

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO – TECHNOLOGICKÁ
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek
Oddělení nátěrových hmot a organických povlaků

**Vývoj a příprava pigmentů na bázi směsí oxidů pro
antikoroziční nátěrové hmoty a testování jejich vlastností v
organických povlacích**

Disertační práce

Autor: Ing. Petr BENDA
Vedoucí práce: Prof. Ing. Andréa Kalendová, Dr.

2017

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
Institute of Chemistry and Technology of Macromolecular Materials
Department of Paints and Organic Coatings

**Development and Preparation of Oxide Mixture-based
Pigments for Anticorrosion Paints and Testing Their
Properties in Organic Coatings**

Ph.D. thesis

Author: Ing. Petr BENDA
Supervisor: Prof. Ing. Andréa Kalendová, Dr.

2017

Prohlašuji:

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

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 sb., 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 Univerzity Pardubice

V Pardubicích dne 17. 4. 2017

.....
Petr BENDA

Děkuji Prof. Ing. A. Kalendové, Dr. za odborné vedení, cenné rady a připomínky, které mi poskytovala v průběhu vypracování disertační práce, dále patří poděkování zaměstnancům Ústavu chemie a technologie makromolekulárních látek.

Souhrn

Tato disertační práce je studií pojednávající o antikorozních pigmentech na bázi směsí oxidů. První část práce má charakter rešerše a zabývá se možnostmi přípravy a aplikace směsí oxidů s lamelárními částicemi. Syntetizované pigmenty se skládají z feritových částic, které jsou vázány na částečně naoxidované zinkové jádro, čímž vytváří nový typ pigmentů o složení $Me_xZn_{1-x}Fe_2O_4/Zn$. Jsou zde uvedeny i různé další způsoby přípravy pigmentů jak na bázi směsí oxidů, tak na bázi směsných oxidů. Jsou podány informace o metodách charakterizace připravených pigmentů, jak v práškovém stavu, tak i přehled metod stanovení vlastností těchto pigmentů v naformulovaných systémech pigment-pojivo.

Druhá část práce popisuje syntézu směsí oxidů s lamelárními částicemi a je věnována charakterizaci vlastností připravených pigmentů v práškovém stavu, včetně stanovení morfologie částic pigmentu, distribuční křivky, chemického složení a aplikovatelnosti v nátěrových hmotách. Série izometrických feritů byla též syntetizována pro srovnání vlastností. Vlastní testování antikorozních i mechanických charakteristik bylo provedeno pro nátěry formulované při třech různých hodnotách OKP = 10 % , 15% a 20% a při hodnotě parametru $Q = OKP/KOKP = 0,65$. Konstantní hodnota parametru Q (celková pigmentace) byla udržována pomocí přídavku titanové běloby. Shrnutí výsledků a antikorozní účinnost pigmentů je diskutována v závěru disertační práce. Pomocí SEM analýzy bylo zjištěno, že připravené pigmenty na bázi směsí oxidů obsahují lamelární částice s povrchovou vrstvou. Připravené práškové směsi oxidů mají rovněž charakteristické široké distribuční křivky velikosti částic. Jednotlivé obsažené oxidy v těchto pigmentech působí různými antikorozními mechanismy a výsledný antikorozní efekt je dán kombinací těchto mechanismů. Nejlepších výsledků bylo dosaženo s pigmenty na bázi směsí oxidů s lamelárními částicemi při OKP = 10% a 15%.

Klíčová slova:

antikorozní pigment
směs oxidů
ferit
jádrový
lamelární
zinek

Summary

This Ph.D. thesis is a study regarding a new type of mixed oxide anticorrosion pigment $\text{Me}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$. As a specialty this new pigment has spinel ferrite particles bonded/deposited on a partly oxidized lamellar zinc core. Because of this, the new pigment combines the anticorrosion effect of both lamellar zinc oxide/zinc and ferrite. The first part of the study provides information about the different types of both mixed oxides and ferrite pigments and describes various means of preparation and application areas. A description of methods used for characterization of the prepared pigment's properties in the powder state as well as the methods used for testing paint systems' binder-pigment are included in the first part of the work.

The second part of the work is devoted to the preparation process for this new mixture-based pigment and deals with the determination of the pigment properties in a pulverized state and the properties of paints containing synthesized oxide mixture-based pigments at various volume concentrations and with the Q factor $Q = \text{PVC}/\text{CPVC} = 0.65$. A series of isometric ferrite pigments were also synthesized for comparison. Paints of both types with $\text{PVC} = 10\%$, 15% , and 20% were used. The Q factor was kept constant by adding titanium white. The pigment properties examined included applicability in paints, morphology, particle size distribution, and pigment composition. Steel panels coated with the paints were subjected to corrosion and mechanical tests. The measured data were processed into charts, evaluated and the results discussed. The oxide mixtures with lamellar particles were subjected to particle size analysis and found to make up a broad distribution curve. Electron microscopy photographs confirmed that the oxide mixture pigments contained lamellar particles with a surface layer. A high anticorrosion effect was achieved owing to the combination of different oxide types. The best results were achieved with paints pigmented with oxide mixture-based pigments at $\text{PVC} = 10\%$ and 15% .

Keywords:

anticorrosive pigment
mixed oxides
ferrite
core-shell
lamellar
zinc

Seznam symbolů a zkratk

const.	konstanta
cca	přibližně
OKP	objemová koncentrace pigmentu
KOKP	kritická objemová koncentrace pigmentu
Q	celková pigmentace
UV	ultrafialové záření
DFT	tloušťka vytvrzeného nátěru
P_m	korozní hmotnostní úbytek na jednotku plochy [g/m ²]
m	hmotnost čistého plechu [g]
m_l	hmotnost zkorodovaného plechu [g]
S	plocha plechu [cm ²]
X_H	hmotnostní úbytek kovu v suspenzi [%]
K_{m (H₂O)}	hmotnostní úbytek v redestilované vodě [g/m]
K_m	hmotnostní úbytek v suspenzi daného nátěru
A	stupeň puchýřkování
B	korozní v řezu
C	korozní podkladu
EDXA	analýza rozptylu energie rentgenového záření
XRD	rentgenová difrakční analýza
XRF	rentgenová fluorescenční analýza

Seznam tabulek

- Tabulka 1: Tradiční antikorozi pigmenty
- Tabulka 2: Dnes nejpoužívanější netoxické antikorozi pigmenty
- Tabulka 3: Možné typy spinelových pigmentů
- Tabulka 4: Poměry výchozích látek pro přípravu fero-spinelových pigmentů
- Tabulka 5: Molární a hmotnostní zlomky surovin udávající složení výchozích směsí pro jádrové pigmenty na bázi zinku
- Tabulka 6: Příklady navážek oxidů pro jednoduché lamelární ferity
- Tabulka 7: Příklady navážek surovin pro syntézu core – shell feritu na jádru muskovitu
- Tabulka 8: poměr výchozích surovin pro přípravu pigmentů
- Tabulka 9: Molární a hmotnostní zlomky surovin udávající složení reakčních směsí pro syntézu pigmentů na bázi směsí oxidů s lamelárními částicemi
- Tabulka 10: Označení pigmentů na bázi směsí oxidů připravených ve 200g množství pro nátěrové hmoty
- Tabulka 11: Vypalovací stupeň a jeho výdrž pro pigmenty na bázi směsí oxidů s lamelárními částicemi + vypalovací teploty a hustoty pigmentů připravených v tomto stupni
- Tabulka 12: Označení izometrických pigmentů připravených v 200 g množství pro nátěrovou hmotu. V trojčíselné kombinaci popisující nátěr udává první dvojčíslí OKP antikorozi pigmentu, zatímco poslední číslice specifikuje složení pigmentu
- Tabulka 13: Molární a hmotnostní zlomky surovin udávající výchozích směsí pro přípravu izometrických pigmentů
- Tabulka 14: První vypalovací cyklus a jeho výdrž pro izometrické pigmenty + teploty kalcinace a hustoty pigmentů připravených v tomto stupni
- Tabulka 15: Druhý vypalovací cyklus a jeho výdrž pro izometrické pigmenty + teploty kalcinace a hustoty pigmentů připravených v tomto stupni
- Tabulka 16: Složení receptury pro $Mg_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4/Zn$ 15% OKP
- Tabulka 17: Klasifikace zkušebních výsledků dle ČSN ISO 2409
- Tabulka 18: Celkový hodnotící systém na základě norem ASTM

- Tabulka 19: Typy připravených směsných oxidů, jejichž základem je naoxidované Zn jádro s lamelárním tvarem částic. Ke každé formulované nátěrové hmotě bylo přiřazeno trojčíslí (XXX), kdy první dvě číslice udávají OKP použitého antikorozičního pigmentu a poslední číslice udává číslo pigmentu
- Tabulka 20: Typy připravených feritů s izometrickými částicemi
- Tabulka 21: Komerčně vyráběný magnetit byl použit jako srovnávací pigment
- Tabulka 22: Výsledky rentgenové difrakční analýzy
- Tabulka 23: Identifikace prvků ve složení jednotlivých pigmentů
- Tabulka 24: Hodnoty měrných hmotností pro všechny syntetizované pigmenty testované v nátěrových hmotách
- Tabulka 25: Olejové číslo a KOKP
- Tabulka 26: pH vodných výluhů pigmentů.
- Tabulka 27: Vodivost vodných výluhů pigmentů
- Tabulka 28: Vodivost vodných výluhů zaschlých nátěrových filmů
- Tabulka 29: pH vodných výluhů zaschlých nátěrových filmů
- Tabulka 30: Obsah vodorozpustných látek
- Tabulka 31: Tvrdost na skle
- Tabulka 32: Tloušťky nátěrů pro mechanické zkoušky
- Tabulka 33: Úder, ohyb a hloubení
- Tabulka 34: Přílnavost a vláčnost, lesk povrchu nátěrového filmu pod 20°, 60°, 85°
- Tabulka 35: Hodnoty korozních úbytků ocelových plíšků ve vodných výluzích pigmentů
- Tabulka 36: Výsledky zrychlených korozních testů v prostředí kondenzace vodní páry po 2100 hodinách expozice (DFT = 100 μm)
- Tabulka 37: Výsledky cyklického korozního testu v prostředí solné mlhy po 2100 hodinách expozice (DFT= 100 μm)
- Tabulka 38: Výsledky korozního cyklického testu v prostředí SO₂ a kondenzace vodní páry po 2100 hodinách expozice (DFT= 100 μm)
- Tabulka 39: Výsledky korozních testů pigmentu Mg_{0,2}Zn_{0,8}Fe₂O₄/Zn v různých prostředích po 2100 hodinách expozice (DFT= 100 μm)
- Tabulka 40: Výsledky korozních testů pigmentu Ca_{0,2}Zn_{0,8}Fe₂O₄/Zn v různých prostředích po 2100 hodinách expozice (DFT= 100 μm)
- Tabulka 41: Výsledky korozních testů pigmentu ZnFe₂O₄/Zn v různých prostředích po 2100 hodinách expozice (DFT= 100 μm)

Tabulka 42: Výsledky korozních testů pigmentu ZnFe_2O_4 v různých prostředích po 2100 hodinách expozice (DFT= 100 μm)

Tabulka 43: Výsledky korozních testů pigmentu $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ v různých prostředích po 2100 hodinách expozice (DFT= 100 μm)

Tabulka 44: Výsledky korozních testů pigmentu $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ v různých prostředích po 2100 hodinách expozice (DFT= 100 μm)

Seznam obrázků

- Obr. 1: Oktaedrické a tetraedrické dutiny v těsné plošně centrované mřížce spinelu
- Obr. 2: částice $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ spekularity pořízené elektronovým mikroskopem (zvětšeno 800x)
- Obr. 3: Snímek jednoduchého lamelárního ferospinelu pořízený elektronovým mikroskopem (Zvětšeno 3000x)
- Obr. 4: Snímek struktury muskovitu po žíhání 1150°C pořízený elektronovým mikroskopem (Zvětšeno 2500x)
- Obr. 5: Snímek lamelárního core-shell feritového pigmentu na bázi muskovitu pořízený elektronovým mikroskopem (Zvětšeno 6000x)
- Obr. 6: SEM snímky lamelárních částic hliníku
- Obr. 7: SEM snímky lamelárních částic hliníku pokrytých vrstvičkou $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{Al}$
- Obr. 8: SEM snímek prezentující morfologii částic syntetizovaného spinelového pigmentu na hliníkovém jádře. (a) $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{Al}$, zvětšeno 3500×; (b) $\text{Mg}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4/\text{Al}$, zvětšeno 4000×; (c) $\text{Mg}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Al}_2\text{O}_4/\text{Al}$, zvětšeno 3500×; (d) $\text{Mg}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Al}_2\text{O}_4/\text{Al}$, zvětšeno 2000×; (e) $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_2\text{O}_4/\text{Al}$, zvětšeno 6000×; (f) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{Al}$, zvětšeno 5000×
- Obr. 9: Naprotonovaný polyanilin (nahore) v porovnání s polyanilinem jako zásadou (dole)
- Obr. 10: Částice feritů pokryté vrstvou polyanilinu
- Obr. 11: Korozní výsledky alkydových nátěrů bez obsahu vlevo a s obsahem polyanilinu na povrchu pigmentu vpravo
- Obr. 12: Esterifikace epoxidových skupin epoxidových pryskyřic
- Obr. 13: Esterifikace hydroxylových skupin epoxidových pryskyřic
- Obr. 14: Snímek pigmentu bázi směsi oxidu s lamelárními částicemi o složení $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$
- Obr. 15: Odstíny pigmentů s izometrickými částicemi.
- Obr. 16: Odstíny pigmentů na bázi směsí oxidů s lamelárními částicemi Zn
- Obr. 17: Snímky připravených izometrických pigmentů pořízené z mikroskopu SEM
- Obr. 18: Snímky připravených izometrických pigmentů pořízené z mikroskopu SEM

- Obr. 19: Snímky připravených směsí oxidů s lamelárním Zn pořízené ze SEM mikroskopu, na kterých jsou k vidění pigmenty $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$ a $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$
- Obr. 20: Snímky připravené směsi oxidů s lamelárním Zn pořízené ze SEM mikroskopu, na kterých je k vidění pigment $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$
- Obr. 21: Distribuce velikosti částic pigmentu ZnFe_2O_4 (změřeno ve Výzkumném ústavu anorganické chemie, Ústí nad Labem)
- Obr. 22: Distribuce velikosti částic pigmentu ZnFe_2O_4 po aplikaci vln ultrazvuku (změřeno ve Výzkumném ústavu anorganické chemie, Ústí nad Labem)
- Obr. 23: Distribuce velikosti částic pigmentu $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$ (změřeno ve Výzkumném ústavu anorganické chemie, Ústí nad Labem)
- Obr. 24: Distribuce velikosti částic pigmentu $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$ po aplikaci vln ultrazvuku (změřeno ve Výzkumném ústavu anorganické chemie, Ústí nad Labem)
- Obr. 25: Distribuce velikosti částic pigmentu $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (změřeno ve Výzkumném ústavu anorganické chemie, Ústí nad Labem)
- Obr. 26: Distribuce velikosti částic pigmentu $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ po aplikaci vln ultrazvuku (změřeno ve Výzkumném ústavu anorganické chemie, Ústí nad Labem)
- Obr. 27: Distribuce velikosti částic pigmentu $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$ (změřeno ve Výzkumném ústavu anorganické chemie, Ústí nad Labem)
- Obr. 28: Distribuce velikosti částic pigmentu $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$ po aplikaci vln ultrazvuku (změřeno ve Výzkumném ústavu anorganické chemie, Ústí nad Labem)
- Obr. 29: Distribuce velikosti částic pigmentu $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (změřeno ve Výzkumném ústavu anorganické chemie, Ústí nad Labem)
- Obr. 30: Distribuce velikosti částic pigmentu $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ po aplikaci vln ultrazvuku (změřeno ve Výzkumném ústavu anorganické chemie, Ústí nad Labem)
- Obr. 31: Distribuce velikosti částic pigmentu $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$ (změřeno ve Výzkumném ústavu anorganické chemie, Ústí nad Labem)
- Obr. 32: Distribuce velikosti částic pigmentu $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$ po aplikaci vln ultrazvuku (změřeno ve Výzkumném ústavu anorganické chemie, Ústí nad Labem)
- Obr. 33: Příklady nátěrů s izometrickým feritem ZnFe_2O_4 po 2100 hodinách testování, OKP A) 10%, B) 15%, C) 20%
- Obr. 34: Příklad rozsahu podkorodování po sejmutí nátěrů s izometrickým feritem ZnFe_2O_4 po 2100 hodinách expozice, OKP A) 10%, B) 15%, C) 20%
- Obr. 35: Změna barvy u pigmentu na bázi směsi oxidů s lamelárními částicemi $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$ (OKP 15%) po 2100 hodinách expozice

Obr. 36: (vlevo) Koroze v řezu u pigmentu $Mg_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$ s izometrickými částicemi OKP 10%; (vpravo) Koroze v řezu u pigmentu na bázi směsi oxidů $Ma_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4/Zn$ OKP 10%

Přílohy: Difraktogramy z XRD analýzy

Naskenované nátěry z kondenzační komory po 2100 hodinách testování

Plechky z kondenzační komory po 2100 hodinách testování a sejmutí nátěru

Naskenované nátěry ze solné komory po 2100 hodinách testování

Plechky ze solné komory po 2100 hodinách testování a sejmutí nátěru

Nátěry z komory s oxidem siřičitým po 2100 hodinách testování

Plechky z komory s oxidem siřičitým po 2100 hodinách testování

Snímky zesíťovaných nátěrů pořízené optickým mikroskopem

Snímky nátěrů z opt. mikroskopu po 1080 hodinách testování v komoře SO_2

Seznam grafů

Graf 1: Celková antikoroziční účinnost pigmentů v komoře s kondenzací vodní páry

Graf 2: Celková antikoroziční účinnost pigmentů v komoře se solnou mlhou

Graf 3: Celková antikoroziční účinnost pigmentů v komoře s oxidem siřičitým

Graf 4: Přehled a srovnání celkové antikoroziční účinnosti mezi jednotlivými komorami

Seznam rovnic

- Rovnice 1-3 Syntéza zinkferitu ZnFe_2O_4
- Rovnice 4-7 Syntéza $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$
- Rovnice 8-11 Syntéza $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$
- Rovnice 12-14 Syntéza $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$
- Rovnice 15-18 Syntéza $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$
- Rovnice 19-22 Syntéza $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$
- Rovnice 23-24 Příklady reakcí vedoucích ke vzniku lamelárních feritů na bázi spekularitu
- Rovnice 25-27 Příklady reakcí vedoucích ke vzniku feritů nanesených na muskovitu jako jádru
- Rovnice 28 Anodická pasivace hliníku
- Rovnice 29-31 Reakce vedoucí ke vzniku spinelového produktu $\text{Zn}_x\text{Mg}_y\text{Al}_2\text{O}_4/\text{Al}$
- Rovnice 32-33 Příklad velmi obecných reakcí vedoucích ke vzniku pigmentu $\text{Me}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Al}$
- Rovnice 34-38 Vznik $\text{Me}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$
- Rovnice 39-41 Vznik zinkferitu ZnFe_2O_4
- Rovnice 42-45 Vznik $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$
- Rovnice 46-49 Vznik $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$
- Rovnice 50 Výpočet olejového čísla pigmentu
- Rovnice 51 Výpočet KOKP pigmentu
- Rovnice 52 Výpočet obsahu vodorozpustných látek obsažených v pigmentu
- Rovnice 53 Výpočet korozních úbytků způsobených korozí ve vodných výluzích pigmentů
- Rovnice 54 Výpočet relativních korozních úbytků způsobených korozí ve vodných výluzích pigmentů
- Rovnice 55 Výpočet celkové antikoroziční účinnosti

Obsah

1.	Úvod – koroze a korozní ztráty	19
1.1.	Antikoroziční ochrana – ochranné povlaky	19
1.2.	Rozdělení antikorozičních pigmentů z toxikologického hlediska	20
2.	Jednotlivé typy pigmentů obsažené v antikorozičních směsích připravených v této práci	21
2.1.	Zinkový prach	21
2.2.	Oxid zinečnatý	23
2.3.	Antikoroziční pigmenty spinelového typu	23
3.	Vývoj antikorozičních pigmentů na bázi směsí oxidů	25
4.	Syntéza pigmentů použitých v disertační práci	27
4.1.	Syntéza jednoduchých feritů	27
4.1.2.	Podmínky pro vznik spinelové struktury	27
4.2.	Příprava izometrických feritů	29
4.3.	Neizometrické lamelární ferity	31
4.3.1.	Příprava „Zn-jádrových“ směsí oxidů s lamelárními částicemi	32
5.	Další možnosti přípravy směsí oxidů s lamelárními částicemi	34
5.1.	Jednoduché lamelární ferity	35
5.2.	Lamelární core-shell ferity	37
5.2.1.	Lamelární core-shell ferity (na jádru muskovitu)	38
5.3.	Lamelární core-shell spinely na hliníkovém jádru	40
5.3.1.	Hliník a hliníkové vločky	40
5.3.2.	Syntéza spinelových pigmentů Zn-Mg-Al na lamelárních částicích hliníku	42
5.3.3.	Syntéza spinelových pigmentů Zn-Mg-Fe na lamelárních částicích hliníku	45
5.4.	Antikoroziční vlastnosti ferospinelového pigmentu s polyanilinovou vrstvou na povrchu	46
6.	Význam vlastností pigmentů pro použití v nátěrových hmotách	49
6.1.	Popis struktury pigmentu a jeho vlastností	50
6.2.	Korozně-inhibiční vlastnosti a chemická stabilita pigmentů v antikorozičních povlácích	52
6.2.1.	Hmotnostní korozní úbytky způsobené korozí ve vodných výluzích pigmentů	54
6.2.2.	Principy a metody zrychlených korozních zkoušek	54
6.2.3.	Vyhodnocování výsledků urychlených korozních zkoušek	57
6.3.	Pokročilé instrumentální metody charakterizace systému pigment-pojivo	57
6.4.	Příprava a vlastnosti epoxyesterových pryskyřic	59
7.	Experimentální část disertační práce	62
7.1.	Cíl Práce	62
7.2.	Chemické látky použité v disertační práci	63
7.2.1.	Charakteristika výchozích látek pro přípravu pigmentů	63
7.2.2.	Plniva nátěrových hmot	64
7.2.3.	Filmotvorné látky	65
7.2.4.	Pomocné chemické látky	65
7.2.5.	Srovnávací pigment	65
7.3.	Přístrojové vybavení	65
7.4.	Předpoklady pro syntézu směsí oxidů a izometrických pigmentů	66
7.4.1.	Příprava směsí oxidů s lamelárními částicemi Zn	66
7.4.2.	Příprava izometrických feritů	69

7.4.3.	Mletí pigmentů	73
7.5.	Specifikace připravených pigmentů na základě fyzikálně chemických veličin	74
7.5.1.	Stanovení měrné hmotnosti pigmentu	74
7.5.2.	Stanovení olejového čísla pigmentu	74
7.5.3.	Stanovení kritické objemové koncentrace pigmentu (KOKP)	74
7.5.4.	Sledování hodnoty pH vodných výluhů pigmentů a nátěrových filmů	75
7.5.5.	Stanovení vodivosti vodných výluhů pigmentů a nátěrových filmů	75
7.5.6.	Stanovení obsahu vodorozpustných látek	75
7.5.7.	Strukturní složení připravených pigmentů	76
7.5.8.	Stanovení morfologie pigmentů	76
7.5.9.	Příprava nátěrových hmot s testovanými antikorozními pigmenty	77
7.5.9.1.	Složení dispergační směsi	77
7.5.9.2.	Dispergace	77
7.6.	Příprava zkušebních vzorků ke korozním a mechanickým zkouškám	78
7.6.1.	Úprava zkušebních panelů a nanášení nátěru na vzorky pro korozní a mechanické zkoušky	78
7.6.2.	Měření tloušťky nátěrového filmu	79
7.7.	Charakterizace vlastností připravených nátěrových filmů - zkoušky mechanické odolnosti	79
7.7.1.	Měření tvrdosti nátěru kyvadlovým přístrojem	80
7.7.2.	Stanovení odolnosti nátěrového filmu při deformaci úderem	80
7.7.3.	Stanovení odolnosti nátěrového filmu při ohybu	80
7.7.4.	Stanovení odolnosti nátěrového filmu hloubením v Erichsonově přístroji	81
7.7.5.	Stanovení přilnavosti nátěrového filmu mřížkovou metodou	81
7.7.6.	Lesk nátěrových filmů	82
7.8.	Zrychlené korozní zkoušky nátěrových hmot	82
7.8.1.	Korozní zkouška s kondenzací vodní páry	82
7.8.2.	Korozní cyklová zkouška nátěrů	83
7.8.3.	Korozní zkouška v atmosféře s obsahem SO ₂ a kondenzací vodní páry	83
7.8.4.	Stanovení hmotnostních korozních úbytků způsobených korozí ve vodných výluzích pigmentů	83
7.9.	Metody hodnocení vzhledu nátěrového filmu a stupně koroze po expozici korozním zkouškám	84
7.9.1.	Metoda pro vyhodnocení stupně tvorby puchýřů dle ASTM D 714 – 87	85
7.9.2.	Metoda pro hodnocení koroze řezu dle ASTM D 1654-92	85
7.9.3.	Metoda pro hodnocení stupně koroze v ploše kovového podkladu	85
7.9.4.	Celkové hodnocení korozních zkoušek	86
8.	Výsledky a vyhodnocení výsledků	87
8.1.	Charakterizace připravených pigmentů	89
8.1.1.	Barevné odstíny připravených pigmentů	89
8.1.2.	Morfologie a distribuční křivky pigmentů	91
8.1.3.	Strukturní složení připravených pigmentů	102
8.1.4.	Měrná hmotnost	102
8.1.5.	Olejové číslo a kritická objemová koncentrace pigmentu – KOKP	103
8.1.6.	pH a vodivost vodných výluhů pigmentů a výluhů zesíťovaných nátěrových filmů	104
8.1.7.	Obsah vodorozpustných látek	106
8.2.	Charakterizace připravených nátěrů	106
8.2.1.	Povrchová tvrdost nátěrových filmů na skle	106

8.2.2.	Tloušťka nátěrových filmů pro mechanické zkoušky	108
8.2.3.	Hloubení v Erichsonově přístroji	109
8.2.4.	Ohyb přes válcový trn	109
8.2.5.	Deformace úderem závažím	109
8.2.6.	Přilnavost mřížkovou metodou a lesk nátěrového filmu	110
8.2.7.	Korozní úbytky ve vodných výluzích pigmentů	111
8.2.8.	Antikorozní vlastnosti filmů s obsahem syntetizovaných pigmentů	111
8.2.8.1.	Korozní zkouška v atmosféře s kondenzací vlhkosti	112
8.2.8.2.	Korozní cyklová zkouška	115
8.2.8.3.	Korozní zkouška v atmosféře s kondenzací vlhkosti a obsahem SO ₂	117
8.2.8.4.	Diskuse výsledků korozních zkoušek	119
9.	Přínosy vědecké práce	128
10.	Závěr	129
11.	Seznam autorem publikovaných prací	129
12.	Seznam použité literatury	131
13.	Přílohy	140

1. Úvod - koroze a korozní ztráty

Většina kovových, ale i nekovových materiálů je vystavována během své životnosti mechanickému ale i chemickému namáhání, které má za následek jejich předčasné znehodnocování. Značný podíl na tomto stárnutí materiálů má koroze, kterou lze obecně definovat jako znehodnocení materiálu vyvolané chemickým nebo fyzikálně chemickým působením okolního prostředí. Koroze materiálů má vedle estetických změn také za následek obrovské ekonomické ztráty¹.

Rychlý průmyslový rozvoj, který je charakteristický pro některé rozvíjející se ekonomiky jako Čína, Indie či Mexiko s sebou přináší extrémní nárůst exhalací. Tyto zplodiny jako SO₂ zvyšují agresivitu okolního prostředí ve smyslu korozních ztrát. Dalším příkladem agresivity okolního prostředí jsou přírodní mořské a přímořské oblasti s vysokou salinitou, kde dochází k obrovským korozním ztrátám v loďařském a přístavním průmyslu. Se vzrůstajícím nárůstem dopravy a nutností solit pozemní komunikace se přesouvá působení těchto vlivů i do vnitrozemských oblastí. Korozní ztráty jsou problémem z národohospodářského hlediska a cílem každé ekonomiky je snaha těmto ztrátám zamezit nebo je alespoň minimalizovat.

1.1. Antikorozní ochrana – ochranné povlaky

Nejlepší antikorozní ochranou je použití ušlechtilých materiálů, které korozi nepodléhají. Materiály jako jsou titan, nerez, konstrukční plasty anebo keramické materiály jsou však obtížně dostupné a jejich výroba je ekologicky a energeticky náročná. To se projevuje v jejich vysoké ceně, a tak nezbyvá, než se zpátky vrátit ke „staré dobré“ oceli a snažit se její povrch před korozi chránit.

Nejčastější antikorozní ochranou je ochrana organickými povlaky, i když v dnešní době je běžné i nanášení povlaků z anorganických materiálů, např. žárové zinkování, cínování nebo galvanické pokovování.

Ochranné organické povlaky jsou tvořeny organickým polymerním pojivem, které je na rozpouštědlové nebo vodné bázi a které pak obsahuje plniva, pigmenty a další doprovodné látky. Těmito látkami mohou být např. inhibitory koroze nebo retardéry hoření. Takovéto komerční produkty se potom nazývají nátěrové hmoty. Antikorozní nátěrové hmoty jsou běžnou a rozšířenou praxí v ochraně povrchu kovů v mnoha odvětvích průmyslu.²⁻⁸

Typ pojiva je volen především vzhledem k tomu, na jaký substrát je ochranný povlak aplikován, jakému mechanickému namáhání bude vystaven a jakým povětrnostním vlivům bude povlak exponován. Pojiva, např. na bázi akrylátové pryskyřice, alkydové pryskyřice, polyesterové pryskyřice, epoxidové pryskyřice a polyuretanové pryskyřice se v dnešní době používají i v různých kombinacích, rovněž jsou používány vícevrstvé ochranné povlaky v kombinaci s pasivací ošetřovaného povrchu, jak je dnes již zcela běžné v automobilovém průmyslu.

Druhou složkou ochranného organického povlaku jsou plniva, pigmenty. Tyto látky jsou většinou anorganického charakteru a přidávají se do pojiva v poměrně velkém množství: (až 70%), což má význam z ekonomického hlediska, protože se tím snižuje cena ochranného povlaku. Z estetického hlediska pigmenty a plniva dodávají ochrannému organickému povlaku barevný odstín a podle typu použitých pigmentů i zvyšují antikorozi vlastnosti filmu, pokud se jedná o pigmenty a plniva antikoroziho typu. Klíčovou rolí pro ochranné vlastnosti organického povlaku proti povětrnostním vlivům, pak hraje právě antikorozi pigment, jenž v kombinaci s vhodným pojivem zajistí ochranu pokladového materiálu. Základem dlouhotrvající ochrany je pak samozřejmě dobře formulovaná nátěrová hmota a správná předúprava povrchu, na který bude aplikována.⁹

Nejúčinnějším řešením protikorozi ochrany kovů je vytváření komplexních ochranných nátěrových systémů, tvořených základní nátěrovou hmotou s obsahem netoxických antikorozi pigmentů¹⁰ anorganické povahy a vrchním nátěrem působícím vysoce bariérově, který obsahuje látky zamezující degradaci pojiva vlivem UV záření.

1.2. Rozdělení antikorozi pigmentů z toxikologického hlediska

Antikorozi pigmenty lze z toxikologického hlediska rozdělit na dvě skupiny. První skupinu tvoří pigmenty velmi účinné, které však z ekologického a toxikologického hlediska nevyhovují (Tabulka 1), druhou skupinu pak představují pigmenty, které jsou fyziologicky nezávadné (Tabulka 2).

Tabulka 1: Tradiční antikorozi pigmenty

Pigmenty s obsahem olova	Chromanové pigmenty	Ostatní netoxické pigmenty
Sušík	Chroman strontnatý	Pigmenty na bázi orthofosforečnany
Olovičitan vápenatý	Tetraoxychroman zinečnatý	Fosforečnan zinečnatý
Suboxid olova	Zinková žlut'	-

Toxické olovnaté pigmenty a pigmenty na bázi Cr^{6+} se dnes nahrazují pigmenty, které uvádí tabulka 2.

Tabulka 2: Dnes nejpoužívanější netoxické antikorozi pigmenty

Fosforečnany a jejich modifikace	Molybdenany a jejich modifikace
fosforečnan zinečnatý	molybdenan zinečnatý
fosforečnan zinečnato – hlinitý	molybdenan zinečnato vápenatý
modifikovaný trifosforečnan hlinitý	fosfo-molybdenan zinečnatý
Boritany a jejich modifikace	Iontoměničové pigmenty
metaboritan barnatý, vápenatý	matrice SiO_2 s obsahem vápníku ve struktuře
Křemičitany a jejich modifikace	Oxidy kovů
borokřemičitan vápenatý	oxid zinečnatý
fosfokřemičitan vápenato barnatý	spinely (oxid zinečnato-železitý)
fosfokřemičitan vápenatý	směsi oxidů
Kovové práškové pigmenty	Bariérové pigmenty
práškový zinek	železitá slída
práškový hliník	skleněné vločky

2. Jednotlivé typy pigmentů obsažené v antikorozi smích oxidů připravených v této práci

2.1. Zinkový prach

Zinkový prach se používá při formulaci nátěrových hmot, kde koncentrace zinku dosahuje 80-95%. Objemová koncentrace zinku musí být taková, aby byl zajištěn jeho

kontakt se substrátem a tím byl vytvořen článek. Článek rovněž vzniká až při vysoké pigmentaci, kdy je splněna podmínka dotyku částic obsažených v nátěru. Zinek působí dvěma mechanismy. Je elektricky vodivý a zaručuje katodickou ochranu ocelového podkladu. Exponovaný povrch zinku reaguje s vodou, kyslíkem a oxidem uhličitým za vzniku nerozpustných korozních produktů, které vyplňují póry v nátěrovém filmu vzniklé v důsledku vysoké pigmentace.¹¹ Potom chrání zinek substrát bariérovým způsobem.¹² Výhodou je velká přilnavost k podkladu a odolnost proti podkorodování, která je lepší než u základních nátěrů pigmentovaných jinými antikorozními pigmenty. Nátěrové hmoty obsahující zinek zajišťují proto dlouhotrvající antikorozi ochranu oceli.

Nátěry se zinkovým prachem mají velmi dobrou přilnavost k leštěným kovům, částice zinku v pojivech jsou téměř nesmáčivé a jsou velmi citlivé k pojivům kyselé povahy - snadno s nimi reagují za vzniku vodíku.¹³⁻¹⁶ Základním požadavkem elektrické vodivosti povlaku s obsahem zinku je obsah částic větší než 90% pro zajištění přímého kontaktu mezi částicemi. Pouze vysoký obsah zinku v nátěru zajišťuje činnost článku zinek-ocel, ve kterém je ocel katodou (nerozrušuje se) a zinkové částice jsou korozními anodami. Ochranná účinnost je přímo úměrná tloušťce tohoto nátěru na kovovém podkladu.

Elektrochemické působení zinku vyžaduje co nejtěsnější uspořádání zinkových částic a velmi nízký obsah pojiva, které působí jako elektrický izolant. Takový film pak bude elektrochemicky chránit podkladový kovový materiál velmi dobře, ale ostatní vlastnosti budou potlačeny jako např. pevnost a adheze nátěru k podkladu. Nátěr s vysokým obsahem zinkového prachu chrání kovový podklad v první fázi katodicky, ale postupně dochází k utěsnění porů korozními produkty zinku, a tudíž katodická ochrana se mění na bariérovou ochranu

Definice zinkového prášku – jedná se o jemně disperzní prášek s kulovitým tvarem částic s velikostí 3 – 10 μm a hustotou pohybující se okolo 7 g.cm^{-3} . Zinkový prach se vyznačuje velmi dobrou kryvostí.

Částice izometrického zinku netvoří agregáty a aglomeráty a při dispergaci nedochází k jejich rozrušení.¹⁷

Rychlost uspořádání jednotlivých částic zinkového prachu při dispergaci je dána těmito faktory:¹⁸

- velikost částic zinku
- viskozita pojiva
- struktura pojiva
- stupněm dispergace zinkových částic

Reaktivita zinkového prachu je založena na:

- OKP zinkového pigmentu
- velikostí částic zinkového prachu
- typu pojiva
- agresivitou okolí

2.2. Oxid zinečnatý

Oxidu zinečnatému se přisuzují jak pasivační, tak katodické inhibiční vlastnosti. Tento pigment se používá často v kombinaci s jinými antikorozními pigmenty a využívá se tak jejich synergického efektu.¹⁹ ZnO zvyšuje tvrdost filmu, chrání pojivový systém před negativními účinky UV záření a působí i jako fungicid. ZnO také vytváří s karboxylovými skupinami pojiva zinečnatá mýdla, která jednak působí inhibičně a za druhé urychlují autooxidační zasychání alkydů a olejů.

2.3. Antikorozní pigmenty spinelového typu

Tyto pigmenty jsou sloučeniny obecného vzorce AB_2O_4 (kde A je Mg, Ca, Zn, Co, Fe, Cu, Mn, a B je Al, Fe, Cr, Co, Ti).²⁰ Komerčně dostupné jsou pigmenty $ZnFe_2O_4$ a $CaFe_2O_4$. Mechanismus antikorozního působení těchto pigmentů je založen na tvorbě mýdel se zinečnatými nebo vápenatými kationty reakcí s vhodným pojivem, čímž dojde ke zlepšení mechanických vlastností nátěrového filmu a sníží se propustnost filmu pro agresivní prostředí.^{10, 21} Pigmenty na bázi spinelů mají také neutralizační vlastnosti, neboť poskytují vodný výluh o $pH = 9,8$ a tím neutralizují kyselá pojiva a posouvají pH do hodnot, které jsou pro korozi méně příznivé. Kyselé prostředí je pro korozi příznivější než prostředí neutrální a zásadité. Ferity také mohou vytvářet na povrchu kovu pasivující vrstvu ve formě komplexní nerozpustné sloučeniny. Fyziologická nezávadnost předurčuje tento typ pigmentů jako náhradu toxických antikorozních pigmentů. Mezi principy antikorozního působení spinelů se řadí i snižování koncentrace pronikajících agresivních látek povlakem, schopnost vázat Cl^- , O_2 , H_2O a NO_x které by způsobily korozi podkladu.

