další nevýhodou je, že tento typ pigmentu je rozpustný v mnoha systémech. Často se upravuje jeho povrch vrstvou křemičitanů. Antikorozní působení je dáno alkalickou reakcí vodného výluhu a anodickou pasivací metaboritanového aniontu. Komerčně dostupné jsou další dvě modifikace tohoto pigmentu. První modifikace pomocí oxidu zinečnatého (27 %) a druhá je zapříčiněna opět oxidem zinečnatým, ale o nižší koncentraci (18 %) v kombinaci se síranem vápenatým (29 %). Modifikace ovlivňují reaktivitu pigmentu [17].

Odlíšné možné využití metaboritanu barnatého prezentoval ve své práci S.D. Yuan a spol. Ti se zabývali syntézou nanotrubeček vznikajících reakcí metaboritanu barnatého s amoniakem. Metaboritan barnatý byl připraven metodou sol-gel z triethoxidu boru a barya v ethanolu za atmosféry suchého dusíku. Tyto dva alkoxidy byly smíchány v molárním poměru Bor:Baryum=2, avšak prekurzor byl mírně nestabilní a nehomogenní, proto byl přidán roztok diethanolaminu. Prekurzor metaboritanu barnatého s přídavkem gallia, byl syntetizován obdobně jako metaboritan barnatý, nicméně s přídavkem alkoxidu gallia v relativním molárním poměru Bor:Baryum:Gallium = 2:1:0,1. 250 mg metaboritanu barnatého a metaboritanu barnatého s přídavkem gallia ve formě prášku bylo umístěno do trubice z oxidu hlinitého namontované v trubce pece. Trubicí proudil argon, který ji vyhřál na teplotu 1300 °C. Proudění argonu bylo po vyhřátí vypnuto a byl tam vpuštěn amoniak, jako reakční plyn po dobu 1 hodiny. Tlak amoniaku byl udržován na 0,2 atm oproti atmosférickému tlaku. Takto vytvořené směsi byly charakterizovány použitím techniky rentgenové difrakce (XRD), SEM, TEM, transmisní elektronové mikroskopie s vysokým rozlišením (HRTEM), energeticky disperzní spektrometrií (EDS) a elektronové energetické ztráty spektra (EELS). Výsledky dokazují, že při tvorbě nanotrubeček hraje důležitou roli přídavek gallia, který funguje pravděpodobně jako katalyzátor a podporuje růst právě požadovaných nanotrubeček

mechanismem kapalina-pára-pevná látka. Bez přídavku gallia vede reakce k vytvoření „nanobamboo“ struktury. Výzkum nanotrubeček z metaboritanu barnatého přitahuje značný zájem, důvodem je strukturální podobnost s grafitem, z něhož se vyrábějí uhlíkaté nanotrubičky [29].

Antikorozi pigmenty na bázi křemičitanů

Křemičitanové pigmenty přispívají k inhibici koroze anodickým a katodickým mechanismem. Kromě toho tyto pigmenty tvoří inhibiční mýdla barya, vápníku, stroncia a zinku v pojivových systémech obsahující oleje. Inhibiční hodnota křemičitanových pigmentů roste jejich alkalitou a rozpustností [17].

Vývoji netoxických intenzivně modrých pigmentů, které odrážejí infračervené světlo se věnovali J. Sheethua L.R.Mundlapudi. Byly vyvinuty nové anorganické pigmenty s obecným vzorcem $Sr_{1-x}La_xCu_{1-y}Li_ySi_4O_{10}$ ($x = y$ v rozmezí 0-0,5) jako alternativy ke stávajícím toxickým, modrým barvivům na bázi kobaltu. Pigmentové prášky byly charakterizovány XRD (rentgenovou difrakcí) a UV-VIS-NIR (spektroskopie v oblasti ultrafialového, viditelného a infračerveného světla). Nahrazením La^{3+} za Sr^{2+} a Li^+ za Cu^{2+} v $SrCuSi_4O_{10}$ dochází k mírné změně barvy pigmentu od blankytně modré až po intenzivně modrou. Pigment ($Sr_{0,7}La_{0,3}Cu_{0,7}Li_{0,3}Si_4O_{10}$) byl syntetizován běžným mísením dílčích složek o vysoké čistotě v požadovaném stechiometrickém poměru, reakcí v pevné fázi. K mísení docházelo v achátové misce, jako smáčecí médium byl použit aceton. Po zhomogenizování směsi následovala kalcinace v platinových kelímcích, za vysokých teplot (950 °C) po dobu 16 hodin v peci. Odraz slunečního světla byl dokázán vytvořením povlaku na beton - cementovém bloku, odečtená hodnota činila 67 %. Schopnost přenosu barvy byla testována na poly(methylmethakrylátu). Syntetizovaný pigment vykazoval stabilitu za kyselých i zásaditých podmínek a zařadil se tak mezi potenciální kandidáty k využití jako tzv. „cool“ pigmenty pro střešní krytiny [30].

Bariérově působící pigmenty

Mezi bariérové pigmenty se řadí částice s neizometrickým tvarem. V průběhu vytvrzování nátěrového filmu dochází k tomu, že destičky jsou souběžně uspořádané s podkladem, tím zlepšují mechanické vlastnosti filmu, zabraňují proniknutí vlhkosti, kyslíku k podkladu, a tím je pojivo chráněno před degradací UV-zářením.

Nejnámějšími pigmenty bariérového typu jsou hliníkové vločky, ocelové vločky a železitá slída. Hliníkové vločky jsou dvojího typu. Ve formě prášku, nebo pasty. Prvním typem jsou vyplavávající hliníkové vločky, které se při zasychání usazují na povrchu filmu. Druhým typem je nevyplavávající hliníkový pigment, jenž zůstává na povrchu podkladu a vrstva nad pigmentem je pouze transparentní lak. Nevýhodou hlinitého pigmentu je velká reaktivita s vodou, z toho důvodu se musí hladina vlhkosti udržovat pod hodnotou 0,15 %. V případě vloček z nerezové oceli se jedná

o pigment, který našel využití především v nátěrech s požadavkem na maximální odolnost vůči otěru. Železitá slída, v přírodě se vyskytující jako hematit s 95 % Fe_2O_3 . Využívá se ve vrchním laku, jelikož zvyšuje odolnost vůči UV-záření [18].

Rozsáhlou skupinu bariérově působících netoxických antikoročních pigmentů tvoří perovskity.

Perovskity

Perovskity lze zařadit mezi směsné oxidy s obecným vzorcem ABX_3 . Pojmenování získaly po minerálu Perovskit, vzorcem CaTiO_3 . Tyto látky mají navzájem podobnou idealizovanou kubickou mřížku [31]. Obecný vzorec ABO_3 platí pro mnoho kationtů. Těmito širokými skupinami jsou:

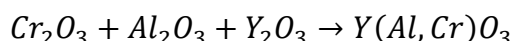
$\text{A}^+ / \text{B}^{5+}$ kde A je alkalický kov a B je kov 5. skupiny (obvykle Nb, Ta)

$\text{A}^{2+} / \text{B}^{4+}$ A je kov alkalických zemin, B je kov 4. skupiny (Ti, Zr, Hf) nebo Sn, Ce, Th, U

$\text{A}^{3+} / \text{B}^{3+}$ nejběžnější kombinace, A je lanthanoid, B přechodný prvek

Strukturu těchto oxidů lze změnit složením, teplotou nebo tlakem, z toho důvodu perovskity mají celou řadu struktur. Perovskity bývají často vyhledávaným materiálem, využívají se jako feroelektrický materiál, k zápisu informací na pevné disky, což je umožněno velkým magnetickým odporem a piezoelektrických vlastností [32].

Syntézou nového, netoxického, ekologického, ekonomicky přijatelného červeného pigmentu na bázi perovskitu se zabýval M. Shirpour a kol. Nejdříve byl připraven pigment, který byl homogenizován v planetárním kulovém mlýnu ze stechiometrické směsi vzniklé mísením těchto látek: Cr_2O_3 , Al_2O_3 a Y_2O_3 , rovnice 4. Další homogenizace proběhla po sušení, kdy se k směsi přidaly zvolené mineralizéry. Zhomogenizovaná směs byla vložena do elektrické pece, kde se zahřívala rychlostí ohřevu $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ po dobu 6 hodin na maximální teplotu $1300 - 1500\text{ }^\circ\text{C}$. Stabilita syntetizovaných pigmentů se vyhodnocovala ve dvou průmyslových glazurách. Prvním vzorkem byla transparentní obkladová glazura a druhý vzorek tvořila průhledná sanitární keramika, ke každému se přidalo 5 hm% pigmentu. Použitými charakterizačními technikami bylo UV-VIS, XRD, termogravimetrická analýza (TG) a rastrovací elektronový mikroskop spojený s energeticky disperzním rentgenovým spektrometrem (SEM-EDAX). Pozitivním výsledkem bylo získání červeného perovskitického pigmentu na bázi $\text{Y}(\text{Al,Cr})\text{O}_3$. V případě použití zvoleného mineralizátoru se snížila teplota při výrobě perovskitového pigmentu o $200\text{ }^\circ\text{C}$. Nejvhodnější teplota pro difúzi barviva a rozvíjení červené barvy v perovskitech byla určena na $150\text{ }^\circ\text{C}$, testovaný pigment s glazurou dokazuje chemickou i tepelnou stálost za nízkých i vysokých teplot [33].



Rovnice 4

Antikoroční pigmenty na bázi iontoměničů

Jedná se o relativně novou třídu antikoročních pigmentů. Považují se za velmi atraktivního kandidáta na netoxické antikoroční pigmenty. Jedná se především o anorganické oxidy s poměrně

velkým měrným povrchem a řadí se mezi inhibitory koroze, kdy dochází k iontové výměně s povrchovými hydroxylovými skupinami. Příkladem může být nanesení vápenatých iontů na porézní křemíkový nosič, při absorpci vody jsou Ca^{2+} ionty zaměňovány za H^+ ionty a uvolněné vápenaté kationty tvoří s hydroxylovými anionty nerozpustnou pasivační vrstvu na povrchu kovu. Protikorozi ochrana těchto pigmentů je řízena rychlostí uvolňování iontů z nosiče. Iontoměničové pigmenty jsou jedinými, kteří uvolňují aktivní složku vzhledem k vlivu okolního prostředí. Výhodou je také to, že lze využít jinak vysoce rozpustné inhibitory [17,18,34].

Protikorozi ochranou katexovými pigmenty se zabýval N. Granizo a spol. Zkoumány a porovnány byly alkydové nátěrové povlaky formulované zdravotně nezávadnou směsí pigmentu oxidu křemičitého a vápenatého (Si:Ca) a bentonitu s oxidem vápenatým (BT:Ca). Tradiční pigment chromanu zinku (ZC) byl použit jako srovnávací vzorek. Nátěry byly zhotoveny na uhlíkové oceli a vliv zvolených pigmentů na ochranné vlastnosti povlaku byl vyhodnocen pomocí přírodních a urychlených korozních zkoušek (relativní vzdušné vlhkosti, solné mlže a Kesternich, 0,2 l SO_2). Atmosférické expoziční testy byly provedeny umístěním vzorků na střeše laboratoře CENIM v městském prostředí Madridu a v průmyslovém prostředí Avilés. V případě Si:Ca byla ověřena jeho kationová výměnná kapacita, která byla v literatuře několikrát zpochybňována. Dochází k výměně Ca^{2+} pigmentu za Na^+ z média (0,5M NaCl). Dále byly potvrzeny inhibiční vlastnosti, i když v porovnání s ZC nejsou tak efektivní. Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS) potvrdila tvorbu ochranného filmu křemičitanu vápenatého s dobrými inhibičními vlastnostmi. Kapacita katexu BT:Ca je způsobena dvěma paralelními procesy, jedná se o výměnu Ca^{2+} v H^+ a dosazení Na^+ po uvolnění Ca^{2+} . Tento pigment je zdaleka srovnatelný inhibičními vlastnostmi se ZC, jelikož filmy s obsahem BT:Ca obvykle vykazují deficitní antikorozi vlastnosti v různých prostředích [35].

1.1.2 Oxidické pigmenty

Oxid zinečnatý

Oxid zinečnatý (ZnO) má dobré pasivační i katodické inhibiční vlastnosti vůči chloridu, kdy utěsňuje póry podkladového materiálu, zlepšuje se také bariérový efekt. Často se nachází v kombinaci s jinými antikorozi pigmenty, kdy se využívá jejich synergického efektu. ZnO zvyšuje tvrdost filmu, chrání pojivový systém před UV-zářením. Občas je používán ke zvýšení hustoty, čímž je nátěrový film tvrdší, ale i přes to může vznikat filmová křehkost. S karboxylovými skupinami pojiva jsou vytvářena zinečnatá mýdla, která působí inhibičně a urychlují autooxidační zasychání olejů [17,18].

D. Álvarez a kol. zaměřili svou studii na vliv přídatku ZnO nanočástic na organické a anorganické sol-gelové matrice. Sol-gelové matrice byly připraveny ze dvou prekurzorů, tedy z

tetra-n-propoxyzirkonium v 1-propanolu (TPOZ) a 3-glycidoxypropyltrimethoxysilan (GPTMS). ZnO nanočástice byly také dvojího typu, komerčně dostupné (modré barvy) a chemicky ošetřené (červené barvy), pro tři různé koncentrace: 0,1 %, 0,5 % a 1 %. U modelových vzorků byl stanoven zeta potenciál, měření proběhlo pomocí techniky EIS, SEM, rentgenová disperze (EDX), filmy byly vystaveny solné mlze o koncentraci 0,1M NaCl. Použitím techniky dynamického rozptylu světla dokázali, že v obou případech ZnO byl pozorován jen jeden pík tzv. monomodální distribuce, chemická úprava nemá vliv na velikosti částic, avšak při měření zeta potenciálu se hodnoty lišily v závislosti na částicích. Při $\text{pH} \approx 7,3$ komerční povrchové částice ZnO vykazovaly pozitivní náboj (+19 mV), což naznačuje určitou tendenci k vytvoření aglomerátu. Průměrný zeta potenciál u chemicky upraveného ZnO měl hodnotu zápornou (-44 mV), což je výrazně pod absolutní hodnotou (30 mV), která by se dala považovat za prahovou hodnotu pro fyzikální stabilitu koloidního roztoku, což zapříčinily volné silanolové skupiny z GPTMS. Měření pomocí EIS potvrdil, že přidavek ZnO nanočástic má pozitivní vliv na ochranu sol-gel filmu. Dokázáno bylo zlepšení bariérového efektu s přidáním ZnO a především ZnO s volnými funkčními skupinami, také byl potvrzen inhibiční mechanismus u dopovaného vzorku. Povrchová charakterizace poškozených vzorků pomocí SEM/EDX ukázala, že zinek se hromadí v poškozených místech a lze jej považovat za pigment s tzv. „self-healing“ efektem [36].

Antikorozi pigmenty spinelového typu

Jedná se o pigmenty obecného vzorce AB_2O_4 . Za A je možné dosadit Mg, Ca, Zn, Co, Fe, Cu, Mn. Složka B je nejčastěji zastoupena Al, Fe, Cr, Co, Ti. Jsou to tedy směsné oxidy získané z krystalické struktury minerálních „spinelů“. Struktura těchto pigmentů je určena seskupením objemných aniontů obsahující kyslík v plošně centrované kubicky uspořádané mřížce. Volná místa ve struktuře určena kationtům jsou dvojího typu, mohou být oktaedrická s koordinačním číslem 6 a tetraedrická, která mají koordinační číslo 4. Lamelární spinelové pigmenty byly charakterizovány jako zvláště vhodné pro nátěrové hmoty s vysokou bariérovou účinností, jelikož zvyšují difúzi vody a kyslíku [37]. Mechanismus těchto pigmentů je založen na vytvoření mýdla reakcí s vhodným pojivem, čímž dochází ke zlepšení mechanických vlastností nátěrové hmoty a ke snížení propustnosti filmu pro agresivní prostředí [38]. Tyto pigmenty vykazují také neutralizační vlastnosti. Poskytují vodný výluh o $\text{pH} = 9,8$, tím neutralizují kyselá pojiva a posouvají pH do hodnot, které jsou pro korozi méně příznivé. Spinelové pigmenty jsou šetrné k životnímu prostředí a je možné je také využít k žáruvzdorným nátěrům, jelikož odolávají teplotám v rozmezí 200 - 500 °C.

Spinely snižují koncentraci pronikajících agresivních látek povlakem. Dovedou vázat Cl^- , O_2 , H_2O , NO_x , které jinak působí korozi podkladu. Spinely také plní pasivační funkci. S kyselými pojivy vytvářejí organokovová mýdla, která inhibují podklad a dochází k neutralizaci pojiva, jelikož

kyselé prostředí je pro korozi příznivější než prostředí neutrální, či zásadité [39]. Velmi dobře dostupným pigmentem spinelového typu je ZnFe_2O_4 neboli zinkferit.

C. Deyá a spol. se zaměřili na ekologické antikorozi pigmenty využívané pro nátěrové hmoty v provozních podmínkách. Zkoumány byly protikorozi vlastnosti sedmi zvolených pigmentů na bázi fosforečnanů a to: fosforečnan zinečnatý (ZP), molybdenan zinkfosfátu (ZMP), další tři různé polyfosfáty s obsahem zinku (ZPP) a vápníku (Capp), hliníkového tripolyfosfátu (ALPP), pyrofosforečnan zinečnatý (ZPy), fosforan zinku (ZHy), výměnný oxid křemičitý vápníku (CaEx) a ferit vápníku (CaFt). Pigmenty byly hodnoceny pomocí elektrochemické techniky, pojivem byla alkydová a epoxidová pryskyřice rozpouštědlového typu. Nátěrová hmota byla naformulována tak, že antikorozi pigment zaujímal 30 obj%, vztaženo na celkový obsah pigmentu. Venkovní expoziční testy byly provedeny v městské průmyslové části La Plata (Argentina), ve stanici CIDEPINT během 8 let. Antikorozi testy daných nátěrových hmot ukázaly, že není jasný vztah mezi laboratorními a venkovními testy. V případě elektrochemických výsledků s pigmenty lze orientačně usoudit antikorozi vlastnosti pigmentu ve filmu. Ferit vápníku po 4 hodinovém elektrochemickém měření vykazoval negativnější korozi potenciál než ocel, jeho antikorozi vlastnosti v solné mlze byly v porovnání s ostatními vzorky nejhorší, selhal již po 240 h expozici. Vápenatý ferit je jediným z vybraných pigmentů, který vykazuje lepší antikorozi vlastnosti nátěrového filmu s alkydovou pryskyřicí, avšak venkovní expoziční testy ukázaly, že i v případě účinnější alkydové pryskyřice jeví nízký antikorozi účinnost [40].

Výzkum spinelu feritu, resp. zinkferitu proveden J. Wu a kol. porovnával působení částečně inverzního, zcela inverzního a klasického zinkferitu jako aktivního snímače plynu H_2S . Částečně inverzní zinkferit byl syntetizován při teplotě $850\text{ }^\circ\text{C}$ z roztavené směsi solí $\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ celou hodinu. Klasický zinkferit získáván reakcí Fe_2O_3 a ZnO v pevné fázi byl homogenizován, kalcinován při $900\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 5 hodin. Následná úprava pro oba typy znamenala 12 hodin mokrého mletí v achátové misce při 400 ot/min., médium představovala deionizovaná voda, a nakonec byly podrobeny sušení při $80\text{ }^\circ\text{C}$ po 4 hodiny. Plynový senzor byl připraven práškováním zcela inverzního zinkferitu na aluminový povrch dotovaný zlatem. Vzorky byly podrobeny měření za pomoci technik XRD, XPS, UV-VIS, SEM, Mössbauerovy spektroskopie a difúzní reflektance Fourierovi transformační infračervené spektroskopie (DRIFTS). Tyto metody dokázaly, že inverzní i klasický zinkferit patří mezi směsné oxidy spinelové struktury. Jedná se o submikronové částice s malým povrchem, takže nemohou výrazně ovlivňovat vlastnosti snímání plynu. Bylo zjištěno, že povrch klasického zinkferitu dvakrát větší než inverzního. Inverzní ferit na druhou stranu vykazoval lepší adsorpční a vodivostní vlastnost, vysokou selektivitu, citlivost, stabilitu a reaktivitu k danému plynu. Studie potvrdily výchozí myšlenku - při správné

povrchové úpravě nebo dopingu je inverzní zinkferit slibným kandidátem pro plynové snímače [41].

Antikorozní pigmenty feritového typu

Ferity jsou oxidy železa a představují důležitou kategorii anorganických pigmentů, v nichž je železo nejčastěji přítomné v trojmocné formě. Oxidy, tedy spíše hydroxidy-oxidů mohou být využívány jako pigmenty v nátěrových hmotách [42]. Ferity, obecným vzorcem $\text{MeO-Fe}_2\text{O}_3$, kde je Me možné nahradit Mg, Ca, Sr, Ba, Fe, Zn nebo Mn, jsou tedy krystalické sloučeniny s magnetickými vlastnostmi podobnými feromagnetickým slitinám [37].

Žlutý goethit $-\alpha\text{-FeOOH}$ s částicemi ve tvaru jehliček, červený hematit $-\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ s granulovými částicemi nebo spekulant $-\text{Fe}_2\text{O}_3$ s lamelovým tvarem částic, znám taky jako slídivé železo. Pigmenty tohoto typu jsou vyráběny kalcinací při $1000\text{ }^\circ\text{C}$ zhomogenizované směsi oxidu železitého s oxidem zvoleného kovu. Výsledné částice jsou těžké a křehké. Oxid železitý se vyznačuje výhodným kulovitým tvarem koloidních částic, při interakci s kovovým substrátem dochází k zvýšení kryvosti [43].

Hlavními výhodami nátěrů obsahujících tyto železité pigmenty je zvýšení světelné stability, odolnost vůči povětrnostním vlivům, chemikáliím, UV-záření, a také jejich rozptýlení v mnoha médiích. Paralelně orientované lamelové částice spekulantu zlepšují mechanické vlastnosti a snižují vnitřní napětí nátěrového filmu [37].

Ferity mohou vytvářet na rozhraní podklad - nátěrový film komplexní nerozpustné sloučeniny, které pasivují daný podklad. Výhodou samozřejmě je i jejich fyziologická nezávadnost, která předurčuje tento typ pigmentů jako náhradu za toxické antikorozní pigmenty [43].

J.H. Meng a spol. vypracovali studii zabývající se syntézou a charakterizací magnetických nanočástic Fe_3O_4 . Především se zaměřili na mechanismus vzniku Fe_3O_4 , jeho magnetické vlastnosti, charakterizaci barvy a na vztah k přítomnosti Fe^{2+} . Vzorek byl připraven reakcí solí $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ v molárním poměru 1:2. Výchozí látky byly rozpuštěny v deionizované vodě, vzniklý roztok byl zahříván na vodní lázni, přidáno srážecí činidlo - NaOH (3 mol/l) a pH dopraveno na 11. Směs se udržovala za stálého míchání při $70\text{ }^\circ\text{C}$ po 1 hodinu, následné promytí sraženiny, filtrace, sušení a mletí. Následně byla připravena série roztoků $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ v poměru 1,2:2, 1,4:2, 1,6:2, 1,8:2 a 2:2. Nanočástice byly podrobeny metodám RTG, IR (infračervená spektroskopie), TEM a vibrační magnetometrie (VSM). Výsledky ukázaly, že nanočástice ($\sim 10\text{ nm}$) daného vzorku lze dobře syntetizovat, tvar částic bývá velmi často kulovitý. U připravených částic byla naměřena maximální ($84,03\text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$) specifická intenzita nasycené magnetizace při $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+} = 1,6:2$, na druhou stranu vykazují také superparamagnetické vlastnosti, které jsou dlouhodobým předmětem výzkumu. Nanočástice Fe_3O_4 naleznou uplatnění při syntéze magnetické kapaliny [44].

Zinkferit

Pigmentem, který lze svou strukturou začlenit mezi pigmenty spinelového i feritového typu je již zmiňovaný, dobře dostupný zinkferit - ZnFe_2O_4 . Jedná se o směsný oxid železa a zinku. Syntéza zinkferitu s různými tvary částic s plánovaným využitím v antikoročním filmu poskytuje nový způsob ochrany kovů proti korozi [36]. Tyto pigmenty jsou syntetizovány při vysoké teplotě v rozmezí 600 - 1100 °C, od hematitu ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), goethitu ($\alpha\text{-FeOOH}$), magnetitu (Fe_3O_4), po spekularit (Fe_2O_3), kdy dochází ke smísení zvoleného feritu a oxidu zinečnatého (ZnO) v pevné fázi. Formulované částice zinkferitu mají tyčovitý, lamelární nebo izometrický tvar.

1.2 Antikorozní ochrana pomocí nátěrových hmot s obsahem pigmentu

Antikorozní ochrana pomocí nátěrových hmot je jedna z nejdůležitějších způsobů ochrany kovu. V případě použití nátěrové hmoty jako prostředku antikorozní ochrany může plnit funkci čtyřmi základními způsoby. Prvním způsobem je bariérový efekt, který lze dále rozdělit na dva, zdali se jedná o nepigmentovaný film, nebo nátěrovou hmotu. Dalším způsobem je inhibiční pigment v nátěrové hmotě, obětovatelné pigmenty a chemicky odolná pojiva [17].

Bariérový efekt

Bariérový efekt filmu je znám jako nejstarší možný způsob antikorozní ochrany. Nátěrová hmota, jež obsahuje zvolený pigment, se použije jako bariéra mezi povrchem kovu a okolním prostředím. Takto použitá nátěrová hmota fyzikálním způsobem zabraňuje pronikání chemikálií, kyslíku a vlhkosti k povrchu kovu. Důležité je dodržovat jednotnou tloušťku a složení nátěrového filmu.

Pigmenty v nátěrové hmotě jsou nejen nositelem optických vlastností, ale také plní i ochrannou funkci podkladu. Mezi takto fungující pigmenty patří: slída, železitá slída, metalické pigmenty s lístkovitou strukturou jako bronz nebo hliník. Částice uvedených pigmentů zaujímají v nátěrovém filmu pozici souběžnou s povrchem substrátu, takže brání vodě a kyslíku v přímé reakci s povrchem podkladu. Důležitou podmínkou je, že nesmí docházet k reakci mezi pojivem a pigmentem. Požadavkem také je, aby celý systém odolal vlivům okolního prostředí.

Inhibiční pigmenty

Mezi skupinu inhibičních pigmentů jsou řazeny ty pigmenty, které se aktivně podílejí na antikorozní ochraně. Tyto pigmenty působí tak, že buď zpomalují, nebo zcela zastavují dílčí katodickou nebo anodickou reakci. Dochází tedy buď k zabránění přechodu kovu do roztoku - elektrochemický děj probíhající na anodě, nebo redukci kyslíku, popř. vodíkových kationtů - elektrochemický děj probíhající na katodě. Mezi inhibičně působící pigmenty se řadí plastority, uhličitany, spekularity.

Obětovatelné pigmenty

Největší význam mezi obětovatelnými pigmenty zaujímá zinek a hořčík. Zinek v práškové podobě při koncentraci, která se musí pohybovat kolem 80 hm% na sušinu nátěrové hmoty. Zinek má v daném probíhajícím elektrochemickém procesu roli anody, rozpouští se přednostně, takže ocelový povrch je touto cestou chráněn. Tento typ antikorozi ochrany je závislý na tloušťce nátěrového filmu bohatého na práškový zinek [17].

Působení zinku jako obětovatelné anody v nátěrové hmotě bylo hojně diskutované téma. Tato představa byla dávno vyvrácena, i přes to, je toto působení dále zmiňováno i v odborných člancích [45].

Chemicky odolná pojiva

Pro antikorozi ochranu kovu je důležitý nejen typ použitého antikorozi pigmentu, ale také typ polymerního pojiva. Chemicky odolná pojiva mají ochrannou funkci danou jejich podstatou. Degradace pojiva nastane v případě, že agresivní prostředí difunduje do polymeru a pomocí chemických reakcí narušuje jeho strukturu. Chemicky odolná pojiva odolávají této difúzi a zabraňují látkám, které způsobují korozi, kontaktu s podkladem [17].

1.3 Antikorozi ochrana pomocí nátěrových hmot s obsahem vodivých polymerů

Vodivé polymery jsou charakterizovány konjugovaným systémem vazeb s π -elektrony. Jde o polymery obsahující aromatické řetězce, dvojně vazby, rezonanční struktury a iontové elektronové páry. Příkladem jsou polyacetylen [46], polyanilin [47], polythiofen [48], polyfenylsulfid [49] a polypyrrol [50]. Polymery nebývají v čisté formě vodivé, je nutné je „dopovat“ redukčními látkami, aby došlo ke změně pásmové struktury, a tím také k zvýšení vodivosti. Výhodou je, že u těchto polymerů lze vodivost výrazně měnit. Zajímavější, než samotná vodivost je schopnost vodivých polymerů měnit svou vodivost v reakci na vnější prostředí, proto se někdy přezdívají „inteligentními“ polymery. Nobelova cena v oblasti chemie za rok 2000 byla udělena za objev a rozvoj vodivých polymerů americkému fyzikovi Heegerovi z Kalifornské univerzity v Santa Barbaře, americkému chemikovi MacDiarmidovi z Pensylvánské univerzity ve Philadelphii a japonskému chemikovi Shirakawovi z univerzity v Cukubě [51].

Příprava vodivých polymerů

Pro přípravu vodivých polymerů je nutné zvolit monomery obsahující skupiny schopné oxidace nebo redukce. Převážně se jedná o elektrochemickou anodickou oxidaci. Výhodou elektrochemické polymerizace je, že polymer je velmi pevně nanesen na povrchu elektrod a je možné řídit rychlost a

tloušťku deponovaného polymeru. V případě elektrochemické oxidace aromatických látek dochází k tvorbě elektricky vodivých polymerů.

Možným způsobem je také chemická polymerizace v přítomnosti oxidačních činidel, například: dichromanu draselného, chloridu železitého, peroxodisíranu. Zvolená metoda přípravy ovlivňuje kvalitu a morfologii polymeru společně s dalšími faktory jako je: použité rozpouštědlo, druh a koncentrace elektrolytu, pH, koncentrace monomeru, substituce, teplotě [52].

Mechanismu elektrické vodivosti polymerů

Elektricky vodivé polymery fungují jako elektronové, popř. iontové vodiče, jelikož oxidová centra polymeru nesou kladné náboje, které se kompenzují protiionty z roztoku elektrolytu používaného při přípravě. Nositelé náboje mohou být ionty, elektrony nebo díry.

Vodivost je způsobena přítomností řetězců konjugovaných dvojných vazeb, které umožňují snadný pohyb elektronů. Nezbytná je přítomnost nosičů náboje, které umožňují přenos náboje po řetězci, vznikají dopováním polymeru, kdy se do řetězce zabudovávají ionty opačného náboje (dopanty). Dopanty prostupují do polymeru z roztoku, který obsahuje rozpuštěný monomer a příměs, kterou tvoří sůl nebo kyselina. Velikost a pohyblivost dopujícího iontu ovlivňuje elektrochemické a mechanické vlastnosti [53].

Polyanilin (PANI)

Polyanilin lze považovat za nejstarší syntetický polymer. Roku 1840 byly popsány zelené oxidační produkty PANI při studiu chemických vlastností anilinu. V roce 1856 bylo připraveno první syntetické průmyslově využívané barvivo mauvein. Toto barvivo bylo vyráběno oxidací anilinu. Syntetické postupy k získání polyanilinu byly v Československu popsány již v roce 1968 Honzlem a spol. [52].

PANI má spoustu kladných vlastností, jako je například: vysoká stabilita v okolním prostředí, vysoká vodivost, jednoduchá syntéza i monomer je dobře dostupný, vysoký elektrochromní efekt. Elektrochromní efekt je důsledkem různých redoxních stavů. Přípravuje se oxidací anilinu peroxodisíranem amonným v kyselém vodném prostředí.

Plně redukováná forma má žlutou barvu, jedná se tedy o leukoemeraldinovou bázi a plně oxidovaná forma je fialová - pernigranilinová báze. PANI lze protonovat kyselinou, následkem jsou tzv. solné struktury. Protonace meziprojektu PANI emeraldinové báze je prováděna přijímáním elektronů z iminové skupiny přítomné ve struktuře polymeru, což má za následek zelený materiál (emeraldinovou sůl) - velmi vodivou formu PANI. Vodivost PANI lze vhodnými dopanty upravovat v rozsahu několika řádů (10^{-10} - 10^1 S/m) a nastavit si ji tak dle potřeb konkrétního využití [54].

Jednokrokovou emulzní polymerací polyanilinu se zabývali K. Jinyeol a spol. Emeraldinové sole polyanilinu dodecylbenzensulfonové kyseliny (PANI-DBSA) v organických rozpouštědlech jako je

toluen a xylen, byly získány přímou jednostupňovou emulzní polymerací. Polymerace byla provedena přidáním anilinového monomeru do emulze obsahující vodu, DBSA a toluen, umístěna v chladicí lázni pod dusíkatou atmosférou. Směs se ponechala 17 hodin při stálém míchání. Byly zkoumány optimální reakční podmínky, z toho důvodu byl molární poměr anilinového monomeru:DBSA měněn z 0,3:1 až 2,5:1 při množství toluenu od 20 do 150 ml. Malé množství nerozpuštěných částic PANI bylo zfiltrováno přes filtrační papír. Emeraldinová sůl PANI v toluenu byla nanášena v podobě filmu na podklad z polyethylentereftalátu (PET) za laboratorních podmínek. Výsledný film byl vysoce transparentní a byly na něm testovány mechanické vlastnosti. K vyhodnocení byla použita metoda elektrické absorpční spektrometrie (EAS), mikroskopie atomárních sil (AFM), UV-VIS a XRD. Výsledky dokazují, že v případě molárního poměru DBSA:anilin = 1,5:1, dosahovala rozpustnost a elektrická vlastnost maximálních hodnot. Obsah tuhých látek z PANI-DBSA v toluenu byl stanoven na 8 hm%. V porovnání s filmem PANI-DBSA připraveného vodní emulzní polymerací vykazoval film jednostupňové emulzní polymerace lepší elektrický výkon, dobrou propustnost světla (až 70 %). Roztok PANI lze také snadno mísit s ostatními polymery rozpustnými v organických rozpouštědlech, jako jsou například: polyuretan nebo polystyrenová pryskyřice. Tyto materiály jsou považovány za dobrého kandidáta pro využití v různých technologických aplikacích, jako jsou antistatická činidla nebo elektromagnetické interference [55].

N. Sahiner a S. Demirci se ve své práci věnovali studiu kompozitních materiálů na bázi polyakrylové kyseliny v kombinaci s polyanilinem, polythiofenem a polypyrrolem - speciálně novou formou hydrogelu známého jako „cryogelSuper.“ Cryogel polyakrylové kyseliny byl syntetizován cryopolymerační technikou, poté byl tento superporézní materiál použit jako matrice pro syntézu polyanilinu, polythiofenu a polypyrrolu za vzniku semipermeabilní polymerní sítě. Jako monomer byla použita kyselina akrylová (99%), N,N'-metylenbisakrylamid jako síťovadlo, persulfát draslíku sloužil jako iniciátor, urychlovačem byl *meta*-bisulfid sodíku, mezi další využití monomery patřil anilin, thiofen a pyrrol. Syntéza cryogelu je velice složitá a provádí se v malých množstvích. Nejdříve byl smísen monomer se síťovadlem v injekční stříkačce, určité množství iniciátoru s urychlovačem bylo rozpuštěno v destilované vodě jako iniciační systém a ochlazeno v mrazáku při 0 °C po 5 min. Poté byl iniciační roztok přidán k směsi monomeru se síťovadlem, rychle zamíchán, umístěn do brček o průměru 8 mm a ponechán 24 hodin při -18 °C, aby došlo k dokončení cryopolymerizace. Cryogely byly nařezány na stejné díly, promyty a sušeny v lyofilizátoru. V případě syntézy polyanilinu s využitím cryogelu jako matrice byl usušený cryogel vložen do kádinky s anilinem na 30 minut, aby mohl anilin vniknout do cryogelové sítě. Po tomto kroku byl cryogel s neabsorbovaným anilinem vložen do roztoku persulfátu amonného v 1M HCl

v molárním poměru 1:1,25 a takto ponechán 3 hodiny při pokojové teplotě za stálého míchání (300 ot/min). Nakonec byl polopropustný cryogel polyanilinu alespoň třikrát promyt směsí ethanol-voda a sušen v peci při 50 °C. K charakterizaci byly použity metody FTIR, TGA a měřena byla také jejich vodivost. Bylo zjištěno, že v průběhu procesu cryogelace dochází ke vzniku superporézní sítě z důvodu přítomnosti ledových krystalků v reakčním prostředí, které poskytnou prostor k zabudování jiného monomeru. Tato studie je první svého druhu a ukazuje, že tyto systémy nabízí nové aplikace vodivých polymerů a kompozitů [56].

Parafenyldiamin (PDA)

P-fenyldiamin patří do skupiny fenyldiaminů, neboli také „amino anilinů“, které mohou být oxidovány na odpovídající oligomery či polymery. Jsou známy tři izomery fenyldiaminů a to: *ortho*-, *meta*- a *para*-fenyldiamin. Historicky je PDA spojován s vývojem fotografování, docházelo k redukci stříbrných iontů a následné oxidaci fenyldiaminu v alkalickém prostředí. Další možností využití těchto polymerů je v barvách na vlasy, již v roce 1863 byly v průběhu oxidace *p*-fenyldiaminu zaznamenány odstíny hnědé na různých substrátech [52].

Příprava PPDA je poměrně snadná, jedná se o chemickou, či elektrochemickou oxidaci, kdy dochází k růstu tenkého polymerního filmu na povrchu substrátu ponořeného do reakční směsi. Tento děj je dobře známý u polyanilinu a využívá se v praxi k modifikaci povrchů různých materiálů vodivým polymerem, čímž se vytváří krycí vrstva, která má typickou tloušťku. Ve srovnání s polyanilinem ($\sim 10^1$ S/cm), jehož chemická struktura jeví podobnost s PPDA, má mnohem nižší vodivost ($< 10^{-9}$ S/cm) a i jejich redox aktivita je odlišná. Výhodou PPDA je, že jej lze karbonizovat za zvýšené teploty v přítomnosti dusíku.

Fenyldiaminy jsou stále více zkoumaným a diskutovaným tématem především z důvodu jejich možného využití v biomedicínálních aplikacích, kde je využití polyanilinu vyloučeno vzhledem k potenciální toxicitě anilinu [57].

R.H.Sestrema a kol., věnovali svou pozornost studiu struktury poly-*p*-fenyldiaminu spektroskopickými technikami. PPDA byl syntetizován oxidační polymerizací monomeru ve vodném roztoku peroxodisíranu amonného. Byl získán modro-černý polymer obsahující zhruba 21 monomerních jednotek PPDA na každý polymerní řetězec. Pozornost byla poutána především na rezonanci struktury. Využitými technikami byly Ramanova spektroskopie (RS), UV-VIS-NIR, XPS, rentgenová absorpční spektroskopie při dusíku (XANES), elektronová paramagnetická resonance (EPR). Výsledky dokazují, že polymerní struktura byla tvořena především radikály kationtů a dikationty atomu dusíku, tím se vylučují tvrzení, že PPDA řetězce charakterizují azo nebo fenazinickými atomy dusíku, jak je běžně udáváno v literatuře [58].

Tepelným vytvrzováním *p*-fenylendiam benzoxazinu a jeho bariérovým efektem na hliníkové slitině třídy 1050 se zabýval M. Poortemana a kol. Povlaky byly vytvořeny rotačním nanášením roztoku na hliníkovou slitinu 1050. Slitina o chemické složení: <0,40 % Fe, <0,25 % Si, <0,07 % Zn, <0,05 % Cu, <0,05 % Mg, <0,05 % Ti, <0,05 % Mn v hm%, byla před nanášením filmu nejdříve odmaštěna acetonem a podrobena požadovanému leptání. Roztok monomerů byl syntetizován rozpuštěním prekurzoru PPDA v chloroformu, čímž vznikne žluto-oranžový roztok, který byl sušen až při teplotách 230 °C. Po nanášení filmů byly dále tepelně upravovány v laboratorní peci s integrovaným termočlánkem typu „J“ a dále studovány pomocí FTIR, diferenciální skenovací kalorimetrií (DSC) a dielektrické analýzy (DEA), které potvrzují, že vytvrzování může probíhat při teplotě 230 °C, aniž by došlo k rozkladu filmu. Ochranné bariérové vlastnosti byly charakterizovány metodou EIS, po 30 dnech působení v 0,1M roztoku NaCl. I přes to, že docházelo k delaminaci filmu již po několika dnech ponoření v solném roztoku, mají pozoruhodnou vlastnost - vytvářejí geometrickou stabilitu během vytvrzování a vykazují velmi nízkou absorpci vody během solných testů [59].

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Charakteristika surovin

Použité pigmenty

OXID ZINEČNATÝ

Výrobce: Bochemie a.s., Bohumín, Česká republika

Složení: ZnO

Hustota: 5,94 g/cm³

Funkce: srovnávací pigment

SPEKULARIT EUROMICA SG

Výrobce: Minko, Kutná Hora, Česká republika

Složení: α - Fe₂O₃ s lamelárním tvarem částic 89 %, SiO₂ 9 %

Hustota: 4,85 g/cm³

Funkce: pigment pro syntézu zinkferitu

PLASTORIT SUPER

Výrobce: Naintsch Mineralwerke GmbH, Graz, Rakousko

Složení: vícesložkový materiál (slída, křemen a lamelárním hydratovaný křemičitan hořečnatohlinitý)

Hustota: 2,73 g/cm³

Funkce: plnivo

TETRAOXYCHROMATE pe ZINC

Výrobce: SNCZ l'anticorrosion, Bouchain, Francie

Složení: ZnCrO₄

Hustota: 5,08 g/cm³

Funkce: srovnávací pigment

HEMATIT

Výrobce: Bayer AG, Leverkusen, Německo

| | |
|----------|---|
| Složení: | α - Fe ₂ O ₃ s kulovitým tvarem částic |
| Hustota: | 5,28 g/cm ³ |
| Funkce: | pigment pro syntézu zinkferitu |

OMYACART 5VA

| | |
|----------|--------------------------------------|
| Výrobce: | Lachema a.s., Brno, Česká republika |
| Složení: | CaCO ₃ mikro mletý |
| Hustota: | 2,73 g/cm ³ |
| Funkce: | pigment pro přípravu vrchního nátěru |

TITANOVÁ BĚLOBA R02

| | |
|----------|--------------------------------------|
| Výrobce: | Precheza, Přerov, Česká republika |
| Složení: | TiO ₂ rutilový typ |
| Hustota: | 3,89 g/cm ³ |
| Funkce: | pigment pro přípravu vrchního nátěru |

Použité pojivo

WORLÉE Dur46

| | |
|------------------|---|
| Výrobce: | Worlée-Chemie G.m.b.H., Hamburg, Německo |
| Složení: | Esterifikovaná epoxidová pryskyřice, 60 % roztok v xylenu |
| Hustota: | 0,98 g/cm ³ |
| Sušina: | 60% ± 2% |
| Číslo kyselosti: | 4 mg KOH/g |
| Rozpouštědlo: | Xylen |

Látky použité pro syntézu vodivých polymerů

KYSELINA TRIHYDROGENFOSFOREČNÁ

| | |
|----------------------|---------------------------------------|
| Výrobce: | Lachema s.r.o., Brno, Česká republika |
| Sumární vzorec: | H ₃ PO ₄ |
| Skupenství: | kapalné |
| Molekulová hmotnost: | 98,00 g/mol |

P-FENYLENDIAMIN

Výrobce: DuPont, Wilmington, Delaware

Sumární vzorec: $C_6H_8N_2$

Skupenství: pevné

Molekulová hmotnost: 108,14 g/mol

PEROXODISÍRAN AMONNÝ

Výrobce: Penta s.r.o., Praha, Česká republika

Sumární vzorec: $H_8N_2O_8S_2$

Skupenství: pevné

Molekulová hmotnost: 228,18 g/mol

ANILIN

Výrobce: Reachin, Stockholm, Švédsko

Sumární vzorec: C_6H_7N

Skupenství: kapalné

Molekulová hmotnost: 93,13 g/mol

PEROXODISÍRAN DRASELNÝ

Výrobce: Lachema s.r.o., Brno, Česká republika

Sumární vzorec: $K_2S_2O_8$

Skupenství: pevné

Molekulová hmotnost: 270,31 g/mol

ACETON

Výrobce: Mach chemikálie spol. s r.o., Ostrava, Česká republika

Sumární vzorec: C_3H_6O

Skupenství: kapalné

Molekulová hmotnost: 58,08 g/mol

Rozpouštědla a další pomocné látky

XYLEN

| | |
|-----------------|---|
| Sumární vzorec: | C_6H_{10} |
| Složení: | směs <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -xylynu |
| Hustota: | 0,87 g/cm ³ |
| Funkce: | ředidlo |

CHLOROFORM

| | |
|-----------------|------------------------|
| Sumární vzorec: | $CHCl_3$ |
| Hustota: | 1,48 g/cm ³ |
| Funkce: | odmašťovadlo |

MOŘÍCÍ ROZTOK

| | |
|----------|--|
| Složení: | 1 000 ml 20% HCl + 5 g urotropinu |
| Funkce: | odstraňovač korozních zplodin ⁷ |

LOVOGEN C35

| | |
|----------|---|
| Výrobce: | Antiveg ECO s.r.o., Lovosice, Česká republika |
| Složení: | směs primárních a sekundárních sikativů - 1,2 % Co, 3,5 % Ca a Zr |
| Funkce: | sušidlo |

EXKIN

| | |
|----------|--------------------------------|
| Výrobce: | Utermöhlen, Utrecht, Holandsko |
| Složení: | methylethylketoxim |
| Funkce: | antioxidant |

VODA

| | |
|----------|--|
| Výrobce: | Univerzita Pardubice, Pardubice, Česká republika |
| Typ: | destilovaná |
| | redestilovaná |
| | kohoutková |

2.2 Cíle práce

Pro antikorozní ochranné nátěrové hmoty jsou hledány vhodné pigmenty, vyhovující současným ekologickým požadavkům při zajištění dostatečně vysoké antikorozní účinnosti. Mezi netoxické typy pigmentů patří některé směsné oxidy. Na základě studia výsledků publikovaných prací mezi účinné antikorozní pigmenty patří ferity, mezi perspektivní korozní inhibitory se řadí rovněž vodivé polymery, popřípadě povrchově upravené pigmenty pomocí vodivých polymerů. Protože stoprocentní povrchová úprava částic pigmentů vodivými polymery je někdy obtížná, zejména ve větším měřítku, jako řešení se jeví vytvoření kompozitní směsi antikorozního anorganického a příslušného VP. Formulací těchto kompozitních pigmentů bázi feritů a určitého množství vodivého polymeru se sleduje především zvýšení jejich antikorozní účinnosti, spočívající ve využití vlastností jak vodivých polymerů, tak i feritů, popřípadě také snížení množství podílu v nátěrových hmotách. Cílem práce je získání vysoké korozní a fyzikální odolnosti organických povlaků s obsahem směsi zinkferitu a vodivých polymerů. Bylo by výhodné, kdyby se podařilo zkombinovat chemické působení feritů a elektrochemické působení VP v pojivu nátěrové hmoty. Snížením obsahem VP lze eliminovat některé jeho nedostatky v NF (kyselé pH výluhu, při jeho vyšší koncentraci projevující se deprotonace ve vlhkém vodném prostředí filmu) a propojit částice feritů a VP v nátěrovém filmu pro zajištění elektrochemického mechanismu. Ferity vykazují určitou, i když nízkou měrnou elektrickou vodivost, vodivé polymery vyšší (jednotky až desítky μS). Kombinací s VP se zvýší měrná elektrická vodivost kompozitního pigmentu a vodivost nátěrového filmu. Tato cesta nově formulovaných pigmentů by mohla vést k získání nových netoxických materiálů s antikorozními vlastnostmi. Cílem práce je stanovit rovněž optimální koncentraci kompozitního pigmentu pro zajištění vysoké antikorozní účinnosti nátěrů.

1. Formulace nátěrového systému pro 2 typy nosičů s vodivými polymery PANI a PPDA, tedy Zinkferit (S) / PANI, Zinkferit (S) / PPDA, Zinkferit (H) / PANI, Zinkferit (H) / PPDA při OKP 5, 10, 20, 25 %.
2. Stanovení odolnosti připravených nátěrů v korozním prostředí.
3. Stanovení odolnosti nátěrových povlaků při mechanických zkouškách.
4. Diskuze získaných výsledků podle typu kompozitního pigmentu, podle obsahu a typu AP a VP v kompozitním pigmentu.
5. Doporučení korozního prostředí s různou korozní agresivitou nejvhodnější složení ochranného nátěru.

2.3 Použité přístroje a zařízení

V této kapitole je uveden seznam použitých přístrojů a laboratorního zařízení k charakterizaci pigmentů a provedení jednotlivých testů.

Po specifikaci testovaných pigmentů na základě fyzikálně - chemických veličin: Autopyknometr Micrometrics AutoPyknometr 1320, Analytické váhy, firma OHAUS, Švýcarsko; Rastrovací elektronový mikroskop SEM Jeol 5600 LV, Japonsko; Diffractometer D8 Advance, firma Bruker AXS, Viskozimetr HAAKE *RotoVisco* RT10/94, firma Borra, Rusko

Pro přípravu pigmentů zinkferitu a vodivých polymerů (PANI, PPDA): Analytické váhy, firmy KERN&Sohn, Německo, Skleněné míchadlo; Laboratorní sušárna typ Memmert, Německo; Planetový mlýnek firma ILABO, Německo; pec Kottec CLASSIC line, firma Kottec, Česká republika

Pro přípravu nátěrových povlaků: Disolver Dispermat Donventa AG, Švýcarsko; krabicová nanášecí pravítka se štěrbinou od 100 - 300 μm

Pro stanovení mechanické odolnosti nátěrových povlaků: Tloušťkoměr MINITEST 1100, firma Elektro - Fysik, Německo; kyvadlový přístroj Automatic 500, kyvadlo typu Persos, typ B; Leskoměr, firma Pausch Messtechnik GmbH, Německo; Erichsenův přístroj na stanovení odolnosti vůči hloubení, firma Erichsen, Německo; Přístroj na stanovení odolnosti úderu; Zařízení na stanovení odolnosti vůči ohybu; Řezací nože pro stanovení přilnavosti, firma SVÚOM, Praha; vrypový přístroj PIG Univerzal, firma PROCHEM TRADING CO, Vietnam

Pro stanovení korozní odolnosti nátěrových filmů: Kondenzační komora, firma Kovofiniš, Ledec nad Sázavou; korozní komora V400, firma Liebisch; Solná komora na zrychlenou cyklovou zkoušku, firma Liebisch, Německo; ostatní běžné vybavení vysokoškolské laboratoře; laboratorní sušárna typ Memmert, Německo

Pro stanovení morfologie částic: Elektronový mikroskop JEOL - JSM 5600 LV.

2.4 Příprava vodivých polymerů a zinkferitů

Příprava vodivého polymeru PANI

K přípravě vodivého polymeru PANI byla využita oxidace anilinu peroxodisíranem draselným v přítomnosti kyselého prostředí. Daná reakce byla provedena na vzduchu za laboratorní teploty s ohledem na to, že tato reakce je exotermní.

Při laboratorním provedení bylo rozpuštěno 9,06 ml anilinu v 250 ml 0,8M kyselině fosforečné. Druhým krokem byl připraven roztok peroxodisíranu draselného. Nechal se rozpustit 33,79 g

peroxodisíranu v 250 ml destilované vody. Po dokonalém rozpuštění byly tyto roztoky smíchány a výsledný roztok byl míchán pomocí skleněného míchadla po celou dobu polymerace kvůli vyšší difúzi reakčních látek. Reakce byla doprovázena barevnými přechody roztoku. Nejdříve byl původní čirý roztok zbarven na modrou, která dále přešla na výslednou sytě zelenou barvu patřící PANI ve formě fosforečné soli - tato forma je vodivá. Reakční směs byla míchána 1 h, poté byla ponechána v klidu do následujícího dne za účelem dopolymerace reakčních složek.

Následující den byl vzniklý polymer ve formě sraženiny a také jako film, kterým byly pokryty stěny reakční nádoby. PANI byl zfiltrován na Büchnerově nálevce s použitím filtračního papíru označeného modrým páskem. Polymer nacházející se na filtračním papíře byl promyt 500 ml 0,4M kyseliny fosforečné, z důvodu odstranění nízkomolekulárního produktu. Následovalo další promytí 500 ml acetonu. Vzniklý PANI ve formě prášku byl sušen 24 hodin na vzduchu a následně 48 hodin v sušárně při teplotě 60 °C. K ochlazení byl použit exikátor. Výsledný prášek byl podroben mletí v planetárním kulovém mlýně po dobu 30 min při 300 ot/min.

Příprava vodivého polymeru PPDA

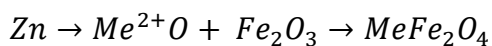
K syntéze vodivého polymeru PPDA byla využita oxidace *p*-fenylendiaminu peroxodisíranem amonným v kyselém prostředí. Polymerace byla provedena na vzduchu za laboratorní teploty.

V prvním kroku byl připraven roztok rozpuštěním 10,9 g *p*-fenylendiaminu v 500 ml 0,2M H₃PO₄, který byl ponechán 2 h stálému míchání pomocí skleněného míchadla. Poté byl k tomuto roztoku za stálého míchání přidán druhý roztok, vzniklý rozpuštěním 28,5 g peroxodisíranu amonného v 250 ml 0,2M H₃PO₄. Vzniklá reakční směs byla dále míchána po dobu 1 h, aby došlo k vyšší difúzi reakčních složek. Reakce byla doprovázena barevnými přechody roztoku. Počáteční čirý roztok byl podroben přechodům na kalnou oranžovou, růžovou, fialovou až po výsledný černo - fialový roztok požadovaného PPDA. Po uplynulé době míchání byl roztok ponechán v klidu do druhého dne, z důvodu dopolymerace reakčních složek.

