

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Oddělení nátěrových hmot a organických povlaků

Nátěrové hmoty s obsahem kovových pigmentů a vodivých polymerů

Autor práce: Martina Novotná

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

Konzultant: Ing. Miroslav Kohl

Bakalářská práce

2016

University of Pardubice

Faculty of Chemical Technology

Institute of Chemistry and Technology of Macromolecular Materials

Department of Paints and Organic Coatings

Coating compositions containing metallic pigments and conductive  
polymers

Author: Martina Novotná

Supervisor: prof. Ing. Andréa Kalendová, Dr.

Consultant: Ing. Miroslav Kohl

Bachelor thesis

2016

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Martina Novotná**  
Osobní číslo: **C13164**  
Studijní program: **B2831 Povrchová ochrana stavebních a konstrukčních materiálů**  
Studijní obor: **Povrchová ochrana stavebních a konstrukčních materiálů**  
Název tématu: **Nátěrové hmoty s obsahem kovových pigmentů a vodivých polymerů**  
Zadávající katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

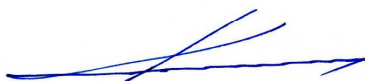
### Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

Mezi nejúčinnější systémy používané pro těžkou protikorozní ochranu kovových materiálů patří organické povlaky s vysokým obsahem kovového zinku. V současné době se objevují trendy snížit obsah zinku při zachování vysoké antikoroziční účinnosti nátěrů. Mezi možné řešení patří kombinace kovového zinku s vodivými polymery. Cílem práce je ovlivnění korozní odolnosti organických povlaků kombinací kovového Zn a vybraných vodivých polymerů.

1. Vypracujte rozbor vlastností kovového zinku z hlediska jeho aplikací do nátěrových hmot. Provedte přehled používaných vodivých polymerů pro nátěrové hmoty.
2. Připravte PANI v dostatečném množství pro laboratorní experimenty.
3. Charakterizujte pigmenty zinek a PANI. Připravte sérii modelových nátěrových filmů s obsahem kovového zinku a vybraných vodivých polymerů (PANI) při různých hodnotách OKP, s poměrem s OPK/KOKP=konst =KOKPZn.
4. Stanovte vliv speciálních pigmentů v nátěrovém filmu obsahujícím jako primární inhibitor koroze práškový zinek.
5. Provedte testy ke zjištění antikoroziční účinnosti.
6. Zjistěte vliv pigmentů na mechanickou odolnost nátěrových filmů.


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

Vedoucí bakalářské práce: **prof. Ing. Andréa Kalendová, Dr.**  
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek  
Konzultant bakalářské práce: **Ing. Miroslav Kohl**  
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek  
Datum zadání bakalářské práce: **23. listopadu 2015**  
Termín odevzdání bakalářské práce: **3. července 2016**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.  
děkan

L.S.



Ing. David Veselý, Ph.D.  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 29. února 2016

Prohlašuji:

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

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

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne

Martina Novotná

### **Poděkování:**

Na tomto místě bych ráda poděkovala své vedoucí bakalářské práce prof. Ing. Andrée Kalendové Dr. a konzultantovi bakalářské práce Ing. Miroslavu Kohlovi za poskytnutí bakalářské práce, odborné vedení této práce, cenné připomínky, rady a ochotu, kterou mně i mé práci věnovali. Zároveň bych chtěla poděkovat mé rodině za podporu během studia.

## Seznam symbolů a zkratk

PANI – polyanilin

OKP – objemová koncentrace pigmentu

KOKP – kritická objemová koncentrace pigmentu

a – hmotnost spotřebovaného oleje [g]

b – hmotnost pigmentu [g]

Olejové číslo – g/100g pigmentu

$\rho_{\text{lněný olej}}$  – hustota lněného oleje: 0,93 [g.cm<sup>-3</sup>]

$\rho_{\text{pigmentu}}$  – hustota pigmentu [g.cm<sup>-3</sup>]

S – obsah sušiny [%]

a – hmotnost čistého víčka [g]

b – hmotnost víčka se vzorkem před sušením [g]

c – hmotnost víčka po vysušení [g]

T – tvrdost nátěrového filmu [%]

t<sub>1</sub> – doba útlumu kyvadla na nátěrovém filmu

t<sub>2</sub> – doba útlumu kyvadla na standardu

Y<sub>1</sub> – tažnost a pevnost dosažená hloubením

Y<sub>2</sub> – přilnavost nátěrového filmu dosažená v mřížkové zkoušce

Y<sub>3</sub> – pružnost dosažená při zkoušce úderem na rubové straně

K<sub>m</sub> – korozní úbytek vztažený na plochu [g.cm<sup>-2</sup>]

m<sub>čp</sub> – hmotnost čistého plíšku [g]

m<sub>zp</sub> – hmotnost zkorodovaného plíšku [g]

S – plocha plíšku [cm<sup>2</sup>]

A – přilnavost

B – prokorodování nátěrového filmu

C – koroze v ploše panelu

D – koroze zkušebního řezu

I<sub>cor</sub> – korozní proudová hustota

Bk – Stern – Geary koeficient

$\beta_a$  a  $\beta_c$  – sklony tafelových oblastí

I<sub>cor</sub> – korozní proudová hustota

K – konstanta [3272 mm/A cm za rok]

EW – ekvivalentní hmotnost

$\rho$  – hustota [g.cm<sup>-3</sup>]

A – plocha vzorku [cm<sup>2</sup>]

## **Souhrn**

Tato bakalářská práce se zabývá náhradou části obsahu kovového zinku vodivými polymery v ochranných organických povlacích. Z vodivých polymerů byl zvolen jejich významný zástupce polyanilin. Dále byl studován vliv tvaru částic kovového zinku. Byl studován zinek se sférickým a lamelárním tvarem částic.

U pigmentů byly stanoveny fyzikálně – chemické vlastnosti. Nátěrové hmoty byly hodnoceny z hlediska fyzikálně – mechanických vlastností a z hlediska výsledků zrychlené korozní zkoušky v atmosféře kondenzované vlhkosti s obsahem chloridu sodného. Výsledky byly zpracovány a diskutovány v páté kapitole této bakalářské práce.

## **Klíčová slova**

- Zinek lamelární
- Zinek sférický
- Polyanilin
- Korozní odolnost
- Fyzikálně – mechanická odolnost



## **Summary**

This thesis deals with replacement of certain parts of the content of zinc metal conductive polymers in protective organic coatings. Polyaniline was chosen as a significant representative from conductive polymers. Also the influence of shape of metallic zinc elements was watched. Zinc with lamellar shape of elements was compared to zinc with spherical shape of elements.

Physically - mechanical properties were determined for the pigments. Coating compositions were evaluated from physically - mechanical properties and in terms of accelerated corrosion tests in atmosphere condensed moisture containing sodium chloride. The results were processed and discussed in the fifth chapter.

## **Keywords**

- Zinc flake
- Zinc spherical
- Polyaniline
- Corrosive resistance
- Physical –mechanical resistance

## Obsah

<b>1</b>	<b>ÚVOD</b> .....	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>15</b>
<b>2.1</b>	<b>Chemická koroze</b> .....	<b>15</b>
2.1.1	Elektrochemická koroze.....	15
<b>2.2</b>	<b>Ochranné povlaky</b> .....	<b>17</b>
<b>2.3</b>	<b>Antikoroziční pigmenty</b> .....	<b>17</b>
2.3.1	Rozdělení antikorozičních pigmentů .....	18
<b>2.4</b>	<b>Zinek</b> .....	<b>18</b>
2.4.1	Mechanismus působení zinku v povlaku .....	19
2.4.2	Výroba zinku.....	21
2.4.3	Elektrolytický způsob výroby .....	21
2.4.4	Žárová výroba zinku .....	22
<b>2.5</b>	<b>Vodivé polymery</b> .....	<b>22</b>
2.5.1	Vodivost.....	23
2.5.2	Polyanilin .....	23
2.5.3	Dopování polyanilinu kyselinou fosforečnou .....	25
2.5.4	Mechanismus působení polyanilinu v nátěrové hmotě .....	25
2.5.5	Mechanismus působení kombinace zinku a polyanilinfosfátu v nátěrové hmotě .....	26
2.5.6	Epoxyesterové pryskyřice .....	28
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....	<b>30</b>
<b>3.1</b>	<b>Charakteristika surovin</b> .....	<b>30</b>
	Pigmenty .....	30
	Pojivo .....	30
	Další rozpouštědla a pomocné látky .....	31
<b>3.2</b>	<b>Použité přístroje a zařízení</b> .....	<b>31</b>
<b>3.3</b>	<b>Syntéza polyanilinu</b> .....	<b>32</b>
<b>3.4</b>	<b>Hodnocení vlastností pigmentů na základě fyzikálně – chemických veličin</b> .....	<b>33</b>

3.4.1	Stanovení spotřeby oleje .....	33
3.4.2	Stanovení hustoty pigmentu.....	33
3.4.3	Stanovení kritické objemové koncentrace .....	33
3.4.4	Stanovení obsahu sušiny .....	34
3.4.5	Rentgenová difrakční analýza.....	34
3.4.6	Stanovení morfologie částic pigmentů.....	35
3.4.7	Stanovení vodivosti vodného výluhu.....	35
3.4.8	Stanovení pH vodného výluhu.....	35
<b>3.5</b>	<b>Příprava nátěrových hmot.....</b>	<b>35</b>
3.5.1	Formulace nátěrových hmot .....	35
3.5.2	Příprava nátěrových hmot .....	35
<b>3.6</b>	<b>Příprava zkušebních vzorků pro zrychlené korozní a fyzikálně mechanické zk. ....</b>	<b>37</b>
3.6.1	Příprava zkušebních vzorků na ocelových panelech.....	37
3.6.2	Příprava zkušebních vzorků na skleněných panelech .....	38
<b>3.7</b>	<b>Metody hodnocení vlastností nátěrových filmů pomocí fyz. – mech. odolnosti .....</b>	<b>38</b>
3.7.1	Měření tloušťky nátěrových filmů .....	38
3.7.2	Měření tvrdosti nátěrových filmů .....	38
3.7.3	Stanovení odolnosti nátěrových filmů hloubením .....	39
3.7.4	Stanovení odolnosti nátěru při úderu .....	39
3.7.5	Stanovení přilnavosti nátěru mřížkovou metodou .....	39
3.7.6	Celkové hodnocení vybraných fyzikálně – mechanických vlastností.....	40
<b>3.8</b>	<b>Metody hodnocení vlastností nátěrových filmů pomocí zrychlených korozních zk. ...</b>	<b>41</b>
3.8.1	Zrychlená cyklická korozní zkouška v atmosféře neutrální solné mlhy .....	41
3.8.2	Lineární polarizace .....	41
3.8.3	Stanovení samovolného korozního potenciálu organických povlaků.....	42
3.8.4	Vyhodnocení korozních úbytků .....	42
<b>3.9</b>	<b>Hodnocení výsledků korozních zkoušek.....</b>	<b>43</b>
3.9.1	Hodnocení prokorodování filmu stupně koroze v ploše panelu .....	43

3.9.2	Hodnocení selhání řezu podle ASTM D 1654 – 92 .....	44
3.9.3	Celkové hodnocení antikoroziční účinnosti v kondenzační komoře se solnou mlhou ..	45
3.9.4	Hodnocení výsledků elektrochemické techniky lineární polarizace .....	45
<b>4</b>	<b>VÝSLEDKY A VYHODNOCENÍ .....</b>	<b>48</b>
<b>4.1</b>	<b>Vyhodnocení fyzikálně – chemických vlastností .....</b>	<b>48</b>
<b>4.2</b>	<b>Vyhodnocení vlastností pigmentů .....</b>	<b>50</b>
4.2.1	Sledování hodnoty pH výluhů pigmentů .....	50
4.2.2	Sledování vodivosti výluhů pigmentů .....	50
4.2.3	Vyhodnocení korozních úbytků ve vodných výluzích pigmentů .....	50
<b>4.3</b>	<b>Vyhodnocení vlastností nátěrových filmů na základě nepřímých korozních zk. ....</b>	<b>51</b>
4.3.1	Relativní povrchová tvrdost nátěrových filmů .....	51
<b>4.4</b>	<b>Vyhodnocení fyzikálně – mechanických zkoušek .....</b>	<b>52</b>
<b>4.5</b>	<b>Hodnocení zrychlené korozní zkoušky .....</b>	<b>53</b>
<b>4.6</b>	<b>Výsledky elektrochemických zkoušek .....</b>	<b>54</b>
4.6.1	Lineární polarizace .....	54
4.6.2	Měření samovolného korozního potenciálu .....	55
<b>5</b>	<b>DISKUZE .....</b>	<b>56</b>
<b>5.1</b>	<b>Diskuze vyhodnocení vlastností pigmentů .....</b>	<b>56</b>
5.1.1	Diskuze výsledků pH vodných výluhů pigmentů .....	56
5.1.2	Diskuze výsledků vodivosti vodných výluhů daných pigmentů .....	57
5.1.3	Diskuze hmotnostních úbytků ve vodných výluzích pigmentů .....	58
	Závěry vyplývající z výsledků měření pH, vodivosti, korozních úbytků .....	58
<b>5.2</b>	<b>Diskuze vyhodnocení vlastností nátěrových hmot na základě nepřímých kor. zk. ....</b>	<b>59</b>
5.2.1	Diskuze vyhodnocení povrchové tvrdosti nátěrových filmů .....	59
<b>5.3</b>	<b>Diskuze vyhodnocení fyzikálně – mechanických zkoušek .....</b>	<b>61</b>
5.3.1	Diskuze fyzikálně – mechanických zkoušek .....	61
	Závěry vyplývající ze zkoušky fyzikálně – mechanické odolnosti nátěrových filmů .....	63
<b>5.4</b>	<b>Diskuze výsledků zrychlené korozní zkoušky .....</b>	<b>64</b>

5.4.1	Diskuze zrychlené korozní zkoušky nátěrových filmů .....	64
	Závěry vyplývající ze zkoušky celkové antikorozi účinnosti nátěrových filmů .....	66
<b>5.5</b>	<b>Diskuze vyhodnocení elektrochemických zkoušek .....</b>	<b>67</b>
5.5.1	Diskuze výsledků lineární polarizace .....	67
5.5.2	Diskuze výsledků měření potenciálu nátěrových filmů .....	69
<b>5.6</b>	<b>Přínosy bakalářské práce.....</b>	<b>71</b>
<b>6</b>	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>72</b>
<b>7</b>	<b>POUŽITÁ LITERATURA .....</b>	<b>73</b>
<b>8</b>	<b>SEZNAMY .....</b>	<b>77</b>
<b>9</b>	<b>PŘÍLOHY .....</b>	<b>80</b>

## 1 Úvod

Koroze je destruktivní napadení kovu vlivem chemické nebo elektrochemické reakce s okolním prostředím. Koroze však může postihnout vesměs všechny materiály, například plasty, které vlivem koroze křehnou, dřevo hnije a kámen eroduje. Odhaduje se, že v České Republice koroze způsobí ročně ztráty až 130 miliard Kč. Ve vyspělých zemích tyto ztráty dosahují obecně 3 až 5% HDP. Tyto výdaje zahrnují náklady na opatření zabraňující korozi, náklady na opravy, ale také ztráty způsobené zastavením výroby v důsledku koroze. [1]

Proti korozi se lze bránit například zvolením vhodného konstrukčního materiálu, technologickou nebo konstrukční úpravou, elektrochemickou ochranou nebo ochrannými povlaky. Velmi účinné je spojení organického a antikorozního pigmentu v ochranných povlacích, který využívá jak chemické, tak i elektrochemické ochrany. [2]

V dnešní době se pro ochranu proti korozi často využívají nátěry s vysokým obsahem zinku. Zinek tvoří v těchto nátěrech anodu, která je obětována ve prospěch chráněného kovu - katody. Z důvodu lepší elektrochemické ochrany a také kvůli snížení obsahu zinku se do nátěrů přidávají vodivé polymery. [3]

Tato bakalářská práce se zabývá právě snížením obsahu zinku a nahrazením části zinku vodivým polymerem tak, aby došlo ke zlepšení antikorozní účinnosti nátěrové hmoty. Z vodivých polymerů byl vybrán jejich významný zástupce polyanilin. Dále byly v této práci porovnávány ochranné účinky lamelárních a sférických částic zinku pomocí mechanických a antikorozních testů.

## **2 Teoretická část**

### **2.1 Chemická koroze**

Korozí se rozumí samovolné působení mezi prostředím a materiálem, které má za následek znehodnocení materiálu. Chemická koroze by se dala rozdělit na korozi železných a neželezných kovů. U železných kovů se zplodinám koroze říká rez. Složení rzi závisí na složení prostředí. Koroze vzniká vlivem termodynamické nestability kovu.

Podle působení jí lze rozdělit na korozi chemickou, která probíhá v elektricky nevodivém prostředí a na korozi fyzikálně – chemickou, která vzniká v elektricky vodivém prostředí a je nazývána korozi elektrochemickou. Podle prostředí ve kterém daný materiál koroduje, se rozlišuje koroze atmosférická, koroze v kapalinách, v plynech a v půdě. [4]

#### **2.1.1 Elektrochemická koroze**

Předpoklad této koroze je vodivá kapalina na povrchu kovu, která umožňuje vznik korozních článků a tok elektrického proudu. Korozní článek vzniká mezi dvěma místy kovu, která mají rozdílný potenciál. Rozdílný potenciál vzniká například vodivým spojením různých kovů, mezi různými krystalickými fázemi kovu, na místech různě tepelně zpracovaných nebo při místním namáhání apod.

Při elektrochemické korozi se kov oxiduje a jeho oxidační činidlo se redukuje. Veličina, která rozhoduje, zda se bude kov snadno oxidovat, se nazývá standardní elektrochemický potenciál. Standardní elektrochemický potenciál charakterizuje elektrochemickou ušlechtilost kovů, to znamená jejich snahu uvolňovat elektrony. [5]

Elektrodotový potenciál nelze měřit přímo, ale srovnávají se hodnoty s vodíkovou elektrodou, která má nulový potenciál. Pro stanovení nulového potenciálu vodíkové elektrody byla sestavena Beketova řada kovů. Kovy, které jsou nalevo od vodíku, mají záporný potenciál a kovy, které jsou napravo, mají kladný potenciál. Kovy nejvíc nalevo od vodíku mají negativnější potenciál, snáze se oxidují a mají dobré redukční vlastnosti. Při korozi kovu nezávisí pouze na postavení kovu v řadě, ale také na prostředí, ve kterém se kov nachází. [5]

kovy neušlechtilé

kovy ušlechtilé

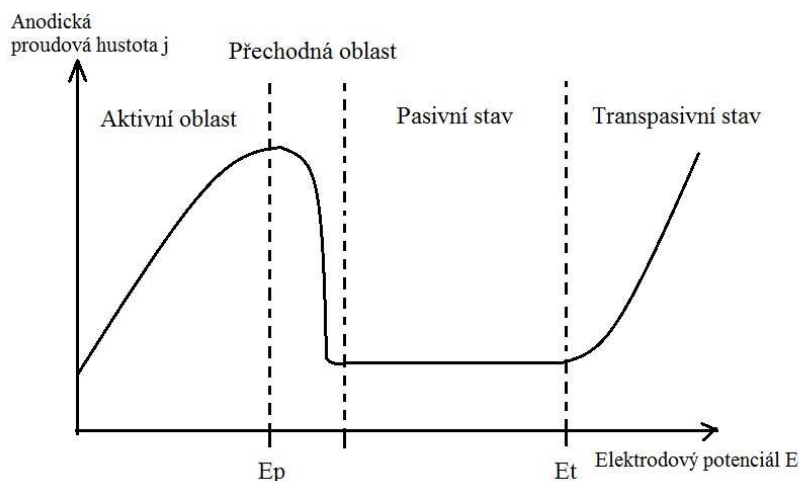
**K Na Ca Mg Al Zn Fe Sn Pb H Cu Ag Hg Au Pt**



směr klesající schopnosti tvořit kationty ve vodném roztoku

Obrázek 1: Beketova řada kovů

V některých případech na povrchu kovu vznikne vrstva stabilních oxidů, která kov chrání před dalším působením koroze. Tomuto ději se říká pasivace. Znovu nezáleží pouze na druhu kovu, ale také na síle prostředí, ve kterém oxidace probíhá. Zkoumá se závislost proudové hustoty (rychlost koroze)  $J$  na změně potenciálu  $E$ .



Obrázek 2: Pasivace kovů je závislá na anodické proudové hustotě a na elektrodoovém potenciálu

Na obrázku 2 je ukázána křivka závislosti proudové hustoty na elektrodoovém potenciálu. V první části grafu křivka prudce stoupá vzhůru. To je aktivní oblast, kde oxidační vrstva nevzniká a kov se rychle rozpouští. Druhá část křivky je část pasivní, v této oblasti se nepasivovaný kov pasivuje. S pasivovaným kovem se nic neděje a zůstane v této formě. Třetí oblast, je oblast trans pasivní, s vysokou mírou koroze. Tento stav je velmi nepravděpodobný.



## 2.2 Ochranné povlaky

U mnoha kovových výrobků se využívá aplikace nátěrových hmot. Jedná se o povlaky organické, kovové a anorganické. Mezi anorganické vrstvy patří smalty, keramické a anorganické povlaky. Do kovových vrstev řadíme elektrolytické, chemické pokovování a žárové úpravy. Látky organického původu lze rozdělit na nátěrové hmoty, plasty, oleje a vazelínu. [4]

Organické povlaky jsou hojně využívány pro ochranu kovových podkladů proti korozi. Aby byla ochrana podkladu, co nejučinnější musí být nátěrové hmoty vysoce pigmentované. Do nátěrových hmot se často přidávají pro dlouhodobou ochranu anorganické pigmenty. Samotné pigmenty či vznikající korozní zplodiny mohou být toxické nebo karcinogenní povahy a jsou tedy škodlivé jak pro životní prostředí, tak pro zdraví člověka. Z těchto důvodů se hledají stále nové způsoby, jak nahradit toxické pigmenty. [6]

Organické nátěry zajišťují inhibiční, adhezní, bariérový a elektrochemický způsob ochrany. Inhibiční působení různých látek snižuje korozní rychlost, beze změny koncentrace agresivní látky. Těmito látkami jsou sloučeniny na bázi olova a šestimocného chromu. V dnešní době je zakázáno jejich používání. Adhezní mechanismus zajišťuje dlouhodobou přilnavost nátěru k podkladu. Bariérový způsob ochrany je závislý na tloušťce vrstvy, která brání proniknout kyslíku a jiným látkám k povrchu kovu. Elektrochemický způsob se uplatňuje především u nátěrů s vysokým obsahem zinku. Při dostatečném množství zinku v nátěru zde práškový zinek zajišťuje vodivý kontakt mezi částicemi zinku a kovovým podkladem, což zajišťuje elektrochemickou ochranu. [7, 8]

## 2.3 Antikorozní pigmenty

Jako antikorozní pigmenty označujeme práškové látky většinou anorganického původu, které omezují rychlost koroze. Jejich účinnost závisí na složení, rozpustnosti a reaktivitě. Podle těchto kritérií se dělí do tří skupin.

