

**Univerzita Pardubice**

**Fakulta chemicko-technologická**

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Oddělení nátěrových hmot a organických povlaků

**Vlastnosti nátěrových hmot v závislosti na tvaru kovového zinku  
a na koncentraci a druhu vodivého polymeru**

**Autor práce:** Bc. Martina Novotná

**Vedoucí práce:** prof. Ing. Andréa Kalendová, Dr.

**Konzultant:** Ing. Miroslav Kohl

Diplomová práce

2018

**University of Pardubice**

**Faculty of Chemical Technology**

Institute of Chemistry and Technology of Macromolecular Materials

Department of Paints and Organic Coatings

**Behavior of coatings in dependence of the metal zinc morphology and  
of the concentration and type of conductive polymer**

**Author:** Bc. Martina Novotná

**Supervisor:** prof. Ing. Andréa Kalendová, Dr.

**Consultant:** Ing. Miroslav Kohl

Thesis

2018

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2017/2018

**ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE**  
(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Martina Novotná**  
Osobní číslo: **C16498**  
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Organické povlaky a nátěrové hmoty**  
Název tématu: **Vlastnosti nátěrových hmot v závislosti na tvaru kovového Zn  
a na koncentraci a druhu vodivého polymeru**  
Zadávající 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 :

1. Vypracujte literární rešerši na dané téma vodivý polymer, typy a mechanismus jejich účinnosti. Dále vypracujte přehled vlastností, použití a možností aplikace kovového zinku v nátěrových hmotách (NH) a jeho mechanismus ochranné účinnosti.
2. Připravte polyanilinové soli (polyanilin fosfát, polyanilin benzoát) i karbonizovaný polyanilin v dostatečném množství pro laboratorní experimenty (cca 50 g).
3. Charakterizujte pigmenty z hlediska fyzikálně-chemických vlastností a parametrů používaných v oboru nátěrových hmot (hustota, spotřeba oleje, výpočet kritické objemové koncentrace pigmentu (KOKP), morfologie částic SEM, XRD, popř. další).
4. Pro přípravu nátěrových hmot použijte epoxyesterovou pryskyřici rozpouštědlového typu. Proveďte její základní charakterizaci.
5. Připravte série modelových nátěrových hmot s obsahem sférických částic zinku a zvolených forem polyanilinu při hodnotách objemové koncentrace pigmentu 1, 5, 10 a 15 %. Tyto nátěrové hmoty budou doplněny sférickým zinkem na celkovou koncentraci pigmentů těsně pod hodnotou KOKP kovového zinku.
6. Připravte série modelových nátěrových hmot s obsahem lamelárních částic zinku a zvolených forem polyanilinu při hodnotách objemové koncentrace pigmentu 1, 5 a 10 %. Tyto nátěrové hmoty budou doplněny lamelárním zinkem na celkovou koncentraci pigmentů těsně pod hodnotou KOKP kovového zinku.
7. Dále připravte standartní nátěrové hmoty s obsahem sférického či lamelárního zinku při koncentraci zinku těsně pod hodnotou KOKP, dále při koncentraci OKP = KOKP a při koncentraci těsně nad hodnotu KOKP.
8. Připravené nátěrové hmoty aplikujte na skleněné panely a stanovte fyzikální vlastnosti povrchu nátěrů.
9. Pro stanovení mechanické odolnosti aplikujte připravené nátěrové hmoty na ocelové panely a stanovte odolnost těchto filmů vůči hloubení, ohybu, úderu a přilnavost testovaných filmů. Tyto testy proveďte podle příslušných ČSN EN ISO norem.
10. Pro stanovení korozní odolnosti aplikujte připravené nátěrové hmoty na ocelové panely, které testujte v korozních prostředích (5 % neutrální solné mlze, atmosféře s obsahem SO<sub>2</sub>), další inovativní korozní testy (tzv. test VDA) a další kombinované cyklické korozní testy zahrnující více faktorů.
11. Charakterizujte korozní odolnost testovaných filmů v závislosti na pH korozního prostředí.
12. Proveďte elektrochemické měření a výsledky diskutujte v závislosti na OKP použitého nekovového pigmentu i tvaru částic použitého zinku.
13. Závěrem doporučte, do jakého typu prostředí a pro jaké aplikace lze nátěry doporučit. Zhodnoťte, u kterých testovaných nátěrů došlo k synergickému efektu.
14. Popište nové poznatky, přínosy a závěry této práce pro praxi.



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. Miroslav Kohl**

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek


Datum zadání diplomové práce: **2. prosince 2017**

Termín odevzdání diplomové práce: **11. května 2018**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.  
děkan

L.S.



Ing. David Veselý, Ph.D.  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2018

**Prohlašuji:**

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

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., 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:

Bc. Martina Novotná

**Poděkování:**

Na tomto místě bych ráda poděkovala své vedoucí diplomové práce prof. Ing. Andrée Kalendové Dr. a konzultantovi diplomové práce Ing. Miroslavu Kohlovi za poskytnutí diplomové práce a odborné rady. Mé poděkování patří též Technoparku VTP Kralupy a College of Engineering in Pune za spolupráci při získávání údajů pro experimentální část práce. Na závěr bych ráda poděkovala mé rodině a příteli za podporu během studia.

## Seznam symbolů a zkratek

- OKP – objemová koncentrace pigmentu  
KOKP – kritická objemová koncentrace pigmentu  
PANI – polyanilin  
PANI-PO<sub>4</sub> – polyanilinfosfát  
PANI-BEN – polyanilinbenzoát  
PANI-CAR – karbonizovaný polyanilinfosfát  
NH – nátěrová hmota  
VDA – solná komora s neutrální solnou mlhou  
DFT – tloušťka suchého nátěru  
ppm – počet částic na jeden milion  
V – objem [ml]  
 $\rho$  – hustota [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]  
 $K_m$  – korozní úbytek vztažený na plochu [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ ]  
 $m_{\text{čp}}$  – hmotnost čistého plechu [g]  
 $m_{\text{zp}}$  – hmotnost zkorodovaného plechu [g]  
S – plocha [ $\text{cm}^2$ ]  
m – hmotnost [g]  
 $M_{\text{ws,c}}$  – obsah vodorozpustných látek ve vodě  
a – hmotnost čistého víčka [g]  
b – hmotnost víčka se vzorkem [g]  
c – hmotnost víčka po vysušení [g]  
E – odtrhová síla [N]  
Y/B – adhezní lom mezi lepidlem a nátěrovou hmotou  
B – kohezní lom v nátěrové hmotě  
B/Y – adhezní lom mezi nátěrovou hmotou a ocelovým podkladem  
L\* - jas  
a\* - sytost mezi červenou a zelenou barvou  
b\* - sytost mezi žlutou a modrou barvou  
F – few  
M – medium  
MD – medium density  
D – density

## **Souhrn**

Obsahem této diplomové práce je studium antikoročních nátěrových hmot s vysokým obsahem zinku a vodivých polymerů. Cílem práce bylo vyhodnotit vliv tvaru částic zinku a dále porovnat vlastnosti nátěrů se sníženým obsahem zinku.

Byly porovnány nátěry s lamelárním a sférickým tvarem částic zinku. V nátěrech se sníženým obsahem zinku byly pro zlepšení vlastností použity vodivé polymery, konkrétně byl použit polyanilin dopovaný kyselinou fosforečnou, kyselinou benzoovou a dále karbonizovaný polyanilinfosfát.

Nátěrové hmoty byly připraveny s pojivem na bázi epoxyesterové pryskyřice rozpouštědlového typu. Organické povlaky byly aplikovány na ocelové a skleněné panely a byly testovány jejich fyzikálně – mechanické vlastnosti. Ocelové panely s organickým povlakem byly také vystaveny zrychleným cyklickým zkouškám a byly pozorovány jejich antikoroční vlastnosti. Výsledky byly zpracovány a diskutovány. Příkladově vodivého polymeru ovlivnil pozitivně fyzikálně – mechanické a antikoroční vlastnosti testovaných organických povlaků.

### **Klíčová slova:**

zinek lamelární, zinek sférický, vodivé polymery, polyanilin, korozní odolnost.

## **Summary**

The content of this thesis is a study of anticorrosive coatings with high content of zinc and conductive polymers. The aim of the work was to evaluate the influence of particle's shape and to compare properties of coatings with lower content of zinc.

Coatings with flake and spherical shapes of zinc particles were compared. Conductive polymers were used to improve properties of coatings with lower content of zinc, specifically phosphoric acid doped polyaniline, benzoic acid doped polyaniline and carbonized polyaniline phosphate.

The paints were prepared with dissolved type of epoxy-ester based resin. The paints were applied to steel panels and glass panels and their physically-mechanical properties were tested. The steel panels coated with the organic coatings were also subjected to accelerated cyclic corrosion tests and their anticorrosion properties were studied. The results were processed and discussed. The addition of conductive polymer has positively influenced the physically-mechanical and anticorrosive properties of the tested organic coatings.

## **Keywords:**

zinc flake, zinc spherical, conductive polymers, polyaniline, corrosive resistance.

<b>1</b>	<b>ÚVOD</b>	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>TEORETICKÁ ČÁST</b>	<b>15</b>
<b>2.1</b>	<b>PIGMENTY</b>	<b>15</b>
<b>2.2</b>	<b>VLASTNOSTI PIGMENTŮ</b>	<b>15</b>
2.2.1	BAREVNOST	15
2.2.2	KRYVOST PIGMENTU	16
2.2.3	CHEMICKÉ VLASTNOSTI	17
<b>2.3</b>	<b>ROZDĚLENÍ PIGMENTŮ</b>	<b>17</b>
<b>2.4</b>	<b>ZINEK</b>	<b>18</b>
2.4.1	VLASTNOSTI ZINKU	19
2.4.2	VÝROBA ZINKU	19
2.4.3	POUŽITÍ ZINKU NA OCHRANU OCELI	20
2.4.4	MECHANISMUS OCHRANY ZINKEM PIGMENTOVANÝMI ORGANICKÝMI POVLAKY	23
2.4.5	ZINEK A ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ	26
<b>2.5</b>	<b>VODIVÉ POLYMERY</b>	<b>26</b>
2.5.1	VODIVOST VODIVÝCH POLYMERŮ	27
2.5.2	DOPOVÁNÍ VODIVÝCH POLYMERŮ	28
2.5.3	KARBONIZACE VODIVÝCH POLYMERŮ	28
2.5.4	POUŽITÍ VODIVÝCH POLYMERŮ	29
2.5.5	POLYANILIN – PANI	30
2.5.6	MECHANISMUS PŮSOBENÍ PANI V NÁTĚROVÉ HMOTĚ	31
<b>2.6</b>	<b>MECHANISMUS KOMBINACE ZINKU A PANI V NÁTĚROVÉ HMOTĚ</b>	<b>32</b>
<b>2.7</b>	<b>POJIVO</b>	<b>32</b>
2.7.1	EPOXYESTEROVÁ PRYSKYŘICE	33
<b>4</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b>	<b>34</b>
<b>4.1</b>	<b>CÍL PRÁCE</b>	<b>34</b>
<b>4.2</b>	<b>CHARAKTERIZACE SUROVIN</b>	<b>35</b>
4.2.1	POUŽITÉ PIGMENTY	35
4.2.2	POUŽITÉ POJIVO	35
4.2.3	POUŽITÉ CHEMIKÁLIE	35
4.2.4	ROZPOUŠTĚDLA	36
<b>4.3</b>	<b>POUŽITÉ PŘÍSTROJE A ZAŘÍZENÍ</b>	<b>37</b>
<b>4.4</b>	<b>SYNTÉZA PIGMENTŮ</b>	<b>38</b>

4.4.1	SYNTÉZA POLYANILIN FOSFÁTU	38
4.4.2	SYNTÉZA POLYANILIN BENZOÁTU	38
4.4.3	KARBONIZACE POLYANILIN FOSFÁTU	39
<b>4.5</b>	<b>HODNOCENÍ VLASTNOSTÍ PIGMENTŮ NA ZÁKLADĚ FYZIKÁLNĚ – CHEMICKÝCH VLASTNOSTÍ</b>	<b>39</b>
4.5.1	STANOVENÍ HUSTOTY PIGMENTU	39
4.5.2	STANOVENÍ SPOTŘEBY OLEJE	39
4.5.3	STANOVENÍ KRITICKÉ OBJEMOVÉ KONCENTRACE	40
4.5.4	STANOVENÍ PH VODNÝCH VÝLUHŮ	40
4.5.5	STANOVENÍ MĚRNÉ VODIVOSTI VODNÝCH VÝLUHŮ	40
4.5.6	STANOVENÍ HMOTNOSTNÍCH KOROZNÍCH ÚBYTKŮ VE VODNÝCH VÝLUZÍCH	40
4.5.7	STANOVENÍ OBSAHU VODOROZPUSTNÝCH LÁTEK	41
4.5.8	STANOVENÍ KYSELOSTI A ZÁSADITOSTI VODNÝCH VÝLUHŮ V PIGMENTECH	42
4.5.9	RENTGENOVÁ DIFRAKČNÍ ANALÝZA	42
4.5.10	STANOVENÍ MORFOLOGIE ČÁSTIC PIGMENTŮ	42
4.5.11	STANOVENÍ DISTRIBUCE VELIKOSTI ČÁSTIC	42
<b>4.6</b>	<b>HODNOCENÍ VLASTNOSTÍ POJIVA</b>	<b>43</b>
4.6.1	STANOVENÍ OBSAHU SUŠINY V POJIVU	43
4.6.2	STANOVENÍ VISKOZITY	43
4.6.3	IČ SPEKTROSKOPIE	43
<b>4.7</b>	<b>PŘÍPRAVA NÁTĚROVÝCH HMOT</b>	<b>43</b>
4.7.1	FORMULACE NÁTĚROVÝCH HMOT	43
4.7.2	PŘÍPRAVA NÁTĚROVÝCH HMOT	45
<b>4.8</b>	<b>PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍCH VZORKŮ</b>	<b>45</b>
4.8.1	PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍCH VZORKŮ NA SKLENĚNÉ PANELE	45
4.8.2	PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍCH VZORKŮ NA OCELOVÉ PANELE	46
<b>4.9</b>	<b>METODY HODNOCENÍ VLASTNOSTÍ ORGANICKÝCH POVLAKŮ POMOCÍ FYZIKÁLNĚ – MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ NA OCELOVÝCH PANELECH</b>	<b>46</b>
4.9.1	MĚŘENÍ TLOUŠŤKY ORGANICKÝCH POVLAKŮ	46
4.9.2	STANOVENÍ ODOLNOSTI ORGANICKÝCH POVLAKŮ HLOUBENÍM	46
4.9.3	STANOVENÍ ODOLNOSTI ORGANICKÝCH POVLAKŮ PADAJÍCÍM ZÁVAŽÍM	47
4.9.4	STANOVENÍ ODOLNOSTI ORGANICKÝCH POVLAKŮ OHYBOVOU ZKOUŠKOU	47
4.9.5	STANOVENÍ PŘILNAVOSTI MŘÍŽKOVOU ZKOUŠKOU	47
4.9.6	STANOVENÍ PŘILNAVOSTI ODTRHOVOU ZKOUŠKOU	48
<b>4.10</b>	<b>METODY HODNOCENÍ VLASTNOSTÍ ORGANICKÝCH POVLAKŮ POMOCÍ FYZIKÁLNĚ – MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ NA SKLENĚNÝCH PANELECH</b>	<b>49</b>
4.10.1	MĚŘENÍ TLOUŠŤKY ORGANICKÝCH POVLAKŮ	49



4.10.2	MĚŘENÍ TVRDOSTI ORGANICKÝCH POVLAKŮ	49
4.10.3	BUCHHOLZOVA VRYPOVÁ ZKOUŠKA	49
4.10.4	MEK TEST	49
4.10.5	STANOVENÍ LESKU ORGANICKÝCH POVLAKŮ	50
4.10.6	STANOVENÍ BAREVNOSTI ORGANICKÝCH POVLAKŮ	50
4.10.7	STANOVENÍ KONTAKTNÍHO ÚHLU ORGANICKÝCH POVLAKŮ	51
<b>4.11</b>	<b>METODY HODNOCENÍ VLASTNOSTÍ ORGANICKÝCH POVLAKŮ POMOCÍ ZRYCHLENÝCH KOROZNÍCH ZKOUŠEK</b>	<b>51</b>
4.11.1	STANOVENÍ ODOLNOSTI VLHKÝM ATMOSFÉRÁM S OBSAHEM OXIDU SIŘIČITÉHO	52
4.11.2	STANOVENÍ ODOLNOSTI V NEUTRÁLNÍ SOLNÉ MLZE	52
4.11.3	KOROZNÍ ZKOUŠKY V UMĚLÝCH ATMOSFÉRÁCH – ZKOUŠKA SOLNOU MLHOU	52
4.11.4	STANOVENÍ ODOLNOSTI ORGANICKÝCH POVLAKŮ V ZÁVISLOSTI NA PH KOROZNÍHO PROSTŘEDÍ	52
<b>4.12</b>	<b>KOROZNÍ KOMBINOVANÉ ZKOUŠKY</b>	<b>53</b>
4.12.1	KOMBINOVANÁ ZKOUŠKA V PROSTŘEDÍ SOLNÉ MLHY A SMĚSI $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ A NaCl	53
4.12.2	KOMBINOVANÁ ZKOUŠKA V PROSTŘEDÍ SOLNÉ MLHY A ATMOSFÉRE S OBSAHEM $\text{SO}_2$	53
<b>4.13</b>	<b>HODNOCENÍ VÝSLEDKŮ KOROZNÍCH ZKOUŠEK</b>	<b>54</b>
4.13.1	HODNOCENÍ PROKORODOVÁNÍ FILMU A V PLOŠE PANELU	54
4.13.2	HODNOCENÍ KOROZE V ŘEZU	55
4.13.3	HODNOCENÍ PUCHÝŘŮ	55
4.13.4	CELKOVÁ ANTIKOROZNÍ ODOLNOST	56
4.13.5	URČENÍ STUPNĚ KOROZNÍ AGRESIVITY PROSTŘEDÍ	57
<b>4.14</b>	<b>ELEKTROCHEMICKÁ MĚŘENÍ LINEÁRNÍ POLARIZACE</b>	<b>58</b>
<b>5</b>	<b>VÝSLEDKY A VYHODNOCENÍ</b>	<b>59</b>
<b>5.1</b>	<b>VYHODNOCENÍ FYZIKÁLNĚ – CHEMICKÝCH VLASTNOSTÍ</b>	<b>59</b>
<b>5.2</b>	<b>VYHODNOCENÍ VLASTNOSTÍ PIGMENTŮ</b>	<b>62</b>
5.2.1	STANOVENÍ PH VODNÝCH VÝLUHŮ PIGMENTŮ A VÝSLEDEK KOROZNÍCH ÚBYTKŮ	62
5.2.2	STANOVENÍ VODIVOSTI VODNÝCH VÝLUHŮ PIGMENTŮ A VÝSLEDEK KOROZNÍCH ÚBYTKŮ	63
5.2.3	STANOVENÍ OBSAHU VODOROZPUSTNÝCH LÁTEK SPOLEČNĚ SE STANOVENÍM KYSELOSTI A ZÁSADITOSTI VODNÉHO VÝLUHU PIGMENTŮ	63
5.2.4	STANOVENÍ PH VOLNÝCH FILMŮ A VÝSLEDEK KOROZNÍCH ÚBYTKŮ	64
5.2.5	STANOVENÍ VODIVOSTI VOLNÝCH FILMŮ	65
<b>5.3</b>	<b>VYHODNOCENÍ VLASTNOSTÍ NÁTĚROVÝCH FILMŮ NA ZÁKLADĚ NEPŘÍMÝCH KOROZNÍCH ZKOUŠEK</b>	<b>66</b>
5.3.1	RELATIVNÍ POVRCHOVÁ TVRDOST NÁTĚROVÝCH FILMŮ	66

<b>5.4</b>	<b>VYHODNOCENÍ FYZIKÁLNĚ – MECHANICKÝCH ZKOUŠEK</b>	<b>67</b>
5.4.1	VYHODNOCENÍ FYZIKÁLNĚ – MECHANICKÝCH ZKOUŠEK NA OCELOVÝCH PANELECH	67
5.4.2	VYHODNOCENÍ FYZIKÁLNĚ – MECHANICKÝCH ZKOUŠEK NA SKLENĚNÝCH PANELECH	68
<b>5.5</b>	<b>VYHODNOCENÍ ODTRHOVÉ ZKOUŠKY</b>	<b>69</b>
<b>5.6</b>	<b>VYHODNOCENÍ KOROZNÍCH ZKOUŠEK</b>	<b>72</b>
5.6.1	KOROZNÍ ZKOUŠKA V NEUTRÁLNÍ SOLNÉ MLZE	72
5.6.2	KOROZNÍ ZKOUŠKA V NEUTRÁLNÍ SOLNÉ MLZE S VRCHNÍMI NÁTĚRY	73
5.6.3	KOROZNÍ ZKOUŠKA V ATMOSFÉRE S OBSAHEM OXIDU SIŘIČITÉHO	74
5.6.4	KOROZNÍ ZKOUŠKA SOLNOU MLHOU (VDA)	75
5.6.5	KOROZNÍ ZKOUŠKA SOLNOU MLHOU (VDA) + ZKOUŠKA V ATMOSFÉRE (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + NaCl	76
5.6.6	KOROZNÍ ZKOUŠKA SOLNOU MLHOU (VDA) + ZKOUŠKA V ATMOSFÉRE OXIDU SIŘIČITÉHO	77
<b>5.7</b>	<b>STANOVENÍ ODOLNOSTI ORGANICKÝCH POVLAKŮ V ZÁVISLOSTI NA PH KOROZNÍHO PROSTŘEDÍ</b>	<b>78</b>
<b>5.8</b>	<b>ELEKTROCHEMICKÁ LINEÁRNÍ POLARIZACE</b>	<b>80</b>
<b>5.9</b>	<b>SMÁČIVOST VYBRANÝCH ORGANICKÝCH POVLAKŮ</b>	<b>80</b>
<b>5.10</b>	<b>ZMĚNA BAREVNOSTI</b>	<b>81</b>
<b>6</b>	<b><u>DISKUZE K VÝSLEDKŮM</u></b>	<b>82</b>
<b>6.1</b>	<b>DISKUZE KE STANOVENÍ FYZIKÁLNĚ CHEMICKÝCH VLASTNOSTÍ PIGMENTŮ A POJIVA</b>	<b>82</b>
<b>6.2</b>	<b>VYHODNOCENÍ PH, ELEKTRICKÉ VODIVOSTI A KOROZNÍCH ÚBYTKŮ</b>	<b>82</b>
6.2.1	DISKUZE K VYHODNOCENÍ PH, ELEKTRICKÉ VODIVOSTI PIGMENTŮ A JEJICH KOROZNÍCH ÚBYTKŮ	82
6.2.2	DISKUZE KE STANOVENÍ VODOROZPUSTNÝCH LÁTEK A STANOVENÍ KYSELOSTI NEBO ZÁSADITOSTI VÝLUHŮ PIGMENTŮ	84
6.2.3	DISKUZE K VYHODNOCENÍ PH VOLNÝCH FILMŮ	85
6.2.4	DISKUZE K VYHODNOCENÍ VODIVOSTI VOLNÝCH FILMŮ	87
6.2.5	DISKUZE K VYHODNOCENÍ KOROZNÍCH ÚBYTKŮ VOLNÝCH FILMŮ	89
<b>6.3</b>	<b>DISKUZE K POVRCHOVÉ TVRDOSTI ORGANICKÝCH POVLAKŮ</b>	<b>91</b>
<b>6.4</b>	<b>DISKUZE K VÝSLEDKŮM MECHANICKÝCH ZKOUŠEK</b>	<b>93</b>
6.4.1	DISKUZE K VÝSLEDKŮ FYZIKÁLNĚ – MECHANICKÝCH ZKOUŠEK NA OCELOVÝCH PANELECH	93
6.4.2	DISKUZE K VÝSLEDKŮM FYZIKÁLNĚ – MECHANICKÝCH ZKOUŠEK NA SKLENĚNÝCH PANELECH	96
<b>6.5</b>	<b>DISKUZE K VÝSLEDKŮM ODTRHOVÉ ZKOUŠKY</b>	<b>97</b>
6.5.1	ODTRH PO EXPOZICI V SOLNÉ MLZE	100
6.5.2	ODTRH PO EXPOZICI V ATMOSFÉRE SO <sub>2</sub>	102
6.5.3	ODTRH PO EXPOZICI V NEUTRÁLNÍ SOLNÉ MLZE (VDA)	103

6.5.4	ODTRH PO EXPOZICI V ATMOSFÉŘE SOLNÉ MLHY (VDA) A $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$	105
6.5.5	ODTRH PO EXPOZICI V ATMOSFÉŘE SOLNÉ MLHY (VDA) A $\text{SO}_2$	106
<b>6.6</b>	<b>DISKUZE KE ZRYCHLENÝM KOROZNÍM ZKOUŠKÁM</b>	<b>108</b>
6.6.1	KOROZNÍ ZKOUŠKA V NEUTRÁLNÍ SOLNÉ MLZE	108
6.6.2	KOROZNÍ ZKOUŠKA V NEUTRÁLNÍ SOLNÉ MLZE S VRCHNÍMI NÁTĚRY	113
6.6.3	KOROZNÍ ZKOUŠKA V ATMOSFÉŘE $\text{SO}_2$	115
6.6.4	DISKUZE KE ZKOUŠCE SOLNOU MLHOU (VDA)	117
6.6.5	DISKUZE KE KOMBINOVANÉ KOROZNÍ ZKOUŠCE SOLNOU MLHOU (VDA) A ZKOUŠKOU V ATMOSFÉŘE $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$	119
6.6.6	DISKUZE KE KOMBINOVANÉ KOROZNÍ ZKOUŠCE SOLNOU MLHOU (VDA) A ZKOUŠKOU V ATMOSFÉŘE $\text{SO}_2$	122
<b>6.7</b>	<b>DISKUZE KE STANOVENÍ ODOLNOSTI ORGANICKÝCH POVLAKŮ V ZÁVISLOSTI NA PH KOROZNÍHO PROSTŘEDÍ</b>	<b>124</b>
<b>6.8</b>	<b>DISKUZE K VYHODNOCENÍ ELEKTROCHEMICKÉ LINEÁRNÍ POLARIZACE</b>	<b>126</b>
<b>6.9</b>	<b>DISKUZE KE SMÁČIVOSTI VYBRANÝCH ORGANICKÝCH POVLAKŮ</b>	<b>127</b>
<b>6.10</b>	<b>VYHODNOCENÍ BAREVNOSTI</b>	<b>129</b>
6.10.1	URČENÍ STUPNĚ KOROZNÍ AGRESIVITY PROSTŘEDÍ	130
<b>6.11</b>	<b>PŘÍNOSY DIPLOMOVÉ PRÁCE</b>	<b>131</b>
<b>7</b>	<b><u>ZÁVĚR</u></b>	<b><u>134</u></b>
<b>8</b>	<b><u>POUŽITÁ LITERATURA</u></b>	<b><u>135</u></b>
<b>9</b>	<b><u>SEZNAMY</u></b>	<b><u>142</u></b>
	<b><u>SEZNAM TABULEK</u></b>	<b><u>144</u></b>
	<b><u>PŘÍLOHY</u></b>	<b><u>146</u></b>

## 1 Úvod

Koroze je nežádoucí důsledek reakce materiálu s okolním prostředím. Vlivem koroze se zhoršují mechanické vlastnosti: materiál křehne, praská a mění tvar. Ročně jsou v České Republice ztráty spojené s korozí odhadovány na 130 miliard Kč, proto se těmto změnám snažíme zabránit použitím vhodného materiálu, konstrukčními a technologickými úpravami, úpravami korozního prostředí, elektrochemickou ochranou nebo použitím ochranných povlaků. [1]

Pro ochranu materiálů na bázi železa je díky svým dobrým vlastnostem ve velké míře používán organický povlak na bázi zinku. Pokud jsou částice zinku za vhodných podmínek vodivě spojeny navzájem i s ocelovým podkladem, pak se zinek chová jako obětovaná anoda, která se přednostně oxiduje. Tím také dochází k pasivaci zinku za vzniku oxidu zinečnatého, hydroxidu zinečnatého a uhličitanu zinečnatého. Tyto korozní produkty mají schopnost zacelit menší porušení organického povlaku a zároveň vytvořit nepropustnou bariéru, která chrání kov před korozním prostředím. [2], [3]

Práce se zabývá snížením obsahu zinku v těchto povlacích a jeho částečným nahrazením vodivými polymery tak, aby se zachovaly nebo zlepšily mechanické a antikorozi vlastnosti. Z vodivých polymerů byl použit polyanilin, který byl dopován kyselinou trihydrogen fosforečnou a kyselinou benzoovou. Použit byl také karbonizovaný polyanilin, který byl připraven v inertní atmosféře z polyanilin fosfátu. Kromě snižování obsahu zinku byla také studována účinnost povlaku při změně tvaru částic zinku. K těmto studiím byl použit zinek s lamelárním a sférickým tvarem částic.

## 2 Teoretická část

### 2.1 Pigmenty

Pigmenty jsou látky prakticky nerozpustné a nereaktivní ve vodě i v některých organických rozpouštědlech. Vyznačují se dobrými krycími, vybarvovacími nebo jinými schopnostmi. Pigment se v nátěrových hmotách používá jako suspenze, kdy je rozptýlen v pojivu ve formě malých částic. Pro použití pigmentů jsou důležité vlastnosti, jako je krycí schopnost, stálost na světle, mechanická a termická stabilita, chemická odolnost, chemické složení, toxicita, prašnost, dispergovatelnost v pojivu, velikost a tvar částic.

Pigmenty se dají rozdělit na anorganické a organické. Mezi ty anorganické pigmenty se řadí oxidy a sulfidy kovů, soli olova, sloučeniny kadmia, rtuti a uhlíkové černě. Oproti organickým pigmentům bývají tepelně a světelně stabilnější, ale naopak nemají tolik možností volby odstínů. [4]

Organické pigmenty jsou v dnešní době téměř všechny syntetické a oproti anorganickým pigmentům mají větší barevnou škálu a zanedbatelnou toxicitu díky velmi nízké rozpustnosti. Proto se některé anorganické pigmenty obsahující těžké kovy začali nahrazovat právě organickými pigmenty nebo tvořením hybridů s anorganickými pigmenty. [5], [6]

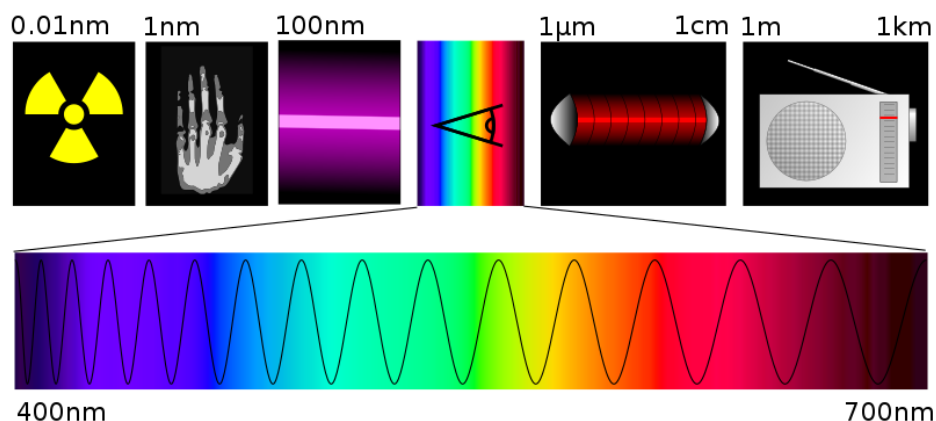
### 2.2 Vlastnosti pigmentů

#### 2.2.1 Barevnost

Barevnost je ovlivněna odrazem světla, pokud pigment odráží bílé světlo v celém svém rozsahu vlnových délek, jeví se jako bílý, pokud světlo všech vlnových délek absorbuje, jeví se jako černý. Ve skutečnosti pigment neodráží ani neabsorbuje celé spektrum vlnových délek, proto se k absolutním barvám pouze přibližuje. U barevných pigmentů vidíme jenom část odraženého spektra, tzv. doplňkovou barvu. Čím je odražená část spektra užší, tím sytější odstín vidíme. [7]

Výsledná barva je dána spektrálním složením dopadajícího záření, na předmět, který světlo absorbuje a na citlivosti lidského oka. Elektromagnetické záření je výsledkem energie neboli vlnové délky a intenzity světla. Elektromagnetické záření lze rozdělit podle obrázku 1

od gama záření přes rentgenové, ultrafialové, optické, tepelné až do oblasti rádiových vln. Oblast viditelného světla se pohybuje přibližně od 380 do 780 nm a jeho přírodním zdrojem je slunce. [8]



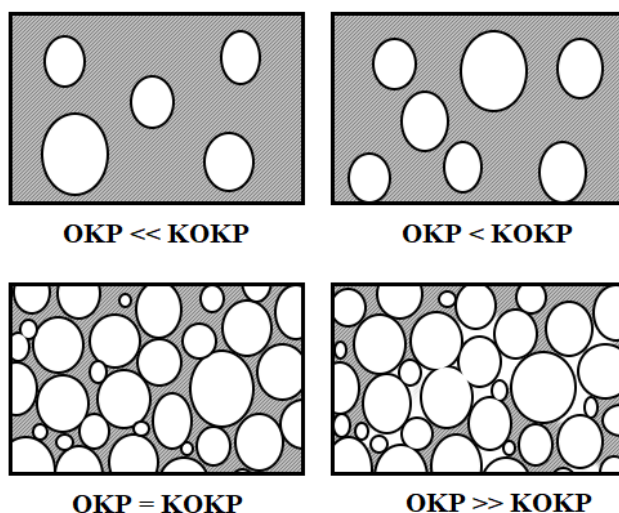
Obrázek 1: vlnové délky elektromagnetického spektra od nejkratší (gama záření) k nejdelší (rádiové vlny). [9]

### 2.2.2 Kryvost pigmentu

Kryvost pigmentu označuje, jak moc je pigment schopen zabránit průchodu světla prostředím. Pokud na pigment dopadá světlo, pigment světlo může absorbovat nebo rozptýlovat. Pro kryvost je důležitý relativní index lomu, který udává poměr indexu lomu pigmentu k indexu lomu pojiva. Čím je poměr indexů lomů větší, tím má pigment vyšší kryvost. Kryvost souvisí s objemovou koncentrací pigmentu (OKP).

S rostoucím OKP kryvost stoupá až do určitého maxima, tzv. kritické objemové koncentrace pigmentu KOKP a nad touto hodnotou kryvost pigmentu prudce klesá. Znamená to, že nad hodnotu KOKP se prudce mění některé vlastnosti, jako jsou lesk, mechanické vlastnosti a propustnost. Při hodnotě KOKP jsou prostory mezi částicemi pigmentu právě vyplněny pojivem.

Obrázek 2 nám ukazuje pigmenty v pojivu od nízkého OKP až po situaci, kdy je pigment v pojivu nad kritickou hodnotou. Pod hodnotou KOKP je prostor vyplněn pojivem, nátěr je lesklý a nepropustný pro vodní páry. U třetího obrázku se  $OKP = KOKP$ . Vidíme, že prostor mezi částicemi je akorát vyplněn pojivem. Nad hodnotu KOKP se prudce změní vlastnosti kvůli vzniku vzduchových bublin mezi částicemi pigmentu. [10]



Obrázek 2: systém pigment – pojivo při změnách OKP.

### 2.2.3 Chemické vlastnosti

U pigmentů se dbá na čistotu, protože už malé množství příměsí může ovlivnit barevnost daného pigmentu. Důležitý je obsah přítomných sloučenin železa a barevných kovů, kterými jsou nikl, mangan, vanad, měď a chrom.

Klade se důraz na reaktivitu pigmentů. Například pokud jsou pigmenty zásaditého charakteru tak v pojivu s olejovými částmi reagují za vzniku mýdel a tím tak znehodnocují nátěrovou hmotu. Tvorba mýdel zhoršuje povětrnostní odolnost. Pro použití daného pigmentu je velice důležitá toxicita daného pigmentu. Pro svoji inertnost se výborně hodí titanová běloba, naopak se nedoporučuje používat pigmenty na bázi olova a pigmenty obsahující chromany. [10]

### 2.3 Rozdělení pigmentů

Pigmenty lze rozdělit podle funkce. Existují pigmenty inhibiční, mezi které řadíme suřík, zinkový prach a zinkovou žluť. Pigmenty neutrální, sem patří titanová běloba a oxid železitý. Dále pigmenty stimulující, mezi které patří grafit, saze a některé oxidy železa.

Pigmenty jsou do těchto tří skupin rozděleny podle chování v přítomnosti kyslíku a vody. Jak už z názvu napovídá, neutrální pigmenty s těmito látkami nereagují. Stimulující pigmenty korozi urychlují a inhibiční ji naopak zpomalují. Inhibiční pigmenty jsou dále děleny do těchto šesti skupin [11], [12]:

**Nerozpustné pigmenty** – sem lze zařadit suřík a ferity. Pigmenty působí v katodické a anodické oblasti korozních článků. Tyto pigmenty reagují s pojivem a tvoří inhibiční produkty.

**Rozpustné pigmenty** – patří sem hlavně chromany a fosforečnany. Působí v katodické a anodické oblasti a reakcí uvolňují pasivující ionty, které brání průběhu koroze.

**Komplexotvorné pigmenty** – do tohoto typu pigmentů řadíme molybdenany a fosforečnany. Na anodě vznikají ionty železa, které reagují s molybdenany nebo fosforečnany za tvorby komplexů. Takto vzniklé komplexy reagují s kyslíkem a vytváří bariéru, která zabraňuje další činnosti anodických míst.

**Bazické pigmenty** – patří sem oxid zinečnatý a olovičitan divápenatý. Bazické pigmenty reagují za vzniku hydroxylových iontů, které se dostávají k povrchu chráněného kovu. Použitím těchto pigmentů můžeme zvýšit hodnotu pH směrem k zásadité oblasti a tím vytvořit vhodné prostředí pro inhibitory koroze.

**Organické látky** – organické chromany, nitrosloučeniny a další. Tyto látky lze použít jako posílení antikorozních pigmentů. V nátěrové hmotě působí jako inhibitory koroze.

**Kovové pigmenty** – sem lze zařadit hlavně práškový zinek, hliník, hořčík a nikl. Tyto pigmenty poskytují katodickou ochranu, tím, že sami působí jako anoda a z větší části působí jako bariéra. [13]

## 2.4 Zinek

Zinek se podařilo vyrobit již ve 13. století v Číně a v Indii i když výroba čistého zinku vyžaduje atmosféru bez přístupu kyslíku. Výroba slitin zinku a mědi byla jednodušší a byla známá už v období před naším letopočtem v Egyptě. V Evropě se s průmyslovou výrobou začalo až v 18. století v Anglii.

Zinek se v zemské atmosféře vyskytuje hlavně ve formách sulfidů ( $ZnS$  – sfalerit), uhličitanů ( $ZnCO_3$  – kalamín), křemičitanů nebo fosforečnanů. Obsah zinku v zemské kůře je asi 76 ppm a nejvíce se vyskytuje v Číně, Austrálii a Kanadě. [14]

Největší část vyrobeného zinku se využívá ke galvanizaci. Používá se na výrobu suchých článků, jako zdroj energie. Dále na výrobu plechovek a na výrobu mosazných slitin. Zinek je také neodmyslitelnou součástí lidského těla. Lidské tělo obsahuje pouze stopové



množství ve formě enzymů, ale přesto ovlivňuje fyziologický a reprodukční vývoj a také ovlivňuje genetické a imunitní procesy. [15] Nedostatek zinku u člověka může způsobit retardaci růstu a kognitivní poruchy. [16]

#### 2.4.1 Vlastnosti zinku

Zinek má stříbřitou barvu s modrým leskem. Je houževnatý a při teplotách okolo 100 °C je i dobře tvárný. Má nízkou tvrdost a pevnost. Teplota varu zinku je 907 °C a jeho hustota je 7,14 g.cm<sup>-3</sup>. Zinek na vzduchu lehce oxiduje za vzniku ZnO a ztrácí lesk nebo tvoří nerozpustný uhličitan zinečnatý, kterým se pasivuje. Reakcí s vodnými roztoky hydroxidů zinek tvoří rozpustnou sůl [Zn(OH)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>. Zinek spolu s mědí tvoří slitinu mosaz. [2]

Zinek se vyskytuje v oxidačním stavu +II a snadno tvoří oxidy ZnO. Oxid zinečnatý je průmyslově využívaný oxid, má wurtzitovou strukturu. Je bílý, a proto se používá jako bílý pigment. Kombinací s kovovým zinkem nebo železem lze získat pigmenty od žluté po červenou. Oxid zinečnatý se začal používat jako náhrada za olovnatou bělobu, protože je netoxický. Dále se využívá při vulkanizaci pryže, kde zkracuje dobu vulkanizace. Využívá se při výrobě skla a keramiky, kde zvyšuje chemickou odolnost. [14]

#### 2.4.2 Výroba zinku

Zinek se z devadesáti procent vyrábí elektrolytickým způsobem. Zbylých deset procent se vyrábí žárovým procesem, při kterém je uvolňováno značné množství CO, proto se od tohoto procesu pomalu ustupuje. [17] Dnes je hlavním zdrojem pro výrobu zinku sulfid zinečnatý, který je snadno vyluhovatelný. V posledních letech dochází k vyčerpání těchto rud a díky novým technologiím se obnovuje zájem o zpracování rud nesulfidických. [18]

V prvním kroku se ruda těží v dolech, mele se a drtí v kulovém mlýnu. Po tomto kroku dochází ke zvýšení koncentrace zinku, a to sedimentačními nebo flotačními technikami. [14] Výběr flotační techniky závisí na dalších látkách obsažených v rudě. Při flotaci se může použít sulfid sodný, tzv. flotace s kationtovým sběračem. Použít lze mastné kyseliny, merkaptany a další. Rychlost flotace závisí na pH a teplotě. [19]

Sulfidická ruda se dále praží na oxid za uvolnění SO<sub>2</sub>, který se využívá k výrobě kyseliny sírové. Zinkový koncentrát se spaluje při teplotě 900 °C za vzniku ZnO. Oxid zinečnatý se dále zpracovává žárovým nebo elektrochemickým způsobem. [14]

## **Žárový proces výroby zinku**

Výroba probíhá v šachtové peci, kde je spalován při teplotách 1000 °C koncentrát zinku s antracitem, který je tam přidáván jako zdroj uhlíku. Pec je ohřívána zemním plynem nebo elektřinou. Protože teplota varu zinku je 907 °C, ale spaluje se při vyšší teplotě, zinek je tvořen v plynném skupenství a musí se zabránit jeho zpětné oxidaci na ZnO. Plynný zinek se kondenzuje ve spreji kapalného olova. Tato směs se chladí a separuje se. Pro lepší čistotu je zinek destilován. Tento proces je velice energeticky náročný a produkuje vysoký obsah skleníkových plynů, proto se od něho upouští. [18], [17]

## **Elektrolytický způsob výroby**

Při elektrolytickém způsobu výroby se oxid zinečnatý rozpustí ve zředěné kyselině sírové za vzniku síranu zinečnatého. Během tohoto procesu se do roztoku uvolňují i další prvky: Co, Cd, Ni, Cu, Fe, atd. Tyto nečistoty se musí z roztoku odstranit. Prvním krokem je neutrální vylouhování, při kterém se odstraní železo ve formě hydroxidu železa. Druhým krokem je cementace zinkovým prachem na odstranění Co, Cd, Ni a Cu.

Nakonec dochází k elektrolýze. Kovový zinek se vysráží na hliníkové katodě a vzniklá kyselina sírová se regeneruje. Vysrážený zinek se z katody odstraní, roztaví a odlévá se do desek nebo ingotů. [18], [20], [21], [22]

### **2.4.3 Použití zinku na ochranu oceli**

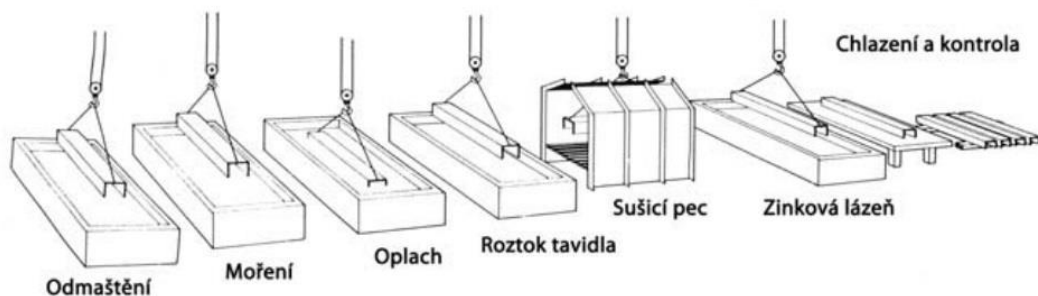
Zinek se používá na ochranu oceli, protože jeho použití není tak drahé a lze jej snadno na povrchu kovu vyloučit nebo na povrch snadno nanést. Další výhodou je vysoká antikoroziční odolnost a jeho netoxičita vůči životnímu prostředí. Každá zvolená metoda má své výhody a nevýhody a nelze proto upřednostňovat pouze jednu metodu. Musí se zhodnotit potřebná funkce, doba životnosti, které chceme dosáhnout a další důležité parametry a podle toho si vybrat vhodnou metodu nanášení zinku. Mezi možné způsoby zinkování patří:

#### **Žárové zinkování**

Tato metoda se používá už od roku 1837, kdy si ji nechal patentovat Francouz Sorel. Při žárovém zinkování se očištěné součásti noří do roztaveného zinku. Před tím se součásti musí mechanicky očistit. Pokud je povrch mastný musí se tato mastnota odstranit v alkalické nebo kyselé lázni. V dnešní době se používají tenzidy a bakterie, které tuky rozloží

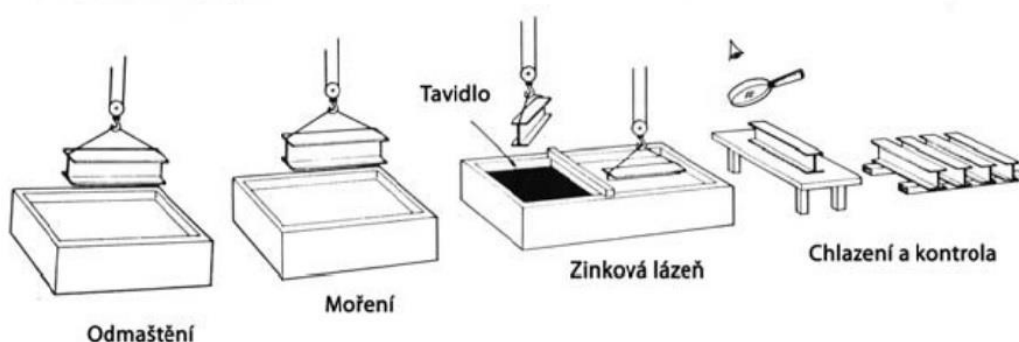
ekologičtěji. Před ponořením se musí na ocel nanést tavidlo, které zabrání tvorbě oxidů. Můžeme zvolit suchý nebo mokvý způsob zinkování.

Při suchém způsobu zinkování se ocelový materiál ponoří do tavidlové lázně s roztokem chloridu zinečnatého a chloridu amonného. Po vyjmutí se materiál usuší. Vznikne tenká vrstva, která zabraňuje oxidaci. Po tomto kroku se materiál chladí, kontroluje a expeduje.



Obrázek 3: suché zinkování. [23]

Při mokřém způsobu je zinkovací lázeň rozdělena na dvě vany. V první části je na hladině tavidlo (chlorid amonný) do kterého se materiál ponoří. Materiál se přesune do druhé části, kde je hladina bez tavidla. Materiál se poté vytáhne, ochladí, kontroluje a expeduje. Praktičtější a používanější způsob je suchý způsob.



Obrázek 4: mokřé zinkování. [23]

V obou lázních se roztavený zinek udržuje při teplotách 445–455 °C a ponor materiálu trvá vždy 3–6 minut v závislosti na požadované tloušťce povlaku, která se pohybuje v rozmezí od 50 do 60 μm. Během této krátké doby se povrch zvlhčí kapalným zinkem, ocel reaguje se zinkem za tvorby intermetalických sloučenin Fe-Al-Zn a transformují se v pevnou fázi na povrchu. [24], [25]

## **Elektrolytické zinkování**

Ocelový materiál se musí před zinkováním očistit a odmastit. Ocelový materiál se poté ponoří do elektrolytu, kterým je vodný roztok zinečnaté soli. V tomto případě je katodou ocelový materiál a anodou jsou zinkové plechy. Katoda je připojena ke zdroji stejnosměrného proudu.

Zinek se začne rozpouštět na zinečnaté ionty a vylučuje se na katodě, kterou je ocelový materiál. Takto vytvořený povrch má velmi jemnou strukturu a na povrchu drží pouze mechanicky. Normované tloušťky takto vytvořeného povrchu jsou: 3, 5, 8, 12 a 20  $\mu\text{m}$ . Elektrolyticky pozinkovaný materiál se nehodí do venkovních prostor. Tam se využívá žárového pozinkování. [23]

## **Žárové stříkání**

Povrch se opět musí kompletně očistit tryskáním. Stříká se roztavený zinek z pistole, kde se taví v plynovém hořáku nebo elektrickém oblouku. Kapky zinku ulpívají na povrchu kovu, povrch je porézni a drsný. Takto připravený povrch je vhodné ještě ošetřit organickým povlakem pro zlepšení antikoroziční odolnosti. Tloušťka povlaku je v rozmezí od 100 do 300  $\mu\text{m}$ . Tato metoda se hodí na opravy. [23]

## **Sherardizace**

Očištěné předměty smísíme s pískem a zinkovým práškem v bubnu, který je ohříván pod teplotu tání zinku. Železo se zinkem během tohoto procesu spolu reagují a vytváří na povrchu jejich sloučeniny. Povlaky jsou přilnavé s tloušťkou okolo 15 až 40  $\mu\text{m}$ . [23]

## **Mechanické zinkování**

Metoda je podobná sherardizaci, opět se očištěný a poměděný materiál smíchá v bubnu se skleněnými kuličkami, chemicky aktivními látkami a zinkovým práškem. Zinek se uchytí na povrchu a dosahuje tloušťky 10 až 15  $\mu\text{m}$ . Tato metoda se používá pro úpravu zušlechtitelé oceli. [23]

## **Duplexní systém**

Duplexní systém je metoda, která se začíná hojně využívat. Je to kombinace žárově pozinkované oceli s nátěrovou hmotou. Z hlediska nákladů na opravy je velice účinná. Tato metoda je využitelná v silně korozivním prostředí, pro materiály, které nelze často udržovat

nebo pouze pro zlepšení vzhledu. Používanými nátěrovými hmotami v tomto případě jsou hmoty na bázi epoxidů, polyuretanů nebo chlorkaučuků. [23]

### Nátěrové hmoty

Jedná se o nátěrové hmoty s vysokým obsahem zinku, více jak 92 % hmot. Jako pojivo je používán organický nebo anorganický materiál. Povrch před nanesením nátěrové hmoty musí být očištěn a odmaštěn. Nátěrovou hmotu lze nanášet stříkáním nebo štětcem, pokud se jedná o úpravy povrchu po žárovém zinkování. Pro nátěry se zinkem se doporučuje jako pojivo epoxid, polyuretan nebo chlorkaučuk. Nátěry je nutné nanášet při teplotách nad 8 °C a tloušťka suchého nátěrového filmu by měla být vyšší jak 75 μm. [23], [2]

#### 2.4.4 Mechanismus ochrany zinkem pigmentovanými organickými povlaky

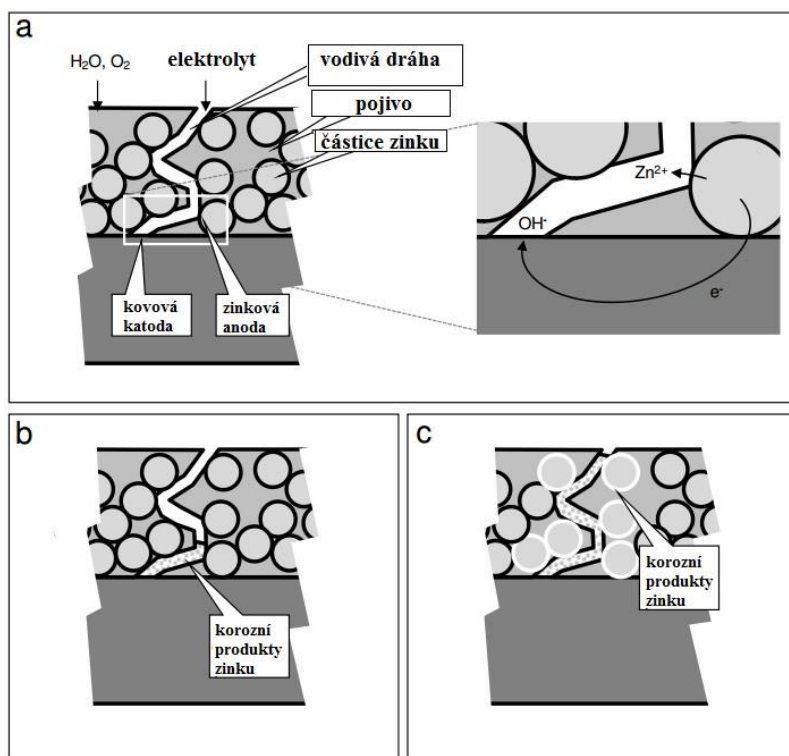
Obecně lze ochranu oceli organickými povlaky popsat dvěma typy, a to bariérovou ochrannou a ochrannou, které se účastní látky elektrochemicky aktivní. Konkrétně při první metodě organický povlak brání difuzi iontů k podkladu. Při elektrochemickém ději je ochranný pigment anodou, která se oxiduje přednostně a tím tak chrání podkladový ocelový materiál před oxidací. [26] Mezi elektrochemicky aktivní pigmenty spadá i zinkový prach.

Aby elektrochemický mechanismus fungoval, jsou potřeba dvě elektrody (anoda, která se oxiduje a katoda, která se redukuje) a vodný elektrolyt, aby mezi nimi mohl procházet proud. Zinek tvoří v nátěru anodu a ocelový podklad katodu. [27] Zinek se oxiduje na zinečnaté ionty a reaguje s produkty redukce za vzniku korozních produktů, podle rovnic 1 – 3. Tyto produkty jsou větší než atomy zinku, a dokáží zacelit póry v nátěru. Zároveň mají nižší elektrickou vodivost v porovnání se zinkem, a proto elektrochemický mechanismus ochrany zinku přechází na mechanismus bariérový. [28]



Přechod z elektrochemického mechanismu na bariérový je znázorněn na obrázku číslo 5. Pro fungování elektrochemického mechanismu je důležitý vysoký obsah zinkového prachu v nátěrové hmotě, aby se vytvořil vodivý kontakt mezi atomy zinku a ocelovým podkladem. Protože je povlak se zinkem většinou hodně porézní nebo v organickém povlaku

vznikne porušení, může se voda snadno dostat k částicím zinku. Zinek se oxiduje a reaguje s produkty depolarizace ( $\text{OH}^-$ ) ionty za vzniku  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ . Elektrochemický proces se zpomaluje a nerozpustné zinkové produkty vyplňují póry v povlaku. Ochrana přechází z elektrochemické na bariérovou. [29]



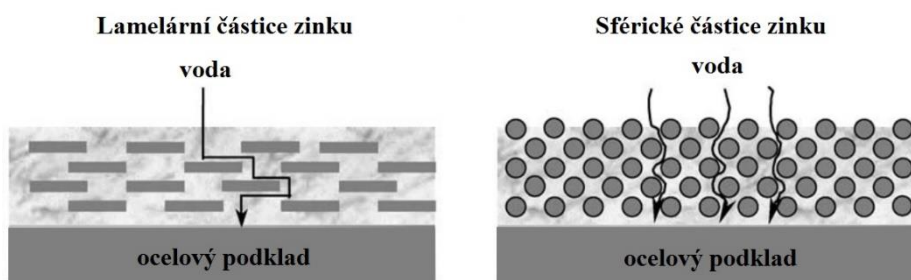
Obrázek 5: přechod elektrochemického mechanismu na bariérový. [29]

Podmínky elektrochemické reakce jsou vodivý kontakt anody i katody a zároveň jejich přítomnost ve stejném elektrolytu, který se musí dostat k ocelovému podkladu. Obsah zinkového prachu musí být co nejvyšší, nátěrová hmota by měla obsahovat 92-95 % hmotnostních částic zinku. [30] Pojivo by mělo být odolné, s dobrou adhezí k podkladu a nátěrová hmota nesmí obsahovat vysoký podíl izolantů – částice, které by tomuto mechanismu bránily.

Elektrochemický mechanismus ovlivňuje i velikost a tvar částic zinku. Čím je velikost částic větší, tím je menší plocha anody a větší elektrický odpor. To znamená snížení účinnosti antikoroziční ochrany. Mezní hranice velikosti částic je  $10 \mu\text{m}$ , nad touto velikostí již katodická ochrana nefunguje.

Sférický tvar částic způsobí, že se částice dotýkají pouze v bodech a elektrický odpor je vysoký. Dotyk se během reakce zmenšuje až do okamžiku, kdy se vodivé spojení přeruší úplně. U lamelárních částic se vytvoří anizotropní síť, kdy jsou částice orientovány

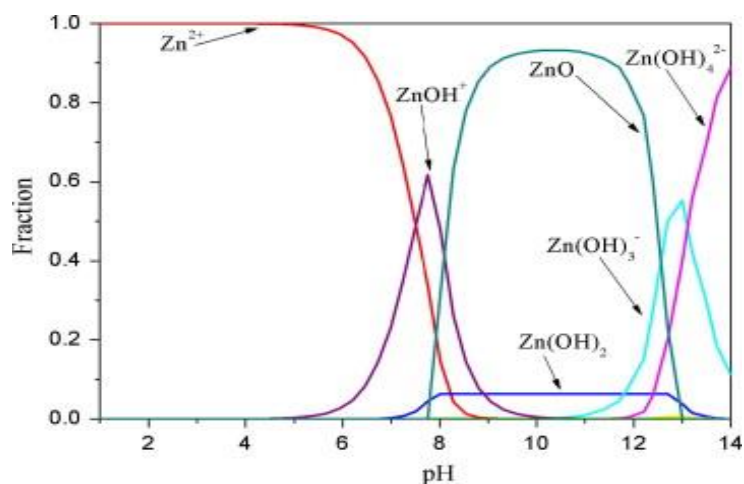
rovnoběžně s podkladem, proto vykazují vyšší soudržnost a lepší bariéru a pro stejnou elektrochemickou ochranu postačí menší množství zinku oproti sférickému tvaru částic. [31]



Obrázek 6: rozdíl ve tvaru částic zinku a jejich bariérového efektu. [30]

Pokud nejsou podmínky vhodné pro elektrochemickou ochranu nebo není nátěr poškozen, pak dlouhodobá ochrana bude založena na bariérovém a filtračním principu, kdy zinek v nátěru funguje jako depolarizátor a odstraňuje kyslík a jiné ionty z povrchu oceli, tím, že s nimi reaguje. Tímto se neutralizuje pH elektrolytu a zároveň se vytváří bariéra korozními zplodinami.

Korozní zplodiny jsou různé, vliv na jejich tvorbu má pH a ionty z korozního prostředí. Bez vlivu chloridů, síranů a uhličitanů se v rozmezí pH 8-12 tvoří stabilní ZnO. Pod pH 8 jsou nejstabilnější  $Zn^{2+}$  a  $ZnOH^+$ . Nad pH 12 jsou to hydrokomplexy jako  $Zn(OH)_3^-$  a  $Zn(OH)_4^{2-}$ . Více je znázorněno na obrázku 7. Vlivem iontů z vnější atmosféry se pak může jednat o hydroxidy a oxidy, pokud je nátěr vystaven chloridovým iontům jedná se o oxychloridy zinečnaté, které mají dobrou přilnavost k podkladu. Při vystavení nátěru síranovým iontům se jedná o hydroxysírany a chlorohydroxysírany zinečnaté. Tak zvanou „bílou rzí“ se označuje  $3Zn(OH)_2 \cdot ZnCO_3 \cdot H_2O$ . [32], [33], [34]



Obrázek 7: závislost vzniku iontů zinku na pH. [34]

#### **2.4.5 Zinek a životní prostředí**

Přibližně polovina celkové spotřeby zinku se využívá pro galvanizaci. Světová produkce zinku se stále zvyšuje, v roce 2014 byla produkce zinku celkem 13,5 Mt zinku. Největším spotřebitelem a producentem zinku je Čína. Výroba zinku spotřebovává velké množství energie, je producentem CO<sub>2</sub> a velkého množství odpadu. Odpad obsahuje těžké kovy, které mohou být vypuštěny do ovzduší a způsobovat znečištění půdy a poškození lidského organismu. Proto se klade důraz na recyklaci zinku, snížení obsahu CO<sub>2</sub> a odpadu. [15]

Odhaduje se, že na výrobu jedné tuny zinku se spotřebuje 12–13 GJ energie. Zinek recyklovaný spotřebuje pouze 5 % z této energie. Tato úspora energie je způsobena vynecháním těžby rudy, flotace a pražením. V dnešní době se recykluje zhruba 35 % používaného zinku. [23], [35] Zinek i ocel lze dobře znovu recyklovat bez ztráty chemických a fyzikálních vlastností. Podle druhu odpadu se odpad přetaví nebo se vrací do procesu rafinace. [36]

Zinek jako obětní anoda je často používán v ochraně trupů lodí v mořské vodě, a proto se studuje vliv zinku na vodní mikroorganismy. Zinek je uvolňován do vody rozpouštěním a ve stojatých vodách nebo v přístavech je často naměřena vyšší koncentrace než v oceánech. Toto navýšení může negativně ovlivnit počáteční fáze vodních organismů a může tak ovlivnit potravinový řetězec. [37], [38]

V oblasti organických povlaků se dnešní předpisy týkají hlavně snížení obsahu emisí rozpouštědel. Jako pojivo pro zinkové nátěrové hmoty je hojně využíváno epoxidové pojivo, které obsahuje malé množství těkavých organických rozpouštědel. Proto se snažíme nahradit tato pojiva vodou ředitelnými. [39]

#### **2.5 Vodivé polymery**

Polymery obecně jsou používány jako izolátory v elektronických aplikacích, protože jsou odolné. Používají se na izolace kabelů, kondenzátorové folie, substráty pro tištěné obvody a další ochranné povlaky. Na rozdíl od těchto polymerů vodivé polymery vykazují elektrickou vodivost rovnající se vodivosti polovodičů. Jejich výroba je levná, jsou recyklovatelné a netoxické. Za jejich objev byla v roce 2000 udělena Nobelova cena.

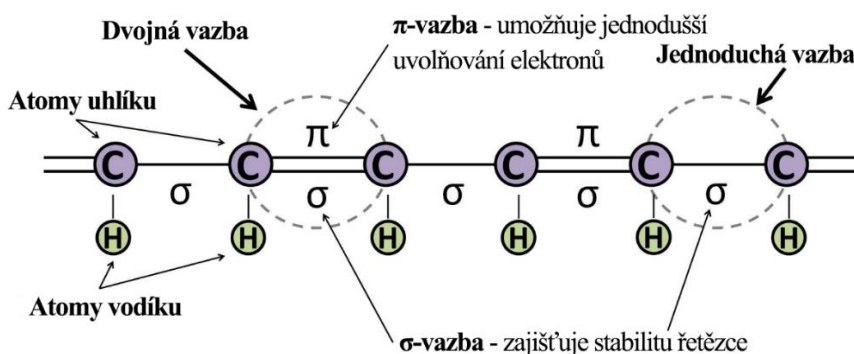


Vyšší vodivosti u polymerů se dá dosáhnout pyrolýzou, dopováním a vytvořením vlastní vodivé struktury. Existuje také možnost zabudování vodivých plniv, jako jsou saze, grafit nebo uhlíková vlákna. Polymery s vlastní vodivou strukturou jsou levnější, a tak dokáží tyto kompozity úspěšně nahradit. Mezi známé vodivé polymery patří: polyanilin, polyacetylen, polypyrol a polythiofen. [40], [41]

### 2.5.1 Elektrická vodivost vodivých polymerů

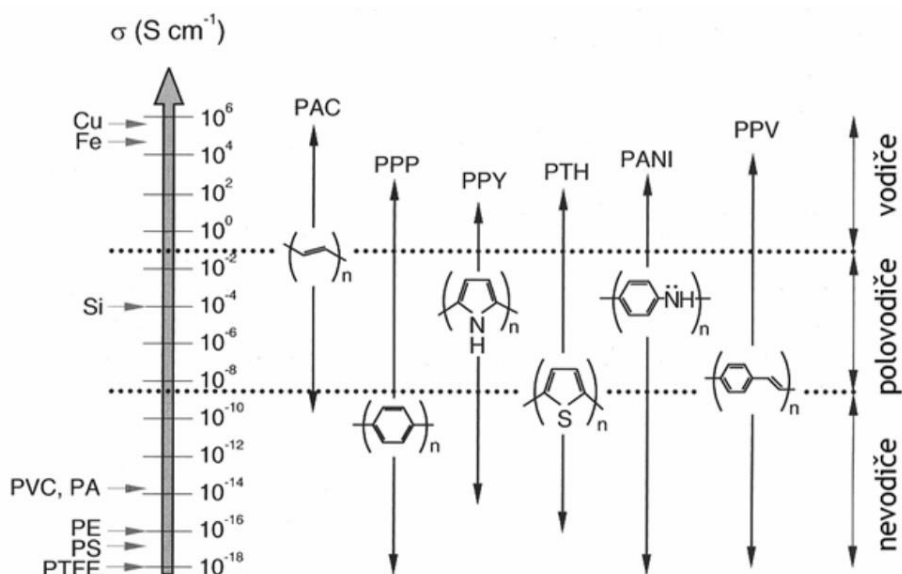
Vodivost značí schopnost materiálu vést elektrický proud. Obecně platí, že materiály s vodivostí menší než  $10^{-8}$  S/cm jsou izolátory. Materiály s vodivostí mezi  $10^{-8}$ – $10^3$  S/cm jsou polovodiče a materiály s vyšší vodivostí, než je  $10^3$  S/cm jsou považovány za vodiče. [42]

Elektrická vodivost u těchto polymerů je způsobena konjugovaným systémem dvojných vazeb, to znamená střídání jednoduché a dvojně vazby jako je uvedeno na obrázku 8. Jednoduché i dvojně vazby obsahují chemicky silnou lokalizovanou  $\sigma$ -vazbu a dvojně vazby navíc obsahují slabší  $\pi$ -vazby. Tyto  $\pi$ -vazby se navzájem překrývají a umožňují tak volný pohyb elektronů, který je nutný k elektrické vodivosti.