Druhý den se vzniklý PPDA nacházel ve formě sraženiny a také jako film, kterým byly pokryty stěny reakční nádoby. Polymer byl zfiltrován na Büchnerově nálevce s použitím filtračního papíru označeného modrým páskem. Produkt na filtračním papíře byl promyt 1000 ml 2M H₃PO₄, poté 1000 ml 0,85M H₃PO₄ a nakonec acetonem do odbarvení filtrátu (2000 ml), z důvodu odstranění nízkomolekulárního produktu. Výsledný polymer ve formě prášku byl sušen 24 h na vzduchu a následně v sušárně při teplotě 60 °C do konstantní hmotnosti. Pro ochlazení PPDA byl použit exikátor. Shluky polymeru byly rozrušeny třením v třecí misce.

Syntéza pigmentu zinkferitu ($ZnFe_2O_4$)

Výchozími surovinami pro přípravu zinkferitu byly použity červený oxid železitý, stříbrno lesklý spekularit a oxid zinečnatý, vybrané výchozí suroviny spolu reagují dle rovnice 5. Připraveno bylo vždy 300 g suché reakční směsi, kdy výchozí látky reagovaly v molárním poměru 1:1, hmotnostní a molární poměry reakčních komponent pro přípravu zvolených pigmentů jsou uvedeny v tabulce 1.



Rovnice 5

Tabulka 1: Hmotnostní a molární poměry výchozích surovin pro připravovaný pigment

| Pigment | ZnO | | Fe ₂ O ₃ | |
|----------------------------------|-------|-----------|--------------------------------|-----------|
| | [hm%] | mol.poměr | [hm%] | mol.poměr |
| ZnFe ₂ O ₄ | 33,80 | 1,00 | 66,20 | 1,00 |

Po navázení požadovaného množství jednotlivých látek došlo k jejich dokonalé homogenizaci v třecí misce. Homogenizování každé reakční směsi trvalo 1 h. Poté byly takto upravené reakční směsi přendány do neglazovaných korundových kelímků a podrobeny jednofázové kalcinaci. Kalcinace byla provedena pro získání teplotně stabilních struktur a je spojena s vysokými teplotami v tuhé fázi. Výpal probíhal v elektrické peci Classic po dobu 2 h při maximální teplotě. Teplota výpalu činila 980 °C a s nárůstem teploty se pohyboval 5 °C za min.

Vychladnuté pigmenty byly opět rozetřeny v třecí misce, aby došlo k rozrušení největších shluků feritických směsí, byly přesypány do mlecí korundové nádoby. Spolu s pigmentem byly do mlecí nádoby vloženy mlecí tělíška, které tvořily korundové kuličku v hmotnostním poměru 1 hm. díl pigmentu na 1 hm. díl mlecích kuliček. Mletí bylo prováděno za mokra v ethanolu v planetárním kulovém mlýně Pulverisette 6 po dobu 2 h při otáčkách 390 ot/min, během procesu byla naprogramována 1 pauza. Pauza trvala 30 min a byla zvolena po jednohodinovém mletí, aby nedošlo k přehřátí směsi v kulovém mlýně a možnému spečení této směsi.

Následně po ukončení mletí byl pigment nejprve oddělen od mlecích tělíšek pomocí síta. Pigmenty byly následně zfiltrány a sušeny. Sušení probíhalo nejprve na vzduchu, poté byly dosušeny v sušárně při 90 °C, nakonec byly takto připravené pigmenty rozetřeny špachtlí pro rozrušení shluků a agregátů.

2.5 Specifikace pigmentů na základě fyzikálně - chemických veličin

Stanovení měrné hmotnosti pigmentů

Měrnou hmotnost neboli hustotu lze zařadit mezi základní charakteristické vlastnosti pigmentů v práškové formě. Podle hodnoty hustoty lze předvídat použitelnost pigmentů v nátěrových hmotách, důležitý je rozdíl hustoty pigmentu a pojiva, který souvisí se stabilitou zvolené suspenze. Na hustotě nepřímo úměrně závisí také výtěžnost práškové nátěrové hmoty.

Pro stanovení hustoty práškových pigmentů bylo použito plynového autopyknometru Micrometrics Auto Pyknometr 1320. Typ tohoto pyknometru měří objem vzorku na základě měření objemu helia vytěsněného stanovovaným vzorkem. Autopyknometr stanoví hustotu měřeného vzorku při zadané navážené hmotnosti materiálu s přesností na $0,001 \text{ g/cm}^3$, přesnost okolní teploty $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Měření je třeba provést opakovaně do ustálení stanovené měrné hmotnosti.

Stanovení spotřeby oleje

Spotřeba oleje je množství lněného oleje udávané v gramech, které je potřebné k vytvoření pasty požadovaných vlastností ze 100 g pigmentu. Lněný olej je využíván především díky vhodné viskozitě, další výhodou je nepřítomnost rozpouštědel. Stanovení bylo provedeno dle normy ČSN 67 0351, metodou tlouček - miska.

Do glazované třecí misky bylo naváženo 0,5 - 1 g pigmentu. Postupným přikapáváním lněného oleje z byrety za současného tření tloučkem byl v jistém okamžiku veškerý pigment nalepen na tloučku. V té chvíli byla odečtena spotřeba oleje na stupnici byrety, která je potřebná k výpočtu olejového čísla (o.č.) stanovovaného pigmentu. Tím byla zkouška ukončena. Toto stanovení je poměrně přesné a na správnosti stanovení závisí přilnavosti nátěrových filmů k podkladovým materiálům. Měření bylo provedeno 3krát, výslednou hodnotou byl průměr jednotlivých měření, z kterého bylo vypočteno výsledné olejové číslo, neboli sorpce oleje dle vzorce 1.

$$o. \text{ č.} = \frac{V \cdot \rho \cdot 100}{m} = [g/100 \text{ g pigmentu}]$$

Vzorec 1

Kde: V - objem spotřebovaného lněného oleje [ml]

ρ - hustota lněného oleje [$0,93 \text{ g/cm}^3$]

m - hmotnost navážky pigmentu [g]

Stanovení kritické objemové koncentrace pigmentů

Kritická objemová koncentrace (KOKP) je významnou a limitní hodnotou objemové koncentrace pigmentu (OKP). Jedná se o takový stav, kdy pojivo právě ještě stačí vyplnit všechny mezi částicové prostory v nátěrové hmotě. Tato hodnota je specifická pro každý druh a typ pigmentu, ovlivňována tvarem, velikostí částic a přítomností různých částic ve směsích pigmentů.

Na KOKP závisí chování celého systému. Je to takové OKP, které významně ovlivňuje řadu vlastností výsledných nátěrových filmů, jako např. kryvost, pevnost, tažnost, tvrdost, smrštění a praskání při zasýchání, smáčivost, lesk a také propustnost vodní páry.

KOKP připravovaných a testovaných pigmentů byla vypočtena z hustot stanovených autopyknometrem a z vypočtených olejových čísel pomocí uvedeného vztahu, vzorec 2.

$$KOKP = \frac{\frac{10000}{\rho_1}}{\left(\frac{100}{\rho_1} + \frac{o.č.}{\rho}\right)}$$

Vzorec 2

Kde: o.č.- olejové číslo [g/100 g pigmentu]

ρ_1 - hustota pigmentu [g/cm³]

ρ - hustota lněného oleje [0,93 g/cm³]

Stanovení obsahu vodorozpustných látek společně se stanovením kyselosti a zásaditosti vodného výluhu v pigmentech

Množství vodorozpustných látek souvisí s promýváním pigmentu, jeli obsah těchto látek příliš vysoký, dochází k ovlivnění dispergace a stability nátěrové hmoty při skladování. Principem tohoto stanovení je extrakce anorganických pigmentů horkou nebo studenou vodou, hodnoty rozpustných látek ve vodě se stanoví gravimetricky dle ČSN 67 0520.

Před měřením byly nejdříve umyty a vyžihány odpařovací misky při 130 °C do konstantní hmotnosti. Do kádinky bylo naváženo 5 g pigmentu, smočeno malým množstvím vody. K tomuto obsahu bylo přidáno 200 ml destilované vody, promícháním vznikla suspenze, která byla přelita do odměrné baňky a doplněna po značku. Postup pro vzorky za horka byl totožný. Výjimkou bylo akorát přidání 200 ml vroucí vody a vytvořená suspenze prošla varem po dobu 15 minut. Připravené vzorky se nechaly za občasného promíchání do dalšího dne.

Následující den byly tyto suspenze zfiltrány přes skládací filtrační papír, bylo odpipetováno 100 ml vzorku a převedeno do předem zvážených odpařovacích misek na analytických vahách. Obsah misky byl odpařen do sucha a dosušen v sušárně do konstantní hmotnosti.

Obsah látek rozpustných ve vodě (W) v procentech, se vypočítá podle vzorce 3:

$$W = \frac{2,5 \cdot m}{m_0} \cdot 100$$

Vzorec 3

Kde: m - rozdíl hmotnosti misky s odparkem a vyžíhané misky

m_0 - hmotnost vzorku

Kyselost a zásaditost vodných výluhů pigmentů byla stanovena dle normy ČSN 67 0545.

Před přípravou bylo nejdříve změřeno pH čirého filtrátu. K 100 ml tohoto filtrátu bylo přidáno 5 kapek methylované, dle zbarvení roztoku byl zvolen vhodný titrační roztok.

Zbarvení: 1. oranžové - roztok je neutrální

2. žlutý - zásaditý - titruje se roztokem HCl do oranžového zbarvení

3. narůžovělý - kyselý - titruje se roztokem NaOH do růžového zbarvení

Výpočet se provádí dle vzorce 4. Použitými roztoky byly 0,05M HCl vzniklý odpipetováním 0,58 ml HCl do 500 ml destilované vody a 0,05M NaOH připravený navážením 0,63 g NaOH a rozpuštěním v 500 ml destilované vody.

$$x = \frac{2,5 \cdot V \cdot 100}{2 \cdot m} [g/l]$$

Vzorec 4

Kde: V - spotřeba roztoku [ml]

m - hmotnost navážky [g]

Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza (XRD) je základní metodou k určování absolutní struktury pevných látek. Pro každou krystalickou látku je znám jedinečný difraktogram, díky němuž jsme schopni jednotlivé látky identifikovat, porovnáním s tabelovanými hodnotami mezi rovinných krystalových vzdáleností.

Metoda je založená na průchodu rentgenového záření látkou a následnému pružnému rozptylu těchto paprsků na pravidelné mřížce krystalických látek. V případě splnění podmínky pro difrakci rentgenového záření - Braggovy podmínky, se intenzita difraktovaného paprsku zvýší. Toto zvýšení zaznamená detektor a převede paprsek do digitální, popř. grafické formy.

Stanovení morfologie pigmentů

Stanovení morfologie pigmentů - tvaru, velikosti a plochy pigmentů se provádí nejmodernějšími mikroskopickými přístroji jako je např. rastrovací elektronový mikroskop (SEM).

Pomocí SEM je morfologie částic studována pomocí sekundárních elektronů, které vznikají interakcí elektronového svazku se vzorkem. Sekundární elektrony mají velmi malou energii, proto je možné detekovat pouze ty, které emitují z povrchu studovaného materiálu, sekundární elektrony z větší hloubky jsou absorbovány. Pro zesílení výsledného signálu se využívá pokovení vzorky vodivým materiálem jako je např. Au, Os.

Použit byl rastrovací elektronový mikroskop SEM JEOL - JSM 5600 LV ke studiu aglomerátů a agregátů pomocí rozdílné transparence v elektronovém paprskovém svazku. Nosič byl pokryt tenkou vrstvou studovaného pigmentu. Svazek primárních elektronů emitovaných ze žhavené katody je urychlován na anodě, projde elektromagnetickými čočkami, kde dochází k rozptýlení na povrch vzorku. Při interakci s povrchem pozorovaného vzorku dochází ke vzniku sekundárních elektronů spolu s fotony, odraženými elektrony, Augerovými elektrony a charakteristickým rentgenovým zářením. Po detekci a zesílení elektronového paprsku je výsledkem obraz pozorovaného vzorku. Snímky studovaných pigmentů jsou zařazeny do příloh.

Distribuce velikosti částic byla měřena externě s využitím laserové difrakce. Metoda je založena na chování světla při odrazu a pohlcování světla na různých typech zrnitých materiálů a v různých podmínkách. Vyjadřuje se jako průměr ekvivalentní koule = koule, která rozptyluje laserové záření stejně jako měřená částice. Výsledkem měření je grafické vyjádření distribuce velikosti částic - frekvenční křivka, doplněná o tabelované hodnoty a další vypočtené parametry charakterizující velikost částic vzorku. Velikost částic je významnou hodnotou ovlivňující řadu vlastností, mezi něž lze zařadit rychlost rozpustnosti, rychlost reakce, hustotu aglomerace, stabilitu suspenzí a emulzí a v neposlední řadě optické vlastnosti.

Velká pozornost je věnována přípravě vzorků před samotným měřením. Přípravou se rozumí dispergaci měřeného materiálu v médiu - nejčastěji vodě s přidavkem dispergačního činidla. Případné aglomeráty jsou rozrušeny působením ultrazvuku, volbou jeho intenzity a délkou působení lze dosáhnout dokonalého rozptýlení. Povolená velikost zrn činí maximálně 2 mm.

Distribuce částic byla měřena za použití analyzátoru velikosti částic MASTERSIZER 2000 s disperzní jednotkou HYDRO 2000MU. Laserový paprsek prošel kyvetou naplněnou suspenzí měřených částic a došlo k ohybu pod úhlem nepřímo úměrným jejich velikosti. Velké částice vyvolaly ohyb laserového paprsku pod malým úhlem, malé částice pod úhlem velkým. Rozptýlený paprsek byl snímán polovodičovým detektorem. Měření bylo provedeno celkem ve třech

variantách - dispergace bez ultrazvuku, s ultrazvukem po dobu 3 a 5 min o amplitudě 10 μm . Výjimku tvořily zinkferitové pigmenty a spekularit, u kterých proběhla pouze dvě měření - bez ultrazvuku a s ultrazvukem po 3 min. Důvodem bylo neovlivnění materiálu ultrazvukem, docházelo pouze k obrušování vlastních částic. K vyhodnocení byla využita teorie dle Mie, kde výpočet závisí na znalosti indexu lomu měřeného materiálu a média. V příloze lze najít výsledky analýzy prezentované ve formě tabulky a grafu, pro zinkferitové pigmenty a spekularit je správný výsledek bez použití ultrazvuku, pro ostatní změřené pigmenty hodnoty související s působením ultrazvuku 5 min.

2.6 Příprava modelových nátěrových hmot

Formulace nátěrových hmot

K formulaci nátěrových hmot byl využit počítačový program „FORMUL“. Pro přípravu nátěrových hmot bylo použito pojivo - epoxysterová pryskyřice rozpouštědlového typu (Worlée Dur46, Německo). Jednotlivé modelové nátěrové hmoty byly připraveny tak, že do pojiva byla přimíchána směs testovaného pigmentu a vodivého polymeru při $\text{OKP}_{\text{pigment/vodivý polymer}} = 5, 10, 20, 25 \%$, doplněna na $\text{OKP/KOKP} = 0,3$ plnivem - Plastoritem Super, Rakousko. Stejným způsobem byly připraveny i nátěrové hmoty zvolených testovaných pigmentů bez přidání vodivého polymeru. Vzorky s obsahem pigmentů sloužící jako srovnávací standardy byly homogenizovány s epoxysterovou pryskyřicí při $\text{OKP} = 10 \%$, doplněny na $\text{OKP/KOKP} = 0,3$. jako slepý pokus byla připravena nepigmentovaná nátěrová hmota na bázi epoxysterové pryskyřice. Pro pigmentaci vrchního nátěru byl vybrán mikro mletý Omyacarb (CaCO_3) spolu s titanovou bělobou rutilového typu (TiO_2), $\text{OKP} = 12 \%$. Vrchní nátěr sloužil mimo jiné i k sjednocení tloušťky nátěrových filmů.

Jednotlivé formulace v množství 100 ml jsou uvedeny v tabulce 2 - 10.

Tabulka 2: Formulace epoxysterové nátěrové hmoty s obsahem zinkferitu (syntetizovaného z hematitu)

| Systém: ZnFe_2O_4 (H) - Worlée Dur46 - Plastorit Super na 100 ml | | | |
|--|---|-----------------------|-----------------------|
| OKP [%] | ZnFe_2O_4 [hmot%] | Pojivo [hmot%] | Plnivo [hmot%] |
| 5 | 13,95 | 73,00 | 12,82 |
| 10 | 28,02 | 70,00 | 2,28 |
| 20 | 47,49 | 52,50 | 0,01 |
| 25 | 54,67 | 45,00 | - |

Tabulka 3: Formulace epoxyesterové nátěrové hmoty s obsahem zinkferitu (syntetizovaného z hematitu) a vodivého polymeru - PPDA

| Systém: ZnFe₂O₄ (H) - Worlée Dur46 - PPDA - Plastorit Super na 100 ml | | | | |
|--|---|-----------------------|-----------------------|------------------------|
| OKP [%] | ZnFe₂O₄[hmot%] | Pojivo [hmot%] | Plnivo [hmot%] | Polymer [hmot%] |
| 5 | 0,01 | 79,60 | 17,72 | 2,64 |
| 10 | 12,27 | 76,40 | 8,79 | 2,53 |
| 20 | 37,86 | 60,10 | 0,01 | 1,99 |
| 25 | 46,79 | 51,50 | - | 1,70 |

Tabulka 4: Formulace epoxyesterové nátěrové hmoty s obsahem zinkferitu (syntetizovaného z hematitu) a vodivého polymeru - PANI

| Systém: ZnFe₂O₄ (H) - Worlée Dur46 - PANI - Plastorit Super na 100 ml | | | | |
|--|--|-----------------------|-----------------------|------------------------|
| OKP [%] | ZnFe₂O₄ [hmot%] | Pojivo [hmot%] | Plnivo [hmot%] | Polymer [hmot%] |
| 5 | 0,01 | 78,00 | 19,07 | 2,44 |
| 10 | 12,06 | 75,00 | 10,31 | 2,34 |
| 20 | 37,89 | 60,00 | 0,01 | 1,87 |
| 25 | 46,84 | 51,50 | - | 1,60 |

Tabulka 5: Formulace epoxyesterové nátěrové hmoty s obsahem zinkferitu (syntetizovaného ze spekularitu)

| Systém: ZnFe₂O₄ (S) - Worlée Dur46 - Plastorit Super na 100 ml | | | |
|---|--|-----------------------|-----------------------|
| OKP [%] | ZnFe₂O₄ [hmot%] | Pojivo [hmot%] | Plnivo [hmot%] |
| 5 | 11,68 | 71,30 | 17,01 |
| 10 | 22,82 | 66,00 | 11,13 |
| 20 | 43,68 | 56,18 | 0,14 |
| 25 | 50,89 | 49,10 | 0,01 |

Tabulka 6: Formulace epoxysterové nátěrové hmoty s obsahem zinkferitu (syntetizovaného ze spekularitu) a vodivého polymeru - PPDA

| Systém: ZnFe₂O₄ (S) - Worlée Dur46 - PPDA - Plastorit Super na 100 ml | | | | |
|--|--|-----------------------|-----------------------|------------------------|
| OKP [%] | ZnFe₂O₄ [hmot%] | Pojivo [hmot%] | Plnivo [hmot%] | Polymer [hmot%] |
| 5 | 0,01 | 79,60 | 17,72 | 2,64 |
| 10 | 10,30 | 74,60 | 12,61 | 2,47 |
| 20 | 34,07 | 67,98 | 0,88 | 2,08 |
| 25 | 43,05 | 55,12 | 0,01 | 1,82 |

Tabulka 7: Formulace epoxysterové nátěrové hmoty s obsahem zinkferitu (syntetizovaného ze spekularitu) a vodivého polymeru - PANI

| Systém: ZnFe₂O₄ (S) - Worlée Dur46 - PANI - Plastorit Super na 100 ml | | | | |
|--|--|-----------------------|-----------------------|------------------------|
| OKP [%] | ZnFe₂O₄ [hmot%] | Pojivo [hmot%] | Plnivo [hmot%] | Polymer [hmot%] |
| 5 | 0,01 | 78,48 | 19,07 | 2,44 |
| 10 | 10,15 | 73,60 | 13,98 | 2,29 |
| 20 | 33,64 | 62,20 | 2,18 | 1,94 |
| 25 | 43,10 | 55,20 | 0,01 | 1,72 |

Tabulka 8: Formulace epoxysterové nátěrové hmoty s obsahem jednotlivých standardů

| Systém: Standard - Worlée Dur46 na 100 ml | | | |
|--|----------------|-----------------------|-----------------------|
| Typ standardu | OKP [%] | Pigment[hmot%] | Pojivo [hmot%] |
| ZnCrO ₄ | 10 | 20,79 | 79,21 |
| ZnO | 10 | 28,79 | 71,21 |
| Plastorit Super | 10 | 8,14 | 91,66 |

Tabulka 9: Formulace epoxyesterové nátěrové hmoty s obsahem spekularitu jako standardu

| Systém: Standard - Worlée Dur46 - Plastorit Super na 100 ml | | | | |
|---|---------|----------------|----------------|----------------|
| Typ standardu | OKP [%] | Pigment[hmot%] | Pojivo [hmot%] | Plnivo [hmot%] |
| Spekularit | 10 | 21,99 | 66,60 | 11,39 |

Tabulka 10: Formulace epoxyesterové nátěrové hmoty s obsahem CaCO₃ a TiO₂- formulace vrchního nátěru

| Systém: CaCO ₃ - TiO ₂ - Worlée Dur46 na 100 ml | | | |
|---|---------------------------|--------------------------|----------------|
| OKP [%] | CaCO ₃ [hmot%] | TiO ₂ [hmot%] | Pojivo [hmot%] |
| 12 | 14,10 | 5,90 | 80,01 |

Plastorit Super

Plastorit Super je speciálním vícesložkovým minerálem vrstevnatých křemičitanů. Mezi vrstevnaté křemičitany na bázi slídy lze zařadit muskovit $KAl_2(OH)_2(AlSi_3O_{10})$, k hlinitokřemičitanům potom chlorit $MgAl(OH)_2(AlSi_3O_{10})$ a k oxidům patří křemen SiO_2 . Každá z uvedených složek má svou funkci. Měkké, elastické, destičkové částice slídy odrážejí UV záření. Částice chloritové břidlice jsou měkké, lamelárního tvaru a hydrofobní. Kubické částice křemene tvoří přibližně polovinu materiálu, jsou tvrdé a snadno dispergovatelné. Vysoká termická stabilita je důležitou vlastností společnou pro všechny jmenované složky [60].

Tento přírodní minerál plní jedinečnou funkci jako plnivo. Plastorit Super je v nátěrových hmotách chemicky inertní, s nízkou elektrickou vodivostí a s vynikající smáčivostí. Zlepšuje povrchovou tvrdost, odolnost proti oděru, adhezi k podkladům a životnost nátěrového filmu. Díky jeho nízké spotřebě oleje dovoluje vyšší rychlost plnění než u ostatních plniv, aniž by to mělo vliv na antikorozi vlastnosti nátěrového filmu. Je vhodný do nátěrových hmot na bázi epoxidů s vysokým obsahem pigmentu, do nátěrových hmot s nízkým obsahem těkavých látek (VOC), pro nátěry přímořských oblastí [61].

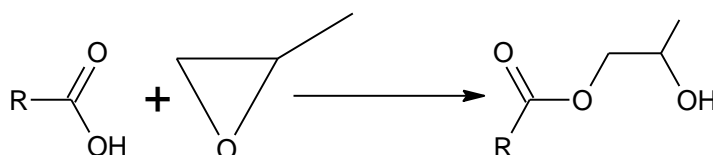
Epoxyesterová pryskyřice

Epoxyesterové pryskyřice jsou výsledným produktem reakce epoxidových pryskyřic a mastných kyselin vysychavých i nevysychavých rostlinných olejů. Množství a druh mastné kyseliny má do značné míry vliv na vlastnosti epoxyesteru, stejně jako vliv délky oleje. Krátké oleje jsou obvykle spojovány s vlastnostmi epoxidových pryskyřic a používají se pro vzduchem se sušící systémy. Dlouhé oleje epoxyesteru jsou spojeny s rozpustností v alifatických rozpouštědlech, s lepší pružností, vyšší odolností proti vodě, jsou typické pro povlaky nanášené štětcem a vytvrzované na

vzduchu [62]. K přípravě lze využít jak koncové - epoxidové, tak i hydroxylové funkční skupiny. Na epoxidových skupinách probíhá reakce již při teplotě 80 - 150 °C, v případě hydroxylových skupin je nutné vyšší teplota a lze uvažovat o vedlejší reakci - etherifikaci. Estery epoxidové pryskyřice vzniklé karboxylovými kyselinami mají význam pro pryskyřice využívané k lakařským účelům.

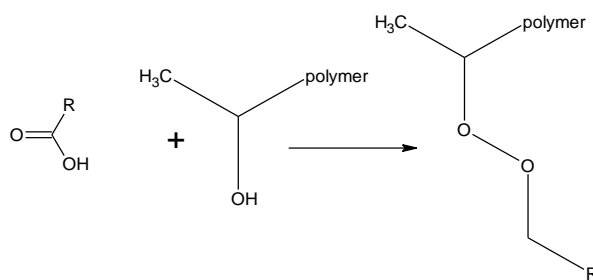
Epoxyesterové pryskyřice jsou díky svým skvělým vlastnostem široce používány jako povrchové vrstvy materiálu. Povlaky epoxidových esterů vynikají svou flexibilitou, lepší chemickou odolností v porovnání s alkydy, vyšší délkou životnosti, velmi dobrou přilnavostí, snadnou manipulací, rychlým schnutím a velmi dobrou houževnatostí [63].

K esterifikaci epoxidových pryskyřic vyššími mastnými kyselinami dochází ve dvou krocích. Prvním krokem je adice karboxylových skupin na epoxidové skupiny při teplotě 160 - 180 °C. Vznikají nové hydroxylové skupiny, které jsou dále esterifikovány v přítomnosti katalyzátoru při vyšších teplotách (rovnice 6).



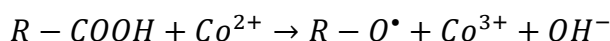
Rovnice 6

Druhým krokem se hydroxylové skupiny esterifikují při teplotách 200 - 280 °C. Esterifikace patří mezi kondenzační reakce, proto dochází k odštěpování nízkomolekulárního produktu - vody, kterou je nutné ze systému odebírat, jestliže má reakce probíhat ve prospěch esteru (rovnice 7).

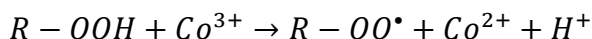


Rovnice 7

Zasychání epoxyesterů lze urychlit pomocí vhodného sikativu. Sikativ urychluje tzv. autooxidaci olejů. Sikativ je také znám pod názvem - sušidlo nebo prooxidant. Prooxidanty lze rozdělit na přírodní a syntetické, kdy mezi nejvýznamnější jsou řazeny peroxidy společně s hydroperoxidy. Požadavkem kladeným na prooxidanty je rozpad na radikály již za nízkých teplot, k urychlení rozpadu mohou být použita vybraná kovová mýdla. Rovnice 8 - 9 ukazují dvě možné reakce probíhající při rozpadu za použití kobaltnatých solí [64].



Rovnice 8



Rovnice 9

Příprava modelových nátěrových hmot

Nepostradatelnou úlohou při přípravě nátěrové hmoty zaujímá dispergace. Dispergací pigmentu se rozumí takový proces vnášení částic práškového pigmentu do kapalného prostředí, při němž dochází k desaglomeraci shluků částic pigmentů a jejich homogennímu rozdělení v pojivu. Při dispergaci se většina shluků rozdužuje na částice o velikosti řádově rozměrům primárních částic. V dispergačních zařízeních dochází k dispergačnímu procesu, který se skládá ze smáčení, desaglomerace pigmentových shluků a z vytváření homogenní disperze - nátěrové hmoty.

Dispergace byla provedena na zařízení Dissolver Dispermat s použitím dispergačních tělísek. Do nádoby pod míchadlem bylo naváženo požadované množství epoxyesterové pryskyřice, rychlost otáček byla nastavena nejprve na 2000 ot/min a byla přidána dispergační tělíska pro lepší dispergaci (skleněné kuličky = balotina, o průměru 3 mm). Za nízkých otáček bylo do nádoby přidáno navážené množství pigmentů. Pigmenty byly přidávány tak, aby byl prášek míchadlem plynule odebírán a nedošlo k zbytečné ztrátě rozprášením pigmentů. Po přidání veškerého práškového podílu byly otáčky zvýšeny na 5000 ot/min. Celý systém byl chlazen ve vodní lázni, aby nedošlo rychlým vytěkáním rozpouštědla k přehřátí a následnému spečení připravované nátěrové hmoty. Homogenizace trvala 45 min a po celou dobu byla upravována viskozita míchané směsi malými přísadkami rozpouštědla - xylenu. Po skončení dispergace byla nátěrová hmota přefiltrována přes jemnou tkaninu, čímž se oddělila balotina a případné nerozrušené aglomeráty částic. Přefiltrované nátěrové hmoty byly uskladněny ve skleněných označených nádobách na 24 h, aby vypěnily. Před nanášením bylo do nátěrových hmot přidáno vypočtené množství sikařiva LOVOGEN C35.

2.7 Příprava zkušebních vzorků pro korozní a mechanické zkoušky

Příprava zkušebních vzorků na ocelových panelech

Nátěrové hmoty byly nanášeny na nízko uhlíkové ocelové panely třídy 11, pro korozní testy byly použity panely o rozměrech 150 x 100 x 0,9 mm a pro mechanické testy měly panely rozměry 200 x 60 x 0,9 mm. Důležitým krokem před samotným nanášením první (základní) vrstvy nátěru byla předúprava povrchu daných ocelových panelů. Povrch byl zbaven nečistot, prachu, solí, mastnot pomocí buničiny namočené v chloroformu.

K nanášení připravené nátěrové hmoty na takto připravené panely bylo použito krabicové nanášecí pravítko s definovanými štěrbinami dané výšky mezi zkušební podložkou a nanášecím pravítkem. Toto pravítko tvoří mosazný rámeček, jehož délka odpovídá šířce zkušebního ocelového panelu. Tloušťka výsledného suchého nátěrového filmu (DFT) by se měla pohybovat okolo 100 μm . K nanesení základní vrstvy bylo zvoleno pravítko se štěrbinou 250 μm . Po zaschnutí první vrstvy byly odděleny plechy na mechanické testy. Na zbylých byla změřena tloušťka a byla na ně nanesena druhá vrstva nátěru. Po zaschnutí došlo opět k přeměření tloušťky, byla nanesena třetí vrstva - vrchní nátěr na bázi bílého pigmentu, tato vrstva byla nanesena pravítky s různými velikostmi štěrbin tak, aby došlo k sjednocení velikosti tloušťky filmu a rozdíly mezi jednotlivými panely byly minimální. Velikost štěrbin pravítek byla od 100 μm - 300 μm . Jednotlivé vrstvy byly nanесeny vždy po sedmi dnech od posledního vytvoření filmu, byly vytvořeny 4 nátěrové filmy pro korozní testy a 3 nátěrové filmy pro mechanické testy od každé modelové nátěrové hmoty.

Po zaschnutí nátěrového filmu byly hrany a zadní strany všech panelů určených pro korozní testy oblepeny samolepicí páskou, čímž se zabránilo podkorodování zkušebních filmů při expozici v agresivním prostředí.

Příprava zkušebních vzorků na skleněných panelech

Pro některé mechanické testy, především pro stanovení tvrdosti, lesku, přilnavosti, byly zhotoveny zkušební nátěry na skle o rozměrech 200 x 100 x 5 mm. Skleněné panely byly nejdříve důkladně omyty saponátovým roztokem, teplou vodou, acetonem a osušeny. Pomocí buničiny s chloroformem byly skleněné panely zbaveny případné mastnoty. Nátěrový film byl zhotoven krabicovým pravítkem se štěrbinou 250 μm . Před nanášením bylo do nátěrových hmot přidáno mále množství sikativa LOVOGEN C35 spolu s antioxidantem Exkinem.

Příprava volných nátěrových filmů na fólii

Nátěrové filmy byly připraveny i na polyethylenových fóliích o rozměrech 297 x 210 mm. Polyethylenové fólie byly předem očištěny ethanolem, po očištění na ně byly nanесeny nátěrové hmoty a rozetřeny po celé délce skleněnou tyčinkou, aby schnutí nátěrového filmu bylo co nejvíce rovnoměrné. Množství nátěrové hmoty nanесené na fólii bylo voleno tak, aby film po zaschnutí dosáhl hmotnosti alespoň 10 g. Suchý film byl z fólie sejmut a rozstříhán na malé kousky o rozměrech 0,5 x 0,5 mm. Tyto kousky byly vloženy do polyethylenových kelímků a následně využity jako volné nátěrové filmy.

2.8 Metody hodnocení vlastností připravených nátěrových filmů pomocí zkoušek mechanické odolnosti - nepřímé korozní zkoušky.

Nepřímé korozní zkoušky se nezabývají hodnocením přímo viditelných změn na organickém povlaku, které byly způsobené korozními testy, nehodnotí viditelné korozní projevy vzniklé expozicí v agresivním prostředí. Tyto zkoušky měří veličiny souvisejícími s degradací nátěrového filmu nebo jiným způsobem chráněného povrchu. Provedení těchto stanovení je nezbytnou součástí korozních zkoušek, důvodem jsou výsledné hodnoty. Ty poskytují informace o mechanismu ochranného působení organických povlaků.

V této kapitole byla věnována pozornost měřením fyzikálně - chemických vlastností ochranných organických povlaků, popř. jejich změnám následkem korozních dějů a stanovením korozně - inhibičních účinností aktivních složek organických povlaků. Výsledky těchto zvolených zkoušek souvisely např. s pružností, tažností, pevností nebo přilnavostí jednotlivých nátěrových filmů.

Měření tloušťky nátěru

Tloušťka nátěrového povlaku velmi úzce souvisí s živností jednotlivých filmů a ochrannou schopností nátěru. Má vliv nejen na výsledky mechanických zkoušek, ale také na chemickou a antikorozní odolnost. Tloušťka suchého filmu by se měla pohybovat kolem 100 μm , pro nátěry vystavené vnějšímu ovzduší by měla tato hodnota vyšší než 100 μm . Nesmí se však jednat o příliš tlustý nátěr, aby se vyvarovalo vnitřnímu pnutí a následnému narušení filmu.

K měření tloušťky suchého povlaku na ocelových panelech byla využita nedestruktivní instrumentální metoda měření. K měření byl zvolen magnetický tloušťkoměr Byko - test 4500 a proběhlo dle normy ISO 2808. Před samotným měřením byl tloušťkoměr kalibrován na kovovém podkladu bez nátěrového filmu, který odpovídal materiálu podkladu zkoumaných vzorků. Pro každou plochu bylo provedeno 6 odečtů, z kterých byla získána výsledná hodnota tloušťky pomocí aritmetického průměru.

Způsob měření je založen na měření nemagnetických zaschlých nátěrových filmů na magnetických kovových podkladech. Princip tloušťkoměru spočívá v měření odporu magnetického toku, který proniká nátěrem na podklad.

Tloušťka filmů na skleněných panelech byla provedena tříbodovým tloušťkoměrem dle normy ČSN 67 3061. Tato metoda je řazena mezi destruktivní metody měření, jelikož je pro vlastní měření nutné narušit film až na podklad.

Měření tvrdosti nátěru

K měření tvrdosti nátěrového filmu byl použit kyvadlový přístroj Automatic 500 (kyvadlo Persoz, typ B) za definovaných podmínek, tzn. teploty, relativní vlhkosti vycházejících z normy ČSN 67 3076. Před samotným měřením byl přístroj ponechán 5 min temperovat, poté byl proměřen standard - skleněný panel, který byl očištěn chloroformem. Výsledná hodnota byla odečítána na digitálním displeji. Měření každého nátěrového filmu bylo provedeno třikrát a výslednou hodnotou byl brán aritmetický průměr těchto naměřených hodnot. Po skončení vlastního měření byl opětovně proměřen standard.

Podstatou metody je stanovení doby útlumu (počtu kyvů) kyvadla spočívajícího na zkoušeném nátěrovém filmu dvěma ocelovými kuličkami. Vychýlení kyvadla při startu činí 12° a na konci měření by mělo být utlumené natolik, že nepřesáhne hodnotu vychýlení 4°. Odchylka výsledků nesmí překročit 5 %, v opačném případě je nutné měření opakovat. Výslednou jednotkou tvrdosti testovaných nátěrových filmů jsou procenta vztažená k tvrdosti skleněného standardu.

Stanovené změny lesku nátěru

Lesk je optická vlastnost povrchu materiálu projevující se pravidelným odrazem světelných paprsků. Změna lesku nátěrového filmu indikuje destruktivní pochody uvnitř nátěrového povlaku. Změnu lze identifikovat jako intenzitu světelného toku po odrazu od zkoušeného povlaku, měřeného před a po průběhu zkoušky při definovaných úhlech. Důvodem je, že lesk je funkcí struktury povrchu, typem povrchu, a právě také velikostí úhlu, pod kterým dopadá záření na měřený povrch. Stanovení bylo provedeno dle normy ČSN 67 3063.

Měření lesku proběhlo na zaschlých nátěrových filmech připravených na skleněných panelech. Využito bylo leskoměru typu Q - gloss 3, který byl před samotným stanovením okulibrován na standard. Standardem je černé sklo s definovaným indexem refrakce 1,567. Leskoměr obsahuje 3 refraktometry, které se liší v geometriích 20°, 60°, 85°. Po kalibraci byl lesk každého nátěrového filmu změřen třikrát a výsledná hodnota se udává v procentech lesku vztažených ke standardu.

Stanovení pH a měrné elektrické vodivosti

Pomocí tohoto stanovení lze získat údaje o mechanismu působení antikoročních pigmentů aplikovaných do nátěrových filmů. Proměřovány jsou připravené 10% suspenze volných nátěrových filmů v redestilované vodě. Měrná elektrická vodivost a pH jsou měřeny v pravidelných časových intervalech po stanovenou dobu. Časový průběh hodnot pH je pro jednotlivé antikoroční pigmenty odlišný, stejně tak pro různé typy filmů. Z elektrické vodivosti vodných výluhů filmů a

antikorozních pigmentů v konkrétním filmu lze usuzovat mechanismus působení pomocí ochranného komplexu pomocí poklesu nebo vzrůstu časových změn.

Toto stanovení bylo provedeno dle normy ČSN EN ISO 787 - 9. Byly připraveny 10% suspenze vodných výluhů nátěrových hmot v redestilované vodě a 10% suspenze výluhů antikorozních pigmentů také v redestilované vodě do polyethylenových kelímků. První měření bylo provedeno po 24 h od přípravy, poté byly vzorky proměřovány vždy po 7 dnech po dobu 28 dnů. K měření pH byl použit pH - metr WTW 320 a pro měření elektrické vodivosti byl použit Handylab LF1, vodivost byla vyjadřována v $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Stanovení odolnosti nátěru při deformaci úderem

Zkouška vypovídá o mechanické vlastnosti nátěrových filmů, hodnotí se přilnavosti při deformaci úderem, který vyvolá rychlou deformaci. Výsledné hodnoty určují odolnost nátěrového povlaku vůči praskání či odlupování od podkladu při jeho deformaci padajícími závažími.

Stanovuje se výška volného pádu závaží o hmotnosti 1000 g, při kterém ještě nedochází k viditelným mechanickým změnám na povrchu zkoušeného nátěru. Stanovení proběhlo dle ČSN ISO 62 72.

Vlastní zkouška byla provedena tak, že zvolený panel se sledovaným nátěrem byl upevněn mezi kovadlinu a úderník. Závaží bylo spuštěno nejdříve ze 100 cm výšky, po jeho dopadu bylo vyhodnoceno místo dopadu, které bylo lupou desetkrát zvětšeno. V případě, že bylo zjištěno poškození nátěru, byl nátěr opětovně vystaven úderu. Výjimkou bylo, že výška volného pádu závaží byla snížena. Zkouška proběhla na lícové i rubové straně panelu s nátěrem.

Stanovení odolnosti nátěru při ohybu

Ohybová zkouška na válcovém trnu vychází z normy ČSN ISO 15 19. Toto stanovení slouží ke zjištění odolnosti nátěru vůči praskání či uvolňování od kovového podkladu při ohybu přes tzv. válcový trn za stanovených podmínek. Často je zkouška vyžadována u nátěru, které jsou dále po své aplikaci vystaveny mechanickému namáhání.

Vlastní stanovení spočívalo v ohýbání plechu opatřeného zkoumaným nátěrem přes válcové trny předepsaných průměrů - 4, 6, 8 mm. Panely zkoumaných nátěrových filmů byly ohýbány na válcovém trnu o průměru 4 mm. Poškozený film byl lupou desetkrát zvětšen a pozorován v místě ohybu. V případě poškození nátěru byl vzorek dále vystaven ohybu na válcovém trnu s vyšším průměrem. Za výsledek zkoušky je považován průměr trnu, při kterém nedošlo k porušení nátěrového filmu.

Stanovení odolnosti hloubením

Zkouška hloubením hodnotí odolnost povlaku vůči praskání a odloupení od kovového podkladu postupnou deformací. Odolnost při hloubení je přímo úměrná míře tažnosti povlaku. Zkouška se provádí na Erichsonově přístroji, který je vybaven raznicí, razníkem a přidržovačem zkušební tělesa dle normy ČSN EN ISO 15 20.

U tohoto stanovení byl ocelový panel se zkušebním filmem upnut mezi přidržovač a raznici uvnitř přístroje. Razník (ocelová koule) o průměru 20 mm se zatlačovala do panelu s nátěrem na rubové straně konstantní rychlostí, do prvního znatelného porušení soudržnosti filmu. Pro lepší viditelnost bylo místo porušení sledováno pod lupou desetkrát zvětšující a osvětleno žárovkou. Deformace byla zvětšována do předepsané hloubky, nebo do doby porušení testovaného filmu. Výsledkem byla uvedena hloubka vtlačení koule v mm.

Stanovení přilnavosti nátěrů mřížkovou metodou






Přilnavost nátěrů je udávána jako souhrn sil, pomocí kterých je nátěr ukotven k povrchu natřeného podkladu. Metoda určuje odolnost nátěru vůči oddělení od podkladu, kdy dochází k jeho proříznutí mřížkou až k podkladu. Pro hodnocení přilnavosti je definovaná stupnice přilnavosti, obrázek 1. Tato zkušební metoda vychází z normy ČSN ISO 24 09.

Řezný nástroje jsou opatřeny ostřími vzdálenými od sebe 1 nebo 2 mm, s úhlem ostří od 20° do 30°. Vhodný jsou pro všechny druhy podkladů, pro měkké i tvrdé podklady. Řezací nůž je určen podle tloušťky nátěru.

Vlastní stanovení bylo provedeno jak na ocelových podkladech, tak i na skleněných panelech. Tloušťka nátěrů se pohybovala v rozmezí 60 - 120 μm , proto byl použit nůž se vzdáleností jednotlivých čepelí 2 mm. Stanovení proběhlo tak, že řezací nůž byl položen kolmo na zkoušený nátěr. Stálým tlakem byly zhotoveny řezy do nátěru, kdy podmínkou bylo, aby všechny řezy pronikly až k podkladu. Tento postup byl opakován po otočení zkušebních vzorků o 90° tak, aby vznikla mřížka. Nakonec byly vyhodnoceny „čtverečky“ o definované ploše dle stupnice 0 až 5, dle obrázku 1.

ČSN ISO 2409

Tab. 1 Klasifikace zkušebních výsledků

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

Obrázek 1: Vyhodnocení přilnavosti pomocí zkušebních mřížek na NF [65]

Bucholtzova vrypová zkouška

Bucholtzova vrypová zkouška je metodou destruktivní, pomocí které je zkoumána tvrdost jednovrstvého či vícevrstvého nátěru na skleněných panelech. Zkoumána je odolnost nátěrového filmu vůči vtisku. Ke stanovení se využívá specifikovaného zařízení pro měření délky vtlačení ostří, které se skládá z 20x zvětšujícího se mikroskopu, vtiskového nástroje s ostřím, přídavným závažím, zdrojem světla a stupnicí na odečtení hodnoty do 2 mm. Vytvořením vtisku do nátěrového filmu dochází k deformaci povlaku o určité hloubce a stanovení je závislé na čase, teplotě a vlhkosti. Zkouška byla provedena dle normy ČSN ISO 28 15 [65].

Měření bylo provedeno položením vtiskového nástroje PIG Univerzal na panel se zkušebním nátěrem a zatíženo závažím o hmotnosti 500 g za definovaných podmínek. Doba působení byla vždy 30 s, kdy ke kontrole času byly využity stopky. Po ukončení vtlačování ostří do nátěru bylo nejdříve nadzvednuto ostří, a teprve poté bylo odebráno závaží. Při zapnutém zdroji světla s využitím 20x zvětšení byla odečtena délka vtisku v mm.

MEK test

MEK test je orientační zkouškou využívanou k zjištění, zdali došlo ke správnému vytvrzení nátěrových hmot. Jedná se o otěrový test pro stanovení odolnosti filmu při působení rozpouštědla methylethylketonu (MEK). K vyhodnocení se používá stupnice, která je stanovena pro 50 dvoj tahů

bílé gázy nasycené zvoleným rozpouštědlem, tabulka 11. MEK test byl proveden dle normy ASTM D - 4752 - 10.

Vlastní test proběhl tak, že bílá gáza byla namočena do methylethylketonu. Takto nasycená gáza byla přiložena na nátěrový povlak připraveném na skle a byly na něm provedeny dvojtahy. Dvojtahy byly počítány a zároveň stopovány pomocí stopek. Při jakékoliv změně na nátěrovém filmu byl zaznamenán čas, počet dvoj tahů a vzhled nátěru byl vyhodnocen. Test byl ukončen v momentě, kdy došlo k úplnému obnažení podkladu. V případě, že po 50 dvojtazích nedošlo k odstranění veškerého nátěru, byl zaznamenán čas, nátěr byl vyhodnocen dle stupnice a postup testu se opakoval do doby, než se tak stalo. MEK test byl na jednotlivých panelech opakován třikrát a výsledná hodnota je aritmetický průměr těchto měření.

Tabulka 11: Vyhodnocení odolnosti NF vůči methylethylketonu

| Stupnice odolnosti při 50 dvoj tazích bílé gázy nasycené MEK po povrchu | |
|---|--|
| Stupeň | Definice |
| 0 | úplné obnažení podkladu |
| 1 | dojde ke značnému a hlubokému narušení nátěrového filmu, ale již ne k podkladu |
| 2 | zřetelné poškození (poškrábání) nátěrového filmu |
| 3 | lehké poškození (poškrábání) nátěrového filmu |
| 4 | povrch nátěru se na otírané ploše nepoškodí, ale pouze vyleští a pouze nepatrné množství zinku uvolněného z nátěru je patrné na otěrové gáze |
| 5 | na povrchu nátěru není patrné ani vyleštění ani žádné zbytek zinku na gáze |

Měření viskozity rotačním viskozimetrem

Měření viskozity souvisí s chemickým složením testovaných vzorků. Viskozita patří mezi reologické vlastnosti látek a je jednou z velice významných charakteristik látek. Hodnoty viskozit jsou tabelovány nebo v podobě nomogramů vyjadřujících zároveň jejich závislost na teplotě pro konkrétní chemické sloučeniny. Se zvyšující se teplotou dochází ke snížení viskozity, s rostoucím tlakem roste taktéž viskozita.

Měření viskozity je založeno na měření torzní síly, kterou působí kapalina na element zavěšený na torzním vlákně. Rotační viskozimetr tvoří dva válce, mezi nimiž je úzká mezera vyplněna měřeným vzorkem. Jeden z elementů se otáčí konstantní úhlovou rychlostí, vnitřním třením kapaliny je otáčivý moment přenášen na druhý element, zavěšeném na torzním vlákně. Po ustanovení rovnováhy se měří úhel pootočení elementu od původní polohy φ , který je úměrný úhlové rychlosti ω a viskozitě vzorku η . Principem rotačních viskozimetrů je měření momentu síly,

kteřé musí překonávat rotující těleso ponořené do vzorku. Za ideálních podmínek pro velikost momentu platí vztah (vzorec 5):

$$M = K\omega\eta$$

Vzorec 5

Kde: K - konstanta přístroje

ω - úhlová frekvence rotujícího tělesa [s^{-1}]

η - dynamická viskozita [Pa.s]

Měření viskozity bylo provedeno na rotačním viskozimetru HAAKE *RotoVisco* RT10/94 s měřícím systémem válec - válec, který je zcela řízen počítačem. Před každým měřením byl viskozimetr kalibrován, byl vložen vzorek. Po skončení měření byla aritmetickým průměrem z deseti posledních naměřených dat vypočítána výsledná hodnota.

Měření viskozity souviselo s určováním doby životnosti nátěrových hmot, kdy se zkoumalo jak moc a jakým způsobem ovlivňuje antioxidant Exkin přidaný do nátěrových hmot.

Stanovení sušiny těkavých látek v nátěrových hmotách

Stanovení obsahu sušiny nátěrových hmot byla použita plechová víčka obalena aluminou. Nejprve byly zváženy samotná víčka na analytických váhách, poté do nich byl dávkován jednotlivé nátěrové hmoty o hmotnosti cca 4 g. Víčka se vzorky byly znovu zváženy a vloženy do sušárny. Teplotní režim byl určen podle použitého pojiva. Vzorky v sušárně byly ponechány 2 h při 120 °C. Obsah sušiny jednotlivých nátěrových hmot byl vyjádřen jako změna hmotnosti (vzorec 6).

$$X_s = \frac{m - m_1}{m} \cdot 100$$

Vzorec 6

Kde: X_s - obsah netěkavých látek v nátěrovém filmu [hm%]

m - hmotnost pigmentovaného nátěrové hmoty před sušením [g]

m_1 - hmotnost pigmentovaného nátěrové hmoty po sušení [g]

Stanovení celkové fyzikálně - mechanické odolnosti

Pomocí zvolených nepřímých korozních testů byly výsledkem fyzikálně - mechanické vlastnosti nátěrových hmot, které jsou nezbytné k určení primární funkce nátěrů. Tyto vlastnosti jsou ovlivněny především třemi parametry - zvoleným typem, odolností nátěrových povlaků, na působení korozních a povětrnostních činitelů.

Fyzikálně - mechanické vlastnosti vycházejí z přilnavosti nátěrového podkladu zjištěna pomocí mřížkové metody, odolnost vůči hloubení na Erichsonově přístroji, odolnost vůči ohybu přes válcové trny a v neposlední řadě odolnost vůči pádu.

Celková fyzikálně - mechanická odolnost jednotlivých nátěrových filmů při mechanickém namáhání byla vypočtena dle uvedeného vzorce 5. Naměřené hodnoty zkušebních nátěrů byly nejdříve převedeny pomocí tabulky 12 a dosazeny do níže uvedeného vzorce (vzorec 7).

$$\text{Celková fyzikálně – mechanická odolnost} = \frac{Y_1 + Y_2 + Y_3 + Y_4 + Y_5}{5}$$

Vzorec 7

Kde: Y_1 - stupeň odolnosti nátěru při ohybu na válcovém trnu

Y_2 - stupeň odolnosti nátěru při úderu z lícové strany

Y_3 - stupeň odolnosti nátěru při úderu z rubové strany

Y_4 -stupeň odolnosti nátěru při hloubení

Y_5 - stupeň přilnavosti nátěru

Tabulka 12: Hodnocení celkové fyzikálně - mechanické odolnosti

| Ohyb přes válnový trn [mm] | Odolnost úderu [cm] | Zkouška hloubením [mm] | Mřížková zkouška [St.] | Hodnocení celk. fyz.- mech. odolnost |
|----------------------------------|---------------------------|------------------------------|------------------------------|---|
| 4 | 100 | 10 | 0 | 100 |
| | | | | 95 |
| 6 | 80 | 8 | 1 | 90 |
| | | | | 85 |
| | | | | 80 |
| 8 | 60 | 6 | 2 | 75 |
| | | | | 70 |
| | | | | 65 |
| | | | | 60 |
| 10 | 40 | 4 | 3 | 55 |
| | | | | 50 |
| | | | | 45 |
| | | | | 40 |
| | | | | 35 |
| 12 | 20 | 2 | 4 | 30 |
| | | | | 25 |
| | | | | 20 |
| | | | | 15 |
| | | | | 10 |
| | | | | 5 |
| 16 | 0 | 0 | 5 | 0 |

2.9 Metody hodnocení vlastností nátěrů pomocí zrychlených korozních zkoušek

Při hodnocení ochranných vlastností nátěrů se využívají laboratorní metody, které se snaží co nejvíce simulovat ty faktory, které mají v přírodních podmínkách vliv na životnost nátěrových povlaků. Mezi tyto vlivy se řadí teplota, vlhkost, sluneční záření, znečištění ovzduší v průmyslových oblastech, atmosféra v přímořských oblastech.

Odolnost vůči prostředí společně s životností systému povrchových úprav úzce souvisí s odolností organického povlaku. Nejvýznamnějším ochranným účinkem je bariérový efekt. Hlavním požadavkem je propustnost povlaků pro složky prostředí.

Stanovení výsledných korozních projevů zrychlených korozních zkoušek bylo částečně subjektivní. Hodnocení výsledků bylo dle norem ASTM D 714 - 87, ASTM D 610 - 85, ASTM D 1654 - 92.

Zrychlená cyklická korozní zkouška v atmosféře kondenzované vlhkosti s obsahem SO₂

Tato urychlená korozní zkouška se používá k zjištění odolnosti nátěrových povlaků působením oxidu siřičitého a 100% relativní vlhkosti. Kondenzovaná vlhkost spolu s obsahem SO₂ simuluje atmosféru v průmyslově znečištěných lokalitách a testuje se odolnost organického povlaku. Zkouška byla provedena dle normy ČSN ISO 32 31.