První skupinou jsou pigmenty antikorozní, které korozi zpomalují. Mezi ně patří například suřík, fosforečnan zinečnatý. Druhou skupinou jsou pigmenty neutrální, které na korozi nemají vliv. Tímto pigmentem je například oxid hlinitý. Třetí skupinou jsou pigmenty stimulující, které korozi urychlují. Do této skupiny patří například saze. [9]

### 2.3.1 Rozdělení antikoročních pigmentů

Antikoroční pigmenty lze dále rozdělit na nerozpustné, rozpustné, komplexotvorné, zásadité a kovové. Nerozpustné pigmenty tvoří bariéru, díky níž zamezí pronikání vody a kyslíku k povrchu kovu. Tyto pigmenty musí být nerozpustné a inertní k látkám, které do nátěru pronikají. Oproti tomu rozpustné pigmenty se rozpouští, uvolňují pasivující ionty a tím ovlivňují činnost katodických a anodických míst korozního článku. Pigmenty komplexotvorné reagují s podkladem, kterým je nejčastěji železo a tvoří s ním nerozpustné komplexní sloučeniny a tím chrání porušená místa. Ocelový podklad koroduje v neutrálním nebo kyselém vodném roztoku. Tohoto se využívá při ochraně materiálu zásaditými pigmenty, které zvyšují pH vody pronikající nátěrem a tím zamezují korozi ocelového podkladu. Posledním druhem pigmentů jsou pigmenty kovové, mezi něž patří zinkový prach. Tyto pigmenty poskytují elektrochemickou ochranu, tím že pigment slouží jako obětovaná anoda. [10]

## 2.4 Zinek

Čistý zinek byl poprvé izolován v roce 1746 německým chemikem Nadreasem Sigismundem Marggrafem, krátce poté byl založen první výrobní závod v anglickém Bristolu. Rudy s obsahem zinku se těží hlavně v Indii, Mexiku a Kanadě. Ve velkém se vyrábí od 19. století a patří mezi nejdůležitější neželezný kov. Využívá se hlavně na pozinkování kovů a na výrobu slitin s mědí a slitin s hliníkem. Dále se zinek využívá na výrobu drátů, plechů, baterií, zinkového prachu a zinkové běloby. Je to namodralý kov, který je na řezu lesklý. Po určité době na vzduchu šedne. Krystalizuje v hexagonální struktuře. Zinek je dobře slévatelný, ale má špatné mechanické vlastnosti, které se zhoršují s rostoucím obsahem nečistot a to hlavně železa, olova a cínu. [11]

Na vzduchu se zinek pasivuje vrstvou šedě zbarveného zásaditého uhličitanu, která chrání zinek před oxidací. Díky pasivaci je značně odolný proti benzínu, olejům, alkoholům, mírně zásaditým roztokům a mořské vodě. Naopak se rozpouští působením vodní páry, destilované vody a silných kyselin a zásad. Ve styku s jinými kovy se působením elektrochemické koroze snadno rozpouští, a proto se používá jako obětovaná anoda. [12]

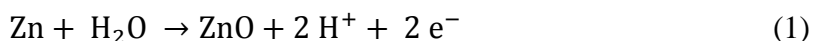
Aby byla ochrana proti korozi co nejúčinnější, musí být tloušťka vrstvy zinku rovnoměrná. Zinek se nanáší buď ponořením do roztaveného zinku (tzv. žárové zinkování), stříkací pistolí, elektrolyticky vyloučením zinku z vodného roztoku nebo

natíráním barvy se zinkovým pigmentem. Nátěry s obsahem zinku by po odpaření pojidla měly obsahovat minimálně 95 % zinku. [12]

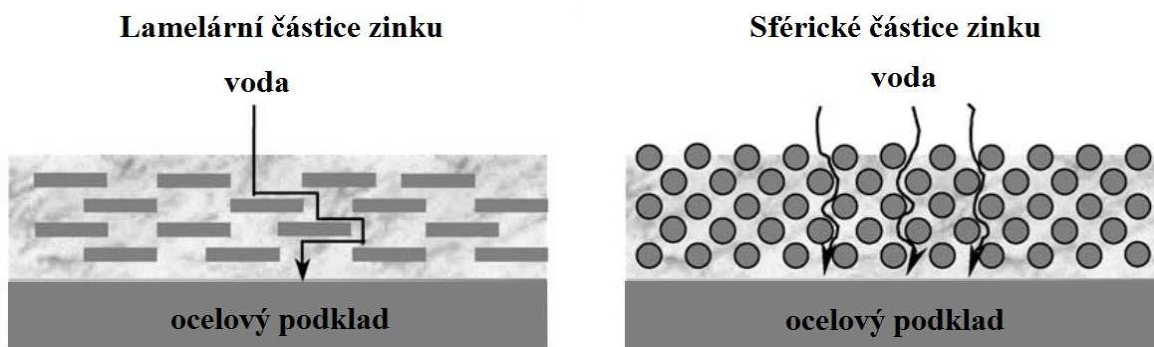
#### 2.4.1 Mechanismus působení zinku v povlaku

Ochranný účinek povlaků obsahujících zinkový prach zajišťuje tzv. elektrochemický mechanismus. Uspořádání částic v nátěrové hmotě musí být co nejtěsnější jako při kritické objemové koncentraci pigmentu KOKP. Nad KOKP je nebezpečí, že se mezery mezi částicemi zinku nezaplní pojivem, ale vzduchem čímž by klesla mechanická pevnost nátěrového filmu. Naopak při velkém snížení objemové koncentrace pigmentu (OKP) pod KOKP by hrozilo, že částice zinku se nebudou dotýkat a klesla by vodivost, která je nutná pro zajištění elektrochemické ochrany. OKP tedy musí být taková, aby se částice zinku dotýkaly navzájem a zároveň se dotýkaly kovového podkladu. [13]

Velkou výhodou zinkových nátěrů je, že během koroze se tvoří tzv. bílá rez ( $ZnO$ ,  $Zn(OH)_2$ ,  $ZnCO_3$ ), která utěsní póry vzniklé v nátěrech. Vznik bílé rzi probíhá podle rovnice (1). Po vzniku bílé rzi přechází elektrochemický mechanismus na bariérový. V agresivním prostředí mohou vznikat rozpustné zinečnaté soli, kdy korozní odolnost je poté závislá na tloušťce nátěru a agresivitě prostředí. [13]

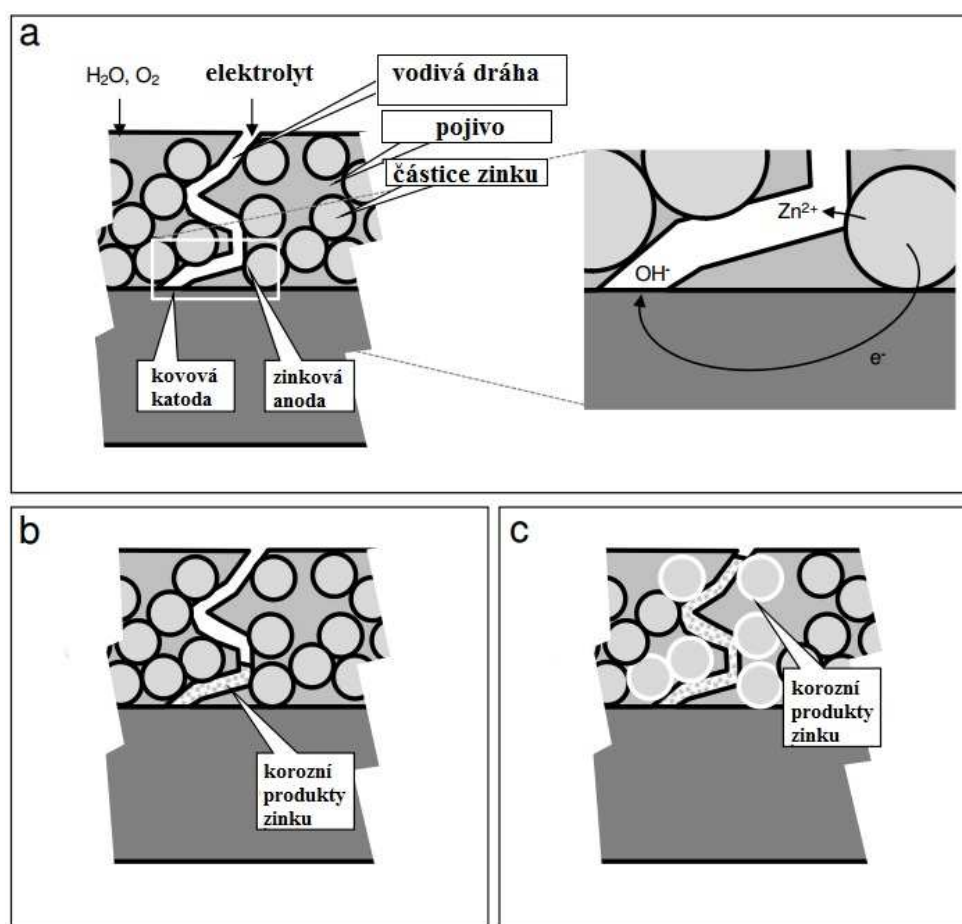


Vedle práškového zinku s částicemi sférického tvaru se využívá také zinek s lamelárními částicemi. U lamelárního typu částic zinku elektrochemický mechanismus funguje obdobně a zároveň částice zinku vytvoří bariéru, skrz kterou hůře prochází voda, vodní pára a další plyny. [3, 14]



Obrázek 3: Rozdíl mezi lamelárním a sférickým tvarem částic zinku [14]

Fungování bariérové ochrany nátěrového filmu je ukázáno na obrázku 4. První část obrázku označená jako **a** znázorňuje vniknutí vody do póru, kde se vytvoří elektrolyt a zinkový pigment se začne přednostně rozpouštět. Tímto způsobem zinek poskytuje elektrochemickou ochranu. Na obrázku **b** je znázorněn vznik korozních produktů zinku, jejichž molekuly jsou větší než samotný zinek a zaplní póry. Na obrázku **c** je znázorněno, že zinkový pigment bude pokračovat v korozi na místech, kde jsou částice v kontaktu s elektrolytem.



Obrázek 4: Znázornění fungování nátěrového filmu s obsahem zinku při porušení nátěrové hmoty [15]

Pro dobrou antikorozi ochranu je také důležitá velikost částic. Lepší antikorozi ochrana je zajištěna menšími částicemi zinku v nátěrovém filmu. Je to způsobeno lepší výplní volných prostor mezi částicemi zinku. Při použití větších částic se může stát, že bíla rez nezaplní vzniklé póry a vzniká tak místo kudy může snadno pronikat voda a plyny k ocelovému podkladu. [14]

Jako pojivo se nejčastěji využívá epoxidových pryskyřic, epoxyesterových pryskyřic, polyuretanů nebo ethylsilikátů. Nejpoužívanější jsou epoxidové pryskyřice a to i díky rychlému vytvrzení nátěru. V dnešní době legislativa redukuje používání těkavých organických rozpouštědel. Tato změna vede k vývoji vodou ředitelných nátěrových hmot, které jsou šetrné k životnímu prostředí. Dále se klade důraz na omezení použití zinku v nátěrových hmotách a hledá se způsob, jak jej nahradit, nebo alespoň snížit jeho obsah například využitím vodivých polymerů. [13]

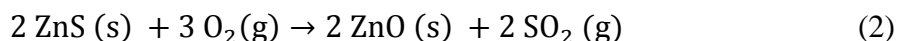
#### 2.4.2 Výroba zinku

Existují dva způsoby výroby zinku. První způsob je elektrolytický, který je nejpoužívanější. Až 90 % zinku je vyrobeno touto technologií. Druhou metodou je žárový proces. K výrobě se využívají rudy s obsahem zinku, jako je sulfid zinečnatý ZnS (sfalerit), uhličitan zinečnatý ZnCO<sub>3</sub> (smithsonit) a křemičitan zinečnatý ZnSiO<sub>3</sub> (kalamín křemičitý). [16]

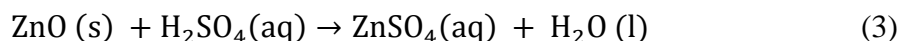
#### 2.4.3 Elektrolytický způsob výroby

Prvním krokem výroby je těžba rudy v dolech. Ruda se drtí, mele v kulovém mlýnu a následně se upravuje pěnovou flotací. Při této flotaci se jemný prášek rozemleté rudy mísí s vodou a dalšími flotačními přísadami. Sulfid zinečnatý je adsorbován na povrchu vzduchových bublin, kterými je vynášen do pěny, zatímco smáčivé (hydrofilní) částice klesají ke dnu. Tím dochází k odstranění nežádoucích látek a pěna s obsahem sulfidu zinečnatého se mísí s vápnem. [17]

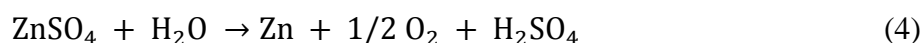
Tento pastovitý zbytek s vápnem se následně vypaluje v peci při teplotě okolo 1300 °C. Sulfid zinečnatý oxiduje na oxid zinečnatý, podle rovnice (2):



Vzniklý oxid zinečnatý se louhuje kyselinou sírovou za vzniku síranu zinečnatého podle rovnice (3):

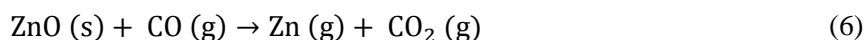


Směs se poté filtruje a přidá se zinkový prach, kterým se z roztoku vysráží kadmium a měď. Následuje elektrolyza, při které se zinek sráží použitím nerozpustné olověné anody a hliníkové katody. Tato katoda je pokrývána vznikajícím zinkem. Výsledná rovnice elektrolyzy (4):



#### 2.4.4 Žárová výroba zinku

Žárová výroba probíhá v šachtové peci, kde se vedle zinku získává olovo, kadmium a jiné kovy. Šachtová pec se naplní přehřátým koksem a aglomerátem obsahující zinek. V peci probíhá redukce při teplotách okolo 1000 °C podle rovnic (5, 6 a 7):



Vzniklé páry zinku se odvádí do kondenzátoru v redukční atmosféře, kde kondenzují pomocí olova, které je rozstříkováno v kondenzátoru. Kapalná směs zinku a olova je chlazena vodním chladičem a přemístěna do rozdělovací vany, kde díky vyšší hustotě olovo padá ke dnu a zinek přes okraj vany padá do sběrné vany zinku. Tento téměř čistý zinek se dále zpracovává a zbytek olova se vrací zpět do kondenzační komory. [18]

## 2.5 Vodivé polymery

Polymery obecně řadíme mezi nevodivé materiály, ale existují i polymery vodivé, které se svojí vodivostí rovnají elektrickým polovodičům. V roce 1977 publikovali fyzik Alan J. Heeger a dva chemikové Alan G. MacDiarmid a Hideki Širakawa svojí práci o dopování polyacetyleny jodem, za kterou v roce 2000 získali Nobelovu cenu. Dopování pomohlo zajistit elektrickou vodivost rovnající se některým elektrickým polovodičům. Mezi nejběžněji používané vodivé polymery se řadí: polyacetylen, polypyrrol, polythiofen, polyanilin a polyfenylen. [19]

Vodivé polymery jsou hojně využívány pro svojí nízkou hmotnost, nízkým nákladům a své všestrannosti. Navíc mohou snadno měnit svoje vlastnosti podle okolního prostředí. Toho je využíváno v biosenzorech. Další možnost využití je například využití pro anody dobíjejících lithiových baterií, využití v elektronice, světelných diodách, tranzistorech a fotovoltaických článcích. Vodivými polymery lze nahradit elektrochemicky aktivní pigmenty. Tyto polymery nejsou toxické, mají výbornou adhezi ke kovovému podkladu a působí jako inhibitory koroze. V této práci byl z vodivých polymerů vybrán konkrétně polyanilin jelikož má výhodné vlastnosti pro použití do nátěrových hmot. [20, 21]

### 2.5.1 Vodivost

Vodivé polymery obsahují ve své struktuře konjugovaný systém dvojných vazeb (střídání jednoduché a dvojně vazby). U těchto látek dochází k delokalizaci  $\pi$  elektronů podél uhlíkového řetězce. Díky této delokalizaci se  $\pi$  elektrony mohou snadněji pohybovat po konjugovaném systému vazeb a tím se stávají potenciálními nosiči volného náboje. Ideální vodivý polymer se skládá z jednorozměrných řetězců identických konstrukčních jednotek. [22, 23]

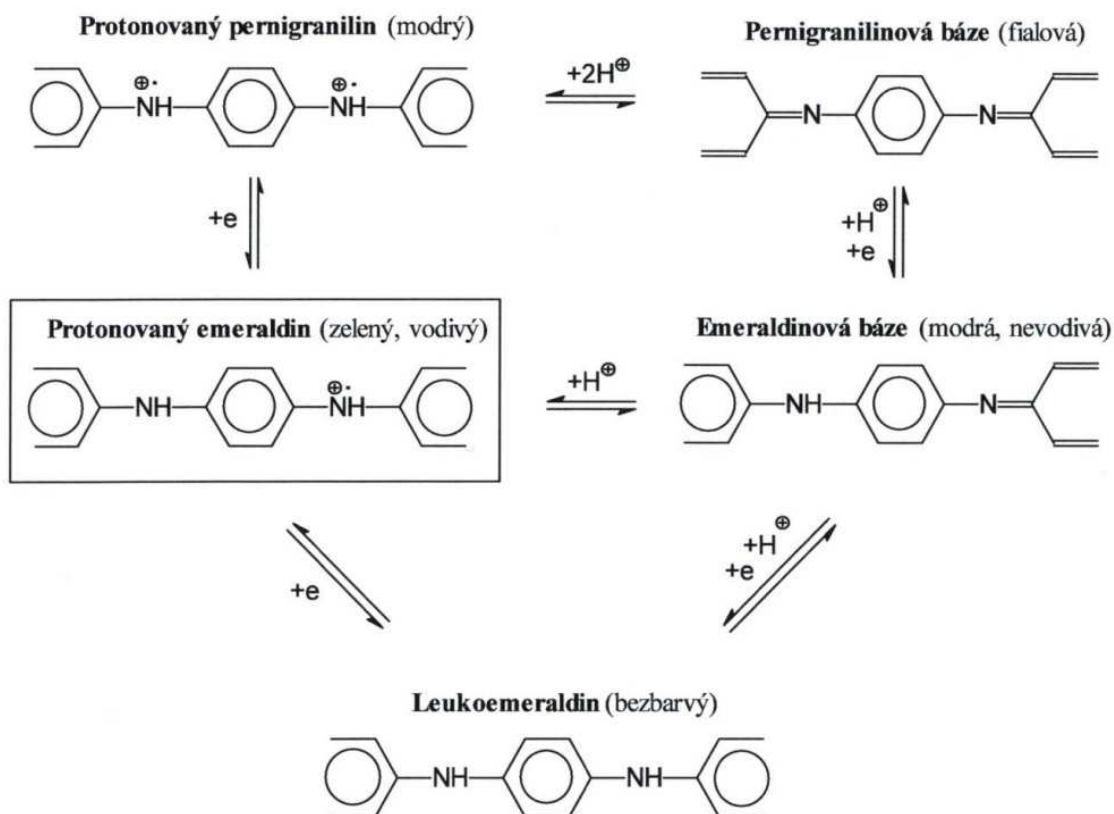
K dosažení dostatečné vodivosti je zapotřebí dalších modifikací, tzv. dopování. Zavedením nízkomolekulární látky jako donoru či akceptoru. Dopováním se dá ovlivnit vodivost až o několik řádů. Oproti dopování u anorganických materiálů je zde potřeba větší koncentrace dopantu nízkomolekulární látky, až o desítky procent. [24]

### 2.5.2 Polyanilin

Polyanilin byl objeven už v roce 1840. Vyrábí se elektrochemickou oxidací anilinu, který je rozkladným produktem indiga (syntetická modř) a následnou alkalizací, přičemž se zbarví ze zelené barvy do modré. Konduktivita polyanilinu se pohybuje v řádech desítek  $S \cdot cm^{-1}$ , což odpovídá konduktivitě běžně používaných polovodičů. Polyanilin se skládá ze stovek až tisícovek konstitučních jednotek. [25]

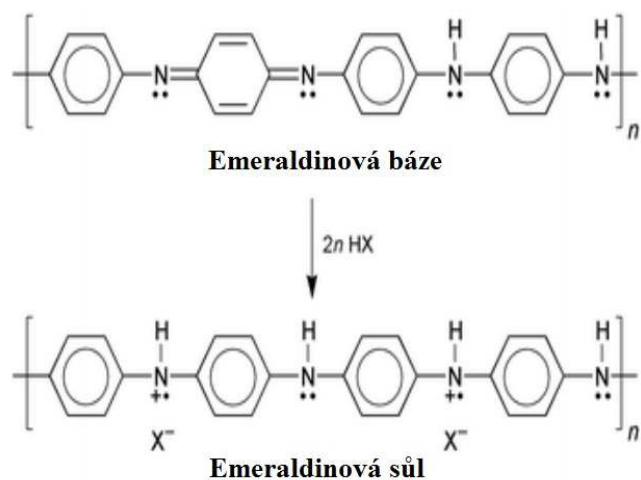
Chemickou strukturu polyanilinu lze ovlivnit odebíráním nebo dodáváním elektronů, tzv. protonací (dopováním). Takto můžeme ovlivnit elektrickou vodivost, stabilitu, chemickou strukturu a zbarvení. Jako dárce protonu se může využít jak anorganická, tak i organická kyselina. Vytvořené nepárové náboje jsou nositeli náboje.

Polyanilin je možné připravit v pěti formách, které se liší stupněm oxidace nebo protonace. Jednotlivé formy polyanilinu jsou uvedeny na obrázku (5). [26]



Obrázek 5: Formy polyanilinu [20]

Z těchto forem je nejdůležitější Emeraldin, který se vyskytuje v neutrální formě zvané emeraldinová báze nebo ve vodivé formě, která je označována jako emeraldinová sůl. Emeraldinové bázi schází elektrický náboj na řetězci a proto je izolantem. Emeraldinová sůl tento náboj má a využívá se v elektronickém zařízení na polymerní vodiče a senzorické vrstvy. [28]



Obrázek 6: Protonovaná a neutrální forma Emeraldinu [29]



### 2.5.3 Dopování polyanilinu kyselinou fosforečnou

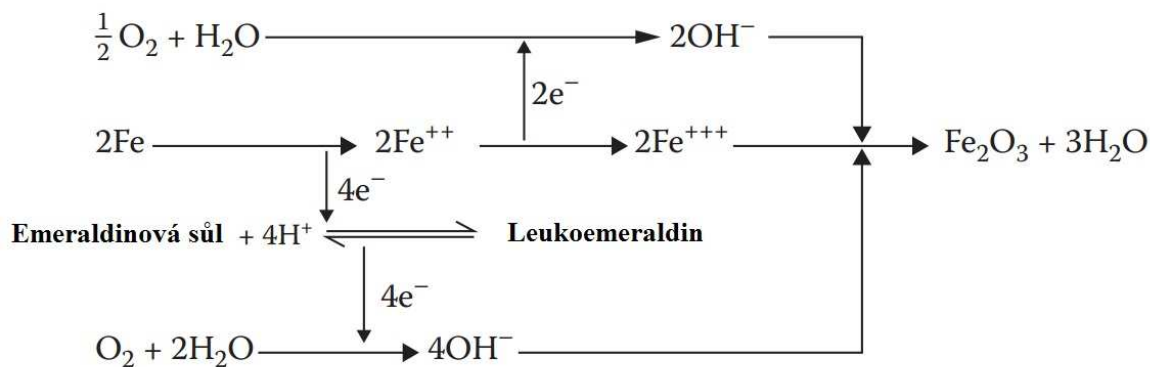
Aby byl polyanilin vodivý musí být dopován anorganickou nebo organickou kyselinou na vodivou formu, tedy emeraldinovou sůl. Pro aplikaci polyanilinové sole do organických povlaků se jako výhodné jeví využití kyseliny fosforečné pro dopování. Vzniklý polyanilinfosfát po aplikaci do organického povlaku zvyšuje adhezi filmu k ocelovému podkladu. Zvýšení adheze podporují fosforečnany přítomné v polyanilinové soli.

Částice polyanilinu se shlukují u sebe a v kontaktu s kovovým podkladem tvoří vodivou síť. Z části působí jako bariéra pro vodu a kyslík a zároveň jako elektrochemická ochrana. Polyanilin dopovaný kyselinou fosforečnou podporuje vznik ochranné vrstvy na rozhraní nátěrové hmoty a kovového podkladu. Tato vrstva zabraňuje, aby póry difundovaly korozní ionty k povrchu nátěrového filmu. [30]

### 2.5.4 Mechanismus působení polyanilinu v nátěrové hmotě

Ochrana proti korozi, která je založena na polyanilinu je anodické povahy. PANI posouvá potenciál kovu v kladném směru do pasivační oblasti, kde je korozní proud velmi nízký. PANI může usnadnit tvorbu a stabilizaci ochranné vrstvy oxidu na rozhraní kovu a nátěrového filmu. Zároveň snižuje rozpouštění kovu. Elektrochemická ochrana působí, pokud náboj prochází mezi PANI a kovovým substrátem.