Obrázek 8: vodivost vodivých polymerů, konjugovaný systém vazeb. [43]

Pokud chceme vodivost navýšit je potřeba dopovat tento systém volnými ionty, nosiči náboje, tzv. polarony a bipolarony, které se mohou v řetězci snadno pohybovat. Dopováním zmenšujeme vzdálenost mezi vodivým a valenčním pásem a tím zvyšujeme vodivost. Dopování lze provést p-dopingem, kdy je polymer oxidován a má kladný náboj nebo metodou n-dopingu, kdy je redukován a má záporný náboj. Dopováním lze vodivost navýšit až o 12 řádů. Dopování lze provést buď chemicky, elektrochemicky nebo fotodopací, záleží na druhu dopantu a na výrobních podmínkách. [44], [43], [45]



Obrázek 9: vodivost různých druhů vodivých polymerů. [46]

### 2.5.2 Dopování vodivých polymerů

Dopováním lze ovlivnit přilnavost vodivého polymeru k ocelovému podkladu. Musí být zachována vodivost polymeru, proto není vhodné, aby částice byly alkalické a zároveň se nesmí změnit jejich struktura. [47] Pokud je polyanilin dopovaný kyselinou fosforečnou pak v nátěrové hmotě můžeme dosáhnout vyšší antikorozi odolnosti. [48]

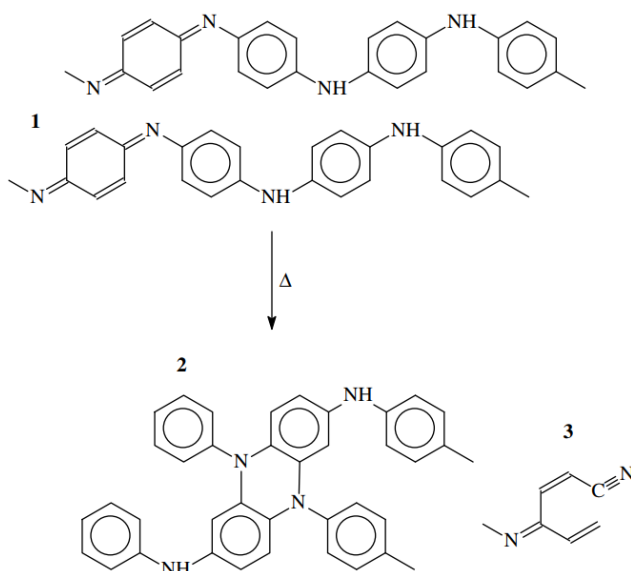
Dopováním kyselinou fosforečnou dodáme ion z dopované kyseliny. Polymerace probíhá v kyselém prostředí této kyseliny, kdy anionty z roztoku pronikají do vodivé emeraldinové sole. U takto dopovaných polymerů má přítomnost aniontu vliv na vazbu, tedy na uvolňování a přenos elektronu po řetězci. [49]

### 2.5.3 Karbonizace vodivých polymerů

Obecně je karbonizace spalování uhlíkatých materiálů. Během ohřevu se polyanilin tepelně deprotonuje a následně se převede na karbonizovaný polyanilin. Karbonizace je spojena se ztrátou hmotnosti. Pokud karbonizace neprobíhá v inertní atmosféře bývá výtěžek pouze okolo 10 % hm. [50] V inertní atmosféře bývá výtěžek okolo 40-50 % hm a obsah dusíku ve struktuře se pohybuje okolo 10-15 % hm. Bylo zjištěno, že optimální teplota karbonizace je  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ , protože dojde k optimální konverzi polyanilinu na uhlík. Výsledná vodivost je vyšší než před samotnou karbonizací. [51]

Karbonizací vodivých polymerů se aktivuje uhlík a získá se velký specifický povrch částic s malými póry a s vysokým obsahem dusíku. Tímto krokem zvýšíme jeho elektrickou kapacitu. [52] Výsledná struktura si zachovává svoji objemovou morfologii. Takto vytvořené nanostrukturální materiály mohou sloužit jako katalyzátorové nosiče, elektrokatalyzátory, jako anodové materiály pro sekundární baterie a další. [51]

Do teploty 250 °C polyanilin deprotonuje, oxiduje a po rozbití dvojně vazby zesítují terciární aminové skupiny, které tvoří iminové dusíky. Na obrázku 10 můžeme vidět, že při karbonizaci polyanilinu v inertní atmosféře za zvýšené teploty vzniká zesítný fenazin (2) a nitrolové jednotky (3). [53] U emeraldinové sole dochází k zesítní snadněji než v nevodivé formě polyanilinu a to z důvodu, že molekula emeraldinové sole může reagovat jak se sousedními molekulami, tak i s molekulami kyslíčoxidla se kterými jsou ve vodivém kontaktu a pravděpodobnost reakce je tak vyšší. [54]



Obrázek 10: Karbonizace polyanilinu. [53]

#### 2.5.4 Použití vodivých polymerů

Vodivé polymery umožňují ovládání elektrických stimulů, mají dobré elektrické a optické vlastnosti. Mají vysoký poměr vodivosti ke své hmotnosti a jsou porézní. Mohou být uzpůsobeny a vyrobeny tak, aby se přizpůsobili různým aplikacím. Jejich vlastnosti mohou být ovlivněny elektřinou, světlem, ale i pH.

Vodivé polymery jsou již používány v palivových článcích, počítačových OLED displejích a v mikrochirurgických nástrojích. Vodivé polymery, konkrétně polypyrol, může

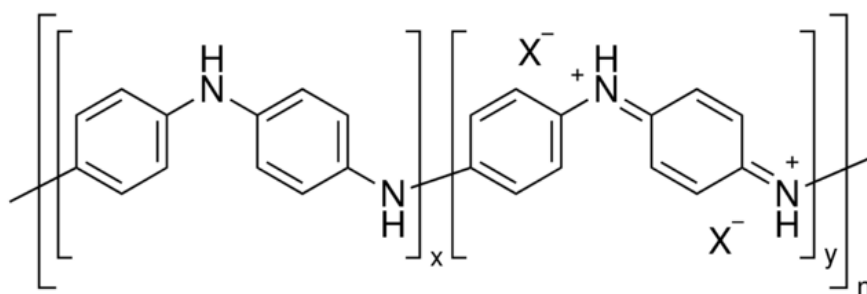
být biokompatibilní a biologicky odbouratelný, proto by mohl využít v tkáňovém inženýrství. Vodivé polymery by mohly být použité při stimulacích buněk nebo by mohli pomocí elektrického signálu uvolnit léčivo, které je na nich navázáno. Díky jejich vodivosti by se dali využít jako nervové implantáty. Polymerní folie se dají použít jako substrát pro buněčné kultury. V nátěrových hmotách mohou být využity jako inhibitory koroze. [43], [55], [56]

### 2.5.5 Polyanilin – PANI

Polyanilin je netoxický a stabilní do teploty 250 °C, proto ho lze použít do bio-senzorů, do sekundárních baterií, na výrobu solárních článků a v antikoročních hmotách. [57] Polyanilin je snadno syntetizován chemicky a elektrochemicky pomocí oxidační polymerace. Náklady na výrobu jsou nízké, je stabilní a dokáže se měnit ve vodivý nebo nevodivý podle vnějších podmínek. Při výrobě se vychází z anilinu, který se polymeruje peroxidem amonným v prostředí dopantu (kyseliny trihydrogenfosforečné, kyseliny benzoové, kyseliny chlorovodíkové). [58]

Polyanilin je tvořen opakovanými jednotkami anilinu, jak je vidět na obrázku 11. Existuje několik molekulárních struktur polyanilinu. Pernigranilinová báze je zcela oxidovaná forma polyanilinu. Emeraldinová báze, která není zcela zoxidována a je nevodivá. Dále leukoemeraldin, který je bezbarvý a také elektricky nevodivý. Dále existuje redukováná forma a nejstabilnější vodivá emeraldinová sůl. [43], [59]

V alkalickém prostředí se emeraldinová sůl transformuje na deprotonovanou emeraldinovou bázi. Přejít z protonované formy na základní formu emeraldinu probíhá při pH 6-7. V mírně kyselém prostředí se emeraldinová báze mění v emeraldinovou sůl. [60]



Obrázek 11: struktura polyanilinu. [61]

### 2.5.6 Mechanismus působení PANI v nátěrové hmotě

Vodivé polymery mohou být k antikorozní ochraně použity jako samotný základ. To znamená, že je vodivý polymer elektrochemicky ukládán přímo na povrch kovu nebo je možné ho použít jako základní nátěr s běžně dostupnými vrchními laky na bázi epoxidů nebo polyuretanů, kde tato kombinace dosahuje lepších výsledků než samotný vrchní lak. V neposlední řadě je možnost využít vodivý polymer jako antikorozní přísadu už při formulaci barvy, kdy je část anorganického pigmentu nahrazena vodivým polymerem. [62]

Vodivé polymery a konkrétně polyanilin zvyšují přilnavost k ocelovému podkladu. PANI oxidací a katalytickými reakcemi pasivuje ocelový podklad a díky tomu dokáže nahradit chromanové inhibitory, které působí stejně, ale jsou nebezpečné pro životní prostředí. [63] Přilnavost je ovlivněna povrchovou úpravou a kompatibilitou mezi povlakem a ocelovým podkladem, proto se výsledky přilnavosti mohou lišit. Pórovitost nátěrového systému a volba dopantu snižuje přilnavost. Při použití nedopované formy PANI je adheze omezena. [64]

Povlaky s PANI zlepšují odolnost povrchu oceli proti korozi pasivací daného povrchu. Mechanismus ochrany při použití PANI není zcela objasněn, ale předpokládá se, že působí naráz tyto tři mechanismy: pasivace ocelového podkladu, tvorba generovaného elektrického pole a tvorba bariéry. Tvorba pasivní vrstvy je možná pouze v případě, máme-li rovnoměrnou a dostatečnou koncentraci PANI, který dokáže uvolňovat dostatečné množství dopantu. Tím poté pomůže pasivní vrstvu vytvořit. [65] Při použití oceli je pasivní vrstva tvořena z  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Další výhodou je, že PANI tvoří generované elektrické pole, které omezuje tok elektronů z kovu na vnější oxidující se látky. [66], [67], [68]

Třetím mechanismem je tvorba bariéry z oxidů kovů, která je odolná vůči difúzi korozních iontů, čímž utěsní póry v povlaku. Předpokládá se, že některé dopované anionty reagují s ionty kovu za tvorby komplexů nebo nerozpustných solí. PANI je aniontové povahy a v organickém povlaku tvoří iontovou bariéru, která brání difúzi iontů. Při použití pouze základního nátěru s PANI je ochrana i tak nedostatečná a je potřeba použít vrchní nátěr, aby zablokoval průchod elektrolytu a vodní páry. [69], [70]

Pro všechny typy těchto mechanismů je důležité vodivé spojení mezi povrchem kovu a vodivým polymerem nebo vodivé spojení s jinými částicemi, které jsou v kontaktu s kovovým povrchem. Proto se zdá být důležitější elektrochemická aktivita před vysokou vodivostí.

Mechanismus selhává v přítomnosti větších defektů, které zabraňují pasivaci, a naopak urychlují degradaci povlaku. [71]

## 2.6 Mechanismus kombinace zinku a PANI v nátěrové hmotě

Použití PANI do zinku bohatých nátěrových hmot se zesílí elektrický kontakt mezi atomy zinku, které rychlou elektrochemickou reakcí vytvoří ochrannou vrstvu z oxidů zinku. PANI v tomto případě funguje jako katalyzátor, proto je potřebné množství PANI menší než 1 % hm. Při použití vyšší koncentrace (<3 %) je část zinku pasivována a část zinku zůstává aktivní, což zajišťuje delší ochranu substrátu. Další výhodou je, že PANI snižuje poréznost povlaku a tím zlepšuje bariérový účinek organického povlaku. Inhibice anodické koroze je tedy doplněna o bariérový účinek oxidů kovů. [66]

Navrhovaný mechanismus zinku s vodivým polymerem je takový, že nejprve se neutrální zinek převede na oxidovanou formu  $Zn^{2+}$  a po této fázi kyslík a voda difundující do povrchu vytvoří s kationtem zinku pasivující vrstvu ZnO. Vznikne bariéra, která brání kyslíku proniknout k povrchu kovu, a tak přijímat elektrony. Při oxidaci zinku vzniknou dva elektrony, které zachycuje dopovaná forma PANI a redukuje se na emeraldinovou bázi, která se poté redukuje zpátky na emeraldin reakcí se vzduchem. Tato reakce stabilizuje železo v pasivní oblasti. Fungování tohoto mechanismu je závislé na podmínkách korozního prostředí. [72], [73]

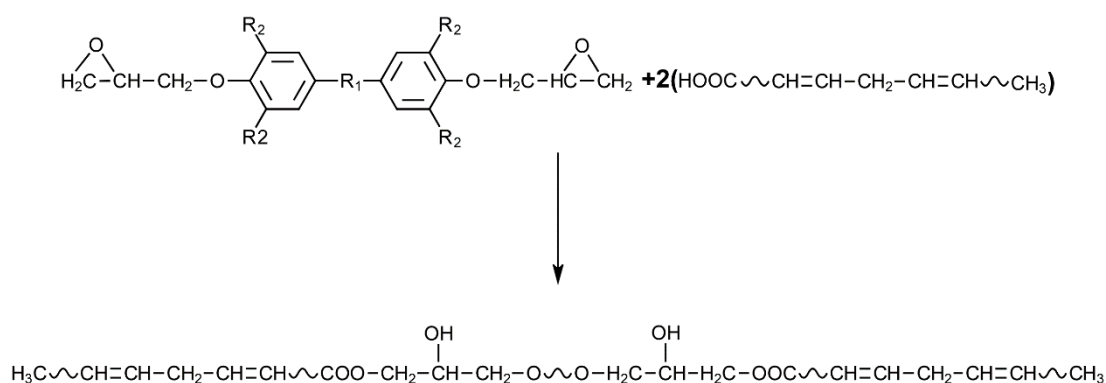
## 2.7 Pojivo

Volba pojiva hraje důležitou roli a může ovlivnit vlastnosti daného organického povlaku. Jeho chemická struktura má vliv na mechanickou a chemickou stabilitu. Kovové pigmenty jako jsou zinek, měď, olovo, železo a hliník mohou vyvolávat tvorbu karboxylátů. Tyto karboxyláty jsou výsledkem reakce mezi volnými mastnými kyselinami a kationty daného pigmentu. Volné mastné kyseliny vznikají při hydrolyze triglyceridů. Vytváří se tak zvaná kovová mýdla. Tyto látky zhoršují mechanické vlastnosti materiálu. [74]

Pro nátěry s vysokým obsahem zinku se proto často používají pojiva odolná zmýdelnění, kterými jsou například polyuretany, chlorkaučuky, epoxyestery nebo epoxidové pryskyřice. Epoxidové pryskyřice mají vynikající mechanické, tepelné, dielektrické a antikorozi vlastnosti a fungují také jako bariéra. Nevýhodou epoxidových pryskyřic je, že mají hydrofilní charakter, a proto může docházet ke vzniku pórů, které tyto vlastnosti zhoršují. [65]

### 2.7.1 Epoxyesterová pryskyřice

Epoxidové pryskyřice se vytvrzují reakcí s tří funkční karboxylovou kyselinou za vzniku polymerní sítě. Pokud karboxylovou kyselinu nahradíme mastnou kyselinou nevysychavých, polo vysychavých a vysychavých olejů získáme esterifikací epoxyester, jak je zobrazeno na obrázku 12. Takto vytvořené epoxyesterové pryskyřice mají chemickou odolnost a dobrou adhezi epoxidové pryskyřice a flexibilitu a možnost zpracování jako nenasycené polyestery. [75]



Obrázek 12: Výroba epoxyesterové pryskyřice.

Epoxyesterové pryskyřice se využívají jako pojivo, lepidla, laminované desky, do tiskových barev a jako elektroizolační laky. Epoxyesterové pryskyřice jsou vytvrzovány oxopolymeračním mechanismem. K vytvrzení těchto pryskyřic často stačí vzdušný kyslík, ale v mnoha případech je vhodné využití sikativ, která tento proces urychlují. Mezi tyto látky patří peroxidy a hydroperoxidy. Kyslík reaguje s uhlíkem přilehlým ke dvojné vazbě v nenasycené mastné kyselině, vytvoří se hyperperoxidy, které spolu reagují a vytvoří tak síť neboli vazby mezi mastnými kyselinami v pryskyřici. [76]

Oproti epoxidovým pryskyřicím, které mají aromatické kruhy náchylné k absorpci UV světla a tím dochází k jejich degradaci. Epoxyesterové pryskyřice díky přítomnosti mastné kyseliny, tedy alifatického řetězce, redukuje počet aromatických kruhů, a stávají se mnohem odolnější proti působení UV světla. Přítomnost alifatických řetězců snižuje hustotu zesíťení a tím zvyšuje pružnost a odolnost. [77], [78]

## 4 Experimentální část

### 4.1 Cíl práce

Hlavním cílem práce je porovnání antikorozního působení kovového zinku s lamelárním a se sférickým tvarem částic. Dále snížení obsahu tohoto kovového zinku v organických povlacích při využití vodivých polymerů a nalezení vhodné objemové koncentrace vodivých polymerů, při které by se zachovala nebo by se zlepšila vysoká antikorozní účinnost. Vodivé polymery by měly prodloužit elektrochemický mechanismus zinku. Významným zástupcem vodivých polymerů je polyanilin. V této práci byl konkrétně využit polyanilin fosfát, polyanilin benzoát a karbonizovaný polyanilin.

Za použití těchto pigmentů byly naformulovány, připraveny, aplikovány a testovány nátěrové hmoty při použití pojiva na bázi epoxyesterové pryskyřice rozpouštědlového typu. Byly připraveny standardní nátěrové hmoty se zinkem sférickým a zinkem lamelárním při objemové koncentraci pigmentu 2 % pod KOKP, při OKP=KOKP a 2 % nad KOKP. Při kombinaci s vodivými polymery byla nátěrová hmota naformulována 2 % pod hodnotu KOKP. U systémů s lamelárním zinkem tato hodnota byla 39 % (OKP/KOKP) a u zinku se sférickým tvarem byla tato hodnota 61 % (OKP/KOKP). OKP vodivých polymerů v zinkem pigmentovaných nátěrových hmotách byla 1, 5 a 10 % (15 % u systémů se sférickým zinkem).

Úkolem bylo testovat fyzikálně – mechanické vlastnosti organických povlaků na ocelových a skleněných panelech. Dále sledovat antikorozní vlastnosti těchto povlaků, a to pomocí cyklických korozních testů (v atmosférách s NaCl, SO<sub>2</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + NaCl a zkouškou VDA) a pomocí elektrochemických měření. Závěrem bylo určení, do jakého typu prostředí a pro jaké aplikace jsou tyto organické povlaky vhodné.



## 4.2 Charakterizace surovin

### 4.2.1 Použité pigmenty

#### **PANI-PO<sub>4</sub>**

Výrobce: Univerzita Pardubice, laboratorní příprava  
Barva: tmavě zelená  
Hustota: 1,53 g/cm<sup>3</sup>

#### **PANI-BEN**

Výrobce: Univerzita Pardubice, laboratorní příprava  
Barva: tmavě zelená  
Hustota: 1,30 g/cm<sup>3</sup>

#### **PANI-CAR**

Výrobce: Univerzita Pardubice, laboratorní příprava  
Barva: černá  
Hustota: 1,53 g/cm<sup>3</sup>

#### **ZINEK SFÉRICKÝ**

Výrobce: Dr. Hans Heubach GmbH, Německo  
Složení: sférický práškový zinek 99 %  
Hustota: 7,14 g/cm<sup>3</sup>

#### **ZINEK LAMELÁRNÍ**

Výrobce: ECKART GmbH, Německo  
Složení: lamelární práškový zinek 99,99 %  
Hustota: 6,55 g/cm<sup>3</sup>

### 4.2.2 Použité pojivo

#### **WORLÉEDUR D 46**

Výrobce: Worlée-Chemie GmbH, Německo  
Složení: epoxyesterová pryskyřice (60 g epoxid, 40 % konjugované mastné kyseliny tungového oleje)  
Hustota: 1,07 g/cm<sup>3</sup>  
Sušina: 60 %  
Číslo kyselosti: 4,1 mg KOH  
Rozpouštědlo: xylén

### 4.2.3 Použité chemikálie

#### **ANILIN**

Výrobce: Penta s.r.o. Praha  
Složení: C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N p.a.

#### **PEROXODISÍRAN AMONNÝ**

Výrobce: Lachema s.r.o., Brno  
Složení: (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> p.a.

### **HYDROXID AMONNÝ**

Výrobce: Lachema s.r.o., Brno  
Složení:  $(\text{NH}_4)\text{OH}$  15 %

### **HYDROXID SODNÝ**

Výrobce: Lach-Ner, s.r.o.  
Složení:  $\text{NaOH}$ , 98 %

### **KYSELINA FOSFOREČNÁ**

Výrobce: Penta s.r.o. Praha  
Složení:  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85 % p.a.

### **KYSELINA BENZOOVÁ**

Výrobce: Lachema s.r.o., Brno  
Složení:  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$

### **METHYL ETHYL KETON**

Výrobce: Lachema s.r.o., Brno  
Složení:  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$

### **MOŘÍCÍ ROZTOK**

Složení: 1000 ml 20 %  $\text{HCl}$  + 5 g urotropinu  
Funkce: odstranění korozních zplodin

#### **4.2.4 Rozpouštědla**

### **XYLEN**

Výrobce: Lachema a.s., Neratovice  
Složení: směs o, m, p – xylenu  $\text{C}_8\text{H}_{10}$   
Hustota:  $0,86 \text{ g/cm}^3$

### **CHLOROFORM**

Výrobce: Penta, výrobní divize Chrudim, ČR  
Složení: trichlormethan  $\text{CHCl}_3$   
Hustota:  $1,48 \text{ g/cm}^3$

### **ACETON**

Výrobce: Penta, výrobní divize Chrudim, ČR  
Složení: propan-2-on  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$   
Hustota:  $0,79 \text{ g/cm}^3$

## **4.3 Použité přístroje a zařízení**

### **Příprava pigmentů**

Laboratorní váhy (KERN & Sohn GmbH, Německo), analytické váhy (OHAUS, Švýcarsko), planetový mlýn (Pulversite 6, Frisch, Německo), laboratorní sušárna (Memmert, Německo).

### **Specifikace testovaných pigmentů a pojiva**

Heliový pyknometr (Autopyknometr 1320, Micromeritics, USA), Rastrovací elektronový mikroskop (SEM Jeol 5600 LV, Japonsko), Mastersizer 2000, Rotovisco RT10.

### **Příprava nátěrových filmů**

Krabicová nanášecí pravítka se štěrbinou 100–300  $\mu\text{m}$ , disolver (DISPERMAT, Donventa AG, Švýcarsko).

### **Stanovení mechanických vlastností organických povlaků**

Kyvadlový přístroj typu Persoz (Automatic 500, Belgie), přístroj na stanovení odolnosti úderem (Elcometr K1542 Impact tester), přístroj na stanovení odolnosti ohybem, Erichsenův přístroj na stanovení odolnosti hloubením (Erichsen, Německo), řezací nůž (Cross cut, Elcometr), tloušťkoměr (MINITEST 1100, ElektroPhysik, Německo), leskoměr (micro-TRI-gloss), tříbodové mechanické měřidlo tloušťky (BYK GARDNER, Německo), odtrhový přístroj (COMTEST OP3P, Coming plus a. s., Praha).

### **Stanovení korozních vlastností organických povlaků**

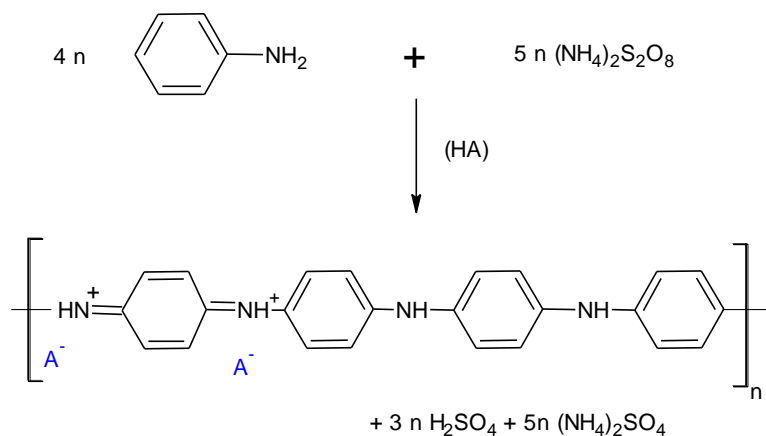
Optický mikroskop (Nicon Eclipse LV100, Japonsko), korozní komora s  $\text{SO}_2$  (V400, Liebisch, Německo), solná komora (Liebisch, Německo), přenosný pH metr (WTW 320, Německo), konduktometr (Handylab LF1, Schott, Německo), ostatní běžné vybavení laboratoře.

## 4.4 Syntéza pigmentů

### 4.4.1 Syntéza polyanilin fosfátu

Polyanilin se připravuje oxidační polymerací anilinu peroxodisíranem amonným v kyselém prostředí za laboratorní teploty. Reakce je slabě exotermní. Nejprve byl připraven 0,8 M roztok  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ve kterém bylo rozpuštěno 20 mmol anilinu v 250 ml vody. Ve druhé kádince bylo rozpuštěno 25 mmol  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  v 250 ml vody. Tento roztok byl přilít do roztoku kyseliny s anilinem. Polymerace na polyanilin fosfát trvala přibližně hodinu za intenzivního míchání skleněným míchadlem. Polymerace byla doprovázena barevným přechodem z čiré přes modrou na zelenou barvu. Směs byla ponechána do druhého dne dopolymerovat.

Druhý den byla směs přefiltrována přes Büchnerovu nálevku. Produkt byl promýván 500 ml 0,4 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a následně ještě asi 500 ml acetonu, kvůli odstranění nízkomolekulárních látek. Výsledný polyanilin fosfát byl sušen na vzduchu a poté v sušárně při 60 °C. Takto připravený produkt byl mlet v planetárním mlýnu při otáčkách 300 ot/min po dobu 20 minut na jemný prášek.



Obrázek 13: syntéze polyanilin fosfátu, HA =  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

### 4.4.2 Syntéza polyanilin benzoátu

Byl připraven 1 l nasyceného roztoku kyseliny benzoové, která byla za stálého míchání rozpouštěna ve vodě, dokud nebylo pH roztoku 2–3. Tento roztok byl přefiltrován přes Büchnerovu nálevku a rozdělen na poloviny. V první polovině roztoku byl rozpuštěn  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  a v druhé polovině tohoto roztoku byl rozpuštěn anilin. Tyto dva roztoky byly

slity dohromady a hodinu míchány skleněným míchadlem. Do druhého dne byly ponechány dopolymerovat.

Druhý den byl roztok přefiltrován na Büchnerově nálevce a promyt nenasyceným roztokem kyseliny benzoové a následně acetonem, dokud nebyl filtrát úplně čistý. Výsledný polyanilin benzoát byl sušen na vzduchu, poté v sušárně při 60 °C. Takto připravený produkt byl ještě mlet v planetárním mlýnu při otáčkách 300 ot/min po dobu 20 minut na jemný prášek.

#### **4.4.3 Karbonizace polyanilin fosfátu**

Výchozí látkou pro karbonizaci byl polyanilin fosfát, který byl navážen do křemenných ampulí. V těchto ampulích byl vložen do kalcinační pece. Kalcinační pec byla nejprve 30 minut pročištěna argonem, aby se odstranil veškerý vzduch a atmosféra byla inertní. Po této době začala samotná karbonizace. Výsledná teplota karbonizace byla 650 °C po plynulém zvyšování 10 °C/min. Po ukončení kalcinace byl vzorek zvážen a umlet v planetárním mlýnu při otáčkách 300 ot/min po dobu 20 minut na jemný prášek.

### **4.5 Hodnocení vlastností pigmentů na základě fyzikálně – chemických vlastností**

#### **4.5.1 Stanovení hustoty pigmentu**

Hustota určuje použitelnost pigmentu v nátěrových hmotách. Je důležitým parametrem k vypočítání KOKP. Hustota byla měřena pomocí Micrometics AutoPycnometer 1340. Vzorek byl navážen na analytických vahách do válce o předem známém objemu a byl změřen objem plynu (helium) vytěsněného vzorkem. Na základě těchto hodnot a hmotnosti vzorku přístroj vypočítal hustotu daného vzorku.

#### **4.5.2 Stanovení spotřeby oleje**

Spotřeba oleje udává objem oleje, při kterém olej smočí částice pigmentu a udrží tyto částice pohromadě. Spotřeba oleje závisí na velikosti a tvaru částic. Stanovení bylo provedeno metodou tlouček – miska.

$$\text{spotřeba oleje} = \frac{V \cdot \rho \cdot 100}{m} \quad [\text{g}/100 \text{ g pigmentu}] \quad (1)$$

Do třecí misky bylo naváženo 1 – 1,5 g pigmentu a za lehkého míchání byl z byrety přikapáván lněný olej, dokud se veškerý pigment nenalepil na tlouček a třecí miska zůstala

čistá. Zkouška byla provedena podle normy ČSN 670531. Spotřeba oleje byla vypočítána podle vzorce 1, kde  $V$  značí objem spotřebovaného oleje v [ml],  $\rho$  je hustota lněného oleje v [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ] a  $m$  je hmotnost navážky pigmentu v gramech.

#### 4.5.3 Stanovení kritické objemové koncentrace

Kritická objemová koncentrace pigmentu neboli KOKP označuje mez, při jejímž překročení se prudce mění vlastnosti pigmentu, kterými jsou lesk, mechanické vlastnosti a permeabilita. Při KOKP jsou prostory mezi pigmentem a plnivem v systému právě vyplněny pojivem. Nad tuto hodnotu již není vhodné zvyšovat pigmentaci. KOKP bylo vypočítáno ze vzorce 2, kde je  $\rho_{\text{lněného oleje}}$  0,93 [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ] a  $\rho$  je hustota pigmentu v [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]. *Olejové číslo* se udává v g/100 g pigmentu.

$$\text{KOKP} = \frac{\frac{10\,000}{\rho_{\text{pigmentu}}}}{\frac{100}{\rho_{\text{pigmentu}}} + \frac{\text{olejové číslo}}{\rho_{\text{lněný olej}}}} \quad (2)$$

#### 4.5.4 Stanovení pH vodných výluhů

Bylo měřeno pomocí pH metru v 10 % roztoku pigmentů nebo volného filmu v redestilované vodě. pH bylo měřeno vždy po 7 dnech až do 28. dne od smíchání, kdy bylo měření ukončeno. Hodnota pH může značně ovlivnit kvalitu organického povlaku například nežádoucími reakcemi s ostatními komponenty nátěrové hmoty.

#### 4.5.5 Stanovení měrné elektrické vodivosti vodných výluhů

Měrná vodivost závisí na chemickém složení roztoku, a hlavně na množství vodorozpustných látek obsažených v pigmentu. S rostoucím obsahem vodorozpustných látek hodnota měrného odporu klesá a naopak. Měření bylo provedeno pomocí konduktometru. Nejprve byly v plastové nádobě připraveny 10 % roztoky pigmentů nebo organických filmů v redestilované vodě, které byly měřeny měrnou elektrodou vždy po 7 dnech do 28. dne měření, kdy bylo měření ukončeno.

#### 4.5.6 Stanovení hmotnostních korozních úbytků ve vodných výluhách

V roztoku vodného výluhu dochází k rozpouštění ocele. Tato hmotnostní ztráta vznikem korozních zplodin byla vyhodnocena metodou stanovení korozních úbytků. Plech byl odmaštěn chloroformem, změřen a zvážen na analytických vahách. Plechy byly potom

ponořeny po dobu sedmi dní ve filtrátu 10 % roztoku pigmentů. Po těchto sedmi dnech byly plechy očištěny od korozních zplodin pomocí mořícího roztoku, omyty destilovanou vodou a chloroformem. Následně byly zváženy na analytických vahách a byl vypočítán korozní úbytek materiálu podle vzorce 3, kde  $K_m$  značí korozní úbytek vztažený na plochu [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ ],  $m_{\check{c}p}$  je hmotnost čistého plíšku [g],  $m_{zp}$  je hmotnost zkorodovaného plíšku [g] a  $S$  je plocha plíšku [ $\text{cm}^2$ ]. Zkouška byla provedena podle ČSN 67 3004.

$$K_m = 10^4 \cdot \frac{(m_{\check{c}p} - m_{zp})}{2 \cdot S} \quad (3)$$

#### 4.5.7 Stanovení obsahu vodorozpustných látek

Látky rozpustné ve vodě obsažené v pigmentu jsou nežádoucí, protože v množství nad 1 % hm. mohou zvyšovat korozní úbytky a zvyšovat tvorbu osmotických puchýřů na nátěrovém filmu. Tato zkouška byla provedena metodou extrakce za studena podle ČSN EN ISO 787-8 a metodou extrakce za horka podle ČSN EN ISO 787-3.

**Metoda extrakce za studena** – omyté a očištěné keramické misky byly ponechány v sušárně při 110 °C, dokud jejich hmotnost nebyla na tisícinu gramů konstantní. Vzorek pigmentu byl navážen (5 g) do kádinky a navlhčen několika mililitry destilované vody. Do kádinky bylo poté přidáno 200 ml destilované vody a řádně promícháno. Suspenze byla převedena do odměrné baňky o objemu 250 ml a doplněna po rysku. Směs byla protřepávána a následně byla přefiltrována přes filtr, dokud nebyl filtrát zcela čirý.

Do předem zvážené odpařovací misky bylo odpipetováno 100 ml čirého filtrátu, a to bylo odpařeno do sucha, zbytek byl dosušen v sušárně při teplotě 110 °C. Miska byla ochlazená v exikátoru a zvážena. Z těchto hodnot byl poté vypočítán obsah vodorozpustných látek ve vodě podle vzorce 4, kde  $m_0$  značí hmotnost zkoušeného vzorku [g] a  $m_1$  značí hmotnost zbytku v gramech.

$$M_{ws,c} = \frac{m_1 \cdot 2,5}{m_0} \cdot 100 [\%] \quad (4)$$

**Metoda extrakce za horka** – byly připraveny keramické misky a vzorek stejně jako v případě metody za studena. Do kádinky se vzorkem bylo přidáno 200 ml vroucí destilované vody a řádně promícháno. Suspenze byla vařena 5 minut a následně byla rychle ochlazená na

laboratorní teplotu a převedena do odměrné baňky o objemu 250 ml a doplněna po rysku. Směs byla důkladně protřepána a zfiltrována přes papírový filtr, dokud nebyl filtrát čirý. Dále bylo postupováno jako v extrakci za studena a byl vypočítán obsah vodorozpustných látek ve vodě podle vzorce 4.

#### **4.5.8 Stanovení kyselosti a zásaditosti vodných výluhů v pigmentech**

Tato zkouška byla provedena podle normy ČSN 67 0545. Nejprve bylo změřeno pH čirého filtrátu. Ke 100 ml čirého filtrátu bylo přidáno 5 kapek methyloranže a dle barvy vzniklého roztoku byl zvolen vhodný titrační roztok. Pokud byl roztok oranžový zvolil se roztok neutrální, pokud byl roztok žlutý bylo titrováno 0,05 M roztokem HCl do oranžového zbarvení. V případě červeného roztoku bylo titrováno 0,05 M roztokem NaOH do oranžového zbarvení.

#### **4.5.9 Rentgenová difrakční analýza**

Rentgenová difrakční analýza slouží k určení krystalické struktury. Každou krystalickou látku lze identifikovat díky jedinečnému difraktogramu. Rentgenové záření interaguje s elektrony atomů a díky tomu dochází k rozptylu. Metoda je nedestruktivní a jednoduchá na přípravu vzorku. Touto metodou bylo ověřeno složení vybraných pigmentů.

#### **4.5.10 Stanovení morfologie částic pigmentů**

Morfologie byla zkoumána ze snímků, které byly pořízeny elektronovým mikroskopem JEOL – JSM 5600 LV. Interakcí urychlených elektronů s povrchem pozorovaného vzorku vznikají sekundární elektrony a odražené elektrony, které tvoří obraz odpovídající povrchu. Takto byl zkoumán tvar a povrch jednotlivých pigmentů. Snímky jsou uvedeny v diskuzi.

#### **4.5.11 Stanovení distribuce velikosti částic**

Stanovení velikosti částic bylo měřeno na přístroji Mastersizer 2000. Velikost částic byla vyjádřena jako průměr koule. Přístroj k měření používá rozptyl laserového záření. Výsledky byly uvedeny v diskuzi.



## 4.6 Hodnocení vlastností pojiva

### 4.6.1 Stanovení obsahu sušiny v pojivu

Obsah sušiny udává ochranné schopnosti nátěrového filmu. Nejprve byla na analytických vahách zvážena vyčištěná a odmaštěná víčka plechovek o průměru cca 80 mm. Na ně bylo naváženo asi 2–3 g zkoušeného pojiva. Po navážení byla víčka vložena do sušárny, kde byla sušena několik hodin při teplotě 80 °C. Po vysušení byla ještě vložena do exikátoru a byla znovu zvážena. Obsah sušiny byl vypočítán podle vzorce 5. Ve vzorci  $a$  značí hmotnost čistého víčka [g],  $b$  značí hmotnost víčka se vzorkem před sušením [g] a  $c$  je hmotnost víčka po vysušení [g].

$$S = \frac{c-a}{b-a} \cdot 100 [\%] \quad (5)$$

### 4.6.2 Stanovení viskozity

Viskozita epoxyesterové pryskyřice byla změřena na rotačním viskozimetru Rotovisco RT10. Na vytemperovanou desku viskozimetru bylo nanášeno malé množství pojiva. Pojivo bylo podrobeno smykové deformaci při maximální rychlosti otáček 30 ot./min. Viskozita byla změřena 3x a výsledky byly zaznamenány do počítače. Z těchto hodnot byl vypočítán aritmetický průměr viskozity.

### 4.6.3 IČ spektroskopie

Infračervená spektroskopie je nedestruktivní metoda. Získáváme data o molekulové struktuře dané látky. Byla měřena míra pohlcení infračerveného záření o různé vlnové délce daným materiálem. Průchodem záření vzorkem dochází ke změně rotačně vibračních energetických stavů molekul. Výsledné spektrum pak bylo porovnáno s databází, a tak bylo ověřeno složení pojiva.

## 4.7 Příprava nátěrových hmot

### 4.7.1 Formulace nátěrových hmot

Pro formulaci nátěrových hmot byl použit program „Formul“. Pojivem v těchto nátěrových hmotách byla epoxyesterová pryskyřice rozpouštědlového typu. Jako pigment byl použit PANI-PO<sub>4</sub>, PANI-BEN a PANI-CAR při OKP = 1; 5; 10 a 15 %. Tento systém byl

doplněn zinkem sférickým na hodnotu pod KOKP = 61 %. Další řada s pigmenty PANI-PO<sub>4</sub>, PANI-BEN a PANI-CAR při OKP = 1; 5 a 10 %, která byla doplněna zinkem lamelárním na hodnotu 2 % pod KOKP = 39 %. Pro srovnání byly připraveny nátěrové hmoty pouze se zinkem sférickým při OKP = 61; 63 a 65 % a nátěrové hmoty se zinkem lamelárním při OKP = 39; 41 a 43 %.

Tabulka 1: formulace epoxysterových NH s obsahem Zn sférickým při OKP = 61 % a vodivými polymery.

Druh vodivého polymeru	OKP [%]	Surovina [hm %]		
		Zn sférický	Vodivý polymer	Epoxysterová pryskyřice
PANI-PO <sub>4</sub>	1	87,06	0,12	12,82
	5	86,31	0,62	13,06
	10	85,23	1,35	13,42
	15	83,95	2,21	13,84
PANI-BEN	1	87,07	0,11	12,82
	5	86,34	0,60	13,07
	10	85,28	1,30	13,43
	15	84,02	2,13	13,85
PANI-CAR	1	87,06	0,12	12,82
	5	86,30	0,64	13,06
	10	85,19	1,4	13,41
	15	83,88	2,29	13,83

Tabulka 2: formulace epoxysterových NH s obsahem Zn lamelárním při OKP = 39 % a vodivými polymery.

Druh vodivého polymeru	OKP [%]	Surovina [hm %]		
		Zn lamelární	Vodivý polymer	Epoxysterová pryskyřice
PANI-PO <sub>4</sub>	1	69,71	0,27	30,01
	5	67,40	1,48	31,12
	10	63,92	3,30	32,78
PANI-BEN	1	69,72	0,26	30,01
	5	67,44	1,43	31,14
	10	64,01	3,17	32,82
PANI-CAR	1	69,71	0,28	30,01
	5	67,37	1,53	31,1
	10	63,85	3,41	32,74

Tabulka 3: formulace standardních epoxyesterových NH s obsahem lamelárního a sférického zinku.

Druh zinku	OKP [%]	Surovina [hm %]	
		Zinek	Epoxyesterová pryskyřice
Zn sférický	61	87,24	12,76
	63	88,16	11,84
	65	89,04	10,96
Zn lamelární	39	70,24	29,76
	41	71,95	28,05
	43	73,58	26,42

#### 4.7.2 Příprava nátěrových hmot

Nátěrové hmoty byly připraveny dispergací na přístroji „Disolver“. Do nádoby bylo naváženo potřebné množství pojiva. K němu byl za pomalého míchání přidáván xylen, kterým se upravila viskozita, a dále byly přidávány pigmenty v daném množství, které byly nejprve homogenizovány v třecí misce. Proti usazování pigmentu bylo do nátěrové hmoty přidáno množství bentonitu 1 g/100 g NH. Jako sikativum byl použit „Modex combi APB 49-4625“ v množství 0,1 g/100 g NH a jako prostředek zabraňující tvorbě škráloupu byl použit „EXKIN“ v množství 0,1 g/100 g NH. Nátěrová hmota byla dispergována se skleněnými kuličkami (50 g) po dobu 30 minut při otáčkách 1000 ot/min. Skleněné kuličky byly po dispergaci z NH odstraněny filtrací.

K těmto základním nátěrovým hmotám byla připravena vrchní nátěrová hmota, která obsahovala jako pojivo epoxyesterovou pryskyřici a dále oxid titaničitý rutilového typu při OKP = 2 %, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> při OKP = 4 % a CaCO<sub>3</sub> při Q = 25 %. Na 100 g nátěrové hmoty bylo přidáno 0,3 % hmotnostních hydropalátu 108.

#### 4.8 Příprava zkušebních vzorků

##### 4.8.1 Příprava zkušebních vzorků na skleněné panely

Skleněné panely o rozměrech 200x100x5 mm byly před nanesením NH důkladně očištěny saponátem a následně byly odmaštěny chloroformem. Zkušební nátěry byly aplikovány pomocí nanášecího pravítka s velikostí štěrby 150 µm. Následně byly nechány zasychat při laboratorní teplotě. Na skleněných panelech byla dále změřena tloušťka, přilnavost, tvrdost, Buchholzova vrypová zkouška, lesk a byl proveden MEK test.

#### **4.8.2 Příprava zkušebních vzorků na ocelové panely**

Ocelové panely byly před nanesením NH odmaštěny chloroformem. NH byla nanášena na ocelové panely o rozměrech 200x50x0,8 mm pro mechanické zkoušky. Pro korozní a elektrochemické zkoušky byla NH nanášena na ocelové panely o rozměrech 150x100x0,9 mm. Panely byly z oceli třídy 11 vyhovující ISO 1514.

NH byly nanášeny pro korozní zkoušky ve dvou vrstvách. U sférického zinku byla první vrstva nanášena nanášecím pravítkem s velikostí štěrbiny 200  $\mu\text{m}$  a druhá vrstva pravítkem s velikostí štěrbiny 150  $\mu\text{m}$ . U lamelárního zinku byla první vrstva nanášena pravítkem s velikostí štěrbiny 250  $\mu\text{m}$  a druhá vrstva s tloušťkou 150  $\mu\text{m}$ . Pro elektrochemické zkoušky byla nanášena pouze jedna vrstva, a to nanášecím pravítkem s velikostí štěrbiny 250  $\mu\text{m}$ . Ocelové panely pro mechanické zkoušky byly zhotoveny nanášecím pravítkem s velikostí štěrbiny u sférického zinku 200  $\mu\text{m}$  a u lamelárního zinku 250  $\mu\text{m}$ .

Ocelové panely s NH byly ponechány při laboratorní teplotě zaschnout. U ocelových panelů určených ke korozním zkouškám byly okraje namáčeny do komerční alkydové NH a zadní strana byla opatřena ochrannou vrstvou transparentního laku, aby bylo zabráněno podkorodování NH.

### **4.9 Metody hodnocení vlastností organických povlaků pomocí fyzikálně – mechanických vlastností na ocelových panelech**

#### **4.9.1 Měření tloušťky organických povlaků**

Tloušťka obecně udává vzdálenost mezi povrchem filmu a povrchem podkladu. Tloušťka má vliv na mechanické a chemické vlastnosti nátěru. U ocelových panelů byla tloušťka měřena pomocí magnetického tloušťkoměru. Tloušťka byla měřena vždy na deseti různých místech a z těchto hodnot byl vypočítán aritmetický průměr. Tloušťka byla udávána v mikrometrech a byla měřena podle normy ČSN EN ISO 2808.

#### **4.9.2 Stanovení odolnosti organických povlaků hloubením**

Touto zkouškou byla zjištěna odolnost nátěru při plynulé a pozvolné deformaci podkladu. Odolnost udává míru tažnosti nátěru. Zkouška byla měřena na Erichsenově přístroji podle normy ČSN EN ISO 1520. Do podkladového materiálu s organickým povlakem na kterém byl proveden křížový řez byla pozvolně vlačována ocelová koule o průměru 20 mm.

Byly změřeny milimetry prohloubení ocelového panelu v okamžiku, kdy nastalo první porušení organického povlaku. Navíc bylo hodnoceno popraskání organického povlaku od nejmenšího F, M, MD až po D, tedy nejvyššího popraskání povlaku.

#### **4.9.3 Stanovení odolnosti organických povlaků padajícím závažím**

Byla stanovena odolnost nátěrového filmu vůči praskání nebo odlupování od podkladu při jeho deformaci padajícím závažím. Zkouška byla provedena podle normy ČSN EN ISO 6272. Na ocelovém panelu s organickým povlakem byla udělána mřížka nožem s rozestupy nožů 5x2 mm. Tento ocelový panel byl umístěn na základní desku přístroje lícem dolů a byl upevněn. Byla měřena výška puštěného závaží (1000 g) v centimetrech ze 100, 60 a 20 cm, kdy byly objeveny první praskliny k podkladu. U této zkoušky bylo navíc měřeno popraskání v organickém povlaku, které nebylo až k podkladu a také mřížka podle tabulky 4.





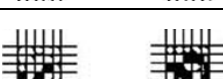

#### **4.9.4 Stanovení odolnosti organických povlaků ohybovou zkouškou**

Tato metoda stanovuje odolnost organických povlaků při deformaci ohybem. Zkouška byla provedena podle normy ČSN ISO 1519. Zkouška byla prováděna metodou vyhovuje/nevyhovuje při ohybu přes trn o průměru 5 a 2 mm. Ocelový panel s povlakem byl připevněn blízko trnu o průměru 5 mm. Poté bylo pohnuto pákou tak aby se zkušební nátěr ohnul kolem trnu o 180°. Pokud na povlaku nebylo žádné porušení, tak se takto ohnutý ocelový panel vložil do svěráku a zmáčkl se, tak aby hodnota odpovídala ohnutí přes trn 2 mm.

#### **4.9.5 Stanovení přilnavosti mřížkovou zkouškou**

Na nátěru byl zhotoven zkušební řez ve tvaru mřížky a pak byla určena odolnost nátěru vůči oddělení od podkladu. Výsledky této zkoušky závisí na přilnavosti. Zkouška byla měřena podle normy ČSN ISO 2409. Prvním krokem zkoušky bylo změření tloušťky organického povlaku. Při tloušťce do 60  $\mu\text{m}$  byl použit nůž s rozstupem hrotů 1 mm, při tloušťce od 61 do 120  $\mu\text{m}$  byl použit nůž s rozstupem hrotů 2 mm a při tloušťce nad 121  $\mu\text{m}$  byl použit nůž s rozstupem hrotů 3 mm. Poté byl vyhodnocen vzhled zkušebnímu řezu podle tabulky 4.

Tabulka 4: hodnocení mřížkového řezu podle stupnice.

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

#### 4.9.6 Stanovení přilnavosti odtrhovou zkouškou

Touto zkouškou se posuzuje přilnavost jednovrstvých nebo vícevrstvých nátěrových systémů změřením minimálního tažného napětí potřebného k oddělení nebo odtržení nejslabší mezifáze (adhezní lom) nebo nejslabší složky (kohezní lom) od podkladu. Tato zkouška byla měřena podle normy ČSN EN ISO 4624.

Na organický povlak byl pomocí dvousložkového epoxidového lepidla LOCTITE EA 9466 přilepen kruhový terč o průměru 20 mm. Po vytvrzení lepidla (24 hodin) bylo přebytečné lepidlo odstraněno řezným nástrojem až na podklad podél obvodu zkušebního válečku. Váleček byl uchycen do trhacího zařízení. Bylo zvyšováno tahové napětí kolmo k podkladu. Napětí v tahu bylo zaznamenáno při oddělení nejslabší fáze. Podle vzorce 6 byla přepočítána maximální síla potřebná k odtržení na odtrhovou pevnost a byla posouzena lomová plocha. Ve vzorci značí E odtrhovou sílu [N]. Adhezní lom mezi lepidlem a nátěrem – Y/B, kohezní lom nátěru – B a adhezní lom mezi nátěrem a ocelovým podkladem – B/A. Odtrhová pevnost byla hodnocena na povlacích vytvrzených tři měsíce a na povlacích po korozních zkouškách.

$$\text{odtrhová pevnost} = \frac{E}{314} \quad (6)$$

## **4.10 Metody hodnocení vlastností organických povlaků pomocí fyzikálně – mechanických vlastností na skleněných panelech**

### **4.10.1 Měření tloušťky organických povlaků**

Tloušťka byla měřena podle normy ČSN EN ISO 2808. Měření na skleněných panelech probíhalo pomocí destruktivní metody, a to mechanickým tloušťkoměrem. Povlak byl na pěti různých místech odstraněn a byla porovnávána hodnota tloušťky po odstranění povlaku od hodnoty tloušťky s povlakem. Výsledná hodnota byla výsledkem aritmetického průměru.

### **4.10.2 Měření tvrdosti organických povlaků**

Podstatou metody je stanovení doby útlumu kyvadla spočívajícího na zkoušeném nátěrovém filmu dvěma ocelovými kuličkami. Výsledky tvrdosti ovlivňují podmínky při zasychání, tloušťka a stáří nátěru. Měření probíhalo podle normy ČSN 67 3076.

Měření bylo prováděno na přístroji typu Persoz, kde byla zjišťována doba útlumu kývání z amplitudy 12° na amplitudu 4°. Měrnou jednotkou byla % vztažená ke tvrdosti skleněného standardu, který má tvrdost 100 %. Čím byl nátěr měkčí, tím bylo kyvadlo více utlumené.

### **4.10.3 Buchholzova vrypová zkouška**

Tato zkouška slouží ke zjištění tvrdosti organických povlaků. Zařízením byl vytvořen vtisk a dále byla změřena délka tohoto vtisku. Zkouška byla měřena podle ČSN EN ISO 2815. Vtiskovým nástrojem byl vytvořen vtisk tak, že byl nástroj položen ostřím na povlak, na něho bylo položeno závaží s vahou 500 g a bylo měřeno 30 vteřin. Po této době byl nástroj odstraněn a pomocí 20x zvětšujícího mikroskopu byla změřena délka vrypu. Měření bylo opakováno 3x. Výsledky byly aritmeticky zprůměrovány a z této hodnoty byla vyjádřena odolnost vrypu podle vzorce  $100/d$ , kde  $d$  značí délku vrypu v mm.

### **4.10.4 MEK test**

Principem zkoušky je otěr organického povlaku pomocí MEK (methyl ethyl keton). Byl zjišťován stupeň vytvrzení organického pojiva v povlacích s vysokým obsahem zinku. Zkouška byla měřena podle ASTM D 4752-10. Bylo provedeno 50 dvou tahů (1 dvou tah = 1 sekunda) bílou gázou nasycenou MEK. Odolnost byla vyhodnocena podle tabulky 5.

Tabulka 5: stupně hodnocení pro MEK test.

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

#### 4.10.5 Stanovení lesku organických povlaků

Stanovení lesku nám ukazuje schopnost povrchu odrazet dopadající záření. Je to optická vlastnost povrchu, která může ukázat destruktivní pochody v organickém povlaku. Lesk byl měřen spektrofotometrem podle ČSN 67 3063. Odražené záření bylo měřeno pod úhly 20°, 60° a 85°. Přístroj byl nejprve kalibrován na černý standard a po kalibraci byl lesk měřen na každém vzorku celkem třikrát. Výsledná hodnota lesku byla udávána v číslech lesku.

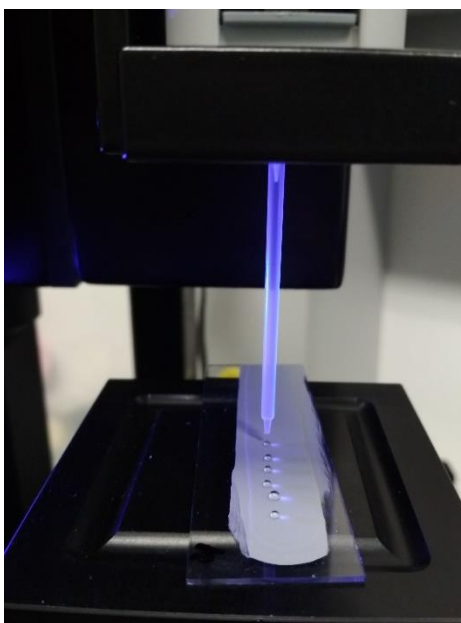
#### 4.10.6 Stanovení barevnosti organických povlaků

Barevnost byla měřena spektrofotometrem. Přístrojem bylo měřeno v celém rozsahu vlnových délek viditelného světla. Byla měřena intenzita odražené vlnové délky a tím byla zjištěna odchylka v jas, sytosti a barevném tónu. Pro měření byl využit systém CIE Lab, který měří nejbližší lidskému oku. Prostor CIE Lab je definován třemi osami, kde osa  $L^*$  značí jas mezi černou ( $L^* = 0$ ) a bílou ( $L^* = 100$ ). Souřadnice  $a^*$  odpovídá změně sytosti mezi červenou ( $+a^*$ ) a zelenou barvou ( $-a^*$ ) a souřadnice  $b^*$  vyjadřují změnu sytosti mezi žlutou ( $+b^*$ ) a modrou barvou ( $-b^*$ ). [8]



#### 4.10.7 Stanovení kontaktního úhlu organických povlaků

Měření probíhalo na optickém tenziometru, kde byl měřen kontaktní úhel použité kapaliny. V tomto případě byl použit glycerol a voda. Pevné látky se podle kontaktního úhlu dělí na smáčivé (lyofilní), kde je úhel v rozmezí 0-90° a na látky nesmáčivé (lyofobní), kontaktní úhel se pohybuje v rozmezí od 90 do 180°. Mikropipetou byly nanášeny kapky kapaliny glycerolu a vody o určitém objemu (1–2  $\mu\text{m}$ ) na povrch organického povlaku. Změny kontaktního úhlu v čase (30 s) byly zaznamenány kamerou. Měření probíhalo za konstantní teploty 22 °C a relativní vlhkost vzduchu 40 %.



Obrázek 14: optický tenziometr, kapalina je nanášena na povrch vzorku a je snímána kamerou.

#### 4.11 Metody hodnocení vlastností organických povlaků pomocí zrychlených korozních zkoušek

Podstatou zrychlených korozních zkoušek je vystavení zkušebních nátěrů v laboratorních podmínkách zesíleným vlivům korozních činitelů, kterými jsou například vysoká teplota. Zvýšením teploty snížíme rozpustnost plynů a zvýšíme pohyblivost iontů. Dále vysoká vlhkost vzduchu a vyšší koncentrace látek, které urychlují korozi ( $\text{SO}_2$ , NaCl, voda).

#### **4.11.1 Stanovení odolnosti vlhkým atmosférám s obsahem oxidu siřičitého**

Vzorky s organickým povlakem byly vystaveny vlhké atmosféře s obsahem oxidu siřičitého a následně byly hodnoceny podle dalších kritérií. Zkouška probíhala podle normy ČSN EN ISO 3231. V komoře docházelo ke kondenzaci vody díky vysoké relativní vlhkosti až 100 %. Zkouška byla cyklická, jeden cyklus trval 24 hodin. Prvních 8 hodin byly vzorky vystaveny vlhkosti s SO<sub>2</sub> při 35 °C a zbylých 16 hodin byly vzorky sušeny při laboratorní teplotě a vlhkosti menší než 75 %.

#### **4.11.2 Stanovení odolnosti v neutrální solné mlze**

Zkouška probíhala v téměř 100 % vlhkosti vzduchu a při zvýšené teplotě 38 °C s 5 % vodním roztokem NaCl s neutrálním pH. Zkouška probíhala ve dvanáctihodinových cyklech, kdy byla střídána expozice v 5 % mlze NaCl po dobu 10 hodin. Poté byly vzorky 1 hodinu sušeny při teplotě 28 °C a následně byly vystaveny 1 hodinu kondenzaci vlhkosti při teplotě 40 °C. Po ukončení zkoušky byly vyhodnoceny korozní změny. Zkouška byla provedena podle normy ČSN EN ISO 7253.

Organické povlaky s vrchními organickými vrstvami byly vystaveny zkoušce v neutrální solné mlze podle ČSN EN ISO 7253. Druhá sada organických povlaků s vrchními nátěry byla podrobena střídání tří 24 hodinových cyklů. První cyklus byl v neutrální solné mlze, při druhém cyklu byly organické povlaky vystaveny teplotě pod bodem mrazu -20 °C a třetí cyklus byly povlaky vystaveny teplotě 60 °C.

#### **4.11.3 Korozní zkoušky v umělých atmosférách – zkouška solnou mlhou**

Tato zkouška byla provedena podle normy ČSN EN ISO 9227 s modifikovaným postupem. Komplexní cyklus zahrnoval solnou mlhu. Roztok obsahoval 1 hm % NaCl při neutrálním pH. Dále ovlhčení, sušení při teplotách do 50 °C a vymrazovací fázi při -15 °C. Zkouška trvala 6 týdnů. Zkouška byla měřena externě v Technoparku VTP Kralupy.

#### **4.11.4 Stanovení odolnosti organických povlaků v závislosti na pH korozního prostředí**

Tato metoda slouží ke zjištění vlivu pH korozního prostředí na rozpustnost zinku v organickém povlaku. Na organický povlak bylo nalepeno šest skleněných válečků pomocí epoxyesterové pryskyřice, které byly naplněny pufrý s hodnotami pH: 2, 4, 6, 8, 10 a 12. Pufrý byly připraveny smísením roztoku 0,2 mol/l NaOH s roztokem, který byl připraven smísením roztoků 0,04 mol/l H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 0,04 mol/l H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> a 0,04 mol/l CH<sub>3</sub>COOH.

Těmito pufry byly naplněny skleněné válečky, které byly po pěti dnech vylity a ponechány dva dny, aby se k organickým povlakům dostal kyslík. Takto se celá zkouška opakovala a po 28 dnech byla vyhodnocena koroze v ploše podkladu, prokorodování podkladu a puchýře v ploše.

## **4.12 Korozní kombinované zkoušky**

### **4.12.1 Kombinovaná zkouška v prostředí solné mlhy a směsi $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a NaCl**

Ocelové panely byly nejprve podrobeny zkoušce solnou mlhou podle normy ČSN EN ISO 9227 s modifikovaným postupem. Komplexní cyklus zahrnoval solnou mlhu. Roztok obsahoval 1 hm % NaCl při neutrálním pH. Dále ovlhčení, sušení při teplotách do 50 °C a vymrazovací fázi při -15 °C. Zkouška trvala 6 týdnů. Zkouška byla měřena externě v Technoparku VTP Kralupy.

Po této zkoušce byly ocelové panely podrobeny zkoušce v prostředí NaCl a  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (0,05 % NaCl a 0,35 %  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ). Zkouška probíhala v téměř 100 % vlhkosti vzduchu a při zvýšené teplotě 38 °C s 5 % vodním roztokem  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  s neutrálním pH. Zkouška probíhala ve dvanáctihodinových cyklech, kdy byla střídána expozice v 5 % mlze  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  po dobu 10hodin. Poté byly vzorky 1 hodinu sušeny při teplotě 28 °C a následně byly vystaveny 1 hodinu kondenzaci vlhkosti při teplotě 40 °C. Po ukončení zkoušky byly vyhodnoceny korozní změny.

### **4.12.2 Kombinovaná zkouška v prostředí solné mlhy a atmosféře s obsahem $\text{SO}_2$**

Ocelové panely byly nejprve podrobeny zkoušce solnou mlhou podle normy ČSN EN ISO 9227 s modifikovaným postupem. Komplexní cyklus zahrnoval solnou mlhu. Roztok obsahoval 1 hm % NaCl při neutrálním pH. Dále ovlhčení, sušení při teplotách do 50 °C a vymrazovací fázi při -15 °C. Zkouška trvala 6 týdnů. Zkouška byla měřena externě v Technoparku VTP Kralupy.

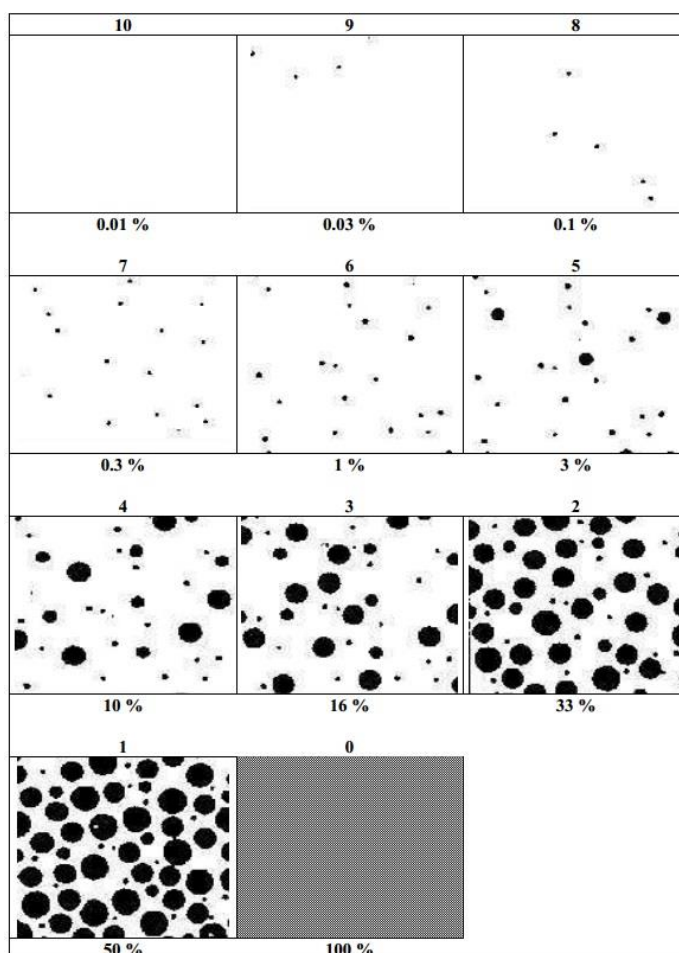
Poté byly ocelové panely podrobeny zkoušce ve vlhké atmosféře s obsahem oxidu siřičitého a následně byly hodnoceny podle dalších kritérií. Zkouška probíhala podle normy ČSN EN ISO 3231. V komoře docházelo ke kondenzaci vody díky vysoké relativní vlhkosti až 100 %. Zkouška byla cyklická, jeden cyklus trval 24 hodin. Prvních 8 hodin byly vzorky vystaveny vlhkosti s obsahem  $\text{SO}_2$  při 35 °C a zbylých 16 hodin byly vzorky sušeny při laboratorní teplotě a vlhkosti menší než 75 %.