Testované panely s nátěry byly umístěny v kondenzační komoře do stojanů tak, aby se navzájem nedotýkaly. Zvoleny byly 24 h cykly, kdy jeden cyklus je rozdělen na dvě části. První část trvala 8 h při teplotě 35 ± 1 °C a působila na ně 100% relativní vlhkost společně s kondenzací oxidu siřičitého. Druhou částí bylo sušení, které probíhalo 16 h při teplotě 23 ± 5 °C v okolní atmosféře s obsahem vlhkosti menším jak 75%. Po 1008 h byly zkoumané panely vyjmuty z komory a byly u nich vyhodnoceny korozní projevy ve formě puchýřů v ploše a řezu. Zkušební vzorky byly namočený ve 20% roztoku NaOH po dobu 48 h, aby se dosáhlo jednoduššího odstranění nátěrového filmu. Poté byla vyhodnocena koroze plochy a řezu na ocelových panelech. Nakonec byla vypočtena hodnota celkové antikoroziční účinnosti jednotlivých nátěrů dle vzorce 10.

Zrychlená cyklická korozní zkouška v atmosféře neutrální solné mlhy

Zkouškou využívající neutrální roztok solné mlhy je napodobena atmosféra přímořských oblastí, tedy oblastí se zvýšenou přítomností chloridových iontů. S touto atmosférou lze také ztotožnit nasolené pozemní komunikace v zimním období. Podmínkami, které se nacházejí v komoře jsou zvýšená teplota, zvýšená vlhkost a působení NaCl. Způsob testování vychází z normy ČSN ISO 92 27.

Testované vzorky byly uloženy do solné komory v dostatečné vzdálenosti od sebe. Panely byly vystaveny neutrální mlze 5% NaCl při teplotě 35 ± 2 °C, pH solného roztoku rozprašovaného ve zkušební komoře se pohybovalo v rozmezí 6,5 až 7,2. V komoře byly postupně spouštěny 3 pravidelně se střídající cykly. První cyklus tvořila 5% mlha NaCl po dobu 10 h solení, následovala 1 h sušení a 1 h kondenzace vlhkosti za zvýšené teploty. Po 1344 h byly panely vyjmuty, vyhodnoceny korozní projevy ve formě puchýřů a vloženy na 24 h do 20% roztoku NaOH. Druhý den byly odstraněny povlaky, ohodnoceny korozní projevy v ploše a řezu na ocelových panelech. Posledním krokem byl výpočet celkové antikoroziční účinnosti pro každý zkoumaný nátěr.

Zrychlená cyklická korozní zkouška v atmosféře kondenzované vlhkosti

Způsob zkoušky v kondenzační komoře je normován dle ČSN 03 8131, avšak samotná komora normě nepodléhá. V této komoře jsou studované vzorky vystaveny kondenzaci vodních par při zvýšené teplotě, tedy činitelům zodpovědných za atmosférickou korozi. Podmínkami, které je nutné dodržovat jsou 100% relativní vlhkost vzduchu a teplota 35 ± 2 °C, přítomná vodní lázeň je tvořena destilovanou, popř. demineralizovanou vodou o teplotě 40 °C.

Nátěry na kovových panelech byly uloženy do kondenzační komory s působením 100% relativní vlhkosti. Zvolen byl přetržitý režim, kdy se jednalo o střídající se dva cykly. Prvním bylo působení 100% vlhkosti po dobu 16 h, druhým cyklem bylo 8 h sušení při laboratorní teplotě. Tyto cykly na vzorky působily 1992 h, poté byly na těchto panelech provedeny cyklické korozní zkoušky s využitím střídání teplot, jelikož na nich nebyly určeny žádné viditelné změny.

Cyklická korozní zkouška s využitím střídání teplot

Tato zkouška probíhala na základě střídajících se teplot. Byly pro ni použity ocelové panely s jednotlivými nátěry, které byly po expozici v kondenzační komoře 100% relativní vlhkosti po dobu 1992 h.

Tyto povlaky byly následně podrobeny 30 periodicky se střídajícím cyklům. Cykly byly dva, prvním bylo působení tepla pomocí sušárny Classic (8 h) a poté vystavení atmosféře neutrální solné mlhy v komoře tomu určené na 16 h. Druhý cyklus tvořilo působení nízkých teplot, kdy byly panely uloženy do mrazáku po 8 h a následně byly opět podrobeny solné mlze na 16 h.

Po 696 h byly zkoumané panely vyjmuty ze sušárny a byly u nich vyhodnoceny korozní projevy ve formě puchýřů v ploše a řezu. Zkušební vzorky byly namočeny ve 20% roztoku NaOH po dobu 48 h, aby se dosáhlo jednoduššího odstranění nátěrového filmu, po odstranění nátěru byla vyhodnocena koroze plochy a řezu na ocelových panelech. Nakonec byla také vypočtena hodnota celkové antikoroziční účinnosti jednotlivých nátěrů.

Tato zkouška je vztažena k normě ČSN 67 3098.

Hmotnostní úbytky způsobené korozi ve vodných výluhách volných nátěrových filmů

Toto stanovení patří mezi gravimetrické nepřímé korozní zkoušky jejichž úlohou je hodnocení a klasifikace inhibičního působení volných nátěrů obsahujících korozně - inhibiční složky. Zkouška byla spjata s měřením pH a měrné elektrické vodivosti vodných výluhů nátěrových hmot a práškových antikorozičních pigmentů dle normy ČSN 67 3004.

Připravené volné nátěry, nanesením nátěrové hmoty na polyethylenovou fólii, byly po zaschnutí rozstříhány na malé kousky o velikosti 0,5x 0,5 mm. Tyto kousky byly vloženy do polyethylenových kelímků stejně jako práškové antikoroziční pigmenty a zality redestilovanou vodou

na 10% suspenze. Následující 28dnů byla sledována hodnota pH a měrné elektrické vodivosti těchto vodných výluhů. Po 28 dnech byly tyto suspenze zfiltrvány do skleněných nádob. Do připravených vodných výluhů byly vloženy očištěné ocelové panely chloroformem a zvážené na analytických váhách s přesností 0,0001 g. Panely byly vyjmuty po 14 dnech, očištěny mořícím roztokem a následně chloroformem. Složení mořícího roztoku bylo 5 g urotropinu a 1000 ml 20% HCl. Kovové panely byly namočeny v mořící lázni i chloroformu po dobu 4 min, vysušeny a zváženy na analytických váhách. Výpočtem z naměřených hodnot jsou potom stanovovány hodnoty plošné rovnoměrné koroze dle vzorce 8.

$$P_m = 10^4 \cdot \frac{(m - m_1)}{2S}$$

Vzorec 8

Kde: P_m - hmotnostní korozní úbytek na jednotku plochy [g/m^2]

m - hmotnost čistého plechu [g]

m_1 - hmotnost zkorodovaného plechu [g]

S - plocha korozního plíšku [cm^2]

Hodnota hmotnostních úbytků ocelových plíšků vypočtena dle vztahu (vzorec 9) byla vyjádřena v hmotnostních procentech vztažených k hmotnostnímu úbytku panelu v čisté redestilované vodě - slepému pokusu.

$$X_H = \frac{K_m}{K_{m(H_2O)}} \cdot 100$$

Vzorec 9

Kde: X_H - hmotnostní korozní úbytek vztažený na úbytek v redestilované vodě [%]

K_m - hmotnostní korozní úbytek ve výluhu volného nátěrového filmu [g/m^2]

$K_{m(H_2O)}$ - hmotnostní korozní úbytek v redestilované vodě [g/m^2]

2.10 Metody hodnocení korozních zkoušek po expozici

Po expozici vzorků korozním faktorům ve výše uvedených zrychlených laboratorních zkouškách byla hodnocena změna povrchu nátěrového povlaku a po odstranění nátěrového filmu také povrch kovového panelu. Změny slouží ke zjišťování korozně-inhibiční účinnosti nátěrových hmot. Jedná se o subjektivní hodnocení dle norem ASTM.

Hodnocení korozního projevu: puchýře v ploše nátěru a puchýře v řezu nátěru

Vyhodnocení zkoušky udává informace o odolnosti organického povlaku vůči defektům, které vznikají při difuzi okolního prostředí nátěrovým povlakem k podkladovému materiálu. Tvorba puchýřů patří mezi první ukazatele, informuje o porušení ochranné funkce nátěru a souvisí s adhezí filmu k povrchu kovu, s rozpustností pigmentů a plniv ve vodě, která difunduje povlakem.

Po vyjmutí vzorků z korozního prostředí byly okamžitě subjektivně vyhodnoceny dle normy ASTM D 714 - 87. Povrchy filmů byly porovnány s fotografiemi standardů z normy ASTM D 1654 - 92. Puchýře na fotografiích jsou rozděleny do čtyř skupin dle jejich velikosti. Číslicemi jsou označovány velikosti puchýřku od největších po nejmenší. Číselnými hodnotami jsou 2,4,6,8, kdy 2 značí největší puchýře a 8 ty nejmenší puchýřky (2-největší, 8-nejmenší). K hodnotě velikosti puchýřku je přiřazováno písmeno, které je informací o frekvenci výskytu. Nejvyšší hustota výskytu puchýřů je označena jako D (Dense), pokračuje MD (Medium Dense), M (Medium) a nejmenší hustotu označuje F (Few), tabulka 12.

Tabulka 13: Hodnocení stupně tvorby puchýřků

| Stupeň puchýřování | | | |
|---------------------------|------------------------|-------------|------------------------|
| ASTM | Hodnotící číslo | ASTM | Hodnotící číslo |
| 8F | 90 | 8MD | 25 |
| 6F | 80 | 6MD | 20 |
| 4F | 70 | 4MD | 15 |
| 2F | 60 | 2MD | 10 |
| 8M | 50 | 8D | 5 |
| 6M | 40 | 6D | 0 |
| 4M | 35 | 4D | 0 |
| 2M | 30 | 2D | 0 |

Hodnocení korozního projevu: koroze zkušebního řezu

Toto hodnocení je dalším významným výsledkem urychlených zkoušek. Řez se považuje uměle připravené mechanické narušení filmu. Koroze a vzdálenost koroze v mm od tohoto řezu poskytuje údaj o schopnosti aktivních složek připraveného nátěrového filmu chránit jeho narušení. Norma ASTM D 1654-92 hodnotí rozsah koroze podél řezu a stupeň podkorodování v okolí řezu pod povlakem.

Selhání působení aktivních antikorozních pigmentů na ochranu porušeného místa bylo hodnoceno po mechanickém odstranění povlaku, které byly po expozici v jednotlivých komorách ponořeny do roztoku 20% NaOH, omyty destilovanou vodou a osušeny dle tabulky 13. Na

ocelových panelech zbavených nátěrového filmu byla nakonec vytvořena vrstva transparentního laku, aby nedocházelo k další možné korozi.

Tabulka 14: Hodnocení selhání řezu

| Koroze v řezu [mm] | | | |
|---------------------------|------------------------|-------------|------------------------|
| ASTM | Hodnotící číslo | ASTM | Hodnotící číslo |
| 0 | 100 | 5,0 - 7,0 | 40 |
| 0 - 0,5 | 90 | 7,0 - 10 | 30 |
| 0,5 - 1,0 | 80 | 10 - 13 | 20 |
| 1,0 - 2,0 | 70 | 13 - 16 | 10 |
| 2,0 - 3,0 | 60 | > 16 | 5 |
| 3,0 - 5,0 | 50 | - | - |

Hodnocení korozního projevu: prokorodování nátěrového povlaku, koroze v ploše panelu

Prokorodování (prorezivění) je dalším možným selhání organického povlaku. Při tomto selhání dochází k rozšíření korozních zplodin na ploše kovového panelu pod nátěrovým filmem. Hodnocení stupně prokorodování, jako procentuálního zastoupení viditelných korozních produktů na kovovém podkladu s nátěrovým filmem bylo provedeno pomocí metody ASTM D 610-85.

Po skončení hodnocení puchýřů v ploše a řezu nátěrových hmot byly panely ponořeny do 20% roztoku NaOH, pro lepší odstranění organických nátěrů z panelů. Po sejmutí ochranných filmů, byly ocelové panely opláchnuty destilovanou vodou, osušeny a subjektivně vyhodnoceny. Pro vyhodnocení byly opět použity fotografické standardy. Výslednému procentuálnímu zastoupení odpovídalo hodnotící číslo dle tabulky 14, které bylo použito pro výpočet celkové antikoroziční účinnosti.

Tabulka 15: Hodnocení koroze v ploše kovového podkladu

| Korozní změny nátěru a ocelového podkladu [%] | | | |
|--|------------------------|-------------|------------------------|
| ASTM | Hodnotící číslo | ASTM | Hodnotící číslo |
| 0,01 | 100 | 10 | 40 |
| 0,03 | 90 | 16 | 30 |
| 0,1 | 80 | 33 | 20 |
| 0,3 | 70 | 50 | 10 |
| 1 | 60 | 100 | 5 |
| 3 | 50 | - | - |

Celkové hodnocení korozních zkoušek

Výsledné hodnoty metod pro vzhled nátěrového filmu a napadení podkladu po vystavení zrychleným korozním zkouškám byly shrnuty dohromady (tabulka 16), čímž byla vypočtena jedna výsledná hodnota, tzv. celková antikoroziční účinnost. Celková antikoroziční účinnost se vypočítala dle následujících vztahů, vzorec 10 - 11.

Tabulka 16: Souhrnná tabulka korozních projevů

| Stupeň puchýřovatění | Koroze v řezu [mm] | Hodnocení koroze v ploše [%] | Stupnice pro hodnocení antikoroziční účinnosti [%] |
|-----------------------------|---------------------------|-------------------------------------|---|
| ASTM D 714 - 87 | ASTM D 1654 - 92 | ASTM D 610 - 85 | |
| | 0 | < 0,01 | 100 |
| | - | < 0,03 | |
| | - | 0,1 | 95 |
| | > 0,0 - 0,5 | 0,3 | 90 |
| | - | - | 85 |
| | > 0,5 - 1,0 | 1 | 80 |
| 8F | - | - | 75 |
| 6F | > 1,0 - 2,0 | 3 | 70 |
| 4F | - | - | 65 |
| 2F | > 2,0 - 3,0 | 10 | 60 |
| 8M | - | - | 55 |
| 6M | > 3,0 - 5,0 | - | 50 |
| 4M | - | - | 45 |
| 2M | > 5,0 - 7,0 | 16 | 40 |
| 8MD | - | - | 35 |
| 6MD | > 7,0 - 10,0 | - | 30 |
| 4MD | - | - | 25 |
| 2MD | > 10,0 - 13,0 | 33 | 20 |
| 8D | - | - | 15 |
| 6D | > 13,0 - 16,0 | - | 10 |
| 4D | - | - | 5 |
| 2D | > 16 | > 50 | 0 |

Celková antikoroziční účinnost NF v kondenzační komoře s obsahem SO₂

$$\text{Celková účinnost} = \frac{A + B + C + D + E}{5}$$

Vzorec 10

- Kde:
- A - hodnotící číslo přilnavosti
 - B - hodnotící číslo koroze v ploše podkladu
 - C - hodnotící číslo koroze v ploše nátěrového filmu
 - D - hodnotící číslo koroze zkušebnímu řezu
 - E - hodnotící číslo pro prokorodování nátěrového filmu

Celková antikoroziční účinnost NF v kondenzační komoře s neutrální solnou mlhou

K tomuto stanovení se využívá taktéž vzorce 10, výjimkou jsou však významy jednotlivých písmen.

- Kde:
- A - hodnotící číslo přilnavosti
 - B - hodnotící číslo koroze v ploše podkladu
 - C - hodnotící číslo koroze v ploše nátěrového filmu
 - D - hodnotící číslo koroze zkušebnímu řezu
 - E - hodnotící číslo pro puchýře ve zkušebním řezu

Celková antikoroziční účinnost cyklické zkoušky nátěrového povlaku

$$\text{Celková účinnost} = \frac{A + B + C + D}{4}$$

Vzorec 11

- Kde:
- A - hodnotící číslo puchýřování v ploše nátěrového filmu
 - B - hodnotící číslo puchýřování ve zkušebnímu řezu
 - C - hodnotící číslo pro korozi podkladu
 - D - hodnotící číslo pro korozi v řezu na kovovém podkladu

3 VÝSLEDKY A HODNOCENÍ

V této kapitole se nachází výsledky v podobě tabulek vztahujících se k metodám uvedeným v předchozí kapitole.

3.1 Fyzikálně - chemické vlastnosti pigmentů

Byly hodnoceny vlastnosti práškových pigmentů, které mají vliv na aplikovatelnost do nátěrových hmot. Fyzikálně - chemické vlastnosti antikoročních pigmentů byly zkoumány pomocí metod, které jsou uvedeny v kapitole 2.4.

Charakterizace práškových pigmentů

V tabulce 17 jsou uvedeny výsledné hodnoty měrné hmotnosti v g/cm^3 jednotlivých použitých práškových pigmentů společně s výsledným stanovením olejového čísla uvedených v g/100g pigmentu. Dále se v tabulce nachází vypočtené hodnoty KOKP těchto antikoročních pigmentů.

Výsledky stanovení měrné hmotnosti pigmentů

V tabulce 17 jsou uvedeny výsledné hodnoty měrné hmotnosti jednotlivých pigmentů

Tabulka 17: Fyzikálně - chemické vlastnosti jednotlivých pigmentů

| Pigment | Hustota [g/cm^3] | olejové číslo [g/100g pigmentu] | KOKP |
|--------------------------|--------------------------------|---|------|
| Spekularit | 4,847 | 9,04 | 68 |
| ZnO | 5,943 | 11,22 | 58 |
| PANI | 1,642 | 65,62 | 46 |
| PPDA | 1,751 | 18,47 | 35 |
| Zinkferit z Hematitu | 5,912 | 26,32 | 37 |
| Zinkferit ze Spekularitu | 5,079 | 8,94 | 67 |
| Plastorit Super | 3,470 | 32,74 | 51 |
| Chroman | 3,858 | 13,95 | 63 |
| TiO ₂ | 3,890 | 20,10 | 54 |
| CaCO ₃ | 2,725 | 46,90 | 41 |

Výsledky obsahu vodorozpuštěných látek společně se stanovením kyselosti a zásaditosti vodného výluhu v pigmentech

Výsledné množství vodorozpuštěných látek má vliv na dispergaci pigmentu do pojiva, následnou stabilitu při skladování nátěrové hmoty a rovněž na tvorbu osmotických puchýřů na nátěrovém filmu při přímých antikoročních zkouškách.

Tabulka 18: Výsledky vodorozpustných látek a kyselosti/alkalinity používaných pigmentů

| Pigment | Vodorozpustné látky | | Kyselost a alkalita | |
|-----------------|---------------------|--------------|--------------------------|------------------------|
| | Za studena [%] | Za horka [%] | Titrace za studena [g/l] | Titrace za horka [g/l] |
| Chroman | 1,20 | 0,75 | 79,32 | 75,15 |
| ZnO | 0,70 | 0,09 | 35,50 | 34,95 |
| Plastorit Super | 0,91 | 1,03 | 94,87 | 82,67 |
| Spekularit | 0,66 | 0,08 | 69,31 | 67,57 |
| Zn(S) | 1,67 | 0,61 | 485,46 | 308,12 |
| Zn(H) | 1,65 | 3,01 | 58,46 | 68,23 |
| PPDA | 27,47 | 23,59 | 2206,90 | 2083,33 |
| PANI | 24,41 | 27,73 | 2356,42 | 2300,00 |

Výsledky rentgenové difrakční analýzy

Jednotlivé pigmenty ve formě prášku byly podrobeny rentgenové difrakční analýze, byla získána a pomocí tabelovaných hodnot kvalitativně vyhodnocena rentgenová difrakční spektra. K jednotlivým píkům byla přiřazena příslušná krystalická struktura. Záznamy této metody jsou doloženy v příloze.

Vyhodnocení morfologie částic

Výsledkem morfologie částic pomocí elektronové mikroskopie jsou obrázky o určitém zvětšení. Výsledky laserové difrakce jsou uvedeny v příloze.

Velikost částic měřená laserovou difrakční analýzou pro jednotlivé práškové pigmenty je uvedena v tabulce 19. Doba ultrazvuku před měřením byla 5 min, výjimkou jsou však antikoroční pigmenty zinkferitu a spekularit, na které nemá ultrazvuk žádný vliv.

D(0.5) - udává, že 50% částic v objemové distribuci má velikost pod uvedenou hodnotu

D(0.9) - udává, že 90% částic v objemové distribuci má velikost pod uvedenou hodnotu

D(0.1) - udává, že 10% částic v objemové distribuci má velikost pod uvedenou hodnotu

D(4,3) - udává střední velikost částic

Tabulka 19: Velikost částic antikoročních pigmentů

| Pigment | Velikost částic [μm] | | | |
|-----------------|-----------------------------------|---------|---------|---------|
| | D(0,1) | D(0,5) | D(0,9) | D(4,3) |
| Chroman | 0,144 | 1,500 | 6,430 | 2,527 |
| ZnO | 0,148 | 1,268 | 7,460 | 2,941 |
| Plastorit Super | 1,305 | 5,866 | 13,482 | 6,777 |
| Spekularit | 25,249 | 57,204 | 111,166 | 63,478 |
| PPDA | 45,879 | 186,339 | 568,710 | 257,182 |
| PANI | 4,798 | 16,121 | 37,132 | 22,076 |
| Zinkferit (S) | 20,982 | 53,025 | 102,920 | 57,943 |
| Zinkferit (H) | 0,424 | 1,647 | 49,124 | 16,714 |

3.2 Vyhodnocení vlastností nátěrových filmů na základě nepřímých korozních zkoušek

Výsledky měření tloušťky

Výsledné hodnoty měřených tlouštěk jednotlivých nátěrových povlaků jsou uváděny v jednotlivých kapitolách společně s výsledky korozních zkoušek.

Výsledky relativní povrchové tvrdosti jednotlivých nátěrů nanesených na skleněných panelech

Změny v čase relativní povrchové tvrdosti v procentuálním zastoupení jsou uvedeny v tabulce 20 - 22. Hodnota je vztažena ke skleněnému standardu. Tabulka je rozdělena z důvodu lepší přehlednosti a u každé je pro srovnání uvedena tvrdost nepigmentovaného filmu, film tvoří epoxyesterová pryskyřice s OKP = 0 %. V případě, kdy došlo ke snížení se velikosti relativní povrchové tvrdosti, bylo měření tohoto vzorku ukončeno.

Tabulka 20: Relativní povrchová tvrdost v procentuálním zastoupení pro standardní nátěry, DFT v rozmezí 60±10µm

| Pigment | OKP [%] | Relativní povrchová tvrdost [%] | | | | | | | | | |
|-----------------|---------|---------------------------------|--------|--------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | | 1. den | 2. den | 3. den | 7. den | 10. den | 35. den | 50. den | 60. den | 70. den | 85. den |
| Chroman | 10 | 8 | 13 | 22 | 34 | 35 | 39 | 39 | 35 | - | - |
| ZnO | 10 | 8 | 9 | 12 | 23 | 28 | 29 | 33 | 32 | - | - |
| Plastorit Super | 10 | 10 | 18 | 25 | 33 | 35 | 36 | 35 | 37 | 44 | 41 |
| Spekularit | 10 | 15 | 29 | 32 | 38 | 38 | 36 | 38 | 34 | - | - |
| Worlée Dur 46 | 0 | 9 | 12 | 19 | 28 | 31 | 35 | 37 | 37 | - | - |

Tabulka 21: Relativní povrchová tvrdost v procentuálním zastoupení pro nátěry obsahující testovaný pigment zinkferitu (syntetizovaného ze spekularitu) a práškové směsi tohoto pigmentu s vodivým polymerem (PANI, PPDA), DFT v rozmezí $60 \pm 10 \mu\text{m}$

| Pigment | OKP [%] | Relativní povrchová tvrdost [%] | | | | | | | | | |
|----------------------|---------|---------------------------------|--------|--------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | | 1. den | 2. den | 3. den | 7. den | 10. den | 35. den | 50. den | 60. den | 70. den | 85. den |
| Zinkferit (S) | 5 | 14 | 23 | 31 | 36 | 37 | 36 | 37 | 35 | - | - |
| Zinkferit (S) | 10 | 23 | 33 | 37 | 39 | 39 | 39 | 34 | 38 | 36 | 35 |
| Zinkferit (S) | 20 | 37 | 40 | 44 | 55 | 55 | 46 | 45 | 55 | 57 | 55 |
| Zinkferit (S) | 25 | 30 | 34 | 35 | 37 | 37 | 36 | 36 | 37 | 39 | 39 |
| Zinkferit (S) / PPDA | 5 | 8 | 16 | 22 | 31 | 33 | 32 | 35 | 29 | - | - |
| Zinkferit (S) / PPDA | 10 | 6 | 6 | 7 | 8 | 9 | 22 | 23 | 24 | 27 | 26 |
| Zinkferit (S) / PPDA | 20 | 9 | 15 | 20 | 28 | 28 | 32 | 28 | 26 | - | - |
| Zinkferit (S) / PPDA | 25 | 10 | 15 | 22 | 27 | 29 | 31 | 36 | 32 | - | - |
| Zinkferit (S) / PANI | 5 | 8 | 8 | 8 | 9 | 10 | 21 | 27 | 26 | - | - |
| Zinkferit (S) / PANI | 10 | 7 | 7 | 8 | 9 | 9 | 16 | 20 | 21 | 26 | 24 |
| Zinkferit (S) / PANI | 20 | 6 | 6 | 7 | 7 | 8 | 20 | 22 | 23 | 28 | 27 |
| Zinkferit (S) / PANI | 25 | 7 | 8 | 8 | 8 | 9 | 11 | 11 | 13 | 20 | 19 |
| Worlée Dur 46 | 0 | 9 | 12 | 19 | 28 | 31 | 35 | 37 | 37 | - | - |

Tabulka 22: Relativní povrchová tvrdost v procentuálním zastoupení pro nátěry obsahující testovaný pigment zinkferitu (syntetizovaného z hematitu) a práškové směsi tohoto pigmentu s vodivým polymerem (PANI, PPDA), DFT v rozmezí $60 \pm 10 \mu\text{m}$

| Pigment | OKP [%] | Relativní povrchová tvrdost [%] | | | | | | | | | |
|----------------------|---------|---------------------------------|--------|--------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | | 1. den | 2. den | 3. den | 7. den | 10. den | 35. den | 50. den | 60. den | 70. den | 85. den |
| Zinkferit (H) | 5 | 10 | 18 | 26 | 35 | 38 | 37 | 39 | 39 | - | - |
| Zinkferit (H) | 10 | 10 | 16 | 24 | 35 | 37 | 40 | 39 | 40 | 44 | 43 |
| Zinkferit (H) | 20 | 9 | 10 | 15 | 26 | 29 | 35 | 36 | 38 | 39 | 38 |
| Zinkferit (H) | 25 | 10 | 11 | 14 | 23 | 26 | 33 | 35 | 33 | 39 | 36 |
| Zinkferit (H) / PPDA | 5 | 7 | 7 | 9 | 15 | 22 | 30 | 28 | 30 | 35 | 30 |
| Zinkferit (H) / PPDA | 10 | 7 | 8 | 10 | 23 | 26 | 32 | 35 | 33 | - | - |
| Zinkferit (H) / PPDA | 20 | 9 | 10 | 13 | 24 | 31 | 37 | 39 | 36 | - | - |
| Zinkferit (H) / PPDA | 25 | 8 | 9 | 10 | 17 | 22 | 35 | 36 | 33 | - | - |
| Zinkferit (H) / PANI | 5 | 7 | 7 | 8 | 8 | 9 | 17 | 22 | 24 | 28 | 25 |
| Zinkferit (H) / PANI | 10 | 7 | 7 | 7 | 8 | 8 | 13 | 18 | 21 | 24 | 23 |
| Zinkferit (H) / PANI | 20 | 8 | 9 | 10 | 12 | 13 | 29 | 32 | 32 | 34 | 33 |
| Zinkferit (H) / PANI | 25 | 9 | 9 | 10 | 13 | 14 | 27 | 30 | 30 | 33 | 30 |
| Worlée Dur 46 | 0 | 9 | 12 | 19 | 28 | 31 | 35 | 37 | 37 | - | - |

Výsledky stanovení změny lesku

Tabulky 23 - 25 poukazují na změnu lesku v závislosti na čase. Lesk byl měřen první a poslední den měření, tedy pro většinu testovaných nátěrů 1. den po nanesení nátěrové hmoty a 60. den od vytvoření nátěru. Výjimkou bylo 16 vzorků nátěrových filmů, kterým byl lesk měřen první den po natření a 85. den od natření povlaků. Jednalo se o Plastorit Super (OKP = 10%) v tabulce 20. V tabulce 21 byly těmito výjimkami Zinkferit (S), (OKP = 10 %, 20 %, 25 %), Zinkferit (S) / PPDA (OKP = 10 %) a Zinkferit (S) / PANI (OKP = 10 %, 20 %, 25 %). V poslední tabulce jsou potom výjimkami Zinkferit (H), (OKP = 10 %, 20 %, 25 %), Zinkferit (H) / PPDA (OKP = 10 %) a Zinkferit (H) / PANI (OKP = 5 %, 10 %, 20 %, 25 %).

Tabulka 23: Změna lesku v závislosti na čase naměřený u srovnávacích vzorků s DFT v rozmezí 60±10 μm

| Pigment | OKP [%] | 1. den měření | | | 60. den měření | | |
|-----------------|---------|---------------|-------|-------|----------------|-------|-------|
| | | 20° | 60° | 85° | 20° | 60° | 85° |
| Chroman | 10 | 63,0 | 91,9 | 93,8 | 56,9 | 90,1 | 91,2 |
| ZnO | 10 | 7,1 | 32,7 | 36,2 | 7,1 | 32,2 | 36,0 |
| Plastorit Super | 10 | 136,3 | 133,0 | 102,7 | 136,3 | 134,7 | 102,0 |
| Spekularit | 10 | 45,7 | 74,2 | 67,7 | 158,0 | 149,3 | 110,0 |
| Worlée Dur 46 | 0 | 137,0 | 133,3 | 102,7 | 68,7 | 90,3 | 68,1 |

Tabulka 24: Změny lesky v průběhu času namění ve zkušebních nátěrech obsahujících pigment zinkferitu (syntetizovaného ze spekularitu) a práškové směsi tohoto pigmentu s vodivým polymerem (PANI, PPDA), DFT v rozmezí $60 \pm 10 \mu\text{m}$

| Pigment | OKP [%] | 1. den měření | | | 60. den měření | | |
|----------------------|---------|---------------|-------|-------|----------------|------|------|
| | | 20° | 60° | 85° | 20° | 60° | 85° |
| Zinkferit (S) | 5 | 26,4 | 61,4 | 60,7 | 24,2 | 59,5 | 57,5 |
| Zinkferit (S) | 10 | 11,2 | 36,9 | 33,5 | 10,4 | 35,3 | 29,8 |
| Zinkferit (S) | 20 | 8,0 | 25,3 | 21,9 | 3,7 | 12,2 | 6,6 |
| Zinkferit (S) | 25 | 0,3 | 2,1 | 1,2 | 0,3 | 2,0 | 1,1 |
| Zinkferit (S) / PPDA | 5 | 75,9 | 98,4 | 83,3 | 72,6 | 98,9 | 81,5 |
| Zinkferit (S) / PPDA | 10 | 37,2 | 67,4 | 62,2 | 2,2 | 11,3 | 17,3 |
| Zinkferit (S) / PPDA | 20 | 6,1 | 26,7 | 26,0 | 6,8 | 27,0 | 23,3 |
| Zinkferit (S) / PPDA | 25 | 9,7 | 35,6 | 34,7 | 5,2 | 24,2 | 22,2 |
| Zinkferit (S) / PANI | 5 | 23,6 | 62,6 | 67,1 | 0,3 | 2,9 | 0,5 |
| Zinkferit (S) / PANI | 10 | 32,7 | 68,7 | 70,3 | 0,2 | 1,8 | 5,7 |
| Zinkferit (S) / PANI | 20 | 82,3 | 93,1 | 95,6 | 0,2 | 2,3 | 6,0 |
| Zinkferit (S) / PANI | 25 | 14,3 | 43,3 | 45,2 | 0,1 | 1,5 | 4,7 |
| Worlée Dur 46 | 0 | 137,0 | 133,3 | 102,7 | 68,7 | 90,3 | 68,1 |

Tabulka 25: Změny lesky v průběhu času namění ve zkušebních nátěrech obsahujících pigment zinkferitu (syntetizovaného z hematitu) a práškové směsi tohoto pigmentu s vodivým polymerem (PANI, PPDA), DFT v rozmezí $60 \pm 10 \mu\text{m}$

| Pigment | OKP [%] | 1. den měření | | | 60. den měření | | |
|----------------------|---------|---------------|-------|-------|----------------|------|------|
| | | 20° | 60° | 85° | 20° | 60° | 85° |
| Zinkferit (H) | 5 | 47,6 | 82,2 | 85,8 | 46,0 | 81,5 | 82,5 |
| Zinkferit (H) | 10 | 54,8 | 81,3 | 84,1 | 55,9 | 82,1 | 80,6 |
| Zinkferit (H) | 20 | 29,4 | 62,4 | 63,8 | 33,5 | 66,1 | 65,7 |
| Zinkferit (H) | 25 | 15,4 | 44,7 | 47,8 | 23,9 | 54,9 | 55,2 |
| Zinkferit (H) / PPDA | 5 | 54,1 | 84,1 | 76,3 | 45,5 | 79,4 | 71,0 |
| Zinkferit (H) / PPDA | 10 | 57,6 | 79,6 | 79,2 | 57,8 | 79,5 | 75,6 |
| Zinkferit (H) / PPDA | 20 | 47,9 | 73,5 | 73,5 | 51,7 | 75,5 | 74,2 |
| Zinkferit (H) / PPDA | 25 | 43,3 | 74,2 | 72,7 | 43,8 | 76,1 | 76,6 |
| Zinkferit (H) / PANI | 5 | 44,2 | 75,5 | 75,7 | 0,3 | 2,2 | 6,0 |
| Zinkferit (H) / PANI | 10 | 33,5 | 69,2 | 70,7 | 0,2 | 1,9 | 6,1 |
| Zinkferit (H) / PANI | 20 | 29,5 | 60,8 | 61,5 | 1,4 | 12,7 | 27,1 |
| Zinkferit (H) / PANI | 25 | 9,7 | 36,4 | 37,7 | 5,4 | 25,5 | 26,4 |
| Worlée Dur 46 | 0 | 137,0 | 133,3 | 102,7 | 68,7 | 90,3 | 68,1 |

Výsledky zkoušek na skleněném panelu

V této kapitole se nachází výsledky dalších zkoušek, které byly stanoveny na skleněných panelech opatřených nátěrovým filmem. Jedná se o Bucholtzovu vrypovou zkoušku, kde se stanovuje odolnosti vůči vtisku; MEK test, který je spojen s odolností povlaku k rozpouštědlu methylethylketonu a nakonec je zde uvedena hodnota přilnavosti jednotlivých nátěrových povlaků o změřené tloušťce.

U MEK testu je udáván počet dvojtahů a doba potřebná pro úplné odstranění povlaku - stupně 0. Jeden dvojtah se rovná jedné sekundě. Pro nátěr nepigmentované pryskyřice byl určen stupeň 2 po prvních 50 dvojtazích.

Tabulka 26: Výsledky doplňujících zkoušek na skleněném panelu pro standardní nátěry

| Pigment | OKP [%] | Tloušťka [μm] | Přilnavost [St.] | MEK test [Dvojtah] | Odolnost proti vtisku [St.] |
|-----------------|---------|----------------------------|------------------|--------------------|-----------------------------|
| Chroman | 10 | 30 | 0 | 14 | <50 |
| ZnO | 10 | 40 | 5 | 37 | 71 |
| Plastorit Super | 10 | 50 | 1 | 36 | <50 |
| Spekularit | 10 | 10 | 0 | 26 | <50 |
| Worlée Dur 46 | 0 | 40 | 1 | 97 | 53 |

Tabulka 27: Výsledky doplňujících zkoušek na skleněném panelu pro nátěrové filmy obsahující pigment zinkferit (syntetizovaný ze spekularitu) a práškové směsi tohoto pigmentu s vodivým polymerem (PANI, PPDA)

| Pigment | OKP [%] | Tloušťka [μm] | Přilnavost [St.] | MEK test [Dvojtah] | Odolnost proti vtisku [St.] |
|----------------------|---------|----------------------------|------------------|--------------------|-----------------------------|
| Zinkferit (S) | 5 | 60 | 5 | 37 | 63 |
| Zinkferit (S) | 10 | 50 | 1 | 21 | 59 |
| Zinkferit (S) | 20 | 40 | 0 | 4 | <50 |
| Zinkferit (S) | 25 | 10 | 0 | 18 | <50 |
| Zinkferit (S) / PPDA | 5 | 40 | 0 | 48 | <50 |
| Zinkferit (S) / PPDA | 10 | 50 | 2 | 50 | <50 |
| Zinkferit (S) / PPDA | 20 | 50 | 0 | 31 | <50 |
| Zinkferit (S) / PPDA | 25 | 40 | 0 | 32 | 71 |
| Zinkferit (S) / PANI | 5 | 40 | 0 | 30 | 50 |
| Zinkferit (S) / PANI | 10 | 40 | 0 | 35 | <50 |
| Zinkferit (S) / PANI | 20 | 40 | 0 | 30 | 63 |
| Zinkferit (S) / PANI | 25 | 40 | 0 | 36 | 50 |
| Worlée Dur 46 | 0 | 40 | 1 | 97 | 53 |

Tabulka 28: Výsledky doplňujících zkoušek na skleněném panelu pro nátěrové filmy obsahující pigment zinkferitu (syntetizovaný z hematitu) a práškové směsi tohoto pigmentu s vodivým polymerem (PANI, PPDA)

| Pigment | OKP [%] | Tloušťka [μm] | Přilnavost [St.] | MEK test [Dvojtah] | Odolnost proti vtisku [St.] |
|----------------------|---------|----------------------------|------------------|--------------------|-----------------------------|
| Zinkferit (H) | 5 | 40 | 0 | 28 | 87 |
| Zinkferit (H) | 10 | 40 | 3 | 22 | <50 |
| Zinkferit (H) | 20 | 40 | 5 | 35 | <50 |
| Zinkferit (H) | 25 | 40 | 3 | 44 | <50 |
| Zinkferit (H) / PPDA | 5 | 30 | 5 | 47 | 71 |
| Zinkferit (H) / PPDA | 10 | 40 | 0 | 82 | 250 |
| Zinkferit (H) / PPDA | 20 | 40 | 2 | 27 | 56 |
| Zinkferit (H) / PPDA | 25 | 30 | 5 | 40 | 53 |
| Zinkferit (H) / PANI | 5 | 30 | 5 | 44 | <50 |
| Zinkferit (H) / PANI | 10 | 30 | 0 | 46 | 63 |
| Zinkferit (H) / PANI | 20 | 40 | 0 | 39 | 56 |
| Zinkferit (H) / PANI | 25 | 40 | 0 | 37 | 50 |
| Worlée Dur 46 | 0 | 40 | 1 | 97 | 53 |

Výsledky naměřeného pH a měrné elektrické vodivosti

Měření pH a měrné elektrické vodivosti vodných výluhů volných nátěrových filmů a práškových výluhů bylo vždy po 7 dnech po dobu bylo provedeno u 10% suspenzí. Výsledky pH jsou uvedeny v tabulce 29 - 33 a měrné elektrické vodivosti potom v tabulce 34 - 38.

Po 4 týdnech byly tyto výluhy zfiltrány a byl do nich vložen kovový panel o známé hmotnosti, délce a šířce. Tento ocelový panel byl po 14 dnech vyjmut, proměřen a opět bylo změřeno pH a měrná elektrická vodivost.

Tabulka 29: Výsledky měření pH proměřených vod

| Voda | pH \pm 0,05 | | | | |
|--------------------|---------------|----------|----------|----------|-----------------|
| | 1. týden | 2. týden | 3. týden | 4. týden | Po vyjmutí kovu |
| Redestilovaná voda | 8,32 | 8,17 | 8,14 | 7,50 | 7,55 |
| Destilovaná voda | 9,08 | 8,36 | 7,89 | 7,50 | 8,08 |
| Kohoutková voda | 7,72 | 7,43 | 7,26 | 6,88 | 6,69 |

Tabulka 30: Výsledky měření pH pro jednotlivé srovnávací nátěrové filmy

| Nátěrový film | OKP [%] | pH \pm 0,05 | | | | |
|-----------------|---------|---------------|----------|----------|----------|-----------------|
| | | 1. týden | 2. týden | 3. týden | 4. týden | Po vyjmutí kovu |
| Chroman | 10 | 6,72 | 6,53 | 6,42 | 6,31 | 6,33 |
| ZnO | 10 | 6,74 | 6,51 | 6,10 | 5,98 | 5,78 |
| Plastorit Super | 10 | 7,41 | 7,06 | 6,99 | 5,55 | 5,90 |
| Spekularit | 10 | 6,66 | 6,70 | 7,12 | 7,32 | 5,83 |
| Worlée Dur 46 | 0 | 3,59 | 3,44 | 2,35 | 2,04 | 1,33 |

Tabulka 31: Výsledné měření pH pro vodné výluhy NF obsahujících pigment zinkferitu (syntetizovaného ze spekularitu) a práškové směsi tohoto pigmentu s vodivým polymerem (PANI, PPDA)

| Nátěrový film | OKP [%] | pH \pm 0,05 | | | | |
|----------------------|---------|---------------|----------|----------|----------|-----------------|
| | | 1. týden | 2. týden | 3. týden | 4. týden | Po vyjmutí kovu |
| Zinkferit (S) | 5 | 4,85 | 6,77 | 6,67 | 6,10 | 6,28 |
| Zinkferit (S) | 10 | 5,25 | 6,91 | 6,73 | 6,37 | 6,30 |
| Zinkferit (S) | 20 | 9,47 | 6,99 | 7,15 | 6,98 | 6,36 |
| Zinkferit (S) | 25 | 9,43 | 7,85 | 7,33 | 7,11 | 6,38 |
| Zinkferit (S) / PPDA | 5 | 3,11 | 2,86 | 3,19 | 3,36 | 6,04 |
| Zinkferit (S) / PPDA | 10 | 3,09 | 3,50 | 3,62 | 3,88 | 5,99 |
| Zinkferit (S) / PPDA | 20 | 3,48 | 4,24 | 4,39 | 4,54 | 3,90 |
| Zinkferit (S) / PPDA | 25 | 4,25 | 4,97 | 5,66 | 5,93 | 5,14 |
| Zinkferit (S) / PANI | 5 | 5,63 | 3,29 | 4,92 | 4,31 | 5,53 |
| Zinkferit (S) / PANI | 10 | 5,75 | 4,70 | 5,21 | 5,15 | 3,03 |
| Zinkferit (S) / PANI | 20 | 5,92 | 5,15 | 5,27 | 5,49 | 5,05 |
| Zinkferit (S) / PANI | 25 | 5,96 | 5,35 | 5,48 | 5,78 | 5,29 |
| Worlée Dur 46 | 0 | 3,59 | 3,44 | 2,35 | 2,04 | 1,33 |

Tabulka 32: Výsledky měření pH volných vodných výluhů NF obsahujících pigment zinkferitu (syntetizovaného z hematitu) a práškové směsi tohoto pigmentu s vodivým polymerem (PANI, PPDA)

| Nátěrový film | OKP [%] | pH \pm 0,05 | | | | |
|----------------------|---------|---------------|----------|----------|----------|-----------------|
| | | 1. týden | 2. týden | 3. týden | 4. týden | Po vyjmutí kovu |
| Zinkferit (H) | 5 | 5,75 | 5,48 | 5,27 | 5,11 | 3,83 |
| Zinkferit (H) | 10 | 4,38 | 4,45 | 4,60 | 4,56 | 3,07 |
| Zinkferit (H) | 20 | 4,42 | 4,59 | 4,66 | 4,73 | 5,14 |
| Zinkferit (H) | 25 | 4,56 | 4,65 | 4,76 | 4,67 | 3,88 |
| Zinkferit (H) / PPDA | 5 | 2,34 | 2,53 | 2,88 | 3,02 | 5,14 |
| Zinkferit (H) / PPDA | 10 | 2,52 | 2,66 | 2,88 | 3,03 | 5,37 |
| Zinkferit (H) / PPDA | 20 | 2,64 | 3,21 | 3,30 | 3,55 | 5,56 |
| Zinkferit (H) / PPDA | 25 | 2,85 | 3,29 | 3,44 | 3,82 | 5,62 |
| Zinkferit (H) / PANI | 5 | 2,78 | 3,37 | 3,47 | 3,72 | 3,18 |
| Zinkferit (H) / PANI | 10 | 2,93 | 3,34 | 3,51 | 3,62 | 5,10 |
| Zinkferit (H) / PANI | 20 | 2,44 | 2,91 | 3,02 | 3,24 | 5,12 |
| Zinkferit (H) / PANI | 25 | 2,56 | 3,07 | 3,17 | 3,40 | 5,31 |
| Worlée Dur 46 | 0 | 3,59 | 3,44 | 2,35 | 2,04 | 1,33 |

Tabulka 33: Výsledky měření pH jednotlivých práškových výluhů antikorozních pigmentů

| Pigment | pH ± 0,05 | | | | |
|-----------------|-----------|----------|----------|----------|-----------------|
| | 1. týden | 2. týden | 3. týden | 4. týden | Po vyjmutí kovu |
| ZnO | 7,35 | 5,45 | 5,75 | 6,21 | 5,58 |
| Chroman | 6,82 | 6,69 | 7,48 | 7,26 | 9,41 |
| Zn (S) | 10,70 | 10,61 | 9,44 | 8,52 | 7,91 |
| Zn (H) | 8,17 | 6,94 | 7,87 | 7,18 | 7,71 |
| Plastorit Super | 8,04 | 5,72 | 5,67 | 7,12 | 8,25 |
| Spekularit | 5,50 | 8,59 | 6,06 | 5,54 | 5,39 |
| PPDA | 1,76 | 1,57 | 2,17 | 2,22 | 4,12 |
| PANI | 1,65 | 1,55 | 2,17 | 2,25 | 4,51 |

Tabulka 34: Výsledky měrné elektrické vodivosti proměřených jednotlivých vod

| Voda | Měrná elektrická vodivost [$\mu\text{S}/\text{cm}$] | | | | |
|--------------------|---|----------|----------|----------|-----------------|
| | 1. týden | 2. týden | 3. týden | 4. týden | Po vyjmutí kovu |
| Redestilovaná voda | 8 | 6 | 5 | 4 | 11 |
| Destilovaná voda | 19 | 19 | 20 | 21 | 123 |
| Kohoutková voda | 1634 | 1659 | 1678 | 1681 | 1560 |

Tabulka 35: Výsledky měření měrné elektrické pro jednotlivé srovnávací nátěrové filmy

| Nátěrový film | OKP [%] | Měrná elektrická vodivost [$\mu\text{S}/\text{cm}$] | | | | |
|-----------------|---------|---|----------|----------|----------|-----------------|
| | | 1. týden | 2. týden | 3. týden | 4. týden | Po vyjmutí kovu |
| Chroman | 10 | 45 | 270 | 1637 | 1649 | 1931 |
| ZnO | 10 | 19 | 33 | 142 | 179 | 219 |
| Plastorit Super | 10 | 90 | 87 | 73 | 61 | 114 |
| Spekularit | 10 | 56 | 118 | 127 | 157 | 205 |
| Worlée Dur 46 | 0 | 40 | 43 | 47 | 52 | 145 |

Tabulka 36: Výsledky měření měrné elektrické vodivosti pro vodné výluhy NH obsahujících pigment zinkferitu (syntetizovaného ze spekularitu) a práškové směsi tohoto pigmentu s vodivým polymerem (PANI, PPDA)

| Nátěrový film | OKP [%] | Měrná elektrická vodivost [$\mu\text{S}/\text{cm}$] | | | | |
|----------------------|---------|---|----------|----------|----------|-----------------|
| | | 1. týden | 2. týden | 3. týden | 4. týden | Po vyjmutí kovu |
| Zinkferit (S) | 5 | 15 | 50 | 53 | 129 | 224 |
| Zinkferit (S) | 10 | 88 | 193 | 224 | 240 | 299 |
| Zinkferit (S) | 20 | 1 | 275 | 319 | 455 | 383 |
| Zinkferit (S) | 25 | 38 | 335 | 373 | 417 | 284 |
| Zinkferit (S) / PPDA | 5 | 55 | 87 | 519 | 474 | 197 |
| Zinkferit (S) / PPDA | 10 | 20 | 152 | 347 | 723 | 212 |
| Zinkferit (S) / PPDA | 20 | 200 | 382 | 423 | 445 | 696 |
| Zinkferit (S) / PPDA | 25 | 85 | 133 | 193 | 250 | 385 |
| Zinkferit (S) / PANI | 5 | 93 | 103 | 108 | 113 | 106 |
| Zinkferit (S) / PANI | 10 | 83 | 94 | 139 | 145 | 825 |
| Zinkferit (S) / PANI | 20 | 66 | 98 | 196 | 208 | 187 |
| Zinkferit (S) / PANI | 25 | 92 | 185 | 191 | 202 | 165 |
| Worlée Dur 46 | 0 | 40 | 43 | 47 | 52 | 145 |

Tabulka 37: Výsledky měření měrné elektrické vodivosti pro vodné výluhy NH obsahujících pigment zinkferitu (syntetizovaného z hematitu) a práškové směsi tohoto pigmentu s vodivým polymerem (PANI, PPDA)

| Nátěrový film | OKP [%] | Měrná elektrická vodivost [$\mu\text{S}/\text{cm}$] | | | | |
|----------------------|---------|---|----------|----------|----------|-----------------|
| | | 1. týden | 2. týden | 3. týden | 4. týden | Po vyjmutí kovu |
| Zinkferit (H) | 5 | 42 | 36 | 34 | 27 | 213 |
| Zinkferit (H) | 10 | 43 | 39 | 34 | 29 | 698 |
| Zinkferit (H) | 20 | 49 | 46 | 39 | 34 | 63 |
| Zinkferit (H) | 25 | 51 | 47 | 44 | 39 | 137 |
| Zinkferit (H) / PPDA | 5 | 721 | 1292 | 1372 | 1441 | 277 |
| Zinkferit (H) / PPDA | 10 | 537 | 740 | 988 | 1097 | 144 |
| Zinkferit (H) / PPDA | 20 | 119 | 198 | 212 | 213 | 59 |
| Zinkferit (H) / PPDA | 25 | 95 | 163 | 164 | 166 | 57 |
| Zinkferit (H) / PANI | 5 | 58 | 147 | 174 | 193 | 148 |
| Zinkferit (H) / PANI | 10 | 109 | 207 | 213 | 248 | 727 |
| Zinkferit (H) / PANI | 20 | 100 | 143 | 212 | 377 | 212 |
| Zinkferit (H) / PANI | 25 | 104 | 267 | 304 | 327 | 150 |
| Worlée Dur 46 | 0 | 40 | 43 | 47 | 52 | 145 |

Tabulka 38: Výsledky měření měrné elektrické vodivosti jednotlivých práškových výluhů antikorozních pigmentů

| Pigment | Měrná elektrická vodivost [$\mu\text{S}/\text{cm}$] | | | | |
|-----------------|---|----------|----------|----------|-----------------|
| | 1. týden | 2. týden | 3. týden | 4. týden | Po vyjmutí kovu |
| ZnO | 35 | 42 | 48 | 53 | 142 |
| Chroman | 383 | 525 | 566 | 583 | 909 |
| Zn (S) | 4 000 | 3 000 | 370 | 260 | 528 |
| Zn (H) | 28 | 31 | 35 | 37 | 99 |
| Plastorit Super | 139 | 268 | 277 | 292 | 605 |
| Spekularit | 86 | 188 | 194 | 324 | 207 |
| PPDA | 7 000 | 9 000 | 12 000 | 12 000 | 5 000 |
| PANI | 6 000 | 12 000 | 13 000 | 15 000 | 4 800 |

Výsledky fyzikálně - mechanických zkoušek

V této části jsou uvedeny výsledky nepřímých korozních zkoušek, tedy výsledky stanovení odolnosti nátěrové hmoty vůči ohybu přes válcové trny, hloubení na Erichsonově přístroji, úder z rubu i lícu, přilnavost (adheze) společně s hodnotou OKP a tloušťkou jednotlivých nátěrů. Nakonec je zde uvedena i celková fyzikálně - mechanická odolnost, tabulka 39 - 41.

