

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2022

Adam Plachý

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO – TECHNOLOGICKÁ
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE MAKROMOLEKULÁRNÍCH LÁTEK
ORGANICKÉ POVLAKY A NÁTĚROVÉ HMOTY

**VLASTNOSTI ZINKFERITU POVRCHOVĚ UPRAVENÉHO SOLEMI
POLYANILINU V NÁTĚROVÝCH HMOTÁCH NA BÁZI EPOXYESTEROVÉ
PRYSKYŘICE**

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

AUTOR PRÁCE: Adam Plachý

VEDOUCÍ PRÁCE: Ing. Miroslav Kohl, Ph.D.

KONZULTANT: prof. Ing. Andrea Kalendová Dr

2022

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY CHEMICAL TECHNOLOGY
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF MACROMOLECULAR
MATERIALS

DEPARTMENT OF PAINTS AND ORGANIC COATINGS

PROPERTIES OF ZINCFERITE COATED WITH POLYANILINE SALTS IN
EPOXYESTER PAINT FILM

BACHELOR THESIS

AUTOR PRÁCE: Adam Plachý

VEDOUCÍ PRÁCE: Ing. Miroslav Kohl, Ph.D.

KONZULTANT: prof. Ing. Andrea Kalendová Dr

2022

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2020/2021

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Adam Plachý**
Osobní číslo: **C18592**
Studijní program: **B2831 Povrchová ochrana stavebních a konstrukčních materiálů**
Studijní obor: **Povrchová ochrana stavebních a konstrukčních materiálů**
Téma práce: **Vlastnosti zinkferitu povrchově upraveného solemi polyanilinu v nátěrových hmotách na bázi epoxysterové pryskyřice.**
Zadávací katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

Zásady pro vypracování

1. Proveďte literární rešerši na téma antikorozní pigmenty a vodivé polymery.
2. Charakterizujte připravené vzorky dle metod používaných v oboru nátěrových hmot.
3. Proveďte testy mechanické odolnosti dle CSN EN ISO a vyjádřete celkovou mechanickou odolnost nátěrů dle klasifikace přilnavost, adheze, pružnost a koheze filmů z mechanických zkoušek. Vyhodnocené změny zaznamenejte fotograficky.
4. Proveďte testy korozní odolnosti. Popište odolnost a účinnost jednotlivých vzorků dle odolnosti vůči korozi v řezu, vůči korozi v ploše, vůči puchýřovatění. Vyhodnocené změny zaznamenejte fotograficky.
5. Diskutujte vlastnosti filmů v závislosti na složení a koncentraci testovaných pigmentů, v závislosti na typu korozního prostředí, eventuálně podle typu vrchního nátěru.
6. Závěrem vyjádřete, do jakého typu prostředí lze nátěry doporučit a vyjádřete nové poznatky, závěry a přínosy pro vědu nebo praxi.

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

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Miroslav Kohl, Ph.D.**
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek
Konzultant bakalářské práce: **prof. Ing. Andréa Kalendová, Dr.**
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek
Datum zadání bakalářské práce: **18. prosince 2020**
Termín odevzdání bakalářské práce: **2. července 2021**

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

L.S.

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

V Pardubicích dne 28. února 2020

Prohlašuji:

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

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne

jméno a příjmení

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



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



Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucímu své diplomové práce panu Ing. Miroslavu Kohlovi, Ph.D. za odborné rady a pomoc v průběhu vypracovávání.

Dále děkuji konzultantce paní prof. Ing. Andréee Kalendové Dr. a také bych chtěl poděkovat své rodině a přátelům za podporu.

Seznam použitých zkratk, symbolů a cizojazyčných názvů

| | |
|------------------|--|
| PANI | Polyanilin |
| DFT | Suchá tloušťka filmu [μm] |
| KOKP | Kritická objemová koncentrace pigmentu |
| OKP | objemová koncentrace pigmentu [%] |
| PVP | poly(N-vinylpyrrolidon) |
| M_l | maximální vzdálenost nitkové koroze na levé straně [mm] |
| M_r | maximální vzdálenost nitkové koroze na pravé straně [mm] |
| M | průměrná hodnota maxim nitkové koroze [mm] |
| m_L | většinová hodnota nitkové koroze na levé straně [mm] |
| m_R | většinová hodnota nitkové koroze na pravé straně [mm] |
| m | průměrná hodnota nitkové koroze [mm] |
| NF | nátěrový film |
| E_{cor} | samovolný korozní potenciál [mV] |
| I_{cor} | proudová hustota [μA] |
| R_p | polarizační odpor [Ω] |
| V_{kor} | rychlost koroze [mm/rok] |

Souhrn

Tato bakalářská práce se zabývala studiem a porovnáním korozně-inhibičních vlastností nátěrových filmů na bázi epoxyesterové pryskyřice, kdy v předložených nátěrových filmem byly použity pigmenty minium Pb_3O_4 , mastek $Mg-Al(Si_4O_{10})$, fosforečnan zinečnatý $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, zinkferit $ZnFe_2O_4$, a zinkferit $ZnFe_2O_4$ povrchově upravený polyanilinem s různými typy dopantů. Předložené nátěrové filmy byly testovány při hodnotách OKP jednotlivých pigmentů 5, 10 a 15 %. Antikorozní odolnost předložených nátěrových filmů byla studována pomocí simulovaných korozních zkoušek v atmosférách s obsahem solné mlhy a SO_2 , dále pomocí elektrochemické techniky lineární polarizace a dále byla také studována odolnost předložených nátěrových filmů vůči nitkové korozi. Cíl práce spočíval ve stanovení antikorozní odolnosti předložených nátěrových filmů a hodnocení vlivu typu dopantu polyanilinové soli na výslednou korozní odolnost předložených nátěrových filmů a porovnání antikorozní odolnosti těchto systémů se systémy obsahujícími komerční antikorozní pigment $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ či antikorozní pigment Pb_3O_4 .

Klíčová slova

Polyanilin, koroze, antikorozní ochrana, polyanilinová sůl

Summary

Object of this bachelor thesis was studying and comparison of corrosion-inhibitory properties of organic coatings based on epoxy ester resin. Pigments used in coatings were minium Pb_3O_4 , Mg-Al(Si_4O_{10}), zinc phosphate $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, zinkferite $ZnFe_2O_4$, and zinkferite $ZnFe_2O_4$ coated with polyaniline doped by various dopants. Volume concentration of pigments in coatings was 5, 10 and 15 %. Anticorrosion properties of pigments were studied in simulated corrosive atmospheres containing salt fog and SO_2 , by electrochemical linear polarization technique and by string corrosion. Aim of this thesis was measuring corrosion resistance of coatings, evaluation of polyaniline salt dopant impact and comparison of anticorrosion properties of examined systems with systems containing commercial anticorrosion pigment $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ or anticorrosion pigment Pb_3O_4 .

Keywords

Polyaniline, corrosion, anticorrosive protection, polyaniline salt

OBSAH

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | Úvod..... | 15 |
| 2 | Teoretická část | 16 |
| 2.1 | Koroze | 16 |
| 2.1.1 | Elektrochemická koroze..... | 16 |
| 2.1.2 | Koroze v atmosféře | 17 |
| 2.2 | Pigmenty | 18 |
| 2.2.1 | Antikorozní pigmenty | 18 |
| 2.2.2 | Chromanové pigmenty | 19 |
| 2.2.3 | Oxid zinečnatý | 20 |
| 2.2.4 | Zinkový prášek..... | 20 |
| 2.2.5 | Fosforečnanové pigmenty | 20 |
| 2.2.6 | Suřík | 21 |
| 2.2.7 | Spinelové pigmenty | 21 |
| 2.3 | Plniva | 23 |
| 2.4 | Titanová běloba | 24 |
| 2.5 | Vodivé polymery | 25 |
| 2.6 | Polyanilin..... | 26 |
| | Dopování polyanilinu | 28 |
| | Mechanismus působení polyanilinu | 29 |
| 2.7 | Polypyrrol | 29 |
| 2.8 | Polythiofen..... | 30 |
| 2.9 | Epoxidové pryskyřice | 31 |
| 2.9.1 | Vytvrzování epoxidových pryskyřic..... | 32 |
| 2.9.2 | Epoxyesterové pryskyřice | 33 |
| 3 | Experimentální část:..... | 34 |
| 3.1 | Cíl práce..... | 34 |
| 3.2 | Použité látky | 34 |
| 3.3 | Přístroje a vybavení | 37 |
| 3.4 | Metody hodnocení vlastností nátěrových filmů | 37 |
| 3.4.1 | Měření tloušťky nátěrového filmu | 37 |
| 3.4.2 | Stanovení přilnavosti organického povlaku mřížkovou metodou..... | 37 |
| 3.5 | Metody hodnocení vlastností nátěrových filmů pomocí korozních zkoušek . | 37 |

| | | |
|-------|---|----|
| 3.5.1 | Zkouška nitkové koroze na oceli | 37 |
| 3.5.2 | Cyklická korozní zkouška v komoře se solnou mlhou. | 38 |
| 3.5.3 | Cyklická korozní zkouška v komoře s obsahem SO ₂ | 38 |
| 3.5.4 | Lineární polarizace..... | 38 |
| 3.6 | Metody hodnocení nátěrů na základě přímých korozních zkoušek..... | 39 |
| 3.6.1 | Metoda hodnocení tvorby puchýřků podle normy ASTM D 714-87..... | 39 |
| 3.6.2 | Metoda hodnocení koroze v okolí řezu podle normy ASTM D 610-85 | 39 |
| 3.6.3 | Metoda hodnocení koroze v ploše podle normy ASTM D 610-85..... | 39 |
| 3.6.4 | Metoda kvantitativního hodnocení rozsahu nitkové koroze | 39 |
| 3.6.5 | Určení předpokládané životnosti nátěru v korozních prostředích | 41 |
| 4 | Výsledky | 42 |
| 4.1 | Výsledky korozních zkoušek v atmosféře s obsahem solné mlhy..... | 42 |
| 4.2 | Výsledky korozních zkoušek v atmosféře s obsahem SO ₂ | 45 |
| 4.3 | Výsledky nitkové koroze | 47 |
| 4.4 | Výsledky lineární polarizace | 48 |
| 5 | Diskuze | 49 |
| 5.1 | Diskuze korozních zkoušek v atmosféře s obsahem solné mlhy..... | 49 |
| 5.2 | Diskuze korozních zkoušek v atmosféře s obsahem SO ₂ | 51 |
| 5.3 | Diskuze nitkové koroze | 52 |
| 5.4 | Diskuze lineární polarizace | 53 |
| 5.5 | Vliv typu dopantu polyanilinové soli na korozní účinnost předložených nátěrových filmů..... | 54 |
| 5.6 | Určení předpokládané životnosti nátěru v korozních prostředích | 55 |
| 6 | Přínosy bakalářské práce..... | 57 |
| 7 | Závěr | 59 |
| 8 | Použitá literatura | 60 |
| 9 | Přílohy..... | 65 |
| 9.1 | Vzorky nátěrových filmů se šikmým řezem před expozicí, po expozici 1200 hodin v komoře se solnou mlhou a po stažení | 65 |
| 9.2 | Vzorky nátěrových filmů se šikmým řezem před expozicí, po expozici 960 hodin v komoře s SO ₂ a po stažení | 68 |
| 9.3 | Vzorky nátěrových filmů s T řezem před expozicí, po expozici 720 hodin v klima komoře a po stažení | 71 |

SEZNAM OBRÁZKŮ, TABULEK A ROVNIC

Seznam obrázků

| | |
|--|----|
| Obrázek 1: Schéma koroze železa [7] | 17 |
| Obrázek 2: Bariérový efekt zpomalující prostup vody k podkladu. [7]..... | 18 |
| Obrázek 3: Struktura $ZnAl_2O_4$ [17]..... | 22 |
| Obrázek 4: Zástupci vodivých z polymerů. [25]..... | 26 |
| Obrázek 5: Rovnice přípravy polyanilinu. [30] | 27 |
| Obrázek 6: Formy polyanilinu. [30]..... | 27 |
| Obrázek 7: Dopování polyanilinu. [26]..... | 28 |
| Obrázek 8: Glycidyllová skupina. [21] | 31 |
| Obrázek 9: Epoxydová skupina. [21] | 31 |
| Obrázek 10: Příprava epoxidové pryskyřice. [21] | 32 |
| Obrázek 11: Vytvrzování epoxidů. [21]..... | 32 |
| Obrázek 12: Měření nitkové koroze. [8] | 40 |

Seznam tabulek

| | |
|--|----|
| Tabulka 1: Složení iniciačního roztoku..... | 34 |
| Tabulka 2: Základní parametry pigmentů obsažených v předložených nátěrových filmech. .. | 35 |
| Tabulka 3: Formulace modelových nátěrových hmot..... | 36 |
| Tabulka 4: Výsledky korozní zkoušky předložených organických povlaků v atmosféře s obsahem solné mlhy po 360 hodinách, DFT = $80 \pm 10 \mu\text{m}$ | 42 |
| Tabulka 5: Výsledky korozní zkoušky předložených organických povlaků v atmosféře s obsahem solné mlhy po 480 hodinách, DFT = $80 \pm 10 \mu\text{m}$ | 43 |
| Tabulka 6: Výsledky korozní zkoušky předložených organických povlaků v atmosféře s obsahem solné mlhy po 1200 hodinách, DFT = $80 \pm 10 \mu\text{m}$ | 44 |
| Tabulka 7: Výsledky korozní zkoušky předložených organických povlaků v atmosféře s obsahem SO_2 po 240 a 720 hodinách, DFT = $80 \pm 10 \mu\text{m}$ | 45 |
| Tabulka 8: Výsledky korozní zkoušky předložených organických povlaků v kondenzační komoře po 720 hodinách, DFT = $80 \pm 10 \mu\text{m}$ | 47 |
| Tabulka 9: Výsledky lineární polarizace po 12 hodinové expozici předložených nátěrových filmů v 0,5 molárním roztoku NaCl. | 48 |

Seznam rovnic

| | |
|---|----|
| Rovnice 1: Syntéza zinkferitu s hematitem $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | 23 |
| Rovnice 2: Syntéza zinkferitu s goethitem $\alpha\text{-FeO}\cdot\text{OH}$ | 23 |
| Rovnice 3: Syntéza z s magnetitem Fe_3O_4 | 23 |
| Rovnice 4: Syntéza zinkferitu ZnFe_2O_3 se spekularitem Fe_2O_3 | 23 |
| Rovnice 5: Vzorec pro výpočet hodnoty nitkové koroze na pravé straně..... | 40 |
| Rovnice 6: Vzorec pro výpočet hodnoty nitkové koroze na pravé straně..... | 40 |

1 Úvod

Využívání kovů je dokázáno od pravěku a v současnosti jsou kovové materiály využívány v průmyslovém měřítku. Mají nenahraditelné vlastnosti jako je pevnost, snadnou zpracovatelnost, tepelnou a elektrickou vodivost. Setkáváme se s nimi při každodenní činnosti. Rudy jsou sloučeniny, ve kterých se kovy přirozeně vyskytují. Během zpracování rud je chemickými reakcemi dosaženo izolace čistého kovu. Tento materiál je energeticky nestabilní a má tendenci se vracet do svého původního stavu, tento jev se nazývá koroze. Koroze je soubor chemických, fyzikálních a fyzikálně chemických dějů, které vedou ke zhodnocení materiálu. [1] V průmyslově vyspělých státech dosahují korozní ztráty 4 až 6 % hrubého domácího produktu. Pro Českou republiku to je přibližně 300 miliard Kč. [2]

Jedním z postupů, jak zvýšit odolnost materiálu je využití nátěrových hmot, které po zaschnutí vytvářejí na povrchu ochranný film. Do nátěrových hmot se často přidávají antikorozní pigmenty. V povlaku působí fyzikálně, vytvářením bariéry mezi podkladem a prostředím, a elektrochemicky, kdy zpomalují rychlost korozních dějů. Velmi populární a účinné jsou pigmenty na bázi olova a chromu, které jsou ale toxické. [3] V současné době se od jejich používání upouští a je nutné za ně hledat náhradu. Jednou z možností je použití netoxických pigmentů na bázi spinelové struktury, jako je zinkferit $ZnFe_2O_4$. [4]

Vodivé polymery vykazují vlastní elektrickou vodivost a díky tomu je lze použít v ochranných antikorozních nátěrech. Velká pozornost je věnována polyanilinu, který má dobrou přilnavost k povrchu, je netoxický, a jeho příprava je velmi snadná. Polyanilin lze modifikovat za použití anorganických i organických kyselin. Tento proces se označuje dopování a produktem jsou polyanilinové soli. Tato práce se zabývá antikorozními účinky pigmentu $ZnFe_2O_4$ modifikovaného polyanilinovými solemi v epoxyesterové pryskyřici. [5]

2 Teoretická část

2.1 Koroze

Korozi se označuje postupné chemické nebo fyzikálně chemické znehodnocení materiálu v kapalném nebo plynném prostředí. Do koroze jsou někdy zahrnovány i děje vyvolané fyzikálními procesy: rozpouštěním (např. v roztavených kovech), vypařováním, erozí, kavitací. Korozi podléhají jak kovové, tak nekovové materiály (polymery, textilie, přírodní materiály). Nejčastěji probíhá koroze v atmosféře. Důležitá jsou také i jiná prostředí (různě agresivní půdy, říční a mořské vody, výrobní závody). Účinky koroze se liší podle typu materiálu, mechanismu koroze a intenzity působení. [6]

Některé kovy se mohou za určitých podmínek pasivovat. Pasivace je způsobena vznikem vrstvy korozních zplodin na povrchu, která vede ke zpomalení korozních dějů. K pasivaci vede jak změna hodnoty pH, tak i změna oxidační schopnosti prostředí, resp. potenciálu. [1]

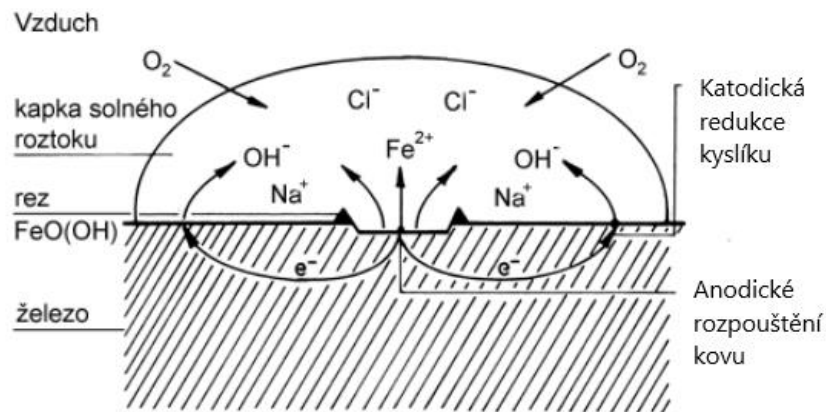
Korozní napadení se na materiálu projevuje v různých formách, rovnoměrná koroze probíhá po celém povrchu materiálu, důlková koroze působí na malé ploše, ale prostupuje do hloubky materiálu. Interkrystalická koroze se vyskytuje na styku mikrokrystallů kovového materiálu, štěrbinová koroze probíhá v místech, kde se setkávají 2 části kovového materiálu. Koroze při namáhání vzniká v korozním prostředí na rozhraní mikrokrystallů materiálu, který je mechanicky namáhán. [3]

2.1.1 Elektrochemická koroze

Pro vznik elektrochemické koroze je potřeba kontaktu mezi dvěma fázemi, které jsou dostatečně elektricky vodivé. Většinou se jedná o korozi kovů ve vodných roztocích (elektrolytech). Pro každou rovnováhu elektrochemické reakce probíhající mezi kovovým povrchem a elektrolytem existuje určená hodnota elektrodového potenciálu. Elektrodová reakce může pobíhat pouze tehdy, jestliže je potenciál elektrody odlišný od rovnovážného potenciálu. Korozní reakce v sobě zahrnuje dílčí reakce: anodickou a katodickou. Jedná se tedy o reakci oxidačně redukční. Obě reakce jsou na sebe vázány a nemohou samostatně probíhat, pokud elektrodou neprochází žádný vnější proud. [6]

Anodická reakce odpovídá oxidaci kovu, tedy vlastní korozi. Kovový atom přechází na iont s kladným nábojem a současně uvolňuje elektrony. Katodická reakce redukuje některou

oxidující složku obsaženou v roztoku, tato reakce se označuje jako depolarizační. Nejčastější oxidující látkou, tedy depolarizátorem, bývá rozpuštěný kyslík nebo vodíkový iont. Kyslíková depolarizace probíhá ve vodných roztocích a vodíková depolarizace probíhá v kyselém prostředí podle následujícího schématu. [6]



Obrázek 1: Schéma koroze železa [7]