Nejznámější z této kategorie jsou ferity se spinelovou strukturou nebo jinak ferospinely, přičemž tyto pigmenty mohou vykazovat i lamelární struktury s výrazným bariérovým antikorozním účinkem. Tyto pigmenty v sobě spojují několik výhod. Nahrazují klasické antikorozní pigmenty, které obsahují těžké kovy a nevyhovují z ekologického hlediska. Vykazují aktivní antikorozní ochranu za tvorby organických mýdel a pasivačních

vrstev. V případě lamelárně strukturovaných pigmentů působí bariérovým efektem. Spinely se vyznačují vysokým bodem tání, vysokou tvrdostí a barevnou stálostí. Mají velkou krycí schopnost a pro svou vysoce stabilní strukturu a tepelnou odolnost²² se dobře uplatňují v keramických glazurách jako barevné pigmenty. Příkladem takového pigmentu je BaFe_2O_4 . Tento pigment nabývá různých odstínů hnědých barev. Ty lze ovlivnit zejména způsobem přípravy, především ale teplotou kalcinace. Výborně se tento pigment hodí na pigmentaci dlaždic. Je chemicky inertní a nereaguje s glazurou až do teplot 1000°C.

Dobrý keramický pigment má nezanedbatelné požadavky na vlastnosti jako jsou vysoká teplotní stabilita, reprodukovatelnost a chemická inertnost. Barva je optická vlastnost, které se využívá v nespočtu aplikací. Výsledná barva každého pigmentu je dána díky přidavku chromoforového iontu (obvykle přechodného kovu) v matrici, nebo tento iont může být součástí vlastní matrice jako v případě feritu.

Mezi třídami pigmentů je jedna z nejdůležitějších právě spinelová skupina AB_2O_4 a to kvůli možnosti přijmout různé kationty, vedoucí k široké paletě barev a tónů. Ta se pohybuje v rozsahu od nažloutlých přes červenohnědé až k tmavě černohnědým odstínům. V případě jádrových feritů se svým odstínem promítne i jádro, např. u zinkového jádra tak vznikají odstíny šedé.

Spinely se aplikují v případech, kdy je zapotřebí tepelně stabilní, netoxický inertní pigment (kosmetika, plasty, nátěrové hmoty a keramické hmoty).

Mnohé práce informují o využití spinelů jako pigmentů v antikoročních organických povlacích, viz kapitola 3. Například feritové pigmenty obsahující Ca, Mg a Zn mají v nátěrových hmotách na bázi alkydových pryskyřic lepší antikoroční vlastnosti, pokud se před aplikací do pojiva nechají povrchově upravit vrstvou polyanilinu. Takto pokrytý pigment velmi tenkou vrstvou polyanilinu má lepší antikoroční vlastnosti.

V některých literárních odkazech jsou spinelové antikoroční pigmenty na bázi feritů porovnávány s pigmenty na bázi fosforečnanů, co se antikoroční účinnosti týče.⁶³

Ferity se těší velkému zájmu, jelikož nabízí speciální elektromagnetické, chemické a fyzikální vlastnosti zřídka viditelné u jiných sloučenin^{24, 25}, některé jsou tak aplikovány jako hnědé pigmenty nebo katalytický materiál.²⁶⁻²⁸ Tyto spinelové ferity kombinují zajímavé měkké magnetické vlastnosti s vysokou elektrickou resistivitou. Citlivá závislost elektrických a magnetických vlastností spinelových sloučenin na složení, teplotě a uspořádání kationů byla podnětem pro studium těchto látek v oblasti elektroniky, magnetických materiálů a materiálů pohlcující elektromagnetické vlny.²⁷

Vezmeme-li v úvahu možnost přípravy feritů v nanorozměrech, nabízí se u těchto sloučenin řada dalších vlastností s novými možnostmi aplikace²³. Feritové částice v nanorozměrech mají daleko vyšší měrný povrch a proto jsou daleko vhodnějšími katalyzátory. Absorbují také světlo v infračervené oblasti a vytvářejí magnetické vlnění.^{23,47} Jsou přitom výborným materiálem pro stínění elektromagnetického záření. Pro potřeby průmyslu nátěrových hmot je možno připravit nano-vlákna, nebo jehlicovité částice, které významně zvyšují adhezi a mechanické vlastnosti nátěru díky paralelnímu uspořádání jehlic, které vyztužují lineární řetězce pojiva a které mají rovněž paralelní uspořádání.

Z pohledu přípravy se rovněž objevují nové postupy syntézy.^{29, 30, 31} Dá se vycházet z klasických kalcinačních reakcí³²⁻³⁵, nebo použít reakcí v prostředí rozpouštědla (vody) za nízkých teplot jako koprecipitace^{36, 37}, sol-gelová metoda^{23, 39-42}, nebo metoda polymerního prekursoru⁴³. Jinou variantou může být například aerosolová metoda^{44, 45}. Je také možné kontrolovat výslednou morfologii produktu obzvláště během nízkoteplotních reakcí, jelikož byla popsána závislost mezi reakčními parametry a střední velikostí výsledných částic^{40, 46}. V dnešní době jsou rovněž obvyklé syntézy různých morfologických variant feritových pigmentů např. isometrických, lamelárních, nebo jehličkovitých se zajímavými poměry (délka vs. průměr jehlicovitých nano-trubek). Byly realizovány i některé ojedinělé možnosti syntézy jako např. syntéza feritů z odpadu průmyslových výrob.³¹ Další morfologickou variantou jsou core-shell ferity, kde jsou feritové částice navázány na jádra např. lamelárního tvaru.⁶⁹⁻⁷⁵ a to např., zinková, hliníková z muscovitu, uhlíku, železných nebo skleněných vloček, anebo též skleněných vláken čímž vznikají nové aplikace.

V nejnovějších studiích zaměřených na vývoj antikoročních pigmentů je zkoumán vliv kombinace poměrů různých typů pigmentů v nátěrovém systému i kombinace poměrů jejich různých tvarů částic za účelem zvýšení antikoroční účinnosti.

3. Vývoj antikoročních pigmentů na bázi směsí oxidů

Jedním ze současných směrů vývoje pigmentů, za účelem zvýšení efektivity netoxických nátěrových hmot bez obsahu chromu a olova, je výzkum směsí pigmentů.⁴⁸ Tyto směsi jsou nejčastěji oxidy kovů využívající rozdílných mechanismů antikoročních účinků jednotlivých složek,⁴⁸⁻⁵⁴ čímž dostane výsledný pigment kombinaci antikoročních vlastností původních složek. Příkladem může být např. práce Havlík, Kalendová, Veselý.⁵⁵ Obecně je výzkumu směsí pigmentů věnována velká pozornost, jelikož antikoroční vlastnosti dané

výsledky testování těchto pigmentů jsou dobré.⁵²⁻⁵⁹ Tato práce představuje systém směsi na bázi ferit – ZnO - zinek.

Na antikorozi účinek feritů je možné pohlížet ze dvou stran. Tou první a zásadní je alkalická povaha jejich vodného výluhu a to i vzhledem k jejich velmi omezené rozpustnosti⁶⁰, která je však dostačující pro inhibiční účinek pigmentu⁶¹, který dle názoru autorů³³ L. Chromy a Kaminska prodlužuje efektivní dobu korozně inhibiční funkce nátěru. Zvýšení doby inhibičního účinku je v porovnání s ostatními pigmenty natolik výrazné, že je výhodné pro tuto svou vlastnost přidávat ferity do směsí pigmentů. Výluh je rovněž na tolik alkalický, aby posunul pH hlouběji do alkalické oblasti, na čemž má podíl i obsah vodorozpustných látek v pigmentu. Výběr kationtů do feritové mřížky má také vliv. Větší kationty jako Ca a Mg se snadněji uvolňují z elementární mřížky a působí tak v povlaku nátěrové hmoty. Tyto prvky jsou používány právě vzhledem k jejich schopnosti tvořit zásadotvorné oxidy.

Mechanismem účinku popisovaném v mnoha studiích je skutečnost, že ferit ve vodném prostředí hydrolyzuje.⁶²⁻⁶⁴, přičemž dochází k jeho vysrážení a vzniku tenké pasivační vrstvy na povrchu substrátu.^{51, 65, 47} Vysrážení je důsledek dostatečné zásaditosti prostředí výluhu pigmentu a vzniku lokálních maxim pH v alkalické oblasti během průběhu katodické reakce v důsledku vzniku OH- iontů.⁶² V případě zinkferitu se na podkladu v obou případech, jak v suspenzi pigmentu, tak pod nátěrem, tvoří vrstva Fe₃O₄.⁶³

Druhou formou mechanismu účinku je skutečnost, že kovy alkalických zemin obsažené ve feritech s vhodnými pojivy (alkydy, epoxy-estery) zmýdelňují, tím dochází k neutralizaci kyselých složek pojiva.^{33, 63} Vznik mýdel má rovněž za důsledek zvýšení tvrdosti a utěsnění povlaku nanesené nátěrové hmoty.^{51, 52, 64, 67}

Třetí možností je využití lamelárního tvaru krystalografické formy oxidu železitého. Spekulativně^{68, 30}, nebo nanesení feritového pigmentu na lamelární nosič neboli jádro^{51, 52, 66, 69-75} Takovéto pigmenty po aplikaci do nátěrových hmot působí bariérovým efektem, kdy částice zaujímají planparalelní polohu vzhledem ke kovovému podkladu a pomocí systému, podobnému působení rybích šupin, brání průniku korozních činitelů dále k podkladu.

Další významnou složkou z hlediska antikoroziního působení je ZnO⁷⁶, kterému jsou připisovány schopnosti polarizovat katodické oblasti, díky své schopnosti vysrážet prakticky nerozpustné soli.^{48, 77} Jak Zn, který je přítomen v podobě jádra pigmentu, tak ZnO, díky reaktivitě a silnému alkalickému působení efektivně eliminují kyselý korozní činitele, při jejich průchodu ochranným povlakem nátěrové hmoty. Zásaditý charakter rovněž umožňuje reakci s karboxylovými skupinami vhodných pojiv. Oxid zinečnatý je dále znám svou velmi

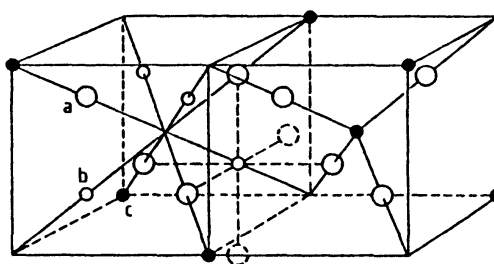
dobrou mísitelností s ostatními pigmenty, vysokou kryvostí a schopností zvýšit rychlost oxypolymerizace pojiv.

4. Syntéza pigmentů použitých v disertační práci

4.1. Syntéza jednoduchých feritů

4.1.2. Podmínky pro vznik spinelové struktury

Spinely zahrnují velkou skupinu směsných oxidů obecného empirického vzorce AB_2O_4 s krystalickou strukturou odvozenou od minerálu spinelu $MgAl_2O_4$, kterou lze uvažovat jako kombinaci alternujících krychlí ZnS a NaCl. Struktura je tak určována seskupením objemných kyslíkových anionů v plošně centrovaném krychlovém uspořádání. Volné dutiny pro umístění kationů jsou dvojího typu: oktaedrické (koordinační číslo 6) a tetraedrické (koordinační číslo 4), znázorněné v obrázku 1. Budou-li jako aniony uvažovány kyslíkové ionty, jsou rozměry oktaedrických dutin 0,006 nm a tetraedrických 0,031 nm⁴⁴.



Obr. 1: Oktaedrické a tetraedrické dutiny v těsné plošně centrované mřížce spinelu

- A) kyslík
- B) kationy v oktaedrických polohách
- C) kationy v tetraedrických polohách

Elementární buňka spinelu obsahuje 32 kyslíkových aniontů, 8 kationtů v tetraedrických a 16 kationtů v oktaedrických polohách. V normální spinelové struktuře obsahují kationy A^{2+} jednu osminu tetraedrických dutin a kationy B^{3+} polovinu dutin oktaedrických. V inverzní spinelové struktuře obsazují všechny kationy A^{2+} a polovina kationů B^{3+} oktaedrické polohy, druhá polovina kationů B^{3+} je pak v tetraedrických dutinách. Inverzním spinelům tedy lépe odpovídá vzorec $B(AB)O_4$. Přechodem mezi oběma typy jsou smíšené oxidy $(A_\delta B_{1-\delta})[A_{1-\delta} B_{1+\delta}]$, kde δ parametr vyjadřuje míru normálního uspořádání.

Faktory, které determinují, jaká spinelová struktura je vytvořena, jsou různé, včetně stabilizační energie ligandového pole, Madelungovy konstanty pro normální a inverzní struktury, stabilizační energie ligandového pole pro tetraedrické a oktaedrické uspořádání a polarizačních a kovalentních vlivů. Inverzní a neuspořádané spinely mají defektní strukturu, neboť krystalograficky identické polohy uvnitř elementární buňky nejsou obsazeny stejným kationem.

Pro spinely vzorce AB_2O_4 lze dosáhnout vyrovnaní nábojů třemi kombinacemi oxidačních stavů $A^{2+}B_2^{3+}O_4$, $A^{4+}B_2^{2+}O_4$ a $A^{6+}B_2^{1+}O_4$ iontů. Anionem může být O^{2-} , což je nejčastější případ, nebo i jiné prvky viz. tabulka č. 3. Faktory, které určují, jaké kombinace atomů mohou vytvořit spinelovou strukturu, jsou celkový formální náboj kationtu, relativní velikost kationtů a jejich poměr k velikosti anionů. Podmínkou pro stabilitu jakékoli krystalické mřížky (tedy i spinelové) je podle Goldsmida, aby iontové poloměry a jejich poměry (valence a poměr valencí, poměr koncentrací jednotlivých iontů) nepřesáhly určité energeticky a prostorově dané hodnoty.^{78, 79}

Hodnoty přípustných poloměrů sahají od $0,4 \cdot 10^{-10}$ do $1,03 \cdot 10^{-10}$ m. Koncentrace např. iontů Ca^{2+} nemůže pro jejich poloměr přesahovat 30%. Další výjimkou jsou Ag^+ ionty. Pokud se valence kationů týká, není-li překročen maximální počet mřížkových poloh, jež lze kationy obsadit, a je-li zachována podmínka elektroneutality, jsou možné tři různé kombinace. Kingery rozděluje ferospinely do pěti skupin, z nichž významnou skupinu tvoří ferit $ZnFe_2O_4$, vznikající reakcí z ZnO a Fe_2O_3 . U ferospinelů, tj. feritů se spinelovou strukturou, se nejčastěji vyskytuje kombinace dvojmocných a trojmocných kationů. Zpravidla je lze potom popsat vzorcem $xM_aO_b \cdot yFe_2O_3$, kde M je zastoupen např. Mg nebo Zn. V nejjednodušším případě, kdy $x=y=1$, $a=b=1$, se vzorec zjednoduší na $MO \cdot Fe_2O_3$, což lze přepsat do zjednodušeného tvaru MFe_2O_4 .^{85, 86}

Tabulka 3: Možné typy spinelových pigmentů

Typ	A	B	X	Příklad
$A^{2+}B_2^{3+}X_4$	Mg, Ca, Zn	Al, Fe, Cr	O, Se	$ZnFe_2O_4$
$A^{4+}B_2^{2+}X_4$	Sn, Ti, Mn	Mg, Zn, Mn	O, S	$TiZn_2O_4$
$A^{6+}B_2^{1+}X_4$	W, Mo	Li, Na, Ag	O	$MoAg_2O_4$

Pigmenty spinelového typu jsou látky krystalického charakteru⁸¹, jejichž vlastnosti závisí na vlastnostech hostitelských mřížek. Oxidy se spinelovou strukturou jsou schopny se

vzájemně mísit a vytvářet téměř neomezeně tuhé roztoky. Přitom lze kombinovat spinely stejného nebo různého typu (např. 2,3 a 4,2). Z jednoduchých spinelů, popř. feritů, lze odvodit spinely směsné, což znamená substituční tuhé roztoky spinelů jednoduchých. Izomorfně substituované struktury tvoří spojitou škálu od sloučenin se stechiometricky definovaným poměrem substituentů až ke sloučeninám, v jejichž struktuře jsou zabudovány cizí ionty jen jako náhodné nečistoty. Tato izomorfní substituce, kdy část kationů je nahrazena jinými kationy, aniž se změní základní struktura, je možná, mají-li vzájemně se zastupující ionty blízké poloměry a stejné mocenství, popřípadě stejný charakter vazby. Avšak k substituci dochází často i v případech, kdy podmínka rovnosti valence není splněna. Za určitých podmínek je možno tímto způsobem velmi podstatně ovlivnit některé vlastnosti při zachování původní struktury a základních vlastností. Příprava feritů s izometrickými částicemi, jejichž příprava je cílem této disertační práce, je důkladně popsána v teoretické i experimentální části.

4.2. Příprava izometrických feritů

Vznik teplotně stabilní struktury zahrnuje děje probíhající za vysokých teplot a v pevné fázi, přičemž vedle vlastní reakce hrají významnou roli zejména transportní (difúzní) pochody a tvorba a růst zárodků nové fáze. Tyto děje jsou podmíněny celou řadou faktorů, souvisejících úzce s reálnou strukturou krystalů práškových reaktantů. Tyto faktory lze rozdělit na skupiny termodynamické a kinetické. S difúzními pochody jsou spjaty známé pojmy Tamanova teplota a Hedvallův efekt. Termín reakce v pevné fázi je možné použít ve dvou hlavních případech. Jednak jsou to reakce, kdy reakcí mezi dvěma látkami vzniká třetí sloučenina a dále pak reakce, kdy z jedné fáze vznikají další. Mezi tyto reakce lze zařadit i tvorbu feritů. Teorie, vysvětlující vznik spinelů, existuje ve více variantách. Jednou z možností je případ, kdy vrstvou produktu difundují pohyblivější ionty a ve shodném směru i elektrony, přičemž molekulární kyslík je transportován plynnou fází. Předpokládá se, že prostory mezi zrny jsou vyplněny vzduchem. Z tohoto důvodu se výpal provádí v oxidační atmosféře. Prakticky bez výjimek pouze částice jedné z reagujících složek migrují, a to v důsledku mnohem menší rychlosti difúze druhé látky. Kinetiku reakce pak ovlivňuje rychlost difúze rychlejšího iontu vrstvou produktu. Kinetika reakce též závisí na množství defektů ve struktuře. Rychlost reakce je tím větší, čím defektnější je struktura. Pro reakce v pevné fázi lze rozlišit fázi vzniku a růstu zárodku nové fáze, fázi difúze reagujících komponent souvislou vrstvou produktu a fází vlastního chemického děje, reakce. Každá

z těchto fází může být kineticky limitující. Rychlost tohoto typu reakcí lze ovlivnit urychlením řídicího děje, zlepšením styku jednotlivých částic.

Tepelně stabilní struktura ferospinelů vzniká při reakci v tuhé fázi za vysokých teplot. Nejprve je třeba připravit reakční směs tak, aby obsahovala vhodné molární poměry jednotlivých oxidů. Příklad hmotnostních poměrů pro přípravu navážek základních typů ferospinelů uvádí tabulka 4:

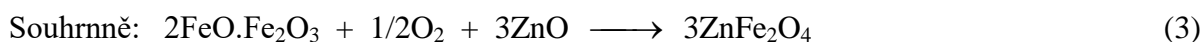
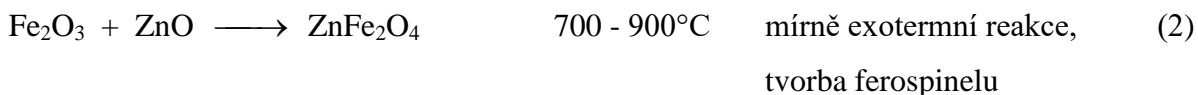
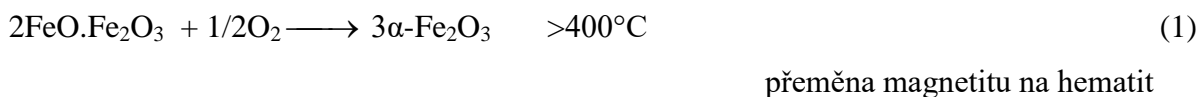
Tabulka 4: Poměry výchozích látek pro přípravu ferospinelových pigmentů

Pigment	α -Fe ₂ O ₃ [%]	ZnO [%]	MgO [%]	CaO [%]
ZnFe ₂ O ₄	66,24	33,76	-	-
Mg _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄	68,58	27,96	3,46	-
Ca _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄	67,66	27,58	-	4,76

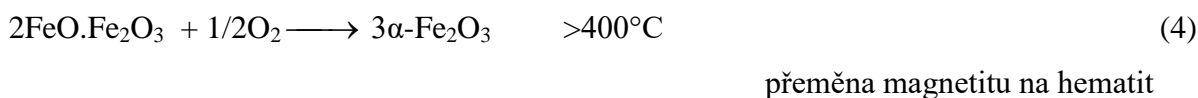
Vlastní postup přípravy pak probíhá v několika krocích. V první fázi se směs homogenizuje, následuje kalcinace podle určitého teplotního režimu a celá operace se zakončí úpravou kalcinátu mletím, loužením a sušením. Jednotlivé kroky syntézy budou detailněji popsány v kapitole 7.4.2.

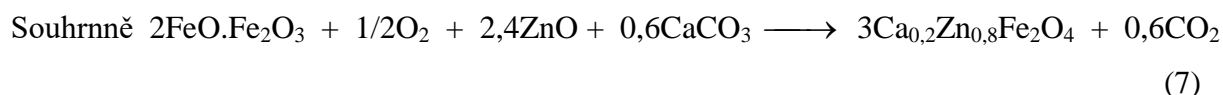
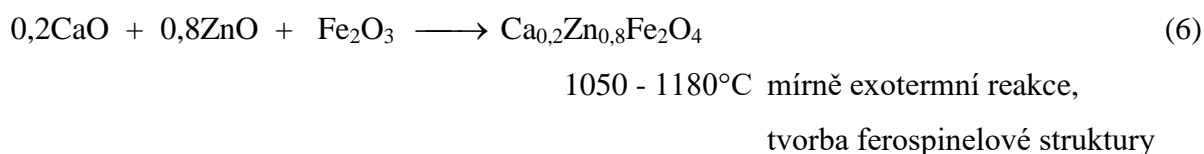
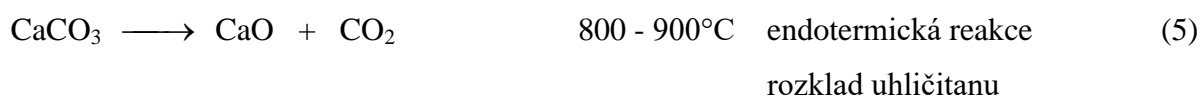
Příklady probíhajících reakcí (1-11)

Syntéza ZnFe₂O₄

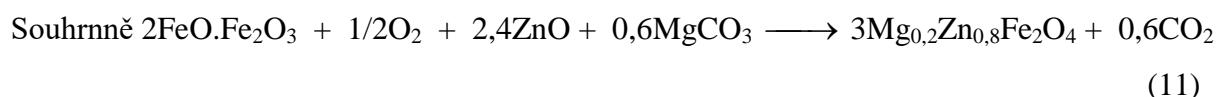
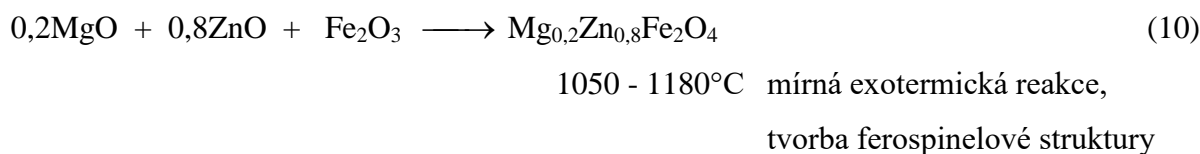
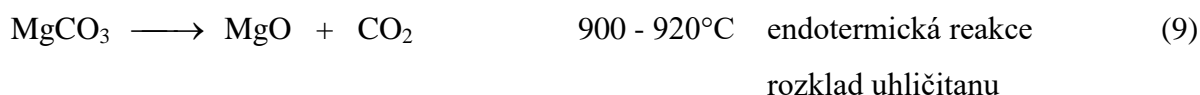
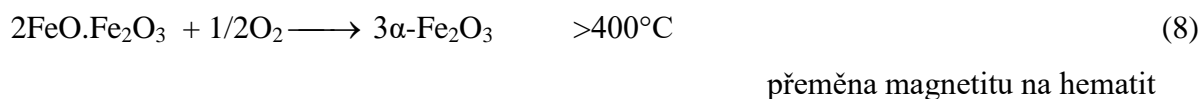


Syntéza Ca_{0,2}Zn_{0,8}Fe₂O₄





Syntéza $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$



4.3. Neizometrické lamelární ferity

Kromě feritů s izometrickými a neizometrickými jehlicovitými částicemi existují i ferity s lamelárními částicemi.

Tento typ antikoročních pigmentů v sobě zahrnuje ještě třetí typ antikoročního účinku, tj. bariérový efekt vlivem lamelárního tvaru částic. Jsou možné dva způsoby přípravy těchto pigmentů. První možností je příprava ferospinelového pigmentu z výchozího oxidu železa, který sám vykazuje neizometrický lamelární tvar primárních částic (příprava jednoduchých lamelárních feritů), a který při syntéze nezmění svoji morfologii, čímž poskytne produktu požadovaný tvar částic.⁸² Druhým způsobem je úprava křemičitanových plniv a jiných pigmentů s lamelárním tvarem částic (Zn, Al vločky, atd.), na jejichž povrchu je vytvářena vrstva hematitu ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nebo vrstva jiného složení (feritů, spinelů, aj.), v závislosti na

typech kationů reagujících surovin⁸³. Tomuto postupu se říká příprava core-shell feritů (spinelů).

Obecně můžeme jako ferity označit skupinu spinelů reprezentující pigmenty s trojvaznými feritovými kationty, přítomnými v základní buňce v kombinaci s vhodnými dvojjaznými kationty s parametry pro formování elementární kubické mřížky.⁸⁵ Kationty Zn^{2+} a Mg^{2+} se zdají být nejlepší kvůli velikosti částic vhodné pro tvorbu spinelové mřížky a tvorbu směsných oxidů.⁸⁵

Jestliže je při přípravě použit zinkový prach jako částice Zn jádra, povrch Zn částice snadno podléhá oxidaci na ZnO. Toho je využito při přípravě pigmentu. Vezmeme-li v úvahu, že teplota tání zinku se pohybuje okolo 419,5°C a je požadováno pouze částečné naoxidování částic zinku z reakční směsi, je jako jeden z možných způsobů přípravy provedení krátkého výpalu při 400°C.

Samotný Zn je osvědčený jako antikorozi pigment pro nátěrové hmoty, proto jeho využití zde, jako jádra a základní složky tohoto nového antikorozi pigmentu, je voleno pro další vylepšení antikorozi vlastností pigmentu. Obal zinkového jádra tvořený feritem má za úkol zpomalení procesu degradace Zn, jehož antikorozi působení má za důsledek právě tvorbu sloučenin Zn^{2+} a tím degradaci pevných Zn částic obsažených v nátěrovém systému za vzniku nerozpustných i rozpustných sloučenin Zn^{2+} , které „zalepují“ nedokonalosti v nátěrovém filmu, čímž vytváří bariéru vůči dalšímu pronikání korozních činitelů.

4.3.1. Příprava „Zn-jádrových“ směsí oxidů s lamelárními částicemi

Dle svého složení se jedná se o nový druh antikorozi pigmentů, nositelem lamelárního tvaru částic jsou destičky zinku, mezi kterými jsou v reakční směsi nanoseny další komponenty pigmentu. Mezi další komponenty vždy náleží částice oxidu zinečnatého ve kvantitě odpovídající cca 10% hmotnostních procent navážky zinku. Oxid zinečnatý se přidává do reakční směsi při přípravě pigmentu jako protispékací látka, aby nedocházelo ke vzniku spečených útvarů a docházelo ke vzniku nežádoucích slitin a sloučenin pouze v minimálním množství. Při vypalování pigmentu obsah oxidu zinečnatého ve směsi neustále roste díky oxidaci zinku za vysoké teploty. Oxid zinečnatý při výpalu dále reaguje s dalšími přítomnými komponentami reakční směsi, mezi něž vždy patří použitý oxid železa a reaguje též se surovinou tvořící kationt feritu. Další komponenty tedy jsou již volitelné a jejich volba záleží hlavně na složení požadovaného produktu a jeho stechiometrii. Příprava pigmentu probíhá standardním procesem. V prvním kroku se připraví reakční směs postupnou homogenizací výchozích látek, která se v dalších krocích podrobuje výpalu, další

homogenizaci, mletí a sušení. Vezmeme-li v úvahu, že teplota tání zinku se pohybuje okolo 419,5°C a je požadováno pouze částečné naoxidování částic zinku z reakční směsi, je jako jeden z možných způsobů přípravy provést výpal při 400°C. Výdrž výpalu při takto vedené přípravě je 30 minut, z důvodu požadavku jen částečné oxidace zinkového jádra. Při příliš vysoké teplotě či dlouhé výdrži při vypalování by došlo k přílišné oxidaci a zinkové lamelární částice by s největší pravděpodobností přestaly plnit funkci jádra, čímž by se ztratila výhoda bariérového antikorozičního účinku připraveného pigmentu. Pro shrnutí je tedy výsledný antikoroziční pigment tvořen třemi hlavními složkami.

- Jádro tvořené lamelárními částicemi zinku
- 1. vrstva jádra (mezivrstva) je tvořena částicemi oxidu zinečnatého – částečné naoxidování jádra
- 2: vrstva jádra, (obal) tvořená feritem se spinelovou strukturou

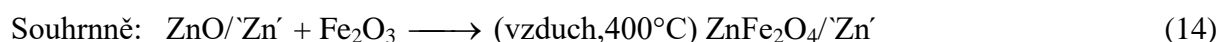
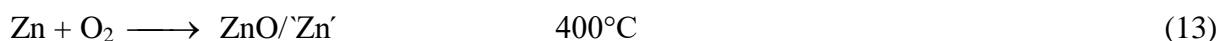
Příprava probíhá podle předem vyzkoušeného postupu. Tzn., jsou smíšeny vhodné molární poměry výchozích látek, které se postupně důkladně homogenizují po dobu 15 - 20 minut, homogenizace probíhá vždy po přidavku každé nové složky. Takto připravené pigmenty se vypalují při teplotě 400°C po dobu 30 minut s náběhem 5°C.min⁻¹ a s dobou chlazení 1,5 hodiny.

Příklady probíhajících reakcí - zjednodušený zápis (12-22)

Syntéza ZnFe₂O₄/Zn



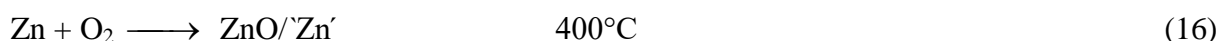
přeměna magnetitu na hematit

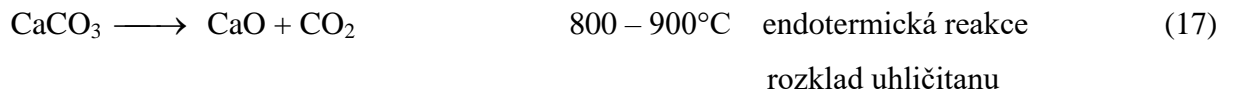


Syntéza Ca_{0,2}Zn_{0,8}Fe₂O₄/Zn

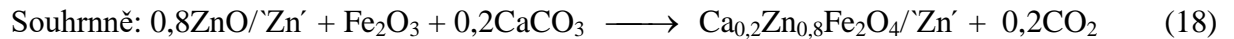


přeměna magnetitu na hematit





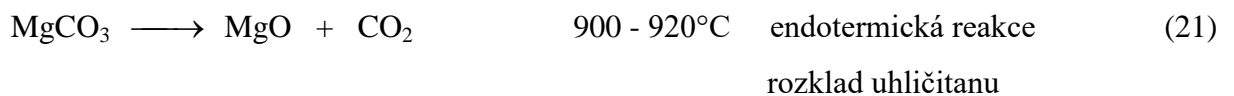
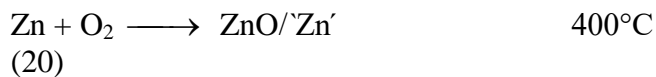
vzduch, 400°C



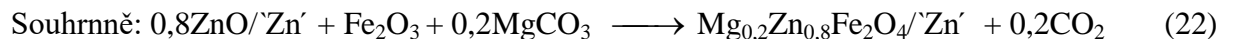
Syntéza $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$



přeměna magnetitu na hematit



vzduch, 400°C



Tabulka 5: Molární a hmotnostní zlomky surovin udávající složení výchozích reakčních směsí pro syntézu směsí oxidů s lamelárními částicemi

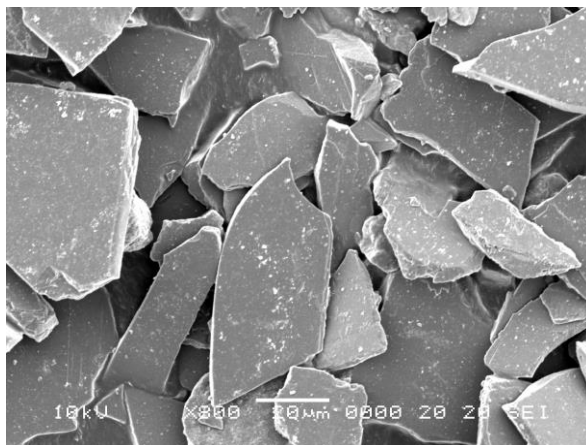
Pigment	Zn		ZnO		Fe ₃ O ₄		CaCO ₃		MgCO ₃	
	mol.%	hm.%	mol.%	hm.%	mol.%	hm.%	mol.%	hm.%	mol.%	hm.%
ZnFe ₂ O ₄ /Zn	87,3	79,4	8,7	7,9	3,9	12,7	0	0	0	0
Ca _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄ /Zn	87,79	78,3	7,05	7,8	3,97	12,5	0	0	1,19	1,4
Mg _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄ /Zn	87,79	78,1	7,05	7,8	3,97	12,5	1,19	1,6	0	0

5. Další možnosti přípravy směsí oxidů s lamelárními částicemi

Běžnými lamelárními pigmenty jsou hliníkové a bronzové vločky, slída, železitá slída a dnes stále více používané skleněné šupinky. Také bariérové pigmenty z nerezavějící oceli se uplatňují, např. tam kde je nutno zvýšit chemickou inertnost pigmentů. Největší využití mají ocelové pigmenty v nátěrech vnitřních stěn pro kontejnery na potraviny. Železitá slída je v přírodě se vyskytující forma hematitu s 92-95% Fe₂O₃. Oxid železitý se vyrábí i synteticky a obsahuje 96% Fe₂O₃. Tyto pigmenty se často kombinují s aktivními antikorozními pigmenty.

5.1. Jednoduché lamelární ferity

Jako surovinu s lamelární strukturou pro syntézu neizometrických feritů s lamelárními částicemi lze zvolit například spekularit. Spekularit je určitá forma hematitu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ s výrazně lamelární strukturou částic, který obsahuje mimo oxidu železitého také 5 až 10% oxidu křemičitého. Oxid křemičitý má více než třicet polymorfních forem čistého SiO_2 , z nichž nejběžnější formou je α -křemen, který je hlavní součástí mnoha minerálů. α -křemen je termodynamicky nejstabilnější formou a při 573°C se transformuje na β -křemen. Jedná se o nerekonstruktivní transformaci, kdy zůstávají zachovány vlastnosti dané symetrií, ale dochází také k malým posunům atomů. Při teplotě 867°C se β -křemen transformuje na β -tridymit, což je rekonstruktivní transformace, při které dochází k přerušení vazeb Si-O. Této fáze přeměny SiO_2 , obsaženého ve spekularitu, je využito při syntéze feritů žádaného lamelárního tvaru a to především pro zvýšení reaktivity spekularitu. Ochladí-li se β -tridymit na 120°C , podléhá přechodu na α -tridymit. Forma α každého ze tří minerálů může existovat za normální teploty. Důležitý je fakt, že při kalcinaci na teploty i přes 1000°C zůstává lamelární tvar částic spekularitu nezměněn a zároveň chemické složení a struktura hematitu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ zůstává zachována.



Obr. 2: částice $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ spekularitu pořízené elektronovým mikroskopem (zvětšeno 800x) ⁸⁶

Konkrétní postup přípravy lamelárního feritu opět začíná od výpočtu molárních poměrů jednotlivých oxidů a od přípravy navážek.

Tabulka 6: Příklady navážek oxidů pro jednoduché lamelární ferity⁸⁶

Pigment	ZnO		MgO		CaO		Spekularit	
	[mol%]	[hm%]	[mol%]	[hm%]	[mol%]	[hm%]	[mol%]	[hm%]
MgFe ₂ O ₄	-	-	25	7	-	-	75	93
Mg _{0,8} Zn _{0,2} Fe ₂ O ₄	5	3,4	20	5,6	-	-	75	91
Mg _{0,6} Zn _{0,4} Fe ₂ O ₄	10	6,2	15	4,2	-	-	75	89,6
Mg _{0,4} Zn _{0,6} Fe ₂ O ₄	15	9	10	2,8	-	-	75	88,2
Mg _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄	20	11,8	5	1,4	-	-	75	86,8
ZnFe ₂ O ₄	25	14,6	-	-	-	-	75	85,4
Ca _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄	20	11,7	-	-	5	2	75	86,3
CaFe ₂ O ₄	-	-	-	-	25	10,5	75	89,5

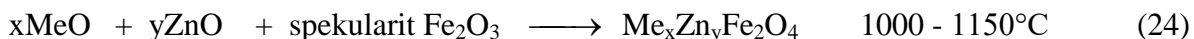
Vlastní postup přípravy je v podstatě podobný jako při syntéze ferospinelů s izometrickými či jehlicovitými částicemi. Výchozí reakční směs se homogenizuje za sucha v planetárním mísícím zařízení s cílem zvýšit reakční plochu reagujících surovin a fyzikálně mechanicky aktivovat částice.