Posun potenciálu je možný jenom tehdy, je-li povlak nepoškozen. Při poškození povlaku přestane ochranná vrstva působit a ocelový podklad vystavený vodě a plynům se stane anodou a začne korodovat. Pokud použijeme dopovaný polyanilin na ochranu povrchu oceli, dojde k oxidaci za vzniku  $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$  na rozhraní kovu a nátěrového filmu. Tato vrstva je tvořena hustou sítí molekul, která poskytuje bariérovou ochranu. Tyto železité pasivační vrstvy jsou navíc méně rozpustné než železnaté pasivační vrstvy a proto tvoří lepší pasivační ochranu. Tento proces urychluje rovnovážná reakce, kdy reaguje emeraldinová sůl za vzniku leukoemeraldinu. Ochrana probíhá podle schématu, které je zobrazeno na obrázku 7. [31]



Obrázek 7: pasivační schéma[30]

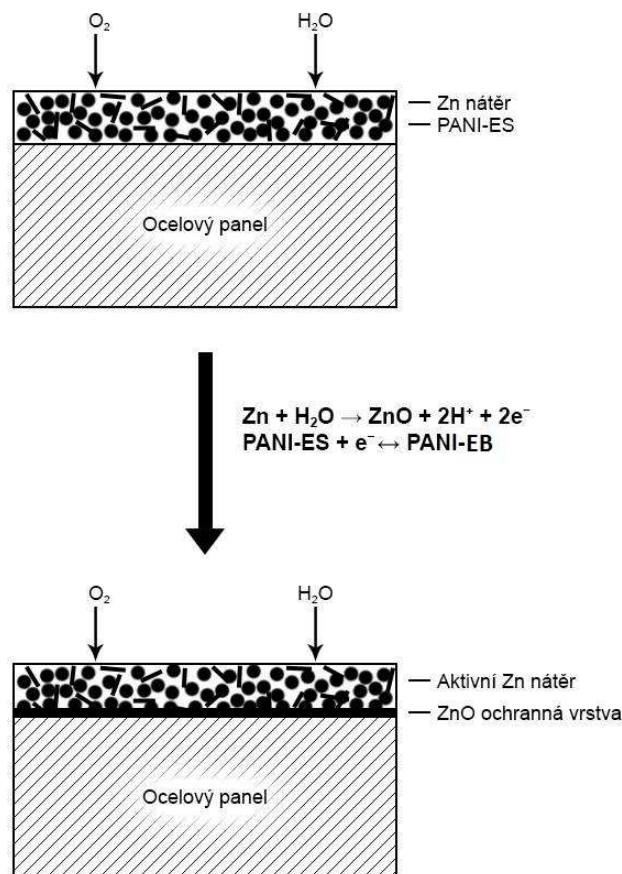
### 2.5.5 Mechanismus působení kombinace zinku a polyanilinofosfátu v nátěrové hmotě

Kombinace zinku a polyanilinu je výhodná hned z několika důvodů. Prvním důvodem je, že antikoroziční nátěr obsahuje až 95 % zinku, který se časem uvolňuje z nátěrového filmu a znečišťuje životní prostředí. Z tohoto důvodu se klade důraz na snížení obsahu zinku v nátěrech. V přítomnosti polyanilinu je možné obsah zinku v nátěru snížit. Druhým důvodem je, že kombinace zinku a polyanilinu, zlepšuje díky vodivosti polyanilinu vlastnosti nátěrového filmu. [6]

Vodivé polymery se do nátěrů dávají v malé koncentraci. Většinou se kombinují s jinými antikorozičními pigmenty. Už malé množství vodivého polymeru zlepšuje odolnost nátěru, zvyšuje mísitelnost nátěrové hmoty a funguje jako inhibitor koroze.

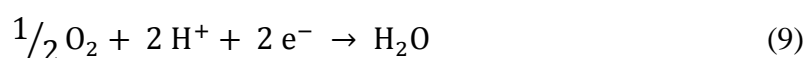
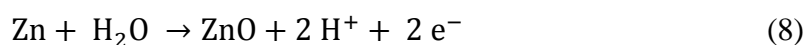
Díky vodivému polymeru dochází ke změně v mechanismu ochrany proti korozi. Pokud je v nátěru obsažen pouze zinkový prach, tak se jeho částice dotýkají a díky tomu elektrochemicky chrání kovový podklad. Použijeme-li kombinaci zinku a vodivého polymeru, tak polymer bude působit jako pomocná antikoroziční přísada. [6]

Na obrázku 8 je znázorněn princip fungování ochranného mechanismu zinku v kombinaci s polyanilinofosfátem při napadení nátěrového filmu vodou a kyslíkem. Vodivý polymer přítomný v nátěrové hmotě funguje jako pomocná antikoroziční přísada a vytvoří vodivý kontakt mezi atomy zinku a ocelovým panelem. Navíc tento polymer funguje jako bariéra a může zachycovat ionty chloru, které způsobují důlkovou korozi a tím rozklad pasivační vrstvy. [31]



Obrázek 8: Schéma ochranného mechanismu nátěrového filmu se zinkem a polyanilinfosfátem [32]

V první fázi se neutrální atom zinku převede na oxidovanou formu  $\text{Zn}^{2+}$ . Při difuzi kyslíku a vody k ocelovému panelu vznikne pasivační vrstva oxidu zinku  $\text{ZnO}$ . Oxid zinečnatý vytváří bariérovou vrstvu, přes kterou nepronikne k podkladu voda ani plyny. Při oxidaci zinku vznikly dva volné elektrony, které mohou putovat povlakovým filmem. Tyto elektrony se podílí na redukci kyslíku a vody v kyselém prostředí. [33] Dopovaná forma polyanilinu zachycuje volné elektrony a reaguje na svoji nevodivou formu (emeraldinovou bázi). Elektrochemické reakce probíhají podle rovnic (8 a 9):



Polyanilinfosfát v tomto procesu působí jako katalyzátor, díky tomu stačí jeho velmi malé množství v nátěrovém filmu. Při poruše nátěrového filmu se díky katodické

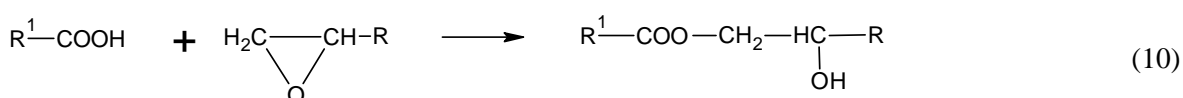
ochraně povlak zacílí a navíc vytvoří bariérovou ochranu před dalším napadením vody a kyslíku. [32]

### 2.5.6 Epoxyesterové pryskyřice

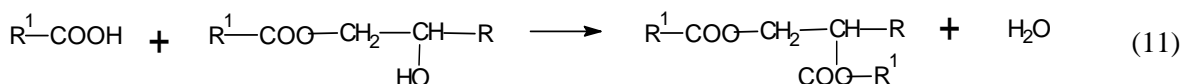
Nátěrové filmy těchto esterů vynikají vysokou adhezí k podkladu, vláčností a chemickou rezistencí. Díky svým vynikajícím vlastnostem se velmi často využívají pro výrobu základních nátěrových hmot.

Pryskyřice se připravují esterifikací epoxidových pryskyřic s mastnými kyselinami nevysychavých, polovysychavých a vysychavých rostlinných olejů. Používají se epoxidové pryskyřice s molekulovou hmotností od 1000 až do 4000 podle požadovaných vlastností. Při esterifikaci dochází k reakci jak epoxidových, tak i hydroxylových skupin.

V rozmezí teplot 80 – 150°C:



Za teplot vyšších než 150°C:



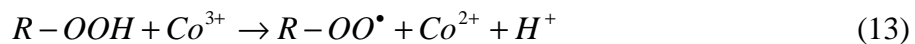
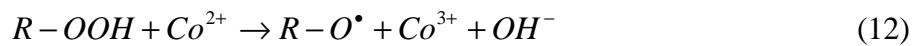
Za vyšších teplot může docházet i k vnitřní etherifikaci epoxidové pryskyřice. Ta je zaviněna reakcí mezi hydroxylovými skupinami jedné molekuly a oxiranovým kruhem druhé molekuly pryskyřice.

Pro nátěry které zasychají na vzduchu, se používají nenasyčené kyseliny vysychavých olejů (např.: lněný, sójový, talový). Dobré adheze k podkladu je dosahováno vedením esterifikace tak, aby zůstalo kolem 50 % volných hydroxylových skupin.

Epoxyesterové filmy zasychají na vzduchu. Zasychání epoxyesterů lze urychlit sikativy. Sikativa jsou látky, které urychlují autooxidaci olejů nebo jiných derivátů. Látky, které urychlují příjem kyslíku, se také velmi často nazývají prooxidanty. Existují jak přírodní, tak i syntetické prooxidanty. Významnou skupinou syntetických prooxidantů tvoří peroxidy a hydroperoxidy. Tyto látky urychlují autooxidaci, pokud jsou v olejových nebo organických rozpouštědlech rozpustné nebo jemně rozptýlené. Další podmínkou je

jejich nízká stabilita, již za nízkých teplot se musí rozpadat na radikály. Rozpad může být určitými kovovými mýdly urychlen nebo ovlivněn.

Při katalýze rozpadu jsou možné dvě reakce, při kterých se mění mocenství kovu:



Další skupinou syntetických prooxidantů tvoří radikály, organická mýdla vícemocných kovů a oxidy nebo hydroxidy vícemocných kovů. [34]

### **3 Experimentální část**

Cílem této bakalářské práce bylo nahradit část zinku v nátěrové hmotě polyanilinfosfátem a snížit tak celkový obsah zinku v daném povlaku. Dále byly stanoveny mechanické a antikorozi vlastnosti organických povlaků, které obsahovaly zinek se sférickým tvarem částic a zinek s lamelárním tvarem částic.

#### **3.1 Charakteristika surovin**

##### **Pigmenty**

###### **Zinkový prach sférický**

Výrobce: Dr. Hans Heubach GmbH, Německo

Obsah: 99 %

Složení: sférický práškový zinek

Hustota: 7,14 g.cm<sup>-3</sup>

###### **Zinkový prach lamelární**

Výrobce: ECKART GmbH, Německo

Obsah: 99,99 %

Složení: lamelární práškový zinek

Hustota: 6,55 g.cm<sup>-3</sup>

##### **Polyanilin**

Výrobce: Univerzita Pardubice, laboratorní příprava

Barva: tmavě zelená

Hustota: 1,54 g.cm<sup>-3</sup>

##### **Pojivo**

###### **Epoxyesterová pryskyřice**

Výrobce: Worlée – Chemie GmbH, Německo

Složení: epoxyesterová pryskyřice (60 %), xylen 40 %

Hustota: 1,07 g.cm<sup>-3</sup>

Sušina: 60,0 %

Rozpouštědlo: xylén

### **Další rozpouštědla a pomocné látky**

#### **Xylén**

Sumární vzorec:  $C_8H_{10}$

Složení: směs o-, m-, p- xylenu

Hustota:  $0,88 \text{ g.cm}^{-3}$

Funkce: ředidlo

#### **Chloroform**

Sumární vzorec:  $CHCl_3$

Hustota:  $1,48 \text{ g.cm}^{-3}$

Funkce: odmašťovadlo

#### **Mořící roztok**

Složení: 1000 ml 20 % HCl + 5 g urotropinu

Funkce: odstranění korozních zplodin

### **3.2 Použité přístroje a zařízení**

Příprava nátěrových hmot: laboratorní váhy, firma KERN&Sohn GmbH, Německo; Disolver Dispermat Doventa AG; nanášecí pravítko se štěrbinou 150 a 250  $\mu\text{m}$ .

Specifikace připravených pigmentů na základě fyzikálně – chemických veličin: analytické váhy, firma OHAUS, Švýcarsko; Autopyknometr Micrometrics 1320.

Stanovení mechanické odolnosti nátěrových filmů: tloušťkoměr MINITEST 1100, firma Elektro – Physik, Německo; kyvadlový přístroj Automatic 500, kyvadlo typu Persoz, Belgie; přístroj na stanovení odolnosti proti úderu; Erich Senův přístroj na stanovení odolnosti proti hloubení, firma Erichsen, Německo; řezací nůž pro stanovení přilnavosti Elcometer SPRL, firma Elcometer Instruments GmbH, Německo.

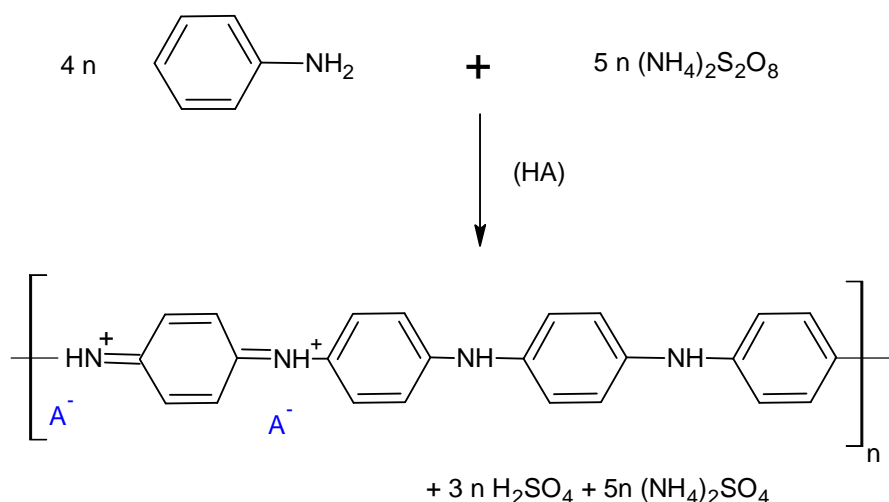
Stanovení korozní odolnosti nátěrových filmů: solná komora na zrychlenou cyklovou zkoušku, firma Liebish, Německo; přenosný pH - metr WTW 320, Německo; konduktometr Handylab LF1, firma Schott, Německo;

### 3.3 Syntéza polyanilinu

Polyanilin se připravuje oxidační polymerací anilinu peroxodisíranem amonným v kyselém prostředí za laboratorní teploty. Reakce je slabě exotermní.

Nejprve byla připravena 0,8 M kyselina trihydrogen fosforečná ve které se rozpustil anilin 20 mmol v 250 ml destilované vody. V jiné kádince bylo připraveno 25 mmol peroxodisíranu amonného v 250 ml destilované vody. Takto připravený roztok se vлил do roztoku kyseliny s anilinem. Aby proběhla polymerace, roztok byl hodinu míchán skleněným míchadlem. Polymerace byla doprovázena barevným přechodem z čiré směsi přes modrou až po tmavě zelenou barvu výsledného polyanilinfosfátu. Výsledná směs byla ponechána do druhého dne dopolymerovat.

Druhý den byla směs přefiltrována přes Büchnerovu nálevku. Produkt byl promyt 500 ml 0,4 M kyseliny trihydrogenfosforečné a následně ještě asi 500 ml acetonu, kvůli odstranění nízkomolekulárního produktu a zbytků oxidačního činidla. Výsledný polyanilinfosfát byl sušen nejprve na vzduchu a po 24 hodinách byl vysušen při 60 °C v sušárně. Takto vysušený produkt byl umlet v planetárním mlýnu při 300 otáčkách za minutu po dobu dvacet minut na jemný prášek.



Obrázek 9: Syntéza polyanilinfosfátu (HA = H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)



### 3.4 Hodnocení vlastností pigmentů na základě fyzikálně – chemických veličin

#### 3.4.1 Stanovení spotřeby oleje

Do třecí misky se naváží cca 1,5 g pigmentu. Za lehkého míchání se z byřety přikapává lněný olej, dokud hmota pigmentu nezůstane na tloučku a třecí miska zůstane čistá. Provádí se dle normy ČSN 670531. Spotřeba oleje se počítá podle vzorce 1.

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

a – hmotnost spotřebovaného oleje [g]

b – hmotnost pigmentu [g]

V – objem spotřebovaného oleje [ml]

$\rho$  – hustota lněného oleje [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ]

m – hmotnost navážky pigmentu [g]

#### 3.4.2 Stanovení hustoty pigmentu

Hustota je důležitý ukazatel použitelnosti pigmentu. Určuje se pomocí autopyknometru Micrometric Auto Pyknometru 1320. Vzorek se naváží na analytických vahách do válce o známém objemu a měří se objem helia vytěsněného vzorkem. Autopyknometr vypočte hustotu za pomoci zadané navážené hmotnosti vzorku. Zkouška probíhá podle ČSN 670542.

#### 3.4.3 Stanovení kritické objemové koncentrace

Pokud se OKP zvyšuje, pak při překročení určité meze se prudce mění vlastnosti nátěrů (lesk, mechanické vlastnosti, podkorodování). Tato hranice je označována jako kritická objemová koncentrace pigmentů KOKP. Při této OKP jsou prostory mezi částicemi pigmentu a plniv právě vyplněny pojivem. Nad tuto hodnotu již nelze zvyšovat pigmentaci. Určuje se výpočtem podle vzorce 2.

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

Olejové číslo – g/100g pigmentu

$\rho_{\text{lněný olej}}$  – hustota lněného oleje: 0,93 [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ]

$\rho_{\text{pigmentu}}$  – hustota pigmentu [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ]

### 3.4.4 Stanovení obsahu sušiny

Obsah sušiny je důležitý pro posouzení ochranné schopnosti nátěrové hmoty. Stanovuje se tak, že se nejprve zváží na analytických vahách vyčištěná a odmaštěná víčka plechovek průměru cca 80 mm. Na nich se naváží množství 2 – 3 g zkoušené látky. Po navážení se víčka vloží do sušárny, kde se suší několik hodin při 80 °C. Po vysušení se vyjmou ze sušárny, nechají se vychladnout a znovu se zváží. Obsah sušiny se pak spočítá dle tohoto vzorce 3.

$$S = \frac{c - a}{b - a} \cdot 100 \quad (3)$$

S – obsah sušiny [%]

a – hmotnost čistého víčka [g]

b – hmotnost víčka se vzorkem před sušením [g]

c – hmotnost víčka po vysušení [g]

### 3.4.5 Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza patří mezi práškové metody. Jejími hlavními výhodami je použitelnost pro všechny krystalické látky, nedestruktivnost a jednoduchá příprava vzorku.

Složení vybraných pigmentů bylo ověřeno pomocí rentgenové difrakční analýzy. Tato metoda slouží k určení vlastností a struktury látek pomocí studia interakce látky a záření. Při difrakci dopadá rentgenové záření na krystal, vzhledem k pravidelnosti krystalové struktury dochází k rozptylu záření a k jeho následné interakci, tedy k difrakci. Počítačový detektor zaznamenává intenzitu difraktovaného paprsku a převádí ji do grafické podoby. K difrakci může dojít pouze při splnění Braggovy podmínky (dráhový rozdíl paprsků musí být roven celistvému násobku vlnové délky).

Difraktogram je vytvořen ze závislosti úhlu otáčení goniometru a intenzity difrakce. Pro analytickou analýzu jsou používány polohy difrakčních čar, jež jsou charakterizovány mezi rovinnými vzdálenostmi a intenzitou. Pro každou krystalickou látku je její difraktogram zcela jedinečný. K identifikaci látky dochází porovnáním získaného difraktogramu s difraktogramem tabelovaným.

### **3.4.6 Stanovení morfologie částic pigmentů**

Povrch a tvar jednotlivých pigmentů byl zkoumán pomocí mikrofotografií, které byly pořízeny elektronovým mikroskopem JEOL – JSM 5600 LV.

### **3.4.7 Stanovení vodivosti vodného výluhu**

Měrný odpor závisí na množství vodorozpustných látek obsažených v pigmentu a na jeho chemickém složení. Měření se provádí konduktometricky. Vyjadřuje se v  $S \cdot cm^{-1}$ . Měří se tak, že se do kádinky s 10 % suspenzí ponoří elektroda a výsledná hodnota vodivosti se odečte na konduktometru.

### **3.4.8 Stanovení pH vodného výluhu**

Stanovení se provádí pomocí pH metru. Do kádinky s extraktem (10 % suspenze) se vloží měřicí elektroda a hodnota pH se odečte na stupnici přístroje. Měření pH se používá ke kontrole vymytí pigmentu v procesu výroby, kdy může nedostatečné vymytí ovlivňovat kvalitu nátěrů.

## **3.5 Příprava nátěrových hmot**

### **3.5.1 Formulace nátěrových hmot**

Formulace byla provedena v programu „Formul“. Jako pojivo byla v této práci použita epoxyesterová pryskyřice rozpouštědlového typu. Jako pigment byl použit polyanilinfosfát při OKP = 0,5; 1; 3; 5; 10; 15 %, kdy každý systém byl doplněn zinkem sférickým na KOKP = 67 % a lamelárním zinkem na KOKP = 38 %. Pro srovnání byla připravena nátěrová hmota pouze s obsahem sférického či lamelárního zinku při hodnotách OKP = KOKP.

### **3.5.2 Příprava nátěrových hmot**

Nátěrové hmoty byly připravovány na přístroji Disolver. Do nádoby bylo naváženo potřebné množství pojiva. K němu byly za pomalého míchání přidávány pigmenty a xylen, kterým se upravila viskozita. Poté byly nátěrové hmoty dispergovány po dobu 30 minut při  $3500 \text{ ot} \cdot \text{min}^{-1}$ . V tabulkách 1 a 2 jsou uvedeny formulace nátěrových hmot.

Tabulka 1: Formulace epoxysterové nátěrové hmoty s obsahem Zn sférický + PANI-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Surovina	Hmotnostní %
<b>Zn sférický</b>	
Zn sférický	89,59
Epoxyester	10,41
<b>OKP<sub>PANI-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = 0,5 %</b>	
Zn sférický	89,53
Epoxyester	10,42
PANI-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,05
<b>OKP<sub>PANI-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = 1 %</b>	
Zn sférický	89,46
Epoxyester	10,44
PANI-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,10
<b>OKP<sub>PANI-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = 3 %</b>	
Zn sférický	89,19
Epoxyester	10,52
PANI-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,30
<b>OKP<sub>PANI-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = 5 %</b>	
Zn sférický	88,89
Epoxyester	10,60
PANI-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,51
<b>OKP<sub>PANI-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = 10 %</b>	
Zn sférický	88,08
Epoxyester	10,82
PANI-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,10
<b>OKP<sub>PANI-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = 15 %</b>	
Zn sférický	87,13
Epoxyester	11,08
PANI-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,79

Tabulka 2: Formulace epoxysterové nátěrové hmoty s obsahem Zn lamelární + PANI-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Surovina	Hmotnostní %
<b>Zn lamelární</b>	
Zn lamelární	70,46
Epoxyester	29,54
<b>OKP<sub>PANI-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = 0,5 %</b>	
Zn lamelární	70,19
Epoxyester	29,68
PANI-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,14
<b>OKP<sub>PANI-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = 1 %</b>	
Zn lamelární	69,92
Epoxyester	29,80
PANI-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,27
<b>OKP<sub>PANI-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = 3 %</b>	
Zn lamelární	68,78
Epoxyester	30,36
PANI-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,86
<b>OKP<sub>PANI-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = 5 %</b>	
Zn lamelární	67,53
Epoxyester	30,98
PANI-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,49
<b>OKP<sub>PANI-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = 10 %</b>	
Zn lamelární	63,92
Epoxyester	32,75
PANI-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	3,33
<b>OKP<sub>PANI-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = 15 %</b>	
Zn lamelární	59,38
Epoxyester	34,97
PANI-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	5,65

### 3.6 Příprava zkušebních vzorků pro zrychlené korozní a fyzikálně mechanické zkoušky

#### 3.6.1 Příprava zkušebních vzorků na ocelových panelech

Nátěrové hmoty byly nanášeny při konstantních podmínkách. Nátěrová hmota byla nanášena na ocelové panely o rozměrech 100 x 50 x 0,5 mm pro mechanické zkoušky. Pro korozní zkoušky byly použity panely o rozměrech 150 x 100 x 0,9 mm. Panely jsou z oceli třídy 11 vyhovující ISO 1514. Před nanášením byly ocelové panely odmaštěny chloroformem.

Na takto odmaštěné ocelové panely byl nanášen nátěr pomocí nanášecího pravítka, které zajišťuje rovnoměrnou tloušťku nátěru v celé ploše. Byly natřeny panely na mechanické zkoušky, kde bylo použito pravítko s velikostí štěrbin 250 μm. Dále byly

natřeny panely na korozní a další zkoušky pravítkem se štěrbinou 250 µm. Druhá vrstva nátěru byla připravena pomocí pravítka s velikostí štěrbinou 150 µm. Po zaschnutí nátěru byla zadní strana panelů určených ke korozním zkouškám oblepena samolepící páskou, aby se zabránilo podkorodování povlaků.

### **3.6.2 Příprava zkušebních vzorků na skleněných panelech**

Na skleněné panely byly nátěrové hmoty připraveny z důvodu měření tvrdosti nátěrového filmu. Skleněné panely byly o rozměrech 200 x 100 x 5 mm. Skleněné panely byly odmaštěny pomocí chloroformu a poté na ně byly nanášeny nátěry nanášecím pravítkem s velikostí štěrbinou 200 µm.

## **3.7 Metody hodnocení vlastností nátěrových filmů pomocí fyzikálně – mechanické odolnosti**

### **3.7.1 Měření tloušťky nátěrových filmů**

Tloušťka nátěrového filmu má významný vliv na výsledky mechanických a korozních zkoušek. Tloušťka se udává v mikrometrech a měří se podle normy ČSN EN ISO 2808. Tloušťka filmů na skleněných panelech byla měřena mechanickým tloušťkoměrem na třech místech a poté byla vypočítána průměrná hodnota. Tloušťka filmu na ocelových panelech byla měřena pomocí magnetického tloušťkoměru.

### **3.7.2 Měření tvrdosti nátěrových filmů**

Principem měření tvrdosti je měření odporu při vlačování tvrdého tělesa do zkoušeného materiálu. Stanovení tvrdosti bylo provedeno kyvadlovým přístrojem podle normy ČSN 67 3076. Měrnou jednotkou jsou % vztažená ke tvrdosti skleněného standardu, který má 100 % tvrdost. Čím je nátěr měkčí, tím je kývání více utlumeno. Měření bylo prováděno na přístroji typu Persoz. Výpočet tvrdosti se provede podle vzorce 4.

$$T = \frac{t_1}{t_2} \cdot 100 \quad (4)$$

T – tvrdost nátěrového filmu [%]

$t_1$  – doba útlumu kyvadla na nátěrovém filmu

$t_2$  – doba útlumu kyvadla na standardu

### 3.7.3 Stanovení odolnosti nátěrových filmů hloubením

Při tomto stanovení se stanovuje odolnost nátěru vůči prasknutí nebo odloupenutí od kovového podkladu. Používá se k tomu Erichsenův přístroj. V přístroji je ocelová koule o průměru 20 mm, která se vtlačuje do plechu a plech se deformuje. Tento test se provádí podle normy ČSN ISO EN 1520. Měří se vzdálenost v mm vniklého tělesa od nulové polohy, kdy vznikne první prasklina nebo odloupenutí.