Koroze železa a oceli je velmi důležitá, protože železo a ocel patří k nejpoužívanějším konstrukčním materiálům. Koroze spočívá v přeměně kovového železa do formy hydratovaného oxidu. Tyto zplodiny koroze se označují jako rez. Příčinou vzniku rzi je snaha železa oxidovat se v přítomnosti vody a vzdušného kyslíku. [3]

2.1.2 Koroze v atmosféře

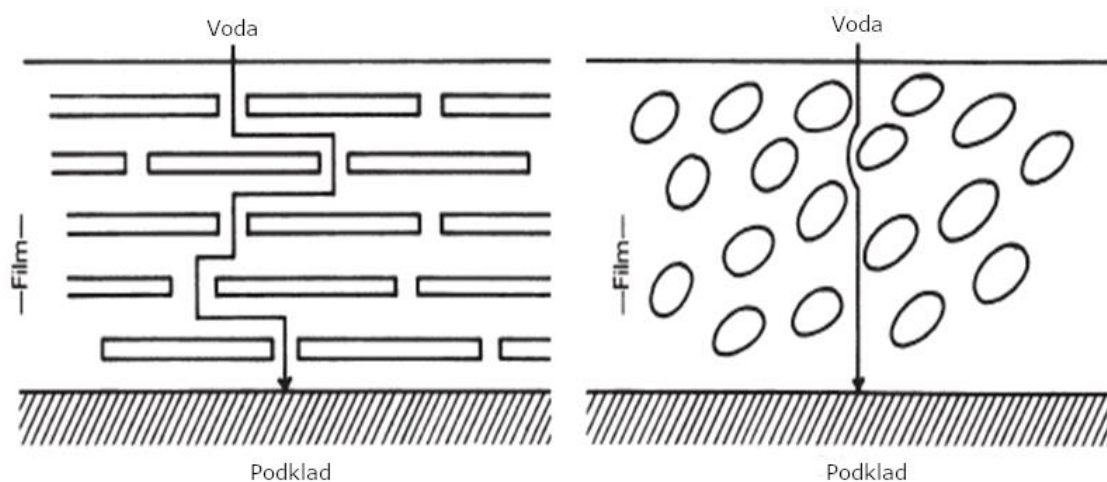
Atmosférická koroze je hlavním korozním prostředím, protože se v něm nachází největší množství kovových konstrukčních materiálů. Koroze v atmosféře probíhá stejným mechanismem jako koroze v elektrolytech, tedy elektrochemicky. Podmínkou působení koroze je vzdušná vlhkost, jelikož suchý vzduch s kovy reaguje zanedbatelně. Ke korozi dochází při dosažení relativní vzdušné vlhkosti 60 až 80 %. Na korozi mají vliv látky obsažené v atmosféře, kdy největší vliv mají chloridy a oxid siřičitý. [1] Atmosféru dělíme dle korozní agresivity do pěti skupin, C1 velmi nízká se vyskytuje v vtápěných budovách s čistou atmosférou jako kanceláře a školy, až C5 budovy s vysokou kondenzací a znečištěním a přímořské prostředí s vysokou salinitou. [8]

2.2 Pigmenty

Pod pojmem pigment označujeme materiály z malých částic, které a jsou využívány díky svým ochranným, barevným nebo magnetickým vlastnostem. Pigmenty se od barviv se liší rozpustností v rozpouštědlech a pojivech kdy pigmenty jsou nerozpustné. Pigmenty lze charakterizovat podle chemického složení, optických vlastností a podle způsobu použití. Plniva jsou látky v práškové formě, téměř nerozpustné v aplikovaném médiu. Jsou obvykle bílé nebo lehce barevné. Rozdíl mezi pigmentem a plnivem je v jejich použití. Plniva nejsou určena k barvení, ale k upravení vlastností a objemu daného povlaku. [9]

2.2.1 Antikorozní pigmenty

Pigmenty lze použít nejen pro barevné vlastnosti, ale také pro speciální účely jako je ochrana kovů. Většina pigmentů vykazuje bariérový efekt, kdy zpevňují nátěrový film a snižují jeho propustnost. Některé, jako slída, slídové oxidy a kovové vločky z bronzu nebo hliníku, se označují jako lamelární pigmenty. V nátěrovém filmu jsou nejčastěji orientovány rovnoběžně s podkladem v několika vrstvách a ztěžují vstup vody a plynů z prostředí k podkladu. Pro správnou funkčnost je třeba zvolit správnou kombinaci pigmentu a pojiva. V průmyslu se často používají TiO_2 a silikáty pro svou dobrou chemickou odolnost. [10]



Obrázek 2: Bariérový efekt zpomalující vstup vody k podkladu. [7]

Další metodou korozní ochrany je použití korozních inhibitorů. Anodické inhibitory reagují se vzniklými korozními produkty za vzniku soudržné a nerozpustné vrstvy na podkladu. Blokuje tak další anodickou reakci a pasivuje tak kovový povrch. Pro správnou korozní ochranu je třeba dostatečné koncentrace inhibitoru v nátěrovém filmu. Při jeho nedostatku nedojde

k celému pokrytí podkladu a dojde k lokální korozi. Jako anodické inhibitory se používají fosfáty borany a silikáty.

Katodické inhibitory formují bariéru z nerozpustných sraženin na podkladu a omezují tak kontakt s prostředím. Jako katodické inhibitory lze použít hořčík, zinek a nikl. Jejich Me^{2+} ionty tvoří s vodným OH^- iontem nerozpustné hydroxidy $Me(OH)_2$, které se usazují na katodě a zpomalují tak korozi. Funkčnost katodických inhibitorů nezávisí na jejich koncentraci a jsou tak bezpečnější než anodické. [11]

Současně užívané korozní inhibitory mohou mít dobré vlastnosti v ochraně, jejich dopady na životní prostředí nejsou úplně objasněny. Je však známo, že chemické prvky komerčních inhibitorů jsou prokazatelně škodlivé pro mořské organismy. Existují rostoucí obavy o toxicitě, biologické odbouratelnosti a bioakumulaci korozních inhibitorů v životním prostředí. [12]

2.2.2 Chromanové pigmenty

Sloučeniny chromu se zinkem ($ZnCrO_4$), stronciem ($SrCrO_4$) a olovem ($PbCrO_4$), se používají jako antikorozi pigmenty. Chromová žlut' ($PbCrO_4$) se vyrábí reakcí olova nebo oxidu olova s kyselinou dusičnou, která je dále smíchána s dichromanem sodným. Získaný pigment se odfiltruje, propere, usuší a nadrtí. Chromová žlut' má vysokou odolnost vůči světlu, povětrnostním podmínkám, je chemicky a tepelně odolná. Pigmenty obsahující chrom jsou klasifikovány jako toxické a jejich používání je omezené. [9, 15]

Sloučeniny chromu inhibují korozi elektrochemickými procesy v katodické oblasti. U hliníku a jeho slitin spočívá inhibiční mechanismus v redukci Cr^{6+} na Cr^{3+} na povrchu materiálu a vytvoření jednovrstevné Cr^{3+} vrstvy hydroxidů, která je nevodivá, znemožňuje další redukci Cr^{6+} a zabraňuje redukci kyslíku na povrchu. Rozpuštěné ionty chromu jsou také schopny migrovat po povrchu podkladu na místa štěrbinové a důlkové koroze. [10]

I přes svoji toxicitu se chromany používají při výrobě a údržbě letadel. Zdravotní problémy jako je rakovina plic u natěračů a vysoké náklady na bezpečné užívání a likvidaci motivují výzkum náhrad. [12] Jako vhodné se zdají být nátěry s vysokou objemovou koncentrací hořčíku. [16] Hybrid dye-clay nanopigments (DCNPs) mohou být náhradou pro barvení dopravního značení. [17]

2.2.3 Oxid zinečnatý

Oxid zinečnatý je bílý prášek, který se nejčastěji používá v kombinaci s aktivními antikorozními pigmenty. Inhibiční mechanismus oxidu zinečnatého spočívá ve schopnosti reagovat s korozními látkami a v udržování alkalického pH a absorbuje UV záření. [13] Lze jej použít v širokém spektru pojiv, běžný obsah pigmentu v pojivu je 33-57 %. [14] Často se používá s ostatními anorganickými pigmenty jako je fosforečnan zinečnatý, molybdenové pigmenty, je součástí spinelů. [18]

2.2.4 Zinkový prášek

Zinkový prášek je vyráběn tavením zinku, odpařováním při 900-950 °C, kondenzací a přesátím produktu. Působení prášku v nátěrech je na bázi fyzikálních a chemických procesů. Zinek reaguje s vodou a vzdušným kyslíkem, který difunduje do povlaku. Vzniká Zn(OH), který je neutralizovaný vzdušným SO₂ nebo Cl⁻. Výsledkem je nárůst objemu a snížení propustnosti. Korozní produkty zinku mají antikorozní vlastnosti. Katodická ochrana nastává při kontaktu zinku a železného podkladu, je-li obsah zinku v povlaku minimálně 94 – 96%. Korozní potenciál zinku (-0,76 V) je více negativní než železa (-0,44 V), zinek se tak stává obětovanou anodou, která koroduje (oxiduje) dříve než železo. Zinkového prášku se hojně užívá pro strukturní ocel včetně podvodních konstrukcí a lodí. [13, 14] Kyslík procházející nátěrovým filmem reaguje s přítomným zinkem za vzniku ZnO and Zn(OH)₂ a je tak snížena rychlost koroze. Při korozi zinku se vytváří slabě alkalické prostředí, proto je třeba použití odpovídajících nátěrových hmot. [19]

2.2.5 Fosforečnanové pigmenty

V současné době existuje mnoho variací fosforečnanových pigmentů. Pro zjednodušení se rozdělují do tří skupin podle jejich historického vývoje. V první skupině jsou pigmenty na základě jednoduchých fosforečnanů (monofosforečnany) jako je Zn₃(PO₄)₂·2H₂O. Druhou skupinou jsou modifikované fosforečnany. Zde jsou obsaženy fosforečnany povrchově modifikované organickými látkami a fosforečnany kombinované s dalšími antikorozními pigmenty jako je fosforečnan zinečnatý – hlinitý. Třetí skupinou jsou polyfosfáty, které vznikají kondenzací fosforečnanů. [18]

Fosforečnany poskytují antikorozi ochranu několika způsoby. Dotování fosfátových iontů se vyskytuje pouze na kovových materiálech. Působením vody dochází k lehké hydrolyze fosfátu a vytvoření sekundárních fosfátových iontů. Tyto ionty vytváří ochranou pasivní vrstvu, která po dosažení dostatečné tloušťky blokuje anodickou korozi. Hydrolyzovaný fosfát je schopen vytvářet komplexy s hydroxylovými nebo karboxylovými skupinami nátěrové hmoty, které následně reagují s korozními produkty a na povrchu materiálu zesilují ochranou vrstvu. Reakcemi polyfosfátu vznikají také nerozpustné bazické soli, které omezují přístup kyslíku k podkladu. [19]

2.2.6 Suřík

Suřík, někdy také zvaný minium je olovičitan diolovnatý Pb_2PbO_4 . Je to cihlově červený pigment a používá se jako antikorozi pigment díky svým pasivačním vlastnostem, které zpomalují korozi železa. Používá se na pigmentaci základních nátěrů a je účinný i na zrezivěném podkladu. Nevýhodou suříku je jeho toxicita, velká měrná hmotnost (9 g.cm^{-3}) a malá odolnost vůči sirovodíku a oxidu uhličitému. Suříkové nátěry se opatřují vrchním ochranným nátěrem. Velké použití má suřík ve sklářství, při výrobě smaltů a glazur. Jeho použití se pro nátěrové hmoty omezuje z důvodů toxicity olova. [3]

2.2.7 Spinelové pigmenty

Spinelové pigmenty jsou oxidy odvozené od krystalické struktury přírodního minerálu spinelu $MgAl_2O_4$. Z obecné struktury XY_2O_4 lze vytvořit následující kombinace: $X^{2+}Y_2^{3+}O_4$ (typ I), $X_4+Y_2^{2+}O_4$ (typ II) a $X_6+Y_2^{1+}O_4$ (typ III). [14]

Spinely I. typu umožňují izomorfní záměnu dvojmocného hořečnatého iontu dvojmocnými ionty jiných prvků (Zn, Co, Ni, Fe, Mn, Ca, Cu). Je také možné zaměnit trojmocný hlinitý ion za trojmocný ion jiných prvků (Fe, Cr, V).

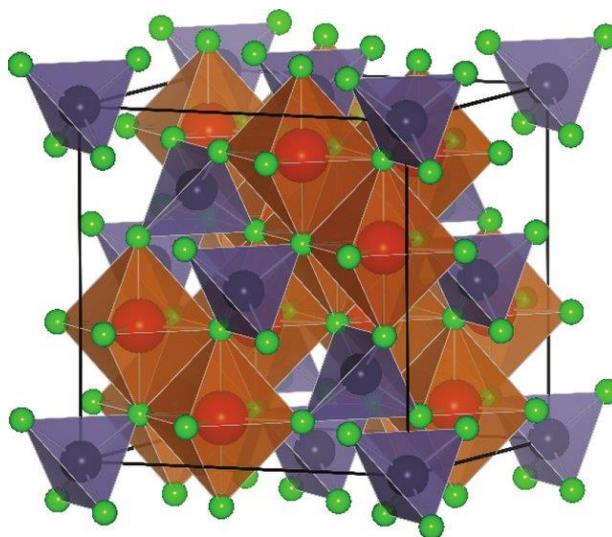
Spinely II. typu obsahují jako čtyřmocný iont Ti nebo Sn. Základními spinely jsou Zn_2TiO_4 , Mn_2SnO_4 , Fe_2TiO_4 . [3]

Spinelové pigmenty tvoří nejvýznamnější skupinu smaltařských a keramických pigmentů. Vynikají zejména stabilitou při vysokých teplotách, které dosahují až $1400 \text{ }^\circ\text{C}$.

Barvicí příměsí (chromofory) jsou do krystalové mřížky spinelu zaváděny substitučním nebo adičním způsobem. [18]

2.2.7.1 Struktura ZnAl_2O_4

Zinečnaté atomy (modré) jsou tetraedricky uspořádány s kyslíkovými atomy (zelené). Hliníkové atomy (červené) jsou uspořádány oktaedricky s atomy kyslíku, jako je znázorněno na obrázku níže. [20]



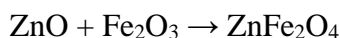
Obrázek 3: Struktura ZnAl_2O_4 [17]

Spinelová mřížka je relativně stabilní a oxidy s touto strukturou jsou charakterizovány vysokou chemickou a tepelnou stabilitou. Náhradou původních kationů za jiné lze ovlivnit některé vlastnosti, aniž by se změnila základní vlastnosti materiálu nebo jeho struktura. Z ekologických a toxikologických důvodů bylo upuštěno od používání pigmentů na bázi olova a chromu. Jako jejich náhrada mohou sloužit pigmenty spinelového typu. Poskytují rovnocennou antikorozi ochranu bez škodlivých účinků na životní prostředí. [21]

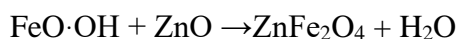
2.2.7.2 Zinkferit

U zinkferitu dochází k náhradě hlinitého iontu za železitý při zachování spinelové struktury. Přípravuje se vysokoteplotními procesy v tuhé fázi. Výchozí látkou může být hematit, goethit, magnetit a spekularit, který se zahřívá s oxidem zinečnatým při teplotách od 650 °C do 1150 °C. Typ výchozích surovin má vliv na výsledný tvar částic syntetizovaného

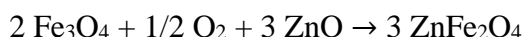
zinkferitu. Lze získat tyčovitě, lamelární nebo izometrické tvary. Tvar pigmentu má vliv na mechanickou a korozní odolnost nátěru. Níže jsou uvedeny různé možnosti přípravy zinkferitu.



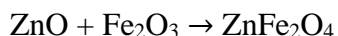
Rovnice 1: Syntéza zinkferitu s hematitem $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$



Rovnice 2: Syntéza zinkferitu s goethitem $\alpha\text{-FeO}\cdot\text{OH}$



Rovnice 3: Syntéza z s magnetitem Fe_3O_4



Rovnice 4: Syntéza zinkferitu ZnFe_2O_3 se spekularitem Fe_2O_3

Takto připravené pigmenty byly použity pro přípravu různých typů nátěrových filmů a podrobeny korozním zkouškám. Nejvyšší korozní odolnosti dosáhl zinkferit ZnFe_2O_4 připravený z goethitu $\alpha\text{-FeO}\cdot\text{OH}$. Tento pigment poskytuje tyčovité částice, které se orientují paralelně s povrchem, neshlukují se a přispívají tak k tvrdosti nátěrového filmu. Korozní odolnost zinkferitu je srovnatelná s komerčními fosfomolybdenovými pigmenty. [4]

2.3 Plniva

Plniva jsou materiály v práškové formě, které jsou prakticky nerozpustné v nátěrových hmotách. Jsou většinou bílé nebo lehce zbarvené. Rozdíl mezi barvivem a plnivem je v účelu použití. Plniva se používají ke zvýšení koncentrace pevných látek nebo modifikaci dalších vlastností. [22]

Plniva jsou syntetické nebo přírodní látky. Používají se k dosažení požadované objemové koncentrace pevných látek (plniv a pigmentů v daném systému) a ke zlepšení určitých žádoucích vlastností nátěrových hmot a filmů. Plniva by neměla ovlivňovat barevný odstín, proto je nejlepší použít bílá nebo světlá. Plniva se v celosvětovém měřítku používají ve větším měřítku než pigmenty. [18]

2.4 Titanová běloba

TiO₂ se přírodně vyskytuje v modifikacích rutilu anatasu a brookitu. Bod tání TiO₂ je 1800°C. Oxid titaničitý polovodič citlivý na světlo, absorbuje elektromagnetické záření blízké UV oblasti. Absorpce zářením vede k excitaci elektronu z valenčního do vodivostního pásu. Tento elektron a elektronová mezera jsou pohyblivé po povrchu a účastní se zde redoxních reakcí. [23]

Titan je devátý nejpočetnější prvek v zemské kůře a je vždy vázaný s kyslíkem. Nejčastěji se vyskytuje v ilmenitu a rutilu, 95% produkce je využito k výrobě pigmentů. Existují dva způsoby výroby TiO₂. Při sulfátovém procesu reaguje titanová ruda s kyselinou sírovou při 150-200°C, vzniklý TiO₂ dihydrát je hydrolyzován a vyčištěn. Při chloridovém procesu je ruda chlorována při 700-1200°C, vzniklý TiCl₄ je oxidován při teplotách 900-1400°C na TiO₂. Kvalita pigmentu je ovlivněná mnoha faktory. Teplota při reakcích, nadbytečný kyslík a rheologické vlastnosti v reaktoru ovlivňují velikost částic a jejich distribuci. Pigmenty vyrobené chloridovým procesem mývají lepší jasnost, více neutrální odstín a lepší rozptyl světla než ty připravené sulfátovým procesem. Pro běžné účely jsou pigmenty zaměnitelné. [23]

Pro použití TiO₂ jako pigmentů je důležitý index lomu, který je velmi vysoký (2,80 pro rutil a 2,55 pro anatas). Na odraz světla má vliv velikost částic, nejlepších hodnot je dosaženo při velikosti částic 0,2 μm. Menší částice odráží světlo kratších vlnových délek a mají tak namodralý odstín, větší částice mají odstín do žluta. Dispergaci v pojivu zlepšuje úroveň mletí a povrchová úprava pigmentu organickými sloučeninami. Povrch může být buď hydrofobní pomocí silikonů, organofosfátů, nebo hydrofilní pomocí esterů a organických kyselin. [23] Schopnosti oxidu titaničitého excitovat elektron (fotokatalýzy) se využívá v mnoha odvětvích. Povrchy ošetřené TiO₂ jako keramické desky a sklo mají antibakteriální a samočisticí účinky. Dále například při odstraňování polutantů ze vzduchu a vody, odstraňování pesticidů a v solárních článcích. [24, 25]

Anorganická plniva lze rozlišit na přírodní a umělá. Přírodní se získávají mechanickou nebo chemickou úpravou přírodních nerostů. Používají se uhličitany, křemičitany, silikáty a kaoliny Umělá se vyrábějí chemickými reakcemi z anorganických a organických surovin. [18]

Plniva se při výrobě nátěrových hmot používají ke zlepšení fyzikálních vlastností systému jako zvýšení podílu pevných částic, zvýšení adheze, zvýšení pevnosti nátěrového filmu, odolnost proti otěru, snížení nasákavosti, snížení hořlavosti a bodu vzplanutí. Použitá plniva by měla mít minimální vlhkost méně než 0,5%, neutrální vodný výluh (pH = 7 - 8,5) a malý obsah vodorozpustných solí. [3, 9]

2.5 Vodivé polymery

Pojmem polymery označujeme nejčastěji organické makromolekulární látky, které nacházejí uplatnění v mnoha odvětvích lidské činnosti. Jsou to předměty běžné denní spotřeby.