Tabulka 39: Výsledky fyzikálně - chemických zkoušek srovnávacích nátěrových filmů

| Pigment | OKP [%] | Tloušťka [μm] | Ohyb [mm] | Hloubení [mm] | Úder | | Přilnavost [St.] | Celková odolnost |
|-----------------|---------|----------------------------|-----------|---------------|----------|----------|------------------|------------------|
| | | | | | Rub [cm] | Líc [cm] | | |
| Chroman | 10 | 102 | <4 | >10 | <40 | >40 | 0 | 63 |
| ZnO | 10 | 107 | <25 | 2,19 | <20 | <20 | 1 | 31 |
| Plastorit Super | 10 | 104 | <4 | >10 | >100 | >100 | 1 | 98 |
| Spekularit | 10 | 80 | <4 | >10 | >100 | >100 | 0 | 100 |
| Worlée Dur 46 | 0 | 62 | <4 | >10 | >100 | >100 | 0 | 100 |

Tabulka 40: Výsledky fyzikálně - mechanických testů odolnosti nátěrových povlaků obsahujících pigment zinkferitu (syntetizovaného ze spekularitu) a práškové směsi tohoto pigmentu s vodivým polymerem (PANI, PPDA)

| Pigment | OKP [%] | Tloušťka [μm] | Ohyb [mm] | Hloubení [mm] | Úder | | Přilnavost [St.] | Celková odolnost |
|----------------------|---------|---------------|-----------|---------------|----------|----------|------------------|------------------|
| | | | | | Rub [cm] | Líc [cm] | | |
| Zinkferit (S) | 5 | 58 | <4 | >10 | >100 | >100 | 0 | 100 |
| Zinkferit (S) | 10 | 66 | <4 | >10 | >100 | >100 | 0 | 100 |
| Zinkferit (S) | 20 | 70 | <4 | >10 | >100 | >100 | 0 | 100 |
| Zinkferit (S) | 25 | 73 | <4 | 9,21 | >100 | >100 | 0 | 99 |
| Zinkferit (S) / PPDA | 5 | 69 | <4 | >10 | >100 | >100 | 0 | 100 |
| Zinkferit (S) / PPDA | 10 | 72 | <4 | >10 | <100 | >100 | 0 | 99 |
| Zinkferit (S) / PPDA | 20 | 73 | <4 | >10 | >100 | >100 | 0 | 100 |
| Zinkferit (S) / PPDA | 25 | 69 | <4 | >10 | <100 | >100 | 0 | 99 |
| Zinkferit (S) / PANI | 5 | 56 | <4 | >10 | >100 | >100 | 0 | 100 |
| Zinkferit (S) / PANI | 10 | 61 | <4 | >10 | <100 | >100 | 0 | 99 |
| Zinkferit (S) / PANI | 20 | 56 | <4 | >10 | >100 | >100 | 0 | 100 |
| Zinkferit (S) / PANI | 25 | 60 | <4 | >10 | <80 | >80 | 0 | 96 |
| Worlée Dur 46 | 0 | 62 | <4 | >10 | >100 | >100 | 0 | 100 |

Tabulka 41: Výsledky fyzikálně - mechanických testů odolnosti nátěrových povlaků obsahujících pigment zinkferitu (syntetizovaného z hematitu) a práškové směsi tohoto pigmentu s vodivým polymerem (PANI, PPDA)

| Pigment | OKP [%] | Tloušťka [μm] | Ohyb | Hloubení | Úder | | Přilnavost [St.] | Celková odolnost |
|----------------------|---------|---------------|------|----------|----------|----------|------------------|------------------|
| | | | [mm] | [mm] | Rub [cm] | Líc [cm] | | |
| Zinkferit (H) | 5 | 60 | <4 | >10 | >100 | >100 | 0 | 100 |
| Zinkferit (H) | 10 | 63 | <4 | >10 | >100 | >100 | 1 | 98 |
| Zinkferit (H) | 20 | 62 | <4 | >10 | >70 | >70 | 1 | 89 |
| Zinkferit (H) | 25 | 60 | <4 | >10 | <80 | >80 | 1 | 94 |
| Zinkferit (H) / PPDA | 5 | 71 | <4 | >10 | <100 | >100 | 0 | 99 |
| Zinkferit (H) / PPDA | 10 | 74 | <4 | >10 | >100 | >100 | 0 | 100 |
| Zinkferit (H) / PPDA | 20 | 62 | <4 | >10 | >80 | >80 | 0 | 98 |
| Zinkferit (H) / PPDA | 25 | 58 | <4 | >10 | <100 | >100 | 0 | 99 |
| Zinkferit (H) / PANI | 5 | 63 | <4 | >10 | >100 | >100 | 0 | 100 |
| Zinkferit (H) / PANI | 10 | 65 | <4 | >10 | >100 | >100 | 0 | 100 |
| Zinkferit (H) / PANI | 20 | 60 | <4 | >10 | >100 | >100 | 0 | 100 |
| Zinkferit (H) / PANI | 25 | 69 | <4 | 9,92 | <100 | >100 | 1 | 97 |
| Worlée Dur 46 | 0 | 62 | <4 | >10 | >100 | >100 | 0 | 100 |

3.3 Vyhodnocení odolnosti nátěrových povlaků s využitím přímých korozních zkoušek

Tato část se vztahuje k měřením hmotnostních úbytků a zrychleným korozním zkouškám. Zrychlené korozní zkoušky probíhaly v komoře neutrální solné mlhy po dobu 1344 h, v komoře 100% relativní vlhkosti s obsahem SO₂, 1008 h. Výsledky cyklické zkoušky jsou zde také zahrnuty.

Výsledky korozního působení na nátěrové filmy v kondenzační komoře s SO₂ mlhou.

Expozice testovaných nátěrů v této atmosféře byla 1008 h.

Tabulka 42: Výsledky zrychlené korozní zkoušky v SO₂ komoře po 1008 h pro standardy, DFT v rozmezí 100 ± 30 μm

| Pigment | OKP [%] | Před vložení do louhu | | | | Po odstranění nátěru | | | Celková účinnost [%] |
|-----------------|---------|-----------------------|----------------|---------------|------------------|----------------------|--------------------|--------------------|----------------------|
| | | Vzhled řezu [ASTM] | Puchýře | | Přilnavost [St.] | Vzhled řezu [ASTM] | Koroze v ploše [%] | Koroze v řezu [mm] | |
| | | | v ploše [ASTM] | v řezu [ASTM] | | | | | |
| Chroman | 10 | 1 | 2F | 4F | 1 | 2 | 0,01 | 2,6 | 76 |
| ZnO | 10 | 2 | 2F | 4M | 1 | 1 | 0,01 | 1,4 | 71 |
| Plastorit Super | 10 | 1 | 2F | 4M | 1 | 4a | 0,01 | 2,6 | 69 |
| Spekularit | 10 | 2 | 2F | 4M | 1 | 3a | 16 | 2,3 | 55 |
| Worlée Dur 46 | 0 | 2 | 2M | 4M | 1 | 2 | 33 | 2,3 | 47 |

Tabulka 43: Výsledky zrychlené korozní zkoušky v SO₂ komoře po expozici 1008 h pro nátěrových povlaků obsahujících pigment zinkferitu (syntetizovaný ze spekularitu) a práškové směsi tohoto pigmentu s vodivým polymerem (PANI, PPDA), DFT v rozmezí 100 ± 10 μm

| Pigment | OKP [%] | Před vložením do louhu | | | | Po odstranění nátěru | | | Celková účinnost [%] |
|----------------------|---------|------------------------|----------------|---------------|------------------|----------------------|--------------------|--------------------|----------------------|
| | | Vzhled řezu [ASTM] | Puchýře | | Přilnavost [St.] | Vzhled řezu [ASTM] | Koroze v ploše [%] | Koroze v řezu [mm] | |
| | | | v ploše [ASTM] | v řezu [ASTM] | | | | | |
| Zinkferit (S) | 5 | 1 | 0 | 6F | 1 | 4a | 3 | 3,4 | 74 |
| Zinkferit (S) | 10 | 2 | 0 | 4F | 1 | 4a | 10 | 3,4 | 70 |
| Zinkferit (S) | 20 | 2 | 6F | 6M | 1 | 2 | 50 | 2,1 | 56 |
| Zinkferit (S) | 25 | 2 | 4F | 4M | 1 | 1 | 50 | 2,0 | 55 |
| Zinkferit (S) / PPDA | 5 | 2 | 0 | 4M | 1 | 3b | 3 | 2,8 | 67 |
| Zinkferit (S) / PPDA | 10 | 2 | 0 | 4F | 1 | 3b | 1 | 2,8 | 76 |
| Zinkferit (S) / PPDA | 20 | 1 | 0 | 4F | 1 | 3b | 33 | 2,5 | 68 |
| Zinkferit (S) / PPDA | 25 | 2 | 0 | 4M | 1 | 3b | 33 | 2,9 | 61 |
| Zinkferit (S) / PANI | 5 | 2 | 0 | 4M | 1 | 4a | 1 | 2,6 | 69 |
| Zinkferit (S) / PANI | 10 | 1 | 0 | 6M | 1 | 4a | 3 | 2,3 | 70 |
| Zinkferit (S) / PANI | 20 | 2 | 0 | 4F | 1 | 4a | 16 | 1,9 | 72 |
| Zinkferit (S) / PANI | 25 | 3b | 0 | 4F | 1 | 4a | 16 | 2,3 | 70 |
| Worlée Dur 46 | 0 | 2 | 2M | 4M | 1 | 2 | 33 | 2,3 | 47 |

Tabulka 44: Výsledky zrychlené korozní zkoušky v SO₂ komoře po expozici 1008 h pro nátěrových povlaků obsahujících pigment zinkferitu (syntetizovaného z hematitu) a práškové směsi tohoto pigmentu s vodivým polymerem (PANI, PPDA), DFT v rozmezí 100 ± 10µm

| Pigment | OKP [%] | Před vložením do louhu | | | | Po odstranění nátěru | | | Celková účinnost [%] |
|----------------------|---------|------------------------|----------------|---------------|------------------|----------------------|--------------------|--------------------|----------------------|
| | | Vzhled řezu [ASTM] | Puchýře | | Přilnavost [St.] | Vzhled řezu [ASTM] | Koroze v ploše [%] | Koroze v řezu [mm] | |
| | | | v ploše [ASTM] | v řezu [ASTM] | | | | | |
| Zinkferit (H) | 5 | 2 | 2F | 4M | 1 | 2 | 0,3 | 1,6 | 65 |
| Zinkferit (H) | 10 | 2 | 2F | 4M | 1 | 2 | 3 | 2,3 | 59 |
| Zinkferit (H) | 20 | 3b | 2F | 4M | 1 | 3a | 10 | 3,3 | 55 |
| Zinkferit (H) | 25 | 3b | 2F | 4M | 1 | 3a | 10 | 3,1 | 55 |
| Zinkferit (H) / PPDA | 5 | 1 | 2F | 4F | 1 | 2 | 1 | 2,1 | 68 |
| Zinkferit (H) / PPDA | 10 | 1 | 2F | 4M | 1 | 2 | 1 | 2,9 | 63 |
| Zinkferit (H) / PPDA | 20 | 2 | 2F | 4M | 1 | 2 | 3 | 1,8 | 59 |
| Zinkferit (H) / PPDA | 25 | 3a | 2F | 4MD | 1 | 2 | 16 | 2,4 | 51 |
| Zinkferit (H) / PANI | 5 | 2 | 2F | 4M | 1 | 3b | 0,3 | 2,1 | 65 |
| Zinkferit (H) / PANI | 10 | 1 | 2F | 6M | 1 | 3a | 0,1 | 1,6 | 70 |
| Zinkferit (H) / PANI | 20 | 1 | 2F | 6M | 1 | 3a | 3 | 2,5 | 62 |
| Zinkferit (H) / PANI | 25 | 2 | 2F | 4M | 1 | 3b | 3 | 1,9 | 65 |
| Worlée Dur 46 | 0 | 2 | 2M | 4M | 1 | 2 | 33 | 2,3 | 47 |

Výsledky zrychlené korozní zkoušky nátěrových filmů po expozici v kondenzační komoře se solnou mlhou po dobu 1344 h.

Tabulka 45: Výsledky po expozici 1344 h v solné komoře pro srovnávací nátěry s DFT v rozmezí $100 \pm 30 \mu\text{m}$

| Pigment | OKP [%] | Před vložením do louhu | | | | Po odstranění nátěru | | | Celková účinnost [%] |
|-----------------|---------|------------------------|----------------|---------------|------------------|----------------------|--------------------|--------------------|----------------------|
| | | Vzhled řezu [ASTM] | Puchýře | | Přilnavost [St.] | Vzhled řezu [ASTM] | Koroze v ploše [%] | Koroze v řezu [mm] | |
| | | | v ploše [ASTM] | v řezu [ASTM] | | | | | |
| Chroman | 10 | 3a | 8F | 2F | 0 | 3a | 0,01 | 5,5 | 78 |
| ZnO | 10 | 2 | 8F | 2MD | 1 | 3a | 0,01 | 6,9 | 64 |
| Plastorit Super | 10 | 2 | 2MD | 2M | 5 | 2 | 0,03 | 3,9 | 38 |
| Spekularit | 10 | 3b | 4MD | 2F | 5 | 2 | 33 | 3,4 | 29 |
| Worlée Dur 46 | 0 | 3a | 2F | 2D | 4 | 3a | 3 | 7,8 | 34 |

Tabulka 46: Výsledky po expozici 1344 h v solné komoře pro nátěry obsahujících pigment zinkferitu (syntetizovaného ze spekularitu) a práškové směsi tohoto pigmentu s vodivým polymerem (PANI, PPDA), DFT v rozmezí $100 \pm 10 \mu\text{m}$

| Pigment | OKP [%] | Před vložením do louhu | | | | Po odstranění nátěru | | | Celková účinnost [%] |
|----------------------|---------|------------------------|----------------|---------------|------------------|----------------------|--------------------|--------------------|----------------------|
| | | Vzhled řezu [ASTM] | Puchýře | | Přilnavost [St.] | Vzhled řezu [ASTM] | Koroze v ploše [%] | Koroze v řezu [mm] | |
| | | | v ploše [ASTM] | v řezu [ASTM] | | | | | |
| Zinkferit (S) | 5 | 4b | 2M | 2D | 0 | 3b | 3 | 8,5 | 42 |
| Zinkferit (S) | 10 | 4b | 4F | 2F | 1 | 4a | 10 | 7,8 | 58 |
| Zinkferit (S) | 20 | 4b | 4F | 2F | 1 | 4b | 16 | 8,1 | 56 |
| Zinkferit (S) | 25 | 4b | 4F | 2M | 4 | 3b | 3 | 6,3 | 44 |
| Zinkferit (S) / PPDA | 5 | 5 | 2D | 0 | 5 | 4b | 10 | 14,1 | 30 |
| Zinkferit (S) / PPDA | 10 | 5 | 2M | 4F | 5 | 4b | 3 | 10,3 | 34 |
| Zinkferit (S) / PPDA | 20 | 5 | 2M | 2M | 5 | 5 | 50 | 7,5 | 20 |
| Zinkferit (S) / PPDA | 25 | 4b | 2M | 2MD | 4 | 3b | 33 | 10,3 | 20 |
| Zinkferit (S) / PANI | 5 | 2 | 4MD | 0 | 5 | 4a | 0,1 | 6,9 | 47 |
| Zinkferit (S) / PANI | 10 | 4b | 0 | 2M | 5 | 3b | 0,03 | 8,3 | 50 |
| Zinkferit (S) / PANI | 20 | 4b | 2F | 2M | 5 | 4a | 0,01 | 10,6 | 42 |
| Zinkferit (S) / PANI | 25 | 4b | 4F | 2MD | 4 | 3a | 0,01 | 10,0 | 46 |
| Worlée Dur 46 | 0 | 3a | 2F | 2D | 4 | 3a | 3 | 7,8 | 34 |

Tabulka 47: Výsledky po expozici 1344 h v solné komoře pro nátěry obsahujících pigment zinkferitu (syntetizovaného z hematitu) a práškové směsi tohoto pigmentu s vodivým polymerem (PANI, PPDA), DFT v rozmezí $100 \pm 10 \mu\text{m}$

| Pigment | OKP [%] | Před vložením do louhu | | | | Po odstranění nátěru | | | Celková účinnost [%] |
|----------------------|---------|------------------------|----------------|---------------|------------------|----------------------|--------------------|--------------------|----------------------|
| | | Vzhled řezu [ASTM] | Puchýře | | Přilnavost [St.] | Vzhled řezu [ASTM] | Koroze v ploše [%] | Koroze v řezu [mm] | |
| | | | v ploše [ASTM] | v řezu [ASTM] | | | | | |
| Zinkferit (H) | 5 | 4a | 4D | 2F | 5 | 1 | 16 | 3,0 | 30 |
| Zinkferit (H) | 10 | 3b | 4MD | 2D | 4 | 4b | 10 | 10,5 | 23 |
| Zinkferit (H) | 20 | 3b | 2MD | 2D | 4 | 3b | 16 | 8,8 | 20 |
| Zinkferit (H) | 25 | 3b | 2M | 2D | 5 | 4b | 10 | 11,1 | 18 |
| Zinkferit (H) / PPDA | 5 | 5 | 2MD | 2M | 5 | 5 | 33 | 7,0 | 18 |
| Zinkferit (H) / PPDA | 10 | 5 | 2D | 2MD | 5 | 5 | 50 | 7,4 | 8 |
| Zinkferit (H) / PPDA | 20 | 5 | 2MD | 2D | 4 | 4b | 1 | 7,9 | 24 |
| Zinkferit (H) / PPDA | 25 | 5 | 2MD | 2MD | 5 | 5 | 0,3 | 12,4 | 18 |
| Zinkferit (H) / PANI | 5 | 4b | 2MD | 2F | 4 | 4b | 1 | 8,4 | 36 |
| Zinkferit (H) / PANI | 10 | 3b | 4F | 2F | 5 | 3b | 1 | 5,3 | 46 |
| Zinkferit (H) / PANI | 20 | 5 | 2M | 2F | 4 | 5 | 3 | 14,5 | 36 |
| Zinkferit (H) / PANI | 25 | 5 | 2D | 2D | 5 | 5 | 1 | 8,0 | 18 |
| Worlée Dur 46 | 0 | 3a | 2F | 2D | 4 | 3a | 3 | 7,8 | 34 |

Výsledky pro cyklickou zkoušku

Tato zkouška probíhala na základě střídajících se teplot. Byly pro ni použity ocelové panely s jednotlivými nátěry, které byly po expozici v kondenzační komoře 100% relativní vlhkosti po dobu 1992 h. Trvala 696 h a podrobena byla 30 cyklům.

Tabulka 48: Výsledky cyklické zkoušky pro stánsradní nátěry, DFT v rozmezí $100 \pm 30 \mu\text{m}$

| Pigment | OKP [%] | Před vložením do louhu | | | | Po odstranění nátěru | | | Celková účinnost [%] |
|-----------------|---------|------------------------|----------------|---------------|------------------|----------------------|--------------------|--------------------|----------------------|
| | | Vzhled řezu [ASTM] | Puchýře | | Přilnavost [St.] | Vzhled řezu [ASTM] | Koroze v ploše [%] | Koroze v řezu [mm] | |
| | | | v ploše [ASTM] | v řezu [ASTM] | | | | | |
| Chroman | 10 | 3a | 2F | 6F | 0 | 3b | 0 | 6,2 | 70 |
| ZnO | 10 | 2 | 0 | 4F | 0 | 3b | 0 | 4,8 | 80 |
| Plastorit Super | 10 | 2 | 2F | 6F | 0 | 4a | 0 | 4,5 | 73 |
| Spekularit | 10 | 3b | 4F | 4M | 0 | 2 | 33 | 2,0 | 49 |
| Worlée Dur 46 | 0 | 3a | 4M | 6M | 1 | 3a | 50 | 7,5 | 29 |

Tabulka 49: Výsledky cyklické zkoušky pro zkušební nátěry s obsahem pigmentu zinkferitu (syntetizovaného ze spekularitu) a práškových směsí tohoto pigmentu s vodivým polymerem (PANI, PPDA), DFT v rozmezí $100 \pm 10 \mu\text{m}$

| Pigment | OKP [%] | Před vložením do louhu | | | | Po odstranění nátěru | | | Celková účinnost [%] |
|-----------------------|---------|------------------------|----------------|---------------|------------------|----------------------|--------------------|--------------------|----------------------|
| | | Vzhled řezu [ASTM] | Puchýře | | Přilnavost [St.] | Vzhled řezu [ASTM] | Koroze v ploše [%] | Koroze v řezu [mm] | |
| | | | v ploše [ASTM] | v řezu [ASTM] | | | | | |
| Zinkferit (S) | 5 | 2 | 4M | 4MD | 1 | 3b | 0,1 | 6,9 | 43 |
| Zinkferit (S) | 10 | 2 | 4M | 4M | 0 | 3b | 0,03 | 6,4 | 50 |
| Zinkferit (S) | 20 | 3b | 0 | 4MD | 0 | 2 | 0,01 | 2,9 | 71 |
| Zinkferit (S) | 25 | 3a | 4F | 4M | 0 | 3a | 0,01 | 4,7 | 64 |
| Zinkferit (S) / PPDA | 5 | 3a | 6F | 4MD | 1 | 4a | 50 | 6,5 | 36 |
| Zinkferit (S) / PPDA | 10 | 2 | 4F | 6M | 0 | 4b | 33 | 8,9 | 40 |
| Zinkferit (S) / PPDA | 20 | 2 | 0 | 6MD | 0 | 4b | 33 | 6,3 | 45 |
| Zinkferit (S) / PPDA | 25 | 3b | 6F | 4MD | 1 | 4b | 33 | 8,6 | 36 |
| Zinkferit (S) / PANI | 5 | 3b | 8MD | 4MD | 1 | 4b | 50 | 9,4 | 20 |
| Zinkferit (S) / PANI, | 10 | 3a | 8MD | 4M | 1 | 5 | 50 | 9,8 | 25 |
| Zinkferit (S) / PANI | 20 | 2 | 0 | 6MD | 0 | 3b | 33 | 6,3 | 45 |
| Zinkferit (S) / PANI | 25 | 3b | 0 | 4MD | 1 | 3b | 16 | 5,0 | 49 |
| Worlée Dur 46 | 0 | 3a | 4M | 6M | 1 | 3a | 50 | 7,5 | 29 |

Tabulka 50: Výsledky cyklické zkoušky pro zkušební nátěry s obsahem pigmentu zinkferitu (syntetizovaného ze spekularitu) a práškových směsí tohoto pigmentu s vodivým polymerem (PANI, PPDA), DFT v rozmezí $100 \pm 10 \mu\text{m}$

| Pigment | OKP [%] | Před vložením do louhu | | | | Po odstranění nátěru | | | Celková účinnost [%] |
|----------------------|---------|------------------------|----------------|---------------|------------------|----------------------|--------------------|--------------------|----------------------|
| | | Vzhled řezu [ASTM] | Puchýře | | Přilnavost [St.] | Vzhled řezu [ASTM] | Koroze v ploše [%] | Koroze v řezu [mm] | |
| | | | v ploše [ASTM] | v řezu [ASTM] | | | | | |
| Zinkferit (H) | 5 | 2 | 8MD | 6M | 0 | 4b | 33 | 6,6 | 31 |
| Zinkferit (H) | 10 | 2 | 8MD | 4F | 0 | 4a | 3 | 6,9 | 46 |
| Zinkferit (H) | 20 | 3b | 8MD | 4F | 0 | 4a | 3 | 7,5 | 46 |
| Zinkferit (H) | 25 | 3a | 4F | 6M | 0 | 4b | 33 | 6,9 | 43 |
| Zinkferit (H) / PPDA | 5 | 2 | 6F | 8M | 1 | 5 | 50 | 7,3 | 35 |
| Zinkferit (H) / PPDA | 10 | 3a | 6MD | 6M | 0 | 4a | 16 | 7,8 | 33 |
| Zinkferit (H) / PPDA | 20 | 2 | 6MD | 6M | 0 | 4b | 33 | 6,1 | 30 |
| Zinkferit (H) / PPDA | 25 | 3b | 8F | 4M | 0 | 4a | 16 | 5,0 | 51 |
| Zinkferit (H) / PANI | 5 | 2 | 8MD | 6M | 0 | 4a | 50 | 6,2 | 29 |
| Zinkferit (H) / PANI | 10 | 3a | 4MD | 4MD | 0 | 3b | 33 | 10,0 | 20 |
| Zinkferit (H) / PANI | 20 | 3b | 8MD | 4M | 0 | 4b | 33 | 8,2 | 28 |
| Zinkferit (H) / PANI | 25 | 3b | 8MD | 4MD | 0 | 4a | 50 | 6,5 | 23 |
| Worlée Dur 46 | 0 | 3a | 4M | 6M | 1 | 3a | 50 | 7,5 | 29 |

3.4 Komplexní hodnocení účinnosti nátěrových filmů dle přímých korozních zkoušek

Tabulka 51: Komplexní účinnost pro srovnávací povlaky

| Pigment | OKP [%] | Celková fyzikálně - mechanická odolnost [%] | Celková antikoroziční účinnost | | | Komplexní účinnost nátěru [%] |
|-----------------|---------|---|--------------------------------|------------------------|------------------|-------------------------------|
| | | | NaCl komora | SO ₂ komora | Cyklická zkouška | |
| Chroman | 10 | 63 | 78 | 76 | 70 | 72 |
| ZnO | 10 | 31 | 64 | 71 | 80 | 62 |
| Plastorit Super | 10 | 98 | 38 | 69 | 73 | 70 |
| Spekularit | 10 | 100 | 29 | 55 | 49 | 59 |
| Worlée Dur 46 | 0 | 100 | 34 | 47 | 29 | 53 |

Tabulka 52: Komplexní účinnost pro studované nátěry obsahujících pigment zinkferitu (syntetizovaného ze spekularitu) a práškové směsi tohoto pigmentu s vodivým polymerem (PANI, PPDA)

| Pigment | OKP [%] | Celková fyzikálně - mechanická odolnost [%] | Celková antikoroziční účinnost | | | Komplexní účinnost nátěru [%] |
|----------------------|---------|---|--------------------------------|---------------|---------------------|-------------------------------------|
| | | | NaCl komora | SO2 komora | Cyklická zkouška | |
| Zinkferit (S) | 5 | 100 | 42 | 74 | 43 | 65 |
| Zinkferit (S) | 10 | 100 | 58 | 70 | 50 | 70 |
| Zinkferit (S) | 20 | 100 | 56 | 56 | 71 | 71 |
| Zinkferit (S) | 25 | 99 | 44 | 55 | 64 | 66 |
| Zinkferit (S) / PPDA | 5 | 100 | 30 | 67 | 36 | 59 |
| Zinkferit (S) / PPDA | 10 | 99 | 34 | 76 | 40 | 63 |
| Zinkferit (S) / PPDA | 20 | 100 | 20 | 68 | 45 | 59 |
| Zinkferit (S) / PPDA | 25 | 99 | 20 | 61 | 36 | 54 |
| Zinkferit (S) / PANI | 5 | 100 | 47 | 69 | 20 | 59 |
| Zinkferit (S) / PANI | 10 | 99 | 50 | 70 | 25 | 61 |
| Zinkferit (S) / PANI | 20 | 100 | 42 | 72 | 45 | 65 |
| Zinkferit (S) / PANI | 25 | 96 | 46 | 70 | 49 | 66 |
| Worlée Dur 46 | 0 | 100 | 34 | 47 | 29 | 53 |

Tabulka 53: Komplexní účinnost pro studované nátěry obsahujících pigment zinkferitu (syntetizovaného z hematitu) a práškové směsi tohoto pigmentu s vodivým polymerem (PANI, PPDA)

| Pigment | OKP [%] | Celková fyzikálně - mechanická odolnost [%] | Celková antikoroziční účinnost | | | Komplexní účinnost nátěru [%] |
|----------------------|---------|---|--------------------------------|---------------------------|---------------------|-------------------------------------|
| | | | NaCl komora | SO ₂ komora | Cyklická zkouška | |
| Zinkferit (H) | 5 | 100 | 30 | 65 | 31 | 57 |
| Zinkferit (H) | 10 | 98 | 23 | 59 | 46 | 57 |
| Zinkferit (H) | 20 | 89 | 20 | 51 | 46 | 52 |
| Zinkferit (H) | 25 | 94 | 18 | 55 | 43 | 53 |
| Zinkferit (H) / PPDA | 5 | 99 | 18 | 68 | 35 | 55 |
| Zinkferit (H) / PPDA | 10 | 100 | 8 | 63 | 33 | 51 |
| Zinkferit (H) / PPDA | 20 | 98 | 24 | 59 | 30 | 53 |
| Zinkferit (H) / PPDA | 25 | 99 | 18 | 51 | 51 | 55 |
| Zinkferit (H) / PANI | 5 | 100 | 36 | 65 | 29 | 58 |
| Zinkferit (H) / PANI | 10 | 100 | 46 | 70 | 20 | 59 |
| Zinkferit (H) / PANI | 20 | 100 | 36 | 62 | 28 | 57 |
| Zinkferit (H) / PANI | 25 | 97 | 18 | 65 | 23 | 51 |
| Worlée Dur 46 | 0 | 100 | 34 | 47 | 29 | 53 |

Výsledné hodnoty korozních úbytků ocelových panelů, které byly vystaveny vodným výluhům volných nátěrových hmot

Naměřené a vypočtené hodnoty korozních úbytků jsou uvedeny v tabulce 54 - 58.

Tabulka 54: Korozní úbytky proměřené v různé vodě

| Voda | Hmotnostní změna [g] | Korozní úbytek na jednotku plochy [g/m ²] | Korozní úbytek [%] |
|--------------------|----------------------|---|--------------------|
| Redestilovaná voda | 0,0736 | 36,40 | 100,00 |
| Destilovaná voda | 0,0040 | 1,97 | 5,41 |
| Kohoutková voda | 0,0038 | 1,89 | 5,18 |

Tabulka 55: Korozní úbytky panelů ve výluzích NF standardů

| Nátěrový film | OKP [%] | Hmotnostní změna [g] | Korozní úbytek na jednotku plochy [g/m ²] | Korozní úbytek [%] |
|--------------------|---------|----------------------|---|--------------------|
| Chroman | 10 | 0,0005 | 0,25 | 0,68 |
| ZnO | 10 | 0,0004 | 0,20 | 0,54 |
| Plastorit Super | 10 | 0,0001 | 0,05 | 0,14 |
| Spekularit | 10 | 0,0002 | 0,10 | 0,28 |
| Worlée Dur 46 | 0 | 0,0001 | 0,05 | 0,14 |
| Redestilovaná voda | - | 0,0736 | 36,40 | 100,00 |

Tabulka 56: Korozní úbytky plíšků ve vodných výluzích NF obsahujících pigment zinkferitu (syntetizovaného ze spekularitu) a práškové směsi tohoto pigmentu s vodivým polymerem (PANI, PPDA)

| Nátěrový film | OKP [%] | Hmotnostní změna [g] | Korozní úbytek na jednotku plochy [g/m ²] | Korozní úbytek [%] |
|----------------------|---------|----------------------|---|--------------------|
| Zinkferit (S) | 5 | 0,0001 | 0,05 | 0,14 |
| Zinkferit (S) | 10 | 0,0001 | 0,05 | 0,14 |
| Zinkferit (S) | 20 | 0,0435 | 20,46 | 56,21 |
| Zinkferit (S) | 25 | 0,0037 | 1,85 | 5,07 |
| Zinkferit (S) / PPDA | 5 | 0,0080 | 3,99 | 10,95 |
| Zinkferit (S) / PPDA | 10 | 0,0088 | 4,37 | 12,02 |
| Zinkferit (S) / PPDA | 20 | 0,0094 | 4,65 | 12,78 |
| Zinkferit (S) / PPDA | 25 | 0,0001 | 0,05 | 0,14 |
| Zinkferit (S) / PANI | 5 | 0,0001 | 0,05 | 0,15 |
| Zinkferit (S) / PANI | 10 | 0,0009 | 0,45 | 1,23 |
| Zinkferit (S) / PANI | 20 | 0,0105 | 5,21 | 14,32 |
| Zinkferit (S) / PANI | 25 | 0,0162 | 8,03 | 22,06 |
| Redestilovaná voda | - | 0,0736 | 36,40 | 100,00 |

Tabulka 57: Korozní úbytky plíškové vodných výluzích NF obsahujících pigment zinkferitu (syntetizovaného z hematitu) a práškové směsi tohoto pigmentu s vodivým polymerem (PANI, PPDA)

| Nátěrový film | OKP [%] | Hmotnostní změna [g] | Korozní úbytek na jednotku plochy [g/m ²] | Korozní úbytek [%] |
|----------------------|---------|----------------------|---|--------------------|
| Zinkferit (H) | 5 | 0,0001 | 0,05 | 0,14 |
| Zinkferit (H) | 10 | 0,0001 | 0,05 | 0,14 |
| Zinkferit (H) | 20 | 0,0001 | 0,05 | 0,14 |
| Zinkferit (H) | 25 | 0,0001 | 0,05 | 0,14 |
| Zinkferit (H) / PPDA | 5 | 0,0001 | 0,05 | 0,14 |
| Zinkferit (H) / PPDA | 10 | 0,0001 | 0,05 | 0,14 |
| Zinkferit (H) / PPDA | 20 | 0,0123 | 6,08 | 16,70 |
| Zinkferit (H) / PPDA | 25 | 0,1139 | 56,32 | 154,73 |
| Zinkferit (H) / PANI | 5 | 0,0015 | 0,74 | 2,04 |
| Zinkferit (H) / PANI | 10 | 0,0060 | 2,96 | 8,13 |
| Zinkferit (H) / PANI | 20 | 0,0133 | 6,58 | 18,09 |
| Zinkferit (H) / PANI | 25 | 0,0077 | 3,83 | 10,51 |
| Redestilovaná voda | - | 0,0736 | 36,40 | 100,00 |

Tabulka 58: Korozní úbytky plíšků ve výluhu jednotlivého práškového pigmentu

| Pigment | Hmotnostní změna [g] | Korozní úbytek na jednotku plochy [g/m²] | Korozní úbytek [%] |
|--------------------|-----------------------------|--|---------------------------|
| ZnO | 0,0001 | 0,05 | 0,14 |
| Chroman | 0,0350 | 17,35 | 47,66 |
| Zn (S) | 0,0190 | 9,36 | 25,72 |
| Zn (H) | 0,0159 | 7,88 | 21,65 |
| Plastorit Super | 0,0065 | 3,21 | 8,81 |
| Spekularit | 0,0251 | 12,48 | 34,29 |
| PPDA | 0,0857 | 42,42 | 116,52 |
| PANI | 0,0798 | 39,45 | 108,36 |
| Redestilovaná voda | 0,0736 | 36,40 | 100,00 |

4 DISKUZE

V této kapitole jsou diskutovány výsledky a vyhodnocení. Jednotlivé diskuze jsou číslovány a řazeny podle předchozí kapitoly.

Společně s diskuzí se v této kapitule vyjadřuje možné použití zkoumaných materiálů v daném prostředí.

4.1 Charakteristické vlastnosti použitých pigmentů

Kapitola shrnuje výsledky vztahující se k tabulce 17, ze které vyplývá, že největší spotřebu lněného oleje ke stanovení olejového čísla v jednotkách [g/100 g pigmentu] měl syntetizovaný vodivý polymer PANI, následuje Omyacarb, Plastorit Super s téměř poloviční spotřebou oproti PANI. Zinkferit (H) se spotřebovaným množstvím lněného oleje blížil k Plastoritu Super. Největší hodnotu měrné hmotnosti vykazoval ZnO společně s právě zmíněným Zinkferitem (H), pohybovala se kolem čísla [ZnO 5,943 a Zinkferit (H) 5,912 g/cm³], vyšší hodnotou disponoval i Zinkferit (S) [5,079 g/cm³], Spekularit [4,847 g/cm³] a nadále TiO₂, Chroman, Plastorit Super s hodnotou [3,890; 3,858 a 3,470 g/cm³]. Omyacarb byla naměřena hodnota [2,725 g/cm³] a PPDA a PANI měly hodnoty [1,751 a 1,642 g/cm³] (řazeno sestupně). Pigmenty s vyšší hustotou mohly po určité době, v případě jejich aplikace na podkladový materiál, sedimentovat především v obalu, ve kterém byly uloženy. Hodnota olejového čísla (sorbcí oleje) souvisela s velikostí, tvarem a zároveň s měrným povrchem částic.

Kritická objemová koncentrace pigmentu je stav, kdy částice pigmentu v nátěrovém systému byly právě těsně stlačeny k sobě a volný prostor mezi nimi byl zcela vyplněn pojivem. Z toho lze vyvodit, že v případě Zinkferitu (H) jehož částice kulovitě tvaru nebylo potřebné velké množství pigmentu k vyplnění a byl tedy z ekonomického hlediska výhodnější v porovnání se Zinkferitem (S), jehož částice zaujímaly lístečkovitý tvar a k plnění bylo zapotřebí větší množství pigmentu, což bylo spojeno s vyšší cenou tohoto pigmentu. V případě nátěrové hmoty s plněním nižším než KOKP, by převažovalo množství pojiva v NF (OKP << KOKP) a udávalo mu své specifické vlastnosti jako např. tvrdost, pružnost, kompaktnost. Částice by pravděpodobně nebyly v přímém vzájemném kontaktu, nevytvářely se mezi nimi elektricky vodivá spojení, nátěrový systém by potom působil spíše bariérovým mechanismem pojiva. Na druhé straně v případě nátěrové hmoty s koncentrací větší jak KOKP (OKP >KOKP), by v nátěrovém systému nebyl dostatek pojiva a mezi jednotlivými částicemi pigmentu by se mohly nacházet např.: průduchy, bubliny - prostor, který by nebyl chráněn a skrz něj by mohlo prostupovat korozní prostředí. Tento fakt by potom vedl mimo jiné ke snížení mechanické pevnosti nátěru a bariérové ochranné účinnosti.

Nejvyšší možné plnění (KOKP) vykazoval Spekularit s hodnotou 68 a nejnižší potom Zinkferit (H) s určenou hodnotou 37. Hodnota KOKP byla velmi ovlivněna tvarem částic, jejich velikostí a hustotou.

Vodorozpustné látky a stanovení kyselosti a zásaditosti pigmentů

Z tabulky 18 lze zjistit, že pigmenty s obsahem látek kyselého charakteru byly vodivé polymery PPDA (2083,3 g/l) a PANI (2300,0 g/l), tyto antikorozi pigmenty také obsahují nejvyšší množství vodorozpustných látek (PPDA 23,59 %, PANI 27,73 %). V případě PPDA množství vodorozpustných látek s teplotou nepatrně klesá, u polymeru PANI je to naopak, s teplotou mírně roste množství vodorozpustných látek. Nejnižší hodnotu vodorozpustných látek obsahoval Spekularit s hodnotou 0,08 % za horka, což naznačovalo nízkou tvorbu osmotických puchýřů a dlouhodobější stabilitu pigmentu v nátěrovém systému při antikorozi zkouškách.

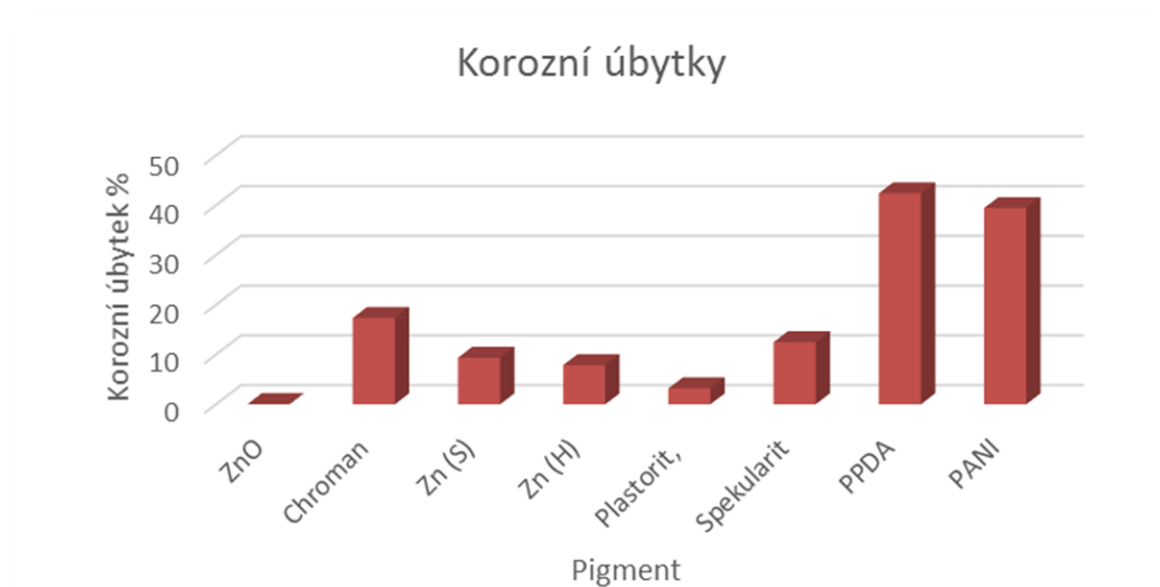
Hodnoty pH vodných výluhů pigmentů

Hodnoty pH pigmentů vyjma vodivých polymerů se pohybovaly v neutrální až zásadité oblasti. Naměřené pH hodnoty připravených pigmentů byly v rozmezí 7,2 - 9,0, na rozdíl od připravených vodivých polymerů, jejichž hodnoty byly posunuty do kyselé oblasti a pohybovaly se v rozmezí 2,2 - 2,3, tabulka 33.

Hmotnostní korozní úbytky

Korozní úbytky uvedené v tabulce 58. Vedle hodnoty pH vodných výluhů byla sledována i měrná vodivost po 28 dnech loužení ocelových panelů. Vodivost výluhu souvisí s obsahem vodorozpustných látek.

Korozní úbytky byly vztaženy kvůli názornosti k hodnotě korozního úbytku stanovené v redestilované vodě (slepý pokus) vyjádřené hodnotou X_H [%]. Korozní úbytky v redestilované vodě byly největší, jelikož vložený panel nebyl chráněn výluhem antikorozi pigmentu. Nejnižších hodnot korozních úbytků dosáhly pigmenty s vyšším obsahem zinečnatých iontů ZnO [0,14 %], Zinkferit (H) [0,0159 %] a Zinkferit (S) [0,0190 %]. Hmotnostní úbytky ve vodných výluzích vodivých polymerů dosahovaly nejvyšších hodnot PANI [108,36 %] a PPDA [116,52 %] a převýšily i hodnotu stanovenou ve slepém pokusu. Dosažené výsledky jsou v souladu s obsahem vodorozpustných látek a hodnotami pH. V suspenzi pigmentu, který má nižší obsah vodorozpustných látek a vyšší pH bylo dosaženo nižších korozních úbytků, obrázek 2.



Obrázek 2: Korozní úbytky ve vodných vyluzích pigmentů

4.2 Diskuze k fyzikálně - mechanickým korozním zkouškám

4.2.1 Diskuze ke zkouškám na skleněném panelu

Vizuální hodnocení nátěrových hmot

Chroman - všechny nátěrové filmy jsou lesklé, hladké se žlutým zbarvením

Plastorit Super - průhledný nátěrový film s mírným zákalem, hladký, bez jakýchkoliv poruch

ZnO - hladký, lesklý nátěrový film bílé barvy

Worlée Dur46 - epoxyesterová pryskyřice - nátěr je hladký, průhledný, bez zákalu

Spekularit - nátěrový film je lesklý, průhledný, vizuální chování podobné s epoxyesterovou pryskyřicí

Zinkferit (H) - všechny nátěry jsou hladké, lesklé, cihlově oranžově zbarvené, celistvé, rovnoměrné při všech OKP

Zinkferit (H) / PPDA - při OKP 5 % je nátěr matný, hnědý, se zvyšujícím OKP dochází ke změně barvy, kdy OKP 25 % je cihlově oranžový, matný film

Zinkferit (H) / PANI - film při OKP 5 % je matný, smaragdově zbarvený, neprůhledný, s postupným zvyšováním OKP se barva povlaku mění ze smaragdově zelené přes hnědou na cihlově červenou barvu

Zinkferit (S) - filmy hrubší, s rostoucím OKP docházelo ke změně barvy z hnědého nádechu na hnědou až šedivou barvu, matný

Zinkferit (S) / PPDA - nátěr je hrubší, při zvýšení OKP dochází ke změně barvy z průhledné, lesklé na tmavě šedivou taktéž lesklou

Zinkferit (S) / PANI - při nízkém OKP je povlak smaragdově zelený, tato barva přechází až na tmavou, černou, matný

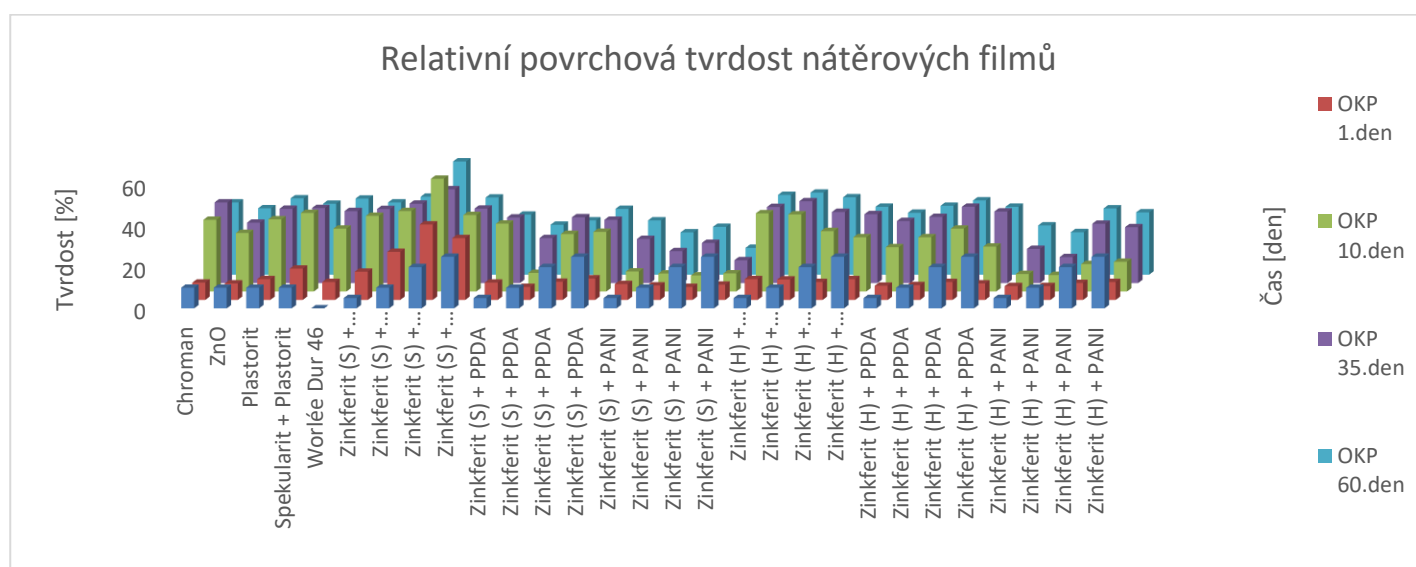
$TiO_2 / CaCO_3$ - jemný, lesklý, bíle zbarvený nátěrový film

Relativní povrchová tvrdost na skleněných panelech

Relativní povrchová tvrdost byla sledována po dobu 85 dní. Z tabulek 19 - 21 je patrné, že povrchová tvrdost v zastoupení roste do 60. dne.

Ve srovnání s nátěrem epoxysterové pryskyřice, která dosáhla relativní povrchové tvrdosti 37,2 % je řada filmů, které tuto hodnotu převýšily, mezi něž patřil ze standardních nátěrů Plastorit Super, OKP 10 % [43,9 %]. Mezi testované filmy se jednalo o Zinkferit (S), OKP 10 % [37,8 %] a 20 % [56,7 %], u filmů se Zinkferitem (H), OKP 5 % [38,7 %], 10 % [43,6 %], 20 % [38,8 %], 25 % [38,7 %], obrázek 3.

U Plastoritu Super je to zapříčiněno jeho složením slídy, hlinitokřemičitanů a křemene, kde dochází k nárůstu relativní povrchové tvrdosti. U vzorků s vodivým polymerem PANI bylo dokázáno, že PANI ovlivňuje relativní povrchovou tvrdost a takovéto nátěrové filmy tvrdly pomaleji než standardní vzorky. Vodivý polymer PPDA tuto vlastnost neprojevoval, důvodem mohla být jejich rozdílná struktura, obsah částic a oxopolymerační mechanismus vytvrzení.



Obrázek 3: Relativní povrchová tvrdost nátěrových filmů

Lesk nátěru v závislosti na čase

Lesk nátěrových filmů je úzce spjat s rozložením pigmentových částic vně nátěrového filmu. Nejmenší hodnotu lesku z porovnávacích filmů vykazoval Chroman, ZnO a Plastorit Super, kdy dochází k opravdu malé změně projevující se změnou desetinného čísla.

Co se týče vzorků Zinkferitu (S) tam je nejmenší hodnota lesku u vzorků směsí s Plastoritem Super, např. Zinkferit (S), OKP 25 %, kdy rozdíl lesku byl pro 20° (0,0), 60° (0,1), 85° (0,1). Výjimkou je OKP 20 %, kde je změna hodnoty téměř poloviční 1. den měření 20° (8,0), 60° (25,3), 85° (21,9) a 60. den hodnoty činily 20° (3,7), 60° (12,2), 85° (6,6). Vodivý polymer PPDA ovlivňuje změnu lesku mnohem méně než PANI. Příkladem může být Zinkferit (S) / PANI, OKP 20 %, který změnil lesk od 1. dne měření do posledního (60. dne) až o hodnotu 90. U Zinkferitů (H) byla změna lesku velká u všech vzorků, k největší změně opět docházelo u vzorků směsí s PANI. Příkladem byl Zinkferit (S) / PANI, OKP 20 %, kdy rozdíl mezi hodnotami byl nejmarkantnější 20° (80,3), 60° (90,8), 85° (89,6). Na druhou stranu k nejmenšímu rozdílu lesku docházelo u vzorku Zinkferitu (S) / PPDA, OKP 20 %, kdy rozdíl mezi hodnotami byl 20° (0,7), 60° (0,3), 85° (2,7). Lesk nátěrů je ovlivňován částicemi, které jsou přítomny v nátěrovém filmu a oxopolymeračním mechanismem vytvrzení.

MEK test

Methylethylketonu nejméně podléhal nepigmentovaný vzorek pryskyřice, k úplnému odstranění bylo zapotřebí až 97 dvojtahů. Mezi srovnávacími vzorky nejméně podléhaly ZnO a Plastorit Super, bylo zapotřebí kolem 40 dvojtahů. Směsi zinkferitu nejsou tolik odolné ve srovnání se samotnou pryskyřicí, mezi nejodolnější patří Zinkferit (S) / PPDA při OKP 5 a 10 %, potřeba tahů se pohybovala kolem 50 dvojtahů a Zinkferit (H) / PPDA, OKP 10 % s 82 dvojtahama. Nejmenší hodnota dvojtahů byla napočítána u Zinkferitu (S), OKP 10 %, počet dvojtahů byl roven 4, což mohlo být v souvislosti malé tloušťky tohoto nátěru. Druhou nejmenší potřebou tahů byl vzorek opět Zinkferitu (S), OKP 20 %, kde byly přítomné různé tvary částic a nátěr nebyl zcela vytvrzen.

Bucholtzova zkouška

Bucholtzova vrypová zkouška byla provedena na skleněných panelech po doměření relativní povrchové tvrdosti. Tato zkouška úzce souvisí s relativní povrchovou tvrdostí.

Největší odolnost proti vtisku vykazují vzorky s největší relativní tvrdostí. Ze standardních nátěrů se jedná o Plastorit Super s odolností 71, ze směsí Zinkferitů (S) následně Zinkferit (S), OKP 5 % odolnost 63 a Zinkferit (S) / PANI, OKP 20 % také s odolností 63. Směsi Zinkferitů (H), kde největší odolnost byla naměřena u Zinkferitu (H) / PPDA, OKP 10 % a byla 250, tento vzorek

byl nejodolnější ze všech testovaných nátěrových filmů. Bylo potvrzeno, že částice PANI nátěrový film změkčovaly, a naopak částice PPDA v nátěru po 60 dnech chemicky tento film vytvrzovaly. V porovnání s nepigmentovanou pryskyřicí, jejíž odolnost proti vtisku byla 53, lze říci, že s přidavkem antikoročního pigmentu se odolnost zvětšuje. Odolnost je způsobena právě přítomností částic různého tvaru antikoročního pigmentu.

Výsledky pH a měrné elektrické vodivosti nátěrových filmů

Tato část vychází z výsledků uvedených v tabulkách 29 - 38. Volné nátěrové filmy byly extrahovány 4 týdny ve vodném prostředí demineralizované vody a byly u nich měřeny hodnoty pH a měrné elektrické vodivosti.

Hodnoty pH vodných výluhů se postupně snižovaly v závislosti na čase. Tento pokles lze přisoudit k postupnému uvolňování kyselých látek z nátěrových filmů. Jak bylo uvedeno výše, vodné výluhy samotných pigmentů měly spíše neutrální až zásadité pH s výjimkou vodivých polymerů. Pokles hodnot pH u nátěrových filmů je spojen s přítomností pojiva kyselého charakteru.

U Zinkferitu (S) docházelo k postupnému poklesu hodnot, avšak u směsi s vodivými polymery PPDA a PANI šlo už o nárůst hodnot pH v čase, což bylo způsobeno přítomností částic vodivých polymerů, kdy docházelo k projevu zásaditosti Zinkferitu.

Směsi na bázi Zinkferitu (H) mají na rozdíl od Zinkferitu (S) pouze vzrůstající pH, což je zapříčiněno uvolňováním zásaditých látek Zinkferitu do roztoku. Tento rozdíl mezi Zinkferity lze vysvětlit tím, že hodnota Zinkferitu (S) se zvětšovala se zvyšujícím se OKP, důvodem může být samotný pigment, jehož pH bylo 8,52 tudíž se posunoval do pH neutrální oblasti, množství použitého titračního činidla bylo 12,3 ml. U Zinkferitu (H) se pH samotného pigmentu pohybovalo již v neutrální oblasti (7,18), spotřeba titračního činidla byla téměř o 10 ml méně a činila 2,8 ml. Z těchto údajů vyplynulo, že čím vyšší pH, tím bylo v roztoku více uvolněných zásaditých látek, což právě dokazovala vyšší spotřeba titračního činidla.

Měrná elektrická vodivost byla měřena stejně jako pH po dobu 4 týdnů ve stejných vodných výluzích. Měrná elektrická vodivost narůstá u většiny vzorků v čase, výjimkou ze standartních látek je Plastorit Super. Plastorit Super je jediným pigmentem, u kterého vodivost s časem klesá. Měrná elektrická vodivost dokázala, že přítomné množství vodivých polymerů zvyšuje měrnou elektrickou vodivost. Přítomnost PPDA zvyšuje tuto hodnotu tak, že se z PPDA uvolňovalo více primárního dopantu, a proto zvyšoval svoji hodnotu vodivosti více než PANI, to je spojeno také s tím, že práškový PPDA měl kyselejší charakter než PANI.

Lze říci, že se zvyšujícím se OKP dochází ke snížení měrné elektrické vodivosti u směsí Zinkferitů s jednotlivými vodivými polymery. Největší vodivost byla naměřena u vzorků Zinkferitu (H) / PPDA, OKP 5 a 10 %. Pro OKP 5 % daného vzorku činila 1441 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a pro 10 % byla 1097 $\mu\text{S}/\text{cm}$. U vzorků Zinkferitu (H) / PPDA, OKP 5 a 10 % byly stanoveny i nejmenší hodnoty korozních úbytků, které tvořily pro oba vzorky 0,14 %. Tento fakt poukázal na to, že optimální hodnota měrné elektrické vodivosti se pohybovala v rozmezí 1097 - 1441 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

4.2.2 Fyzikálně - mechanické zkoušky

Vliv jednotlivých použitých pigmentů v epoxyesterové pryskyřici při různém OKP byly podrobeny normovaným mechanickým zkouškám. Výsledné hodnoty jsou uvedeny v tabulkách 39 - 41.