#### 4.13 Hodnocení výsledků korozních zkoušek

Po ukončení expozic ve zkušebních komorách byly vyhodnoceny korozní projevy na povrchu organických povlaků. Následně byl organický povlak z panelů odstraněn pomocí 20 % roztoku NaOH. Povrch byl vyčištěn mořicím roztokem, omyt vodou a pokryt vrstvou transparentního laku pro zabránění další nežádoucí koroze. Na ocelových panelech byla hodnocena koroze v ploše ASTM D 610-85, koroze v řezu ASTM D 1654-92, puchýře v ploše a v řezu podle ASTM D 714-87.

##### 4.13.1 Hodnocení prokorodování filmu a v ploše panelu

Bylo zkoumáno prokorodování filmu a stupeň koroze na ploše ocelového panelu po odstranění organického povlaku. Vzorky byly porovnávány se standardy na obrázku 14. Výsledek byl uváděn v procentech. K této hodnotě byla podle tabulky 6 přiřazena hodnota, která byla poté započítána do celkové antikorozi odolnosti. Vyhodnocení probíhalo podle normy ASTM D 610-85.



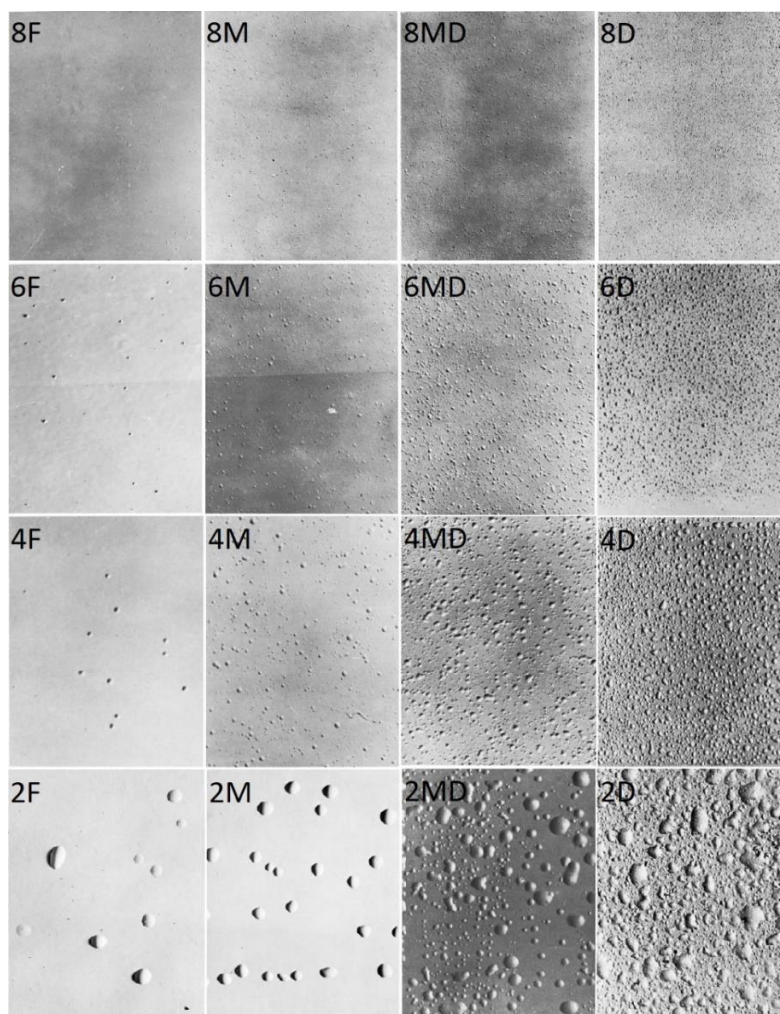
Obrázek 15: hodnocení korozních projevů – prokorodování.

### 4.13.2 Hodnocení koroze v řezu

Cílem tohoto hodnocení bylo zjistit účinnost aktivních složek nátěru, tak aby byly schopny zabránit šíření koroze pod nátěrem od místa poškození (zkušebního řezu). Byla měřena vzdálenost koroze od řezu v mm. Vzdálenost byla hodnocena podle ASTM D 1654-92. Výsledná vzdálenost byla zprůměrována a podle tabulky 6 jí byla přiřazena daná hodnota se kterou bylo počítáno při celkové antikorozi odolnosti.

### 4.13.3 Hodnocení puchýřů

Hodnocení puchýřů probíhalo podle normy ASTM D 714-87. Organický povlak byl porovnáván s fotografickými standardy, podle obrázku 15 a každému povlaku bylo přiděleno hodnotící označení. Byla hodnocena velikost a intenzita puchýřů na povlaku. Tomuto označení bylo podle tabulky 6 přiděleno číslo, které bylo započítáno do celkové antikorozi odolnosti.



Obrázek 16: vzorový obrázek pro hodnocení puchýřů v ploše.

#### 4.13.4 Celková antikoroziční odolnost

Sjednocením výsledků z výše popsaných zkoušek získáme celkovou antikoroziční odolnost. Tabulka 6 slouží pro převod hodnotících čísel. Z těchto hodnot byla vypočítána podle vzorce 7 celková antikoroziční odolnost, kde A značí přilnavost, B prokorodování organického povlaku, C prokorodování ocelového podkladu, D korozi zkušebního řezu, E puchýře v ploše a F značí puchýře v řezu.

$$\text{celková antikoroziční účinnost} = \frac{A + B + C + D + E + F}{6} \quad (7)$$

Tabulka 6: převodní tabulka pro výpočet celkové antikoroziční odolnosti.

Rozsah puchýřovatění nátěrového filmu [st.]	Koroziční změny v řezu na kovovém podkladu [mm]	Koroziční změny nátěrového filmu a kovového podkladu [%]	Přilnavost mřížkovou metodou [st.]	Hodnocení celk. antikoroziční účinnosti
	0	<0,01-0,03	0	100
		0,1		95
	>0,0-0,5	0,3	1	90
				85
	>0,5-1,0	1		80
8F			2	75
6F	>1,0-2,0	3		70
4F				65
2F	>2,0-3,0	10		60
8M			3	55
6M	>3,0-5,0			50
4M				45
2M	>5,0-7,0	16		40
8MD				35
6MD	>7,0-10,0		4	30
4MD				25
2MD	>10,0-13,0	33		20
8D				15
6D	>13,0-16,0			10
4D				5
2D	>16	>50	5	0

#### 4.13.5 Určení stupně korozní agresivity prostředí

Ke vzniku koroze je v přírodních podmínkách nutná přítomnost kyslíku a vody, v průmyslovém a městském prostředí k tomu přistupují další negativní vlivy jako jsou oxidy síry, dusíku a další chemické látky. Pro výběr vhodného nátěrového systému je potřeba určit kvalitu prostředí, ve kterém bude nátěr exponován. Korozní agresivita byla klasifikována šesti stupni pro atmosféru podle normy ČSN EN ISO 12944-2. V tabulce 7 a 8 jsou uvedeny jednotlivé stupně.

Tabulka 7: stupně korozní agresivity atmosféry.

Stupně korozní agresivity	Příklady typického venkovního prostředí	Příklady typického vnitřního prostředí
<b>C1 velmi nízká</b>		Vytápěné budovy s čistou atmosférou, např. kanceláře, školy, obchody, hotely
<b>C2 nízká</b>	Atmosféra s nízkou úrovní znečištění, převážně venkovské prostředí	Nevytápěné budovy, kde může docházet ke kondenzaci, např. sklady, sportovní haly
<b>C3 střední</b>	Městské průmyslové atmosféry s mírným znečištěním SO <sub>2</sub> ; přímořské prostředí s nízkou salinitou	Výrobní prostory s vysokou vlhkostí a malým znečištěním ovzduší, např. výroby potravin, pivovary, mlékárny
<b>C4 vysoká</b>	Průmyslové prostředí a přímořské prostředí s nízkou salinitou	Chemické závody, plavecké bazény, loděnice a doky na mořském pobřeží
<b>C5 – I velmi vysoká (průmyslová)</b>	Průmyslové prostředí s vysokou vlhkostí a agresivní atmosférou	Budovy nebo prostředí s převážně trvalou kondenzací a s vysokým znečištěním ovzduší
<b>C5 – M velmi vysoká (přimořská)</b>	Přimořské prostředí s vysokou salinitou	Budovy nebo prostředí s převážně trvalou kondenzací a s vysokým znečištěním ovzduší

Tabulka 8: určení stupně korozní agresivity prostředí pro nátěry.

Stupně korozní agresivity	Životnost	ISO 6270 kondenzace vody [h]	ISO 7253 neutrální solná mlha [h]
<b>C2 nízká</b>	nízká	48	-
	střední	48	-
	vysoká	120	-
<b>C3 střední</b>	nízká	48	120
	střední	120	240
	vysoká	240	480
<b>C4 vysoká</b>	nízká	120	240
	střední	240	480
	vysoká	480	720
<b>C5 – I velmi vysoká (průmyslová)</b>	nízká	240	480
	střední	480	720
	vysoká	720	1440

#### **4.14 Elektrochemická měření lineární polarizace**

Elektrochemická lineární polarizace byla měřena externě na College of Engineering in Pune. Elektrochemická technika lineární polarizace byla použita ke zjištění korozní rychlosti organických povlaků nanesených na ocelových panelech. Byla použita kalomelová a platinová elektroda. Použitý potenciál byl  $\pm 250$  mV. Měření bylo na každém vzorku opakováno 5x. Jako elektrolyt byl použit 3,5 % roztok NaCl. Měření proběhlo na standardním ocelovém panelu bez organického povlaku.



## 5 Výsledky a vyhodnocení

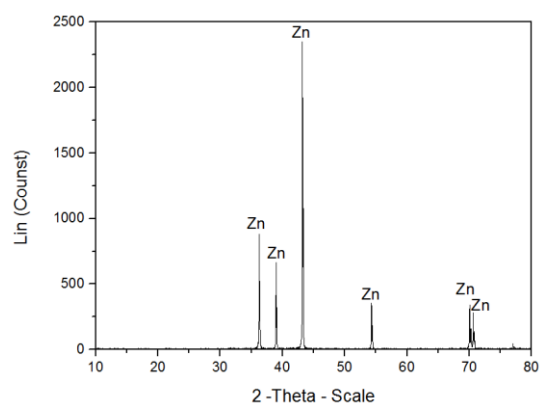
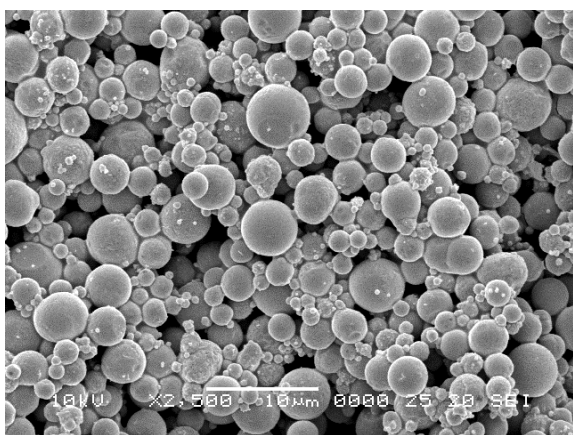
### 5.1 Vyhodnocení fyzikálně – chemických vlastností

Byly zkoumány vlastnosti jednotlivých pigmentů a daného epoxyesterového pojiva. Mezi tyto vlastnosti patří hustota, olejové číslo, morfologie částic a KOKP pigmentů. U pojiva byla zkoumána hustota, viskozita a obsah sušiny. Složení pigmentů bylo ověřeno rentgenovou difrakční analýzou a byly pořízeny snímky pigmentů na elektronovém mikroskopu. Složení pojiva bylo ověřeno infračervenou spektroskopií.

#### Zinek sférický

Tabulka 9: vlastnosti sférického zinku.

KOKP [%]	Hustota [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	Olejové číslo [g/100 g pigmentu]	Střední velikost částic [ $\mu\text{m}$ ]
62,32	7,14	7,32	5,24

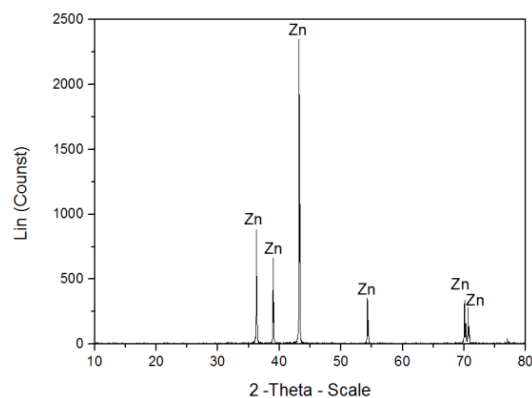
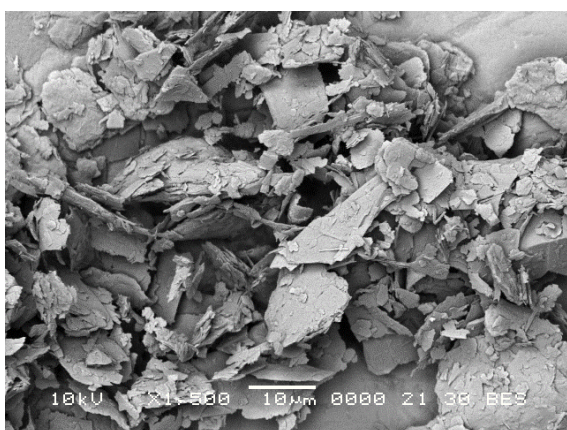


Obrázek 17: snímek z elektronového mikroskopu a snímek z XRD.

## Zinek lamelární

Tabulka 10: vlastnosti lamelárního zinku.

KOKP [%]	Hustota [g.cm <sup>-3</sup> ]	Olejové číslo [g/100 g pigmentu]	Střední velikost částic [μm]
41,68	6,44	20,22	13,00

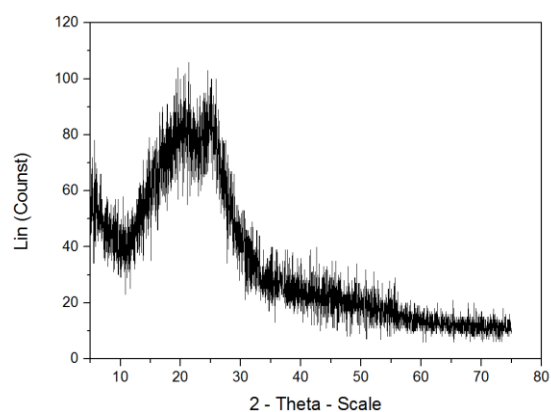
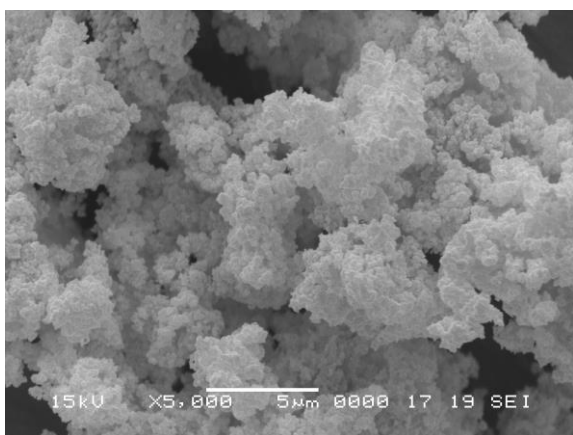


Obrázek 18: snímek z elektronového mikroskopu a snímek z XRD.

## PANI-PO<sub>4</sub>

Tabulka 11: vlastnosti PANI-PO<sub>4</sub>.

KOKP [%]	Hustota [g.cm <sup>-3</sup> ]	Olejové číslo [g/100 g pigmentu]	Střední velikost částic [μm]
50,53	1,48	61,72	8,20

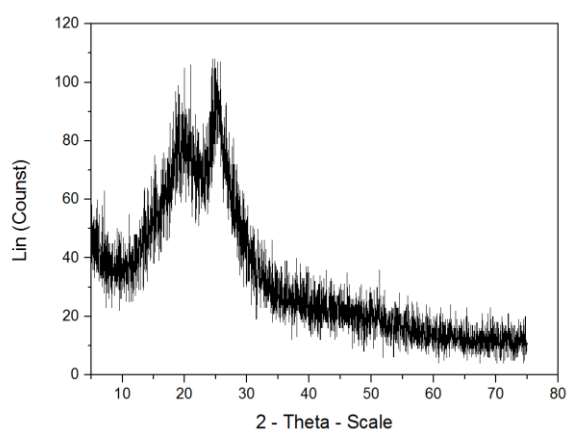
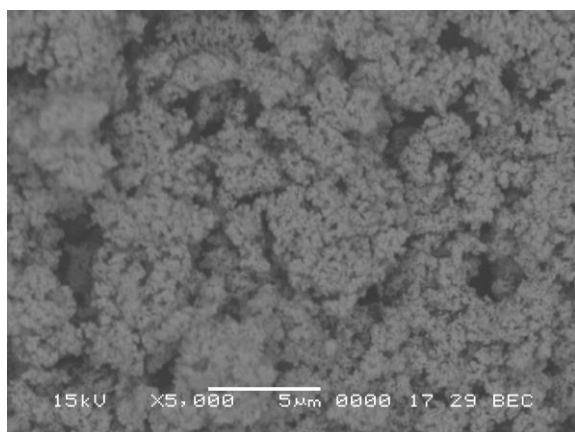


Obrázek 19: snímek z elektronového mikroskopu a snímek z XRD.

## PANI-BEN

Tabulka 12: vlastnosti PANI-BEN.

KOKP [%]	Hustota [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	Olejové číslo [g/100 g pigmentu]	Střední velikost částic [ $\mu\text{m}$ ]
52,54	1,42	59,26	8,45

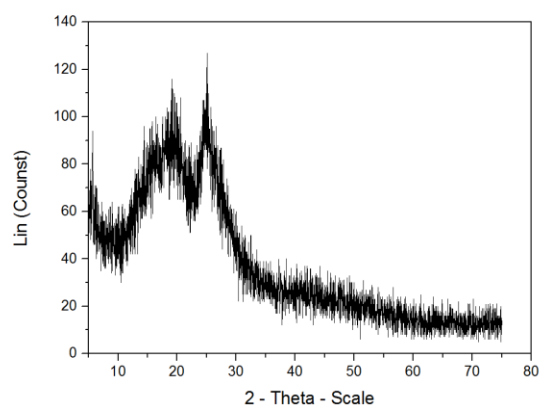
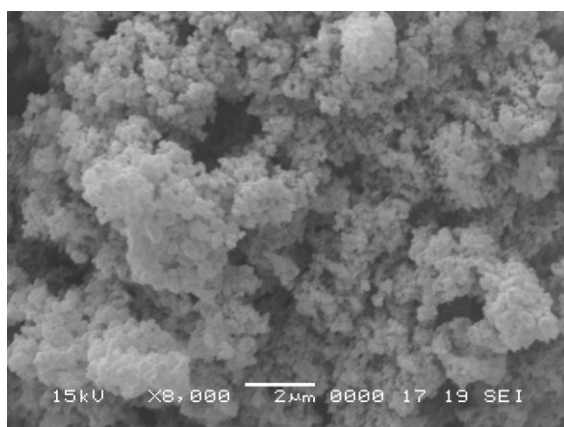


Obrázek 20: snímek z elektronového mikroskopu a snímek z XRD.

## PANI-CAR

Tabulka 13: vlastnosti PANI-CAR.

KOKP [%]	Hustota [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	Olejové číslo [g/100 g pigmentu]	Střední velikost částic [ $\mu\text{m}$ ]
27,95	1,53	156,53	4,26

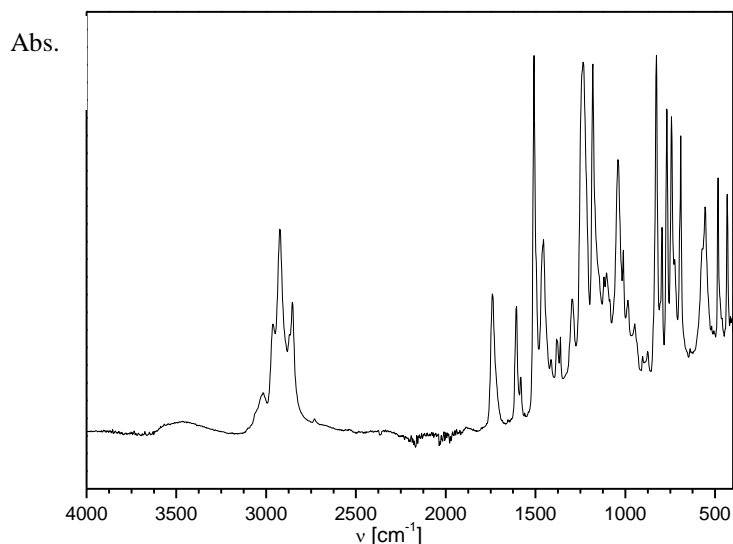


Obrázek 21: snímek z elektronového mikroskopu a snímek z XRD.

## Epoxyesterová pryskyřice

Tabulka 14: vlastnosti epoxyesterové pryskyřice.

Sušina [%]	Hustota [g.cm <sup>-3</sup> ]	Viskozita [Pa.s]
60,50	1,01	5,28



Obrázek 22: IČ spektrum epoxyesterové pryskyřice.

### 5.2 Vyhodnocení vlastností pigmentů

V dalších kapitolách jsou v tabulce 15 uvedeny výsledky měření pH vodných výluhů pigmentů. V tabulce 16 jsou uvedeny výsledky měření vodivosti vodných výluhů a zároveň výsledky jejich korozních úbytků. V tabulce 18 jsou uvedeny výsledky měření pH výluhů volných filmů a v tabulce 19 jsou výsledky vodivosti a korozních úbytků vodných výluhů volných filmů. V kapitole 5.2.3 jsou v tabulce 17 uvedeny výsledky stanovení vodorozpustných látek za studena a za horka.

#### 5.2.1 Stanovení pH vodných výluhů pigmentů a výsledek korozních úbytků

Tabulka 15: pH vodných výluhů pigmentů a redestilované vody.

Výluh	pH					Korozní úbytky [g.cm <sup>-2</sup> ]
	1. den	7. den	14. den	21. den	28. den	
Zn lam	5,15	7,96	5,18	4,37	4,54	6,57
Zn sfer	6,66	8,31	8,58	8,08	8,99	7,33
PANI-PO <sub>4</sub>	1,70	1,64	1,57	1,61	1,74	45,72
PANI-BEN	1,83	1,68	1,66	1,66	1,65	32,77
PANI-CAR	6,52	6,43	6,30	6,89	7,23	6,29
Redest. voda	8,07	8,19	8,02	7,40	7,88	7,08

### 5.2.2 Stanovení měrné elektrické vodivosti vodných výluhů pigmentů a výsledek korozních úbytků

Tabulka 16: měrná elektrická vodivost vodných výluhů pigmentů a redestilované vody.

Výluh	Měrní elektrická vodivost [ $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]					Korozní úbytky
	1. den	7. den	14. den	21. den	28. den	[ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ ]
Zn lam	29,5	27,9	27,6	26,7	30,2	6,57
Zn sfer	99,3	39,7	42,5	46,7	61,5	7,33
PANI-PO <sub>4</sub>	24100	39600	38600	38100	38400	45,72
PANI-BEN	21300	38500	39200	39500	40200	32,77
PANI-CAR	412	540	621	586	550	6,29
Redest. voda	24,2	36,6	46,0	59,0	72,6	7,08

Přípustná tolerance  $\pm 0,5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$

### 5.2.3 Stanovení obsahu vodorozpustných látek společně se stanovením kyselosti a zásaditosti vodného výluhu pigmentů

Tabulka 17: výsledky obsahu vodorozpustných látek a stanovení kyselosti nebo zásaditosti.

Výluh	Obsah vodorozpustných látek [%]		Za horka
	Za studena	Za horka	[ $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ /titr.čínidlo]
Zn lam	0,16	0,19	2,82/HCl
Zn sfer	0,21	0,21	2,35/HCl
PANI-PO <sub>4</sub>	13,51	13,53	131,23/NaOH
PANI-BEN	3,36	3,31	7,97/HCl
PANI-CAR	0,72	0,80	3,16/HCl

## 5.2.4 Stanovení pH volných filmů a výsledek korozních úbytků

Tabulka 18: pH vodných výluhů volných filmů v závislosti na čase.

Pigment	OKP [%]	pH						Korozní úbytky [g.cm <sup>-2</sup> ]
		1. den	7. den	14. den	21. den	28. den	35. den	
<b>Kombinace zinku s PANI-PO<sub>4</sub></b>								
Zn lam	1	8,04	7,92	8,31	8,58	7,54	6,56	5,36
	5	7,33	7,36	7,95	8,29	8,15	6,58	6,56
	10	6,57	7,07	7,99	7,64	7,73	6,39	5,72
Zn sfer	1	7,13	6,79	7,30	7,00	7,71	7,32	5,63
	5	7,06	6,69	7,44	7,03	7,69	6,54	4,38
	10	6,91	6,95	8,11	7,59	7,53	6,75	6,64
	15	6,82	6,50	7,06	7,20	7,52	6,77	4,84
<b>Kombinace zinku s PANI-BEN</b>								
Zn lam	1	7,80	7,83	8,65	8,09	8,29	6,43	5,54
	5	8,52	7,68	8,77	7,98	7,52	6,62	6,01
	10	8,32	7,98	8,51	7,66	8,20	6,78	7,35
Zn sfer	1	7,56	7,72	8,31	7,75	7,86	6,63	5,19
	5	7,89	7,49	8,11	7,51	7,34	6,83	5,94
	10	7,37	7,02	8,03	7,31	7,32	6,86	8,00
	15	7,28	7,23	7,93	7,49	7,25	7,00	6,45
<b>Kombinace zinku s PANI-CAR</b>								
Zn lam	1	8,49	8,35	8,98	8,30	7,93	6,54	5,32
	5	8,89	7,82	8,52	8,04	8,37	6,65	5,66
	10	9,13	8,03	8,74	8,47	8,16	6,67	5,63
Zn sfer	1	7,25	7,27	8,49	7,97	7,82	6,86	5,29
	5	7,40	7,32	8,08	7,94	7,49	6,41	3,95
	10	7,09	7,33	7,08	7,36	7,26	6,56	6,68
	15	7,61	7,37	7,83	7,77	7,77	6,37	5,12
<b>Standardní nátěry se zinkem</b>								
Zn lam	39	7,94	8,01	8,61	7,91	7,38	6,56	4,56
	41	8,76	8,03	8,65	8,38	7,87	6,58	4,92
	43	8,00	8,03	8,65	8,34	7,77	6,53	4,83
Zn sfer	61	7,45	7,67	7,84	7,92	7,82	6,51	5,33
	63	7,15	7,53	8,32	8,36	8,58	6,54	5,31
	65	7,44	7,27	8,53	8,25	7,81	6,31	4,38

Přípustná tolerance  $\pm 0,01$

## 5.2.5 Stanovení měrné elektrické vodivosti vodných suspenzí volných filmů

Tabulka 19: měrná elektrická vodivost vodných výluhů volných filmů v závislosti na čase.

Pigment	OKP [%]	Měrná elektrická vodivost [ $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]						Korozní úbytky [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ ]
		1. den	7. den	14. den	21. den	28. den	35. den	
<b>Kombinace zinku s PANI-PO<sub>4</sub></b>								
Zn lam	1	47,2	50,3	45,8	46,3	49,7	66,6	5,36
	5	94,1	66,3	48,2	42,6	42,9	63,4	6,56
	10	274,0	261,0	91,1	83,8	74,3	88,1	5,72
Zn sfer	1	86,3	69,3	59,4	49,8	48,9	71,8	5,63
	5	147,8	114,5	83,1	72,9	70,8	97,7	4,38
	10	239,0	101,1	81,1	79,3	77,8	75,6	6,64
	15	431,0	314,0	199,9	130,9	112,0	122,9	4,84
<b>Kombinace zinku s PANI-BEN</b>								
Zn lam	1	45,3	51,3	48,4	47,8	56,3	80,9	5,54
	5	56,8	73,8	72,3	61,5	89,8	88,4	6,01
	10	111,1	112,7	113,5	118,7	124,9	143,6	7,35
Zn sfer	1	52,0	48,7	42,1	41,7	44,3	56,3	5,19
	5	60,3	67,6	72,5	79,2	80,4	99,3	5,94
	10	139,4	128,5	140,1	143,2	157,9	175,2	8,00
	15	216,0	188,4	197,8	192,4	205,0	220,0	6,45
<b>Kombinace zinku s PANI-CAR</b>								
Zn lam	1	40,4	45,8	59,3	48,5	49,8	73,6	5,32
	5	43,4	43,5	44,6	45,0	53,8	56,4	5,66
	10	55,2	51,1	52,4	51,8	53,3	62,9	5,63
Zn sfer	1	71,9	56,6	39,4	41,6	41,1	58,5	5,29
	5	50,0	52,6	42,1	35,6	39,2	74,9	3,95
	10	51,8	51,5	50,8	48,4	48,5	65,8	6,68
	15	48,8	39,9	43,6	38,4	41,6	62,9	5,12
<b>Standardní nátěry se zinkem</b>								
Zn lam	39	48,4	49,8	46,8	47,0	49,5	70,3	4,56
	41	43,6	44,4	41,1	41,7	40,8	57,0	4,92
	43	44,1	48,3	44,7	43,0	44,9	61,1	4,83
Zn sfer	61	49,3	40,7	34,9	36,4	38,9	60,7	5,33
	63	59,5	36,9	36,6	38,5	42,1	62,7	5,31
	65	57,9	35,2	38,3	39,1	42,8	64,1	4,38

Přípustná tolerance  $\pm 0,5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$

### 5.3 Vyhodnocení vlastností nátěrových filmů na základě nepřímých korozních zkoušek

V kapitole 5.3.1 a tabulce 20 jsou uvedeny výsledky relativní povrchové tvrdosti organických filmů, která byla měřena na organických povlácích nanesených na skleněných panelech po dobu 60 dnů na kyvadlovém přístroji typu Persoz.

#### 5.3.1 Relativní povrchová tvrdost nátěrových filmů

Tabulka 20: Výsledky měření relativní povrchové tvrdosti nátěrových filmů, DFT = 50 ± 10 μm.

Pigment	OKP [%]	Relativní povrchová tvrdost [%]					
		1. den	7. den	14. den	28. den	49. den	60. den
<b>Kombinace zinku s PANI-PO<sub>4</sub></b>							
Zn lam	1	11,84	15,29	17,95	26,59	34,12	34,75
	5	11,03	13,76	15,23	18,82	23,29	25,18
	10	11,26	13,65	14,64	17,88	20,82	22,81
Zn sfer	1	11,03	22,82	28,57	30,11	30,94	31,91
	5	10,57	18,00	26,21	27,18	28,00	28,37
	10	11,03	11,76	14,99	20,71	21,53	22,46
	15	11,50	12,47	12,75	13,06	15,53	18,56
<b>Kombinace zinku s PANI-BEN</b>							
Zn lam	1	11,03	14,47	16,29	25,59	29,65	36,05
	5	11,61	14,00	14,23	14,82	16,12	17,61
	10	11,38	13,06	13,34	13,88	14,82	16,55
Zn sfer	1	10,33	22,47	25,50	26,71	28,47	29,43
	5	9,98	11,06	11,45	11,53	18,00	22,93
	10	10,56	11,29	11,45	11,54	11,65	11,94
	15	10,68	11,53	11,68	11,71	11,76	11,82
<b>Kombinace zinku s PANI-CAR</b>							
Zn lam	1	12,19	14,35	17,00	23,65	29,53	33,45
	5	12,54	13,41	14,17	14,35	14,71	15,96
	10	11,26	12,47	13,11	13,65	13,65	15,01
Zn sfer	1	10,80	28,94	29,39	31,88	31,53	32,27
	5	11,15	23,06	23,26	26,47	26,71	26,89
	10	12,66	14,82	19,13	21,41	21,76	21,92
	15	11,96	16,70	18,18	18,94	19,53	19,62
<b>Standardní nátěry se zinkem</b>							
Zn lam	39	11,85	15,29	18,54	26,47	34,71	37,94
	41	12,08	16,24	22,08	33,18	40,47	43,03
	43	12,66	17,76	23,38	34,24	41,41	43,50
Zn sfer	61	10,33	25,88	27,86	29,76	30,94	31,32
	63	10,68	26,47	28,69	29,88	30,82	31,09
	65	11,50	26,23	28,10	29,06	29,76	30,02



## 5.4 Vyhodnocení fyzikálně – mechanických zkoušek

V této kapitole jsou v tabulce 21 uvedeny výsledky fyzikálně-mechanických zkoušek provedených na ocelových panelech a v tabulce 22 jsou uvedeny výsledky fyzikálně-mechanických zkoušek změřených na skleněných panelech.

### 5.4.1 Vyhodnocení fyzikálně – mechanických zkoušek na ocelových panelech

Tabulka 21: Fyzikálně – mechanická odolnost nátěrů na ocelových panelech, DFT = 100 ± 10 μm.

Pigment	OKP [%]	Přilnavost	Hloubení	Úder			Ohyb		
		[st] mřížka 5x1 mm	[mm]	100 cm	60 cm	20 cm	5 mm	2 mm	
<b>Kombinace zinku s PANI-PO<sub>4</sub></b>									
Zn lam	1	0	>10	M	5 D	5 D	0 F	—	D
	5	0	>10	F	5 D	5 D	0 F	—	D
	10	0	>10	F	5 D	1 F	0 F	—	—
Zn sfer	1	0	>10	M	0 MD	0 MD	0 M	—	D
	5	0	>10	MD	0 MD	0 MD	0 M	—	D
	10	0	>10	MD	0 MD	0 MD	0 M	—	—
	15	0	>10	MD	0 MD	0 MD	0 M	—	—
<b>Kombinace zinku s PANI-BEN</b>									
Zn lam	1	0	>10	F	5 D	5 D	1 F	—	D
	5	0	>10	—	5 D	5 D	0 —	—	D
	10	0	>10	—	5 D	5 D	0 —	—	D
Zn sfer	1	0	>10	MD	0 M	0 M	0 F	—	—
	5	1	>10	MD	1 MD	1 MD	1 M	—	—
	10	1	>10	M	5 D	5 D	1 M	—	—
	15	1	>10	F	5 D	5 D	1 M	—	—
<b>Kombinace zinku s PANI-CAR</b>									
Zn lam	1	0	>10	F	5 D	5 D	1 M	—	D
	5	1	9,18	D	5 D	5 D	1 F	D	D
	10	1	7,81	D	5 D	5 D	1 F	D	D
Zn sfer	1	0	>10	MD	5 D	1 M	0 M	—	—
	5	1	>10	MD	5 D	2 MD	1 M	—	D
	10	1	>10	M	5 D	1 MD	1 M	—	D
	15	1	>10	M	2 MD	1 F	1 —	—	D
<b>Standardní nátěry se zinkem</b>									
Zn lam	39	0	>10	F	5 D	5 D	1 F	—	D
	41	0	>10	MD	5 D	5 D	1 F	—	D
	43	1	9,71	D	5 D	5 D	1 F	D	D
Zn sfer	61	0	>10	MD	3 MD	2 MD	1 MD	—	D
	63	0	>10	MD	5 D	5 D	1 MD	—	D
	65	0	7,51	D	5 D	5 D	1 MD	—	D

F (few) - malé popraskání, M (medium) - střední popraskání, MD (medium dense) - středně husté popraskání, D (dense) - husté popraskání k podkladu.

## 5.4.2 Vyhodnocení fyzikálně – mechanických zkoušek na skleněných panelech

Tabulka 22: Vyhodnocení fyzikálně – mechanických zkoušek na skleněných panelech, DFT = 50 ± 10 µm.

Pigment	OKP [%]	Přilnavost [st] 5x1 mm	Buchholz [mm]			Lesk (28. den)			MEK test [st]					
			1. den	28. den	60. den	20°	60°	80°	1. den	čas [s]	28. den	čas [s]	60. den	čas [s]
<b>Kombinace zinku s PANI-PO<sub>4</sub></b>														
Zn lam	1	1	>20	>20	17	2,7	10,7	11,9	0	47	2	89	2	113
	5	1	>20	>20	18	1,8	7,0	4,3	0	33	2	73	2	119
	10	2	>20	>20	20	1,3	4,7	1,8	0	28	2	69	2	111
Zn sfer	1	3	>20	12	12	0,4	1,6	7,9	0	47	2	59	3	93
	5	4	>20	13	13	0,4	1,3	6,5	0	44	2	53	2	75
	10	2	>20	17	15	0,4	1,4	5,1	0	32	2	50	2	65
	15	3	>20	18	16	0,4	1,3	4,1	0	20	2	55	2	86
<b>Kombinace zinku s PANI-BEN</b>														
Zn lam	1	1	>20	>20	20	2,5	10,4	11,7	0	36	1	97	2	175
	5	1	>20	>20	>20	1,6	6,2	4,0	0	19	0	25	0	27
	10	4	>20	>20	>20	1,2	4,4	2,0	0	15	0	22	0	29
Zn sfer	1	1	>20	15	13	0,4	1,4	9,3	0	45	1	85	2	98
	5	4	>20	>20	19	0,4	1,4	7,4	0	14	0	20	0	40
	10	5	>20	>20	>20	0,4	1,3	6,3	0	15	0	16	0	17
	15	5	>20	>20	>20	0,3	1,2	4,0	0	13	0	13	0	18
<b>Kombinace zinku s PANI-CAR</b>														
Zn lam	1	1	>20	>20	18	2,5	10,5	11,6	0	27	2	129	2	207
	5	1	>20	>20	>20	1,2	4,3	1,7	0	16	2	87	2	100
	10	1	>20	>20	>20	1,2	4,4	2,0	0	23	2	153	3	233
Zn sfer	1	5	>20	12	12	0,4	1,5	7,8	0	38	0	42	0	47
	5	5	>20	13	13	0,4	1,4	3,3	0	31	0	41	0	45
	10	4	>20	16	13	0,4	1,3	2,4	0	29	0	31	0	37
	15	4	>20	14	14	0,3	1,3	1,4	0	22	0	23	0	29
<b>Standardní nátěry se zinkem</b>														
Zn lam	39	1	>20	20	17	2,2	8,5	11,8	0	44	2	88	2	92
	41	1	>20	19	16	2,7	11,3	14,2	0	48	2	112	2	207
	43	2	>20	18	16	2,7	10,7	13,7	0	39	2	149	2	166
Zn sfer	61	3	>20	15	13	0,6	1,8	8,6	0	26	0	42	2	86
	63	3	>20	13	13	0,5	1,6	10,6	0	19	0	35	2	53
	65	4	>20	14	14	0,5	1,6	10,1	0	15	0	23	3	52

Přípustná tolerance ±0,5 jednotky lesku

## 5.5 Vyhodnocení odtrhové zkoušky

V tabulce 23 jsou uvedeny výsledky odtrhové pevnosti, oblasti a typu lomu pro organické povlaky a pro organické povlaky po expozici v komoře s neutrální solnou mlhou. V tabulce 24 jsou uvedeny výsledky po expozici v komoře s atmosférou SO<sub>2</sub> a po expozici v komoře se solnou mlhou (VDA). V poslední tabulce 25 jsou hodnoty po expozici v atmosféře VDA + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + NaCl a po expozici v prostředí se solnou mlhou VDA + SO<sub>2</sub>.

Tabulka 23: Vyhodnocení odtrhové pevnosti na ocelových panelech po nanesení organického povlaku a po expozici v komoře s neutrální solnou mlhou.

Pigment	OKP [%]	Odrhová pevnost [MPa.10 <sup>-1</sup> ]			
		Organické povlaky	Oblast [%] a typ lomu	Po expozici v NaCl	Oblast [%] a typ lomu
<b>Kombinace zinku s PANI-PO<sub>4</sub></b>					
Zn lam	1	9,9	98 B 2 B/Y	5,6	5 A/B 95 B
	5	13,2	100 B	5,1	100 B
	10	12,7	93 B 7 B/Y	5,5	98 B 2 B/Y
Zn sfer	1	10,0	97 B 3 B/Y	4,1	10 A/B 60 B 30 B/Y
	5	10,2	92 B 8 B/Y	2,9	5 A/B 25 B 70 B/Y
	10	9,3	86 B 14 B/Y	3,4	55 A/B 15 B 30 B/Y
	15	10,0	93 B 7 B/Y	3,9	42 A/B 35 B 23 B/Y
<b>Kombinace zinku s PANI-BEN</b>					
Zn lam	1	10,1	96 B 4 B/Y	5,7	98 B 2 B/Y
	5	11,7	98 B 2 B/Y	5,2	92 B 8 B/Y
	10	12,3	100 B	7,0	97 B 3 B/Y
Zn sfer	1	9,5	98 B 2 B/Y	3,4	35 A/B 30 B 35 B/Y
	5	9,6	98 B 2 B/Y	3,9	45 A/B 30 B 25 B/Y
	10	9,3	99 B 1 B/Y	3,9	75 A/B 15 B 10 B/Y
	15	9,1	94 B 6 B/Y	4,9	20 A/B 65 B 15 B/Y
<b>Kombinace zinku s PANI-CAR</b>					
Zn lam	1	9,2	100 B	5,8	100 B
	5	8,3	99 B 1 B/Y	3,9	20 A/B 65 B 15 B/Y
	10	8,2	98 B 2 B/Y	4,6	35 A/B 60 B 5 B/Y
Zn sfer	1	9,3	96 B 4 B/Y	3,7	40 A/B 20 B 40 B/Y
	5	8,8	92 B 8 B/Y	4,7	55 A/B 15 B 30 B/Y
	10	7,9	87 B 13 B/Y	4,8	30 A/B 55 B 15 B/Y
	15	6,1	94 B 6 B/Y	4,9	85 A/B 15 B
<b>Standardní nátěry se zinkem</b>					
Zn lam	39	8,4	94 B 6 B/Y	6,4	90 B 10 B/Y
	41	7,9	100 B	4,9	100 B
	43	7,3	97 B 3 B/Y	6,7	100 B
Zn sfer	61	8,4	95 B 5 B/Y	4,3	35 A/B 55 B 10 B/Y
	63	8,1	82 B 18 B/Y	4,4	10 A/B 80 B 10 B/Y
	65	7,8	83 B 17 B/Y	4,2	50 A/B 50 B

(A/B – adhezní lom mezi podkladem a nátěrem, B – kohezní lom nátěru, B/Y – adhezní lom mezi nátěrem a lepidlem)

Tabulka 24: Vyhodnocení odtrhové pevnosti na ocelových panelech po expozici v atmosféře SO<sub>2</sub> a po expozici v komoře se solnou mlhou (VDA).

Pigment	OKP [%]	Odtrhová pevnost [MPa.10 <sup>-1</sup> ]			
		Po expozici v SO <sub>2</sub>	Oblast [%] a typ lomu	Po expozici v solné mlze (VDA)	Oblast [%] a typ lomu
<b>Kombinace zinku s PANI-PO<sub>4</sub></b>					
Zn lam	1	5,6	100 B	5,6	98 A/B 2 B/Y
	5	6,1	100 B	7,7	85 A/B 15 B/Y
	10	6,0	100 B	4,9	91 A/B 9 B/Y
Zn sfer	1	5,6	100 B	6,1	92 B 8 B/Y
	5	5,0	100 B	6,5	2 A/B 98 B
	10	6,5	100 B	6,6	2 A/B 96 B 2 B/Y
	15	5,7	100 B	7,8	1 A/B 99 B
<b>Kombinace zinku s PANI-BEN</b>					
Zn lam	1	6,4	96 B 4 B/Y	6,6	85 A/B 15 B/Y
	5	5,1	100 B	4,4	3 A/B 77 B 20 B/Y
	10	7,0	100 B	6,3	30 A/B 70 B
Zn sfer	1	4,9	99 B 1 B/Y	6,7	98 B 2 B/Y
	5	6,7	100 B	8,5	64 B 36 B/Y
	10	6,4	100 B	7,5	3 A/B 92 B 5 B/Y
	15	7,9	100 B	6,5	84 B 16 B/Y
<b>Kombinace zinku s PANI-CAR</b>					
Zn lam	1	6,4	100 B	6,9	50 A/B 50 B
	5	3,7	100 B	6,4	9 A/B 91 B
	10	5,3	100 B	5,6	100 B
Zn sfer	1	5,0	100 B	5,9	1 A/B 97 B 2 B/Y
	5	5,5	100 B	6,1	88 B 32 B/Y
	10	4,2	100 B	6,6	100 B
	15	4,1	100 B	6,8	98 B 2 B/Y
<b>Standardní nátěry se zinkem</b>					
Zn lam	39	6,6	100 B	7,5	58 A/B 35 B 7 B/Y
	41	5,6	100 B	7,0	92 A/B 8 B
	43	4,9	100 B	6,4	94 A/B 6 B
Zn sfer	61	5,2	100 B	6,6	96 B 4 B/Y
	63	5,7	100 B	7,2	100 B
	65	4,4	100 B	6,0	88 B 12 B/Y

(A/B – adhezní lom mezi podkladem a nátěrem, B – kohezní lom nátěru, B/Y – adhezní lom mezi nátěrem a lepidlem)

Tabulka 25: Vyhodnocení odtrhové pevnosti na ocelových panelech po expozici v atmosféře VDA + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + NaCl a po expozici v prostředí se solnou mlhou VDA + SO<sub>2</sub>.

Pigment	OKP [%]	Odtrhová pevnost [MPa.10 <sup>-1</sup> ]			
		Po expozici v VDA + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + NaCl	Oblast [%] a typ lomu	Po expozici v VDA + SO <sub>2</sub>	Oblast [%] a typ lomu
<b>Kombinace zinku s PANI-PO<sub>4</sub></b>					
Zn lam	1	5,2	10 A/B 80 B	5,6	25 A/B 75 B
	5	5,9	35 A/B 65 B	5,6	78 A/B 22 B
	10	8,1	65 A/B 55 B	5,7	78 A/B 22 B
Zn sfer	1	6,5	50 A/B 30 B 20 B/Y	7,0	5 A/B 94 B 1 B/Y
	5	4,2	90 A/B 10 B	8,1	5 A/B 94 B 1 B/Y
	10	5,5	80 A/B 20 B	8,1	5 A/B 93 B 2 B/Y
	15	7,4	80 A/B 20 B	9,0	3 A/B 94 B 3 B/Y
<b>Kombinace zinku s PANI-BEN</b>					
Zn lam	1	5,9	5 A/B 95 B	5,5	45 A/B 55 B
	5	7,4	6 A/B 94 B	5,3	20 A/B 80 B
	10	7,6	4 A/B 96 B	6,1	58 A/B 48 B
Zn sfer	1	6,0	38 A/B 15 B 47 B/Y	8,2	1 A/B 98 B 1 B/Y
	5	7,5	88 A/B 10 B 2 B/Y	8,0	6 A/B 93 B 1 B/Y
	10	6,3	76 A/B 23 B 1 B/Y	5,9	99 B 1 B/Y
	15	6,4	8 A/B 70 B 22 B/Y	6,0	100 B
<b>Kombinace zinku s PANI-CAR</b>					
Zn lam	1	5,5	18 A/B 82 B	7,7	100 B
	5	3,0	38 A/B 62 B	4,2	7 A/B 93 B
	10	3,6	15 A/B 70 B 15 B/Y	4,3	95 B 5 B/Y
Zn sfer	1	6,7	70 A/B 20 B 10 B/Y	4,9	1 A/B 94 B 5 B/Y
	5	7,5	35 A/B 33 B 32 B/Y	6,6	100 B
	10	8,1	66 A/B 34 B	6,1	100 B
	15	9,1	55 A/B 25 B 20 B/Y	6,2	100 B
<b>Standardní nátěry se zinkem</b>					
Zn lam	39	4,7	96 B 4 B/Y	5,1	100 B
	41	5,7	6 A/B 89 B 5 B/Y	4,6	100 B
	43	4,9	4 A/B 90 B 6 B/Y	4,5	100 B
Zn sfer	61	6,3	55 A/B 35 B 10 B/Y	7,4	1 A/B 99 B
	63	7,2	28 A/B 48 B 24 B/Y	6,0	3 A/B 97 B
	65	4,9	56 A/B 40 B 4 B/Y	5,0	1 A/B 69 B 30 B/Y

(A/B – adhezní lom mezi podkladem a nátěrem, B – kohezní lom nátěru, B/Y – adhezní lom mezi nátěrem a lepidlem.

## 5.6 Vyhodnocení korozních zkoušek

V tabulce 26 jsou uvedeny výsledky ke korozní zkoušce v neutrální solné mlze, v tabulce 27 jsou výsledky z neutrální solné mlhy s vrchními nátěry a v tabulce 28 jsou výsledky z atmosféry s obsahem oxidu siřičitého a v tabulce 29 jsou výsledky ze solné mlhy (VDA). V tabulkách 30 a 31 jsou výsledky kombinovaných korozních zkoušek ze solné mlze (VDA) + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + NaCl a (VDA) + SO<sub>2</sub>.

### 5.6.1 Korozní zkouška v neutrální solné mlze

Tabulka 26: výsledky korozní zkoušky v neutrální solné mlze po 768 h expozici nátěrů, DFT = 105 ± 10 μm.

Pigment	OKP [%]	Přilnavost		Puchýře		Koroze			Celková antikorozní účinnost
		[st.] mřížka 5x2 mm	[st.] plocha	[st.] řezu	povlaku [%]	plochy [%]	řezu [mm]		
<b>Kombinace zinku s PANI-PO<sub>4</sub></b>									
Zn lam	1	1	2F	2MD	0,01	1	0,30	73	
	5	2	4F	4MD	0,03	3	0,36	71	
	10	2	4F	4MD	0,3	10	0,28	68	
Zn sfer	1	4	6MD	6MD	33	33	0,24	37	
	5	4	4MD	6MD	33	33	0,31	36	
	10	4	4M	6MD	16	33	0,46	43	
	15	4	4M	6MD	16	33	0,34	43	
<b>Kombinace zinku s PANI-BEN</b>									
Zn lam	1	3	4F	4MD	0,01	3	0,14	68	
	5	3	4M	4M	3	3	0,15	63	
	10	2	4M	6M	3	3	0,19	67	
Zn sfer	1	4	6MD	6MD	50	33	0,56	33	
	5	4	6MD	6M	33	33	0,36	40	
	10	4	4M	6M	33	16	0,45	46	
	15	3	4M	4M	16	16	0,43	53	
<b>Kombinace zinku s PANI-CAR</b>									
Zn lam	1	2	2F	4F	0,1	1	0,04	78	
	5	3	4MD	—	16	50	0,01	54	
	10	3	4MD	4F	33	50	0,01	45	
Zn sfer	1	3	4M	4M	33	16	0,37	49	
	5	3	4M	4M	16	10	0,42	56	
	10	4	4MD	4M	33	16	0,51	40	
	15	4	4MD	4M	33	10	0,51	43	
<b>Standardní nátěry se zinkem</b>									
Zn lam	39	2	6F	4MD	1	1	0,03	72	
	41	3	4F	4MD	1	3	0,18	64	
	43	3	6F	2M	3	10	0,08	66	
Zn sfer	61	4	6M	6M	33	16	0,50	47	
	63	4	4MD	6MD	33	33	0,36	36	
	65	5	4MD	4MD	33	50	0,61	27	

## 5.6.2 Korozní zkouška v neutrální solné mlze s vrchními nátěry

Tabulka 27: výsledky korozní zkoušky v neutrální solné po 864 hodinách a po střídání tří 24 hodinových cyklů v chladu, v teple a v neutrální solné mlze, DFT = 120 ± 10 μm.

Pigment	OKP [%]	Zkouška ze střídání cyklů			Zkouška z neutrální solné mlhy		
		Puchýře		Koroze	Puchýře		Koroze
		Plocha [st.]	Řez [st.]	Plocha [%]	Plocha [st.]	Řez [st.]	Plocha [%]
<b>Kombinace zinku s PANI-PO<sub>4</sub></b>							
Zn lam	1	—	4M	—	—	6F	—
	5	—	6M	—	8F	6M	—
	10	—	6F	—	8F	8M	—
Zn sfer	1	—	—	—	—	8M	—
	5	—	—	—	—	8M	—
	10	—	8F	—	—	8F	—
	15	—	—	—	—	—	—
<b>Kombinace zinku s PANI-BEN</b>							
Zn lam	1	—	6MD	—	8F	8M	—
	5	—	8F	—	8F	8M	—
	10	—	8M	—	8F	6F	—
Zn sfer	1	—	6M	—	—	8MD	—
	5	—	8MD	—	—	6M	—
	10	—	6F	—	—	8MD	—
	15	—	8M	—	—	6F	—
<b>Kombinace zinku s PANI-CAR</b>							
Zn lam	1	—	6F	—	8F	6F	—
	5	—	—	—	8F	8F	—
	10	—	—	—	8F	—	—
Zn sfer	1	—	6F	—	—	8MD	—
	5	—	8F	—	—	8F	—
	10	—	8F	—	—	8M	—
	15	—	8M	—	—	8MD	—
<b>Standardní nátěry se zinkem</b>							
Zn lam	39	—	6M	—	—	6F	—
	41	—	2M	—	8F	2M	—
	43	—	2M	—	8F	4M	—
Zn sfer	61	—	8F	—	—	8F	—
	63	—	8F	—	—	8F	—
	65	—	8MD	—	—	8M	—

### 5.6.3 Korozní zkouška v atmosféře s obsahem oxidu siřičitého

Tabulka 28: Výsledky korozní zkoušky v atmosféře s obsahem oxidu siřičitého po 1968 h expozici nátěrů, DFT = 100 ± 10 μm.

Pigment	OKP [%]	Přilnavost		Puchýře		Koroze			Celková antikorozi účinnost
		[st.] mřížka 5x2 mm	plocha [st.]	Řezu [st.]	Povlaku [%]	Plochy [%]	Řezu [mm]		
<b>Kombinace zinku s PANI-PO<sub>4</sub></b>									
Zn lam	1	0	8M	—	—	—	—	—	93
	5	1	8F	—	—	—	—	—	94
	10	1	—	—	—	—	—	—	98
Zn sfer	1	0	—	—	3	—	—	—	95
	5	0	—	—	0,3	—	—	—	98
	10	0	—	—	—	—	—	—	100
	15	0	—	—	—	—	—	—	100
<b>Kombinace zinku s PANI-BEN</b>									
Zn lam	1	0	8F	—	—	—	—	—	96
	5	1	8F	—	—	—	—	—	94
	10	2	8MD	—	—	—	—	0,1	83
Zn sfer	1	1	—	—	—	—	—	0,1	97
	5	0	—	—	—	—	—	—	100
	10	0	—	—	—	—	—	—	100
	15	1	—	—	—	—	—	—	98
<b>Kombinace zinku s PANI-CAR</b>									
Zn lam	1	1	8MD	—	—	—	—	—	88
	5	1	8D	—	—	—	—	—	84
	10	2	—	—	—	10	—	—	89
Zn sfer	1	1	—	—	0,03	—	—	0,1	96
	5	0	—	—	0,1	0,03	—	0,1	97
	10	0	—	—	0,03	—	—	—	99
	15	0	—	—	—	—	—	—	100
<b>Standardní nátěry se zinkem</b>									
Zn lam	39	1	8F	—	—	—	—	—	94
	41	1	8F	6F	—	—	—	—	89
	43	1	—	—	—	—	—	—	98
Zn sfer	61	0	—	—	0,03	—	—	—	99
	63	0	—	—	0,03	—	—	0,1	98
	65	0	—	—	0,03	—	—	0,1	98



#### 5.6.4 Korozní zkouška solnou mlhou (VDA)

Tabulka 29: Výsledky korozní zkoušky v solné mlze (VDA) po 1008 h expozici nátěrů, DFT = 110 ± 10 μm.

Pigment	OKP [%]	Přilnavost	Puchýře		Koroze			Celková antikorozní účinnost
		[st.] mřížka 5x2 mm	plocha [st.]	Řezu [st.]	Povlaku [%]	Plochy [%]	Řezu [mm]	
<b>Kombinace zinku s PANI-PO<sub>4</sub></b>								
Zn lam	1	0	—	—	—	0,01	1,30	90
	5	0	—	—	—	0,03	1,43	90
	10	0	—	—	—	0,3	1,62	85
Zn sfer	1	0	—	—	—	0,3	0,37	95
	5	0	—	—	—	1	0,43	90
	10	0	—	—	—	3	0,56	85
	15	0	—	—	—	1	0,39	92
<b>Kombinace zinku s PANI-BEN</b>								
Zn lam	1	0	—	—	—	0,03	1,25	90
	5	0	—	—	—	0,01	1,10	90
	10	0	—	—	—	0,01	1,00	92
Zn sfer	1	0	—	—	—	0,3	0,43	93
	5	0	—	—	—	0,1	0,37	97
	10	0	—	—	—	0,3	0,63	90
	15	0	—	—	—	0,03	0,38	98
<b>Kombinace zinku s PANI-CAR</b>								
Zn lam	1	0	—	—	—	0,1	1,20	88
	5	0	—	—	—	10	1,25	77
	10	0	—	—	—	3	1,00	82
Zn sfer	1	0	—	—	—	0,1	0,50	95
	5	0	—	—	—	0,03	0,43	97
	10	0	—	—	—	0,1	0,68	92
	15	0	—	—	—	0,03	0,58	95
<b>Standardní nátěry se zinkem</b>								
Zn lam	39	0	—	—	—	0,3	1,18	87
	41	0	—	—	—	0,3	1,31	87
	43	0	—	—	—	0,03	0,87	93
Zn sfer	61	0	—	—	—	0,1	0,63	90
	63	0	—	—	—	0,1	0,44	95
	65	1	—	—	—	0,3	0,50	90

### 5.6.5 Korozní zkouška solnou mlhou (VDA) + zkouška v atmosféře (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + NaCl

Tabulka 30: Výsledky kombinované korozní zkoušky v solné mlze (VDA) po 1008 h expozici nátěrů + zkouška v atmosféře (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + NaCl po 1440 h expozici nátěrů, DFT = 110 ± 10 μm.

Pigment	OKP [%]	Přilnavost	Puchýře		Koroze			Celková antikoroziční účinnost
		[st.] mřížka 5x2 mm	plocha [st.]	Řezu [st.]	Povlaku [%]	Plochy [%]	Řezu [mm]	
<b>Kombinace zinku s PANI-PO<sub>4</sub></b>								
Zn lam	1	2	8MD	8M	0,1	10	1,0	66
	5	2	4M	6M	0,1	16	1,2	63
	10	2	6M	6M	0,03	16	0,8	66
Zn sfer	1	1	—	6M	—	3	0,9	82
	5	1	8F	6F	—	3	0,8	81
	10	1	8F	8M	—	3	0,8	78
	15	1	—	8F	—	1	0,7	88
<b>Kombinace zinku s PANI-BEN</b>								
Zn lam	1	2	6M	6M	—	10	0,8	69
	5	3	6MD	8M	0,3	16	1,2	57
	10	2	8M	6MD	—	10	0,8	67
Zn sfer	1	1	—	6F	—	0,3	0,8	88
	5	1	6F	4M	—	0,3	0,9	79
	10	2	8M	8M	0,03	0,3	0,7	76
	15	2	8F	6M	—	1	1,3	75
<b>Kombinace zinku s PANI-CAR</b>								
Zn lam	1	2	8MD	6M	—	16	1,4	62
	5	3	6MD	6MD	10	33	1,6	44
	10	2	6MD	8MD	10	33	1,2	48
Zn sfer	1	1	—	6MD	—	0,3	1,3	80
	5	1	8M	2M	—	0,3	1,2	74
	10	1	8F	4F	—	0,3	1,1	82
	15	2	8F	4F	—	0,3	1,3	81
<b>Standardní nátěry se zinkem</b>								
Zn lam	39	2	8MD	6M	0,1	3	1,1	68
	41	2	6MD	8M	—	10	1,2	63
	43	2	6MD	4M	0,3	10	1,2	62
Zn sfer	61	1	—	4MD	—	0,1	1,7	80
	63	1	—	6M	—	0,3	1,4	83
	65	2	8F	6MD	—	0,3	1,4	73

### 5.6.6 Korozní zkouška solnou mlhou (VDA) + zkouška v atmosféře oxidu siřičitého

Tabulka 31: Výsledky kombinované korozní zkoušky v solné mlze (VDA) po 1008 h expozici nátěrů + zkouška v atmosféře oxidu siřičitého po 1368 h expozici nátěrů, DFT = 110 ± 10 µm.

Pigment	OKP [%]	Prilnavost	Puchýře		Koroze			Celková antikoroziční účinnost
		[st.] mřížka 5x2 mm	plocha [st.]	Řezu [st.]	Povlaku [%]	Plochy [%]	Řezu [mm]	
<b>Kombinace zinku s PANI-PO<sub>4</sub></b>								
Zn lam	1	1	8MD	6M	—	0,3	1,3	73
	5	1	8M	4M	—	0,3	1,4	75
	10	1	8F	8F	—	0,3	1,5	83
Zn sfer	1	1	—	—	3	1	0,5	89
	5	1	—	—	3	3	0,1	87
	10	1	—	—	0,1	3	0,2	91
	15	0	—	—	0,1	0,3	0,2	96
<b>Kombinace zinku s PANI-BEN</b>								
Zn lam	1	1	8MD	6M	—	0,3	1,4	73
	5	1	8MD	6F	0,1	0,03	0,8	78
	10	1	8MD	8M	—	0,03	1,0	76
Zn sfer	1	1	—	—	3	0,3	0,1	90
	5	1	—	—	0,1	0,3	0,3	94
	10	1	—	—	0,3	0,1	0,3	94
	15	1	—	8F	0,3	0,03	0,4	91
<b>Kombinace zinku s PANI-CAR</b>								
Zn lam	1	1	8MD	6F	0,03	0,03	0,7	79
	5	1	8M	6F	1	3	1,1	73
	10	1	8M	8M	33	33	1,3	52
Zn sfer	1	1	—	6F	3	0,3	0,6	83
	5	0	—	4F	0,3	0,1	0,7	88
	10	0	—	8F	0,1	0,1	0,3	93
	15	0	—	4F	—	0,03	0,6	91
<b>Standardní nátěry se zinkem</b>								
Zn lam	39	1	8MD	6F	0,03	0,03	0,7	79
	41	2	8MD	6M	0,03	0,03	0,7	73
	43	2	8M	6M	0,03	0,03	1,0	76
Zn sfer	61	1	—	—	3	0,3	0,4	90
	63	1	—	8F	3	1	0,6	83
	65	1	—	8F	10	0,3	0,6	83

## 5.7 Stanovení odolnosti organických povlaků v závislosti na pH korozního prostředí

V tabulce 32 jsou výsledky koroze plochy organického povlaku a puchýře, v další tabulce 33 jsou uvedeny výsledky koroze podkladu po odstranění organického povlaku.

Tabulka 32: výsledky zkoušky vlivu pH korozního prostředí na organické povlaky po dobu 672 hodin, DFT = 50 ± 10 μm.

Pigment	OKP [%]	Puchýře [st.]						Koroze v ploše [%]					
		pH roztoků pufrů											
		2	4	6	8	10	12	2	4	6	8	10	12
<b>Kombinace zinku s PANI-PO<sub>4</sub></b>													
Zn lam	1	—	8M	8M	—	—	8F	—	—	—	—	—	—
	5	8M	8M	8F	—	8F	8F	50	—	—	—	—	—
	10	2MD	8F	8F	—	—	8M	50	—	—	—	—	—
Zn sfer	1	2D	6F	8M	8MD	—	8MD	50	—	—	—	—	—
	5	2D	6M	8M	8F	—	8F	50	—	—	—	—	0,01
	10	2D	8M	8F	8MD	8M	8MD	50	—	—	—	—	0,03
	15	2D	8MD	8M	8F	8M	8M	50	—	—	—	0,03	0,03
<b>Kombinace zinku s PANI-BEN</b>													
Zn lam	1	—	8F	8F	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	5	8M	8M	8M	—	—	—	50	—	—	—	—	—
	10	8D	8M	8M	—	—	—	50	—	—	—	—	—
Zn sfer	1	2D	6M	—	8MD	8F	8D	50	—	—	0,01	—	3
	5	2D	8D	8F	8MD	8MD	8MD	50	3	—	0,3	3	3
	10	2D	8F	8F	8M	—	8M	50	—	—	0,3	—	—
	15	2D	8M	8M	8F	8F	8MD	50	—	—	0,01	—	0,03
<b>Kombinace zinku s PANI-CAR</b>													
Zn lam	1	8MD	8F	8F	—	—	8F	33	—	—	—	—	—
	5	2D	—	8F	—	—	—	50	—	—	—	—	—
	10	2D	—	8M	—	8F	8M	50	—	—	—	—	—
Zn sfer	1	2D	8M	8M	8M	—	8MD	50	0,03	—	—	—	0,03
	5	2D	8M	8F	8M	—	8MD	50	—	0,01	0,3	—	3
	10	2D	6M	8F	—	—	8MD	50	—	—	—	—	—
	15	2D	8MD	8M	8M	8M	8M	50	—	—	—	0,01	0,03
<b>Standardní nátěry se zinkem</b>													
Zn lam	39	—	—	8M	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	41	—	—	8F	—	—	8F	—	—	—	—	—	—
	43	—	—	8MD	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Zn sfer	61	2D	8M	8F	8M	8F	8M	50	—	—	—	—	0,03
	63	2D	8F	8F	8M	8F	8M	50	—	—	—	0,01	0,03
	65	2D	8M	8F	8D	8F	8M	50	—	—	—	0,01	0,3

Tabulka 33: výsledky zkoušky vlivu pH korozního prostředí na organické povlaky po dobu 672 hodin, DFT = 50 ± 10 µm.

