

**Univerzita Pardubice**  
**Fakulta chemicko-technologická**

**Zinek v ochranných povlácích pro náročnou protikorozi ochranu  
ocelových konstrukcí**

**Patrik Lenoč**

**Bakalářská práce**

**2014**

**University of Pardubice**  
**Faculty of Chemical-Technology**

**Zinc in protective coatings for demanding corrosion protection of steel  
structures**

**Patrik Lench**

**Bachelor work**

**2014**

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně. Veškerá použitá literatura a informace jsou uvedeny v seznamu literatury. Beru na vědomí, že je práce majetkem Univerzity Pardubice, bez jejíhož souhlasu nesmí být nic z jejího obsahu publikováno.

V Hroubovicích dne 13.5.2014

.....  
Patrik Lench





Rád bych touto cestou poděkoval vedoucímu své bakalářské práce panu Ing. Davidu Veselému, Ph.D. za odborné vedení, ochotu, cenné rady a nemalé úsilí při vypracování bakalářské práce. Dále bych chtěl poděkovat své rodině za podporu při studiu na Univerzitě Pardubice.

## **Souhrn**

Tato bakalářská práce je zaměřena na ochranné povlaky s vysokým obsahem zinku pro antikorozi ochranu ocelových konstrukcí. Je zde diskutován mechanismus působení povlaků s vysokým obsahem zinku. Důraz je kladen zejména na využití zinku v silikátových nátěrových hmotách.

## **Klíčová slova**

elektrochemická koroze, antikorozi pigment, zinek, organický povlak

## **Summary**

This work is focused on protective coatings with a high content of zinc for corrosion protection of steel structures. There is discussed the mechanism of action of coatings with high zinc content. Emphasis is placed on the use of zinc silicate paint.

## **Key words**

electrochemical corrosion, anticorrosive pigment, zinc, organic coating



## Obsah

Úvod .....	11
1 Korozí kovových materiálů.....	12
1.1 Elektrochemický mechanismus .....	13
1.1.1 Dílčí anodická reakce .....	14
1.1.2 Dílčí katodická reakce .....	15
1.2 Atmosférická korozí.....	17
2 Nátěrové hmoty .....	18
3 Antikorozní pigmenty.....	20
3.1 Mechanismus působení antikorozních pigmentů.....	20
3.1.1 Pigmenty s fyzikálně ochranným mechanismem .....	23
3.1.2 Pigmenty s chemickým působením .....	23
3.2 Druhy antikorozních pigmentů .....	25
3.2.1 Organické antikorozní pigmenty .....	25
3.2.2 Anorganické antikorozní pigmenty .....	26
3.2.2.1 Fosforečnanové pigmenty.....	26
3.2.2.2 Molybdenanové pigmenty .....	30
3.2.2.3 Křemičitanové pigmenty .....	31
3.2.2.4 Pigmenty na principu iontoměníčů.....	32
3.2.2.5 Boritanové antikorozní pigmenty .....	33
3.2.2.6 Pigmenty oxidického typu .....	34
3.2.2.7 Kovové elektrochemicky působící „obětní“ pigmenty.....	36
4 Zinek.....	37
4.1 Historie.....	37
4.2 Výskyt.....	38
4.3 Výroba .....	38
4.4 Vlastnosti .....	39

5 Silikátové a ethylsilikátové nátěrové hmoty s obsahem zinku .....	40
6 Závěr .....	45
7 Seznam literatury .....	46

## Úvod

V současné době je kladen mnohem větší důraz na antikorozi ochranu kovů a kovových konstrukcí. Hlavní důvod, proč se chrání kovové materiály, je ten, že postupem času, vlivem prostředí, působením chemických, fyzikálních a fyzikálně chemických vlivů dochází ke korozi. Je žádoucí se na tuto problematiku zaměřit i s ohledem na zhoršující se podmínky znečištěného podnebí vlivem průmyslových a těžařských odvětví, kde se vytvářejí vhodné podmínky pro vznik koroze. Ochrana proti korozi je důležitým celospolečenským problémem a škody způsobené korozi představují velké finanční ztráty. Uvádí se, že na boj s korozi se ve vyspělých zemích vynakládá kolem 4 % hrubého národního produktu.

Z tohoto důvodu se hledají další materiály, které nepodléhají tak rychle korozi, jako jsou například plasty, dřevo apod. Z technického a mechanického hlediska jsou tyto materiály často nevyhovující.

Vzhledem k působení korozního prostředí a degradaci materiálu je snaha najít vhodnou antikorozi ochranu, která nám daný kov ochrání a prodlouží jeho životnost, což je žádoucí z ekonomického hlediska i s ohledem na životní prostředí. [1] Jednou z potenciálních možností je využití nátěrových hmot s vysokým obsahem zinku.

## 1 Koroze kovových materiálů

Definice koroze lze nejlépe popsat jako samovolný nevratný děj, který vlivem chemickým, chemicky-fyzikálním nebo fyzikálním, narušuje strukturu kovu na jeho povrchu a prostupuje dovnitř kovu. Postupně ho znehodnocuje. Příčinnou je heterogenní chemická nebo elektrochemická reakce na povrchu materiálu. [2]

Proto každý kovový materiál podléhá korozi už od svojí výroby. Jejím vlivem se narušují vlastnosti materiálu, především mechanické. V krajních případech to může vést až k úplné degradaci materiálu a úplnému poškození kovové konstrukce. [3]

V přírodě se však také objevují kovy ryzí, které vlivem atmosféry nekorodují. U těchto ryzích kovů se koroze dosáhne, až při zvýšené teplotě nebo jen s pomocí speciálních sloučenin. Neušlechtilé kovy, vyrobené hutními pochody z rud, mají značnou tendenci vrátit se zpět do základní stabilní sloučeniny. [4]

Korozi kovů lze rozdělit do tří základních skupin: elektrochemickou, fyzikální a chemickou korozi. Při chemickém mechanismu koroze, což je např. koroze kovů v plynech, dochází jeho přímou oxidací plynným kyslíkem k tvorbě oxidické vrstvy na povrchu kovu. Tato reakce probíhá při teplotách nad 100°C. Jestliže tato oxidická vrstva vznikla na povrchu železa, pak se jedná o tzv. okuje, které sice chrání povrch železa před atmosférickou korozi, ale fyzikálně-mechanické vlastnosti těchto vrstev jsou velice špatné. Zejména vykazují nízkou přilnavost, poróznost a křehkost. Při fyzikálním mechanismu vzniku koroze nedochází k chemickým reakcím. Jde například o rozpouštění kovu v tavenině jiného kovu nebo o křehnutí kovu vlivem vodíku - tzv. vodíková křehkost. Třetím mechanismem je elektrochemický mechanismus, při kterém dochází ke korozi pomocí elektrochemických reakcí způsobené vznikem elektrochemických článků. [1]

Ne všechny kovy na vzduchu korodují. Některé, jako například zinek, si dokáží vytvořit oxidickou vrstvičku na povrchu kovu, která ho chrání před korozi. Tento ochranný povrch nazýváme pasivace, která omezuje chemickou a elektrochemickou aktivitu a tedy zpomaluje korozní děje. Pasivace je ovlivněna řadou činitelů, kterými jsou například teplota, tlak, mechanické namáhání materiálu, ale i korozní prostředí. [5]

## 1.1 Elektrochemický mechanismus

Mechanismem elektrochemických reakcí korodují kovy nejčastěji v přírodních vodách, v průmyslových atmosférách a v půdě. Vždy se jedná o prostředí obsahující zvýšenou koncentraci vody. Je to ve formě kapalné nebo ve formě vodní páry. Čistá voda je sama o sobě korozním prostředím pouze za zvýšených tlaků a teplot. Korozí však ovlivňují látky, které jsou ve vodě rozpuštěné, jako jsou rozpustné soli  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  nebo plyny  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ . Korozí železných a ocelových materiálů je v průmyslu nejsledovanější korozí, neboť tyto konstrukční materiály patří k nejpoužívanějším. Jejich korozí spočívá v přeměně kovového železa do formy oxidu, resp. hydratovaného oxidu. Tyto zplodiny se nazývají rez. Příčinou rzi je snaha železa oxidovat se v přítomnosti vody a vzdušného kyslíku. Korozí železa je vysvětlována postavením železa v elektrochemické řadě prvků:  $\text{Fe} - \text{Fe}^{2+} = -0,44\text{V}$ . Pro uskutečnění korozí jako elektrochemického procesu je nutná přítomnost kovu, vodiče elektrického proudu, elektrolytu a akceptoru elektronů. [1]

Pokud je korodující látkou železo, funkci kovu a vodiče elektrického proudu plní tento prvek. Elektrolytem je obvykle rozpustná sůl a akceptorem jsou vodíkové kationty nebo rozpuštěný kyslík. Další definice konstatuje všeobecnou skutečnost, že korozí je samovolně probíhající přirozený proces znehodnocování materiálů vlivem okolního prostředí. Samovolně korozí probíhá s podmínkou, že energie původních složek soustavy podléhající korozí je větší, než energie korozních produktů. Nestabilita složek je charakterizována velikostí úbytku Gibsovy energie ( $\Delta G$ ). Hodnota úbytku Gibsovy volné energie je proto kritériem uskutečnitelnosti korozí, která je popsána rovnicí:

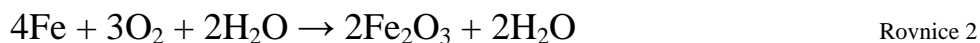
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta$$

Rovnice 1

Pokud není korozí zastavena, je jejím výsledkem úplný rozpad kovu na korozní produkty, které jsou termodynamicky stabilnější. Jsou to sloučeniny, ze kterých byl kov původně získán. Jsou to tedy oxidy, sulfidické soli a uhličitany. K posouzení možnosti vzniku elektrochemické korozí lze vedle změny Gibsovy energie využít i hodnoty rovnovážného elektrodového potenciálu  $E_r = -\Delta G/nF$ . Je-li větší než nula, je elektrochemická reakce uskutečnitelná. [1]

K rozhodování o vzniku korozí a o afinitě kovu k oxidačnímu činidlu lze pro četná prostředí využít i Pourbaixovy diagramy. Pourbaixovy diagramy jsou sestavené na

základě termodynamických rovnovah, možných reakcí v daném systému. Nedávají však jednoznačnou odpověď a jsou tedy spíše pomůckou. Nelze je sestavit pro všechny reálné systémy, neboť je zpravidla k dispozici nedostatek termodynamických dat, údajů o přepětích při reakcích aj. Korozní reakce zahrnují dvě dílčí elektrochemické reakce, které musí nutně probíhat zároveň, aby byla splněna podmínka elektroneutality. Jednou z nich je dílčí anodická reakce, při které dochází k rozpouštění kovu a která je zdrojem elektronů. Druhou reakcí je dílčí katodická reakce, která elektrony spotřebovává a jejímž výsledkem je redukce některé složky korozního prostředí. Tyto dílčí reakce zpravidla probíhají odděleně na různých místech kovového povrchu, čímž dochází ke vzniku lokálních článků, ke spojení elektro negativnějšího a elektro pozitivnějšího místa na povrchu korodujícího systému. V oceli se například nacházejí lokální anodické a katodické plochy v důsledku přítomnosti fází obsahujících například uhlík, karbidy a oxidy. Tyto latentní místní články jsou aktivovány vlhkostí, kyslíkem a elektrolyty přenášejícími elektrický proud a následnými reakcemi probíhajícími mezi anodickými a katodickými oblastmi, obsahujícími karbidy nebo oxidy. [1] Korozi jako celek vyjadřuje chemická reakce:

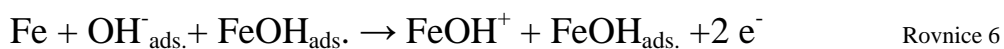
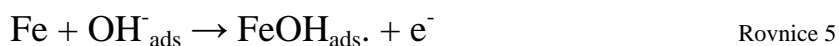