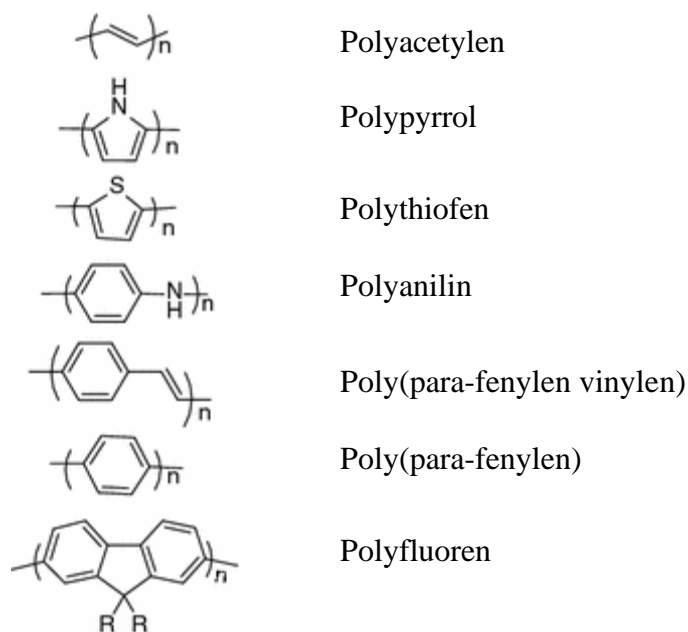
Polymery byly původně známy jako elektrické izolanty. První vodivé polymery, které byly syntetizovány a popsány v šedesátých letech minulého století, dosahovaly vodivosti na úrovni polovodičů. Převratný byl objev polyacetylen dopovaného jodem, který vykazoval několikanásobně větší vodivost než neutrální polyacetylen. Za tento objev byla v roce 2000 udělena Nobelova cena za chemii, kterou obdrželi Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid a Hideki Širakawa. [26]

Vodivé polymery vykazují vlastní elektrickou vodivost, díky systému konjugovaných dvojných vazeb. Další podmínkou elektrické vodivosti je přítomnost nositelů náboje, které náboj transportují po řetězci. Nositele náboje vznikají procesem zvaným dopování, který je analogický jako u klasických polovodičů. U klasických polovodičů stačí stopové množství dopujících látek, u polymerů je třeba řádově vyšších koncentrací, jednotek až desítek procent. Mezi nejčastěji studované polymery patří polyacetylen, polyanilin a polypyrrol. [27]

Dopování znamená vnesení elektrického náboje na polovodivý molekulový řetězec. Existuje několik metod dopování: chemicky pomocí transferu náboje, elektrochemicky, fotodopování, acidobazické dopování polyanilinu. Některé dopující procesy jsou vratné a hodnoty vodivosti se pohybují mezi vodivostí izolátorů ($10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$) a kovů (10^5 S.cm^{-1}). [15, 18]

Vodivé polymery jsou centrem pozornosti vzhledem ke svým elektrickým vlastnostem a široké škále potencionálního uplatnění. Polyanilin má potenciál pro užití v bateriích a superkapacitorech. Kombinace polyanilinu s uhlíkovými materiály, kovy a dalšími vodivými polymery má potenciál jako superkapacitní elektroda. V nabíjecích bateriích a palivových

člancích je to modifikovaná kompozitní elektroda a podpůrný kompozitní elektrokatalyzátor. [29]



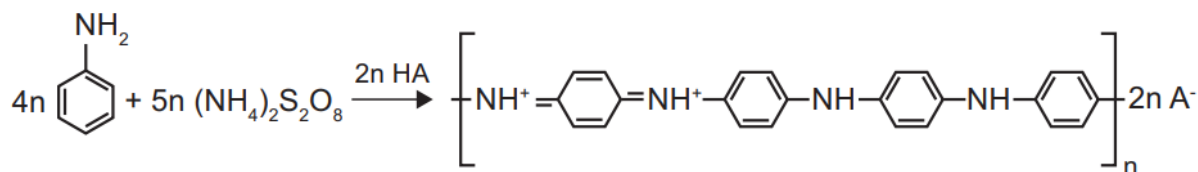
Obrázek 4: Zástupci vodivých z polymerů. [25]

Nanomateriály na bázi polyanilinu jsou použitelné jako biosenzory peroxidu vodíku, glukózy, cholesterolu, nukleových kyselin a dalších organických látek. Biosenzory mají velikou škálu uplatnění v medicíně, farmacii, diagnostice, monitoringu životního prostředí, kontrole potravin, obraně a bezpečnosti. [30] Vodivé polymery lze použít jako antikorozi aditiva k modifikaci konvenčních organických povlaků, největší pozornost se věnuje polyanilinu a polypyrrolu. [26]

2.6 Polyanilin

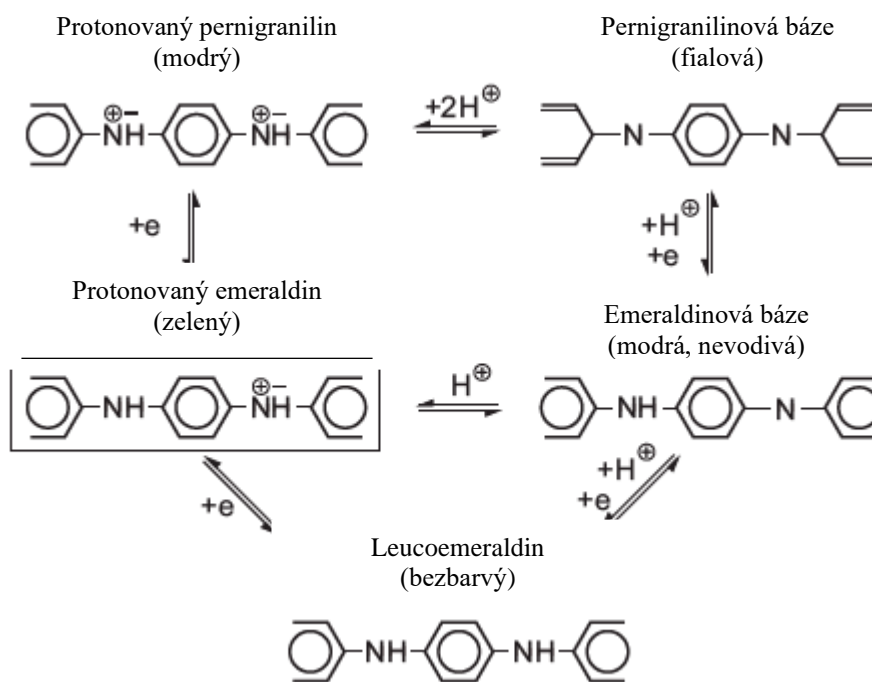
Z vodivých polymerů je největší pozornost věnována polyanilinu, který má velmi dobré vlastnosti. Je tepelně stabilnější než ostatní vodivé polymery a dá se modifikovat. Jeho výroba je jednoduchá a ekonomicky nenáročná díky nízké ceně výchozích látek. Nejčastěji se vyrábí oxidační polymerací anilinu v kyselém vodném roztoku a je získán jako sraženina. Pokud je při přípravě přidán vodou rozpustný polymer jako poly(N-vinylpyrrolidon) (PVP), získáme místo sraženiny koloidní částice polyanilinu. Tento proces je znám jako disperzní polymerace. Částice mají velikost od několika desítek po stovky nanometru a jsou často označovány jako nanokoloidy. Tvar částic může být sférický, globulární, granulární, cylindrický nebo

rozvětvené výběžkovité struktury. Polyanilin lze připravovat chemicky, elektrochemicky, enzymaticky a dalšími speciálními metodami. [5]



Obrázek 5: Rovnice přípravy polyanilinu. [30]

Polyanilin existuje v několika formách, které se navzájem liší chemickou strukturou, vodivými vlastnostmi, optickými vlastnostmi a stupněm oxidace. Důležitou formou polyanilinu je protonovaný emeraldin (polyanilinová sůl). Tato forma je charakteristická zelenou barvou a jako jediná je elektricky vodivá. [31]



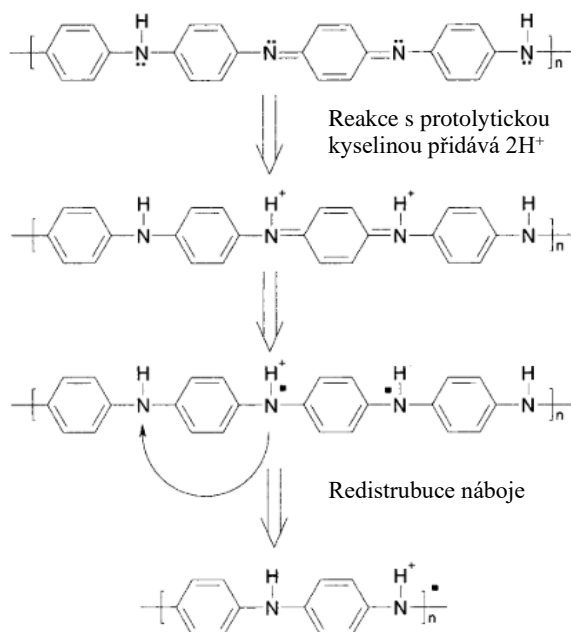
Obrázek 6: Formy polyanilinu. [30]

Kladný náboj na emeraldinu je balancován záporně nabitými anionty, typicky chloridovými. Protonovaný emeraldin se při pH 6-7 deprotonuje na modrou emeraldinovanou bázi, která je elektricky nevodivá a je na rozdíl od emeraldinu částečně rozpustná v organických rozpouštědlech. Emeraldin lze redukovat na bezbarvý a elektricky nevodivý leucoemeraldin. Pernigranilin se získá z emeraldinu silnými oxidačními činidly. Pernigranilinová báze vzniká v silně kyselém prostředí při pH 0-1. [32]

Tyto barevné změny jsou viditelné v průběhu oxidace anilinu. Jako první vzniká modrý pernigranilin. Vodíkové protony vzniklé při oxidaci snižují pH během oxidace. Elektrony reagují s oxidačním činidlem a jsou spotřebovány při redukci peroxodisíranu na síran. Po spotřebování veškerého oxidačního činidla přebírá roli oxidantu pernigranilin, redukuje se na emeraldin a barva reakční směsi se v této fázi mění na zeleno. [32]

Dopování polyanilinu

Acido-bazické dopování vede ke vnitřní redoxní reakci a konverzi z polovodiče (emeraldinová báze) na vodivou emeraldinovou sůl. Chemická struktura emeraldinové báze má formu alternujícího kopolymeru. Při protonaci z emeraldinové báze na emeraldinovou sůl dochází ke strukturální změně s jedním nepárovým spinem na stavební jednotku polymeru bez změny celkového počtu elektronů. Výsledkem je stav, kde je na jedné stavební jednotce nachází kladný náboj a asociovaný záporný náboj. [28]



Obrázek 7: Dopování polyanilinu. [26]

Dopování anilinu anorganickými kyselinami vede ke zvýšení elektrické vodivosti. U soli PANI-HCl bylo dosaženo vodivosti $12 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Nízkou konduktivitu má PANI- H_3PO_4 ($0.8 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Důvodem je pravděpodobně molekulová hmotnost H_3PO_4 , která je větší než molekulová hmotnost HCl. [33] Ke zvýšení vodivosti lze dopovaný anilin nadopovat podruhé. Vhodné jsou kovové chloridy jako CuCl_2 , AgCl , FeCl_3 , HgCl_2 , protože ionty těchto kovů mají ve valenční vrstvě volné orbitály. Největší zvýšení vodivosti vykazoval HgCl_2 . [34]

Mechanismus působení polyanilinu

Mechanické vlastnosti polyanilinu nejsou dostatečné na to, aby byl použitelný jako jediná složka nátěrové hmoty. Pro antikorozi účely se používá ve formě emeraldinové báze nebo emeraldinové soli v kombinaci s termoplastickými nebo termosetovými polymery. Emeraldinová báze vykazuje dobrou adhezi ke kovovému povrchu a mezifázovou interakci s polymerní pryskyřicí, což má za následek omezení pronikání korozních iontů povlakem. Mechanismus působení je tedy pasivní. Emeraldinová sůl využívá aktivní antikorozi mechanismus. V molekule obsažené inhibitorové anionty (dopanty) jsou uvolňovány v oxidačně – redukční reakci na povrchu kovu. Reakce mezi dopantem a kovovými kationty vytváří druhou ochrannou vrstvu a zpomaluje korozi. Podmínkou působení aktivního mechanismu je zachování vodivosti emeraldinové soli ($\text{pH} < 7$). [35]

Při srovnání antikorozi účinnosti emeraldinové báze a emeraldinové soli na oceli dosáhla lepších výsledků emeraldinová báze než emeraldinová sůl. Emeraldinová sůl má schopnost se reverzibilně oxidovat a redukovat, což v kombinaci s bariérovým efektem úspěšně zpomaluje korozi. Emeraldinová sůl i báze byly účinnější než $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$. [36] Ve studii, kdy byla použita hořčičná ocel a polyanilin dopovaný kyselinou fluorovodíkovou dosáhla vyšší antikorozi účinnosti emeraldinová sůl. Na oceli došlo k vytvoření nerozpustného filmu z MgF_2 , který zvyšoval korozi odolnost. [37] Nelze přesně určit, zda má větší antikorozi účinek emeraldinová sůl nebo emeraldinová báze. Záleží na druhu podkladu a typu dopantu.

Pro přípravu antikorozi nátěrů lze jako pigmenty použít různé druhy polyanilinových solí. V urychlených korozi zkouškách vykazují dobré antikorozi vlastnosti objemové koncentrace pigmentu do 10%, při vyšších koncentracích pigmentu dochází ke zvýšení koroze v ploše a ke zvýšenému výskytu puchýřů. [38] Při testech polyanilinu dopovaného kyselinou kafsulfonovou na hliníkové slitině 2024 – T3 bylo zjištěno, že antikorozi vlastnosti jsou pouze díky bariérovému efektu. Při použití na oceli by se projevila elektrochemická ochrana. [39]

2.7 Polypyrrol

Polypyrrol má široké využití jako kapacitor, elektroda, nanokompozit, biosenzor, absorbent při odstraňování těžkých kovů a barviv. Lze jej připravit oxidativní polymerizací pyrrolu v organických rozpouštědlech a vodných rozpouštědlech v přítomnosti FeCl_3 ,

persulfátu amonného nebo jiných oxidovadel. Nejčastější metodou přípravy jsou chemická a elektrochemická polymerizace. Při chemické polymerizaci je produkováno velké množství polypyrolu a je možná příprava různých struktur jako nanočástic a nanovláken. [40] Nejvhodnějším oxidovadlem je FeCl_3 , při jeho použití je dosaženo nejlepší vodivosti. Pro reakci je optimální molární poměr FeCl_3 / polypyrrol 2.25 nebo 2.33. Faktory jako rozpouštědlo, teplota reakce, čas reakce a koncentrace oxidovadla ovlivňují oxidační potenciál, což má vliv na výslednou vodivost polypyrolu. Struktura polypyrolu připraveného chemicky je téměř totožná jako u polypyrolu připraveného elektrochemicky. [41] Při elektrochemické polymerizaci je monomer oxidován na anodě a vytváří radikály, které po deprotonaci vytváří dimer. Ten se oxiduje snáze než monomer a je místem pro další reakce. Rostoucí oligomer se stává nerozpustným a sráží se na anodě jako černý film, kde pokračuje polymerizace v pevné fázi. [42]

Polypyrrol je v základním stavu nevodivý, chemické nebo elektrochemické dopování vede ke zvýšení vodivosti. Během dopování se polypyrrol oxiduje a uvolňuje π elektron, následkem je změna struktury z aromatické na chinonovou. Vzniká polaron a pokud dojde k dalšímu uvolnění elektronu vzniká dvojitě nabitý bipolaron. Na konci dopování je polypyrrol převeden na iontový komplex s příslušným aniontem dopantu. [40] Při korozních testech dopovaného polypyrolu na hliníkové slitině 2024 – T3 byla dosažena vysoká korozní odolnost použitím kafsulfonové kyseliny a $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. [43]

2.8 Polythiofen

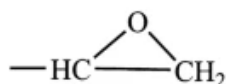
Polythiofen je důležitým zástupcem konjugovaných polymerů. Lze jej jednoduše syntetizovat, vykazuje tepelnou stabilitu a odolnost proti oxidaci. Pro vysokou elektrickou vodivost je využíván v elektronických aplikacích jako unipolární tranzistor, v organické fotovoltaice, LED diodách a pro elektrochromické displeje. [44] Lze jej připravit chemickou oxidací za použití Lewisovy kyseliny, Grinardovými reakcemi a chemickou anodickou oxidací. Pro reakce je potřeba silnějších oxidantů než pro polymerizaci pyrrolu a ostatních heterocyklů. [45] Nesubstituovaný polythiofen je nerozpustný, substituovaný je možno rozpustit v organických rozpouštědlech jako je toluen, chlorbenzen, dichlorbenzen. Velmi studovaný je poly(3-alkylthiofen). [46]

2.9 Epoxidové pryskyřice

Epoxidové pryskyřice jsou sloučeniny, které v molekule obsahují více než jednu epoxidovou (oxiranovou) skupinu, která je vysoce reaktivní a s dalšími látkami vytváří zesíťované makromolekulární produkty. Lze je použít k výrobě lepidel, lisovacích hmot, laminátů a lékařských pryskyřic. Při vytvrzování nedochází k odštěpování vedlejších produktů a dochází k malému smrštění. Produkty mají výbornou přilnavost na kovy, sklo, keramiku, dřevo. Jsou odolné vůči vodě, roztokům kyselina, zásad a některým rozpouštědlům.

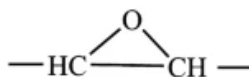
Epoxidové pryskyřice lze rozdělit na 2 skupiny:

Typy obsahující glycidylové (2,3-epoxypropylové) skupiny



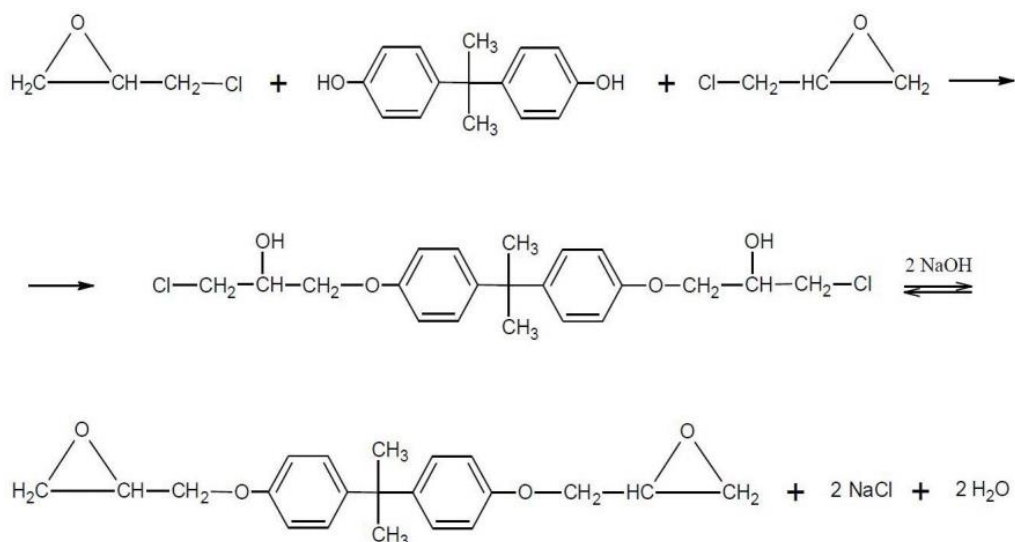
Obrázek 8: Glycidylová skupina. [21]

Typy obsahující epoxydové skupiny



Obrázek 9: Epoxydová skupina. [21]

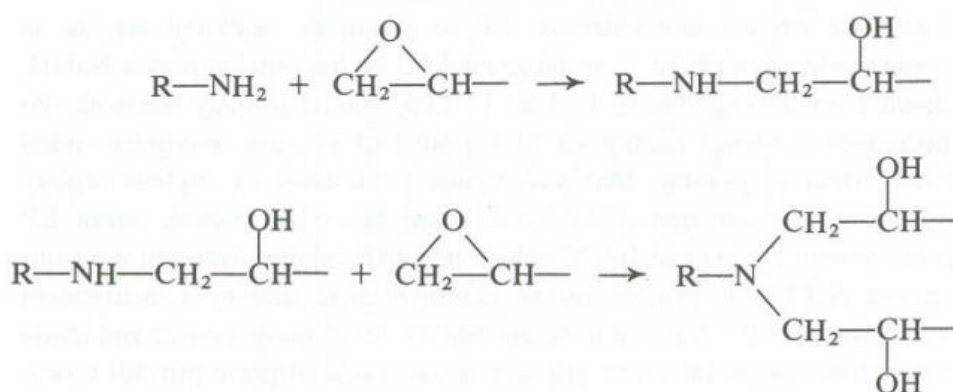
Nejběžnějším typem epoxidových pryskyřic jsou produkty kondenzace epichlorhydrinu s 2,2-bis(4hydroxyfenyl)propanem, zvaným také bisfenol A. Epoxidová skupina na konci řetězce je buď zachována, nebo dále reaguje s hydroxylem další molekuly bisfenolu A za vzniku vysokomolekulárních látek. [47]



Obrázek 10: Příprava epoxidové pryskyřice. [21]

2.9.1 Vytvrzování epoxidových pryskyřic

Pro vytvoření trojrozměrné makromolekulární sítě jsou nutná tvrdidla, která síťují molekuly epoxidu a nátěrový film se stává nerozpustný. Podstatou vytvrzování je reakce epoxyskupin s aminoskupinami tvrdidla. Vzniká polyamidová pryskyřice, která tvrdne při běžné teplotě. Vytvrzování probíhá i v tekutém stavu a doba zpracovatelnosti je tak omezena. Proto se epoxidové pryskyřice dodávají jako dvousložkové, kdy je jedna složka roztok epoxidové pryskyřice s pigmenty a plnivy a druhou složkou je tvrdidlo. [21]



Obrázek 11: Vytvrzování epoxidů. [21]

Průmyslově se vyrábějí epoxidové transparentní laky na dřevo, či základní antikoroziční barvy na kov. [3]

2.9.2 Epoxyesterové pryskyřice

Epoxyesterové pryskyřice vznikají esterifikací epoxidových pryskyřic s mastnými kyselinami vysychavých, polovysychavých a nevysychavých rostlinných olejů.