### 3.7.4 Stanovení odolnosti nátěru při úderu

Touto zkouškou se zjišťují mechanické vlastnosti nátěru a přilnavost. Hodnotí se praskání a odlupování od podkladu při deformaci padajícími závažími podle ČSN ISO EN 6272. Stanovuje se výška volného pádu závaží, při které ještě nedochází k porušení nátěru. Závaží o hmotnosti 1000 g se spouští z výšky od 0 cm do výšky 100 cm na ocelový panel umístěný mezi kovadlinu a úderník. Zkouška byla prováděna z rubové strany nátěru, která vede k destruktivnějšímu výsledku.

### 3.7.5 Stanovení přilnavosti nátěru mřížkovou metodou

Metoda určuje odolnost nátěru vůči oddělení od podkladu naříznutím řezacím nožem ve tvaru mřížky. Měření probíhá podle ČSN ISO 2409. Nejprve byla změřena tloušťka nátěru a podle ní byl vybrán řezací nůž. Při tloušťce do 60  $\mu\text{m}$  se vytvoří mřížka 1 x 1 mm, při tloušťce 60 – 120  $\mu\text{m}$  se vytvoří mřížka 2 x 2 mm a nad 120  $\mu\text{m}$  mřížka 3 x 3 mm. Vyhodnocuje se vzhled vytvořené mřížky podle následující tabulky 3:

Tabulka 3: Hodnocení mřížkového řezu podle stupnice 0 - 5

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

### 3.7.6 Celkové hodnocení vybraných fyzikálně – mechanických vlastností

Pro zajištění primární funkce nátěru jsou důležité fyzikálně – mechanické zkoušky. Důležitá je pružnost, tažnost a pevnost nátěrového filmu. Do tohoto hodnocení patří přilnavost nátěrového filmu měřená mřížkovou metodou, odolnost proti hloubení a odolnost proti úderu. Pro posouzení celkové odolnosti na základě fyzikálně – mechanických vlastností slouží tabulka 4:

Tabulka 4: Hodnocení celkové fyzikálně - mechanické odolnosti

Volný pád závaží o hmotnosti [cm]	Hloubení v Erichsonově přístroji [mm]	Přilnavost mřížkovou metodou [st.]	Hodnocení celkové fyz – mech odolnosti
100	10	0	100
			95
80	8	1	90
			85
			80
60	6	2	75
			70
			65
			60
40	4	3	55
			50
			45
			40
			35
20	2	4	30
			25
			20
			15
			10
0	0	5	5
			0

Výpočet adhezně – bariérové účinnosti  $B_1$  byl proveden podle vzorce 5.

$$B_1 = \frac{Y_1 + Y_2 + Y_3}{3} \quad (5)$$

$Y_1$  – tažnost a pevnost dosažená hloubením

$Y_2$  – přilnavost nátěrového filmu dosažená v mřížkové zkoušce

$Y_3$  – pružnost dosažená při zkoušce úderem na rubové straně



### **3.8 Metody hodnocení vlastností nátěrových filmů pomocí zrychlených korozních zkoušek**

Podstatou zrychlených korozních zkoušek je vystavení zkušebních nátěrů v laboratorních podmínkách zesíleným vlivům korozních činitelů. Těmito činiteli jsou: teplota, vysoká vlhkost vzduchu, koncentrace korozních látek  $\text{SO}_2$ , voda, chloridové ionty a UV záření. Urychlení je ze začátku zrychlené a po vytvoření korozních zplodin se mírně zpomaluje.

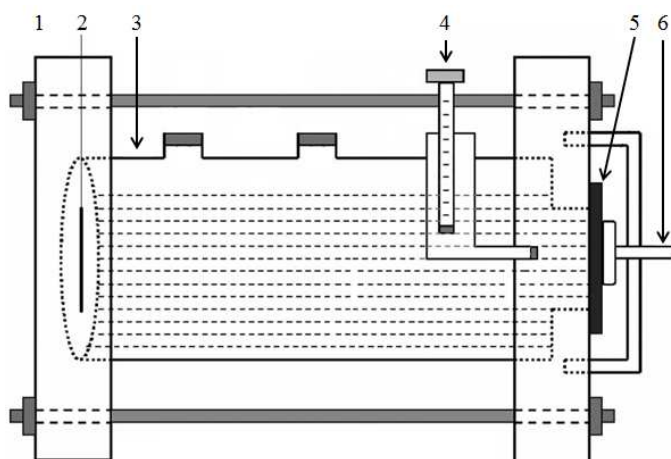
Zvýšením teploty urychlíme korozi. S rostoucí teplotou se snižuje rozpustnost plynů a stoupá pohyblivost iontů. Zvýšením obsahu  $\text{SO}_2$  napodobíme podmínky v průmyslových oblastech.  $\text{SO}_2$  se částečně rozpouští ve vodním filmu na povrchu nátěru a přechází na kyselinu siřičitou  $\text{H}_2\text{SO}_3$ . Zbýlé částice  $\text{SO}_2$  difundují do nátěrového filmu. Vystavením chloridů napodobujeme oblasti v přímořských oblastech. Pro korozní zkoušky se používá 5 % roztok NaCl. Jako zdroj UV záření se využívá xenonový zdroj s fluorescenčními výbojkami, které se nejvíce přibližují vlnovým délkám slunečního záření.

#### **3.8.1 Zrychlená cyklická korozní zkouška v atmosféře neutrální solné mlhy**

Zkouška se používá pro zjištění odolnosti vůči korozivním vlivům NaCl a působením vody. Zkouška probíhá téměř za 100 % relativní vlhkosti a při zvýšené teplotě 38 °C s 5 % vodním roztokem NaCl. Zkouška probíhá ve dvanáctihodinových cyklech, kdy se střídá expozice v 5 % mlze NaCl po dobu šesti hodin. Poté je vzorek 2 hodiny sušen při teplotě 28 °C a následně čtyři hodiny vystaven kondenzaci vlhkosti při teplotě 40 °C. Zkouška byla ukončena po 672 hodinách a následně bylo provedeno hodnocení korozní zkoušky. Zkouška byla provedena podle normy ČSN 03 9131.

#### **3.8.2 Lineární polarizace**

Zkouška sleduje rychlost koroze s důrazem na stanovení polarizačního odporu a rychlosti koroze. K měření se využívá cela, která je zobrazena na obrázku 10, ve které je referenční elektroda (nasyčená kalomelová elektroda – SCE), protielektroda (platinová elektroda) a pracovní elektroda, kterou tvoří samotný vzorek.



Obrázek 10: Schematický náčrt použité cely s elektrodami.

Popis obrázku: 1 – PTFE deska, 2 – platinová elektroda, 3 – válcový skleněný 250 ml zásobník s roztokem NaCl, 4 – referenční elektroda, 5 – pracovní elektroda (ocelový panel s organickým povlakem), 6 – šroub pro upevnění pracovní elektrody.

Válcový zásobník je naplněn 3,5 % roztokem NaCl, ve kterém je 1 cm<sup>2</sup> pracovní elektrody vystaven tomuto prostředí. Cela byla připojena k přístroji: potenciostat/galvanovat (VSP – 300/ Francie). Organické povlaky byly 12 hodin vystaveny v cele prostředí 3,5 % roztoku NaCl a poté byly proměřeny technikou lineární polarizace. Vzorky byly polarizovány od -10 mV/ E<sub>OC</sub> do +10 mV/E<sub>OC</sub> rychlostí 0,166 mV.s<sup>-1</sup>. Následně byl vyhodnocován samovolný korozní potenciál (E<sub>cor</sub>), proudová hustota (I<sub>cor</sub>), polarizační odpor (R<sub>p</sub>) a rychlost koroze (V<sub>kor</sub>).

### 3.8.3 Stanovení samovolného korozního potenciálu organických povlaků

Tato experimentální technika sleduje změnu samovolného korozního potenciálu v závislosti na čase. Testované organické povlaky byly vystaveny roztoku 0,05 M NaCl. Jako protielektroda byla použita wolframová elektroda. Toto stanovení probíhalo po dobu 480 hodin, kdy každou minutu měření byla zaznamenána hodnota samovolného korozního potenciálu.

### 3.8.4 Vyhodnocení korozních úbytků

Tato metoda ukazuje, že při působení roztoku vodné disperze na plíšek dochází k rozpouštění ocele. Ocel se začne pokrývat korozními zplodinami, jejichž množství se musí vyhodnotit. Plíšky byly odmaštěny chloroformem, zváženy na analytických vahách s přesností na 0,0001 g a byly změřeny jejich rozměry. Z rozměrů plíšků byla vypočítána

jejich plocha. Plíšky byly ponořeny 7 dní ve filtrátu z 10 % suspenze pigmentu. Po 7 dnech byly vyndány a zbaveny korozních zplodin pomocí mořícího roztoku (1000 ml 20 % HCl a 5 g urotropinu). Po odstranění korozních zplodin byly omyty destilovanou vodou a chloroformem. Poté byly opět zváženy na analytických vahách. Zkouška byla provedena podle ČSN 67 3004. Korozní úbytek byl vypočítán podle vzorce 6.

$$K_m = 10^4 \cdot \frac{(m_{\text{čp}} - m_{\text{zp}})}{2 \cdot S} \quad (6)$$

$K_m$  – korozní úbytek vztažený na plochu [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ ]

$m_{\text{čp}}$  – hmotnost čistého plíšku [g]

$m_{\text{zp}}$  – hmotnost zkorodovaného plíšku [g]

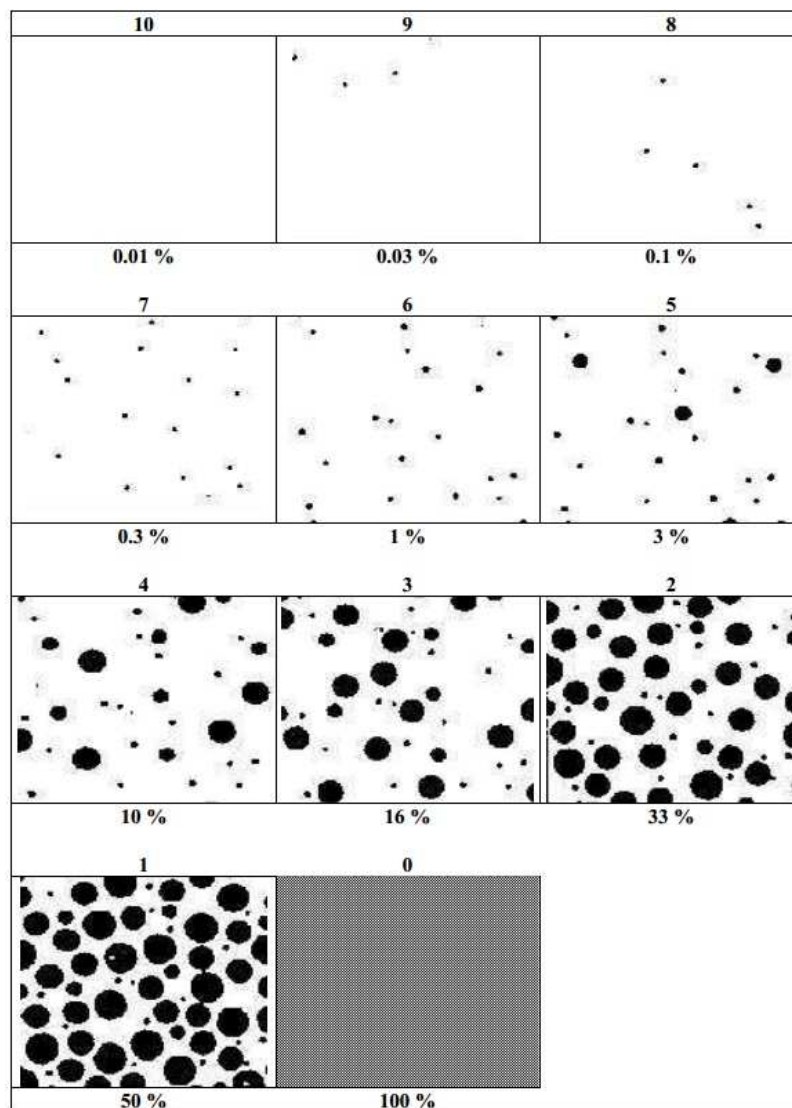
$S$  – plocha plíšku [ $\text{cm}^2$ ]

### **3.9 Hodnocení výsledků korozních zkoušek**

Po ukončení zrychlené korozní zkoušky v atmosféře neutrální solné mlhy bylo provedeno vyhodnocení. Bylo hodnoceno prokorodování filmů a následně byly filmy z ocelových panelů odstraněny pomocí 20 % roztoku NaOH. Povrch byl vyčištěn mořícím roztokem, omyt vodou, a pokryt vrstvou transparentního laku pro zabránění další nežádoucí korozi. Na ocelových panelech byla hodnocena koroze v ploše a koroze v řezu ocelového panelu. Vyhodnocení proběhlo podle norem ASTM D 714 – 87, ASTM D 1654 – 92, ASTM D 610 – 85.

#### **3.9.1 Hodnocení prokorodování filmu stupně koroze v ploše panelu podle ASTM D 610 – 85**

Zkoumá se stupeň prokorodování filmu a stupeň koroze na ploše ocelového panelu. Vzorky se porovnávají se standardy uvedenými na obrázku 12. Výsledkem je prokorodování filmu a koroze v ploše panelu, která je vyjádřena v procentech. K výsledku v procentech se podle tabulky 5 přiřadí hodnota, která se poté započítá do celkové antikoroziční účinnosti.



Obrázek 11: Hodnocení korozních projevů (prokorodování nátěrového filmu a koroze v ploše ocelového panelu)

Tabulka 5: Hodnocení koroze v ploše nátěru a v ploše kovového podkladu

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

### 3.9.2 Hodnocení selhání řezu podle ASTM D 1654 – 92

Hodnocení řezu je důležité pro zjištění elektrochemického působení pigmentu v povlaku. Jestliže je okolí řezu neporušené, pak je použitý pigment aktivní v katodické

nebo anodické ochráně. Hodnotí se podkorodování pod povlakem a rozsah koroze podél řezu. Zjišťuje se vzdálenost, do které pronikla koroze od uměle vytvořeného řezu. Podle zjištěné vzdálenosti, pak byla přiřazena číselná hodnota a ta byla dosazena do vztahu pro celkovou antikorozi účinnost podle tabulky 6.

Tabulka 6: Hodnocení koroze v řezu

<b>Koroze v řezu</b>			
<b>ASTM</b>	<b>Hodnotící číslo</b>	<b>ASTM</b>	<b>Hodnotící číslo</b>
0	100	5,7 – 7,0	40
0 – 0,5	90	7,0 – 10	30
0,5 – 1,0	80	10 – 13	20
1,0 – 2,0	70	13 – 16	10
2,0 – 3,0	60	>16	5
3,0 – 5,0	50	–	–

### 3.9.3 Celkové hodnocení antikorozi účinnosti v kondenzační komoře se solnou mlhou

$$\text{celková antikorozi účinnost} = \frac{A + B + C + D}{4} \quad (7)$$

A – přilnavost

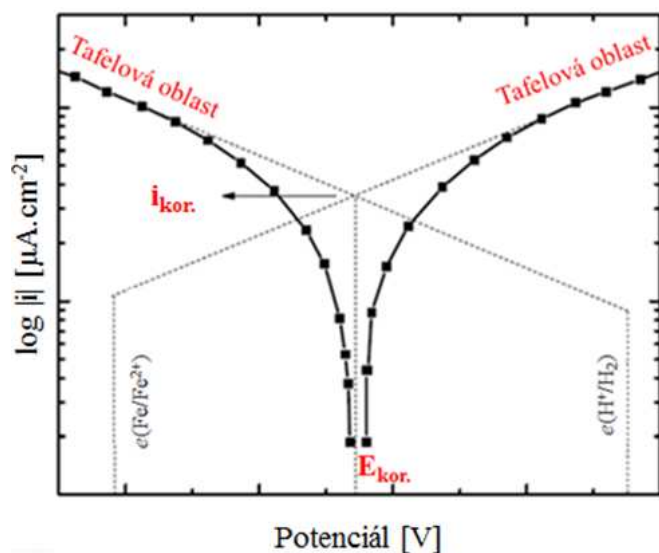
B – prokorodování nátěrového filmu

C – koroze v ploše panelu

D – koroze zkušebního řezu

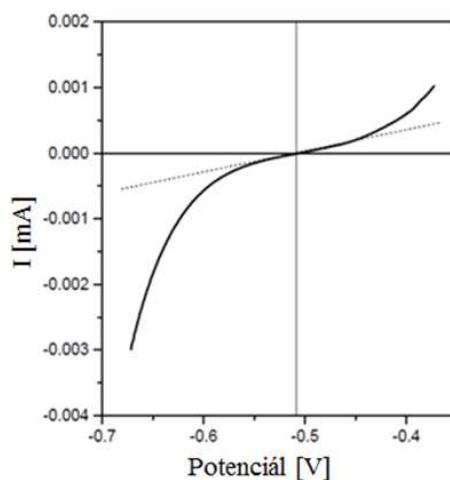
### 3.9.4 Hodnocení výsledků elektrochemické techniky lineární polarizace

Z výsledků elektrochemického měření lineární polarizace je polarizační křivka, která je zobrazena na obrázku 12, která graficky vyjadřuje vztah mezi potenciálem elektrody a rychlostí reakce vyjadřující proudovou hustotu.



Obrázek 12: Experimentální polarizační křivka s vyznačenými Tafelovými oblastmi

Touto technikou se měří polarizační odpor ( $R_p$ ) a proudová hustota ( $I_{cor}$ ). Princip metody je založen na skutečnosti, že na polarizační křivce v lineárních souřadnicích existuje lineární úsek v okolí korozního potenciálu, viz obrázek 13.



Obrázek 13: Lineární úsek v okolí korozního potenciálu na polarizační křivce

Korozní proudová hustota ( $I_{cor}$ ) se vypočítá podle vztahu 8, 9:

$$I_{cor} = \frac{B_k}{R_p} \quad (8)$$

$$B_k = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,3 \cdot (\beta_a + \beta_c)} \quad (9)$$

$I_{cor}$  – korozní proudová hustota

Bk – Stern – Geary koeficient

$\beta_a$  a  $\beta_c$  – sklony tafelových oblastí

S těmito hodnotami stanovenými elektrochemickou technikou se dále spočítá korozní rychlost ( $v_{cor}$ ) podle vztahu 10:

$$V_{cor} = \frac{I_{cor} \cdot K \cdot EW}{\rho \cdot A} \quad (10)$$

$I_{cor}$  – korozní proudová hustota

K – konstanta [3272 mm/A cm za rok]

EW – ekvivalentní hmotnost

$\rho$  – hustota [g.cm<sup>-3</sup>]

A – plocha vzorku [cm<sup>2</sup>]

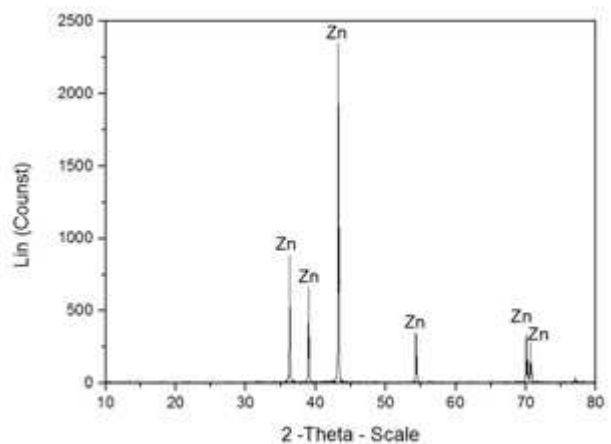
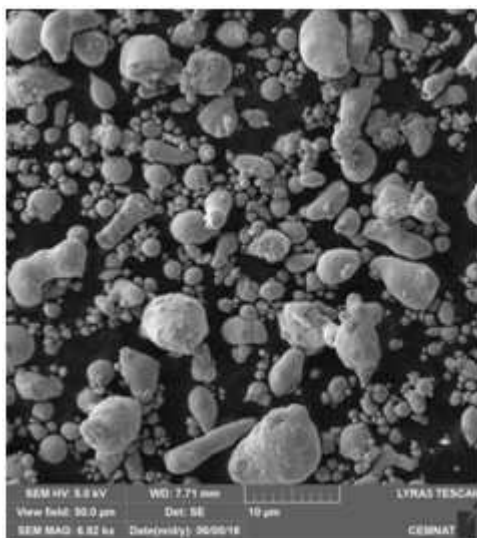
## 4 Výsledky a vyhodnocení

### 4.1 Vyhodnocení fyzikálně – chemických vlastností

Při hodnocení fyzikálně – chemických vlastností se zkoumají vlastnosti jednotlivých pigmentů. Mezi tyto vlastnosti patří hustota pigmentu, olejové číslo pigmentu, morfologie pigmentů, kritická objemová koncentrace pigmentů. Složení pigmentů bylo ověřeno rentgenovou difrakční analýzou. Mikrofotografie pigmentu byly pořízeny elektronovým mikroskopem.

#### Zinek sférický

KOKP [%]	Hustota [g.cm <sup>-3</sup> ]	Olejové číslo [g/100g pigmentu]	Střední velikost částic [μm]
67	7,14	6,50	5,24

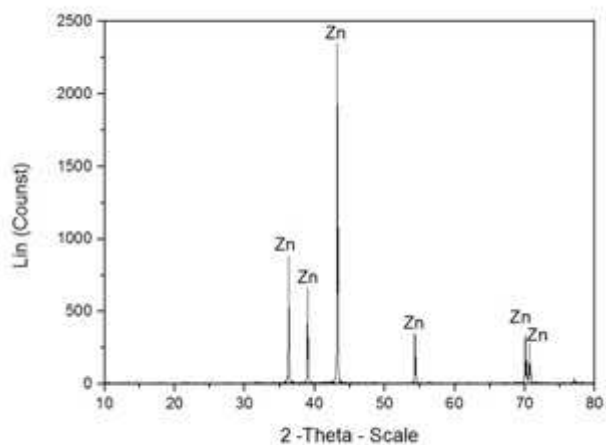
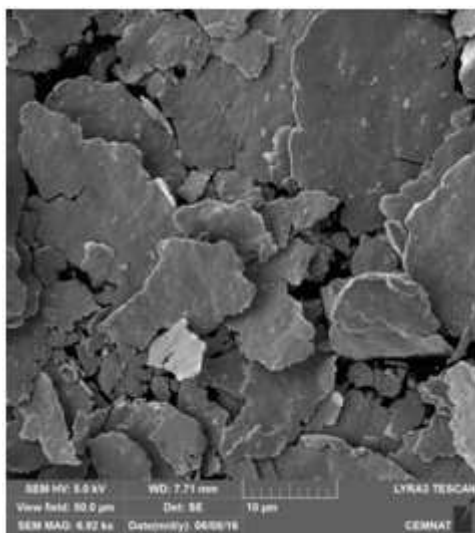


Obrázek 14: Snímek Zn sférický ze SEM, zvětšení 6920x a difraktogram Zn sférický



## Zinek lamelární

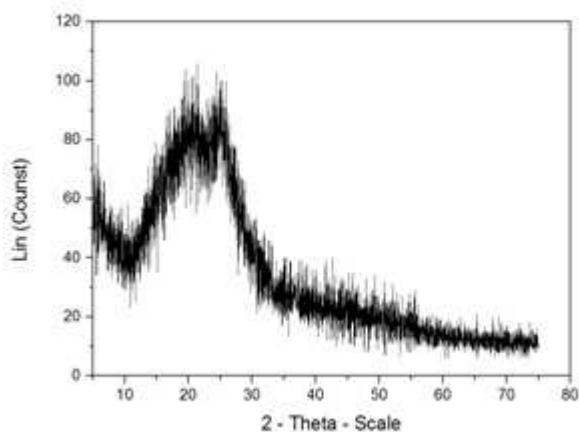
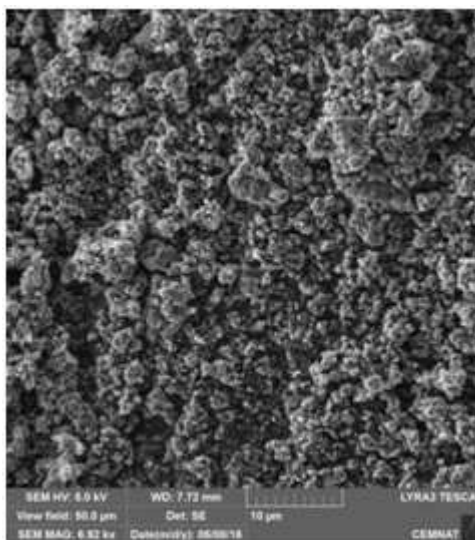
KOKP [%]	Hustota [g.cm <sup>-3</sup> ]	Olejové číslo [g/100g pigmentu]	Střední velikost částic [μm]
38	6,55	23,25	13,00



Obrázek 15: Snímek Zn lamelární ze SEM, zvětšení 6920x a difraktogram Zn lamelární

## Polyanilininfosfát

KOKP [%]	Hustota [g.cm <sup>-3</sup> ]	Olejové číslo [g/100g pigmentu]	Střední velikost částic [μm]
55	1,54	50,15	8,20



Obrázek 16: Snímek PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ze SEM, zvětšení 6920x a difraktogram PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

## 4.2 Vyhodnocení vlastností pigmentů

V kapitole 4.2.1 jsou v tabulce 5 uvedeny výsledky měření pH vodných výluhů nátěrových filmů. V kapitole 4.2.2 jsou v tabulce 6 uvedeny výsledky měření vodivosti vodných výluhů nátěrových filmů. V kapitole 4.2.3 jsou v tabulce 7 uvedeny výsledky vyhodnocení korozních úbytků ve vodných výluzích pigmentů.