### 1.1.1 Dílčí anodická reakce

Obecně lze dílčí anodickou reakci v ideálním případě popsat rovnicí:



Tato reakce však probíhá vícestupňovým mechanismem především v přítomnosti hydroxylových iontů. Příkladem je výskyt následných reakcí v korozi železa:



Souhrnně lze předchozí rovnice vyjádřit pomocí rovnice:



### 1.1.2 Dílčí katodická reakce

Katodická redukce kyslíku za vzniku hydroxylových aniontů probíhá na katodě a je ovlivněna hodnotou pH. V přibližně neutrálním prostředí dochází k redukci kyslíku, tj. ke kyslíkové depolarizaci. V ideálním případě depolarizace kyslíku probíhá podle následující rovnice:



Jelikož je kyslík jen omezeně rozpustný ve vodě, je rychlost koroze ve vodním prostředí řízena především transportem kyslíku ke katodě. Při atmosférické korozi je vrstva vlhkosti na povrchu kovu pouze minimální. Tím je usnadněn přístup kyslíku. V silně kyselém prostředí, jedná se především o redukci vodíkových iontů, nastává vodíková depolarizace, při které redukce protonů probíhá podle rovnice:

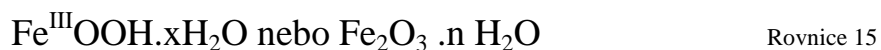
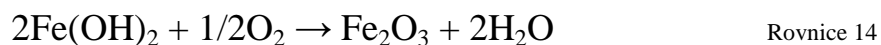
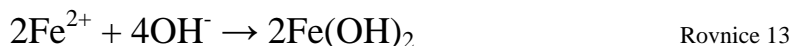
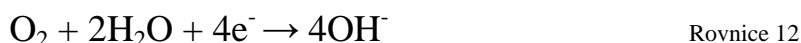


V silně alkalickém prostředí pak probíhá redukce vody za vzniku vodíku, který buď uniká, nebo se rozpouští v kovu.

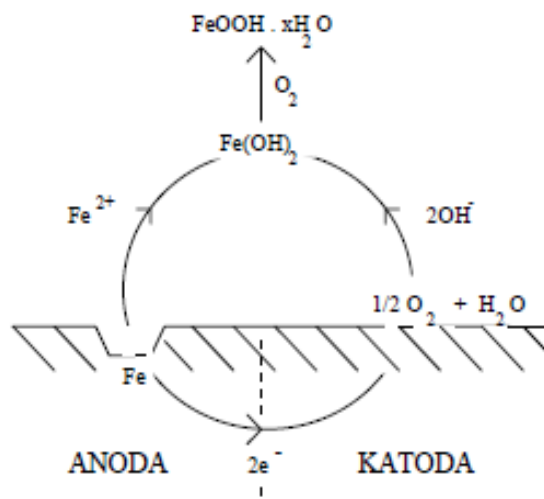


Depolarizační reakce vede vždy k alkalizaci prostředí. Buď vznikají  $\text{OH}^-$  ionty nebo se reakcí spotřebovávají  $\text{H}^+$  ionty. Alkalizace prostředí se ovšem projeví pouze v neutrálním prostředí, kde je růst pH mnohem výraznější než v kyselém nebo alkalickém prostředí. Rozpuštěné kovové ionty dále přecházejí na nerozpustné korozní produkty, které se mohou v případě železa dále oxidovat za vzniku rzi, jejichž obecný vzorec je  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Závěrečná oxidace meziprojektu hydratovaného oxidu železnatého – hydroxidu železnatého na oxid železitý probíhá podle rovnic:



Rez může podporovat další korozi v tom, že ionty  $\text{OH}^-$  vytvořené na katodě vytvářejí místní vysokou alkalitu a způsobí hydrolyzu. Například esterifikovaných pojiv, což vede k oddělení základního nátěru od substrátu (obr. 1). [1]



**Obrázek 1: Schéma mechanismu koroze**

Koroze se může z hlediska výsledného efektu napadení materiálu projevat v následujících formách: jako rovnoměrná koroze probíhající po celém povrchu materiálu, jako důlková koroze nastávající jen na několika málo místech jdoucí do hloubky materiálu, přičemž ostatní povrch zůstává neporušen. Dochází k ní u nerezových ocelí, chromu, hliníku působením chloridových iontů. Interkrystalická koroze, která se vyskytuje na styku mikro krystalů kovového materiálu, kde styčné plochy - rozhraní mívají menší chemickou odolnost, neboť při tepelném zpracování kovu tuhly později a nahromadily se tak v nich nečistoty. Dále může nastat koroze při namáhání. Vznikající v důsledku korozního prostředí na rozhraní mikro krystalků materiálu, jež je mechanicky namáhán. [1]



## 1.2 Atmosférická koroze

Atmosférická koroze je založena na elektrochemickém principu. K významnější korozi dochází pouze ve vlhké atmosféře, kdy na povrchu materiálu musí vzniknout vrstva elektrolytu, která vytváří tloušťku 5–150 $\mu\text{m}$ . Kritická vlhkost dosahuje v neznečištěných atmosférách hodnoty 60-80%. V atmosféře obsahující stopy kyseliny chlorovodíkové je to jen ve 3%. Malá tloušťka vrstvy elektrolytu vede k nadbytku kyslíku na povrchu kovu, což vede ke katodickému ději, který probíhá s kyslíkovou depolarizací a na povrchu vzniká vrstva korozních zplodin.

Vznik elektrolytu je způsoben kritickou vlhkostí, která závisí na složení atmosféry a na znečištění atmosféry tuhými látkami na povrchu kovu, který je různorodý. Povrchy kovů mají určitou drsnost. Nacházejí se zde koncentrační centra a částičky korozních zplodin a prachu.

Velký vliv zde mají atmosférické nečistoty  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{Cl}^-$ , které zvyšují rychlost koroze. Atmosférické nečistoty prudce zvyšují intenzitu koroze, zvyšují vodivost elektrolytu a současně snižují hodnotu kritické vlhkosti.

Atmosféry dle znečištění dělíme do čtyř základních skupin. Prvním typem je velmi lehce agresivní atmosféra. Její vlhkost nepřekračuje rosný bod a leží převážně pod hranicí kritické vlhkosti. Znečištění je v tomto prostředí zanedbatelné. Jde o vnitřní vytápěné nebo klimatizované prostory, obývané místnosti a vytápěné sklady.

Atmosféra s občasným překročením rosného bodu je lehce agresivní. Vlhkost je převážně kolem kritické hodnoty. Zde je také zanedbatelné znečištění. Jedná se o nevytápěné místnosti, nevytápěné sklady a vnější atmosféry pouštních oblastí.

Středně agresivní atmosféra je taková atmosféra, ve které je velmi častá kondenzace vody a srážek. Vlhkost je téměř stále nad kritickou hodnotou a znečištění je zde nepatrné. Můžeme se s ní setkat v lesních, pralesních, horských a venkovních atmosférách vlhkých oblastí.

V těžké korozní atmosféře je vlhkost převážně nad kritickou hodnotou. Patří sem atmosféry s intenzivním znečištěním průmyslovými exhalacemi nebo solemi. Jedná se o velkoměstské atmosféry, průmyslové oblasti a bezprostřední přímoří. [6]

## 2 Nátěrové hmoty

Nátěrové hmoty jsou velmi důležitou součástí ochrany z kovových podkladů vůči koroznímu prostředí. Ochranné povlaky tvoří celosvětově minimálně 85% všech antikoročních ochranných systémů. [12] [14] Skládají se z vhodného pojiva a pigmentu. Kombinaci antikoročních pigmentů a plniv s rozdílným mechanismem účinnosti nemůžeme docílit vzniku vysoce odolných nátěrů. [10]

Nejperspektivnějším řešením antikoroční ochrany je právě využití synergického efektu anorganických antikoročních pigmentů a ostatními složkami organických povlaků. Vývoj a použití nových, stále zdokonalovaných systémů povrchové ochrany dnes ovlivňuje řada činitelů, z nichž nejdůležitější jsou vlivy na životní prostředí a ekonomika povrchových úprav. Organický povlak z tohoto pohledu musí splňovat určité požadavky, kterými jsou fyziologická nezávadnost, nízký nebo žádný obsah organických rozpouštědel, aplikovatelnost nezávislou na okolních vlivech, rychlé aplikační postupy, žádné toxické pigmenty, možnost rychlého zatížení filmu a nízké náklady na údržbu. [13]

Hledisko ekologické se v posledních letech dostává do popředí zájmu nejen výzkumných a vývojových pracovišť, ale i výrobců nátěrových hmot, které je totiž v řadě zemí limitujícím faktorem pro použitelnost jednotlivých materiálů. Pozornost ekologů byla v minulosti obrácena především na těkavé látky obsažené v nátěrových hmotách. Boj proti emisím organických rozpouštědel je možné položit od roku 1966, kdy vyšel v Los Angeles první zákon značně omezující výrobce i zpracovatele nátěrových hmot. Postupně jsou klasické nízko sušivé nátěrové hmoty nahrazovány ekologickými, vodou ředitelnými, práškovými a vysoko sušivými nátěrovými hmotami. Nejedná se pouze o ekologickou problematiku, nýbrž také o ekonomické hledisko, neboť organická rozpouštědla jsou odpařením do ovzduší nenávratně uvolňována. V současné době se stále více obrací pozornost ekologů na nátěrové hmoty jako systém. V popředí zájmu jsou emise formaldehydu, styrenu, polychlorovaných bifenyly a náhrada klasických antikoročních pigmentů na bázi olova a chromanů za netoxické a ekologické pigmenty. Úkolem současné doby je nalezení souvislostí při pigmentaci antikoročními pigmenty ve vodě ředitelných nátěrových hmot. [1]

Antikoroční pigmenty lze definovat z hlediska jejich funkce jako látky, které po přidávání do vhodného pojiva zajistí snížení rychlosti koroze.

Tyto látky propůjčují nátěrovým filmům některé velice důležité vlastnosti z hlediska jejich použitelnosti. Antikorozi pigmenty lze podle mechanismu působení rozdělit na fyzikálně působící pigmenty, u kterých je antikorozi účinnost založena na bariérovém efektu. V tomto případě se jedná především o pigmenty chemicky nereaktivní, které při aplikaci nátěrových hmot na substrát zaujmají pozici souběžnou s podkladem a brání tak přímému pronikání korozního prostředí k podkladovému materiálu. Druhou skupinu antikorozi pigmentů jsou chemicky působící látky. Tyto pigmenty jsou do jisté míry rozpustné a jejich ionty jsou schopny vzájemně působit na ostatní složky nátěrové hmoty za vzniku korozně inhibičních sloučenin. Poslední skupinou jsou elektrochemicky působící antikorozi pigmenty, jejichž působení je založeno na základě elektrochemických reakcí, pomocí kterých dochází k pasivaci podkladového materiálu. [1]

Protikorozi ochrana pomocí organických povlaků je problematika, kterou lze řešit několika způsoby. Bariérovým efektem povlaků o vysokých tloušťkách, použitím bariérových pigmentů, použitím chemicky odolných pojiv, pigmentací ekologickými antikorozi pigmenty, použitím organických inhibitorů koroze a použitím tzv. obětovaných pigmentů.

Použití nátěrové hmoty jako bariéry mezi povrchem kovu a okolním prostředím je nejstarší známý způsob antikorozi ochrany kovů. Nátěrové hmoty tak mají fyzikálním způsobem zabránit pronikání chemikálií, kyslíku a vlhkosti k povrchu kovu. Liší se složením i aplikační tloušťkou filmu.