Následuje jednofázová až tří fázová kalcinace v korundových kelímcích při teplotách 1000-1150°C. Závěrečnou operací je opět loužení a promývání s cílem minimalizovat obsah rozpustných látek, které by snižovaly antikorozi vlastnosti pigmentu.



Obr. 3: Snímek jednoduchého lamelárního ferospinelu pořízený elektronovým mikroskopem (Zvětšeno 3000x)⁸⁶

Příklady reakcí vedoucích ke vzniku lamelárních feritů



$$x + y = 1$$

5.2. Lamelární core-shell ferity

Z antikoročních pigmentů s lamelárním tvarem částic je kladný antikoroční efekt pozorován, zejména při použití pigmentů jako spekularit-železa, slíd⁷⁰, silica-křemičitanů, mastku, skleněných vloček a kovových pigmentů⁸⁷ s lamelární strukturou,⁸⁸ jako hliníkový bronz, zinkový prach a hliníkový prach. Vhodnou aplikací a vyztužením pojiva lamelárními částicemi pigmentu se prodlužuje doba prostupu iontů směrem ke kovovému podkladu, čímž dochází ke zlepšení antikoročních vlastností filmu.⁸⁹

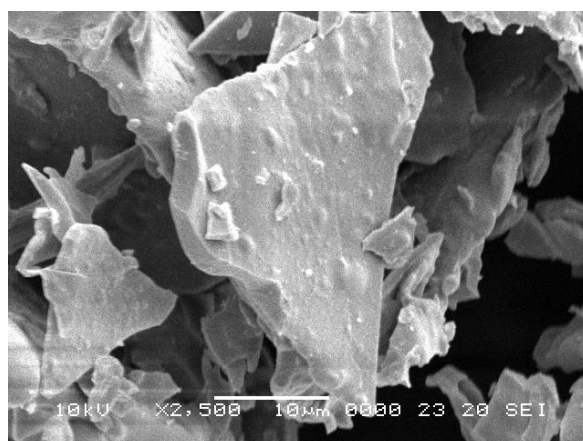
Bylo zjištěno, že propletením neizometrických částic pigmentu při plan-paralelním uspořádání se prodlužuje cesta difúze par a plynů na více než desetinásobek tloušťky filmu, což vede ke zpomalení koroze. Během zasychání nátěrového filmu, lamelární částice zaujímají pozici paralelní k základu a díky této orientaci, přispívají ke zlepšení mechanických vlastností a brání vnikání vlhkosti, kyslíku a agresivních iontů směrem k podkladu.

Pigment též chrání organické pojivo proti degradaci UV zářením. Další významný faktor ovlivňující ochranu kovového podkladu je adheze⁹⁰ k tomuto podkladu, stejně tak je ale důležitá i vzájemná adheze jednotlivých vrstev. Pojem adheze je blízce spojen s fenoménem tvorby osmotických puchýřů, odlupováním se a praskáním nátěrů. Proto zlepšení mechanických vlastností nátěrového filmu vhodným neizometrickým pigmentem zvyšuje odolnost nátěru vůči teplotním změnám a mechanickému namáhání⁷⁰ a s nimi spojenými problémy. Souvislost mezi adhezí a ochrannou antikoroční funkcí nátěru ovšem stojí na předpokladu, že jestliže není nátěrový film narušen mechanicky, pak ke korozi podkladu nedochází. Za situace, kdy lamelární částice poskytují chemicky aktivní vrstvu, může být bariérový mechanismus ochrany spojen s aktivním chemickým efektem.

Pokud se věnujeme pigmentům se spinelovou strukturou umístěných na zinkovém lamelárním jádře, spekularitu, hliníkovém a zinkovém prachu. Tak díky voleným výchozím látkám Zn, Al, spekularit, ZnO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, CaCO₃, MgCO₃ nebudou poškozovat životní prostředí.

5.2.1. Lamelární core-shell ferity (na jádru muskovitu)

Jako výchozí látku - matici pro přípravu lamelárního feritu jádrového typu (tzv. core-shell) můžeme zvolit např. muskovit $\text{KAl}_2(\text{OH})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}$. Muskovit slouží jako lamelární nosič (jádro) chemicky inertního charakteru. Muskovit patří do rozsáhlé řady vrstevnatých hlinitokřemičitanů (slíd). Důvodem jeho použití pro syntézu antikoročních pigmentů jsou jeho fyzikálně chemické vlastnosti a samozřejmě lamelární tvar částic, který popisuje následující snímek pořízený elektronovým mikroskopem:



Obr. 4: Snímek struktury muskovitu po žhání 1150°C pořízený elektronovým mikroskopem (Zvětšeno 2500x)⁸⁶

Samotný minerál muskovit $\text{KAl}_2(\text{OH})_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})$ je také termicky stabilní. Až při teplotách nad 600°C dochází k jeho dehydrataci na $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}$, projevující se zanedbatelnými hmotnostními změnami, doprovázenými nepatrnou barevnou změnou - žloutne. Pro syntézu jádrových feritů se tak jedná o ideální nosič (jádro). Od spekularitu se muskovit odlišuje menší povrchovou tvrdostí částic, ta se vyjádřená ve stupnici tvrdosti dle Mohse pohybuje v rozmezí 2,5-4, zatímco spekularit vykazuje tvrdost dle Mohse v rozmezí 5-6. Díky vrstevnatému uspořádání a chemickému složení vrstev jsou slídy poměrně křehké.

Na tomto inertním nosiči se vytváří vysokoteplotní syntézou vrstva chemicky aktivního feritu $\text{Me}_x\text{Zn}_y\text{Fe}_2\text{O}_4$ (kde $\text{Me}=\text{Ca}$, Mg , $x + y = 1$). Pro tuto vrstvu feritu můžeme jako zdroj kationů železa zvolit červený hematit $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ s izometrickými částicemi. Jako zdroj dvojmocných kationů Mg , Ca a Zn je možno použít uhličitan vápenatý, uhličitan hořečnatý a oxid zinečnatý. Opět je potřeba vypočítat a připravit navážky výchozích surovin

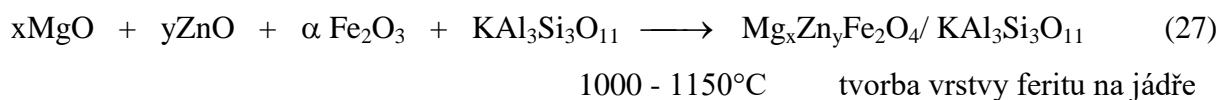
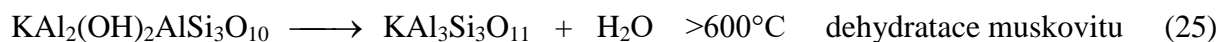
podle požadovaného složení feritů. Příklad navážek takovýchto modelových směsí oxidů s muskovitem ukazuje tabulka č. 7.

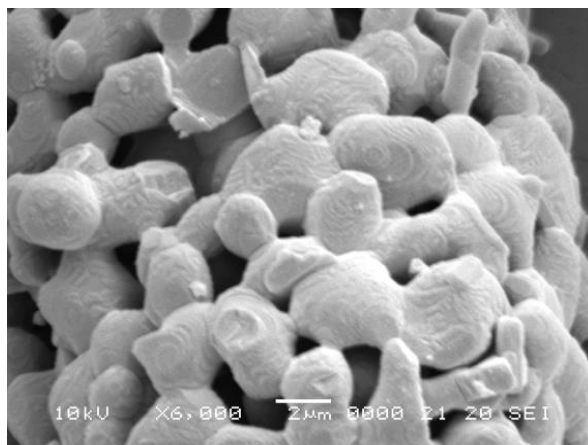
Tabulka 7: Příklady navážek surovin pro syntézu core – shell feritu na jádru muskovitu⁸⁶

Pigment/jádro	ZnO		MgO		CaO		Hematit		Jádro KAl ₃ Si ₃ O ₁₁	
	[mol%]	[hm%]	[mol%]	[hm%]	[mol%]	[hm%]	[mol%]	[hm%]	[mol%]	[hm%]
MgFe ₂ O ₄ / KAl ₃ Si ₃ O ₁₁	-	-	25	4	-	-	25	16,9	50	79,1
Mg _{0,8} Zn _{0,2} Fe ₂ O ₄ / KAl ₃ Si ₃ O ₁₁	5	1,8	20	3,2	-	-	25	16,7	50	78,3
Mg _{0,6} Zn _{0,4} Fe ₂ O ₄ / KAl ₃ Si ₃ O ₁₁	10	3,4	15	2,4	-	-	25	16,5	50	77,7
Mg _{0,4} Zn _{0,6} Fe ₂ O ₄ / KAl ₃ Si ₃ O ₁₁	15	5	10	1,6	-	-	25	16,3	50	77,1
Mg _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄ / KAl ₃ Si ₃ O ₁₁	20	6,6	5	0,8	-	-	25	16,1	50	76,5
ZnFe ₂ O ₄ / KAl ₃ Si ₃ O ₁₁	25	8,2	-	-	-	-	25	15,9	50	75,9
Ca _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄ / KAl ₃ Si ₃ O ₁₁	20	6,5	-	-	5	1,1	25	16,1	50	76,3
CaFe ₂ O ₄ / KAl ₃ Si ₃ O ₁₁	-	-	-	-	25	5,8	25	16,4	50	77,8

Následující postup přípravy probíhá ve třech krocích: homogenizace, vícestupňová kalcinace a mletí spojené s promýváním.

Příklady reakcí vedoucích ke vzniku feritů nanesených na muskovitu jako jádru:





Obr. 5: Snímek lamelárního core-shell feritového pigmentu na bázi muskovitu pořízený elektronovým mikroskopem (Zvětšeno 6000x)⁸⁶

5.3. Lamelární core-shell spinely na hliníkovém jádru

5.3.1. Hliník a hliníkové vločky

Čistý hliník je stříbřitě bílý kov s mnoha výhodami, je lehký, netoxický a vysoce lesklý. Hliník reaguje rychle s vroucí vodou za vzniku vodíku a hydroxidu hlinitého. Tato reakce probíhá pomaleji se studenou vodou. Hliníkové šupinky se v nátěrové hmotě orientují paralelně k natřenému kovovému podkladu a tím vytvářejí bariérovou ochranu nátěru. Přípravují se dva typy hliníkových pigmentů, leafing (vyplavávající) a non-leafing (nevyplovávající). Leafingový efekt je způsoben vysokým vztlakem povrchu pigmentu, tyto pigmenty putují směrem k povrchu nátěrového filmu. Výsledkem tohoto efektu je zvýšení koncentrace pigmentu hliníku u povrchu nátěrového filmu. To způsobuje zvýšení odolnosti vůči povětrnostním vlivům, UV záření a oděru. Leafing pigmenty vytvářejí silné reflexní kovové vrstvy nátěrových hmot, které mohou vést ke kovovému zrcadlovému vzhledu. Tento typ hliníku má užití jako antikorozi pigment v nátěrových hmotách, dále má užití pro reflexní nátěry, nátěry používané v přímořských oblastech, nátěry střech a kamen nebo výfuků. Leafing efekt může být potlačen nebo zničen špatnými formulacemi (příliš malé povrchové pnutí rozpouštědla, vody nebo tenzidů).^{88,92}

Non-leafing efekt je založen na rovnoměrném rozložení pigmentu hliníku v nátěrové hmotě, což způsobuje odraz dopadajícího světla. Díky tomuto efektu jsou tyto typy hliníku vhodné pro stínování barev jako např. třpytivě lesklý nátěr na kola. Non-leafing typ hliníku se především používá do interiérových nátěrových hmot. Používá se také v kombinaci se zinkem na nátěry plechovek a do vysokoteplotně odolných nátěrů.^{88,92}

Non-leafing typ hliníku se liší pouze v povaze použitého lubrikantu při výrobě. Tvar a velikost hliníkových částic se neliší. Při výrobě non-leafingového typu hliníku se používají lubrikanty s rozvětveným řetězcem, nebo tento typ může být připraven z leafingového typu a to mletím s nonleafingovým lubrikantem (kyselina laurinová a olejová).

Vlastnosti hliníku v nátěrových hmotách:

Nátěrové hmoty obsahující hliník vytvářejí bariéru proti vlhkosti a průnikům par. Přídavek hliníku do nátěrových hmot zvyšuje jejich odolnost proti vysokým teplotám.²⁰ Hliník má velkou tepelnou a elektrickou vodivost, výbornou odolnost proti korozi, je magnetický a nejměkčí. Hliník odolává korozi nikoli pro své postavení v elektrochemické řadě, ale rychlou tvorbou tenké souvislé povrchové vrstvy oxidu hlinitého. Nebezpečí koroze je při styku s grafitem, železem, niklem, mědí nebo stříbrem. Při styku s ocelí, zinkem a kadmiem závisí korozní odolnost především na pH. Dobrou korozní odolnost lze uměle zvýšit zesílením vrstvičky oxidu anodickou oxidací kovu, kde se hliník ponoří do 10-15% H₂SO₄, spojí se s kladným pólem, a tak se začne obalovat oxidem hlinitým.



Tenká vrstva o tloušťce 10-20 μm výborně chrání kov v oblasti pH 4,5 – 8,7. Silnější vrstva (50-100 μm) chrání kov proti oděru. Mechanické vlastnosti čistého hliníku lze zlepšit mědí, manganem, křemíkem, hořčíkem nebo zinkem. Spojí-li se elektrická vodivost hliníku s odolností proti korozi a jeho snadnou zpracovatelností, pak je ideálním kovem pro elektrické vodiče. Hliník se využívá při nespočtu aplikací, např. je to oblíbený materiál na konstrukce, používá se též na stavbu kosmických lodí, nádrží na palivo, elektrod atd.

Nátěrové hmoty s obsahem hliníku jsou výhodné pro běžné rozpouštědlové systémy, mají dobrou odolnost proti povětrnostním vlivům, UV záření a vlhkosti.⁹² Hliník se používá při určování otisků palců, na nátěry v automobilovém průmyslu, přidává se do tiskařských barev a výbušnin.⁹³ Hliník se přidává do zinkových nátěrů pro zvýšení kovového vzhledu a ke zlepšení vlastností nátěrových filmů.⁸⁰

Kombinace zinkových a hliníkových pigmentů zpomaluje výskyt bílé koroze a pomáhá zvýšit bariérový efekt nátěrové hmoty. Odolnost k vytváření bílé koroze se snižuje se zvyšujícím se obsahem hliníku v nátěrové hmotě. Efektivita katodické ochrany u místa poškození se může udržet v nátěrové hmotě s obsahem hliníku pod 20%. Větší obsah

hliníkových šupinek (25-30%) zvyšuje vznik koroze na poškozených místech a dochází ke ztrátě katodické ochrany.

Šupinkový hliník potažený vrstvou filmu (Fe_2O_3 nebo SiO_2) poskytuje různobarevné efekty v nátěrových hmotách, které odrážejí více infračerveného záření, ale to jen v případě, že je vrstva oxidů velmi tenká. V oblastech s vysokými teplotami se tyto nátěry používají na budovy a kovové střechy.⁹⁴ U nátěrů obsahujících hliník se při expozici v průmyslových a přímořských atmosférách objevuje tzv. důlková koroze. Koroze těchto nátěrů je závislá na pH a na charakteru iontu – malé molekuly jsou schopné pronikat oxidickou vrstvou. Silné kyseliny napadají vytvořenou oxidickou vrstvu a poté rozpouštějí kov za vývinu vodíku. U kyselin se silným oxidačním účinkem dochází k pasivaci povrchu.⁹⁵ Intenzita oxidace je zvyšována přítomností SO_2 a snižována přítomností CO_2 .⁹⁶ Hliníkový typ non-leafling v nátěrové hmotě může být nepříznivě ovlivněn polárními rozpouštědly nebo pojivy. V těchto případech je nutný stabilizátor.

Šupinkovité částice hliníkového prachu s proměnlivou tloušťkou a tvarem částic se používají pro výrobu vrchních antikoročních nátěrů. Vyrábějí se z odřezků hliníkových fólií odpadajících při jejich výrobě. Při kontinuálním způsobu výroby se odřezky fólií s přísadou lubrikační látky plní do kulových bubnových mlýnů a nárazy koulí jsou roztloukány a proud inertního plynu unáší částice do třídiče. Další možností výroby je mletí v kapalném prostředí v suspenzi benzínu s přísadou stearinu nebo jiného smáčedla, přičemž vzniká přímo suspenze šupinek ve formě pasty.^{92, 97-99}

5.3.2. Syntéza spinelových pigmentů Zn–Mg–Al na lamelárních částicích hliníku

Jde o skupinu spinelů reprezentující pigmenty s trojvalnými kationy hliníku přítomnými v elementární buňce. Existují spinely dvou až tří typů s kombinací trojvalného kationu hliníku a dvojvalného kationu s vhodnými parametry k vytvoření zaklaní kubické mřížky. Zn^{2+} a Mg^{2+} se zdají být nejvíce vhodné kationy. Nejenom že tyto prvky mají vhodný poloměr pro tvorbu spinelové mřížky, ale oxidy které tvoří, se vyznačují svou netoxičností. Jestliže je hliníkový prach použitý jako výchozí surovina, povrch hliníkových částic snadno podléhá oxidaci na oxid hlinitý v oxidační atmosféře během výpalu v peci.

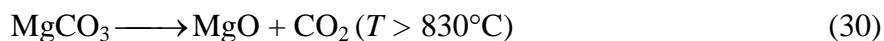
Po kalcinaci se produkt mele v planetárním sférickém mlýnu při 400 ot.min^{-1} po dobu 1 hodiny. Vhodné částice ke mletí mohou být např. korundové kuličky. Následně se produkt promývá a suší.

Reakce vedoucí ke vzniku spinelového produktu mohou být popsány následujícím způsobem:

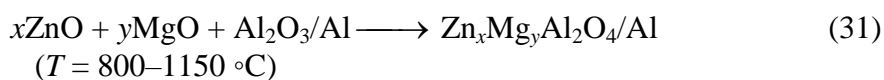
1. Povrchová oxidace hliníku:



2. Rozklad uhličitanu:



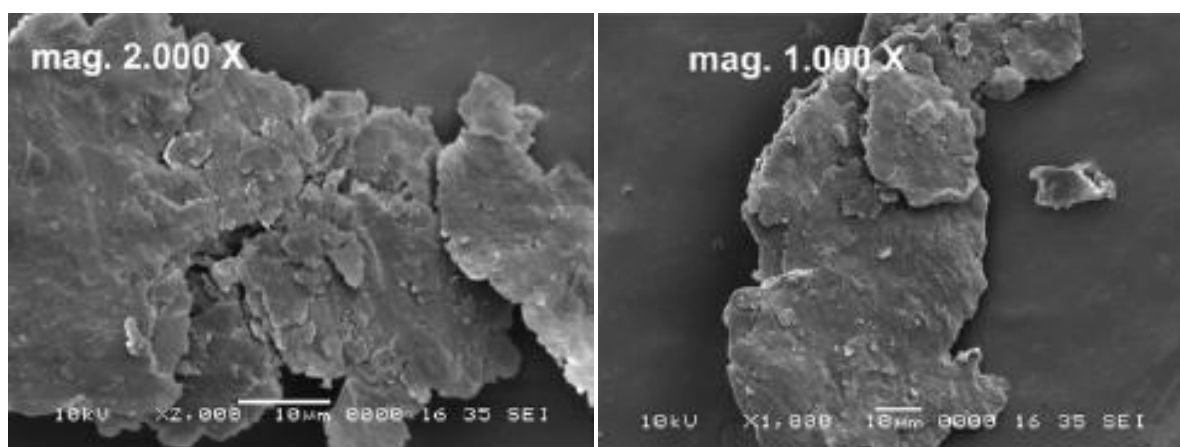
3. Syntéza spinelové struktury na Al částici:



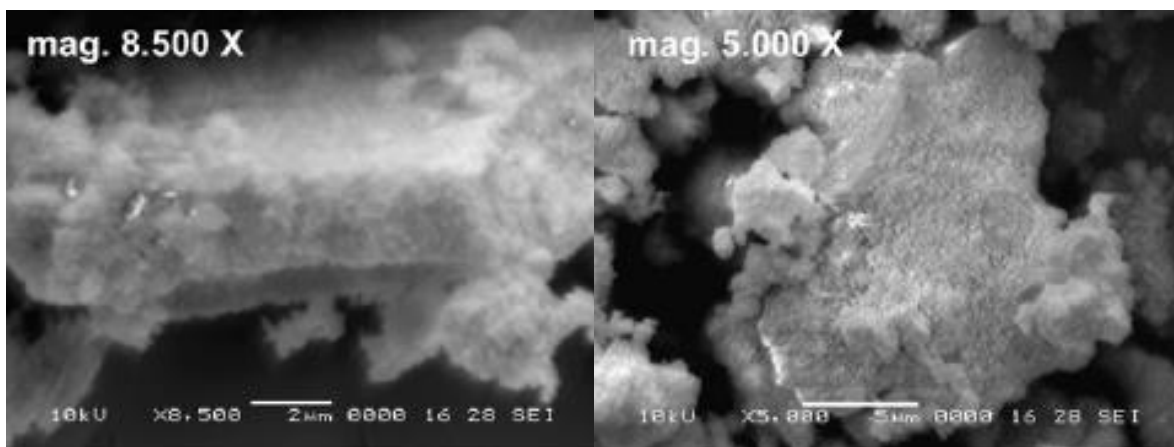
$$x + y = 1$$

Tabulka 8: poměr výchozích surovin pro přípravu pigmentů

Pigment/jádro	Al		ZnO		MgCO ₃	
		[hm%]	x	[hm%]	Y	[hm%]
MgAl ₂ O ₄ /Al	-	69,14	-	-	1	30,86
Mg _{0,8} Zn _{0,2} Al ₂ O ₄ /Al	-	71,18	0,2	6,13	0,8	22,68
Mg _{0,6} Zn _{0,4} Al ₂ O ₄ /Al	-	69,43	0,4	11,97	0,6	18,59
Mg _{0,4} Zn _{0,6} Al ₂ O ₄ /Al	-	69,14	0,6	18,52	0,4	12,35
Mg _{0,2} Zn _{0,8} Al ₂ O ₄ /Al	-	69,74	0,8	24,04	0,2	6,23
ZnAl ₂ O ₄ /Al	-	69,89	1	30,11	-	-

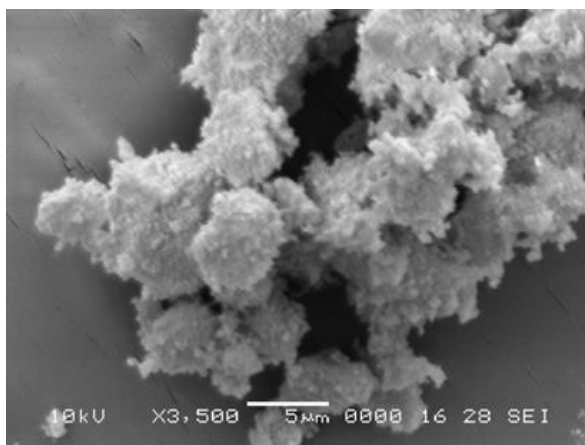


Obr. 6: SEM snímky lamelárních částic hliníku

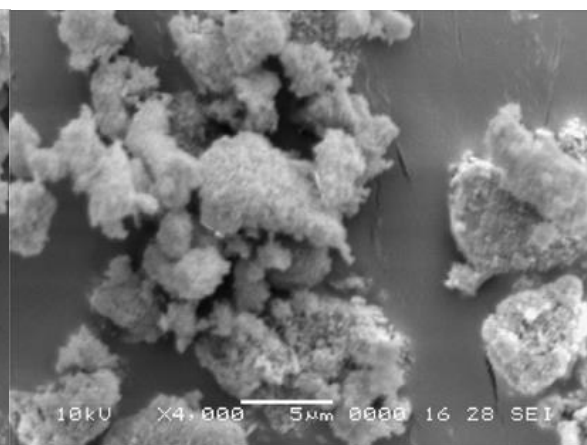


Obr. 7: SEM snímky lamelárních částic hliníku pokrytých tenkou vrstvou $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{Al}$

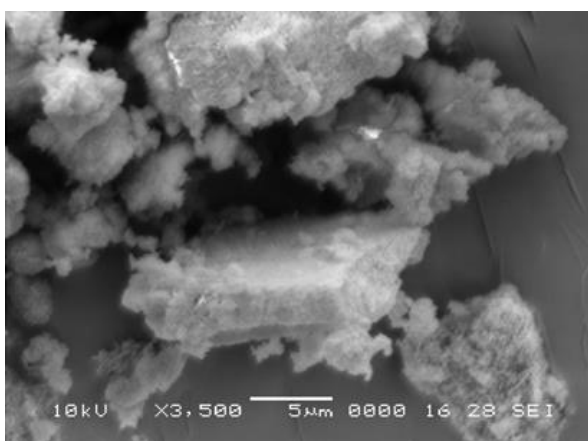
a) $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{Al}$



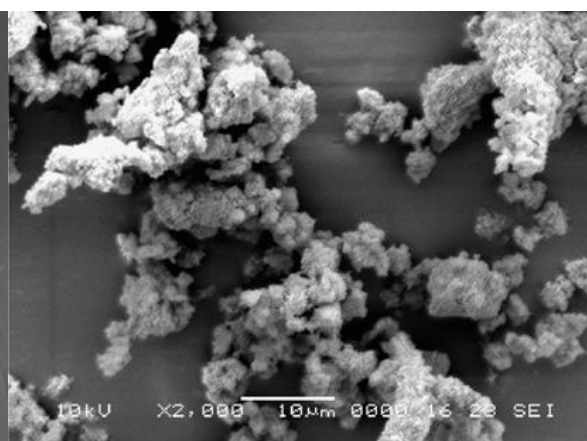
b) $\text{Mg}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4/\text{Al}$

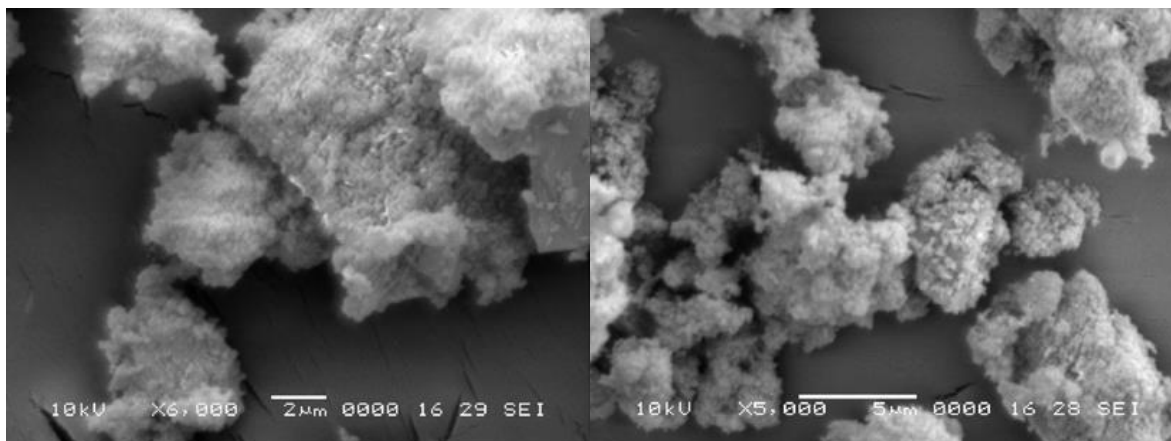


c) $\text{Mg}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Al}_2\text{O}_4/\text{Al}$



d) $\text{Mg}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Al}_2\text{O}_4/\text{Al}$





e) $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_2\text{O}_4/\text{Al}$

f) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{Al}$

Obr. 8: SEM snímky prezentující morfologii částic syntetizovaného spinelového pigmentu na hliníkovém jádře: (a) $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{Al}$, zvětšeno 3500×; (b) $\text{Mg}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4/\text{Al}$, zvětšeno 4000×; (c) $\text{Mg}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Al}_2\text{O}_4/\text{Al}$, zvětšeno 3500×; (d) $\text{Mg}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Al}_2\text{O}_4/\text{Al}$, zvětšeno 2000×; (e) $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_2\text{O}_4/\text{Al}$, zvětšeno 6000×; (f) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{Al}$, zvětšeno 5000×

5.3.3. Syntéza spinelových pigmentů Zn–Mg–Fe na lamelárních částicích hliníku

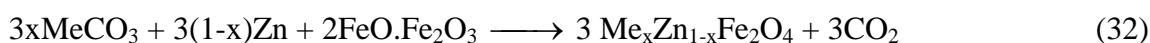
Dle poznatků současného výzkumu v oblasti jádrových pigmentů a pigmentů obecně kdy je trendem zkoumání vlastností různých kombinací pigmentů s různými mechanismy účinku, je velice pravděpodobné, že tato zamýšlená kombinace antikoročních pigmentů, dá vzniknout účinnému pigmentu, který bude chránit kovový podklad před vznikem koroze.

Kombinací vhodných materiálů, tedy konkrétně hliníkového prachu s lamelárními částicemi a feritového pigmentu by mělo docílit zvýšení antikoroční účinnosti obou komponent. Příprava jádrového pigmentu, $\text{Me}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Al}$ se tedy sestává ze syntézy feritu a hliníkových vloček. Při pohledu na výchozí látky je jasné, že výsledný pigment nebude toxický pro životní prostředí. Z důvodu problému tvorby spinelové struktury nejenom feritu $\text{Me}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, ale též sloučenin $\text{Me}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$, se musí použít ferit předsyntetizovat a teprve po té může dojít k reakci tohoto předsyntetizovaného feritu s jádrem. Výše uvedený postup dovolí vysokou konverzi feritu a pouze minimální konverzi jádra na Al_2O_3 . V případě jednostupňového výpalu všech komponent vznikne směs oxidů.

Při potlačování koroze ferit působí aktivně antikorozně, vyznačuje se tvorbou organických mýdel a s vhodnými pojivy (např. s obsahem karboxylových skupin) a chrání základní kov pomocí tvorby pasivačních vrstev. Detailní vlastnosti hliníkových vloček jsou pak popsány ve výše uvedené kapitole 5.3.1.

Příklad velmi obecných reakcí vedoucích ke vzniku pigmentu $\text{Me}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Al}$.

1. stupeň

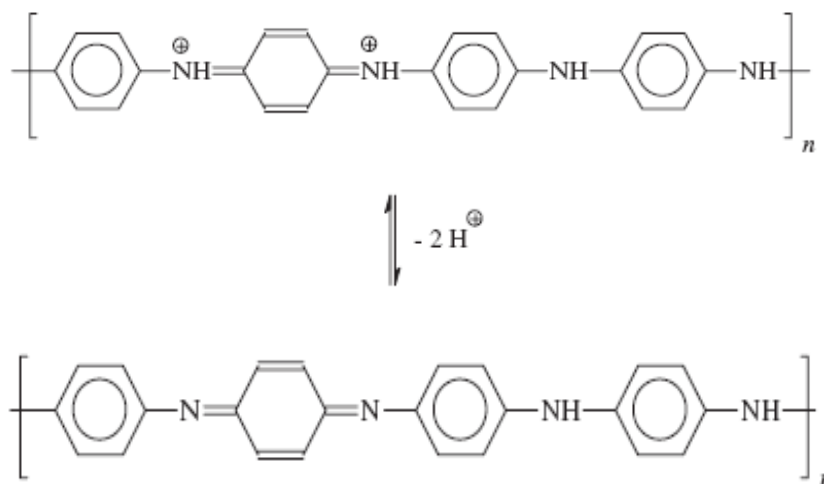


2. stupeň



5.4. Antikoroziční vlastnosti ferospinelového pigmentu s polyanilinovou vrstvou na povrchu

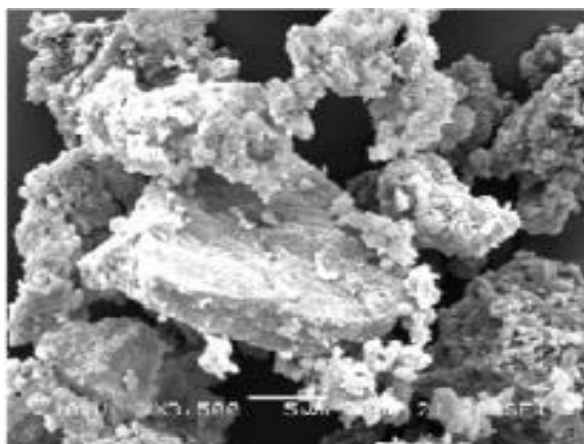
V této kapitole jsou popsány poznatky o využití polyanilinového fosfátu jako látky zvyšující antikoroziční vlastnosti ochranných organických povlaků.^{91, 100} Výzkum prozradil, že přítomnost polyanilinové vrstvy na pigmentech feritového typu zvyšuje jejich antikoroziční vlastnosti.^{101, 102}



Obr. 9: Naprotonovaný polyanilin (nahore) v porovnání s polyanilinem jako zásadou (dole)¹⁰¹

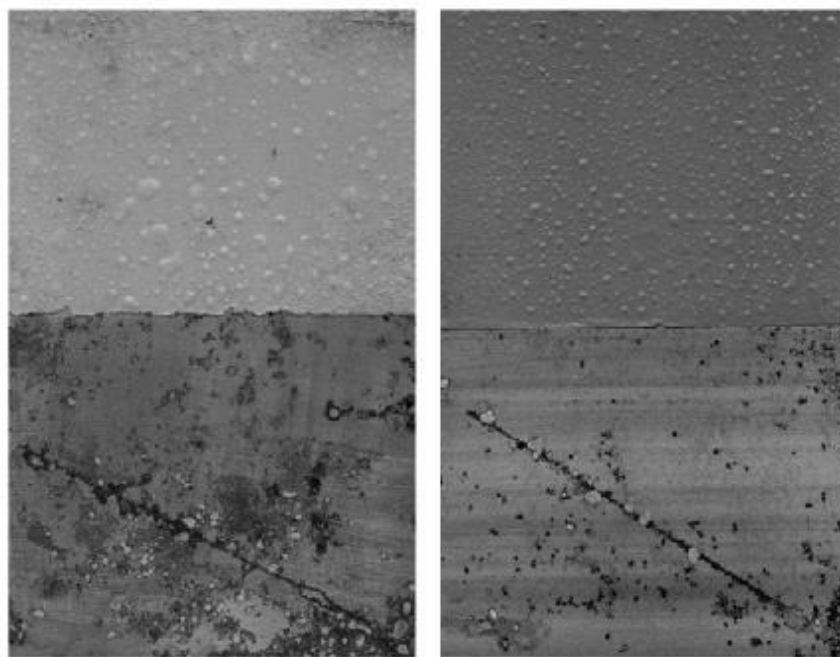
Pigmenty byly připraveny jako směsi oxidů železa, a kationtů Ca^{2+} , Mg^{2+} a Zn^{2+} . Postup přípravy byl podmíněn danými termodynamickými a kinetickými faktory. Vrchní vrstva vodivého polymeru byla vytvořena na povrchu feritových částic. Polyanilin byl i na mezifázových rozhraních (stěna reakční nádoby, hladina reakční směsi).¹⁰²

Kterýkoliv materiál v kontaktu s reakční směsí použitou pro přípravu polyanilinu se pokryje filmem tohoto polymeru. Vytvořená vrstva vodivého polymeru na povrchu částic feritového typu byla neúplná. Fosfát polyanilinu se nacházel též v mezikrystalových prostorech a pokrýval i povrchové vady, jako póry a praskliny.



Obr. 10: Částice feritů pokryté vrstvou polyanilinu¹⁰¹

Výsledky získané po 1500 h korozního testování v komoře se solnou mlhou jednoznačně naznačily lepší antikorozi vlastnosti těchto pigmentů v prostředí urethanizované alkydové disperze, jejichž povrch byl pokryt polyanilinovým fosfátem. Můžeme říci, že vysoké funkčnosti nátěru v tomto případě bylo dosaženo ve stupni povrchové koroze, vzniku puchýřů a koroze v řezu. Nejlepších výsledků dosáhly feritové pigmenty s kombinací Zn a Mg kationtů. Konkrétně pigmenty $ZnFe_2O_4$, $Mg_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$, $Mg_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$ s povlakem polyanilinového fosfátu. Ty měly po 1500 hodinách expozice v solné mlze znatelně lepší antikorozi vlastnosti než stejné pigmenty bez tohoto povlaku. Za povšimnutí stojí, že přítomnost polyanilinu nevyústěovala jen v samotné korozní zlepšení, ale i snížení tvorby puchýřů bylo velmi zjevné. Výsledky koroze podkladu se liší v závislosti na typu pigmentu a tvaru částic. Ochrana oceli pigmenty s izometrickými částicemi bude menší, protože kyslík a voda může snadněji prostoupit k oceli póry mezi částicemi, než by tomu bylo v případě pigmentů lamelárního tvaru.



Obr. 11: Korozní výsledky alkydových nátěrů bez obsahu (vlevo) a s obsahem polyanilinu na povrchu pigmentu (vpravo)¹⁰¹

Mnohé studie poukazují na obecné ochranné vlastnosti polyanilinu, obsahujícího fosforečnou kyselinu jako legující látku. Důležitou vlastností polyanilinového povlaku v jeho vodivém stavu je schopnost zadržovat náboj na fázovém rozhraní¹⁰⁰ tvořeném s pasivní vrstvou kovu. Tento náboj může být efektivně využit k oxidaci základního kovu a k vytvoření pasivační vrstvy. Polyanilin se chová zjevně jako bariera, když existuje v elektronově a iontově izolačním stavu.

Získané výsledky naznačují na neutralizační schopnost připravovaných nemodifikovaných sérií pigmentů spinelového typu. Pigmenty spinelového typu jsou charakterizovány vodným výluhem v alkalické oblasti a jejich rozpustnost ve vodě je malá.

Hodnoty pH vodného výluhu nemodifikovaných pigmentů tedy byli v alkalických oblastech. Přítomnost kyseliny fosforečné jako legující látky v polyanilinu ovšem způsobila posunutí hodnot pH vodného výluhu pigmentů do kyselé oblasti, což může mít vliv na schopnost neutralizace kyselých funkčních skupin pojiva. Antikorozní alkalické pigmenty totiž neutralizují kyselé (karboxylové) skupiny alkydové pryskyřice.⁵¹

6. Význam vlastností pigmentů pro použití v nátěrových hmotách

Přípravou antikoroziního pigmentu nic nekončí, ale teprve začíná, protože je potřeba provést celou řadu zkoušek a měření popisujících pigment z různých hledisek. Na základě těchto měření se pak naformuluje vhodný nátěrový systém a antikoroziní vlastnosti pigmentu se potom testují přímo v kombinaci s příslušnými třídami organických povlaků. Tato hlediska a jednotlivé typy zkoušek budou v hrubých rysech popsány v následujících kapitolách.