Pigment	OKP [%]	Koroze v podkladu [%]					
		pH roztoků pufrů					
		2	4	6	8	10	12
<b>Kombinace zinku s PANI-PO<sub>4</sub></b>							
Zn lam	1	—	—	—	—	—	—
	5	0,03	0,3	0,03	—	—	—
	10	33	1	0,1	0,1	0,1	0,1
Zn sfer	1	33	0,03	3	1	1	10
	5	33	—	3	33	16	10
	10	33	—	0,3	1	10	10
	15	33	0,3	3	3	10	3
<b>Kombinace zinku s PANI-BEN</b>							
Zn lam	1	—	—	—	—	0,03	—
	5	0,03	0,03	—	—	—	—
	10	10	—	—	—	—	—
Zn sfer	1	33	0,1	0,3	3	33	33
	5	33	3	1	33	16	3
	10	33	0,03	0,3	1	33	33
	15	33	0,01	0,03	0,03	10	10
<b>Kombinace zinku s PANI-CAR</b>							
Zn lam	1	10	0,1	0,3	—	0,03	—
	5	33	3	—	—	—	0,3
	10	33	3	—	—	—	—
Zn sfer	1	33	0,1	1	0,3	0,03	3
	5	33	3	1	10	10	16
	10	33	3	0,03	16	16	10
	15	33	0,3	0,03	0,03	—	—
<b>Standardní nátěry se zinkem</b>							
Zn lam	39	—	—	—	—	0,03	0,03
	41	—	—	—	—	—	—
	43	0,3	—	—	—	—	—
Zn sfer	61	33	0,03	0,1	0,3	1	3
	63	33	0,03	0,1	0,1	0,3	16
	65	33	1	0,1	10	10	3

## 5.8 Elektrochemická lineární polarizace

Tabulka 34: měření korozní rychlosti na organických povlacích.

Pigment	OKP [%]	Korozní rychlost		Pigment	OKP [%]	Korozní rychlost		
		[mm/rok]				[mm/rok]		
Kombinace zinku s PANI-PO <sub>4</sub>			Kombinace zinku s PANI-CAR					
Zn lam	1	4,53		Zn lam	1	8,08		
	5	2,17			5	7,74		
	10	8,37			10	10,01		
Zn sfer	1	4,28		Zn sfer	1	0,06		
	5	12,00			5	0,32		
	10	6,92			10	2,75		
	15	6,00			15	3,69		
Kombinace zinku s PANI-BEN			Standardní nátěry se zinkem					
Zn lam	1	5,32		Zn lam	39	4,40		
	5	4,33			41	3,21		
	10	1,43			43	4,53		
Zn sfer	1	1,41		Zn sfer	61	2,62		
	5	6,59			63	2,36		
	10	11,00			65	8,74		
	15	5,80			Ocelový panel	16,07		

## 5.9 Smáčivost vybraných organických povlaků

Tabulka 35: smáčivost měřena na vybraných organických povlacích pomocí tenziometru.

Pigment	OKP [%]	Kontaktní úhel [°]		Pigment	OKP [%]	Kontaktní úhel [°]		
		glycerol	H <sub>2</sub> O			glycerol	H <sub>2</sub> O	
Kombinace zinku s PANI-PO <sub>4</sub>			Kombinace zinku s PANI-CAR					
Zn lam	5	91	93	Zn lam	5	100	106	
	10	97	100		10	105	104	
Zn sfer	5	117	115	Zn sfer	5	121	108	
	15	114	114		15	117	117	
Kombinace zinku s PANI-BEN			Standardní nátěry se zinkem					
Zn lam	5	96	97	Zn lam	39	100	98	
	10	101	102					
Zn sfer	5	120	112	Zn sfer	61	124	114	
	15	117	114					

## 5.10 Změna barevnosti

Tabulka 36: výsledky měření barevnosti organických povlaků.

Pigment	OKP [%]	Měření barevnosti		
		L*	a*	b*
<b>Kombinace zinku s PANI-PO<sub>4</sub></b>				
Zn lam	1	69,09	-1,54	-2,41
	5	68,43	-1,64	-2,36
	10	67,92	-1,72	-2,18
Zn sfer	1	59,83	-1,95	-1,18
	5	58,79	-1,98	-1,20
	10	58,25	-1,91	-0,92
	15	57,00	-1,92	-0,90
<b>Kombinace zinku s PANI-BEN</b>				
Zn lam	1	68,56	-1,56	-2,51
	5	67,22	-1,51	-2,40
	10	66,66	-1,65	-2,18
Zn sfer	1	60,57	-1,88	-0,88
	5	58,15	-1,96	-1,21
	10	57,80	-1,93	-0,89
	15	55,59	-1,99	-0,78
<b>Kombinace zinku s PANI-CAR</b>				
Zn lam	1	69,13	-1,67	-1,38
	5	68,94	-1,50	-0,71
	10	67,75	-1,52	-1,66
Zn sfer	1	59,82	-1,95	-0,50
	5	59,52	-1,85	-0,27
	10	58,72	-1,67	-0,06
	15	58,11	-1,47	0,34
<b>Standardní nátěry se zinkem</b>				
Zn lam	39	69,18	-1,68	-1,99
	41	69,19	-1,56	-2,41
	43	69,50	-1,57	-2,25
	61	59,78	-1,93	-1,12
Zn sfer	63	61,15	-1,88	-0,87
	65	62,23	-1,80	-0,62

## 6 Diskuze k výsledkům

V této kapitole jsou komentovány výsledky stanovení fyzikálně chemických vlastností pigmentů. Dále výsledky provedených zkoušek na ocelových a skleněných panelech s organickými povlaky. Všechny výsledky jsou uvedeny v tabulkách v předchozí kapitole.

### 6.1 Diskuze ke stanovení fyzikálně chemických vlastností pigmentů a pojiva

U všech pigmentů bylo stanoveno olejové číslo, které nabývalo nejvyšší hodnoty u PANI-CAR, a to hodnoty 156,53 g/100 g pigmentu. U PANI-BEN a PANI-PO<sub>4</sub> byla tato hodnota menší o více než polovinu. To ukazuje na vyšší pórovitost PANI-CAR a tím i na vyšší spotřebu oleje. Nejmenší hodnota spotřeby oleje byla u zinku sférického a to 7,32 g/100 g pigmentu.

Hustota všech druhů PANI byla naměřena v rozmezí od 1,42 do 1,53 g.cm<sup>-3</sup>. Nejvyšší hustota z daných pigmentů byla naměřena u zinku sférického 7,14 g.cm<sup>-3</sup>. U zinku lamelárního byla tato hodnota 6,44 g.cm<sup>-3</sup>. Z těchto hodnot byla vypočítána KOKP. Hodnota KOKP byla vyšší u zinku sférického 62,32 % oproti zinku lamelárnímu, kde byla vypočítána hodnota 41,68 %. Znamená to, že na zaplnění prostoru v pojivu u zinku lamelárního spotřebujeme méně pigmentu a tím můžeme snížit spotřebu zinku. U PANI-PO<sub>4</sub> a PANI-BEN byla hodnota KOKP okolo 50 %. U PANI-CAR byla hodnota necelých 30 %.

U epoxyesterové pryskyřice byla stanovena sušina, která měla stejnou hodnotu, jako je sušina uváděna výrobcem. Sušina byla 60,5 %. Měřením infračervenou spektroskopií bylo prokázáno, že se jedná o epoxyesterovou pryskyřici, která obsahuje alifatický řetězec mastných kyselin (3000-2809 cm<sup>-1</sup>). Dále potvrdila výskyt OH skupin, pásem v oblasti 3590-3280 cm<sup>-1</sup> a potvrdila výskyt esterových a etherových vazeb.

### 6.2 Vyhodnocení pH, měrné elektrické vodivosti a korozních úbytků

#### 6.2.1 Diskuze k vyhodnocení pH, měrné elektrické vodivosti pigmentů a jejich korozních úbytků

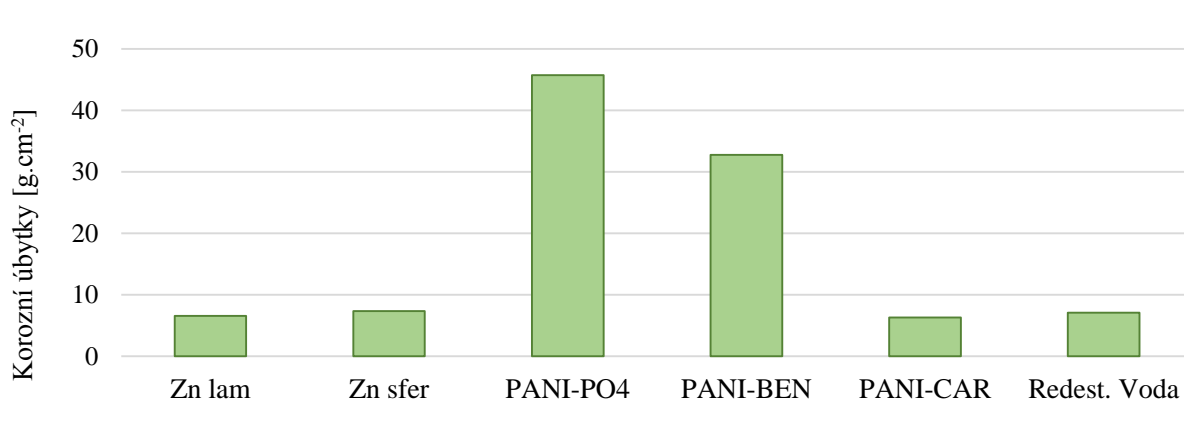
Byly připraveny 10 % suspenze všech pigmentů v redestilované vodě, u kterých bylo měřeno pH a elektrická vodivost po dobu 28 dní, poté byly suspenze přefiltrovány a do nich byly vloženy plíšky, u kterých byly stanoveny korozní úbytky. Pro srovnání bylo měřeno pH i vodivost u redestilované vody, která měla pH první den měření 8,07 a po 28 dnech pH kleslo na hodnotu 7,88. Vodivost byla první den 24,2 μS.cm<sup>-1</sup> a po 28 dnech 72,6 μS.cm<sup>-1</sup>.



Hodnoty pH u zinku lamelárního v průběhu času klesaly, a to z hodnoty pH 5,15 na hodnotu 4,54. U zinku sférického byl jev opačný a s časem pH rostlo z hodnoty 6,66 na hodnotu 8,99, po 28 dnech bylo pH mírně zásadité. Hodnoty pH u PANI-PO<sub>4</sub> a PANI-BEN byly silně kyselé, pH bylo pod hodnotu 2 a v průběhu času se nijak zásadně nezměnilo. Hodnota u PANI-CAR se blížila neutrální oblasti a v průběhu času mírně vzrostla ze 6,52 na hodnotu 7,23.

Měrná elektrická vodivost u zinku lamelárního se v průběhu 28 dní víceméně nezměnila a jeho hodnota se pohybovala okolo 30  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . U zinku sférického byla hodnota vodivosti na začátku měření 99,3  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  a po 28 dnech klesla na hodnotu 61,5  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . U PANI-CAR byl zaznamenán nárůst vodivosti s časem. Vodivost vzrostla o více jak 100  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  na výslednou hodnotu 550  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Hodnoty elektrické vodivosti u PANI-PO<sub>4</sub> a PANI-BEN byly 1000x větší než u hodnot obou měřených zinků. Zároveň u obou PANI hodnota vodivosti s časem rostla. Nejvyšší vodivost po 28 dnech byla u PANI-BEN, kde vzrostla na hodnotu 40200  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Zvýšení pH si lze vysvětlit deprotonizací polyanilinových solí.

Nejvyšší korozní úbytek byl zaznamenán u PANI-PO<sub>4</sub> u kterého byl nad 45,0  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$  a u PANI-BEN, u kterého byl nad 32,0  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Takto vysoká hodnota je způsobena velmi kyselým prostředím těchto výluhů spojenou s vysokou elektrickou vodivostí. Naopak nejnižší hodnota korozních úbytků byla naměřena u pigmentů PANI-CAR (6,29  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) a lamelárního zinku (6,57  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). U lamelárního zinku byla zároveň naměřena po 28 dnech nejnižší hodnota vodivosti (3,02  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). U redestilované vody a sférického zinku byla hodnota korozních úbytků mírně nad 7,0  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ .



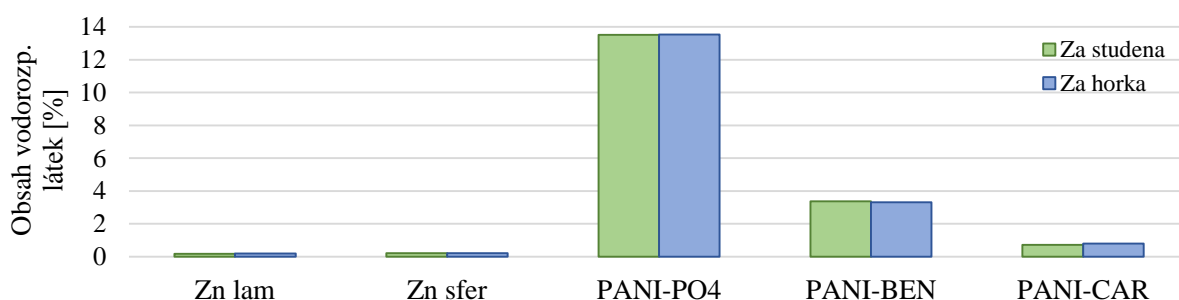
Graf 1: stanovení korozních úbytků z vodných výluhů pigmentů a redestilované vody.

## 6.2.2 Diskuze ke stanovení vodorozpustných látek a stanovení kyselosti nebo zásaditosti výluhů pigmentů

Byly připraveny vodné výluhy pigmentů, které byly druhý den přefiltrovány. U těchto výluhů byl stanoven obsah vodorozpustných látek. Nejnižší obsah byl naměřen za studena i za horka u lamelárního zinku (0,16 a 0,19 %) a u sférického zinku (0,21 %). Z uvedených druhů PANI měl nejnižší obsah vodorozpustných látek za studena i za horka PANI-CAR (0,72 a 0,80 %). Toto snížení může být způsobené kalcinací, kterou se některé vodorozpustné látky odstranily, protože kalcinace proběhla při teplotě 650°C. O něco vyššího obsahu dosáhl PANI-BEN (3,31 a 3,36 %) a nejvyšší obsah za studena i za horka obsahoval PANI-PO<sub>4</sub> (13,51 a 13,53 %). Rozdíl mezi stanovením za horka a za studena byl u všech vzorků minimální.

Pro použití v nátěrové hmotě je důležité, aby obsah vodorozpustných látek byl co nejnižší, protože při absorpci vlhkosti do nátěru může vlhkost reagovat s těmito látkami a způsobit tvorbu osmotických puchýřů. Z tohoto hlediska se jako nejvýhodnější jeví zinek lamelární i zinek sférický a z PANI PANI-CAR. PANI-CAR má také nejnižší hodnotu korozních úbytků, ale dosahuje nižší vodivosti, a to může snižovat jeho celkovou účinnost v nátěrových hmotách.

Při stanovení kyselosti nebo zásaditosti bylo nejprve změřeno pH roztoků za horka. U všech kromě PANI-PO<sub>4</sub> bylo naměřeno pH lakmusovým papírkem okolo 5. U roztoku s PANI-PO<sub>4</sub> bylo naměřeno pH 2 a proto byl použit jako standardní roztok k titraci 0,05 M roztok NaOH. U ostatních byl použit 0,05 M roztok HCl. Titrováním do neutrálního stavu bylo zjištěno, že nejvíce kyselých látek obsahuje PANI-PO<sub>4</sub> (132,23 g.l<sup>-1</sup>/NaOH), čemuž odpovídá i velmi kyselé pH vodného výluhu (pH 1,7). Nejvyšší obsah zásaditých látek obsahuje PANI-BEN (7,97 g.l<sup>-1</sup>/HCl) a nejvíce neutrální byl roztok sférického zinku (2,35 g.l<sup>-1</sup>/HCl).



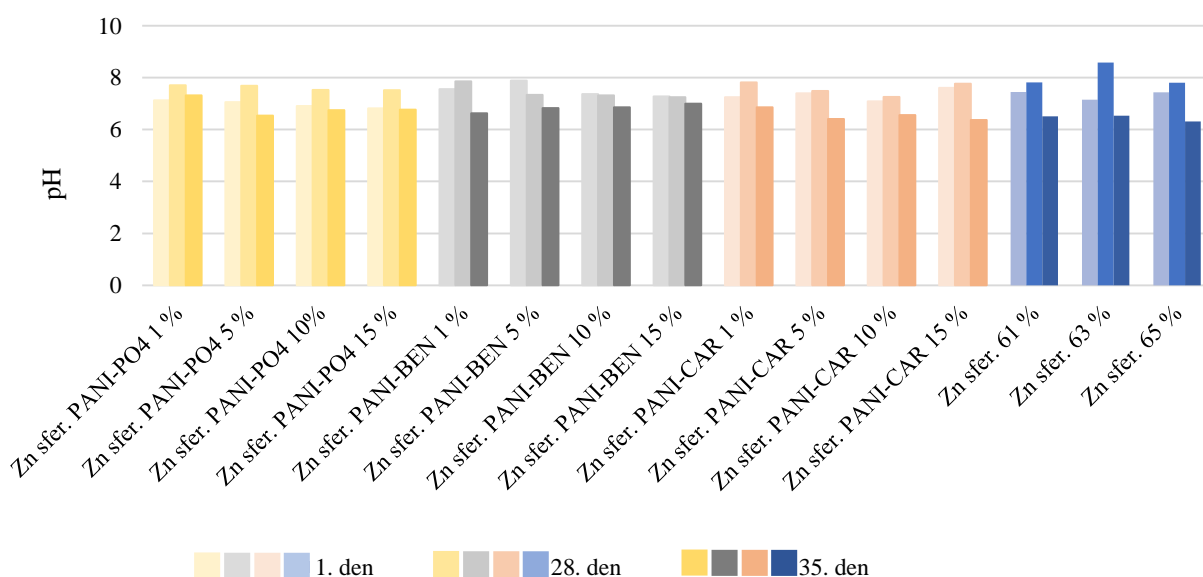
Graf 2: obsah vodorozpustných látek ve vodných výluzích pigmentů za studena a za horka.

### Závěry z výsledků při stanovení pH, měrné elektrické vodivosti, korozních úbytků a vodorozpustných látek za studena a za horka

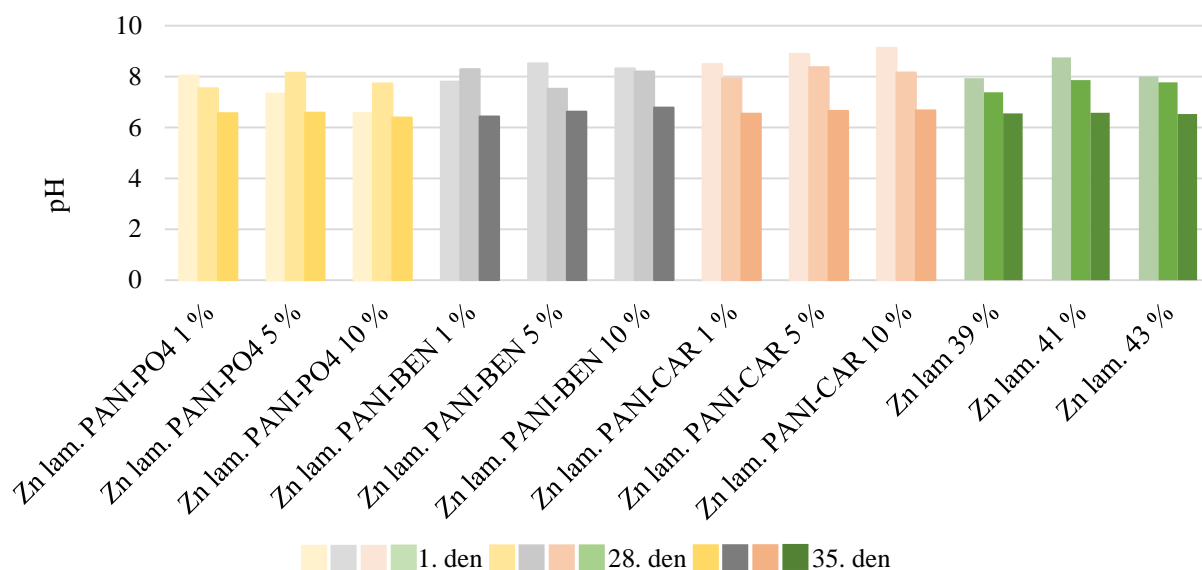
- Nejnižší pH vykazovaly pigmenty PANI-PO<sub>4</sub> (1,74) a PANI-BEN (1,65), které zároveň dosahovaly i nejvyšších hodnot vodivosti (>38 000 μS.cm<sup>-1</sup>).
- U pigmentů PANI-PO<sub>4</sub> a PANI-BEN byla naměřena nejvyšší hodnota korozních úbytků (>32 g.cm<sup>-2</sup>).
- Nejnižší hodnota korozních úbytků byla naměřena u vodného výluhu pigmentu PANI-CAR (6,29 g.cm<sup>-2</sup>).
- Nejvyšší obsah vodorozpustných látek za horka i za studena byl naměřen u pigmentu PANI-PO<sub>4</sub> (13,51 a 13,53 %).
- Nejnižší obsah vodorozpustných látek byl naměřen u lamelárního zinku (0,16 %).

#### 6.2.3 Diskuze k vyhodnocení pH vodných suspenzí volných filmů

Byly připraveny 10 % suspenze všech volných filmů v redestilované vodě, u kterých bylo měřeno pH a vodivost po dobu 35 dní. Po 28 dnech byly suspenze přefiltrovány a do nich byly vloženy plíšky, u kterých byly po 7 dnech stanoveny korozní úbytky. Pro srovnání bylo měřeno pH i vodivost u redestilované vody.



Graf 3: měření pH volných filmů se sférickým zinkem v čase. V grafu lze pozorovat pokles pH 35. den měření, který je způsoben přidáním plíšků do roztoku.



Graf 4: měření pH volných filmů s lamelárním zinkem v čase. V grafu lze pozorovat pokles pH 35. den měření, který je způsoben přidáním plíšků do roztoku.

U lamelárního zinku a PANI-PO<sub>4</sub> s rostoucím OKP hodnota pH klesala celých 21 dní, 28 den bylo pH při OKP 5 % (8,15) vyšší než u OKP 1 % (7,54). U OKP 1 % hodnota pH klesala z hodnoty 8,04 na pH po 28. dnech 7,54. Naopak u OKP 5 % hodnota pH rostla (ze 7,33 na pH 8,15) a stejně u OKP 10 % (z 6,57 na 7,73). Před vyhodnocením korozních úbytků bylo změřeno pH, které u všech těchto vzorků kleslo na hodnotu pod pH 6,6. U sférického zinku s PANI-PO<sub>4</sub> s rostoucím OKP hodnota pH klesala a zároveň došlo u všech vzorků po 28 dnech ke zvýšení pH. Nejvyššího pH po 28 dnech dosáhl sférický zinek s PANI-PO<sub>4</sub> při OKP 1 % (7,71). Po 35 dnech, kdy v roztocích byly už sedmý den plíšky, došlo opět k poklesu pH u OKP 1 % na hodnotu pH 7,32 a u ostatních vzorků kleslo pH pod 7.

U kombinace lamelárního zinku s PANI-BEN došlo první den k nárůstu pH do OKP 5 % (8,52) a u OKP 10 % došlo k mírnému poklesu (8,32). V průběhu 28 dní došlo u OKP 1 % ke vzrůstu pH (z hodnoty 7,80 na 8,29) a naopak u OKP 5 a 10 % došlo k mírnému poklesu pH. Hodnota pH 35. den s rostoucím OKP rostla a pohybovala se v rozmezí od 6,4 do pH 6,8. U sférického zinku s PANI-BEN první den s rostoucím OKP hodnota pH klesala kromě OKP 5 %, kde byla hodnota pH nejvyšší (7,89). V průběhu 28 dní u OKP 1 % pH rostlo (ze 7,56 na 7,86) a od OKP 5 % hodnota pH klesala. Ve 28 dni měření hodnota pH s rostoucím OKP klesala (z pH 7,86 na 7,25). Po dalších 7 dnech s plíškou pH s rostoucím OKP stoupalo do OKP 15 %, kde bylo pH nejvyšší (7).

U lamelárního zinku s PANI-CAR první i 28 den hodnota pH s rostoucím OKP PANI-CAR rostla. První den byla nejvyšší hodnota naměřena při OKP 10 % (9,13), která po 28 dnech klesla na hodnotu 8,16. Po dalších 7 dnech došlo opět jako u všech vzorků ke snížení pH pod 7. U sférického zinku hodnota pH první den rostla, kromě OKP 10 %, kdy byla hodnota pH nejnižší (7,09). U všech vzorků došlo po 28 dnech k mírnému nárůstu pH a 28 den s rostoucím OKP hodnota pH klesala k OKP 10 %, u OKP 15 % došlo k mírnému nárůstu pH (7,77). Po 35 dnech došlo k opětovnému poklesu pH pod 7.

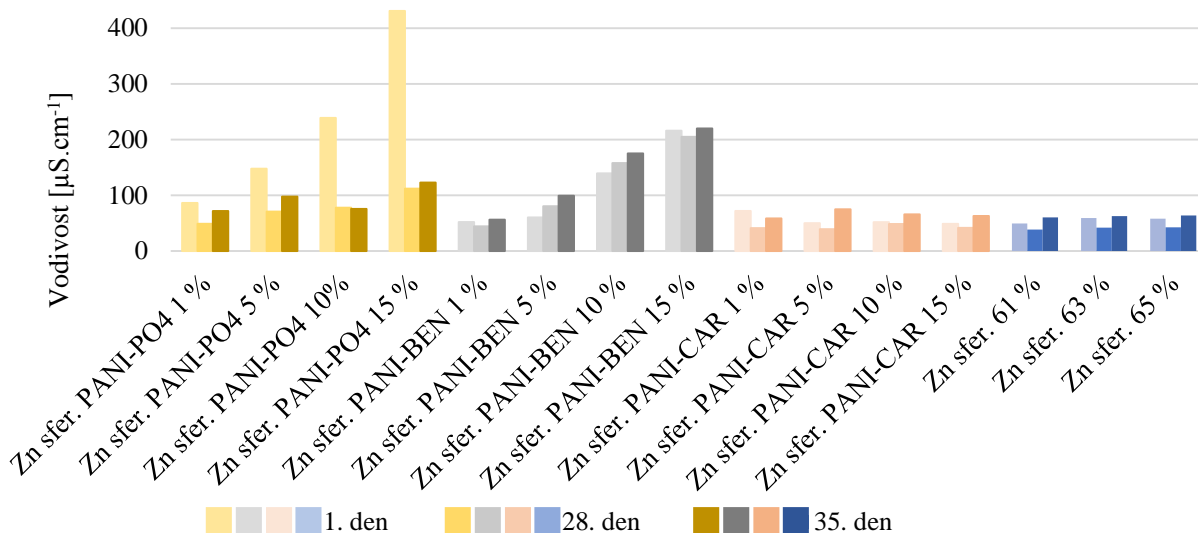
U standardních volných filmů se sférickým zinkem došlo první den k růstu pH do hodnoty OKP=KOKP a na KOKP hodnota pH mírně klesla na hodnotu 8,00. V průběhu 28 dní došlo k poklesu pH a 28 den byla naměřena stejná závislost jako první den. Po 35 dnech došlo opět ke snížení pH pod 7. U standardních filmů s lamelárním zinkem došlo první den k poklesu do hodnoty OKP=KOKP a nad KOKP hodnota pH opět mírně vzrostla. Po 28 dnech došlo k navýšení pH se stejnou závislostí jako den první. Také došlo po 35 dnech k poklesu pH pod hodnotu 7.

Nejvyšší hodnota pH po 28 dnech byla naměřena u standardu s lamelárním zinkem při OKP=KOKP (8,58) a naopak nejnižší hodnota pH byla naměřena u kombinace sférického zinku s PANI-BEN při OKP 15 % (7,25). Po 35 dnech s měřeními plíšky v roztoku byl téměř u všech vzorků naměřen pokles pH pod hodnotu 7.

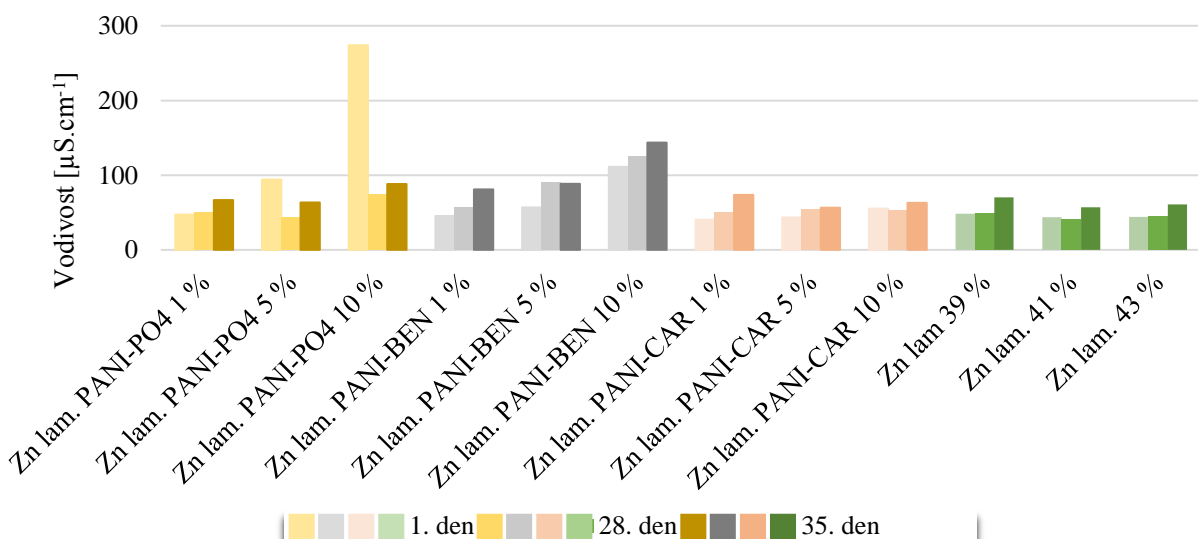
#### **6.2.4 Diskuze k vyhodnocení měrné elektrické vodivosti vodných suspenzí volných filmů**

Byly připraveny 10 % suspenze všech volných filmů v redestilované vodě, u kterých byla měřena vodivost po dobu 35 dní. Po 28 dnech byly suspenze přefiltrovány a do nich byly vloženy plíšky, u kterých byly po 7 dnech stanoveny korozní úbytky. Pro srovnání byla měřena vodivost i u redestilované vody.

U lamelárního zinku s PANI-PO<sub>4</sub> vodivost s rostoucím OKP rostla (z hodnoty 47,2 na 274,0  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). U OKP 1 % došlo po 28 dnech ke zvýšení vodivosti (ze 47,2 na 49,7  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Naopak tomu bylo u povlaků při OKP 5 a 10 %, u kterých došlo časem k poklesu vodivosti, nejvyšší pokles byl u povlaku při OKP 10 % (z 274,0 na 74,3  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Po dalších 7 dnech s plíšky došlo u všech vzorků ke vzrůstu vodivosti zhruba o 20  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .



Graf 5: měření vodivosti volných filmů se sférickým zinkem v čase.



Graf 6: měření vodivosti volných filmů s lamelárním zinkem v čase.

U sférického zinku s PANI-PO<sub>4</sub> došlo také s rostoucím OKP první den ke vzrůstu vodivosti (z 86,3 na 431,0  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). U všech těchto povlaků došlo po 28 dnech k poklesu vodivosti a 28 den s rostoucím OKP rostla vodivost (ze 48,9 na 112,0  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Po dalších 7 dnech s plíškou došlo u všech povlaků kromě povlaku při OKP 10 % ke zvýšení vodivosti. Při OKP 10 % vodivost mírně klesla (ze 77,8 na 75,6  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ).

U lamelárního zinku s PANI-BEN s rostoucím OKP první den rostla vodivost (ze 45,3 na 111,1  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) a růst pokračoval celých 28 dní od měření, kde vodivost s rostoucím OKP rostla (z 56,3 na 124,9  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). U povlaku s OKP 5 % vodivost 35 den klesla (z 89,8 na 88,4  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) u OKP 1 a 10 % vodivost vzrostla o necelých 30  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . U sférického zinku

s PANI-BEN byla naměřena stejná závislost, vodivost první den s rostoucím OKP rostla (z 52,0 na 216,0  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), u OKP 1 a 15 % došlo k poklesu vodivosti po 28 dnech, a naopak u OKP 5 a 10 % došlo ke vzrůstu pH po 28 dnech. Po 35 dnech došlo k nárůstu vodivosti zhruba o 20  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

U lamelárního zinku s PANI-CAR byl naměřen mírný nárůst vodivosti s rostoucím OKP první den (ze 40,4 na 55,2  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). U OKP 1 a 5 % vodivost 28 dní rostla, ale u OKP 10 % vodivost po 28 dnech klesla (z 55,2 na 53,3  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Po 35 dnech byl opět u všech vzorků naměřen nárůst vodivosti. U sférického zinku s PANI-CAR byl první den zaznamenán pokles vodivosti s rostoucím OKP (ze 71,9 na 48,8  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) a u všech těchto povlaků byla naměřena nižší vodivost po 28 dnech. Po dalších 7 dnech tedy 35 den byl zaznamenán opět nárůst vodivosti u všech vzorků zhruba o 20  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

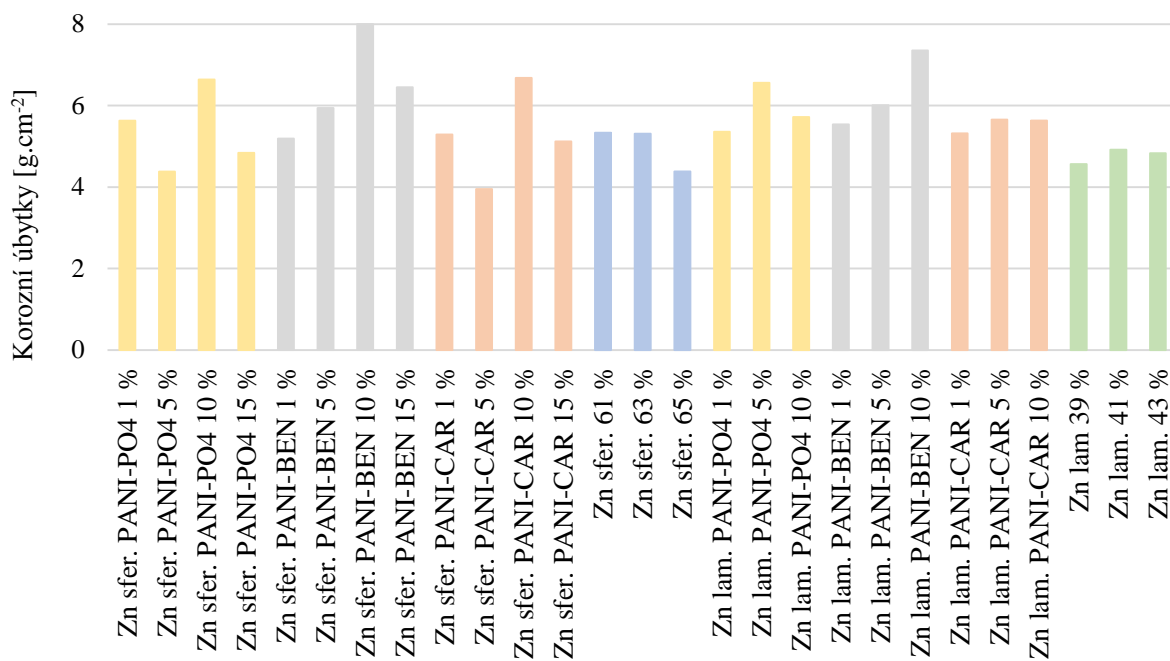
U standardních povlaků s lamelárním zinkem se vodivost první den do OKP=KOKP mírně snižovala (ze 48,4 na 43,6  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) a nad KOKP vzrostla (44,1  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Při OKP 39 % vodivost po 28 dnech mírně vzrostla (ze 48,4 na 49,5  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), při OKP 41 % vodivost klesla (ze 43,6 na 40,8  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) a při OKP 43 % vodivost po 28 dnech vzrostla (ze 44,1 na 44,9  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Po dalších 7 dnech, kdy byli v roztoku i plíšky vodivost opět vzrostla. U standardních povlaků se sférickým zinkem opět vodivost první den do OKP=KOKP rostla (ze 49,3 na 59,5  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) a nad KOKP vodivost klesla na hodnotu 57,9  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Po 28 dnech vodivost u všech vzorků klesla a po přidání plíšků a 7 dnech vodivost u všech vzrostla zhruba na 60  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

První den měření dosáhl nejvyšší vodivosti výluh se sférickým zinkem a PANI- $\text{PO}_4$  při OKP 15 % (431,0  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). První den měření měl i samotný pigment PANI- $\text{PO}_4$  nejvyšší vodivost (24 000  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Po 28 dnech měl nejvyšší hodnotu vodivosti organický povlak se sférickým zinkem a PANI-BEN (205,0  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), který měl i jako pigment po 28 dnech nejvyšší vodivost (40 200  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Naopak nejnižší vodivost po 28 dnech měl standardní sférický zinek pod hodnotou KOKP (38,9  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Po přidání plíšků a změření vodivosti po 7 dnech došlo téměř u všech vzorků ke zvýšení vodivosti zhruba o 20  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

### **6.2.5 Diskuze k vyhodnocení korozních úbytků volných filmů**

Vodné výluhy organických povlaků byly 28 den přefiltrovány a do nich byly vloženy zvážené a změřené plíšky, které v roztoku byly 7 dní. Po těchto 7 dnech bylo změřeno pH a

vodivost a plíšky byly zváženy, poté byly vypočteny korozní úbytky pro jednotlivé volné filmy, které jsou vidět v grafu číslo 7.



Graf 7: měření korozních úbytků po 7 dnech ve vyluzích volných filmů.

Korozní úbytky u volných filmů se sférickým zinkem a PANI-PO<sub>4</sub> byly nejnižší při OKP 5 % (4,38 g.cm<sup>-2</sup>) a nejvyšší při OKP 10 % (6,64 g.cm<sup>-2</sup>). U lamelárního zinku s PANI-PO<sub>4</sub> byl korozní úbytek nejnižší při OKP 1 % (5,36 g.cm<sup>-2</sup>) a nejvyšší při OKP 5 % (6,56 g.cm<sup>-2</sup>) u kterého byla naměřena nejnižší vodivost (63,4 μS.cm<sup>-1</sup>).

U lamelárního zinku s PANI-BEN hodnota korozních úbytků s rostoucím OKP rostla (z 5,54 na 7,35 g.cm<sup>-2</sup>). U sférického zinku s PANI-BEN do OKP 10 % hodnota korozních úbytků rostla (z 5,19 na 8,00 g.cm<sup>-2</sup>) a při OKP 15 % klesla na hodnotu 6,45 g.cm<sup>-2</sup>. U lamelárního zinku s PANI-CAR hodnota k OKP 5 % stoupala (z 5,31 na 5,66 g.cm<sup>-2</sup>) a k OKP 10 % mírně klesla na hodnotu 5,63 g.cm<sup>-2</sup>. U sférického zinku s PANI-CAR byla naměřena nejnižší hodnota korozních úbytků při OKP 5 % (3,95 g.cm<sup>-2</sup>) a naopak nejvyšší při OKP 10 % (6,68 g.cm<sup>-2</sup>).

U standardů s lamelárním zinkem byla nejvyšší hodnota korozních úbytků naměřena při OKP=KOKP (4,92 g.cm<sup>-2</sup>) a o něco menší byla naměřena nad KOKP (4,83 g.cm<sup>-2</sup>). Nejnižší byla při OKP 39 % (4,56 g.cm<sup>-2</sup>). U standardů se sférickým zinkem s rostoucím OKP klesala i hodnota korozních úbytků (z 5,33 na 4,38 g.cm<sup>-2</sup>).



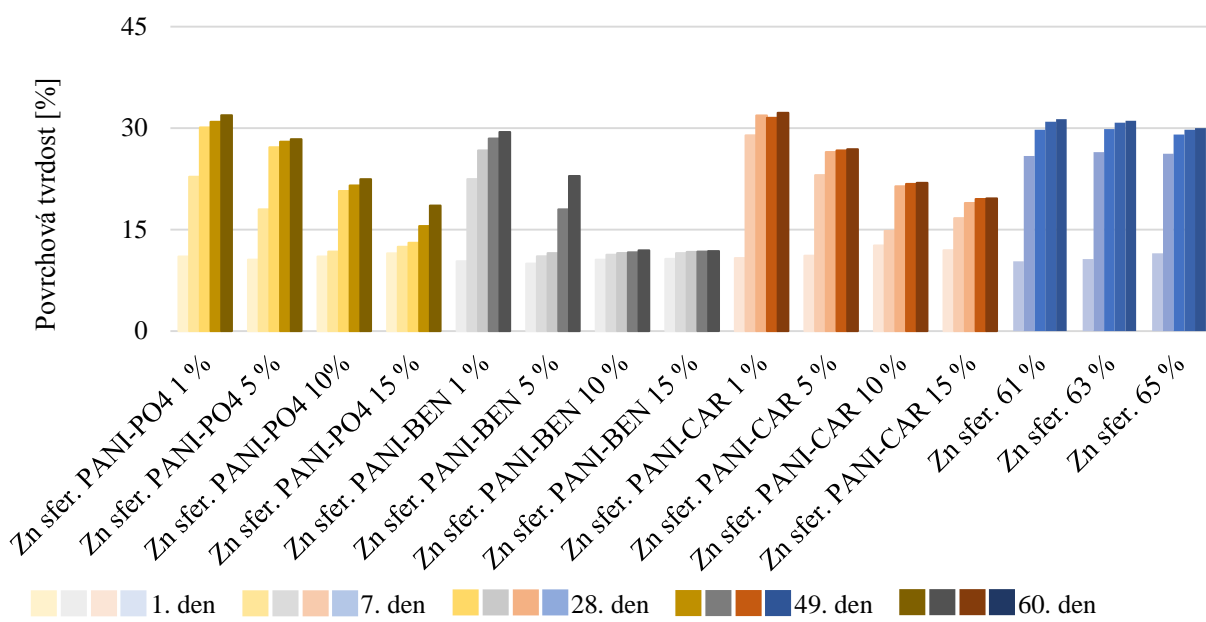
## **Závěry z výsledků při stanovení pH, měrná elektrická vodivosti a korozních úbytků volných filmů**

- U všech organických povlaků pH kleslo po přidání plíšků, téměř u všech pod hodnotu pH 7.
- U kombinace PANI-PO<sub>4</sub> a PANI-BEN se sférickým zinkem bylo dosaženo vyšší vodivosti než s kombinací s lamelárním zinkem.
- Nejnižší hodnoty korozních úbytků bylo dosaženo u organického povlaku se sférickým zinkem a PANI-CAR při OKP 5 % (3,95 g.cm<sup>-2</sup>). Samotný pigment PANI-CAR dosáhl nejnižší hodnoty korozních úbytků. Dále u sférického zinku s PANI-PO<sub>4</sub> při OKP 5 % (4,38 g.cm<sup>-2</sup>).
- Nejvyšší hodnoty korozních úbytků byly naměřeny v kombinaci lamelárního zinku s PANI-BEN při OKP 10 % (7,35 g.cm<sup>-2</sup>) a v kombinaci sférického zinku s PANI-BEN při OKP 10 % (8,00 g.cm<sup>-2</sup>). Samotný pigment PANI-BEN také dosahoval nejvyšších hodnot korozních úbytků a po 28 dnech vykazoval vysokou vodivost (157,9 μS.cm<sup>-1</sup>), to znamená, že je v roztoku rychlejší pohyb iontů, který urychluje vznik korozních zplodin.

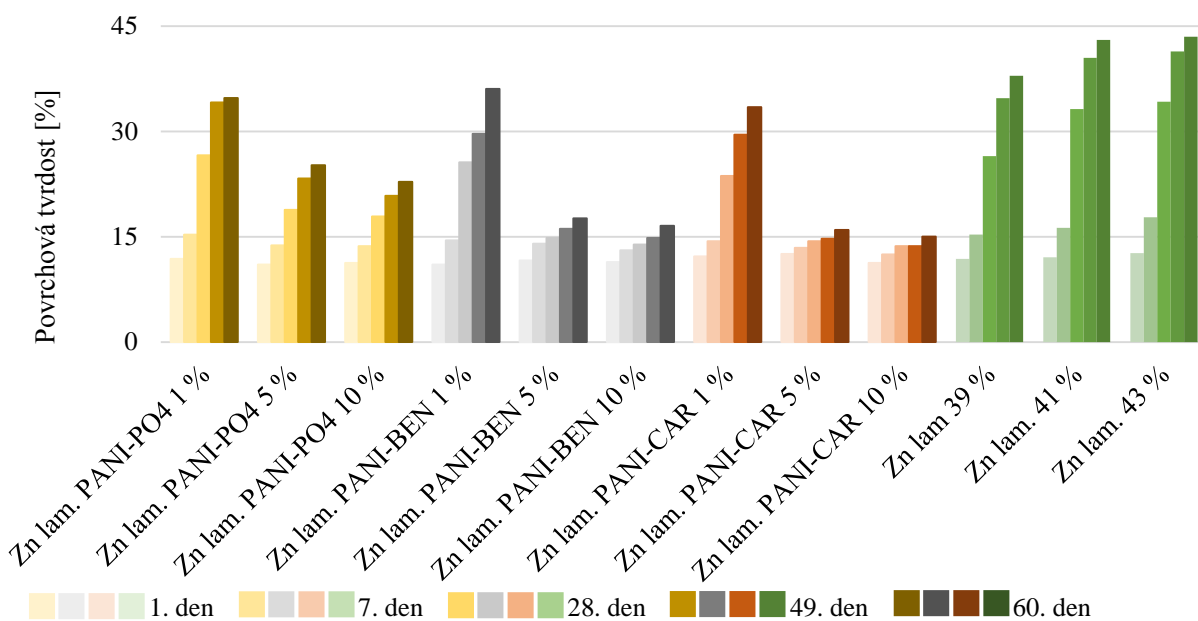
### **6.3 Diskuze k povrchové tvrdosti organických povlaků**

Tvrdot byla měřena na skleněných panelech pokrytých organickým povlakem. Povrchová tvrdost byla měřena 1. den po nanesení organického povlaku, dále pak po 7, 14, 28, 49 a 60 dnech po nanesení. Tvrdot byla měřena kyvadlovým přístrojem typu Persoz a výsledné hodnoty byly přepočítány ke skleněnému standardu, který má tvrdost 100 %.

Změny povrchové tvrdosti organických povlaků v závislosti na čase jsou uvedeny v grafech 8 a 9. V závislosti na OKP bylo pozorováno, že s rostoucím OKP PANI klesá povrchová tvrdost organických povlaků. Klesající tvrdost organických povlaků je způsobena přidávkem vodivých polymerů, které snižují rychlost zasychání.



Graf 8: časová závislost tvrdosti organických povlaků pigmentovaných sférickým zinkem.



Graf 9: časová závislost tvrdosti organických povlaků pigmentovaných lamelárním zinkem.

Dále je zřejmý vliv tvaru částic zinku. U organických povlaků se zinkem lamelárním byla naměřena vyšší tvrdost na začátku i na konci (po 60. dnech 37,94 – 43,50 %) než u standardních povlaků se zinkem sférickým (po 60. dnech 30,02 – 31,32 %). Znamená to, že lamelární tvar částic méně tlumí kmity kyvadla a zvyšuje tak povrchovou tvrdost. Tato skutečnost je vyvážena přidavkem vodivých polymerů, které v kombinaci se zinkem zvyšují

vláčnost a tím snižují tvrdost organických povlaků oproti uvedeným standardům obsahující pouze zinek lamelární a se zinkem sférickým. U standardů se zinkem sférickým byl naměřen prudký nárůst tvrdosti mezi 1. a 7. dnem měření, a to v průměru o 15 %. U standardů s lamelárním zinkem rostla povrchová tvrdost rovnoměrněji.

### **Závěry z výsledků relativní povrchové tvrdosti**

- Povrchová tvrdost s časem u všech organických povlaků rostla. To je způsobeno síťovacími reakcemi v pojivu.
- Nejnižší tvrdost byla naměřena po 60 dnech měření u organických povlaků se zinkem sférickým a PANI-BEN při OKP = 10 % (tvrdost 11,94 %) a při OKP = 15 % (tvrdost 11,82 %).
- Nejvyšší tvrdost byla naměřena u všech třech standardů se zinkem lamelárním, kde se zvyšujícím se OKP tvrdost rostla a nad KOKP byla tvrdost nejvyšší (tvrdost 37–44 %).

## **6.4 Diskuze k výsledkům mechanických zkoušek**

### **6.4.1 Diskuze k výsledkům fyzikálně – mechanických zkoušek na ocelových panelech**

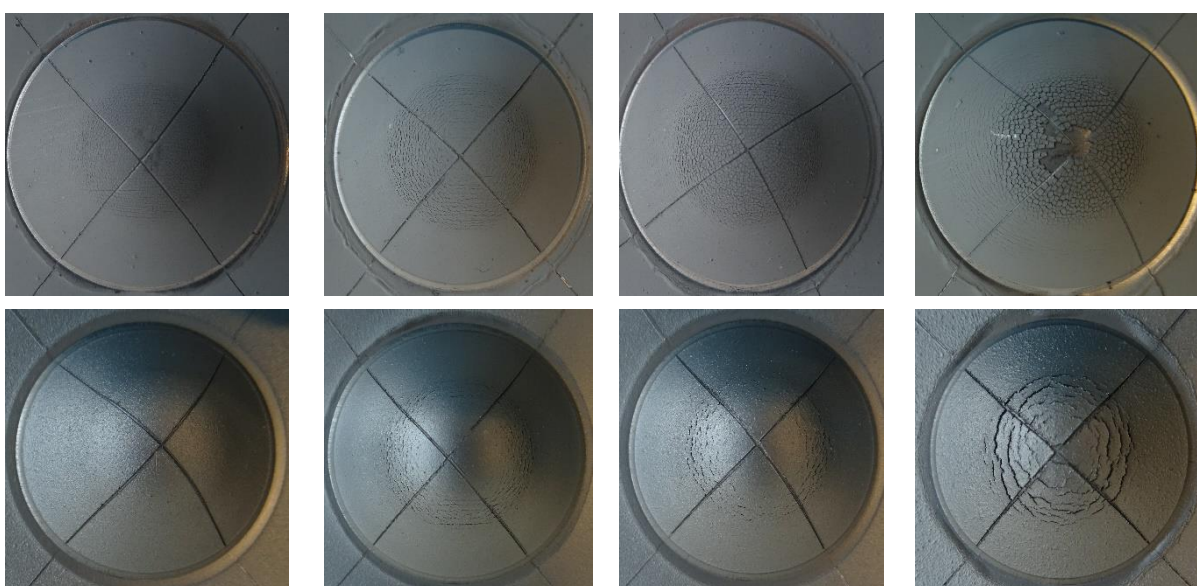
Mechanické zkoušky na ocelových panelech byly prováděny na povlacích s tloušťkou  $100 \pm 10 \mu\text{m}$ . Byla zhotovena mřížka  $5 \times 1 \text{ mm}$  na test přilnavosti, dále bylo provedeno hloubení, před kterým se na organickém povlaku vytvořil křížový řez. Dále úder z rubu, na povlaku byla vytvořena mřížka nožem  $5 \times 2 \text{ mm}$  z výšky 100, 60 a 20 cm, a nakonec byl proveden ohyb přes trn o průměru 5 a 2 mm.

U lamelárního zinku s PANI-PO<sub>4</sub> byla přilnavost stupně 0. Při hloubení nedošlo u žádného z OKP k porušení povlaku až k podkladu pouze se objevilo popraskání v povlaku, které se s rostoucím OKP snižovalo. Při zkoušce úderem ze 100 cm výšky došlo vždy k porušení až na ocelový podklad. U výšky 60 cm u OKP 1 a 5 % došlo také k porušení povlaku k podkladu, ale u OKP 10 % došlo pouze k mírnému popraskání povlaku. Při ohybu došlo k popraskání až k podkladu při OKP 1 a 5 % přes trn o průměru 2 mm. U OKP 10 % nedošlo k žádnému porušení organického povlaku.

U sférického zinku s PANI-PO<sub>4</sub> také nedošlo ke snížení přilnavosti při mřížkové zkoušce. Hloubení u těchto vzorků dosahovalo hodnoty větší jak 10 mm, ale popraskání povlaku bylo větší než v případě kombinace lamelárního zinku s PANI-PO<sub>4</sub>. U OKP 5–15 %

byl stupeň popraskání MD. Kombinace se sférickým zinkem a PANI-PO<sub>4</sub> vykazovala vyšší odolnost než lamelární zinek při zkoušce úderem, protože se zde neobjevilo popraskání až k podkladu, ale pouze popraskání povlaku (MD). Při OKP 1 a 5 % došlo při ohybu k popraskání k podkladu přes trn 2 mm, nad toto OKP k popraskání k podkladu nedošlo.

U lamelárního zinku s PANI-BEN nedošlo ke zhoršení přilnavosti, přilnavost byla stupeň 0. Při hloubení nedošlo do 10 mm k žádnému porušení, dokonce u OKP 5 a 10 % se neobjevily ani praskliny v povlaku. Při úderu došlo při 100 a 60 cm výšce k porušení až k podkladu. U výšky 20 cm byly zřetelné praskliny pouze u povlaku při OKP 1 %. U všech



Obrázek 23: hodnocení popraskání povlaku, nahoře zinek sférický, dole zinek lamelární. Zleva doprava se zhoršuje stupeň popraskání z F přes M, MD až do stupně D, kdy došlo k poškození organického povlaku k jeho podkladu.

třech povlaků došlo při ohybu přes trn 2 mm k porušení až k podkladu.

U sférického zinku s PANI-BEN byla pouze při OKP 1 % přilnavost stupeň 0, nad toto OKP byla stupeň 1. Při hloubení došlo se zvyšujícím se OKP ke zmírnění prasklin tvořících se v povlaku (z MD na F). Při OKP 1 % nedošlo k porušení k podkladu a mřížka zůstala jako stupeň 0 s mírným popraskáním (M). Při OKP 5 % došlo ke zhoršení mřížky na stupeň 1 a ke zvýšení popraskání (MD). Při OKP 10 a 15 % došlo při zkoušce úderem k rozrušení povlaku až na podklad z výšky 100 a 60 cm. U sférického zinku s PANI-BEN u všech OKP nedošlo k porušení povlaku ani při ohybu přes trn 2 mm.

Lamelární zinek s PANI-CAR při OKP 1 % dosahoval přilnavosti stupně 0 a při OKP 5 a 10 % se přilnavost zhoršila na stupeň 1. Při Hloubení došlo při OKP 5 a 10 % k porušení

povlaku až k ocelovému podkladu, které bylo při OKP 10 % nejnižší (7,81 mm). U úderu došlo při 100 i 60 cm u těchto OKP k porušení až k podkladu. Při OKP 5 a 10 % došlo k porušení už při ohybu přes trn 5 mm. Sférický zinek s PANI-CAR měl od OKP 5 % stupeň přilnavosti 1. Při hloubení bylo zřetelné pouze popraskání, které se se zvyšujícím OKP snižovalo (z MD na M). Při OKP do 10 % už při výšce 60 cm nedošlo k porušení k ocelovému podkladu. U OKP 15 % nedošlo ani při výšce 100 cm k porušení až k podkladu a při výšce 20 cm nebylo zřetelné žádné poškození u žádného OKP. U těchto vzorků kromě OKP 1 % došlo k porušení k podkladu při ohybu přes trn 2 mm.

U standardních povlaků s lamelárním zinkem byla přilnavost stupeň 0, která se nad hodnotou KOKP zhoršila na stupeň 1. Nad KOKP se snížila i odolnost proti hloubení (9,71 mm). U těchto standardů bylo zřetelné porušení k podkladu při výšce 100 i 60 cm, při výšce 20 cm bylo zřetelné mírné popraskání. Nad hodnotou KOKP byl povlak porušen už při ohybu přes trn 5 mm. U standardních povlaků se sférickým zinkem byl stupeň přilnavosti 0. Nad KOKP došlo ke snížení odolnosti proti hloubení (7,51 mm). U povlaku při OKP 61 % nedošlo ani při výšce 100 cm k porušení povlaku, u vyšších OKP došlo k porušení až na podklad při výšce 100 i 60 cm. U těchto povlaků bylo zřejmé porušení k podkladu po ohybu přes trn 2 mm.

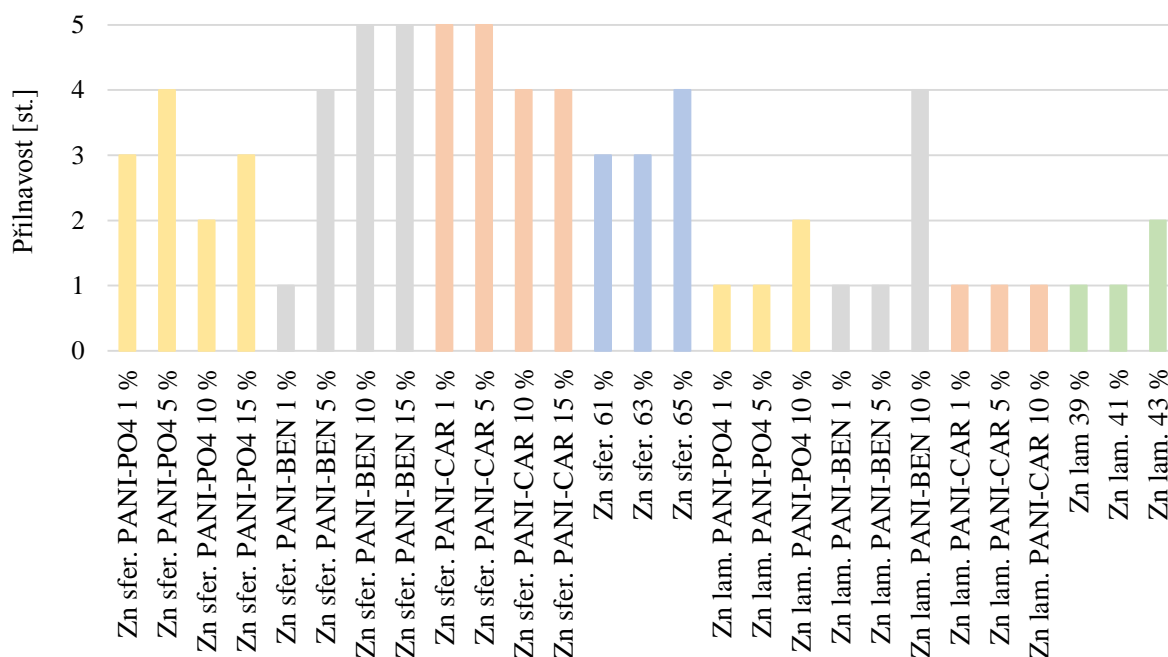
### **Závěry z výsledků fyzikálně – mechanických zkoušek na ocelových panelech**

- Snížení přilnavosti bylo zaznamenáno hlavně u povlaků s lamelárním i sférickým zinkem s PANI-CAR, kde od OKP 5 % byl stupeň přilnavosti 1.
- Nejnižší odolnost proti hloubení vykazovaly povlaky s lamelárním zinkem a PANI-CAR při OKP 5 a 10 % (9,18 a 7,81 mm) a dále u standardních povlaků s lamelárním i sférickým zinkem nad hodnotou KOKP.
- Nejvyšší odolnost proti úderu ze 100 cm byla zjištěna u povlaků se sférickým zinkem a PANI-PO<sub>4</sub>.
- Při ohybu přes trn 5 mm byly porušeny k podkladu povlaky s lamelárním zinkem a PANI-CAR při OKP 5 a 10 % a standardní lamelární povlak nad hodnotou KOKP.
- Při ohybu přes trn 2 mm nebylo poškození u povlaků se sférickým zinkem a PANI-PO<sub>4</sub> při OKP 10 a 15 % a u povlaků se sférickým zinkem a PANI-BEN při všech OKP.

## 6.4.2 Diskuze k výsledkům fyzikálně – mechanických zkoušek na skleněných panelech

Na skleněných panelech s tloušťkou organických povlaků  $50 \pm 10 \mu\text{m}$  byla provedena zkouška přilnavosti mřížkovou metodou nožem  $5 \times 1 \text{ mm}$ , Buchholzova vrypová zkouška od prvního do 60 dne od začátku měření, vždy po 7 dnech. Stejně tak byl měřen lesk a dělán MEK test.

U lamelárního zinku s PANI-PO<sub>4</sub> byla přilnavost při OKP 1 a 5 % stupeň 1 a při OKP 10 % stupeň 2. U sférického zinku s PANI-PO<sub>4</sub> byla nejvyšší přilnavost při OKP 10 % (stupeň 2) a nejnižší při OKP 5 % (stupeň 4). U lamelárního zinku s PANI-BEN došlo ke zhoršení přilnavosti při OKP 10 % (stupeň 4), pod OKP 10 % byla přilnavost stupeň 1. U sférického zinku s PANI-BEN byla nejvyšší přilnavost při OKP 1 % (stupeň 1) a nejnižší při OKP 10 a 15 % (stupeň 5). U lamelárního zinku s PANI-CAR byla u všech OKP přilnavost stupeň 1. U sférického s PANI-CAR byla při OKP 1 a 5 % stupeň 5 a u dalších OKP vzrostla na stupeň 4. U standardů došlo nad KOKP vždy ke zhoršení přilnavosti o jeden stupeň.



Graf 10: srovnání přilnavosti u všech organických povlaků při zkoušce na skleněných panelech.

U Buchholzovy vrypové zkoušky s lamelárním zinkem a PANI-PO<sub>4</sub> došlo až 60. den ke snížení vláčnosti, která s rostoucím OKP rostla, při OKP 10 % byla hodnota rovna 20 mm. U sférického zinku s PANI-PO<sub>4</sub> došlo k tomuto snížení už 28. den. Nejnižší hodnota byla naměřena při OKP 1 % (12 mm) a nejvyšší při OKP 15 % (16 mm). U lamelárního zinku

s PANI-BEN došlo jenom při OKP 1 % 60. den ke snížení vláčnosti na hodnotu 20 mm. U sférického s PANI-BEN při OKP 1 % došlo ke snížení už 28. den (15 mm) a u OKP 5 % až den 60. (19 mm). U lamelárního zinku s PANI-CAR došlo 60. den ke snížení vláčnosti u OKP 1 % (18 mm). U sférického zinku s PANI-CAR už 28. den byl zaznamenán pokles vláčnosti, který s rostoucím OKP klesal. U standardních organických povlaků se sférickým i lamelárním zinkem došlo ke snížení vláčnosti už 28. den a u lamelárního zinku vláčnost s rostoucím OKP klesala a nad hodnotou KOKP byla nejnižší, to je způsobeno nižším obsahem pojiva v systému.

Hodnoty lesku se po dobu 60 dní téměř neměnily, proto víme, že nedocházelo ke změnám nebo degradačním procesům v nátěru. Hodnoty lesku při 80° jsou velice nízké, to značí, že materiál je matný. U všech měřených organických povlaků kombinovaných s některý druhem polyanilinu hodnota lesku s rostoucím OKP klesala. Přídavkem PANI se zvyšuje matnost organického povlaku. Samotné standardní povlaky dosahovaly vyšší hodnoty lesku než povlaky pigmentované PANI, a proto se nejvíce přibližovaly hodnotám při OKP<sub>PANI</sub> 1 %. Nad hodnotou KOKP u standardních povlaků klesla hodnota lesku.

Zkouškou MEK byl zjišťován stupeň vytvrzení organického povlaku. U všech organických povlaků se s časem prodlužoval čas oděru na podklad. Při porovnání lamelárních a sférických organických povlaků dosahovaly organické povlaky s lamelárním zinkem vyššího stupně vytvrzení po 60 dnech. Nejvyšší rozdíl byl zaznamenán u povlaků s lamelárním zinkem a PANI-CAR, kde hodnota při OKP 10 % po 60 dnech byla 233 sekund, oproti tomu u sférického zinku s PANI-CAR při OKP 10 % to bylo pouhých 37 sekund, než se povlak odřel na podkladový skleněný panel.

### **Závěry z mechanických zkoušek na skleněných panelech**

- Kombinace s lamelárním zinkem dosahovaly nižšího stupně přilnavosti oproti kombinacím se sférickým zinkem.
- To potvrzuje fakt, že u kombinací se sférickým zinkem docházelo dříve ke snížení vláčnosti organických povlaků.
- Hodnota lesku ukazuje, že povlaky jsou matné a s rostoucím OKP<sub>PANI</sub> hodnota lesku při 80° klesala.
- Stupeň vytvrzení byl vyšší u povlaků s lamelárním zinkem.