Antikorozi ochrana je podmíněna nejen typem použitého antikorozi pigmentu, ale také typem polymerního pojiva. Ochranná funkce chemicky odolných pojiv je dána jejich podstatou, tj. degradace polymerního pojiva nastane, jestliže agresivní prostředí difunduje do polymeru a chemickými reakcemi narušuje jeho strukturu. Chemicky odolné pojivo této difúzi odolává a tím zabraňuje kontaktu látek, které způsobují korozi s podkladem. Pigment a pojivo by se měly vhodně kombinovat se zřetelem na reaktivitu, rozpustnost a adsorpční schopnost hydrofilního pigmentu a rovněž na obsah funkčních skupin, například karboxylových, hydrofóbního organického pojiva. [1]

### 3 Antikoroziční pigmenty

Jako antikoroziční pigmenty se označují práškové látky, nejčastěji anorganického charakteru, které po aplikaci do pojiv základních nátěrových hmot vykazují korozně-inhibiční účinky a omezují tak rychlost koroze kovového povrchu chráněného nátěrovým filmem. Antikoroziční pigmenty patří do skupiny speciálních anorganických pigmentů. Z hlediska schopnosti ochrany materiálu proti korozi lze veškeré anorganické pigmenty rozdělit do tří skupin pigmentů. První skupinou jsou inhibiční pigmenty. Charakteristickými sloučeninami jsou: suřík, chroman strontnatý, fosforečnan zinečnatý, zinkový prach. Druhou skupinou jsou neutrální pigmenty obsahující oxid titaničitý atd. Třetí skupinou jsou stimulační pigmenty, kam patří saze a grafit.

Pigmenty inhibiční rychlost koroze zpomalují. Neutrální pigmenty nemají žádný vliv na rychlost koroze. Stimulační pigmenty rychlost koroze značně urychlují. [1]

#### 3.1 Mechanismus působení antikorozičních pigmentů

Antikoroziční pigmenty lze z historického hlediska rozdělit na dvě skupiny. První skupinu tvoří pigmenty velmi účinné, které však z ekologického hlediska nevyhovují. Druhou skupinou jsou pigmenty, které jsou fyziologicky nezávadné, ale méně účinné. Toxické olovnaté pigmenty a pigmenty na bázi šestimocného chromu se dnes nahrazují pigmenty netoxickými.

Antikoroziční pigmenty lze definovat z hlediska jejich funkce inhibitorů koroze jako látky, které po přidání do korozivního prostředí v malé koncentraci snižují rychlost koroze. Tato definice je sice příliš obecná, ale přesněji antikoroziční pigmenty ani definovat nelze, neboť musí být brán zřetel na mechanismus, jakým korozní rychlost ovlivňují. Tyto látky pomáhají předcházet korozi zvyšováním pravděpodobnosti chemické reakce, která může vytvořit ochranný povlak na povrchu kovu nebo jinak narušit chemickou reakci mezi kovem a korozním prostředím. Schopnost propůjčit kovu pasivní povrch se označuje jako pasivace. Pasivace je možná ve dvou formách: jako katodická/anodická a oxidativní. [1]

Antikoroziční pigmenty zpomalují korozní pochody pomocí ochranných pasivačních vrstev. Znamená to zvýšení elektrického odporu nátěrového filmu na povrchu katody, např. tvorbou nerozpustné sraženiny s hydroxylovými ionty pomocí inhibitorů Zn, Mg, Mn na katodě, v kyselých roztocích zvýšením polarizace na základě zvýšení koncentrace kladně nabitých vodíkových iontů na katodě anebo v neutrálních,

kdy se adsorbují na povrch a redukují anodickou aktivitu. Další možností je neutralizace stimulantů koroze, což jsou sírany, chloridy, a kyseliny.

Synergický efekt spočívá ve zlepšení fyzikálně-mechanických vlastností nátěrových filmů, jako je zlepšení pružnosti a přilnavosti, snížení průniku vody a vodných roztoků nebo absorpce UV záření.

Ve většině případů je inhibice dosaženo interakcí nebo reakcí mezi antikoročním pigmentem a povrchem kovu, jejichž výsledkem je tvorba inhibičního povrchového filmu. V jiných případech může být korozní prostředí ovlivněno tak, že se stává méně korozivním. Pak dochází ke snižování koncentrace rozpuštěného kyslíku, k neutralizaci rozpustných kyselých plynů, k regulaci pH pro podporu trvalé pasivace kovového povrchu. Aktivní antikorozní pigmenty inhibují jednu ze dvou elektrochemických parciálních reakcí. [1] Anodický typ inhibitoru zpomaluje průběh anodové reakce, při níž přechází ionty železa z kovové mřížky do roztoku:



Inhibitory pak vytvářejí sami nebo za přispění vzdušného kyslíku na povrchu kovu ochrannou vrstvičku, která je zpravidla oxidického charakteru. Anionty pigmentů, např. olovnatý, fosforečný a chromanový iont mohou vytvářet v okolí anody ochranné vrstvy, které je možné klást na úroveň zušlechťení povrchu a které redukují efekt korozně aktivních elektrolytů. Příkladem jsou chromany, jež mají oxidační účinek a navíc podporují oxidační účinnost prostředí. Anodické inhibitory jsou účinné tehdy, je-li jich v prostředí dostatečné množství, pokud je jich méně, účinek je obrácený a koroze je podporována a má nerovnoměrný charakter. Jejich účinek dále závisí na vlastnostech prostředí, například přítomnost síranových a chloridových iontů snižuje jejich účinnost. [1] Katodický typ inhibitoru ovlivňuje průběh katodové reakce, ke které při korozi dochází:



Efekt v katodických oblastech spočívá v zachycování volných elektronů, které vznikají při rozpouštění kovu. To je reakce, která vede ke zpomalení katodické reakce a tím ke zpomalení anodické. Rozpuštění kovu, může vést až k zastavení procesu anodického rozpouštění kovu, pokud tento redukční pochod probíhá na katodě dostatečně rychle. Jsou méně účinné než anodické, nejsou však citlivé na nevhodné

dávkování. Tyto inhibitory jsou nejčastěji anorganické látky, jež tvoří nerozpustné hydroxidy, např. zinku, hořčíku, vápníku. Tyto hydroxidy se srážejí z kationtů těchto solí v okolí katodických míst, spolu s kationty korodujícího kovu na směsné hydroxidické vrstvy, které pak brzdí katodovou reakci. Podobně působí i vyšší lineární fosforečnany, jejichž velké anionty přispívají k vytváření ochranných vrstev. Ochranné působení organického povlaku je soustředěno na fázovém rozhraní mezi substrátem a základním nátěrem. Voda, která prodifundovala do pojiva, rozpouští rozpustné složky, například organické anionty z pigmentů a transportuje je na povrch kovu, kde reagují a zastavují korozi. Oxidovický film, který je již přítomný na železe, je tímto zesilován a někdy chemicky modifikován. Jakékoliv poškozené oblasti jsou znovu obnovovány za pomoci aktivní látky. Inhibice tvorbou ochranného filmu je nejdůležitějším režimem činnosti běžnějších antikoročních pigmentů. Když bude pigment snižovat chemickými a elektrochemickými vlivy potenciálový rozdíl stávajících lokálních článků tak silně, že mezi katodou a anodou bude téci jen nízký proud, bude příslušný pigment považován za optimální v působení po elektrochemické stránce. Jestliže budou současně zlepšeny také mechanické vlastnosti ochranné vrstvy, je to další výhoda. Stav povrchu kovu, v němž netečou žádné korozní proudy, se nazývá pasivní stav. V případě antikoročních pigmentů je důležité nejen to, jakým mechanismem ovlivňují korozní rychlost. Velmi záleží na snadnosti, s jakou je pigment uvolňován do korozního prostředí. Jestliže je pigment snadno rozpustný, vede tato jeho vlastnost k rychlému vyčerpání a k tvorbě puchýřků osmotickými procesy. Procesy uvolňování pigmentů lze rozdělit do tří skupin a to rozpouštění pigmentů, acidobázické reakce, hydrolýza a výměna iontů.

Hlavní nevýhodou rozpouštění spočívá v omezené ochranné životnosti nátěrových filmů. Funkce vysoce rozpustných pigmentů spočívá v hydrolýze nebo v reakcích s kyselými složkami systému. Tento proces je pomalejší než rozpouštění, ačkoliv hydrolýze napomáhají  $\text{OH}^-$  ionty, které vznikají reakcí na katodě. Ideálním pigmentem by byl ten, jehož rychlost uvolňování by byla zcela ovlivněna vlastnostmi prostředí. Rozpustnost je ovlivněna teplotou. Hydrolýza a acidobázické reakce jsou korozním prostředím ovlivněny jen částečně, především obsahem kyselých látek a produkcí  $\text{OH}^-$  iontů na katodě. Pigmenty, které nejlépe reagují na vlivy prostředí, patří do skupiny iontoměníčů, neboť schopnost vodného systému podporovat korozi závisí na pH, koncentraci promotorů koroze  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  a celkové koncentraci těchto iontů. V dalším přiblížení lze antikoroční pigmenty rozdělit na dále popsané tři typy pigmentů. [1]

### 3.1.1 Pigmenty s fyzikálně ochranným mechanismem

Bariérové pigmenty jsou chemicky nereaktivní částice označované často jako inaktivní nebo pasivní. Příkladem těchto pigmentů může být železitá slída nebo skleněné šupinky. Destičkovité částice těchto pigmentů zaujímají v nátěrovém filmu pozici souběžnou s povrchem substrátu a brání tak vodě a kyslíku v přímé cestě k podkladu. Tyto lamelární pigmenty proto působí mechanismem založeným na prodlužování dráhy difúzního prostředí pronikajícího filmem z jeho povrchu k podkladu. Jejich přítomnost v organickém povlaku zlepšuje adhezi a řadu dalších fyzikálně-mechanických vlastností, například tažnost, pevnost v protažení atd. Další kladný efekt spočívá v odrazu UV záření, čímž je do určité míry chráněno organické pojivo vrchní nátěrové hmoty. [16]

### 3.1.2 Pigmenty s chemickým působením

Antikorozi pigmenty působící na chemickém principu jsou do určité míry rozpustné. Obsahují rozpustné složky a mohou udržovat v povlakové vrstvě konstantní hodnotu pH. Jsou označovány jako aktivní a jejich působení závisí na reakcích v oblasti mezifázového rozhraní tj. mezi pigmentem a kovovým podkladem, mezi pigmentem a ionty penetrujícími do organického povlaku, mezi pigmentem a pojivem, případně reagují s ionty dalších složek nátěrového filmu. Přitom může docházet k oxidačně-redukčním reakcím spojeným se vznikem nových sloučenin, jež působí inhibičně. Například oxid-hydroxid nebo oxidy obsahující kationty pigmentů. Kolísání pH v nátěrovém filmu je zabráněno tvorbou kovových mýdel, případně neutralizací kyselých produktů koroze. Příkladem tohoto typu pigmentů je suřík.

Zpravidla mají antikorozi pigmenty současně několik typů uvedených inhibičních účinků, takže protikorozi působení jednoho pigmentu v pojivu se skládá z komplexu mechanismů. Pro optimální účinek celého antikorozi systému je ovšem podmínkou vhodná kombinace pigmentu s pojivem. Tak má například smysl používat antikorozi pigment tvořící kovová mýdla jen tam, kde je pojivo schopno reakcemi tvořit tato mýdla. Možné je rovněž využít synergického účinku dvou, popřípadě více pigmentů, a to podle náročnosti protikorozi ochrany. Obdobně značný význam má i dodržení optimální koncentrace, která může být pro různé pigmenty velmi rozdílná, například zinečnatá sůl kyseliny nitroisofthalové versus zinkový prach.