Pro popsání mechanismu působení antikoroziních pigmentů je velice důležitá znalost vlastností pigmentů v práškovitém stavu. Fyzikálně-chemické vlastnosti také ovlivňují formulace konkrétních typů nátěrových hmot. Při volbě typu antikoroziního pigmentu a organického pojiva je nutné přihlídnout k takovým vlastnostem, jako je například obsah vodorozpustných látek, obsah elektrolytů ve vodném výluhu. Při samotném výpočtu hodnot objemové koncentrace pigmentu a kritické objemové koncentrace pigmentu pak hrají největší úlohu vlastnosti jako je hustota, velikost částic, distribuce velikosti těchto částic a jejich měrný povrch.

Antikoroziní vlastnosti pigmentu jsou nejvíce ovlivňovány parametry jako je pH vodného výluhu a měrná elektrická vodivost výluhu pigmentů. Všechny tyto uvedené vlastnosti mají tedy vztah buď k použitelnosti, nebo k inhibiční účinnosti zkoumaných směsí oxidů.

Vodivost vodných výluhů připravených pigmentů může velice dobře být hodnotícím parametrem působení směsí oxidů v pojivech, ve kterých nejsou žádné funkční skupiny schopné tvorby inhibičně působících mýdel. Jedná se tedy o pojiva, která neobsahují dostatečné množství -COOH skupin na řetězci makromolekuly (např. chlorkaučuk, epoxid, polybutadien). V těchto případech bude patrně korozně inhibiční mechanismus pouze bazické povahy.

Vysoká alkalita a obsah vodorozpustných látek však může vést v případě pojiv na disperzní vodné styren - akrylátové bázi ke koagulaci částic polymerů a tím ke znehodnocení pojiva i celého systému. Rozpustné soli mohou totiž způsobit gelování, což se projeví v samovolné koagulaci pojiva. Tyto faktory nepříznivě ovlivňují stabilitu a skladovatelnost vyrobených nátěrových hmot.

Parametry charakterizující vlastnosti jednotlivých pigmentů je potřeba posuzovat individuálně a k naměřeným hodnotám je potřeba pečlivě volit pojivový systém tak, aby výsledná kombinace pigment pojivo měla co nejlepší aplikační vlastnosti.

6.1. Popis struktury pigmentu a jeho vlastností

Krystalografická struktura - Rentgenová difrakční analýza

Krystalickou stukturou a její změny u výchozích látek i produktů je možno sledovat rentgenovou difrakční analýzou. Při rozptylu rentgenových paprsků dochází k difrakci paprsků, kterou lze zaznamenávat jako difraktogramy. Porovnáním difrakčního diagramu s tabelovanými hodnotami mezivinných krystalových vzdáleností můžeme posuzovat krystalickou strukturu pigmentů.

Chemické složení - Rentgenová fluorescenční analýza

Rentgenová fluorescenční analýza je metoda nedestruktivního zjišťování složení látek, která je založena na měření charakteristického rentgenového záření vybuzeného ozařováním zkoumaného vzorku. Analýzou energie (vlnové délky) takto vzniklého fluorescenčního záření lze zjistit, které prvky jsou přítomné ve zkoumaném vzorku a podle intenzity jednotlivých píků fluorescenčního záření lze stanovit koncentraci těchto prvků ve vzorku

Popis tvaru částic pigmentů

Povrch a tvar částic lze studovat pomocí elektronového skenovacího nebo transmisního mikroskopu.

Distribuce velikosti částic pigmentů

Rozdělení velikosti částic patří mezi nejdůležitější charakteristiky pigmentů. Oblast velikostí částic použitelná pro pigmenty se nalézá v rozmezí jejich velikostí 0,1 až 20 μm a je pokryta různými metodami měření. Všechny metody však vycházejí při výpočtu distribučního rozdělení z poměrně hrubých předpokladů. Téměř všechny výpočtové algoritmy totiž předpokládají kulovitý tvar částic.

Velikost částic je vyjádřena jako průměr ekvivalentní koule, t.j. koule, rozptylující laserové záření stejně jako měřená částice.

Výsledky analýzy jsou prezentovány ve formě tabulky a grafu. V grafu je zobrazena frekvenční křivka, udávající procentuální četnost zastoupení v souboru a křivka udávající podsítní podíl. Na ose x jsou vyneseny průměry ekvivalentních koulí a na ose y procentická četnost zastoupení.

V tabulce jsou uvedeny parametry měření a naměřené výsledky. Pro lepší srozumitelnost dat je přiloženo vysvětlení potřebných pojmů:

Size mikrons - velikost v mikrometrech

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

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

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

D(4,3) udává střední velikost částic

Měrná hmotnost pigmentů

Měrná hmotnost¹⁰³ je základním parametrem charakterizujícím čistotu, druh a použitelnost pigmentů, přičemž na základě této hodnoty lze vypočítat hodnoty kritické objemové koncentrace pigmentu (KOKP) a objemové koncentrace pigmentu (OKP). Znalost těchto údajů je nezbytná pro formulování organických povlaků jako heterogenních systémů. Stanovení měrné hmotnosti se provádí pyknometricky pomocí plynového pyknometru

Měrný povrch pigmentů

Z velikosti měrného povrchu práškových pigmentů lze usuzovat na velikost částic, která má vliv na další pigmentové parametry (KOKP, dispergaci aj.). Měrný povrch se stanovuje na přístroji, který pracuje na principu adsorpce plynu na částicích pevné látky. Měrný povrch pigmentu je určován na základě zjištění množství plynu potřebného k vytvoření monomolekulární vrstvy molekul dusíku, přičemž k adsorpci dochází ve vnitřních i vnějších pórech částice.

Hodnota pH vodného výluhu

Hodnota pH podává informace o fyzikálních, chemických a aplikačně technických vlastnostech pigmentu¹⁰⁴ a dovoluje určit, zda jsou v pigmentu obsaženy kyselé nebo alkalické složky, které mohou být chemickou podstatou pigmentu nebo přítomnou výchozí nezreagovanou surovinou.

Průběh časových hodnot pH je pro každý antikorozi pigment jiný a odlišný je též pro různé typy filmů. Z poklesu či vzrůstu časových změn pH vodných výluhů filmů lze usuzovat, v první fázi studia antikorozi pigmentu v konkrétním druhu filmu, na jeho mechanismus působení pomocí ochranného komplexu.

Obsah látek rozpustných ve vodě

Obsah vodorozpustných látek¹⁰⁵ je parametrem charakterizujícím stupeň promytí pigmentu ve fázi jeho přípravy a je také ukazatelem aplikovatelnosti do pojivových systémů náchylných na obsah rozpustných solí. Pomocí tohoto stanovení lze určit obsah vodorozpustných solí v pigmentu za horka i za studena. Stanovení se provádí vážkově.

Odolnost pigmentů vůči vysokým teplotám

Stabilita a zachování vlastností pigmentu při působení vysokých teplot je ukazatelem použitelnosti tohoto pigmentu pro speciální aplikace, například do keramických glazur nebo vypalovacích a jiných speciálních nátěrových hmot. Nestálost při vyšších teplotách se projevuje změnou barevného odstínu či změnou jiných funkčních vlastností, popřípadě dochází k vytěšňování z dispergujícího prostředí. Schopnost odolávat vyšším teplotám závisí na chemickém složení pigmentů a na prostředí, ve kterém je pigment dispergován.

Termostabilitu lze stanovit více metodami. Pro pigmenty v práškovém stavu je určována na základě gravimetrických stanovení, jako tzv. ztráta žiháním nebo na základě změn v barevném odstínu následkem definovaného působení vysoké teploty. Po aplikaci v pojivu lze zjišťovat termostabilitu na základě změn funkčních vlastností systému, jako je ztráta lesku, korozní odolnosti aj.

6.2. Korozně-inhibiční vlastnosti a chemická stabilita pigmentů v antikoročních povlacích

Korozní zkoušení materiálů chráněných organickými povlaky má specifické postavení, protože korozi podléhá nejenom kov, ale i samotný organický povlak. Proto je nutné k těmto zkouškám nejprve potřeba naformulovat vhodný nátěrový systém. Organická pojivová složka brání z hlediska korozní kinetiky dosažení ustáleného stavu pod nátěrem (současně svou malou a postupně se měnící vodivostí komplikuje používání elektrochemických metod).

Aplikací organických povlaků na povrchu kovového předmětu je vytvořena „bariéra“ proti působení okolního prostředí. Není to však ideální bariéra neboť povlak je propustný více či méně pro H₂O, O₂ a jiné látky. Migrace nízkomolekulárních látek do polymerního povlaku nastává nejen submikroskopickými póry, ale i pravou difúzí. Organický povlak chrání povrch

kovového předmětu adhezně bariérovým mechanismem a dále pak inhibičním a elektrochemickým mechanismem nebo jejich kombinací. Na celkových ochranných vlastnostech nátěrů se potom významně podílí stupeň jejich přilnavosti, tloušťka, propustnost pro korozní média, nasákavost, inhibiční účinky pigmentů, chemická podstata pojiva, kvalita předúpravy povrchu atd. Výsledek v podobě korozní odolnosti těchto vzájemně se ovlivňujících faktorů závisí na obsahu inhibičních pigmentů, jejich vlastnostech, na obsahu plniv a jiných speciálních aditiv v kombinaci se správným typem pojiva, správně naneseným na předem vhodně upravený kovový podklad. Má-li se tak sledovat korozní odolnost ochranných materiálů, je třeba se zaměřit na systém kov-ochranná vrstva. Aby mohly být sledovány korozní pochody v tomto systému, je třeba teoreticky zvládnout funkční vlastnosti jednotlivých filmotvorných složek, pigmentů, aditiv a přesně dodržovat zkušební podmínky korozních zkoušek tak, aby sledované korozní pochody nemohly způsobovat vedlejší reakce. Koroze musí probíhat nezměněným mechanismem a předčasná degradace povlaku a produkty koroze nesmí ovlivňovat výsledky.

Pro volbu korozní zkoušky jsou důležité faktory, jako jsou rychlost a přesnost, se kterou má zkouška určit účinnost antikoroziního povlaku. Dalším hlediskem je druh cílového korozního prostředí, typ organického povlaku a stupeň požadované potřebné odolnosti organického povlaku.

Korozní metody lze rozdělit do těchto skupin:

Dlouhodobé zkoušky

Probíhají v atmosférických podmínkách, provozních podmínkách nebo jiných reálných prostředích. Atmosférická koroze je nejrozšířenější druh koroze, a proto právě prvními používanými zkouškami bylo vystavování vzorků v síti atmosférických stanic. Jejich výsledky stanovují dobu, po kterou zůstane nátěr neporušen a končí úplnou degradací nátěru. Jsou to zkoušky vysloveně dlouhodobého charakteru.

Laboratorní zkoušky

Napodobují přírodní, provozní nebo jiné specifické podmínky. Používají zkušebních vzorků definovaných rozměrů a tvaru, které jsou podrobovány účinkům definovaného korozního prostředí. Jde o zkoušky, jejichž časová náročnost je vyjádřena ve dnech, týdnech až měsících. Jsou obvykle normovány, takže lze výsledky navzájem porovnávat. Modelují

rozhodujícího činitele korozního prostředí. Na základě studia činitelů, které způsobují a ovlivňují atmosférickou korozi, se při zkouškách využívá jako korozních činitelů vysoká relativní vlhkost vzduchu, působení kyselinotvorných plynů (SO_2 , HCl), rozpustných látek (Cl), vody, vlivu vysoké teploty a světelného záření a rovněž i biologických činitelů.

Zrychlené laboratorní zkoušky:

Urychlují simulovanou atmosférickou korozi díky zvýšení intenzity působení jednotlivých korozních vlivů.

Nepřímé korozní zkoušky:

Postihují některé vlastnosti ochranných povlaků, které mohou nepřímo ovlivnit korozní procesy.

6.2.1. Hmotnostní korozní úbytky způsobené korozi ve vodných výluzích pigmentů

Stanovení hmotnostních změn materiálů způsobených korozi je jedním ze základních způsobů vyhodnocování korozních zkoušek. Korozní úbytky jsou základním znakem jakosti, který charakterizuje odolnost kovu proti korozi za stanovených podmínek (výluh pigmentu, kdy jsou ve větší, či menší míře přítomny ionty pasivující povrch kovu). Pro tyto zkoušky jsou vhodné vzorky, jejichž tvar umožňuje přesné stanovení plochy povrchu. Jsou to přímé ukazatele plošné rovnoměrné koroze.

6.2.2. Principy a metody zrychlených korozních zkoušek

Dlouhodobé korozní zkoušky v atmosférických stanicích poskytují výsledky za poměrně dlouhou dobu, ale s vysokou vypovídající schopností. Naopak urychlené korozní testy umožňují získat velice rychle výsledky. Spolehlivé převodní koeficienty mezi výsledky odolnosti nátěrových filmů z dlouhodobých povětrnostních zkoušek a výsledky laboratorních zkoušek nebyly nalezeny, ať již z důvodu časové i místní proměnnosti atmosférických činitelů, tak z důvodu rychlejšího střídání povrchu a změn ve složení nátěrových hmot. Proto byly vypracovány urychlené zkoušky, které postupně doznaly velkého rozšíření. Předem je však nutno upozornit na to, že jejich výsledky se nemusí vždy shodovat s výsledky dlouhodobých zkoušek. Lze však podle nich dobře vzájemně porovnávat účinnosti jednotlivých organických povlaků. Podstatou urychlených zkoušek je vystavení zkušebních

vzorků v laboratorních podmínkách zesíleným vlivům rozhodujících korozních činitelů, jako je zesílený vliv teploty, vysoké vlhkosti vzduchu, koncentrace korozních látek SO_2 , H_2O , Cl^- iontů.

Charakteristické pro zrychlené zkoušky je to, že urychlení se dosahuje zrychlením počátečního průběhu korozní reakce, ale po vytvoření vrstvy korozních zplodin bývá toto urychlení již menší. Hlavním předpokladem urychlených korozních zkoušek je takové zesílení těchto vlivů, které způsobí korozní reakci při nezměněném mechanismu, z čehož vyplývá, že zvýšení účinků nesmí být až příliš vysoké. Zesílení korozních vlivů je tedy pro jednotlivé případy limitováno. Teplota urychluje průběh chemických reakcí, tedy i koroze. S rostoucí teplotou se snižuje rozpustnost plynů, např. kyslíku v roztocích a naopak, vzrůstá pohyblivost iontů. Účinek teploty není tedy jednoznačný. Je-li korozním prostředím voda, lze průběh koroze urychlit zvýšením teploty na $36\text{--}40^\circ\text{C}$, čímž by neměla být překročena teplota stálosti korozních zplodin a kyslíková depolarizace by neměla přejít na vodíkovou. Příliš vysoké teploty mají také vliv na předčasnou degradaci pojiv organických povlaků. Jestliže se má zvýšit rychlost pronikání vody do nátěrového filmu, je zvýšení teploty na $36\text{--}40^\circ\text{C}$ účinné. S dalším zvyšováním teploty klesá rozpustnost kyslíku, který je rozhodující složkou potřebnou pro průběh koroze v neutrálním prostředí. Přísun kyslíku lze zvýšit například mícháním nebo probubláváním roztoku proudem vzduchu. Další možností je zvýšení oxidační schopnosti roztoku přidáním malého množství oxidačního činidla tak, aby nedošlo k chemické pasivaci kovu nebo degradaci pojiva. Zvýšení obsahu SO_2 , který se v průmyslových oblastech vyskytuje v množství až $10^{-3}\%$, může být periodicky zvyšováno až na $0,01\%$ SO_2 , který se rozpouští v adsorpčním vodním filmu na povrchu nátěru a přechází částečně na H_2SO_3 . V převážné míře však působí ve formě molekul SO_2 , které snadno difundují do nátěrového filmu.

Jinou korozní složkou je NaCl , který se vyskytuje zejména v přímořských oblastech, kde Cl^- ionty jsou význačným stimulem koroze uhlíkové oceli. Obsah solí v mořské vodě se pohybuje od $0,5\%$ hm. do $3,9\%$ hm., hodnota pH od $7,2$ do $8,6$, průměrný obsah kyslíku je $0,004\text{g/l}$. Na základě obsahu solí ve vodách byl pro experimentální korozní zkoušky zvolen $3\text{--}5\%$ obsah NaCl jako agresivní složky. Bylo zjištěno, že zvyšování koncentrace NaCl nelze provádět libovolně. Koroze oceli se zrychluje se zvýšením obsahem NaCl až do 6% . Běžně se v současnosti pro zkoušky používá $5\pm 0,5\%$ roztok jako optimální. Další zvyšování koncentrace již nevede ke zvýšení rychlosti koroze. Chloridové ionty nedifundují tak ochotně

nátěrem jako voda nebo některé plyny. Důsledkem toho je, že v kondenzační komoře pouze s obsahem vodní páry dojde k intenzivnějšímu vzniku puchýřů, než v solné komoře obsahující prostředí s chloridovými ionty. Rozdíl mezi solnou a kondenzační komorou s SO₂ je tedy ve snazší difúzi molekul SO₂ než Cl⁻ iontů do organického povlaku. Také v solné komoře nelze zkušební teplotu libovolně zvyšovat, protože opět při určité limitní teplotě dochází ke snižování koroze, což znovu souvisí s rozpustností kyslíku v závislosti na obsahu NaCl. Limitní teplotou pro korozi oceli v roztocích NaCl je 60°C.

Dalším vlivem působícím na ochranný účinek organických povlaků je sluneční záření. V současnosti jsou pro testování používány přístroje vybavené xenonovými výbojkami, které se nejvíce blíží z hlediska rozložení vlnových délek délkám slunečního záření.

Do souboru nejrozšířenějších zrychlených laboratorních zkoušek pro sledování účinnosti základních antikoročních nátěrových hmot a nátěrových systémů pro povrchovou úpravu kovů lze zahrnout tyto metody: Zrychlená korozní zkouška v atmosféře SO₂ s kondenzací vodní páry při teplotě 35±2°C, prováděná v kondenzační komoře; zrychlená korozní zkouška v mlze rozprašovaného NaCl při teplotě 35±2°C, prováděná v solné komoře; zrychlená cyklová korozní zkouška se střídáním expozice, prováděná v mlze rozprašovaného NaCl a v atmosféře s kondenzací vodní páry při teplotách 35°C a 40°C a za následného sušení.

Zkouška v kondenzační komoře SO₂ napodobuje a urychluje účinky průmyslově znečištěné atmosféry. Expozice vzorků se jeví jako nepřetržitá či střídavá (8 hodin v kondenzační komoře a 16 hodin ventilace - prostředí laboratoře). Vyhodnocování výsledků se provádí na základě norem. K urychlení koroze dochází následujícími vlivy. Prodloužením doby působení nadkritické vlhkosti, zvýšením teploty při současném působení 100% vlhkosti a působením SO₂ jako korozního činitele.

Zkouška v umělé atmosféře mlhy NaCl v solné komoře simuluje prostředí se zvýšeným obsahem chloridů, přímořské oblasti či zimní prostředí zasolených silnic. Zkouška využívá urychlujícího korozního vlivu NaCl, zvýšené vlhkosti vzduchu a zvýšené teploty. Roztok je rozprašován buď nepřetržitě, nebo cyklicky v 5 minutových intervalech v hodinovém režimu. Rozprašovaná mlha se musí udržet do následujícího rozstříkání, zároveň nesmí docházet ke stékání roztoku přímo na vzorky. Vyhodnocení výsledků se provádí na základě norem.

6.2.3. Vyhodnocování výsledků urychlených korozních zkoušek

Produktem testu v klimatizační komoře není žádné číslo, které by popisovalo antikorozi vlastnost nátěru, nýbrž zpravidla kus plechu, jehož povrch je více či méně narušen korozními vlivy.

Takovýto kus plechu se hodnotí vzhledově dle kapitoly 7.9 a to buď s nátěrem, nebo bez něj. Případně se podrobuje fyzikálně mechanickým zkouškám, které popisují destrukci materiálu korozi na základě změny měřitelného fyzikálního parametru nátěru. Změna se vztahuje k fyzikálnímu parametru naměřenému na plechu, který nebyl exponován v klimatizační komoře.

Příklady takových testů uvádí následující přehled:

Stanovení odolnosti nátěru při úderu (ČSN ISO 6272)

Výsledkem zkoušky je výška volného pádu závaží na nátěr v cm, při které ještě nedošlo k porušení nátěrového filmu.

Stanovení odolnosti nátěrů hloubením v Erichsenově přístroji (ČSN ISO 1520)

Jako výsledek zkoušky se udává prohloubení zkušebního panelu s nátěrem v mm, při kterém došlo k prvnímu porušení nátěru.

Stanovení odolnosti nátěrového filmu při ohybu (ČSN ISO 1519)

Výsledkem zkoušky je průměr trnu, přes který se ohýbá zkušební panel s nátěrem a stav, kdy ještě nedojde k prasknutí nátěru.

6.3. Pokročilé instrumentální metody charakterizace systému pigment – pojivo

Elektrochemická impedanční spektrometrie

Při publikování nejnovějších studií, nebo v případě vývoje pokročilých pigmentů by tyto měly mimo jiné obsahovat informace z měření elektrochemická impedanční spektroskopie (ve zkratce EIS), která jsou interpretována na základě změn impedance modulu Z_{\max} při určité frekvenci. Tato veličina je součtem odporu nátěrů, elektrolytu a přenosu náboje a může být přisuzována elektrochemickému procesu, který se odehrává pod nátěry. Někteří autoři toto považují za nejvíce užitečné měření ochranných vlastností nátěru. Výsledky EIS

například naznačují, zda pigmenty zvyšují bariérovou ochranu poskytovanou pojivem, nebo působí ve shodě s elektrochemickým mechanismem.

Stanovení charakteristik organického povlaku Diferenciální skenovací kalorimetrií

Pro zjištění stavu nátěru se také využívá informací, které poskytuje kalorimetrická analýza. Výstupem jsou různé naměřené hodnoty T_g odpovídající různému stavu zesítnění v pojivech. Druh aplikovaného pigmentu podstatně ovlivňuje strukturu nátěru (jednotnost, stejnoměrnost, zesítnění), což může být viděno z hodnot T_g a tvaru kalorimetrických křivek.

Pigmentace zejména vodorozpuštěných systémů příznivě ovlivňuje snížení počtu pórů v nátěru. Pigmenty snižují pórovitost nátěru, kdy menší částice pigmentu, způsobují nižší pórovitost a větší zvyšují tuhost polymeru díky geometrii pigmentu nebo specifické interakci pigment-pojivo, která je důsledkem adsorpce nebo tvorby chemických vazeb s funkčními skupinami pojiva. Celkový objem pórů na gram nátěru se může snížit až několikrát, pravděpodobně díky oběma jevům, jak dobrému smáčení pigmentu pojivem, tak i obsazení nevyplněných míst v nátěru, kde se pigment usadí při tvorbě filmu.¹⁰⁶

Pigmentace organického povlaku, vyjádřená hodnotou OKP/KOKP, zlepšuje strukturu povlaku, ačkoli efektivní korozní ochrana oceli se dá garantovat, jen pokud se tyto pigmenty chovají elektrochemickým mechanismem.

Stanovení mechanismu působení pigmentu

Pokud není zjištěn žádný podíl pigmentů na bariérových vlastnostech nátěru. Aktivní role antikorozičního pigmentu spočívá v eliminaci nebo inhibici korozní reakce na anodě nebo katodě. Jestliže se pigment shoduje s těmito požadavky, uvolňuje se v korozním prostředí inhibitor. Pigment překoná působení elektrolytu díky svému rozpouštění hydrolýzou, nebo výměnou iontu. Rychlé uvolňování inhibičního pigmentu vede k degradaci nátěru osmotickými puchýřky, naproti tomu pomalé uvolňování vede k nízké koncentraci, než aby se iniciovala korozně inhibující reakce. Vymezení inhibičních vlastností stanovovaných pigmentů se provádí v provzdušněné vodné suspenzi pigmentu a pod nátěrem. Stanovuje se přítomnost pasivační vrstvy. Její nepřítomnost dokazuje, že obsah inhibitoru v korozním prostředí je velmi malý a koroze probíhá nekontrolovaně. Nedostatek aktivity pigmentu se potvrzuje pomocí metod XRD, EDXA (energy dispersive X-ray analysis) a SEM, stejně tak jako pomocí elektrochemických metod a korozními zkouškami v korozních komorách. V případě pigmentů pasivujících ocel se prokazuje přítomnost oxidové vrstvy na povrchu substrátu se stechiometrií přibližně stejnou jako v případě Fe_3O_4 . Většina modelů pasivujících

vrstev na povrchu oceli předpokládá dvojvrstvou strukturu Fe_3O_4 na straně kovu a α nebo γ - Fe_2O_3 na straně elektrolytu. Fe^{3+} oxid ve vnější vrstvě může být hydratován a pak existuje jako $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nebo oxyhydroxid FeOOH . Dřívější poznatky ukázaly, že pasivující vrstva není vytvářena sloučeninami s přesně vymezenou strukturou, ale že obsahuje i sloučeniny s různou stechiometrií a jinak neuspořádané. Hlavní role antikoročních pigmentů může být v redukci aktivační energie směřující k vytváření $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ s vyšší nestechiometrií. Pigmenty, které katalyzují tvorbu $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ s vyšší ne-stechiometrií, zaručují lepší ochranu oceli.

Identifikace sloučenin vytvořených na ocelovém substrátu pomocí zmíněných metod a přesné zmapování struktury pasivační vrstvy a kinetiky její tvorby, dále spolu s elektrochemickými metodami měření prokazuje aktivní mechanismus pigmentů.

Např. tvorba pasivující vrstvy na ocelovém povrchu v přítomnosti zinkferitu může být důsledek kontroly pH prostředí díky hydrolyze feritu. Tento pigment tlumí pH prostředí a korozní reakci na katodě stimuluje hydrolyzou.

Elektrochemické metody (lineární polarizace a potenciál v čase)

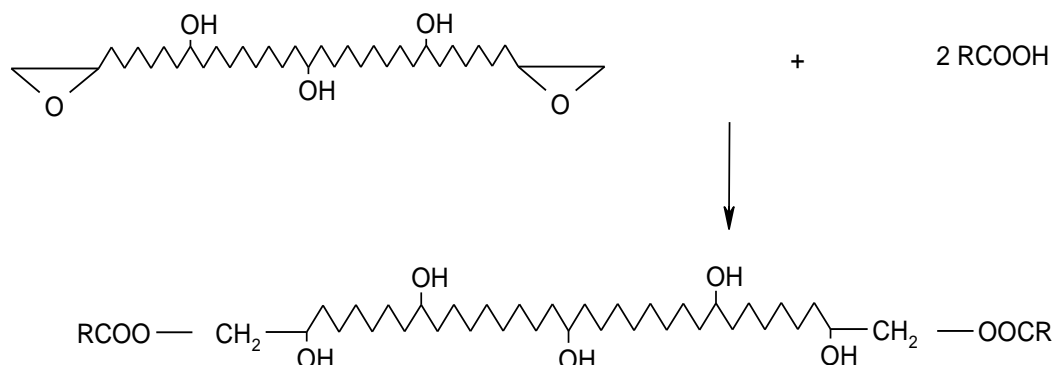
Technika lineární polarizace se používá především pro sledování koroze a je zvláště určena pro stanovení polarizačního odporu, který poskytuje informaci o odolnosti daného povlaku vůči korozi.⁸⁴ U organických povlaků, kde dosahují samovolné korozní potenciály hluboce negativních hodnot (stovky mV), lze toto odůvodnit snížením bariérového efektu těchto organických povlaků. Jde o důsledek ovlivnění samovolného korozního potenciálu ocelovým podkladem. Toto platí zejména, pokud výsledek koresponduje s výsledky zrychlené korozní zkoušky.

6.4. Příprava a vlastnosti epoxyesterových pryskyřic

Esterifikací epoxidových pryskyřic karboxylovými kyselinami získáváme epoxyestery, jež mají velký význam pro přípravu lakařských pryskyřic. Esterifikaci podléhají epoxidové i hydroxylové skupiny.¹⁰⁷

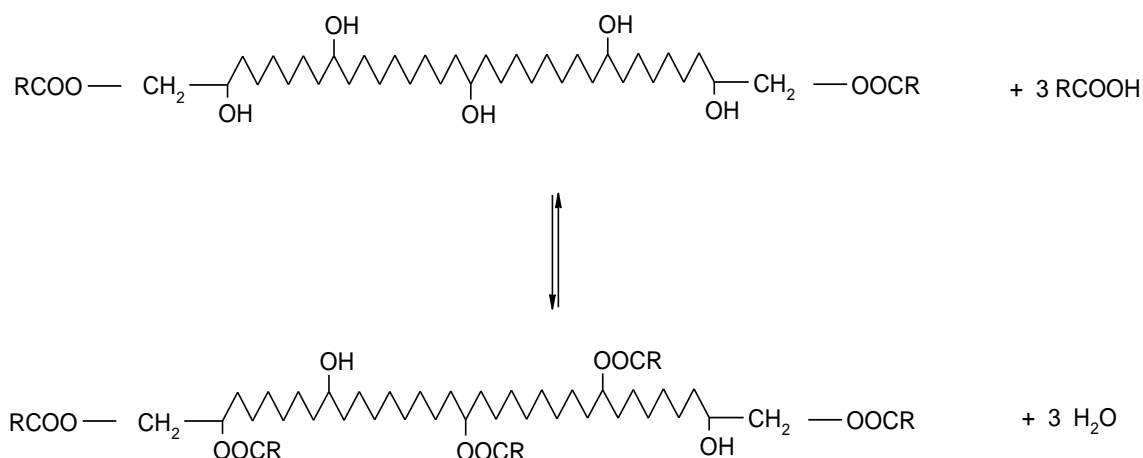
Nátěrové filmy na bázi epoxyesterů mají vynikající adhezi k podkladu, vláčnost a chemickou rezistenci. Pro své vynikající vlastnosti se používají k formulaci antikoročních základních nátěrových hmot. Pryskyřice se připravují esterifikací epoxidových pryskyřic nejčastěji bisfenolového typu s mastnými kyselinami vysychavých, polovysychavých i nevysychavých rostlinných olejů. Esterifikace epoxidových pryskyřic probíhá ve dvou

stupních. V prvním stupni, při teplotách 160 až 180°C, se karboxylové skupiny adují na epoxidové skupiny za vzniku nové hydroxylové skupiny.



Obr. 12: Esterifikace epoxidových skupin epoxidových pryskyřic

Ve druhém stupni se hydroxylové skupiny esterifikují při teplotě 200 až 280°C za současného odštěpování vody.



Obr. 13: Esterifikace hydroxylových skupin epoxidových pryskyřic

Při vyšších teplotách může docházet i k vnitřní etherifikaci epoxidové pryskyřice reakcí mezi hydroxylovými skupinami jedné molekuly a oxiránovým kruhem druhé molekuly pryskyřice. Podle požadovaných vlastností se používají epoxidové pryskyřice v poměrně širokém rozmezí molekulových hmotností 1000 – 4000. Epoxyesterové filmy zasychající na vzduchu zasychají lépe, nežli alkydové filmy s lepšími technologickými vlastnostmi. Sikativované roztoky epoxyesterů mají tendenci při skladování gelovat, proto se vyráběné nátěrové hmoty obvykle nesikativují, přičemž rychlost zasychání zůstává.¹⁰⁸

Pro přípravu pojiv vypalovaných za vysokých teplot se používají kyseliny nevysychavých olejů, např. palmového. Pro nátěry na vzduchu zasychající i vypalovací se používají nenasycené kyseliny vysychavých olejů, jako jsou lněný, sojový, talový, světlicový nebo dehydratovaný ricinový. Poněvadž esterifikace se vede tak, aby zůstalo kolem 50% volných hydroxylových skupin, dosáhne se tím jednak velmi nízkého čísla kyselosti, ale i dobré adheze k podkladu. Volné hydroxylové skupiny je možno zesítovat i s jinými pryskyřicemi, např. melaminformaldehydovými.¹⁰⁹

Speciální epoxyesterové pryskyřice se používají pro nátěrové hmoty ředitelné vodou. Takové pryskyřice mají zabudované karboxylové skupiny, které se pro dosažení žádoucí rozpustnosti ve vodě musí převést terciálním aminem nebo i alkalickým hydroxidem na soli. Nejvýznamnějšími aplikacemi těchto pojiv jsou nátěrové hmoty nanášené elektrochemicky a základní nátěry nanášené máčením.¹⁰⁷

7. Experimentální část disertační práce

7.1. Cíl práce

Cílem disertační práce je vývoj antikoročních pigmentů na bázi směsí oxidů s obsahem lamelárních částic. Pigment má být připraven postupem obvyklým pro syntézu core-shell feritu, jopostup syntézy nesmí být náročný a zároveň výsledný pigment nesmí být toxický pro životní prostředí. Kvůli značnému narušení struktury obal-jádro během mletí, je preferovaný popis pro výsledný pigment „směs oxidů s lamelárními částicemi“ nebo „pigment na bázi směsi oxidů s lamelárními částicemi“. Úkolem je kromě provedení základních laboratorních měření charakteristik pigmentu, jako olejové číslo, hustota, pH vodného výluhu, vodivost vodného výluhu, obsah vodorozpustných látek a stanovení korozních úbytků, rovněž charakterizovat pigment pomocí instrumentálních metod včetně určení složení pomocí fluorescenční rentgenové analýzy, proměření střední velikosti částic a distribuce velikosti částic pigmentu, pořízení informací o morfologii částic pomocí elektronového skenovacího mikroskopu. Hlavním bodem práce je potom formulace tří řad epoxy-esterových nátěrů při OKP 10%, 15% a 20%. Pozorování interakce pigmentu a pojiva pomocí mechanických vlastností nátěrových hmot a prověření zda pigment zvýší antikorozní vlastnosti tak, jak je předpokládáno. Výstupem je stanovení celkové antikorozní účinnosti pro připravené pigmenty v systémech pigment pojivo. Praktická část disertační práce je shrnuta do následujících bodů.

1. Syntetizovat pigmenty na bázi směsí oxidů s lamelárními částicemi. Syntetizovat referenční řadu izometrických feritů.
2. Studium fyzikálně-chemických vlastností pigmentů a formulace nátěrových hmot s těmito pigmenty při různém OKP.
3. Stanovení mechanických a antikoročních vlastností nátěrových hmot s obsahem připravených pigmentů (stanovení celkové antikorozní účinnosti v systémech pigment pojivo).
4. Posouzení vlivu složení pigmentu na jeho antikorozní účinnost a mechanické vlastnosti v daném nátěru.
5. Vzájemné porovnání mechanických, antikoročních a dalších vlastností pigmentů, dle tvaru částic a chemického složení pigmentu s ohledem na formulaci nátěrové hmoty a to při třech různých hodnotách OKP 10, 15, 20%.

Hodnoceny jsou zejména korozní změny zesíťovaných nátěrových filmů v čase během vystavení koroznímu prostředí, při různé objemové koncentraci antikorozičního pigmentu v těchto filmech. Testy jsou provedeny ve třech korozních prostředích a to v prostředí kontinuální kondenzace vlhkosti, cyklického korozního testu v prostředí chloridu sodného a cyklického korozního testu v prostředí oxidu siřičitého. Dále je antikoroziční účinnost směsí oxidů posuzována vzhledem k jednoduchým feritovým pigmentům bez přítomnosti lamelárních částic. Posouzení je provedeno také vzhledem ke srovnávacímu pigmentu, kterým je v našem případě oxid železnato-železitý, komerčně dodávaný Bayferrox 316.

Cílem je tedy připravit pigment, který se bude svými antikorozičními vlastnostmi blížit dříve používaným pigmentům na bázi těžkých kovů, a to především pigmentům na bázi olova a chromu a byl přitom netoxický.

Netoxicitu pigmenty splní díky voleným výchozím látkám Zn, ZnO, Fe₃O₄, CaCO₃, MgCO₃. Za pomoci těchto výchozích látek nebude vzniklý pigment toxický pro životní prostředí.

Jasný záměr je syntetizovat pigment, který umožní využití výhod jednotlivých obsažených oxidů pro dosažení co nejvyšší antikoroziční účinnosti. Samotný ZnO nebo Zn jsou osvědčené pigmenty pro nátěrové hmoty, proto jejich využití zde, jako lamelárních částic a základní složky tvořící 80% hmotnostních tohoto nového antikorozičního pigmentu, je voleno pro vylepšení antikorozičních vlastností feritů, jež se vyznačují jako pigmenty poskytující nátěru dlouhodobou antikoroziční účinnost. Během korozního testování bylo pozorně sledováno chování zesíťovaných nátěrů pod zatížením a pořízeny např. fotografie pomocí optického mikroskopu s velmi vysokým rozlišením. Rovněž byly provedeny četné mechanické zkoušky nátěrů.

7.2. Chemické látky použité v disertační práci

7.2.1. Charakteristika výchozích látek pro přípravu pigmentů

OXID ŽELEZNATO-ŽELEZITÝ - Bayferrox 316 (magnetit)

složení: Fe₃O₄

barva: černá až stříbrná

hustota: 4,7 g.cm⁻³

spotřeba oleje: 21 g/100 g pigmentu

ZINEK - Zinkpulver Z 2012

složení: Zn kovový

barva: černá až stříbrná

průměrná velikost částic: 27 μm

čistota: 99,995%

výrobce: Benda-Lutz, SRN

OXID ŽINEČNATÝ - Zelená pečeť (zinkit)

složení: oxid zinečnatý ZnO

barva: bílá

hustota: 5,62 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$

spotřeba oleje: 16 g/100 g pigmentu

BET – izoterma: 2,7972 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (měrný povrch)

Langmurinova izoterma 2,5954 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$

výrobce: Slovzink a.s., Košeca

UHLIČITAN HOŘEČNATÝ (magnesit)

složení: uhličitan hořečnatý MgCO_3

barva: bílá

hustota: 2,98

UHLIČITAN VÁPENATÝ (kalcit)

složení: uhličitan vápenatý CaCO_3

barva: bílá

7.2.2. Plniva nátěrových hmot

OXID TITANIČITÝ – Titanová běloba AV01

obsah TiO_2 : 98,5%

barva: bílá

barvitost: 100% (vzhledem ke standardu)

spotřeba oleje 26 g/100 g pigmentu

pH vodné suspenze: 6,6-8

výrobce: Precheza a.s, Přerov

7.2.3. Filmotvorné látky

EPOXYESTER (CHS EPOXY 101 X60)

charakteristika: 60%-ní roztok výšemolekulární epoxidové pryskyřice, esterifikované směsí
mastných kyselin dehydratovaného ricinového a sojového oleje

obsah netěkavých složek: 58-62%

viskozita (25°C) : 2,5-5 Pa.s

výrobce: Spolchemie a.s.