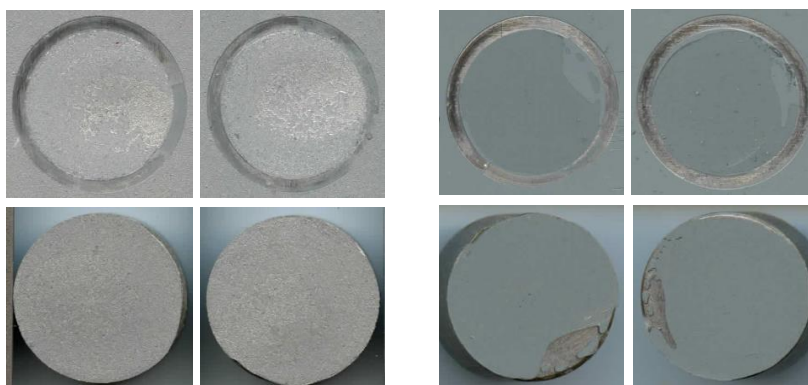
### **6.5 Diskuze k výsledkům odtrhové zkoušky**

Odrhová zkouška byla provedena na ocelových panelech s organickým povlakem po dosažení maximální tvrdosti organických povlaků, která se již s časem neměnila. Poté byla zopakována na organických povlacích, které byly vystaveny cyklickým korozním testům. Byly použity terče o průměru 20 mm, které byly nalepeny epoxidovým dvousložkovým lepidlem na organický povlak a následně byla provedena zkouška odtrhovým přístrojem. Výsledné hodnoty odtrhové síly byly přepočítány na hodnoty odtrhové pevnosti.

U organických povlaků, které byly ponechány na vzduchu zaschnout se objevily pouze dva typy lomů, a to lom kohezní ve vrstvě nátěru a lom adhezní mezi organickým povlakem a lepidlem. To ukazuje na dobrou přilnavost těchto organických povlaků k ocelovému podkladu. U organických povlaků pigmentovanými všemi druhy PANI byl kohezní lom vždy větší než 86 %, zbytek byl lom adhezní mezi lepidlem a nátěrem. U standardních nátěrů se sférickým zinkem byl kohezní lom naměřen při KOKP a nad KOKP okolo 82 %.

U standardních organických povlaků se zvyšujícím se OKP odtrhová pevnost klesala a nad hodnotou KOKP byla pevnost nejnižší v důsledku pře pigmentování systému (lamelární zinek 43 %  $7,3 \cdot 10^{-1}$  MPa a zinek sférický 65 %  $7,8 \cdot 10^{-1}$  MPa). Přidáním vodivých polymerů byla odtrhová pevnost navýšena, a tím byla zvýšena přilnavost a pružnost těchto organických povlaků.

Jako organický povlak s největší přilnavostí byl stanoven organický povlak s lamelárním zinkem při OKP PANI-PO<sub>4</sub> 5 % ( $13,2 \cdot 10^{-1}$  MPa). Kohezní lom v nátěru byl 100 %. Dalším velice odolným povlakem byl lamelární zinek při OKP PANI-PO<sub>4</sub> 10 % ( $12,7 \cdot 10^{-1}$  MPa). U organických povlaků se zinkem sférickým s PANI-PO<sub>4</sub> byly naměřeny hodnoty kolem  $10 \text{ MPa} \cdot 10^{-1}$ .

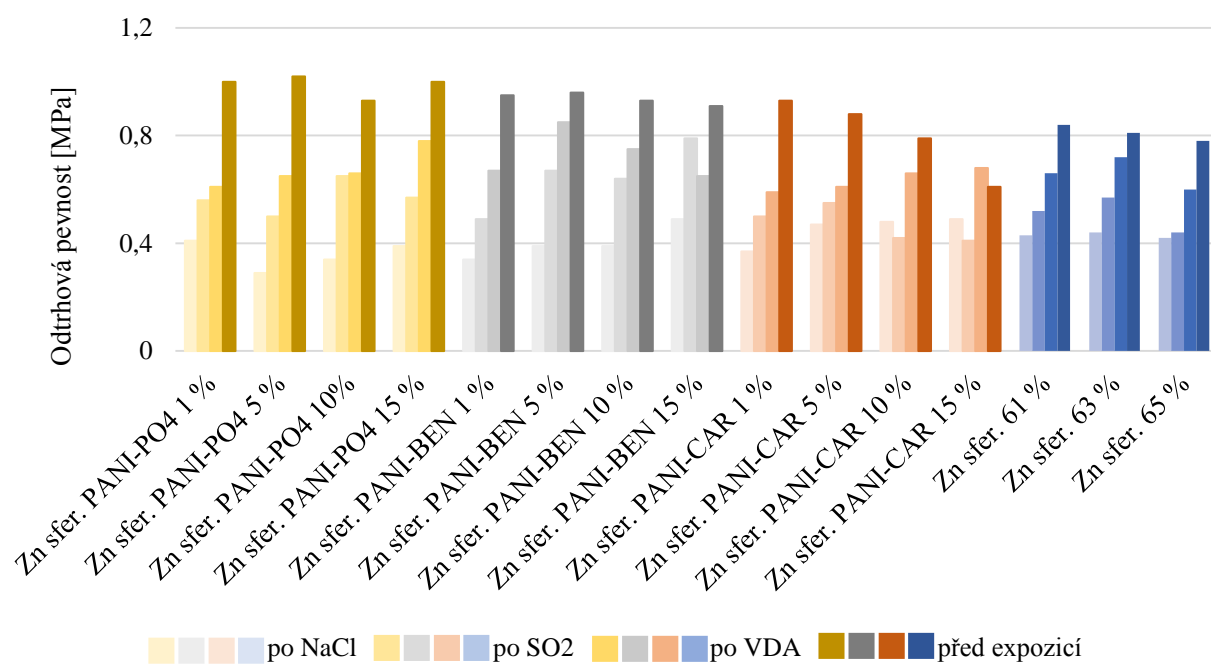


Obrázek 24: vlevo organický povlak s nejlepším výsledkem odtrhové pevnosti: lamelární zinek při OKP PANI-PO<sub>4</sub> 5 %, vpravo povlak se sférickým zinkem a PANI-PO<sub>4</sub> při OKP 10 %.

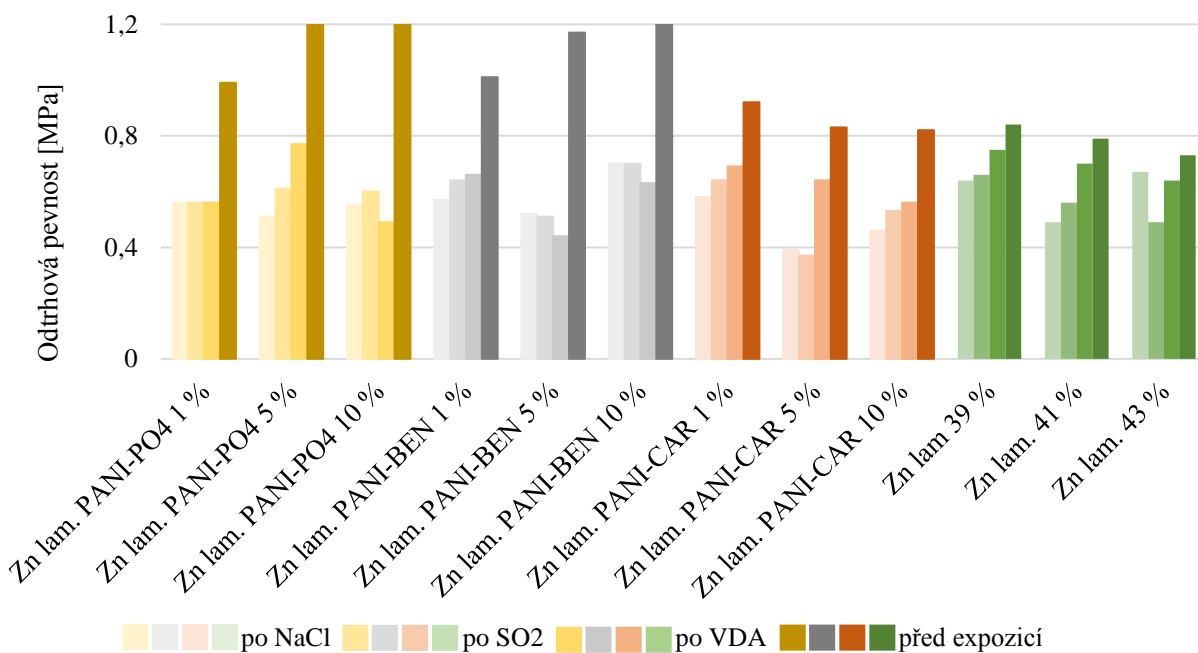


U organických povlaků kombinovaných s PANI-BEN je opět zřetelné zlepšení přílnavosti s použitím lamelárního zinku a také to, že se zvyšujícím se OKP roste odtrhová pevnost daných organických povlaků. Povlaky s lamelárním zinkem dosahovaly hodnot s rostoucím OKP ( $10,1$  až  $12,3 \cdot 10^{-1}$  MPa) a oblast kohezního lomů také rostla se zvyšujícím se OKP. U povlaků se sférickým zinkem se hodnota odtrhu pohybovala v rozmezí od  $9,1$  do  $9,6 \cdot 10^{-1}$  MPa a oblast kohezního lomu od 94 do 99 %.

U povlaků s PANI-CAR rozdíly mezi použitím zinku se sférickým nebo lamelárním tvarem nebyl veliký, a naopak u obou použitých zinků se zvyšujícím se OKP odtrhová pevnost klesala. U zinku se sférickým tvarem částic pigmentovaným PANI-CAR při OKP 15 % dokonce odtrhová pevnost klesla na hodnotu  $6,1 \cdot 10^{-1}$  MPa, která byla nejmenší naměřená. Srovnání odtrhové pevnosti těchto povlaků a organických povlaků po korozních zkouškách lze pozorovat v grafech 11 a 12.



Graf 11: odtrhová pevnost organických povlaků se zinkem sférickým před expozicí, po expozici v NaCl, SO<sub>2</sub> a v komoře VDA.



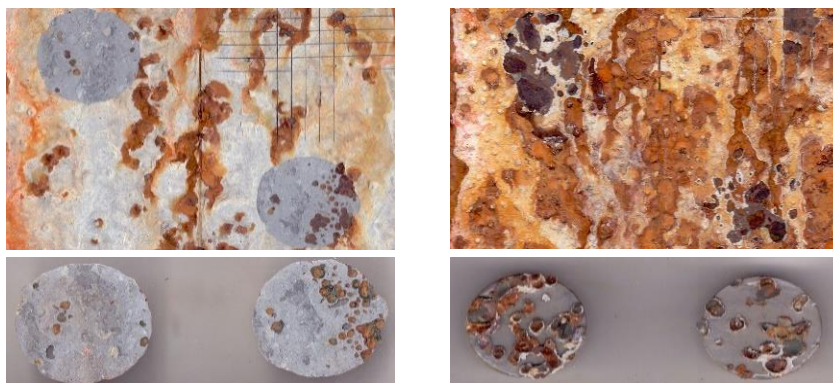
Graf 12: odtrhová pevnost organických povlaků se zinkem sférickým před expozicí, po expozici v NaCl, SO<sub>2</sub> a v komoře VDA.

### Závěry z výsledků odtrhové pevnosti organických povlaků

- Neobjevil se zde adhezní lom mezi podkladem a organickým povlakem, to ukazuje na dobrou přilnavost k ocelovému podkladu.
- Nejvyšší přilnavost k podkladu vykazovaly organické povlaky s lamelárním zinkem a PANI-PO<sub>4</sub> při OKP 5 a 10 % ( $13,2 \cdot 10^{-1}$  a  $12,7 \cdot 10^{-1}$  MPa).
- Nejnižší odtrhovou pevnost vykazovaly organické povlaky se sférickým zinkem a PANI-CAR při OKP 15 % ( $6,1 \cdot 10^{-1}$  MPa) a standardní organický povlak s lamelárním zinkem při OKP 43 % ( $7,3 \cdot 10^{-1}$  MPa).

#### 6.5.1 Odtrh po expozici v solné mlze

U zkoumaných organických povlaků byl proveden odtrh po 768 hodinové expozici v solné mlze. U všech zkoumaných povlaků došlo ke snížení odtrhové pevnosti, to může být způsobeno degradačními procesy v nátěru. U zinku se sférickými částicemi to bylo způsobeno hlavně velkým množstvím vzniklých osmotických puchýřů. Objevil se zde adhezní lom mezi podkladem a nátěrem, který naznačuje snížení přilnavosti k ocelovému podkladu.



Obrázek 25: vlevo organický povlak s nejvyšší odtrhovou pevností: zinek lamelární s PANI-BEN OKP 10 %, vpravo nejnižší výsledek: sférický zinek PANI-PO<sub>4</sub> OKP 5 %.

U povlaků s PANI-BEN byl rozdíl mezi sférickým a lamelárním tvarem částic. U povlaků s lamelárními částicemi nebyl naměřen žádný adhezní lom mezi podkladem a nátěrem a byla zde naměřena i nejvyšší hodnota odtrhové pevnosti, a to hlavně u povlaku se zinkem lamelárním s PANI-BEN OKP 10 % ( $7,0 \cdot 10^{-1}$  MPa). Naproti tomu u povlaků se sférickým tvarem částic byl naměřen adhezní lom mezi podkladem a nátěrem, který se do OKP 10 % zvyšoval a při OKP 15 % prudce klesl ze 75 % na 20 %. Zároveň vzrostla i odtrhová pevnost ze 3,9 na  $4,9 \cdot 10^{-1}$  MPa.

U kombinace s PANI-CAR byly výsledky podobné. V kombinaci se zinkem lamelárním dosahovaly povlaky vyšší pevnosti než povlaky se zinkem sférickým v průměru o  $2 \cdot 10^{-1}$  MPa. U povlaků v kombinaci s PANI-CAR dosáhl nejvyššího výsledku zinek lamelární s PANI-CAR při OKP 1 % (pevnost  $5,8 \cdot 10^{-1}$  MPa, 100 % kohezní lom v nátěru). U povlaků se zinkem sférickým s rostoucím OKP PANI-CAR rostla i odtrhová pevnost z 3,7 na  $4,9 \cdot 10^{-1}$  MPa.

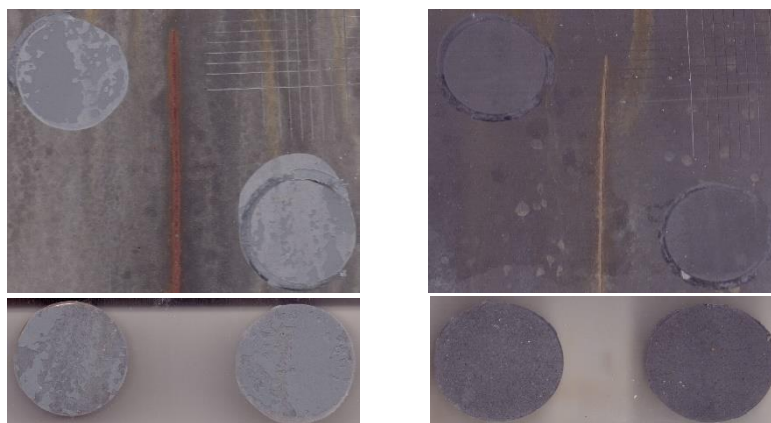
U standardních organických povlaků se sférickým zinkem odtrhová pevnost do hodnoty KOKP rostla (pevnost  $4,3 - 4,4 \cdot 10^{-1}$  MPa) a nad hodnotu KOKP pevnost klesla ( $4,2 \cdot 10^{-1}$  MPa). U těchto standardů se objevil i adhezní lom mezi podkladem a organickým povlakem, který byl největší nad hodnotou KOKP (50 %). U lamelárního zinku se pod hodnotou KOKP objevil adhezní lom mezi lepidlem a povlakem, při KOKP a nad KOKP se objevil pouze kohezní lom v nátěru. Nejnižší hodnota pevnosti byla naměřena při KOKP (pevnost  $4,9 \cdot 10^{-1}$  MPa).

## Závěry z výsledků odtrhové pevnosti po expozici v neutrální solné mlze

- Hlavně u sférického zinku se objevil adhezní lom mezi podkladem a organickým povlakem, který byl způsoben vznikem velkého množství puchýřů.
- Nejvyšší odtrhová pevnost byla naměřena u organických povlaků s lamelárním zinkem a PANI-BEN při OKP 10 % ( $7,0 \cdot 10^{-1}$  MPa) a u standardního organického povlaku s lamelárním zinkem při OKP 43 % ( $6,7 \cdot 10^{-1}$  MPa).
- Nejnižší odtrhová pevnost byla naměřena u organických povlaků se sférickým zinkem s PANI-PO<sub>4</sub> při OKP 5 a 10 % ( $2,9 \cdot 10^{-1}$  a  $3,4 \cdot 10^{-1}$  MPa).

### 6.5.2 Odtrh po expozici v atmosféře SO<sub>2</sub>

U organických povlaků po 1968 hodinové expozici v atmosféře s obsahem oxidu siřičitého byl také proveden odtrh. Stejně jako v předchozím případě došlo ke snížení odtrhové pevnosti po expozici. U všech vzorků kromě kombinace zinku lamelárního a sférického s PANI-BEN při OKP 1 % se objevil 100 % kohezní lom organického povlaku. U těchto dvou byl navíc minimální adhezní lom mezi lepidlem a organickým povlakem (<4 %). Přílnavost k ocelovému podkladu tedy nebyla tolik narušena jako po expozici v solné mlze, kde obsažené chloridy jsou mnohem agresivnějším prostředím. U kombinace lamelárního zinku s PANI-PO<sub>4</sub> byla nejnižší hodnota odtrhové pevnosti naměřena při OKP 1 %. Při OKP 5 a 10 % se hodnota mírně zvýšila ( $6 \cdot 10^{-1}$  MPa). U kombinace se sférickým zinkem a PANI-PO<sub>4</sub> byly naměřeny hodnoty od 5,0 do  $6,5 \cdot 10^{-1}$  MPa. Této nejvyšší hodnoty pevnosti dosáhl organický povlak se sférickým zinkem s PANI-PO<sub>4</sub> při OKP 10 %.



Obrázek 26: vlevo organický povlak s nejvyšší odtrhovou pevností: zinek sférický s PANI-BEN OKP 15 %, vpravo nižší výsledek: sférický zinek s PANI-CAR při OKP 15 %.

V kombinaci s PANI-BEN byly naměřeny nejvyšší hodnoty odtrhové pevnosti, a to konkrétně u kombinace se sférickým zinkem při OKP 15 % ( $7,9 \cdot 10^{-1}$  MPa) a v kombinaci s lamelárním zinkem při OKP 10 % ( $7,0 \cdot 10^{-1}$  MPa). Nejnižší hodnota v kombinaci s PANI-BEN byla naměřena u povlaku se sférickým zinkem při OKP 1 % ( $4,9 \cdot 10^{-1}$  MPa).

U povlaků s PANI-CAR hodnota odtrhové pevnosti se zvyšujícím se OKP klesala. U kombinace s lamelárním zinkem hodnota klesla ze 6,4 na  $5,3 \cdot 10^{-1}$  MPa. U povlaků se sférickým zinkem hodnota pevnosti klesla z 5,0 na  $4,1 \cdot 10^{-1}$  MPa. Z této skupiny dosáhl nejvyšší odtrhové pevnosti zinek lamelární s PANI-CAR při OKP 1 %.

U standardních povlaků s lamelárním zinkem se zvyšujícím se OKP odtrhová pevnost klesala a nad hodnotou KOKP byla nejnižší ( $4,9 \cdot 10^{-1}$  MPa), naopak nejvyšší byla pod hodnotou KOKP ( $6,6 \cdot 10^{-1}$  MPa). U sférického zinku hodnota odtrhové pevnosti do hodnoty KOKP rostla (z 5,2 na  $5,7 \cdot 10^{-1}$  MPa) a nad hodnotou KOKP se snížila ( $4,4 \cdot 10^{-1}$  MPa).

### **Závěry z výsledků odtrhové pevnosti po expozici v atmosféře SO<sub>2</sub>**

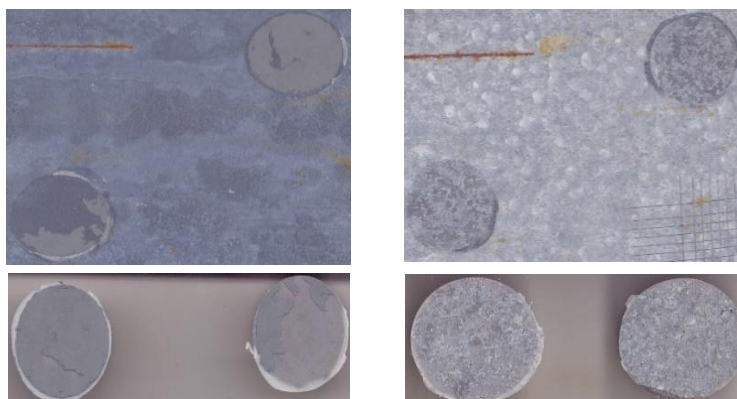
- Ve většině případů se objevil pouze kohezní lom v organickém povlaku.
- Nejvyšší hodnotu odtrhové pevnosti vykazovaly organické povlaky se sférickým zinkem s PANI-BEN při OKP 15 % ( $7,9 \cdot 10^{-1}$  MPa) a standardní povlak s lamelárním zinkem při OKP 39 % ( $6,6 \cdot 10^{-1}$  MPa).
- Nejnižší hodnotu odtrhové pevnosti vykazovaly organické povlaky s lamelárním zinkem s PANI-CAR při OKP 5 % ( $3,7 \cdot 10^{-1}$  MPa) a standardní organický povlak se sférickým zinkem při OKP 65 % ( $4,4 \cdot 10^{-1}$  MPa).

### **6.5.3 Odtrh po expozici v neutrální solné mlze (VDA)**

Vzorky byly vystaveny solné mlze po dobu 1008 hodin a poté byla provedena odtrhová zkouška. Ocelové panely byly vystaveny změnám teplot a chloridovým iontům, které snížili přilnavost mezi podkladem a organickým povlakem, protože ve většině případů se objevil adhezní lom právě mezi podkladem a organickým povlakem.

Z grafů 11 a 12 vyplývá, že odtrhová pevnost byla menší než při odtrhu před expozicí, ale ve většině případů byla větší než po expozicích v neutrální solné mlze a v atmosféře SO<sub>2</sub>. V kombinaci sférického zinku s PANI-PO<sub>4</sub> se zvyšujícím se OKP rostla i odtrhová pevnost a nejvyšší byla při OKP 15 % (z 6,1 do  $7,8 \cdot 10^{-1}$  MPa). Od OKP 5 % se objevil nepatrný adhezní lom mezi ocelovým podkladem a nátěrem. U lamelárního zinku byla nejvyšší

hodnota naměřena při OKP PANI-PO<sub>4</sub> 5 % ( $7,7 \cdot 10^{-1}$  MPa) a nejnižší hodnota odtrhové pevnosti při OKP 10 % ( $4,9 \cdot 10^{-1}$  MPa).



Obrázek 27: vlevo organický povlak s nejvyšší odtrhovou pevností: zinek sférický s PANI-BEN OKP 5 %, vpravo nejnižší výsledek: lamelární zinek s PANI-BEN při OKP 5 %.

U kombinace sférického zinku a PANI-BEN při OKP 5 % byla naměřena nejvyšší hodnota pevnosti ( $8,5 \cdot 10^{-1}$  MPa) a k vyšším OKP tato hodnota klesala. Přesto se u OKP 5 % objevila nejnižší hodnota kohezního lomu (64 %). U lamelárního zinku se u všech OKP objevil adhezní lom mezi podkladem a nátěrem. Nejvyšší hodnota pevnosti byla naměřena u OKP PANI-BEN 1 % ( $6,6 \cdot 10^{-1}$  MPa) a nejnižší hodnota ze všech naměřených se objevila u kombinace lamelárního zinku s PANI-BEN při OKP 5 % ( $4,4 \cdot 10^{-1}$  MPa).

U lamelárního zinku s PANI-CAR s rostoucím OKP klesala odtrhová pevnost (z 6,9 do  $5,6 \cdot 10^{-1}$  MPa) a snižovalo se procento adhezního lomu mezi podkladem a nátěrem, u OKP 10 % byl pouze 100 % kohezní lom v nátěru. U sférického zinku byl přesně opačný proces, protože se pevnost s rostoucím OKP zvyšovala (z 5,9 do  $6,8 \cdot 10^{-1}$  MPa).

U standardních povlaků s lamelárním zinkem byla nejvyšší odtrhová pevnost naměřena pod hodnotou KOKP ( $7,5 \cdot 10^{-1}$  MPa) a nejnižší nad hodnotou KOKP ( $6,4 \cdot 10^{-1}$  MPa). Zároveň se s rostoucím OKP zvyšoval adhezní lom mezi podkladem a nátěrem (z 58 na 94 %). U sférického zinku byla nejvyšší hodnota při KOKP ( $7,2 \cdot 10^{-1}$  MPa) a nejnižší opět nad hodnotou KOKP ( $6,0 \cdot 10^{-1}$  MPa). U těchto standardů se neobjevil adhezní lom mezi podkladem a nátěrem.

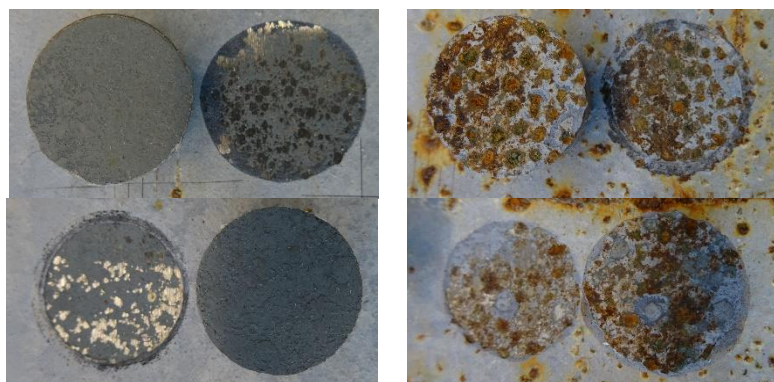


## Závěry z výsledků odtrhové pevnosti po expozici v solné mlze (VDA)

- Odtrhová pevnost byla ve většině případu vyšší než po expozici v neutrální solné mlze a v atmosféře SO<sub>2</sub>, může to být způsobeno menšími korozními změnami po této zkoušce.
- Nejvyšší odtrhová pevnost byla naměřena u organických povlaků se sférickým zinkem a PANI-PO<sub>4</sub> při OKP 15 % ( $7,8 \cdot 10^{-1}$  MPa) a s PANI-BEN při OKP 5 % ( $8,5 \cdot 10^{-1}$  MPa).
- Nejnižší povrchová tvrdost byla naměřena u kombinace lamelárního zinku s pigmenty PANI-PO<sub>4</sub> při OKP 10 % ( $4,9 \cdot 10^{-1}$  MPa) a s PANI-BEN při OKP 5 % ( $4,4 \cdot 10^{-1}$  MPa).

### 6.5.4 Odtrh po expozici v atmosféře solné mlhy (VDA) a (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + NaCl

Organické povlaky byly vystaveny atmosféře solné mlhy (VDA) po dobu 1008 hodinové expozici a následně atmosféře (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + NaCl po dobu 1440 hodin. Následně byla provedena odtrhová zkouška. Především u povlaků se sférickým zinkem se objevoval adhezní lom mezi podkladem a nátěrem a mezi nátěrem a lepidlem.



Obrázek 28: vlevo organický povlak s nejvyšší odtrhovou pevností: sférický zinek s PANI-CAR při OKP 15 %, vpravo povlak s nejnižší: lamelární zinek s PANI-CAR OKP 5 %.

U kombinace lamelárního zinku s PANI-PO<sub>4</sub> byl naměřen nárůst odtrhové pevnosti s rostoucím OKP, při OKP 10 % byla odtrhová pevnost nejvyšší ( $8,1 \cdot 10^{-1}$  MPa). U těchto povlaků se neobjevil adhezní lom mezi ocelovým podkladem a organickým povlakem. U sférického zinku s PANI-PO<sub>4</sub> k OKP 5 % odtrhová pevnost klesala a nad OKP 5 % rostla k nejvyšší hodnotě při OKP 15 % ( $7,4 \cdot 10^{-1}$  MPa). Při OKP 1 % se objevil z 50 % adhezní lom mezi podkladem a organickým povlakem, u vyšších OKP se už neobjevil.

U lamelárního zinku s PANI-BEN opět s rostoucím OKP rostla i odtrhová pevnost do nejvyšší hodnoty při OKP 10 % ( $7,6 \cdot 10^{-1}$  MPa). U žádných z těchto vzorků se neobjevil

adhezní lom mezi ocelovým podkladem a organickým povlakem. U sférického organického povlaku s PANI-BEN byla nejvyšší hodnota odtrhové pevnosti při OKP 5 % ( $7,5 \cdot 10^{-1}$  MPa) a od tohoto OKP odtrhová pevnost klesala k hodnotám pod  $6,5 \cdot 10^{-1}$  MPa. U všech se objevil adhezní lom mezi ocelovým podkladem a organickým povlakem.

Lamelární zinek s PANI-CAR dosahoval nejnižších hodnot odtrhové pevnosti, nejvyšší byla při OKP 1 % ( $5,5 \cdot 10^{-1}$  MPa) a nejnižší při OKP 5 % ( $3,0 \cdot 10^{-1}$  MPa). Naopak se sférickým zinkem s PANI-CAR bylo dosaženo při OKP 10 a 15 % nejvyšších hodnot odtrhové pevnosti ( $8,1 \cdot 10^{-1}$  a  $9,1 \cdot 10^{-1}$  MPa). U těchto dvou vzorků bylo nalezeno pouze malé množství malých puchýřů a nebylo zde ani žádné prokorodování v ploše organického povlaku.

U standardních organických povlaků s lamelárním zinkem k OKP=KOKP odtrhová pevnost rostla a nad hodnotu KOKP klesla na hodnotu  $4,9 \cdot 10^{-1}$  MPa. Při OKP 39 % se jako u jediného standardu neobjevil adhezní lom mezi ocelovým podkladem a organickým povlakem. U standardních povlaků se sférickým zinkem byla nejvyšší hodnota odtrhové pevnosti při OKP=KOKP ( $7,2 \cdot 10^{-1}$  MPa) a nejnižší nad hodnotou KOKP ( $4,9 \cdot 10^{-1}$  MPa).

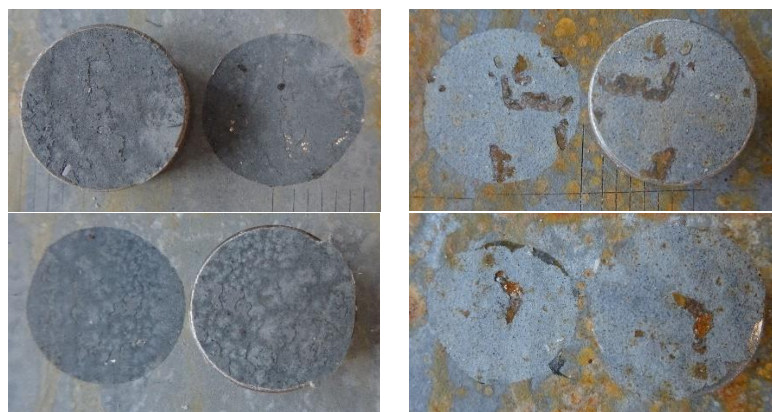
#### **Závěry z výsledků odtrhové pevnosti po expozici v atmosféře solné mlhy (VDA) a $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$**

- U organických povlaků s lamelárním zinkem se minimálně objevoval adhezní lom mezi ocelovým podkladem a organickým povlakem.
- Nejvyšší hodnotu odtrhové pevnosti vykazovaly vzorky se sférickým zinkem a PANI-CAR při OKP 10 a 15 % ( $8,1 \cdot 10^{-1}$  a  $9,1 \cdot 10^{-1}$  MPa).
- Naopak nejnižší hodnota odtrhové pevnosti byla naměřena u organického povlaku s lamelárním zinkem a PANI-CAR při OKP 5 a 10 % ( $3,0 \cdot 10^{-1}$  a  $3,6 \cdot 10^{-1}$  MPa). U těchto povlaků se v ploše objevilo velké množství puchýřů a velké procento koroze v ploše, která negativně ovlivnila výsledek odtrhové pevnosti.

#### **6.5.5 Odtrh po expozici v atmosféře solné mlhy (VDA) a $\text{SO}_2$**

Organické povlaky byly vystaveny atmosféře solné mlhy (VDA) po dobu 1008 hodinové expozici a následně atmosféře  $\text{SO}_2$  po dobu 1368 hodin. Následně byla provedena odtrhová zkouška. U vzorků s lamelárním zinkem se kromě jednoho případu nevyskytoval adhezní lom mezi nátěrem a lepidlem, ale ve většině případů se objevoval adhezní lom mezi ocelovým podkladem a nátěrem, což značí nižší přilnavost k podkladu.





Obrázek 29: vlevo organický povlak s nejvyšší odtrhovou pevností: sférický zinek s PANI-BEN při OKP 1 %, vpravo povlak s nejnižší pevností: lamelární zinek s PANI-CAR OKP 15 %.

Lamelární zinek s PANI-PO<sub>4</sub> dosahoval velmi nízkých hodnot odtrhové pevnosti okolo  $5,6 \cdot 10^{-1}$  MPa. U sférického zinku s PANI-PO<sub>4</sub> byly tyto hodnoty vyšší a začínaly při OKP 1 % na hodnotě  $7,0 \cdot 10^{-1}$  MPa a s rostoucím OKP rostly až na hodnotu  $9,0 \cdot 10^{-1}$  MPa při OKP 15 %. Tento vzorek dosahoval i nejvyšší antikoroziční účinnosti díky absenci puchýřů a koroze v ploše. Objevoval se zde z více jak 90 % kohezní lom nátěru.

U lamelární zinku s PANI-BEN byla naměřena nejnižší odtrhová pevnost při OKP 5 % ( $5,3 \cdot 10^{-1}$  MPa) a nejvyšší při OKP 10 % ( $6,1 \cdot 10^{-1}$  MPa). Neobjevil se zde adhezní lom mezi nátěrem a lepidlem. U sférického zinku s PANI-BEN byla naměřena nejvyšší odtrhová pevnost při OKP 1 % ( $8,2 \cdot 10^{-1}$  MPa) a s rostoucím OKP pevnost klesala.

U lamelárního zinku s PANI-CAR byly naměřeny nejnižší hodnoty odtrhové pevnosti, a to u vzorků při OKP 5 a 10 % ( $4,2-4,3 \cdot 10^{-1}$  MPa). Naopak při OKP 1 % byla naměřena nejvyšší hodnota odtrhové pevnosti z této skupiny vzorků s PANI-CAR ( $7,7 \cdot 10^{-1}$  MPa). U sférického zinku s PANI-CAR byla naměřena nejnižší hodnota pevnosti při OKP 1 % ( $4,9 \cdot 10^{-1}$  MPa) u které se také objevily všechny tři sledované lomy, u vyšších OKP byl ze 100 % kohezní lom v organickém povlaku. Nejvyšší odtrhová pevnost byla naměřena při OKP 5 % ( $6,6 \cdot 10^{-1}$  MPa).

U standardních organických povlaků odtrhová pevnost s rostoucím OKP klesala a nad KOKP byla nejnižší ( $4,5 \cdot 10^{-1}$  MPa). U těchto standardů byl ze 100 % pouze kohezní lom v organickém povlaku. U standardních organických povlaků se sférickým zinkem byla nejvyšší hodnota odtrhové pevnosti naměřena při OKP 61 % ( $7,4 \cdot 10^{-1}$  MPa) a s rostoucím OKP klesala až na hodnotu při OKP 65 %  $5,0 \cdot 10^{-1}$  MPa.

## **Závěry z výsledků odtrhové pevnosti po expozici v atmosféře solné mlhy (VDA) a SO<sub>2</sub>**

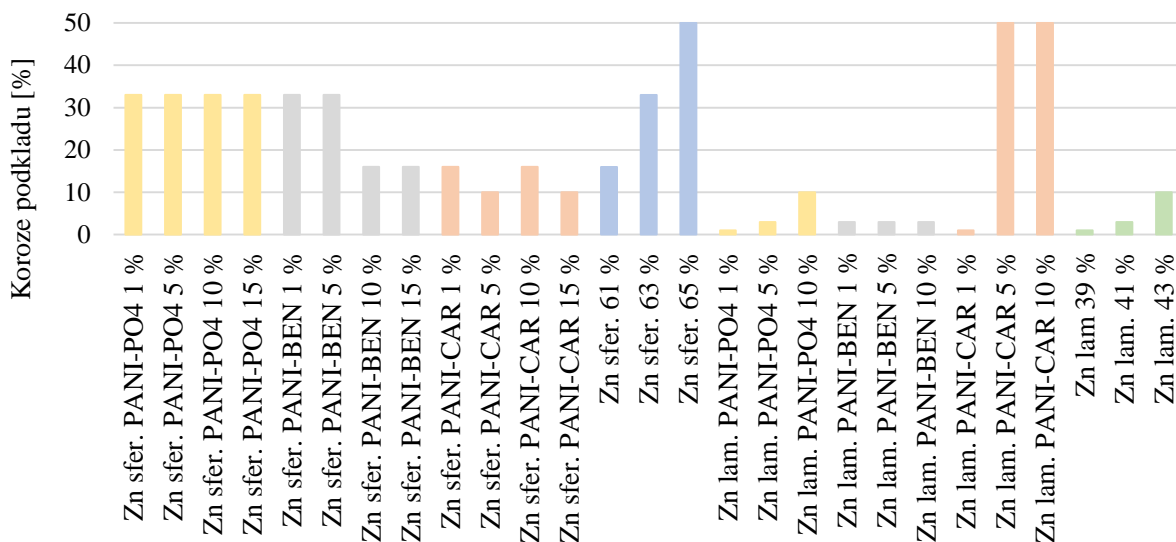
- Nejvyšší hodnoty odtrhové pevnosti dosahovaly organické povlaky se sférickým zinkem s PANI-PO<sub>4</sub> při OKP 5, 10 a 15 % ( $8,1-9,0 \cdot 10^{-1}$  MPa). U těchto organických povlaků se neobjevily žádné puchýře v ploše a prokorodování povlaku bylo minimální.
- Nejnižší hodnoty odtrhové pevnosti vykazovaly vzorky s lamelárním zinkem a PANI-CAR při OKP 5 a 10 % ( $4,2-4,3 \cdot 10^{-1}$  MPa). U těchto vzorků se vyskytovala vysoká hustota malých puchýřů a vysoká koroze v povlaku (až 33 %).

### **6.6 Diskuze ke zrychleným korozním zkouškám**

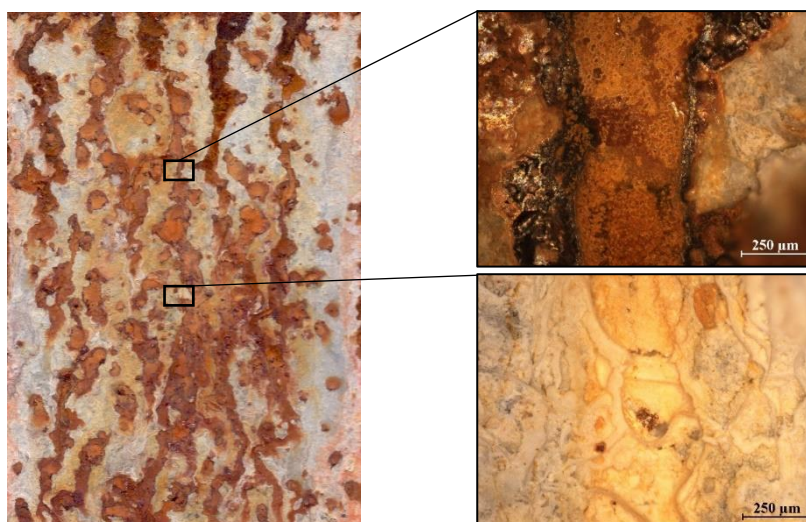
#### **6.6.1 Korozní zkouška v neutrální solné mlze**

Korozní zkouška v neutrální solné mlze byla provedena s organickými povlaky o tloušťce DFT =  $105 \pm 10$  μm. Povlaky byly v komoře 768 hodin a poté byly vyhodnoceny puchýře v ploše, v řezu, dále koroze povlaku, plochy a v řezu. Také byla vyhodnocena přilnavost. Z těchto hodnot byla vypočítána celková antikoroziční účinnost.

U všech organických povlaků se zinkem sférickým se objevilo značné prokorodování povlaku a osmotické puchýře, které měly vliv na vyhodnocení přilnavosti. Důsledkem toho byla přilnavost vždy vyšší než stupeň 3 a v případě standardu nad KOKP bylo dosaženo stupně 5. Povlaky se zinkem lamelárním dosahovaly v přilnavosti maximálně stupně 3 a v případě zinku lamelárního a PANI-PO<sub>4</sub> při OKP = 1 % nižšího stupně 1.



Graf 13: zobrazení koroze na ocelovém podkladu po odstranění organických povlaků.



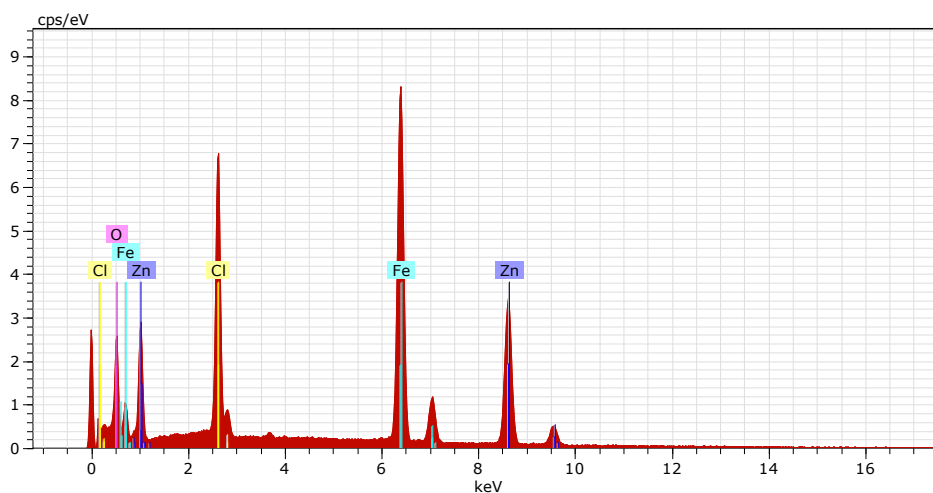
Obrázek 30: zinek sférický s PANI-BEN OKP 15 %, fotografie po expozici a fotografie řezu se rží a s „bílou“ rží z mikroskopu (10x zvětšeno).

U povlaků kombinovanými se zinkem lamelárním a PANI-PO<sub>4</sub> byly objeveny menší puchýře v ploše o stupni od 2F do 4F a v řezu byly puchýře větší, od stupně 2MD do 4MD a se zvyšujícím se OKP se stupeň zvyšoval. U povlaků se zinkem sférickým se puchýře v řezu neměnily (6MD) a v ploše se zvyšovala jejich četnost a velikost (z 6MD na 4M).

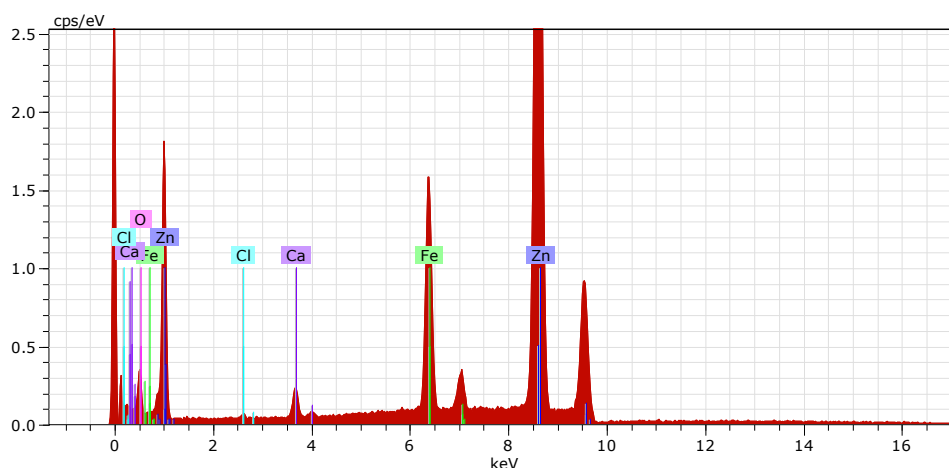
Koroze povlaku i ocelového podkladu se u povlaků se zinkem lamelárním a PANI-PO<sub>4</sub> se zvyšujícím se OKP zvyšovala. Nejnižší hodnoty koroze v povlaku dosáhl povlak se zinkem lamelárním s PANI-PO<sub>4</sub> při OKP 1 % (0,01 %) a nejnižší při OKP 10 % (0,3 %). Podkorodování ocelového podkladu bylo vyšší než koroze na povlaku. U povlaků se

sférickým zinkem se koroze povlaku s rostoucím OKP snižovala (z 33 na 16 %) a koroze v ploše zůstala stejná (33 %). Koroze v řezu u povlaků byla téměř identická a u povlaků jak se zinkem lamelárním, tak se zinkem sférickým se pohybovala v rozmezí od 0,2 do 0,5 mm. Nejvyšší antikorozní účinnosti z této skupiny dosáhly organické povlaky se zinkem lamelárním při OKP PANI-PO<sub>4</sub> 1 a 5 %. Naopak nejnižší účinnosti dosáhl povlak se sférickým zinkem při OKP PANI-PO<sub>4</sub> 5 %.

Kombinace PANI-BEN a zinku lamelárního dosahovala snížení přilnavosti (st. 3). U zinku sférického se při OKP 15 % přilnavost zvýšila ze stupně 4 na stupeň 3. Puchýřů v ploše bylo více u povlaků se zinkem lamelárním při OKP 1 a 5 % (6MD), u ostatních povlaků puchýře v ploše byly stejné (4M). Puchýře v řezu byly u obou zinků podobné a pohybovaly se od 4MD do 6MD. Koroze povlaku a podkladu byla vyšší u povlaků se zinkem lamelárním, kde dosahovala maximálně hodnoty 3 %. U povlaků se zinkem sférickým byla nejnižší hodnota koroze povlaku naměřena při OKP 15 % (16 %) a nejvyšší hodnota byla naměřena u povlaku se sférickým zinkem při OKP PANI-BEN 1 % (50 %).

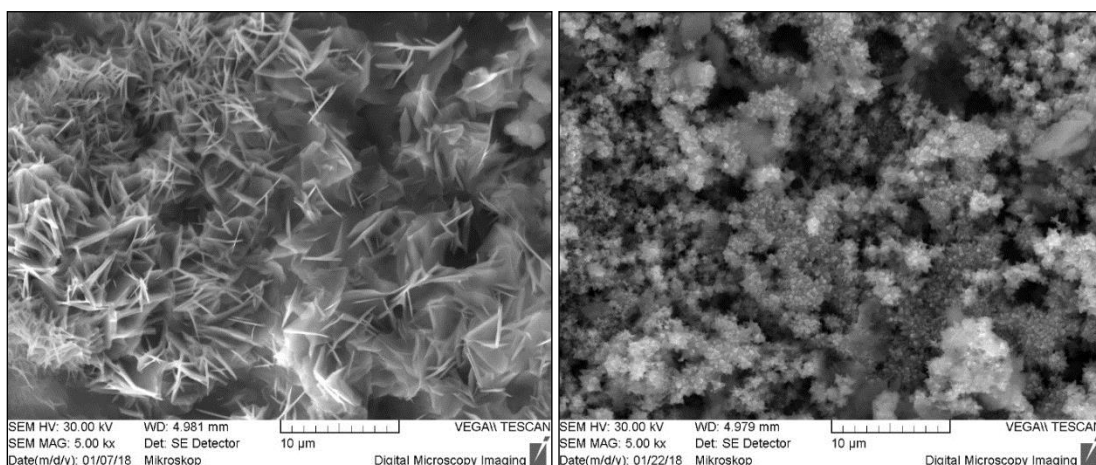


Obrázek 31: graf z analýzy vzorku sférického zinku s PANI-BEN při OKP 1 % elektronovou spektroskopií EDX. Obsah železa 33 %, obsah zinku 27 %, obsah kyslíku 26 %.



Obrázek 32: graf z analýzy vzorku lamelárního zinku s PANI-BEN při OKP 1 % elektronovou spektroskopií EDX. Obsah železa 10 %, obsah zinku 81 %, obsah kyslíku 7 %.

Koroze v řezu u zinku lamelárního s PANI-BEN nepřesáhla 0,2 mm u kombinace zinku sférického s PANI-BEN naopak neklesla pod 0,35 mm a nejvyšší výsledek koroze v řezu byl opět u povlaku se sférickým zinkem při OKP PANI-BEN 1 % (0,56 mm). Z této skupiny povlaků dosáhl nejvyšší antikorozní účinnosti povlak se zinkem lamelárním při OKP PANI-BEN 1 % (68) a nejnižší účinnost byla již u několikrát zmíněného povlaku se sférickým zinkem při OKP PANI-BEN 1 % (33). Analýza EDX korozních zplodin v řezu potvrdila, že povlak s lamelárním zinkem a PANI-BEN při OKP 1 % obsahuje méně korozních zplodin železa (obsah železa 10 %), oproti organickému povlaku se sférickým zinkem s PANI-BEN při OKP 1 %, který obsahuje vyšší množství korozních zplodin železa (obsah železa 33 %).



Obrázek 33: snímky z EDX, vlevo sférický zinek + PANI-BEN při OKP 1 %, vpravo lamelární zinek + PANI-BEN při OKP 1 %.



U povlaku v kombinaci s PANI-CAR a zinku lamelárního při OKP 5 % nebyly viditelné žádné puchýře v řezu a u ostatních OKP byly velmi malé. Naopak puchýře v ploše byly minimální u povlaku s OKP 1 % (2F) a nad toto OKP se zvýšily na hodnotu 4MD. U povlaků se zinkem sférickým a PANI-CAR bylo puchýřovatení značné (4M-4MD). Koroze v ploše i v podkladu byla opět nejnižší u povlaku s lamelárním zinkem při OKP PANI-CAR 1 % (0,1 a 1 %). Při OKP 5 % se prokorodování skokově zhoršilo na hodnotu 16 a 50 %. V kombinaci se sférickým zinkem bylo prokorodování podkladu nižší než koroze povlaku, ale pohybovala se v rozmezí od 10 do 33 %.



Obrázek 34: vlevo povlak s nejvyšší antikorozií účinností: lamelární zinek + PANI-CAR 1 %, vpravo povlak s nejnižší antikorozií účinností: zinek sférický při OKP 65 %

Kombinace se zinkem lamelárním a PANI-CAR dosahovala výborných výsledků v korozi v řezu, která byla minimální (0,01-0,04 mm). Při kombinaci se sférickým tvarem částic koroze v řezu vzrostla v průměru o 0,4 mm. Nejvyšší antikorozií účinnosti ze všech srovnávaných dosáhl právě povlak se zinkem lamelárním při OKP PANI-CAR 1 % (78). Tento povlak měl minimální velikost koroze v řezu.

Naopak organickým povlakem s nejnižší antikorozií účinností byl vyhodnocen standardní povlak se zinkem sférickým nad hodnotou KOKP, jeho celková účinnost byla pouze 27. Obsahoval velké množství puchýřů a velké podkorodování ocelového povrchu. To je způsobeno přepigmentováním a vznikem vzduchových bublin v povlaku, které usnadňují vstup kyslíku povlakem. U všech standardních povlaků se zvyšujícím se OKP celková antikorozií účinnost klesala.

#### **Závěry z korozií zkoušky v neutrální solné mlze**

- U všech organických povlaků se zinkem sférickým se objevilo značné prokorodování povlaku a osmotické puchýře, které měly vliv na vyhodnocení přilnavosti.

- Kombinace se zinkem lamelárním a PANI-CAR dosahovala výborných výsledků v korozi v řezu, která byla minimální (0,01-0,04 mm).
- Nejvyšší antikorozi účinnosti dosáhl povlak se zinkem lamelárním a PANI-CAR při OKP 1 % (78) a lamelární zinek s PANI-PO<sub>4</sub> při OKP 1 % (73).
- Nejnižší antikorozi účinnosti dosáhl organický povlak se sférickým zinkem a PANI-BEN při OKP 1 % (33) a standardní povlak se sférickým zinkem nad KOKP (27).

### 6.6.2 Korozní zkouška v neutrální solné mlze s vrchními nátěry

Zkouška byla rozdělena podle korozních podmínek, první sada organických povlaků byla po celou dobu vystavena prostředí neutrální solné mlhy a druhá sada organických povlaků byla vystavena cyklickému střídání teplot s prostředím neutrální solné mlhy. Každý cyklus trval 24 hodin a střídala se teplota 60 °C a teplota pod bodem mrazu při -20 °C. Výsledky jsou uvedeny po 864 hodinách.

Při zkoušce se střídáním cyklů se ani u jednoho vzorku neobjevila koroze v ploše a neobjevily se ani puchýře v ploše organických povlaků. U kombinace lamelárního zinku a PANI-PO<sub>4</sub> se největší puchýře v řezu objevily při OKP 1 % (4M) a s rostoucím OKP klesaly, při OKP 10 % (6F). U sférického zinku s PANI-PO<sub>4</sub> se kromě organického povlaku při OKP 10 % (8F) puchýře v řezu neobjevily.

U povlaků s lamelárním zinkem a PANI-BEN byly největší puchýře při OKP 1 % (6F) a nejmenší puchýře byly při OKP 5 % (8F). U sférického zinku s PANI-BEN byla nejvyšší četnost puchýřů v řezu při OKP 5 % (8MD) a naopak nejnižší při OKP 10 % (6F). U lamelárního zinku s PANI-CAR byly puchýře v řezu pouze při OKP 1 % (6F), při vyšších OKP se neobjevily. U sférického zinku s PANI-CAR byly největší puchýře při OKP 1 % (6F) a nejvyšší četnost puchýřů v řezu byla při OKP 15 % (8M). U standardních povlaků s lamelárním zinkem se už při OKP 41 a 43 % objevily velké puchýře (2M). U standardů se sférickým zinkem byly puchýře malé (8F), ale nad hodnotu KOKP vzrostla jejich četnost (8MD).



Obrázek 35: nalevo je vzorek s lamelárním zinkem + PANI-CAR při OKP 1 % s vrchním nátěrem před expozicí, uprostřed je vzorek ze střídání cyklů po 864 hodinové expozici a napravo je vzorek z neutrální solné mlhy po 864 hodinové expozici.

Při zkoušce, kdy byly organické povlaky celou dobu vystaveny působení neutrální solné mlhy se neobjevila koroze v ploše, ale už se objevily malé puchýře v ploše organických povlaků. Tyto puchýře v ploše se objevily pouze u povlaků s lamelárním zinkem při všech OKP v kombinaci s PANI-BEN a PANI-CAR a dále u povlaků s PANI-PO<sub>4</sub> při OKP 5 a 10 % a u standardních povlaků při OKP 41 a 43 %.

Puchýře v řezu byly výraznější u povlaků s lamelárním zinkem a PANI-PO<sub>4</sub> jich bylo nejméně při OKP 1 % (6F) a s rostoucím OKP klesala jejich velikost (při OKP 10 % 8M). Se sférickým zinkem a PANI-PO<sub>4</sub> bylo nejvíce puchýřů při OKP 1 a 5 % (8M) a s rostoucím OKP jejich množství klesalo, při OKP 15 % nebyly puchýře žádné. U lamelárního zinku s PANI-BEN byly puchýře v řezu při OKP 1 a 5 % (8M) a při OKP 10 % (6F). Se sférickým zinkem a PANI-BEN bylo nejméně puchýřů při OKP 15 % (6F).

U lamelárního zinku s PANI-CAR byly největší puchýře při OKP 1 % (6F) a s rostoucím OKP klesaly, při OKP 10 % nebyly puchýře v řezu žádné. U sférického zinku s PANI-CAR se pohyboval stupeň puchýřů v řezu od 8F do 8MD. U standardů s lamelárním zinkem byly nejmenší puchýře v řezu při OKP 39 % a při OKP=KOKP a nad hodnotu KOKP se zvětšily (2M a 4M). U standardů se sférickým zinkem byly puchýře v řezu 8F a nad KOKP (8M).

#### **Závěry ze zkoušky v neutrální solné mlze a porovnání s organickými povlaky bez vrchních nátěrů**

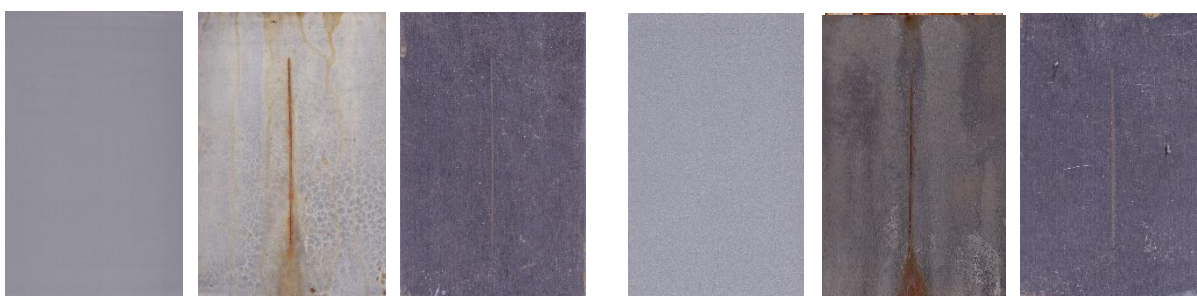
- U nátěrů s vrchními vrstvami se neobjevila koroze v ploše a u nátěrů s cyklickým střídáním teplot se neobjevily ani puchýře v ploše.
- U vzorků s vrchními nátěry, které byly celou dobu v komoře s neutrální solnou mlhou se u kombinací s lamelárním zinkem objevily puchýře v ploše (8F).



- Oproti povlakům bez vrchní bariérové vrstvy vykazují tyto povlaky vyšší odolnost, protože se u nich neobjevila koroze v ploše ani po 864 hodinové expozici.

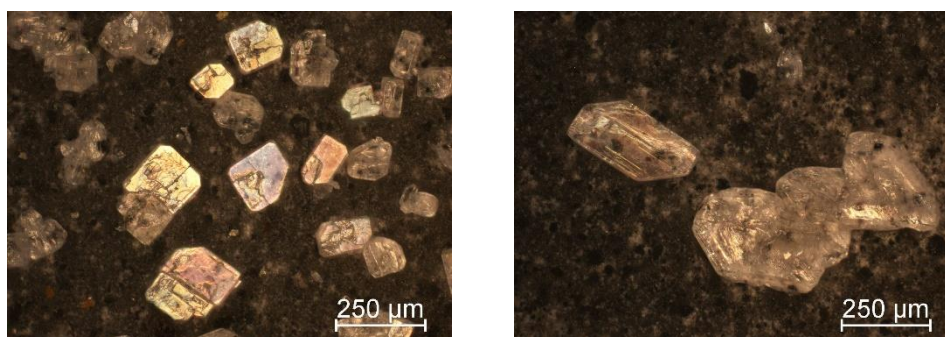
### 6.6.3 Korozní zkouška v atmosféře SO<sub>2</sub>

Organické povlaky byly vystaveny po dobu 1968 hodin atmosféře SO<sub>2</sub>. Jejich tloušťka byla  $100 \pm 10 \mu\text{m}$ . Opět byly vyhodnoceny puchýře v ploše a v řezu, přilnavost a koroze povlaku i podkladu a z těchto hodnot byla stanovena celková antikoroziční účinnost. Stupeň přilnavosti u povlaků s lamelárními částicemi byl nižší než u povlaků se sférickými částicemi, kde byl většinou stupeň 0.



Obrázek 36: vlevo povlak s nejvyšší antikoroziční účinností: zinek sférický s PANI-BEN 5 %, vpravo povlak s nejnižší antikoroziční účinností: lamelární zinek s PANI-BEN OKP 10 %

U kombinace lamelárního zinku s PANI-PO<sub>4</sub> byl stupeň přilnavosti u OKP 1 % (st. 0) a u OKP 5 a 10 % byl stupeň 1. Množství puchýřů v ploše s rostoucím OKP klesalo (z 8M do „bez puchýřů“). Puchýře v ploše a koroze v ploše se žádná nevyskytovala. U povlaků se sférickým zinkem a PANI-PO<sub>4</sub> byl u všech povlaků stupeň přilnavosti 0 a dále se vyskytla pouze koroze povlaku, která k OKP 5 % klesala (ze 3 do 0,3 %) a poté nebyla žádná. Povlaky s OKP 10 a 15 % dosáhly 100 % antikoroziční účinnosti.



Obrázek 37: mikroskopický snímek sférického zinku s PANI-BEN při OKP 15 % (zvětšení mikroskopu 10x)

U kombinace s lamelárním zinkem a PANI-BEN se přilnavost s rostoucím OKP zhoršovala (st. 0-2). Dále se u povlaků vyskytovaly pouze puchýře v ploše, u kterých s rostoucím OKP rostla intenzita (z 8F do 8MD), u povlaku s OKP 10 % byla naměřena mírná koroze v řezu (0,1 mm), díky tomu byla jeho celková účinnost nejnižší (83). U sférických částic a PANI-BEN byla u povlaků při OKP 1 a 15 % přilnavost stupeň 1 a pouze u povlaku při OKP 1 % byla mírná koroze v řezu (0,1 mm). Nejvyšší antikoroziční účinnosti v této skupině dosáhly povlaky se sférickým tvarem částic při OKP 5 a 10 % (100). U povlaku se sférickým zinkem a PANI-BEN při OKP 15 % byly objeveny krystaly, které jsou vidět na obrázku 37.

S PANI-CAR se u lamelárního zinku se zvyšujícím se OKP snižovala přilnavost (od stupně 1 do 2). Puchýře v ploše se objevily pouze při OKP 1 % (8MD) a OKP 5 % (8D). Dále byla naměřena koroze v ploše (10 %) při OKP 15 %, přesto měl tento nátěr nejvyšší antikoroziční účinnost z uvedené kombinace. U sférického zinku s PANI-CAR byla nižší přilnavost pouze u povlaku při OKP 1 % (stupeň 1). Objevila se zde koroze povlaku, a to při OKP 1-10 % (0,03-0,1 %) a při OKP 5 % se objevila mírná koroze podkladu (0,03 %). Koroze v řezu byla pouze u povlaků při OKP 1 a 5 %. Nejvyšší celková antikoroziční účinnost se s rostoucím OKP zvyšovala a pro povlak při OKP 15 % byla 100.

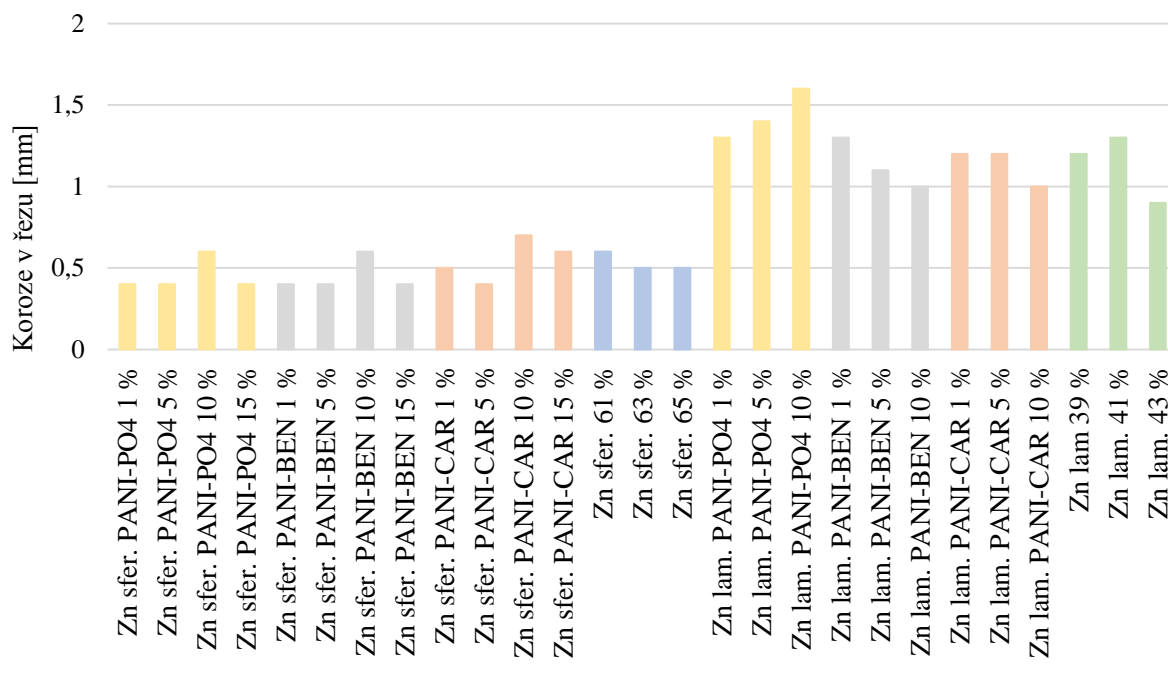
U standardních nátěrů s lamelárním zinkem byla přilnavost stupeň 1 a objevily se malé puchýře v ploše při OKP 39 a 41 % (8F). Při KOKP byly objeveny i puchýře v řezu (6F), proto byla naměřena nejvyšší antikoroziční účinnost nad hodnotu KOKP (98). U standardů se sférickým zinkem byla přilnavost vždy stupeň 0, ale objevila se u všech koroze povlaku (0,03 %). Při KOKP a nad KOKP se objevila také mírná koroze řezu (0,1 mm).