Pigmenty, jejichž antikorozi působení je založeno na chemickém a elektrochemickém principu se rozlišují dále na pigmenty, které jsou bazické: suřík,

olovičitan divápenatý, boritanové pigmenty. Pigmenty rozpustné do určité míry jako jsou chromanové pigmenty, fosforečnany a kovové pigmenty např. práškový zinek, práškové olovo, práškový hořčík. Na základě mechanismu působení mohou být antikorozi pigmenty přiřazeny k následujícím šesti skupinám.

Pigmenty, které působí v katodických a anodických oblastech korozních článků na povrchu kovů jsou prakticky nerozpustné a vyžadují vysoký podíl pigmentu v pojivu. Tyto pigmenty, reakcí s filmotvornou látkou nátěrové hmoty, poskytují produkty působící jako inhibitory koroze např. suřík a ferity.

Pigmenty, které působí v katodických a anodických oblastech, uvolňují do roztoku pasivující ionty. Patří sem chromanové pigmenty.

Pigmenty s chemickým působením a komplexotvornými vlastnostmi, které váží opouštějící ionty železa při korozi povrch kovu na anodických místech korozních článků do formy koordinačních sloučenin. Dalšími reakcemi se vzdušným kyslíkem pak vytvářejí film, jež blokuje činnost anodických míst korozních článků, např. fosforečnany a molybdenany.

Pigmenty s bazickým charakterem a vylučováním  $\text{OH}^-$  iontů, které zvyšují koncentraci hydroxylových iontů ve vodě a ty difundují směrem k povrchu chráněného kovu, například oxid zinečnatý.

Kovové práškové pigmenty nebo destičkové kovové pigmenty, v potenciálové řadě stojící negativněji než  $\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}$ , poskytují primárně katodickou ochranu.

Organické látky s inhibičně působícími skupinami, které účinkují jako inhibitory koroze, a používají se většinou k posílení účinnosti antikorozi pigmentů (tab. 1). [1]

**Tabulka 1: Tradiční antikorozi pigmenty**

<b>pigmenty s obsahem olova</b>	<b>Chromany</b>	<b>netoxické pigmenty</b>
Suřík	chroman strontnatý	fosforečnan zinečnatý
olovičitan divápenatý	tetraoxychroman zinečnatý	metaborát barnatý
suboxid olova	zinková žluť	fosfokřemičitan zinečnatý



Toxické olovnaté pigmenty a pigmenty na bázi šestimocného chromu se dnes nahrazují pigmenty, které jsou uvedeny v další tabulce (tab. 2).

**Tabulka 2: Dnes nepoužívanější antikorozi pigmenty**

<b>fosforečnany a jejich modifikace</b>	<b>křemičitany a jejich modifikace</b>
fosforečnan zinečnatý	borokřemičitan vápenatý
fosforečnan zinečnato-hlinitý	fosfokřemičitan vápeno - barnatý
modifikovany trifosforečnan hlinitý	<b>boritany a jejich modifikace</b>
<b>kovové práškové pigmenty</b>	borofosforečnan vápenatý
práškový zinek	metaboritam vápenatý
práškový hliník	<b>oxidy kovů</b>
<b>křemičitany a jejich modifikace</b>	oxid zinečnatý
borokřemičitan vápenatý	Ferity
fosfokřemičitan vápeno - barnatý	<b>molybdenany a jejich modifikace</b>
<b>Bariérové pigmenty</b>	molybdenan zinečnatý
železitá slída	molybdenan zinečnato - vápenatý
skleněné vločky	fosfo - molybdenan zinečnatý

## 3.2 Druhy antikorozi pigmentů

### 3.2.1 Organické antikorozi pigmenty

Na rozdíl od organických inhibitorů koroze, jako je azealát hořečnatý, sloučeniny s aktivní skupinou obsahující dusík, síru, nebo kyslík. Pomocí níž se sorbují na povrchu, jsou organické antikorozi pigmenty jen málo rozpustné organické látky nebo kovové soli organických kyselin a jsou užívány v pojivech navíc k anorganickým pigmentům pro posílení jejich funkce zejména v počáteční fázi korozi působení a pro vytvoření synergického účinku. Byly původně vyvinuty s cílem nahradit toxické antikorozi

pigmenty na bázi chromanů a olova. Jedná se například o následující typy organických pigmentů: zinečnatá sůl nitroisofthalové kyseliny, zink-merkaptobenzthiazol, zásaditá zinečnatá sůl N-benzosulfonylanthranilové kyseliny a (2-benzothiazolylythio) jantarová kyselina.

Tyto látky jsou netoxické, působí elektrochemicky obdobně jako chromanové pigmenty. Doporučené koncentrace jsou 0,5-2 %, nejlépe v kombinaci s fosforečnanem zinečnatým. Dobré antikorozi vlastnosti vykazují v pojivech na bázi alkydové pryskyřice, alkyd-melaminové pryskyřici a chlor-kaučuku. Ve vodou ředitelných disperzích závisí výsledné vlastnosti na formulaci nátěrové hmoty. [1]

### **3.2.2 Anorganické antikorozi pigmenty**

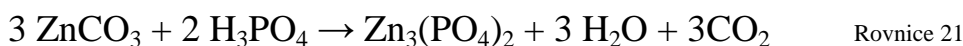
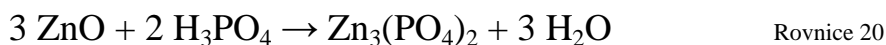
#### **3.2.2.1 Fosforečnanové pigmenty**

Fosforečnany jsou dnes nejpoužívanějšími typy antikorozi pigmentů, které získaly statut nejnámějších “netoxických“ antikorozi pigmentů. Lze je rozdělit na jednoduché fosforečnany, na modifikované a na multifázové fosforečnany. Nejvýznamnějším z této skupiny antikorozi pigmentů je fosforečnan zinečnatý, fosforečnan hlinitý, trifosforečnan hlinitý, fosforečnan chromitý, fosforečnan barnatý a četné modifikované fosforečnany. Reakce fosforečnanových pigmentů v pojivech a na povrchu kovů byly v minulosti studovány řadou autorů, kteří vytvořili teorii tvorby zásaditých komplexů na povrchu chráněného kovu. Tyto ochranné komplexy vznikají z fosforečných pigmentů, obsahujících krystalovou vodu, reakcí s dalšími anorganickými ionty nebo s karboxylovými skupinami pojiva.

#### **Fosforečnan zinečnatý**

Z pigmentů na bázi jednoduchých fosforečnanů má v současné době největší význam pro antikorozi působení nátěrových hmot fosforečnan zinečnatý. Tento pigment má bílou barvu hodnota pH vodného výluhu je 7,5. Jeho rozpustnost ve vodě je 0,01%. Příprava tohoto pigmentu je založena na srážení zinečnatých solí v kyselině fosforečné nebo srážení zinečnatých solí a rozpustných fosforečnanů, popřípadě reakcí vodné suspenze oxidu nebo uhličitanu zinečnatého s kyselinou fosforečnou. Získaný

produkt má složení  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , kde  $x=2-4$ . Schéma výroby na tomto principu níže uvedené rovnice, spolu s následným sušením na konečný produkt, kterým je dihydrát.



Nemodifikované fosforečnany zinečnaté o tomto složení s různým obsahem krystalové vody jsou zahrnovány do 1. generace zinkfosforečných pigmentů, které jsou historicky nejstarší. V některých literaturách je uváděn  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  jako méně antikorozně účinný pigment ve vztahu k  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Vysvětlení bylo nalezeno v tom, že většina průmyslově vyráběných pigmentů nejsou čisté látky, ale obsahují vedle sebe dihydrát i tetrahydrát, popř. i ZnO a další látky. Fosforečnan zinečnatý jako antikorozní pigment je velmi citlivý na přítomnost iontů, které stimulují korozní pochody. [1]

Jedná se především o rozpustné chloridy a sírany. Inhibiční efekt fosforečnanu zinečnatého, ale i ostatních fosforečných pigmentů, je založen na působení vlhkosti, díky níž dochází k pomalé, postupné hydrolyze fosforečnanu, přičemž vznikají hydroxid zinečnatý a sekundární fosforečné ionty, které mají schopnost vytvářet ochranné vrstvy především v anodické oblasti koroze. Omezená rozpustnost fosforečnanu je nezbytnou podmínkou pro optimální ochranný efekt. Všechny ostatní sloučeniny s afinitou k vodě mají negativní vliv na ochranný efekt nátěru. Rozpustnost hydroxidu zinečnatého vznikajícího reakcí rozpustných zinečnatých iontů s hydroxylovými ionty snižuje účinnost mechanismu inhibice.

Pro antikorozní účinky fosforečnanu zinečnatého je velice důležitá právě krystalová voda, pomocí které pigment vytváří komplexní heterokyseliny, které reakcí s hydroxylovými nebo karboxylovými skupinami pojiva a povrchem kovu, tj. Fe, tvoří nerozpustné inhibiční komplexy. Inhibice koroze kovů fosforečnanem zinečnatým, ale i ostatními fosforečnými pigmenty, je založena na působení vlhkosti, přičemž hydrolyzou vznikají fosforečné ionty, které mají schopnost vytvářet ochranné vrstvy především v anodické oblasti koroze. Ochranná vrstva, kterou vytváří fosforečnan zinečnatý chemickými reakcemi, je tvořena zásaditým fosforečnanem železitým ve formě



negativně, zejména gelováním směsi při dispergaci. Při zmýdelňování kyselých složek pojiv fosforečnanem zinečnatým dochází teoreticky k uvolňování malých množství kyseliny fosforečné a ta vylepšuje ochranné vlastnosti nátěru. V oblastech kolem neutrálního pH fosforečnany působí hůře, protože jsou málo rozpustné. Naopak jejich chování dosahují nebo překračují účinnost chromátů, pokud je srovnáváme v prostředí průmyslové atmosféry s kyselým deštěm.

Je to dáno tím, že fosforečnany při nižších hodnotách pH mají větší rozpustnost. Obecně lze očekávat aktivní inhibici korozních procesů, pokud má díky difúzi nutné množství fosforečnanových iontů šanci dosáhnout kovového povrchu a zasahovat do elektrochemických procesů na povrchu, především při kyselém pH. V neutrálním prostředí převládá bariérový účinek. Rozpustné složky pigmentu do velké míry ovlivňují tvorbu ochranné vrstvy na ocelovém podkladu a tím mění antikoroziční účinnost pigmentu. Účinek rozpustných složek pigmentu závisí na typu pojiva, ve kterém je pigment dispergován. Fosforečnany zinečnaté jsou stejně jako všechny anodické inhibitory účinné pouze nad určitou kritickou hodnotou koncentrace. Pod touto kritickou koncentrací inhibitoru nedochází k významnému snížení rychlosti koroze chráněného kovu. [1]

Zahřátím  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  nad teplotu  $110^\circ C$ , ztratí tento fosforečnan zinečnatý dvě molekuly vody. Další dvě molekuly vody jsou v  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  pevně vázány. Zahřátím  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  nad teplotu  $600^\circ C$  ztratí zbývající dvě molekuly vody. Fosforečnan zinečnatý  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  obsažený v nátěrech přechází postupně při relativní vlhkosti vzduchu vyšší než 85% na fosforečnan zinečnatý  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ . Antikoroziční účinek závisí také na distribuci velikosti částic pigmentu. Pro zlepšení antikorozičního působení se snižuje velikost částic mikronizací. Mikrokrystalická povaha pevných složek v nátěru totiž zvyšuje ochranný efekt. Účinnost antikorozičních nátěrových hmot na bázi fosforečnanu zinečnatého zvyšuje kombinace tohoto pigmentu s oxidem zinečnatým. Účinná koncentrace fosforečnanu zinečnatého, ve vodou ředitelných nátěrech, je 5-10%, v rozpouštědlových průmyslových nátěrových hmotách je to 5-15% a při dalších aplikacích 10-30%. Výhodou fosforečnanu zinečnatého je jeho netoxičnost a ekologická nezávadnost.