Podle požadovaných vlastností se používají epoxidové pryskyřice v rozmezí molekulových hmotností 1000 – 4000. Nevysychavé oleje se používají pro přípravu pojiv vypalovaných za vysokých teplot. Pro nátěry zasychající na vzduchu i vypalovací se používají nenasyčené kyseliny vysychavých olejů. Esterifikovat lze epoxidovou i hydroxylovou skupinu. K esterifikaci epoxidové skupiny dochází přednostně, v rozmezí teplot 80 – 150 °C. Hydroxylová skupina se esterifikuje při teplotách nad 150 °C. [48]

Epoxyesterové pryskyřice jsou rozpustné v alifatických a aromatických uhlovodících a jejich rozpustnost závisí na obsahu mastných kyselin. Jejich nižší obsah vyžaduje větší podíl aromatických uhlovodíků. Epoxyesterové filmy mají díky volným hydroxylovým skupinám dobrou adhezi k podkladu a na vzduchu zasychají lépe než alkydové filmy. Zasychání probíhá na vzduchu autooxidačním mechanismem po přidání kobaltového sušidla. Epoxyesterové filmy mají vysokou tvrdost, jsou odolné proti vodě a roztokům alkálií. Pro nátěrové hmoty ředitelné vodou se používají speciální epoxyesterové pryskyřice. Ty mají zabudované karboxylové skupiny, které se musí převést terciárním aminem nebo alkalickým hydroxidem na soli. Epoxyesterové pryskyřice se používají jako dvousložkové laky a barvy, vypalovací laky, lepidla či elektroizolační materiály. [13, 14]

3 Experimentální část:

3.1 Cíl práce

Cíl bakalářské práce spočíval ve studiu korozně – inhibičních vlastností předložených organických povlaků pomocí normovaných korozních testů v simulovaných korozních atmosférách a pomocí elektrochemické techniky lineární polarizace. V rámci práce byla studována sada předložených organických povlaků na bázi epoxyesterové pryskyřice pigmentovaných pigmenty rozdílného chemického složení a mechanismu působení. Konkrétně byl studován pigment minium Pb_3O_4 , fosforečnan zinečnatý $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, zinkferit $ZnFe_2O_4$, mastek $Mg-Al(Si_4O_{10})$ a zinkferit $ZnFe_2O_4$, který byl povrchově upraveny pěti typy polyanilinových solí. V rámci práce byl studován vliv typu dopantu polyanilinové soli na korozní odolnost organických povlaků pigmentovaných $ZnFe_2O_4$ s i bez vyloučené vrstvy tohoto typu vodivého polymeru na povrchu tohoto pigmentu. Získané výsledky jsou diskutovány v závislosti na typu použitého antikorozičního pigmentu a jeho hodnotě objemové koncentrace, dále na typu korozního testu a korozního prostředí.

3.2 Použité látky

Pro přípravu iniciačního roztoku, který sloužil ke studiu nitkové koroze byl připraven roztok, který obsahoval: chlorid sodný, kyselina octová a peroxid vodíku, kdy tyto látky byly zakoupeny od firmy Penta s.r.o.. Destilovaná voda byla vyrobena na Univerzitě Pardubice. Přesné složení iniciačního roztoku je uvedeno v tabulce 1.

Tabulka 1: Složení iniciačního roztoku.

| Název | Vzorec | Hustota [$g \cdot cm^{-3}$] |
|------------------------|-------------|-------------------------------|
| Chlorid sodný | NaCl | 2,16 |
| Kyselina octová (100%) | $C_2H_4O_2$ | 1,05 |
| Peroxid vodíku (30%) | H_2O_2 | 1,05 |
| Destilovaná voda | H_2O | 1,0 |

Pro přípravu modelových nátěrových hmot byla použita epoxyesterová pryskyřice WorléeDur D46, ve složení (60 g epoxidu, 40 % mastné kyseliny – tungového oleje), roztok v xylenu. Hustota pryskyřice je $1,07 g \cdot cm^{-3}$, obsah sušiny 60 %, číslo kyselosti ≤ 4 . Výrobce dané pryskyřice je firma Worlée-Chemie GmbH, Německo. Jako sikativ pro daný typ pryskyřice byl použit Nuodex® Combi. Sikativ obsahuje Co, Ca a Zr, kdy obsah kovů je 8,8 %.

Výrobce daného typu sikaiva je firma Huntsman Pigments & Additives, USA. Jako plnivo modelových nátěrových hmot byl použit křemičitan hořečnato hlinitý, kdy modelové nátěrové hmoty byly tímto typem plniva doplňována na parametr $Q = 0,5$.

Tabulka 2: Základní parametry pigmentů obsažených v předložených nátěrových filmech.

| Název pigmentu | Chemický vzorec | Hustota ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) | Olejové číslo (g/100 g pigmentu) | KOKP |
|---|--|---|----------------------------------|------|
| ferit zinečnatý (oxid zinečnato-železitý) | ZnFe_2O_4 | 5,18 | 22,0 | 45 |
| ferit zinečnatý povrchově upravený polyanilinem (dopant: kyselina fosforečná) | $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}-\text{H}_3\text{PO}_4$ | 3,18 | 60,6 | 33 |
| ferit zinečnatý povrchově upravený polyanilinem (dopant: kyselina sírová) | $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}-\text{H}_2\text{SO}_4$ | 3,07 | 60,1 | 34 |
| ferit zinečnatý povrchově upravený polyanilinem (dopant: kyselina chlorovodíková) | $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}-\text{HCl}$ | 3,11 | 63,6 | 32 |
| ferit zinečnatý povrchově upravený polyanilinem (dopant: kyselina paratoluensulfonová) | $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}-\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3\text{S}$ | 2,78 | 56,7 | 37 |
| ferit zinečnatý povrchově upravený polyanilinem (dopant: kyselina benzoová) | $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}-\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ | 3,35 | 66,1 | 30 |
| Křemičitan hořečnato-hlinitý plnivo pro nátěrové hmoty (označován jako pigment s bariérovými vlastnostmi) | $\text{Mg}-\text{Al}(\text{Si}_4\text{O}_{10})$ | 2,73 | 30,0 | 53 |
| fosforečnan zinečnatý dihydrát | $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 3,22 | 29,4 | 49 |
| oxid olovnato-olovičitý (minium) | Pb_3O_4 | 8,79 | 8,9 | 54 |
| křemičitan hořečnato hlinitý | $\text{Mg}-\text{Al}(\text{Si}_4\text{O}_{10})$ | 2,73 | 30,0 | 53 |

Tabulka 3: Formulace modelových nátěrových hmot.

| Pigment | OKP [%] | Pryskyřice [hm %] | Pigment [hm %] | Plnivo [hm %] |
|---|---------|-------------------|----------------|---------------|
| ZnFe ₂ O ₄ | 5 | 60,20 | 10,05 | 29,74 |
| ZnFe ₂ O ₄ | 10 | 57,99 | 20,44 | 21,57 |
| ZnFe ₂ O ₄ | 15 | 55,66 | 31,14 | 13,19 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/C ₇ H ₆ O ₂ | 5 | 65,32 | 7,05 | 27,63 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/C ₇ H ₆ O ₂ | 10 | 68,92 | 15,71 | 15,37 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/C ₇ H ₆ O ₂ | 15 | 73,39 | 26,57 | 0,04 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/C ₇ H ₈ O ₃ S | 5 | 64,41 | 5,76 | 29,82 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/C ₇ H ₈ O ₃ S | 10 | 66,84 | 12,65 | 20,52 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/C ₇ H ₈ O ₃ S | 15 | 69,70 | 20,93 | 9,37 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/H ₂ SO ₄ | 5 | 64,68 | 6,40 | 28,91 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/H ₂ SO ₄ | 10 | 67,39 | 14,08 | 18,53 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/H ₂ SO ₄ | 15 | 70,69 | 23,45 | 5,87 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/H ₃ PO ₄ | 5 | 64,75 | 6,64 | 28,62 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/H ₃ PO ₄ | 10 | 67,55 | 14,61 | 17,83 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/H ₃ PO ₄ | 15 | 71,00 | 24,39 | 4,61 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/HCl | 5 | 65,09 | 6,53 | 28,38 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/HCl | 10 | 68,35 | 14,46 | 17,19 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/HCl | 15 | 72,41 | 24,33 | 3,26 |
| Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·2H ₂ O | 5 | 62,08 | 6,44 | 31,48 |
| Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·2H ₂ O | 10 | 61,73 | 13,52 | 24,75 |
| Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·2H ₂ O | 15 | 61,31 | 21,34 | 17,35 |
| Pb ₃ O ₄ | 5 | 55,56 | 15,72 | 28,72 |
| Pb ₃ O ₄ | 10 | 49,53 | 29,62 | 20,85 |
| Pb ₃ O ₄ | 15 | 44,15 | 41,94 | 13,91 |
| Mg-Al(Si ₄ O ₁₀) | - | 62,38 | - | 37,62 |
| - | - | 100 | - | - |

3.3 Přístroje a vybavení

Řezací nůž (Cross cut, Elcometer); Tloušťkoměr Byko-test 4500 Fe/NFe firma Elektro – Fysik; Německo, Korozní komora SO₂ (V400, Liebisch, Německo; Komora solná SKB 400 A-TR-Touch Německo; Komora testovací klimatická CTC 256, Německo; Potenciostat VSP – 300, Francie.

3.4 Metody hodnocení vlastností nátěrových filmů

3.4.1 Měření tloušťky nátěrového filmu

Měření suché tloušťky nátěrových filmů (DFT) bylo provedeno nedestruktivní metodou pomocí magnetického tloušťkoměru podle normy ČSN ISO 2808, kdy na deseti místech byla změřena suchá tloušťka nátěrového filmu a hodnoty byly statisticky vyhodnoceny.

3.4.2 Stanovení přilnavosti organického povlaku mřížkovou metodou

Zkouška byla provedena v souladu s normou ČSN ISO 2409. Zkouška byla provedena zhotovením řezu ve tvaru mřížky do nátěrového filmu pomocí speciálního nože. Nožem byly vytvořeny navzájem kolmé řezy a následně bylo provedeno vizuální hodnocení podle stupnice příslušné normy. Při stupni 0 jsou řezy hladké, žádný čtverec není poškozen. U stupně 1 je nepatrné poškození v místech kde se řezy kříží. U stupně 2 je nátěr nepatrně poškozen podél řezů a při jejich křížení, poškození je mezi 5 a 15% celkové plochy. Při stupni 3 je nátěr poškozen v rozích řezů a podél řezných hran, poškození je mezi 15 a 35 %. Stupně 4 je dosaženo při velkých změnách v rozích řezů a částečném nebo úplném poškození čtverečků v mřížce, poškození je mezi 35 a 65 %. Stupněm 5 se označují změny větší než u stupně 4.

3.5 Metody hodnocení vlastností nátěrových filmů pomocí korozních zkoušek

3.5.1 Zkouška nitkové koroze na oceli

Zkouška byla provedena podle normy ČSN ISO 4623,63 3107. Na testovaném organickém povlaku byly zhotoveny nožem dva řezy, svislý řez o délce 7,5cm a vodorovný řez o délce 6 cm dlouhý, proniklé až na podklad. Předložené vzorky byly na jednu hodinu ponořeny do iniciačního roztoku a následně byly iniciované vzorky předložených organických povlaků

umístěny do klimatizační komory s vlhkostí $80 \pm 5 \%$ a teplotou $40 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Expozice trvala 720 hodin vzorky byly vyhodnoceny.

Iniciační roztok byl připraven ve složení chlorid sodný 50g, kyselina octová (100%) 10ml, peroxid vodíku (30%) 5ml destilovaná voda 1000ml.

3.5.2 Cyklická korozní zkouška v komoře se solnou mlhou.

Tato cyklická zkouška byla provedena podle normy ČSN ISO 9227. Zkouška využívá vlivu NaCl, zvýšené vlhkosti vzduchu a zvýšené teploty. Vzorky byly podrobeny expozici, při níž se opakovaly 12 hodinové cykly. V první fázi na vzorky působila po dobu deseti hodin solná mlha (5 % roztok NaCl), následovala hodinová kondenzace destilované vody při teplotě $40 \text{ }^\circ\text{C}$ a následně vzorky hodinu osychaly. Expozice trvala 1200 hodin a následně byly vzorky vyhodnoceny.

3.5.3 Cyklická korozní zkouška v komoře s obsahem SO₂

Zkouška byla provedena podle normy ČSN ISO 6988. Korozní předložených vzorků byla urychlována působením SO₂, vysoké vlhkosti a teploty $38 \text{ }^\circ\text{C}$. Vzorky byly vystaveny nepřetržitému působení v 24hodinových cyklech, přičemž 8 hodin probíhala kondenzace destilované vody a SO₂ při teplotě $38 \text{ }^\circ\text{C}$ a poté 16 hodin sušící proces při laboratorní teplotě. Vzorky byly exponovány v tomto typu korozní zkoušky po dobu 960 hodin a poté byly vzorky vyhodnoceny.

3.5.4 Lineární polarizace

Lineární polarizace je elektrochemická technika, která byla vyvinuta pro studium koroze kovů. Pomocí lineární polarizace se zjišťuje korozní rychlost, polarizační odpor a proudové hustoty. Měřicím přístrojem je elektrochemická cela, která je složena z referenční elektrody, protielektrody a pracovní elektrody. Referenční elektrodou je nasycená kalomelová elektroda, protielektrodou je platinová elektroda, pracovní elektrodou je testovaný vzorek. Vzorky byly 0,5 M roztoku NaCl vystaveny po dobu 12 hodin, při čemž probíhalo ustalování samovolného korozního potenciálu. Po uplynutí expoziční doby byly měřeny polarizační křivky. Měřicím přístrojem této elektrochemické metody byl potenciostat VSP 300. Výsledkem měření byly

polarizační křivky, u kterých byl vyhodnocen jejich lineární úsek v okolí hodnoty korozního potenciálu.

3.6 Metody hodnocení nátěrů na základě přímých korozních zkoušek

Při zrychlených korozních zkouškách byly vzorky vystaveny v laboratorních podmínkách zesíleným vlivům korozních činitelů: vody, teploty, vysoké vlhkosti a koncentrace korozních látek (oxidu siřičitého, chloridových iontů, vody).

3.6.1 Metoda hodnocení tvorby puchýřků podle normy ASTM D 714-87

Vzorky byly vyhodnoceny ihned po skončení korozních zkoušek v korozních komorách. Vyhodnocení bylo provedeno porovnáním s fotografickými standardy podle normy ASTM D 714 – 78. Puchýřky byly hodnoceny podle velikosti a četnosti. Podle velikosti jsou popsány čísla 2, 4, 6, 8 (2 jsou puchýřky nejmenší a 8 největší. Četnost puchýřků se označuje písmeny F (few), M (medium), MD (medium dense) a D (dense), kdy je F nejmenší četnost a D největší četnost.

3.6.2 Metoda hodnocení koroze v okolí řezu podle normy ASTM D 610-85

Touto metodou byl hodnocen rozsah koroze od místa řezu, který byl na nátěrovém filmu vytvořený řezacím nožem. Hodnocení bylo provedeno po ukončení korozních zkoušek a odstranění nátěrového filmu. Na 7 místech byla změřena vzdálenost postupu koroze od řezu a naměřené hodnoty byly zprůměrovány.

3.6.3 Metoda hodnocení koroze v ploše podle normy ASTM D 610-85

Touto metodou byl hodnocen rozsah koroze plochy pod předloženým organickým povlakem. Vyhodnocení po stažení studovaných předložených filmů, bylo provedeno podle standardů dané normy. Výsledkem byla hodnota plochy zasažená korozí vyjádřená v procentech.

3.6.4 Metoda kvantitativního hodnocení rozsahu nitkové koroze

V rámci hodnocení nitkové koroze byla změřena maximální vzdálenost M_l a M_r v milimetrech od řezu na levou a pravou stranu k nejvzdálenějšímu bodu, kam byla koroze

rozvinuta. Zprůměrováním byla vypočtena průměrná hodnota M . Dále byla změřena vzdálenost v mm, do které byla rozšířena většina nitek od řezu na levé straně m_L a na pravé straně m_R a byla vypočtena průměrná hodnota m . Byla-li nitková koroze nepravidelná, byl změřen obsah nitkové koroze na oddělených místech a z těchto hodnot byla vypočtena průměrná hodnota podle následující rovnice. [8]

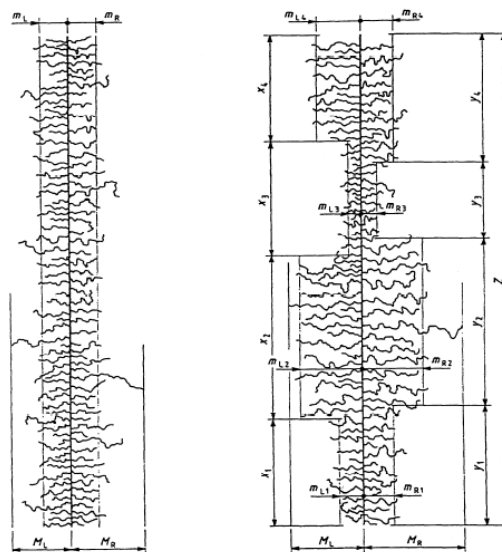
$$m_L = \frac{x_1 m_{L1} + x_2 m_{L2} + x_{Ln} m_{Ln}}{Z}$$

Rovnice 5: Vzorec pro výpočet hodnoty nitkové koroze na pravé straně. [8]

$$m_R = \frac{x_1 m_{R1} + x_2 m_{R2} + x_{Rn} m_{Rn}}{Z}$$

Rovnice 6: Vzorec pro výpočet hodnoty nitkové koroze na pravé straně. [8]

kde Z je délka řezu, x odpovídá délce úseku, m_{Rn} vyjadřuje průměrnou hodnotu nitkové koroze v daném úseku, m_L reprezentuje většinovou hodnotu nitkové koroze na levé straně, m_R zastupuje většinovou hodnotu nitkové koroze na pravé straně. Hodnoty se odečítají podle příkladu na obrázku níže.



Obrázek 12: Měření nitkové koroze. [8]

3.6.5 Určení předpokládané životnosti nátěru v korozních prostředích

Vznik koroze je v přírodních podmínkách podmíněn přítomností kyslíku a vody, v průmyslovém a městském prostředí se přidávají i další korozí faktory jako jsou oxidy síry nebo dusíku a další chemické látky. Pro výběr vhodného nátěrového systému je důležité určit korozní úroveň prostředí, kterému bude nátěr vystaven. Korozní agresivitu atmosféry klasifikuje norma ČSN EN ISO 12944-2 do šesti stupňů.