Hloubení

Odolnost nátěrových povlaků podrobených hloubení byla v naprosté většině ohodnocena >10 , výjimkami byly, jak ukazují hodnoty ZnO s hloubením pouhých 2,19 mm, jehož nátěr křehnul. Zinkferit (S), OKP 25 % s velikostí 9,21 mm a Zinkferit (H) / PANI, OKP 25 % o velikosti 9,92 mm.

Přilnavost mřížkovou metodou

Přilnavost testovaná pomocí mřížkové metody k ocelovému panelu vykazovala až na šest případů hodnotu 0° , což značí výbornou přilnavost k ocelovému nízko - uhlíkovému panelu třídy 11. Vzorky, které nevykazovaly hodnotu 0° , jsou 2 porovnávací - ZnO a Plastorit Super, kdy hodnota přilnavosti byla 1° , což mohlo být způsobeno tvarem částic a jejich velikostí. Dalšími nátěrovými filmy s hodnotou 1 byly Zinkferit (H), OKP 5, 10, 20 % a Zinkferit (H) / PANI, OKP 25 %, kdy Zinkferit (H) má kulovité částice, které nemusely dosedat na podklad oproti Zinkferitu (S), jehož částice mají lístkovitý tvar. Obecně lze říci, že u zbylých nátěrových filmů se vytvořily výborné adhezní vlastnosti nátěrových povlaků ke kovovému podkladu, které byly lepší než srovnávací nátěry.

Ohyb přes trn

Všechny zkoušené povlaky prošly testováním ohybu přes trn o 4 mm. Jediný zkoušený nátěr, který popraskal při této definované hodnotě, byl porovnávací nátěr ZnO, pro který bylo nutné použít trn o velikosti menší než 25 mm.

Deformace úderem závaží

Poslední použitou normovanou zkouškou k určení fyzikálně - mechanických vlastností nátěrových filmů, byla použita zkouška úderem jak z lícové, tak rubové strany. Lze konstatovat, že nátěry jevily vyšší odolnost vůči úderu na lícové straně. Nejnižší odolnost projevil nátěr s pigmentem ZnO, který odolal úderu z výšky 20 cm, vzorek Chroman s výškou úderu 40 cm. Zinkferit (S) / PANI, OKP 25 % odolal úderu z výšky 80 cm a Zinkferit (H), OKP 20 % odolal úderu ze 70 cm a při OKP 25 % z 80 cm. Zinkferit (H) / PPDA, OKP 20 % jevil také odolnost vůči úderu z 80 cm. Tato skutečnost potvrdila fakt, že nátěry s kulovitými částicemi pigmentu jsou méně odolné úderu z definované výšky než částice s lístčkovitým tvarem, je to závislé na jejich soudržnosti a poskládání v NF.

Všechny zmíněné zkoušky byly podkladem pro výpočet celkové mechanické odolnosti nátěru, kdy nátěry směsí Zinkferitů s vodivými polymery PPDA a PANI měly větší celkovou mechanickou odolnost 100 %, než většina srovnávacích nátěrů, avšak menší než nátěr samotné pryskyřice. Samotná pryskyřice vykazovala výtečné mechanické vlastnosti, pigmentací získala pryskyřice antikorozi odolnost, avšak na úkor mechanickým vlastnostem. Antikorozi odolnost byla předmětem dalšího hodnocení.

4.3 Vyhodnocení vlastností na základě přímých korozních zkoušek

Podstatou těchto zkoušek je vystavení zkušebních vzorků v laboratorních podmínkách vlivům korozních činitelů, jako je například vliv teploty, vysoká vlhkost vzduchu, koncentrace korozních látek SO₂, Cl⁻ iontů.

Při hodnocení vzorků korozních zkoušek je nutné vzít v potaz, že na daných vzorcích byl nanesen třetí nátěr, zhotovený s kombinací pigmentů TiO₂ a CaCO₃ při OKP = 12 %, který měl úlohu podpořit bariérový efekt a sjednotit tloušťku nátěrových filmů.

Zrychlená korozní zkouška v kondenzační komoře s SO₂ mlhou

Výsledky zrychlené korozní zkoušky nátěrových filmů jsou uvedeny v tabulce 42 - 44. Nátěrové filmy byly zhotoveny na ocelových panelech třídy 11, vystaveny prostředí s SO₂ mlhou po dobu 1008 hodin. Následně byly subjektivně hodnoceny korozní projevy puchýřů v ploše a zkušebním řezu společně se vzhledem řezu dle norem ASTM, kde ke každé hodnotě byl přiřazen příslušný hodnotící stupeň. Hodnocení proběhlo i po odstranění zkušebního nátěru a hodnocena byla koroze zkušebního řezu, koroze podkladu a opět vzhled řezu. Tyto hodnoty byly následně sečteny a byla z nich získána aritmetickým průměrem celková antikorozi účinnost jednotlivého nátěrového film.

Jak vyplývá z tabulek 42 -44 nejméně puchýřů, popř. žádné na nátěrovém filmu bylo u Zinkferitu (S) s vodivými polymery, kdy nebyly zaznamenány žádné puchýře v ploše, hodnota vzhledu řezu se pohybovala v rozmezí 1 - 2, výjimkou byl vzorek Zinkferitu (S) / PANI, OKP 25 %, kdy byla hodnota již zvýšena na 3b. Zinkferit (H) na první pohled nejevil tak dobré vlastnosti v atmosféře SO₂ jako Zinkferit (S), v ploše nátěru byly přítomny větší puchýře s malou četností (2F), vzhled řezu byl také zhoršen a hodnotami byly 1, 2, 3a i 3b. Po sejmutí nátěru byla koroze v ploše i vzhled řezu u vzorků Zinkferitu (S) pro změnu horší než u Zinkferitu (H) i s vodivými polymery. U Zinkferitu (S) dosahovala i 50% podkorodování a vzhled řezu dosahoval hodnot až 4a, u Zinkferitu (H) byla největší koroze v ploše z 16 % a nejhorší vzhled řezu ohodnocen 3b.

Puchýře v ploše u Zinkferitu (S) rostly s OKP v rozmezí 0 - 4F, hodnota vzhledu řezu před odstraněním filmu s rostoucím OKP zhoršovala svou hodnotu, po stažení naopak s rostoucím OKP byla hodnota lepší. Podkorodování s OKP zvyšovalo svou hodnotu od 3 % do 50 %. Přílnavost byla stanovena pro všechny vzorky Zinkferitu (S) stejně a měla hodnotu 1. U Zinkferitu (S) / PPDA vzhled řezu byl stejný pro všechny vzorky a jeho hodnota byla 2 až na Zinkferit (S) / PPDA, OKP 20 %, kdy vzhled řezu byl ohodnocen 1 před odstraněním nátěrového filmu, po odstranění byla hodnota opět stejná (3b) až na Zinkferit (S) / PPDA, OKP 10 %, kdy byl vzhled řezu ohodnocen 1 a koroze v ploše podkladového materiálu byla také 1, jinak se zhoršovala s OKP od 3 - 33 %. V případě Zinkferitu (S) / PANI vzhled řezu se zvyšujícím OKP zhoršoval z 2 - 3b a po odstranění nátěru byl stejný pro všechny vzorky s hodnotou 4a, podkorodování jevílo také horší výsledky se zvyšujícím se OKP (1 - 16 %). Puchýře v ploše pro Zinkferit (S) s vodivými polymery nebyly a přiřazená hodnota byla rovna 0. Lze však usoudit, že pro Zinkferit (S) v atmosféře SO₂ byla nejlepší, až na výjimky, kombinace pouze s Plasteritem Super.

U nátěrového filmu Zinkferitu (H) byla přílnavost ohodnocena 1° a puchýře v ploše hodnotou 2F pro všechny kombinace a OKP. U Zinkferitu (H) se se zvyšujícím OKP vzhled řezu před odstraněním nátěru zhoršoval (2 - 3b), po odstranění nátěrového povlaku také a hodnoty se pohybovaly v rozmezí 2 - 3a, koroze v podkladu se taktéž zhoršovala s rostoucím OKP z 0,3 % na 10 %. Pro Zinkferit (H) / PPDA vzhled řezu jevíl zhoršení s rostoucím OKP a to v z hodnoty 1 až na hodnotu 3a před odstraněním nátěrového povlaku, po odstranění byly hodnoty stejné (2), podkorodování přecházelo z 1 % na 16 % se zvyšujícím se OKP. Zinkferit (H) / PANI, u které docházelo k zhoršení vzhledu řezu u OKP 5 a 25 % (2) před odstraněním NF a po odstranění byla hodnota opět stejná (3a). Koroze v ploše podkladového materiálu měla vzrůstající charakter s rostoucím OKP (0,3 - 3 %) až na Zinkferit (H) / PANI, OKP 10 %, jehož hodnota byla stanovena 0,1 %. Z těchto údajů je možné vyvodit, že nejméně korozním vlivům podléhal Zinkferit (H) v kombinaci s vodivým polymerem PANI.

Vzorky Zinkferitů v kombinaci pouze s Plastoritem Super měly celkovou antikorozní účinnost klesající s rostoucím OKP, kdy při nejmenším OKP (5 %) nátěrový systém obsahoval nejvíce pojiva a disponoval jejími vlastnostmi v kombinaci s tím, že mezi částicemi nebyl nevyplněný prostor. Korozní projevy se s rostoucím OKP zhoršovaly. U vzorku Zinkferitu (S) / PPDA docházelo také k poklesu celkové antikorozní účinnosti až na Zinkferit (S) / PPDA, OKP 10 %, kdy byla stanovena celková antikorozní účinnost v té to atmosféře 76 %. Tato výjimka je spojena s faktem, že u tohoto vzorku byla naměřena i největší vodivost a činila 723 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Zinkferit (S) / PANI jevil ze začátku taktéž klesající charakter až do OKP 20 % kdy byla hodnota celkové antikorozní účinnosti vypočtena na 72 %, a poté opět klesala. V tomto OKP opět daný vzorek jeví největší vodivost (208 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Zinkferit (H) / PPDA má celková antikorozní účinnost klesající charakter s rostoucím OKP. V případě kombinace s vodivým polymerem PANI toto tvrzení nebylo platné, jelikož Zinkferit (H) / PANI, OKP 10 % jehož celková antikorozní účinnost činila 70 %. Měrná elektrická vodivost úzce souvisí s vodivým polymerem, což znamenalo, v jakém OKP byla stanovena měrná elektrická vodivost největší, v takovém OKP se vodivý polymer nejvíce projevoval a dával nátěrovému filmu své specifické vlastnosti.

Všeobecně lze říci, že celková antikorozní účinnost obou Zinkferitů byla až na výjimky stejná, pohybovala se v rozmezí 50 - 80 % a převyšovala celkovou antikorozní účinnost nepigmentované epoxyesterové pryskyřice. Korozní projevy až na výjimky s rostoucím OKP jeví horší hodnoty a při OKP 10 a 20 % byly téměř vždy shodné.

Zrychlená korozní zkouška v kondenzační komoře s neutrální solnou mlhou

Tato diskuze se vztahuje k výsledkům uvedeným v tabulkách 45 - 47. Nátěrové filmy na ocelových panelech byly vystaveny atmosféře solné mlhy po dobu 1344 hodin. Následně byly subjektivně hodnoceny korozní projevy puchýřování v ploše nátěru, puchýřování ve zkušebnímu řezu a vzhled tohoto řezu. Před odstraněním nátěru byly plechy namočené ve 20% roztoku NaOH po dobu 24 hodin. Po odstranění testovaného nátěru byly hodnoceny korozní projevy na plochu a řez ocelových panelů a vzhled zkušebnímu řezu. Nakonec byla z daných hodnot aritmetickým průměrem vypočítána hodnota celkové antikorozní účinnosti pro tuto atmosféru.

Projevy této atmosféry byly pro nátěrové filmy typu Zinkferit (H) hodnoceny vzhledem k puchýřům v ploše nátěru lépe než u Zinkferitu (S) a nejčastějším hodnocením bylo 2M a 2MD, pro Zinkferit (S) potom 4F a 2M. Hodnoty vzhledu řezu u Zinkferit (H) se pohybovaly v rozmezí 3b - 5, u Zinkferitu (S) potom 4b - 5, výjimkou byl vzorek Zinkferit (S) / PANI, OKP 5 %, kdy byla hodnota vzhledu řezu 2. Po odstranění nátěrového filmu byla koroze v ploše podkladu nejlepší u Zinkferitu (S) / PANI, kdy se pohybovala v rozmezí 0,01 - 0,1. U Zinkferitu (H) potom jevila

nejlepší odolnost u vzorku Zinkferitu (H) OKP 25 %, vzhled řezu po sejmutí jevil mírná zlepšení u obou připravených vzorků. Pohyboval se v rozmezí 3b - 5. Zinkferit (H) i tak jeví horší celkovou účinnost vůči této atmosféře oproti Zinkferitu (S).

Puchýře v ploše u Zinkferitu (S) rostly s OKP v rozmezí 2M - 4F, hodnota vzhledu řezu před odstraněním filmu byla stejná (4b), po stažení NF s rostoucím OKP byla hodnota lepší (3b - 4b). Podkorodování zvyšovalo svou hodnotu od 3 % do 16 % s OKP kromě Zinkferitu (S), OKP 25 %, jehož hodnota byla 3 %. Nátěry s rostoucím OKP jeví horší přilnavost (0 - 4°). U Zinkferitu (S) / PPDA vzhled řezu byl stejný pro všechny vzorky a jeho hodnota byla 5 až na Zinkferit (S) / PPDA, OKP 25 %, kdy vzhled řezu byl ohodnocen 4b před odstraněním nátěrového filmu, po odstranění byla hodnota opět stejná (4b), výjimkou byl opět Zinkferit (S) / PPDA, OKP 25 %, kdy byl vzhled řezu ohodnocen 3b. Přilnavost se s rostoucím OKP zlepšovala (5 - 4) a puchýře v ploše se také se zvyšujícím OKP zlepšovaly. V případě Zinkferitu (S) / PANI vzhled řezu se zvyšujícím OKP zhoršoval z 2 - 4b. Podkorodování jeví lepší výsledky se zvyšujícím se OKP (0,1 - 0,01 %). Puchýře v ploše pro Zinkferit (S) / PANI měly klesající charakter s rostoucím OKP. Lze však usoudit, že pro Zinkferit (S) v atmosféře neutrální solné mlhy byla nejlepší, až na výjimky, kombinace s Plastoritem Super.

U Zinkferitu (H) se se zvyšujícím OKP vzhled řezu před odstraněním nátěru zlepšoval (4a - 3b), po odstranění nátěrového povlaku naopak a hodnoty se pohybovaly v rozmezí 1 - 4b. Puchýře v ploše jeví klesající hodnotu s rostoucím OKP (4D - 2M). Přilnavost se pohybovala v rozmezí 4 - 5°. Pro Zinkferit (H) / PPDA měl vzhled řezu stejnou hodnotu pro všechna OKP (5) před odstraněním nátěrového povlaku, po odstranění byly hodnoty stejné s výjimkou Zinkferitu (H) / PPDA, OKP 20 %, jehož hodnota byla 4b a přilnavost 4°, ostatní OKP byly hodnoceny 5 pro adhezní účinnost. Puchýře v řezu byly také stejné s hodnotou 2MD až na Zinkferit (H) / PPDA, OKP 10 %, který byl ohodnocen 2D. Zinkferit (H) / PANI, u které docházelo k zhoršení vzhledu řezu s rostoucím OKP (4b - 5) před odstraněním NF a po odstranění byly hodnoty stejné. Koroze v ploše podkladového materiálu byla taktéž stejná a rovna 1 %, výjimkou byl Zinkferit (H) / PANI, OKP 20 % s podkorodováním 3 %. Přilnavost se pohybovala v rozmezí 4 - 5°. Z těchto údajů je možné vyvodit, že nejméně korozním vlivům této atmosféry podléhal Zinkferit (H) v kombinaci s vodivým polymerem PANI.

Vzorky Zinkferitů v kombinaci pouze s Plastoritem Super měly celkovou antikorozi účinnost klesající s rostoucím OKP, což mohlo být spojeno právě s přidavkem epoxyesterové matrice, kdy při nejmenším OKP (5 %) nátěrový systém obsahoval nejvíce pojiva a disponoval jejími vlastnostmi v kombinaci s tím, že mezi částicemi nebyl nevyplněný prostor. Korozní projevy se

s rostoucím OKP zhoršovaly. U vzorku Zinkferitu (S) / PPDA docházelo také k poklesu celkové antikoroziční účinnosti. Zinkferit (S) / PANI jevil taktéž klesající charakter až na OKP 10 % kdy byla hodnota celkové antikoroziční účinnosti vypočtena na 50 %, a poté opět klesala. U Zinkferit (H) / PPDA měla celková antikoroziční účinnost klesající charakter s rostoucím OKP, avšak jen do vzorku Zinkferit (H) / PPDA, OKP 20 %, kdy vypočtená hodnota činila 24 %, a poté zase klesala. V případě kombinace s vodivým polymerem PANI se celková antikoroziční účinnost s OKP nesnižovala, jelikož Zinkferit (H) / PANI, OKP 10 % jehož celková antikoroziční účinnost činila 46 % a zároveň se jednalo o stanovené optimální rozmezí měrné elektrické vodivosti. Měrná elektrická vodivost úzce souvisí s vodivým polymerem a množstvím korozních úbytků, což znamenalo, v jakém OKP byla stanovena měrná elektrická vodivost největší a zároveň nejmenší korozní úbytek, v takovém OKP se vodivý polymer nejvíce projevoval a dával nátěrovému filmu své specifické vlastnosti, což platilo právě pro Zinkferit (H) / PANI, OKP 10 %.

Všeobecně lze říci, že celková antikoroziční účinnost Zinkferitu (S) byla ve všech možných variantách vyšší než Zinkferitu (H) a převyšovala celkovou antikoroziční účinnost nepigmentované epoxyesterové pryskyřice ve všech případech vyjma vzorků s vodivým polymerem PPDA.

Ve srovnání s SO₂ atmosférou byly korozní projevy hůře hodnoceny v atmosféře solné mlhy. Nejvíce této atmosféře odolával vzorek Chromanu při OKP 10 %, kdy jeho celková účinnost vůči této atmosféře činí 78 %. U zkoumaných vzorků Zinkferitu (S) byla určena největší účinnost této atmosféry pro Zinkferit (S) při OKP 10 a 20 %. Pro Zinkferit (H) potom pro směs s PANI při OKP 10 % a hodnota byla 46 %.

Cyklická zkouška v závislosti střídání teplot

Podklady k této diskuzi se nacházejí v tabulce 48 - 50. Nátěrové filmy byly vystaveny působení 100% relativní vlhkosti po dobu 1992 hodin, jelikož na nátěrovém filmu nebyly po této době znatelné žádné korozní projevy, bylo přistoupeno ke zkoušce obnášející 30 cyklů v závislosti na střídání teplého a studeného prostředí. Po ukončení 30. cyklu byly na těchto filmech subjektivně hodnoceny korozní projevy ve formě puchýřů v ploše a zkušebním řezu, vzhled řezu a po odstranění nátěrového povlaku byly hodnoceny korozní projevy v ploše ocelového panelu, v řezu a vzhled řezu. Nakonec jako u předešlých přímých korozních zkouškách byla vypočtena hodnota celkové antikoroziční účinnosti v této atmosféře pomocí aritmetického průměru daných hodnot.

U Zinkferitu (S) byly korozní projevy menší než u Zinkferitu (H), puchýře v ploše byly v malé míře (4F, 4M, 6F, 8MD), ale i vůbec, a to u vzorků Zinkferit (S), OKP 20 %, Zinkferit (S) / PPDA, OKP 20 % a Zinkferit (S) / PANI, OKP 20 a 25 %. Vzhled řezu se pohyboval v rozmezí 2 - 3b. U Zinkferitu (H) byly nejčastěji puchýře hodnoceny hodnotou 8MD a vzhled řezu se pohyboval ve

stejném rozmezí jako u Zinkferitu (S), tedy v rozmezí 2 - 3b. Po odstranění nátěrového filmu byla koroze v ploše stejná u obou typů a pohybovala se nejčastěji v rozmezí 33 - 50 %. Vzhled řezu se poté pohyboval u vzorku Zinkferitu (S) v rozmezí 3b - 5 a u Zinkferitu (H) v rozmezí 4a - 5. U těchto vzorků byla provedena i mechanická zkouška po vyjmutí z komory a osušení v sušárně. Jednalo se o zkoušku úderem na lící straně. Vzorky Zinkferitů (S) byly hodnoty odolnosti vůči úderu v rozmezí 30 - 50 cm a u nátěrových povlaků Zinkferitů (H) se pohybovaly v rozmezí 50 - 70 cm, což ukazuje, že Zinkferit (H) je méně citlivý na změnu teplot než Zinkferit (S) a nátěrový film křehne pomaleji. Směsi Zinkferitů s vodivými polymery zde nedosahují tak dobrých výsledků a je to zapříčiněno tím, že nestíhají redoxní reakce tohoto přechodu a tím nestíhají zacelovat umělá poškození. Samoléčebný mechanismus je založen na předpokladu, že vodivý polymer, v momentě, kdy se objeví vada nátěru, uvolňuje dopované anionty, které jsou uloženy uvnitř vodivé polymerní matrice. Tyto anionty difundují do místa defektu a snižují rychlost degradace materiálu [66].

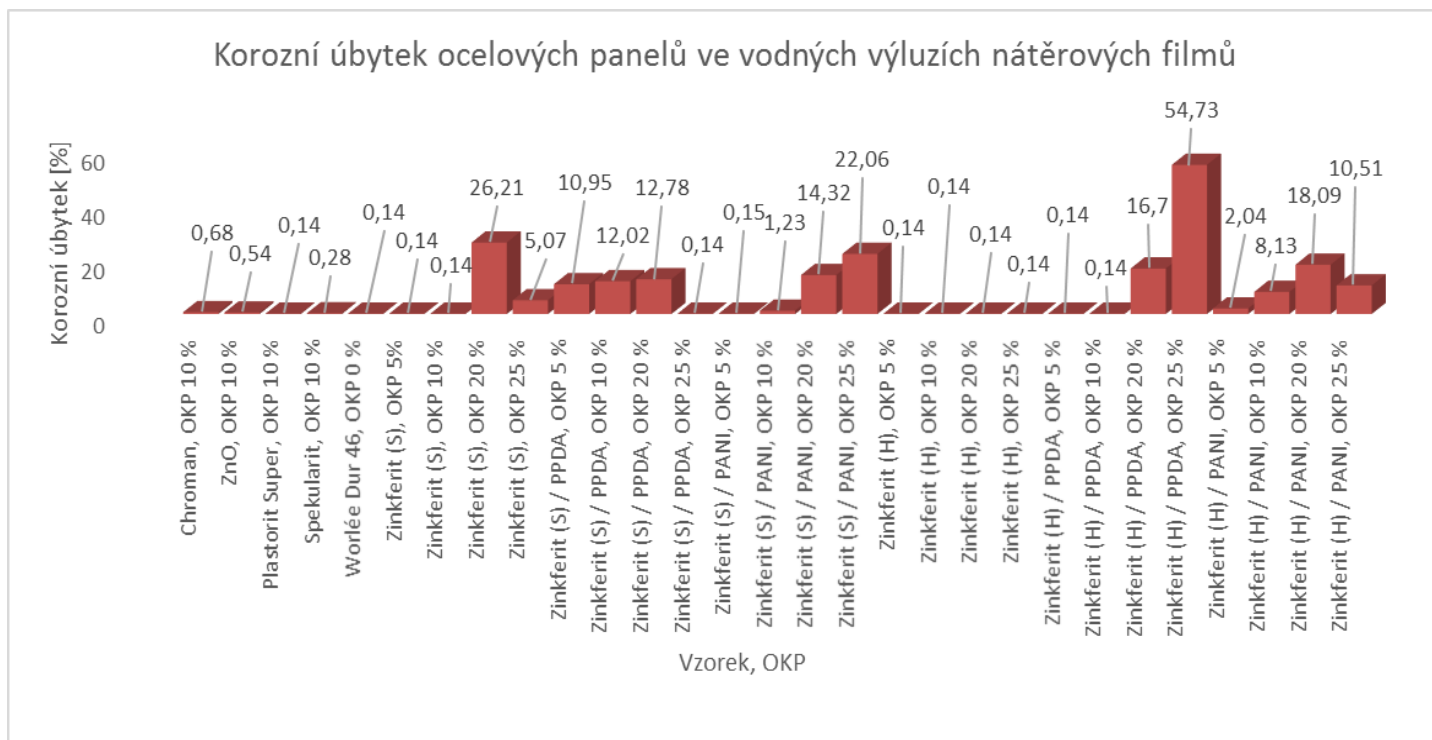
Největší hodnotu celkové účinnosti takto testovaných nátěrů lze přisoudit standardu ZnO a je 80 %. Testovaným směsím Zinkferitu (S), kdy největší hodnota účinnosti byla rovna 71 % a spojena s Zinkferitem (S) / Plastoritem Super při OKP 20 % a ze směsí Zinkferitu (H), kde největší hodnota účinnosti dosahovala 51 % a je spojena s Zinkferitem (H) / PPDA při OKP 25 %. U směsí Zinkferitů (S) s vodivými polymery lze říct, že při nízkých OKP je účinnost velice malá a se zvyšujícím se OKP tato účinnost roste, avšak toto neplatí pro směsi Zinkferitů (H), pravděpodobně za to mohly částice kulovitého tvaru, mezi nimiž dochází častěji k nevyplněným prostorům a tím, se do nátěru dostávají korozní stimulanty.

Diskuze ke stanovení korozních úbytků

Korozní úbytky zkušebních ocelových panelů vystavených po dobu 14 dnů ve vodných výluzích volných nátěrových hmot a pigmentů jsou závislé na schopnosti jednotlivých pigmentů inhibovat korozní děj. Pro hodnocení inhibičních vlastností je důležitý relativní korozní úbytek ocelového panelu vztahovaný k hmotnostnímu úbytku v demineralizované vodě. Koroze ocelového panelu je díky bariérovému efektu eliminována.

K nejmenšímu koroznímu úbytku u vodných výluzů srovnávacích nátěrů dochází u vzorků Chromanu a ZnO, pro Chroman činí 0,68 % a pro ZnO 0,54 %. U vodných výluzů Zinkferitu (S) je největší korozní úbytek zaznamenán u směsi Zinkferitu (S) s vodivým polymerem PANI při OKP 25 % a hodnota činí 22,06 %. Dá se usoudit, že v přítomnosti vodivého polymeru, který má kyselý charakter dochází k většímu úbytku, příčinou byl právě vodivý polymer a jeho sůl, která je rozpustná. U Zinkferitů (H) je korozní úbytek konstantní velikosti až do směsi Zinkferitu (H) s vodivým polymerem a byla rovna 0,14 %, zde se projevilo jejich synergické působení. Ke změně

došlo až u vzorku Zinkferitu (H) / PPDA při OKP 20 % a vypočtená hodnota byla 16,70 %. Lze říci, že se zvyšujícím se OKP v přítomnosti vodivého polymeru roste i korozní úbytek, výjimkou však je Zinkferit (H) / PANI při OKP 25 %, kde je korozní úbytek menší než u Zinkferitu (H) / PANI při OKP 20 %, obrázek 4.



Obrázek 4: Korozní úbytky ve vodných výluzích nátěrových filmů

PŘÍNOSY A POZNATKY Z DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem této práce bylo připravení kompozitních pigmentů zinkferitu s vodivým polymerem PANI a PPDA. Takto připravený kompozitní pigment by mohl najít uplatnění jako antikorozi ochranný pigment pro nátěrové hmoty, jež by vyhovoval současným ekologickým požadavkům.

Tyto nově syntetizované kompozitní pigmenty byly testovány v epoxyesterové pryskyřici. Pro testování byly zvoleny nátěrové filmy s obsahem vodivého polymeru a syntetizovaného zinkferitu při OKP 5, 10, 20 a 25 %. Porovnávány byly s oxidem zinečnatým a tetraoxychroman.

Bylo zjištěno, že kompozitní pigment Zinkferitu syntetizovaného ze spekularitu s vodivým polymerem PPDA má vyšší antikorozi účinnost ve vyšších OKP, proto by bylo výhodné pro další zkoumání určit novou koncentrační řadu OKP tohoto kompozitního materiálu v epoxyesterové matrici zaměřenou na koncentrace do OKP = 15 %, aby byl přesně určen zlom OKP, při kterém bude tento pigment jevit nejlepší vlastnosti.

Nátěrové filmy s kompozitním pigmentem Zinkferitu (S) a vodivého polymeru PPDA s epoxyesterovou matricí

Nátěrové hmoty s kompozitním materiálem typu Zinkferitu (S) / PPDA vykazovaly relativně nízkou hodnotu relativní povrchové tvrdosti, kdy docházelo k mírnému zvyšování se hodnot ($\pm 10\%$) se zvyšujícím se OKP ve srovnání s nepigmentovanou epoxyesterovou pryskyřicí. Při mechanických testech bylo prokázáno, že nátěrové filmy tohoto typu odolávají úderu z definované výšky, hloubení i ohybu, přilnavost je o stupeň horší než přilnavost nepigmentovaného pojiva. Při přímých korozních zkouškách byly zaznamenány lepší hodnoty pigmentované pryskyřice kompozitním pigmentem ve srovnání se samotnou epoxyesterovou pryskyřicí. Při testování v atmosféře oxidu siřičitého, hodnoty celkové účinnosti měly klesající charakter se zvyšujícím se OKP. Puchýře nebyly na povrchu nátěrového filmu vůbec znatelné, podkorodování se se zvyšujícím OKP zhoršovalo a přilnavost byla rovna 1° stejná jako pro epoxyesterovou pryskyřici. Nejvyšší komplexní antikorozi účinnost jevil nátěr při OKP 10 % a jeho hodnota činila 63 % a se zvyšujícím se OKP docházelo k zhoršování antikorozi vlastností. Z čeho lze usoudit, že pro tento nově syntetizovaný pigment je optimální právě objemová koncentrace 10 %, protože v této oblasti vykazuje nejlepší možné mechanické i antikorozi vlastnosti.

Nátěrové filmy s kompozitním pigmentem Zinkferitu (S) a vodivého polymeru PANI s epoxyesterovou matricí

Nátěrové povlaky s kompozitním materiálem tohoto typu vykazovaly relativně nízkou hodnotu relativní povrchové tvrdosti, kdy docházelo k mírnému snižování se hodnot ($\pm 10\%$) se zvyšujícím se OKP ve srovnání s nepigmentovanou epoxyesterovou pryskyřicí. Při mechanických testech bylo prokázáno, že nátěrové filmy tohoto typu odolávají úderu z definované výšky, hloubení i ohybu, přilnavost je o stupeň horší ve srovnání s nepigmentovaným pojivem, výjimkou se jeví pouze Zinkferit (S) / PANI, OKP 25 %, kdy daný nátěr neodolal úderu z 80 cm. Při korozních zkouškách byly zaznamenány lepší hodnoty pigmentované pryskyřice s kompozitním pigmentem ve srovnání se samotnou epoxyesterovou pryskyřicí. Při testování v atmosféře oxidu siřičitého se hodnoty celkové účinnosti zvyšovaly se zvyšujícím se OKP. Puchýře nebyly na povrchu nátěrového filmu vůbec žádné, podkorodování se se zvyšujícím OKP zhoršovalo a přilnavost byla rovna 1° stejná jako pro epoxyesterovou pryskyřici. Nejvyšší komplexní antikoroziční účinnost jeví nátěr při OKP 25 % a jeho hodnota činila 66 % a se zvyšujícím se OKP docházelo k zlepšování antikorozičních vlastností. Z čeho lze usoudit, že pro tento nově syntetizovaný pigment je optimální právě objemová koncentrace 25 %, protože v této oblasti vykazuje nejlepší především antikoroziční vlastnosti.

Nátěrové filmy s kompozitním pigmentem Zinkferitu (H) a vodivého polymeru PPDA s epoxyesterovou matricí

Nátěrové povlaky s kompozitním materiálem tohoto typu vykazovaly relativně nízkou hodnotu relativní povrchové tvrdosti, kdy docházelo k mírnému zvyšování se hodnot ($\pm 5\%$) se zvyšujícím se OKP ve srovnání s nepigmentovanou epoxyesterovou pryskyřicí. Při mechanických testech bylo prokázáno, že nátěrové filmy tohoto typu odolávají úderu z definované výšky, hloubení i ohybu, přilnavost je také srovnatelná s nepigmentovaným pojivem, výjimkou se jeví pouze Zinkferit (H) / PPDA, OKP 20 %, kdy daný nátěr neodolal úderu z 80 cm. Při přímých korozních zkouškách byly zaznamenány lepší hodnoty pigmentované pryskyřice s kompozitním pigmentem ve srovnání se samotnou epoxyesterovou pryskyřicí. Při testování v atmosféře oxidu siřičitého se hodnoty celkové účinnosti snižovaly se zvyšujícím se OKP. Puchýře na povrchu nátěrového filmu byly ohodnoceny 2F (velké puchýřky s malou četností), podkorodování se se zvyšujícím OKP zhoršovalo a přilnavost byla rovna 1° stejně jako pro epoxyesterovou pryskyřici. Nejvyšší komplexní antikoroziční účinnost jeví nátěr při OKP 25 % a jeho hodnota činila 55 % a se zvyšujícím se OKP docházelo k zlepšování antikorozičních vlastností. Z čeho lze usoudit, že pro tento nově syntetizovaný pigment je optimální právě objemová koncentrace 25 %, protože v této oblasti vykazuje nejlepší mechanické i antikoroziční vlastnosti.

Nátěrové povlaky s kompozitním materiálem Zinkferitu (H) a vodivého polymeru PANI s epoxyesterovou matricí

Nátěrové povlaky s kompozitním materiálem Zinkferitu (H) / PANI vykazovaly relativně nízkou hodnotu relativní povrchové tvrdosti, kdy docházelo k mírnému zvyšování se hodnot ($\pm 10\%$) se zvyšujícím se OKP ve srovnání s nepigmentovanou epoxyesterovou pryskyřicí. Při mechanických testech bylo prokázáno, že nátěrové filmy tohoto typu odolávají úderu z definované výšky, hloubení i ohybu, přilnavost je také srovnatelná s nepigmentovaným pojivem, výjimkou se jeví pouze Zinkferit (H) / PANI, OKP 25 %, kdy daný nátěr neodolal hloubení většímu jak 9,92 mm a jeho přilnavost jeví zhoršení a byla ohodnocena stupněm 1. Při přímých korozních zkouškách byly zaznamenány lepší hodnoty pigmentované pryskyřice s kompozitním pigmentem ve srovnání se samotnou epoxyesterovou pryskyřicí. Při testování v atmosféře oxidu siřičitého se hodnoty celkové účinnosti snižovaly se zvyšujícím se OKP. Puchýře na povrchu nátěrového filmu byly ohodnoceny 2F (velké puchýřky s malou četností), podkorodování se se zvyšujícím OKP zhoršovalo a přilnavost byla rovna 1° stejně jako pro epoxyesterovou pryskyřici. Nejvyšší komplexní antikoroziční účinnost jeví nátěr při OKP 10 % a jeho hodnota činila 59 % a se zvyšujícím se OKP docházelo k snižování antikorozičních vlastností. Z čeho lze usoudit, že pro tento nově syntetizovaný pigment je optimální právě objemová koncentrace 10 %, protože v této oblasti vykazuje nejlepší mechanické a současně antikoroziční vlastnosti.

ZÁVĚR

Tato diplomová práce se zabývá adhezně – bariérovými vlastnostmi organických povlaků s obsahem zinkferitu a vodivých polymerů. Pigmenty byly voleny tak, aby se lišily tvary částic a jejich specifické vlastnosti. Zinkferit (S) vykazoval lístečkovité tvary částic, Zinkferit (H) kulovité tvary částic. Plnivem byl zvolen Plastorit Super, jež se skládal ze tří složek, slídy, hlinitokřemičitanů a křemene, kde se všechny tyto složky spojily v celek a podpořily dané vlastnosti Plastoritu Super.

Oba dva pigmenty byly homogenizovány s vodivým polymerem PPDA a PANI v koncentracích OKP 5, 10, 20, 25 % kdy na základě předchozího výzkumu a studia literatury bylo zvoleno konstantní množství daného polymeru a tvořilo 3 hm%. U takto vytvořených vzorků byla zkoumána jejich odolnost. Z hlediska měrné elektrické vodivosti zvyšují vodivé polymery vodivost ve srovnání se vzorky bez vodivého pigmentu. Lepší antikoroziční účinnost byla zaznamenána u Zinkferitu (S)/PPDA než u téhož Zinkferitu s PANI a byla také prokazatelně lepší, než u Zinkferitu (H). Nejlepší výsledky byly naměřeny vždy u OKP 10 % nebo OKP 20 %, proto by nejlépe volená koncentrace měla být v rozmezí těchto dvou koncentrací.

Bylo dokázáno, že vyšší hodnoty OKP jsou pro tento systém nátěrových hmot výhodné, jelikož docházelo ochraně podkladového materiálu dostatečným množstvím částic pigmentu lístečkovitého tvaru Zinkferitu (S), kulovitého tvaru Zinkferitu (H), směsicí částic kubického a destičkovitého tvaru Plastoritu Super a částicemi vodivých polymerů, které poskytovaly bariérovou ochranu.

Všechny vytvořené nátěrové filmy byly porovnávány s nepigmentovanou epoxyesterovou pryskyřicí, která vykazovala nejhorší výsledky především u zrychlených korozních zkoušek. Závěrem lze konstatovat, že všechny použité pigmenty i v upravených směsných formách, až na velmi malé výjimky, dokázaly zvýšit antikoroziční účinnost samotné epoxyesterové matrice. Jak vyplývá, z výše uvedených grafických znázornění nejlepší výsledky antikoroziční účinnosti vykazují Zinkferity s vodivými polymery a při vyšším plnění OKP. Dalším možným postupem může být hledání optimální hodnoty OKP těchto vodivých pigmentů, při kterých bude antikoroziční účinnost ještě efektivnější.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] Kudělka V., Krejčík S., Dolák F., *Povrchové úpravy materiálů, jejich účel a provádění*, Konstrukce, **2016**, [online]. Aktualizace 2016-09 [cit. 08.listopad 2016]. Dostupné na: <http://www.konstrukce.cz/clanek/povrchove-upravy-materialu-jejich-ucel-a-provadeni/>
- [2] Černý M., *Korozní vlastnosti kovových konstrukčních materiálů*, Praha, SNTL, **1984**
- [3] Kalendová A., *Koroze a ochrana materiálů*, Pardubice, Univerzita Pardubice, **2001**, str. 28-33
- [4] Lukavský L., *Nátěrové hmoty*, Praha, Merkur, **1993**, str. 34-36
- [5] Kalendová A., Kalenda P., Šňupárek J., *XXIII Fatipecc Congress, Book of conferences*, **1996**, str. 134-142
- [6] Etzrodt G., Elvers B., Hawkins F., Eds., *Pigments, Inorganic, 5. Anticorrosive pigments: From Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, VCH, **1994**, str. 343-356
- [7] HALOX. [online]. Aktualizace 2016-07 [cit. 25.říjen 2016]. Dostupná na: http://ect.4prostor.cz/wp-content/uploads/2016/07/antikorozni-pigmenty_20-10_2015.pdf
- [8] Chen L., Zheng X.J., Ma H., Wang J.Q., *Effects of Conductive Pigments on the Anti-Corrosion Properties of Zinc-Rich Coatings*, *Advanc. Mat. Res.*, **2013**, vol. 652-654, str. 1830-1833
- [9] Shirehjini F.T., Danaee I., Eskandari H., Zarei D., *Effect of Nano Clay on Corrosion Protection of Zinc-rich Epoxy Coatings on Steel 37*, *J. Mat. Sc. & Tech.*, **2016**, Article In Press, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmst.2016.08.017>
- [10] Sengupta A., Subramonian S., Clifford D., *More on Mechanism and Some Important Properties of Chromate Ion Exchange*, *J. Environ. Eng.*, **1988**, vol. 25, str. 137-153
- [11] Clark W.J., McGreery R.L., *Inhibition of Corrosion-Related Reduction Processes via Chromium Monolayer Formation*, *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, vol 149, str. 379-386
- [12] Německý ústav pro průmyslovou normalizaci, **2014**, Německá národní norma: *Pigmenty a plniva - Stanovení látek rozpustných ve vodě - S obsahem Šestimocného chromu*, DIN 53780, Berlín
- [13] Český Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a testování, **1994**, Česká technická norma: *Příprava kalibračních plyných směsí - Analýza plynů. Příprava kalibračních plyných směsí. Dynamické objemové metody. Část 1: Metody kalibrace*, ČSN ISO 6145-1, Praha
- [14] Úřad pro publikace Evropské unie, **1994**, Směrnice Evropského parlamentu a Rady: *Čtrnáctá změna směrnice 76/769/EHS o sblížení právních a správních předpisů členských států týkajících se omezení uvádění na trh a používání některých nebezpečných látek a přípravků*, 94/60/ES, Brusel
- [15] Svoboda M., Mleziva J., *Properties of coatings determined by anticorrosive pigments*, *Prog. Org. Coat.*, **1984**, vol. 12, str. 251-297

- [16] Bastos A.C., Ferreira M.G.S., Simoes A.M., *Comparative electrochemical studies of zinc chromate and zinc phosphate as corrosion inhibitors for zinc*, Prog. Org. Coat., **2005**, vol. 52, str. 339-350
- [17] Austin M.J., *Inorganic Anti-Corrosive Pigments*, Paint coat. Test. Manual, ASTM International, **1995**, str. 238-251
- [18] Veleva I., *Protective coatings and inorganic anti-corrosion pigments*, Paint coat. Test. Manual, ASTM International, **2012**, str. 282-299
- [19] Bharat L.K., Reddy L.S., Yu J.S., *Sol-gel synthesis, characterization photocatalytic properties of SrCrO₄ particles*, Mat. Letters, **2015**, vol. 144, str. 85-89
- [20] Appleby A.J., Mayne J.E.O., *Corrosion inhibition by the salts of the long chain fatty acids*, J. Oil Col. Chem. Assoc., **1967**, vol. 50, str. 897-910
- [21] Úřad pro publikace Evropské unie, **1999**, Směrnice Evropského parlamentu a Rady: *o sblížení právních a správních předpisů členských států týkajících se klasifikace, balení a označování nebezpečných přípravků*, 1999/45/ES, Brusel
- [22] Cook R.L., Taylor S.R., *Pigment-Derived Inhibitors for Aluminum Alloy 2024-T3*, Corrosion, **2000**, vol. 56, str. 321-333
- [23] Guo D., Robinson C., Herrera J.E., *Mechanism of dissolution of minium (Pb₃O₄) in water under depleting chlorine conditions*, Cor. Scien., **2016**, vol. 103 str. 42-49
- [24] Cartledge G.H., *What we know about the adsorption is that it is a competitive one with the pertechnetate ion*, Assoc. Corros. Eng., **1962**, vol. 18, str. 19-23
- [25] Singh R.N., Madhu, Awasthi R., Tiwari S.K., *Iron molybdates as electrocatalysts for O₂ evolution reaction in alkaline solutions*, Internat. Jour. Hydrogen Energy, **2009**, vol. 34, str. 4693-4700
- [26] Yongsheng H., Fuchun L., En-Hou H., Saima A., Guobao X., *The mechanism of inhibition by zinc phosphate in an epoxy coating*, Cor. Scien., **2013**, vol. 69, str. 77-86
- [27] Gimeno M.J., Puig M., Chamorro S., Molina J., March R., Oró E., Pérez P., Gracenea J.J., Suay J.J., *Improvement of the anticorrosive properties of an alkyd coating with zinc phosphate pigments assessed by NSS and ACET*, Prog. Org. Coat., **2016**, vol. 95, str. 46-53
- [28] Heydarpour M.R., Zarrabi A., Attar M.M., Ramezanzadeh B., *Studying the corrosion protection properties of an epoxy coating containing different mixtures of strontium aluminum polyphosphate (SAPP) and zinc aluminum phosphate (ZPA) pigments*, Prog. Org. Coat., **2014**, vol. 77, str. 160-167

- [29] Yuan S.D., Ding X.X., Huang Z.X., Huang X.T., Gan Z.W., Tang C., Qi S.R., *Synthesis of BN nanobamboos and nanotubes from barium metaborate*, J. Cryst. Grow., **2003**, vol. 256, str. 67-72
- [30] Sheethu J., Mundlapudi L.R., *Lanthanum-strontium copper silicates as intense blue inorganic pigments with high near-infrared reflectance*, Dyes and Pigm., **2013**, vol. 98, str. 540-546
- [31] Furetta C., *Perovskite's family (ABX₃)*, Handb. of Thermolumin., World Scientific, **2010**, str. 354-355
- [32] Ewins B.S.G., Rao D.J., Singiresu S., *Perovskites and Complex Perovskites*, Encyclopedia of Vibration, Academic Press, **2002**, str. 477-482
- [33] Shirpour M., Faghihi S.M.A., Mirhabibi A., *Synthesis and study of a new class of red pigments based on perovskite YAlO₃ structure*, **2007**, vol. 33, str. 1427-1433
- [34] Kalendová A., Alkalising and neutralising effects of anticorrosive pigments containing Zn, Mg, Ca and Sr Cations, Prog. Org. Coat., **2000**, vol. 38, str. 199-206
- [35] Granizo N., Vega J.M., Fuente D., Simancas J., Morcillo M., *Ion-exchange pigments in primer paints for anticorrosive protection of steel in atmospheric service: Cation-exchange pigments*, Prog. Org. Coat., **2012**, vol. 75, str. 147-161
- [36] Álvarez D., Collazo A., Nóvoa X.R., Pérez C., *Assessment of ZnO nanoparticles as anticorrosive pigment in hybridsol-gel films*, Prog. Org. Coat., **2016**, vol. 96, str. 3-12
- [37] Chromy L., Kaminska E., *Non-toxic anticorrosive pigments*, Prog. Org. Coat., **1990**, vol. 18, str. 319-324
- [38] Kalendová A., *Application of Spinel Pigments in Anticorrosive Heat-Resistant Coatings*, Pigm. Resin Tech., **2000**, vol. 29, str. 164-172
- [39] Kalendová A., Veselý D., Stejskal J., Trichová, M., *Anticorrosion Properties of Inorganic Pigments Surface-Modified with a Polyaniline Phosphate Layer*, Prog. Org. Coat., **2008**, vol. 63, str. 209-221
- [40] Deyá C., Blustein G., Amo B., Romagnoli R., *Evaluation of eco-friendly anticorrosive pigments for paints in service conditions*, Prog. Org. Coat., **2010**, vol. 69, str. 1-6
- [41] Wua J., Gao D., Sun T., Bi J., Zhao Y., Ning Z., Fan G., Xie Z., *Highly selective gas sensing properties of partially inversed spinelzinc ferrite towards H₂S*, Sens. and Actuat., **2016**, vol. 235, str. 258-262
- [42] Selvaraj M., and Guruviah S., *Optimization of Metallic Pigments in Coatings by an Electrochemical Techniques and an Investigation of Manganese Powder as Pigment for Metal Rich Primers*, Prog. Org. Coat., **1996**, vol. 28, str. 271-277

- [43] Kalendová A., Veselý D., *The Properties of ZnFe₂O₄ as an Anticorrosion Pigment Dependent upon the Structure of Initial Fe₂O₃*, *Anti-Corros. Methods Mater.*, **2008**, vol. 55, str.175-190
- [44] Meng J.H., Yang G.Q., Yan L.M., Wang X.Y., *Synthesis and characterization of magnetic nanometer pigment Fe₃O₄*, *Dyes and Pigm.*, **2005**, vol. 66, str. 109-113
- [45] Novák P., *Bludy, omyly a polopravdy v korozi kovů*, *STROJÁRSTVO/STROJÍRENSTVÍ*, **2013**, vol. 6, str. 6-9
- [46] Bu X., Zhou Y., Zhang T., Wang Y., Zhang Z., He M., *Optically active substituted polyacetylene@carbon nanotube hybrids: Preparation, characterization and infrared emissivity property study*, *J. Sol. Stat. Chem.*, **2014**, vol. 216, str. 23-29
- [47] Jafarzadeh S., Claesson P.M., Sundell P.E., Tyrode E., Pan J., *Active corrosion protection by conductive composites of polyaniline in a UV-cured polyester acrylate coating*, *Prog. Org. Coat.*, **2016**, vol. 90, str. 154-162
- [48] Zhao D., Li L., Niu W., Chen S., *Highly conductive polythiophene films doped with chloroauric acid for dual-mode sensing of volatile organic amines and thiols*, *Sens. Actuat. B: Chem.*, **2016**, Article in Press, <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2016.12.018>
- [49] Yilmaz T., Sınmazçelik T., *Geometric parameters and chemical corrosion effects on bearing strength of polyphenylenesulphide (PPS) composites*, *Mat. & Des.*, **2007**, vol. 28, str. 1695-1698
- [50] Zerbino J.O., Pesetti L.J.H., Sustersic M.G., *Electrochemical and ellipsometric study of polypyrrol films in solutions containing ascorbic acid*, *J. Mol. Liq.*, **2007**, vol. 131-132, str. 185-189
- [51] Cotts D.B., Reyes Z., *Conductivity in Organic Polymers*, *Electrically Conductive Organic Polymers for Advanced Applications*, William Andrew Publishing, **1986**, str. 59-74
- [52] Stejskal J., *Polymers of phenylenediamines*, *Prog. Polym. Scinc.*, **2015**, vol. 41, str. 1-31
- [53] Prokeš J., Stejskal J., Omastová M., *Polyanilin a Polypyrrol - dva představitelé vodivých polymerů*, *Chem. Listy*, **2001**, vol. 95, str. 484-492
- [54] Salvatierra R.V., Oliveira M.M., Zarbin A.J.G., *One-Pot Synthesis and Processing of Transparent, Conducting, and Freestanding Carbon Nanotubes/Polyaniline Composite Films*, *Chem. Mater.*, **2010**, vol. 22, str. 5222-5234
- [55] Jinyeol K., Sijoong K., DaeWoo I., *Synthesis and characterization of organic soluble polyaniline prepared by one-step emulsion polymerization*, *Cur. App. Phys.*, **2007**, vol. 7, str. 205-210
- [56] Sahiner N., Demirci S., *Conducting semi-interpenetrating polymeric composites via the preparation of poly(aniline), poly(thiophene), and poly(pyrrole) polymers within superporous poly(acrylic acid) cryogels*, *Reac. Func. Polym.*, **2016**, vol. 105, str. 60-65

- [57] Cataldo F., *On the polymerization of p-phelynediamine*, Eur. Polym. J., **1996**, vol. 32, str.43-50
- [58] SestremR.H., Ferreira D.C., Landers R., Temperini M.L.A., Nascimento G.M., *Structure of chemically prepared poly-(para-phenylenediamine) investigated by spectroscopic techniques*, Polym., **2009**, vol. 50, str. 6043-6048
- [59] Poorteman M., Renaud A., Escobar J., Dumas L., Bonnaud L., Duboi F., OlivierM.G., *Thermal curing of para-phenylenediamine benzoxazine for barriercoating applications on 1050 aluminum alloys*, Prog. Org. Coat., **2016**, vol. 97, str. 99-109
- [60] Kremer G., *Kremer pigmente*, Aichstetten, Kremer Pigmente GmbH & Co. KG, **2016**, str. 83
- [61] Paints and Coatings. [online]. Aktualizace 2017-02 [cit. 25. únor 2017]. Dostupné na: http://www.imerystalc.com/content/bu/Paints_and_coatings/Products/Plastorit/index.php?source=region;2
- [62] Oil and Colour Chemists' Association, *Surface coatings: Raw materials and their usage*, London, Springer Netherlands, **1993**, str. 15-39
- [63] Malshe V.C., Waghoo G., *Weathering characteristics of epoxy-ester paints*, Prog. Org. Coat., **2006**, vol. 56, str. 131-134
- [64] Duquette D.J., *Science and Technology*, Encyclopedia of Materials, **2008**, vol. 1, str. 256-259
- [65] Kalendová A, *Metody testování vlastností organických povrchů*, Pardubice, **2001**, str. 35, 100 - 101