Lze konstatovat, že pigmenty na bázi fosforečnanů jsou účinnými inhibitory koroze v nátěrech. Lze vyvodit některé obecné následující poznatky.  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  je účinnější než  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ . Při inhibiční reakci orthofosforečnanu zinečnatého dochází k reakci s pojivem za vzniku inhibičního komplexu. Zinečnatý kation se

zúčastňuje inhibiční reakce. Vysoce rozpustné antikorozi pigmenty mají negativní vliv na tvorbu osmotických puchýřků v nátěrovém filmu. Nejúčinnější jsou pigmenty na bázi orthofosforečnanů modifikované organickým inhibitorem koroze. [1]

### **Fosforečnan chromitý**

Výroba tohoto antikorozi pigmentu  $\text{CrPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  je založena na reakci chromitých solí s fosforečnany alkalických kovů. Díky své velice nízké rozpustnosti ve vodě je málo účinný v počátečních fázích koroze, ovšem je vynikajícím dlouhodobě působícím inhibitorem. Téměř vždy je nutná jeho kombinace s jiným typem antikorozi pigmentu. Jeho praktické využívání je zanedbatelné. [5]

### **Fosforečnan modifikovaný vápníkem**

Z fosforečnanů modifikovaných vápníkem se jako nejvhodnější pro antikorozi využití jeví hydrogenfosforečnan vápenatý, protože dihydrogenfosforečnan je příliš rozpustný, což by mělo nežádoucí vliv na puchýřkování nátěrů. Fosforečnan vápenatý je nepatrně rozpustný v téměř neutrálních vodných výluzích nátěrových filmů, což neposkytuje záruku dostatečné koncentrace iontů vápníku v hmotě nátěru. Inhibiční účinek vápenatých mýdel je asi šestkrát vyšší než zinečnatých mýdel. Tato skutečnost vyvolává potřebu věnovat pozornost vápenatým sloučeninám jako potenciálním antikorozi pigmentům. Výhody fosforečnanů vápníku spočívají v jejich ekologické nezávadnosti a v relativně nízké ceně surovin pro jejich přípravu, což je dáno i velkým rozšířením těchto sloučenin v zemské kůře. [1]

#### **3.2.2.2 Molybdenanové pigmenty**

Antikorozi pigmenty na bázi molybdenanů patří do skupiny ekologických a netoxických pigmentů. Vyznačují se vysokou bělostí, vysokou antikorozi účinností, netoxicitou a nastavované typy i příznivou cenou. Připravují se srážením molybdenanu amonného pomocí rozpustných solí zinku, vápníku a stroncia. Molybdenanový anion je účinným inhibitorem koroze. Jeho účinnost se projevuje především při pH nižším než 7. Molybdenanový anion také na rozdíl od chromanového aniontu není citlivý na přítomnost  $\text{Cl}^-$  a  $\text{SO}_4^{2-}$ . Inhibiční účinek molybdenanového aniontu lze vysvětlit mechanismem konkurenční absorpce. Koroduje-li ocel v roztocích, které obsahují chloridy a sírany, pak se molybdenanový anion přednostně absorbuje na jejím povrchu a vytvoří komplexní látku s  $\text{Fe}^{2+}$ . Tento komplex však není inhibitorem koroze. Teprve

kyslíkem oxidovaný  $\text{Fe}^{2+}$ - komplex přejde na nerozpustný  $\text{Fe}^{3+}$ - komplex, který je účinným inhibitorem. Prakticky využitelnými molybdenanovými pigmenty jsou molybdenan zinečnatý pro rozpouštědlové systémy, dále molybdenan vápenato zinečnatý pro vodou ředitelné systémy, bazický sodnozinečnatý molybdenan a bazický vápenato zinečnatý fosfomolybdenan. [1]

### 3.2.2.3 Křemičitanové pigmenty

#### Borokřemičitanové a fosfokřemičitanové pigmenty

Křemičitanové pigmenty působí jako inhibitory v oblasti anodické a katodické pasivace, jejich účinnost je ovlivněna jejich rozpustností a hodnotami pH vodného výluhu. Ve vhodných pojivech mohou vytvářet reakcemi s kyselými skupinami inhibičně působící zinečnatá, barnatá, strontnatá a vápenatá mýdla. Podle typu druhého aniontu se rozlišují borokřemičité a fosfokřemičité pigmenty.

Borokřemičitanové pigmenty obsahují obvykle vápenaté nebo zinečnaté ionty ve struktuře oxidu křemičitého a oxidu boritého. Jejich složení lze zjednodušeně vyjádřit vzorcem  $x(\text{Ca}, \text{Zn}) \cdot y\text{SiO}_4 \cdot z\text{BO}_3$ . Vodný výluh z hlediska pH je alkalický ( $\text{pH} \approx 10$ ). Fosfokřemičitanové antikorozi pigmenty jsou složeny z nestechiometrických fosfokřemičitanů, které obsahují jako kationty vápník, zinek, baryum a stroncium. Lze je popsat vzorcem:  $x(\text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Zn}) \cdot y\text{SiO}_4 \cdot z\text{P}_2\text{O}_5$ . Hodnoty pH vodných výluhů jsou nižší než u borosilikátů a pohybují se kolem  $\text{pH} = 7 - 8,5$ . Borokřemičitanové pigmenty jsou obecně rozpustnější než fosfokřemičitanové. Mají vyšší hodnotu pH vodného výluhu a nižší měrnou hmotnost. Jako náhrada za chroman zinečnatý a strontnatý byly vyvinuty právě fosfokřemičitanové kovů alkalických zemin. Mají nízkou rozpustnost, reagují neutrálně nebo téměř neutrálně a jsou snášitelné se širokou paletou pojiv pro nátěrové hmoty. Jejich účinnost se však v různých pojivových systémech může značně lišit. Působí jako katodické i anodické inhibitory. S kyselými složkami pojiv vytvářejí jejich soli mýdla, pomocí kterých je pak tvořena pasivační vrstva. V dostupném obchodním sortimentu je možno vytipovat 4 skupiny pigmentů. [1]

Fosfokřemičitan vápenato barnatý je doporučován k použití pro epoxidové rozpouštědlové i vysoko suštinové nátěrové hmoty. Doporučovaná úroveň pigmentace je kolem 10-15% pro vysoko suštinové systémy. Pigment lze použít také jako účinný prostředek proti usazování nátěrových hmot s vysokým obsahem zinku. Fosfokřemičitan vápenato barnatý s nižší absorpcí oleje, než první typ, je doporučován

k použití pro vodou ředitelné systémy. Doporučená úroveň pigmentace je kolem 5-10%. Fosfokřemičitan vápenato strontnatý je doporučován do vodouředitelných akrylátových nátěrových hmot. Jeho předností je, že neobsahuje baryum, ale nevýhodou je vysoká spotřeba oleje. Ve formulacích s fosforečnanem zinečnatým vykazuje synergické antikoroziční účinky. Fosfokřemičitan zinečnato vápenato strontnatý se považuje za nejúčinnější a univerzální fosfokřemičitý pigment. Jeho koroziční účinnost je v různých pojivových systémech téměř stejná. Malá velikost částic a nízké olejové číslo umožňují jeho aplikace pro nátěry o nízkých tloušťkách.

Výsledky korozičních testů těchto pigmentů jsou v řadě případů lepší než při použití fosforečnanu zinečnatého. Většina fosfokřemičitanů i borokřemičitanů vykazuje výrazný synergický účinek s fosforečnanem zinečnatým i oxidem zinečnatým. Nespornou výhodou je netoxicity a ekologická nezávadnost s výjimkou těch, které obsahují baryum. [1]

#### **3.2.2.4 Pigmenty na principu iontoměníčů**

Tyto pigmenty lze označit jako nepravé jádrové pigmenty, jejichž nosičem je nejčastěji amorfní gel kyseliny křemičité nebo zeolit. Účinnou složkou pigmentu jsou vápenaté ionty v množství 5-6%, které jsou vázány ve struktuře nosiče. Mechanismus jejich antikorozičního působení spočívá ve výměně iontů. Agresivní kyselé látky obsažené v ovzduší, které difundují organickým povlakem, ke kovovému povrchu jsou tímto pigmentem neutralizovány za uvolňování  $\text{Ca}^{2+}$  iontů:  $2\text{H}^+ + \text{Ca}^{2+}$ . Uvolněné vápenaté ionty příznivě působí na stabilitu chráněného kovu, vytvářejí ochranný film na zoxidovaném povrchu. Účinnost iontoměníčových pigmentů je kromě obsahu vápníku dána také porózitou nosičů a hodnotou pH vodného výluhu. Optimální jsou částice pigmentu mající průměr pórů 6nm a povrch  $60 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Antikoroziční účinnost iontoměníčových pigmentů je poměrně vysoká díky hodnotám pH vodného výluhu, které se pohybují kolem 9. Nevhodné použití je v kombinaci s některými organickými pojivy, které nejsou stabilní při tak vysokém pH. Rovněž nelze použít tyto pigmenty pro pojiva vytvrzovaná kyselinami. Kromě difundujících kyselých látek z ovzduší také neutralizují kyselé složky pojiva za tvorby vápenatých mýdel, která jsou rovněž inhibitory koroze. Tvorbou těchto mýdel dochází i k zvýšení adheze filmu k podkladovému kovu. [1]



### 3.2.2.5 Boritanové antikorozi pigmenty

Zástupci této skupiny antikorozi pigmentů jsou boritan barnatý (barium metaborát)  $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a borofosforečnan zinečnatý  $\text{ZnO} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot y\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Oba typy pigmentů se vyznačují hodnotou vodného výluhu  $\text{pH}=8-10$ . Z hlediska antikorozi jsou neúčinnější v počáteční fázi korozi ochrany. Boritanový iont neutralizuje kyselé látky pronikající nátěrovým filmem, ale zároveň působí jako anodický inhibitor. Neutralizuje také rozkladné kyselé produkty vznikající při tvorbě filmu. Hydratovaný boritan barnatý  $\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  se vyrábí reakcí roztoků sulfidu barnatého a  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . Další úprava produktu spočívá v modifikaci  $\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  pomocí křemičitanu sodného, čímž se sníží hydroskopičnost, spékavost a rozpustnost. Z hlediska toxikologického jsou boritany zařazeny mezi pigmenty s relativně nízkou toxicitou. Nízká toxicita boritanu barnatého (barium metaborátu) je dána umělým snížením jeho rozpustnosti, povlečením částice slabou vrstvičkou oxidu křemičitého. Otevřenou otázkou ovšem zůstává ekologický aspekt. Metaboritany barnaté jsou různě modifikovány, např. pomocí oxidu zinečnatého a vápenatého. Vyrábějí se i boritany bez obsahu toxických kovů jako je např. metaboritan vápenatý.