4 Výsledky

V kapitole 4.1 jsou uvedeny výsledky korozní zkoušky předložených organických povlaků v atmosféře s obsahem solné mlhy po 360, 480, a 1200 hodinách. V kapitole 4.2 jsou uvedeny výsledky korozní zkoušky předložených organických povlaků v atmosféře s obsahem SO₂ po 240, 720 a 960 hodinách. V kapitole 4.3 jsou uvedeny výsledky nitkové koroze po 720 hodinách. V kapitole 4.4 jsou uvedeny výsledky lineární polarizace.

4.1 Výsledky korozních zkoušek v atmosféře s obsahem solné mlhy

Tabulka 4: Výsledky korozní zkoušky předložených organických povlaků v atmosféře s obsahem solné mlhy po 360 hodinách, DFT = 80 ± 10 µm.

| Pigment | OKP [%] | Ztráta přilnavosti [%] | Puchýře v řezu [st.] | Puchýře v ploše [st.] | Koroze v řezu [mm] |
|---|---------|------------------------|----------------------|-----------------------|--------------------|
| ZnFe ₂ O ₄ | 5 | - | 4F | - | 0,5-1 |
| ZnFe ₂ O ₄ | 10 | - | - | 4F | 0,5-1 |
| ZnFe ₂ O ₄ | 15 | - | - | 4F | 2-3 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/C ₇ H ₆ O ₂ | 5 | - | - | 6MD | 1-2 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/C ₇ H ₆ O ₂ | 10 | 5 | 6F | 6MD | 0-0,5 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/C ₇ H ₆ O ₂ | 15 | 50 | 4F | 6M | 0-0,5 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/C ₇ H ₈ O ₃ S | 5 | - | - | 2F | 0-0,5 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/C ₇ H ₈ O ₃ S | 10 | - | - | - | 0-0,5 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/C ₇ H ₈ O ₃ S | 15 | - | 4F | 4F | 0-0,5 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/H ₂ SO ₄ | 5 | - | - | 6F | 2-3 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/H ₂ SO ₄ | 10 | 15 | 4F | - | 1-2 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/H ₂ SO ₄ | 15 | 100 | - | - | 0,5-1 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/H ₃ PO ₄ | 5 | - | - | 6M | 1-2 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/H ₃ PO ₄ | 10 | - | - | 4F | 0,5-1 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/H ₃ PO ₄ | 15 | 50 | - | 4M | 0,5-1 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/HCl | 5 | - | - | 4F | 1-2 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/HCl | 10 | - | 4F | - | 1-2 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/HCl | 15 | 30 | - | - | 0,5-1 |
| Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·2H ₂ O | 5 | - | 4F | 4MD | 0-0,5 |
| Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·2H ₂ O | 10 | - | 4F | 4M | 0-0,5 |
| Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·2H ₂ O | 15 | - | 4F | 4F | 0-0,5 |
| Pb ₃ O ₄ | 5 | - | - | 8MD | 0-0,5 |
| Pb ₃ O ₄ | 10 | - | - | 8MD | 0-0,5 |
| Pb ₃ O ₄ | 15 | - | - | 8MD | 0-0,5 |
| - | - | - | - | 4F | 0,5-1 |
| Mg-Al(Si ₄ O ₁₀) | - | - | - | - | 2-3 |

Tabulka 5: Výsledky korozní zkoušky předložených organických povlaků v atmosféře s obsahem solné mlhy po 480 hodinách, DFT = 80 ± 10 μm.

| Pigment | OKP [%] | Ztráta přilnavosti [%] | Puchýře v řezu [st.] | Puchýře v ploše [st.] | Koroze v řezu [mm] |
|---|---------|------------------------|----------------------|-----------------------|--------------------|
| ZnFe ₂ O ₄ | 5 | - | - | 4M | 0,5-1 |
| ZnFe ₂ O ₄ | 10 | - | - | 6M | 2-3 |
| ZnFe ₂ O ₄ | 15 | - | 4F | - | 1-2 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/C ₇ H ₆ O ₂ | 5 | - | 6F | 4M | 0-0,5 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/C ₇ H ₆ O ₂ | 10 | - | 6F | 6F | 0-0,5 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/C ₇ H ₆ O ₂ | 15 | - | - | 6D | 0,5-1 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/C ₇ H ₈ O ₃ S | 5 | 10 | - | 2F | 0-0,5 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/C ₇ H ₈ O ₃ S | 10 | 50 | - | 8M | 0-0,5 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/C ₇ H ₈ O ₃ S | 15 | - | - | 4M | 0,5-1 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/H ₂ SO ₄ | 5 | - | - | - | 0-0,5 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/H ₂ SO ₄ | 10 | 12,5 | - | 4F | 0-0,5 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/H ₂ SO ₄ | 15 | - | - | 6F | 2-3 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/H ₃ PO ₄ | 5 | 25 | - | - | 1-2 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/H ₃ PO ₄ | 10 | 100 | - | - | 0,5-1 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/H ₃ PO ₄ | 15 | - | - | 6M | 1-2 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/HCl | 5 | - | - | 4F | 0,5-1 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/HCl | 10 | 75 | - | 4M | 0-0,5 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/HCl | 15 | - | - | 4F | 0,5-1 |
| Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·2H ₂ O | 5 | - | - | 8MD | 0-0,5 |
| Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·2H ₂ O | 10 | - | - | 8MD | 0-0,5 |
| Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·2H ₂ O | 15 | - | 4M | 4MD | 0-0,5 |
| Pb ₃ O ₄ | 5 | - | 4M | - | 0,5-1 |
| Pb ₃ O ₄ | 10 | - | - | 4F | 2-3 |
| Pb ₃ O ₄ | 15 | - | - | 8MD | 0-0,5 |
| - | - | - | 4F | - | 0,5-1 |
| Mg-Al(Si ₄ O ₁₀) | - | 30 | - | - | 0,5-1 |

Tabulka 6: Výsledky korozní zkoušky předložených organických povlaků v atmosféře s obsahem solné mlhy po 1200 hodinách, DFT = 80 ± 10 μm.

| Pigment | OKP [%] | Ztráta přilnavosti [%] | Puchýře v řezu [st.] | Puchýře v ploše [st.] | Přilnavost [st.] | Koroze v řezu [mm] | Koroze v ploše [%] |
|---|---------|------------------------|----------------------|-----------------------|------------------|--------------------|--------------------|
| ZnFe ₂ O ₄ | 5 | - | 4F | 4MD | 5 | 1-2 | 10 |
| ZnFe ₂ O ₄ | 10 | - | 4MD | 6F | 5 | 2-3 | 10 |
| ZnFe ₂ O ₄ | 15 | 25 | 2M | 6MD | 5 | 2-3 | 10 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/C ₇ H ₆ O ₂ | 5 | 15 | 6D | 6D | 0 | 0,5-1 | 3 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/C ₇ H ₆ O ₂ | 10 | 30 | 4M | 2MD | 0 | 1-2 | 50 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/C ₇ H ₆ O ₂ | 15 | 90 | - | 2M | 5 | >5 | 100 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/C ₇ H ₈ O ₃ S | 5 | - | 4F | 4MD | 5 | 0,5-1 | 16 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/C ₇ H ₈ O ₃ S | 10 | - | 6F | 6MD | 5 | 0-0,5 | 16 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/C ₇ H ₈ O ₃ S | 15 | 30 | - | - | 5 | 0-0,5 | 16 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/H ₂ SO ₄ | 5 | 15 | - | 4M | 5 | 1-2 | 33 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/H ₂ SO ₄ | 10 | 50 | - | 6D | 5 | >5 | 100 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/H ₂ SO ₄ | 15 | 100 | - | - | 5 | >5 | 100 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/H ₃ PO ₄ | 5 | - | 2F | 4D | 3 | 2-3 | 33 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/H ₃ PO ₄ | 10 | 10 | 6F | 4MD | 5 | 1-2 | 50 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/H ₃ PO ₄ | 15 | 80 | 2F | 4D | 5 | >5 | 100 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/HCl | 5 | - | 2F | 4M | 5 | 0,5-1 | 33 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/HCl | 10 | 15 | 2M | 4F | 5 | 0,5-1 | 33 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/HCl | 15 | 80 | - | 2M | 5 | >5 | 100 |
| Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·2H ₂ O | 5 | - | 2F | 4MD | 0 | 0,5-1 | 3 |
| Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·2H ₂ O | 10 | - | 4M | 6M | 0 | 1-2 | 1 |
| Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·2H ₂ O | 15 | - | 4F | 6F | 0 | 1-2 | 3 |
| Pb ₃ O ₄ | 5 | - | - | 8MD | 0 | 1-2 | 0,01 |
| Pb ₃ O ₄ | 10 | - | - | 8MD | 0 | 0,5-1 | 0,01 |
| Pb ₃ O ₄ | 15 | - | - | 8MD | 0 | 1-2 | 0,01 |
| - | - | - | 2M | 4F | 5 | 1-2 | 10 |
| Mg-Al(Si ₄ O ₁₀) | - | - | 6M | 4MD | 5 | 0,5-1 | 1 |

4.2 Výsledky korozních zkoušek v atmosféře s obsahem SO₂

Tabulka 7: Výsledky korozní zkoušky předložených organických povlaků v atmosféře s obsahem SO₂ po 240 a 720 hodinách, DFT = 80 ± 10 μm.

| Pigment | OKP [%] | 240 hod. | | 720 hod. | | |
|---|---------|----------------------|--------------------|----------------------|-----------------------|--------------------|
| | | Puchýře v řezu [st.] | Koroze v řezu [mm] | Puchýře v řezu [st.] | Puchýře v ploše [st.] | Koroze v řezu [mm] |
| ZnFe ₂ O ₄ | 5 | 6MD | 0-0,5 | 6D | - | 0-0,5 |
| ZnFe ₂ O ₄ | 10 | 6D | 0-0,5 | 6D | - | 0-0,5 |
| ZnFe ₂ O ₄ | 15 | 6D | 0-0,5 | 6D | - | 0-0,5 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/C ₇ H ₆ O ₂ | 5 | 6MD | 0-0,5 | 6D | - | 0-0,5 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/C ₇ H ₆ O ₂ | 10 | 6D | 0-0,5 | 6D | - | 0-0,5 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/C ₇ H ₆ O ₂ | 15 | 8MD | 0-0,5 | 6MD | - | 0-0,5 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/C ₇ H ₈ O ₃ S | 5 | 6D | 0-0,5 | 6D | 8M | 0-0,5 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/C ₇ H ₈ O ₃ S | 10 | 6MD | 0-0,5 | 6MD | - | 0-0,5 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/C ₇ H ₈ O ₃ S | 15 | 8D | 0-0,5 | 8D | - | 0-0,5 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/H ₂ SO ₄ | 5 | 6MD | 0-0,5 | 6D | - | 0-0,5 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/H ₂ SO ₄ | 10 | 6M | 0-0,5 | 6D | - | 0-0,5 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/H ₂ SO ₄ | 15 | 8D | 0-0,5 | 6D | - | 0-0,5 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/H ₃ PO ₄ | 5 | 6MD | 0-0,5 | 6MD | 8MD | 0-0,5 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/H ₃ PO ₄ | 10 | 6M | 0-0,5 | 6D | - | 0-0,5 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/H ₃ PO ₄ | 15 | 6M | 0-0,5 | 6MD | - | 0-0,5 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/HCl | 5 | 6MD | 0-0,5 | 6MD | 8M | 0-0,5 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/HCl | 10 | 8D | 0-0,5 | 6D | - | 0-0,5 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/HCl | 15 | 6M | 0-0,5 | 6MD | - | 0-0,5 |
| Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·2H ₂ O | 5 | 6MD | 0-0,5 | 6D | - | 0-0,5 |
| Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·2H ₂ O | 10 | 8MD | 0-0,5 | 8D | - | 0-0,5 |
| Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·2H ₂ O | 15 | 8F | 0-0,5 | 8MD | - | 0-0,5 |
| Pb ₃ O ₄ | 5 | 6D | 0-0,5 | 6D | - | 0-0,5 |
| Pb ₃ O ₄ | 10 | 6MD | 0-0,5 | 6D | - | 0-0,5 |
| Pb ₃ O ₄ | 15 | 6MD | 0-0,5 | 6D | - | 0-0,5 |
| - | - | 6D | 0-0,5 | 6D | 6MD | 0-0,5 |
| Mg-Al(Si ₄ O ₁₀) | - | 6MD | 0,5-1 | 6D | - | 0-0,5 |

Po 240 hodinách nedošlo ke ztrátě přilnavosti ani k puchýřovatení v ploše. Po 720 hodinách došlo k puchýřovatení v ploše, zatím co ke ztrátě přilnavosti nedošlo.

Tabulka 7: Výsledky korozní zkoušky předložených organických povlaků v atmosféře s obsahem SO₂ po 960 hodinách, DFT = 80 ± 10 μm.

| Pigment | OKP [%] | Přilnavost [st.] | Puchýře v řezu [st.] | Puchýře v ploše [st.] | Koroze v řezu [mm] | Koroze v ploše [%] |
|---|---------|------------------|----------------------|-----------------------|--------------------|--------------------|
| ZnFe ₂ O ₄ | 5 | 0 | 6D | 8M | 1-2 | 3 |
| ZnFe ₂ O ₄ | 10 | 0 | 6D | - | 2-3 | 0,01 |
| ZnFe ₂ O ₄ | 15 | 0 | 6D | - | 2-3 | 0,01 |
| Pb ₃ O ₄ | 5 | 0 | 6D | - | 2-3 | 1 |
| Pb ₃ O ₄ | 10 | 0 | 6D | - | 1-2 | 0,01 |
| Pb ₃ O ₄ | 15 | 0 | 6D | - | 2-3 | 0,01 |
| Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·2H ₂ O | 5 | 0 | 6D | - | 2-3 | 0,01 |
| Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·2H ₂ O | 10 | 0 | 6D | - | 1-2 | 0,01 |
| Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·2H ₂ O | 15 | 0 | 6D | - | 1-2 | 0,01 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/C ₇ H ₆ O ₂ | 5 | 0 | 6D | - | 2-3 | 16 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/C ₇ H ₆ O ₂ | 10 | 0 | 6D | - | 1-2 | 3 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/C ₇ H ₆ O ₂ | 15 | 0 | 6MD | - | 1-2 | 3 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/C ₇ H ₈ O ₃ S | 5 | 0 | 6D | 8M | 2-3 | 50 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/C ₇ H ₈ O ₃ S | 10 | 0 | 6MD | - | 2-3 | 10 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/C ₇ H ₈ O ₃ S | 15 | 0 | 8D | - | 2-3 | 50 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/H ₂ SO ₄ | 5 | 0 | 6D | - | 1-2 | 100 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/H ₂ SO ₄ | 10 | 0 | 6D | - | 1-2 | 100 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/H ₂ SO ₄ | 15 | 0 | 6D | - | 2-3 | 100 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/H ₃ PO ₄ | 5 | 0 | 6D | 8MD | 2-3 | 10 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/H ₃ PO ₄ | 10 | 0 | 6D | - | 2-3 | 3 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/H ₃ PO ₄ | 15 | 0 | 6MD | - | 2-3 | 3 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/HCl | 5 | 0 | 6D | 8M | 2-3 | 50 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/HCl | 10 | 0 | 6D | - | 1-2 | 10 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/HCl | 15 | 0 | 6MD | - | 1-2 | 50 |
| - | - | 0 | 6D | - | 1-2 | 0,01 |
| Mg-Al(Si ₄ O ₁₀) | - | 0 | 6D | 6D | 3-5 | 50 |

4.3 Výsledky nitkové koroze

Tabulka 8: Výsledky korozní zkoušky předložených organických povlaků v kondenzační komoře po 720 hodinách, DFT = $80 \pm 10 \mu\text{m}$.

| Pigment | OKP [%] | M svislého řezu [cm] | m svislého řezu [cm] | M vodorovného řezu [cm] | m vodorovného řezu [cm] |
|---|---------|----------------------|----------------------|-------------------------|-------------------------|
| ZnFe ₂ O ₄ | 5 | 0,1 | 0,10 | 0,30 | 0,10 |
| ZnFe ₂ O ₄ | 10 | 0,6 | 0,17 | 0,25 | 0,35 |
| ZnFe ₂ O ₄ | 15 | 0,2 | 0,20 | 1,10 | 0,35 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/C ₇ H ₆ O ₂ | 5 | 0 | 0 | 0,75 | 0,15 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/C ₇ H ₆ O ₂ | 10 | 1,95 | 0,92 | 1,10 | 1,40 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/C ₇ H ₆ O ₂ | 15 | 2,10 | 0,74 | 1,70 | 1,35 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/C ₇ H ₈ O ₃ S | 5 | 1,25 | 0,33 | 1,60 | 0,86 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/C ₇ H ₈ O ₃ S | 10 | 1,65 | 0,77 | 1,20 | 0,44 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/C ₇ H ₈ O ₃ S | 15 | 1,75 | 1,24 | 1,50 | 1,48 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/H ₂ SO ₄ | 5 | 1,35 | 0,38 | 0,55 | 0,70 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/H ₂ SO ₄ | 10 | 0,65 | 0,24 | 1,10 | 0,26 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/H ₂ SO ₄ | 15 | 1,85 | 0,75 | 1,55 | 1,21 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/H ₃ PO ₄ | 5 | 1,15 | 0,51 | 1,40 | 0,39 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/H ₃ PO ₄ | 10 | 1,65 | 0,54 | 1,65 | 0,75 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/H ₃ PO ₄ | 15 | 1,70 | 1,18 | 0,85 | 0,33 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/HCl | 5 | 1,75 | 1,07 | 0,35 | 0,34 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/HCl | 10 | 1,55 | 0,69 | 1,58 | 1,30 |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/HCl | 15 | 1,70 | 1,30 | 1,70 | 1,33 |
| Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·2H ₂ O | 5 | 0,10 | 0,10 | 1,25 | 0,55 |
| Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·2H ₂ O | 10 | 0,70 | 0,21 | 1,10 | 0,26 |
| Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·2H ₂ O | 15 | 0,85 | 0,29 | 1,25 | 0,79 |
| Pb ₃ O ₄ | 5 | 1,15 | 0,26 | 0,55 | 0,24 |
| Pb ₃ O ₄ | 10 | 0,70 | 0,18 | 0,70 | 0,38 |
| Pb ₃ O ₄ | 15 | 1,50 | 1,14 | 0,90 | 0,29 |
| - | - | 0,6 | 0,16 | 0,70 | 0,15 |
| Mg-Al(Si ₄ O ₁₀) | - | 0,65 | 0,12 | 0,70 | 0,25 |

4.4 Výsledky lineární polarizace

Tabulka 9: Výsledky lineární polarizace po 12 hodinové expozici předložených nátěrových filmů v 0,5 molárním roztoku NaCl.