SEZNAM PŘÍLOH

| | |
|--|-----|
| Příloha 1: Spektrum rentgenové difrakční analýzy pro Chroman | 126 |
| Příloha 2: Spektrum rentgenové difrakční analýzy pro ZnO..... | 126 |
| Příloha 3: Spektrum rentgenové difrakční analýzy pro Plastorit Super | 127 |
| Příloha 4: Spektrum rentgenové difrakční analýzy pro Spekularit..... | 127 |
| Příloha 5: Spektrum rentgenové difrakční analýzy pro CaCO ₃ | 128 |
| Příloha 6: Spektrum rentgenové difrakční analýzy pro TiO ₂ rutilového typu..... | 128 |
| Příloha 7: Spektrum rentgenové difrakční analýzy pro Zinkferit syntetizovaný ze Spekularitu | 129 |
| Příloha 8: Spektrum rentgenové difrakční analýzy pro Zinkferit syntetizovaný z Hematitu .. | 129 |
| Příloha 9: Spektrum rentgenové difrakční analýzy pro vodivý polymer PPDA | 130 |
| Příloha 10: Spektrum rentgenové difrakční analýzy pro vodivý polymer PANI | 130 |
| Příloha 11: Snímek PPDA | 131 |
| Příloha 12: Snímek PANI..... | 131 |
| Příloha 13: Snímek Plastoritu Super..... | 132 |
| Příloha 14: Snímek Chromanu | 132 |
| Příloha 15: Snímek Spekularitu..... | 133 |
| Příloha 16: Snímek Zinkferitu | 133 |
| Příloha 17: Snímek ZnO | 134 |
| Příloha 18: Chroman v atmosféře SO ₂ , 1) před vložením, 2) po 552 hodinách, 3) po 864 hodinách, 4) po 1008 hodinách, 5) po odstranění nátěru..... | 135 |
| Příloha 19: ZnO v atmosféře SO ₂ , 1) před vložením, 2) po 552 hodinách, 3) po 864 hodinách, 4) po 1008 hodinách, 5) po odstranění nátěru | 135 |
| Příloha 20: Plastorit Super v atmosféře SO ₂ , 1) před vložením, 2) po 552 hodinách, 3) po 864 hodinách, 4) po 1008 hodinách, 5) po odstranění nátěru..... | 135 |
| Příloha 21: Spekularit s Plastoritem Super při OKP 10 % v atmosféře SO ₂ , 1) před vložením, 2) po 552 hodinách, 3) po 864 hodinách, 4) po 1008 hodinách, 5) po odstranění nátěru | 135 |
| Příloha 22: Worlée Dur46 v atmosféře SO ₂ , 1) před vložením, 2) po 552 hodinách, 3) po 864 hodinách, 4) po 1008 hodinách, 5) po odstranění nátěru..... | 136 |
| Příloha 23: Zinkferit (S) při OKP 5 % v atmosféře SO ₂ , 1) před vložením, 2) po 552 hodinách, 3) po 864 hodinách, 4) po 1008 hodinách, 5) po odstranění nátěru | 136 |
| Příloha 24: Zinkferit (S) při OKP 10 % v atmosféře SO ₂ , 1) před vložením, 2) po 552 hodinách, 3) po 864 hodinách, 4) po 1008 hodinách, 5) po odstranění nátěru | 136 |
| Příloha 25: Zinkferit (S) při OKP 20 % v atmosféře SO ₂ , 1) před vložením, 2) po 552 hodinách, 3) po 864 hodinách, 4) po 1008 hodinách, 5) po odstranění nátěru | 136 |
| Příloha 26: Zinkferit (S) při OKP 25 % v atmosféře SO ₂ , 1) před vložením, 2) po 552 hodinách, 3) po 864 hodinách, 4) po 1008 hodinách, 5) po odstranění nátěru | 137 |
| Příloha 27: Zinkferit (S) / PPDA při OKP 5 % v atmosféře SO ₂ , 1) před vložením, 2) po 552 hodinách, 3) po 864 hodinách, 4) po 1008 hodinách, 5) po odstranění nátěru | 137 |
| Příloha 28: Zinkferit (S) / PPDA při OKP 10 % v atmosféře SO ₂ , 1) před vložením, 2) po 552 hodinách, 3) po 864 hodinách, 4) po 1008 hodinách, 5) po odstranění nátěru | 137 |
| Příloha 29: Zinkferit (S) / PPDA při OKP 20 % v atmosféře SO ₂ , 1) před vložením, 2) po 552 hodinách, 3) po 864 hodinách, 4) po 1008 hodinách, 5) po odstranění nátěru | 137 |
| Příloha 30: Zinkferit (S) / PPDA při OKP 25 % v atmosféře SO ₂ , 1) před vložením, 2) po 552 hodinách, 3) po 864 hodinách, 4) po 1008 hodinách, 5) po odstranění nátěru | 138 |
| Příloha 31: Zinkferit (S) / PANI při OKP 5 % v atmosféře SO ₂ , 1) před vložením, 2) po 552 hodinách, 3) po 864 hodinách, 4) po 1008 hodinách, 5) po odstranění nátěru | 138 |
| Příloha 32: Zinkferit (S) / PANI při OKP 10 % v atmosféře SO ₂ , 1) před vložením, 2) po 552 hodinách, 3) po 864 hodinách, 4) po 1008 hodinách, 5) po odstranění nátěru | 138 |

| | |
|--|-----|
| Příloha 33: Zinkferit (S) / PANI při OKP 20 % v atmosféře SO ₂ , 1) před vložením, 2) po 552 hodinách, 3) po 864 hodinách, 4) po 1008 hodinách, 5) po odstranění nátěru | 138 |
| Příloha 34: Zinkferit (S) / PANI při OKP 25 % v atmosféře SO ₂ , 1) před vložením, 2) po 552 hodinách, 3) po 864 hodinách, 4) po 1008 hodinách, 5) po odstranění nátěru | 139 |
| Příloha 35: Zinkferit (H) při OKP 5 % v atmosféře SO ₂ , 1) před vložením, 2) po 552 hodinách, 3) po 864 hodinách, 4) po 1008 hodinách, 5) po odstranění nátěru | 139 |
| Příloha 36: Zinkferit (H) při OKP 10 % v atmosféře SO ₂ , 1) před vložením, 2) po 552 hodinách, 3) po 864 hodinách, 4) po 1008 hodinách, 5) po odstranění nátěru | 139 |
| Příloha 37: Zinkferit (H) při OKP 20 % v atmosféře SO ₂ , 1) před vložením, 2) po 552 hodinách, 3) po 864 hodinách, 4) po 1008 hodinách, 5) po odstranění nátěru | 139 |
| Příloha 38: Zinkferit (H) při OKP 25 % v atmosféře SO ₂ , 1) před vložením, 2) po 552 hodinách, 3) po 864 hodinách, 4) po 1008 hodinách, 5) po odstranění nátěru | 140 |
| Příloha 39: Zinkferit (H) / PPDA při OKP 5 % v atmosféře SO ₂ , 1) před vložením, 2) po 552 hodinách, 3) po 864 hodinách, 4) po 1008 hodinách, 5) po odstranění nátěru | 140 |
| Příloha 40: Zinkferit (H) / PPDA při OKP 10 % v atmosféře SO ₂ , 1) před vložením, 2) po 552 hodinách, 3) po 864 hodinách, 4) po 1008 hodinách, 5) po odstranění nátěru | 140 |
| Příloha 41: Zinkferit (H) / PPDA při OKP 20 % v atmosféře SO ₂ , 1) před vložením, 2) po 552 hodinách, 3) po 864 hodinách, 4) po 1008 hodinách, 5) po odstranění nátěru | 140 |
| Příloha 42: Zinkferit (H) / PPDA při OKP 25 % v atmosféře SO ₂ , 1) před vložením, 2) po 552 hodinách, 3) po 864 hodinách, 4) po 1008 hodinách, 5) po odstranění nátěru | 141 |
| Příloha 43: Zinkferit (H) / PANI při OKP 5 % v atmosféře SO ₂ , 1) před vložením, 2) po 552 hodinách, 3) po 864 hodinách, 4) po 1008 hodinách, 5) po odstranění nátěru | 141 |
| Příloha 44: Zinkferit (H) / PANI při OKP 10 % v atmosféře SO ₂ , 1) před vložením, 2) po 552 hodinách, 3) po 864 hodinách, 4) po 1008 hodinách, 5) po odstranění nátěru | 141 |
| Příloha 45: Zinkferit (H) / PANI při OKP 20 % v atmosféře SO ₂ , 1) před vložením, 2) po 552 hodinách, 3) po 864 hodinách, 4) po 1008 hodinách, 5) po odstranění nátěru | 141 |
| Příloha 46: Zinkferit (H) / PANI při OKP 25 % v atmosféře SO ₂ , 1) před vložením, 2) po 552 hodinách, 3) po 864 hodinách, 4) po 1008 hodinách, 5) po odstranění nátěru | 142 |
| Příloha 47: Chroman v atmosféře NaCl, 1) před vložením, 2) po 600 hodinách, 3) po 1080 hodinách, 4) po 1344 hodinách, 5) po odstranění nátěru..... | 142 |
| Příloha 48: ZnO v atmosféře NaCl, 1) před vložením, 2) po 600 hodinách, 3) po 1080 hodinách, 4) po 1344 hodinách, 5) po odstranění nátěru..... | 142 |
| Příloha 49: Plastorit Super v atmosféře NaCl, 1) před vložením, 2) po 600 hodinách, 3) po 1080 hodinách, 4) po 1344 hodinách, 5) po odstranění nátěru..... | 142 |
| Příloha 50: Spekularit s Plastoritem Super při OKP 10 % v atmosféře NaCl, 1) před vložením, 2) po 600 hodinách, 3) po 1080 hodinách, 4) po 1344 hodinách, 5) po odstranění nátěru | 143 |
| Příloha 51: Worlée Dur46 v atmosféře NaCl, 1) před vložením, 2) po 600 hodinách, 3) po 1080 hodinách, 4) po 1344 hodinách, 5) po odstranění nátěru..... | 143 |
| Příloha 52: Zinkferit (S) při OKP 5 % v atmosféře NaCl, 1) před vložením, 2) po 600 hodinách, 3) po 1080 hodinách, 4) po 1344 hodinách, 5) po odstranění nátěru | 143 |
| Příloha 53: Zinkferit (S) při OKP 10 % v atmosféře NaCl, 1) před vložením, 2) po 600 hodinách, 3) po 1080 hodinách, 4) po 1344 hodinách, 5) po odstranění nátěru | 143 |
| Příloha 54: Zinkferit (S) při OKP 20 % v atmosféře NaCl, 1) před vložením, 2) po 600 hodinách, 3) po 1080 hodinách, 4) po 1344 hodinách, 5) po odstranění nátěru | 144 |
| Příloha 55: Zinkferit (S) při OKP 25 % v atmosféře NaCl, 1) před vložením, 2) po 600 hodinách, 3) po 1080 hodinách, 4) po 1344 hodinách, 5) po odstranění nátěru | 144 |
| Příloha 56: Zinkferit (S) / PPDA při OKP 5 % v atmosféře NaCl, 1) před vložením, 2) po 600 hodinách, 3) po 1080 hodinách, 4) po 1344 hodinách, 5) po odstranění nátěru | 144 |
| Příloha 57: Zinkferit (S) / PPDA při OKP 10 % v atmosféře NaCl, 1) před vložením, 2) po 600 hodinách, 3) po 1080 hodinách, 4) po 1344 hodinách, 5) po odstranění nátěru..... | 144 |

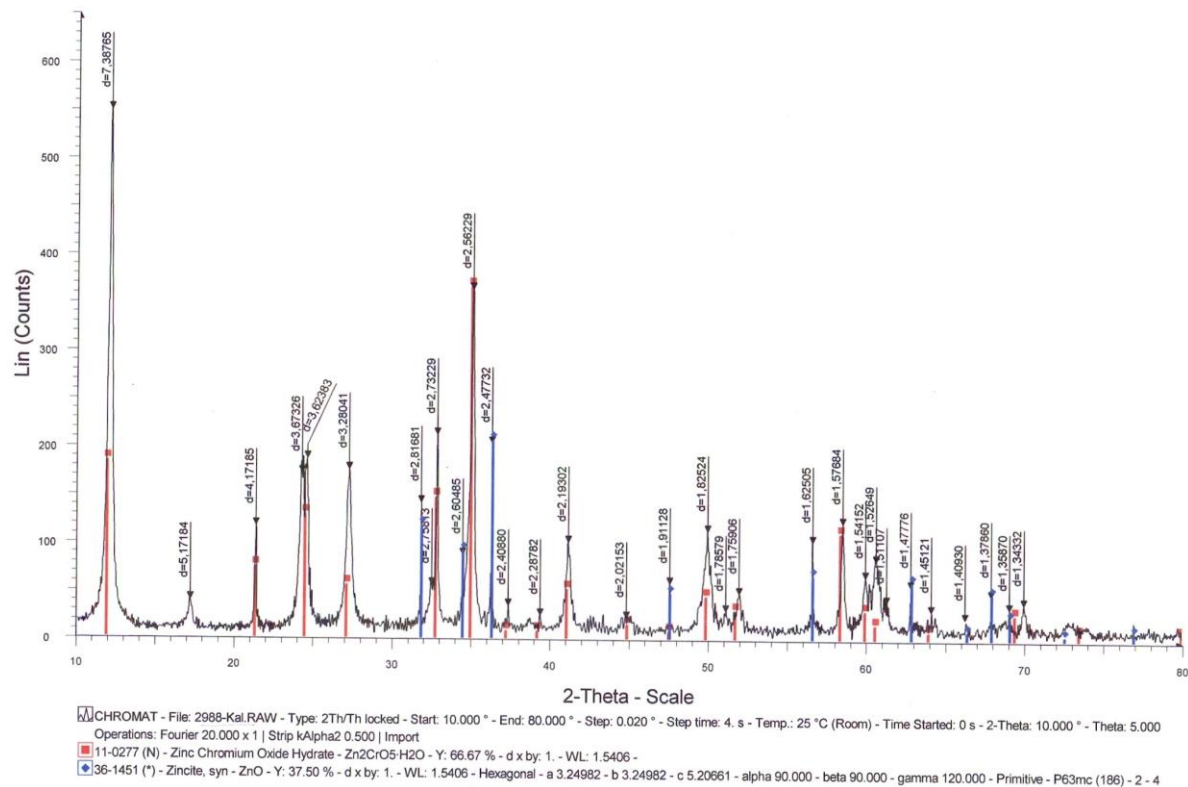
| | |
|---|-----|
| Příloha 58: Zinkferit (S) / PPDA při OKP 20 % v atmosféře NaCl, 1) před vložením, 2) po 600 hodinách, 3) po 1080 hodinách, 4) po 1344 hodinách, 5) po odstranění nátěru..... | 145 |
| Příloha 59: Zinkferit (S) / PPDA při OKP 25 % v atmosféře NaCl, 1) před vložením, 2) po 600 hodinách, 3) po 1080 hodinách, 4) po 1344 hodinách, 5) po odstranění nátěru..... | 145 |
| Příloha 60: Zinkferit (S) / PANI při OKP 5 % v atmosféře NaCl, 1) před vložením, 2) po 600 hodinách, 3) po 1080 hodinách, 4) po 1344 hodinách, 5) po odstranění nátěru | 145 |
| Příloha 61: Zinkferit (S) / PANI při OKP 10 % v atmosféře NaCl, 1) před vložením, 2) po 600 hodinách, 3) po 1080 hodinách, 4) po 1344 hodinách, 5) po odstranění nátěru | 145 |
| Příloha 62: Zinkferit (S) / PANI při OKP 20 % v atmosféře NaCl, 1) před vložením, 2) po 600 hodinách, 3) po 1080 hodinách, 4) po 1344 hodinách, 5) po odstranění nátěru | 146 |
| Příloha 63: Zinkferit (S) / PANI při OKP 25 % v atmosféře NaCl, 1) před vložením, 2) po 600 hodinách, 3) po 1080 hodinách, 4) po 1344 hodinách, 5) po odstranění nátěru | 146 |
| Příloha 64: Zinkferit (H) při OKP 5 % v atmosféře NaCl, 1) před vložením, 2) po 600 hodinách, 3) po 1080 hodinách, 4) po 1344 hodinách, 5) po odstranění nátěru | 146 |
| Příloha 65: Zinkferit (H) při OKP 10 % v atmosféře NaCl, 1) před vložením, 2) po 600 hodinách, 3) po 1080 hodinách, 4) po 1344 hodinách, 5) po odstranění nátěru | 146 |
| Příloha 66: Zinkferit (H) při OKP 20 % v atmosféře NaCl, 1) před vložením, 2) po 600 hodinách, 3) po 1080 hodinách, 4) po 1344 hodinách, 5) po odstranění nátěru | 147 |
| Příloha 67: Zinkferit (H) při OKP 25 % v atmosféře NaCl, 1) před vložením, 2) po 600 hodinách, 3) po 1080 hodinách, 4) po 1344 hodinách, 5) po odstranění nátěru | 147 |
| Příloha 68: Zinkferit (H) / PPDA při OKP 5 % v atmosféře NaCl, 1) před vložením, 2) po 600 hodinách, 3) po 1080 hodinách, 4) po 1344 hodinách, 5) po odstranění nátěru | 147 |
| Příloha 69: Zinkferit (H) / PPDA při OKP 10 % v atmosféře NaCl, 1) před vložením, 2) po 600 hodinách, 3) po 1080 hodinách, 4) po 1344 hodinách, 5) po odstranění nátěru..... | 147 |
| Příloha 70: Zinkferit (H) / PPDA při OKP 20 % v atmosféře NaCl, 1) před vložením, 2) po 600 hodinách, 3) po 1080 hodinách, 4) po 1344 hodinách, 5) po odstranění nátěru..... | 148 |
| Příloha 71: Zinkferit (H) / PPDA při OKP 25 % v atmosféře NaCl, 1) před vložením, 2) po 600 hodinách, 3) po 1080 hodinách, 4) po 1344 hodinách, 5) po odstranění nátěru..... | 148 |
| Příloha 72: Zinkferit (H) / PANI při OKP 5 % v atmosféře NaCl, 1) před vložením, 2) po 600 hodinách, 3) po 1080 hodinách, 4) po 1344 hodinách, 5) po odstranění nátěru | 148 |
| Příloha 73: Zinkferit (H) / PANI při OKP 10 % v atmosféře NaCl, 1) před vložením, 2) po 600 hodinách, 3) po 1080 hodinách, 4) po 1344 hodinách, 5) po odstranění nátěru | 148 |
| Příloha 74: Zinkferit (H) / PANI při OKP 20 % v atmosféře NaCl, 1) před vložením, 2) po 600 hodinách, 3) po 1080 hodinách, 4) po 1344 hodinách, 5) po odstranění nátěru | 149 |
| Příloha 75: Zinkferit (H) / PANI při OKP 25 % v atmosféře NaCl, 1) před vložením, 2) po 600 hodinách, 3) po 1080 hodinách, 4) po 1344 hodinách, 5) po odstranění nátěru..... | 149 |
| Příloha 76: Chroman po cyklické zkoušce, 1) před vložením, 2) po 30 cyklech, 3) po odstranění nátěru..... | 149 |
| Příloha 77: ZnO po cyklické zkoušce, 1) před vložením, 2) po 30 cyklech, 3) po odstranění nátěru | 149 |
| Příloha 78: Platorit Super po cyklické zkoušce, 1) před vložením, 2) po 30 cyklech, 3) po odstranění nátěru..... | 150 |
| Příloha 79: Spekularit s Platoritem Super při OKP 10% po cyklické zkoušce, 1) před vložením, 2) po 30 cyklech, 3) po odstranění nátěru..... | 150 |
| Příloha 80: Worlée Dur46 po cyklické zkoušce, 1) před vložením, 2) po 30 cyklech, 3) po odstranění nátěru..... | 150 |
| Příloha 81: Zinkferit (S) při OKP 5 % po cyklické zkoušce, 1) před vložením, 2) po 30 cyklech, 3) po odstranění nátěru..... | 151 |
| Příloha 82: Zinkferit (S) při OKP 10 % po cyklické zkoušce, 1) před vložením, 2) po 30 cyklech, 3) po odstranění nátěru..... | 151 |

| | |
|--|-----|
| Příloha 83: Zinkferit (S) při OKP 20 % po cyklické zkoušce, 1) před vložením, 2) po 30 cyklech, 3) po odstranění nátěru..... | 151 |
| Příloha 84: Zinkferit (S) při OKP 25 % po cyklické zkoušce, 1) před vložením, 2) po 30 cyklech, 3) po odstranění nátěru..... | 152 |
| Příloha 85: Zinkferit (S) / PPDA při OKP 5 % po cyklické zkoušce, 1) před vložením, 2) po 30 cyklech, 3) po odstranění nátěru..... | 152 |
| Příloha 86: Zinkferit (S) / PPDA při OKP 10 % po cyklické zkoušce, 1) před vložením, 2) po 30 cyklech, 3) po odstranění nátěru..... | 152 |
| Příloha 87: Zinkferit (S) / PPDA při OKP 20 % po cyklické zkoušce, 1) před vložením, 2) po 30 cyklech, 3) po odstranění nátěru..... | 153 |
| Příloha 88: Zinkferit (S) / PPDA při OKP 25 % po cyklické zkoušce, 1) před vložením, 2) po 30 cyklech, 3) po odstranění nátěru..... | 153 |
| Příloha 89: Zinkferit (S) / PANI při OKP 5 % po cyklické zkoušce, 1) před vložením, 2) po 30 cyklech, 3) po odstranění nátěru..... | 153 |
| Příloha 90: Zinkferit (S) / PANI při OKP 10 % po cyklické zkoušce, 1) před vložením, 2) po 30 cyklech, 3) po odstranění nátěru..... | 154 |
| Příloha 91: Zinkferit (S) / PANI při OKP 20 % po cyklické zkoušce, 1) před vložením, 2) po 30 cyklech, 3) po odstranění nátěru..... | 154 |
| Příloha 92: Zinkferit (S) / PANI při OKP 25 % po cyklické zkoušce, 1) před vložením, 2) po 30 cyklech, 3) po odstranění nátěru..... | 154 |
| Příloha 93: Zinkferit (H) při OKP 5 % po cyklické zkoušce, 1) před vložením, 2) po 30 cyklech, 3) po odstranění nátěru..... | 155 |
| Příloha 94: Zinkferit (H) při OKP 10 % po cyklické zkoušce, 1) před vložením, 2) po 30 cyklech, 3) po odstranění nátěru..... | 155 |
| Příloha 95: Zinkferit (H) při OKP 20 % po cyklické zkoušce, 1) před vložením, 2) po 30 cyklech, 3) po odstranění nátěru..... | 155 |
| Příloha 96: Zinkferit (H) při OKP 25 % po cyklické zkoušce, 1) před vložením, 2) po 30 cyklech, 3) po odstranění nátěru..... | 156 |
| Příloha 97: Zinkferit (H) / PPDA při OKP 5 % po cyklické zkoušce, 1) před vložením, 2) po 30 cyklech, 3) po odstranění nátěru..... | 156 |
| Příloha 98: Zinkferit (H) / PPDA při OKP 10 % po cyklické zkoušce, 1) před vložením, 2) po 30 cyklech, 3) po odstranění nátěru..... | 156 |
| Příloha 99: Zinkferit (H) / PPDA při OKP 20 % po cyklické zkoušce, 1) před vložením, 2) po 30 cyklech, 3) po odstranění nátěru..... | 157 |
| Příloha 100: Zinkferit (H) / PPDA při OKP 25 % po cyklické zkoušce, 1) před vložením, 2) po 30 cyklech, 3) po odstranění nátěru..... | 157 |
| Příloha 101: Zinkferit (H) / PANI při OKP 5 % po cyklické zkoušce, 1) před vložením, 2) po 30 cyklech, 3) po odstranění nátěru..... | 157 |
| Příloha 102: Zinkferit (H) / PANI při OKP 10 % po cyklické zkoušce, 1) před vložením, 2) po 30 cyklech, 3) po odstranění nátěru..... | 158 |
| Příloha 103: Zinkferit (H) / PANI při OKP 20 % po cyklické zkoušce, 1) před vložením, 2) po 30 cyklech, 3) po odstranění nátěru..... | 158 |
| Příloha 104: Zinkferit (H) / PANI při OKP 25 % po cyklické zkoušce, 1) před vložením, 2) po 30 cyklech, 3) po odstranění nátěru..... | 158 |

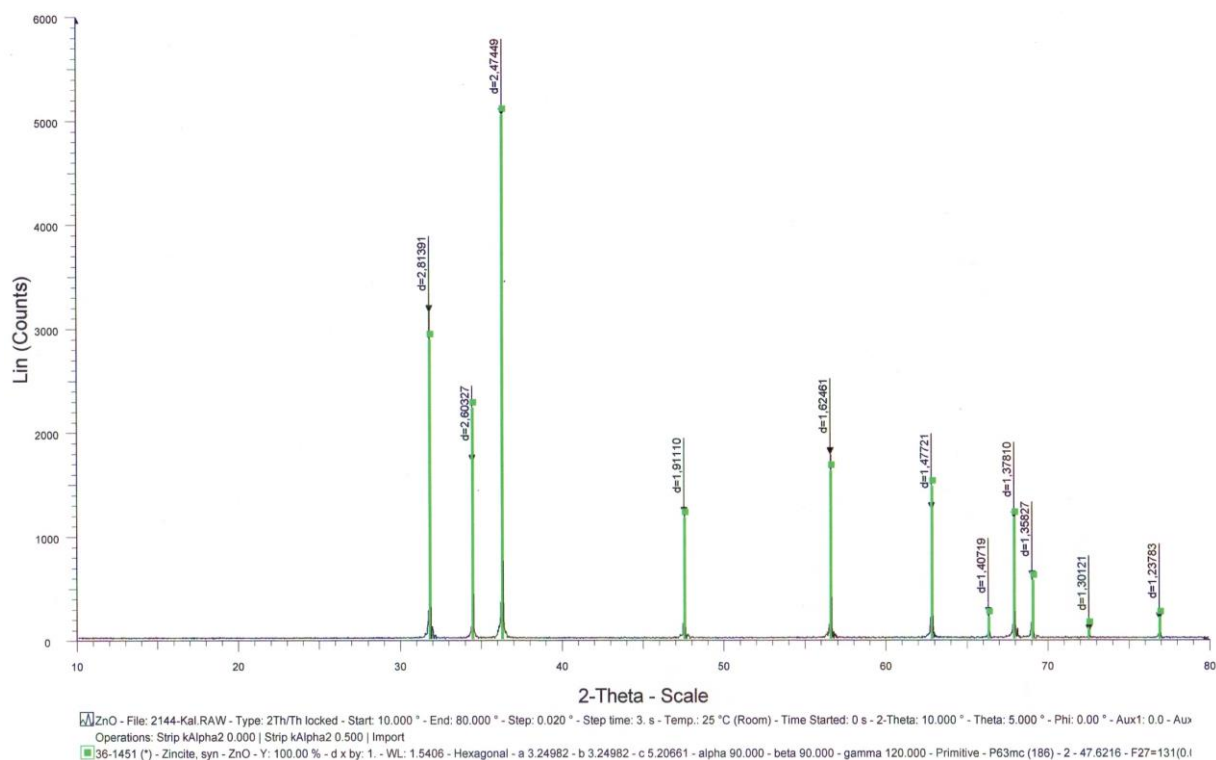
5 PŘÍLOHY

Obrazová příloha spekter rentgenové difrakční analýzy

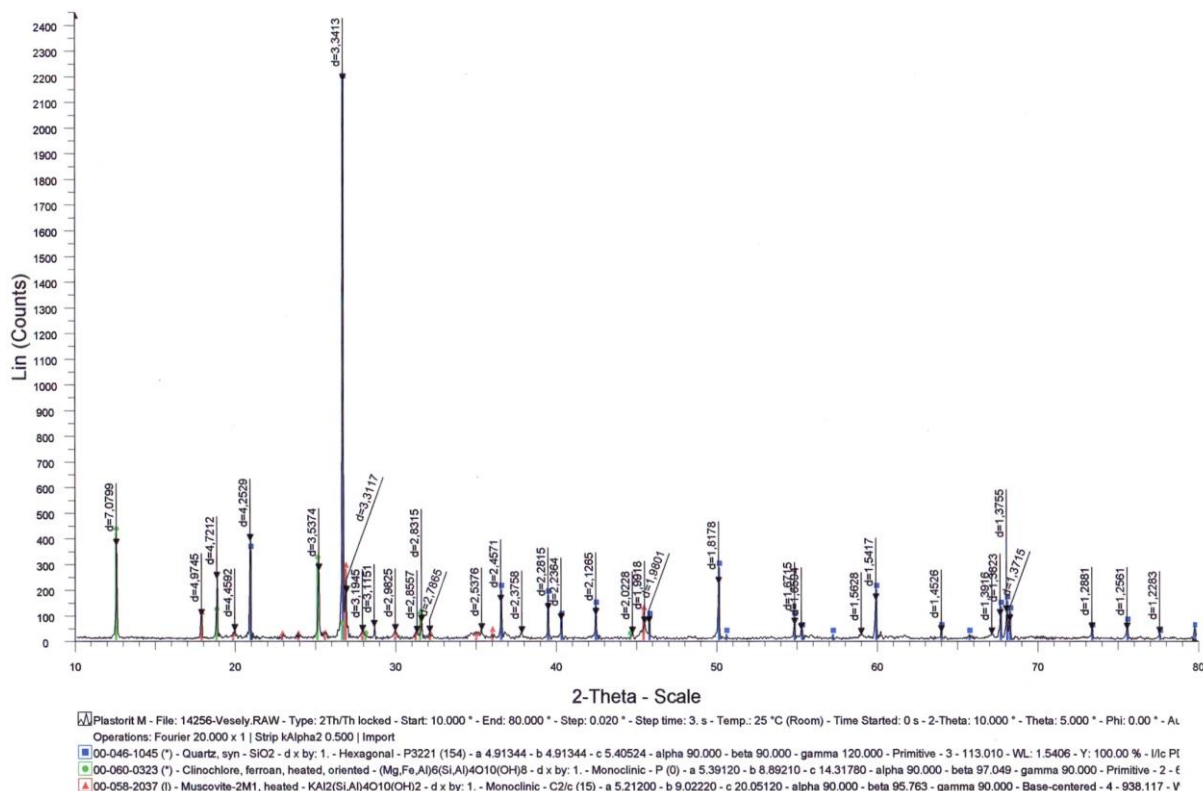
Příloha 1: Spektrum rentgenové difrakční analýzy pro Chroman



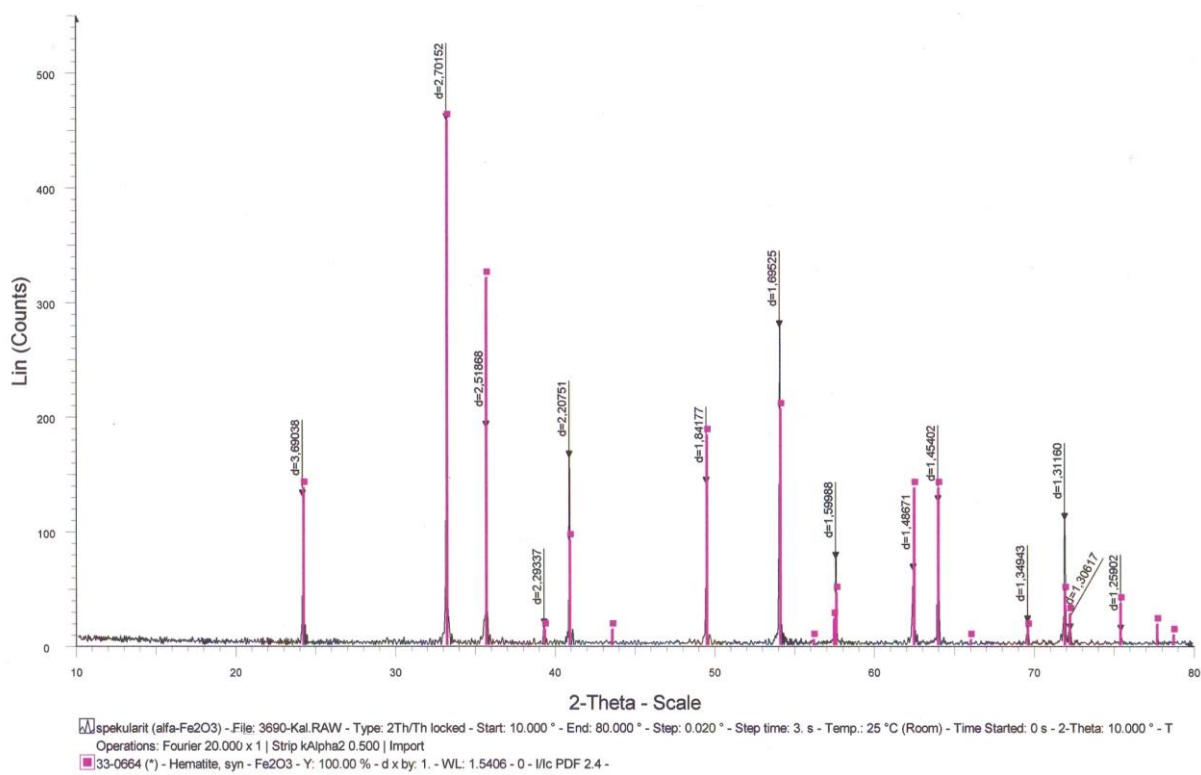
Příloha 2: Spektrum rentgenové difrakční analýzy pro ZnO



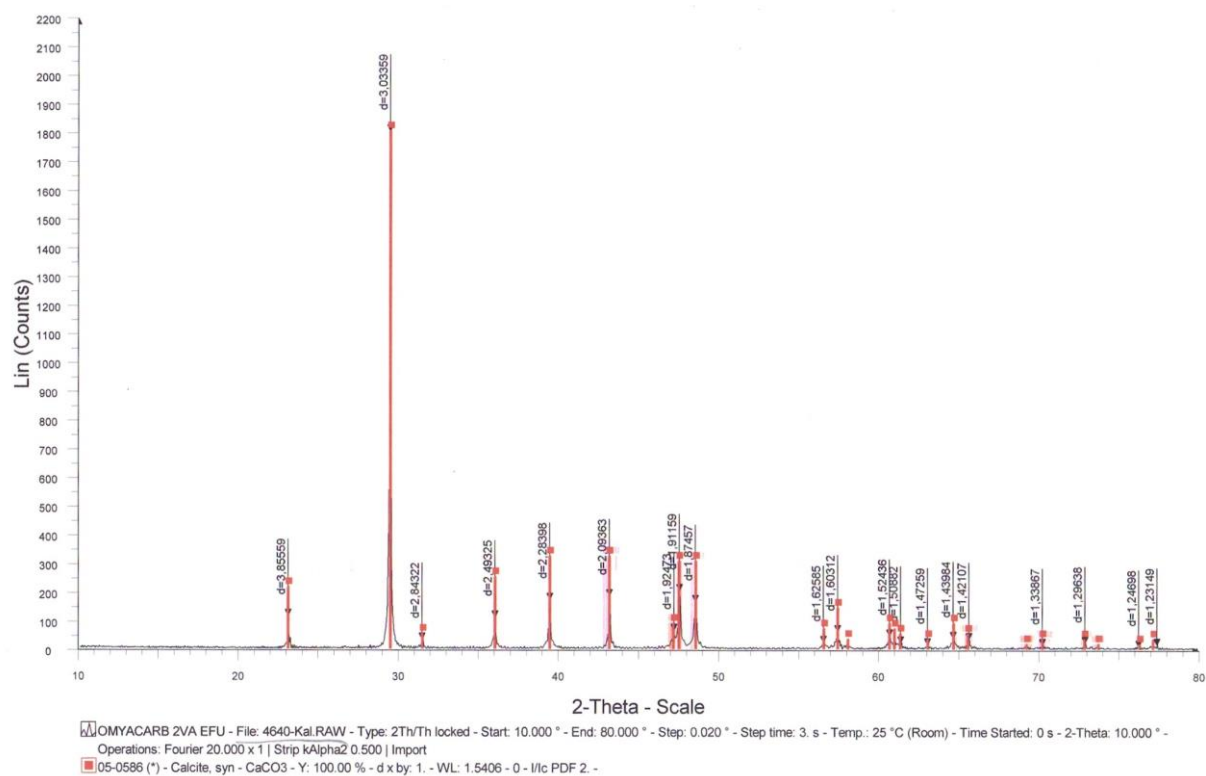
Příloha 3: Spektrum rentgenové difrakční analýzy pro Plastorit Super



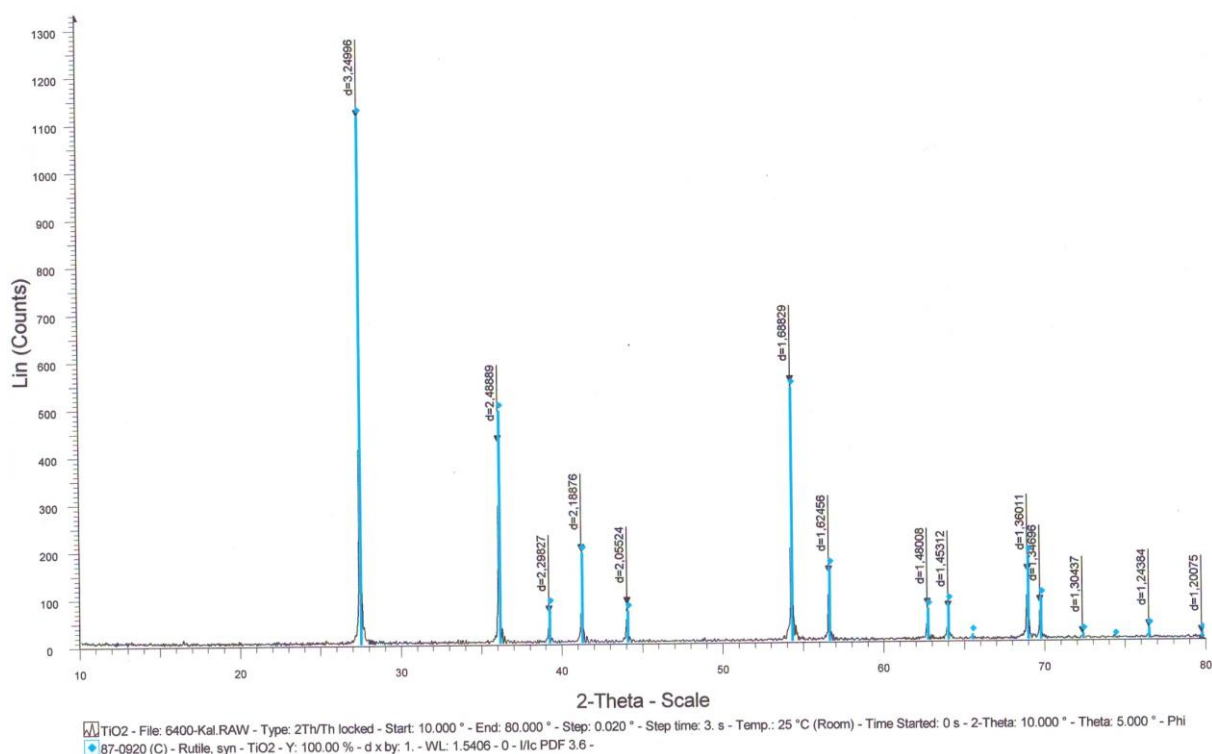
Příloha 4: Spektrum rentgenové difrakční analýzy pro Spekularit



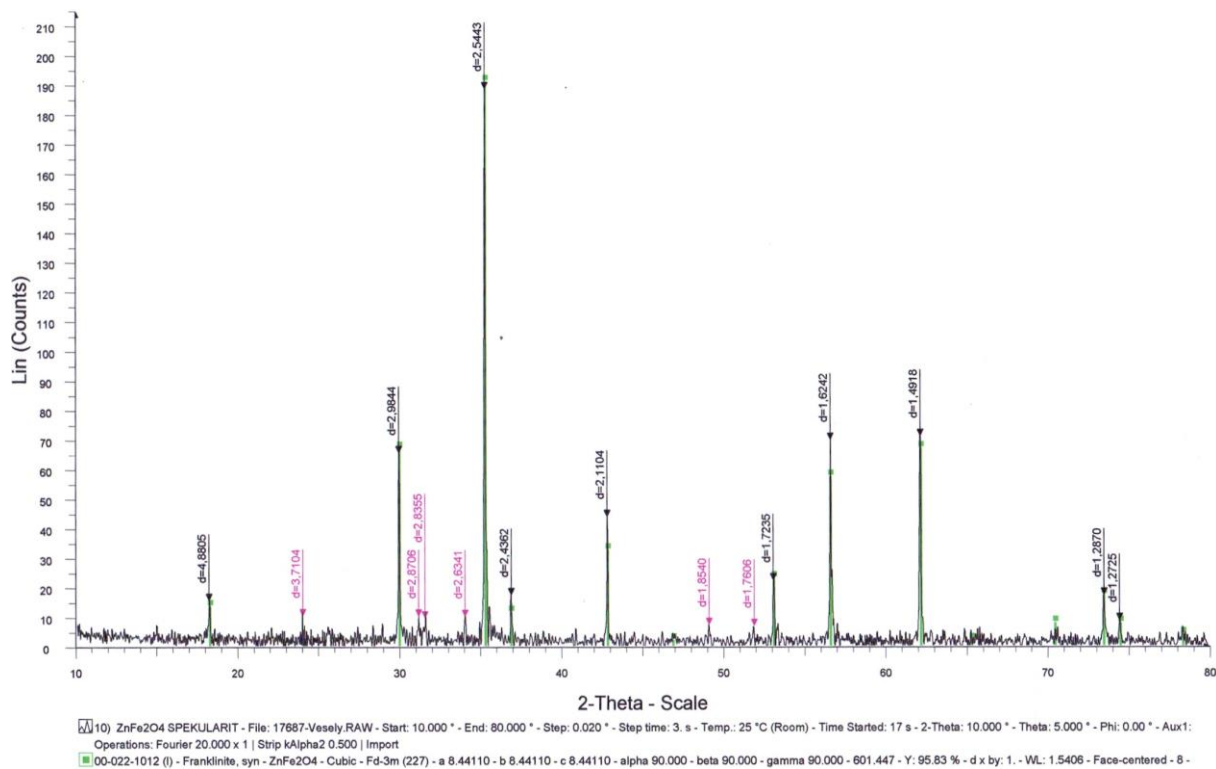
Příloha 5: Spektrum rentgenové difrakční analýzy pro CaCO₃



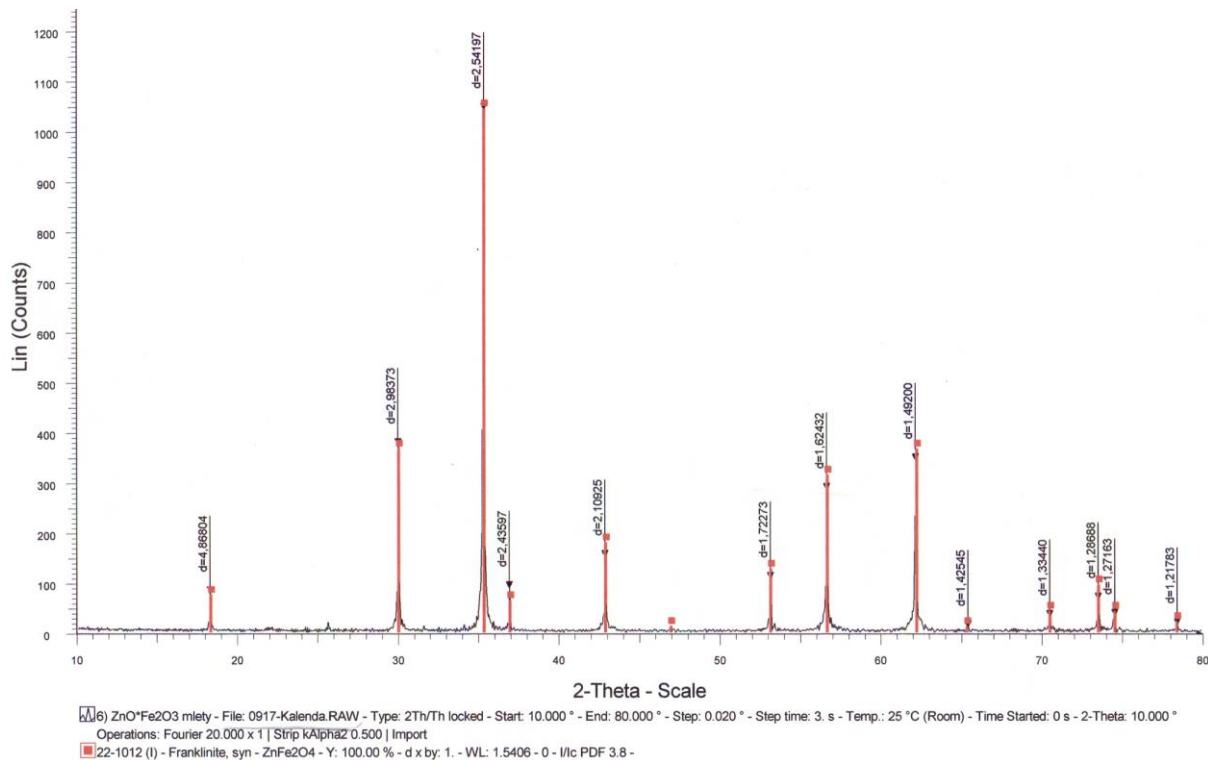
Příloha 6: Spektrum rentgenové difrakční analýzy pro TiO₂ rutilového typu



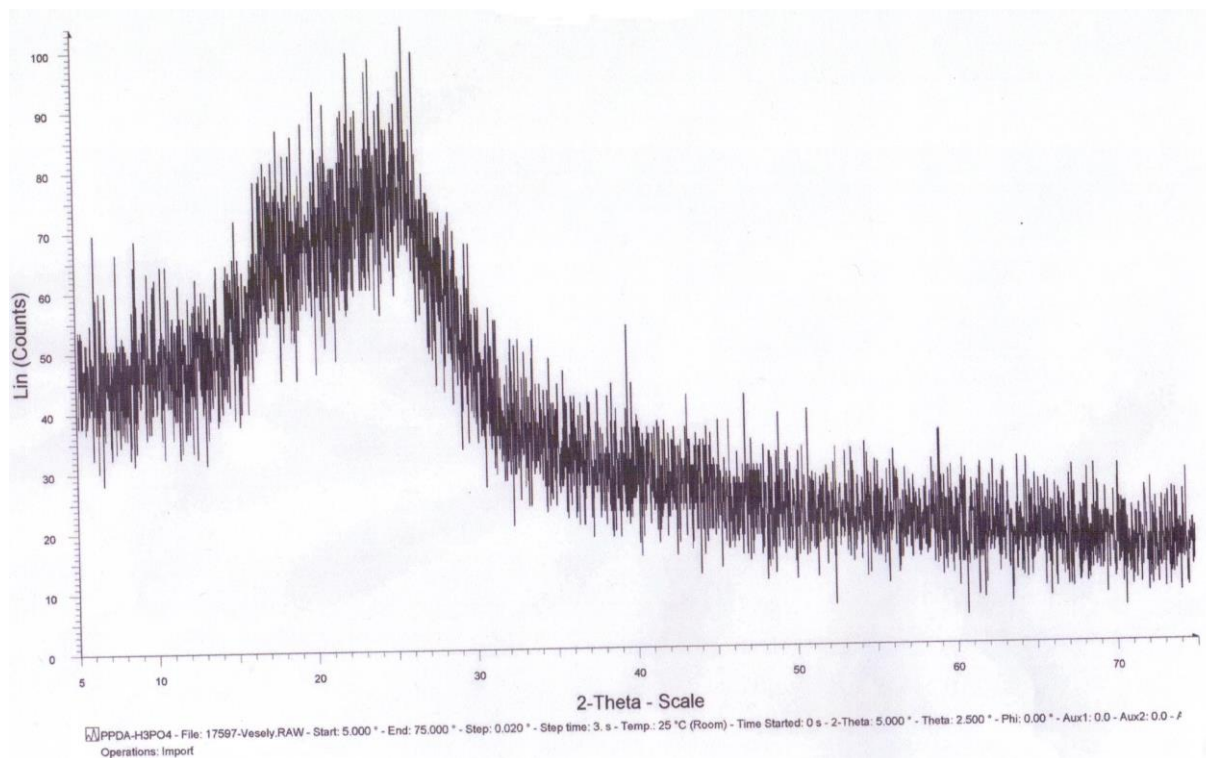
Příloha 7: Spektrum rentgenové difrakční analýzy pro Zinkferit syntetizovaný ze Spekularitu



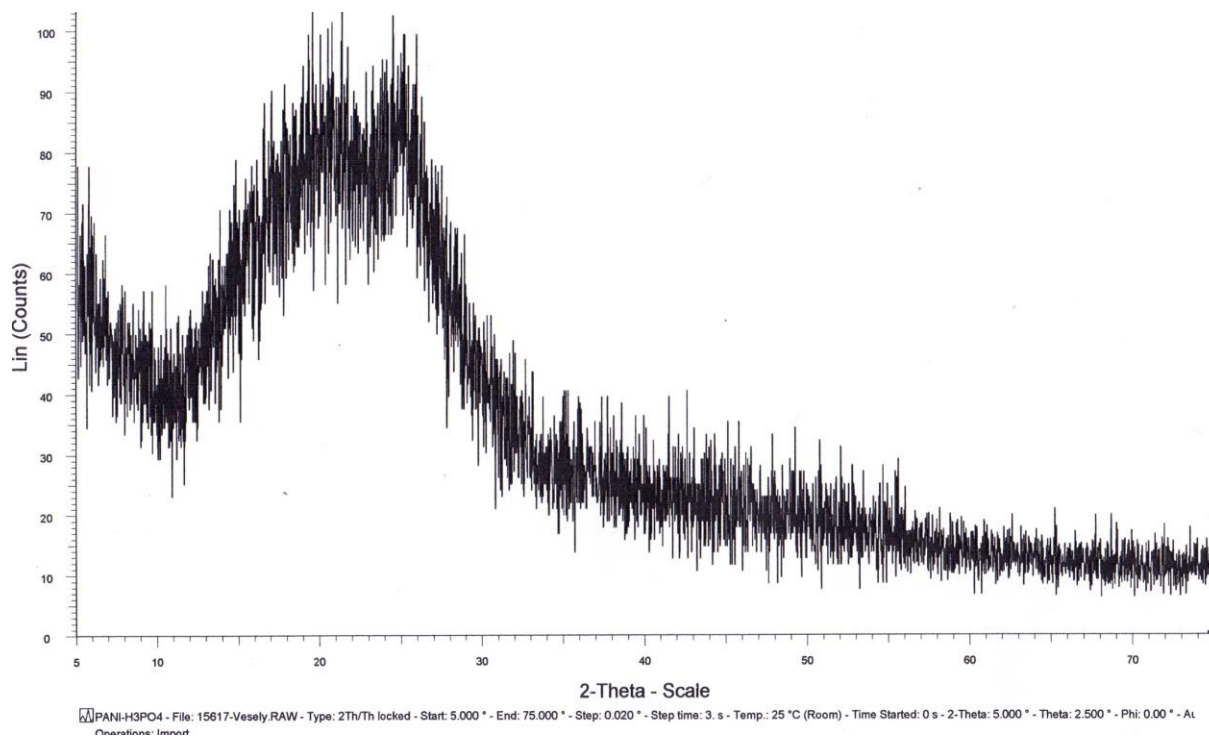
Příloha 8: Spektrum rentgenové difrakční analýzy pro Zinkferit syntetizovaný z Hematitu