### 4.2.1 Sledování hodnoty pH výluhů pigmentů

Tabulka 5: pH výluhů pigmentů a demineralizované vody

Výluh	pH				
	1 den	7 den	14 den	21 den	28 den
Zn lamelární	3,8	4,28	3,95	4,4	4,74
Zn sférický	6,6	6,79	7,25	7,43	7,56
PANI – H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,95	1,95	1,84	1,98	1,74
Demineralizovaná voda	6,5	7,29	7,55	6,90	8,04

### 4.2.2 Sledování vodivosti výluhů pigmentů

Tabulka 6: Vodivost výluhů pigmentů a demineralizované vody

Výluh	Vodivost [ $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]				
	1 den	7 den	14 den	21 den	28 den
Zn lamelární	51,3	33,7	33,2	34,1	45,4
Zn sférický	22,5	12,1	11,1	10,7	10,9
PANI – H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	56700	43500	48000	50800	52600
Demineralizovaná voda	3,5	14,2	15,6	18,2	23,5

### 4.2.3 Vyhodnocení korozních úbytků ve vodných výluzích pigmentů

Tabulka 7: Korozní úbytky ve vodných výluzích pigmentů

Výluh	pH <sup>7</sup>	Vodivost <sup>7</sup> [ $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]	$\Delta m$ [g]	Km [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ ]
Zn lamelární	6,79	61,3	0,0083	7,0556
Zn sférický	7,68	32,7	0,0084	7,1877
PANI – H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,84	33700	0,0841	72,8564
Demineralizovaná voda	4,78	37,7	0,0090	7,6706

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

V kapitole 4.3.1 jsou v tabulkách 8 a 9 uvedeny výsledky měření relativní povrchové tvrdosti nátěrových filmů.

#### 4.3.1 Relativní povrchová tvrdost nátěrových filmů

Tabulka 8: Výsledky měření relativní povrchové tvrdosti nátěrových filmů s obsahem Zn lamelární + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

OKP <sub>PANI-H3PO4</sub> [%]	Relativní povrchová tvrdost [%]					
	1. den	7. den	14. den	28. den	41. den	60. den
0,5	24,4	29,3	29,7	31,0	33,3	33,9
1	25,3	27,9	29,2	29,8	30,1	30,7
3	21,4	24,9	25,5	25,6	25,9	25,9
5	22,1	24,7	25,4	25,9	26,1	26,5
10	22,0	24,1	25,3	25,5	26,6	26,7
15	21,5	24,5	25,7	25,8	26,6	27,4
<b>Srovnávací nátěr Zn lamelární</b>						
0	27,6	32,7	33,0	33,2	33,5	34,4

Tabulka 9: Výsledky měření relativní povrchové tvrdosti nátěrových filmů s obsahem Zn sférický + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

OKP <sub>PANI-H3PO4</sub> [%]	Relativní povrchová tvrdost [%]					
	1. den	7. den	14. den	28. den	41. den	60. den
0,5	20,1	36,5	40,7	45,1	46,3	46,4
1	22,8	38,5	40,4	43,6	45,2	46,1
3	24,5	37,0	39,6	41,9	43,1	43,8
5	27,9	35,0	38,6	41,9	45,0	45,3
10	25,5	34,2	36,2	37,8	38,5	38,8
15	28,9	32,7	34,6	35,8	36,5	36,8
<b>Srovnávací nátěr Zn sférický</b>						
0	22,3	36,4	41,5	44,9	46,5	46,9

#### 4.4 Vyhodnocení fyzikálně – mechanických zkoušek

V této kapitole jsou uvedeny v tabulkách 10 a 11 výsledky fyzikálně – mechanických zkoušek nátěrových filmů.

Tabulka 10: Vyhodnocení mechanických zkoušek nátěru s obsahem Zn lamelární + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (DFT = 90 ± 10 μm)

OKP <sub>PANI-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> [%]	Hloubení [mm]	Úder [cm]	Přilnavost [st.]	Celková mechanická odolnost [%]
0,5	5,4	20	0	65
1	5,7	18	0	65
3	6,0	18	0	67
5	6,1	22	0	70
10	6,1	22	0	70
15	5,8	22	0	68
<b>Srovnávací nátěr Zn lamelární</b>				
0	4,6	20	0	63

Tabulka 11: Vyhodnocení mechanických zkoušek nátěru s obsahem Zn sférický + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (DFT = 110 ± 10 μm)

OKP <sub>PANI-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> [%]	Hloubení [mm]	Úder [cm]	Přilnavost [st.]	Celková mechanická odolnost [%]
0,5	2,0	2	0	47
1	2,1	3	0	48
3	2,3	3	1	45
5	2,2	2	1	45
10	2,2	3	1	45
15	2,3	2	1	45
<b>Srovnávací nátěr Zn sférický</b>				
0	2,0	3	0	47

#### 4.5 Hodnocení zrychlené korozní zkoušky

V této kapitole jsou uvedeny v tabulkách 12 a 13 výsledky zrychlené korozní zkoušky nátěrových filmů po 672 hodinách v komoře se solnou mlhou.

Tabulka 12: Výsledky korozní zkoušky nátěrových filmů s obsahem Zn lamelární + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> v komoře se solnou mlhou po 672 hodinách (DFT = 115 ± 10 μm)

OKP <sub>PANI-H3PO4</sub> [%]	Přilnavost [st.]	Prokorodování povlaku [%]	Koroze v podkladu [%]	Koroze v řezu [mm]	Celková antikoroziční účinnost [%]
0,5	0	0,03	0,1	1	85
1	0	0,1	0,3	0,8	83
3	1	1	3	1,7	68
5	0	0,01	0,01	1,1	93
10	0	0,1	0,1	1,1	83
15	0	0,3	0,3	0,9	80
<b>Srovnávací nátěr Zn lamelární</b>					
0	2	16	16	2,1	49

Tabulka 13: Výsledky korozní zkoušky nátěrových filmů s obsahem Zn sférický + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> v komoře se solnou mlhou po 672 hodinách (DFT = 110 ± 10 μm)

OKP <sub>PANI-H3PO4</sub> [%]	Přilnavost [st.]	Prokorodování povlaku [%]	Koroze v podkladu [%]	Koroze v řezu [mm]	Celková antikoroziční účinnost [%]
0,5	2	3	3	1,1	61
1	4	10	16	1,8	43
3	3	10	10	1,1	51
5	4	16	33	1,9	38
10	4	10	33	2,4	38
15	3	10	10	2,3	49
<b>Srovnávací nátěr Zn sférický</b>					
0	2	33	10	2,3	49

## 4.6 Výsledky elektrochemických zkoušek

V kapitole 4.6.1 jsou v tabulce 14 a 15 uvedeny výsledky elektrochemické techniky lineární polarizace. V kapitole 4.6.2 v tabulkách 16 a 17 jsou uvedeny výsledky měření samovolného korozního potenciálů povlaků.

### 4.6.1 Lineární polarizace

Tabulka 14: Výsledky měření lineární polarizace na nátěrových filmech s obsahem Zn lamelární + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, (DFT = 90 ± 10 μm)

OKP <sub>PANI-H3PO4</sub> [%]	E <sub>cor</sub> [mV]	I <sub>cor</sub> [μA]	β <sub>a</sub> [mV]	β <sub>c</sub> [mV]	R <sub>p</sub> [Ω]	V <sub>cor</sub> [mm/rok]
0,5	-1035	5,15	20,1	50,1	1179	0,059
1	-1038	7,68	20,6	46,6	852	0,089
3	-1033	7,67	19,4	43,7	788	0,088
5	-1013	5,41	24,9	30,6	1026	0,062
10	-1026	2,99	19,7	38,0	1789	0,034
15	-1017	3,85	31,1	44,9	2032	0,045
<b>Srovnávací nátěr Zn lamelární</b>						
0	-1032	3,69	15,3	38,1	1252	0,042

Tabulka 15: Výsledky měření lineární polarizace na nátěrových filmech s obsahem Zn sférický + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, (DFT = 90 ± 10 μm)

OKP <sub>PANI-H3PO4</sub> [%]	E <sub>cor</sub> [mV]	I <sub>cor</sub> [μA]	β <sub>a</sub> [mV]	β <sub>c</sub> [mV]	R <sub>p</sub> [Ω]	V <sub>cor</sub> [mm/rok]
0,5	-999	0,718	29,7	35,3	9504	0,008
1	-994	1,450	33,4	39,2	5119	0,016
3	-994	0,455	24,4	25,2	11226	0,005
5	-988	0,761	34,8	36,3	9912	0,008
10	-1008	0,489	41,1	41,6	18174	0,005
15	-1010	0,080	31,3	31,2	82512	0,0009
<b>Srovnávací nátěr Zn sférický</b>						
0	-995	1,146	33,8	34,0	6314	0,013

#### 4.6.2 Měření samovolného korozního potenciálu

Tabulka 16: Výsledky měření samovolného korozního potenciálu na nátěrových filmech s obsahem Zn lamelární + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, (DFT = 90 ± 10μm)

<b>OKP<sub>PANI-H3PO4</sub></b> <b>[%]</b>	<b>Doba poklesu samovolného</b> <b>korozního potenciálu pod 600 mV</b> <b>[hod.]</b>	<b>Koroze v podkladu</b> <b>po 480 h</b> <b>[%]</b>
<b>0,5</b>	105	10
<b>1</b>	107	16
<b>3</b>	229	10
<b>5</b>	187	1
<b>10</b>	229	0,1
<b>15</b>	208	3
<b>Srovnávací nátěr Zn lamelárním</b>		
<b>0</b>	110	33

Tabulka 17: Výsledky měření samovolného korozního potenciálu na nátěrových filmech s obsahem Zn sférický + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, (DFT = 90 ± 10μm)

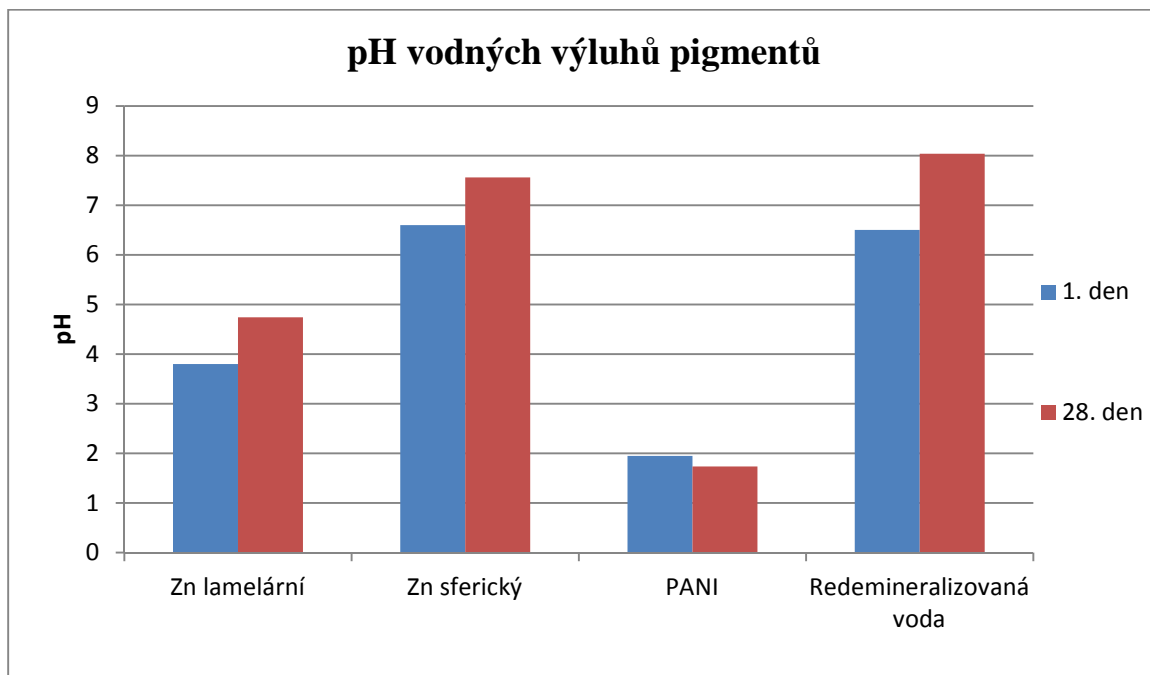
<b>OKP<sub>PANI-H3PO4</sub></b> <b>[%]</b>	<b>Doba poklesu samovolného</b> <b>korozního potenciálu pod 600 mV</b> <b>[hod.]</b>	<b>Koroze v podkladu</b> <b>po 480 h</b> <b>[%]</b>
<b>0,5</b>	68	33
<b>1</b>	175	10
<b>3</b>	331	10
<b>5</b>	424	3
<b>10</b>	18	1
<b>15</b>	19	0,1
<b>Srovnávací nátěr Zn sférický</b>		
<b>0</b>	134	3

## 5 Diskuze

### 5.1 Diskuze vyhodnocení vlastností pigmentů

V kapitole 5.1.1 byla uvedena diskuze k měření pH vodných výluhů. V kapitole 5.1.2 byla uvedena diskuze k měření vodivosti vodných výluhů. V kapitole 5.1.3 byly diskutovány výsledky hmotnostních úbytků ve vodných výluzích.

#### 5.1.1 Diskuze výsledků pH vodných výluhů pigmentů



Graf 1: pH vodných výluhů pigmentů

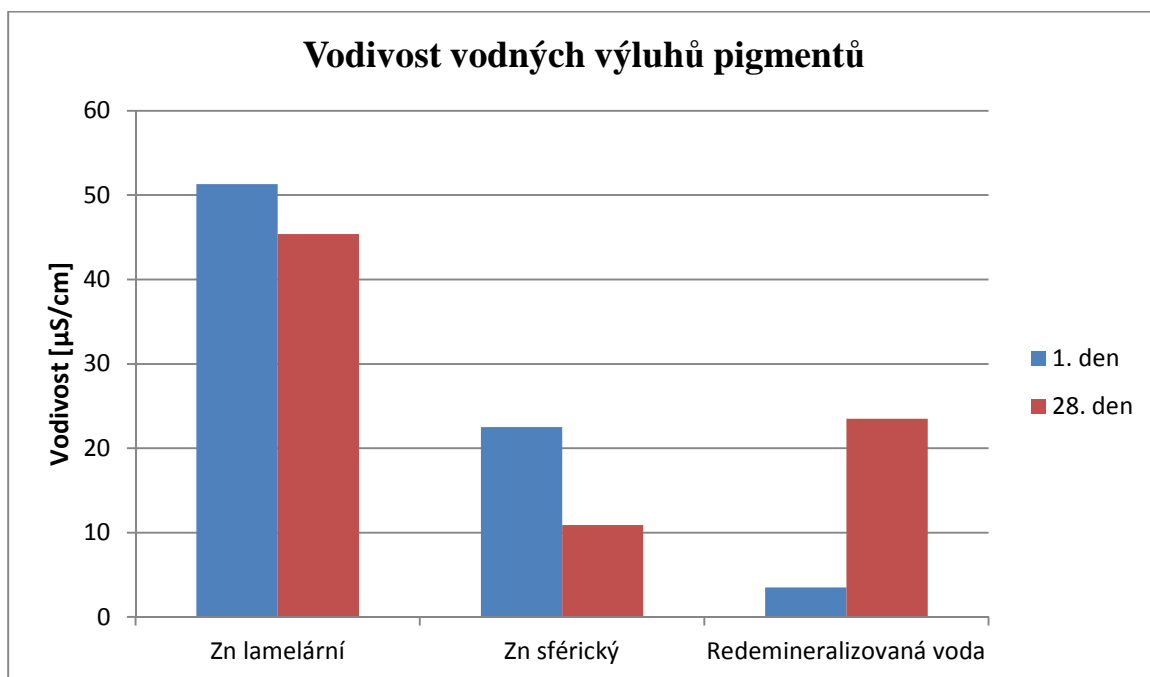
Byly připraveny 10% suspenze vodných výluhů pigmentů. Hodnoty pH byly měřeny u suspenze s obsahem PANI –  $H_3PO_4$ , Zn lamelárním a Zn sférickým. U těchto výluhů bylo měřeno pH po dobu 28 dnů. Pro srovnání byly měřeny hodnoty pH i u demineralizované vody.

Na začátku měření byla hodnota pH u všech měření v kyselé oblasti, pod hodnotu  $pH = 7$ . Kyselost Zn lamelárního stoupla po dobu měření z hodnoty 3,8 na hodnotu 4,7. Zinek sférický už na začátku měření dosahoval skoro neutrálního pH, které stoupla na hodnotu  $pH = 7,6$ . Hodnota pH u Zn sférických dosahovala vyšší hodnoty než hodnota pH u lamelárního zinku. Hodnota pH výluhu s polyanilinofosfátem se během měření téměř nezměnila. Hodnota se konstantně pohybovala okolo hodnoty  $pH = 1,9$ . Takto nízké pH je



způsobené deprotonizací polyanilinfosfátu. Demineralizovaná voda dosáhla po 28. dnech hodnoty  $\text{pH} = 8$ .

### 5.1.2 Diskuze výsledků vodivosti vodných výluhů daných pigmentů

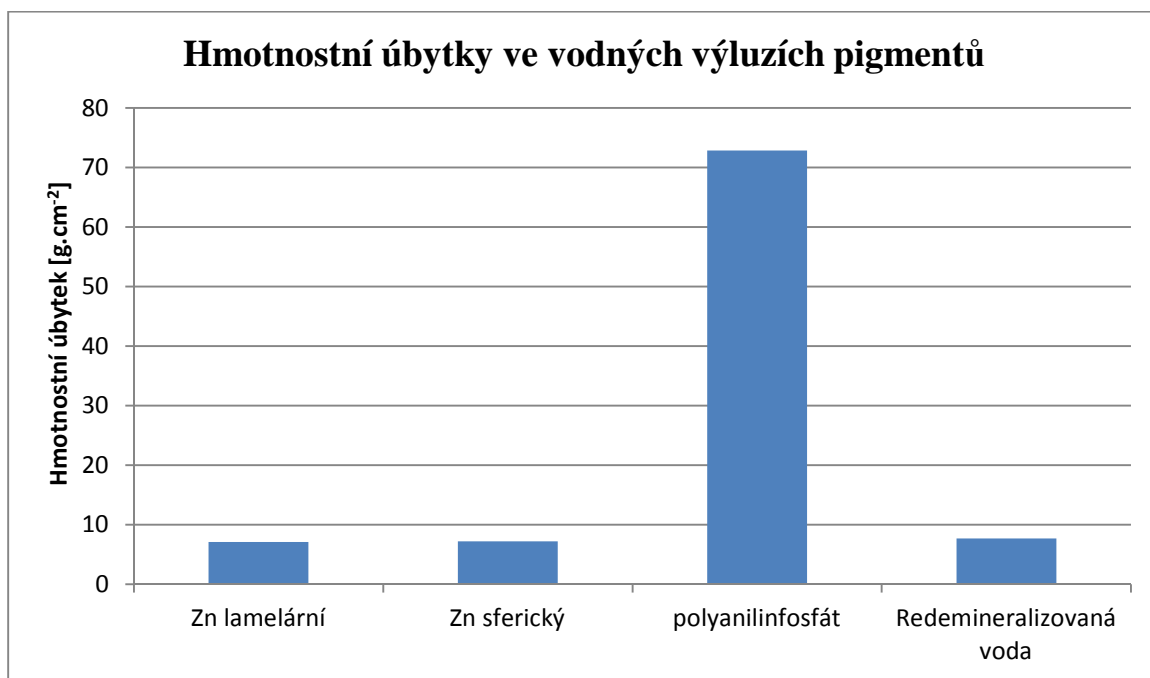


Graf 2: Vodivost vodných výluhů pigmentů

Byly připraveny 10% suspenze vodných výluhů pigmentů. Hodnoty vodivosti byly měřeny u suspenze s obsahem PANI –  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , Zn lamelárním a Zn sférickým. U těchto výluhů byla měřena vodivost po dobu 28 dnů. Pro srovnání byly měřeny hodnoty vodivosti u demineralizované vody.

Hodnoty PANI –  $\text{H}_3\text{PO}_4$  nejsou v grafu zaneseny kvůli vysoké hodnotě vodivosti, která 1. den dosahovala hodnot  $56,7 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  a 28. den měla vodivost hodnotu  $52,6 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Takto vysoká vodivost je způsobena deprotonizací polyanilinfosfátu. Nejvyššího nárůstu vodivosti dosáhla demineralizovaná voda, která z hodnoty  $3,5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  vzrostla na hodnotu  $23,5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Z porovnávaných zinků dosáhl Zn lamelárním po 28. dnech vyšší hodnoty vodivosti než Zn sférický o 80 %. Hodnota vodivosti Zn lamelární a Zn sférický s časem klesala. Hodnota vodivosti Zn lamelárním klesla po 28 dnech z  $51,3 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  na hodnotu  $45,4 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Hodnota vodivosti Zn sférický klesla po 28 dnech z hodnoty  $22,5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  na hodnotu  $10,9 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

### 5.1.3 Diskuze hmotnostních úbytků ve vodných výluzích pigmentů



Graf 3: Hmotnostní úbytky ve vodných výluzích pigmentů

Stanovení bylo provedeno ve filtrátu vodných 10 % výluhů nátěrových filmů. Ocelové panely byly ve filtrátu vodných výluhů po dobu sedmi dnů. Srovnání korozních úbytků je ukázáno v grafu 3.

Nejvyšší hodnoty korozních úbytků dosáhl polyanilinfosfát. Nejnižší hodnoty pak dosáhl Zn lamelární. Zn sférický dosahoval podobných výsledků jako Zn lamelární. Zn lamelární a Zn sférický měly menší hodnotu korozních úbytků než srovnávací demineralizovaná voda.

#### Závěry vyplývající z výsledků měření pH, vodivosti, korozních úbytků

Hodnota pH u všech vodných výluhů s časem mírně rostla, kromě polyanilinfosfátu, jehož hodnota byla víceméně konstantní. Hodnota pH u polyanilinfosfátu byla v kyselé oblasti a pohybovala se okolo hodnoty pH = 2.

Nejvyšší hodnoty vodivosti po 28 dnech dosáhl vodný výluh s polyanilinfosfátem, jehož vodivost byla 1000 x větší než vodivost ostatních vzorků pigmentů a demineralizované vody.

Nejvyšší hodnotu korozních úbytků dosáhl filtrát z vodního výluhu z polyanilinfosfátu. Hodnota korozních úbytků byla 10 x větší než u ostatních vzorků.

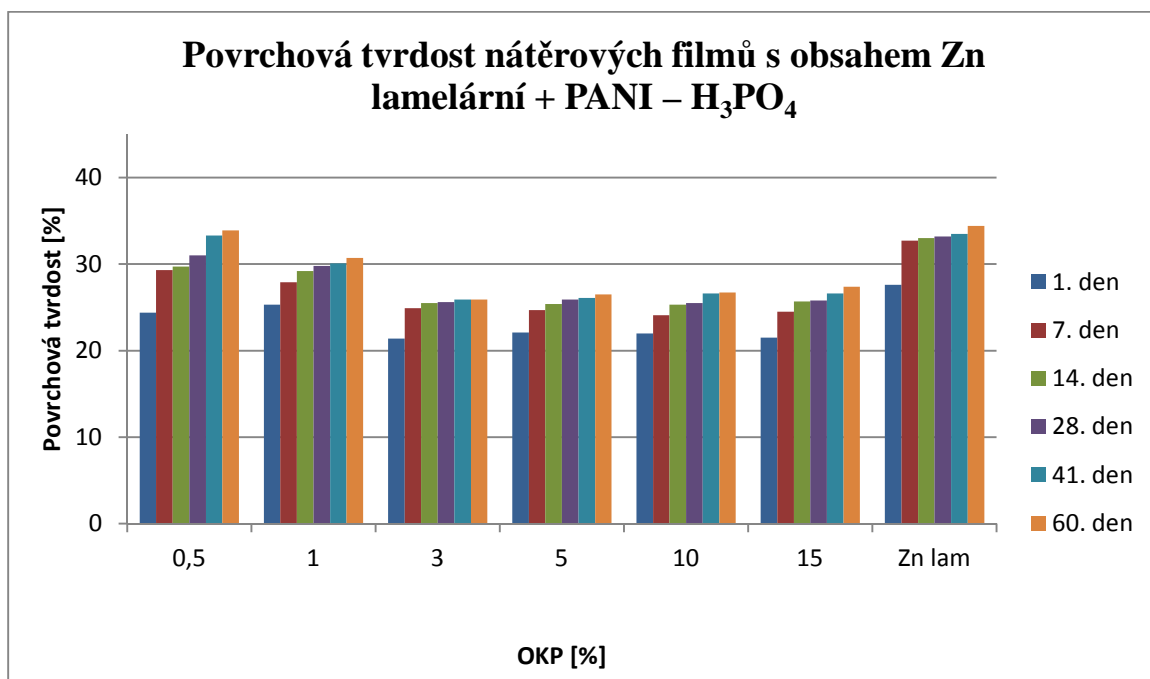
Hodnota korozních úbytků u Zn lamelárního a Zn sférického byla nižší než u demineralizované vody.