7.2.4. Pomocné chemické látky

XYLEN

výrobce: Lachema a.s. Neratovice

složení: směs o, m, p xylenů C₈H₁₀

hustota: 0,86 g.cm⁻³

použití: rozpouštědlo

CHLOROFORM

výrobce: Lachema a.s. Neratovice

hustota: 1,47 g.cm⁻³

použití: rozpouštědlo na očištění plechů

7.2.5. Srovnávací pigment

OXID ŽELEZNATO-ŽELEZITÝ - Bayferrox 316 (magnetit)

složení: Fe₃O₄

barva: černá až stříbrná

hustota: 4,7 g.cm⁻³

spotřeba oleje: 21 g/100 g pigmentu

7.3. Přístrojové vybavení

Předvážkové váhy KERN 440-47; Autopyknometr Micromeritics; Přenosný pH-metr WTW320, SRN; kalibrační pufrы: pH 4,01, pH 7,00, pH 10,01; při 25°C, Technical Buffer, Pufr TPL 10 Trance, WTW GmbH Weilheim; Konduktometr Handylab IF1, SCHOTT, SRN, kalibrační roztoky: 37 μS.cm⁻¹, 1413 μS.cm⁻¹ při 25°C; Laboratorní sušárna Memmert;

Laboratorní elektrická pec CLASIC, s regulačním softwarem CLARE 4.0; Laboratorní planetový mlýn Pulverisette 6, Fritsch GmbH, SRN; Laboratorní analytické digitální váhy EXPLORER PRO, 210g , 0,1 mg, Ohaus Corp., USA; Mikrometr Mitutoyo, UK; Mikroskop SEM Jeol, 5600 LV; MASTERSIZER 2000 analyzátor velikosti částic; X-ray fluorescenční analýza (Philips PW 1660); Disolver DISPERMAT, Doventa AG, Švýcarsko; Natahovací pravítko se štěrbinou 200 μm ; Magnetický tloušťkoměr MINITEST 1100, firma Elektro-Physik, Německo; Kyvadlový přístroj Braive instr, Belgie; Leskoměr BYK GARDNER micro TRI gloss, Německo; Kondenzační komora, Kovofiniš Ledec nad Sázavou, ČR; Kombinovaná kondenzační solná komora Salzprüfkammer S 400, Karl Weis AG Giessen, Německo; Korozní komora s SO_2 V 400, firma Liebisch, Německo; Scanner HP scanjet 5470c; Software Formulace N.H.; Řezací nůž pro stanovení přilnavosti; Erichsenův přístroj na stanovení odolnosti proti hloubení, firma Erichsen, Německo; přístroj na stanovení odolnosti proti úderu; přístroj na stanovení odolnosti proti ohybu; optický mikroskop Nikon Eclipse LV100.

7.4. Předpoklady pro syntézu směsí oxidů a izometrických pigmentů

Tato kapitola popisuje postup při syntéze pigmentů připravovaných v této disertační práci.

7.4.1. Příprava směsí oxidů s lamelárními částicemi Zn

Hlavní snahou práce je syntetizovat pigment na bázi směsi oxidů. Základem reakční směsi je jádro skládající se ze zinkové částice. Mezi jádry je při reakci žádoucí přítomnost menšího množství částic ZnO , aby nemohlo docházet k případnému spékání částic Zn při vypalování v peci. To je i vlastní důvod přidavku ZnO do reakční směsi. Nejsvrchnější částí lamelárního pigmentu je jeho obal, který se skládá z příslušného ferritu, podle typu volené reakční směsi. Tento ferit je vázaný na ZnO vzniklý částečnou oxidací jádra. Pro vznik takovéto struktury je při přípravě velmi důležitým krokem postupná a správná homogenizace jednotlivých výchozích látek. Jako předpokládaný nejlepší postup byl zvolen následující. Pro první stupeň homogenizace proběhlo mísení zinku a menšího množství oxidu zinečnatého při době trvání 15-20 minut v třecí misce. Ve druhém stupni homogenizace následoval vždy přídavek oxidu železa ve formě magnetitu. Doba trvání druhého stupně mísení byla též 15-20 minut a homogenizace byla prováděna tloučkem v třecí misce. Případný třetí stupeň

homogenizace, pokud byl vyžadován (jen u pigmentů obsahujících třetí kation), byl realizován přidavkem příslušného uhličitanu buď vápenatého, nebo hořečnatého a tření bylo prováděno opět tloučkem v třecí misce po dobu 15-20 minut. Takto připravená směs byla podstoupena výpalu v peci podle zvoleného teplotního režimu a úspěšnost výsledků výpalu byla vyhodnocena pomocí stanovení měrné hmotnosti připraveného pigmentu.

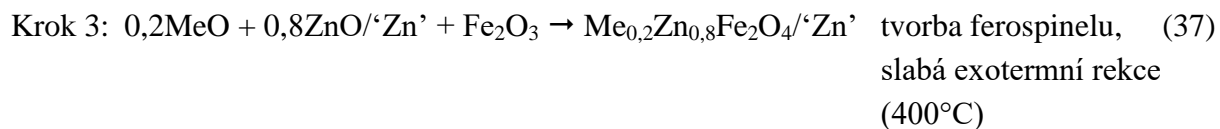
Po výpalu byl pigment vyjmut pomocí špachtle z vypalovacího kelímku, který se používá jako nádoba, do které se pigment vkládá na výpal do vypalovací pece. Jelikož při vypalování došlo k částečnému shluknutí či aglomeraci částic pigmentu vlivem vysokých teplot a dále oxidace při vypalování neprobíhala ve všech místech objemu pigmentu rovnoměrně, byl pigment před dalším použitím homogenizován v třecí misce po dobu 10 minut. Touto mechanickou operací byly též narušeny síly spojující jednotlivé částice pigmentu, který po dokončení tření v misce dostal opět práškovou formu.

Reakce, které dávají vznik pigmentům na bázi směsí oxidů, jsou ve zjednodušené formě uvedeny níže.

Vznik $\text{Me}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$, kde Me = Mg nebo Ca:



Krok 3: Oxidace zinku během vzniku pigmentů na bázi směsí oxidů



Souhrnná reakce:

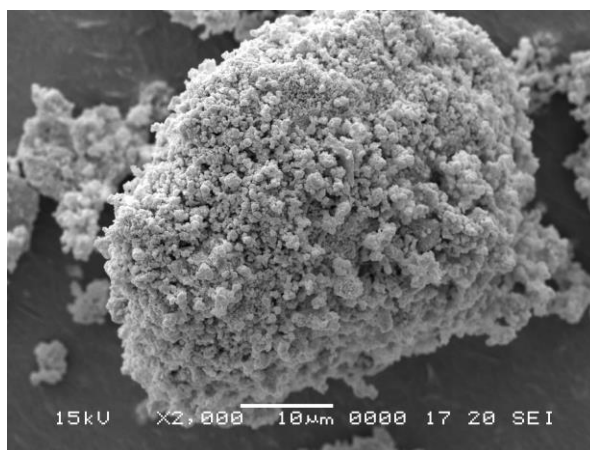


Při přípravě těchto pigmentů byl dodržen poměr mezi výchozími oxidy železa a příslušnými uhličitany. Tento poměr byl výpočtem stanoven na: poměr mezi Fe_3O_4 : CaCO_3 nebo MgCO_3 10/3:1.

Jako příklad, pro lepší představu o složení reakčních směsí, je uvedena následující tabulka č. 9 a snímek připraveného pigmentu z elektronového mikroskopu je na obrázku č. 14.

Tabulka 9: Molární a hmotnostní zlomky surovin udávající složení reakčních směsí pro syntézu pigmentů na bázi směsí oxidů s lamelárními částicemi

Pigment	Zn		ZnO		Fe ₃ O ₄		CaCO ₃		MgCO ₃	
	mol.%	hm.%	mol.%	hm.%	mol.%	hm.%	mol.%	hm.%	mol.%	hm.%
ZnFe ₂ O ₄ /Zn	87,3	79,4	8,7	7,9	3,9	12,7	0	0	0	0
Mg _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄ /Zn	87,79	78,3	7,05	7,8	3,97	12,5	0	0	1,19	1,4
Ca _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄ /Zn	87,79	78,1	7,05	7,8	3,97	12,5	1,19	1,6	0	0



Obr. 14: Snímek pigmentu bázi směsi oxidu s lamelárními částicemi o složení Mg_{0,2}Zn_{0,8}Fe₂O₄/Zn

Tabulka 10: Označení pigmentů na bázi směsí oxidů připravených ve 200g množství pro nátěrové hmoty

Pigment	Označení Pigmentu
Mg _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄ /Zn	1 (101, 151, 201)
Ca _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄ /Zn	2 (102, 152, 202)
ZnFe ₂ O ₄ /Zn	3 (103, 153, 203)

U jednotlivých pigmentů byly proměřeny hustoty.

Tabulka 11: Výdrž výpalu pro pigmenty na bázi směsí oxidů s lamelárními částicemi + vypalovací teploty a hustoty připravených pigmentů

Pigment	Vypalovací stupeň a výdrž		Teplota stupně a hustota pigmentu po vypalovacím stupni	
	$Mg_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4/Zn$	1/1	0,5 hod.	400°C
$Ca_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4/Zn$	1/1	0,5 hod.	400°C	5,721
$ZnFe_2O_4/Zn$	1/1	0,5 hod.	400°C	5,334

7.4.2. Příprava izometrických feritů

Tepelně stabilní struktura fero-spinelů vzniká při reakci v tuhé fázi za vysokých teplot. Nejprve je třeba připravit reakční směs tak, aby obsahovala vhodné molární poměry jednotlivých oxidů. Příklad takových molárních poměrů pro přípravu navážek základních typů fero-spinelů uvádí tabulka 13. Vlastní postup přípravy pak probíhá v několika krocích. V první fázi se směs homogenizuje, následuje kalcinace podle určitého teplotního režimu a celá operace se zakončí úpravou kalcinátu mletím, loužením a sušením. Jednotlivé kroky syntézy budou detailněji popsány v následujících odstavcích:

Homogenizace výchozích surovin:

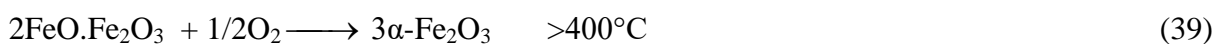
Cílem této operace je dokonalé promísení výchozích surovin, ale i mechanicko-chemická aktivace surovin, zvýšení kontaktu částic práškové reakční směsi a zvětšení stykové reakční plochy. Homogenizace může být prováděna za sucha nebo lépe za mokra.

Kalcinace reakční směsi

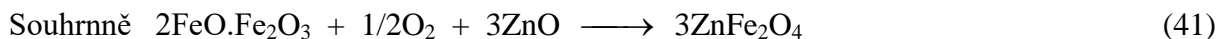
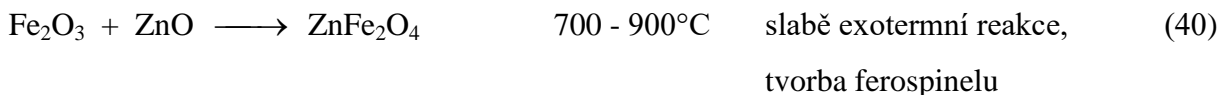
Připravené reakční směsi jsou kalcinovány v elektrické peci. Kalcinace směsi výchozích surovin se zpravidla provádí ve dvou stupních. Teploty kalcinace se liší v závislosti na množství a typu modifikujícího prvku, popř. charakteru výchozí suroviny.

Příklady probíhajících reakcí (39-49)

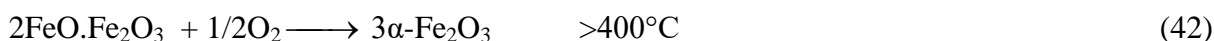
Vznik ZnFe_2O_4



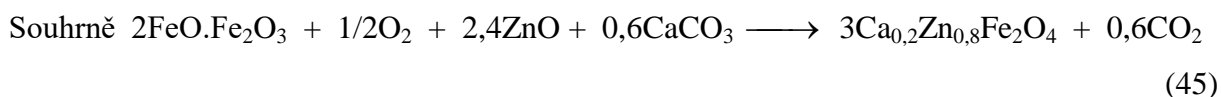
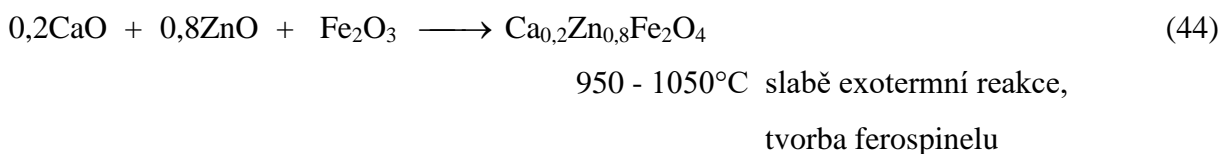
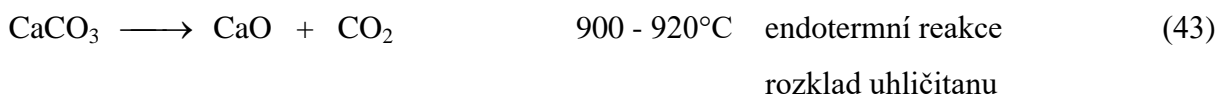
přeměna magnetitu na hematit



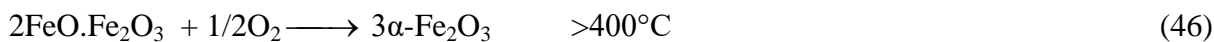
Vznik $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$



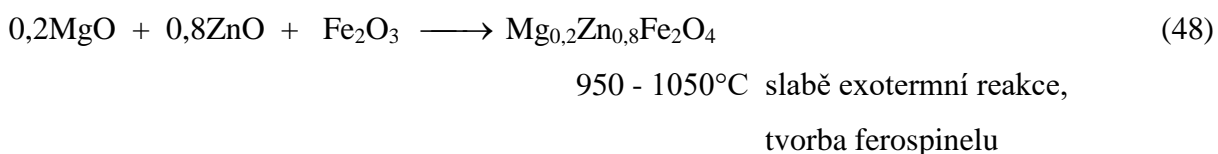
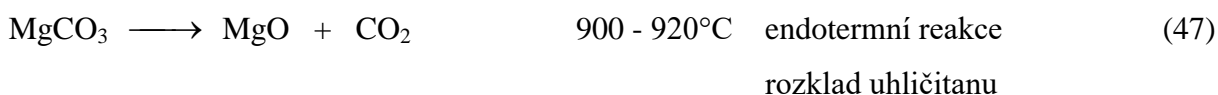
přeměna magnetitu na hematit

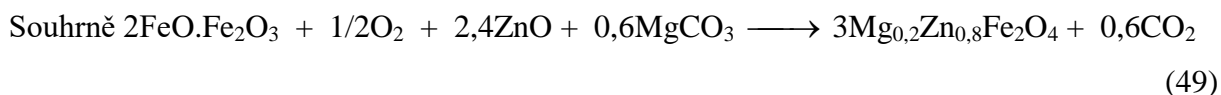


Vznik $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$



přeměna magnetitu na hematit





Úprava kalcinátů

Vypálené směsi obsahují většinou zbytkový podíl nezreagovaných výchozích látek, popřípadě rozpustné látky, které by zhoršovaly vlastnosti pigmentu. Proto se provádí několikanásobné loužení a promývání vodou. Velmi důležitá je také úprava pigmentových částic na vhodnou velikost a pigmenty se proto zpravidla za mokra melou. Pro kvalitní izometrický pigment je optimální velikost primárních částic v rozmezí 0,1 - 10 μm.

Tabulka 12: Označení izometrických pigmentů připravených v 200 g množství pro nátěrovou hmotu. V trojčíselné kombinaci popisující nátěr udává první dvojčíslí OKP antikoroziního pigmentu, zatímco poslední číslice specifikuje složení obsaženého pigmentu

Pigment	Označení Pigmentu
ZnFe ₂ O ₄	4 (104,154, 204)
Ca _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄	5 (105, 155, 205)
Mg _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄	6 (106,156, 206)

Tabulka 13: Molární a hmotnostní zlomky surovin udávající složení výchozích směsí pro přípravu izometrických pigmentů

Pigment	ZnO		Fe ₃ O ₄		CaCO ₃		MgCO ₃	
	mol.%	hm.%	mol.%	hm.%	mol.%	hm.%	mol.%	hm.%
ZnFe ₂ O ₄	60,0	34,5	40,0	65,5	0	0	0	0
Ca _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄	48,0	27,2	40,0	64,4	12,0	8,4	0	0
Mg _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄	48,1	27,6	40,0	65,3	0	0	11,9	7,1

Zinkferit byl vypálen při nižších teplotách, poněvadž byl připravován pouze z oxidu zinečnatého a černého oxidu železa (magnetitu). Další z této série pigmentů byly

připravovány z uhličitanů, pro jejichž účinný rozklad jsou zapotřebí teploty přesahující 1000°C.

První výpal zinkferitu se uskutečnil za následujících podmínek kalcinace, které jsou seřazeny v pořadí teplota kalcinace/ výdrž/ tepelný náběh/ doba chlazení při 900°C/ 60 min/ 10°C.min⁻¹/ 90 min.

Druhý výpal zinkferitu se uskutečnil za následujících podmínek kalcinace, které jsou opět seřazeny v pořadí teplota kalcinace/ výdrž/ tepelný náběh/ doba chlazení při 900°C/ 60 min/ 10°C. min⁻¹/ 2,5 hod.

Tabulka 14: První vypalovací cyklus a jeho výdrž pro izometrické pigmenty + teploty kalcinace a hustoty pigmentů připravených v tomto stupni

Pigment	Vypalovací stupeň a výdrž		Teplota 1. stupně a hustota pigmentu po 1. vypalovacím stupni	
4 ZnFe ₂ O ₄	1.	1 hod.	900°C	-
5 Ca _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄	1.	2 hod.	1050°C	-
6 Mg _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄	1.	2 hod.	1050°C	-

První výpal Ca_{0,2}Zn_{0,8}Fe₂O₄ a Mg_{0,2}Zn_{0,8}Fe₂O₄ se uskutečnil za následujících podmínek kalcinace, které jsou seřazeny v pořadí teplota kalcinace/ výdrž/ tepelný náběh/ doba chlazení při 1050°C/ 2 h/ 5°C.min⁻¹/ 2,5 h.

Druhý výpal Ca_{0,2}Zn_{0,8}Fe₂O₄ a Mg_{0,2}Zn_{0,8}Fe₂O₄ se uskutečnil za následujících podmínek kalcinace, které jsou seřazeny v pořadí teplota kalcinace/ výdrž/ tepelný náběh/ doba chlazení při 1180°C/ 2h/ 5°C.min⁻¹/ 2,5 h.

Tabulka 15: Druhý vypalovací cyklus a jeho výdrž pro izometrické pigmenty + teploty kalcinace a hustoty pigmentů připravených v tomto stupni

Pigment	Vypalovací stupeň a výdrž		Teplota 2. stupně a hustota pigmentu po 2. vypalovacím stupni	
4 ZnFe_2O_4	2.	1 hod.	900°C	5,057 [g.cm ⁻³]
5 $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	2.	2 hod.	1180°C	5,000 [g.cm ⁻³]
6 $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	2.	2 hod.	1180°C	5,075 [g.cm ⁻³]

7.4.3. Mletí pigmentů

Mletí pigmentů bylo prováděno, za účelem zajištění požadované velikosti částic pigmentů. Do třecí mlecí nádoby z materiálu zirkonsilikátu byla vložena třecí tělíska na bázi slinutého korundu, poté se vložil pigment a obsah mlecí nádoby byl zalit etanolem (etanolu bylo méně než polovina obsahu třecí nádoby a ideálně okolo 40-50% objemu mlecí nádoby tak, aby vznikla suspenze pigmentu a etanolu připomínající „kaši“. Pigmenty byly mlety po stanovenou dobu, a to jednu hodinu pro pigmenty na bázi jádrového zinku nebo 2 hodiny pro izometrické pigmenty. Všechny pigmenty byly mlety na planetárním mlýnu typu Fritsch Pulverisette 6 při nastavení čtyři sta otáček za minutu. Po mletí byla směs filtrována na Büchnerově nálevce při vyvolaném podtlaku a promývána. Promýváním byly odstraněny soli přítomné v pigmentu, které by jinak snižovaly jeho antikorozi účinnost. Každý pigment prošel třemi stupni promývání, prvnímu stupni promývání odpovídalo promytí etanolem, druhému stupni promytí dvěma až třemi litry destilované vody o teplotě cca 60°C a nakonec třetímu stupni odpovídalo opětovné promytí etanolem za účelem zbavení pigmentu vodné vlhkosti. Sušení bylo prováděno při teplotě 120°C v laboratorní sušárně Memmert. Po důkladném osušení byly drobné hrudky pigmentu rozmělněny v třecí misce a pigment byl uskladněn do skleněné skladovací nádoby až do doby měření olejového čísla, pH a vodivosti vodného výluhu pigmentu.

7.5. Specifikace připravených pigmentů na základě fyzikálně chemických veličin

7.5.1. Stanovení měrné hmotnosti pigmentu

Ke stanovení dle EN ISO 787-10 bylo použito pyknometru Micrometrics AutoPyknometr 1320. Plynový pyknometr měří objem vzorku na základě měření objemu plynu (helia) vytěsněného měřeným vzorkem. Na základě tohoto měření autopyknometr vypočte měrnou hmotnost s přesností 0,001 g/cm za pomoci zadané navážené hmotnosti materiálu. Měření bylo opakováno až do ustálení stanovované hodnoty (6-8 krát).

7.5.2. Stanovení olejového čísla pigmentu

Toto stanovení definuje EN ISO 787-5 a je prováděno jako standardizované. Olejové číslo nám dává informaci jaké hmotnostní množství lněného oleje v gramech je zapotřebí, aby ze 100 g pigmentu vznikla pasta definovaných vlastností. Lněný olej, který se vyznačuje tím, že neobsahuje žádná rozpouštědla, se též používá z důvodu vhodné viskozity. Ke stanovení byla použita malá třecí miska s glazovaným povrchem a odpovídající tlouček s hrubým neglazovaným povrchem.

Samotné stanovení probíhalo tak, že z byrety byl po kapkách přidáván lněný olej do třecí misky, ve které se nacházel stanovovaný pigment o navážce 0,8 – 1,5g hmotnosti vzorku. Kruhovými pohyby tloučku v třecí misce byl pigment smáčen lněným olejem a nabalován na tlouček až do doby nabalení veškerého pigmentu na tlouček. V této chvíli byla odečtena spotřeba lněného oleje. Získaná data byla hmotnost navážky pigmentu a ztitrovaný objem. Měření každého pigmentu bylo provedeno třikrát, přičemž výsledná hodnota byla vzata jako průměr tří měření olejového čísla dle vzorce 50 níže.

$$o. \text{ č.} = \frac{100 \cdot \text{spotřeba oleje [ml]} \cdot 0,93}{\text{navážka [g]}} \quad (50)$$

o.č. – [g/100 g pigmentu]

7.5.3. Stanovení kritické objemové koncentrace pigmentu (KOKP)

Pro stanovení kritické objemové koncentrace bylo vycházeno z dat získaných předešlým měřením. Výpočet vychází ze vztahu 51 dosazením měrné hmotnosti a olejového čísla.

$$KOKP = \frac{\frac{10000}{\rho}}{\left(\frac{100}{\rho} + \frac{o.č.}{0,93}\right)} \quad (51)$$

Legenda: o.č. – [g/100 g pigmentu]

ρ – měrná hmotnost pigmentu [g/cm³]

0,93 – hustota lněného oleje [g/cm³]

7.5.4. Sledování hodnoty pH vodných výluhů pigmentů a nátěrových filmů

Jedná se o standardizované stanovení prováděné podle ČSN EN ISO 787 – 9. Při postupu stanovení byla připravena 10% suspenze pigmentu nebo zesíťené nátěrové hmoty v destilované vodě. Suspenze byla po přípravě protřepána a to 24 hodin před prvním měřením. Měření bylo prováděno na pH metru WTW pH 320, který byl kalibrován na kalibrační řadu roztoků (pufrů) před každým měřením. Další hodnoty pH byly měřeny v průběžně po dobu jednoho měsíce.

7.5.5. Stanovení vodivosti vodných výluhů pigmentů a nátěrových filmů

Stanovení vodivosti vodných výluhů dle EN ISO 787-14 bylo prováděno konduktometrickým měřením vodivosti v 10% - ní suspenzi pigmentu nebo zesíťeného nátěrového filmu v destilované (deionizované) vodě s minimálním obsahem iontů a vodivostí dosahující maximální hodnoty 3 μ S. Měření bylo prováděno pomocí konduktometru Handylab LF1 po dobu jednoho měsíce.

7.5.6. Stanovení obsahu vodorozpustných látek

Stanovení se provádí dle ČSN EN ISO 787 – 3, buď za horka, nebo za studena. V této disertační práci bylo provedeno pouze stanovení vodorozpustných látek za horka. Vlivem vyšší teploty, resp. přivedením suspenze pigmentu k bodu varu vody, dojde ke znatelnějšímu přechodu látek rozpustných ve vodě z pigmentu směrem ke vzniklému výluhu. Podstatou je potom gravimetrické stanovení obsahu těchto vodorozpustných látek. Postupem stanovení bylo navážení cca 10g pigmentu a jeho smočení ve 200 ml destilované vody. Tato suspenze byla přivedena k varu, kde byla ponechána po dobu cca 5 – ti minut. Poté byla suspenze rychle ochlazená, přefiltrována do 250 ml odměrné banky, doplněna destilovanou vodou po rysku. Z filtrátu bylo odebráno 100 ml, které byly odpařeny na předem zvažovaných a vyžíhaných odpařovacích miskách při 140°C po dobu 4 hodin. Po 20 minutách po ochlazení v exsikátoru byly misky zvaženy na analytických vahách.

Obsah látek rozpustných ve vodě se vypočítá z rovnice 52:

$$X = \frac{2,5 \cdot m}{m_0} \cdot 100 \quad (52)$$

X – obsah vodorozpustných látek [%]

2,5 – konstanta ředění

m – hmotnost sušiny [g]

m₀ – hmotnost navážky pigmentu [g]

7.5.7. Strukturní složení připravených pigmentů

Rentgenová difrakční analýza

Měření rentgenových difrakčních spekter bylo provedeno na difraktometru. Difrakce neboli společný rozptyl rentgenových paprsků na pravidelné mřížce krystalických látek se používá k identifikaci sloučenin na základě porovnání difrakčního diagramu s tabelovanými hodnotami mezioviných krystalových vzdáleností. Pokud je při měření splněna Braggova podmínka pro difrakci rentgenového záření, dojde ke zvýšení intenzity difraktovaného paprsku, což počítačový detektor zaznamená a převede do grafické podoby.

Měřeními byly získány závislosti intenzity difraktovaného paprsku na úhlu 2Φ. Pomocí krystalografické databáze byly jednotlivým píkům přiřazeny příslušné krystalické struktury. Touto metodou byla ověřena kvalita připravených pigmentů.

Rentgenová fluorescenční analýza

Rentgenová fluorescenční analýza je metoda nedestruktivního zjišťování složení látek, která je založena na měření charakteristického rentgenového záření vybuzeného ozařováním zkoumaného vzorku. Měřený vzorek ozařujeme buď X – zářením nebo zářením gama. Interakcí tohoto fotonového záření s atomy zkoumaného vzorku dochází k fotoefektu většinou na slupce K, načež při přeskočení elektronů z vyšší slupky (L, M, N) na uvolněné místo dochází k emisi charakteristického X – záření, jehož energie je jednoznačně určena protonovým číslem Z atomu. Spektrometrickou analýzou energie (vlnové délky) takto vzniklého fluorescenčního záření lze zjistit, které prvky jsou přítomné ve zkoumaném vzorku a podle intenzity jednotlivých píků fluorescenčního záření lze stanovit koncentraci těchto prvků ve vzorku.

7.5.8. Stanovení morfologie pigmentů

Povrch a tvar částic připravených pigmentů byl zkoumán elektronovým mikroskopem. Principem rastrovací elektronové mikroskopie je, že na každé místo vzorku je zaměřen úzký paprsek elektronů, který prochází povrch vzorku po řádcích. Interakcí dopadajících elektronů se vzorkem vznikají různě detekovatelné složky. Jak paprsek putuje po vzorku, mění se podle charakteru povrchu úroveň signálu v detektoru. Z těchto signálů je pak sestavován výsledný obraz.

7.5.9. Příprava nátěrových hmot s testovanými antikorozními pigmenty

7.5.9.1. Složení dispergační směsi

Pro přípravu nátěrových hmot s testovanými pigmenty bylo použito pojivo na bázi epoxyesterové pryskyřice. Jak připravené pigmenty, tak i srovnávací pigment byly testovány při OKP = 10, 15 a 20 %. Aby zesítené nátěrové filmy obsahovaly konstantní množství pevných částic, byla pomocí TiO_2 upravena celková pigmentace na poměr $Q = 100 \cdot \text{OKP} / \text{KOKP}$ na konstantní hodnotu $Q = 65\%$. Pro formulaci epoxyesterové nátěrové hmoty, byl použit výpočetní program FORMUL. Příklad navržené receptury se nachází v tabulce níže, viz tabulka 16.

Tabulka 16: Složení receptury pro $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$ 15% OKP

Složka	Funkce	Obsah [hm%]
CHS EPOXY 101X60	Pojivo	45,36
$\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$	Pigment	28,56
TiO_2 AV01	Plnivo	26,08

7.5.9.2. Dispergace

Při samotné přípravě nátěrové hmoty je důležitým faktorem správná dispergace částic pigmentu mezi pojivo. K tomuto účelu mohou sloužit zařízení zvané dissolvery. V této disertační práci bylo použito zařízení Dissolver Dispermat. Dispergace systému epoxyesterové pryskyřice spolu s pigmenty byla prováděna při 2500-3000 otáčkách za min po dobu 30 min. Do dissolveru bylo nejprve dávkováno samotné pojivo, poté malý přírůstek xylenu pro snížení viskozity systému kvůli lepší dispergaci a nakonec byl dávkován

homogenizovaný pigment spolu s TiO_2 . Prášková směs pigmentu a TiO_2 byla přidávána postupně po částech, aby se předchozí přídavek stačil vždy řádně rozdispergovat. Každé nátěrové hmoty bylo připraveno celkem 200g, ty byly po té uskladněny v řádně označených a utěsněných nádobách. Takto připravené nátěrové hmoty byly ponechány několik dní a poté byly aplikovány na předem připravené ocelové plechy.

7.6. Příprava zkušebních vzorků ke korozním a mechanickým zkouškám

7.6.1. Úprava zkušebních panelů a nanášení nátěru na vzorky pro korozní a mechanické zkoušky

Z důvodu zajištění dobré přilnavosti vrstvy nátěrové hmoty k povrchu je důležitou složkou přípravy povrchu k natírání jeho očištění od mastnoty, solí či případných mechanických nečistot. Použité panely určené pro testování účinnosti nátěrových hmot proto byly před vlastním nanesením filmu ponořeny na cca 5-10 min do roztoku chloroformu, kde došlo k jejich odmaštění. Hned po oschnutí byla nanesena první vrstva testované nátěrové hmoty. Byly použity dva druhy ocelových panelů v závislosti, zda bude panel použit pro zkoušky korozní nebo mechanické. Nátěry zkušebních vzorků pro korozní zkoušky byly aplikovány na panely o rozměrech 102x 152x 0,8 mm. Nátěry zkušebních vzorků pro mechanické zkoušky byly nanášeny na panely o rozměrech 76x 152x 0,8 mm.

Před samotným nanášením byla připravená nátěrová hmota pečlivě rozmíchána. K nanášení jednotlivých vrstev testovaných nátěrových hmot bylo použito krabicové nanášecí pravítko. Volba velikosti štěrbiny pravítka, čili parametru rozhodujícího pro tloušťku výsledného nátěrového filmu, byla volena pro první vrstvu nátěru na 250 μm . Očekávaná tloušťka filmu po zaschnutí prvního nátěru byla okolo 50-80 μm , proto byla po zaschnutí filmu při laboratorní teplotě aplikována i druhá vrstva nátěrového filmu. Volba velikosti štěrbiny pravítka už byla pro druhou vrstvu pro každou nátěrovou hmotu jiná v závislosti na zjištěné tloušťce filmu po prvním nátěru. Konečná tloušťka suchého nátěru DFT (dry film thickness) by se měla pohybovat okolo 100 μm .

Po nanesení každé vrstvy byl natřený ocelový plech ponechán k důkladnému zaschnutí vrstev nátěrového filmu při laboratorní teplotě. Hrany plechu byly oblepeny lepicí páskou, čímž bylo zabráněno nežádoucímu prokorodování zkušebních filmů při expozici agresivnímu prostředí solné komory, kondenzační komory a komory s korozním působením plynů oxidu

siřičitého. U vzorků určených pro korozní zkoušky byly na lícové straně zhotoveny svislé rovinné řezy (cca 8 cm) až na kovový podklad pomocí řezného nástroje tak, aby řez byl uprostřed nátěrového filmu.

Pro každou nátěrovou hmotu vyrobenou z testovaných pigmentů bylo natřeno 6 zkušebních plechů. 4 vzorky byly určeny pro korozní zkoušky v kondenzační komoře, solné komoře, SO₂ komoře a pro první elektrochemické testy. Další dva vzorky byly určeny pro mechanické zkoušky.

Pro mechanickou zkoušku měření tvrdosti nátěru a zkoušku měření lesku bylo nutné připravit vzorky nanesené na skle o rozměrech 100 x 200 x 5 mm. Skleněné podložky byly před zhotovením vlastního nátěru důkladně očištěny a omyty. Mastnota byla stejně jako u ocelových plechů odstraněna chloroformem. Nátěrový film byl zhotoven šestihranným nanášecím pravitkem se štěrbinou 200 μm. Každá nanesená vrstva nátěrového filmu byla kondicionována na vzduchu při teplotě 21°C po dobu 4 týdnů.

7.6.2. Měření tloušťky nátěrového filmu

Jedná se o normované stanovení podle normy ČSN 67 3061. Na skleněném podkladu bylo měření provedeno tříbodovým indikátorem. Bylo potřeba odhalit skleněný podklad od naneseného nátěrového filmu na třech malých místech a následně byl měřen rozdíl výšky skleněného podkladu a naneseného nátěrového filmu.

Na kovovém podkladu byla tloušťka nátěrů měřena magnetickým tloušťkoměrem Elcometer dle ISO 2808. Tloušťka nátěrů na ocelových tabulkách byla měřena na min. dvaceti různých místech zkušebního nátěru. Tloušťka nátěrů na skleněných podkladech byla měřena třikrát. Jako konečná hodnota měření byl brán aritmetický průměr všech měření na vzorku.

Tloušťka nátěru je významný parametr, který má vliv jak na výsledky zkoušek mechanických, tak i korozních.

7.7. Charakterizace vlastností připravených nátěrových filmů - zkoušky mechanické odolnosti

Jedná se jak o destruktivní, tak nedestruktivní metody stanovení mechanických vlastností připravených nátěrových filmů. Pro tuto disertační práci bylo vyhodnocení provedeno pomocí několika základních metod. Běžně se provádí zejména u těch filmů, jež budou v praxi vystaveny mechanickému namáhání.

7.7.1. Měření tvrdosti nátěru kyvadlovým přístrojem

Další z normovaných stanovení, tentokrát podle ČSN 67 3076. U této mechanické zkoušky se sleduje závislost tvrdosti vrstvy nátěru na čase. Měření se provádí pomocí kyvadlového přístroje firmy Elcometer za stálé teploty a relativní vlhkosti vzduchu. Tvrdost se určuje podle počtu kyvů kyvadla, které je pomocí dvou ocelových kuliček umístěné na povrchu sledovaného vzorku. Čím vyšší má nátěr tvrdost, tím více kyvů kyvadlo udělá. Počet kyvů zaznamenával automatický optický systém detekce. Měření pro každý vzorek bylo provedeno minimálně tři-krát na třech různých místech pro získání lepšího přehledu o tvrdosti celého povrchu vzorku. Před vlastním měřením byl přístroj ponechán 5 minut se temperovat. Poté byl proměřen standard, kterým byla skleněná destička požadovaných vlastností. Hodnota naměřená na standardu byla pojata jako 100%-ní tvrdost, ke které potom byly vztaheny hodnoty naměřené pro všechny další vzorky. Výsledná hodnota byla tedy relativní tvrdost uvedená v procentech.

7.7.2. Stanovení odolnosti nátěrového filmu při deformaci úderem

Cílem normovaného stanovení dle ČSN ISO 6272 je určení výšky volného pádu závaží, ze které dojde při nárazu na ocelový plech s nátěrem k porušení vrstvy nátěru. Hmotnost závaží je 1 kg a plech s měřeným vzorkem musí být pevně upevněn na podstavci měřicího přístroje. Měření bylo provedeno jak z lícové tak rubové strany a bylo postupováno od nejnižších výšek k výškám vyšším. Zkouškou se zjišťují mechanické vlastnosti nátěrů za současného hodnocení přilnavosti při deformaci podkladového materiálu.