Příloha 9: Spektrum rentgenové difrakční analýzy pro vodivý polymer PPDA

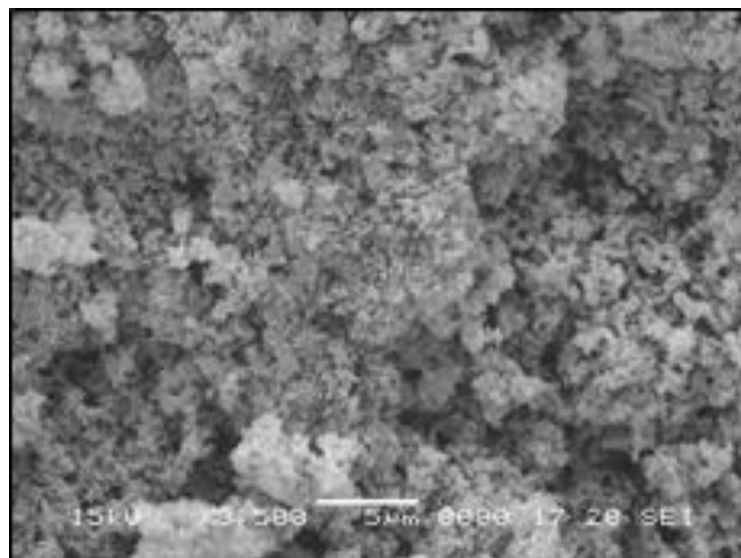


Příloha 10: Spektrum rentgenové difrakční analýzy pro vodivý polymer PANI

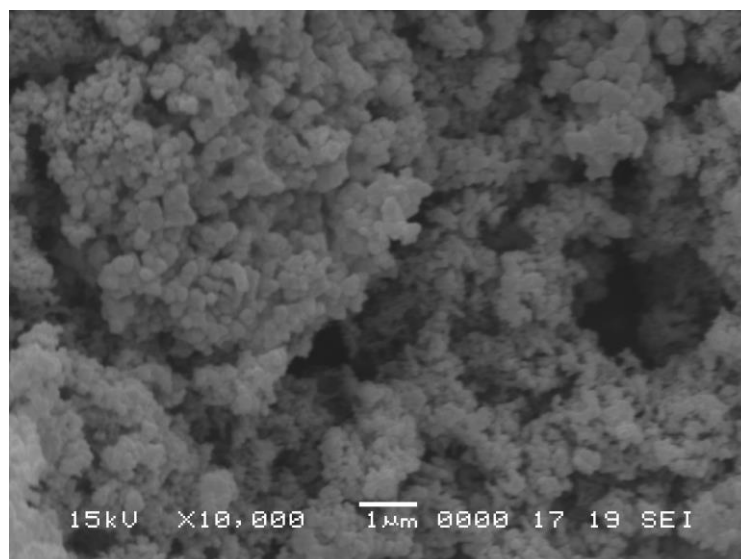


Obrazová příloha snímků částic pořízených skenovacím elektronovým mikroskopem

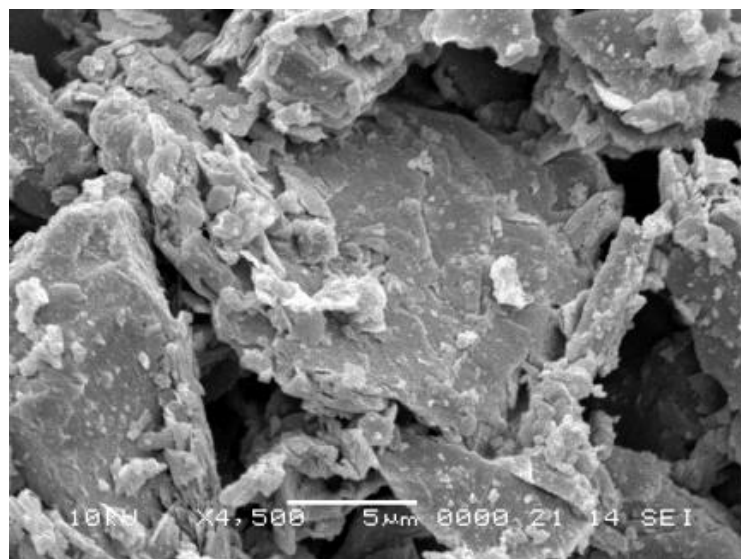
Příloha 11: Snímek PPDA



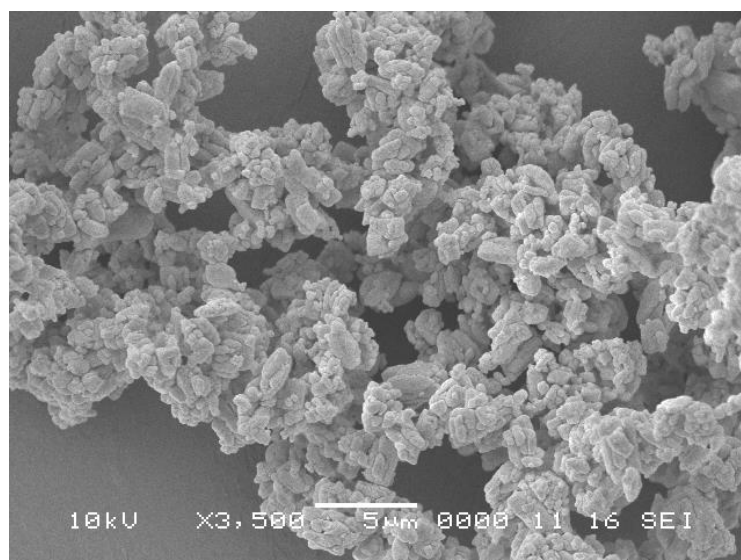
Příloha 12: Snímek PANI



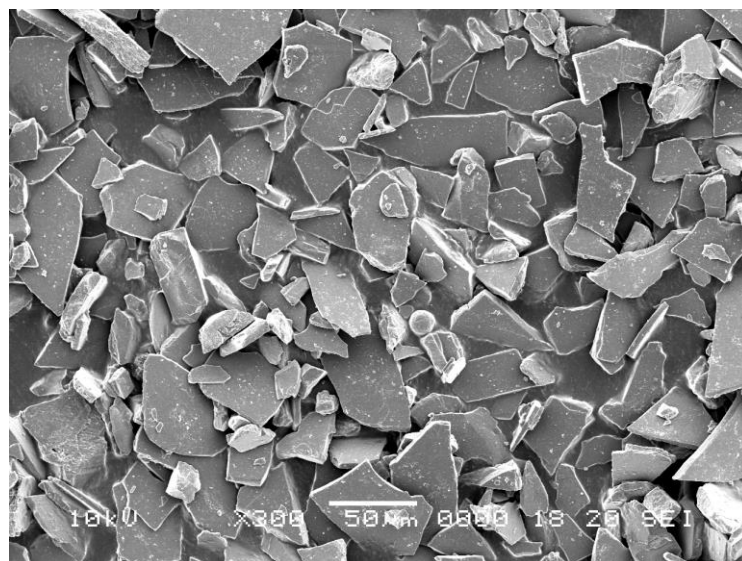
Příloha 13: Snímek Plasteritu Super



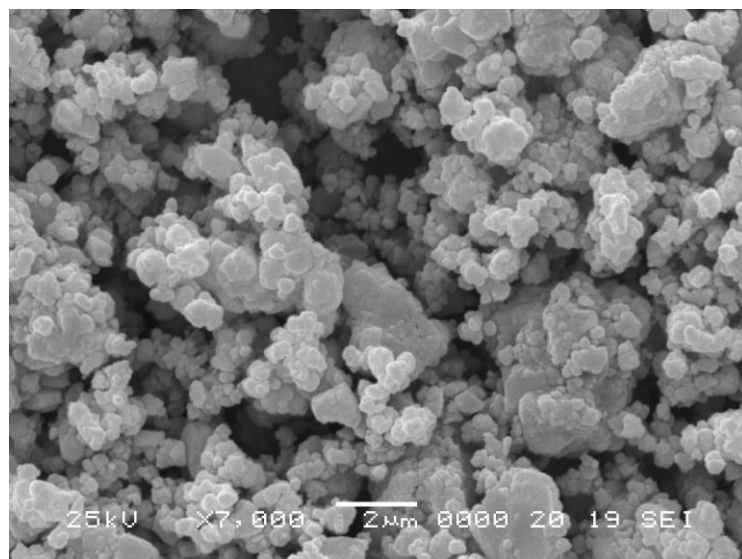
Příloha 14: Snímek Chromanu



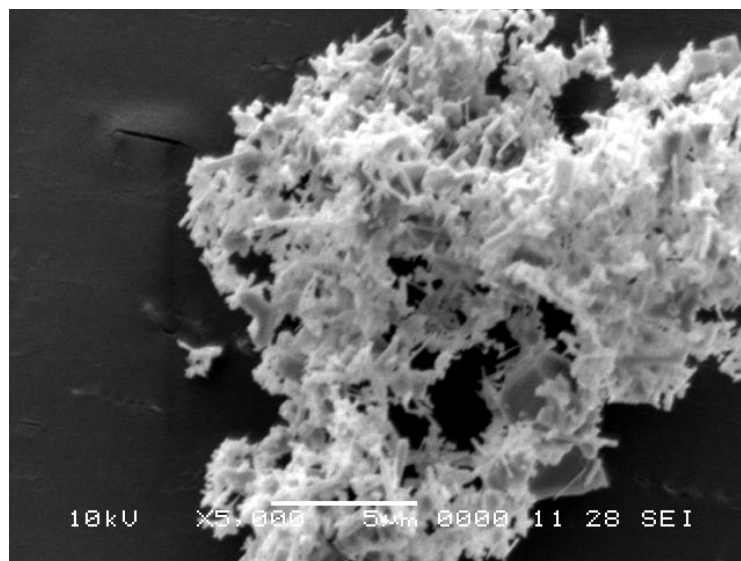
Příloha 15: Snímek Spekularitu



Příloha 16: Snímek Zinkferitu

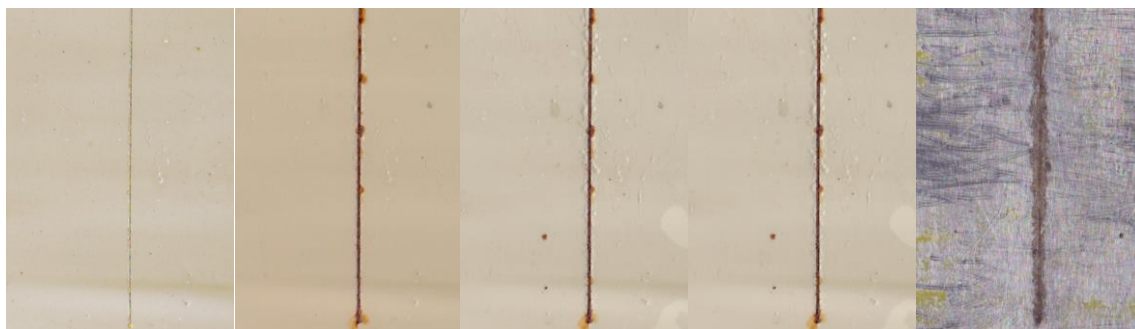


Příloha 17: Snímek ZnO

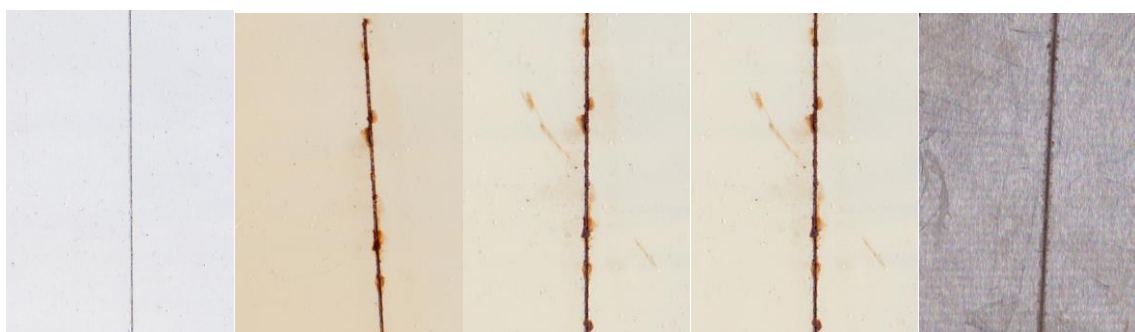


Obrazová příloha nátěrových filmů souvisejících s atmosférou SO₂

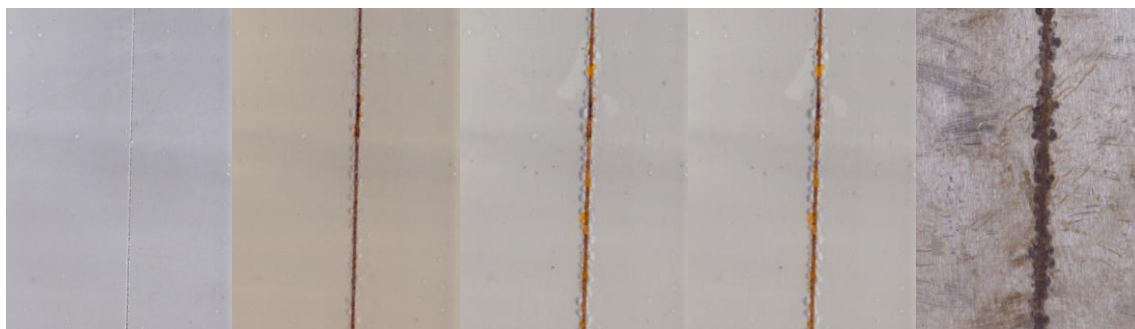
Příloha 18: Chroman v atmosféře SO₂, 1) před vložením, 2) po 552 hodinách, 3) po 864 hodinách, 4) po 1008 hodinách, 5) po odstranění nátěru



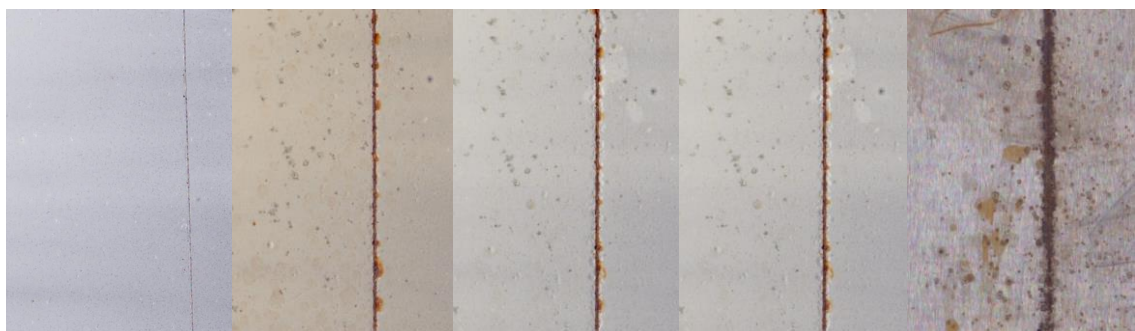
Příloha 19: ZnO v atmosféře SO₂, 1) před vložením, 2) po 552 hodinách, 3) po 864 hodinách, 4) po 1008 hodinách, 5) po odstranění nátěru



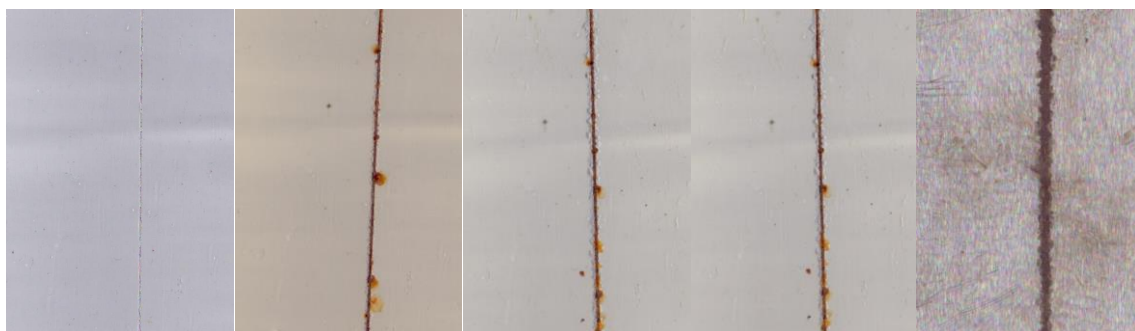
Příloha 20: Plasterit Super v atmosféře SO₂, 1) před vložením, 2) po 552 hodinách, 3) po 864 hodinách, 4) po 1008 hodinách, 5) po odstranění nátěru



Příloha 21: Spekularit s Plasteritem Super při OKP 10 % v atmosféře SO₂, 1) před vložením, 2) po 552 hodinách, 3) po 864 hodinách, 4) po 1008 hodinách, 5) po odstranění nátěru



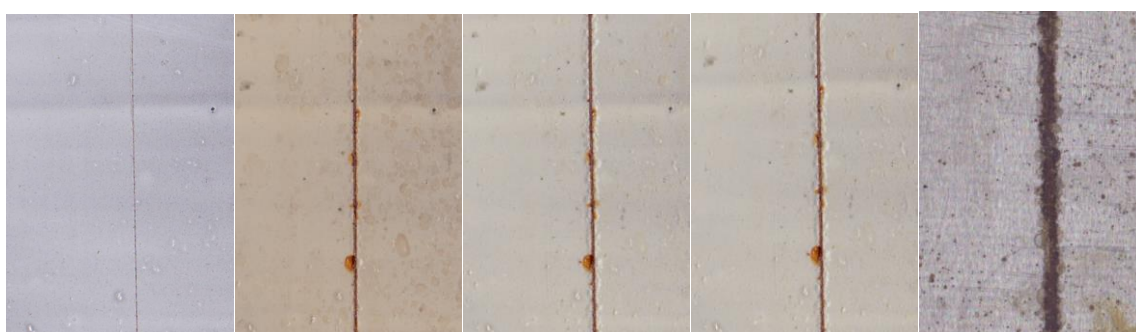
Příloha 22: Worlée Dur46 v atmosféře SO₂, 1) před vložením, 2) po 552 hodinách, 3) po 864 hodinách, 4) po 1008 hodinách, 5) po odstranění nátěru



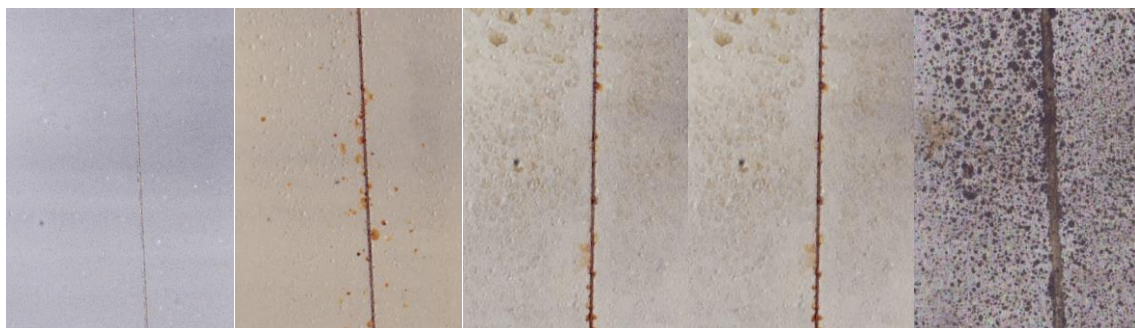
Příloha 23: Zinkferit (S) při OKP 5 % v atmosféře SO₂, 1) před vložením, 2) po 552 hodinách, 3) po 864 hodinách, 4) po 1008 hodinách, 5) po odstranění nátěru



Příloha 24: Zinkferit (S) při OKP 10 % v atmosféře SO₂, 1) před vložením, 2) po 552 hodinách, 3) po 864 hodinách, 4) po 1008 hodinách, 5) po odstranění nátěru



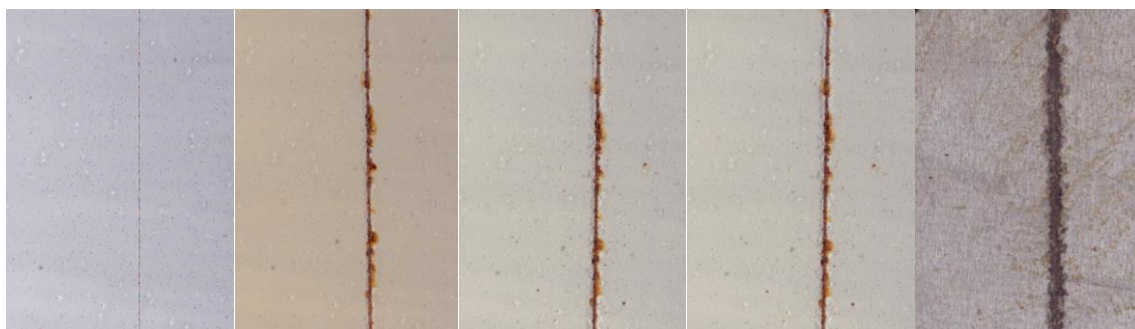
Příloha 25: Zinkferit (S) při OKP 20 % v atmosféře SO₂, 1) před vložením, 2) po 552 hodinách, 3) po 864 hodinách, 4) po 1008 hodinách, 5) po odstranění nátěru



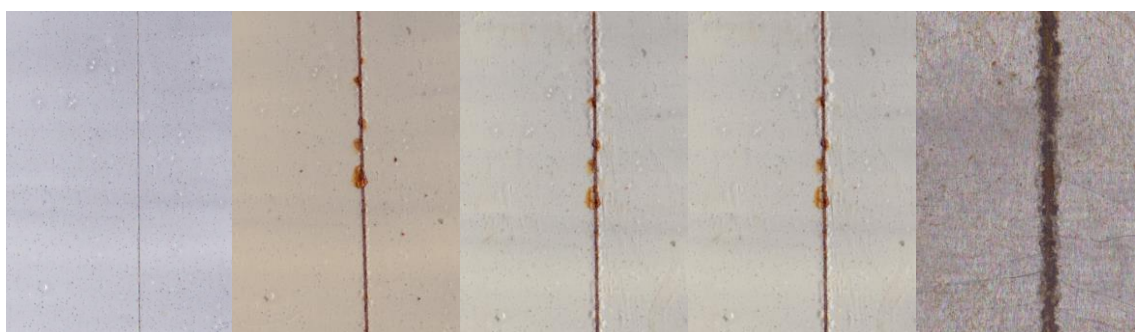
Příloha 26: Zinkferit (S) při OKP 25 % v atmosféře SO₂, 1) před vložením, 2) po 552 hodinách, 3) po 864 hodinách, 4) po 1008 hodinách, 5) po odstranění nátěru



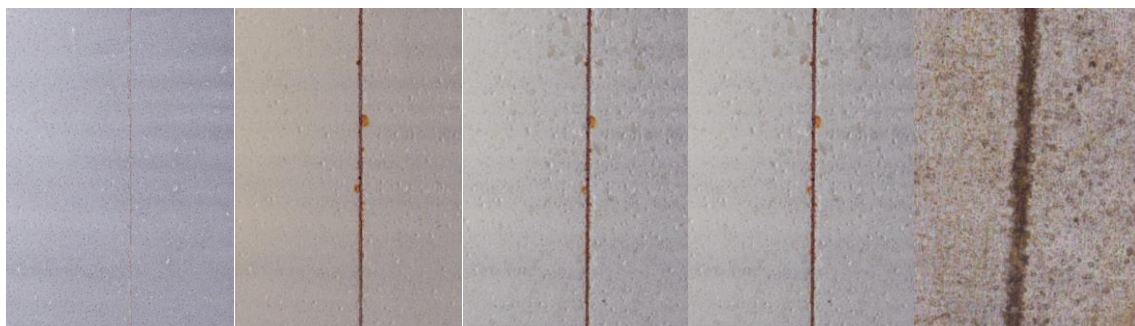
Příloha 27: Zinkferit (S) / PPDA při OKP 5 % v atmosféře SO₂, 1) před vložením, 2) po 552 hodinách, 3) po 864 hodinách, 4) po 1008 hodinách, 5) po odstranění nátěru



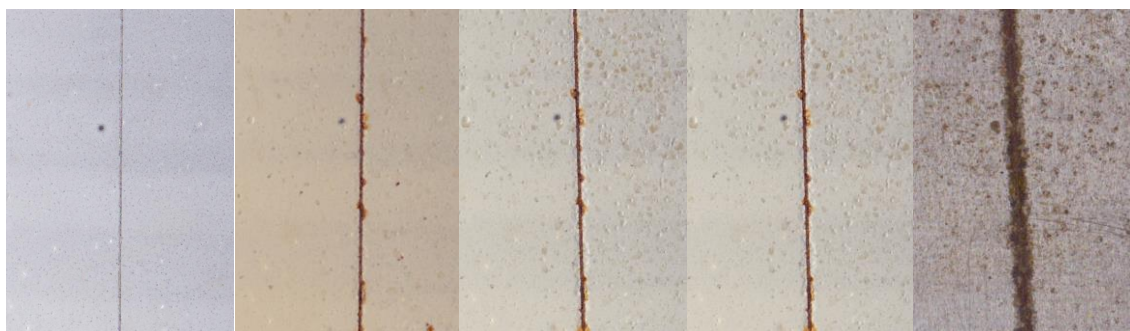
Příloha 28: Zinkferit (S) / PPDA při OKP 10 % v atmosféře SO₂, 1) před vložením, 2) po 552 hodinách, 3) po 864 hodinách, 4) po 1008 hodinách, 5) po odstranění nátěru



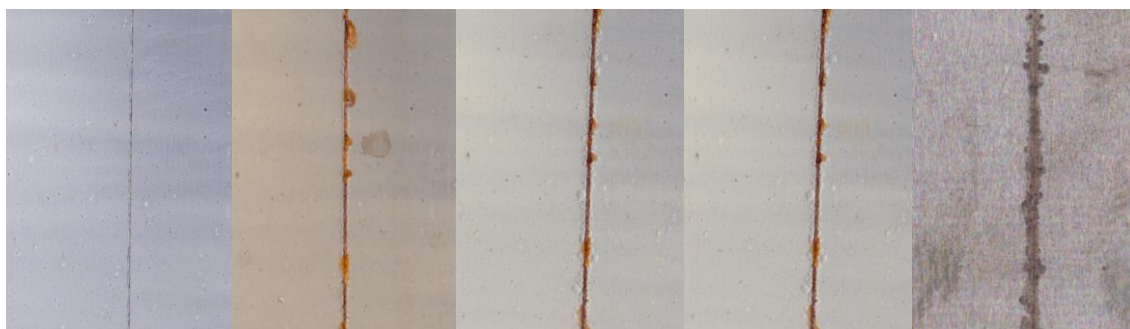
Příloha 29: Zinkferit (S) / PPDA při OKP 20 % v atmosféře SO₂, 1) před vložením, 2) po 552 hodinách, 3) po 864 hodinách, 4) po 1008 hodinách, 5) po odstranění nátěru



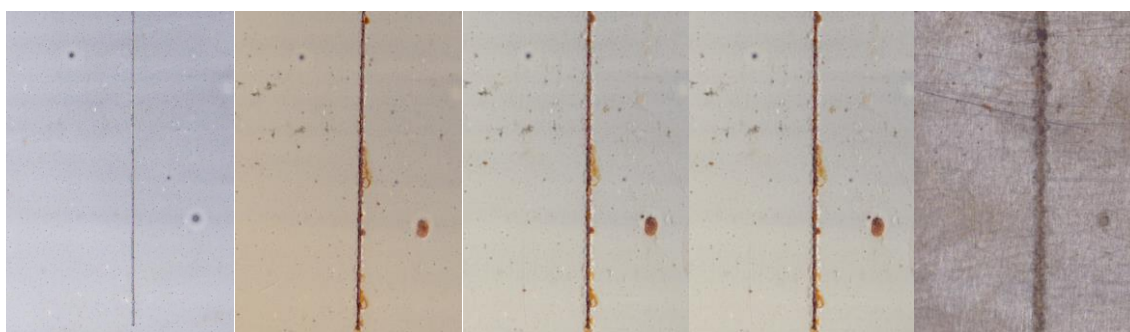
Příloha 30: Zinkferit (S) / PPDA při OKP 25 % v atmosféře SO₂, 1) před vložením, 2) po 552 hodinách, 3) po 864 hodinách, 4) po 1008 hodinách, 5) po odstranění nátěru



Příloha 31: Zinkferit (S) / PANI při OKP 5 % v atmosféře SO₂, 1) před vložením, 2) po 552 hodinách, 3) po 864 hodinách, 4) po 1008 hodinách, 5) po odstranění nátěru



Příloha 32: Zinkferit (S) / PANI při OKP 10 % v atmosféře SO₂, 1) před vložením, 2) po 552 hodinách, 3) po 864 hodinách, 4) po 1008 hodinách, 5) po odstranění nátěru



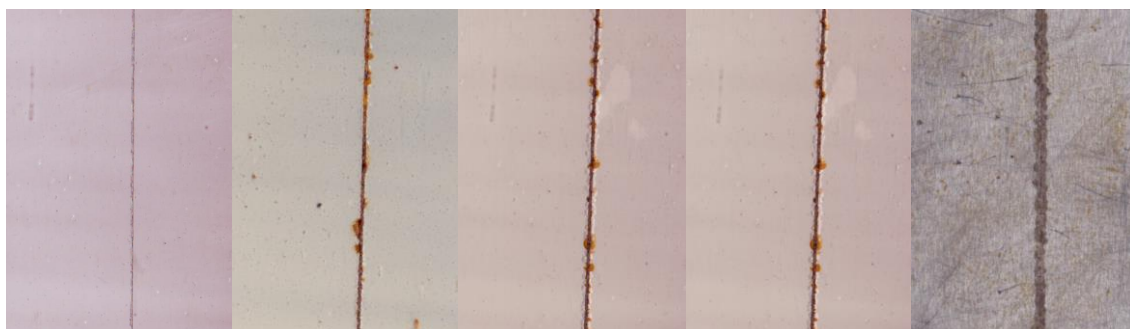
Příloha 33: Zinkferit (S) / PANI při OKP 20 % v atmosféře SO₂, 1) před vložením, 2) po 552 hodinách, 3) po 864 hodinách, 4) po 1008 hodinách, 5) po odstranění nátěru



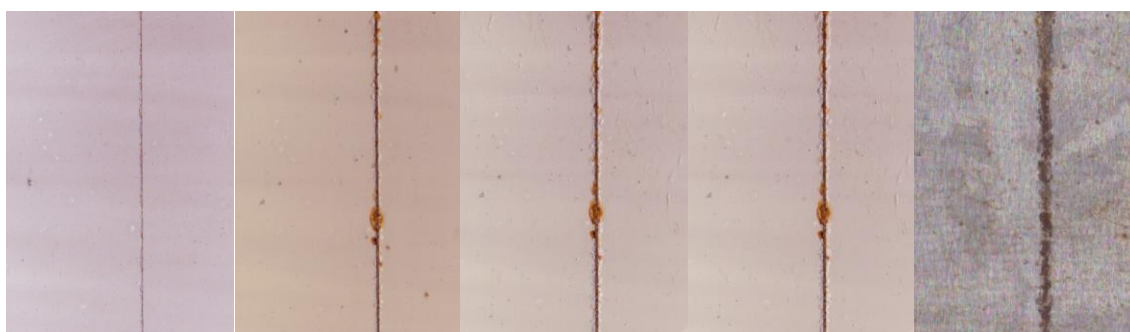
Příloha 34: Zinkferit (S) / PANI při OKP 25 % v atmosféře SO₂, 1) před vložením, 2) po 552 hodinách, 3) po 864 hodinách, 4) po 1008 hodinách, 5) po odstranění nátěru



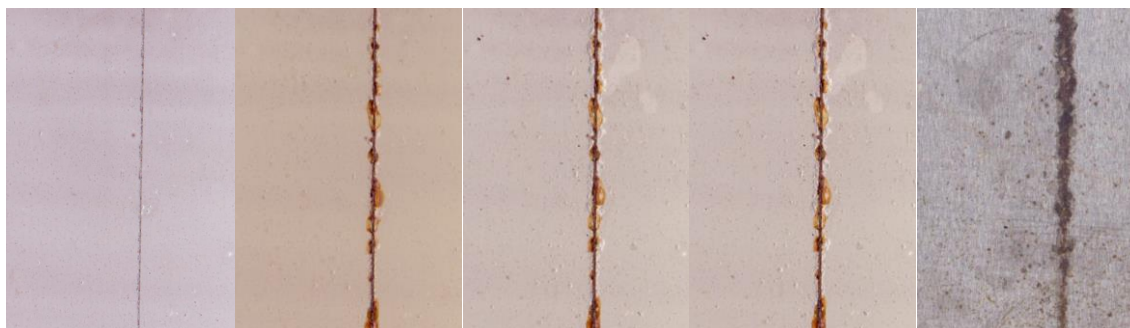
Příloha 35: Zinkferit (H) při OKP 5 % v atmosféře SO₂, 1) před vložením, 2) po 552 hodinách, 3) po 864 hodinách, 4) po 1008 hodinách, 5) po odstranění nátěru



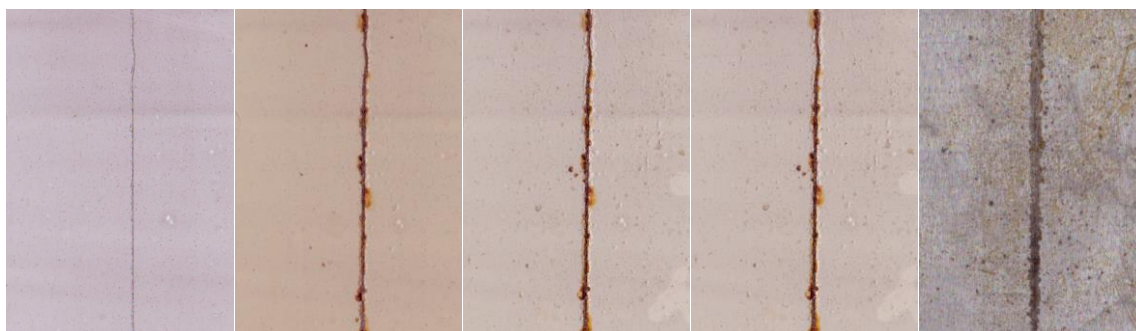
Příloha 36: Zinkferit (H) při OKP 10 % v atmosféře SO₂, 1) před vložením, 2) po 552 hodinách, 3) po 864 hodinách, 4) po 1008 hodinách, 5) po odstranění nátěru



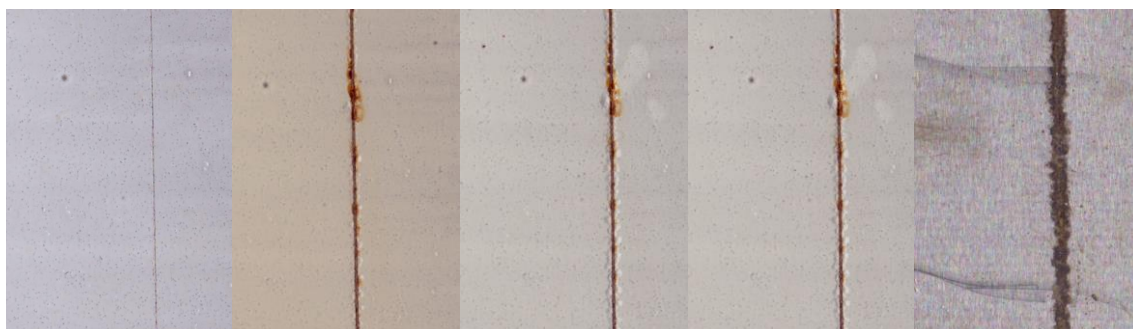
Příloha 37: Zinkferit (H) při OKP 20 % v atmosféře SO₂, 1) před vložením, 2) po 552 hodinách, 3) po 864 hodinách, 4) po 1008 hodinách, 5) po odstranění nátěru



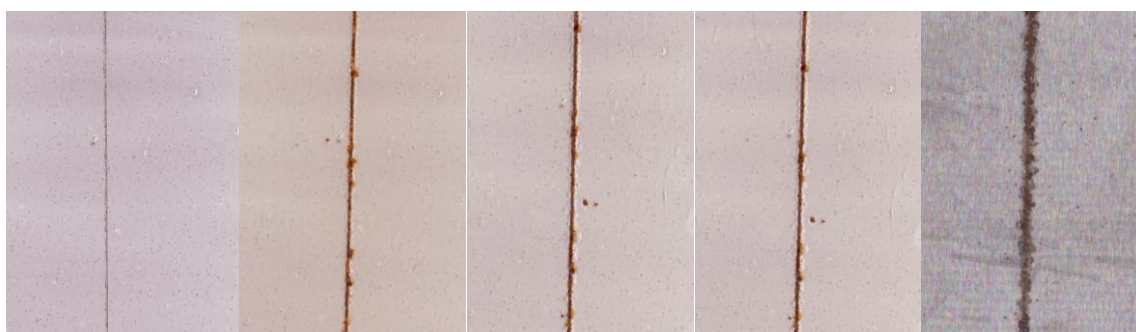
Příloha 38: Zinkferit (H) při OKP 25 % v atmosféře SO₂, 1) před vložením, 2) po 552 hodinách, 3) po 864 hodinách, 4) po 1008 hodinách, 5) po odstranění nátěru



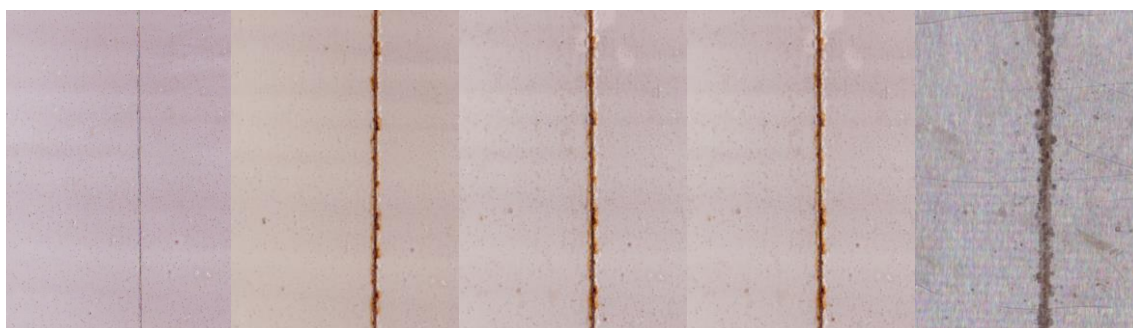
Příloha 39: Zinkferit (H) / PPDA při OKP 5 % v atmosféře SO₂, 1) před vložením, 2) po 552 hodinách, 3) po 864 hodinách, 4) po 1008 hodinách, 5) po odstranění nátěru



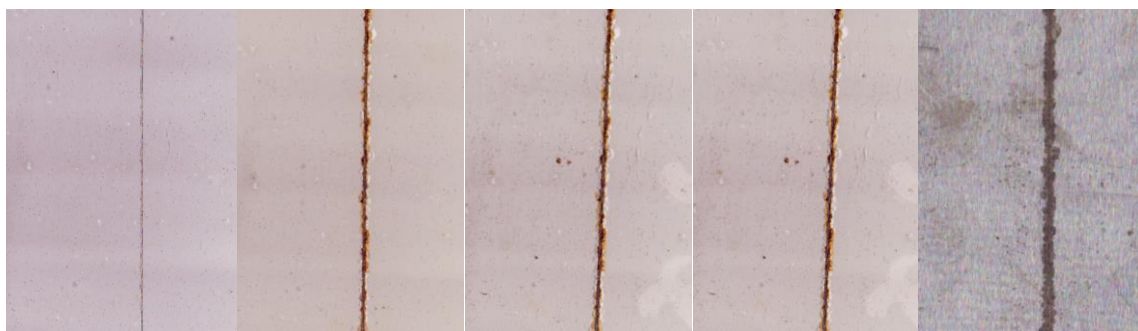
Příloha 40: Zinkferit (H) / PPDA při OKP 10 % v atmosféře SO₂, 1) před vložením, 2) po 552 hodinách, 3) po 864 hodinách, 4) po 1008 hodinách, 5) po odstranění nátěru



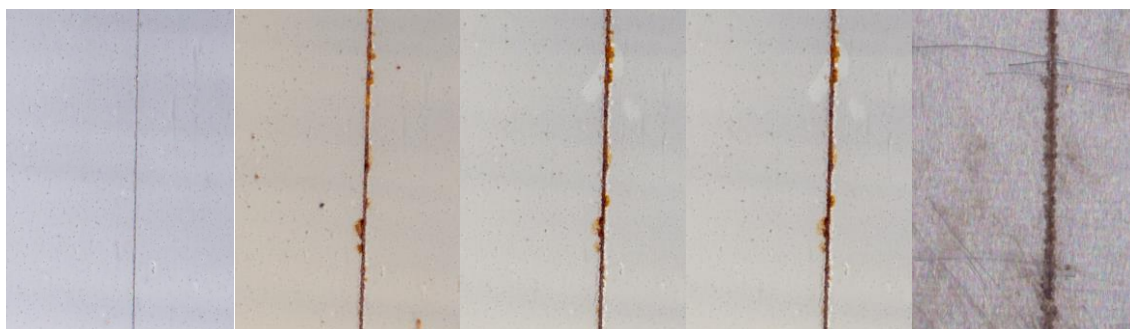
Příloha 41: Zinkferit (H) / PPDA při OKP 20 % v atmosféře SO₂, 1) před vložením, 2) po 552 hodinách, 3) po 864 hodinách, 4) po 1008 hodinách, 5) po odstranění nátěru



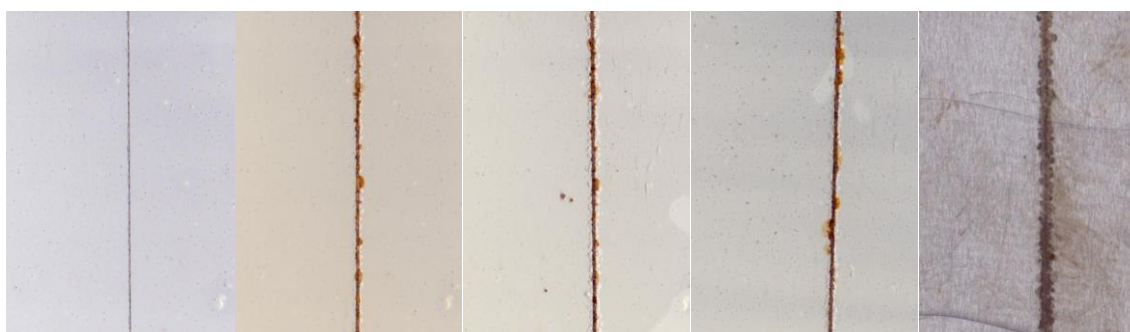
Příloha 42: Zinkferit (H) / PPDA při OKP 25 % v atmosféře SO₂, 1) před vložením, 2) po 552 hodinách, 3) po 864 hodinách, 4) po 1008 hodinách, 5) po odstranění nátěru



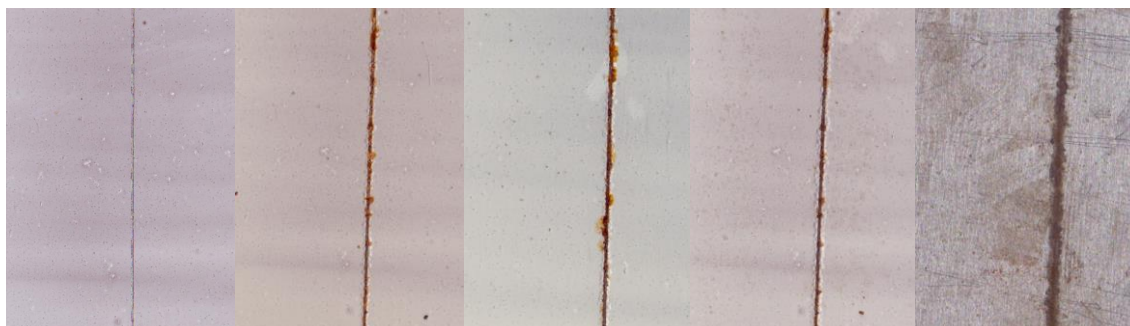
Příloha 43: Zinkferit (H) / PANI při OKP 5 % v atmosféře SO₂, 1) před vložením, 2) po 552 hodinách, 3) po 864 hodinách, 4) po 1008 hodinách, 5) po odstranění nátěru



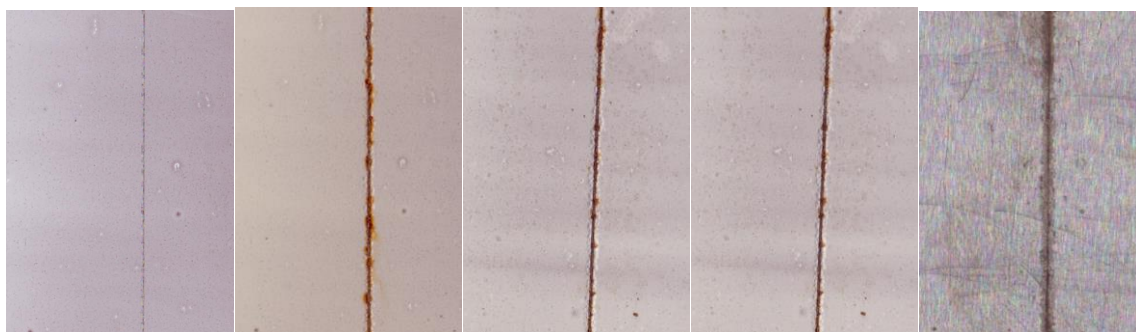
Příloha 44: Zinkferit (H) / PANI při OKP 10 % v atmosféře SO₂, 1) před vložením, 2) po 552 hodinách, 3) po 864 hodinách, 4) po 1008 hodinách, 5) po odstranění nátěru



Příloha 45: Zinkferit (H) / PANI při OKP 20 % v atmosféře SO₂, 1) před vložením, 2) po 552 hodinách, 3) po 864 hodinách, 4) po 1008 hodinách, 5) po odstranění nátěru

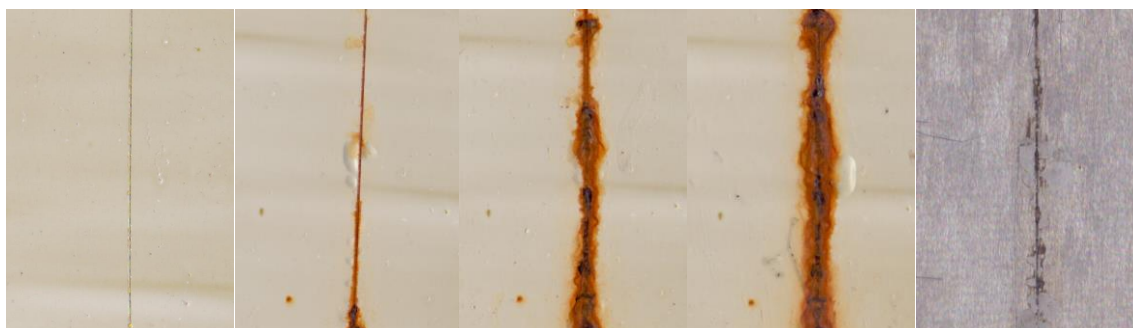


Příloha 46: Zinkferit (H) / PANI při OKP 25 % v atmosféře SO₂, 1) před vložením, 2) po 552 hodinách, 3) po 864 hodinách, 4) po 1008 hodinách, 5) po odstranění nátěru



Obrazová příloha nátěrových filmů spjatých s atmosférou neutrální solné mlhy

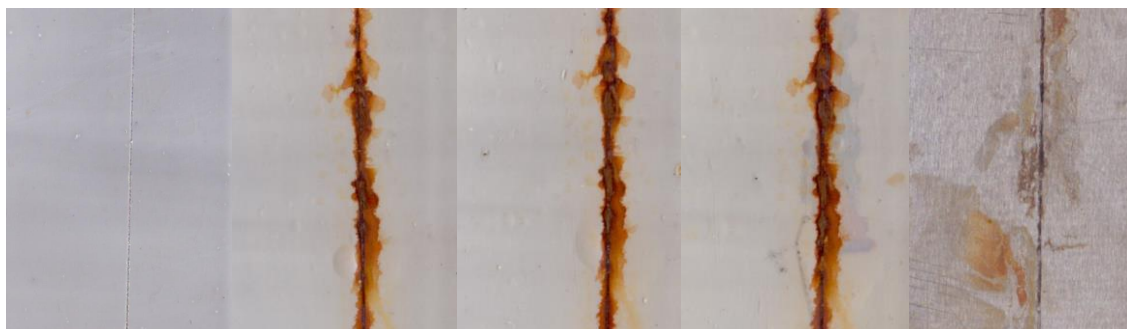
Příloha 47: Chroman v atmosféře NaCl, 1) před vložením, 2) po 600 hodinách, 3) po 1080 hodinách, 4) po 1344 hodinách, 5) po odstranění nátěru



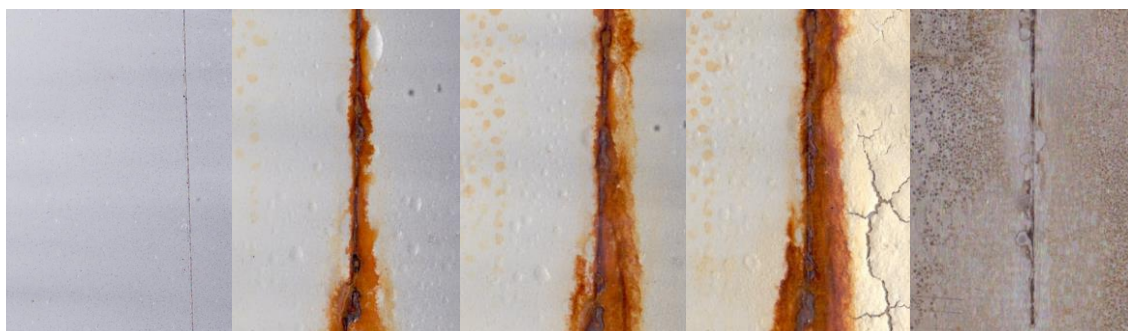
Příloha 48: ZnO v atmosféře NaCl, 1) před vložením, 2) po 600 hodinách, 3) po 1080 hodinách, 4) po 1344 hodinách, 5) po odstranění nátěru



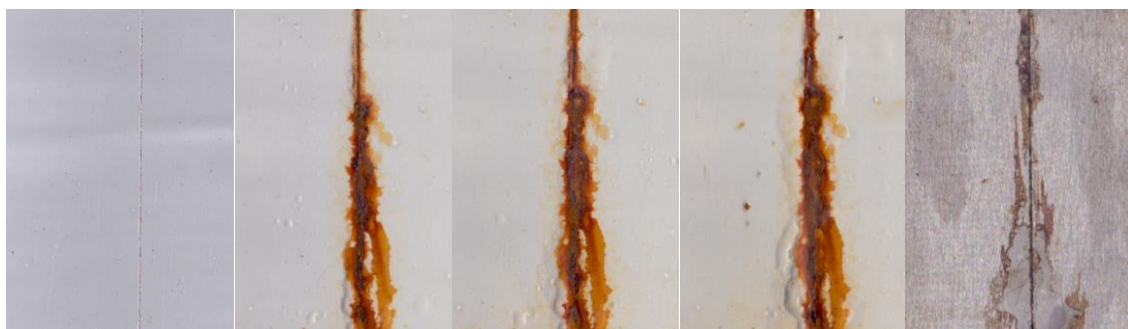
Příloha 49: Plastroit Super v atmosféře NaCl, 1) před vložením, 2) po 600 hodinách, 3) po 1080 hodinách, 4) po 1344 hodinách, 5) po odstranění nátěru



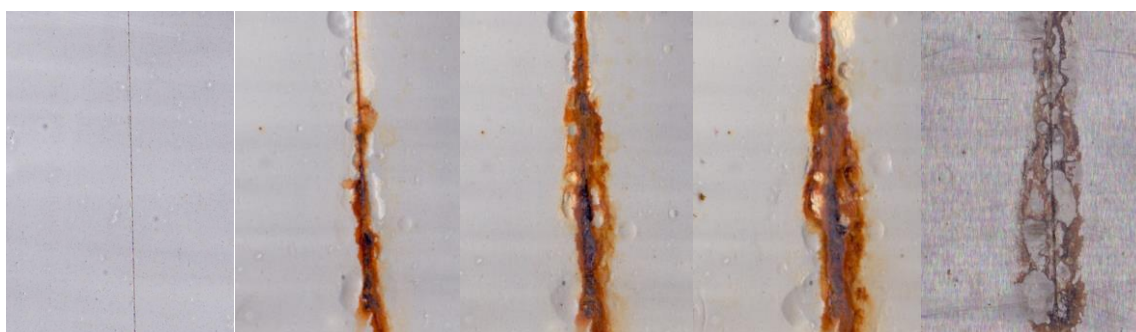
Příloha 50: Spekularit s Plastoritem Super při OKP 10 % v atmosféře NaCl, 1) před vložením, 2) po 600 hodinách, 3) po 1080 hodinách, 4) po 1344 hodinách, 5) po odstranění nátěru



Příloha 51: Worlée Dur46 v atmosféře NaCl, 1) před vložením, 2) po 600 hodinách, 3) po 1080 hodinách, 4) po 1344 hodinách, 5) po odstranění nátěru



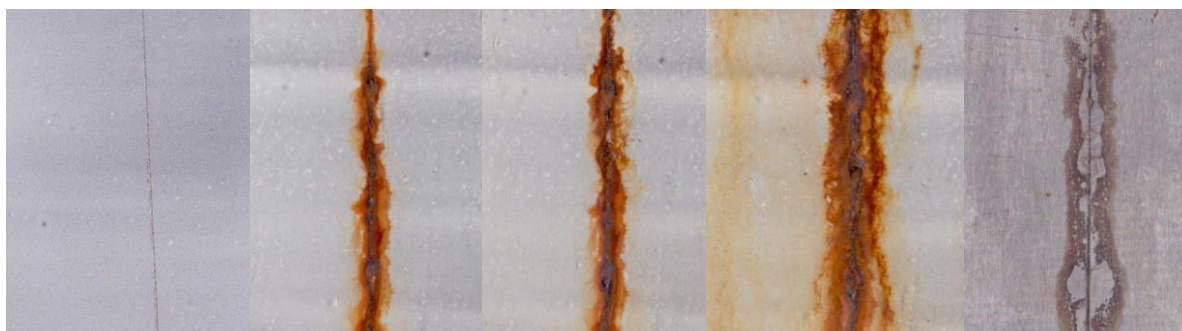
Příloha 52: Zinkferit (S) při OKP 5 % v atmosféře NaCl, 1) před vložením, 2) po 600 hodinách, 3) po 1080 hodinách, 4) po 1344 hodinách, 5) po odstranění nátěru



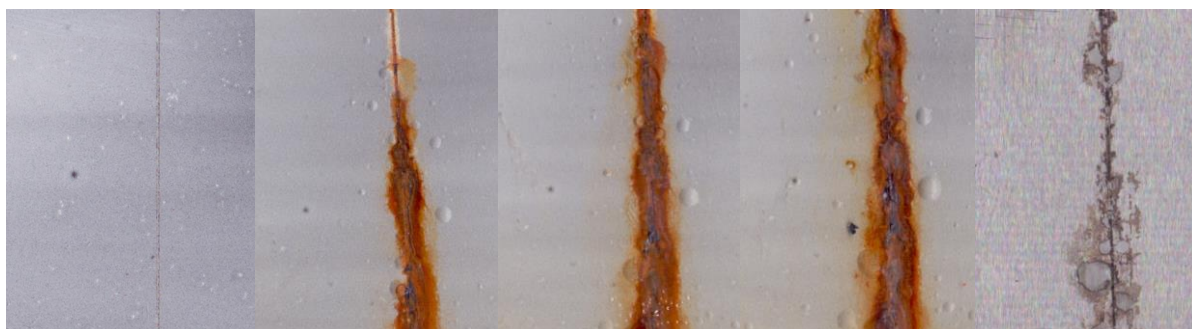
Příloha 53: Zinkferit (S) při OKP 10 % v atmosféře NaCl, 1) před vložením, 2) po 600 hodinách, 3) po 1080 hodinách, 4) po 1344 hodinách, 5) po odstranění nátěru



Příloha 54: Zinkferit (S) při OKP 20 % v atmosféře NaCl, 1) před vložením, 2) po 600 hodinách, 3) po 1080 hodinách, 4) po 1344 hodinách, 5) po odstranění nátěru



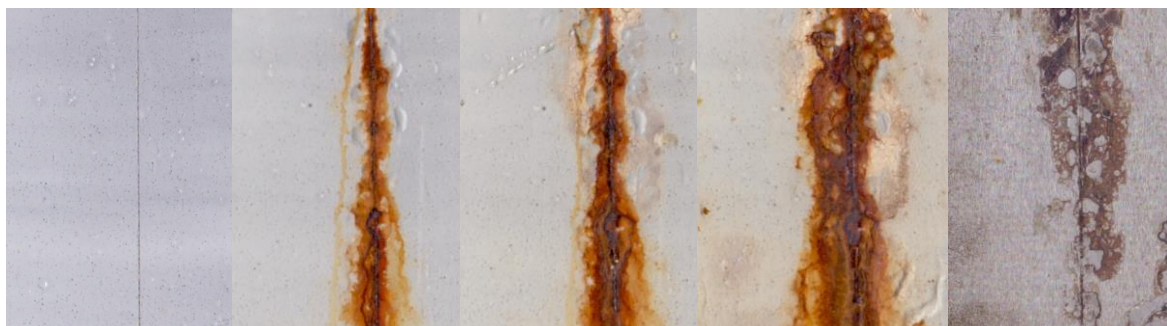
Příloha 55: Zinkferit (S) při OKP 25 % v atmosféře NaCl, 1) před vložením, 2) po 600 hodinách, 3) po 1080 hodinách, 4) po 1344 hodinách, 5) po odstranění nátěru