| Pigment | OKP [%] | E_{kor} [mV] | I_{kor} [μ A] | β_a [mV] | β_c [mV] | R_p [Ω] | C_R [mm/rok] |
|---|---------|----------------|----------------------|----------------|----------------|--------------------|----------------------|
| ZnFe ₂ O ₄ | 5 | -604 | 0,412 | 26,5 | 30,2 | $1,49 \cdot 10^4$ | $6,09 \cdot 10^{-3}$ |
| ZnFe ₂ O ₄ | 10 | -606 | 0,4 | 26,4 | 30,1 | $1,52 \cdot 10^4$ | $5,91 \cdot 10^{-3}$ |
| ZnFe ₂ O ₄ | 15 | -609 | 0,398 | 26,3 | 29,9 | $1,53 \cdot 10^4$ | $5,88 \cdot 10^{-3}$ |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/C ₇ H ₆ O ₂ | 5 | -612 | 0,687 | 25,8 | 27,6 | $0,84 \cdot 10^4$ | $10,1 \cdot 10^{-3}$ |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/C ₇ H ₆ O ₂ | 10 | -614 | 0,697 | 25,4 | 26,9 | $0,81 \cdot 10^4$ | $10,3 \cdot 10^{-3}$ |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/C ₇ H ₆ O ₂ | 15 | -613 | 0,698 | 26,2 | 26,8 | $0,82 \cdot 10^4$ | $10,3 \cdot 10^{-3}$ |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/C ₇ H ₈ O ₃ S | 5 | -612 | 0,415 | 28,9 | 27,9 | $1,49 \cdot 10^4$ | $6,13 \cdot 10^{-3}$ |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/C ₇ H ₈ O ₃ S | 10 | -614 | 0,409 | 28,7 | 27,9 | $1,50 \cdot 10^4$ | $6,04 \cdot 10^{-3}$ |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/C ₇ H ₈ O ₃ S | 15 | -615 | 0,388 | 28,9 | 27,8 | $1,59 \cdot 10^4$ | $5,73 \cdot 10^{-3}$ |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/H ₂ SO ₄ | 5 | -604 | 0,578 | 27,9 | 28,4 | $1,06 \cdot 10^4$ | $8,54 \cdot 10^{-3}$ |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/H ₂ SO ₄ | 10 | -608 | 0,597 | 27,5 | 28,5 | $1,02 \cdot 10^4$ | $8,82 \cdot 10^{-3}$ |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/H ₂ SO ₄ | 15 | -609 | 0,545 | 27,2 | 28,1 | $1,10 \cdot 10^4$ | $8,05 \cdot 10^{-3}$ |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/H ₃ PO ₄ | 5 | -615 | 0,708 | 24,6 | 27,4 | $0,75 \cdot 10^4$ | $10,5 \cdot 10^{-3}$ |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/H ₃ PO ₄ | 10 | -614 | 0,711 | 24,9 | 28,1 | $0,81 \cdot 10^4$ | $10,5 \cdot 10^{-3}$ |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/H ₃ PO ₄ | 15 | -614 | 0,689 | 25 | 28,8 | $0,84 \cdot 10^4$ | $10,1 \cdot 10^{-3}$ |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/HCl | 5 | -610 | 0,605 | 27,1 | 26,2 | $0,96 \cdot 10^4$ | $89,4 \cdot 10^{-3}$ |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/HCl | 10 | -611 | 0,612 | 27,2 | 26,7 | $0,95 \cdot 10^4$ | $90,4 \cdot 10^{-3}$ |
| ZnFe ₂ O ₄ /PANI/HCl | 15 | -611 | 0,624 | 27,3 | 27,2 | $0,95 \cdot 10^4$ | $92,8 \cdot 10^{-3}$ |
| Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·2H ₂ O | 5 | -600 | 0,412 | 26,9 | 29,1 | $1,47 \cdot 10^4$ | $6,09 \cdot 10^{-3}$ |
| Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·2H ₂ O | 10 | -602 | 0,478 | 27,4 | 29,8 | $1,29 \cdot 10^4$ | $7,06 \cdot 10^{-3}$ |
| Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·2H ₂ O | 15 | -603 | 0,512 | 27,1 | 28,4 | $1,18 \cdot 10^4$ | $7,56 \cdot 10^{-3}$ |
| Pb ₃ O ₄ | 5 | -620 | 0,097 | 25,8 | 29,5 | $6,16 \cdot 10^4$ | $1,43 \cdot 10^{-3}$ |
| Pb ₃ O ₄ | 10 | -622 | 0,095 | 25,4 | 29,6 | $6,25 \cdot 10^4$ | $1,40 \cdot 10^{-3}$ |
| Pb ₃ O ₄ | 15 | -621 | 0,087 | 25,2 | 29,4 | $6,77 \cdot 10^4$ | $1,29 \cdot 10^{-3}$ |
| - | - | -609 | 0,781 | 28,7 | 28,1 | $0,79 \cdot 10^4$ | $11,5 \cdot 10^{-3}$ |
| Mg-Al(Si ₄ O ₁₀) | - | -160 | 0,844 | 28,9 | 29,8 | $0,76 \cdot 10^4$ | $12,5 \cdot 10^{-3}$ |

5 Diskuze

V kapitole 5.1 jsou diskutovány výsledky korozní zkoušky předložených organických povlaků v atmosféře s obsahem solné mlhy po 1200 hodinové expozici a v kapitole 5.2 jsou diskutovány výsledky korozní zkoušky organických povlaků v atmosféře s obsahem SO₂ po 960 hodinové expozici. V kapitole 5.3 jsou diskutovány výsledky nitkové koroze po 720 hodinové expozici a v kapitole 5.4 jsou diskutovány výsledky elektrochemické techniky lineární polarizace. V kapitole 5.5 je diskutován vliv typu dopantu na korozní účinnost předložených nátěrových filmů a v kapitole 5.6 je diskutován stupeň korozní agresivity prostředí.

5.1 Diskuze korozních zkoušek v atmosféře s obsahem solné mlhy

Předložené nátěrové filmy na ocelových panelech byly podrobeny zkoušce v komoře se solnou mlhou, kde byly vzorky exponovány po dobu 1200 hodin. U všech nátěrových filmů došlo ke korozi v ploše, korozi v řezu a k vytvoření puchýřů. Organické povlaky s pigmentem Pb₃O₄ při hodnotách OKP = 5, 10 a 15 % dosáhly vysoké odolnosti vůči korozi v ploše, která dosáhla hodnoty 0,01 %. Puchýřovatění v ploše dosáhlo stupně 8D, zatímco k puchýřovatění v řezu u těchto předložených vzorků nebylo zaznamenáno. Přílnavost těchto filmu dosáhla maximálního stupně přílnavosti 0. Koroze v řezu se pohybovala mezi 1–2 mm. Obdobná odolnost vůči korozi v ploše byla zaznamenána u organického povlaku pigmentovaného Zn₃(PO₄)₂·2H₂O při OKP = 10 %, kdy koroze v ploše dosáhla 1 %. Koroze v řezu se se u tohoto povlaku s obsahem pigmentu Zn₃(PO₄)₂·2H₂O pohybovala mezi 1–2 mm. Puchýřovatění v řezu dosáhlo stupně 4M a puchýřovatění v ploše 6M. Přílnavost tohoto filmu dosáhla maximálního stupně přílnavosti 0. Nižší odolnosti dosáhly povlaky s pigmentem Zn₃(PO₄)₂·2H₂O při OKP = 5 a 15 %, kdy koroze v ploše dosáhla 3 %. U povlaku s Zn₃(PO₄)₂·2H₂O při OKP = 5 % dosáhlo puchýřovatění v řezu stupně 2F a puchýřovatění v ploše 4MD. Koroze v řezu se pohybovala mezi 0,5 – 1 mm. Přílnavost tohoto filmu dosáhla maximálního stupně přílnavosti 0. U povlaku s Zn₃(PO₄)₂·2H₂O při OKP = 15 % dosáhlo puchýřovatění v řezu stupně 4F a puchýřovatění v ploše 6F. Koroze v řezu se pohybovala mezi 1 - 2 mm. Přílnavost tohoto filmu dosáhla stupně přílnavosti 0. U povlaků s neupraveným ZnFe₂O₄ při OKP = 5 a 10 % byla změřena hodnota koroze v ploše 10 %. Stupeň přílnavosti obou filmů dosáhl maximálního stupně přílnavosti 0. U povlaku s ZnFe₂O₄ při OKP = 5 % dosáhlo puchýřovatění v řezu stupně 4F a puchýřovatění v ploše 4MD. Koroze v řezu se pohybovala mezi 1 – 2 mm. U povlaku s ZnFe₂O₄ při OKP

= 10 % dosáhlo puchýřovatění v řezu stupně 4MD a puchýřovatění v ploše 6F. Koroze v řezu se pohybovala mezi 2 – 3 mm.

U povlaků s pigmentem $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}/\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3\text{S}$ při OKP = 5 a 10 % dosáhla koroze v ploše 16 %. Stupeň přilnavosti obou filmů dosáhl stupně 5. Koroze v řezu se pohybovala mezi 0,5-1 mm. Puchýřovatění v řezu dosáhlo stupně 2F-6F a puchýřovatění v ploše 4MD – 6 MD. Ostatní nátěrové filmy s pigmentem s povrchově upraveným PANI vykazovaly stupeň koroze v ploše vyšší než 16 %. Z výsledků je patrná závislost OKP na korozní odolnosti, kdy s rostoucím OKP korozní odolnost klesá. U nátěrových filmů s OKP = 10 a 15 % docházelo k částečné nebo úplné ztrátě přilnavosti, což se negativně projevilo na antikoročních vlastnostech. Nejvyšší ztrátu přilnavosti vykazovaly nátěrové filmy s obsahem pigmentů $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}/\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ při OKP=15 %, $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}/\text{H}_2\text{SO}_4$ při OKP=15 %, $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}/\text{H}_3\text{PO}_4$ při OKP=15 % a $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}/\text{HCl}$ při OKP = 15 %. U většiny organických povlaků došlo ke ztrátě přilnavosti, což vedlo k selhání nátěrového filmu a značnému koroznímu poškození v ploše.

Závěry z hodnocení korozních zkoušek v atmosféře s obsahem solné mlhy

Největší antikoroční odolnosti dosáhly povlaky pigmentované Pb_3O_4 při všech studovaných hodnotách OKP. U těchto povlaků nedošlo ke ztrátě přilnavosti, nevyskytlo se puchýřovatění v řezu a koroze v ploše byla minimální (u všech vzorků 0,01 %).

Dobrou korozní odolnost vykazovaly povlaky opatřené $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Koroze v ploše dosáhla hodnoty mezi 1 a 3 %. Kolem místa řezu se vyskytly puchýře (6F, 6M, 4MD) a ztráta přilnavosti nebyla zaznamenána.

Organický povlak pigmentovaný ZnFe_2O_4 při OKP = 5 a 10 %, který nebyl upravený polyanilinovou solí, vykazoval korozi v ploše 10 %. V okolí řezu se vyskytly puchýře (4F a 4MD) a ztráta přilnavosti nebyla zaznamenána.

Organický povlak pigmentovaný ZnFe_2O_4 , který byl povrchově upraven pomocí $\text{PANI}/\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3\text{S}$ při OKP = 5 a 10 % vykazoval vyšší korozní odolnost v porovnání s organickými povlaky s obsahem pigmentu ZnFe_2O_4 , který byl upraven jinými typy polyanilinových solí. Koroze v ploše dosáhla hodnoty 16 % a ztráta přilnavosti nebyla zaznamenána.

5.2 Diskuze korozních zkoušek v atmosféře s obsahem SO₂

Nátěrové filmy na ocelových panelech byly podrobeny zkoušce v komoře se obsahem SO₂ kdy v tomto typu prostředí byly vzorky exponovány po dobu 960 hodin. U všech nátěrových filmů došlo ke korozi v řezu, v ploše a k vytvoření puchýřků, velikost puchýřků nebyla větší než stupeň 6. Organické povlaky s pigmentem Pb₃O₄ při hodnotách OKP = 10 a 15 % dosáhly vysoké odolnosti vůči korozi v ploše, která dosáhla stupně 0,01 %. Puchýřovatění v řezu dosáhlo stupně 6D, puchýřovatění v ploše nebylo zaznamenáno. Přílnavost těchto filmů dosáhla maximálního stupně přílnavosti 0. Obdobná odolnost vůči korozi v ploše byla zaznamenána u organického povlaku pigmentovaného Zn₃(PO₄)₂·2H₂O při OKP = 10 a 15 %, koroze v ploše dosáhla stupně 0,01 %. Koroze v řezu se pohybovala mezi 1–2 mm. Puchýřovatění v řezu dosáhlo stupně 6D k puchýřovatění v ploše nedošlo. Přílnavost tohoto filmu dosáhla maximálního stupně přílnavosti 0. U organického povlaku s obsahem ZnFe₂O₄ při OKP = 15 % dosáhla koroze v ploše stupně 0,01 %. Puchýřovatění v řezu dosáhlo stupně 6D, k puchýřovatění v ploše nedošlo. Koroze v řezu se pohybovala mezi 1–2 mm. Přílnavost tohoto filmu dosáhla maximálního stupně přílnavosti 0. Nepigmentovaný film dosáhl stupně koroze v ploše 0,01 %. Puchýřovatění v řezu dosáhlo stupně 6D, k puchýřovatění v ploše nedošlo. Koroze v řezu se pohybovala mezi 1–2 mm. Přílnavost tohoto filmu dosáhla maximálního stupně přílnavosti 0. Nižší odolnosti dosáhl povlak s pigmentem ZnFe₂O₄/PANI/C₇H₆O₂ při OKP = 15 %, kdy koroze v ploše dosáhla 3 %. Koroze v řezu se pohybovala mezi 1–2 mm. Přílnavost tohoto filmu dosáhla maximálního stupně přílnavosti 0. Stejně korozní účinnosti dosáhl povlak s pigmentem ZnFe₂O₄/PANI/H₃PO₄ při OKP = 15% Koroze v řezu se pohybovala mezi 2-3 mm. Přílnavost tohoto filmu dosáhla maximálního stupně přílnavosti 0. Nepigmentovaný film dosáhl stupně koroze v ploše 0,01 %. Puchýřovatění v řezu dosáhlo stupně 6D, k puchýřovatění v ploše nedošlo. Koroze v řezu se pohybovala mezi 1–2 mm. Přílnavost tohoto filmu dosáhla maximálního stupně přílnavosti 0. Ostatní nátěrové filmy se ZnFe₂O₄ povrchově upraveným PANI vykazovaly stupeň koroze v ploše vyšší než 10 %. U nátěrových filmů s nedocházelo ke ztrátě přílnavosti. U všech nátěrů došlo k puchýřování v řezu, k puchýřování v ploše došlo u pár vzorků.

Závěry z hodnocení korozních zkoušek v atmosféře s obsahem SO₂

Nejvyšší korozní účinnost vykazoval povlak pigmentovaný Pb₃O₄ při OKP = 10 %. Korozní v ploše dosáhla hodnoty 0,01 %. Korozní v řezu dosáhla hodnoty 1 – 2 mm. U obou vzorků došlo ke vzniku puchýřů v okolí řezu hodnocených stupněm 6D.

Srovnatelné antikorozi účinnosti dosahovaly organické povlaky s obsahem Zn₃(PO₄)₂·2H₂O a ZnFe₂O₄. U povlaků Zn₃(PO₄)₂·2H₂O při OKP = 10 a 15 % dosáhla korozní v ploše hodnoty 0,01 % a korozní v řezu dosáhla hodnoty 1 – 2 mm. U obou vzorků došlo ke vzniku puchýřů v okolí řezu, hodnocených stupněm 6D. U povlaků pigmentovaných ZnFe₂O₄ při OKP = 10 a 15 % dosáhla korozní v ploše hodnoty 0,01 % a korozní v řezu hodnoty 2 – 3 mm. U obou vzorků došlo ke vzniku puchýřů v okolí řezu hodnocených stupněm 6D.

Nižší korozní odolnosti dosahoval organický povlak pigmentovaný ZnFe₂O₄, který byl povrchově upraven pomocí PANI/H₃PO₄ při OKP = 10 a 15 %. Korozní v ploše dosahovala hodnoty 3 %, korozní v řezu hodnoty 2 – 3 mm. Stejně účinný je organický povlak pigmentovaný ZnFe₂O₄ upravený PANI/C₇H₆O₂ při OKP = 10 a 15 %. Z dopovaných pigmentů byly tyto dva pigmenty neúčinnější.

5.3 Diskuze nitkové koroze

Nejvyšších antikorozi účinků dosáhl organický povlak s pigmentem ZnFe₂O₄ při hodnotách OKP = 5 %. Převažující hodnota nitkové koroze na svislém i vodorovném řezu nebyla větší než 0,1 cm. Maximální hodnota nitkové koroze na vodorovném řezu byla 0,3 cm. Podobné odolnosti dosáhl povlak s pigmentem ZnFe₂O₄ při hodnotách OKP = 10 %, zde však byla maximální hodnota koroze 0,6 cm a převažující hodnota 0,17 cm. U ZnFe₂O₄ při hodnotách OKP = 15 % byla převažující hodnota koroze 0,2 cm a hodnota maximální koroze 1,1 cm. Z nátěrů pigmentovaných Pb₃O₄ dosáhl nejvyšší účinnosti nátěr při OKP = 10 % s převažující hodnotou koroze 0,18 a hodnotou maximální koroze 0,7 cm. Z nátěrů pigmentovaných Zn₃(PO₄)₂·2H₂O dosáhl největší účinnosti nátěr při OKP = 10 %, hodnota převažující koroze byla 0,21 cm a hodnota maximální koroze 1,1 cm. U nátěru s pigmentem PANI/C₇H₆O₂ při OKP = 5 % nedošlo k vytvoření koroze ve svislém řezu, převažující hodnota koroze u vodorovného řezu byla 0,15 cm a maximální hodnota koroze 0,75 cm. U nátěrů s pigmenty PANI/C₇H₆O₂ při OKP = 5 a 10 % byly hodnoty převažující koroze podobné, 0,33 a 0,44 cm a maximální hodnoty koroze 1,6 a 1,65 cm. U nátěru PANI/C₇H₆O₂ při

OKP = 15 % byly hodnoty výrazně vyšší, 1,24 cm většinové koroze a 1,75 maximální koroze. Z nátěrů s pigmentem $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}/\text{H}_2\text{SO}_4$ dosáhl nejvyšší odolnosti při OKP = 10 %. Hodnota převažující koroze byla 0,24 cm a maximální koroze 1,1 cm. Nátěrový film s plnivem Mg - Al(Si_4O_{10}) dosáhl většinové koroze 0,25 cm a maximální koroze 0,7 cm. U nátěru s pigmentem $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}/\text{H}_3\text{PO}_4$ při OKP = 5 % dosáhla převažující hodnota nitkové koroze 0,51 cm a maximální hodnota nitkové koroze 1,4 cm. U ostatních nátěrových filmů byly naměřeny vyšší hodnoty nitkové koroze. Z výsledků je patrná závislost korozní odolnosti na OKP, kdy s rostoucí OKP korozní odolnost klesá.

Závěry z hodnocení nitkové koroze.

Nejvyšších antikoročních účinků dosáhl organický povlak s pigmentem ZnFe_2O_4 při hodnotách OKP = 5 %, kdy převažující hodnota nitkové koroze nebyla větší než 0,1 cm. Maximální hodnota nitkové koroze byla 0,3 cm.

Organický povlak s pigmentovaným $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ při OKP = 10 % dosáhla převažující hodnota nitkové koroze 0,26 cm a maximální hodnoty nitkové koroze 1,1 cm.

U nátěru s pigmentem $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}/\text{H}_3\text{PO}_4$ při OKP = 5 % dosáhla převažující hodnota nitkové koroze 0,51 cm a maximální hodnota nitkové koroze 1,4 cm.

5.4 Diskuze lineární polarizace

Nejvyšších hodnot polarizačních odporů a zároveň nejnižších hodnot korozních rychlostí dosáhly organické povlaky pigmentované Pb_3O_4 při všech hodnotách OKP. U těchto vzorků byly naměřeny nejvyšší hodnoty polarizačního odporu a (R_p) vypočítány nejnižší hodnoty korozní rychlosti (CR). U povlaků pigmentovaných Pb_3O_4 hodnoty polarizačního odporu dosáhly velmi vysokých hodnot $6,16 \cdot 10^4$ až $6,77 \cdot 10^4 \Omega$. Tyto povlaky vykazovaly velmi malou korozní rychlost $1,29 \cdot 10^{-3}$ až $1,43 \cdot 10^{-3}$ mm/rok. Nízké hodnoty korozní rychlosti dosáhly organické povlaky pigmentované ZnFe_2O_4 při všech OKP, kdy hodnoty korozní rychlosti dosáhly $5,88 \cdot 10^{-3}$ až $6,09 \cdot 10^{-3}$ mm/rok, hodnoty polarizačního odporu byly změřeny $1,49 \cdot 10^4$ až $1,53 \cdot 10^4 \Omega$. Podobné odolnosti dosahoval povlak pigmentovaný $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}/\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3\text{S}$ při všech OKP. Hodnoty korozní rychlosti dosáhly $5,73 \cdot 10^{-3}$ až $6,13 \cdot 10^{-3}$ mm/rok, hodnoty polarizačního odporu byly změřeny $1,49 \cdot 10^4$ až $1,59 \cdot 10^4 \Omega$. Povlak pigmentovaný $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ při všech OKP vykazoval hodnoty korozní rychlosti $6,09 \cdot 10^{-3}$ až $7,56 \cdot 10^{-3}$

mm/rok, hodnoty polarizačního odporu byly změřeny $1,18 \cdot 10^4$ až $1,47 \cdot 10^4 \Omega$. Ostatní povlaky vykazovaly hodnoty korozní rychlosti větší než $8,05 \cdot 10^{-3}$ mm/rok a hodnoty polarizačního odporu menší než $1,1 \cdot 10^4 \Omega$. Povlak pigmentovaný $ZnFe_2O_4/PANI/HCl$ při všech OKP vykazoval nejvyšší hodnoty korozní rychlosti $89,4 \cdot 10^{-3}$ až $92,8 \cdot 10^{-3}$ mm/rok, hodnoty polarizačního odporu byly změřeny $9,48 \cdot 10^4$ až $9,56 \cdot 10^4 \Omega$.

Závěry z hodnocení lineární polarizace

Povlaky pigmentované Pb_3O_4 při všech OKP dosáhly nejvyšších hodnot polarizačního odporu $6,16 \cdot 10^4$ až $6,77 \cdot 10^4 \Omega$ a nejnižších hodnot korozní rychlosti $1,29 \cdot 10^{-3}$ až $1,43 \cdot 10^{-3}$ mm/rok.