### **Závěry z korozní zkoušky v atmosféře oxidu siřičitého**

- U sférického zinku se u žádného vzorku nevyskytovaly puchýře v ploše ani v řezu.
- Puchýře v řezu se vyskytovaly pouze u jednoho vzorku, a to standardního povlaku s lamelárním zinkem při OKP 41 % (6F).
- Vzorky s nejvyšší antikoroziční účinností (100) byly: sférický zinek s PANI-PO<sub>4</sub> při OKP 10 a 15 %, sférický zinek s PANI-BEN při OKP 5 a 10 % a sférický zinek s PANI-CAR při OKP 15 %.
- Vzorky s nejnižší antikoroziční účinností byly s lamelárním zinkem a PANI-BEN při OKP 10 % (83) a lamelární zinek s PANI-CAR při OKP 5 % (84), tento pokles byl způsoben velkým množstvím malých puchýřů v ploše organického povlaku.

#### 6.6.4 Diskuze ke zkoušce solnou mlhou (VDA)

Vyhodnocení korozních změn probíhalo na organických panelech s tloušťkou  $110 \pm 10 \mu\text{m}$  po 1008 hodinové expozici v solné mlze. V této cyklické zkoušce byly střídány vyšší teploty s teplotami pod bodem mrazu a koncentrace roztoku NaCl byla nižší než v uvedené první zkoušce, proto nejsou změny tak výrazné.

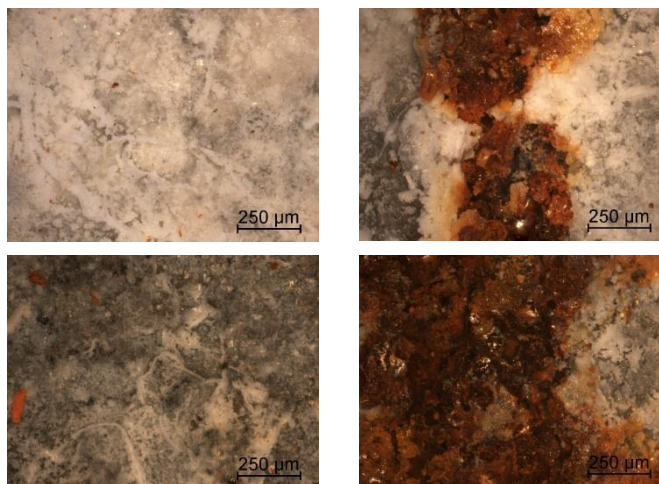


Graf 14: výsledky koroze v řezu u všech organických povlaků.

Stupeň přilnavosti byl u všech organických povlaků stupeň 0, kromě standardního povlaku se sférickým zinkem při OKP 65 % (stupeň 1). Tato skutečnost může být způsobena vznikem oxychloridů zinečnatých, které zvyšují přilnavost organických povlaků. Dále u žádného povlaku nebyly zjištěny žádné puchýře na povlaku ani v řezu, ani se u žádného organického povlaku nevyskytla koroze organického povlaku.

U kombinace lamelárního zinku s PANI-PO<sub>4</sub> došlo se zvyšujícím se OKP ke zhoršení koroze podkladu (z 0,01 do 0,3 %) a zároveň se zvyšovala koroze v řezu (ze 1,3 do 1,6 mm). Tím pádem nejnižší celkové antikoroziční účinnosti dosáhl povlak při OKP 10 % (85). U sférického zinku s PANI-PO<sub>4</sub> byla nejnižší koroze podkladu při OKP 1 % (0,3 %) a nejvyšší při OKP 10 % (3 %). Koroze v řezu s rostoucím OKP do OKP 10 % rostla (z 0,37 do 0,56 mm) a při OKP 15 % klesla na hodnotu 0,39 mm. Nejvyšší antikoroziční účinnosti dosáhl povlak při OKP 1 % (95).

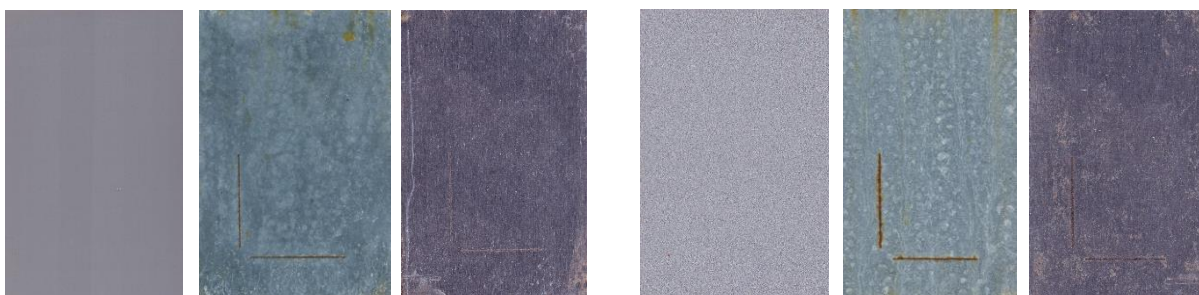
V kombinaci lamelárního zinku a PANI-BEN došlo se zvyšujícím se OKP ke zlepšení koroze podkladu (od 0,03 do 0,01 %) a zároveň ke zlepšení koroze v řezu (1,25-1,00 mm). Nejvyšší antikoroziční účinnosti dosáhl organický povlak při OKP 10 %. U sférického zinku s PANI-BEN byla nejnižší hodnota koroze podkladu při OKP 15 % (0,03 %) a nejvyšší při OKP 1 a 10 % (0,3 %). Koroze v řezu byla identická, Nejvyšší hodnota byla naměřena u povlaku při OKP 10 % (0,63 mm) a nejnižší při OKP 5 a 15 % (0,37 a 0,38 mm). Nejvyšší antikoroziční účinnosti dosáhl povlak při OKP 15 %.



Obrázek 38: nahoře obrázek plochy a řezu z mikroskopu (10x zvětšeno): lamelární zinek PANI-CAR OKP 1 %, dole obrázek plochy a řezu: lamelární zinek PANI-CAR OKP 10 %

U povlaků s lamelárním zinkem a PANI-CAR byla nejnižší hodnota koroze plochy naměřena u povlaku při OKP 1 % (0,1 %) a nejvyšší u povlaku při OKP 5 % (10 %). Stejně nejvyšší koroze v řezu byla naměřena při OKP 5 % (1,25 mm). Nejvyšší antikoroziční účinnosti dosáhl povlak při OKP 1 % (88). S lamelárním zinkem a PANI-CAR se koroze na podkladu pohybovala mezi 0,03 a 0,1 %. Koroze v řezu se pohybovala v rozmezí mezi 0,43 a 0,68 mm. V této skupině nejvyšší antikoroziční účinnosti dosáhl povlak při OKP 5 % (97).

U standardních povlaků s lamelárním zinkem hodnota s rostoucím OKP rostla a nad KOKP byla nejnižší (0,03 %). Stejně tak koroze v řezu, při KOKP byla koroze v řezu nejvyšší (1,31 mm) a nad KOKP byla nejnižší (0,87 mm). U standardních povlaků se sférickým zinkem bylo nejnižších hodnot koroze podkladu a koroze v řezu při hodnotě OKP=KOKP (0,1 % a 0,44 mm). Nad hodnotou KOKP se zhoršila koroze podkladu (0,3 %) a zvýšila se koroze v řezu (0,50 mm). Nejvyšší antikoroziční účinnosti dosáhl povlak při OKP=KOKP (95).



Obrázek 39: vlevo povlak s nejvyšší antikorozií: sférický zinek s PANI-BEN 15 %, vpravo povlak s nejnižší antikorozií: lamelární zinek s PANI-CAR OKP 10 %.

### Závěry z korozní zkoušky solnou mlhou (VDA)

- U všech organických povlaků kromě standardního se sférickým zinkem při OKP 65 % byl stupeň přilnavosti 0.
- U žádného vzorku se neobjevily puchýře v řezu a v ploše a ani se neobjevila koroze povlaku.
- Nejvyšší antikorozií odolnost vykazoval organický povlak se sférickým zinkem a PANI-BEN při OKP 15 % (98) a sférický zinek s PANI-CAR při OKP 1 a 5 %.
- Nejnižší antikorozií odolnost vykazovaly organické povlaky s lamelárním zinkem a PANI-CAR při OKP 5 a 10 % (77 a 82), u kterých se objevilo velké prokorodování v ploše podkladu. To může být způsobeno vyšší porézností PANI-CAR, která umožňuje snadný průnik elektrolytu k podkladu.

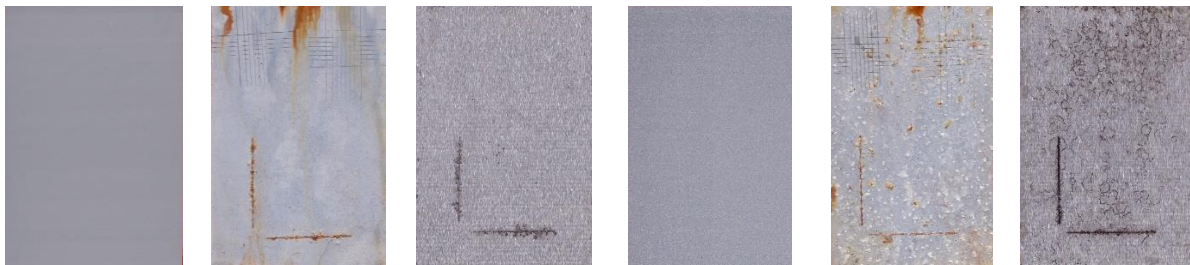
### 6.6.5 Diskuze ke kombinované korozní zkoušce solnou mlhou (VDA) a zkouškou v atmosféře $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$

Vzorky byly 1008 hodin v komoře se solnou mlhou a poté ještě 1440 hodin v atmosféře  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Po této době byla vyhodnocena přilnavost, puchýře v ploše a v řezu. Dále byla hodnocena koroze povrchu, podkladu a koroze v řezu. Z těchto hodnot byla vypočítána celková antikorozií účinnost.

U lamelárního zinku s PANI- $\text{PO}_4$  byla přilnavost nižší (st. 2) než u povlaků se sférickým zinkem a PANI- $\text{PO}_4$  (st. 1). U lamelárního zinku s PANI- $\text{PO}_4$  se s rostoucím OKP zvětšovala velikost puchýřů v ploše i v řezu. Objevila se zde mírná koroze v ploše, která byla nejnižší při OKP 10 % (0,03 %). Pod povlakem se objevilo zřetelné podkorodování, které u OKP 5 a 10 % dosahovalo 16 %. Koroze v řezu se s rostoucím OKP snižovala (z 1,0 na 0,8 mm). U sférického zinku s PANI- $\text{PO}_4$  při OKP 1 a 15 % nebyly žádné puchýře v ploše. Nejnižší četnost a velikost puchýřů v řezu byla při OKP 15 % (8F). Ani u jednoho vzorku se



neobjevila koroze povlaku. Od OKP 1 do 10 % bylo prokorodování 3 %, při OKP 15 % bylo pouze 1 %. Koroze v řezu byla nejnižší při OKP 15 % (0,7 mm). Tento organický povlak dosáhl i nejvyšší antikorozní účinnosti (88).

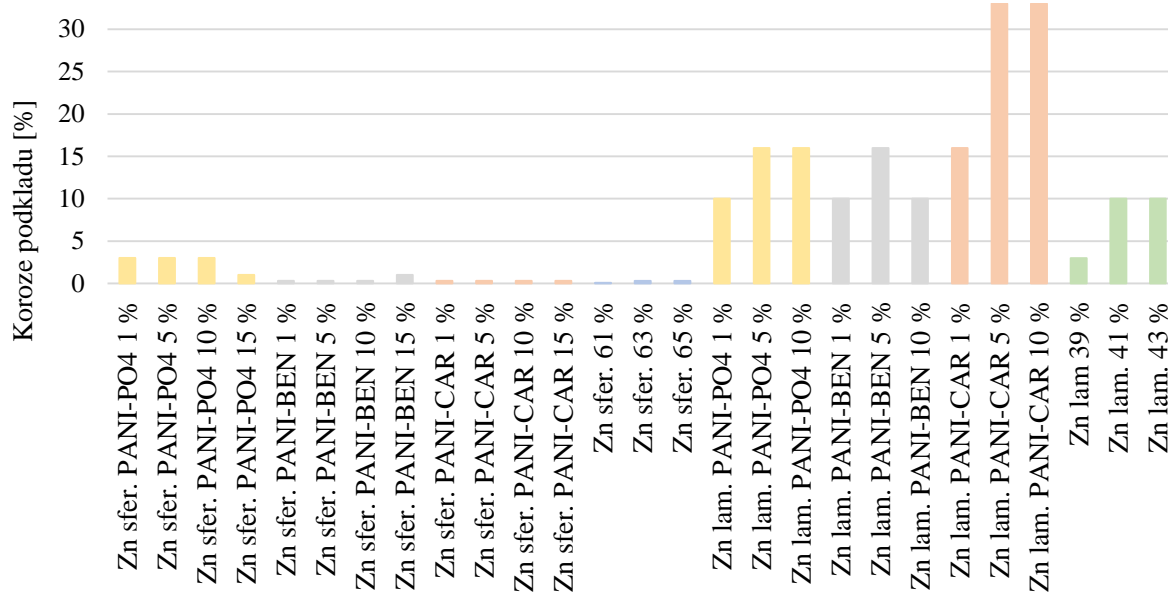


Obrázek 40: nalevo organický povlak s nejvyšší antikorozní účinností: sférický zinek s PANI-BEN při OKP 1 %, napravo povlak s nejnižší účinností: lamelární zinek PANI-CAR OKP 5 %.

U lamelárního zinku s PANI-BEN byla nejnižší přilnavost při OKP 5 % (st. 3), u ostatních byla stupeň 2. Puchýře v ploše i v řezu byly většinou stupně 6M-6MD. Koroze povlaku se objevila pouze při OKP 5 % (0,3 %). U tohoto povlaku bylo i větší podkorodování (16 %), při OKP 1 a 10 % bylo podkorodování menší (10 %). Koroze v řezu byla při OKP 1 a 10 % 0,8 mm, při OKP 5 % byla 1,2 mm, proto měl tento povlak i nejnižší antikorozní účinnost (57). U sférického zinku s PANI-BEN byla při OKP 1 a 5 % přilnavost stupeň 1, nad toto OKP byla stupeň 2. Puchýře v ploše se neobjevily pouze u povlaku při OKP 1 % a byla zde i malá četnost puchýřů v řezu (6F). Koroze povlaku se objevila pouze při OKP 10 % (0,03 %). Podkorodování bylo nejvyšší při OKP 15 % (1 %), pod toto OKP bylo podkorodování 0,03 %. Koroze v řezu byla nejnižší při OKP 10 % (0,7 mm). Nejvyšší antikorozní účinnost z těchto vzorků měl povlak se sférickým zinkem a PANI-BEN při OKP 1 % (88).

Lamelární zinek s PANI-CAR měl nižší přilnavost než povlaky se sférickým zinkem a PANI-CAR. Byla zde i vyšší četnost puchýřů v ploše a v řezu (6MD). U povlaku při OKP 1 % nebyla zaznamenána koroze povlaku, při OKP 5 a 10 % byla koroze značná (10 %). U těchto povlaků byla i vysoká koroze podkladu (33 %). Při OKP 1 % byla koroze podkladu 16 %. Koroze v řezu se pohybovala od 1,2 do 1,6 mm. U sférického zinku s PANI-CAR se při OKP 1 % neobjevily puchýře v ploše, ale v řezu byly výraznější (6MD), při vyšších OKP byla četnost nižší. U žádného vzorku se neobjevila koroze povlaku a koroze podkladu byla 0,3 %. Koroze v řezu se pohybovala v rozmezí 1,1 do 1,3 mm. Nejvyšší antikorozní účinnost měl povlak se sférickým zinkem a PANI-CAR při OKP 10 % (82).

U standardních povlaků s lamelárním zinkem byla přilnavost stupeň 2. Puchýře v řezu byly ve vysoké koncentraci (MD). Koroze povlaku byla nejvyšší při OKP 43 % (0,3 %). Koroze podkladu byla při OKP 39 % nejnižší (3 %) a při OKP 41 a 43 % se zvýšila (10 %). Koroze v řezu byla okolo 1,2 mm. Nejnižší celková antikoroziční účinnost byla naměřena nad hodnotou KOKP (62). U standardů se sférickým zinkem byla nejnižší přilnavost nad KOKP (st. 2). Puchýře v ploše se vyskytovaly pouze nad KOKP (8F) a byly zde i největší puchýře v řezu (6MD). U těchto povlaků nebyla zřetelná koroze povlaku. Podkorodování bylo nízké (0,1-0,3 %). Koroze v řezu byla nejvyšší při OKP 61 % (1,7 mm). Nejvyšší antikoroziční účinnost měl povlak při OKP=KOKP (83).



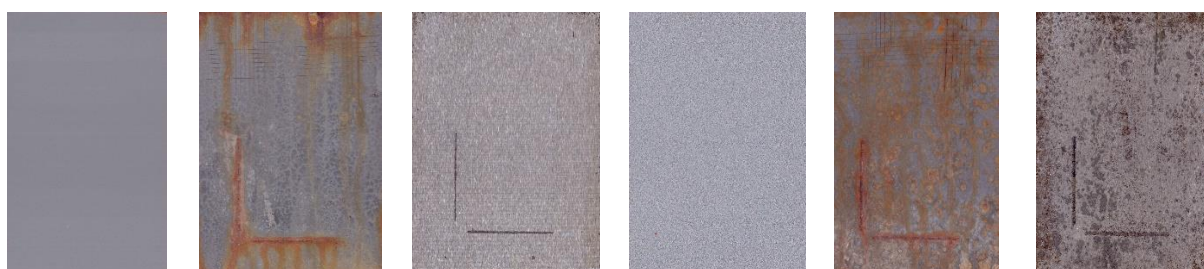
Graf 15: zobrazení koroze na ocelovém podkladu u všech zkoumaných vzorků.

### Závěry z kombinované korozní zkoušky solnou mlhou (VDA) a ze zkoušky v atmosféře $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$

- Koroze v ploše byla vyšší u povlaků s lamelárním zinkem.
- Nejvyšší antikoroziční odolnost vykazovaly organické povlaky se sférickým zinkem a PANI-PO<sub>4</sub> při OKP 15 % (88) a PANI-BEN při OKP 1 % (88).
- Naopak nejnižší korozní odolnost byla vypočítána u povlaků s lamelárním zinkem a PANI-CAR při OKP 5 a 10 % (44 a 48).

### 6.6.6 Diskuze ke kombinované korozní zkoušce solnou mlhou (VDA) a zkouškou v atmosféře SO<sub>2</sub>

Vzorky byly vystaveny solné mlze po dobu 1008 hodin a následně ještě prostředí oxidu siřičitého po dobu 1368 hodin. Na vzorcích byla vyhodnocena přilnavost, puchýře v řezu, v ploše a koroze povlaku, podkladu a v řezu. Z těchto hodnot byla vypočítána celková antikorozní účinnost.



Obrázek 41: nalevo povlak s nejvyšší antikorozní účinností: sférický zinek s PANI-PO<sub>4</sub> při OKP 15 %, napravo povlak s nejnižší účinností: lamelární zinek s PANI-CAR OKP 15 %.

U lamelárního zinku s PANI-PO<sub>4</sub> byl stupeň přilnavosti 1. Četnost puchýřů s rostoucím OKP klesala a nejnižší byla při OKP 10 % (8F). U tohoto vzorku byly i nejmenší puchýře v řezu (8F). Koroze v povlaku se u lamelárního zinku s PANI-PO<sub>4</sub> neobjevila a koroze podkladu byla minimální (0,3 %). Koroze v řezu byla vyšší a pohybovala se v rozmezí od 1,3 do 1,5 mm.

U sférického zinku s PANI-PO<sub>4</sub> byla nejvyšší přilnavost při OKP 15 % (st. 0). U těchto vzorků nebyly puchýře v řezu ani v ploše. Koroze povlaku byla při OKP 1 a 5 % (3 %) a při OKP 10 a 15 % byla nižší (0,1 %). Koroze podkladu byla nejnižší při OKP 15 % (0,3 %) a nejvyšší při OKP 5 a 10 % (3 %). Koroze v řezu byla menší než u kombinace lamelárního zinku s PANI-PO<sub>4</sub>. Nejmenší byla při OKP 5 % (0,1 mm). Nejvyšší antikorozní účinnost měl povlak se sférickým zinkem a PANI-PO<sub>4</sub> při OKP 15 % (96).

U kombinace s PANI-BEN byla přilnavost vždy stupně 1. S lamelárním zinkem a PANI-BEN byla vyšší četnost menších puchýřů v ploše (8MD). Koroze povlaku byla pouze při OKP 5 % (0,1 %). Koroze podkladu byla vyšší při OKP 1 % (0,3 %) a při vyšších OKP klesla na hodnotu 0,03 %. Koroze v řezu byla největší při OKP 1 % (1,4 mm) a nejnižší při OKP 5 % (0,8 mm).



U sférického zinku se nevyskytovaly puchýře v ploše a v řezu se vyskytovaly pouze při OKP 15 % (8F). Koroze povlaku byla nejvyšší při OKP 1 % (3 %) a nejnižší při OKP 5 % (0,1 %), nad toto OKP byla koroze v ploše povlaku 0,3 %. Koroze podkladu byla u všech velice malá a nejnižší byla při OKP 15 % (0,03 %). Koroze v řezu byla u všech menší než 0,5 mm. Nejvyšší antikorozní účinnost ze skupiny povlaků s PANI-BEN vykazovaly ty se sférickým zinkem při OKP 5 a 10 % (94).

Lamelární zinek s PANI-CAR měl stupeň přilnavosti 1. S rostoucím OKP klesala četnost puchýřů v ploše (z 8MD na 8M). Naopak v řezu s rostoucím OKP četnost rostla, ale klesala jejich velikost (z 6F na 8M). Koroze v ploše s rostoucím OKP rostla (0,03 na 33 %). To samé platilo i u koroze v podkladu. Koroze v řezu byla nejmenší při OKP 1 % (0,7 mm) a dále rostla, při OKP 10 % byla koroze v řezu 1,3 mm.

U sférického zinku s PANI-CAR byla nejnižší přilnavost při OKP 1 % (st. 1) a dále byla stupeň 0. Nebyly zde žádné puchýře v ploše. V řezu byly puchýře od 8F do 4F. Koroze povlaku byla nejvyšší při OKP 1 % (3 %) a s rostoucím OKP klesala, při OKP 15 % nebyla koroze v povlaku žádná. Při OKP 15 % byla i nejnižší koroze podkladu (0,03 %). Koroze v řezu byla nejnižší při OKP 10 % (0,3 mm). Povlak se sférickým zinkem při OKP 10 % dosáhl i nejvyšší antikorozní účinnosti (93).

Standardní povlaky s lamelárním zinkem vykazovaly nejnižší přilnavost při OKP 41 a 43 % (st. 2). V ploše se objevovaly puchýře 8MD a nad KOKP puchýře 8M. Puchýře v řezu byly nejmenší při OKP 39 % (6F) s vyšším OKP (6M). Koroze povlaku i podkladu byla u všech třech vzorků 0,03 %. Koroze v řezu byla největší nad KOKP (1,0 mm). Standardní povlaky se sférickým zinkem dosahovaly přilnavost stupně 1. Nebyly zde žádné puchýře v ploše a až při OKP 63 a 65 % se objevily puchýře v řezu (8F). Koroze v povlaku byla nejvyšší nad KOKP (10 %), ale koroze podkladu byla nejvyšší při OKP=KOKP. Koroze v řezu byla nejmenší při OKP 61 % (0,4 mm) a nad toto OKP byla koroze v řezu 0,6 mm. Ze standardních povlaků měl nejvyšší antikorozní účinnost sférický zinek při OKP 61 %.

### **Závěry z kombinované korozní zkoušky solnou mlhou (VDA) a zkouškou v atmosféře SO<sub>2</sub>**

- U povlaků se sférickým zinkem se neobjevily puchýře v ploše.
- Nejvyšší antikorozní účinnost vykazovaly povlaky se sférickým zinkem a PANI-BEN při OKP 5, 10 a 15 % (94, 94 a 91).

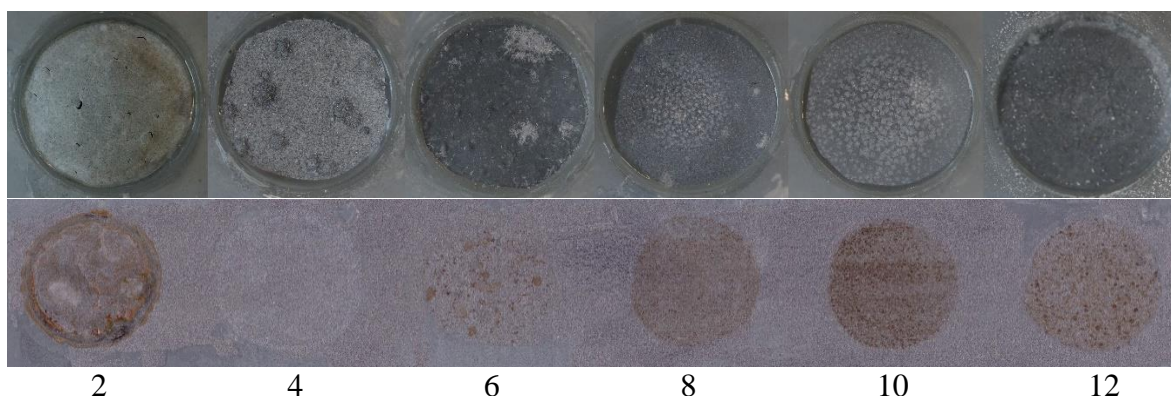
- Nejnižší antikoroziční účinnost vykazovaly organické povlaky s lamelárním zinkem a PANI CAR při OKP 1, 5 a 10 % (79, 73 a 52).

### 6.7 Diskuze ke stanovení odolnosti organických povlaků v závislosti na pH korozního prostředí

Na organických panelech bylo nalepeno 6 skleněných válečků, v každém z nich byl pufr o různém pH (2, 4, 6, 8, 10 a 12). Zkouška trvala 28 dní a poté byly vyhodnoceny puchýře v ploše, koroze v ploše a koroze v podkladu. Už v průběhu zkoušky se potvrdilo, že při pH 2 probíhá vodíková depolarizace, která byla prokázána únikem bublinek vodíku. Koroze při pH 2 byla u všech povlaků díky tomu velmi silná.

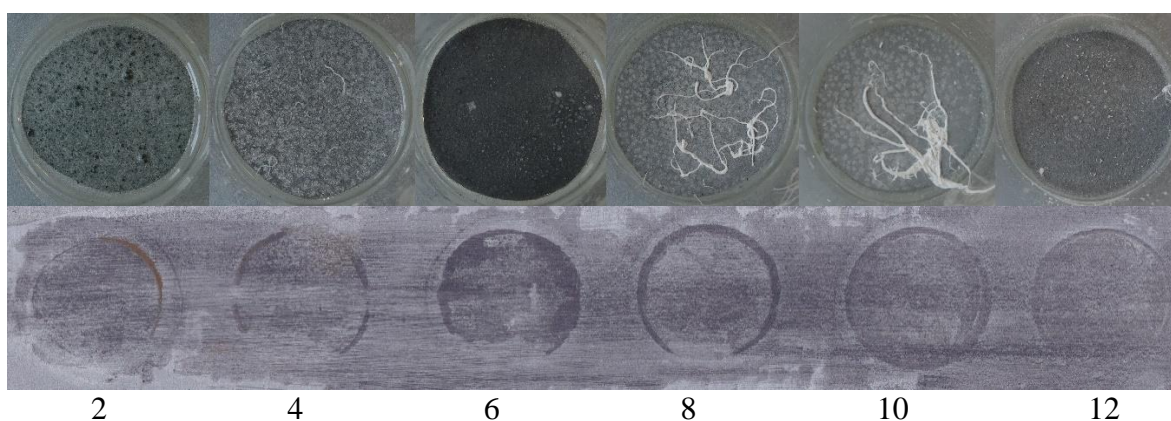
U standardních povlaků s lamelárním zinkem se při pH 2, 4, 8 a 10 neobjevily puchýře. Puchýře se objevily pouze při pH 6 (8F – 8MD) a při pH 12 při OKP 41 % (8F). U standardů s lamelárním zinkem se u žádného pH neobjevila koroze v ploše a podkorodování bylo minimální u pH 2 při OKP 43 % (0,3 %) a u pH 10 a 12 při OKP 39 % (0,03 %). U povlaků kombinovanými s PANI a lamelárním zinkem můžeme pozorovat, že přídavek PANI tyto dobré výsledky zhoršuje, a proto bylo vždy nejvyšších výsledků dosaženo při OKP 1 %.

U standardních povlaků se sférickým zinkem byl u pH 2 jeden velký puchýř s vysokou mírou koroze povlaku (50 %) i ocelového podkladu (33 %). U ostatních roztoků pH byly objeveny puchýře (8F – 8D) a u pH 10 a 12 i koroze v ploše, která nad KOKP byla nejvyšší (0,3 %). U všech roztoků pH byla zřejmá koroze podkladu, která byla nejvyšší při pH 12 při OKP 63 % (16 %) a dále u pH 8, 10 nad hodnotou KOKP (10 %).



Obrázek 42: fotografie vzorku se sférickým zinkem a PANI-PO<sub>4</sub> při OKP 5 % po 28 dnech v roztoku pufrů o různém pH. Nahoře je vzorek s organickým povlakem, dole po jeho odstranění.

U povlaků s lamelárním zinkem a PANI-PO<sub>4</sub> se při pH 2 s rostoucím OKP zvětšovaly puchýře v ploše (od žádného do 2D). U pH 4, 6 a 12 se objevily puchýře 8F – 8M. Při pH 8 a 10 byly puchýře pouze u povlaku při OKP 5 % u pH 10. Koroze v ploše byla pouze u pH 2 od OKP 5 % (50 %). Podkorodování bylo nejvyšší při OKP 10 % u pH 2 (33 %). Při OKP 1 % se koroze podkladu neobjevila. U povlaků se sférickým zinkem a PANI-PO<sub>4</sub> byl 1 velký puchýř u pH 2. Puchýře se neobjevily při OKP 1 a 5 % u pH 10. Koroze plochy byla u všech povlaků při použití pufru o pH 2 (50 %) a o pH 12 při OKP od 5 % (0,01 – 0,03 %). Koroze podkladu byla 33 % u pH 2 a dále byla vysoká u pH 10 a 12 (10–16 %). Koroze podkladu se neobjevila u pH 4 při OKP 5 a 10 %.



Obrázek 43: fotografie vzorku s lamelárním zinkem a PANI-PO<sub>4</sub> při OKP 5 % po 28 dnech v roztoku pufrů o různém pH. Nahoře je vzorek s organickým povlakem, dole po jeho odstranění.

U lamelárního zinku s PANI-BEN byla nejvyšší četnost puchýřů při OKP 10 % u pH 2 (8D), jinak byly (8F – 8M) u pH 4 a 6. U pH 8, 10 a 12 nebyly puchýře žádné. Koroze povlaku byla pouze u pH 2 od OKP 5 % (50 %). Podkorodování bylo u pH 2 při OKP 5 a 10 % (0,03 a 10 %). Dále jenom u pH 4 při OKP 5 % (0,03 %) a u pH 10 při OKP 1 % (0,03 %). U sférického zinku s PANI-BEN byly největší puchýře u pH 2 (2D) a dále byly 8F – 8D kromě povlaku při OKP 1 % u pH 6 a při OKP 10 % u pH 10. Koroze v ploše byla největší u pH 2 (50 %). Žádná koroze v ploše nebyla u povlaků při pH 6. Koroze podkladu u tohoto povlaku při pH 6 byla nejnižší (0,03 – 1 %). Naopak nejvyšší byla při pH 2 (33 %) a při pH 10 a 12 (3–33 %).

Lamelární zinek s PANI-CAR neměl žádné puchýře u pH 8. Největší puchýře byly při OKP 5 a 10 % u pH 2. Koroze v ploše byla zřejmá pouze u povlaků u pH 2 (33–50 %). Koroze podkladu byla nejvyšší u pH 2 (10–33 %) a dále u pH 4 při OKP 5 a 10 % (3 %). U pH 8 nebyla koroze podkladu žádná. U sférického zinku s PANI-CAR byly největší puchýře u pH 2 (2D). Žádné puchýře nebyly u pH 10 při OKP do 10 %. Koroze v ploše byla opět

nejvyšší u pH 2 (50 %). Koroze podkladu byla také nejvyšší u pH 2 (33 %) a kromě povlaků při OKP 15 % u pH 10 a 12 se koroze v ploše objevila u všech vzorků. Nejvyšší byla u pH 8, 10 a 12 při OKP 5 a 10 % (10–16 %).

### **Závěry ke stanovení odolnosti organických povlaků v závislosti na pH korozního prostředí**

- Při pH 2 probíhá vodíková depolarizace, díky tomu je koroze v tomto prostředí velmi silná.
- Přidáním PANI do povlaků s lamelárním zinkem se zhoršuje jejich odolnost proti koroznímu prostředí.
- Koroze v ploše byla minimální u pH 4, 6, 8 a 10.

### **6.8 Diskuze k vyhodnocení elektrochemické lineární polarizace**

Elektrochemická lineární polarizace byla měřena externě a výsledkem byla korozní rychlost v jednotkách [mm/rok]. Organické povlaky byly porovnávány se standardem, kterým byl pouze ocelový panel s korozní rychlostí 16,07 mm/rok. Všechny vzorky organických povlaků dosahovaly nižší korozní rychlosti.

Nejnižší korozní rychlosti u lamelárního zinku s PANI-PO<sub>4</sub> dosáhl organický povlak při OKP 5 % (2,17 mm/rok), který i v neutrální solné mlze dosáhl nejvyšší antikoroziční účinnosti (71) mezi vzorky kombinovanými s PANI-PO<sub>4</sub>. Naopak nejnižší korozní rychlost měl vzorek s lamelárním zinkem a PANI-PO<sub>4</sub> při OKP 10 % (8,37 mm/rok). U sférického zinku s PANI-PO<sub>4</sub> byla nejvyšší hodnota korozní rychlosti při OKP 5 % (12,00 mm/rok), tento vzorek dosahoval i nejnižší korozní účinnosti (36) v neutrální solné mlze. Dále s rostoucím OKP korozní rychlost klesala až k OKP 15 %, kde byla hodnota nejnižší (6,00 mm/rok).

U lamelárního zinku s PANI-BEN s rostoucím OKP klesala hodnota korozní rychlosti k nejnižší hodnotě při OKP 10 % (1,43 mm/rok), tento vzorek měl i vysokou celkovou antikoroziční účinnost (92) ve zkoušce solnou mlhou (VDA). U sférického zinku s PANI-BEN byla naměřena nejnižší korozní rychlost při OKP 1 % (1,41 mm/rok), která s rostoucím OKP rostla do OKP 10 %, kde byla naměřena nejvyšší korozní rychlost (11,00 mm/rok) a k OKP 15 % opět klesla na hodnotu 5,80 mm/rok.

U lamelárního zinku s PANI-CAR byla nejnižší hodnota korozní rychlosti naměřena při OKP 5 % (7,74 mm/rok) a nejvyšší při OKP 10 % (10,01 mm/rok). Tyto výsledky kopírují průběh celkové antikoroziční účinnosti v neutrální solné mlze, kde při OKP 5 % byla vyšší antikoroziční účinnost (54) než při OKP 10 % (45). U sférického zinku s PANI-CAR rostla korozní rychlost s rostoucím OKP, nejnižší byla při OKP 1 % (0,06 mm/rok) a nejvyšší při OKP 15 % (3,69 mm/rok). Při antikoroziční zkoušce v solné mlze (VDA), dosahovaly tyto organické povlaky nejvyšších hodnot celkové antikoroziční účinnosti (92-97).

U standardních organických povlaků s lamelárním zinkem byla naměřena nejvyšší hodnota korozní rychlosti nad KOKP (4,53 mm/rok) a nejnižší při OKP=KOKP (3,21 mm/rok). U standardních organických povlaků se sférickým zinkem byla situace obdobná, nejvyšší korozní rychlost byla naměřena nad KOKP (8,74 mm/rok) a nejnižší při OKP=KOKP (2,36 mm/rok).

### **Závěry ze zkoušky elektrochemické lineární polarizace**

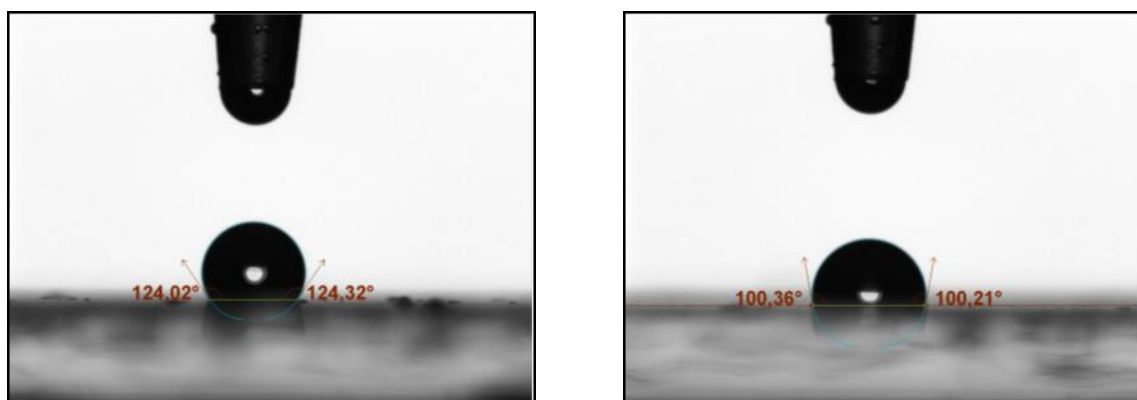
- Výsledky odpovídají zkouškám v neutrální solné mlze a v solné mlze (VDA).
- Nejnižší korozní rychlost vykazovaly povlaky se sférickým zinkem a PANI-CAR při OKP 1 a 5 %, které dosahovaly nejvyšších hodnot celkové antikoroziční účinnosti (95 a 97) ve zkoušce solnou mlhou (VDA).
- U standardních povlaků se vždy nad hodnotou KOKP zvýšila korozní rychlost.

### **6.9 Diskuze ke smáčivosti vybraných organických povlaků**

Smáčivost byla měřena optickým tenziometrem, byl měřen úhel u dvou kapalin. Byly vybrány voda a glycerol, které patří mezi polární kapaliny. Naopak epoxyesterová pryskyřice a pigmenty zinku patří mezi nepolární látky, a proto je tento povrch nesmáčivý. Kontaktní úhel mezi vodou a standardním organickým povlakem se sférickým zinkem byl 114° u glycerolu byl vyšší a rovnal se 124°. U standardního lamelárního zinku byl kontaktní úhel o něco menší, mezi vodou a povlakem byl 98° a mezi glycerolem a povlakem byl 100°.

U kombinace lamelárního zinku s PANI došlo ke zvýšení kontaktního úhlu při měření s vodou, u kombinací se sférickým zinkem byl naměřen vyšší nebo stejný kontaktní úhel mezi glycerolem a organickým povlakem oproti kontaktnímu úhlu měřeného s vodou. Pokud porovnáme kombinaci s PANI-PO<sub>4</sub>, tak vyšší kontaktní úhel byl naměřen se sférickým zinkem. U lamelárního zinku s PANI-PO<sub>4</sub> kontaktní úhel s rostoucím OKP rostl, u sférického zinku kontaktní úhel s rostoucím OKP klesal.

U povlaků s PANI-BEN byl opět větší kontaktní úhel se sférickým zinkem. U lamelárního zinku s PANI-BEN kontaktní úhel s rostoucím OKP rostl (u vody z  $96^\circ$  na  $101^\circ$ ). U sférického zinku a PANI-BEN kontaktní úhel s glycerolem také s rostoucím OKP rostl, ale s vodou naopak s rostoucím OKP klesal. U povlaků s PANI-CAR byl opět vyšší kontaktní úhel u kombinací se sférickým zinkem. U lamelárního zinku s PANI-CAR s použitím glycerolu kontaktní úhel rostl (ze  $100^\circ$  na  $105^\circ$ ) a u vody kontaktní úhel nepatrně klesal (ze  $106^\circ$  na  $104^\circ$ ). U sférického zinku s PANI-CAR s glycerolem kontaktní úhel klesal (ze  $121^\circ$  na  $117^\circ$ ) a u vody rostl (ze  $108^\circ$  na  $117^\circ$ ).



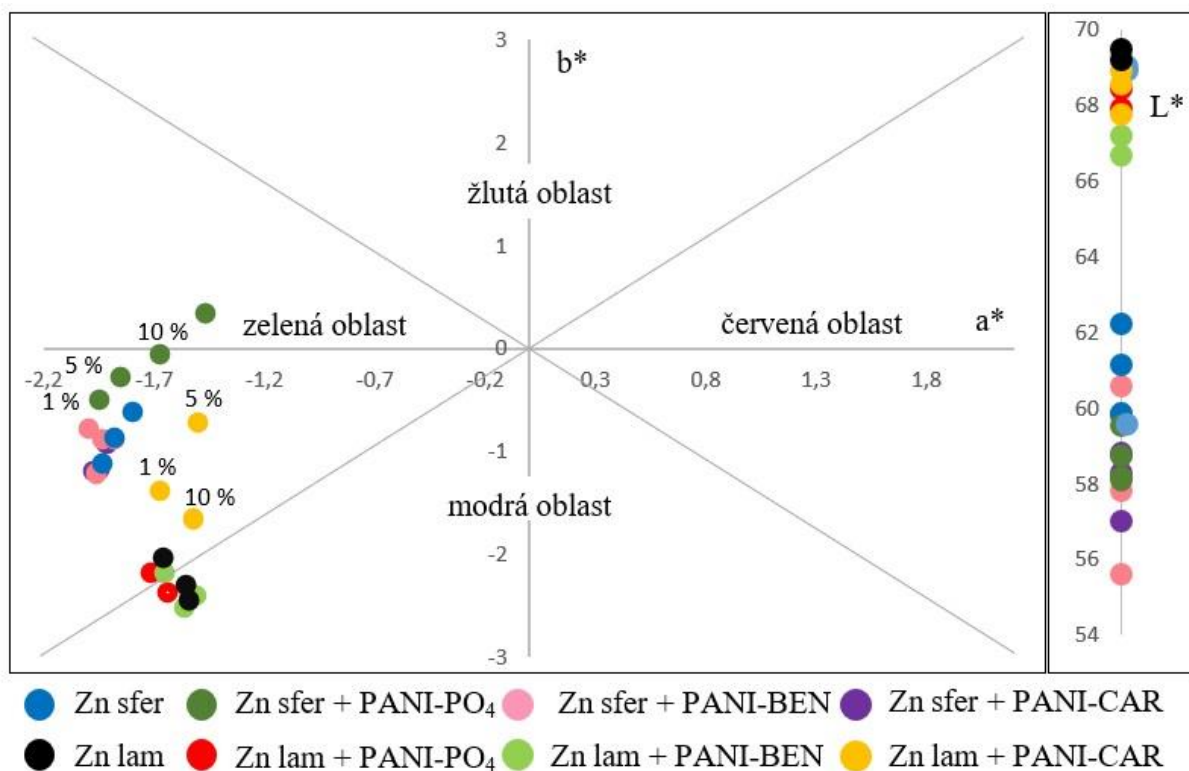
Obrázek 44: úhel smáčivosti při použití glycerolu, nalevo standardní povlak se sférickým zinkem a napravo standardní organický povlak s lamelárním zinkem.

### Závěry z měření smáčivosti

- Rozdíly kontaktního úhlu mezi vodou a glycerolem byly minimální.
- Všechny organické povlaky se chovaly jako nesmáčivé, jejich kontaktní úhel byl větší než  $90^\circ$ .
- U organických povlaků se sférickým zinkem byl naměřen větší kontaktní úhel než u povlaků s lamelárním zinkem.
- Příklad PANI ovlivnil kontaktní úhel maximálně o  $10^\circ$ .

## 6.10 Vyhodnocení barevnosti

Barevnost byla měřena spektrofotometrem. Pro měření byl využit systém CIE Lab. Prostor CIE Lab je definován třemi osami, kde osa  $L^*$  značí jas, souřadnice  $a^*$  odpovídá změně sytosti mezi červenou a zelenou barvou a souřadnice  $b^*$  vyjadřují změnu sytosti mezi žlutou a modrou barvou. Výsledek měření je uveden v grafu 17.



Graf 16: výsledek měření barevnosti v systému CIE Lab.

Vzorky se sférickým zinkem dosahovaly na souřadnici  $L^*$  nižších hodnot, to znamená, že tyto organické povlaky jsou tmavší než organické povlaky s lamelárním zinkem. U standardů se sférickým zinkem jas rostl se zvyšujícím se OKP z hodnoty 59,78 na 62,23. U kombinací se všemi druhy PANI naopak jas klesal s rostoucím OKP<sub>PANI</sub>, u povlaku s PANI-BEN klesl na hodnotu 55,59. U standardního lamelárního zinku s rostoucím OKP jas stoupl z hodnoty 69,18 na hodnotu 69,50. Naopak kombinací se všemi druhy PANI jas s rostoucím OKP klesal.

U vzorků s lamelárním zinkem a PANI-PO<sub>4</sub> při OKP 1 %, s PANI-BEN při OKP 1 a 5 % a u standardních povlaků s lamelárním zinkem byla naměřena sytost barvy na ose  $b^*$  v modré oblasti. U všech ostatních vzorků byla naměřena sytost barvy v oblasti zelené. Pouze



u povlaku se sférickým zinkem a PANI-CAR při OKP 15 % byla sytost barvy na ose b\* v kladných číslech, u ostatních se pohybovala pouze v záporných.

### **Závěry z měření barevnosti**

- Povlaky s lamelárním zinkem vykazovaly vyšší jas než povlaky se zinkem sférickým.
- U standardních povlaků se jas s rostoucím OKP zvyšoval, naopak s přidavkem PANI se jas s rostoucím OKP snižoval.
- Většina organických povlaků byla naměřena v zelené oblasti systému CIE Lab.

#### **6.10.1 Určení stupně korozní agresivity prostředí**

Stupeň korozní agresivity prostředí byl určen podle normy ISO 12944-2. Stupeň agresivity prostředí byl určen pro organické povlaky z prostředí s neutrální solnou mlhou, s oxidem siřičitým a neutrální solnou mlhou (VDA). Byl určen stupeň agresivity, pro nejodolnější povlaky, u kterých se neobjevily žádné korozní projevy (puchýře v řezu, v ploše a koroze v ploše). Bylo stanoveno prostředí a životnost povlaků v daném prostředí.

U nejodolnějších organických povlaků s PANI-PO<sub>4</sub>, PANI-BEN a PANI-CAR se při žádném zkoumaném OKP vodivých polymerů neobjevily žádné korozní projevy při cyklické zkoušce v neutrální solné mlze po dobu 264 hodin. Při zrychlené zkoušce v atmosféře oxidu siřičitého nebyly korozní projevy při žádném OKP po dobu 600 hodin a při zrychlené korozní zkoušce v neutrální solné mlze (VDA) se neobjevily korozní projevy po dobu 1008 hodin, po této době byla zkouška ukončena. Podle dané normy byly nátěry doporučeny do prostředí o stupni agresivity C4. Životnost nátěrů z neutrální solné mlhy byla nízká, životnost z atmosféry oxidu siřičitého byla střední a z atmosféry neutrální solné mlhy (VDA) byla životnost vysoká.



## 6.11 Přínosy diplomové práce

V diplomové práci byl studován vliv tvaru částic zinku v nátěrových hmotách určených k antikorozi ochraně ocelových materiálů. Dále byl studován vliv množství a druhu vodivého polymeru, který byl přidán do nátěrových hmot částečně jako náhrada zinku, která by měla podpořit elektrochemický mechanismus ochrany. V první části práce byly syntetizovány vodivé polymery, kterým byl konkrétně polyanilin fosfát, polyanilin benzoát. Část polyanilin fosfátu byla kalcinována při teplotě 650 °C v inertní atmosféře na karbonizovaný polyanilin. Složení pigmentů bylo ověřeno rentgenovou difrakční analýzou a jejich tvar a velikost byly ověřeny snímky na elektronovém mikroskopu. Z těchto pigmentů byly formulovány modelové nátěrové hmoty na bázi epoxyesterové pryskyřice a byl testován jejich vliv na vlastnosti organického povlaku.

U organických povlaků byla měřena tvrdost na skleněných panelech po dobu 60 dnů. Tvrdost s časem rostla, to je způsobeno síťovacími reakcemi v pojivu. S rostoucím přídavkem polyanilinu v nátěrových hmotách se zinkem klesá povrchová tvrdost. Nejnižší povrchová tvrdost byla naměřena u povlaků se sférickým zinkem s polyanilin benzoátem při objemové koncentraci pigmentu 10 a 15 %. Vysoká tvrdost byla naměřena u standardních organických povlaků s lamelárním zinkem a byla nejvyšší 2 % nad hodnotou kritické objemové koncentrace pigmentu.

Při mechanických zkouškách na ocelových panelech byly při zkoušce úderem a ohybem přes trn o průměru 2 mm vyhodnoceny jako nejodolnější povlaky, povlaky se sférickým zinkem a s polyanilin fosfátem. Nejnižší odolnost proti hloubení vykazovaly standardní povlaky s lamelárním i sférickým zinkem 2 % nad kritickou objemovou koncentrací pigmentů. Ke zhoršení mechanických vlastností došlo vlivem přepigmentování nátěrové hmoty. U mechanických zkoušek na skle bylo zjištěno, že povlaky s lamelárním zinkem jsou vláčnější i po 60 dnech od nanesení oproti povlakům se sférickým zinkem, proto dosahují lepších výsledků při zkoušce přilnavosti mřížkovou metodou.

U zkoušky odtrhové pevnosti na organických povlacích se neobjevil adhezní lom mezi podkladem a organickým povlakem, kdy tento výsledek ukazuje na dobrou přilnavost k ocelovému podkladu. Odtrhová pevnost byla ve většině případů vyšší u povlaků pigmentovanými polyanilin fosfátem, polyanilin benzoátem i karbonizovaným polyanilin fosfátem oproti standardním povlakům pouze se zinkem. Odtrhová pevnost po expozicích

v korozních prostředích byla vždy nižší než před expozicí. Snížení odtrhové pevnosti je způsobeno vznikem korozních zplodin a narušením organického povlaku.

Při korozní zkoušce v neutrální solné mlze se u povlaků se sférickým zinkem objevily osmotické puchýře, které měly velký vliv na celkovou antikorozi účinnost. U povlaků s lamelárním zinkem a karbonizovaným polyanilinem při objemové koncentraci pigmentu 1 % byla minimální koroze v řezu a tento povlak dosáhl nejvyšší antikorozi účinnosti. Tento výsledek byl potvrzen nízkou korozní rychlostí při zkoušce elektrochemické lineární polarizace. Při použití bariérové vrchní vrstvy u organických povlaků na bázi  $\text{TiO}_2$  a  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  se ani po 864 hodinové expozici neobjevila koroze v ploše a objevily se pouze u některých povlaků minimální puchýře v ploše ve stejně agresivním prostředí neutrální solné mlhy.

V atmosféře oxidu siřičitého se po 1968 hodinách u žádného povlaku se sférickým zinkem neobjevily puchýře v řezu a ani v ploše. Nejdolnějšími v tomto prostředí byly vyhodnoceny povlaky se sférickým zinkem s polyanilin fosfátem, polyanilin benzoátem a karbonizovaným polyanilinem při objemové koncentraci pigmentu 1–15 %, u všech byla celková antikorozi účinnost vyšší jak 95. Pro tyto povlaky byla doporučena aplikace do prostředí o stupni agresivity C4, životnost střední.

Prostředí o stupni agresivity C4, lze doporučit všem organickým povlakům, které byly vystaveny prostředí neutrální solné mlhy dle VDA po dobu 1008 hodin. Předpokládá se jejich vysoká životnost, protože ani u jednoho organického povlaku se neobjevily korozní produkty (puchýře v řezu, v ploše a koroze v ploše) po celou dobu expozice. Jako optimální koncentrace karbonizovaného polyanilinu pro dosažení vysoké antikorozi účinnosti byla stanovena objemová koncentrace 1 a 5 % v povlacích se sférickým zinkem.

Dále byla hodnocena smáčivost na optickém tenziometru. Organické povlaky jsou nesmáčivé pro vodu a glycerol, protože kontaktní úhel byl u všech vzorků větší než  $90^\circ$ . Přídavkem polyanilin fosfátu, polyanilin benzoátu a karbonizovaného polyanilinu byl kontaktní úhel ovlivněn maximálně o  $10^\circ$ . U zkoušky barevnosti se zjistilo, že povlaky s lamelárním zinkem mají vyšší jas než povlaky se zinkem sférickým.

Přínosem práce bylo prodloužení životnosti organických povlaků vytvořených z nátěrových hmot obsahujících zinek a vodivý polymer. Snížení obsahu zinku bylo v rozmezí od 0,2 do 3,5 hmotnostních % v nátěrové hmotě. Přesto byly zachovány a ve většině případů zlepšeny fyzikálně-mechanické a antikorozi vlastnosti. V atmosféře neutrální solné mlhy

dosáhl nejvyšší antikoroziční účinnosti povlak s lamelárním zinkem při objemové koncentraci 1 a 5 %, u všech povlaků se sférickým zinkem se objevily osmotické puchýře, které snížily celkovou účinnost povlaků. Atmosféře s oxidem siřičitým nejlépe odolávaly organické povlaky se sférickým zinkem s polyanilin fosfátem, polyanilin benzoátem a karbonizovaným polyanilinem při OKP 10 a 15 %.

V atmosféře neutrální solné mlhy dle VDA byly neúčinnější povlaky se sférickým zinkem v kombinaci s polyanilin benzoátem a karbonizovaným polyanilinem při objemové koncentraci pigmentu 5 a 15 %. Po kombinované zkoušce v prostředí neutrální solné mlhy VDA a síranu amonného s chloridem sodným byl povlak s nejvyšší antikoroziční účinností se sférickým zinkem s polyanilin benzoátem při objemové koncentraci 1 %. Při kombinované zkoušce VDA s atmosférou oxidu siřičitého to byly konkrétně povlaky se sférickým zinkem s polyanilin benzoátem při objemové koncentraci 5 a 10 %.

Pro další výzkum organických povlaků na bázi zinku a vodivých polymerů by bylo vhodné zaměřit se na kombinaci sférického zinku s polyanilin benzoátem, který dosahoval nejvyšší antikoroziční účinnosti v různých korozních prostředích a pokusit se zjistit jeho optimální objemovou koncentraci v organických povlacích.

## 7 Závěr

V této práci byly zkoumány nátěrové hmoty na bázi epoxyesterové pryskyřice s vysokým obsahem zinku sférického nebo lamelárního tvaru částic. Do nátěrových hmot byl přidán vodivý polymer, konkrétně polyanilin fosfát, polyanilin benzoát a karbonizovaný polyanilin. U pigmentů byly vyhodnoceny fyzikálně chemické vlastnosti a byla vypočítána kritická objemová koncentrace pigmentu, která je nezbytná pro správnou formulaci nátěrových hmot. Cílem bylo zachovat nebo zlepšit antikorozi vlastnosti i po snížení obsahu zinku v nátěrových hmotách. Připravené nátěrové hmoty byly porovnávány se standardy obsahujícími pouze zinek vždy s obsahem zinku 2 % pod kritickou objemovou koncentrací, při objemové koncentraci rovnající se kritické objemové koncentraci a 2 % nad kritickou objemovou koncentrací pigmentu.

U takto připravených nátěrových hmot byly hodnoceny fyzikálně – mechanické vlastnosti na ocelových a skleněných panelech a dále vlastnosti antikorozi pomocí zrychlených cyklických zkoušek v různých atmosférách korozního prostředí. K dalším významným zkouškám patřilo stanovení odtrhové pevnosti před expozicí a po expozicích organických povlaků v atmosférách cyklických zkoušek. U organických povlaků byla dále měřena elektrochemickou technikou lineární polarizace a smáčivost na optickém tenziometru.

Z těchto výsledků je patrné, že už malý přídavek vodivého polymeru může ovlivnit vlastnosti nátěrových hmot ve fyzikálně – mechanických i antikorozi testech a další výzkum těchto nátěrových hmot může vést ke snížení spotřeby zinku v nátěrových hmotách.

## 8 Použitá literatura

- [1] D. F. Kudělka Vladimír, Krejčí Stanislav, “Povrchové úpravy materiálů, jejich účel a provádění,” *Konstrukce*, 2016.
- [2] K. J. Kreibich Viktor, “Technologie zinkování,” in *PROTEZINK*, 2017, pp. 74–78.
- [3] K. M. Kalendová Andréa, “Organické povlaky na bázi nátěrových hmot s obsahem kovového zinku v protikorozní ochraně kovových materiálů,” in *PROTEZINK*, 2017, p. 19.
- [4] D. A. La, A. D. E. Olas, and E. L. D. E. Julio, “Pigmenty,” pp. 1–14, 2007.
- [5] L. Cao, X. Fei, and H. Zhao, “Environmental substitution for PbCrO<sub>4</sub> pigment with inorganic-organic hybrid pigment,” *Dye. Pigment.*, vol. 142, pp. 100–107, 2017.
- [6] A. Goldschmidt and H.-J. Streitberger, “Basics of coating technology,” p. 30, 2007.
- [7] Rožan Josef, *Pigmenty - práškové barvy*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1959.
- [8] T. Z. Laskafeld Milan, Píkal Petr, Stolín Petr, *Titanová běloba*, První. Přerov: PRECHEZA a.s., 2014.
- [9] “Sähkömagneettinen spektri.” [Online]. Available: [http://www.wikiwand.com/fi/Sähkömagneettinen\\_spektri](http://www.wikiwand.com/fi/Sähkömagneettinen_spektri).
- [10] D. Ž. Šulcová Petra, *Anorganické pigmenty, vlastnosti a metody hodnocení*, První. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2015.
- [11] Svoboda Miroslav, *protikorozní ochrana kovů organickými povlaky*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1985.
- [12] “Inorganic pigments.” [Online]. Available: <http://dyes-pigments.standardcon.com/inorganic-pigments.html>.
- [13] P. Prokeš and A. Kalendová, “Anticorrosion efficiency of coatings containing metallic pigments,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 68, no. 5–6, pp. 1083–1086, 2007.
- [14] E. A. Greenwood N. N., *Chemistry of the Elements*, První. Praha: Informatorium, 1993.

- [15] C. Qi, L. Ye, X. Ma, D. Yang, and J. Hong, "Life cycle assessment of the hydrometallurgical zinc production chain in China," *J. Clean. Prod.*, vol. 156, pp. 451–458, 2017.
- [16] A. S. Prasad, "Impact of the discovery of human zinc deficiency on health," *J. Trace Elem. Med. Biol.*, vol. 28, no. 4, pp. 357–363, 2014.
- [17] "Zinc," *The Essential Chemical Industry*, 2016. [Online]. Available: <http://www.essentialchemicalindustry.org/metals/zinc.html>.
- [18] E. Abkhoshk, E. Jorjani, M. S. Al-Harabsheh, F. Rashchi, and M. Naazeri, "Review of the hydrometallurgical processing of non-sulfide zinc ores," *Hydrometallurgy*, vol. 149, pp. 153–167, 2014.
- [19] M. Ejtemaei, M. Gharabaghi, and M. Irannajad, "A review of zinc oxide mineral beneficiation using flotation method," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 206, pp. 68–78, 2014.
- [20] A. Boulamanti and J. A. Moya, "Production costs of the non-ferrous metals in the EU and other countries: Copper and zinc," *Resour. Policy*, vol. 49, pp. 112–118, 2016.
- [21] Richards Alan W., "Zinc processing," *Encyclopaedia Britannica*, 2017. [Online]. Available: <https://www.britannica.com/technology/zinc-processing>.
- [22] "Electrolytic zinc production," 2007. [Online]. Available: <http://www.williamhunter.co.uk/ZINC/electrolytic.htm>.
- [23] Asociace českých a slovenských zinkoven, "Příručka žárového zinkování," p. 16, 2007.
- [24] A. R. Marder, "The metallurgy of zinc-coated steel," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 45, no. 3, pp. 191–271, 2000.
- [25] "HDG Process," *American Galvanizers Association*. [Online]. Available: <https://www.galvanizeit.org/hot-dip-galvanizing/what-is-hot-dip-galvanizing-hdg/hdg-process>.
- [26] Deflorian F., "Mechanisms of Corrosion Protection With Organic Coatings," *Mol. Sci. Chem. Eng.*, 2016.
- [27] Novák Pavel, "Koroze kovů," Praha.

- [28] W. C. E. Sorensen P. A., Kiil S., Dam-Johansen K., “Anticorrosive coatings: a review,” *Coat. Technol. Res.*, vol. 6, no. 2, pp. 135–176, 2009.
- [29] T. Bos, *Prediction of coating durability - Early detection using electrochemical methods*. 2008.
- [30] Kalendová Andréa, “Effects of particle sizes and shapes of zinc metal on the properties of anticorrosive coatings,” *Prog. Org. coatings*, vol. 46, pp. 324–332, 2003.
- [31] Sigmund Jaroslav, “Vliv vnitřní struktury zinkových barev na jejich vlastnosti,” in *PROTEZINK*, 2017, pp. 55–60.
- [32] P. Spathis and I. Poulivos, “The corrosion and photocorrosion of zinc and zinc coatings,” *Corros. Sci.*, vol. 37, no. 5, pp. 673–680, 1993.
- [33] “WHITE RUST : An Industry Update and Guide Paper,” *Water*, pp. 1–14, 2002.
- [34] S. Thomas, N. Birbilis, M. S. Venkatraman, and I. S. Cole, “Self-repairing oxides to protect zinc: Review, discussion and prospects,” *Corros. Sci.*, vol. 69, pp. 11–22, 2013.
- [35] G. Meylan and B. K. Reck, “The anthropogenic cycle of zinc: Status quo and perspectives,” *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 123, pp. 1–10, 2017.
- [36] S. S. Antrekowitsch Jürgen, “Zinc and Residue Recycling,” in *Handbook of Recycling*, 2014, pp. 113–124.
- [37] C. Rousseau, F. Baraud, L. Leleyter, and O. Gil, “Cathodic protection by zinc sacrificial anodes: Impact on marine sediment metallic contamination,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 167, no. 1–3, pp. 953–958, 2009.
- [38] A. Jelmert, “Research Note Harming Local Species or Preventing the Transfer of Exotics? Possible Negative and Positive Effects of Using Zinc Anodes for,” *Science (80-. )*, vol. 34, no. 6, pp. 1937–1940, 2000.
- [39] C. H. van Vliet, “Reduction of zinc and volatile organic solvents in two-pack anticorrosive primers. a pilot study,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 34, no. 1–4, pp. 220–226, 1998.
- [40] G. M. T. Sethi R. S., “Conductive polymers,” *Membr. Technol.*, vol. 1991, no. 13, p. 5, 1991.

- [41] J. Prokeš, J. Stejskal, and M. Omastová, "Polyanilin a polypyrrol - dva představitelé vodivých polymerů," *Chem. List.*, vol. 95, no. 8, pp. 484–492, 2001.
- [42] L. Van Der Pauw, "A method of measuring resistivity and Hall effect of lamellae of arbitrary shape," *Philips Tech Rev*, vol. 20, no. I, pp. 220–224, 1958.
- [43] R. Balint, N. J. Cassidy, and S. H. Cartmell, "Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering," *Acta Biomater.*, vol. 10, no. 6, pp. 2341–2353, 2014.
- [44] N. K. Guimard, N. Gomez, and C. E. Schmidt, "Conducting polymers in biomedical engineering," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 32, no. 8–9, pp. 876–921, 2007.
- [45] K. J. Gilmore *et al.*, "Skeletal muscle cell proliferation and differentiation on polypyrrole substrates doped with extracellular matrix components," *Biomaterials*, vol. 30, no. 29, pp. 5292–5304, 2009.
- [46] "Elektrické vlastnosti," Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [47] A. Kalendová, D. Veselý, M. Kohl, and J. Stejskal, "Effect of surface treatment of pigment particles with polypyrrole and polyaniline phosphate on their corrosion inhibiting properties in organic coatings," *Prog. Org. Coatings*, vol. 77, no. 9, pp. 1465–1483, 2014.
- [48] M. Kohl, A. Kalendová, and J. Stejskal, "The effect of polyaniline phosphate on mechanical and corrosive properties of protective organic coatings containing high amounts of zinc metal particles," *Prog. Org. Coatings*, vol. 77, no. 2, pp. 512–517, 2014.
- [49] A. Malinauskas, "Self-doped polyanilines," *J. Power Sources*, vol. 126, no. 1–2, pp. 214–220, 2004.
- [50] Z. Morávková, M. Trchová, E. Tomšík, J. Čechvala, and J. Stejskal, "Enhanced thermal stability of multi-walled carbon nanotubes after coating with polyaniline salt," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 97, no. 8, pp. 1405–1414, 2012.
- [51] Z. Rozlívková, M. Trchová, M. Exnerová, and J. Stejskal, "The carbonization of granular polyaniline to produce nitrogen-containing carbon," *Synth. Met.*, vol. 161, no. 11–12, pp. 1122–1129, 2011.