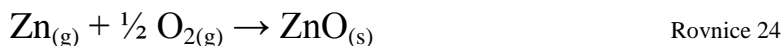
Méně rozšířený je boritan zinečnatý, který se používá jako náhrada oxidu antimonitého. Působí současně jako retardér hoření a je možné jej využít pro vytvoření synergického efektu s boritanem barnatým nebo s fosforečnanem zinečnatým. Pigmenty na základě boritanu barnatého slouží vlastně jako víceúčelová složka nátěrových hmot, neboť chrání vodou ředitelné nátěrové hmoty při skladování a zajišťují u nátěrů ochranu proti bakteriím a plísním, ochranu proti korozi kovového obalu a odolnost proti křídování. Působení metaboritanu barnatého spočívá v tom, že tato látka je vynikající pufr. Ve vodou ředitelných, nátěrových hmotách udržuje alkalické prostředí, které není vhodné pro optimální růst mikroorganismů. Navíc jak  $\text{Ba}^{2+}$ , tak i  $\text{B}_2\text{O}_4^{2-}$  jsou účinnými inhibitory enzymů. Proto je boritan vápenatý vhodný jako ochrana proti poklesu viskozity disperzních pojiv s celulózovými zahušřovadly. Jeho antikorozi účinnost lze vysvětlit jeho alkalickou reakcí, kdy neutralizuje produkty rozkladu a pasivační funkcí  $\text{B}_2\text{O}_4^{2-}$ , což je obdobný efekt jako u chromanů. [1]

### 3.2.2.6 Pigmenty oxidického typu

#### Oxid zinečnatý

Oxid zinečnatý má určité antikoroziční vlastnosti, které spočívají především v jeho schopnosti reagovat s kyselými látkami difundujícími povlakem. Význam tohoto pigmentu poklesl s rozvojem především disperzních vodou ředitelných nátěrových hmot. Uvádí se, že vodná disperze většiny polymerů v kombinaci se ZnO se již krátce po přípravě sráží, čímž dochází k nechtěné předčasné koagulaci polymeru. Podle četných praktických zkušeností k tomuto jevu nedochází. Mnoho typů komerčně dodávaných antikorozičních pigmentů obsahuje právě ne vždy zanedbatelné množství oxidu zinečnatého pro snížení kyselosti a měrné vodivosti výluhu. Mikronizované typy oxidu zinečnatého jsou rovněž nabízeny výrobcí pigmentů jako inhibitory koroze. Renesancí tohoto pigmentu je rovněž jeho kombinace v množství kolem 5 hm% s jinými antikorozičními pigmenty pro rozpouštědlové organické povlaky. Synergický efekt vykazuje s fosforečnanem zinečnatým, molybdenanovými pigmenty i pigmenty na bázi iontoměníčů. Výroba tohoto pigmentu existuje ve dvou variantách a to jako přímý a nepřímý způsob.[1]

Prvním typem je tzv. nepřímý francouzský proces, který se vyvíjel od roku 1840 pro použití v nátěrových hmotách. Tato metoda je založena na odpařování kovového zinku v grafitovém tavícím kelímku, okysličení zinkových par a následným transportem do chladících trub za vzniku oxidu zinečnatého s velikostí zhruba 0,1 $\mu$ m. Tato metoda je nejrozšířenější a nejrychlejší metodou pro výrobu oxidu zinečnatého, avšak takto vzniklý ZnO se nedá použít pro všechny aplikace. Kvalita je závislá na použitém prekursoru. Čistota u vzniklého ZnO se pohybuje přes 99%. Jeho použití se nejvíce uplatňuje v gumárenském průmyslu.



Druhým typem je tzv. přímý americký proces. Při této metodě se vychází ze sloučenin zinku nebo zinkové rudy a jejím zahříváním se zdrojem uhlíku, který je obsažen například v antracitu. Vznikají páry zinku, které se okyslíčí a vznikne oxid zinečnatý. Čistota vzniklého oxidu nepřesahuje 99%, kdy nejčastěji se čistota pohybuje

okolo 98,5%. Produkty této výroby se nejvíce využívají v keramickém a barvířském průmyslu. [15]



### Směsné oxidy kovů, ferity

Jedná se o pigmenty tzv. spinelového typu. Spinely zahrnují velkou skupinu směsných oxidů obecného empirického vzorce  $\text{AB}_2\text{O}_4$  s krystalovou strukturou odvozenou od minerálu spinelu  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . U ferospinelů, tj. feritů se spinelovou strukturou, se nejčastěji vyskytuje kombinace dvojmocných a trojmocných kationtů. Zpravidla je lze potom popsat vzorcem  $x\text{MaOb.y Fe}_2\text{O}_3$ , kde M je zastoupen například Mg, Zn; v nejjednodušším případě kdy  $x=y=1$ ,  $a=b=1$ , se vzorec zjednoduší na  $\text{MO.Fe}_2\text{O}_3$ , což lze přepsat do jednoduchého tvaru  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ . Jejich výhodou je, že tvoří téměř neomezenou škálu tuhých roztoků, kde M je vápník, zinek, hořčík aj. Spinely se vyznačují vysokým bodem tání, vysokou tvrdostí a barevnou stálostí. Mají velkou krycí schopnost a pro svou vysoce stabilní strukturou se dobře uplatňují v keramických glazurách jako barevné pigmenty. Ferity pro nátěrové hmoty se připravují kalcinací oxidů, uhličitánů nebo hydroxidů příslušných kovových, nejčastěji dvojmocných prvků s oxidem železitým. Předpokladem pro dobré zreagování je dokonalá homogenizace směsi výchozích látek. Kalcináty jsou promývány vodou. Následuje úprava velikosti částic na optimální velikost částic, nejlépe mokřím mletím. Spinely se aplikují v případech, kdy je zapotřebí tepelně stabilní, netoxický inertní pigment, jako jsou kosmetika, plasty, nátěrové hmoty a keramické hmoty. Jako antikorozi pigmenty využívají výhody vysokoteplotních pigmentů. Tyto pigmenty lze bez problémů aplikovat do celé řady nátěrových hmot, jak rozpouštědlových, tak vodou ředitelných. Tepelná odolnost nad  $1000^\circ\text{C}$  je předurčuje k použití ve speciálních nátěrových hmotách určených pro ochranu při korozi za vysokých teplot. V nátěrovém filmu jsou hydrolyzovány vodou za vzniku hydroxidů hořečnatých, vápenatých a zinečnatých, které brání korozi vysokou hodnotou pH výluhu na rozhraní kovový substrát nátěrový film při pH 9-10. Reakcemi s kyselými skupinami pojiva vznikají inhibičně působící mýdla alkalických kovů, která zlepšují bariérové vlastnosti nátěrového filmu.

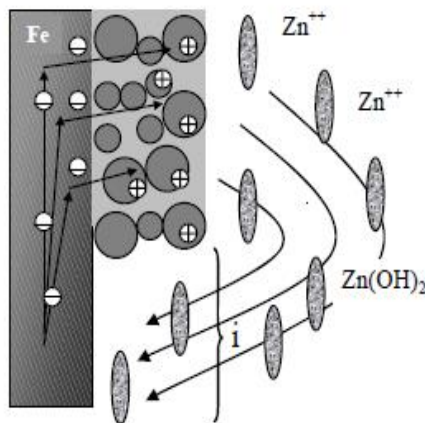
Difundující korozivně působící chloridové a síranové ionty jsou inaktivovány jejich neutralizací.

Příklady antikorozně působících feritů:  $\text{ZnO.Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO.Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO.Fe}_2\text{O}_3$  a řada pigmentů s různým poměrem Zn a Mg. [1]

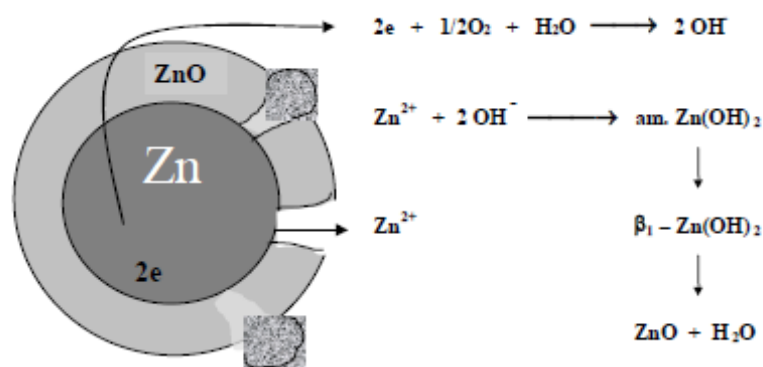
### 3.2.2.7 Kovové elektrochemicky působící „obětní“ pigmenty

Praktický význam ochrany kovů před korozí elektrochemickým mechanismem je zúžen na použití částic kovového práškového zinku. Povlaky obsahující částice práškového zinku v tomto případě v množství těsně při hodnotě KOKP zabezpečují svou ochrannou funkci elektrochemickou reakcí v katodické oblasti. Vysoká koncentrace pigmentu je nutná pro zajištění elektrické vodivosti jednak mezi sousedními částicemi, jednak mezi částicemi pigmentu a chráněným kovovým podkladem. Je zřejmé, že takto vzniklý povlak je velice porézní, s vysokou schopností pohlcovat pronikající roztoky. První fází ochrany je tedy čistě elektrochemická reakce. Jestliže takto porézní povlak bude vystaven působení vody a kyslíku, které snadno porézním filmem penetrují k podkladu, dojde k chemickým reakcím za vzniku hydroxidu zinečnatého a dále oxidu zinečnatého (obr. 2). Tyto reakční produkty jsou následně vysráženy v pórech filmu, které postupně utěsní. Tento film pak velice dobře chrání bariérovým mechanismem. Jedná se ovšem o aktivní ochranu, neboť při jakémkoli mechanickém poškození filmu se obnovuje funkce elektrochemické katodické ochrany. Rovněž  $\text{ZnO}$  i  $\text{Zn(OH)}_2$  mají určité antikorozní vlastnosti.

Na dalším obrázku (obr. 3) jsou znázorněny oba mechanismy a reakční produkty probíhající paralelně na povrchu částice zinkového pigmentu. [1]



Obrázek 3: Schéma katodické ochrany zinkem pigmentovaného ochranného povlaku [1]



Obrázek 4: Reakční produkty vznikající na povrchu pigmentované částice zinku [1]

Vlastnosti nátěrových filmů pigmentovaných sférickým zinkovým prachem lze zlepšit kombinací s nekovovými pigmenty. Ze studovaných systémů se nejvýrazněji projeví kombinace sférického zinkového prachu se zinkovou žlutí. V posledních letech je snaha vytlačit chromany do pozadí kvůli jejich toxikologickým vlastnostem. Jednou z možností jak snížit toxicitu chromanových nátěrů by tedy mohla být právě částečná náhrada obsahu chromanů v nátěrech zinkovým prachem. [6]

Zinkem pigmentovaných nátěrem se původně z hlediska morfologie částic využíval spíše sférický tj. kulovitý zinkový prach. Stále častěji se ale do prostředí dostává zinkový prach lamelární, který má ve srovnání se sférickým zinkem celou řadu výhod. Působí v nátěrech jako výztuž a zlepšuje tak mechanické vlastnosti. Má nižší tendenci usazování než zinek sférický v neposlední řadě díky tomu, že pojme více pojiva, umožní snížení objemové koncentrace pigmentu (OKP) v nátěru, což je důležité z hlediska ekonomického. Náhrada sférického zinkového prachu lamelární je tedy jednou z možností zlepšení vlastností nátěrových filmů. Jinou z možností by mohla být náhrada, části zinkového prachu nekovovými pigmenty. [6]

## 4 Zinek

### 4.1 Historie

Zinek byl objeven před 1500 př. n. l. v Číně a Indii. Odvození tohoto slova není zcela jasné, předpokládá se, že slovo zinek je spojeno s mužským germánským jménem Zinke, což v překladu znamená zub nebo hřeben. Druhou možností je slovo odvozeno z perského slova seng, což v překladu znamená kámen. Georgius Agricola (1494-1555)

ve své knize popisuje naleziště suroviny ve východních alpách, kde tento materiál místní nazývali zinek.