Organické povlaky pigmentované $ZnFe_2O_4$ při všech OKP dosáhly hodnot polarizačního odporu $1,49 \cdot 10^4$ až $1,53 \cdot 10^4 \Omega$ a hodnot korozní rychlosti $5,88 \cdot 10^{-3}$ až $6,09 \cdot 10^{-3}$ mm/rok.

Organické povlaky pigmentované $ZnFe_2O_4/PANI/C_7H_8O_3S$ při všech OKP dosáhly hodnot polarizačního odporu $1,49 \cdot 10^4$ až $1,59 \cdot 10^4 \Omega$ a hodnot korozní rychlosti $5,73 \cdot 10^{-3}$ až $6,13 \cdot 10^{-3}$ mm/rok.

Povlak pigmentovaný $ZnFe_2O_4$, který nebyl povrchově upravený polyanilinovou solí, při všech testovaných hodnotách OKP měl srovnatelné hodnoty polarizačního odporu a korozní rychlosti s povlakem pigmentovaným $ZnFe_2O_4/PANI/C_7H_8O_3S$ při všech OKP.

5.5 Vliv typu dopantu polyanilinové soli na korozní účinnost předložených nátěrových filmů.

Nejvyšší antikoroziční účinnosti dosáhl organický povlak pigmentovaný Pb_3O_4 . Nižší antikoroziční účinnosti dosáhl organický povlak pigmentovaný $ZnFe_2O_4$ při OKP = 5 % bez povrchové úpravy polyanilinem. Antikoroziční vlastnosti $ZnFe_2O_4$ byly srovnatelné s komerčně využívaným pigmentem $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$.

Z pigmentů dopovaných polyanilinem byly celkově neúčinnější pigmenty $ZnFe_2O_4/PANI/C_7H_8O_3S$ při OKP = 5 a 10 %, kdy je dopantem kyselina para-toluensulfonová. a $ZnFe_2O_4/PANI/H_3PO_4$ při OKP 5 a 10 %, kdy je dopantem kyselina fosforečná. Nižších antikorozičních účinností v porovnání s výše uvedenými organickými povlaky dosáhly nátěrové

filmy, u kterých byla dopantem kyselina chlorovodíková (HCl), kyselina benzoová (C₇H₆O₂) či kyselina sírová (H₂SO₄) při OKP = 10 a 15 %.

Nátěrové filmy s obsahem pigmentu ZnFe₂O₄, který byl povrchově upraven polyanilinovou solí, kdy byla k dopování použita kyselina chlorovodíková (HCl), kyselina benzoová (C₇H₆O₂) či kyselina sírová (H₂SO₄) při hodnotách OKP = 10 a 15 %, vykazovaly nejnižší korozní odolnost v porovnání s ostatními typy předložených nátěrových filmů. Při zkouškách v atmosféře s obsahem solné mlhy docházelo ke ztrátě přilnavosti a značné korozi v ploše. U zkoušek v atmosféře s obsahem SO₂ měl růst OKP vliv na vyšší korozi v ploše. Na výsledky lineární polarizace neměla hodnota OKP výrazný vliv, jelikož vzorky byly v prostředí 0,5 M roztoku NaCl exponovány pouze po dobu 12 h, a následně byly touto technikou proměřeny.

Při zkoušce v atmosféře s obsahem solné mlhy došlo u povlaku pigmentovaného nemodifikovaným ZnFe₂O₄ k puchýřovatení v ploše dříve (již po 120 hodinové expozici) v porovnání s povlaky pigmentovanými ZnFe₂O₄/PANI/C₇H₈O₃S, při hodnotách OKP = 5 a 10 %, a ZnFe₂O₄/PANI/H₃PO₄, při OKP 5 a 10 %, kdy u těchto nátěrových filmů nedošlo ke korozním projevům po 240 hodinové expozici v tomto typu korozní atmosféry. Při testech v atmosféře s obsahem SO₂ u povlaků ZnFe₂O₄/PANI/H₃PO₄ při OKP = 5 a 10 % nedošlo ke korozním projevům po 240 hodinové expozici. I přes dřívější výskyt puchýřů dosáhl povlak pigmentovaný nemodifikovaným ZnFe₂O₄ větší odolnosti vůči korozi v ploše než povlaky s modifikovaným ZnFe₂O₄, v obou typech korozních atmosfér, tedy po 1200 hodinové expozici v atmosféře s obsahem solné mlhy a 960 hodinové expozici v atmosféře s obsahem oxidu siřičitého.

5.6 Určení předpokládané životnosti nátěru v korozních prostředích

Stupeň korozní agresivity prostředí byl určen podle normy ISO 12944-2. Při testech v prostředí neutrální solné mlhy vykazovaly největší odolnost povlaky pigmentované Pb₃O₄ při všech studovaných hodnotách OKP. U těchto povlaků nedošlo ke korozním projevům po 240 hodinové expozici. Podle normy lze tyto povlaky doporučit do prostředí o stupni korozní agresivity C4 vysoká, životnost těchto organických povlaků je klasifikována jako nízká, případně do prostředí o stupni korozní agresivity C3 střední, životnost těchto organických povlaků je klasifikována jako střední.

U organického povlaku pigmentovaného ZnFe_2O_4 při hodnotě OKP = 5 %, u organického povlaku s obsahem $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ při hodnotě OKP = 10 %, u povlaků $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}/\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3\text{S}$ při hodnotách OKP = 5 a 10 % a $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}/\text{H}_3\text{PO}_4$ při OKP = 5 a 10 % nedošlo ke korozním projevům po 120 hodinové expozici. Podle normy lze tyto povlaky doporučit do prostředí o stupni korozní agresivity C3 střední, životnost těchto organických povlaků je klasifikována jako nízká.

6 Přínosy bakalářské práce

Organické povlaky pigmentované ZnFe_2O_4 při všech OKP dosáhly při lineární polarizaci srovnatelných hodnot korozního odporu a korozní rychlosti jako povlaky pigmentované $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ při všech OKP. Korozní účinnost obou těchto povlaků po provedení tohoto testu však byla nižší, než u povlaků pigmentovaných Pb_3O_4 při všech OKP.

Při cyklických korozních testech v atmosféře s obsahem SO_2 po 960 hodinové expozici, dosáhl vysoké korozní účinnosti povlak pigmentovaný ZnFe_2O_4 při OKP = 15 %. Hodnoty koroze v ploše, koroze v řezu a puchýřovatění byly srovnatelné s povlaky pigmentovanými komerčním antikorozním pigmentem $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a pigmentem Pb_3O_4 . Při korozních testech v atmosféře s obsahem solné mlhy dosáhl povlak pigmentovaný ZnFe_2O_4 nižší korozní účinnosti v porovnání s povlaky pigmentovanými Pb_3O_4 či komerčním antikorozním pigmentem $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, kdy u nátěrového filmu s obsahem ZnFe_2O_4 dosáhly puchýře větší velikost i četnost a koroze v ploše panelu dosáhla vyšší hodnoty. Při testu nitkové koroze dosáhl nátěrový film pigmentovaný ZnFe_2O_4 při OKP = 5% srovnatelných výsledků s povlaky pigmentovanými pigmenty $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a Pb_3O_4 .

Organický povlak pigmentovaný spinelovým pigmentem ZnFe_2O_4 lze doporučit dle normy ISO 12944-2 do prostředí o stupni korozní agresivity C3 střední, zatím co organické povlaky pigmentované Pb_3O_4 , při všech studovaných hodnotách OKP, lze doporučit do prostředí o stupni korozní agresivity C4 vysoká. Lze ho tedy použít pro formulaci antikorozních nátěrových hmot určených do výrobních prostorů s vysokou vlhkostí a malým znečištěním ovzduší, např. výroby potravin, pivovary, mlékárny.

Z organických povlaků pigmentovaných ZnFe_2O_4 povrchově upravených dopovaným polyanilinem dosáhl při zkouškách lineární polarizace nejvyšších hodnot polarizačního odporu a zároveň nejnižších hodnot korozních rychlostí organický povlak pigmentovaný $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}/\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3\text{S}$. Naměřené hodnoty byly srovnatelné s povlaky pigmentovanými ZnFe_2O_4 a $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Hodnoty korozního odporu a korozní rychlosti povlaků pigmentovaných Pb_3O_4 byly několikanásobně vyšší.

Při cyklickém korozním testu v atmosféře s obsahem SO_2 dosáhly nejvyšší korozní účinnosti povlaky pigmentované $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}/\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ při hodnotách OKP = 10 a 15 % a $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}/\text{H}_3\text{PO}_4$ při hodnotách OKP = 10 a 15 % v porovnání s povlaky pigmentovanými

ZnFe₂O₄ s dalšími typy testovaných dopantů. Organické povlaky s obsahem modifikovaného ZnFe₂O₄ dosáhly nižší korozní účinnosti v porovnání s povlaky pigmentovanými Zn₃(PO₄)₂·2H₂O a Pb₃O₄ po 960 hodinové expozici v korozní atmosféře s obsahem SO₂.

Při korozních testech v atmosféře s obsahem solné mlhy dosáhl nejvyšší korozní účinnosti z povlaků pigmentovaných modifikovaným ZnFe₂O₄ povlak s obsahem pigmentu ZnFe₂O₄/PANI/C₇H₆O₂ při OKP = 5 % a ZnFe₂O₄/PANI/H₃PO₄ při OKP = 5 a 10 %. Organické povlaky s obsahem modifikovaného ZnFe₂O₄ dosáhly nižší korozní účinnosti v porovnání s povlaky pigmentovanými Zn₃(PO₄)₂·2H₂O a Pb₃O₄ po 1200 hodinové expozici v korozní atmosféře s obsahem solné mlhy.

Organický povlak pigmentovaný ZnFe₂O₄/PANI/C₇H₈O₃S při hodnotách OKP = 5 a 10 % a ZnFe₂O₄/PANI/H₃PO₄ při hodnotách OKP = 5 a 10 % lze doporučit dle normy ISO 12944-2 do prostředí o stupni korozní agresivity C3 střední a lze tedy tyto povlaky použít pro formulaci antikoročních nátěrových hmot určených do výrobních prostorů s vysokou vlhkostí a malým znečištěním ovzduší, např. výroby potravin, pivovary, mlékárny.

Pro další testování by bylo vhodné se zaměřit na pigment ZnFe₂O₄, ZnFe₂O₄/PANI/C₇H₆O₂ a pigment ZnFe₂O₄/PANI/H₃PO₄ a studovat jejich antikorozní účinnost při nižších hodnotách objemové koncentrace pigmentu (OKP < 5 %). Dále by bylo vhodné studovat vliv těchto pigmentů na antikorozní účinnost v jiných typech pojiv, například v epoxydové pryskyřici rozpouštědlového typu.

7 Závěr

V bakalářské práci byly testovány antikorozi vlastnosti povlaků na bázi epoxyesterové pryskyřice pigmentované spinelovým pigmentem ZnFe_2O_4 a pigmentem ZnFe_2O_4 , který byl povrchově upravený polyanilinovou solí s různými typy dopantů. Pro porovnání byly testovány i povlaky pigmentované Pb_3O_4 a běžně používaným komerčním antikorozi pigmentem $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. V rámci bakalářské práce bylo studováno, jak se změní antikorozi účinnost testovaných organických povlaků v závislosti na typu použitého pigmentu, objemové koncentraci pigmentu v pojivu a typu dopantu polyanilinové soli. Jako dopanty byly použity H_3PO_4 , H_2SO_4 , HCl , $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3\text{S}$ a $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$. Pigmenty byly testovány v cyklických korozních zkouškách a elektrochemickou technikou lineární polarizace, navíc byla studována i odolnost povlaků vůči nitkové korozi. Povlaky s pigmentem ZnFe_2O_4 dosáhly nepatrně nižších korozních účinností v porovnání s organickým povlakem, který obsahuje komerční antikorozi pigment $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ v obou typech korozních atmosfér po celkových dobách expozice. Z povlaků pigmentovaných modifikovaným ZnFe_2O_4 , dosáhly nejvyšší korozní účinnosti organické povlaky pigmentované $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}/\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3\text{S}$ a $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}/\text{H}_3\text{PO}_4$ při OKP = 5 a 10 %, které dosahovaly podobných antikorozi účinností v porovnání s organickým povlakem pigmentovaným nemodifikovaným ZnFe_2O_4 .

8 Použitá literatura

- [1] NOVÁK, Pavel. *Koroze kovů* [online]. Dostupné z: [https://ukmki.vscht.cz/files/uzel/0016736/Koroze kovů.pdf?redirected](https://ukmki.vscht.cz/files/uzel/0016736/Koroze_kovů.pdf?redirected)
- [2] *Korozní ztráty* [online]. [vid. 2022-06-14]. Dostupné z: <http://www.chos.cz/cs/novinka/korozni-ztraty/>
- [3] TROJAN, Miroslav, Petr KALENDA a Zdeněk ŠOLC. *Technologie anorganických pigmentů*. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická v Pardubicích, 1991.
- [4] ULBRICH, Miroslav a Andrea KALEDOVÁ. Properties of Organic Coatings with Nonisometric Ferrite Particles. *Physics Procedia* [online]. 2013, **44**, 247–255. ISSN 18753892. Dostupné z: doi:10.1016/j.phpro.2013.04.030
- [5] BHADRA, Sambhu, Dipak KHAJASTGIR, Nikhil K. SINGHA a Joong Hee LEE. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. *Progress in Polymer Science* [online]. 2009, **34**(8), 783–810. ISSN 00796700. Dostupné z: doi:10.1016/j.progpolymsci.2009.04.003
- [6] KALENDA, Petr, David VESELÝ a Petr ANTOŠ. *Koroze a protikorozi ochrana kovových materiálů*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2003.
- [7] SPOUSTOVÁ, ZUZANA. *Konzervace vybraných železných předmětů z archeologického výzkumu v Brně - Vídeňské ulici* [online]. B.m., 2011 [vid. 2022-06-17]. Masarykova univerzita. Dostupné z: https://is.muni.cz/th/rdy1d/bakalarka_Zuzana.PDF
- [8] KALEDOVÁ A. *Metody testování vlastností organických povlaků Díl 1*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2001.
- [9] HEMPELMANN, Uwe, Gunter BUXBAUM a Hans G. VÖLZ. Introduction. In: *Industrial Inorganic Pigments* [online]. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005, s. 1–50. ISBN 3527303634. Dostupné z: doi:10.1002/3527603735.ch1
- [10] AUSTIN, M. J. Anti-Corrosive Inorganic Pigments. In: *Surface Coatings* [online]. Dordrecht: Springer Netherlands, 1993, s. 409–434. Dostupné z: doi:10.1007/978-94-011-1220-8_25
- [11] DARIVA, Camila G a Alexandre F GALIO. Corrosion Inhibitors – Principles, Mechanisms and Applications. In: *Developments in Corrosion Protection* [online]. B.m.: InTech, 2014. Dostupné z: doi:10.5772/57255
- [12] SASTRI, V. S. Environmentally Friendly Corrosion Inhibitors. In: *Green Corrosion Inhibitors* [online]. B.m.: John Wiley & Sons, Ltd, 2011 [vid. 2022-06-13], s. 257–303. Dostupné z: doi:10.1002/9781118015438.ch7

- [13] ETZRODT, Günter. Pigments, Inorganic, 5. Anticorrosive Pigments. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* [online]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009. Dostupné z: doi:10.1002/14356007.n20_n04
- [14] VELEVA, Lucien. Protective Coatings and Inorganic Anti-Corrosion Pigments. In: *Paint and Coating Testing Manual: 15th. Edition of the Gardner-Sward Handbook* [online]. West Conshohocken: ASTM International, 2012, s. 282-282-18. Dostupné z: doi:10.1520/mnl12208m
- [15] BUXBAUM, Gunter, Helmut PRINTZEN, Manfred MANSMANN, Dieter RÄDE, Gerhard TRENCZEK, Volker WILHELM, Stefanie SCHWARZ, Henning WIENAND, Jörg ADEL, Gerhard ADRIAN, Karl BRANDT, William B. CORK, Heinrich WINKELER, Wielfried MAYER a Klaus SCHNEIDER. Pigments, Inorganic, 3. Colored Pigments. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* [online]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009. Dostupné z: doi:10.1002/14356007.n20_n02
- [16] BIERWAGEN, Gordon, Roger BROWN, Dante BATTOCCHI a Scott HAYES. Active metal-based corrosion protective coating systems for aircraft requiring no-chromate pretreatment. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2010, **68**(1-2), 48-61. ISSN 0300-9440. Dostupné z: doi:10.1016/J.PORGOAT.2009.10.031
- [17] MAHMOODI, Ali, Zahra JIRYAEI, Ayda DADRAS, Manouchehr KHORASANI a Xianming SHI. A hybrid yellow nanopigment as an environmentally sound alternative to lead chromate pigment for pavement markings. *Journal of Cleaner Production* [online]. 2021, **319**, 128733. ISSN 0959-6526. Dostupné z: doi:10.1016/J.JCLEPRO.2021.128733
- [18] KALEDOVÁ, Andrea. *Technologie nátěrových hmot I.: pigmenty a plniva pro nátěrové hmoty*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2003.
- [19] FORSGREN, Amy. *Corrosion Control Through Organic Coatings* [online]. Boca Raton: Taylor & Francis, 2006. Dostupné z: <https://www.daryatamin.com/wp-content/uploads/2019/12/Corrosion-Control-Through-Organic-Coatings.pdf>
- [20] DIXIT, H., Nandan TANDON, S. COTTENIER, R. SANIZ, D. LAMOEN a B. PARTOENS. First-principles study of possible shallow donors in ZnAl₂O₄. *Physical Review B* [online]. 2013, **87**(17), 174101. ISSN 1098-0121. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevB.87.174101
- [21] KALEDOVÁ, A., D. VESELÝ a J. BRODINOVÁ. Anticorrosive spinel-type pigments of the mixed metal oxides compared to metal polyphosphates. *Anti-Corrosion Methods and Materials* [online]. 2004, **51**(1), 6-17. ISSN 0003-5599. Dostupné z: doi:10.1108/00035590410512681
- [22] BUXBAUM, Gunter a Gerhard PFAFF. *Industrial Inorganic Pigments: Third Edition* [online]. Hoboken: Wiley, 2005. ISBN 3527303634. Dostupné z: doi:10.1002/3527603735

- [23] AUER, Gerhard, Wolf-Dieter GRIEBLER a Burkhardt JAHN. White Pigments. In: *Industrial Inorganic Pigments* [online]. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005, s. 51–97. ISBN 3527303634. Dostupné z: doi:10.1002/3527603735.ch2
- [24] NAKATA, Kazuya a Akira FUJISHIMA. *TiO₂ photocatalysis: Design and applications* [online]. B.m.: Elsevier. 1. září 2012 [vid. 2022-06-14]. ISSN 13895567. Dostupné z: doi:10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001
- [25] OHKO, Yoshihisa, Shuichi SAITOH, Tetsu TATSUMA a Akira FUJISHIMA. Photoelectrochemical Anticorrosion and Self-Cleaning Effects of a TiO₂ Coating for Type 304 Stainless Steel. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 2001, **148**(1), B24. ISSN 00134651. Dostupné z: doi:10.1149/1.1339030
- [26] ZARRAS, P. a J. D. STENGER-SMITH. An Introduction to Corrosion Protection Using Electroactive Polymers. In: *Electroactive Polymers for Corrosion Control* [online]. Washington DC: American Chemical Society, 2003, s. 2–17. Dostupné z: doi:10.1021/bk-2003-0843.ch001
- [27] PROKEŠ, Jan, Jaroslav STEJSKAL a Mária OMASTOVÁ. Polyanilin a polypyrrol - dva představitelé vodivých polymerů. *Chemické listy*. 2001, **95**(8), 484–492.
- [28] HEEGER, Alan J. Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials. *The Journal of Physical Chemistry B* [online]. 2001, **105**(36), 8475–8491. ISSN 1520-6106. Dostupné z: doi:10.1021/jp011611w
- [29] LI, Zhihua a Liangjun GONG. Research Progress on Applications of Polyaniline (PANI) for Electrochemical Energy Storage and Conversion. *Materials* [online]. 2020, **13**(3), 548. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma13030548
- [30] MALHOTRA, Bansi, Chetna DHAND, Rajamani LAKSHMINARAYANAN, Neeraj DWIVEDI, Sachin MISHRA, Pratima SOLANKI, Mayandi VENKATESH, Roger W BEUERMAN a Seeram RAMAKRISHNA. Polyaniline-based biosensors. *Nanobiosensors in Disease Diagnosis* [online]. 2015, 25. ISSN 2230-6153. Dostupné z: doi:10.2147/NDD.S64841
- [31] KOHL, M. Základní charakteristika polyanilinových solí jako pigmentů pro organické povlaky. In: *Sborník příspěvků 18. ročníku konference o speciálních anorganických pigmentech a práškových materiálech KSAP-PM 2016*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2016.
- [32] STEJSKAL, Jaroslav, Pavel KRATOCHVÍL a Aubrey D. JENKINS. Polyaniline: Forms and Formation. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* [online]. 1995, **60**(10), 1747–1755. ISSN 0010-0765. Dostupné z: doi:10.1135/cccc19951747
- [33] ABDIRYIM, Tursun, Zhang XIAO-GANG a Ruxangul JAMAL. Comparative studies of solid-state synthesized polyaniline doped with inorganic acids. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 2005, **90**(2–3), 367–372. ISSN 02540584. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchemphys.2004.10.036