- [52] H. Wang, J. Lin, and Z. X. Shen, "Polyaniline (PANi) based electrode materials for energy storage and conversion," *J. Sci. Adv. Mater. Devices*, vol. 1, no. 3, pp. 225–255, 2016.
- [53] M. Trchová, E. N. Konyushenko, J. Stejskal, J. Kovářová, and G. Ćirić-Marjanović, "The conversion of polyaniline nanotubes to nitrogen-containing carbon nanotubes and their comparison with multi-walled carbon nanotubes," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 94, no. 6, pp. 929–938, 2009.
- [54] I. Šeděnková, M. Trchová, and J. Stejskal, "Thermal degradation of polyaniline films prepared in solutions of strong and weak acids and in water - FTIR and Raman spectroscopic studies," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 93, no. 12, pp. 2147–2157, 2008.
- [55] A. Kotwal and C. E. Schmidt, "Electrical stimulation alters protein adsorption and nerve cell interactions with electrically conducting biomaterials," *Biomaterials*, vol. 22, no. 10, pp. 1055–1064, 2001.
- [56] B. Lakard *et al.*, "Effect of ultrasounds on the electrochemical synthesis of polypyrrole, application to the adhesion and growth of biological cells," *Bioelectrochemistry*, vol. 75, no. 2, pp. 148–157, 2009.
- [57] M. Jaymand, "Recent progress in chemical modification of polyaniline," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 38, no. 9, pp. 1287–1306, 2013.
- [58] N. V. Blinova, J. Stejskal, M. Trchová, J. Prokeš, and M. Omastová, "Polyaniline and polypyrrole: A comparative study of the preparation," *Eur. Polym. J.*, vol. 43, no. 6, pp. 2331–2341, 2007.
- [59] M. Gajendiran *et al.*, "Conductive biomaterials for tissue engineering applications," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 51, pp. 12–26, 2017.
- [60] A. Kalendová, D. Veselý, and J. Stejskal, "Organic coatings containing polyaniline and inorganic pigments as corrosion inhibitors," *Prog. Org. Coatings*, vol. 62, no. 1, pp. 105–116, 2008.
- [61] "Polyaniline (emeraldine salt)." SIGMA-ALDRICH, pp. 1–6, 2017.
- [62] E. Armelin, Á. Meneguzzi, C. A. Ferreira, and C. Alemán, "Polyaniline, polypyrrole and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as additives of organic coatings to prevent

- corrosion,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 203, no. 24, pp. 3763–3769, 2009.
- [63] U. Pardubice, “Nové pigmenty s obsahem vodivých polymerů 1,” pp. 2–5.
- [64] W. S. Araujo, I. C. P. Margarit, M. Ferreira, O. R. Mattos, and P. L. Neto, “Undoped polyaniline anticorrosive properties,” *Electrochim. Acta*, vol. 46, no. 9, pp. 1307–1312, 2001.
- [65] S. Pour-Ali, C. Dehghanian, and A. Kosari, “In situ synthesis of polyaniline-camphorsulfonate particles in an epoxy matrix for corrosion protection of mild steel in NaCl solution,” *Corros. Sci.*, vol. 85, pp. 204–214, 2014.
- [66] E. Armelin, C. Alemán, and J. I. Iribarren, “Anticorrosion performances of epoxy coatings modified with polyaniline: A comparison between the emeraldine base and salt forms,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 65, no. 1, pp. 88–93, 2009.
- [67] A. Meroufel, C. Deslouis, and S. Touzain, “Electrochemical and anticorrosion performances of zinc-rich and polyaniline powder coatings,” *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 5, pp. 2331–2338, 2008.
- [68] Y. Hao, F. Liu, and E. H. Han, “Protection of epoxy coatings containing polyaniline modified ultra-short glass fibers,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 76, no. 4, pp. 571–580, 2013.
- [69] J. Wang, C. C. Torardi, and M. W. Duch, “Polyaniline-related ion-barrier anticorrosion coatings. II. Protection behavior of polyaniline, cationic, and bipolar films,” *Synth. Met.*, vol. 157, no. 21, pp. 851–858, 2007.
- [70] A. F. Baldissera and C. A. Ferreira, “Coatings based on electronic conducting polymers for corrosion protection of metals,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 75, no. 3, pp. 241–247, 2012.
- [71] M. Rohwerder and A. Michalik, “Conducting polymers for corrosion protection: What makes the difference between failure and success?,” *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 3 SPEC. ISS., pp. 1301–1314, 2007.
- [72] E. Armelin, R. Pla, F. Liesa, X. Ramis, J. I. Iribarren, and C. Alemán, “Corrosion protection with polyaniline and polypyrrole as anticorrosive additives for epoxy paint,” *Corros. Sci.*, vol. 50, no. 3, pp. 721–728, 2008.

- [73] E. Akbarinezhad, M. Ebrahimi, and H. R. Faridi, "Corrosion inhibition of steel in sodium chloride solution by undoped polyaniline epoxy blend coating," *Prog. Org. Coatings*, vol. 64, no. 4, pp. 361–364, 2009.
- [74] T. Poli, A. Piccirillo, M. Nervo, and O. Chiantore, "Interactions of natural resins and pigments in works of art," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 503, pp. 1–9, 2017.
- [75] J. Singh-Beemat and J. O. Iroh, "Characterization of corrosion resistant clay/epoxy ester composite coatings and thin films," *Prog. Org. Coatings*, vol. 74, no. 1, pp. 173–180, 2012.
- [76] A. P. Singh, G. Gunasekaran, C. Suryanarayana, and R. Balaji Naik, "Fatty acid based waterborne air drying epoxy ester resin for coating applications," *Prog. Org. Coatings*, vol. 87, pp. 95–105, 2015.
- [77] V. C. Malshe and G. Waghoo, "Weathering characteristics of epoxy-ester paints," *Prog. Org. Coatings*, vol. 56, no. 2–3, pp. 131–134, 2006.
- [78] A. Ghasemi-Kahrizsangi, J. Neshati, H. Shariatpanahi, and E. Akbarinezhad, "Improving the UV degradation resistance of epoxy coatings using modified carbon black nanoparticles," *Prog. Org. Coatings*, vol. 85, pp. 199–207, 2015.

## 9 Seznamy

### Seznam obrázků

Obrázek 1: vlnové délky elektromagnetického spektra od nejkratší (gama záření) k nejdelší (rádiové vlny). [9]	16
Obrázek 2: systém pigment – pojivo při změnách OKP.	17
Obrázek 3: suché zinkování. [23]	21
Obrázek 4: mokré zinkování. [23]	21
Obrázek 5: přechod elektrochemického mechanismu na bariérový. [29]	24
Obrázek 6: rozdíl ve tvaru částic zinku a jejich bariérového efektu. [30]	25
Obrázek 7: graf závislosti vzniku iontů zinku na pH. [34]	25
Obrázek 8: vodivost vodivých polymerů, konjugovaný systém vazeb. [43]	27
Obrázek 9: vodivost různých druhů vodivých polymerů. [46]	28
Obrázek 10: Karbonizace polyanilinu. [53]	29
Obrázek 11: struktura polyanilinu. [61]	30
Obrázek 12: Výroba epoxyesterové pryskyřice.	33
Obrázek 13: syntéza polyanilin fosfátu, HA = H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .	38
Obrázek 14: optický tenziometr, kapalina je nanášena na povrch vzorku a je snímána kamerou.	51
Obrázek 15: hodnocení korozních projevů – prokorodování.	54
Obrázek 16: vzorový obrázek pro hodnocení puchýřů v ploše.	55
Obrázek 17: snímek z elektronového mikroskopu a snímek z XRD.	59
Obrázek 18: snímek z elektronového mikroskopu a snímek z XRD.	60
Obrázek 19: snímek z elektronového mikroskopu a snímek z XRD.	60
Obrázek 20: snímek z elektronového mikroskopu a snímek z XRD.	61
Obrázek 21: snímek z elektronového mikroskopu a snímek z XRD.	61
Obrázek 22: IČ spektrum epoxyesterové pryskyřice.	62
Obrázek 23: hodnocení popraskání povlaku, nahoře zinek sférický, dole zinek lamelární. Zleva doprava se zhoršuje stupeň popraskání z F přes M, MD až do stupně D, kdy došlo k poškození organického povlaku k jeho podkladu.	94
Obrázek 24: vlevo organický povlak s nejlepším výsledkem odtrhové pevnosti: lamelární zinek při OKP PANI-PO <sub>4</sub> 5 %, vpravo povlak se sférickým zinkem a PANI-PO <sub>4</sub> při OKP 10 %.	98
Obrázek 25: vlevo organický povlak s nejvyšší odtrhovou pevností: zinek lamelární s PANI-BEN OKP 10 %, vpravo nejnižší výsledek: sférický zinek PANI-PO <sub>4</sub> OKP 5 %.	101
Obrázek 26: vlevo organický povlak s nejvyšší odtrhovou pevností: zinek sférický s PANI-BEN OKP 15 %, vpravo nižší výsledek: sférický zinek s PANI-CAR při OKP 15 %.	102
Obrázek 27: vlevo organický povlak s nejvyšší odtrhovou pevností: zinek sférický s PANI-BEN OKP 5 %, vpravo nejnižší výsledek: lamelární zinek s PANI-BEN při OKP 5 %.	104
Obrázek 28: vlevo organický povlak s nejvyšší odtrhovou pevností: sférický zinek s PANI-CAR při OKP 15 %, vpravo povlak s nejnižší: lamelární zinek s PANI-CAR OKP 5 %.	105
Obrázek 29: vlevo organický povlak s nejvyšší odtrhovou pevností: sférický zinek s PANI-BEN při OKP 1 %, vpravo povlak s nejnižší pevností: lamelární zinek s PANI-CAR OKP 15 %.	107

Obrázek 30: zinek sférický s PANI-BEN OKP 15 %, fotografie po expozici a fotografie řezu se rží a s „bílou“ rží z mikroskopu (10x zvětšeno).	109
Obrázek 31: graf z analýzy vzorku sférického zinku s PANI-BEN při OKP 1 % elektronovou spektroskopií EDX. Obsah železa 33 %, obsah zinku 27 %, obsah kyslíku 26 %.	110
Obrázek 33: graf z analýzy vzorku lamelárního zinku s PANI-BEN při OKP 1 % elektronovou spektroskopií EDX. Obsah železa 10 %, obsah zinku 81 %, obsah kyslíku 7 %.	111
Obrázek 32: snímky z EDX, vlevo sférický zinek + PANI-BEN při OKP 1 %, vpravo lamelární zinek + PANI-BEN při OKP 1 %.	111
Obrázek 34: vlevo povlak s nejvyšší antikorozií: lamelární zinek + PANI-CAR 1 %, vpravo povlak s nejnižší antikorozií: zinek sférický při OKP 65 %	112
Obrázek 35: nalevo je vzorek s lamelárním zinkem + PANI-CAR při OKP 1 % s vrchním nátěrem před expozicí, uprostřed je vzorek ze střídání cyklů po 864 hodinové expozici a napravo je vzorek z neutrální solné mlhy po 864 hodinové expozici.	114
Obrázek 36: vlevo povlak s nejvyšší antikorozií: zinek sférický s PANI-BEN 5 %, vpravo povlak s nejnižší antikorozií: lamelární zinek s PANI-BEN OKP 10 %	115
Obrázek 37: mikroskopický snímek sférického zinku s PANI-BEN při OKP 15 % (zvětšení mikroskopu 10x)	115
Obrázek 38: nahoře obrázek plochy a řezu z mikroskopu (10x zvětšeno): lamelární zinek PANI-CAR OKP 1 %, dole obrázek plochy a řezu: lamelární zinek PANI-CAR OKP 10 %	118
Obrázek 39: vlevo povlak s nejvyšší antikorozií: sférický zinek s PANI-BEN 15 %, vpravo povlak s nejnižší antikorozií: lamelární zinek s PANI-CAR OKP 10 %.	119
Obrázek 40: nalevo organický povlak s nejvyšší antikorozií: sférický zinek s PANI-BEN při OKP 1 %, napravo povlak s nejnižší účinností: lamelární zinek PANI-CAR OKP 5 %.	120
Obrázek 41: nalevo povlak s nejvyšší antikorozií: sférický zinek s PANI-PO <sub>4</sub> při OKP 15 %, napravo povlak s nejnižší účinností: lamelární zinek s PANI-CAR OKP 15 %.	122
Obrázek 42: fotografie vzorku se sférickým zinkem a PANI-PO <sub>4</sub> při OKP 5 % po 28 dnech v roztoku pufrů o různém pH. Nahoře je vzorek s organickým povlakem, dole po jeho odstranění.	124
Obrázek 43: fotografie vzorku s lamelárním zinkem a PANI-PO <sub>4</sub> při OKP 5 % po 28 dnech v roztoku pufrů o různém pH. Nahoře je vzorek s organickým povlakem, dole po jeho odstranění.	125
Obrázek 44: úhel smáčivosti při použití glycerolu, nalevo standardní povlak se sférickým zinkem a napravo standardní organický povlak s lamelárním zinkem.	128

## Seznam tabulek

Tabulka 1: formulace epoxyesterových NH s obsahem Zn sférickým při OKP = 61 % a vodivými polymery.	44
Tabulka 2: formulace epoxyesterových NH s obsahem Zn lamelárním při OKP = 39 % a vodivými polymery.	44
Tabulka 3: formulace standardních epoxyesterových NH s obsahem lamelárního a sférického zinku.	45
Tabulka 4: hodnocení mřížkového řezu podle stupnice.	48
Tabulka 5: stupně hodnocení pro MEK test.	50
Tabulka 6: převodní tabulka pro výpočet celkové antikorozi odolnosti.	56
Tabulka 7: stupně korozní agresivity atmosféry.	57
Tabulka 8: určení stupně korozní agresivity prostředí pro nátěry.	57
Tabulka 9: vlastnosti sférického zinku.	59
Tabulka 10: vlastnosti lamelárního zinku.	60
Tabulka 11: vlastnosti PANI-PO <sub>4</sub> .	60
Tabulka 12: vlastnosti PANI-BEN.	61
Tabulka 13: vlastnosti PANI-CAR.	61
Tabulka 14: vlastnosti epoxyesterové pryskyřice.	62
Tabulka 15: pH vodných výluhů pigmentů a redestilované vody.	62
Tabulka 16: vodivost vodných výluhů pigmentů a redestilované vody.	63
Tabulka 17: výsledky obsahu vodorozpustných látek a stanovení kyselosti nebo zásaditosti.	63
Tabulka 18: pH vodných výluhů volných filmů v závislosti na čase.	64
Tabulka 19: vodivost vodných výluhů volných filmů v závislosti na čase.	65
Tabulka 20: Výsledky měření relativní povrchové tvrdosti nátěrových filmů, DFT = 50 ± 10 μm.	66
Tabulka 21: Fyzikálně – mechanická odolnost nátěrů na ocelových panelech, DFT = 100 ± 10 μm.	67
Tabulka 22: Vyhodnocení fyzikálně – mechanických zkoušek na skleněných panelech, DFT = 50 ± 10 μm.	68
Tabulka 23: Vyhodnocení odtrhové pevnosti na ocelových panelech po nanesení organického povlaku a po expozici v komoře s neutrální solnou mlhou.	69
Tabulka 24: Vyhodnocení odtrhové pevnosti na ocelových panelech po expozici v atmosféře SO <sub>2</sub> a po expozici v komoře se solnou mlhou (VDA).	70
Tabulka 25: Vyhodnocení odtrhové pevnosti na ocelových panelech po expozici v atmosféře VDA + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + NaCl a po expozici v komorách se solnou mlhou VDA + SO <sub>2</sub> .	71
Tabulka 26: výsledky korozní zkoušky v neutrální solné mlze po 768 h expozici nátěrů, DFT = 105 ± 10 μm.	72
Tabulka 27: výsledky korozní zkoušky v neutrální solné po 864 hodinách a po střídání tří 24 hodinových cyklů v chladu, v teple a v neutrální solné mlze, DFT = 120 ± 10 μm.	73
Tabulka 28: Výsledky korozní zkoušky v atmosféře s obsahem oxidu siřičitého po 1968 h expozici nátěrů, DFT = 100 ± 10 μm.	74
Tabulka 29: Výsledky korozní zkoušky v solné mlze (VDA) po 1008 h expozici nátěrů, DFT = 110 ± 10 μm.	75
Tabulka 30: Výsledky kombinované korozní zkoušky v solné mlze (VDA) po 1008 h expozici nátěrů + zkouška v atmosféře (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + NaCl po 1440 h expozici nátěrů, DFT = 110 ± 10 μm.	76
Tabulka 31: Výsledky kombinované korozní zkoušky v solné mlze (VDA) po 1008 h expozici nátěrů + zkouška v atmosféře oxidu siřičitého po 1368 h expozici nátěrů, DFT = 110 ± 10 μm.	77

Tabulka 32: výsledky zkoušky vlivu pH korozního prostředí na organické povlaky po dobu 672 hodin, DFT = 50 ± 10 μm.	78
Tabulka 33: výsledky zkoušky vlivu pH korozního prostředí na organické povlaky po dobu 672 hodin, DFT = 50 ± 10 μm.	79
Tabulka 34: měření korozní rychlosti na organických povlacích.	80
Tabulka 35: smáčivost měřena na vybraných organických povlaků pomocí tenziometru.	80
Tabulka 36: výsledky měření barevnosti organických povlaků.	81

## Seznam grafů

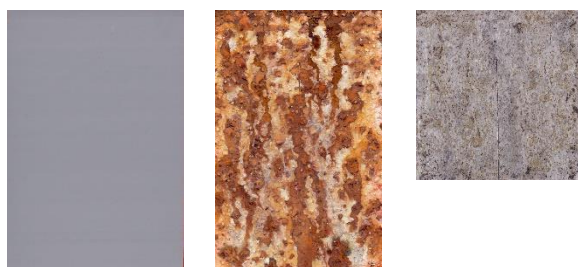
Graf 1: stanovení korozních úbytků z vodných výluhů pigmentů a redestilované vody.	83
Graf 2: obsah vodorozpustných látek ve vodných výluzích pigmentů za studena a za horka.	85
Graf 3: měření pH volných filmů se sférickým zinkem v čase. V grafu lze pozorovat pokles pH 35. den měření, který je způsoben přidáním plíšků do roztoku.	85
Graf 4: měření pH volných filmů s lamelárním zinkem v čase. V grafu lze pozorovat pokles pH 35. den měření, který je způsoben přidáním plíšků do roztoku.	86
Graf 5: měření vodivosti volných filmů se sférickým zinkem v čase.	88
Graf 6: měření vodivosti volných filmů s lamelárním zinkem v čase.	88
Graf 7: měření korozních úbytků po 7 dnech ve výluzích volných filmů.	90
Graf 8: časová závislost tvrdosti organických povlaků pigmentovaných sférickým zinkem.	92
Graf 9: časová závislost tvrdosti organických povlaků pigmentovaných lamelárním zinkem.	92
Graf 10: srovnání přilnavosti u všech organických povlaků při zkoušce na skleněných panelech.	96
Graf 11: odtrhová pevnost organických povlaků se zinkem sférickým před expozicí, po expozici v NaCl, SO <sub>2</sub> a v komoře VDA.	99
Graf 12: odtrhová pevnost organických povlaků se zinkem sférickým před expozicí, po expozici v NaCl, SO <sub>2</sub> a v komoře VDA.	100
Graf 13: zobrazení koroze na ocelovém podkladu po odstranění organických povlaků.	109
Graf 14: výsledky koroze v řezu u všech organických povlaků.	117
Graf 15: zobrazení koroze na ocelovém podkladu u všech zkoumaných vzorků.	121
Graf 17: výsledek měření barevnosti v systému CIE Lab.	129

## 10 Přílohy

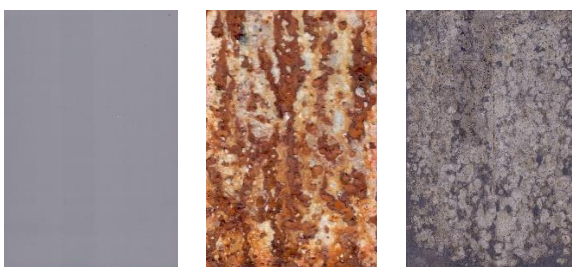
**10.1 Snímky organických povlaků před vložením do prostředí neutrální solné mlhy, po 768 hodinové expozici nátěrů a po odstranění organického povlaku.**

**10.1.1 Organické povlaky se zinkem sférickým a lamelárním pigmentované PANI-PO<sub>4</sub>**

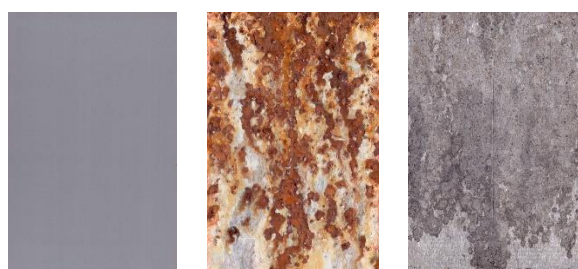
**Zn sfer. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 1 %**



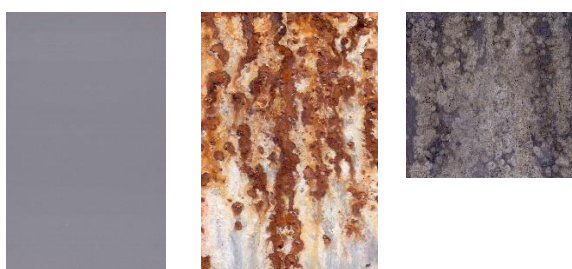
**Zn sfer. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 5 %**



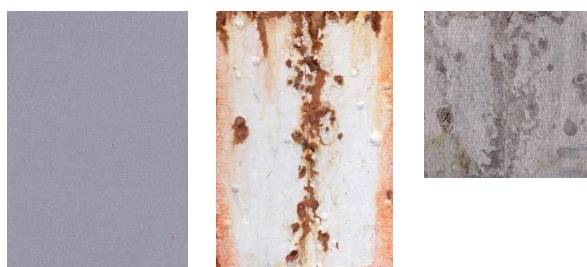
**Zn sfer. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 10 %**



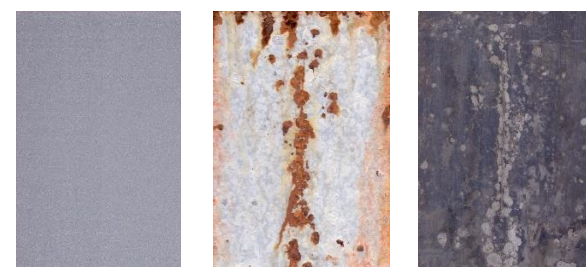
**Zn sfer. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 15 %**



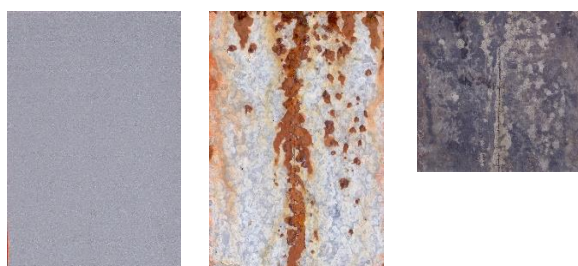
**Zn lam. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 1 %**



**Zn lam. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 5 %**



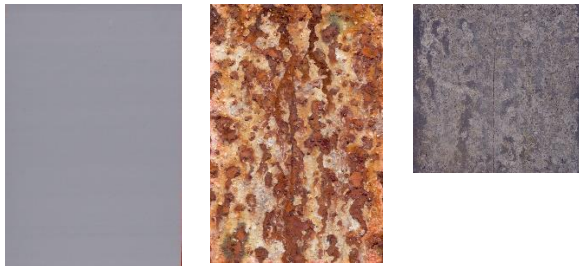
**Zn lam. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 10 %**



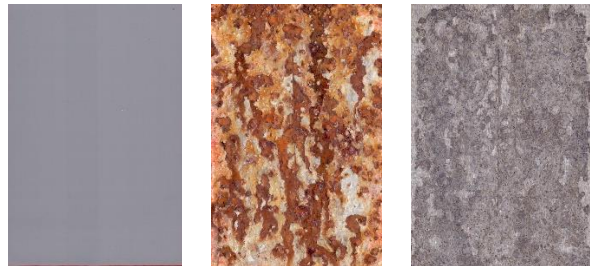


## 10.1.2 Organické povlaky se zinkem sférickým a lamelárním pigmentované PANI-BEN

**Zn sfer. + PANI-BEN, OKP 1 %**



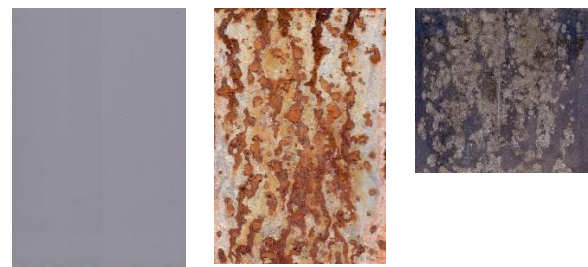
**Zn sfer. + PANI-BEN, OKP 5 %**



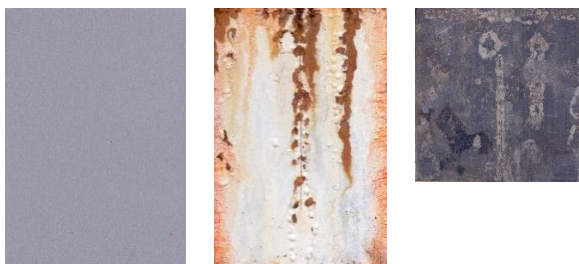
**Zn sfer. + PANI-BEN, OKP 10 %**



**Zn sfer. + PANI-BEN, OKP 15 %**



**Zn lam. + PANI-BEN, OKP 1 %**



**Zn lam. + PANI-BEN, OKP 5 %**

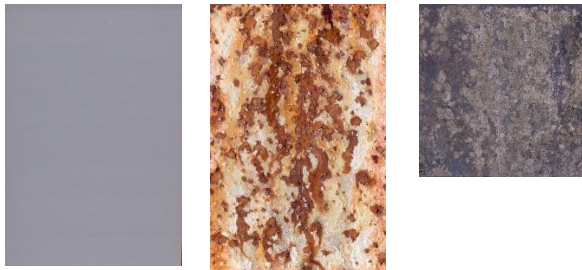


**Zn lam. + PANI-BEN, OKP 10 %**

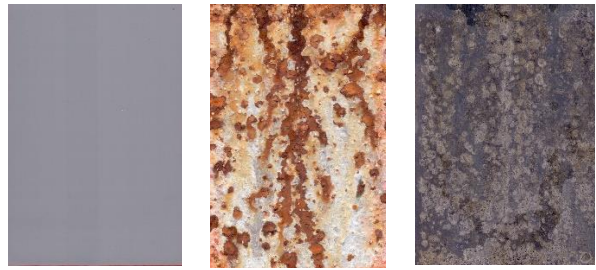


### 10.1.3 Organické povlaky se zinkem sférickým a lamelárním pigmentované PANI-CAR

**Zn sfer. + PANI-CAR, OKP 1 %**



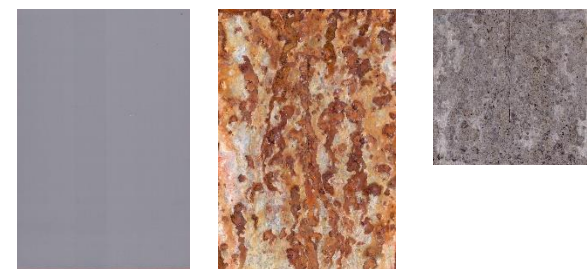
**Zn sfer. + PANI-CAR, OKP 5 %**



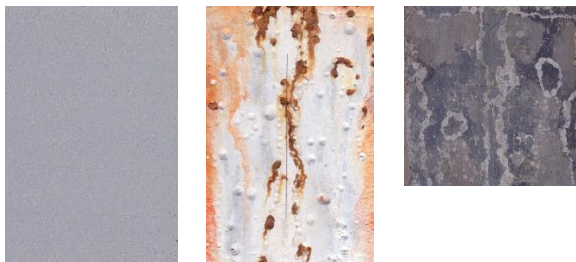
**Zn sfer. + PANI-CAR, OKP 10 %**



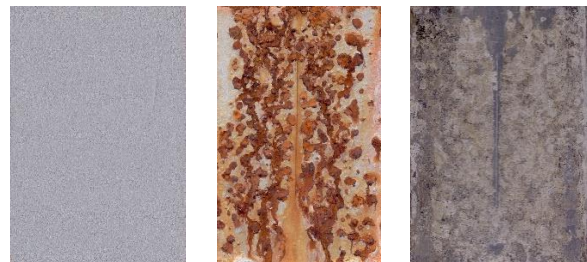
**Zn sfer. + PANI-CAR, OKP 15 %**



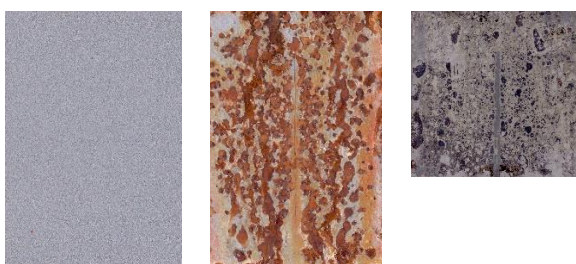
**Zn lam. + PANI-CAR, OKP 1 %**



**Zn lam. + PANI-CAR, OKP 5 %**



**Zn lam. + PANI-CAR, OKP 10 %**



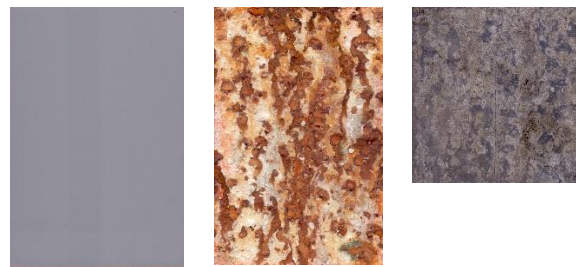


#### 10.1.4 Standardní organické povlaky se zinkem sférickým a lamelárním

**Zn sfer. OKP 61 %**



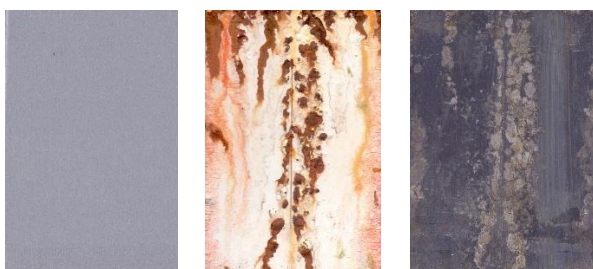
**Zn sfer. OKP 63 %**



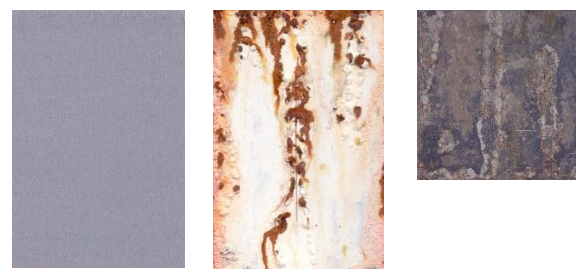
**Zn sfer. OKP 65 %**



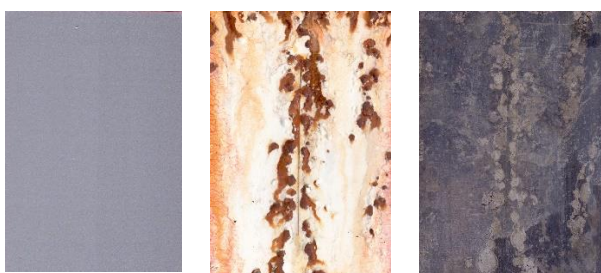
**Zn lam. OKP 39 %**



**Zn lam. OKP 41 %**



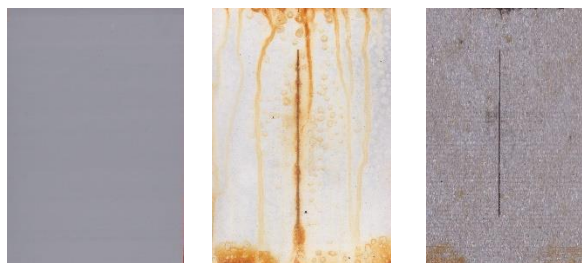
**Zn lam. OKP 43 %**



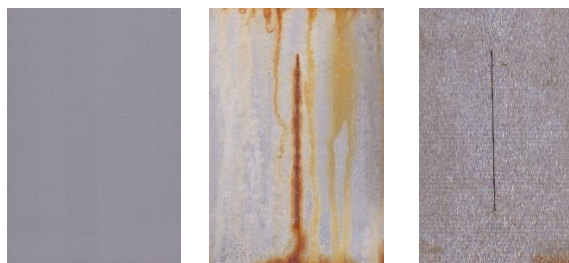
**10.2 Snímky organických povlaků před vložením do prostředí s oxidem siřičitým, po 1968 hodinové expozici nátěrů a po odstranění organického povlaku.**

**10.2.1 Organické povlaky se zinkem sférickým a lamelárním pigmentované PANI-PO<sub>4</sub>**

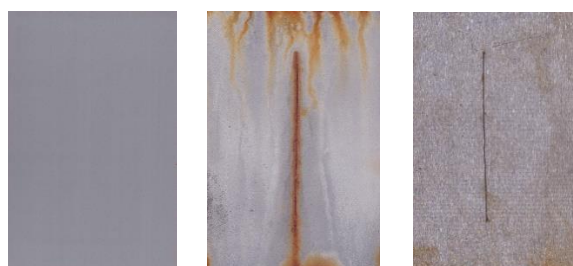
**Zn sfer. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 1 %**



**Zn sfer. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 5 %**



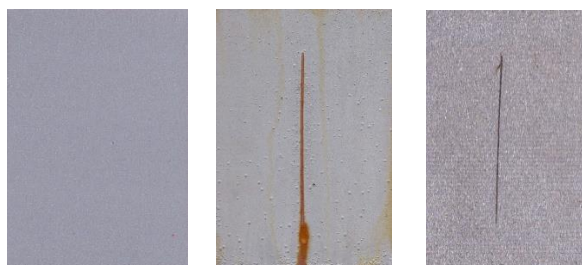
**Zn sfer. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 10 %**



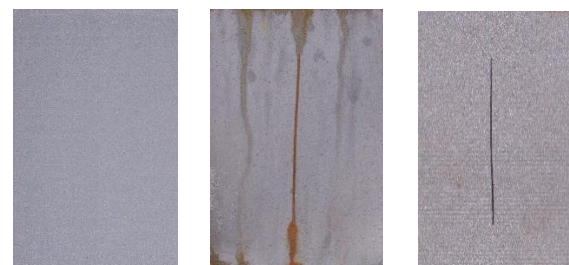
**Zn sfer. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 15 %**



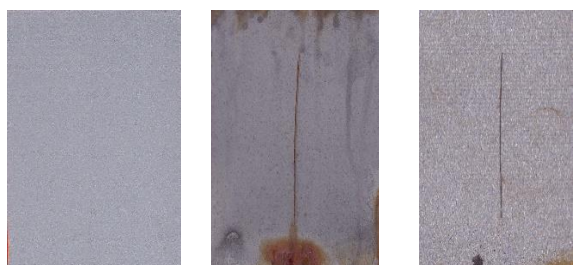
**Zn lam. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 1 %**



**Zn lam. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 5 %**

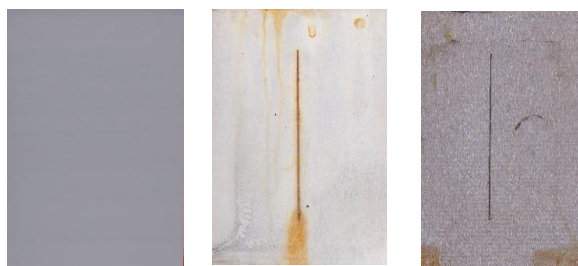


**Zn lam. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 10 %**



## 10.2.2 Organické povlaky se zinkem sférickým a lamelárním pigmentované PANI-BEN

**Zn sfer. + PANI-BEN, OKP 1 %**



**Zn sfer. + PANI-BEN, OKP 5 %**



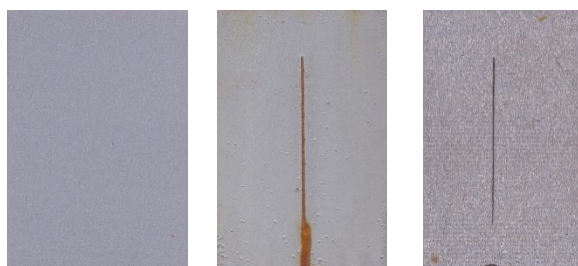
**Zn sfer. + PANI-BEN, OKP 10 %**



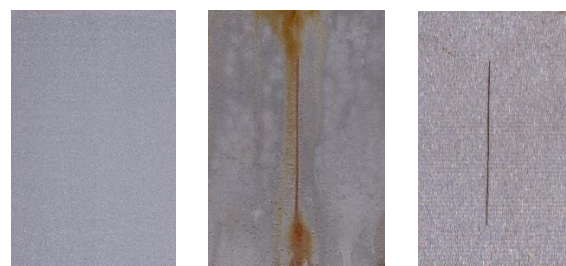
**Zn sfer. + PANI-BEN, OKP 15 %**



**Zn lam. + PANI-BEN, OKP 1 %**



**Zn lam. + PANI-BEN, OKP 5 %**



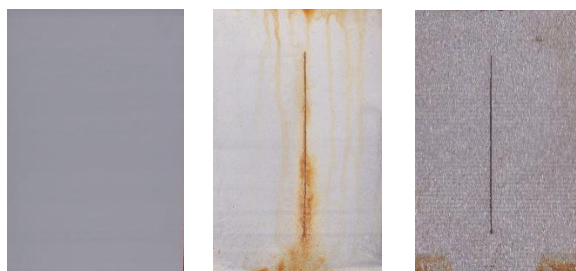
**Zn lam. + PANI-BEN, OKP 10 %**





### 10.2.3 Organické povlaky se zinkem sférickým a lamelárním pigmentované PANI-CAR

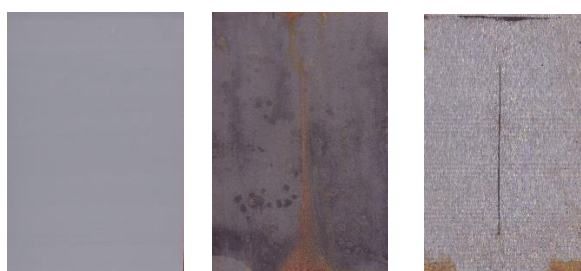
**Zn sfer. + PANI-CAR, OKP 1 %**



**Zn sfer. + PANI-CAR, OKP 5 %**



**Zn sfer. + PANI-CAR, OKP 10 %**



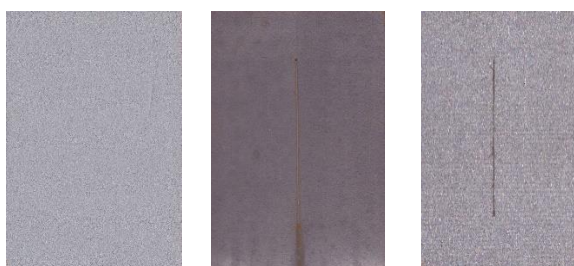
**Zn sfer. + PANI-CAR, OKP 15 %**



**Zn lam. + PANI-CAR, OKP 1 %**



**Zn lam. + PANI-CAR, OKP 5 %**

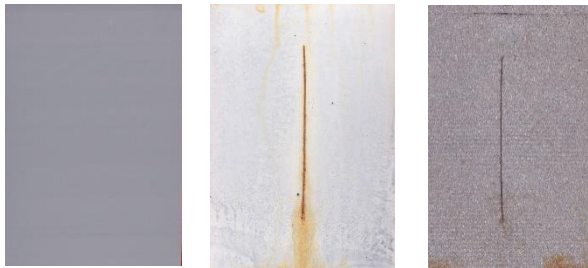


**Zn lam. + PANI-CAR, OKP 10 %**

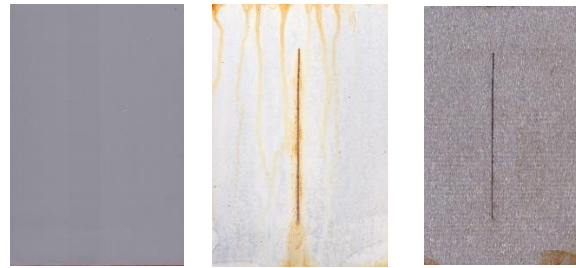


## 10.2.4 Standardní organické povlaky se zinkem sférickým a lamelárním

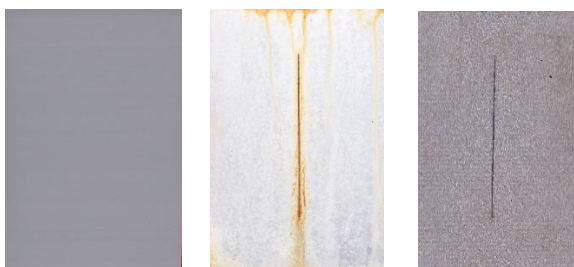
**Zn sfer. OKP 61 %**



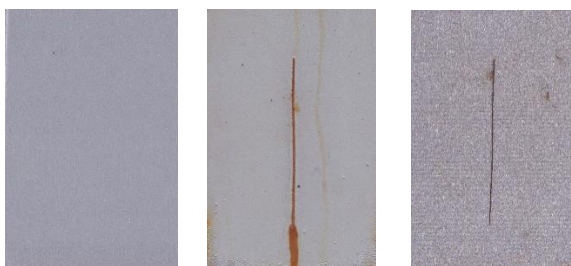
**Zn sfer. OKP 63 %**



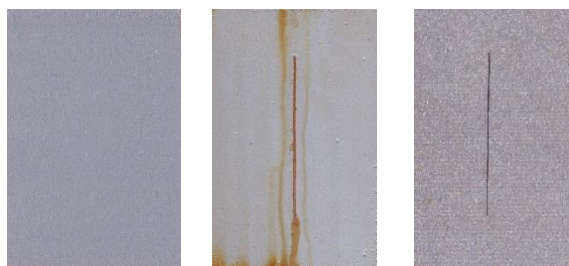
**Zn sfer. OKP 65 %**



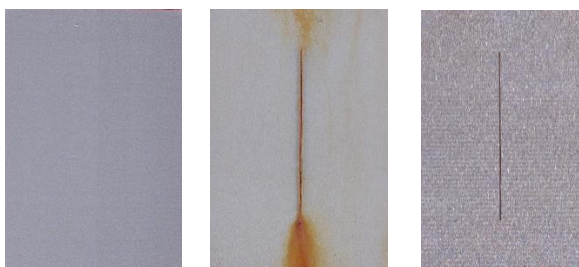
**Zn lam. OKP 39 %**



**Zn lam. OKP 41 %**



**Zn lam. OKP 43 %**



**10.3 Snímky organických povlaků před vložením do prostředí s neutrální solnou mlhou (VDA), po 1008 hodinové expozici nátěrů a po odstranění organického povlaku.**

**10.3.1 Organické povlaky se zinkem sférickým a lamelárním pigmentované PANI-PO<sub>4</sub>**

**Zn sfer. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 1 %**



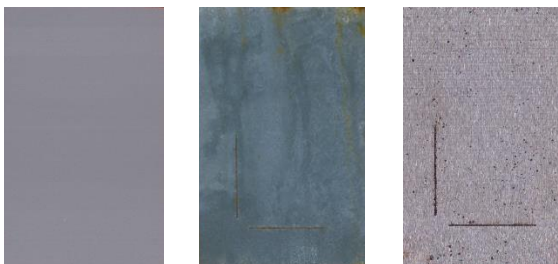
**Zn sfer. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 5 %**



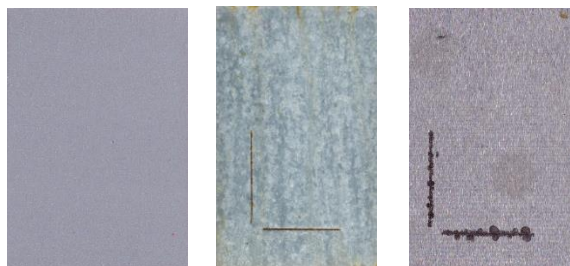
**Zn sfer. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 10 %**



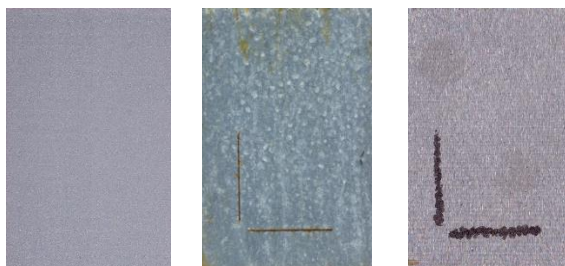
**Zn sfer. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 15 %**



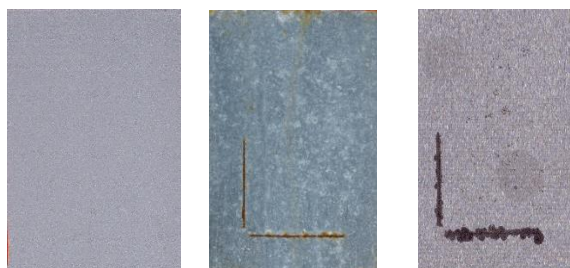
**Zn lam. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 1 %**



**Zn lam. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 5 %**



**Zn lam. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 10 %**





### 10.3.2 Organické povlaky se zinkem sférickým a lamelárním pigmentované PANI-BEN

**Zn sfer. + PANI-BEN, OKP 1 %**



**Zn sfer. + PANI-BEN, OKP 5 %**



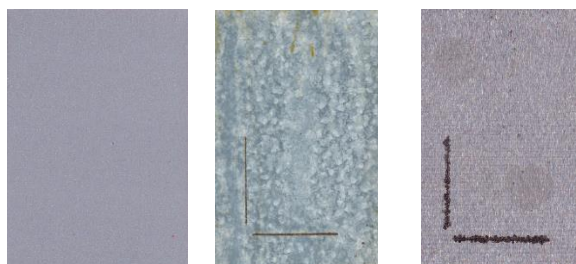
**Zn sfer. + PANI-BEN, OKP 10 %**



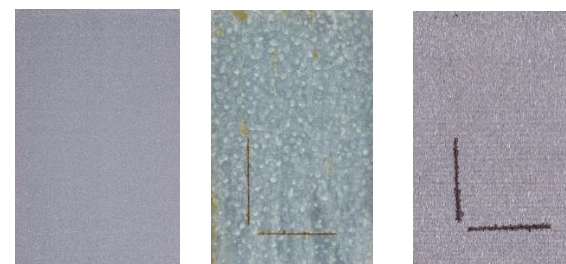
**Zn sfer. + PANI-BEN, OKP 15 %**



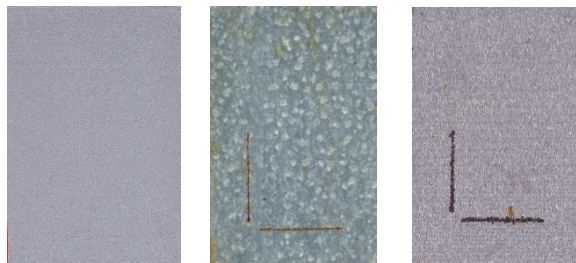
**Zn lam. + PANI-BEN, OKP 1 %**



**Zn lam. + PANI-BEN, OKP 5 %**



**Zn lam. + PANI-BEN, OKP 10 %**



### 10.3.3 Organické povlaky se zinkem sférickým a lamelárním pigmentované PANI-CAR

**Zn sfer. + PANI-CAR, OKP 1 %**



**Zn sfer. + PANI-CAR, OKP 5 %**



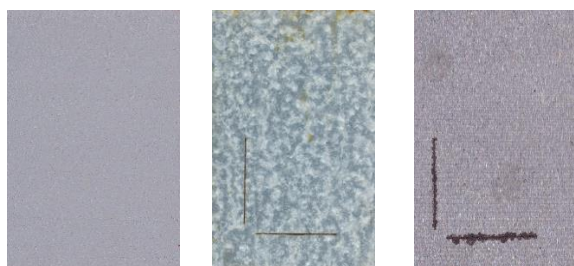
**Zn sfer. + PANI-CAR, OKP 10 %**



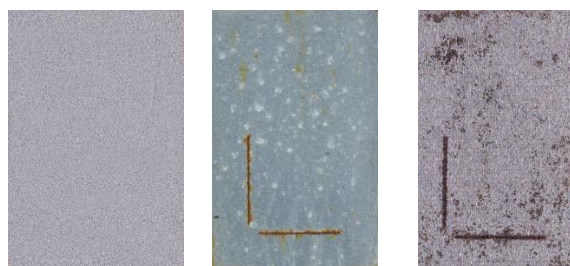
**Zn sfer. + PANI-CAR, OKP 15 %**



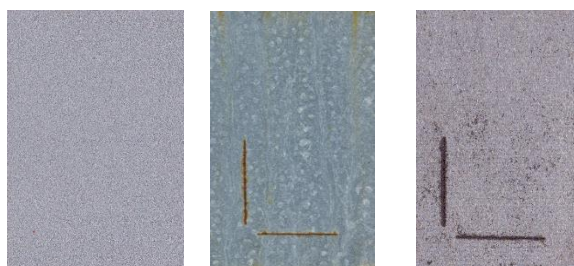
**Zn lam. + PANI-CAR, OKP 1 %**



**Zn lam. + PANI-CAR, OKP 5 %**



**Zn lam. + PANI-CAR, OKP 10 %**



### 10.3.4 Standardní organické povlaky se zinkem sférickým a lamelárním

**Zn sfer. OKP 61 %**



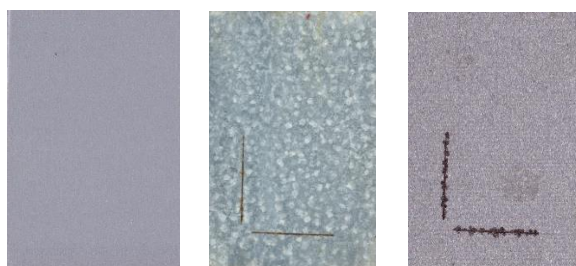
**Zn sfer. OKP 63 %**



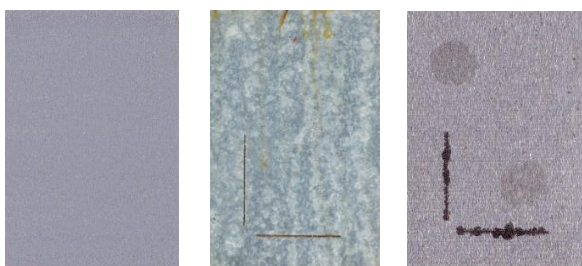
**Zn sfer. OKP 65 %**



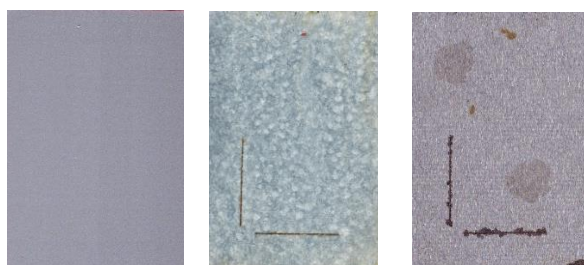
**Zn lam. OKP 39 %**



**Zn lam. OKP 41 %**



**Zn lam. OKP 43 %**

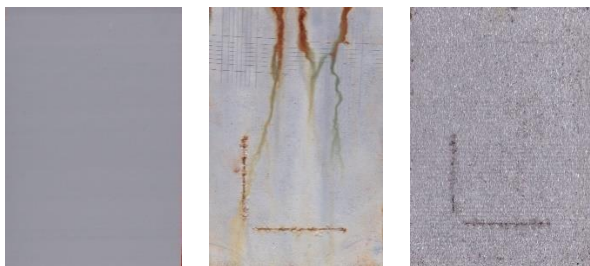




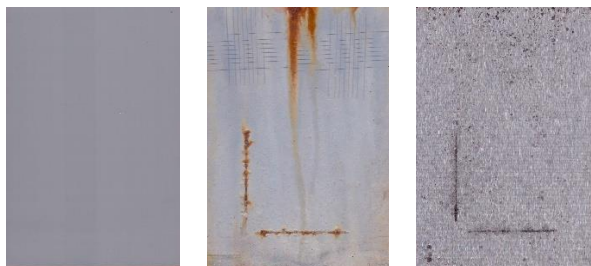
**10.4 Snímky organických povlaků před vložením do prostředí s neutrální solnou mlhou (VDA) + s atmosférou  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  + NaCl, po 1008 + 1440 hodinové expozici nátěrů a po odstranění organického povlaku.**

**10.4.1 Organické povlaky se zinkem sférickým a lamelárním pigmentované PANI-PO<sub>4</sub>**

**Zn sfer. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 1 %**



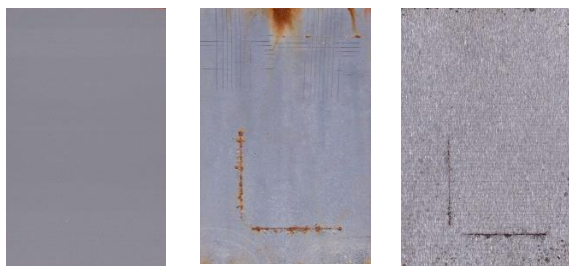
**Zn sfer. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 5 %**



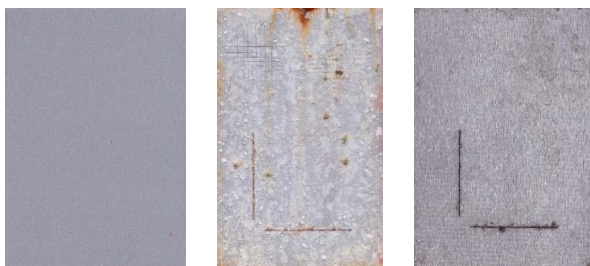
**Zn sfer. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 10 %**



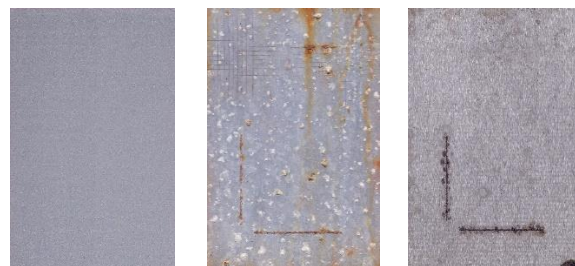
**Zn sfer. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 15 %**



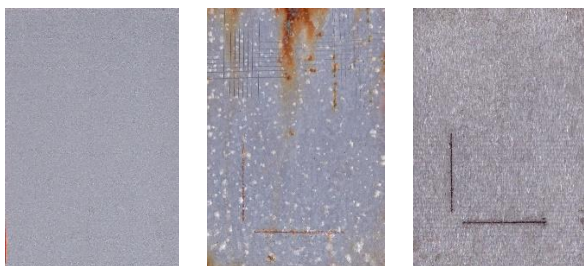
**Zn lam. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 1 %**



**Zn lam. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 5 %**



**Zn lam. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 10 %**

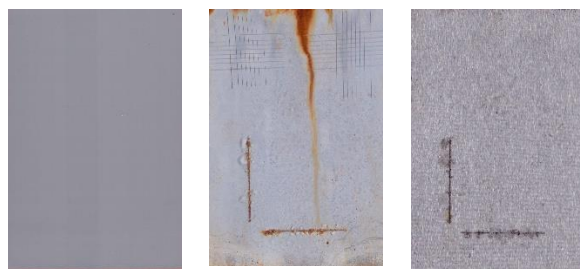


## 10.4.2 Organické povlaky se zinkem sférickým a lamelárním pigmentované PANI-BEN

**Zn sfer. + PANI-BEN, OKP 1 %**



**Zn sfer. + PANI-BEN, OKP 5 %**



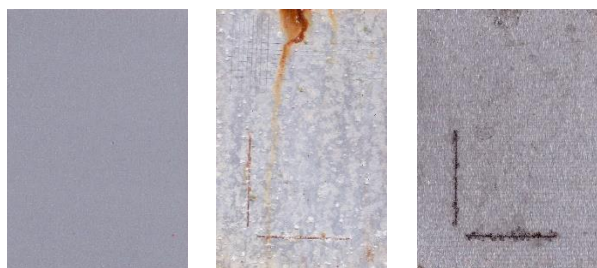
**Zn sfer. + PANI-BEN, OKP 10 %**



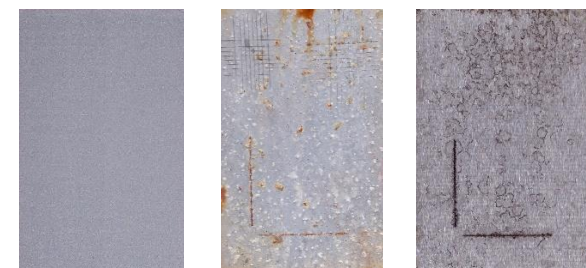
**Zn sfer. + PANI-BEN, OKP 15 %**



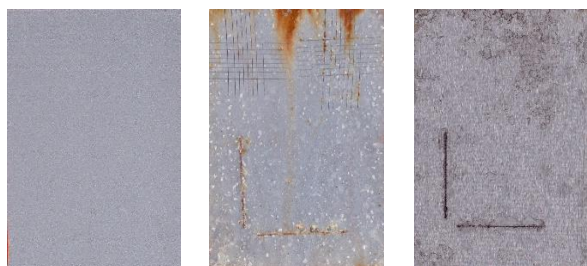
**Zn lam. + PANI-BEN, OKP 1 %**



**Zn lam. + PANI-BEN, OKP 5 %**

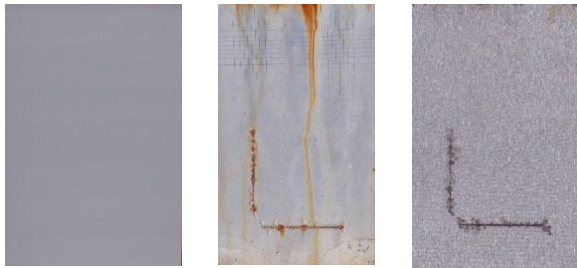


**Zn lam. + PANI-BEN, OKP 10 %**

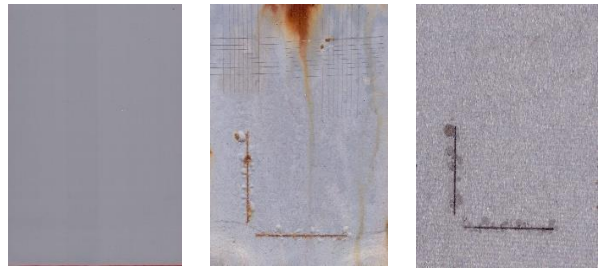


### 10.4.3 Organické povlaky se zinkem sférickým a lamelárním pigmentované PANI-CAR

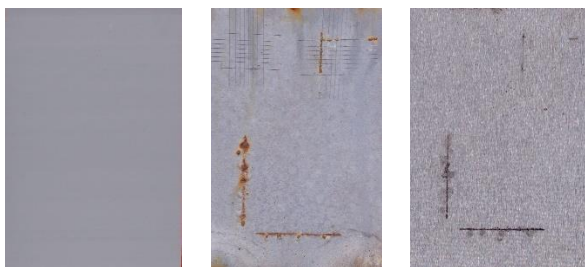
**Zn sfer. + PANI-CAR, OKP 1 %**



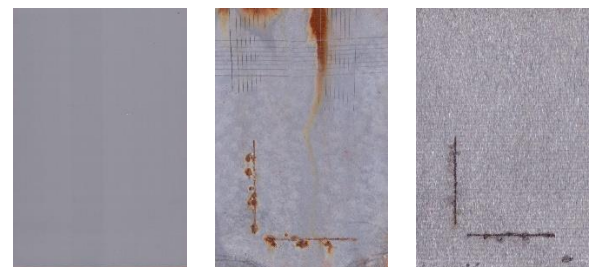
**Zn sfer. + PANI-CAR, OKP 5 %**



**Zn sfer. + PANI-CAR, OKP 10 %**



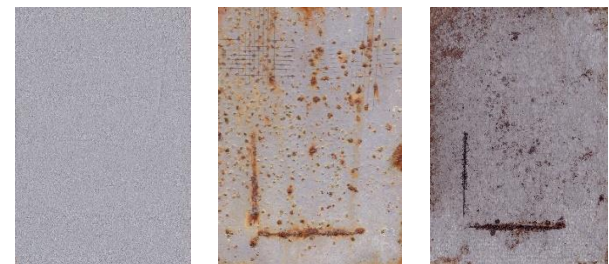
**Zn sfer. + PANI-CAR, OKP 15 %**



**Zn lam. + PANI-CAR, OKP 1 %**



**Zn lam. + PANI-CAR, OKP 5 %**



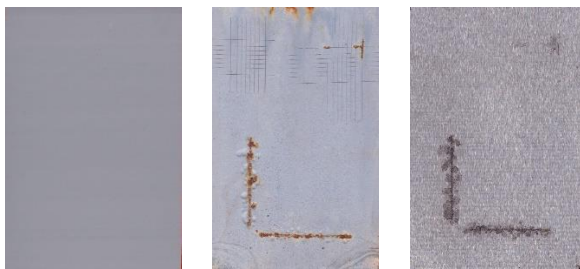
**Zn lam. + PANI-CAR, OKP 10 %**



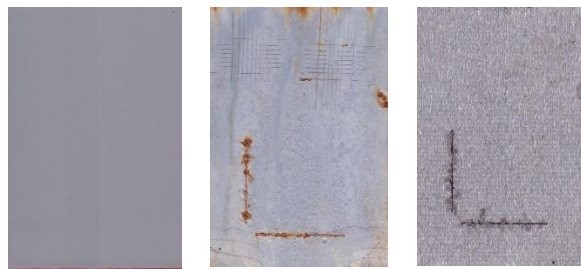


#### 10.4.4 Standardní organické povlaky se zinkem sférickým a lamelárním

**Zn sfer. OKP 61 %**



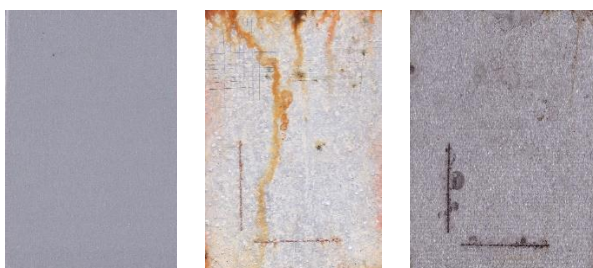
**Zn sfer. OKP 63 %**



**Zn sfer. OKP 65 %**



**Zn lam. OKP 39 %**



**Zn lam. OKP 41 %**



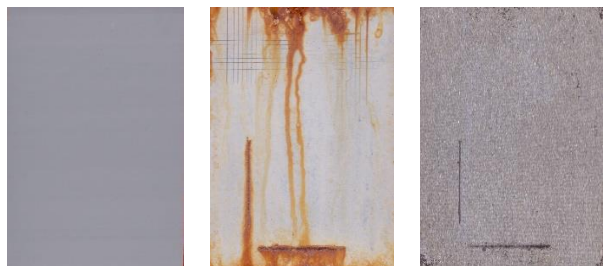
**Zn lam. OKP 43 %**



**10.5 Snímky organických povlaků před vložením do prostředí s neutrální solnou mlhou (VDA) + s atmosférou SO<sub>2</sub>, po 1008 + 1368 hodinové expozici nátěrů a po odstranění organického povlaku.**

**10.5.1 Organické povlaky se zinkem sférickým a lamelárním pigmentované PANI-PO<sub>4</sub>**

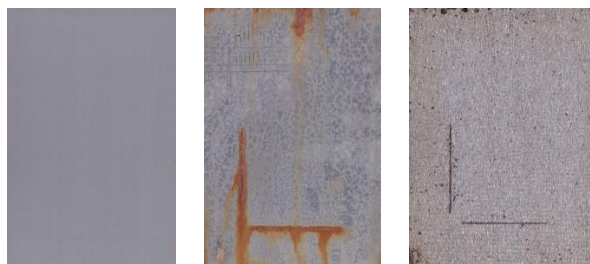
**Zn sfer. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 1 %**