Příloha 56: Zinkferit (S) / PPDA při OKP 5 % v atmosféře NaCl, 1) před vložením, 2) po 600 hodinách, 3) po 1080 hodinách, 4) po 1344 hodinách, 5) po odstranění nátěru



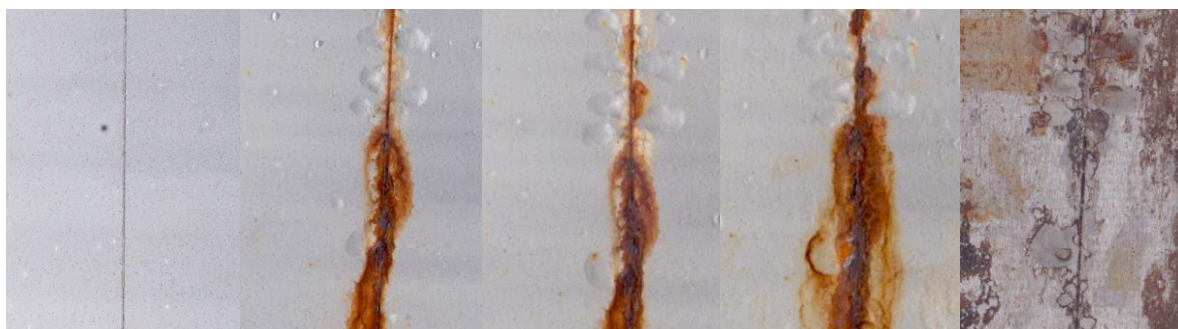
Příloha 57: Zinkferit (S) / PPDA při OKP 10 % v atmosféře NaCl, 1) před vložením, 2) po 600 hodinách, 3) po 1080 hodinách, 4) po 1344 hodinách, 5) po odstranění nátěru



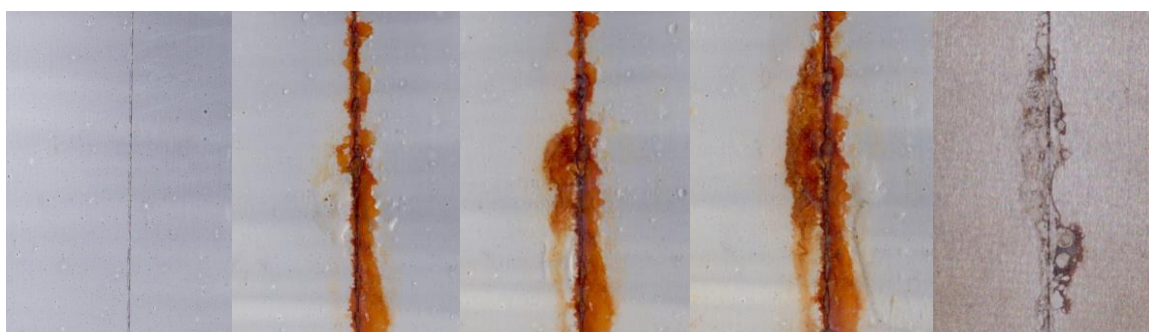
Příloha 58: Zinkferit (S) / PPDA při OKP 20 % v atmosféře NaCl, 1) před vložením, 2) po 600 hodinách, 3) po 1080 hodinách, 4) po 1344 hodinách, 5) po odstranění nátěru



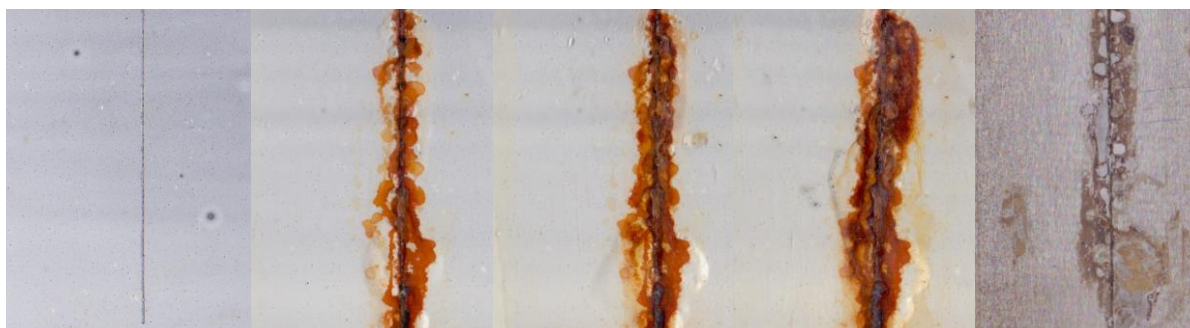
Příloha 59: Zinkferit (S) / PPDA při OKP 25 % v atmosféře NaCl, 1) před vložením, 2) po 600 hodinách, 3) po 1080 hodinách, 4) po 1344 hodinách, 5) po odstranění nátěru



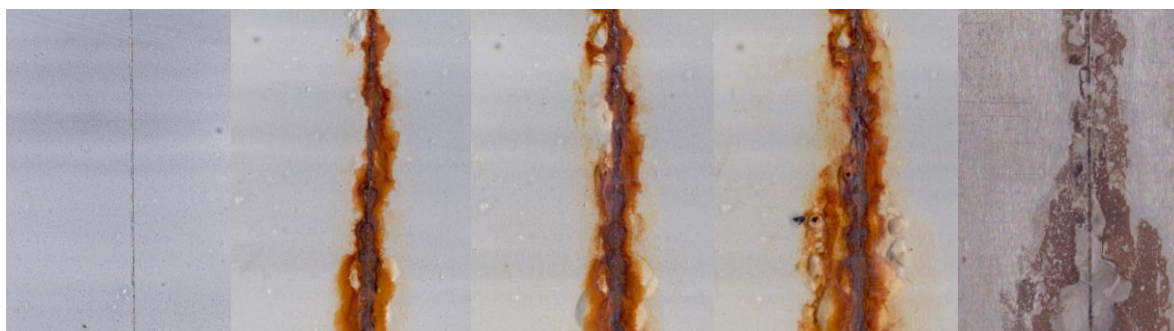
Příloha 60: Zinkferit (S) / PANI při OKP 5 % v atmosféře NaCl, 1) před vložením, 2) po 600 hodinách, 3) po 1080 hodinách, 4) po 1344 hodinách, 5) po odstranění nátěru



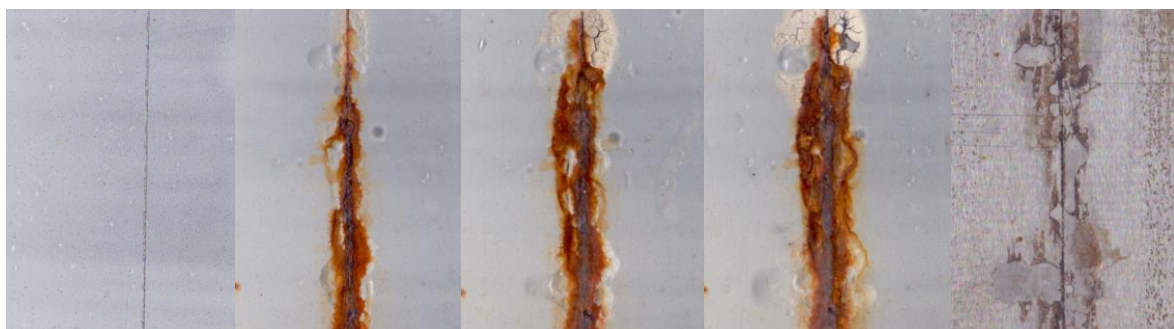
Příloha 61: Zinkferit (S) / PANI při OKP 10 % v atmosféře NaCl, 1) před vložením, 2) po 600 hodinách, 3) po 1080 hodinách, 4) po 1344 hodinách, 5) po odstranění nátěru



Příloha 62: Zinkferit (S) / PANI při OKP 20 % v atmosféře NaCl, 1) před vložením, 2) po 600 hodinách, 3) po 1080 hodinách, 4) po 1344 hodinách, 5) po odstranění nátěru



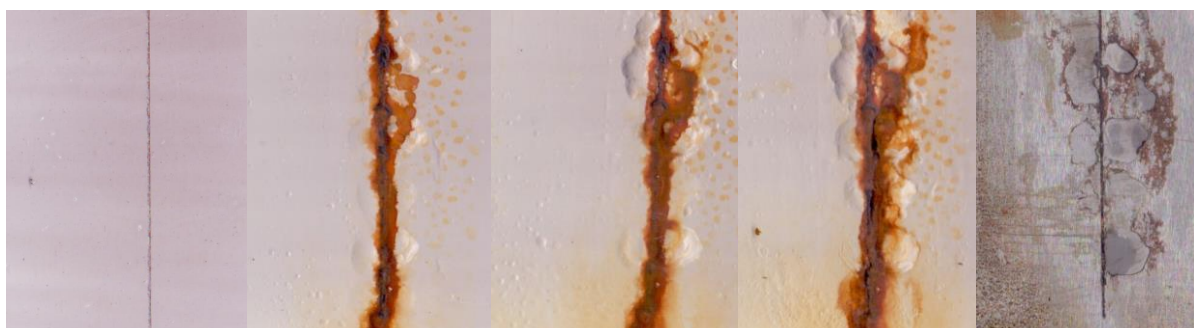
Příloha 63: Zinkferit (S) / PANI při OKP 25 % v atmosféře NaCl, 1) před vložením, 2) po 600 hodinách, 3) po 1080 hodinách, 4) po 1344 hodinách, 5) po odstranění nátěru



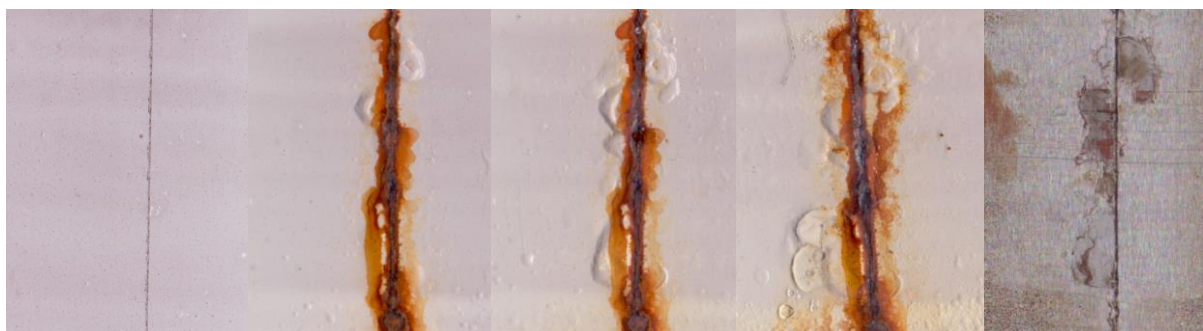
Příloha 64: Zinkferit (H) při OKP 5 % v atmosféře NaCl, 1) před vložením, 2) po 600 hodinách, 3) po 1080 hodinách, 4) po 1344 hodinách, 5) po odstranění nátěru



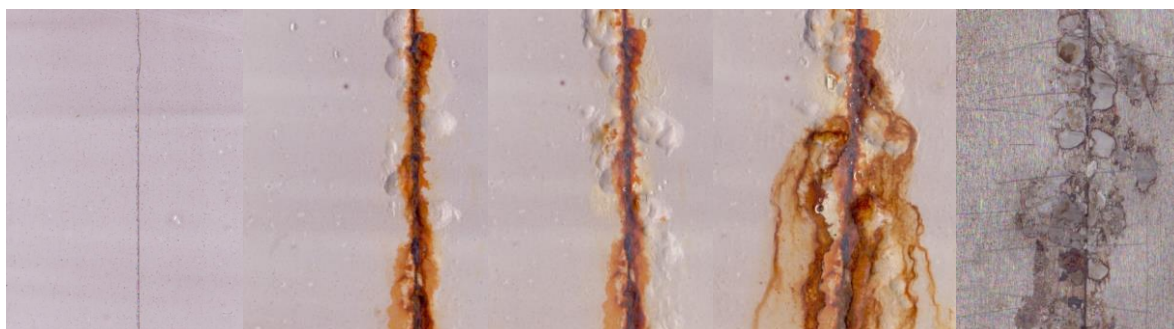
Příloha 65: Zinkferit (H) při OKP 10 % v atmosféře NaCl, 1) před vložením, 2) po 600 hodinách, 3) po 1080 hodinách, 4) po 1344 hodinách, 5) po odstranění nátěru



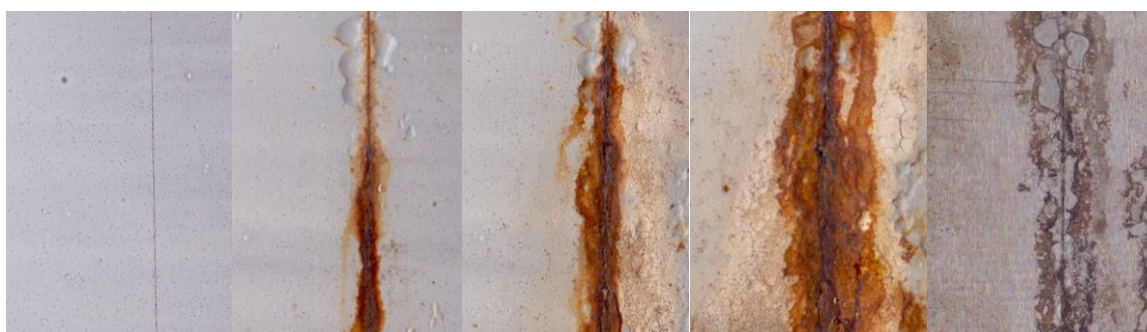
Příloha 66: Zinkferit (H) při OKP 20 % v atmosféře NaCl, 1) před vložením, 2) po 600 hodinách, 3) po 1080 hodinách, 4) po 1344 hodinách, 5) po odstranění nátěru



Příloha 67: Zinkferit (H) při OKP 25 % v atmosféře NaCl, 1) před vložením, 2) po 600 hodinách, 3) po 1080 hodinách, 4) po 1344 hodinách, 5) po odstranění nátěru



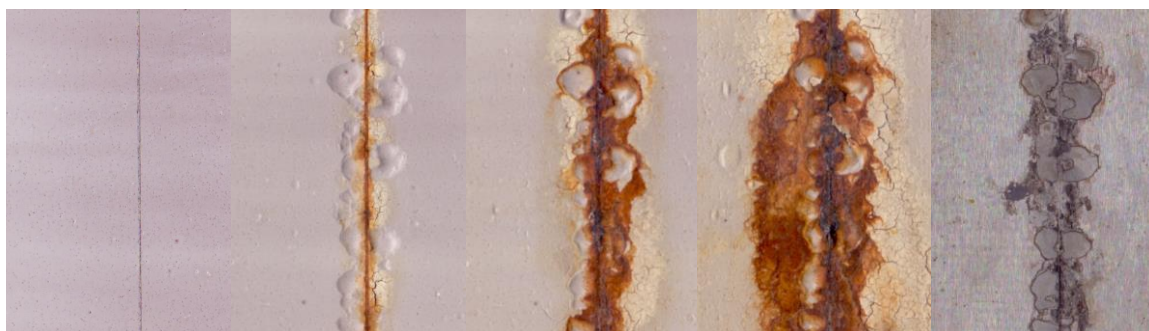
Příloha 68: Zinkferit (H) / PPDA při OKP 5 % v atmosféře NaCl, 1) před vložením, 2) po 600 hodinách, 3) po 1080 hodinách, 4) po 1344 hodinách, 5) po odstranění nátěru



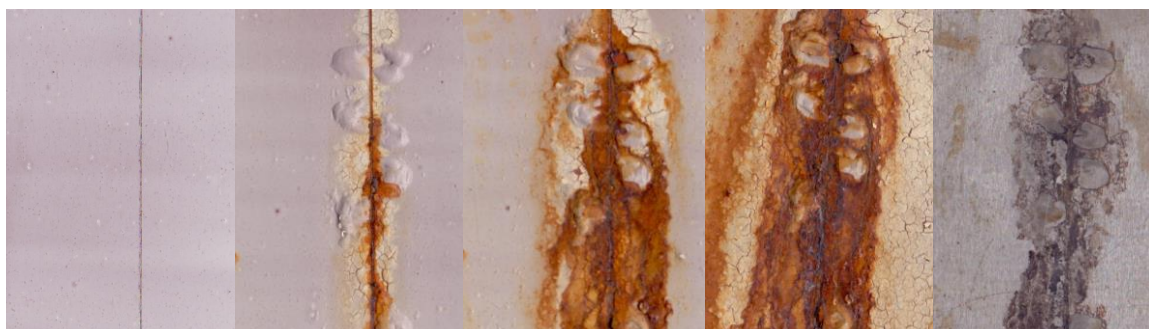
Příloha 69: Zinkferit (H) / PPDA při OKP 10 % v atmosféře NaCl, 1) před vložením, 2) po 600 hodinách, 3) po 1080 hodinách, 4) po 1344 hodinách, 5) po odstranění nátěru



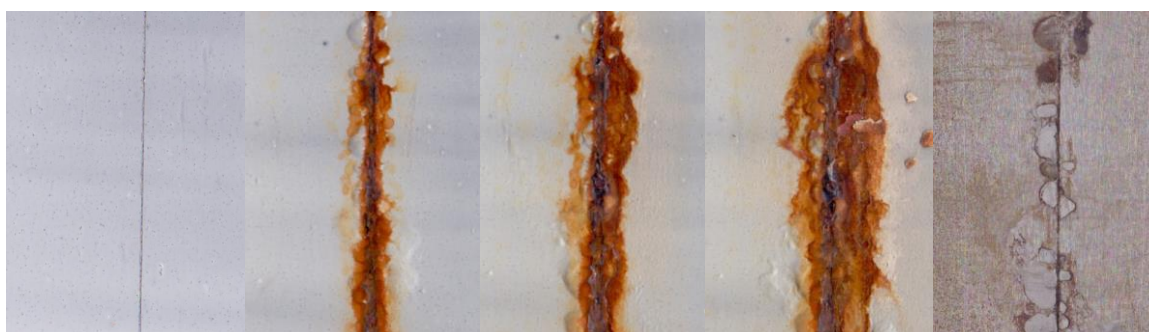
Příloha 70: Zinkferit (H) / PPDA při OKP 20 % v atmosféře NaCl, 1) před vložením, 2) po 600 hodinách, 3) po 1080 hodinách, 4) po 1344 hodinách, 5) po odstranění nátěru



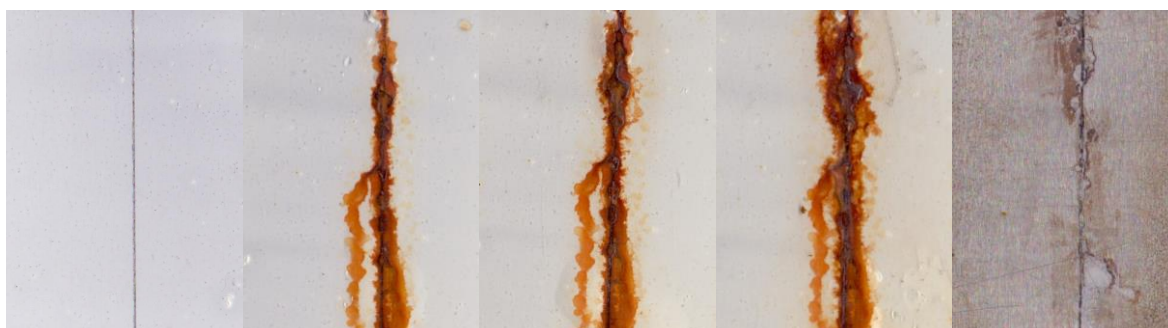
Příloha 71: Zinkferit (H) / PPDA při OKP 25 % v atmosféře NaCl, 1) před vložením, 2) po 600 hodinách, 3) po 1080 hodinách, 4) po 1344 hodinách, 5) po odstranění nátěru



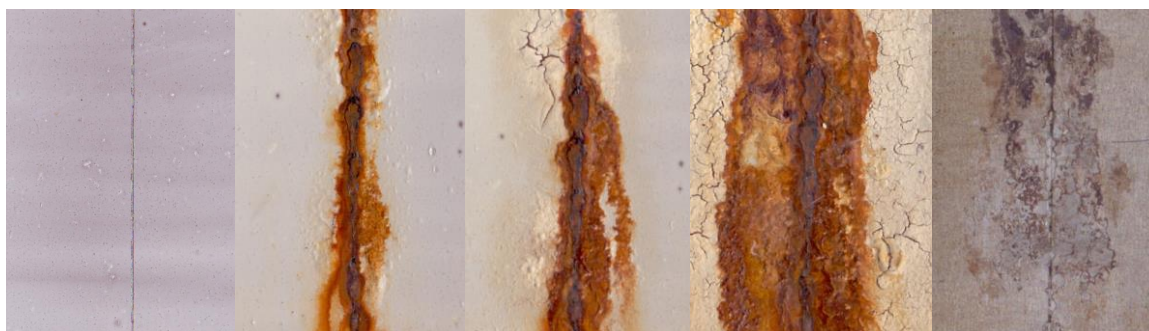
Příloha 72: Zinkferit (H) / PANI při OKP 5 % v atmosféře NaCl, 1) před vložením, 2) po 600 hodinách, 3) po 1080 hodinách, 4) po 1344 hodinách, 5) po odstranění nátěru



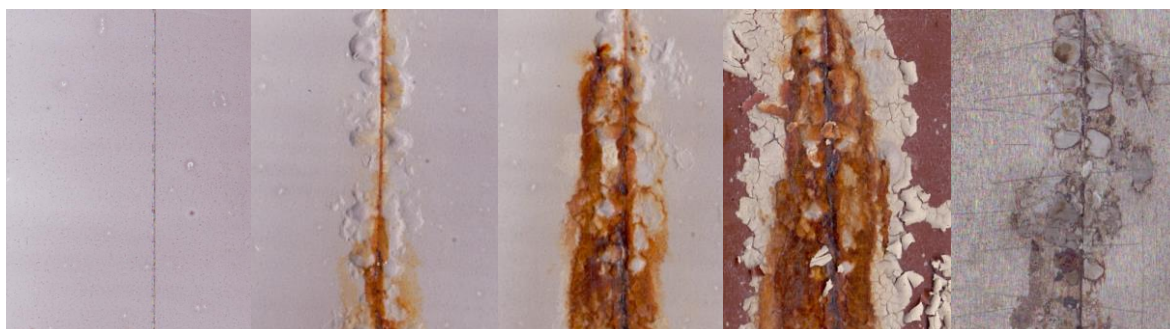
Příloha 73: Zinkferit (H) / PANI při OKP 10 % v atmosféře NaCl, 1) před vložením, 2) po 600 hodinách, 3) po 1080 hodinách, 4) po 1344 hodinách, 5) po odstranění nátěru



Příloha 74: Zinkferit (H) / PANI při OKP 20 % v atmosféře NaCl, 1) před vložením, 2) po 600 hodinách, 3) po 1080 hodinách, 4) po 1344 hodinách, 5) po odstranění nátěru

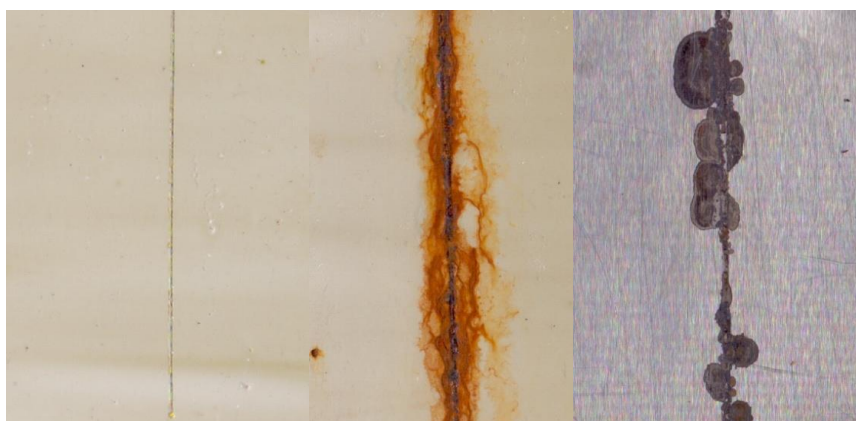


Příloha 75: Zinkferit (H) / PANI při OKP 25 % v atmosféře NaCl, 1) před vložením, 2) po 600 hodinách, 3) po 1080 hodinách, 4) po 1344 hodinách, 5) po odstranění nátěru

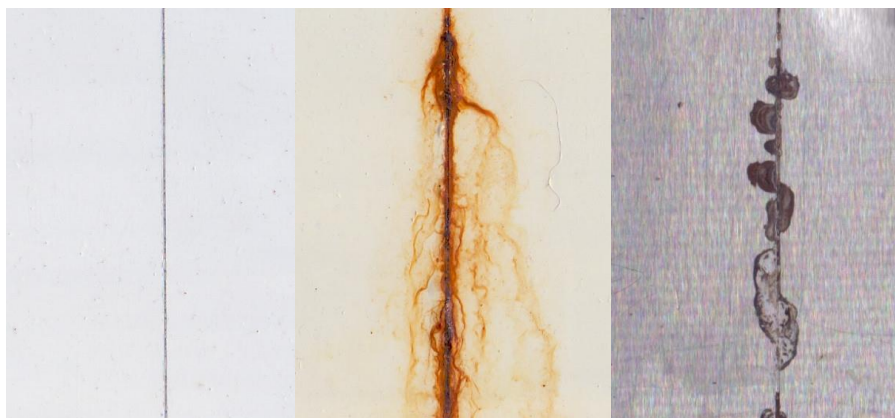


Obrazová příloha nátěrových filmů cyklické zkoušky

Příloha 76: Chroman po cyklické zkoušce, 1) před vložením, 2) po 30 cyklech, 3) po odstranění nátěru



Příloha 77: ZnO po cyklické zkoušce, 1) před vložením, 2) po 30 cyklech, 3) po odstranění nátěru



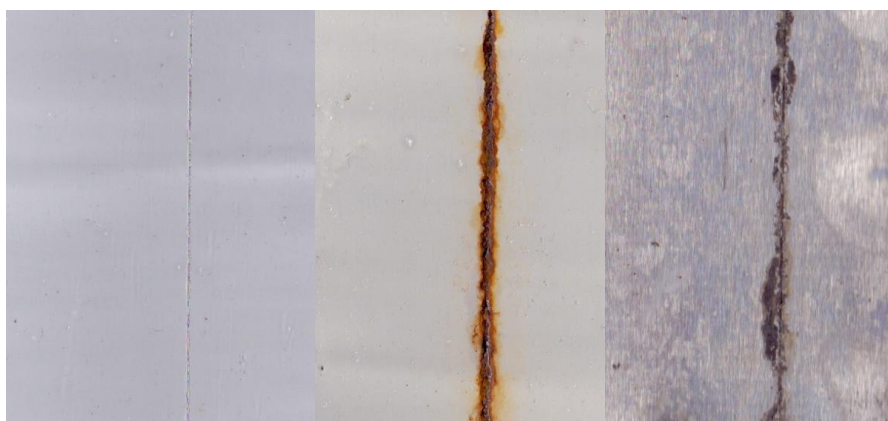
Příloha 78: Plastorit Super po cyklické zkoušce, 1) před vložením, 2) po 30 cyklech, 3) po odstranění nátěru



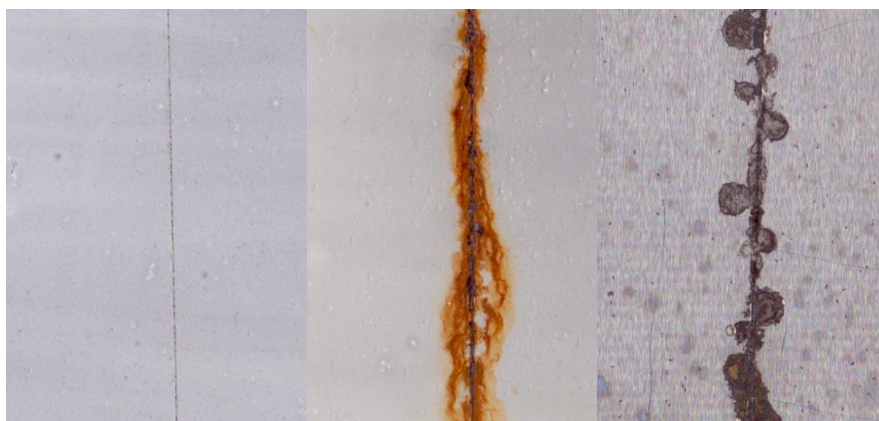
Příloha 79: Spekularit s Plastoritem Super při OKP 10% po cyklické zkoušce, 1) před vložením, 2) po 30 cyklech, 3) po odstranění nátěru



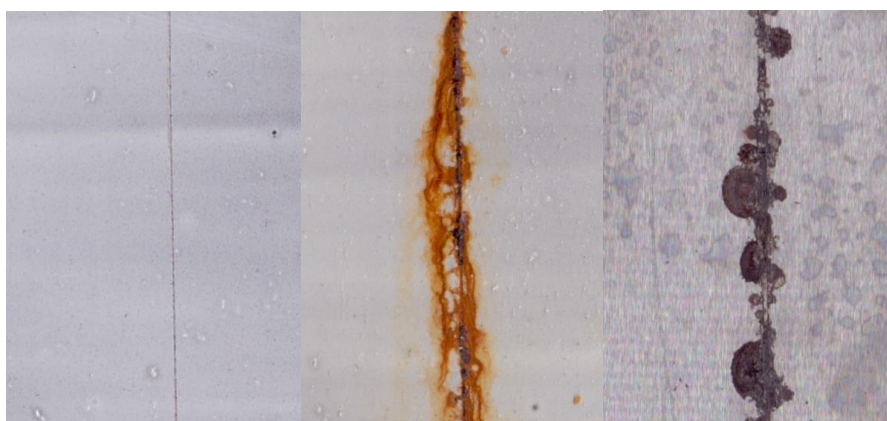
Příloha 80: Worlée Dur46 po cyklické zkoušce, 1) před vložením, 2) po 30 cyklech, 3) po odstranění nátěru



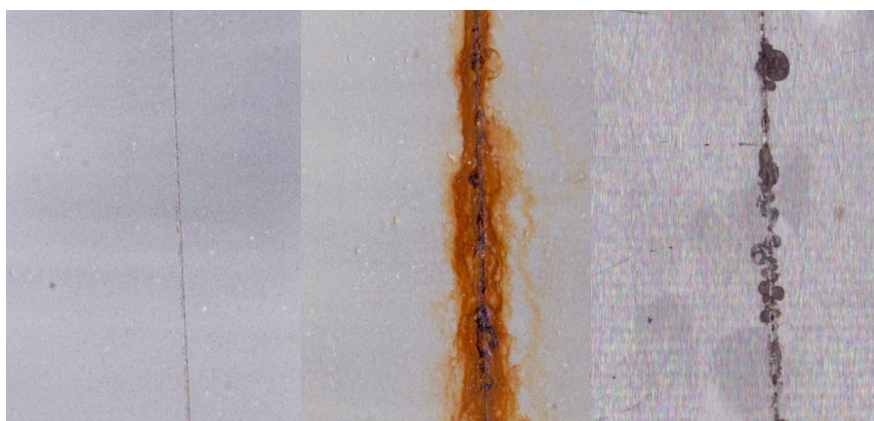
Příloha 81: Zinkferit (S) při OKP 5 % po cyklické zkoušce, 1) před vložením, 2) po 30 cyklech, 3) po odstranění nátěru



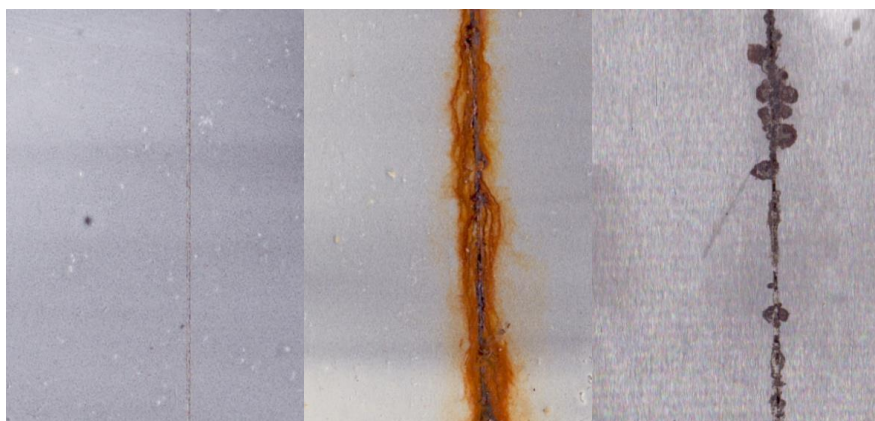
Příloha 82: Zinkferit (S) při OKP 10 % po cyklické zkoušce, 1) před vložením, 2) po 30 cyklech, 3) po odstranění nátěru



Příloha 83: Zinkferit (S) při OKP 20 % po cyklické zkoušce, 1) před vložením, 2) po 30 cyklech, 3) po odstranění nátěru



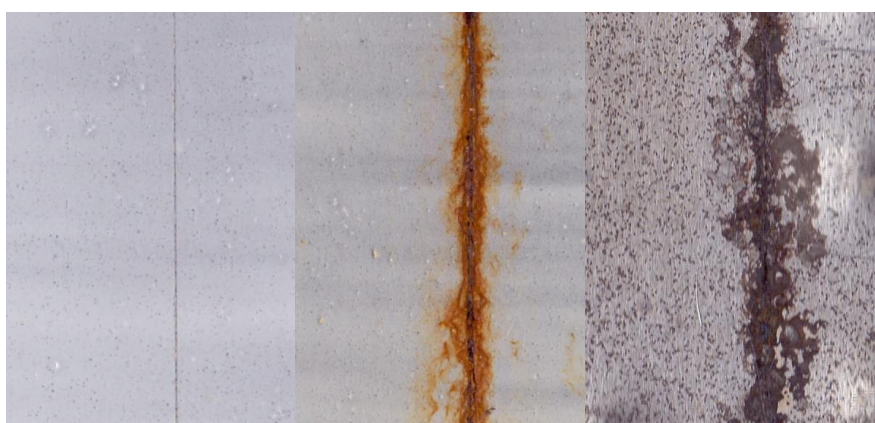
Příloha 84: Zinkferit (S) při OKP 25 % po cyklické zkoušce, 1) před vložením, 2) po 30 cyklech, 3) po odstranění nátěru



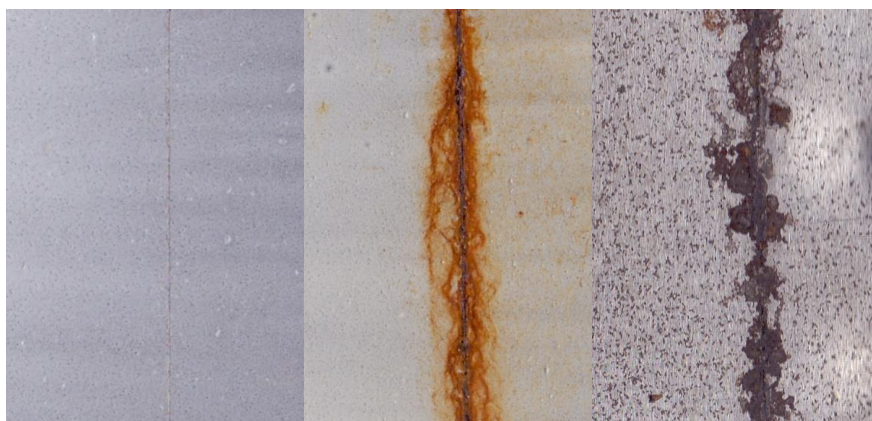
Příloha 85: Zinkferit (S) / PPDA při OKP 5 % po cyklické zkoušce, 1) před vložením, 2) po 30 cyklech, 3) po odstranění nátěru



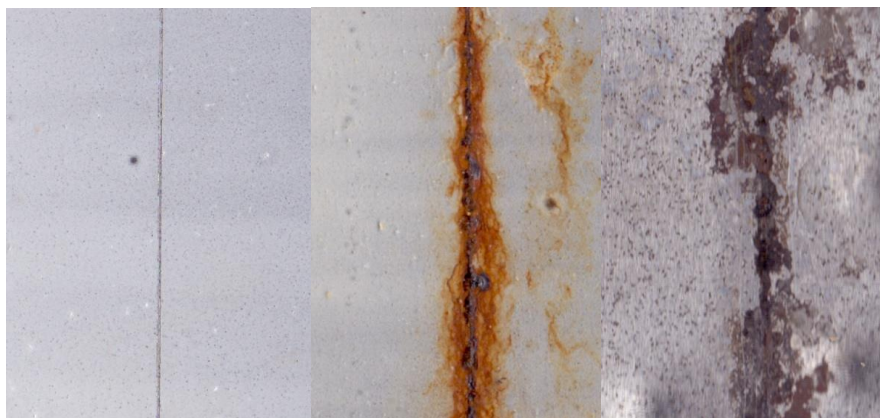
Příloha 86: Zinkferit (S) / PPDA při OKP 10 % po cyklické zkoušce, 1) před vložením, 2) po 30 cyklech, 3) po odstranění nátěru



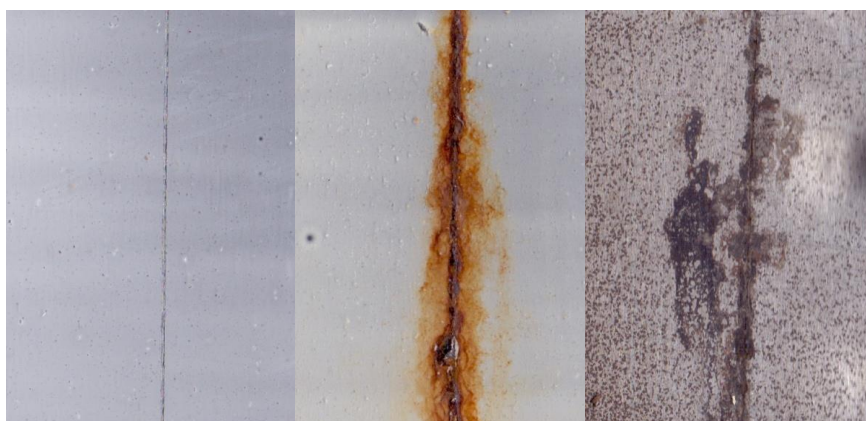
Příloha 87: Zinkferit (S) / PPDA při OKP 20 % po cyklické zkoušce, 1) před vložením, 2) po 30 cyklech, 3) po odstranění nátěru



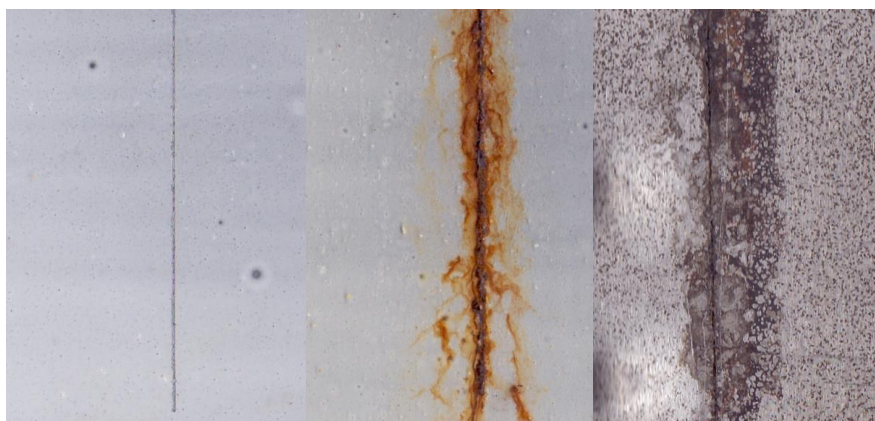
Příloha 88: Zinkferit (S) / PPDA při OKP 25 % po cyklické zkoušce, 1) před vložením, 2) po 30 cyklech, 3) po odstranění nátěru



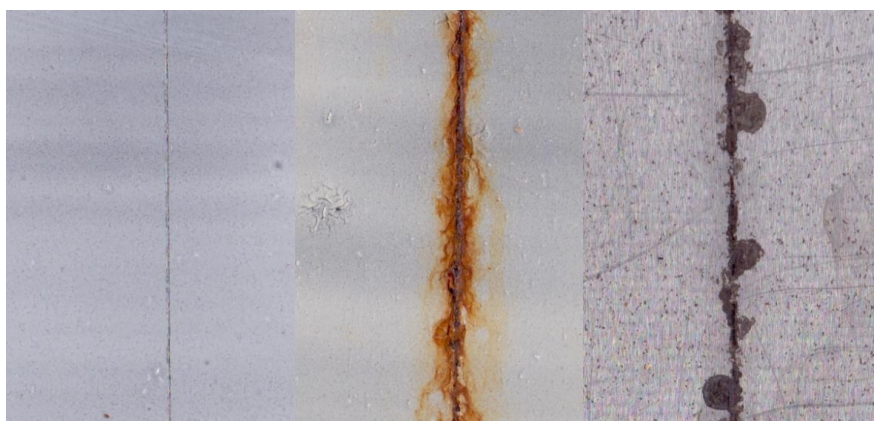
Příloha 89: Zinkferit (S) / PANI při OKP 5 % po cyklické zkoušce, 1) před vložením, 2) po 30 cyklech, 3) po odstranění nátěru



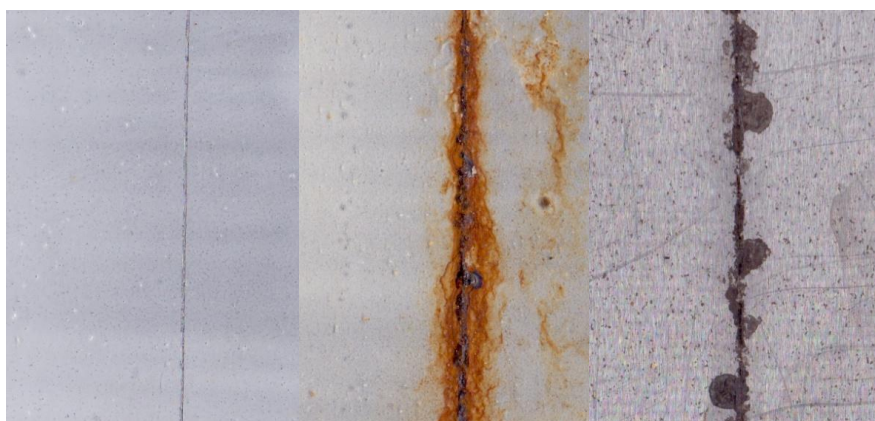
Příloha 90: Zinkferit (S) / PANI při OKP 10 % po cyklické zkoušce, 1) před vložením, 2) po 30 cyklech, 3) po odstranění nátěru



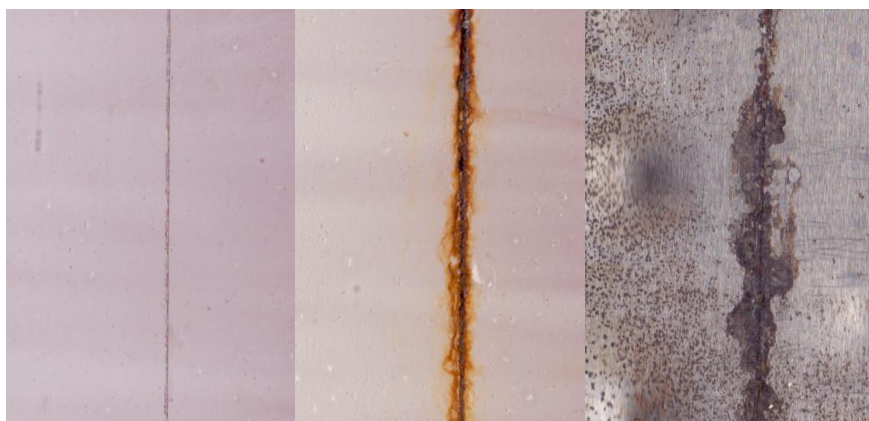
Příloha 91: Zinkferit (S) / PANI při OKP 20 % po cyklické zkoušce, 1) před vložením, 2) po 30 cyklech, 3) po odstranění nátěru



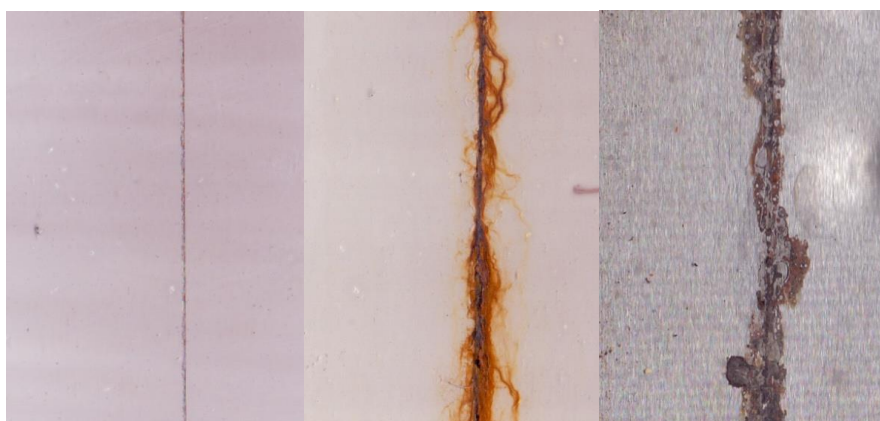
Příloha 92: Zinkferit (S) / PANI při OKP 25 % po cyklické zkoušce, 1) před vložením, 2) po 30 cyklech, 3) po odstranění nátěru



Příloha 93: Zinkferit (H) při OKP 5 % po cyklické zkoušce, 1) před vložením, 2) po 30 cyklech, 3) po odstranění nátěru



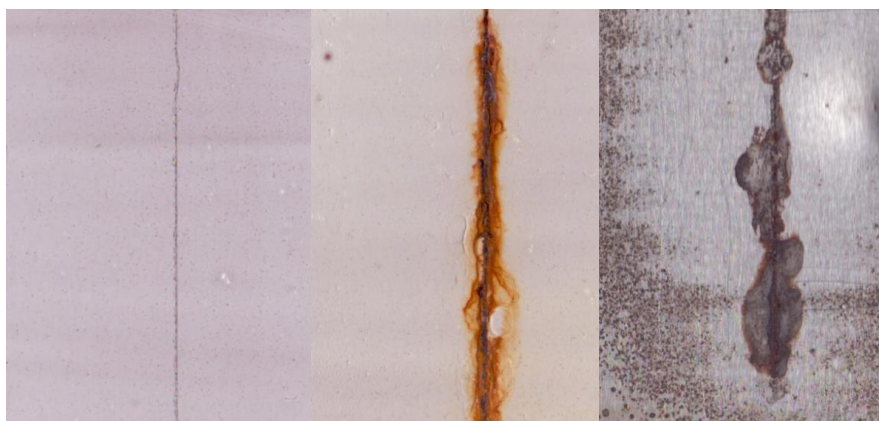
Příloha 94: Zinkferit (H) při OKP 10 % po cyklické zkoušce, 1) před vložením, 2) po 30 cyklech, 3) po odstranění nátěru



Příloha 95: Zinkferit (H) při OKP 20 % po cyklické zkoušce, 1) před vložením, 2) po 30 cyklech, 3) po odstranění nátěru



Příloha 96: Zinkferit (H) při OKP 25 % po cyklické zkoušce, 1) před vložením, 2) po 30 cyklech, 3) po odstranění nátěru



Příloha 97: Zinkferit (H) / PPDA při OKP 5 % po cyklické zkoušce, 1) před vložením, 2) po 30 cyklech, 3) po odstranění nátěru



Příloha 98: Zinkferit (H) / PPDA při OKP 10 % po cyklické zkoušce, 1) před vložením, 2) po 30 cyklech, 3) po odstranění nátěru



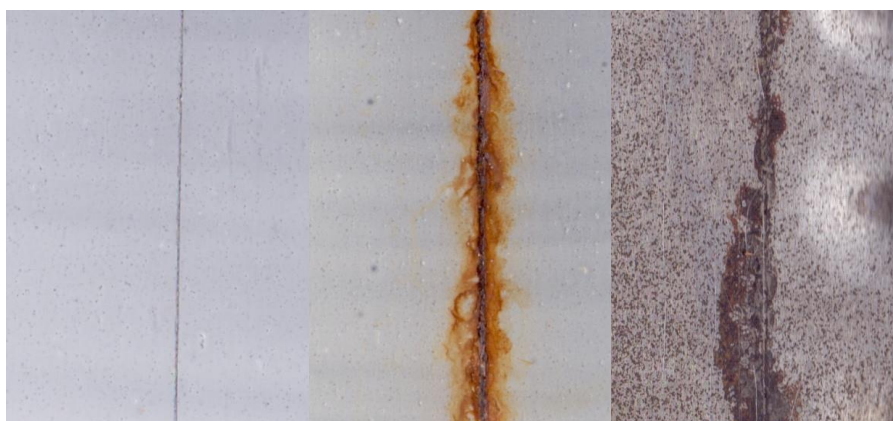
Příloha 99: Zinkferit (H) / PPDA při OKP 20 % po cyklické zkoušce, 1) před vložením, 2) po 30 cyklech, 3) po odstranění nátěru



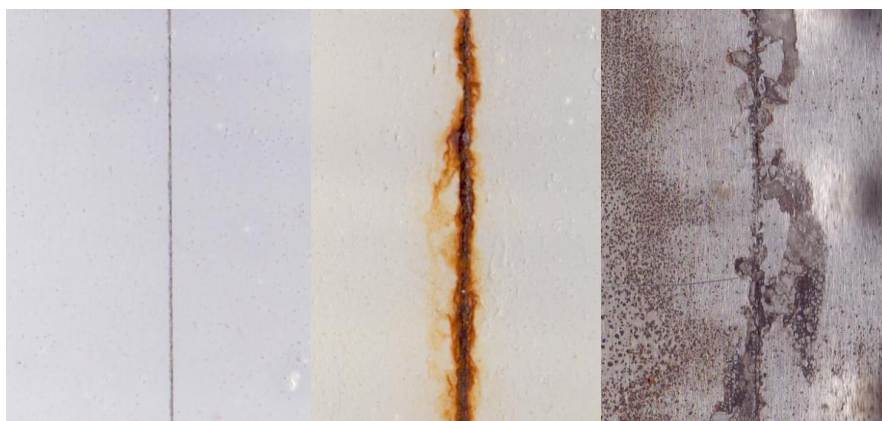
Příloha 100: Zinkferit (H) / PPDA při OKP 25 % po cyklické zkoušce, 1) před vložením, 2) po 30 cyklech, 3) po odstranění nátěru



Příloha 101: Zinkferit (H) / PANI při OKP 5 % po cyklické zkoušce, 1) před vložením, 2) po 30 cyklech, 3) po odstranění nátěru



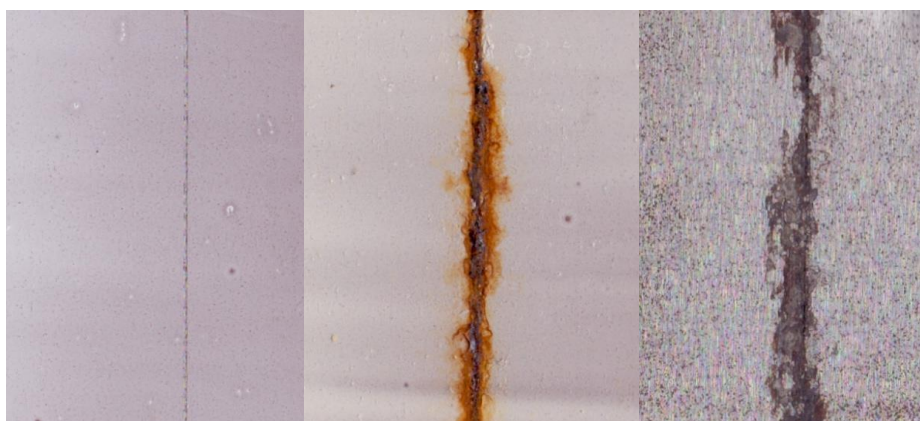
Příloha 102: Zinkferit (H) / PANI při OKP 10 % po cyklické zkoušce, 1) před vložením, 2) po 30 cyklech, 3) po odstranění nátěru



Příloha 103: Zinkferit (H) / PANI při OKP 20 % po cyklické zkoušce, 1) před vložením, 2) po 30 cyklech, 3) po odstranění nátěru



Příloha 104: Zinkferit (H) / PANI při OKP 25 % po cyklické zkoušce, 1) před vložením, 2) po 30 cyklech, 3) po odstranění nátěru



| | |
|---------------|---|
| Název práce | Vliv složení kompozitního pigmentu na mechanické a antikorozi vlastnosti nátěrových hmot |
| Autor práce | Bc. Zuzana Mikešová |
| Obor | Organické povlaky a nátěrové hmoty |
| Rok obhajoby | 2017 |
| Vedoucí práce | prof. Ing. Andréa Kalendová, Dr. |
| Anotace | <p>Diplomová práce se zaměřuje na ovlivnění korozní a fyzikální odolnosti organických povlaků s obsahem směsného pigmentu na bázi železa v kombinaci s vodivým polymerem. Byly syntetizovány dva morfologicky odlišné zinkferitové pigmenty spinelového typu, které byly dále homogenizovány se syntetizovanými vodivými polymery. Korozní projevy těchto pigmentů byly porovnány s vlastnostmi čistého pojiva a komerčními pigmenty.</p> <p>Modelové nátěrové hmoty byly hodnoceny pomocí zrychlených korozních zkoušek v atmosféře s obsahem SO₂ ve 100% relativní vlhkosti vzduchu, v mlze rozprašovaného 5% roztoku NaCl neutrální povahy a 100% relativní vlhkosti vzduchu za zvýšené teploty. Druhým hlediskem k hodnocení byly fyzikálně - mechanické vlastnosti. Naměřené výsledky byly graficky zpracovány dostupnými metodami a diskutovány.</p> |
| Klíčová slova | <p>ANTI-KOROZNÍ PIGMENT, ZINKFERIT, POLY-P-FENYLENDIAMIN, POLYANILIN, NÁTĚROVÝ POVLAK</p> |