## 5.2 Diskuze vyhodnocení vlastností nátěrových hmot na základě nepřímých korozních zkoušek

V kapitole 5.2.1 byly diskutovány výsledky povrchové tvrdosti nátěrových filmů.

### 5.2.1 Diskuze vyhodnocení povrchové tvrdosti nátěrových filmů

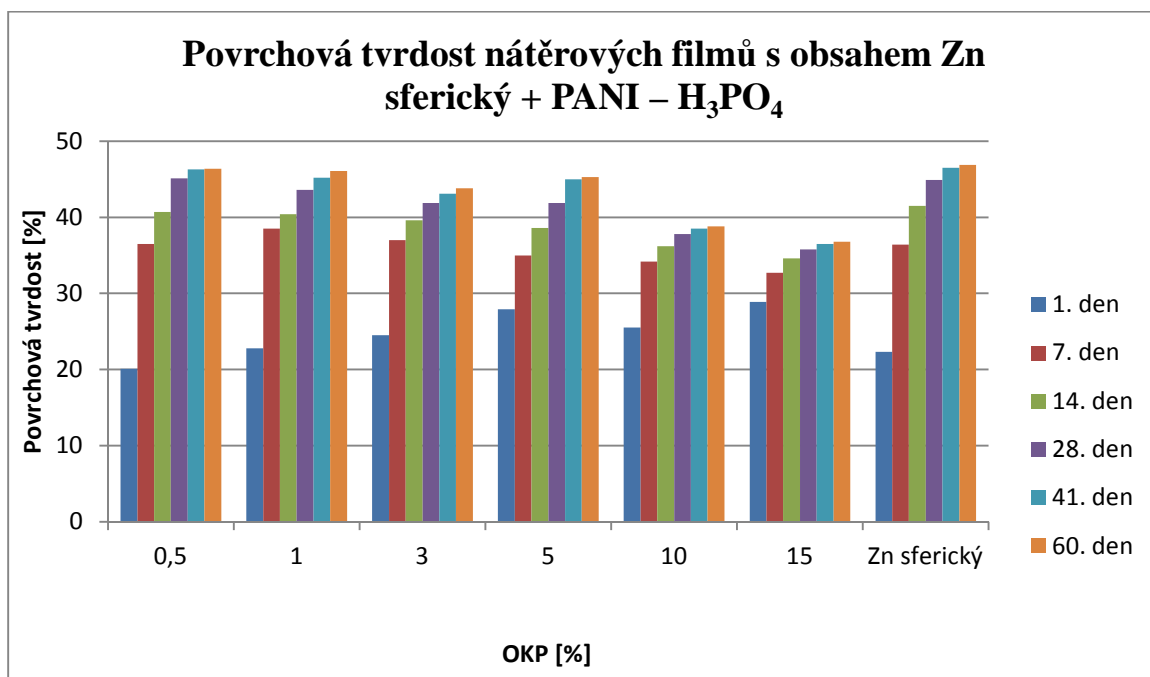
Měření tvrdosti bylo zahájeno po 1. dni od nanesení nátěrového filmu na skleněné panely. Tvrdost byla měřena celkem 60 dnů od nanesení. Měřena byla 7. den, 14. den, 28. den, 41. den a naposledy 60. den. V grafech 4 a 5 jsou uvedeny výsledky povrchové tvrdosti nátěrových filmů s obsahem Zn lamelární + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a s obsahem Zn sférickým + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.



Graf 4: Výsledky časové závislosti relativní povrchové tvrdosti nátěrových filmů s obsahem Zn lamelární + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Nátěrové filmy s obsahem Zn lamelárním v kombinaci s PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> dosahovaly nižších hodnot než srovnávací nátěr s obsahem Zn lamelárním. Se zvyšujícím se OKP PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> se tvrdost postupně snižovala do hodnoty OKP = 5 %, poté opět mírně rostla. Šedesátý den dosahoval nejvyšší tvrdosti srovnávací nátěr se Zn lamelárním, tvrdost se od nátěru s OKP = 0,5 % lišila pouze o 1,5 %. Tvrdost nátěrových filmů s obsahem Zn lamelárním + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> se od prvního do sedmého dne zvýšila v průměru o 15 %,

od sedmého do šedesátého dne se zvyšovala v průměru o 3 %. U srovnávacího nátěrového filmu se tvrdost od prvního do sedmého dne zvýšila o 18 % a od sedmého do šedesátého dne se v průměru zvyšovala o 1 %.



Graf 5: Výsledky časové závislosti relativní povrchové tvrdosti nátěrových filmů s obsahem Zn sférický + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Nátěrové filmy s obsahem Zn sférickým v kombinaci s PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> dosahovaly podobných hodnot jako srovnávací nátěr s obsahem Zn sférickým. Se zvyšujícím se OKP PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> se tvrdost postupně snižovala. Při OKP<sub>PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = 0,5 % se hodnota tvrdosti změnila od 1. do 7. dne o 45 % a od 7. do 28. dne se měnila v průměru o 10 % a od 28. dne do 60. dne se měnila o 2,5 %. Celkově tvrdost byla nižší o 1 %, než byla tvrdost srovnávacího nátěru s obsahem Zn sférickým. Naopak u nátěrového filmu s obsahem OKP<sub>PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = 15 % se tvrdost nátěru od 1. do 60. dne průměrně zvyšovala o 5 %. Po 1. dnu od natření dosahoval nejvyšší tvrdosti nátěrový film s OKP<sub>PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = 15 %, ale konečná tvrdost byla nejnižší ze všech porovnávaných nátěrových filmů.

### Závěry vyplývající z měření povrchové tvrdosti nátěrových filmů

Při porovnání nátěrové hmoty s obsahem Zn lamelárním a Zn sférickým s obsahem PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> první den měření byla hodnota tvrdosti podobná u obou nátěrových filmů. Povrchová tvrdost u Zn sférického + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> od 1. dnu do 7. dne narostla v průměru o 25 %. Hodnota tvrdosti u Zn lamelárním + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> od 1. do 7. dne

narostla v průměru o 15 %. Nejvyšší tvrdost 60. den od začátku měření dosahovali nátěry s obsahem Zn sférickým, konkrétně nátěr srovnávací a nátěr s obsahem Zn sférický  $OKP_{PANI - H_3PO_4} = 0,5$  %. Hodnota tvrdosti nátěrové hmoty s obsahem Zn sférický  $OKP_{PANI - H_3PO_4} = 0,5$  % byla vyšší o 28 % než hodnota tvrdosti nátěrové hmoty s obsahem Zn lamelárním s  $OKP_{PANI - H_3PO_4} = 0,5$  %, která byla nejvyšší z nátěrových hmot se Zn lamelárním. Ze srovnávacích nátěrů dosahoval vyšších hodnot 60. den měření o 28 % Zn sférický.

### **5.3 Diskuze vyhodnocení fyzikálně – mechanických zkoušek**

V kapitole 5.3.1 jsou diskutovány výsledky fyzikálně – mechanických zkoušek.

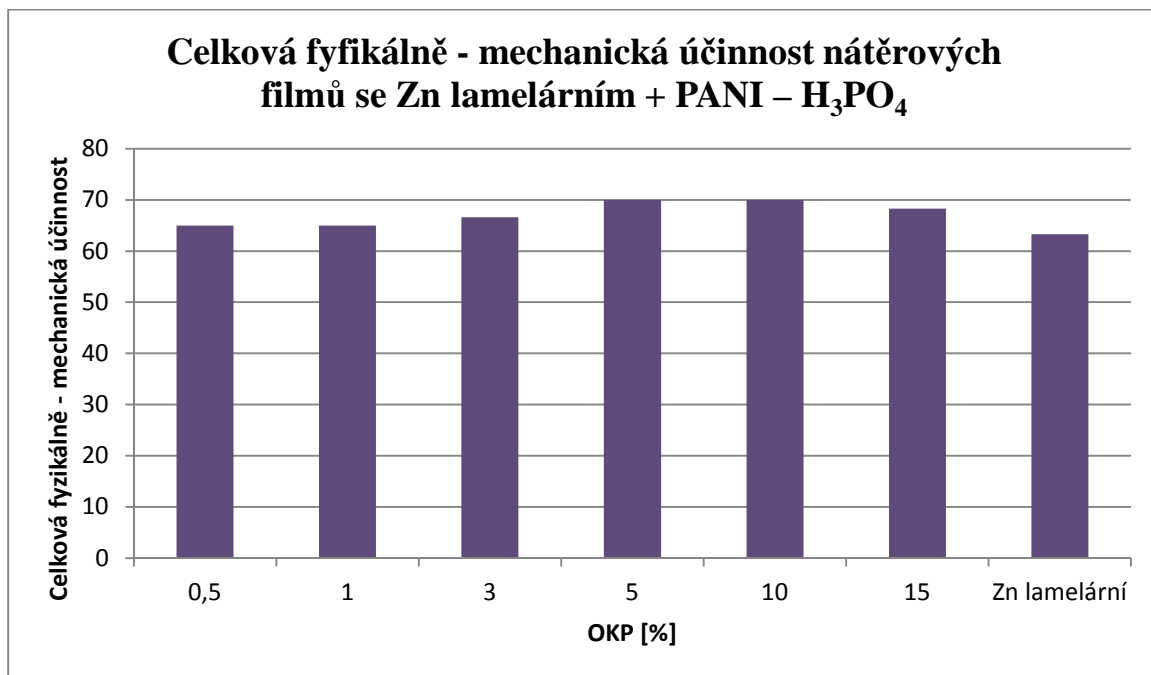
#### **5.3.1 Diskuze fyzikálně – mechanických zkoušek**

Nátěrové filmy s obsahem Zn lamelární +  $PANI - H_3PO_4$  dosahovaly výborných výsledků, přilnavost podle stupnice byla 0. U nátěrových filmů s obsahem Zn sférický +  $PANI - H_3PO_4$  byla přilnavost horší, pohybovala se podle stupnice od 0 do 1.

Při zkoušce úderem u zinku lamelárního +  $PANI - H_3PO_4$  nedošlo k porušení nátěrového filmu při výšce 18 cm. U zinku sférického +  $PANI - H_3PO_4$  nedošlo k porušení nátěru při výšce 2 cm. Poškození úderem u srovnávacích nátěrových filmů bylo o něco horší než u nátěrových filmů s obsahem  $PANI - H_3PO_4$ .

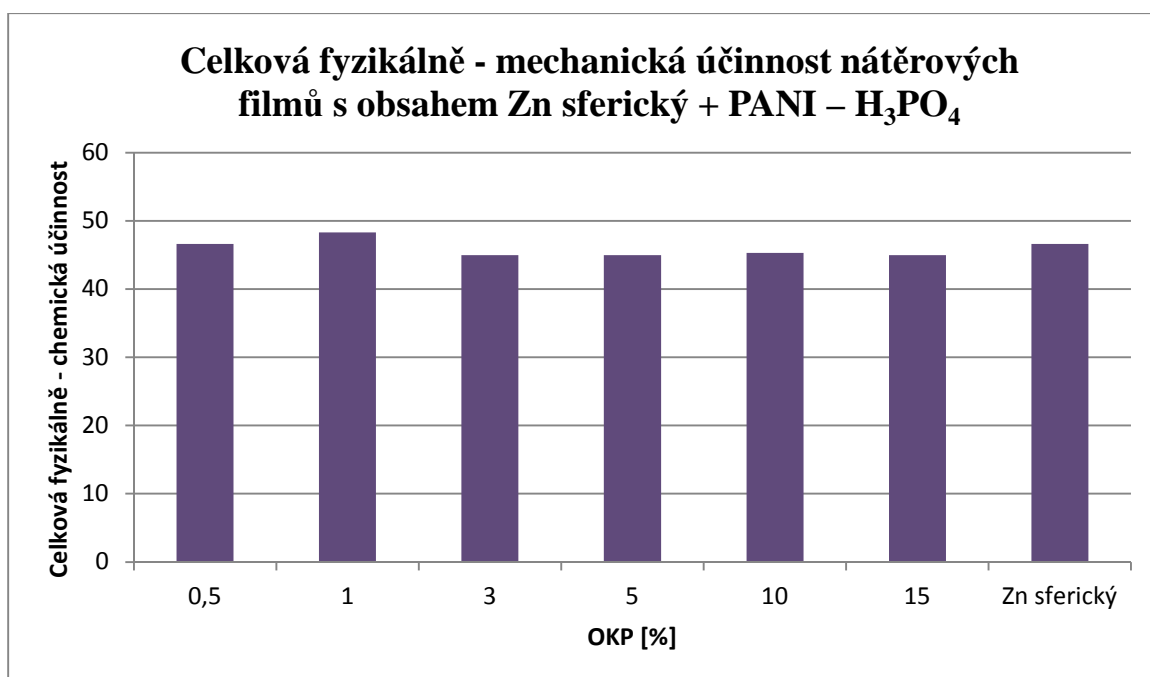
Při zkoušce hloubením byla průměrná hodnota u zinku lamelárního +  $PANI - H_3PO_4$  5,7 mm. Srovnávací nátěrový film dosáhl hodnoty 4,6 mm. U nátěrových filmů se zinkem sférickým +  $PANI - H_3PO_4$  byla průměrná hodnota 2,1 mm. Srovnávací nátěrový film se zinkem sférickým dosahoval nejnižší hodnoty.

V grafech 6 a 7 jsou uvedeny výsledky celkové fyzikálně – mechanické účinnosti nátěrových filmů.



Graf 6: Celková fyzikálně - mechanická odolnost nátěrových filmů s obsahem Zn lamelární + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

U nátěrových filmů s obsahem Zn lamelárním + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> se se zvyšujícím OKP zvyšovala i celková fyzikálně – mechanická účinnost. Všechny nátěrové filmy s PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> dosahovaly vyšších hodnot než nátěrový film srovnávací pouze s obsahem Zn lamelárním. Nejvyšší celkové fyzikálně – mechanické účinnosti dosáhl nátěrový film s  $OKP_{\text{PANI} - \text{H}_3\text{PO}_4} = 5$  a 10 %. Celková fyzikálně – mechanická účinnost se oproti srovnávacímu nátěru zvýšila o necelých 10 %.



Graf 7: Celkový fyzikálně - mechanická odolnost nátěrových filmů s obsahem Zn sférický + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

U nátěrových filmů s obsahem Zn sférickým + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> se hodnota celkové fyzikálně – mechanické účinnosti víceméně neměnila. Hodnota celkové fyzikálně – mechanické účinnosti byla oproti srovnávacímu nátěru větší pouze u nátěrového filmu s obsahem Zn sférický PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> při OKP = 0,5 a 1 %. Nejvyšší celkové fyzikálně – mechanické účinnosti dosáhl nátěrový film s OKP<sub>PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = 1 %. Celková fyzikálně – mechanická účinnost se oproti srovnávacímu nátěru zvýšila pouze o 3,5 %.

#### **Závěry vyplývající ze zkoušky fyzikálně – mechanické odolnosti nátěrových filmů**

Z výsledků je patrné, že u nátěrového filmu se zinkem lamelárním vedla pigmentace polyanilinfosfátem ke zlepšení celkové fyzikálně – mechanické účinnosti. U nátěrových filmů se zinkem sférickým vedl ke zlepšení celkové fyzikálně – mechanické účinnosti přidavek polyanilinfosfátu do OKP<sub>PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = 1 %. Při vyšších OKP se celková fyzikálně – mechanická účinnost neměnila.

Nejvyšší fyzikálně – mechanické účinnosti dosahoval zinek lamelární s obsahem OKP<sub>PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = 5 a 10 %. Hodnota celkové fyzikálně – mechanické účinnosti u těchto nátěrových filmů dosáhla hodnoty 70.

## 5.4 Diskuze výsledků zrychlené korozní zkoušky

V kapitole 5.4.1 byly diskutovány výsledky zrychlené korozní zkoušky nátěrových filmů po expozici v komoře se solnou mlhou.

### 5.4.1 Diskuze zrychlené korozní zkoušky nátěrových filmů po expozici v komoře se solnou mlhou

Nátěrové filmy na ocelových panelech byly podrobeny zkoušce v komoře se solnou mlhou po dobu 672 hodin. U všech nátěrových filmů došlo ke změně barvy nátěrového filmu a k částečnému prokorodování. Korozní ploše panelu po sejmutí nátěrů byla nejmenší u nátěrového filmu se zinkem lamelárním s  $OKP_{PANI-H_3PO_4} = 5\%$ , a nejvyšší u nátěrového filmu se sférickým zinkem a  $OKP_{PANI-H_3PO_4} = 0\%$ .



Obrázek 17: Nátěrové filmy s nejvyšší a nejnižší antikorozií účinností.

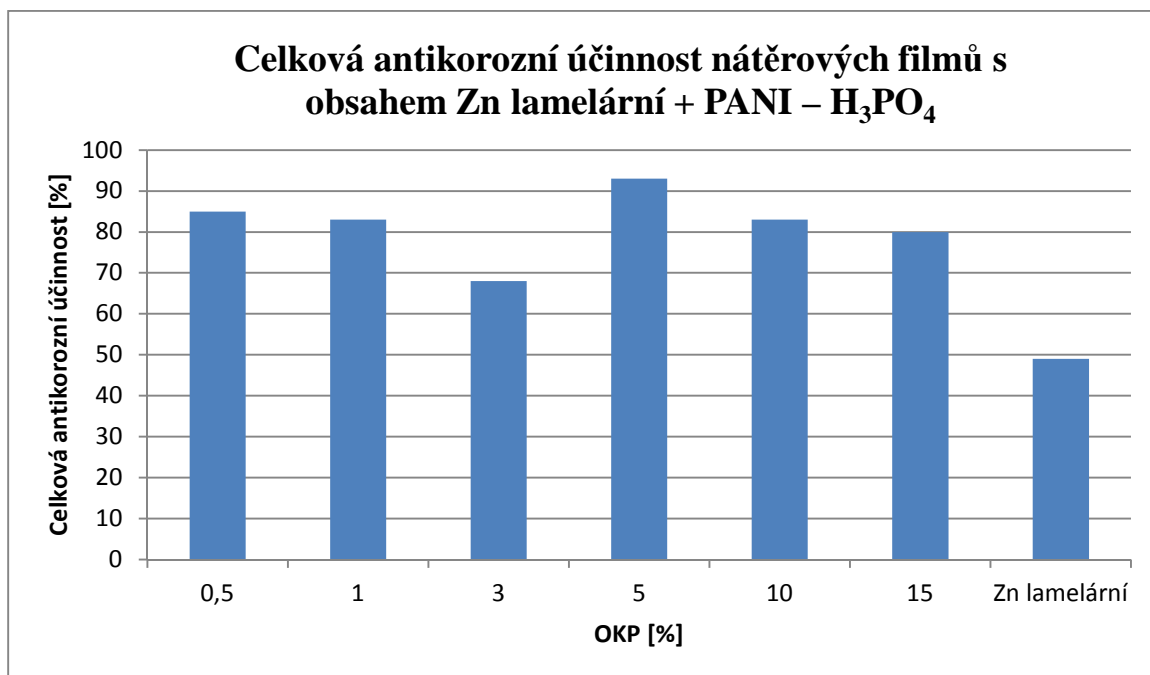
Hlavně u nátěrových filmů se zinkem sférickým se objevily puchýře, které negativně ovlivnily výsledky přilnavosti. Výsledky přilnavosti u Zn sférický + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> dosahovaly hodnocení podle stupnice od 2 do 4. U Zn lamelární + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> se puchýře neobjevily a přilnavost dosahovala lepších hodnot, podle stupnice 0. Srovnávací nátěrový film s obsahem Zn lamelárního dosahoval vyšší hodnoty přilnavosti (2).

Hodnoceno bylo prokorodování nátěrového filmu, které u Zn lamelární + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> nebylo tak výrazné jako u Zn sférický + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Srovnávací nátěrové filmy v obou případech dosáhly horších výsledků než nátěrové filmy s polyanilinfosfátem.



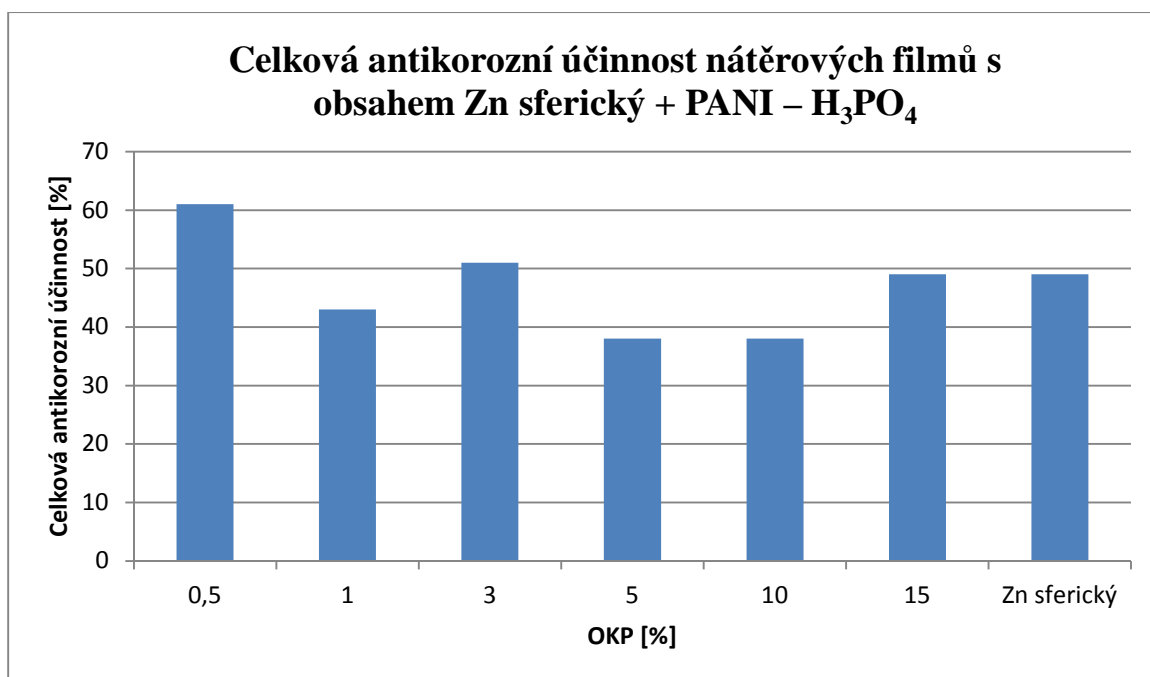
Dalším hodnotícím parametrem bylo hodnocení koroze v podkladu a koroze v řezu. Opět výsledky u Zn lamelárním + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> dosahovaly lepších hodnot. Srovnávací nátěrové hmoty v obou případech dosahovaly horších hodnot.

V grafech 8 a 9 jsou uvedeny výsledky celkové antikoroziční účinnosti nátěrových filmů s obsahem Zn lamelární + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.



Graf 8: Celková antikoroziční účinnost nátěrových filmů s obsahem Zn lamelární + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Celková antikoroziční účinnost nátěrových filmů se Zn lamelárním + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> byla ve všech případech vyšší než hodnota srovnávacího nátěru se Zn lamelárním. Nejvyšší hodnoty celkové antikoroziční účinnosti dosáhl nátěrový film s obsahem OKP<sub>PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = 5 %. Tato hodnota byla o 50 % vyšší než srovnávací nátěrový film. U nátěrového filmu s OKP<sub>PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = 3 % došlo ke snížení celkové antikoroziční účinnosti nátěrového filmu, ale pořád je o 30 % vyšší než srovnávací nátěrový film.



Graf 9: Celková antikoroziční účinnost nátěrových filmů s obsahem Zn sférický + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Celková antikoroziční účinnost nátěrových filmů se Zn sférický + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> byla pouze ve třech případech větší než srovnávací nátěrový film. Bylo to v případech  $OKP_{\text{PANI-H}_3\text{PO}_4} = 0,5, 3$  a  $15$  %. Nejvyšší hodnoty celkové antikoroziční účinnosti nátěrových filmů s obsahem Zn sférický při  $OKP_{\text{PANI-H}_3\text{PO}_4} = 0,5$  %. Tato hodnota byla vyšší o 20 % oproti srovnávacímu nátěrovému filmu. Naopak nejnižší hodnoty dosáhly nátěrové filmy s  $OKP_{\text{PANI-H}_3\text{PO}_4} = 5$  a  $10$  %, které měly antikoroziční účinnost menší o 20 %.