**Zn sfer. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 5 %**



**Zn sfer. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 10 %**



**Zn sfer. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 15 %**



**Zn lam. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 1 %**



**Zn lam. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 5 %**



**Zn lam. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 10 %**





## 10.5.2 Organické povlaky se zinkem sférickým a lamelárním pigmentované PANI-BEN

**Zn sfer. + PANI-BEN, OKP 1 %**



**Zn sfer. + PANI-BEN, OKP 5 %**



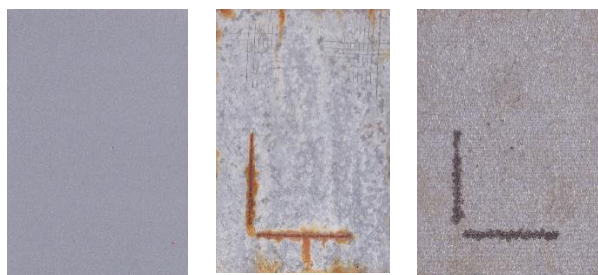
**Zn sfer. + PANI-BEN, OKP 10 %**



**Zn sfer. + PANI-BEN, OKP 15 %**



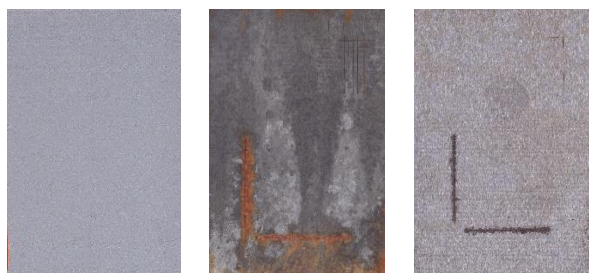
**Zn lam. + PANI-BEN, OKP 1 %**



**Zn lam. + PANI-BEN, OKP 5 %**

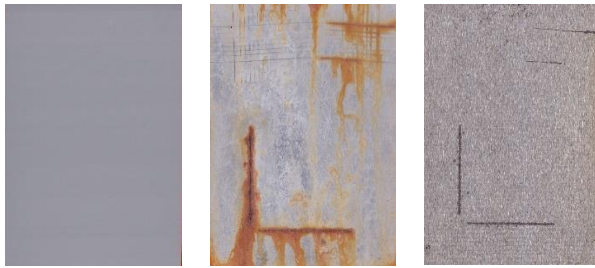


**Zn lam. + PANI-BEN, OKP 10 %**

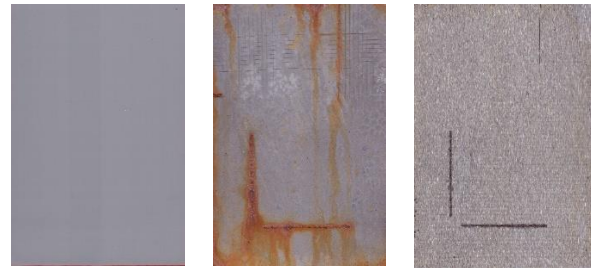


### 10.5.3 Organické povlaky se zinkem sférickým a lamelárním pigmentované PANI-CAR

**Zn sfer. + PANI-CAR, OKP 1 %**



**Zn sfer. + PANI-CAR, OKP 5 %**



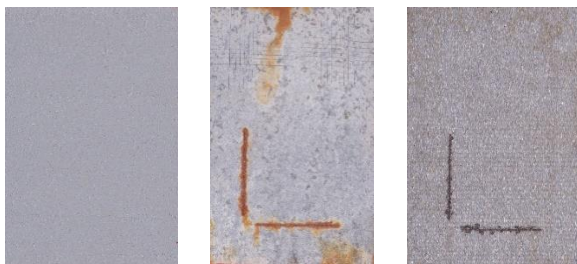
**Zn sfer. + PANI-CAR, OKP 10 %**



**Zn sfer. + PANI-CAR, OKP 15 %**



**Zn lam. + PANI-CAR, OKP 1 %**



**Zn lam. + PANI-CAR, OKP 5 %**



**Zn lam. + PANI-CAR, OKP 10 %**

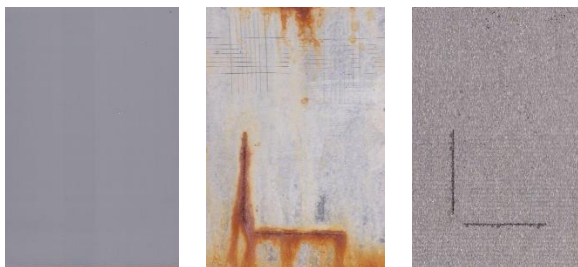


#### 10.5.4 Standardní organické povlaky se zinkem sférickým a lamelárním

**Zn sfer. OKP 61 %**



**Zn sfer. OKP 63 %**



**Zn sfer. OKP 65 %**



**Zn lam. OKP 39 %**



**Zn lam. OKP 41 %**



**Zn lam. OKP 43 %**

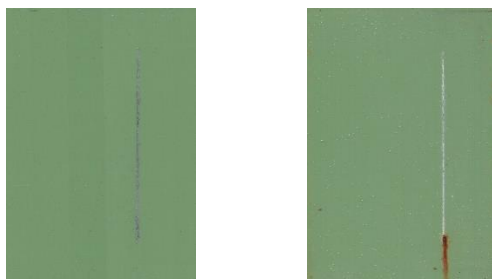




**10.1 Snímky organických povlaků s vrchními nátěry se střídáním cyklů před vložením do prostředí neutrální solné mlhy, po 864 hodinové expozici nátěrů.**

**10.1.1 Organické povlaky se zinkem sférickým a lamelárním pigmentované PANI-PO<sub>4</sub>**

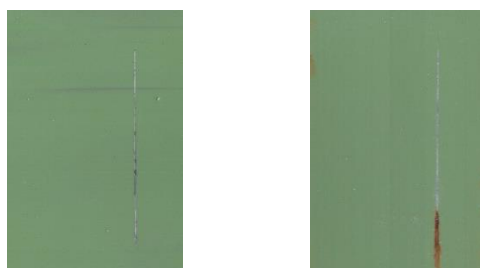
**Zn sfer. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 1 %**



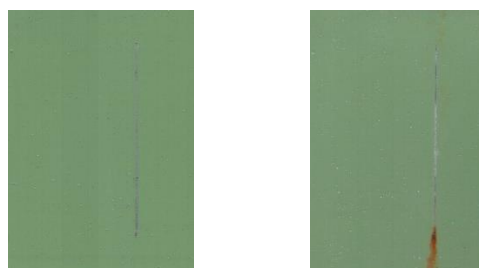
**Zn sfer. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 5 %**



**Zn sfer. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 10 %**



**Zn sfer. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 15 %**



**Zn lam. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 1 %**



**Zn lam. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 5 %**

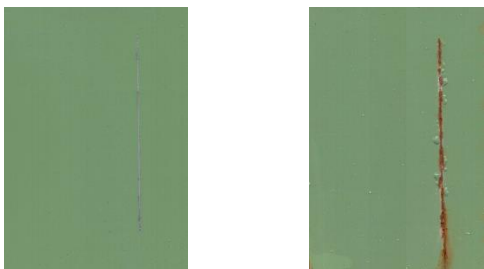


**Zn lam. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 10 %**

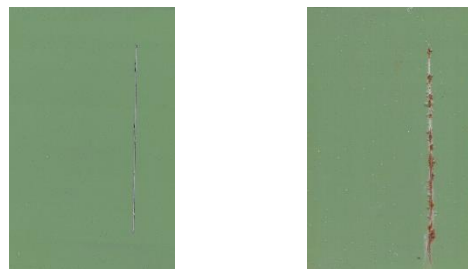


## 10.1.2 Organické povlaky se zinkem sférickým a lamelárním pigmentované PANI-BEN

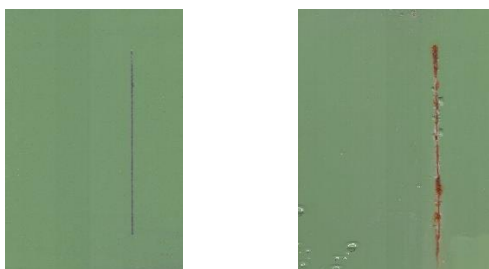
**Zn sfer. + PANI-BEN, OKP 1 %**



**Zn sfer. + PANI-BEN, OKP 5 %**



**Zn sfer. + PANI-BEN, OKP 10 %**



**Zn sfer. + PANI-BEN, OKP 15 %**



**Zn lam. + PANI-BEN, OKP 1 %**



**Zn lam. + PANI-BEN, OKP 5 %**

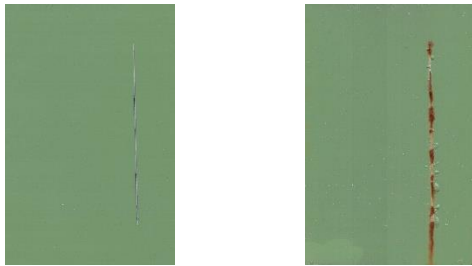


**Zn lam. + PANI-BEN, OKP 10 %**

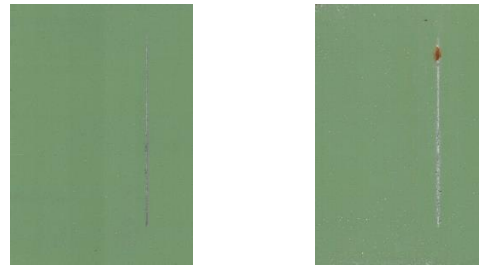


### 10.1.3 Organické povlaky se zinkem sférickým a lamelárním pigmentované PANI-CAR

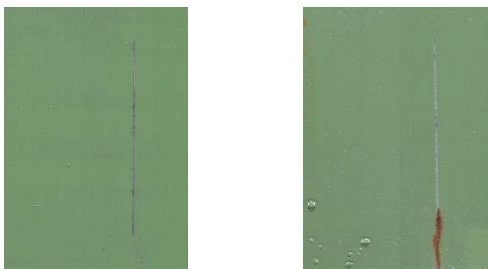
**Zn sfer. + PANI-CAR, OKP 1 %**



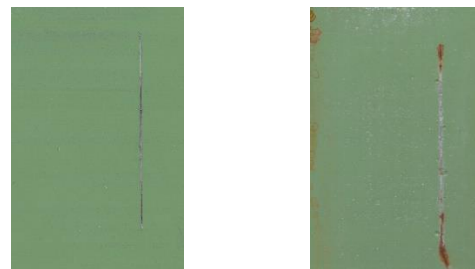
**Zn sfer. + PANI-CAR, OKP 5 %**



**Zn sfer. + PANI-CAR, OKP 10 %**



**Zn sfer. + PANI-CAR, OKP 15 %**



**Zn lam. + PANI-CAR, OKP 1 %**



**Zn lam. + PANI-CAR, OKP 5 %**

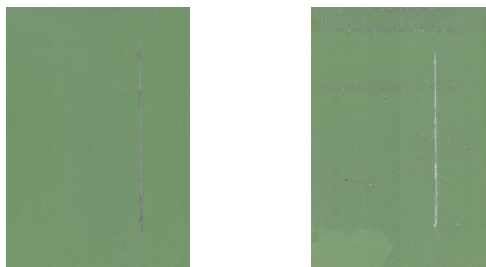


**Zn lam. + PANI-CAR, OKP 10 %**

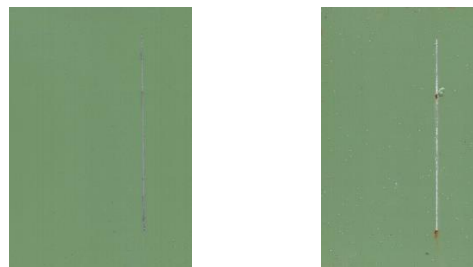


#### 10.1.4 Standardní organické povlaky se zinkem sférickým a lamelárním

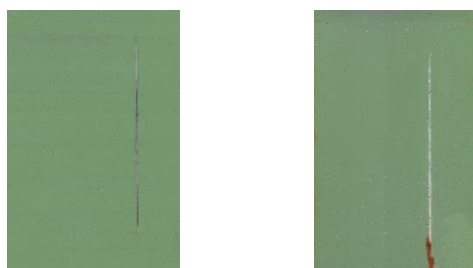
**Zn sfer. OKP 61 %**



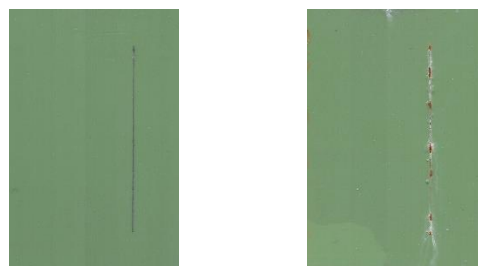
**Zn sfer. OKP 63 %**



**Zn sfer. OKP 65 %**



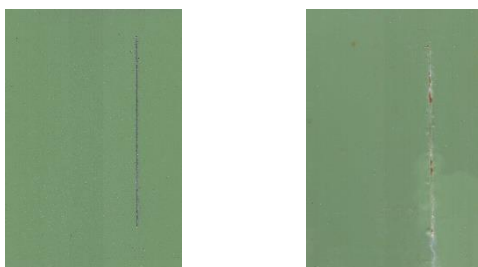
**Zn lam. OKP 39 %**



**Zn lam. OKP 41 %**



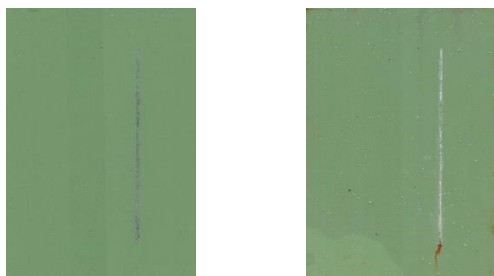
**Zn lam. OKP 43 %**



**10.2 Snímky organických povlaků s vrchními nátěry před vložením do prostředí neutrální solné mlhy, po 864 hodinové expozici nátěrů.**

**10.2.1 Organické povlaky se zinkem sférickým a lamelárním pigmentované PANI-PO<sub>4</sub>**

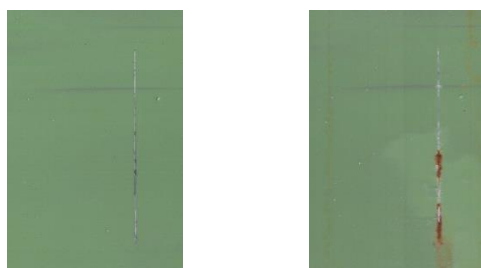
**Zn sfer. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 1 %**



**Zn sfer. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 5 %**



**Zn sfer. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 10 %**



**Zn sfer. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 15 %**



**Zn lam. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 1 %**



**Zn lam. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 5 %**



**Zn lam. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 10 %**



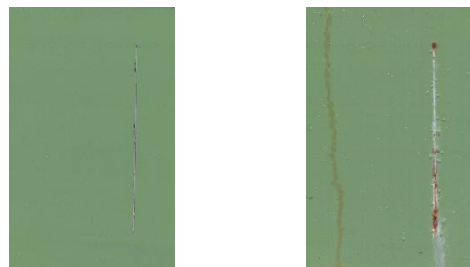


## 10.2.2 Organické povlaky se zinkem sférickým a lamelárním pigmentované PANI-BEN

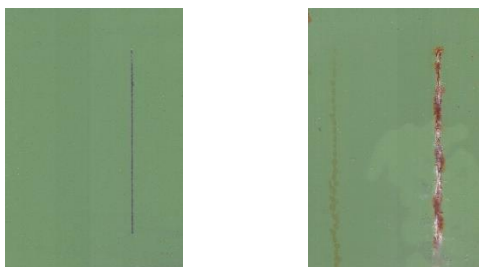
**Zn sfer. + PANI-BEN, OKP 1 %**



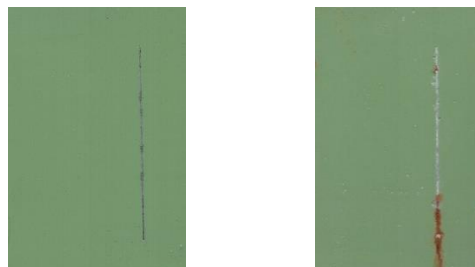
**Zn sfer. + PANI-BEN, OKP 5 %**



**Zn sfer. + PANI-BEN, OKP 10 %**



**Zn sfer. + PANI-BEN, OKP 15 %**



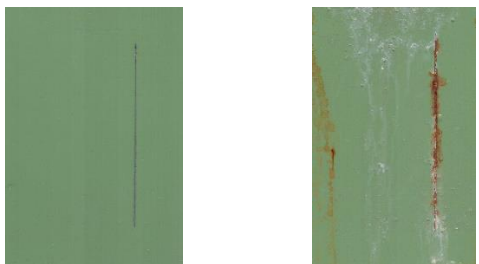
**Zn lam. + PANI-BEN, OKP 1 %**



**Zn lam. + PANI-BEN, OKP 5 %**

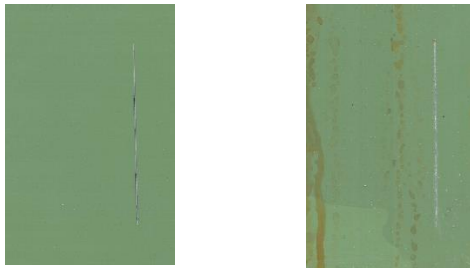


**Zn lam. + PANI-BEN, OKP 10 %**

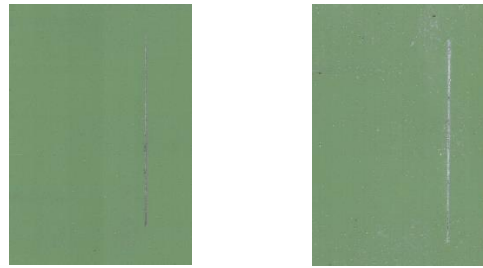


### 10.2.3 Organické povlaky se zinkem sférickým a lamelárním pigmentované PANI-CAR

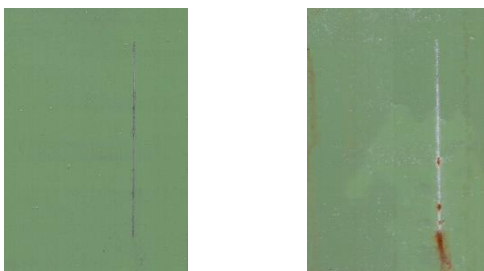
**Zn sfer. + PANI-CAR, OKP 1 %**



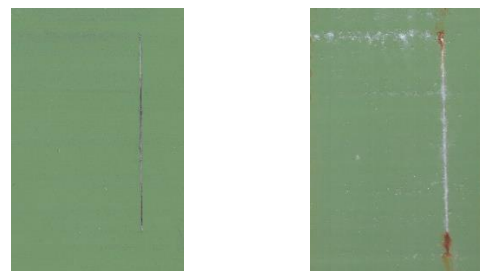
**Zn sfer. + PANI-CAR, OKP 5 %**



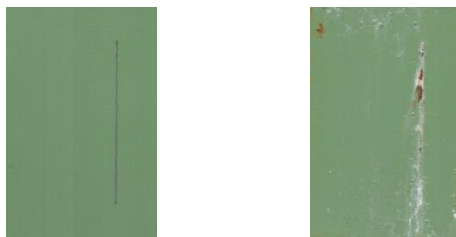
**Zn sfer. + PANI-CAR, OKP 10 %**



**Zn sfer. + PANI-CAR, OKP 15 %**



**Zn lam. + PANI-CAR, OKP 1 %**



**Zn lam. + PANI-CAR, OKP 5 %**

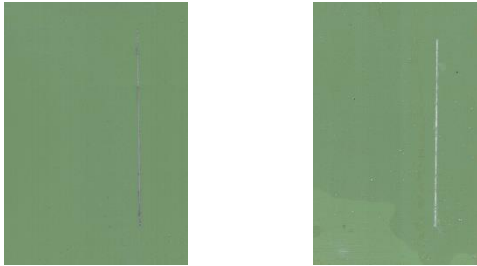


**Zn lam. + PANI-CAR, OKP 10 %**

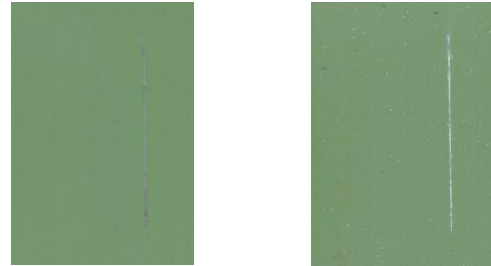


#### 10.2.4 Standardní organické povlaky se zinkem sférickým a lamelárním

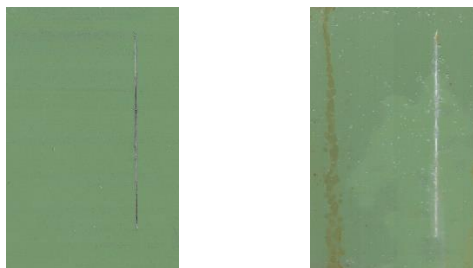
**Zn sfer. OKP 61 %**



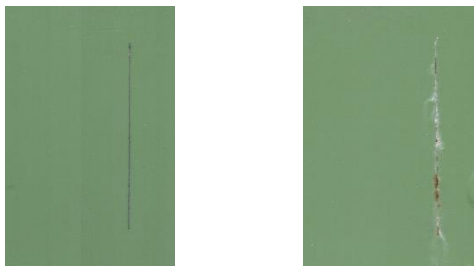
**Zn sfer. OKP 63 %**



**Zn sfer. OKP 65 %**



**Zn lam. OKP 39 %**



**Zn lam. OKP 41 %**

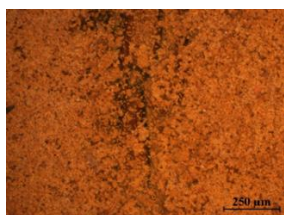


**Zn lam. OKP 43 %**

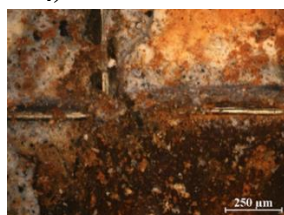


**10.3 Snímky organických povlaků z mikroskopu (zvětšeno 10x) po expozici v prostředí s neutrální solnou mlhou po 768 hodinové expozici.**

**Zn sfer. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 15 %**



řez

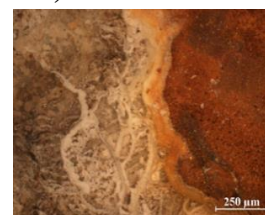


mřížka

**Zn sfer. + PANI-BEN, OKP 15 %**

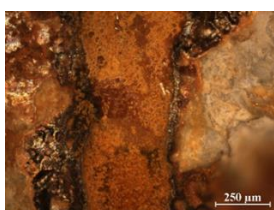


puchýř



plocha

**Zn sfer. + PANI-BEN, OKP 15 %**



řez se rzí

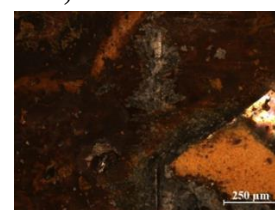


řez s bílou rzí

**Zn sfer. + PANI-CAR, OKP 15 %**

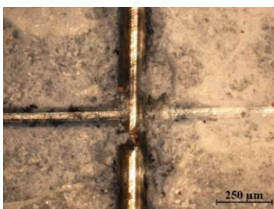


řez

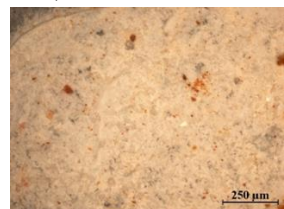


mřížka

**Zn lam. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 10 %**

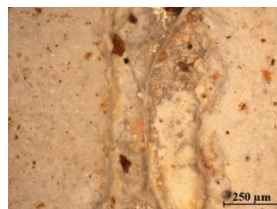


mřížka



plocha

**Zn lam. + PANI-BEN, OKP 1 %**



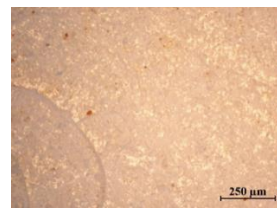
řez

**Zn sfer. OKP 63 %**

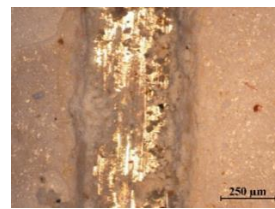


plocha

**Zn lam. OKP 41 %**



plocha

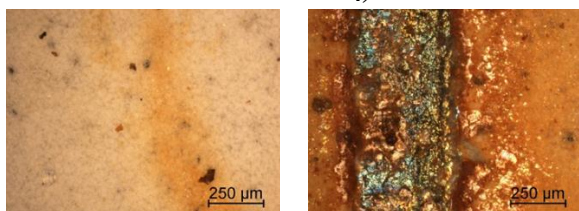


řez



**10.4 Snímky organických povlaků z mikroskopu (zvětšeno 10x) po expozici v prostředí s obsahem SO<sub>2</sub> po 1968 hodinové expozici.**

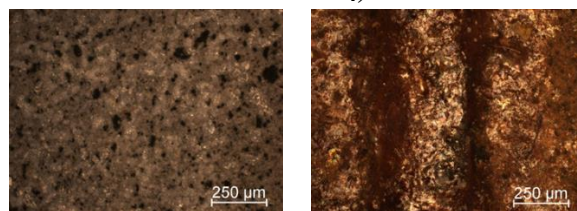
**Zn sfer. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 1 %**



plocha

řez

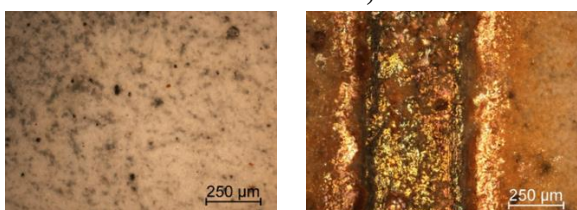
**Zn sfer. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 15 %**



plocha

řez

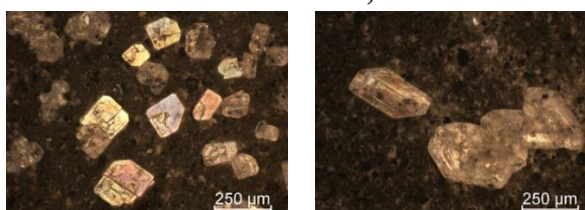
**Zn sfer. + PANI-BEN, OKP 1 %**



plocha

řez

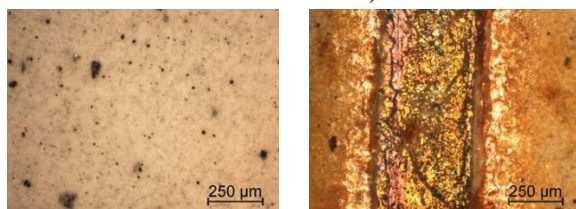
**Zn sfer. + PANI-BEN, OKP 15 %**



krystaly

krystaly

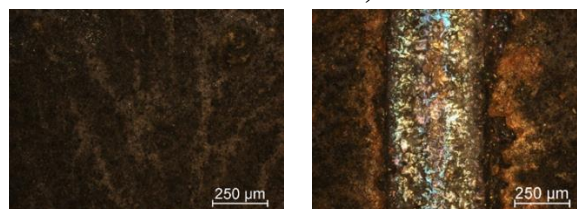
**Zn sfer. + PANI-CAR, OKP 1 %**



plocha

řez

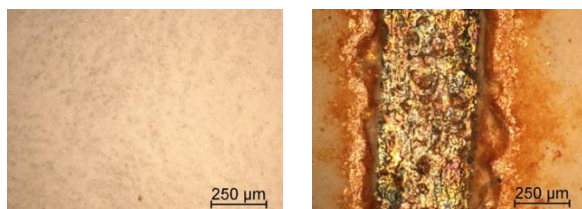
**Zn sfer. + PANI-CAR, OKP 15 %**



plocha

řez

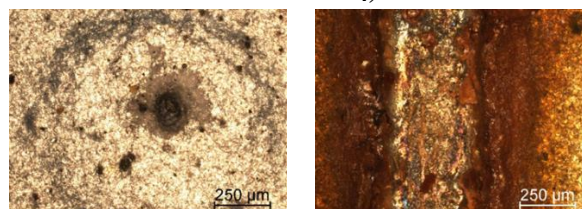
**Zn sfer. OKP 63 %**



plocha

řez

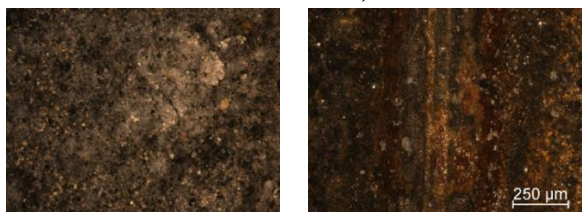
**Zn lam. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 1 %**



puchýř

řez

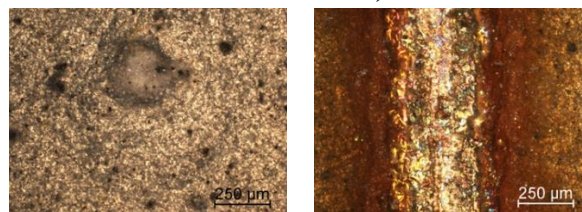
**Zn lam. + PANI-BEN, OKP 10 %**



plocha

řez

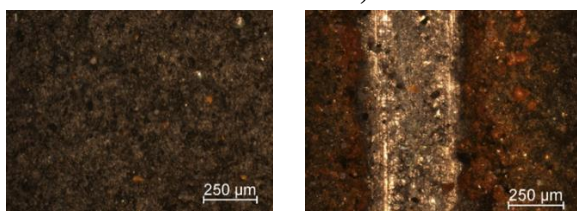
**Zn lam. + PANI-CAR, OKP 1 %**



plocha

řez

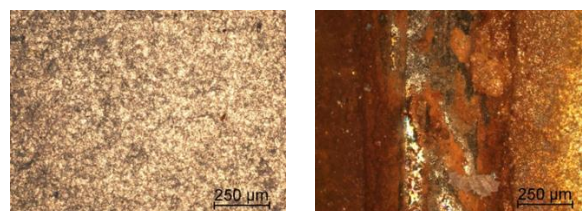
**Zn lam. + PANI-CAR, OKP 10 %**



plocha

řez

**Zn lam. OKP 41 %**



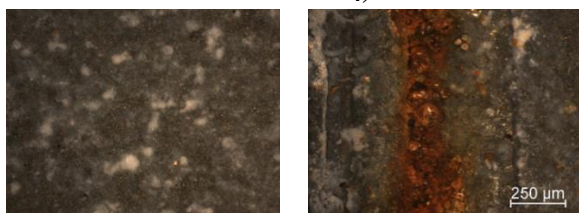
plocha

řez



**10.5 Snímky organických povlaků z mikroskopu (zvětšeno 10x) po expozici v prostředí s obsahem solné mlhy (VDA) po 1008 hodinové expozici.**

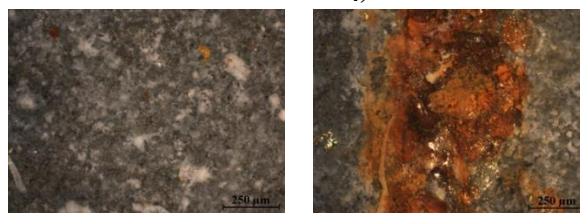
**Zn sfer. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 1 %**



plocha

řez

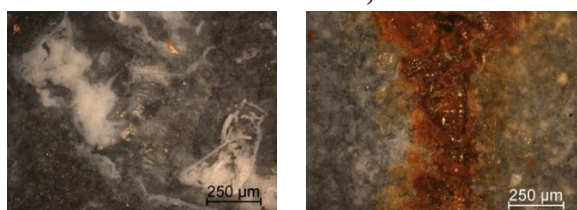
**Zn sfer. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 15 %**



plocha

řez

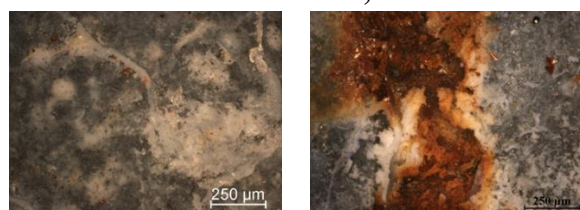
**Zn sfer. + PANI-BEN, OKP 1 %**



plocha

řez

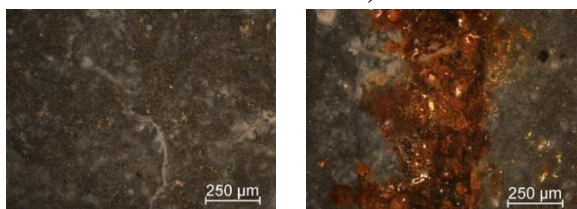
**Zn sfer. + PANI-BEN, OKP 15 %**



plocha

řez

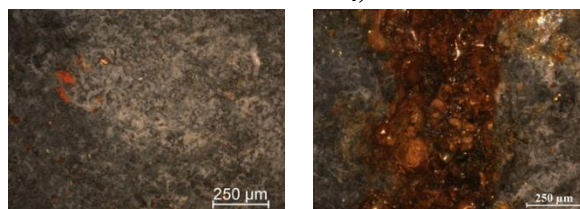
**Zn sfer. + PANI-CAR, OKP 1 %**



plocha

řez

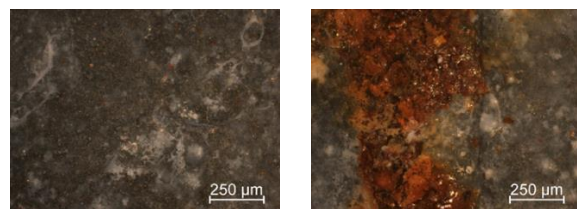
**Zn sfer. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 15 %**



plocha

řez

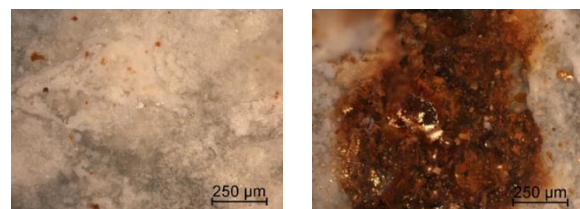
**Zn sfer. OKP 63 %**



plocha

řez

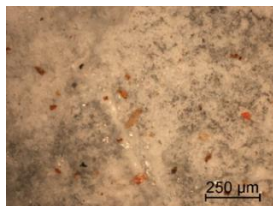
**Zn lam. OKP 41 %**



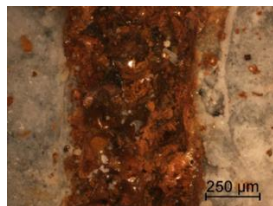
plocha

řez

**Zn lam. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 1 %**

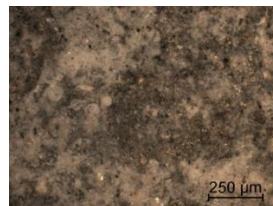


plocha

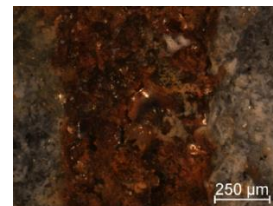


řez

**Zn lam. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 10 %**

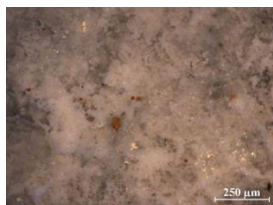


plocha

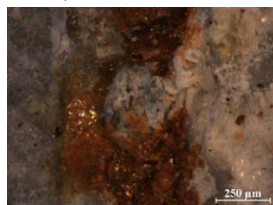


řez

**Zn lam. + PANI-BEN, OKP 1 %**

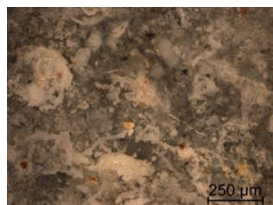


plocha

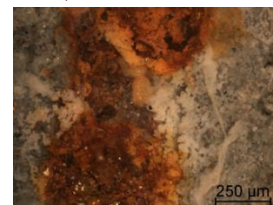


řez

**Zn lam. + PANI-BEN, OKP 10 %**

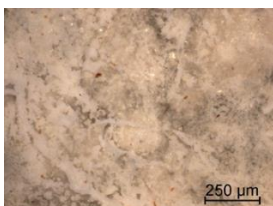


plocha

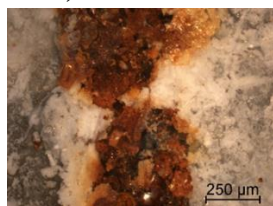


řez

**Zn lam. + PANI-CAR, OKP 1 %**

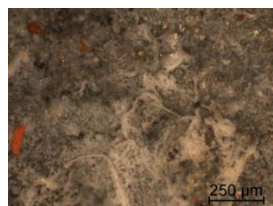


plocha

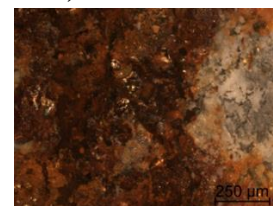


řez

**Zn lam. + PANI-CAR, OKP 10 %**



plocha

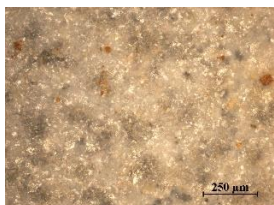


řez



**10.6 Snímky organických povlaků z mikroskopu (zvětšeno 10x) po expozici v prostředí s obsahem solné mlhy (VDA) po 1008 hodinové expozici a v atmosféře  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_2$  po 1440 hodinové expozici.**

**Zn sfer. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 1 %**

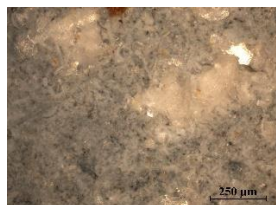


plocha

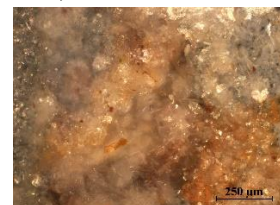


řez

**Zn sfer. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 15 %**

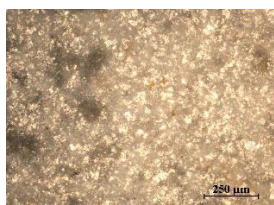


plocha

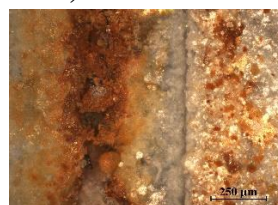


řez

**Zn sfer. + PANI-BEN, OKP 1 %**

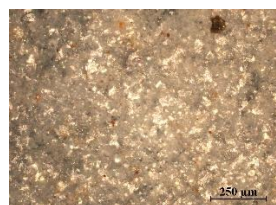


plocha



řez

**Zn sfer. + PANI-BEN, OKP 15 %**

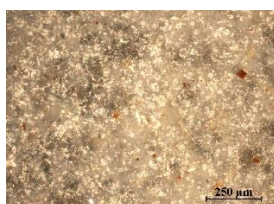


plocha

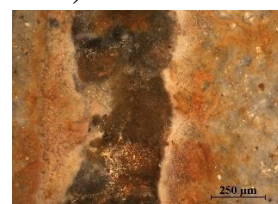


řez

**Zn sfer. + PANI-CAR, OKP 1 %**

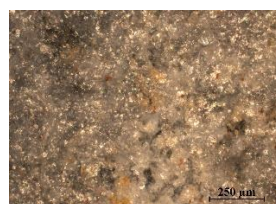


plocha

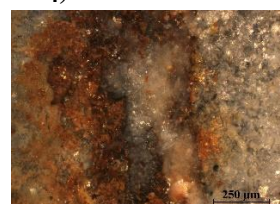


řez

**Zn sfer. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 15 %**

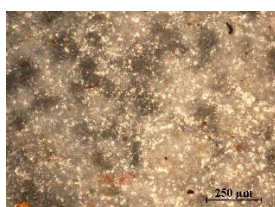


plocha

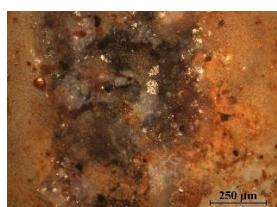


řez

**Zn sfer. OKP 63 %**



plocha

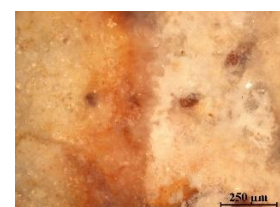


řez

**Zn lam. OKP 41 %**

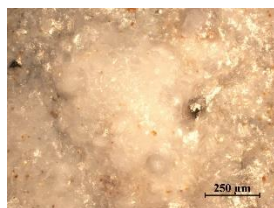


plocha

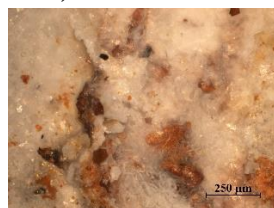


řez

**Zn lam. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 1 %**



plocha



řez

**Zn lam. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 10 %**

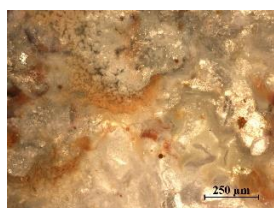


plocha

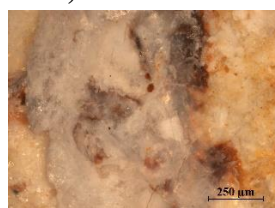


řez

**Zn lam. + PANI-BEN, OKP 1 %**

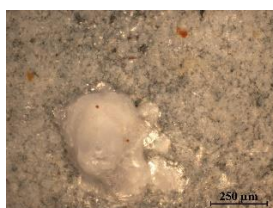


plocha



řez

**Zn lam. + PANI-BEN, OKP 10 %**

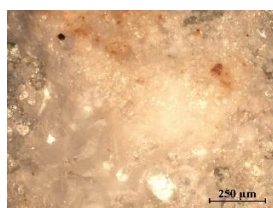


plocha

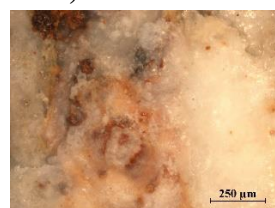


řez

**Zn lam. + PANI-CAR, OKP 1 %**

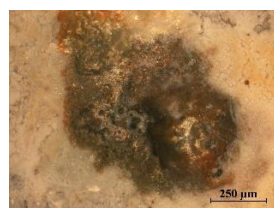


plocha



řez

**Zn lam. + PANI-CAR, OKP 10 %**



plocha

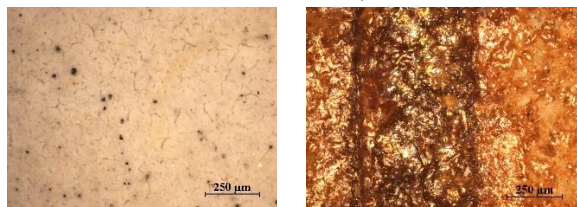


řez



**10.7 Snímky organických povlaků z mikroskopu (zvětšeno 10x) po expozici v prostředí s obsahem solné mlhy (VDA) po 1008 hodinové expozici a v atmosféře SO<sub>2</sub> po 1368 hodinové expozici.**

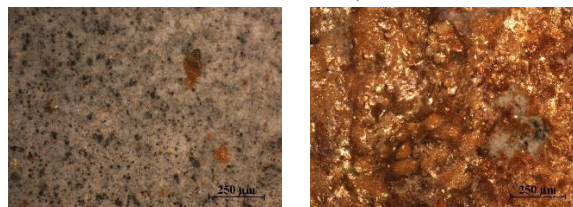
**Zn sfer. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 1 %**



plocha

řez

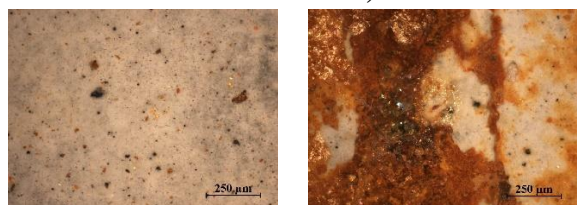
**Zn sfer. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 15 %**



plocha

řez

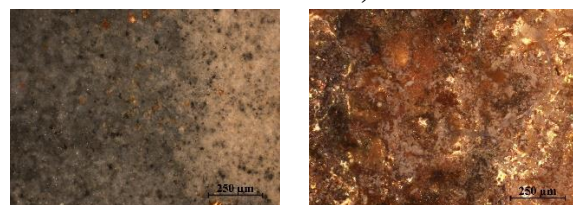
**Zn sfer. + PANI-BEN, OKP 1 %**



plocha

řez

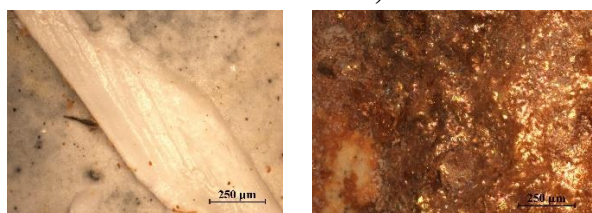
**Zn sfer. + PANI-BEN, OKP 15 %**



plocha

řez

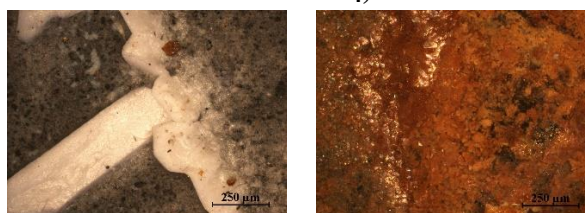
**Zn sfer. + PANI-CAR, OKP 1 %**



plocha

řez

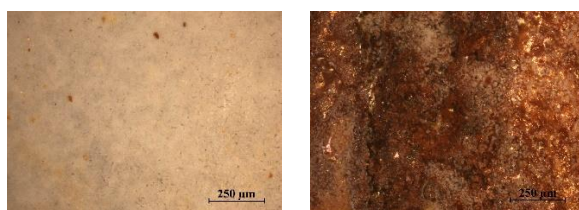
**Zn sfer. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 15 %**



plocha

řez

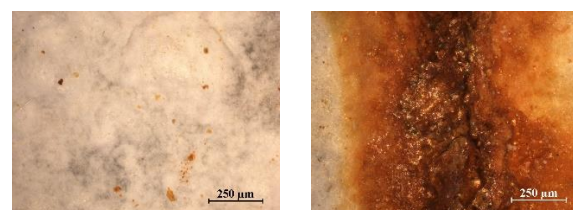
**Zn sfer. OKP 63 %**



plocha

řez

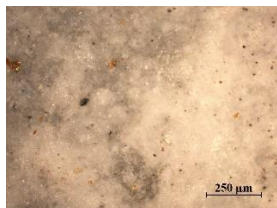
**Zn lam. OKP 41 %**



plocha

řez

**Zn lam. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 1 %**

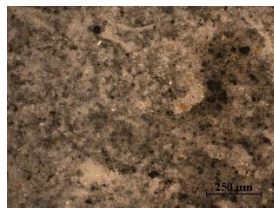


plocha

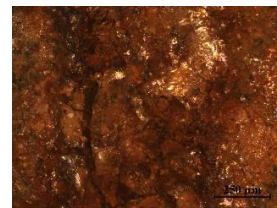


řez

**Zn lam. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 10 %**

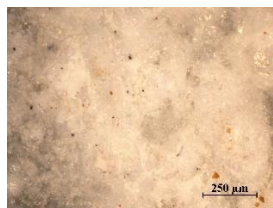


plocha

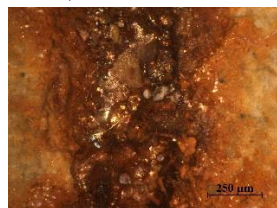


řez

**Zn lam. + PANI-BEN, OKP 1 %**



plocha

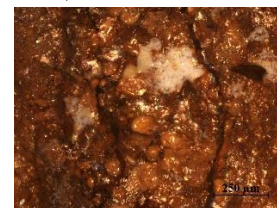


řez

**Zn lam. + PANI-BEN, OKP 10 %**

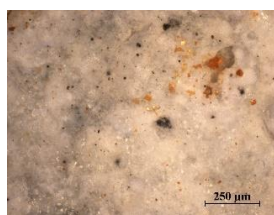


plocha

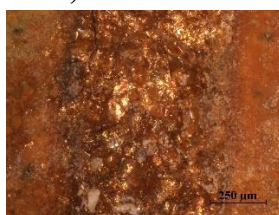


řez

**Zn lam. + PANI-CAR, OKP 1 %**

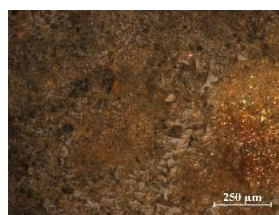


plocha

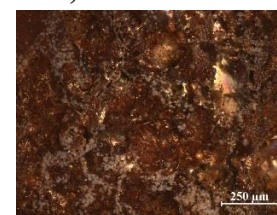


řez

**Zn lam. + PANI-CAR, OKP 10 %**



plocha



řez

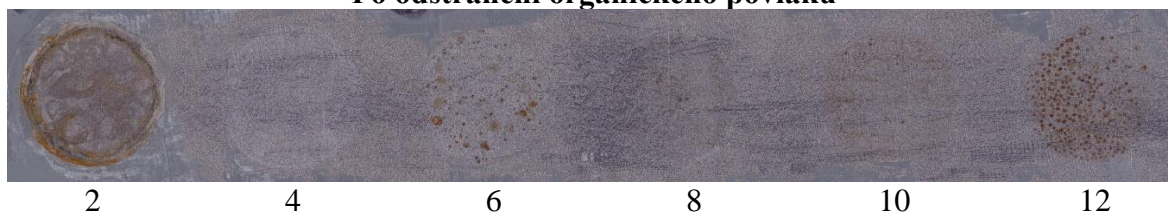


## 10.8 Snímky organických povlaků v závislosti na pH korozního prostředí

**Zn sfer. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 1 %  
Po expozici**



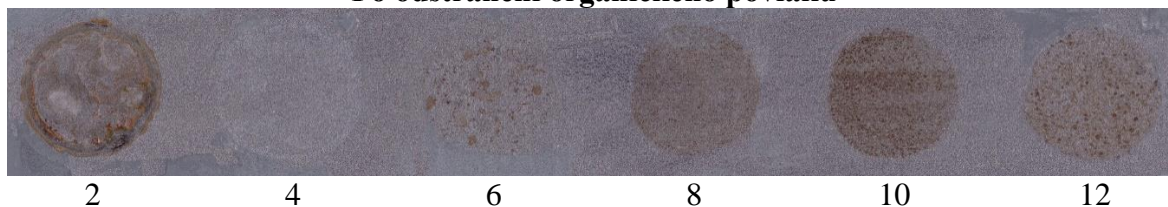
**Po odstranění organického povlaku**



**Zn sfer. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 5 %  
Po expozici**



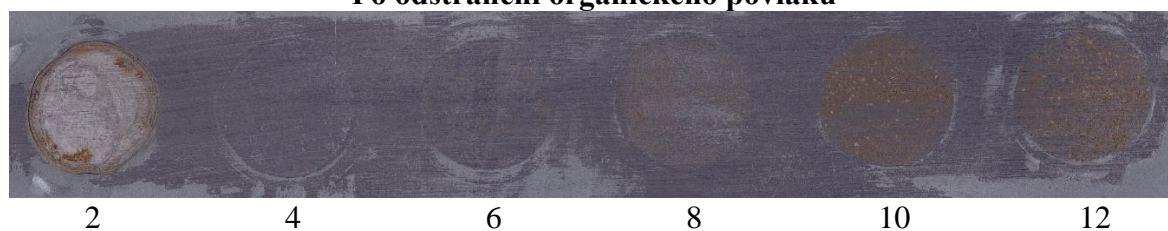
**Po odstranění organického povlaku**



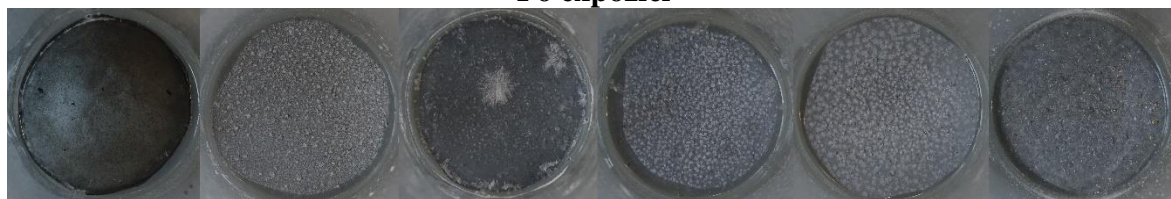
**Zn sfer. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 10 %  
Po expozici**



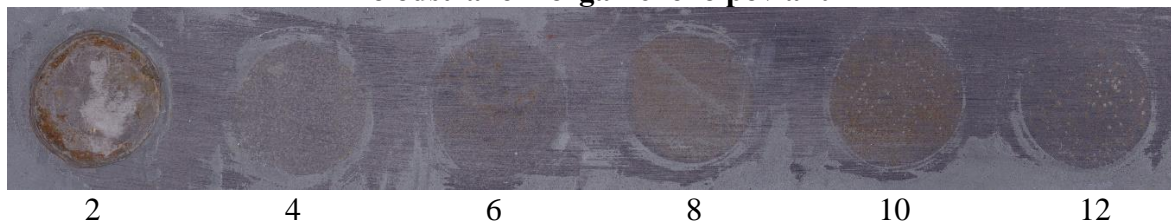
**Po odstranění organického povlaku**



**Zn sfer. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 15 %  
Po expozici**



**Po odstranění organického povlaku**



**Zn sfer. + PANI-BEN, OKP 1 %  
Po expozici**



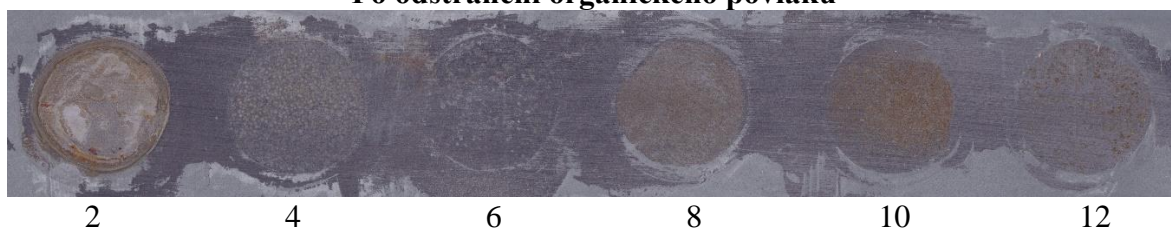
**Po odstranění organického povlaku**



**Zn sfer. + PANI-BEN, OKP 5 %  
Po expozici**

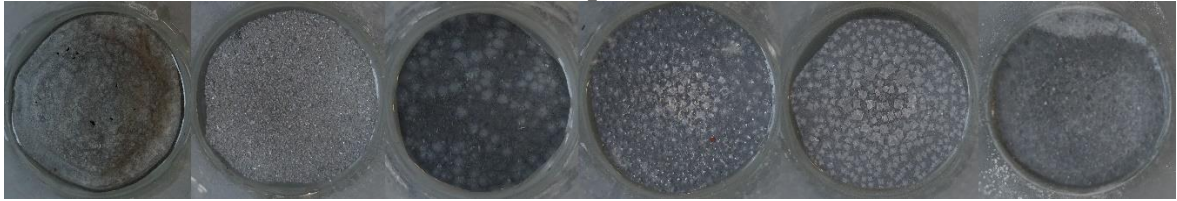


**Po odstranění organického povlaku**





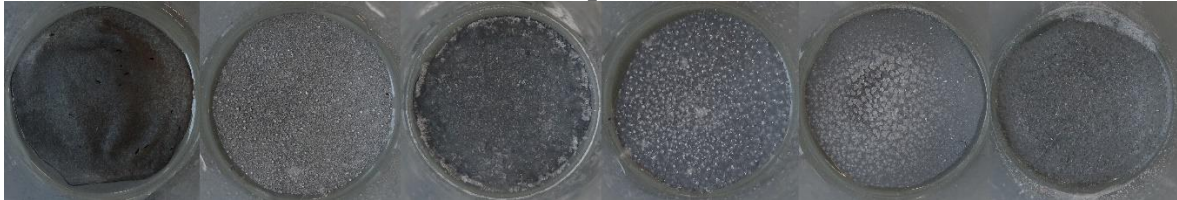
**Zn sfer. + PANI-BEN, OKP 10 %  
Po expozici**



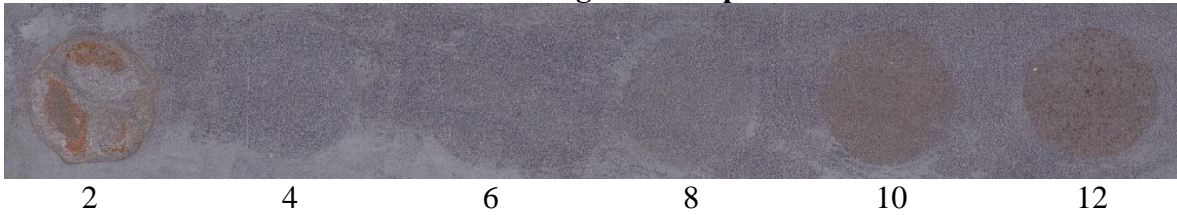
**Po odstranění organického povlaku**



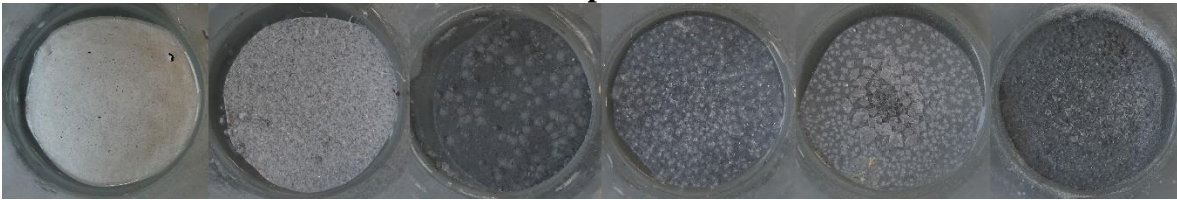
**Zn sfer. + PANI-BEN, OKP 15 %  
Po expozici**



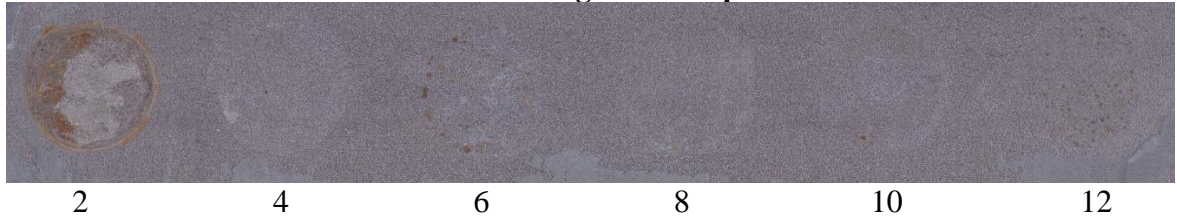
**Po odstranění organického povlaku**



**Zn sfer. + PANI-CAR, OKP 1 %  
Po expozici**



**Po odstranění organického povlaku**



**Zn sfer. + PANI-CAR, OKP 5 %  
Po expozici**



**Po odstranění organického povlaku**



**Zn sfer. + PANI-CAR, OKP 10 %  
Po expozici**



**Po odstranění organického povlaku**



**Zn sfer. + PANI-CAR, OKP 15 %  
Po expozici**



**Po odstranění organického povlaku**



**Zn sfer. OKP 61 %**



**Po expozici**



**Po odstranění organického povlaku**



2

4

6

8

10

12

**Zn sfer. OKP 63 %**

**Po expozici**



**Po odstranění organického povlaku**



2

4

6

8

10

12

**Zn sfer. OKP 65 %**

**Po expozici**



**Po odstranění organického povlaku**



2

4

6

8

10

12

**Zn lam. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 1 %  
Po expozici**



**Po odstranění organického povlaku**

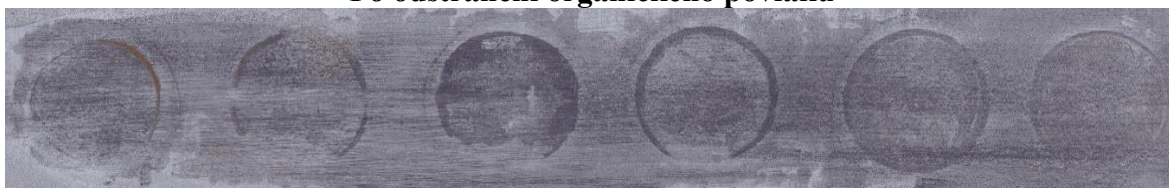


2 4 6 8 10 12

**Zn lam. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 5 %  
Po expozici**



**Po odstranění organického povlaku**



2 4 6 8 10 12

**Zn lam. + PANI-PO<sub>4</sub>, OKP 10 %  
Po expozici**



**Po odstranění organického povlaku**



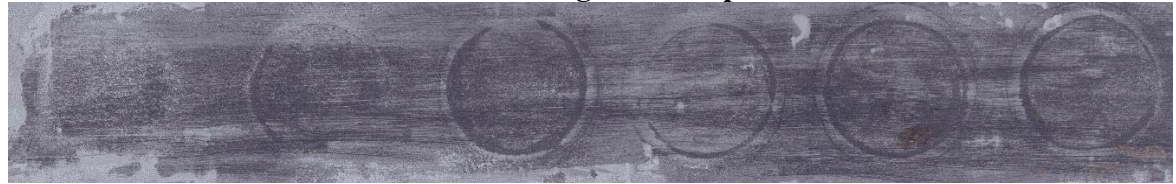
2 4 6 8 10 12



**Zn lam. + PANI-BEN, OKP 1 %  
Po expozici**



**Po odstranění organického povlaku**



2

4

6

8

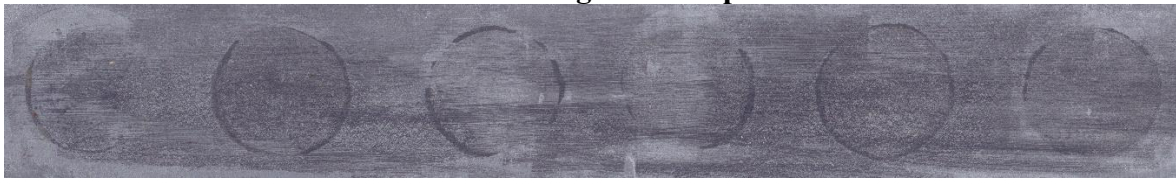
10

12

**Zn lam. + PANI-BEN, OKP 5 %  
Po expozici**



**Po odstranění organického povlaku**



2

4

6

8

10

12

**Zn lam. + PANI-BEN, OKP 10 %  
Po expozici**



**Po odstranění organického povlaku**



2

4

6

8

10

12



**Zn lam. + PANI-CAR, OKP 1 %  
Po expozici**



**Po odstranění organického povlaku**



2

4

6

8

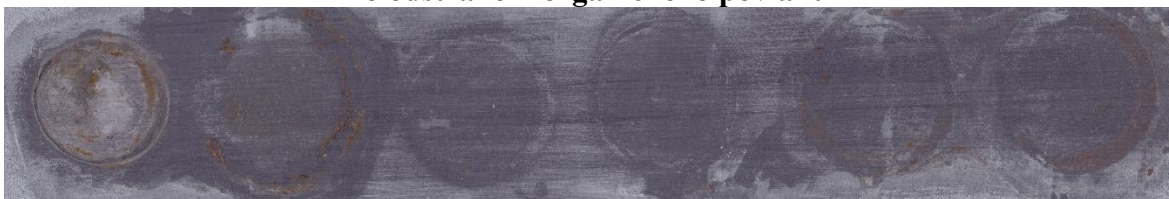
10

12

**Zn lam. + PANI-CAR, OKP 5 %  
Po expozici**



**Po odstranění organického povlaku**



2

4

6

8

10

12

**Zn lam. + PANI-CAR, OKP 10 %  
Po expozici**



**Po odstranění organického povlaku**



2

4

6

8

10

12

**Zn lam. OKP 39 %  
Po expozici**

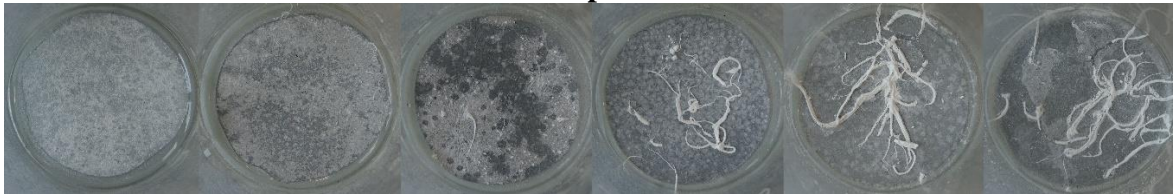


**Po odstranění organického povlaku**



2 4 6 8 10 12

**Zn lam. OKP 41 %  
Po expozici**



**Po odstranění organického povlaku**



2 4 6 8 10 12

**Zn lam. OKP 43 %  
Po expozici**



**Po odstranění organického povlaku**



2 4 6 8 10 12



## Údaje pro knihovnickou databázi

Název práce	Vlastnosti nátěrových hmot v závislosti na tvaru kovového zinku a na koncentraci a druhu vodivého polymeru
Autor práce	Bc. Martina Novotná
Obor	Organické povlaky a nátěrové hmoty
Rok obhajoby	2018
Vedoucí práce	prof. Ing. Andréa Kalendová Dr.
Anotace	<p>Obsahem této diplomové práce je studium antikoročních nátěrových hmot s vysokým obsahem zinku a vodivých polymerů. Cílem práce bylo vyhodnotit vliv tvaru částic zinku a dále porovnat vlastnosti nátěrů se sníženým obsahem zinku.</p> <p>Byly porovnány nátěry s lamelárním a sférickým tvarem částic zinku. V nátěrech se sníženým obsahem zinku byly pro zlepšení vlastností použity vodivé polymery, konkrétně byl použit polyanilin dopovaný kyselinou fosforečnou, kyselinou benzoovou a dále karbonizovaný polyanilinofosfát.</p> <p>Nátěrové hmoty byly připraveny s pojivem na bázi epoxyesterové pryskyřice rozpouštědlového typu. Organické povlaky byly aplikovány na ocelové a skleněné panely a byly testovány jejich fyzikálně – mechanické vlastnosti. Ocelové panely s organickým povlakem byly také vystaveny zrychleným cyklickým zkouškám a byly pozorovány jejich antikoroční vlastnosti. Výsledky byly zpracovány a diskutovány. Příkladově vodivého polymeru ovlivnil pozitivně fyzikálně – mechanické a antikoroční vlastnosti testovaných organických povlaků.</p>
Klíčová slova	zinek lamelární, zinek sférický, vodivé polymery, polyanilin, korozní odolnost