7.7.3. Stanovení odolnosti nátěrového filmu při ohybu

Jedná se o stanovení, jež prověřuje odolnost nátěrového filmu při ohybu a jeho schopnost odolávat deformaci, netvořit trhliny a neodlupovat se. Zkouška se provádí na kovovém podkladě, který sám snese ohyb bez narušení. Odolnost při ohybu se většinou vyžaduje u nátěrů, které jsou ještě po své aplikaci na předmět vystaveny mechanickému namáhání. Tato normovaná zkouška dle ČSN ISO 18, 19 je jednou ze série tří norem, které specifikují empirické zkušební postupy pro stanovení odolnosti nátěrových hmot, laků a podobných výrobků vůči vzniku trhlin nebo vůči odloupení od podkladu, za různých podmínek deformace. Zkouška se může provádět buď metodou vyhovuje/nehovuje, kdy se nátěr zkouší na jednom trnu předepsaného průměru. Druhou metodou je opakování zkoušky s

trny stále menšího průměru, až se dojde k prvnímu průměru trnu, při jehož použití nátěr praská nebo se uvolňuje od podkladu (postup při stanovení průměru prvního trnu, na kterém došlo k poškození nátěru). V tomto případě byl použit druhý z postupů. Možné předepsané velikosti trnů jsou 2, 4, 6 a 8 mm.

7.7.4. Stanovení odolnosti nátěrového filmu hloubením v Erichsonově přístroji

Jedná se o normované stanovení dle ČSN 67 3081, ČSN ISO EN 1520. Zkouškou se stanoví odolnost nátěrů vůči prasknutí nebo odloupenutí od kovového podkladu, při vystavení odstupňované deformaci hloubením. Principem přístroje je ocelová koule průměru 20 mm, která se plynule vtlačuje do podkladového plechu s nátěrem. Nastává deformace-protahování. Při hloubení se plech a film neprotahuje plynule rovnoměrně, deformace je nejvyšší po okrajích vytlačené deformované polokoule. Zjišťuje se hloubka vtlačení koule do podkladového plechu s nátěrem v okamžiku prvního porušení soudržnosti a to viditelně pouhým zrakem a lupou. Porušením soudržnosti je například první prasklina nebo odloupenutí nátěru od podkladu. Výsledek zkoušky uvádí prohloubení v milimetrech, při kterém dojde k porušení nátěru.

7.7.5. Stanovení přilnavosti nátěrového filmu mřížkovou metodou

Jedná se o normované stanovení dle ČSN ISO 2409 a výsledek dává náhled na velikost sil, kterými je nátěr připevněný k povrchu natřeného podkladu. Zkouška přilnavosti se provádí za konstantních podmínek: 23°C a relativní vlhkosti 50% speciálním řezacím nožem, který vyřízne v nátěru rýhy, nejdříve v jednom směru na ploše nátěru a potom i v druhém směru kolmém na směr první. Počet řezů v jednom směru je 8. Tloušťka nátěrů byla cca 60-70 μm a nátěry dosahovaly vysoké tvrdosti, proto byl použit nůž se vzdáleností jednotlivých čepelí 2 mm. Stejně jako při prvním řezu se postupovalo i při řezu druhém v kolmém směru na první řez. Tak se vytvořily malé čtverce nátěru, které měly definovanou plochu. Měkkým štětcem se několikrát lehce přejelo podél středu řezu. Díky použití tvrdých podkladů byla dodatečně na mřížce nalepena a odlepena lepicí páska. Po té byla vyhodnocena míra poškození mřížky dle stupnice z tabulky 17. Zkouška byla provedena na třech různých místech.

Tabulka 17: Klasifikace zkušebních výsledků dle ČSN ISO 2409

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

7.7.6. Lesk nátěrových filmů

Měření lesku byly podrobeny všechny nátěrové filmy 21. den po aplikaci na skleněný povrch. Lesk byl měřen pod úhly 20°, 60° a 85°. Z hodnot lesku lze usuzovat na hladkost povrchu nátěrového filmu. Nátěrové filmy s vysokými hodnotami lesku mají hladší povrch, než nátěrové filmy s nižšími hodnotami lesku.

7.8. Zrychlené korozní zkoušky nátěrových hmot

7.8.1. Korozní zkouška s kondenzací vodní páry

Při této zkoušce dle ČSN 03 8131 (nebo i EN ISO 6270) dochází k urychlení korozních dějů vlivem působení zvýšené teploty (38±1°C) a kondenzované vlhkosti. Zkušební vzorky byly exponovány koroznímu prostředí po dobu 2100 hodin. Po té bylo provedeno hodnocení a spočítána celková antikoroziční účinnost.

7.8.2. Korozní cyklická zkouška nátěrů

Cyklická zkouška dle EN ISO 9228 probíhá v komorovém zařízení německé firmy Liebisch s horním plněním a objemem korozní komory 400 dm³. Jedná se o kombinaci testu kondenzační a solné komory v závislosti na zvoleném programu.

Jeden cyklus se sestává z rozprašování 5%-ního roztoku NaCl, působení vlhkosti vzniklé kondenzací vody a následného osušování vzorků. Jednotlivé cykly na sebe navazovaly. Příklad režimu jednoho cyklu je uveden na řádcích níže.

Zkušební vzorky s testovanými nátěry byly vystaveny zvýšenému koroznímu prostředí po dobu 2100 hodin. Byl použit režim 24hodinových cyklů, kde solení probíhalo po dobu 12 hodin při teplotě =35 °C, doba kondenzace při teplotě 40°C trvala 6 hodin a osychání vzorků při teplotě 23°C probíhalo 6 hodin .

7.8.3. Korozní zkouška v atmosféře s obsahem SO₂ a kondenzací vodní páry

Je to jedna z řady normovaných zkoušek (EN ISO 6988). Touto metodou dochází k urychlení korozních dějů ve speciálních hermeticky uzavřených komorách za působení kondenzující vlhkosti a SO₂. Parametry režimu v SO₂ komoře jsou následující. Přísun 1 dm³ SO₂/ 8 hodin; (objem komory = 100 dm³) při teplotě 35°C po dobu 8 hodin. Po té následuje ventilace komory a osychání vzorku po dobu 16 hodin při teplotě 23°C. Doba expozice nátěrů koroznímu prostředí byla 2100 hodin.

7.8.4. Stanovení hmotnostních korozních úbytků způsobených korozi ve vodných výluzích pigmentů

Toto stanovení je normováno dle ČSN 03 8102. Bylo postupováno dle normovaného postupu. Pro sledování korozního úbytku byly použity malé ocelové plíšky, jež byly předem zváženy na analytických vahách. Bylo využito měření změny hmotnosti plíšku jako nejsnazší dostupné a přesné techniky stanovení. Též byla změřena jejich šířka a délka, jako rozměry, které udávají největší plochu, na které bude možno korozní úbytek dobře sledovat. Plechy byly suché, předem odmaštěné v chloroformu. Princip spočívá v ponoření těchto malých ocelových plechů do 10%-ních suspenzí sledovaných pigmentů v redestilované vodě a sledování veličin jako pH, vodivost suspenze či gravimetrický úbytek plíšku. Proto byla po celou dobu trvání zkoušky sledována hodnota pH a vodivosti v týdenních intervalech. Po 28-osmi dnech bylo měření ukončeno, plíšky vyjmuty, korozní zplodiny na povrchu plíšků byly odstraněny pomocí mořící lázně, (složení lázně: 11g 20% HCl a 5 g urotropinu). Poté byl

plíšek ponořen do chloroformu. Osušený plíšek byl zvážen na analytických vahách. Z naměřených diferencí hmotnosti byly spočteny korozní úbytky podle rovnice 53.

$$P_m = 10^4 \cdot \frac{(m-m_1)}{2S} \quad (53)$$

P_m – korozní hmotnostní úbytek na jednotku plochy [g/m^2]

m – hmotnost čistého plechu [g]

m_1 – hmotnost zkorodovaného plechu [g]

S – plocha plechu [cm^2]

Hodnotu korozních hmotnostních úbytků pro jednotlivé pigmenty lze vyjádřit také v procentech hmotnostních úbytků plíšků vztažených k hmotnostnímu úbytku plíšku v čisté redestilované vodě (slepý pokus), které jsou považovány za 100%. Výpočet je veden podle vztahu 54.

$$X_H = 100 \cdot \frac{K_m}{K_{m(H_2O)}} \quad (54)$$

X_H - korozní hmotnostní úbytek kovu v suspenzi [%]

$K_{m(H_2O)}$ – hmotnostní úbytek v redestilované vodě [g/m]

K_m – hmotnostní úbytek v suspenzi daného nátěru

7.9. Metody hodnocení vzhledu nátěrového filmu a stupně koroze po expozici zrychleným korozním zkouškám

Po ukončení zrychlených korozních zkoušek bylo provedeno vyhodnocení míry opotřebení nátěrů vlivem působení tohoto korozního prostředí na vzorky. Vyhodnocení stavu se skládalo jak z posouzení stavu nátěrového filmu před odstraněním nátěru, tak posouzení stavu kovového podkladu po odstranění nátěru. Postup byl veden dle norem ASTM a vyhodnocovaly se tři hlavní indikátory míry degradace vzorku. Konkrétně stupeň tvorby puchýřů, hodnocení koroze v řezu a hodnocení koroze v ploše kovového podkladu.

7.9.1. Metoda pro vyhodnocení stupně tvorby puchýřů dle ASTM D 714 – 87

Jedná se o normu řadící velikost a četnost puchýřů na ploše vzorku se subjektivním vyhodnocením. Metodou byly vzorky vyhodnocovány v postupných časových intervalech během korozních zkoušek a též ihned po ukončení expozice zrychlenému koroznímu prostředí. Během vyhodnocení byly vzorky porovnány s fotografiemi vzorových příkladů, které jsou součástí norem ASTM D 1654-92.

Vzorové příklady puchýřů jsou rozděleny do čtyř skupin, seřazených podle velikosti od největších po nejmenší, označenými čísly 2,4,6 a 8. K tomuto číslu označujícímu velikost puchýřů je přiřazena informace i o jejich hustotě. Písmenem D (dense) je označena největší hustota, následuje MD (medium dense), poté je M (medium) a nejmenší hustotu označuje písmeno F (few).

K takto označenému stupni vzniku puchýřů je přiřazeno hodnotící číslo uvedené v tabulce 18, které bylo dosazeno do vztahu pro výpočet celkové antikorozi účinnosti.

7.9.2. Metoda pro hodnocení koroze řezu dle ASTM D 1654-92

Jedná se o normu stanovující míru a rozsah koroze podél řezu v povrchu nátěru. Určuje se rozsah podkorodování podél řezu na kovovém podkladu po odstranění nátěru. Odstranění bylo provedeno po vyjmutí z komor a vyhodnocení degradace povrchu nátěru. Provádí se ponořením do roztoku NaOH na minimálně 24 hodin. V případě odolnějších nátěrů, které mají po 24 hodinách stále vysokou přilnavost, se pokračuje dalších 24 hodin a strhávání nátěru se provádí za pomoci škrabky s noži. V našem případě nešly některé nátěry zcela sejmout ani po měsíci ponoru v lázních NaOH a koncentrovaného organického rozpouštědla. Kovové panely zbavené ochranného nátěrového filmu byly nakonec opatřeny vrstvou transparentního laku.

Význam tohoto hodnocení spočívá v posouzení schopnosti aktivních složek nátěrového filmu bránit šíření koroze pod nátěrem od místa jeho mechanického poškození. Výsledkem hodnocení je šířka poškození (od středu řezu do stran) vzniklá korozi udávaná v milimetrech. K této šířce je potom přiřazeno hodnotící číslo uvedené v tabulce 18, které bylo dosazeno do vztahu pro výpočet celkové antikorozi účinnosti.

7.9.3. Metoda pro hodnocení stupně koroze v ploše kovového podkladu

Byla použita norma ASTM pro vyhodnocení míry koroze v ploše kovového podkladu. Ta byla subjektivně vyhodnocena formou porovnání zkorodované plochy se stupnicí ASTM

D 610-85. Stupnice obsahuje plochy se vzorovou ukázkou stupně procentuálního poškození povrchu. Vyhodnocení bylo provedeno subjektivně na kovovém podkladu po mechanickém sejmutí nátěrového filmu. Výsledky byly zapsány do příslušných tabulek 36-38 a použity pro výpočet celkové antikoroziční účinnosti. Hodnocení stupně koroze podkladu dle norem ASTM je uvedeno v tabulce 18.

7.9.4. Celkové hodnocení korozních zkoušek

Bylo postupováno dle celkového hodnotícího systému norem ASTM viz Tabulka 18. Výsledky byly přehledně zpracovány do tabulek č. 36-38 se zahrnutím sloupce pro výpočet celkové antikoroziční účinnosti dle vztahu 55:

Tabulka 18: Celkový hodnotící systém na základě norem ASTM

Stupeň puchýřkování	Koroze v řezu [mm]	Stupeň podkorodování [%]	Hodnotící stupnice
-	0	0,01	100
-	-	1	95
-	0-0,5	0,3	90
-	-	-	85
-	0,5-1	1	80
8F	-	-	75
8M	1-2	3	70
8MD	-	-	65
8D	2-3	10	60
6F	-	-	55
6M	3-5	-	50
6MD	-	-	45
6D	5-7	16	40
4F	-	-	35
4M	7-10	-	30
4MD	-	-	25
4D	10-13	33	20
2F	-	-	15
2M	13-16	-	10
2MD	-	-	5
2D	>16	50	0

$$\text{celková antikoroziční účinnost} = \frac{A+B+C}{3} \quad (55)$$

A – stupeň vzniku puchýřů v ploše

B – koroze v řezu

C – koroze kovového podkladu

8. Výsledky a vyhodnocení výsledků

- **Neizometrické směsi oxidů s obsahem lamelárních částic**

Byly připraveny nové typy pigmentů za použití lamelárních zinkových částic jako jádra tzv. „core-shell neboli jádrových pigmentů“. Zinek je na povrchu naoxidován na ZnO a jeho obal tvoří ferrit se strukturou spinelu. Připravené pigmenty bohužel z části ztrácí jádrovou strukturu během mletí, proto je pro jejich popis použit výraz „směs oxidů s obsahem lamelárních částic zinku“.

- **Izometrické ferity**

Byl použit postup klasické syntézy: výchozí látky byly homogenizovány postupným způsobem v třecí misce. Zhomogenizovaná směs byla vypálena při odpovídajícím teplotním režimu a opět podrobena homogenizaci. V případě izometrických pigmentů, kde bylo za potřebí dosažení kvantitativní reakce, byl proveden výpal dvoustupňově. Důvodem je vysoká hodnota tepelného rozkladu dvou hlavních výchozích látek, kterými jsou uhličitán hořečnatý a uhličitán vápenatý a dále nižší reaktivita MgO s Fe₃O₄. Pro vypálené a zhomogenizované pigmenty byly zjištěny základní charakteristiky. Po té byly pigmenty mlety a promývány deionizovanou vodou a etanolem. Po následném důkladném prosušení a další homogenizaci třením v misce byly pigmenty připraveny pro použití v nátěrové hmotě.

- **Struktura a složení pigmentů**

Neizometrické pigmenty byly připravovány reakcí kovového zinku s oxidem železa za přítomnosti dalšího dvojmocného oxidu kovu alkalických zemin. Kovový zinek je na povrchu naoxidován. Vzniklý oxid zinečnatý pak reakcí s Fe₃O₄ tvoří spinel Me_{1-x}Zn_xFe₂O₄, kde Me je Mg nebo Ca. Struktura pigmentu je tak tvořena jádrem kovového Zn, mezivrstvou ZnO a povrchovou vrstvou spinelu. Složení pigmentů získané pomocí Rentgenové fluorescenční analýzy je zapsáno v tabulce č. 23. Dle výsledků tvoří naprostou většinu hmoty pigmentů oxidy výchozích surovin. Původ obsahu kontaminantů lze najít v procesu mletí.

- **Příprava nátěrových hmot se syntetizovanými pigmenty**

Nakonec bylo pro každý pigment vypočteno optimální složení nátěrového systému pomocí programu Formul. Do připravené nádoby s předem naváženým množstvím pojiva bylo pomocí disolveru rozdispergováno odpovídající množství pigmentu a titanové běloby.

Uvedeným způsobem bylo pro testování připraveno celkem 21 nátěrových hmot, z toho 9 bylo založeno na bázi směsí oxidů s lamelárními částicemi a 9 nátěrových hmot bylo na bázi ferritů se spinelovou strukturou a izometrickým tvarem částic. Byly též připraveny tři srovnávací nátěrové hmoty, jejichž základ tvořil komerčně vyráběný magnetit.

- **Seznam připravených pigmentů**

Ke každé formulované nátěrové hmotě bylo přiřazeno trojčíslí (XXX), kdy první dvě číslice udávají OKP použitého antikoroziního pigmentu a poslední číslice udává číslo pigmentu.

Tabulka 19: Typy připravených směsí oxidů, jejichž základem jsou naoxidované Zn částice s lamelárním tvarem

Pigment	Označení pigmentu
$Mg_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4/Zn$	1 (101, 151, 201)
$Ca_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4/Zn$	2 (102, 152, 202)
$ZnFe_2O_4/Zn$	3 (103, 153, 203)

Tabulka 20: Typy připravených ferritů s izometrickými částicemi

Pigment	Označení pigmentu
$ZnFe_2O_4$	4 (104, 154, 204)
$Ca_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$	5 (105, 155, 205)
$Mg_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$	6 (106, 156, 206)

Tabulka 21: Komerčně vyráběný magnetit byl použit jako srovnávací pigment

Pigment	Označení pigmentu
Fe_3O_4 srovnávací	7 (107, 157, 207)

8.1. Charakterizace připravených pigmentů

Bylo provedeno srovnání pigmentů podle jejich barevných odstínů a tvaru částic.

8.1.1. Barevné odstíny připravených pigmentů

V následujících obrázcích 15 a 16 je pro názornost zobrazen pigment v práškovém stavu



ZnFe_2O_4 izometrické částice



$\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ izometrické částice



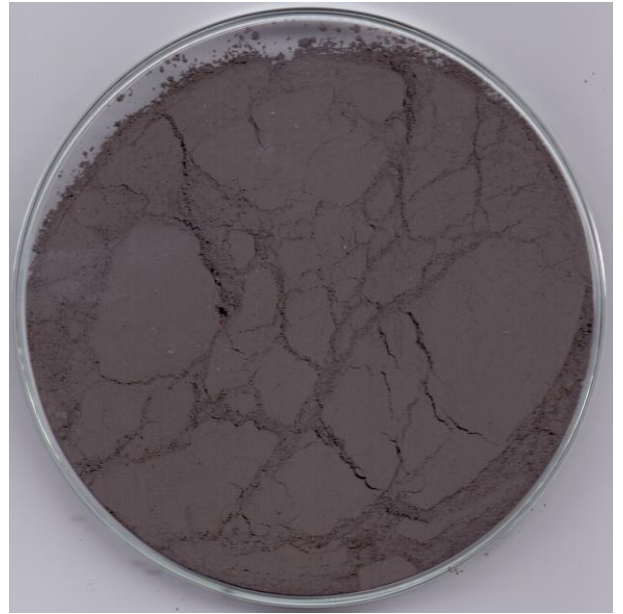
$\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ izometrické částice

Obr. 15: Odstíny pigmentů s izometrickými částicemi

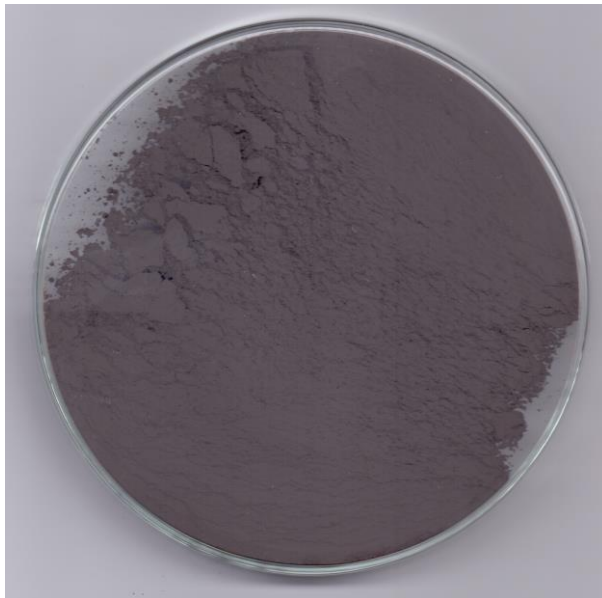
Připravené pigmenty mají charakteristické žlutohnědé až červenohnědé zbarvení, které závisí na přítomných kationtech ve mřížce spinelu.



ZnFe₂O₄/Zn



Ca_{0,2}Zn_{0,8}Fe₂O₄/Zn



Mg_{0,2}Zn_{0,8}Fe₂O₄/Zn

Obr. 16: Odstíny pigmentů na bázi směsí oxidů s lamelárními částicemi Zn

Připravené pigmenty s obsahem lamelárních částic mají šedý kovový odstín způsobený přítomností velkého množství Zn v těchto pigmentech.

Barevný odstín srovnávacího pigmentu – komerčního magnetitu Bayferrox 316

Jedná se o odstín podobný antracitu, který charakteristický pro tento minerál.

8.1.2. Morfologie a distribuční křivky pigmentů

Z hlediska tvaru částic pigmentů byly připraveny dva druhy s různým tvarem částic. Prvním z nich jsou pigmenty s izometrickými částicemi, jejichž tvar je pravidelný. Druhým typem jsou jádrové částice, jejichž základní tvar udává lamelární jádro zinku, jež je na svém povrchu naoxidováno a jsou na něm naneseny částice feritu. Lamelární tvar částic je výhodnější, jelikož přispívá do ochranné účinnosti nátěru bariérovým způsobem.

Tvar částic izometrických pigmentů je zobrazen na obrázcích 17 a 18 a lamelární jádrové pigmenty (směsi oxidů s obsahem lamelárních částic zinku) jsou zobrazeny na obrázcích 19 a 20.

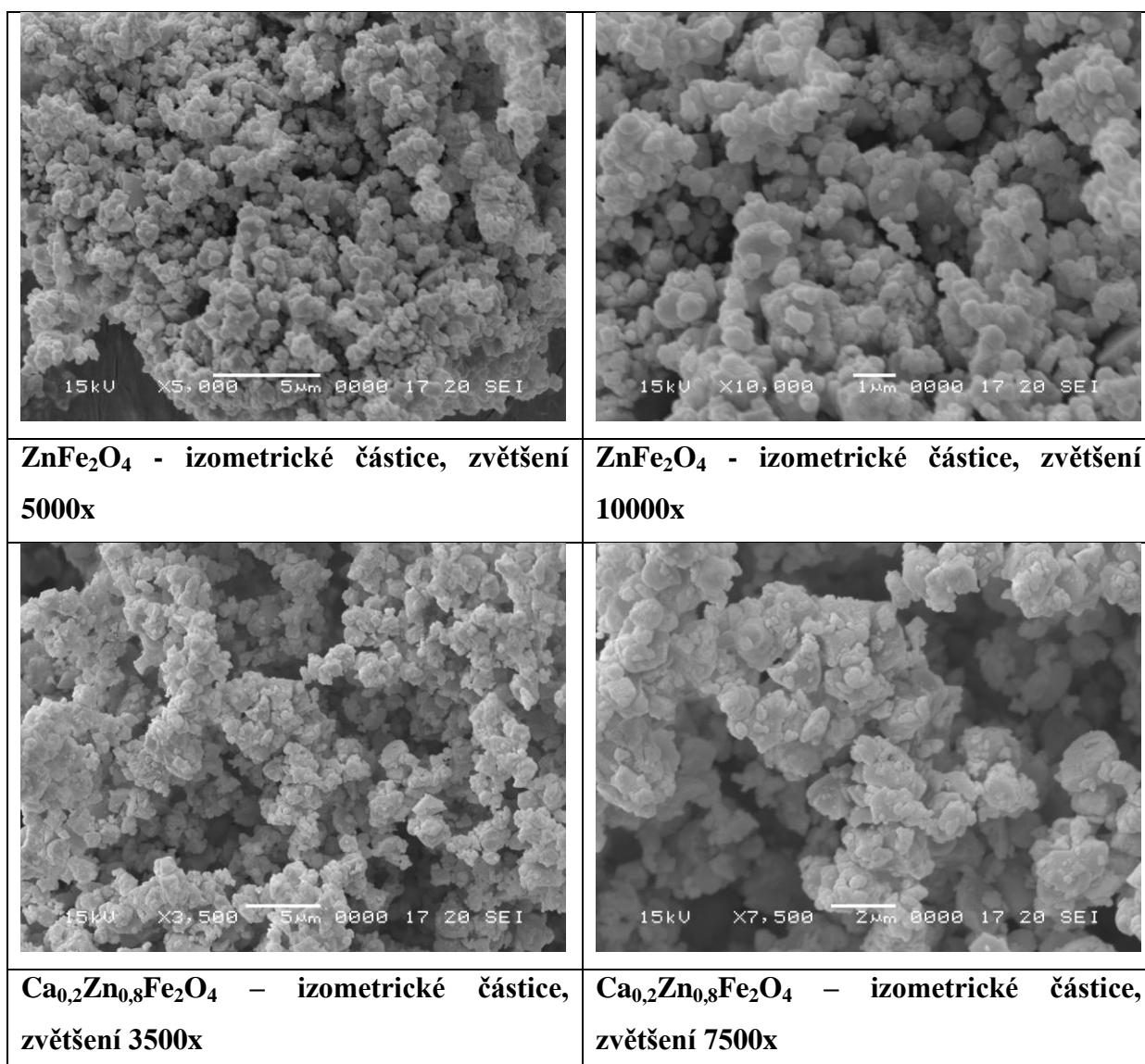
Tvary distribučních křivek pigmentů na bázi směsí oxidů s obsahem lamelárních částic byly různé pro jednotlivé vypálené pigmenty, nicméně všechny tyto křivky měly růstový trend až do cca (100-200 μm) velikosti částic. Křivka může být buď konstantě rostoucí, nebo může mít lokální pík na rostoucí části. Konstantní růst křivky je dán přítomností velkého množství druhů částic od těch nejmenších, jako jsou izometrické ferity až po větší jako jsou naoxidované částice Zn obalené ferity a jejich aglomeráty. Nejvyšší detekované hodnoty velikosti částic potvrzují fakt, že lamelární zinkové částice tvoří aglomeráty. Nejčastěji se zřejmě jedná o 2 až 3 jádra v jednom aglomerátu, např. střední velikost částic $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$ je 107.76 μm (38.09 μm po aplikaci ultrazvuku) zatímco střední velikost výchozích lamelárních částic Zn byla 27 μm . Aglomeráty se zřetelně vyšší velikostí částic až do velikosti 1400 μm jsou také tvořeny během kalcinace.

Distribuční křivka izometrického $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ je odlišná: střední velikost částic je 43.91 μm (1.83 po aplikaci ultrazvukových vln po dobu tří minut) a křivka má téměř rovnoměrné rozdělení distribuce částic. Byla zjištěna přítomnost agregátů od 15 do 1500 μm velikosti částic. Deformace na samotném počátku křivky je způsobena přítomnými zbytky korundových mlecích kuliček.

Citlivost na vlny ultrazvuku byla testována pro oba typy pigmentů. Zdá se být vhodné vystavit pigment ultrazvuku před dispergací: síly sekundárních částic jsou poté rozrušeny a střední velikost částic se zřetelně sníží. Efekt rozrušování sekundárních částic je znázorněn na obrázcích 22, 24, 26, 28, 30 a 32.

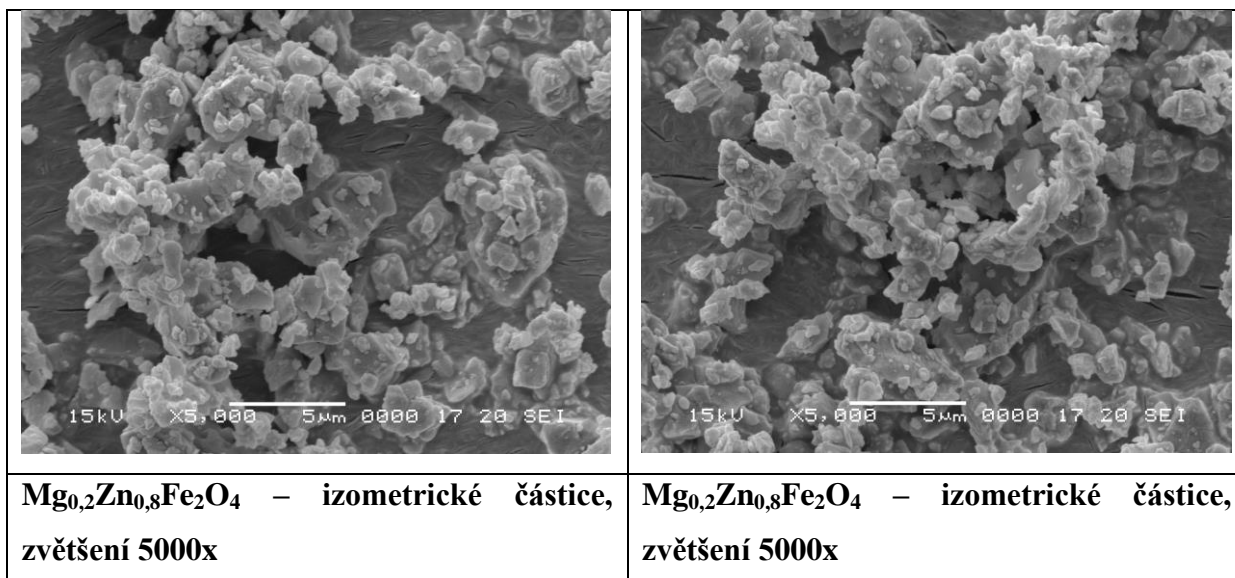
Na výslednou morfologii má vliv i mletí, které rozrušuje jádrový charakter syntetizovaných částic.

Obr. 17: Snímky připravených izometrických pigmentů pořízené z mikroskopu SEM



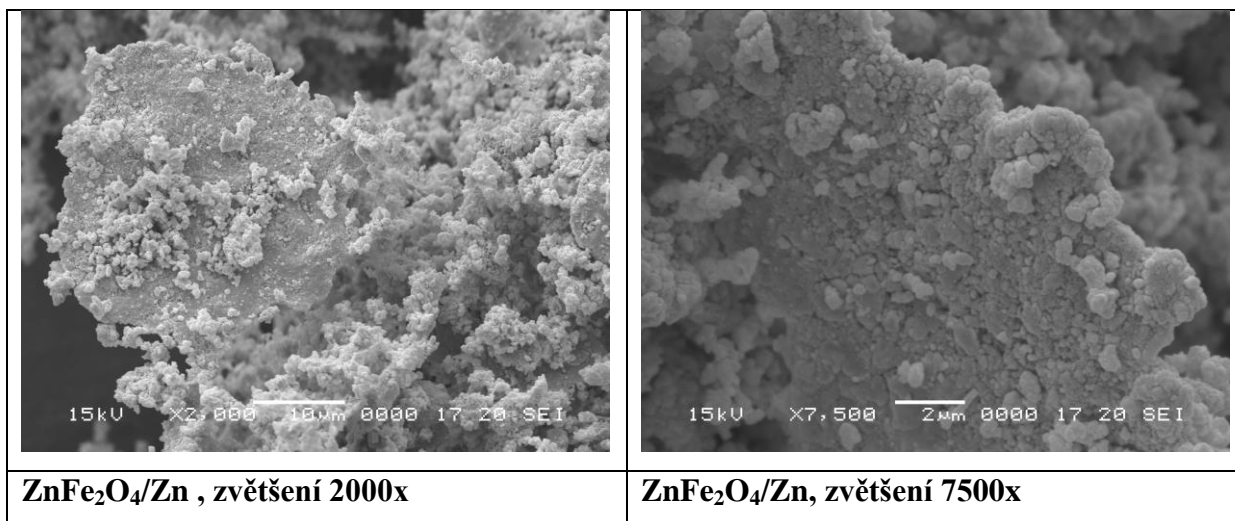
Na obrázku 17 je znázorněna morfologie izometrických pigmentů. Tento tvar částic je charakteristický pro ferity se spinelovou strukturou. Jsou vidět jednotlivé izometrické (kulovité) částice spolu vzájemně pospojované. Snímky vlevo jsou pořízeny jako náhled na částice, snímky vpravo slouží jako detailnější pohled.

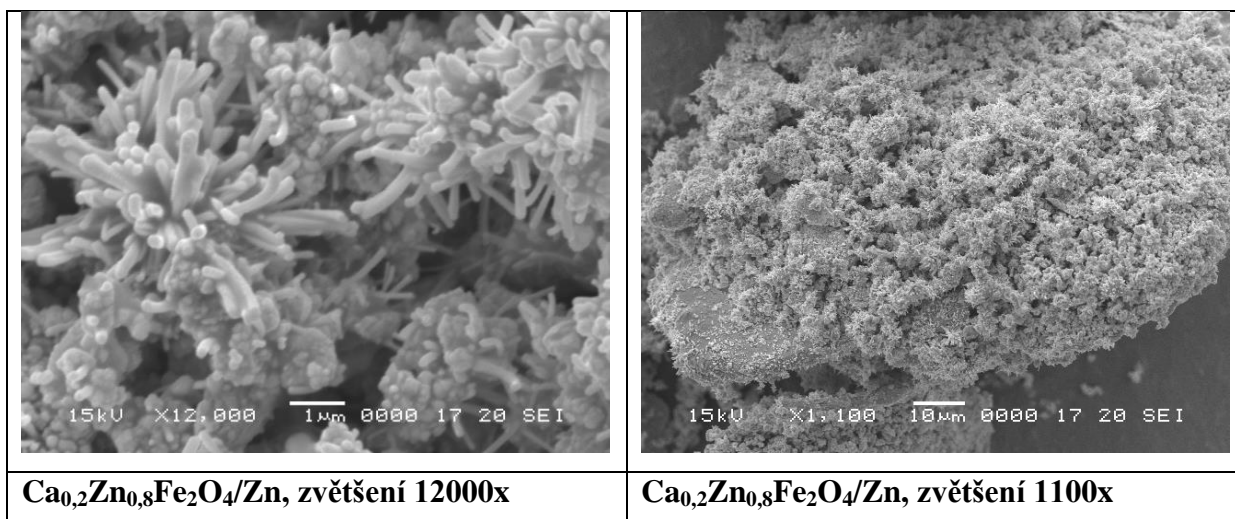
Obr. 18: Snímky připravených izometrických pigmentů pořízené z mikroskopu SEM



Na obrázku 18 je znázorněna morfologie izometrických pigmentů. Tento tvar částic je charakteristický pro ferity se spinelovou strukturou.

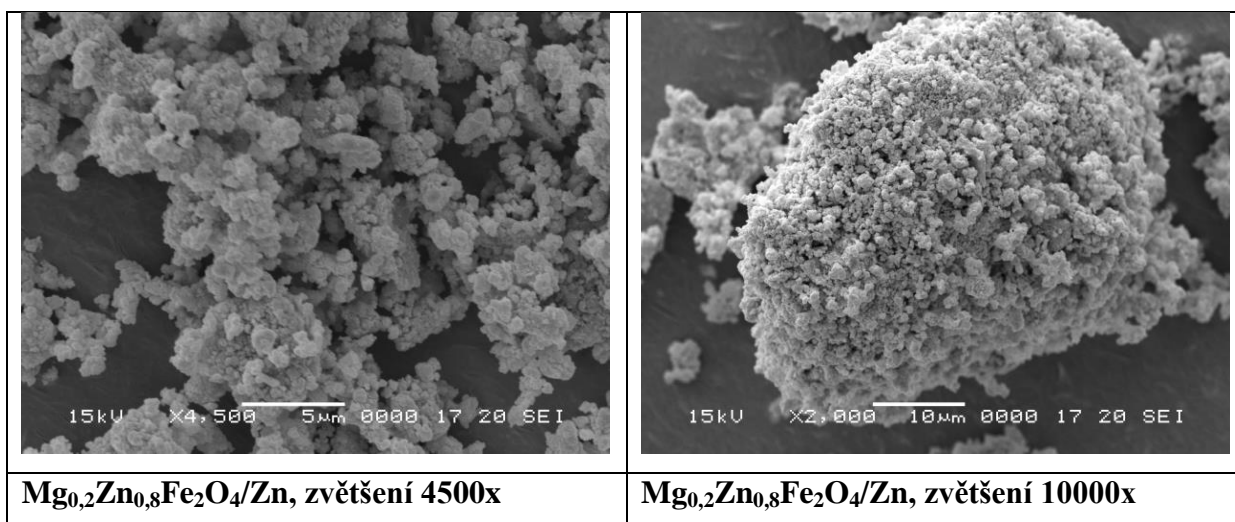
Obr. 19: Snímky připravených směsí oxidů s lamelárním Zn pořízené ze SEM mikroskopu, na kterých jsou k vidění pigmenty ZnFe₂O₄/Zn a Ca_{0,2}Zn_{0,8}Fe₂O₄/Zn





Na obrázku č. 19 jsou jasně vidět lamelární tvary syntetizovaných pigmentů. Základem pigmentu je lamelární částice zinku ve tvaru destičky, která je částečně zoxidována tak, že na jejím povrchu je vrstva oxidu zinečnatého. Obal lamelárního Zn tvořen feritem o složení Ca_{0,2}Zn_{0,8}Fe₂O₄. Pro částice ZnFe₂O₄/Zn (v části obrázku ze stránky č. 93) nevznikl dokonalý obal lamelárního Zn.

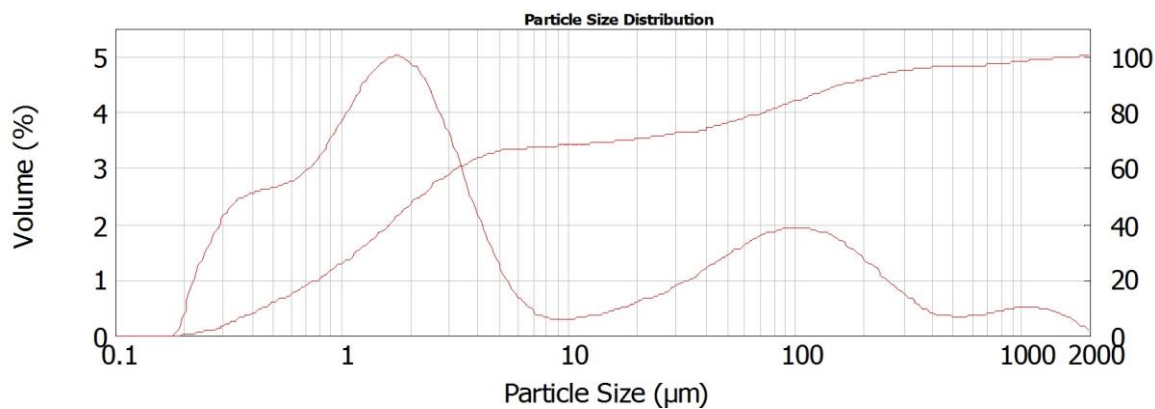
Obr. 20: Snímky připravené směsi oxidů s lamelárním Zn pořízené ze SEM mikroskopu, na kterých je k vidění pigment Mg_{0,2}Zn_{0,8}Fe₂O₄/Zn



Obrázek č. 20 též zřetelně znázorňuje lamelární tvar syntetizovaných pigmentů. Základem pigmentu je lamelární částice zinku ve tvaru destičky, která je částečně zoxidována tak, že na jejím povrchu je vrstva oxidu zinečnatého. Obal lamelárního Zn je tvořen feritem o složení Mg_{0,2}Zn_{0,8}Fe₂O₄. Snímek vlevo je náhled na částice, které se nepřichytily k žádnému naoxidovanému lamelárnímu Zn.