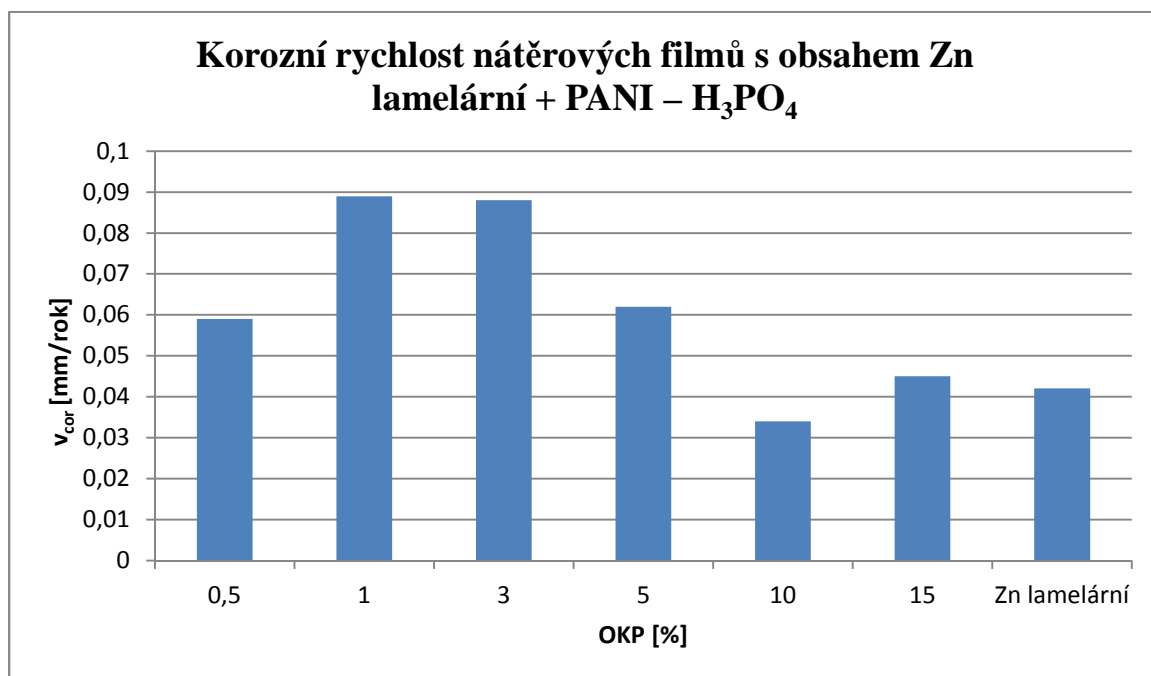
#### **Závěry vyplývající ze zkoušky celkové antikoroziční účinnosti nátěrových filmů**

Vyšší celkové antikoroziční účinnosti dosahovaly nátěrové filmy s obsahem Zn lamelární + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Nejvyšší hodnotu celkové antikoroziční účinnosti měl nátěrový film s Zn lamelární při  $OKP_{\text{PANI-H}_3\text{PO}_4} = 5$  %. Nejvyšší hodnoty u Zn sférického dosáhl při  $OKP_{\text{PANI-H}_3\text{PO}_4} = 0,5$  %. Hodnota celkové antikoroziční účinnosti u Zn lamelární  $OKP_{\text{PANI-H}_3\text{PO}_4} = 5$  % je o 35 % větší než hodnota celkové antikoroziční účinnosti u Zn sférický  $OKP_{\text{PANI-H}_3\text{PO}_4} = 0,5$  %.

## 5.5 Diskuze vyhodnocení elektrochemických zkoušek

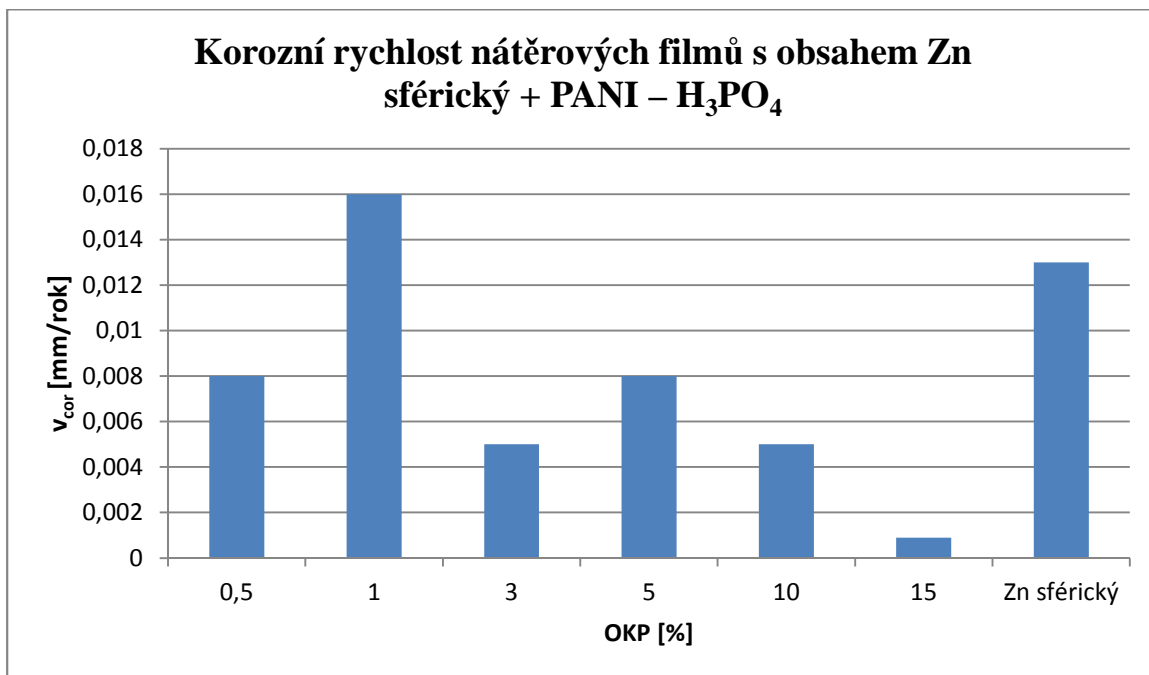
V kapitole 5.5.1 jsou diskutovány výsledky z měření lineární polarizace. V kapitole 5.5.2 jsou diskutovány výsledky z měření celkového potenciálu.

### 5.5.1 Diskuze výsledků lineární polarizace



Graf 10: Výsledky měření lineární polarizace nátěrových filmů s obsahem Zn lamelární + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Korozní rychlost informuje kolik materiálu v milimetrech odkoroduje za rok. V grafu 10 u nátěru s obsahem Zn lamelární + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> je vidět, že korozní rychlost do  $OKP_{PANI-H_3PO_4} = 1\%$  stoupala a poté s rostoucím OKP klesala. Nejnižší korozní rychlosti dosáhl nátěr s  $OKP_{PANI-H_3PO_4} = 10\%$ , který byl i nižší než srovnávací nátěr s obsahem Zn lamelárním. Hodnoty byly hodně podobné, pohybovaly se v rozmezí hodnot  $V_{cor} = 0,03$  mm/rok a  $V_{cor} = 0,09$  mm/rok.



Graf 11: Výsledky měření lineární polarizace nátěrových filmů s obsahem Zn sférický + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

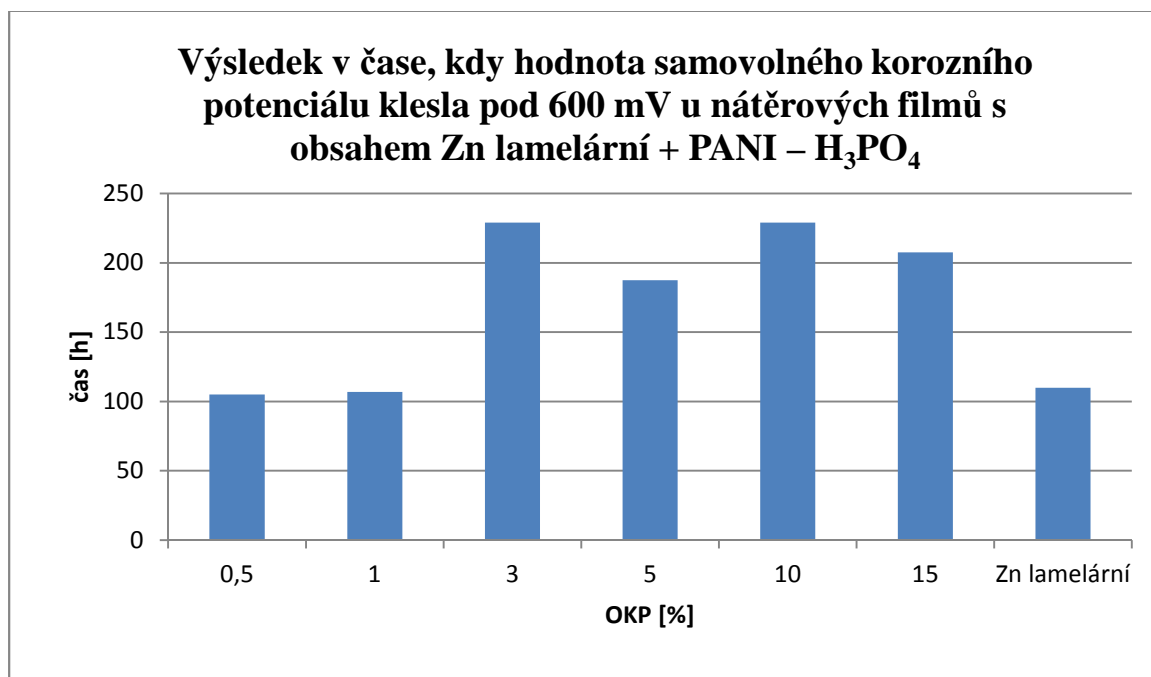
V grafu 11 můžeme vidět, že u všech hodnot kromě hodnoty  $OKP_{PANI-H_3PO_4} = 1 \%$  byla naměřena nižší korozní rychlost než u srovnávací nátěrové hmoty Zn sférický. S rostoucím OKP hodnoty klesaly. Nejnižší hodnoty korozní rychlosti dosáhl nátěrový film s  $OKP_{PANI-H_3PO_4} = 15 \%$ , který dosahoval rychlosti  $V_{cor} = 0,0009$  mm/rok. Kromě hodnoty s  $OKP_{PANI-H_3PO_4} = 1 \%$  byly naměřené hodnoty korozní rychlosti velice podobné, pohybovali se v rozmezí od  $V_{cor} = 0,0009$  mm/rok do  $V_{cor} = 0,008$  mm/rok.

### Závěry vyplývající z měření lineární polarizace nátěrových filmů

Při porovnání Zn lamelárního a Zn sférického je vidět z grafů 10 a 11, že Zn sférický + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> dosahoval nižší korozní rychlosti. Nejnižší korozní rychlosti u Zn sférického dosahoval nátěrový film s  $OKP_{PANI-H_3PO_4} = 15 \%$ , který měl hodnotu  $V_{cor} = 0,0009$  mm/rok. Oproti nejnižší naměřené korozní rychlosti u Zn lamelárním s  $OKP_{PANI-H_3PO_4} = 10 \%$ , která měla hodnotu  $V_{cor} = 0,034$  mm/rok. Ze srovnávacích nátěrů dosahoval vyšší korozní rychlosti srovnávací nátěr se Zn lamelárním.

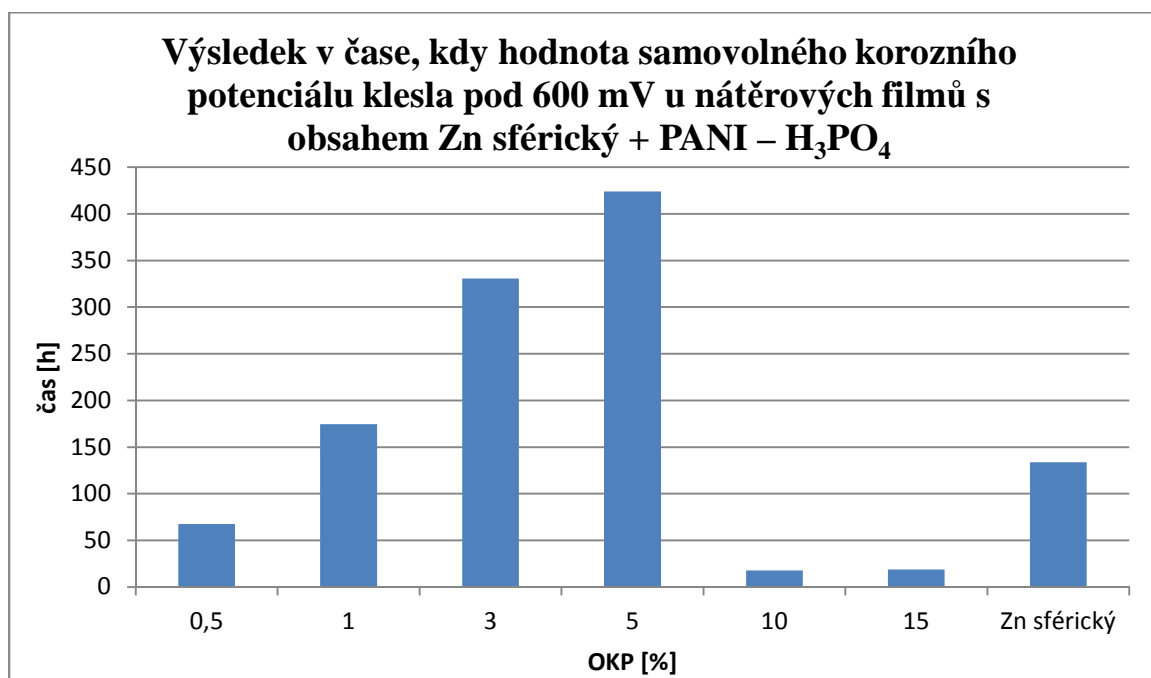
### 5.5.2 Diskuze výsledků měření potenciálu nátěrových filmů

Měření celkového potenciálu probíhalo každou minutu po dobu 480 hodin ve zkušební roztoku 0,05 M NaCl. V grafech 12 a 13 je vyneseno čas, ve kterém hodnota celkového potenciálu klesla pod 600 mV. To je doba, kdy začíná být napadán ocelový panel a ochranná funkce nátěrového filmu přestává působit.



Graf 12: Měření času, při kterém hodnota samovolného korozního potenciálu klesla pod 600 mV u nátěrových filmů s obsahem Zn lamelární + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Z grafu je patrné, že s rostoucím  $OKP_{\text{PANI-H}_3\text{PO}_4}$  roste doba ve které je ocelový panel chráněn. Od  $OKP_{\text{PANI-H}_3\text{PO}_4} = 3\%$  je doba ochrany výrazně větší než u srovnávacího nátěrového filmu se Zn lamelárním. Nejvyšší hodnoty dosáhl nátěrový film s obsahem  $OKP_{\text{PANI-H}_3\text{PO}_4} = 3$  a 10 %. Oba tyto nátěry vydržely odolávat koroznímu prostředí po dobu 229 hodin. Průběh měření byl u všech nátěrových filmů s Zn lamelárním + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> velice podobný. Na začátku měření se aktivoval elektrochemický ochranný mechanismus, který chránil ocelové panely asi po dobu osmi dnů. Během této doby vznikly výrazné puchýře a ochranný mechanismus slábl.



Graf 13: Měření času, při kterém hodnota samovolného korozního potenciálu klesla pod 600 mV u nátěrových filmů s obsahem Zn sférický + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

U Zn sférického s PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> je z grafu vidět skoro lineární růst ochranného mechanismu od nátěrových filmů s obsahem  $OKP_{PANI-H_3PO_4} = 0,5 \%$  do hodnoty  $OKP_{PANI-H_3PO_4} = 5 \%$ . V tomto případě nejvyšší hodnoty dosáhl nátěrový film s obsahem  $OKP_{PANI-H_3PO_4} = 5 \%$ , jehož doba účinnosti byla přes 400 hodin. Kromě hodnoty s obsahem  $OKP_{PANI-H_3PO_4} = 0,5 \%$  byla doba účinnosti vyšší než u srovnávací nátěrové hmoty s obsahem Zn sférický. U nátěrových filmů s  $OKP_{PANI-H_3PO_4} = 10$  a  $15 \%$  se vyskytla jistá anomálie, kdy hodnota samovolného korozního potenciálu klesla asi po 20 hodinách pod 600 mV, ale asi po 4 dnech se hodnota vyšplhala opět nad 600 mV a do konce měření se už pod hodnotu 600 mV nedostala. Znamená to, že až zhruba po 5 dnech měření byl zahájen elektrochemický ochranný mechanismus, který dále účinně chránil ocelový podklad před korozi.

### **Závěry vyplývající z měření samovolného korozního potenciálu nátěrových filmů**

Při porovnání nátěrů se zinkem lamelárním a zinkem sférický je patrné, že nátěrové hmoty se sférickým zinkem dosahovaly lepších hodnot. Nejvyšší hodnota u Zn lamelárním byla s  $OKP_{PANI-H_3PO_4} = 3$  a  $10 \%$ , která byla 229 hodin. U Zn sférického dosáhl nejvyšších hodnot zinek s obsahem  $OKP_{PANI-H_3PO_4} = 5 \%$ , u kterého ochranný mechanismus fungoval až do 420. hodiny od začátku měření.

## 5.6 Přínosy bakalářské práce

Při stanovení fyzikálně – mechanické odolnosti nátěrových filmů se Zn lamelárním + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> se celková fyzikálně – mechanická odolnost při všech testovaných hodnotách OKP zvětšila. U nátěrových filmů se Zn sférický + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> se celková fyzikálně – mechanická odolnost přidáním polyanilinfosfátu výrazně nezměnila od celkové fyzikálně – mechanické odolnosti srovnávacího nátěru se Zn sférický.

Při zrychlené korozní zkoušce v komoře se solnou mlhou bylo pozorováno prokorodování nátěrového filmu a koroze v ploše a v řezu. V prostředí NaCl jsou nejúčinnější nátěrové filmy s obsahem Zn lamelární + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> při OKP = 0,5, 1, 5 a 10 %, které dosáhly antikorozní účinnosti nad 80 %.

Pro ověření výsledků zrychlené korozní zkoušky bylo využito elektrochemických metod. Výsledky obou elektrochemických zkoušek korespondují s výsledky zrychlené korozní zkoušky v prostředí NaCl.

## 6 Závěr

Tato bakalářská práce se zabývala studiem náhrady určité části obsahu kovového zinku vodivými polymery. Z vodivých polymerů byl vybrán polyanilinfosfát. Dále byl zkoumán vliv tvaru částic kovového zinku. Byl použit zinek se sférickým a lamelárním tvarem částic. Veškeré stanovené výsledky jsou uvedeny v kapitole 4 a dále diskutovány v kapitole 5.

U nátěrových filmů se zinkem sférickým se po přidání PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> fyzikálně – mechanická odolnost výrazně nezměnila. U nátěrových filmů s obsahem zinku lamelárního s PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> se celková fyzikálně – mechanická účinnost zvětšila o 10 %.

U organických povlaků s obsahem sférického i lamelárního zinku, které byly navíc pigmentovány polyanilinfosfátem nedošlo k výrazné změně tvrdosti nátěrových filmů.

V prostředí NaCl jsou nejúčinnější nátěrové filmy s obsahem Zn lamelárním + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, které dosáhly antikoroziční účinnosti vyšší než 80 %. To znamená, že náhrada části kovového zinku polyanilinfosfátem při daných OKP zvyšuje korozní odolnost v prostředí NaCl. Tyto výsledky byly ověřeny elektrochemickými technikami, které výše uvedené závěry potvrzují.



## 7 Použitá literatura

- [1] KUDĚLKA, Vladimír, Stanislav KREJČÍ a František DOLÁK. POVRCHOVÉ ÚPRAVY MATERIÁLŮ, JEJICH ÚČEL A PROVÁDĚNÍ. In: *Česká svářečská společnost ANB* [online]. Praha: TESIYDO, 2015 [cit. 2016-06-22]. Dostupné z: <http://www.cws-anb.cz/t.py?t=2&i=500>
- [2] Definition and importance of corrosion. WINSTON REVIE, R. a Herbert H. UHLIG. *Corrosion and corrosion control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering* [online]. Fourth edition. Canada: A JOHN WILEY & SONS, 2008, s. 479 [cit. 2016-06-22]. ISBN 978-0-471-73279-2. Dostupné z: <https://books.google.cz/books?id=HJHMhOgrEiwC&pg=PR17&dq>
- [3] HOCHMANNOVÁ, Libuše. Antikoroziční nátěrové hmoty plněné listkovým zinkem. In: *KONSTRUKCE* [online]. KONSTRUKCE Media, 2008 [cit. 2016-06-22]. Dostupné z: <http://www.konstrukce.cz/clanek/antikorozni-naterove-hmoty-plnene-listkovym-zinkem/>
- [4] Koroze a ochrana před korozi. *Jhamernik.sweb* [online]. Jan Hamerník, 2006 [cit. 2016-06-22]. Dostupné z: <http://jhamernik.sweb.cz/Koroze.htm>
- [5] Elektrochemická koroze kovů. *VSCHT* [online]. Praha [cit. 2016-06-26]. Dostupné z: [http://old.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni\\_inzenyrstvi\\_se/koroze/t\\_elchem.htm](http://old.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni_inzenyrstvi_se/koroze/t_elchem.htm)
- [6] ARMELIN, Elaine, Ramón OLIVER, Francisco LIESA, José I. IRIBARREN, Francesc ESTRANY a Carlos ALEMÁN. Marine paint formulations: Conducting polymers as anticorrosive additives. *Progress in Organic Coatings* [online]. **59**(1) [cit. 2016-06-26]. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2007.01.013. Dostupné z: <http://rj7gv6cf9w.search.serialssolutions.com/>
- [7] Ochrana kovů proti korozi. *MM PRŮMYSLOVÉ SPEKTRUM*. 2001, **2001**(5), 10.
- [8] *Protikoroziční ochrana povlaky* [online]. Praha: VSCHT [cit. 2016-06-22]. Dostupné z: [http://old.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni\\_inzenyrstvi\\_se/koroze/o\\_povlak.htm](http://old.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni_inzenyrstvi_se/koroze/o_povlak.htm)

- [9] KALEDOVÁ, Andrea. *Technologie nátěrových hmot I.: pigmenty a plniva pro nátěrové hmoty*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2003. ISBN 80-7194-576-5.
- [10] TROJAN, Miroslav, Petr KALENDA a Zdeněk ŠOLC. *Technologie anorganických pigmentů: Určeno pro posl. VŠCHT v Pardubicích*. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1992. ISBN 80-85113-39-2.
- [11] VOJTĚCH, Dalibor. *Kovové materiály*. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 2006. 185 s. ISBN 80-708-0600-1.
- [12] PÍŠEK, František, Ladislav JENÍČEK a Přemysl RYŠ. *Nauka o materiálu I: nauka o kovech*. Druhé. Praha: ACADEMIA, 1973. ISBN 21-111-73.
- [13] HOCHMANNOVÁ, Libuše. Ochrana ocelových konstrukcí zinkovými epoxidovými nátěry. *KONSTRUKCE*. 2008, **2007**(3), příloha.
- [14] KALEDOVÁ, Andréa. Effects of particle sizes and shapes of zinc metal on the properties of anticorrosive coatings. *Progress in Organic Coatings* [online].
- [15] *Prediction of coating durability early detection using electrochemical methods*. S.l.: [s.n.], 2008. ISBN 9789090228150.
- [16] *Stránky o materiálech: Zinek* [online]. 2005 [cit. 2016-06-22]. Dostupné z: <http://nom.wz.cz/KOVY/zinek.htm>
- [17] *Zinc. The Essential Chemical Industry* [online]. York: CIEC Promoting Science at the University of York, 2013 [cit. 2016-06-22]. Dostupné z: <http://www.essentialchemicalindustry.org/metals/zinc.html>
- [18] Feast, W. J.; Tsibouklis, J.; Pouwer, K. L.; Groenendaal, L.; Meijer, E.W. *Polymer* 1996, 37, 5017-5047.
- [19] Making the Diepoxy: Curing the Diepoxy with a Diamine. *Polymer science learning center* [online]. Mississippi: The University of Southern Mississippi, 2005 [cit. 2016-06-22]. Dostupné z: <http://pslc.ws/macrog/eposyn.htm>
- [20] PROKEŠ, J., J. STEJSKAL a M. OMASTOVÁ. Polyaniline and polypyrrole - two representative conducting polymers. *Chemické listy*. Praha: Česká společnost chemická, 2001, **95**(8), 484 - 492.