Statistické údaje o světové produkci zinku byly k dispozici již od roku 1871. V této době byla celková produkce 121 000 tun ročně. Z nichž 58 000 tun bylo vyrobeno v Německu a 45 000 tun Belgie. [8]

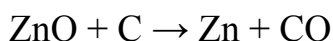
## 4.2 Výskyt

V zemské kůře se zinek průměrně vyskytuje v koncentraci 65g/t (0,0065%). Zinek je 24. prvek v hojnosti na zemi. Zinek patří mezi prvky chalkofilní a v redukční atmosféře, která převládá při tuhnutí zemské kůry, se vyloučil v sulfidové fázi a jeho nejdůležitější sloučeniny jsou tedy sulfidy. Vlivem povětrnostních podmínek docházelo později k jeho srážení a k jeho srážení ve formě uhličitanů, křemičitanů nebo fosforečnanů. [17]

Hlavní rudy zinku jsou sfalerit  $ZnS$  a uhličitan zinečnatý  $ZnCO_3$  tzv. kalamín. Velké naleziště těchto rud jsou v Kanadě, USA a Austrálii. Méně významné rudy jsou hemimorfit  $Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$  a franklinit  $(Zn,Fe)O \cdot Fe_2O_3$ . [8]

## 4.3 Výroba

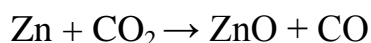
Výroba zinku, který pochází z 90% ze sulfidických rud, začíná obvykle koncentrací rudy sedimentačními nebo flotačními technikami a pražením získaného koncentrátu na oxid.  $SO_2$  je uvolňován jako vedlejší produkt k výrobě kyseliny sírové.  $ZnO$  se dále zpracovává elektrolyticky nebo tavením s koksem. Při elektrolytickém způsobu zpracování se surový  $ZnO$  louží zředěnou  $H_2SO_4$ .  $Zn_5O_4$  se elektrolyzuje a kov čistoty 99,95% se vylučuje hliníkové katodě. Redukci  $ZnO$  koksem probíhá podle rovnice [8]:



Rovnice 29

Pro tento způsob bylo využíváno řady různých postupů. Starší technologie používaly soustavy horizontálních retort s vnějším ohřevem a pracovaly vsádkovým způsobem. Později byly nahrazeny kontinuálně pracujícími vertikálními retortami, někdy s elektrickým vyhříváním. Žádný z těchto procesů nemá termickou účinnost vysoké pece, ve které spalováním paliva pro zahřívání probíhá ve stejném prostoru jako redukce oxidu. Problém při výrobě zinku je v tom, že redukce  $ZnO$  uhlíkem pod

teplotou varu Zn neprobíhá a při následném ochlazení par může docházet v přítomnosti spalných produktů ke zpětné oxidaci kovu [8]:



Rovnice 30

Zásadní přelom ve výrobě zinku byl učiněn v padesátých letech společností Imperial Smelting Co. v Brystolu, která vyvinula vysokou pec překonávající tyto obtíže. Zinkové páry opouštějící vrchol pece jsou tak rychle ochlazovány a rozpouštěny zkráplěným olovem, že zpětná oxidace je minimální. Zinek se pak odděluje jako kapalina téměř 99% čistoty a je dále rafinován vakuovou destilací na čistotu 99,99%. Výhoda vysoké pece je také v tom, že složení vsádky není rozhodující a lze použít směsné zinečnato-olovnaté rudy, kdy ZnS a PbS se obvykle nacházejí společně pro současné získávání zinku i olova.

Zinek má široké použití. Nejdůležitější jsou antikorozi povlaky, na které se spotřebuje 35-40% produkce. Zinkové povlaky lze získat různými metodami: ponořením do roztaveného zinku tzv. zinkování ponorem, elektrolytickým nanášením, nástřikem kapalným kovem na otryskaný povrch, dále ponořením malých předmětů do zinkového prachu, který je zahříván na teplotu blízkou k bodu tání a nátěrovou hmotou obsahující zinkový prach. Kromě mosazi, ve které se nachází Cu + 20-50% Zn, je zinek převážnou složkou rychle narůstajícího množství speciálních slitin pro odlévání do kokil. Zinkové plechy se používají pro pokrývání střech a velká množství zinku se spotřebovávají ve výrobě suchých článků, z nichž nejběžnější typ používá kombinaci C/Zn. [8]

#### 4.4 Vlastnosti

Koroze zinku je závislá na pH. Zinek je stabilní při hodnotě vodného výluhu pH 5-12,5. V elektrochemické řadě je zinek negativnější než železo. Z toho vyplývá použití zinku jako obětované anody. Důležité použití zinku je ochrana před korozi, založená na tvorbě ochranného pasivačního povlaku zásaditého uhličitanu zinečnatého reakcí s atmosférou. V ochranných antikorozi povlacích působí elektrochemickým mechanismem, který poté přechází v bariérový. [8]

## 5 Silikátové a ethylsilikátové nátěrové hmoty s obsahem zinku

Zinkové částice se mohou používat pouze do pojiv, které dostatečně odolávají alkáliím. Typickým příkladem jsou ethylsilikátová a silikátová pojiva. Zinksilikátové nátěry patří do skupiny nátěrů či povlaků s anorganickým pojivem na bázi gelu kyseliny křemičité. Současně se však řadí i mezi nátěry s vysokým obsahem kovového zinku v netěkavé složce 80-95%hm. Další možností je aplikace do organických pojiv např. na bázi epoxydů, epoxyesterů, polyuretanů a chlorkaučuků. Ve svých užitných vlastnostech, nárocích na aplikační zařízení i požadavcích na přípravu povrchu pod nátěr vykazují výrazná specifika, mnohdy značně odlišná od antikoročních nátěrů na výlučně organické bázi. Svými užitnými vlastnostmi mají často blíže ke kovovým zinkovým povlakům, tj. methalyzace, žárové zinkování, než k organickým nátěrům. Podobně jako organické zinkové nátěry jsou určeny k dlouhodobé protikoroční ochraně ocelových konstrukcí v silně agresivních atmosférách i jiných prostředích v doporučených nominálních tloušťkách obvykle 50-80  $\mu\text{m}$ , ať už jako samostatné ochranné vrstvy, nebo jako základní vrstvy v kombinaci s vrchními organickými nátěry.

Další použití jsou tzv. dílenské základy aplikované v relativně tenkých vrstvách 10-20  $\mu\text{m}$  na čerstvě otryskaných ocelových profilech k jejich ochraně v průběhu dopravy, skladování a montáže po dobu zpravidla max. jeden rok. V uvedených tloušťkách umožňují zinksilikátové nátěry svařování a řezání ocelových dílů plamenem bez podstatného snížení jakosti svarů a výrazného ohrožení hygieny prostředí. [7] [18]

Podle použitého silikátového pojiva prodělaly zinksilikátové nátěrové hmoty historický určitý vývoj. Vše začalo v Austrálii již ve 40. letech minulého století, kdy byly poprvé použity vodou ředitelné formulace na bázi sodných vodních skel. Vytvrzované nejprve pouze tepelně zahřátím natřených dílů na 90-150°C k ochraně vnější plochy cca 400 km dlouhého nadzemního ocelového potrubí na vodu o průměru 50-80 cm (potrubí Morgan-Wyalla), přičemž ještě po třiceti letech provozu byl zinksilikátový nátěr shledán se zachovanou ochrannou funkcí a prokorodovaný bodově v rozsahu pouze do jednoho procenta celkové natřené plochy a to pouze v místech se sníženou tloušťkou povlaku na 25-30  $\mu\text{m}$ , ačkoliv potrubí vedlo i v oblastech se zvýšenou agresivitou atmosféry, tj. přímořské podnebí. [9] Později bylo tepelné vytvrzování s technologických důvodů nahrazeno dodatečným chemickým vytvrzováním a tyto zinksilikátové nátěry se v omezené míře dosud používají např. k protikoroční ochraně vnitřků tanků a na skladování ropných produktů. Další vývoj



směřoval k samovolně vytvrzovaným vodou ředitelným zinksilikátovým nátěrům na bázi draselných a zejména lithných vodních skel. Největšího rozšíření však zatím doznaly rozpouštědlové zinksilikátové nátěrové na bázi ethylesteru kyseliny křemičité, které byly uvedeny na trh v 60. a 70. letech minulého století v USA. [18]

U všech typů zinksilikátových nátěrů funguje jako pojivo gel kyseliny křemičité, jehož zdrojem jsou podle toho, zda se jedná o vodou ředitelné, či rozpouštědlové nátěrové hmoty alkalická vodní skla sodná, draselná či lithná, nebo ethylester kyseliny křemičité neboli ethylsilikát a jako antikoroziní pigment zinkový prach. Celkový proces vytvrzování zinksilikátových nátěrů všech typů zahrnuje jednak zasychání, tj. odpaření rozpouštědel, na něž u samostatně vytvrzitelných typů navazuje vytvrzování chemickým působením atmosféry s obsahem vlhkosti a kyselých reagujících složek jako je oxid uhličitý, znečištění, a u typů s dodatečným vytvrzováním působením tzv. urychlovačů vytvrzení, tj. kyselých reagujících chemických činidel, která se aplikují v kapalném stavu na zaschlý nátěr.

Stádium zasychání je relativně krátké a trvá podle formulace zinksilikátových nátěrů a aplikační teploty od několika minut, je požadováno především u dílenských základních zinksilikátových nátěrů aplikovaných v tenkých vrstvách ihned po tryskání ocelových profilů, do max. několika hodin. Po této době je zinksilikátový nátěr zaschlý na dotek a s natřenými konstrukčními díly je možno šetrně manipulovat. Nátěry však ještě nemají požadované mechanické vlastnosti a k úplnému vytvrzení dojde až působením některých složek atmosféry jako je vlhkost nebo oxid uhličitý, nebo urychlovačů vytvrzení, tento proces je však podstatně delší a může trvat několik dnů až týdnů. Skutečný průběh vytvrzování, v podstatě přeměna vodních skel či esterů kyseliny křemičité na kompaktní gel, je však značně složitější a zahrnuje řadu dílčích chemicko-fyzikálních pochodů, ve kterých se kromě teploty, atmosférické vlhkosti a oxidu uhličitého dále příznivě uplatní znečištění atmosféry dalšími kyselými složkami i aerosoli solí v přímoří. Dále se předpokládá, že se do gelu kyseliny křemičité chemicky váže i značná část kovového zinku a v adhezní mezivrstvě zinksilikátových nátěrů, tj. na ocelový podklad i železo za vzniku zinečnatosilikátových, popř. i železnatosilikátových struktur.

Po úplném vytvrzení musí být zinksilikátový nátěr zcela odolný proti působení vody, organickým rozpouštědlům a mít vyhovující mechanické vlastnosti, tj. odolnost proti úderu, abrazi a přilnavost k podkladu. [6]

Současně používané typy nátěrových hmot můžeme rozdělit podle toho, zda jsou zinksilikátové nátěrové hmoty formulovány na vodní nebo rozpouštědlové bázi, podle počtu odděleně balených a dodávaných složek a podle způsobu vytvrzování lze současně nabízený sortiment komerčně dostupných zinksilikátových nátěrových hmot rozdělit do následujících čtyř skupin.

Prvním typem jsou vodou ředitelné dvousložkové systémy s dodatečným vytvrzením. Fungují na bázi vodních skel sodných či draselných. Chemické působení urychlovačů je nutné po dobu minimálně 24 hod při standardní teplotě 20°C, až do přijatelného stupně vytvrzení.

Druhým typem jsou vodou ředitelné dvousložkové systémy se samo vytvrzující účinkem kyselých složek atmosféry, jako je CO<sub>2</sub>, popř. znečištění. Fungují na bázi vodních skel draselných či lithných. Vytvrzování probíhá relativně pomalu a to řádově dny až týdny. Po tuto dobu nátěr vykazuje značnou alkalitu, tj. hodnota pH vodného výluhu větší než 11. Tento typ je citlivý na působení atmosférických srážek. Jediný prudší déšť, v případě ještě nevytvrzeného nátěru, může způsobit jeho úplné narušení.

Dalším typem jsou rozpouštědlové dvousložkové samo vytvrzující systémy. K vytvrzování dochází účinkem především atmosférické vlhkosti. Pojiva jsou založena na bázi kyselého předhydrolyzovaného ethylsilikátu, k vytvrzení je požadována min. relativní vlhkost atmosféry 65%, ve vysloveně suchých atmosférách se vytvrzování doporučuje urychlit postřikem nátěru vodou.