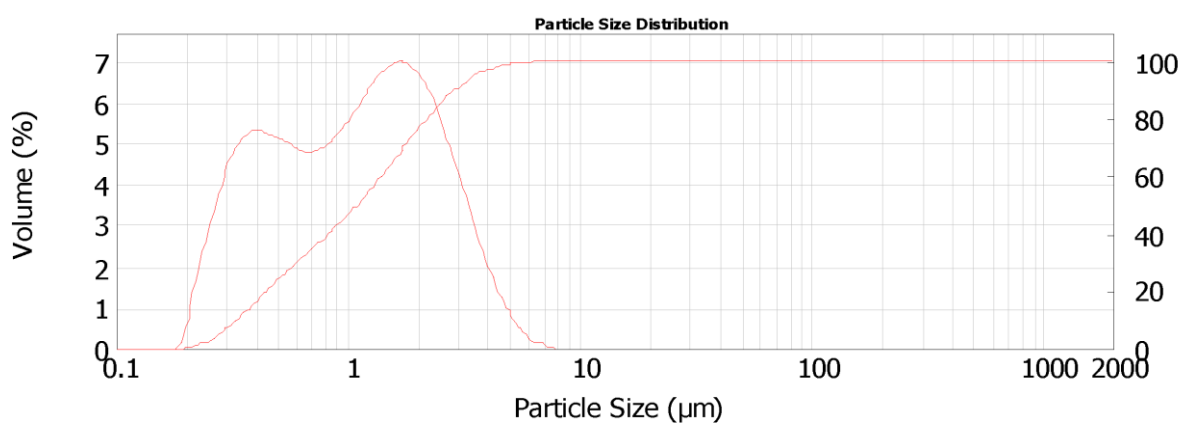
Obr. 21: Distribuce velikosti částic pigmentu ZnFe_2O_4 (změřeno ve Výzkumném ústavu anorganické chemie, Ústí nad Labem)

D(0,1)	D(0,5)	D(0,9)	D(4,3)
0,451	2,236	164,851	71,194



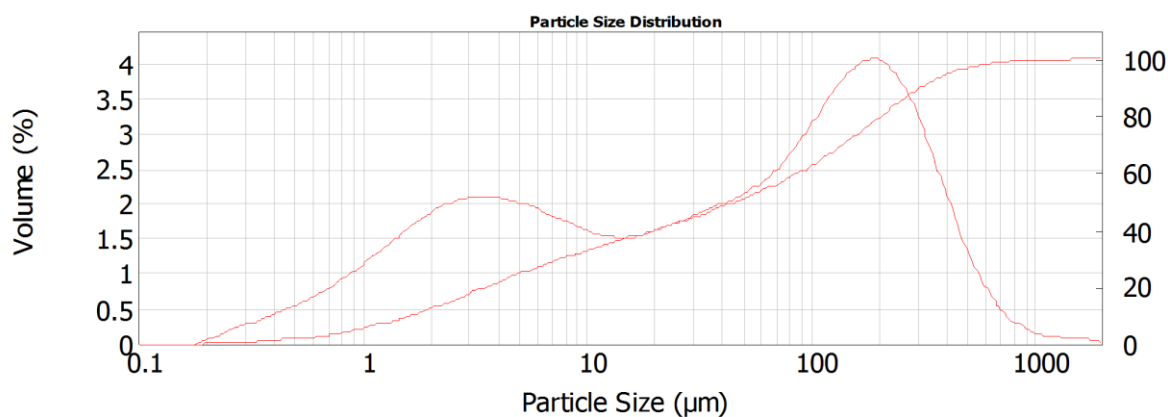
Obr. 22: Distribuce velikosti částic pigmentu ZnFe_2O_4 po aplikaci vln ultrazvuku (změřeno ve Výzkumném ústavu anorganické chemie, Ústí nad Labem)

D(0.1)	D(0.5)	D(0.9)	D(4.3)
0.333	1.099	2.876	1.387



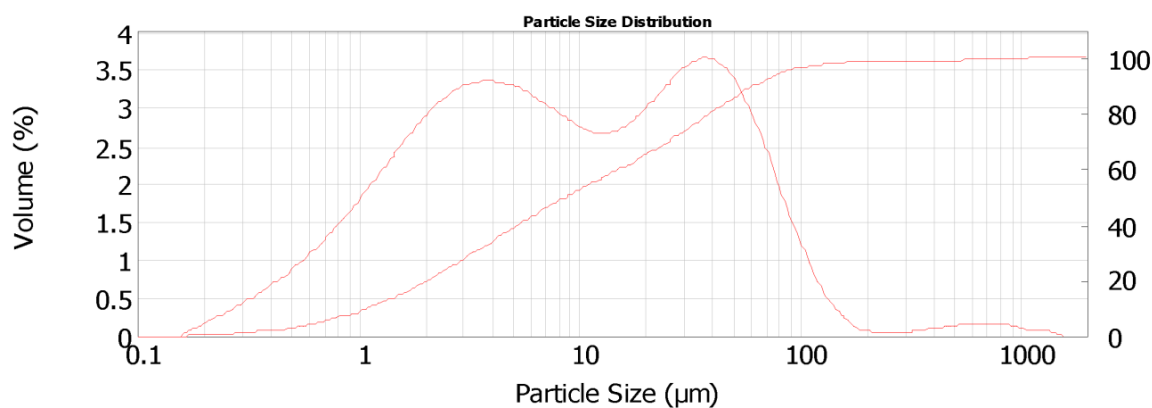
Obr. 23: Distribuce velikosti částic pigmentu $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$ (změřeno ve Výzkumném ústavu anorganické chemie, Ústí nad Labem)

D(0,1)	D(0,5)	D(0,9)	D(4,3)
1,634	46,500	310,078	114,627



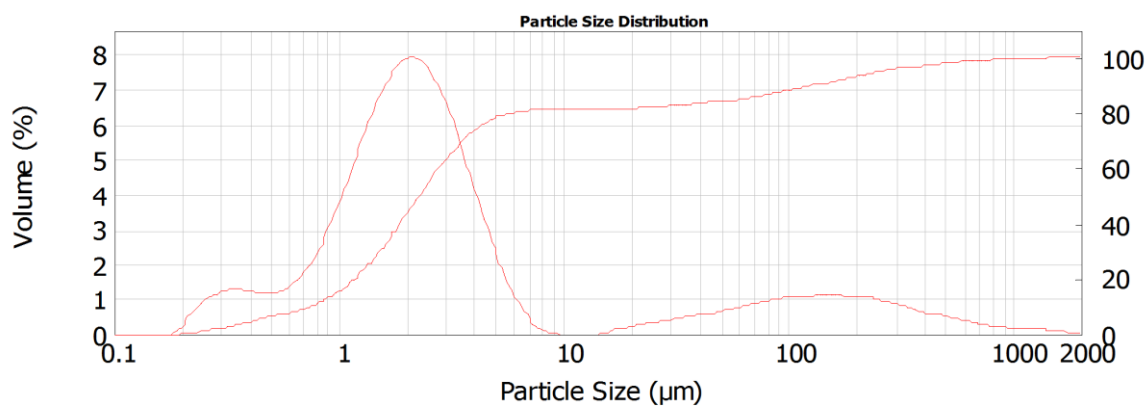
Obr. 24: Distribuce velikosti částic pigmentu $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$ po aplikaci vln ultrazvuku (změřeno ve Výzkumném ústavu anorganické chemie, Ústí nad Labem)

D(0,1)	D(0,5)	D(0,9)	D(4,3)
1,097	8,683	61,710	29,275



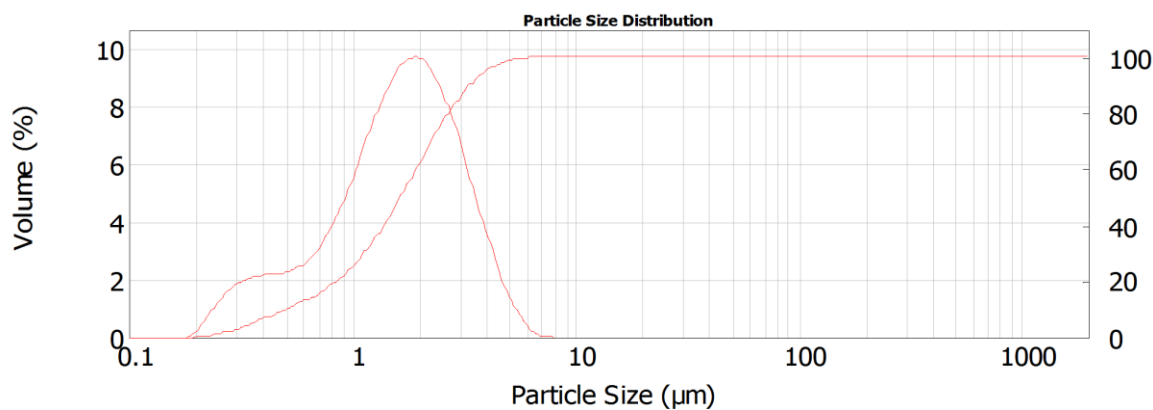
Obr. 25: Distribuce velikosti částic pigmentu $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (změřeno ve Výzkumném ústavu anorganické chemie, Ústí nad Labem)

D(0,1)	D(0,5)	D(0,9)	D(4,3)
0,741	2,283	129,318	43,911



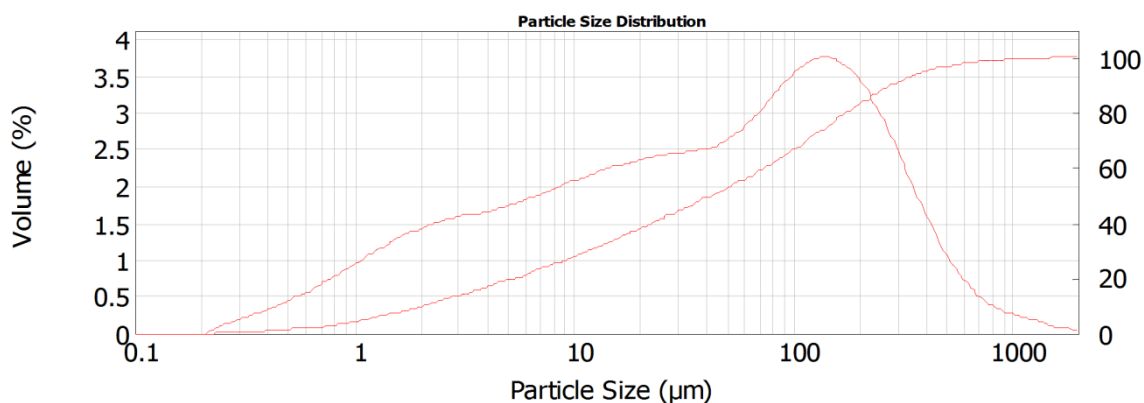
Obr. 26: Distribuce velikosti částic pigmentu $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ po aplikaci vln ultrazvuku (změřeno ve Výzkumném ústavu anorganické chemie, Ústí nad Labem)

D(0,1)	D(0,5)	D(0,9)	D(4,3)
0,501	1,644	3,369	1,832



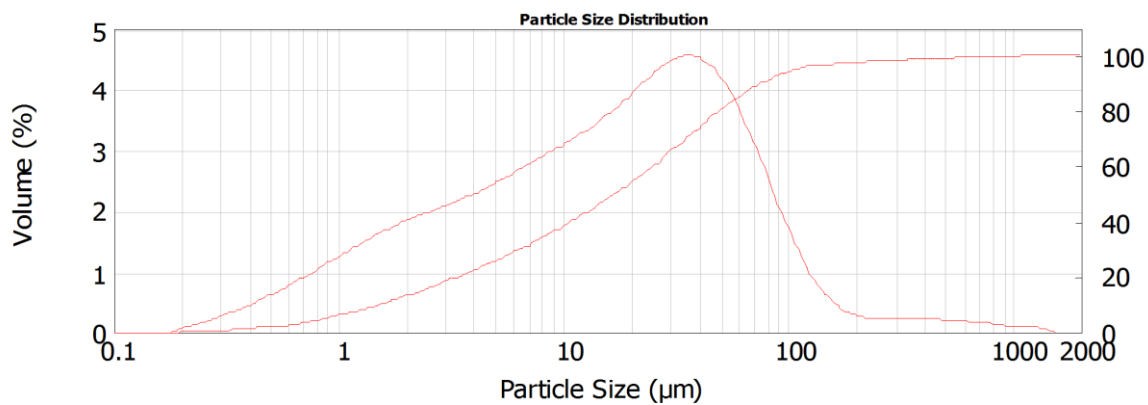
Obr. 27: Distribuce velikosti částic pigmentu $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$ (změřeno ve Výzkumném ústavu anorganické chemie, Ústí nad Labem)

D(0,1)	D(0,5)	D(0,9)	D(4,3)
2,044	42,525	282,059	107,761



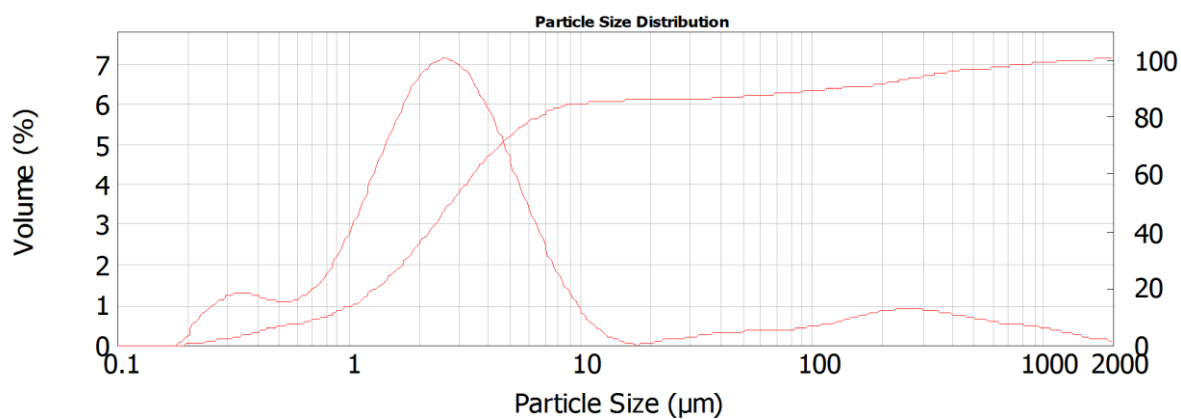
Obr. 28: Distribuce velikosti částic pigmentu $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$ po aplikaci vln ultrazvuku (změřeno ve Výzkumném ústavu anorganické chemie, Ústí nad Labem)

D(0,1)	D(0,5)	D(0,9)	D(4,3)
1,523	16,886	75,429	38,085



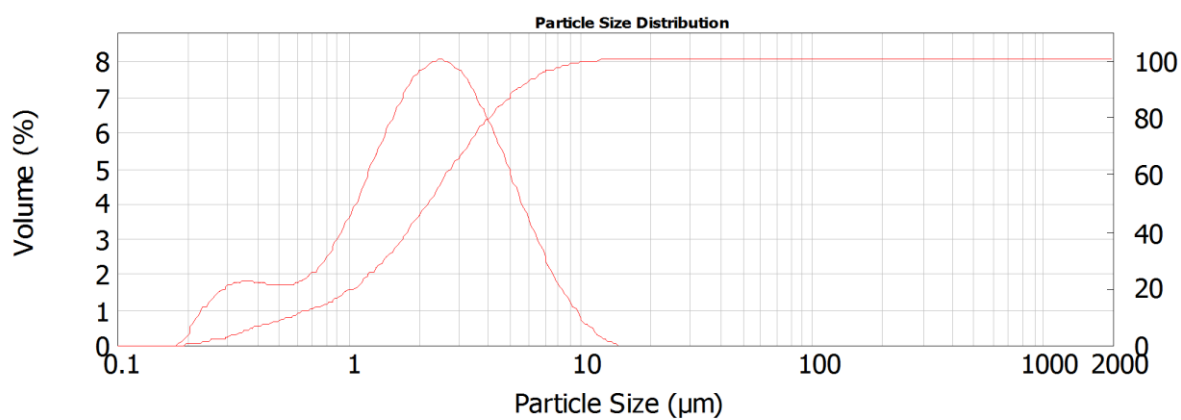
Obr. 29: Distribuce velikosti částic pigmentu $Mg_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$ (změřeno ve Výzkumném ústavu anorganické chemie, Ústí nad Labem)

D(0,1)	D(0,5)	D(0,9)	D(4,3)
0,797	2,796	145,470	56,002



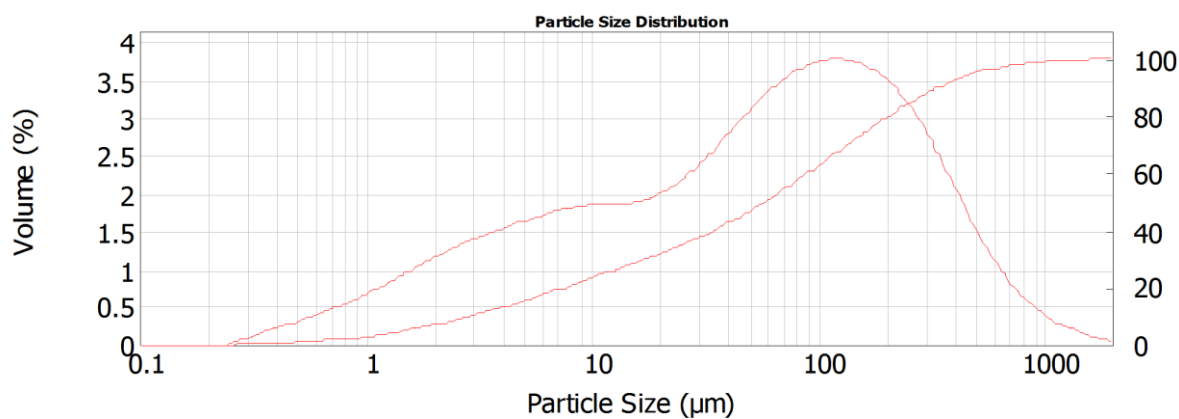
Obr. 30: Distribuce velikosti částic pigmentu $Mg_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$ po aplikaci vln ultrazvuku (změřeno ve Výzkumném ústavu anorganické chemie, Ústí nad Labem)

D(0,1)	D(0,5)	D(0,9)	D(4,3)
0,561	2,214	5,443	2,706



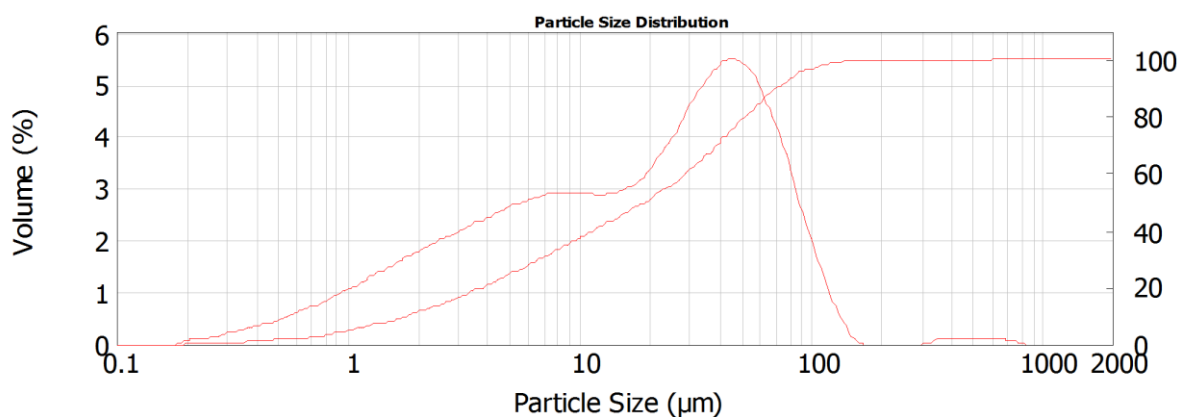
Obr. 31: Distribuce velikosti částic pigmentu $Mg_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4/Zn$ (změřeno ve Výzkumném ústavu anorganické chemie, Ústí nad Labem)

D(0,1)	D(0,5)	D(0,9)	D(4,3)
2,860	58,000	336,622	128,582



Obr. 32: Distribuce velikosti částic pigmentu $Mg_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4/Zn$ po aplikaci vln ultrazvuku (změřeno ve Výzkumném ústavu anorganické chemie, Ústí nad Labem)

D(0,1)	D(0,5)	D(0,9)	D(4,3)
1,786	19,223	71,313	31,407



8.1.3. Strukturální složení připravených pigmentů

Vzorky syntetizovaných pigmentů byly pro oba typy metod – rentgenová difrakční analýza, rentgenová fluorescenční analýza, analyzovány v laboratořích Výzkumného ústavu anorganické chemie, a. s. v Ústí nad Labem.

Rentgenová difrakční analýza

U všech vzorků byla v difrakčním diagramu detekována pouze velmi malá přítomnost amorfního podílu. Směsi oxidů s lamelárními částicemi vykazovali přítomnost slitin ve velmi malých množstvích.

Tabulka 22: Výsledky rentgenové difrakční analýzy

Vzorek	krystalické fáze	složení
$Mg_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4/Zn$	Zinc Oxide	ZnO
	Zinc	Zn
	Franklinite	ZnFe2O4
	-	FeZn13
$Ca_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4/Zn$	Zinkite	ZnO
	Zinc	Zn
	Franklinite	ZnFe2O4
	-	FeZn13
$ZnFe_2O_4/Zn$	Zinc Oxide	ZnO
	Zinc	Zn
	Franklinite	Fe2ZnO4
	-	FeZn13
$ZnFe_2O_4$	Franklinite	Fe2ZnO4
$Ca_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$	-	CaFe2O4
	Franklinite	ZnFe2O4
$Mg_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$	Franklinite	Fe2ZnO4

Rentgenová fluorescenční analýza

Z analýzy složení pigmentů vyplynulo, že hmota jednoduchých izometrických feritů je tvořena cca z jedné třetiny (30%) oxidem zinečnatým a cirka zbylé dvě třetiny tvoří oxid železa Fe_2O_3 .

U směsí oxidů s lamelárními částicemi tvoří přes 80% hmoty naoxidovaná zinková jádra. Další hlavní složkou je oxid železa Fe_2O_3 .

Oba druhy pigmentů obsahují nečistoty nejčastěji křemen a korund. Je předpoklad, že přítomnost nečistot Al_2O_3 je důsledkem mletí pigmentu.

Tabulka 23: Identifikace prvků ve složení jednotlivých pigmentů

pigment/ přítomné sloučeniny	ZnFe_2O_4 [%]	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$ [%]	$\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [%]	$\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$ [%]	$\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [%]	$\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$ [%]
MgO	0,19	-	0,17	-	2,89	0.85
Al₂O₃	1,90	-	0,46	-	0,46	-
SiO₂	1,83	0,33	1,72	0,41	1,81	0.33
P₂O₅	0,05	0,01	0,05	0,01	0,06	0.02
SO₃	0,11	0,03	0,15	0,03	-	0.02
CaO	0,06	0,03	5,00	1,20	0,10	0.03
TiO₂	0,35	0,06	0,34	0,06	0,06	0.06
Fe₂O₃	61,9	12,1	62,5	12,5	65,7	11.8
ZnO	32,5	87,2	28,7	85,5	28,2	86.4

8.1.4. Měrná hmotnost

Měrná hmotnost byla stanovena pomocí automatického pyknometru pro každý syntetizovaný pigment, dle kapitoly 7.5.1. Hodnoty hustoty pro pigmenty s izometrickým tvarem částic se pohybovaly v rozmezí $5,000 - 5,075 \text{ g.cm}^{-3}$ a byly poměrně hodně vyrovnané. Měrné hmotnosti u směsí oxidů s lamelárními částicemi vyšly s hodnotami od $5,334$ do $5,773 \text{ g.cm}^{-3}$. Směsi oxidů s lamelárními částicemi Zn vykazují vyšší hodnoty měrné hmotnosti díky obsahu zinku, jehož měrná hmotnost má hodnotu $7,14 \text{ g.cm}^{-3}$ a je vyšší než měrná hmotnost feritů, která se pohybuje okolo 5 g.cm^{-3} . Naměřené hodnoty jsou sepsány v tabulce č. 24.

Tabulka 24: Hodnoty měrných hmotností pro všechny syntetizované pigmenty testované v nátěrových hmotách

Pigment	Měrná hmotnost [g.cm ⁻³]
1 Mg _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄ /Zn	5,773
2 Ca _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄ /Zn	5,721
3 ZnFe ₂ O ₄ /Zn	5,334
4 ZnFe ₂ O ₄	5,057
5 Ca _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄	5,000
6 Mg _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄	5,075

8.1.5. Olejové číslo a kritická objemová koncentrace pigmentu – KOKP

Olejové číslo a KOKP jsou veličiny, jež nám o nátěrové hmotě dávají informaci o možnostech dávkování pigmentů a plniv do pojiva. Nejdříve bylo stanoveno olejové číslo, dle návodu z kapitoly 7.5.2, a z něho po té vypočtena hodnota KOKP.

Ferity s izometrickými částicemi mají vyšší hodnoty KOKP než pigmenty s lamelárním tvarem částic. Hodnoty KOKP feritů s izometrickými částicemi se pohybují od 46,06 až po 59,31. KOKP směsí oxidů na bázi lamelárního Zn nabývá hodnot od 41,34 do 52,05. U směsí oxidů s lamelárními částicemi obecně vychází olejové číslo vyšší, je to důsledek nanesení mezivrstvy oxidu zinečnatého a obalu feritu na zinkové jádro. Další vrstvy potom zvyšují měrný povrch částice pigmentu.

Tabulka 25: Olejové číslo a KOKP

Pigment	Olejové číslo [g/100 g pigmentu]	KOKP
1 Mg _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄ /Zn	22,86	41,34
2 Ca _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄ /Zn	19,11	45,96
3 ZnFe ₂ O ₄ /Zn	16,06	52,05
4 ZnFe ₂ O ₄	21,22	46,06
5 Ca _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄	14,63	55,97
6 Mg _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄	12,57	59,31
7 Fe ₃ O ₄	21,15	48,49

8.1.6. pH a vodivost výluhů pigmentů a výluhů zesíťovaných nátěrových filmů

Tabulka 26: pH vodných výluhů pigmentů

Pigment	pH				
	Čas	1.den	8. den	15. den	29. den
1 $Mg_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4/Zn$		7,68	9,56	8,62	8,12
2 $Ca_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4/Zn$		8,92	10,60	10,75	10,32
3 $ZnFe_2O_4/Zn$		7,30	7,82	7,32	7,70
4 $ZnFe_2O_4$		7,21	8,51	7,58	7,86
5 $Ca_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$		10,95	11,77	6,18	9,99
6 $Mg_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$		9,05	9,05	5,2	7,88
7 Fe_3O_4		6,65	7,25	6,5	6,42

Tabulka 27: Vodivost vodných výluhů pigmentů

Pigment	Vodivost [$\mu S.cm^{-1}$]					
	Čas	1. den	8. den	15. den	22. den	29. den
1 $Mg_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4/Zn$		276	347	360	355	366
2 $Ca_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4/Zn$		67,7	112	143,7	151	171
3 $ZnFe_2O_4/Zn$		34,2	40,2	41,5	42	44
4 $ZnFe_2O_4$		11,3	21,9	126,5	129	139
5 $Ca_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$		330	535	450	587	955
6 $Mg_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$		26	45	76,5	91	139
7 Fe_3O_4		226	277	278	275	296

- Naměřené hodnoty měrné vodivosti nevykazují jednotný charakter. U některých pigmentů lze pozorovat nárůst vodivosti od poměrně nízkých hodnot.

Tabulka 28: Vodivost vodných výluhů zaschlých nátěrových filmů

- Vodivost výluhů nátěrových filmů měla růstový trend, během celého sledovaného časového úseku.

Pigment	Vodivost [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]			
	1.den	8. den	18. den	29 den
čas				
101 $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$	25,1	32,3	77,4	97,3
102 $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$	22,3	45,5	50,0	81,4
103 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$	16,3	36,1	50,6	46,0
104 ZnFe_2O_4	15,2	30,8	46,2	52,7
105 $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	18,2	52,8	70,2	85,4
106 $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	12,0	38,3	48,5	67,5
151 $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$	21,0	54,6	80,8	85,9
152 $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$	15,5	57,1	80,9	89,3
153 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$	13,4	45,8	60,8	56,1
154 ZnFe_2O_4	21,0	33,6	40,1	45,4
155 $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	27,4	95,8	112,0	105,0
156 $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	18,8	65,5	98,5	95,8
201 $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$	12,5	102,3	110,5	133,9
202 $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$	15,8	67,5	92,4	95,5
203 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$	11,3	56,1	69,2	77,8
204 ZnFe_2O_4	17,5	39,8	50,4	55,6
205 $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	22,9	80,6	117,8	122,2
206 $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	14,5	48,4	48,6	87,9
107 Bayferrox 316 Fe_3O_4	19,7	58,0	75,4	81,1
157 Bayferrox 316 Fe_3O_4	23,6	36,8	70,4	66,0
207 Bayferrox 316 Fe_3O_4	21,1	75,5	92,4	102,5

Tabulka 29: pH vodných výluhů zaschlých nátěrových filmů

Pigment	pH			
	1.den	8. den	18. den	29 den
čas				
101 $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$	6,9	7,1	7,1	7,4
102 $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$	6,8	7,1	6,9	7,0
103 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$	6,7	7,0	6,7	7,1
104 ZnFe_2O_4	4,8	5,5	5,2	5,0
105 $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	5,8	6,7	6,2	5,9
106 $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	5,2	5,3	5,1	5,2
151 $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$	5,9	6,5	7,2	7,0
152 $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$	6,8	7,2	7,5	7,2
153 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$	6,9	7,1	6,7	7,2
154 ZnFe_2O_4	6,5	6,4	6,2	6,2
155 $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	6,5	6,7	6,8	6,8
156 $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	6,0	6,5	6,6	6,5
201 $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$	6,9	7,0	6,8	6,6
202 $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$	6,4	6,6	6,5	6,9
203 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$	6,5	6,5	6,7	6,5
204 ZnFe_2O_4	5,5	5,5	6,3	6,0
205 $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	5,8	6,5	6,0	6,1
206 $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	5,9	6,0	6,1	6,2
107 Bayferrox 316 Fe_3O_4	4,7	5,5	5,5	5,7
157 Bayferrox 316 Fe_3O_4	4,9	5,4	5,5	5,3
207 Bayferrox 316 Fe_3O_4	5,1	5,2	5,2	4,9

- Výluhy zaschlých nátěrových filmů se směsí oxidů vykazují neutrální pH, filmy s izometrickými ferity mají pH slabě kyselé okolo pH = 6.

8.1.7. Obsah vodorozpustných látek

Stanovení bylo provedeno dle návodu z kapitoly 7.5.6. Obecně lze konstatovat že obsah látek, které se rozpouštějí ve vodě, je pro všechny připravované pigmenty velmi nízký. Lze proto předpokládat, že připravované pigmenty budou odolné proti vzniku osmotických puchýřů. Rozdíly mezi jednotlivými typy pigmentů (směsí oxidů s lamelárními částicemi, izometrické) nejsou zřetelné. Údaje dostupné ze stanovení jsou sepsány v tabulce 30.

Tabulka 30: Obsah vodorozpustných látek

Pigment	m_0 [g]	m [g]	%
101 $Mg_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4/Zn$	9,9291	0,0073	0,184
102 $Ca_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4/Zn$	10,4526	0,0089	0,212
103 $ZnFe_2O_4/Zn$	9,9802	0,0049	0,123
104 $ZnFe_2O_4$	9,9721	0,0041	0,103
105 $Ca_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$	10,0134	0,0060	0,150
106 $Mg_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$	9,8434	0,0030	0,076
107 Fe_3O_4 srovnávací	9,6118	0,0084	0,218

8.2. Charakterizace připravených nátěrů

8.2.1. Povrchová tvrdost nátěrových filmů na skle

Hodnoty relativní tvrdosti nátěrových filmů se pohybovaly v pásmu od 40,0 % po 63,9 %. Nejnížší hodnoty tvrdosti měly nátěrové systémy se směsmi oxidů na bázi lamelárního Zn.

Tabulka 31: Tvrdost na skle

Pigment	Relativní tvrdost [%]					
	1 den	7 den	14 den	29 den	44 den	66 den
101 $Mg_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4/Zn$	10,2	10,3	13,6	28,9	38,3	43,5
102 $Ca_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4/Zn$	7,8	8,8	16,6	30,7	46,7	54,3
103 $ZnFe_2O_4/Zn$	10,5	12,1	14,5	35,4	41,3	57,0
104 $ZnFe_2O_4$	9,6	13,3	22,3	31,9	40,7	60,4
105 $Ca_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$	5,5	10,9	10,4	27	44,1	47,0
106 $Mg_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$	6,5	8,9	16,3	30,3	40,8	57,8
151 $Mg_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4/Zn$	8,8	12,0	14,7	32,1	41,3	59,7
152 $Ca_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4/Zn$	5,9	9,5	9,4	30,9	44,7	40,0
153 $ZnFe_2O_4/Zn$	6,5	9,6	10,1	28,8	50,3	47,5
154 $ZnFe_2O_4$	6,7	10,1	18,4	33,5	37,0	63,9
155 $Ca_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$	5,0	8,8	8,1	30,8	44,2	56,1
156 $Mg_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$	5,6	9,3	7,8	27,0	44,0	56,1
201 $Mg_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4/Zn$	5,2	10,1	17,0	34,7	43,2	40,0
202 $Ca_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4/Zn$	10,8	12,5	13,3	32,9	40,0	48,7
203 $ZnFe_2O_4/Zn$	7,1	13,8	14,0	28,9	43,3	46,1
204 $ZnFe_2O_4$	6,9	11,2	18,4	38,7	51,2	56,5
205 $Ca_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$	5,8	8,9	6,9	27,4	37,5	54,3
206 $Mg_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$	5,7	7,7	5,3	27,0	46,9	49,0
107 Bayferrox 316 Fe_3O_4	6,2	10,3	12,7	12,7	35,1	53,9
157 Bayferrox 316 Fe_3O_4	5,5	12,0	12,0	12,0	29,4	53,9
207 Bayferrox 316 Fe_3O_4	10,5	12,8	12,7	12,7	44,8	60,0
Pojivo	5,7	15,2	20,1	40,1	45,3	53,1

Ferity jsou obecně materiály s vysokou tvrdostí. Výsledky tvrdosti nátěrů obsahujících směsi oxidů s lamelárním zinkem byly nižší z důvodu hrubšího a nerovnoměrného povrchu, který mechanicky působí na snížení počtu kyvů kyvadla. Nejvyššího počtu kyvů bude dosaženo na nejhladší a nejtvrďší ploše. Postup byl veden podle návodu v kapitole 7.7.1.

8.2.2. Tloušťka nátěrových filmů pro mechanické zkoušky

Tloušťky nátěrů nanesených na ocelové plechy určené pro mechanické zkoušky byly zpracovány do následující tabulky č. 32. Levý sloupec udává tloušťky filmů, na kterých byly provedeny mechanické zkoušky úderu závaží z výšky a hloubení. Pravý sloupec obsahuje data o tloušťce filmů, na kterých byla provedena zkouška ohybu přes válcový trn.

Tabulka 32: Tloušťky nátěrů pro mechanické zkoušky

Pigment	Tloušťka nátěru pro úder, a hloubení [μm]	Tloušťka nátěru pro ohyb [μm]
101 $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$	65,4	62,3
102 $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$	55,4	56,4
103 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$	53,7	55,7
104 ZnFe_2O_4	56,9	58,9
105 $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	67,2	66,0
106 $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	71,2	70,1
107 Fe_3O_4	72,1	69,8
151 $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$	64,0	61,2
152 $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$	56,9	62,9
153 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$	68,3	70,4
154 ZnFe_2O_4	62,9	64,5
155 $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	71,2	68,3
156 $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	65,1	66,4
157 Fe_3O_4	61,9	62,2
201 $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$	56,0	62,1
202 $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$	68,3	72,8
203 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$	65,5	64,1
204 ZnFe_2O_4	68,8	70,2
205 $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	54,2	56,7
206 $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	56,2	58,8
207 Fe_3O_4	64,2	61,2

8.2.3. Hloubení v Erichsonově přístroji

Hodnoty zjištěné při mechanické zkoušce hloubení jsou uvedeny v tabulce č. 33 ve sloupci hloubení. Hodnoty jsou si obecně velmi blízké a dosahují pouze hodnot 8, 9 a více než 10 mm. Bylo postupováno podle pokynů z kapitoly 7.7.4.

8.2.4. Ohyb přes válcový trn

Výsledky zkoušek ohybu přes válcový trn dopadly stejně pro oba dva typy syntetizovaných pigmentů a nezávisí na OKP antikorozičního pigmentu. Všechny nátěry dosáhly maximálního hodnocení, kdy nebylo zaznamenáno poškození ani u ohybu přes válcový trn průměru 4 mm. Naměřená data jsou přehledně zobrazena v tabulce č. 33 ve sloupci ohyb. Uvedená hodnota v tomto sloupci je číslo udávající průměr prvního trnu, u kterého nedošlo k mechanickému poškození nátěru při ohnutí.