- [34] SALEH, Hisham A. a Huda A. YOUNIS. The effect of the double doping on the electrical properties of polyaniline. *Egyptian Journal of Chemistry* [online]. 2022, **65**(1), 199–205 [vid. 2022-06-15]. ISSN 23570245. Dostupné z: doi:10.21608/EJCHEM.2021.79811.3927
- [35] AREFINIA, Reza, Akbar SHOJAEI, Homira SHARIATPANAHİ a Jaber NESHATI. Anticorrosion properties of smart coating based on polyaniline nanoparticles/epoxy-ester system. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2012, **75**(4), 502–508. ISSN 03009440. Dostupné z: doi:10.1016/j.porgcoat.2012.06.003
- [36] ARMELIN, Elaine, Carlos ALEMÁN a Jose Ignacio IRIBARREN. Anticorrosion performances of epoxy coatings modified with polyaniline: A comparison between the emeraldine base and salt forms. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2009, **65**(1), 88–93. ISSN 03009440. Dostupné z: doi:10.1016/j.porgcoat.2008.10.001
- [37] ZHANG, Yingjun, Yawei SHAO, Tao ZHANG, Guozhe MENG a Fuhui WANG. The effect of epoxy coating containing emeraldine base and hydrofluoric acid doped polyaniline on the corrosion protection of AZ91D magnesium alloy. *Corrosion Science* [online]. 2011, **53**(11), 3747–3755. ISSN 0010938X. Dostupné z: doi:10.1016/j.corsci.2011.07.021
- [38] KOHL, M. a A. KALEDOVÁ. Effect of polyaniline salts on the mechanical and corrosion properties of organic protective coatings. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2015, **86**, 96–107. ISSN 03009440. Dostupné z: doi:10.1016/j.porgcoat.2015.04.006
- [39] COGAN, Stuart F., Michael D. GILBERT, Gerhard L. HOLLECK, Julia EHRLICH a Michael H. JILLSON. Galvanic Coupling of Doped Polyaniline and Aluminum Alloy 2024-T3. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 2000, **147**(6), 2143. ISSN 00134651. Dostupné z: doi:10.1149/1.1393499
- [40] PANG, Ai Ling, Agus ARSAD a Mohsen AHMADIPOUR. Synthesis and factor affecting on the conductivity of polypyrrole: a short review. *Polymers for Advanced Technologies* [online]. 2021, **32**(4), 1428–1454. ISSN 10991581. Dostupné z: doi:10.1002/PAT.5201
- [41] ANSARI, Reza. Polypyrrole Conducting Electroactive Polymers: Synthesis and Stability Studies. *E-Journal of Chemistry* [online]. 2006, **3**(4), 186–201. ISSN 0973-4945. Dostupné z: doi:10.1155/2006/860413
- [42] FOOT, Peter J. S. a Alan B. KAISER. Conducting Polymers. In: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* [online]. B.m.: Wiley, 2004, s. 513–549. ISSN 09718044. Dostupné z: doi:10.1002/0471238961.0512050318052514.a01.pub2
- [43] BALASKAS, A.C., I.A. KARTSONAKIS, G. KORDAS, A.M. CABRAL a P.J. MORAIS. Influence of the doping agent on the corrosion protection properties of polypyrrole grown on aluminium alloy 2024-T3. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2011, **71**(2), 181–187 [vid. 2022-06-15]. ISSN 03009440. Dostupné z: doi:10.1016/j.porgcoat.2011.02.011

- [44] NIELSEN, Christian B. a Iain MCCULLOCH. Recent advances in transistor performance of polythiophenes. *Progress in Polymer Science* [online]. 2013, **38**(12), 2053–2069. ISSN 0079-6700. Dostupné z: doi:10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2013.05.003
- [45] NAARMANN, Herbert. Polymers, Electrically Conducting. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* [online]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000, s. 213–215. ISSN 00280836. Dostupné z: doi:10.1002/14356007.a21_429
- [46] LI, Yongfang. Conducting Polymers. In: *Organic Optoelectronic Materials* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2015, s. 23–50. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-319-16862-3_2
- [47] MLEZIVA, Josef a Jaromír ŠŇUPÁREK. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Praha: Sobotáles, 2000.
- [48] JARUŠEK, Jaroslav, Petr KALENDA, Jaromír ŠŇUPÁREK, Kalenda PETR a Jaromír ŠŇUPÁREK. *Chemie filmotvorných látek Díl 1*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 1998.

9 Přílohy

9.1 Vzorčky nátěrových filmů se šikmým řezem před expozicí, po expozici 1200 hodin v komoře se solnou mlhou a po stažení

Nepigmentovaný NF



Mg-Al(Si₄O₁₀)



ZnFe₂O₄ OKP = 5 %



ZnFe₂O₄ OKP = 10 %



ZnFe₂O₄ OKP = 15 %



Pb₃O₄ OKP = 5 %



Pb₃O₄ OKP = 10 %



Pb₃O₄ OKP = 15 %



$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ OKP = 5 %



$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ OKP = 10 %



$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ OKP = 15 %



$\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}/\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2 = 5 \%$



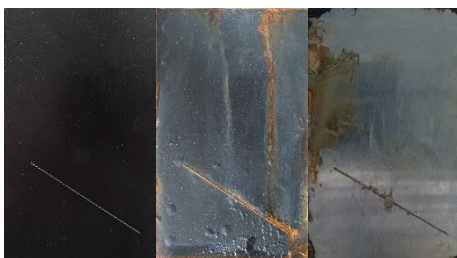
$\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}/\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ OKP = 10 %



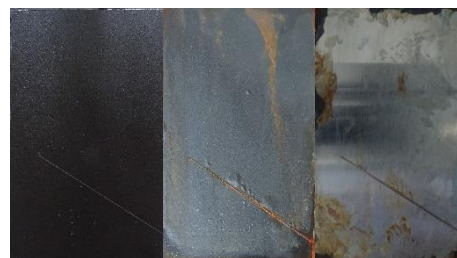
$\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}/\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ OKP = 15 %



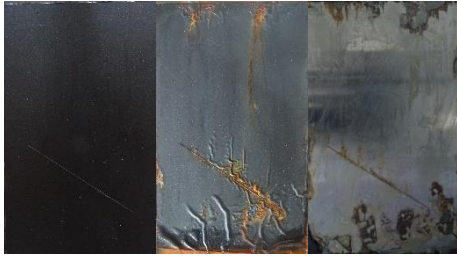
$\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}/\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3\text{S}$ OKP = 5 %



$\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}/\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3\text{S}$ OKP = 10 %



ZnFe₂O₄/PANI/C₇H₈O₃S OKP = 15 %



ZnFe₂O₄/PANI/H₂SO₄ OKP = 5 %



ZnFe₂O₄/PANI/H₂SO₄ OKP = 10 %



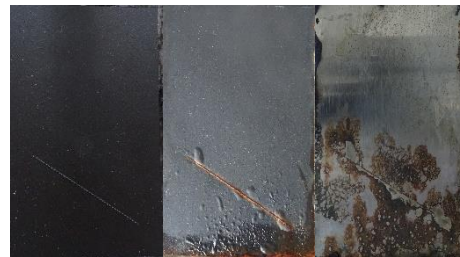
ZnFe₂O₄/PANI/H₂SO₄ OKP = 15 %



ZnFe₂O₄/PANI/H₃PO₄ OKP = 5 %



ZnFe₂O₄/PANI/H₃PO₄ OKP = 10 %



ZnFe₂O₄/PANI/H₃PO₄ OKP = 15 %



ZnFe₂O₄/PANI/HCl OKP = 5 %



ZnFe₂O₄/PANI/HCl OKP = 10 %



ZnFe₂O₄/PANI/HCl OKP = 15 %



9.2 Vzorčky nátěrových filmů se šikmým řezem před expozicí, po expozici 960 hodin v komoře s SO₂ a po stažení

Nepigmentovaný NF



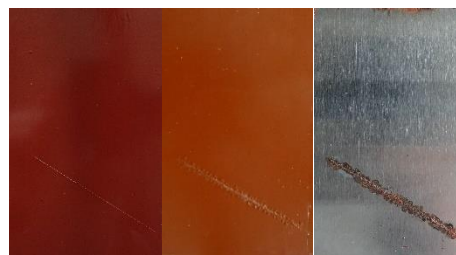
Mg-Al(Si₄O₁₀)



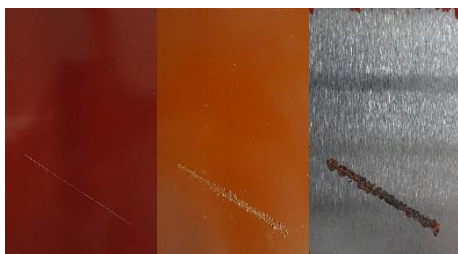
ZnFe₂O₄ OKP = 5 %



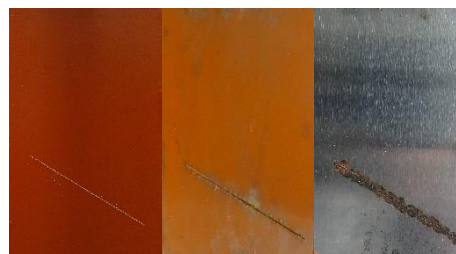
ZnFe₂O₄ OKP = 10 %



ZnFe₂O₄ OKP = 15 %



Pb₃O₄ OKP = 5 %



Pb_3O_4 OKP=10 %



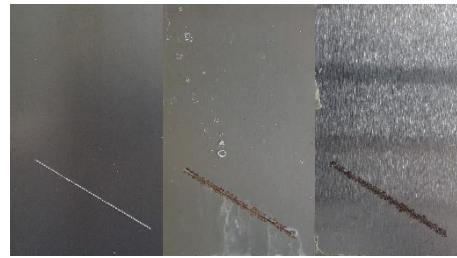
Pb_3O_4 OKP=15 %



$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ OKP = 5 %



$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ OKP = 10 %



$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ OKP = 15 %



$ZnFe_2O_4/PANI/ C_7H_6O_2$ OKP = 5 %



$ZnFe_2O_4/PANI/ C_7H_6O_2$ OKP = 10 %



$ZnFe_2O_4/PANI/ C_7H_6O_2$ OKP = 15 %



ZnFe₂O₄/PANI/C₇H₈O₃S OKP = 5 %



ZnFe₂O₄/PANI/C₇H₈O₃S OKP = 10 %



ZnFe₂O₄/PANI/C₇H₈O₃S OKP = 15 %



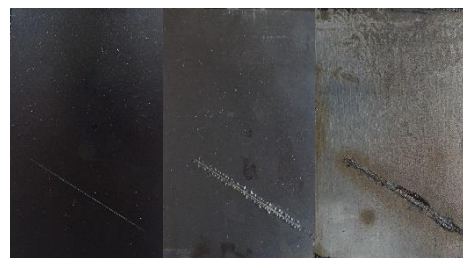
ZnFe₂O₄/PANI/H₂SO₄ OKP = 5 %



ZnFe₂O₄/PANI/H₂SO₄ OKP = 10 %



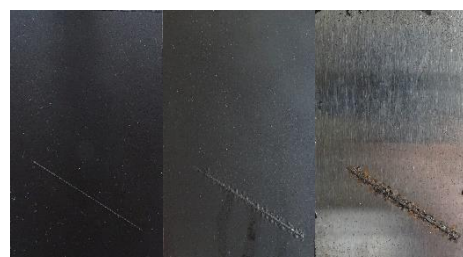
ZnFe₂O₄/PANI/H₂SO₄ OKP = 15 %



ZnFe₂O₄/PANI/H₃PO₄ OKP = 5 %



ZnFe₂O₄/PANI/H₃PO₄ OKP = 10 %



ZnFe₂O₄/PANI/H₃PO₄ OKP = 15 %



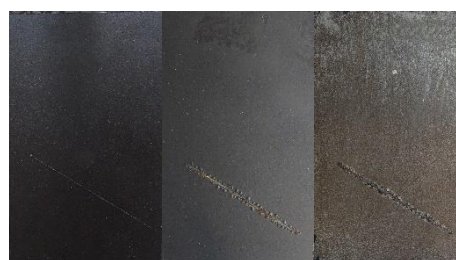
ZnFe₂O₄/PANI/HCl OKP = 5 %



ZnFe₂O₄/PANI/HCl OKP = 10 %



ZnFe₂O₄/PANI/HCl OKP = 15 %



9.3 Vzorky nátěrových filmů s T řezem před expozicí, po expozici 720 hodin v klima komoře a po stažení

Nepigmentovaný NF



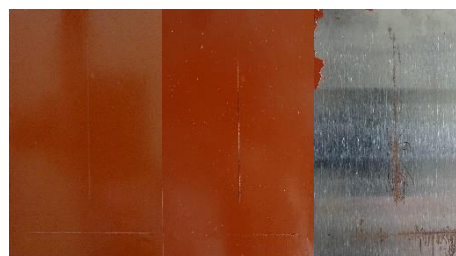
Mg-Al(Si₄O₁₀)



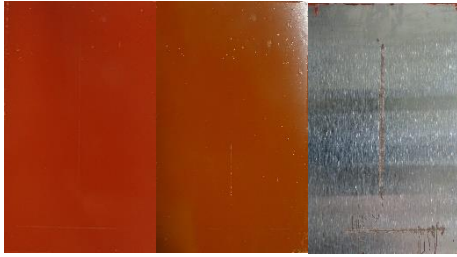
ZnFe₂O₄ OKP = 5 %



ZnFe₂O₄ OKP = 10 %



ZnFe₂O₄ OKP = 15 %



Pb₃O₄ OKP = 5 %



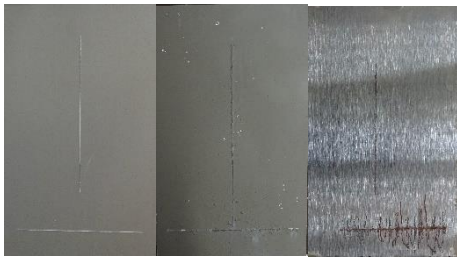
Pb₃O₄ OKP=10 %



Pb₃O₄ OKP=15 %



Zn₃(PO₄)₂·2H₂O OKP = 5 %



Zn₃(PO₄)₂·2H₂O OKP = 10 %



Zn₃(PO₄)₂·2H₂O OKP = 15 %



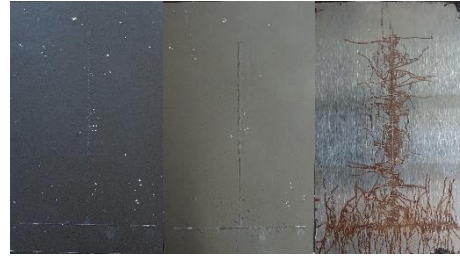
ZnFe₂O₄/PANI/ C₇H₆O₂ OKP = 5 %



ZnFe₂O₄/PANI/ C₇H₆O₂ OKP = 10 %



ZnFe₂O₄/PANI/ C₇H₆O₂ OKP = 15 %



ZnFe₂O₄/PANI/C₇H₈O₃S OKP = 5 %



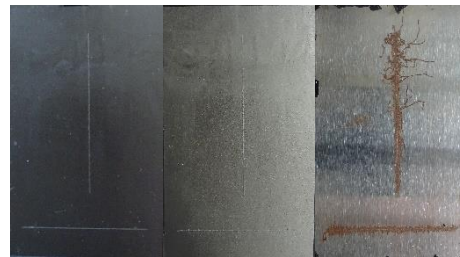
ZnFe₂O₄/PANI/C₇H₈O₃S OKP = 10 %



ZnFe₂O₄/PANI/C₇H₈O₃S OKP = 15 %



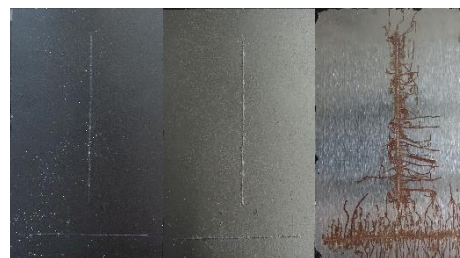
ZnFe₂O₄/PANI/H₂SO₄ OKP = 5 %



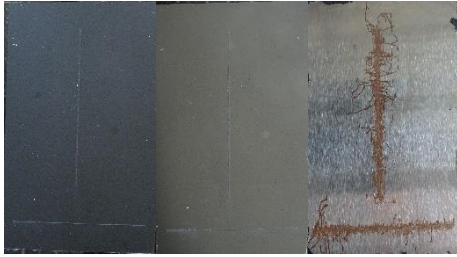
ZnFe₂O₄/PANI/H₂SO₄ OKP = 10 %



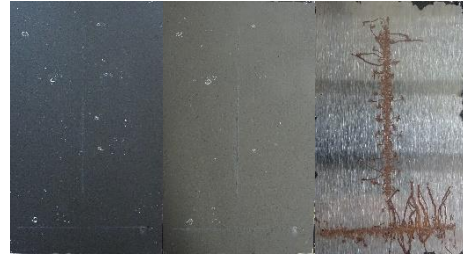
ZnFe₂O₄/PANI/H₂SO₄ OKP = 15 %



ZnFe₂O₄/PANI/H₃PO₄ OKP = 5 %



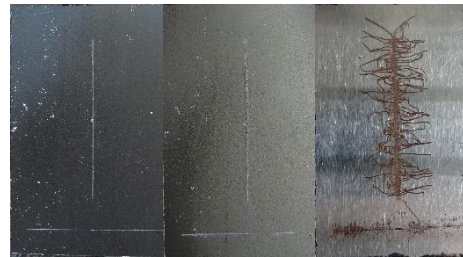
ZnFe₂O₄/PANI/H₃PO₄ OKP = 10 %



ZnFe₂O₄/PANI/H₃PO₄ OKP = 15 %



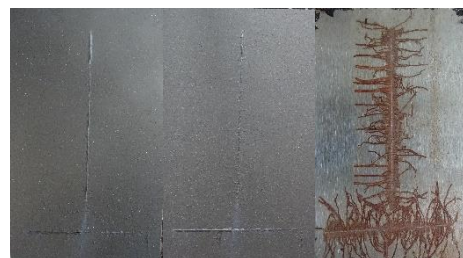
ZnFe₂O₄/PANI/HCl OKP = 5 %



ZnFe₂O₄/PANI/HCl OKP = 10 %



ZnFe₂O₄/PANI/HCl OKP = 15 %



Údaje pro knihovnickou databázi

| | |
|----------------------|--|
| Název práce | Vlastnosti zinkferitu povrchově upraveného solemi polyanilinu v nátěrových hmotách na bázi epoxyesterové pryskyřice |
| Autor práce | Adam Plachý |
| Obor | Povrchová ochrana stavebních a konstrukčních materiálů |
| Rok obhajoby | 2022 |
| Vedoucí práce | Ing. Miroslav Kohl, Ph.D |
| Anotace | <p>Tato bakalářská práce se zabývala studiem a porovnáním korozně-inhibičních vlastností nátěrových filmů na bázi epoxyesterové pryskyřice, kdy v předložených nátěrových filmem byly použity pigmenty minium Pb_3O_4, mastek $Mg-Al(Si_4O_{10})$, fosforečnan zinečnatý $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, zinkferit $ZnFe_2O_4$, a zinkferit $ZnFe_2O_4$ povrchově upravený polyanilinem s různými typy dopantů. Předložené nátěrové filmy byly testovány při hodnotách OKP jednotlivých pigmentů 5, 10 a 15 %. Antikorozní odolnost předložených nátěrových filmů byla studována pomocí simulovaných korozních zkoušek v atmosférách s obsahem solné mlhy a SO_2, dále pomocí elektrochemické techniky lineární polarizace a dále byla také studována odolnost předložených nátěrových filmů vůči nitkové korozi. Cíl práce spočíval ve stanovení antikorozní odolnosti předložených nátěrových filmů a hodnocení vlivu typu dopantu polyanilinové soli na výslednou korozní odolnost předložených nátěrových filmů a porovnání antikorozní odolnosti těchto systémů se systémy obsahujícími komerční antikorozní pigment $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ či antikorozní pigment Pb_3O_4.</p> |
| Klíčová slova | Polyanilin, koroze, antikorozní ochrana, polyanilinová sůl |