Posledním typem jsou rozpouštědlové jednosložkové samo vytvrzující systémy. Vytvrzování je zaručeno účinkem atmosférické vlhkosti jako u předchozího typu, pojivo je zásaditě katalyzovaný ethylsilikát.

Z uvedeného přehledu vyplývá, že pouze poslední uvedený typ je jednosložkový a ostatní jsou dvousložkové, tj. kapalná složka nátěrové hmoty neboli pojivo a prášková či prstovitá složka s obsahem zinkového prachu, musí být od výrobce dodávány a zkladovány kvůli vzájemné chemické reaktivitě odděleně a teprve relativně krátkou dobu před aplikací smíchány obě složky dohromady. Doba zpracovatelnosti nátěrové hmoty po smíchání obou složek je požadována min. 4 hodiny obvykle však bývá 8 hodin při 20°C. U rozpouštědlových zinksilikátových nátěrových hmot se doba zpracovatelnosti snižuje s rostoucí relativní vlhkostí atmosféry a teplotou. U vodou ředitelných pak klesá pouze s teplotou a na relativní vlhkosti prakticky nezávisí.

Dvousložkové formulace zinksilikátové nátěrové hmoty mohou při jejich přípravě na stavbě, kde obvykle nebývá možnost přesného dávkování jednotlivých složek,

působit určité komplikace. Při aplikaci jednosložkových zinksilikátových nátěrových hmot na bázi zásaditě katalyzovaného ethyl silikátu se sice vyloučí možné chyby způsobené nepřesným mísením obou složek dvousložkové zinksilikátové nátěrové hmoty, ale na druhé straně určitým nedostatkem může někdy být jejich pomalejší vytvrzování. [6]

Obecně lze konstatovat, že pro posouzení ochranné funkce zinksilikátové nátěrové hmoty je rozhodující obsah kovového zinku v netěkavém podílu nátěrové hmoty. S jeho rostoucím obsahem se ochranná funkce nátěru zvyšuje. Protože však při značném plnění zinkem se zhoršují fyzikálně-mechanické i aplikační vlastnosti nátěru, je třeba respektovat určitý kompromis a obvykle se doporučují hodnoty 80-90% hm. obsahu kovového zinku v netěkavém podílu nátěrové hmoty.

V první fázi vykazují zinksilikátové nátěrové hmoty podobně jako kovové zinkové povlaky, elektrochemický (katodický) mechanismus protikorozní ochrany založený na tom, že v příslušném korozním prostředí je elektrodový potenciál kovového zinku o 0,3-0,4V negativnější než potenciál chráněného podkladu-železa. Např. v mořské vodě je elektrodový potenciál zinku -1,04V a železa cca -0,6V, oproti standardní kalomelové elektrodě. Během relativně krátké doby, řádově několik týdnů až měsíců, však potenciálový rozdíl elektrochemického článku Zn-Fe postupně klesá a začíná se prosazovat bariérový ochranný mechanismus, který se stává po zbytek technického života zinksilikátové nátěru dominantní a ve kterém se příznivě uplatňují nerozpustné korozní produkty zinku, které postupně utěsní póry v pojivovém silikátovém gelu. Současně se zlepšují i fyzikálně-mechanické vlastnosti jako je tvrdost, odolnost proti abrazi, a přilnavost podkladu. Vizuálně se tyto změny projeví ztmavnutím povlaku a získáním kovového lesku. Někdy je ještě dále zmiňován tzv. filtrační či neutralizační mechanismus ochrany zinkovými nátěry, který lze charakterizovat jako doplňující k bariérové funkci v období, kdy se tato bariéra teprve vytváří a spočívá v odfiltrování či zachycení vody, kyslíku a korozních stimulátorů reakcí s volným kovovým zinkem. [6]

Dalo by se u zinksilikátové nátěrové hmoty očekávat, že schopnost vytvořit účinnou bariéru se stoupajícím obsahem kovového zinku v netěkavém podílu se bude spíše snižovat, podobně jako je tomu obecně u organických povlaků a dokonce i organických zinkových nátěrů nad kritickou objemovou koncentrací pigmentu tzv. KOZP pro organické zinkové nátěry je  $KOKP_{Zn}$  uváděna 58%. [19] Praxe však ukazuje, že opak je pravdou. Bariérová ochrana se zvyšuje s rostoucím obsahem zinku a

dosahuje maxima při jeho obsahu 80-90%hm. Vysvětlení je zřejmě v tom, že při vysokém obsahu zinku v nátěru se zvyšuje povrch zinkové anody, tím i větší množství korozních produktů k utěsnění pórů je k dispozici a současně i větší množství vody, kyslíku a korozních stimulatorů. Tyto korozní produkty lze reakcí s povrchem zinkových částic zachytit a odfiltrovat. Interpretací výsledků získaných pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie při expozici zinksilikátové nátěrové hmoty o tloušťce 50-60 $\mu$ m v roztocích NaCl se dospělo k závěru, že bariérová ochrana funguje nejlépe při obsahu kovového zinku 80-90%hm. Při obsahu 70% je výrazně nižší a při obsahu 50% je zcela neúčinná. Proto také technické předpisy a standardy pro specifikaci zinkových nátěrových hmot ve směs uvádějí vysoký obsah kovového zinku či zinkového prachu v jejich netěkavém podílu.

Často se v souvislosti se zinkovými nátěry obecně mluví o tzv. kontaktních nátěrech, což vyjadřuje to, že předpokladem jejich katodické ochranné funkce je nanesení na kovově čistou otryskanou ocel. Praxe však ukazuje, že k vytvoření ochranné bariéry není u zinksilikátového nátěru stádium elektrochemické ochrany dokonce ani nezbytné. S úspěchem byly pokusně aplikovány na souvisle zaokujovanou ocel s neporušenými okujemi a exponovány po dobu několika let v přímoří.

Vlastní chemická odolnost zinksilikátového nátěru je vysoká v prostředí o hodnotě pH 5,5-10. Mimo tato rozmezí pH je nutno kombinovat s vrchními chemicky odolnými organickými nátěry s nezmýdelnitými pojivy na bázi epoxidu, epoxidechtu, polyuretanu, chlorkaučuku, akrylátu, silikonu a silikonakrylátu. Kombinace s vrchními nátěry se však doporučuje i v některých chemicky neutrálních prostředích, např. pro ochranu ocelových konstrukcí exponovaných v trvalém ponoru ve vodách. [6]

Na druhé straně je však při používání zinksilikátového nátěru, na rozdíl od organických nátěrů nezbytné respektovat určité požadavky těchto povlaků.

Pro zvýšení tolerance rozpouštědlových zinksilikátových nátěrů vůči nadměrným tloušťkám při nanášení a snížení požadavků na jakost tryskání pod nátěry lze zlepšit jejich vlastnosti přidávkem vhodných organických pryskyřic množství do 5% a v tomto případě se jedná o organicky modifikované zinksilikátové nátěry. [6]

## 6 Závěr

Předložená bakalářská práce se zabývá možnostmi protikoroziční ochrany kovových ocelových materiálů pomocí nátěrových hmot. Důraz je kladen na funkci antikorozičních pigmentů, zejména práškového kovového zinku. Kovový zinek je kov méně ušlechtilý, než chráněný ocelový podklad, a proto jeho ochranná účinnost v první fázi spočívá v elektrochemickém mechanismu tzv. obětované anody. Koroziční produkty zinku postupně utěsňují póry v nátěrovém filmu a vytváří bariéru vůči korozičnímu prostředí.

Dále se zde projevují antikoroziční vlastnosti oxidu a hydroxidu zinečnatého, tj. neutralizační mechanismus. Jelikož prostředí nátěrové hmoty je alkalické, je nutné aplikovat zinek pouze do chemicky odolných pojiv. Nejpoužívanějším pojivem jsou silikáty a ethylsilikáty, které jsou souhrnně nazývány zinksilikátovými nátěrovými filmy.

Pohled na využití zinksilikátového nátěru v protikoroziční ochraně ocelových konstrukcí je již od samého počátku jejich vzniku rozporný. Někteří je oceňují pro jejich ochranné vlastnosti stěží dosažitelné jinými typy povlaků při srovnatelné tloušťce, jiní je naopak odmítají pro jejich náročnější aplikace a specifické požadavky. Je nezbytné je kvalifikovaně používat tam, kde skutečně je jejich použití oprávněné a důsledně dodržovat a kontrolovat požadované znaky jakosti při jejich aplikaci.

V korozičních zkouškách bylo potvrzeno, že na rozdíl od organických povlaků nedochází u zinksilikátového nátěru v okolí zkušebního vrypu, tj. poškození povlaku ke vzniku katodických puchýřů a pod korodování, vzhledem k tomuto zjištění se dá říci, že vlastnosti zinku z něho dělají jeden z nepostradatelných článků při antikoroziční ochraně.

## 7 Seznam literatury

- [1] **KALEDOVÁ, A.** *Technologie nátěrových hmot 1,-Pigmenty a plniva pro nátěrové hmoty.* Pardubice : Univerzita Pardubice, 2003.
- [2] **MACEK, K., JANOVEC, J., JURČI, P. a ZUNA, P.** *Kovové materiály.* Praha : ČVUT, 2006.
- [3] **MACHEK, V. a SODOMKA, J.** *Vlastnosti kovových nátěrů-2.část.* Praha : ČVUT, 2007.
- [4] **VÁCLAV, K.** *Povrchy a jejich úpravy.* Plzeň : ZČU, 2000.
- [5] **SVOBODA, M.** *Protikorozi ochrana kovů organickými povlaky.* Praha : Nakladatelství technické literatury, 1985.
- [6] **KALEDOVÁ, A.** 35. *Mezinárodní konference o nátěrových hmotách.* Pardubice : Univerzita Pardubice, 2004, s. 69-83, 281-289.
- [7] **KALEDOVÁ, A.** 39. *Mezinárodní konference o nátěrových hmotách.* Pardubice : Univerzita Pardubice, 2008, s. 285-301.
- [8] **GREENWOOD, N. a EARNSHAW, A.** *Chemie prvků .* Praha : Informatorium, 1993, s. 1490-1570.
- [9] **RIDE, R.N.** *Zinc Silicate Coatings - The Australian: SCENE,* 1976.
- [10] **PROKEŠ, P. a KALEDOVÁ, A.** *Antikorozi nátěrové hmoty obsahem kovových pigmentů.* Pardubice : Ústav polymerních materiálů FCHT, Univerzita Pardubice, 2005.
- [11] **KALENDA, P., VESELÝ, D. a ANTOŠ, P.** *Koroze a protikorozi ochrana kovových materiálů.* Pardubice : Univerzita Pardubice, 2003.
- [12] **KOCICH, J. a TULEJE, S.** *Korózia a ochrana kovov. VŠT v Košiciach :* ALFA Bratislava, 1983.
- [13] **KALEDOVÁ, A.** 36. *Mezinárodní konference o nátěrových hmotách.* Pardubice : Univerzita Pardubice, 2005.
- [14] **KALEDOVÁ, A. a ANTOŠ, P.** *Influence of particle size and shape of zinc powder on the corrosion resistance of coatings.* Acta Mechanica Slovaca, 2002.
- [15] **BUXBAUM, G.** *Industrial Inorganic Pigments.* Weinheim: Wiley-vch, 1993, s. 77-82.
- [16] **KOLESKE, J.** *Paint and Coating Testing Manual.* Philadelphia: ASTM, 1995.

- [17] **ELVERS, B.** *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. Volume A1, Abrasives to aluminum oxide.* Weinheim: Weinheim-vch, 1985.
- [18] **DENK, K.** *Organicky modifikované zinksilikátové nátěry*, Konstrukce, No. 4, 2003, str. 35-36.
- [19] **KALEDOVÁ, A.** *Mechanismus působení a optimální koncentrace částic práškového zinku v organických povlacích z hlediska ochranné účinnosti*, Koroze a ochrana materiálu No. 2, 2001, str. 28-33.