- [21] FREUND, Michael S. a Bhavana DEORE, 2007. Self-doped conducting polymers. West Sussex: John Wiley, 326 s. ISBN 978-0-470-02969-5.
- [22] CHANDRASEKHAR, Prasanna, 1999. Conducting Polymers, Fundamentals and Applications: A Practical Approach. Boston: Kluwer Academic Publishers, 718 s. ISBN 0-7923-8564-0.
- [23] MILLER, Steven Lawrence. Towards Room Temperature Processed and Completely Flexible Organic Photovoltaics. New Jersey, 2008. Doctoral Thesis. Rutgers the State University of New Jersey. Dostupné z: [http://books.google.cz/books/about/Towards\\_Room\\_Temperature\\_Processed\\_and\\_C.html?id=41N4pA74\\_UEC&redir\\_esc=y](http://books.google.cz/books/about/Towards_Room_Temperature_Processed_and_C.html?id=41N4pA74_UEC&redir_esc=y)
- [24] NEŠPŮREK, Stanislav, Jan PROKEŠ a Jaroslav STEJSKAL. Vodivé polymery. *Vesmír*. 2001/1, **35**(80), 35.
- [25] STEJSKAL, J. Otevřená věda [online]. 2009 [cit. 2012-10-22]. Polyanilin: vodivý polymer. Dostupný z WWW: <http://archiv.otevrena-veda.cz/users/Image/default/C1Kurzy/NH2006pdf/16.pdf>
- [26] DUCHÁČEK, Vratislav. Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006, 278 s. [online]. [cit. 2012-08-15]. Dostupný z WWW: [http://147.33.74.135/knihy/uid\\_isbn-80-7080-617-6/pages-img/009.html](http://147.33.74.135/knihy/uid_isbn-80-7080-617-6/pages-img/009.html). ISBN 80-7080-617-6.
- [27] Zinc. *How products are made* [online]. Douglas E. Betts, 2006 [cit. 2016-06-22]. Dostupné z: <http://www.madehow.com/Volume-2/Zinc.html>
- [28] JAFARZADEH, Shadi, Per M. CLAESSE, Per-Erik SUNDELL, Eric TYRODE a Jinshan PAN. Active corrosion protection by conductive composites of polyaniline in a UV-cured polyester acrylate coating. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2015, **90**, 154-162 [cit. 2016-06-22]. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2015.10.008.
- [29] T.K Rout, G Jha, A.K Singh, N Bandyopadhyay, O.N Mohanty, Development of conducting polyaniline coating: a novel approach to superior corrosion resistance, *Surface and Coatings Technology* **2003**, 167, 16–24

- [30] Passivationscheme. (From Wessling, B., *Mat. Corros.*, 47, 439–445, 1996.)
- [31] E. Armelin, C. Ocampo, F. Liesa, J.I. Iribarren, X. Ramis, C. Alemán. Study of epoxy and alkyd coatings modified with emeraldine base form of polyaniline. *Progress in Organic Coatings*. 2007, pp. 316-322.
- [32] E. Armelin, R. Pla, F. Liesa, X. Ramis, J.I. Iribarren, C. Alemán. Corrosion protection with polyaniline and polypyrrole as anticorrosive additives for epoxy paint. *Corrosion Science* 50. 2008, pp. 721–728.
- [33] E. Armelin, M. Martí, F. Liesa, J.I. Iribarren, C. Alemán. Partial replacement of metallic zinc dust in heavy duty protective coatings by conducting polymer. *Progress in Organic Coatings* 69. 2010, pp. 26–30.
- [34] JARUŠEK, Jaroslav, Petr KALENDA a Jaromír ŠŇUPÁREK. *Chemie filmotvorných látek*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 1998. ISBN 80-7194-169-7.

## 8 Seznamy

### Seznam obrázků

Obrázek 1: Beketova řada kovů.....	16
Obrázek 2: Pasivace kovů je závislá na anodické proudové hustotě a na elektrodovém potenciálu.....	16
Obrázek 3: Rozdíl mezi lamelárním a sférickým tvarem částic zinku [14].....	19
Obrázek 4: Znázornění fungování nátěrového filmu s obsahem zinku při porušení nátěrové hmoty [15] .....	20
Obrázek 5: Formy polyanilinu [20] .....	24
Obrázek 6: Protonovaná a neutrální forma Emeraldinu [29].....	24
Obrázek 7: pasivační schéma[30] .....	26
Obrázek 8: Schéma ochranného mechanismu nátěrového filmu se zinkem a polyanilinfosfátem [32] .....	27
Obrázek 9: Syntéza polyanilinfosfátu (HA = H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) .....	32
Obrázek 10: Schematický nákres použité cely s elektrodami.....	42
Obrázek 11: Hodnocení korozních projevů (prokorodování nátěrového filmu a koroze v ploše ocelového panelu) .....	44
Obrázek 12: Experimentální polarizační křivka s vyznačenými Tafelovými oblastmi.....	46
Obrázek 13: Lineární úsek v okolí korozního potenciálu na polarizační křivce .....	46
Obrázek 14: Snímek Zn sférický ze SEM, zvětšení 6920x a difraktogram Zn sférický .....	48
Obrázek 15: Snímek Zn lamelární ze SEM, zvětšení 6920x a difraktogram Zn lamelární.	49
Obrázek 16: Snímek PANI – H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ze SEM, zvětšení 6920x a difraktogram PANI – H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	49
Obrázek 17: Nátěrové filmy s nejvyšší a nejnižší antikorozií účinností.....	64

## Seznam tabulek

Tabulka 1: Formulace epoxyesterové nátěrové hmoty s obsahem Zn sférický + PANI- H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	36
Tabulka 2: Formulace epoxyesterové nátěrové hmoty s obsahem Zn lamelární + PANI- H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	37
Tabulka 3: Hodnocení mřížkového řezu podle stupnice 0 - 5 .....	39
Tabulka 4: Hodnocení celkové fyzikálně - mechanické odolnosti .....	40
Tabulka 5: pH výluhů pigmentů a demineralizované vody .....	50
Tabulka 6: Vodivost výluhů pigmentů a demineralizované vody .....	50
Tabulka 7: Korozní úbytky ve vodných výluzích pigmentů.....	50
Tabulka 8: Výsledky měření relativní povrchové tvrdosti nátěrových filmů s obsahem Zn lamelární+ PANI – H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	51
Tabulka 9: Výsledky měření relativní povrchové tvrdosti nátěrových filmů s obsahem Zn sférický + PANI – H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	51
Tabulka 10: Vyhodnocení mechanických zkoušek nátěru s obsahem Zn lamelární+ PANI – H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (DFT = 90 ± 10μm).....	52
Tabulka 11: Vyhodnocení mechanických zkoušek nátěru s obsahem Zn sférický + PANI – H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (DFT = 110 ± 10μm).....	52
Tabulka 12: Výsledky korozní zkoušky nátěrových filmů s obsahem Zn lamelární + PANI – H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> v komoře se solnou mlhou po 672 hodinách (DFT = 115 ± 10μm).....	53
Tabulka 13: Výsledky korozní zkoušky nátěrových filmů s obsahem Zn sférický + PANI – H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> v komoře se solnou mlhou po 672 hodinách (DFT = 110 ± 10μm).....	53
Tabulka 14: Výsledky měření lineární polarizace na nátěrových filmech s obsahem Zn lamelární + PANI – H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , (DFT = 90 ± 10μm) .....	54
Tabulka 15: Výsledky měření lineární polarizace na nátěrových filmech s obsahem Zn sférický + PANI – H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , (DFT = 90 ± 10μm).....	54
Tabulka 16: Výsledky měření samovolného korozního potenciálu na nátěrových filmech s obsahem Zn lamelární + PANI – H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , (DFT = 90 ± 10μm) .....	55
Tabulka 17: Výsledky měření samovolného korozního potenciálu na nátěrových filmech s obsahem Zn sférický + PANI – H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , (DFT = 90 ± 10μm) .....	55

## Seznam grafů

Graf 1: pH vodných výluhů pigmentů .....	56
Graf 2: Vodivost vodných výluhů pigmentů .....	57
Graf 3: Hmotnostní úbytky ve vodných výluzích pigmentů.....	58
Graf 4: Výsledky časové závislosti relativní povrchové tvrdosti nátěrových filmů s obsahem Zn lamelární + PANI – H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	59
Graf 5: Výsledky časové závislosti relativní povrchové tvrdosti nátěrových filmů s obsahem Zn sférický + PANI – H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	60
Graf 6: Celková fyzikálně - mechanická odolnost nátěrových filmů s obsahem Zn lamelární + PANI – H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	62
Graf 7: Celkový fyzikálně - mechanická odolnost nátěrových filmů s obsahem Zn sférický + PANI – H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	63
Graf 8: Celková antikoroziční účinnost nátěrových filmů s obsahem Zn lamelární + PANI – H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	65
Graf 9: Celková antikoroziční účinnost nátěrových filmů s obsahem Zn sférický + PANI – H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	66
Graf 10: Výsledky měření lineární polarizace nátěrových filmů s obsahem Zn lamelární + PANI – H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	67
Graf 11: Výsledky měření lineární polarizace nátěrových filmů s obsahem Zn sférický + PANI – H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	68
Graf 12: Měření času, při kterém hodnota samovolného korozního potenciálu klesla pod 600 mV u nátěrových filmů s obsahem Zn lamelární + PANI – H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	69
Graf 13: Měření času, při kterém hodnota samovolného korozního potenciálu klesla pod 600 mV u nátěrových filmů s obsahem Zn sférický + PANI – H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	70

## 9 Přílohy

### 9.1 Snímky nátěrových filmů po 28 dní dlouhé expozici v komoře se solnou mlhou



Nátěrové filmy s obsahem Zn lamelární **OKP = 0 %** před expozicí, po 28 dnech a ocelový panel po odstranění nátěrového filmu.



Nátěrové filmy s obsahem Zn lamelární + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> při **OKP = 0,5 %** před expozicí, po 28 dnech a ocelový panel po odstranění nátěrového filmu.





Nátěrové filmy s obsahem Zn lamelární + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> při **OKP = 1 %** před expozicí, po 28 dnech a ocelový panel po odstranění nátěrového filmu.



Nátěrové filmy s obsahem Zn lamelární + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> při **OKP = 3 %** před expozicí, po 28 dnech a ocelový panel po odstranění nátěrového filmu.



Nátěrové filmy s obsahem Zn lamelární + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> při **OKP = 5 %** před expozicí, po 28 dnech a ocelový panel po odstranění nátěrového filmu.



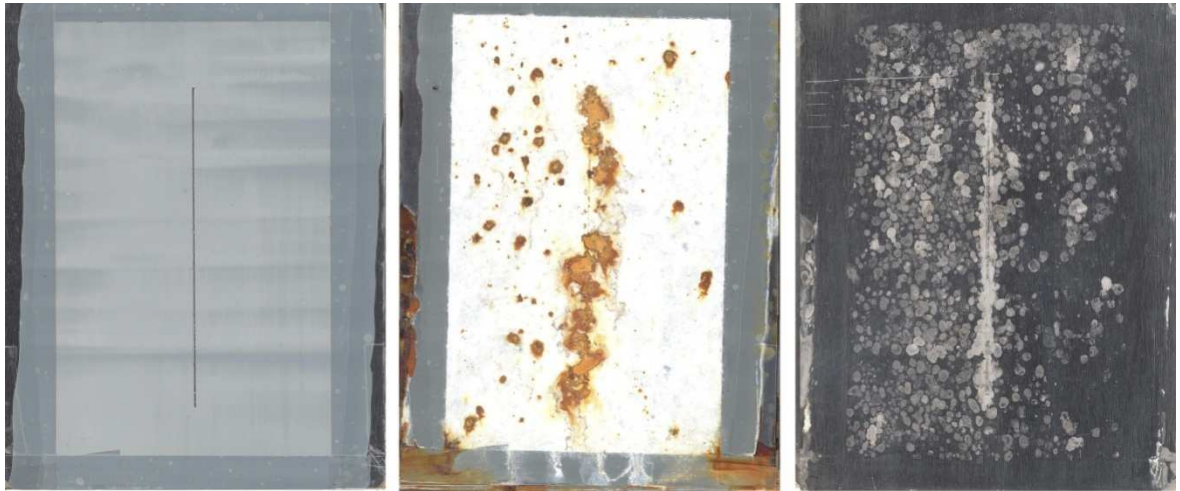
Nátěrové filmy s obsahem Zn lamelární + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> při **OKP = 10 %** před expozicí, po 28 dnech a ocelový panel po odstranění nátěrového filmu.



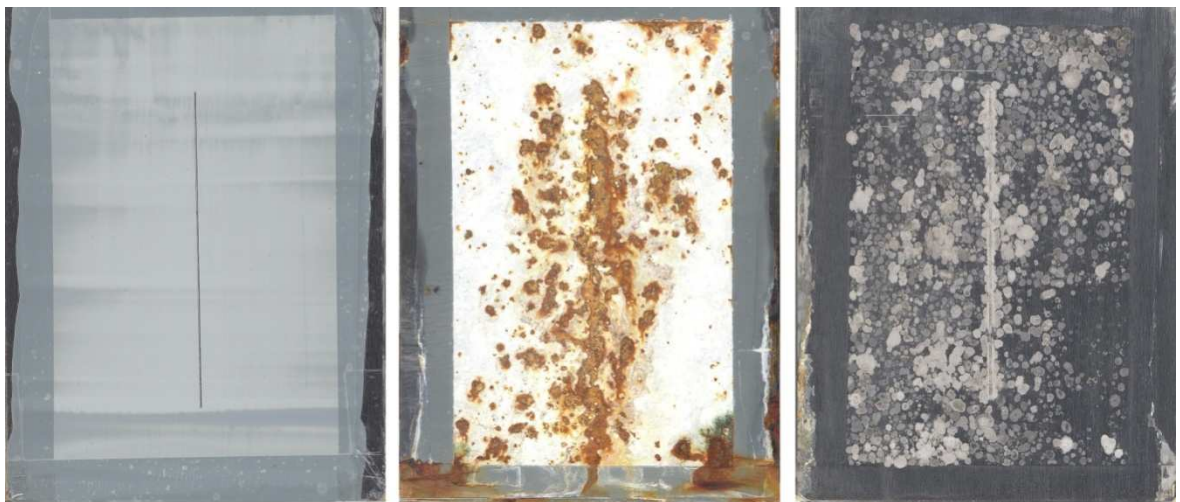
Nátěrové filmy s obsahem Zn lamelární + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> při **OKP = 15 %** před expozicí, po 28 dnech a ocelový panel po odstranění nátěrového filmu.



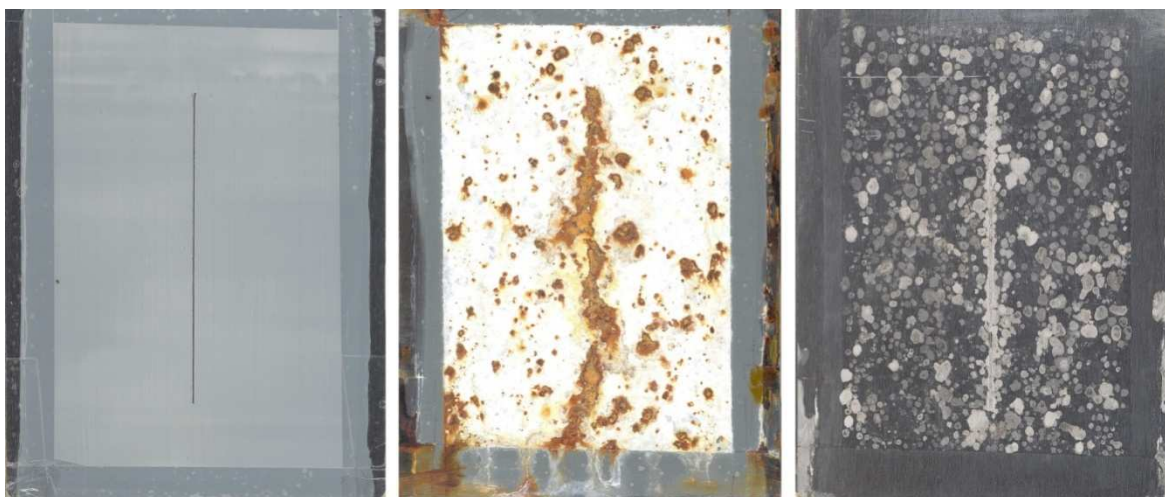
Nátěrové filmy s obsahem Zn sférický **OKP = 0 %** před expozicí, po 28 dnech a ocelový panel po odstranění nátěrového filmu.



Nátěrové filmy s obsahem Zn sférický + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> při **OKP = 0,5 %** před expozicí, po 28 dnech a ocelový panel po odstranění nátěrového filmu.



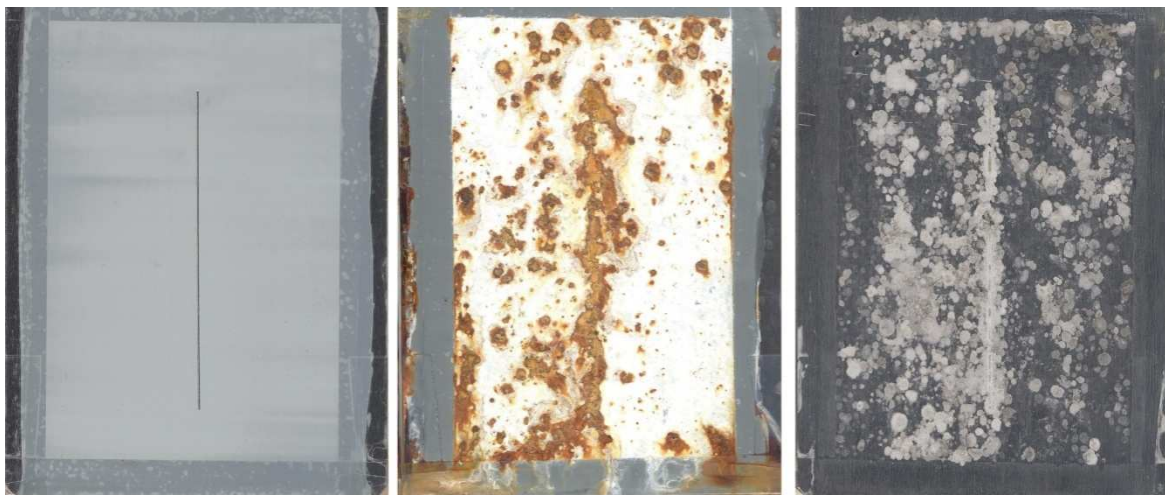
Nátěrové filmy s obsahem Zn sférický + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> při **OKP = 1 %** před expozicí, po 28 dnech a ocelový panel po odstranění nátěrového filmu.



Nátěrové filmy s obsahem Zn sférický + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> při **OKP = 3 %** před expozicí, po 28 dnech a ocelový panel po odstranění nátěrového filmu.



Nátěrové filmy s obsahem Zn sférický + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> při **OKP = 5 %** před expozicí, po 28 dnech a ocelový panel po odstranění nátěrového filmu.



Nátěrové filmy s obsahem Zn sférický + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> při **OKP = 10 %** před expozicí, po 28 dnech a ocelový panel po odstranění nátěrového filmu.



Nátěrové filmy s obsahem Zn sférický + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> při **OKP = 15 %** před expozicí, po 28 dnech a ocelový panel po odstranění nátěrového filmu.

## 9.2 Snímky nátěrových filmů při měření celkového potenciálu po dobu 480 hodin



Nátěrový film s obsahem Zn lamelární při **OKP = 0 %** po 480 hodinové expozici a ocelový panel po odstranění nátěrového filmu.



Nátěrový film s obsahem Zn sférický při **OKP = 0 %** po 480 hodinové expozici a ocelový panel po odstranění nátěrového filmu.



Nátěrový film s obsahem Zn lamelární + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> při **OKP = 0,5 %** po 480 hodinové expozici a ocelový panel po odstranění nátěrového filmu.



Nátěrový film s obsahem Zn lamelární + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> při **OKP = 1 %** po 480 hodinové expozici a ocelový panel po odstranění nátěrového filmu.





Nátěrový film s obsahem Zn lamelární + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> při **OKP = 3 %** po 480 hodinové expozici a ocelový panel po odstranění nátěrového filmu.



Nátěrový film s obsahem Zn lamelární + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> při **OKP = 5 %** po 480 hodinové expozici a ocelový panel po odstranění nátěrového filmu.



Nátěrový film s obsahem Zn lamelární + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> při **OKP = 10 %** po 480 hodinové expozici a ocelový panel po odstranění nátěrového filmu.



Nátěrový film s obsahem Zn lamelární + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> při **OKP = 15 %** po 480 hodinové expozici a ocelový panel po odstranění nátěrového filmu.



Nátěrový film s obsahem Zn sférický + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> při **OKP = 0,5 %** po 480 hodinové expozici a ocelový panel po odstranění nátěrového filmu.



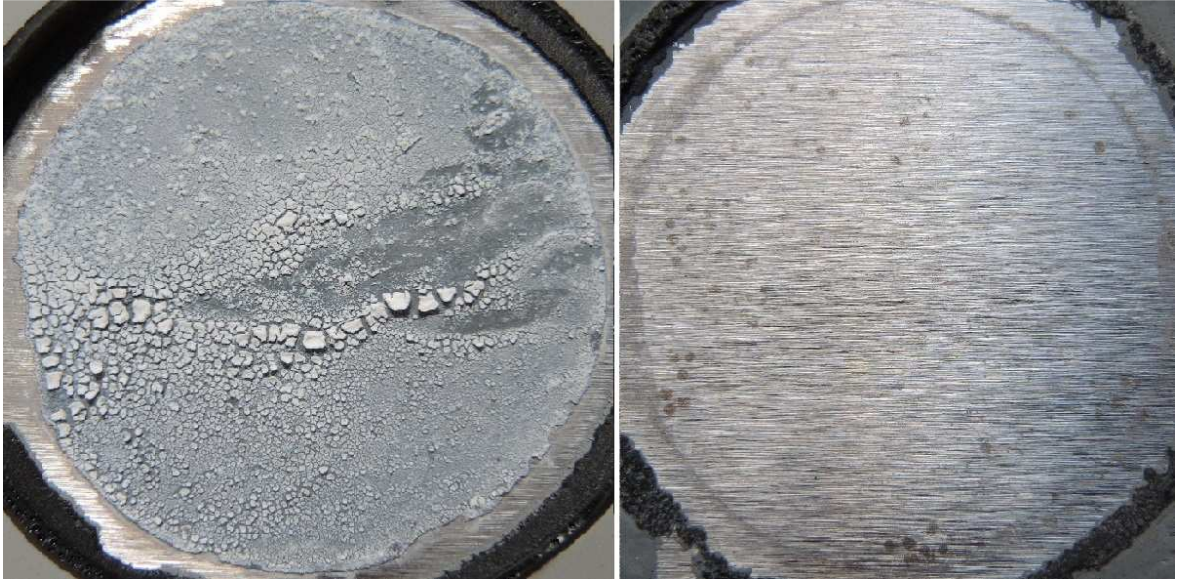
Nátěrový film s obsahem Zn sférický + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> při **OKP = 1 %** po 480 hodinové expozici a ocelový panel po odstranění nátěrového filmu.



Nátěrový film s obsahem Zn sférický + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> při **OKP = 3 %** po 480 hodinové expozici a ocelový panel po odstranění nátěrového filmu.



Nátěrový film s obsahem Zn sférický + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> při **OKP = 5 %** po 480 hodinové expozici a ocelový panel po odstranění nátěrového filmu.



Nátěrový film s obsahem Zn sférický + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> při **OKP = 10 %** po 480 hodinové expozici a ocelový panel po odstranění nátěrového filmu.



Nátěrový film s obsahem Zn sférický + PANI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> při **OKP = 15 %** po 480 hodinové expozici a ocelový panel po odstranění nátěrového filmu.

## Údaje pro knihovnickou databázi

Název práce	Nátěrové hmoty s obsahem kovových pigmentů a vodivých polymerů
Autor práce	Martina Novotná
Obor	Povrchová ochrana stavebních a konstrukčních materiálů
Rok obhajoby	2016
Vedoucí práce	prof. Ing. Andréa Kalendová
Anotace	<p>Tato bakalářská práce se zabývá náhradou části obsahu kovového zinku vodivými polymery v ochranných organických povlacích. Z vodivých polymerů byl zvolen jejich významný zástupce polyanilin. Dále byl studován vliv tvaru částic kovového zinku. Byl studován zinek se sférickým a lamelárním tvarem částic.</p> <p>U pigmentů byly stanoveny fyzikálně – chemické vlastnosti. Nátěrové hmoty byly hodnoceny z hlediska fyzikálně – mechanických vlastností a z hlediska výsledků zrychlené korozní zkoušky v atmosféře kondenzované vlhkosti s obsahem chloridu sodného. Výsledky byly zpracovány a diskutovány v páté kapitole této bakalářské práce.</p>
Klíčová slova	Zinek lamelární Zinek sférický Polyanilin Korozní odolnost Fyzikálně – chemická odolnost