- **Výsledky zkoušek ohybu přes válcový trn dopadly stejně pro oba dva typy syntetizovaných pigmentů a nezávisí na OKP antikorozičního pigmentu.**

8.2.5. Deformace úderem závažím

Zkouška byla provedena jak z lícové, tak rubové strany podle návodu popsaného v kapitole 7.7.2. Z lícové strany dosahovaly kromě dvou všechny nátěry maximálního hodnocení. Jediný nátěr, obsahující pigment $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn OKP 10\%}$ a srovnávací $\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ OKP 10\%}$ měli nižší hodnocení 90, respektive 75. Hodnoty odolnosti úderu z výšky z rubové strany byly oproti lícové straně velmi malé. Z rubové strany je odolnost proti úderu znatelně nižší.

Tabulka 33: Úder, ohyb a hloubení

Pigment	Úder [cm]		Ohyb a hloubení [mm]	
	Rub	Líc	Ohyb	Hloubení
101 $Mg_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4/Zn$	30	100	<4	8
102 $Ca_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4/Zn$	0	90	<4	8
103 $ZnFe_2O_4/Zn$	0	100	<4	8
104 $ZnFe_2O_4$	0	100	<4	10<
105 $Ca_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$	3	100	<4	10<
106 $Mg_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$	2	100	<4	10<
107 Fe_3O_4	3	75	<4	10<
151 $Mg_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4/Zn$	0	100	<4	10<
152 $Ca_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4/Zn$	0	100	<4	9
153 $ZnFe_2O_4/Zn$	55	100	<4	10<
154 $ZnFe_2O_4$	25	100	<4	10<
155 $Ca_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$	0	100	<4	10<
156 $Mg_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$	40	100	<4	8
157 Fe_3O_4	10	100	<4	10<
201 $Mg_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4/Zn$	30	100	<4	10<
202 $Ca_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4/Zn$	45	100	<4	10<
203 $ZnFe_2O_4/Zn$	20	100	<4	10<
204 $ZnFe_2O_4$	3	100	<4	10<
205 $Ca_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$	25	100	<4	10<
206 $Mg_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$	15	100	<4	10<
207 Fe_3O_4	100	100	<4	10<

8.2.6. Přílnavost mřížkovou metodou a lesk nátěrového filmu

Bylo postupováno podle návodu v kapitole 7.7.5. Všechny připravené nátěry na skle dosahovaly velmi dobré přílnavosti k povrchu skla. V použité vyhodnocovací stupnici dosahovali hodnocení pouze stupněm 0 nebo 1. Získané výsledky jsou prezentovány v tabulce č. 34.

- Přílnavost u obou typů pigmentů, jak izometrických feritů tak neizometrických na bázi směsi oxidů je obdobná.

Z naměřených hodnot lesku vyplývá, že izometrické nátěry mají lesklejší a tudíž hladší povrch než nátěry s pigmenty na bázi směsi oxidů. U těchto nátěrů naoxidované částice lamelárního zinku vytváří hrubší povrch, který se projevuje snížením jejich hodnoty lesku. Měření bylo provedeno podle postupu v kapitole 7.7.6.

Tabulka 34: Přílnavost a vláčnost, lesk povrchu nátěrového filmu pod 20°, 60°, 85°

Pigment	Stupeň přílnavosti [st.]	Lesk		
		20°	60°	85°
101 $Mg_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4/Zn$	1	31,8	56,7	56,1
102 $Ca_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4/Zn$	0	40,3	61,2	65,3
103 $ZnFe_2O_4/Zn$	0	28,7	56,5	61,3
104 $ZnFe_2O_4$	0	59,0	68,2	72,9
105 $Ca_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$	0	52,8	68,1	74,5
106 $Mg_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$	0	64,5	73,4	76,3
151 $Mg_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4/Zn$	1	29,7	55,7	64,1
152 $Ca_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4/Zn$	0	26,2	51,7	50,3
153 $ZnFe_2O_4/Zn$	0	24,4	49,8	56,0
154 $ZnFe_2O_4$	0	52,2	60,3	64,5
155 $Ca_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$	0	57,1	64,9	67,5
156 $Mg_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$	0	46,7	60,2	65,9
201 $Mg_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4/Zn$	0	14,8	42,7	39,6
202 $Ca_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4/Zn$	0	21,0	36,8	37,8
203 $ZnFe_2O_4/Zn$	0	24,2	47,3	44,1
204 $ZnFe_2O_4$	0	46,9	54,2	58,0
205 $Ca_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$	0	42,0	54,1	59,2
206 $Mg_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$	0	51,3	58,3	60,6
107 Fe_3O_4	0	63,6	70,8	76,4
157 Fe_3O_4	0	63,8	64,7	69,9
207 Fe_3O_4	0	54,0	67,5	66,8
Pojivo	0	162,3	150,7	104,5

8.2.7. Korozní úbytky ve vodných výluzích pigmentů

Stanovení charakteristik vodných výluhů pigmentů při jejich korozním působení bylo provedeno dle návodu v kapitole 7.8.4. Zjištěné hodnoty byly zaznamenány do tabulky č. 35. Relativní korozní úbytek v procentech dosahoval u všech výluhů pigmentů hodnot od 130,5 do 157,2%.

- **Izometrické směsné oxidy jsou účinnější v ochraně kovového povrchu než jejich „protějšky“ směsi oxidů s lamelárními Zn částicemi.**

Tabulka 35: Hodnoty korozních úbytků malých ocelových plechů ve vodných výluzích pigmentů

Pigment	Konečné pH	Konečná vodivost	Konečný korozní úbytek		
			Δm_{30} [g]	P_m [g/m ²]	X_H [%]
1 Mg _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄ /Zn	7,65	328	0,0371	16,04	157,2
2 Ca _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄ /Zn	7,82	185	0,0366	16,20	155,1
3 ZnFe ₂ O ₄ /Zn	7,35	92	0,0321	17,45	136,0
4 ZnFe ₂ O ₄	7,00	66	0,0341	15,01	144,5
5 Ca _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄	7,72	466	0,0308	15,18	130,5
6 Mg _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄	8,13	97	0,0330	15,21	139,8

8.2.8. Antikorozní vlastnosti nátěrových filmů s obsahem syntetizovaných pigmentů

Praktické sledování antikorozních vlastností se provádí pomocí zrychlených korozních zkoušek, kdy je nátěr ve zvýšené míře exponován některému z korozních činitelů - kondenzující páře, oxidu siřičitému nebo solné mlze s korozním účinkem chloridových iontů.

Pigment s vysokou hodnotou celkové antikorozní účinnosti významně přispívá k zajištění vysoké ochranné schopnosti poskytované nátěrovou hmotou.

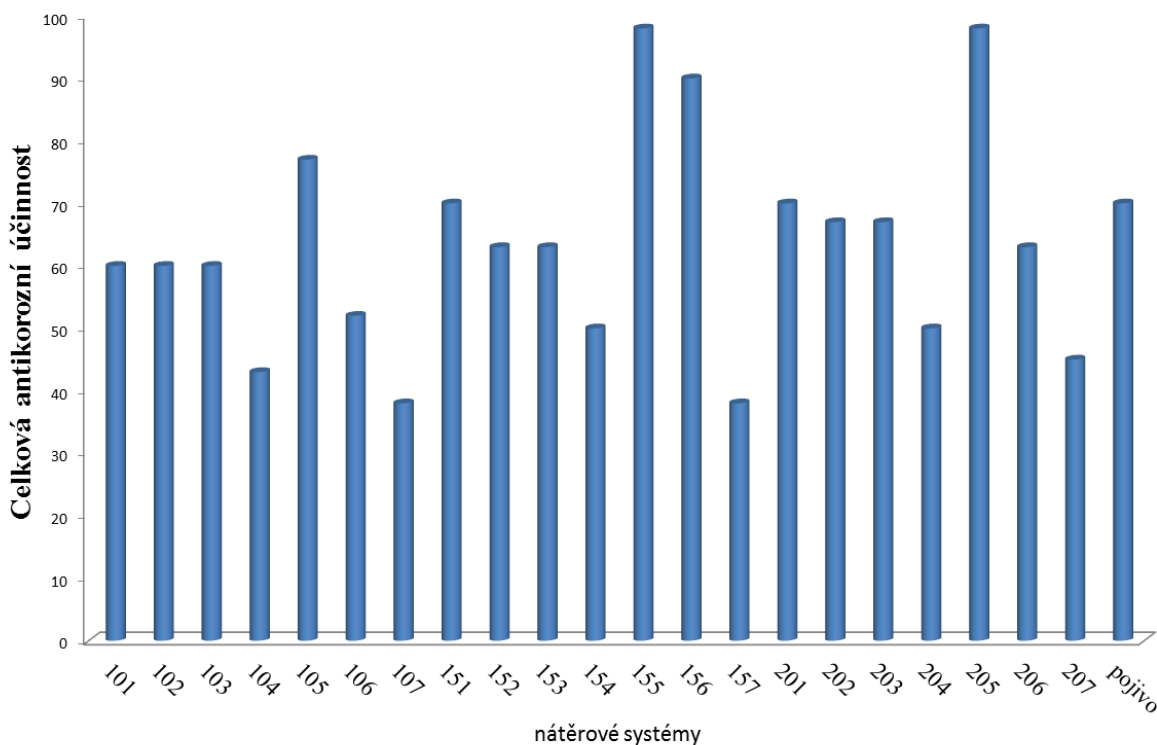
8.2.8.1. Korozní zkouška v atmosféře s kondenzací vlhkosti

Podstatou zkoušky je ověřit odolnost nátěrového filmu proti působení vzdušné vlhkosti. Mezi vyhodnocované parametry patří rozsah vzniku puchýřů, koroze podkladu a koroze v řezu. Vyhodnocení bylo provedeno po 2100 hodinách expozice testovaných nátěrů

koroznímu prostředí. Výsledky jsou zaznamenány v tabulce č. 36 a prezentovány graficky v grafu č. 1.

Shrnutí poznatků:

- Kondenzační komora překvapila tím, že nátěry zde umístěné nevykazovaly žádné viditelné poškození, přitom však docházelo k podkorodování nátěrů. Nátěry se směsí oxidů s lamelárními částicemi byly na pohled naprosto v pořádku a na nátěrech s obsahem izometrických antikoročních pigmentů se tvořily pouze malé puhčyře. Přesto byly nátěry až na výjimky podkorodované, když nátěr $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ odolal. Na druhou stranu minimální koroze v řezu naznačuje elektrochemický účinek pigmentů v tomto prostředí.
- Koroze v řezu byla pro všechny nátěry velmi nízká.
- Podkorodování je dáno zvýšenou paropropustností nátěru v důsledku zvýšeného koeficientu Q (celková pigmentace).
- Antikoroční účinnost směsí oxidů s lamelárními částicemi je stabilní a s rostoucím OKP se lehce zvyšuje.
- Výsledky antikoroční účinnosti izometrických feritů jsou velmi kolísavé v závislosti na druhu pigmentu.



Graf 1: Celková antikoroční účinnost pigmentů v komoře s kondenzací vodní páry

Tabulka 36: Výsledky zrychlených korozních testů v prostředí kondenzace vodní páry po 2100 hodinách expozice (DFT = 100 μm)

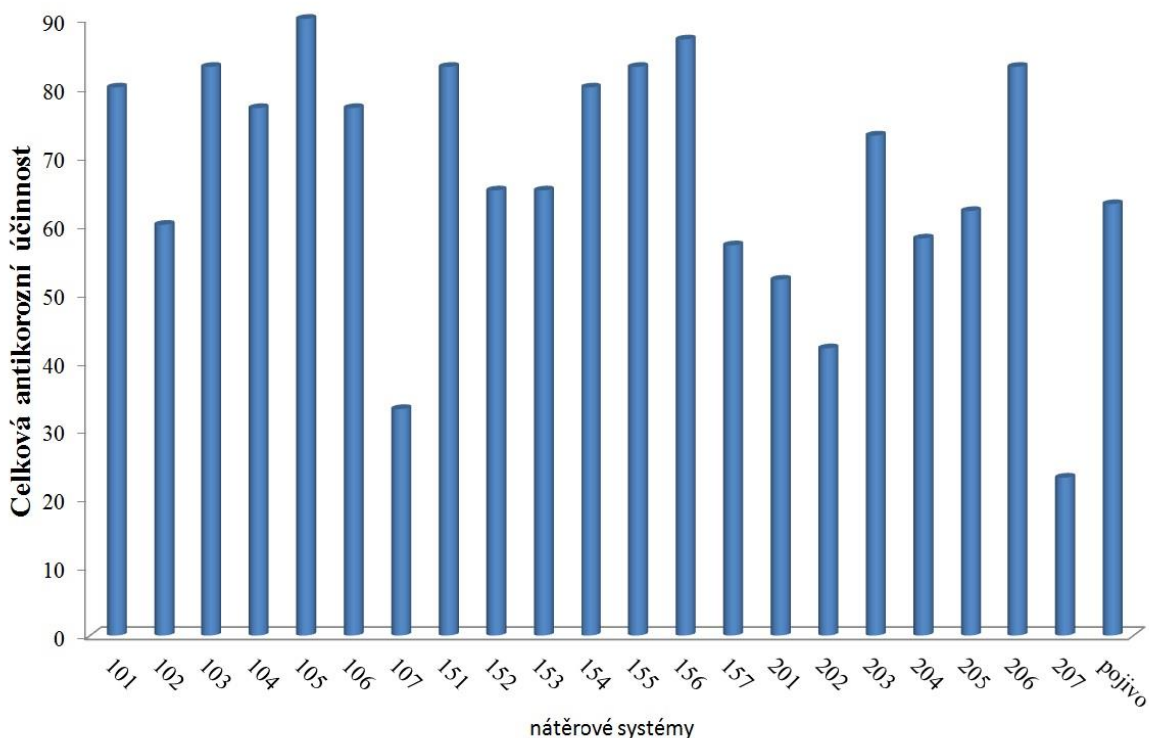
Typ formulace	Vznik puchýřů		Koroze podkladu		Koroze v řezu		Celková antikoroziční účinnost [-]
	ASTM [st.]	hodnocení	ASTM [%]	hodnocení	ASTM [mm]	hodnocení	
Formulace se syntetizovanými pigmenty							
101 Mg _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄ /Zn	<8F	100	50	0	0,5-1.0	80	60
102 Ca _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄ /Zn	8F	90	100	0	0-0,5	90	60
103 ZnFe ₂ O ₄ /Zn	8F	90	100	0	0-0,5	90	60
104 ZnFe ₂ O ₄	6D	40	100	0	0-0,5	90	43
105 Ca _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄	6MD	45	0,1	95	0-0,5	90	77
106 Mg _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄	8MD	65	100	0	0-0,5	90	52
151 Mg _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄ /Zn	<8F	100	33	20	0-0,5	90	70
152 Ca _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄ /Zn	<8F	100	100	0	0-0,5	90	63
153 ZnFe ₂ O ₄ /Zn	<8F	100	100	0	0-0,5	90	63
154 ZnFe ₂ O ₄	<8D	60	100	0	0-0,5	90	50
155 Ca _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄	<8F	100	0,1	95	0-0,5	90	98
156 Mg _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄	<8F	100	1	80	0-0,5	90	90
201 Mg _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄ /Zn	<8F	100	33	20	0-0,5	90	70
202 Ca _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄ /Zn	<8F	100	100	0	0	100	67
203 ZnFe ₂ O ₄ /Zn	<8F	100	50	0	0	100	67
204 ZnFe ₂ O ₄	8D	60	100	0	0-0,5	90	50
205 Ca _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄	<8F	100	0,1	95	0	100	98
206 Mg _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄	<8F	100	100	0	0-0,5	90	63
Formulace se srovnávacími pigmenty							
107 Bayferrox 316 Fe ₃ O ₄	4MD	25	100	0	0-0,5	90	38
157 Bayferrox 316 Fe ₃ O ₄	4MD	25	100	0	0-0,5	90	38
207 Bayferrox 316 Fe ₃ O ₄	6MD	45	100	0	0-0,5	90	45
Pojivo	<8F	100	33	20	0-0,5	90	70

8.2.8.2. Korozní cyklová zkouška nátěrů

Cílem zkoušky je sledování odolnosti natřených ocelových plechů vůči okolnímu prostředí těžké korozní atmosféry, kterou vytváří střídavě kondenzace vodních par a tvorba solné mlhy. Nastavené podmínky testu jsou uvedeny v kapitole 7.8.2. Mezi vyhodnocované parametry patří rozsah vzniku puchýřů, koroze podkladu a koroze v řezu. Vyhodnocení bylo provedeno po 2100 hodinách expozice testovaných nátěrů koroznímu prostředí. Výsledky jsou zaznamenány v tabulce č. 37 a prezentovány graficky v grafu č. 2.

Shrnutí poznatků:

- Ochrana vůči korozi v řezu je obdobná jak u feritů s izometrickými, tak u směsí oxidů s lamelárními částicemi. Oba dva typy pigmentů jsou náchylné ke vzniku puchýřů v řezu.
- Izometrické ferity vykazují vyšší odolnost vůči vzniku puchýřů v ploše, mají lepší bariérové vlastnosti (vytváří homogennější film).
- S rostoucím OKP se směsi oxidů stávají méně účinnými.
- U izometrických feritů vykazovaly nejvyšší antikorozi účinnost $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ při OKP 10% (90%) a $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ při OKP 15% (87%).



Graf 2: Celková antikorozi účinnost pigmentů v komoře se solnou mlhou

Tabulka 37: Výsledky cyklického korozního testu v prostředí solné mlhy po 2100 hodinách expozice (DFT= 100 µm)

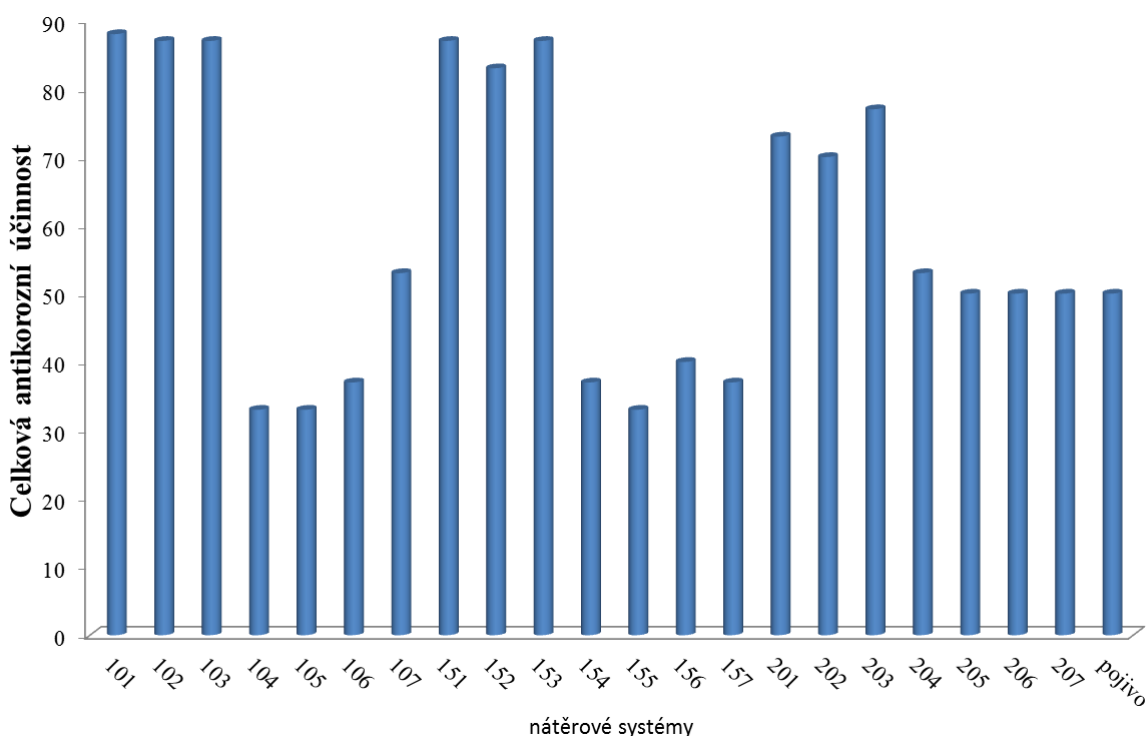
Typ formulace	Vznik puchýřů		Koroze podkladu		Koroze v řezu		Celková antikoroziční účinnost [-]
	ASTM [st.]	hodnocení	ASTM [%]	hodnocení	ASTM [mm]	hodnocení	
Formulace se syntetizovanými pigmenty							
101 Mg _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄ /Zn	<8F	100	3	70	1-2	70	80
102 Ca _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄ /Zn	6M	50	10	60	1-2	70	60
103 ZnFe ₂ O ₄ /Zn	<8F	100	3	70	0,5-1	80	83
104 ZnFe ₂ O ₄	<8F	100	10	60	1-2	70	77
105 Ca _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄	<8F	100	1	80	0-0,5	90	90
106 Mg _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄	<8F	100	10	60	1-2	70	77
151 Mg _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄ /Zn	<8F	100	3	70	0,5-1	80	83
152 Ca _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄ /Zn	6MD	45	3	70	0,5-1	80	65
153 ZnFe ₂ O ₄ /Zn	6F	55	3	70	1-2	70	65
154 ZnFe ₂ O ₄	<8F	100	3	70	1-2	70	80
155 Ca _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄	<8F	100	3	70	0,5-1	80	83
156 Mg _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄	<8F	100	1	80	0,5-1	80	87
201 Mg _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄ /Zn	6F	55	16	40	1-2	70	52
202 Ca _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄ /Zn	2MD	5	16	40	0,5-1	80	42
203 ZnFe ₂ O ₄ /Zn	<8F	100	16	40	0,5-1	80	73
204 ZnFe ₂ O ₄	6F	55	16	40	0,5-1	80	58
205 Ca _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄	<8F	100	3	70	0,5-1	80	83
206 Mg _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄	<8F	100	3	70	0,5-1	80	83
Formulace se srovnávacími pigmenty							
107 Bayferrox 316 Fe ₃ O ₄	2D	0	33	20	0,5-1	80	33
157 Bayferrox 316 Fe ₃ O ₄	<8F	100	50	0	1-2	70	57
207 Bayferrox 316 Fe ₃ O ₄	2D	0	50	0	1-2	70	23
Pojivo	<8F	100	33	20	0-0,5	90	63

8.2.8.3. Korozní zkouška v atmosféře s kondenzací vlhkosti a obsahem oxidu siřičitého

Tato korozní zkouška testuje schopnost nátěrových systémů odolávat působení oxidu siřičitého a vlhkosti dle podmínek uvedených v kapitole 7.8.3. Mezi vyhodnocované parametry patří rozsah vzniku puchýřů, koroze podkladu a koroze v řezu. Vyhodnocení bylo provedeno po 2100 hodinách expozice testovaných nátěrů koroznímu prostředí. Výsledky jsou zaznamenány v tabulce č. 38 a prezentovány graficky v grafu č. 3.

Shrnutí poznatků:

- Všechny nátěry vykazaly extrémní odolnost proti vzniku osmotických puchýřů
- Směsi oxidů zajišťují lepší ochranu plochy kovového podkladu a výrazně lépe brání šíření koroze v okolí řezu.
- Výrazně lepší ochranné vlastnosti směsí oxidů s lamelárními částicemi v nátěrovém filmu jsou dány lepší rozpustností zinkového jádra v kyselém prostředí korozního testu
- Samotné isometrické ferity nejsou schopny tlumit kyselé prostředí SO_2 a je dán průběh korozi.
- Směsi oxidů s lamelárními částicemi můžeme seřadit dle antikorozní účinnosti sestupně od nejvyšší po nejnižší: $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$ (87, 87 a 77%) > $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$ (88, 87 a 73%) > $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$ (87, 83 a 73%).
- S rostoucím OKP se směsi oxidů stávají méně účinnými.



Graf 3: Celková antikorozní účinnost pigmentů v komoře s oxidem siřičitým

Tabulka 38: Výsledky korozního cyklického testu v prostředí SO₂ a kondenzace vodní páry po 2100 hodinách expozice
(DFT= 100 μm)

Typ formulace	Vznik puchýřů		Koroze podkladu		Koroze v řezu		Celková antikoroziční účinnost [-]
	ASTM [st.]	hodnocení	ASTM [%]	hodnocení	ASTM [mm]	hodnocení	
Formulace se syntetizovanými pigmenty							
101 Mg _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄ /Zn	<8F	100	0,1	95	1-2	70	88
102 Ca _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄ /Zn	<8F	100	1	80	0,5-1	80	87
103 ZnFe ₂ O ₄ /Zn	<8F	100	1	80	0,5-1	80	87
104 ZnFe ₂ O ₄	<8F	100	100	0	16<	0	33
105 Ca _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄	<8F	100	100	0	16<	0	33
106 Mg _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄	<8F	100	100	0	13-16	10	37
151 Mg _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄ /Zn	<8F	100	0,3	90	1-2	70	87
152 Ca _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄ /Zn	<8F	100	3	70	0,5-1	80	83
153 ZnFe ₂ O ₄ /Zn	<8F	100	1	80	0,5-1	80	87
154 ZnFe ₂ O ₄	<8F	100	100	0	13-16	10	37
155 Ca _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄	<8F	100	100	0	16<	0	33
156 Mg _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄	<8F	100	50	0	1-2	70	40
201 Mg _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄ /Zn	<8F	100	16	40	0,5-1	80	73
202 Ca _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄ /Zn	<8F	100	33	20	0-0,5	90	70
203 ZnFe ₂ O ₄ /Zn	<8F	100	16	40	0-0,5	90	77
204 ZnFe ₂ O ₄	<8F	100	100	0	2-3	60	53
205 Ca _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄	<8F	100	100	0	3-5	50	50
206 Mg _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄	<8F	100	100	0	3-5	50	50
Formulace se srovnávacími pigmenty							
107 Bayferrox 316 Fe ₃ O ₄	<8F	100	100	0	2,3	60	53
157 Bayferrox 316 Fe ₃ O ₄	<8F	100	100	0	13-16	10	37
207 Bayferrox 316 Fe ₃ O ₄	<8F	100	100	0	3-5	50	50
Pojivo	<8F	100	33	20	0-0,5	90	50

8.2.8.4. Diskuse výsledků korozních zkoušek

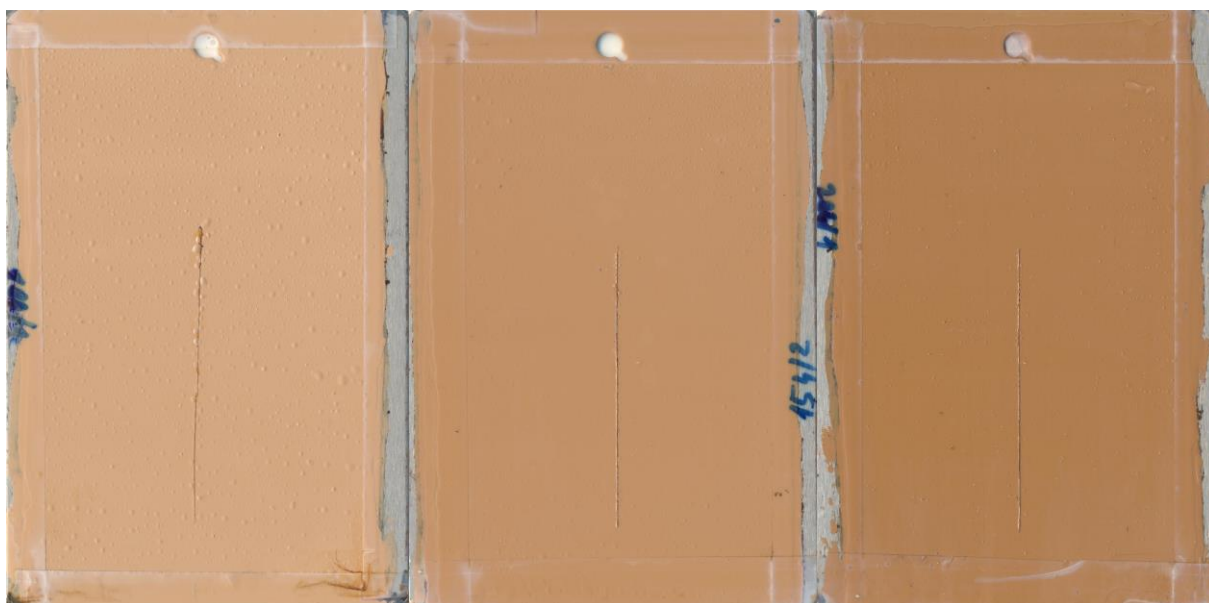
Připravené nátěrové hmoty se směsmi oxidů s lamelárními částicemi a s koeficientem $Q = 65\%$ dosahují obecně horších antikoročních vlastností, než nátěrové hmoty s koeficientem $Q = 35\%$.^{56, 110} Je známo, že se zvyšujícím se koeficientem Q dochází ke zvýšení paropropustnosti nátěru a tím ke zhoršení antikoroční účinnosti ochranného povlaku a změně některých jeho dalších vlastností jako je hrubost a lesk povrchu. Zvýšení paropropustnosti se projevilo zejména na výsledcích korozních zkoušek v prostředí kontinuální kondenzované vlhkosti, kde došlo k výraznému podkorodování nátěrů. Dalším souvisejícím jevem bylo zvýšení bodové koroze v prostředí solné mlhy.

Předpokladem bylo, že antikoroční pigmenty na bázi směsí oxidů budou antikorozně více účinné než směsné ferity. Zjištěním byl tento předpoklad potvrzen, ovšem bylo zjištěno, že s rostoucím OKP se rozdíl mezi směsmi oxidů s lamelárními částicemi a izometrickými ferity postupně zmenšuje, kdy při 20% OKP jsou si oba tyto druhy pigmentů v antikoroční účinnosti prakticky rovny, i když každý z těchto dvou druhů pigmentů je jinak účinný v různých prostředích.

Nejlepšího antikoročního účinku z testované řady pigmentů dosáhly pigmenty na bázi směsí oxidů s lamelárními částicemi při OKP 10 a 15 %, horší výsledky byly zaznamenány při OKP 20 %.

U izometrických feritů je poslopnout dle antikoroční účinnosti a OKP 15% > 20% > 10% od nejlepší po nejhorší.

Komora s kondenzací vodní páry: Dle výsledků korozních zkoušek v komoře s kontinuální kondenzací vodní páry můžeme obecně konstatovat, že antikoroční účinnost směsí oxidů s lamelárními částicemi je v průměru vyšší, než účinnost izometrických feritů. Je to způsobeno především větší náchylností izometrických pigmentů ke vzniku koroze a následnému podkorodování. U všech testovaných nátěrů došlo pouze k minimální korozi v řezu. Došlo ke změnám odstínů nátěrů, ty však nebyly nějak mimořádné.



(A)

(B)

(C)

Obr. 33: Příklady nátěrů s izometrickým feritem $ZnFe_2O_4$ po 2100 hodinách testování, OKP A) 10%, B) 15%, C) 20%



(A)

(B)

(C)

Obr. 34: Příklad rozsahu podkorodování po sejmutí nátěrů s izometrickým feritem $ZnFe_2O_4$ po 2100 hodinách expozice, OKP A) 10%, B) 15%, C) 20%

Komora se solnou mlhou: Pozorováním degradačních změn na nátěrech testovaných v komoře se solnou mlhou bylo zjištěno, že s rostoucím OKP se antikorozi vlastnosti mezi jednotlivými druhy nátěrů (s ferity x s lamelární směsí oxidů) sblížují. Při porušení nátěru

umělým řezem byl sledován vznik puchýřů u velké části nátěrů. Puchýře většinou vznikaly pouze ve velmi blízkém okolí řezu, u některých dalších nátěrů s pigmenty $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$ však vzniklo větší množství puchýřů v ploše. Přitom všechny nátěry dosahovaly minimální koroze v řezu a hodnota koroze v řezu u nátěrů dosahovala max. 2 mm. Všechny nátěry si udržely svou barvu a nedocházelo k významným změnám v odstínech nátěrů. Celkově je však velmi obtížné zhodnotit stupeň degradace vzorků v solné komoře a vyvodit z něj závěr. Degradace vzorků totiž nenaznačuje žádnou závislost na tvaru částic, použité výchozí látce nebo jiném faktoru.

Komora s oxidem siřičitým: Pigmenty na bázi směsí oxidů s lamelárními částicemi jsou v prostředí oxidu siřičitého výrazně korozně odolnější než izometrické ferity. Tyto směsi oxidů se v prostředí oxidu siřičitého vyznačují nejenom vysokou odolností dle stupně koroze v řezu, ale i dle rozsahu koroze v ploše. Nízká koroze v řezu je dána vysokou inhibiční schopností směsí oxidů s lamelárními částicemi a naznačuje na elektrochemický mechanismus působení. Nízký stupeň koroze v ploše je dán přítomností Zn a ZnO a jejich antikoroznímu působení.



Obr. 35: Změna barvy u pigmentu na bázi směsí oxidů s lamelárními částicemi $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$ (OKP 15%) po 2100 hodinách expozice

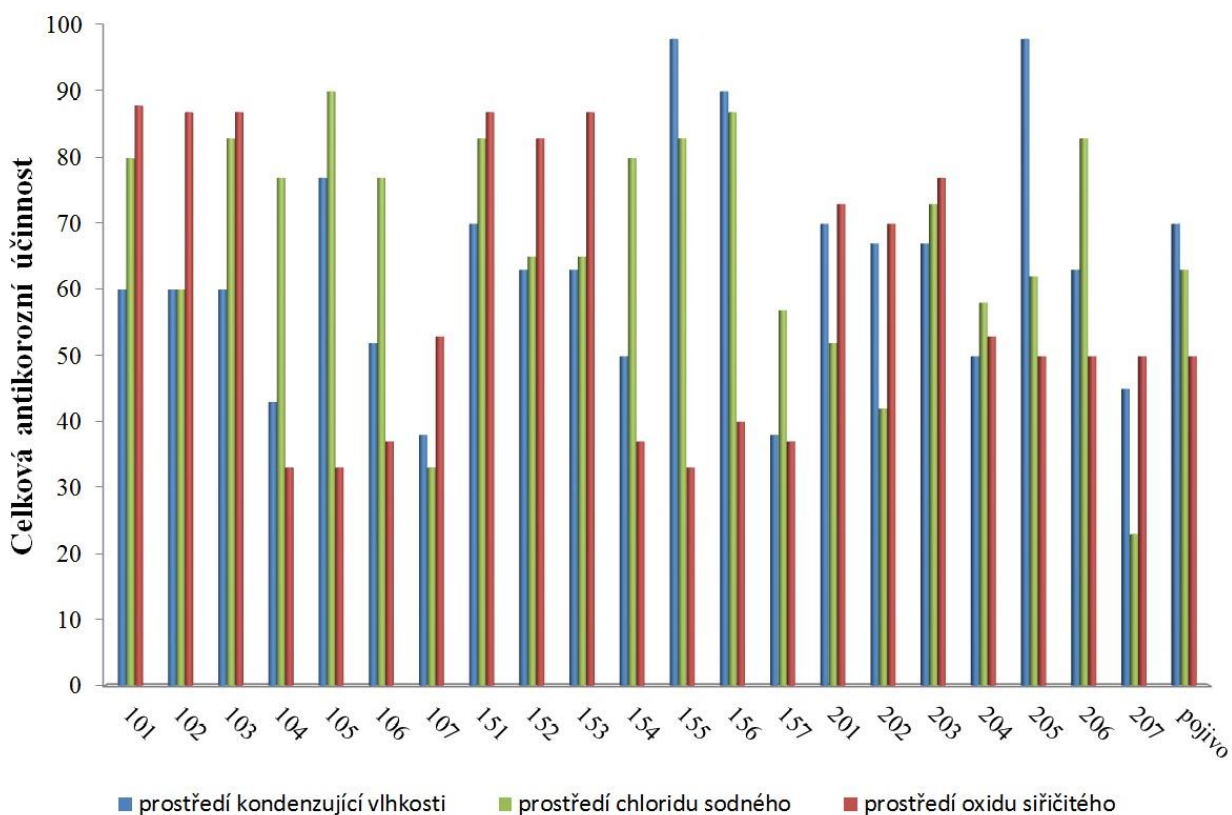


Obr. 36: (vlevo) Koroze v řezu u pigmentu $Mg_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$ s izometrickými částicemi OKP 10%; (vpravo) Koroze v řezu u pigmentu na bázi směsi oxidů $Mg_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4/Zn$ OKP 10%

Stupeň koroze v řezu je u izometrických feritových pigmentů daleko vyšší (viz obrázek č. 36). Všechny nátěry se vyznačovaly znatelným zesvětlením odstínu barvy a snížením lesku nátěru. Tento jev se u směsí oxidů s lamelárními částicemi vyskytoval více a některé nátěry přecházely téměř až na bílé odstíny barvy (viz. obrázek č. 35), což může být dáno oxidací zinku v nátěru a vznikem bílého oxidu zinečnatého. Zn se v kyselém prostředí rozpouští, vzniká ZnO a případně další produkty, které vytváří dokonalou bariéru vůči další difúzi SO_2 .

Celkové zhodnocení a porovnání stupně degradace u jednotlivých komor: Porovnáním všech výsledků můžeme konstatovat, že **většina připravených pigmentů zvyšuje antikorozi účinnost systému pigment-pojivo**, kdy pouze v prostředí oxidu siřičitého a prostředí kontinuální kondenzace měly nátěry obsahující feritové pigmenty horší antikorozi vlastnosti než samotné pojivo. Pigmenty s naoxidovaným zinkem lamelárního tvaru dosahují lepších

antikorozičních vlastností než pigmenty s izometrickými částicemi. Přítomný Zn a ZnO „podrží“ antikoroziční vlastnosti.



Graf 4: Přehled a srovnání celkové antikoroziční účinnosti mezi jednotlivými komorami OKP 10% - (101) $Mg_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4/Zn$; (102) $Ca_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4/Zn$; (103) $ZnFe_2O_4/Zn$; (104) $ZnFe_2O_4$; (105) $Ca_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$; (106) $Mg_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$; (107) Bayferrox 316 Fe_3O_4 ; OKP 15% - (151) $Mg_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4/Zn$; (152) $Ca_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4/Zn$; (153) $ZnFe_2O_4/Zn$; (154) $ZnFe_2O_4$; (155) $Ca_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$; (156) $Mg_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$; (157) Bayferrox 316 Fe_3O_4 ; OKP 20% - (201) $Mg_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4/Zn$; (202) $Ca_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4/Zn$; (203) $ZnFe_2O_4/Zn$; (204) $ZnFe_2O_4$; (205) $Ca_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$; (206) $Mg_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$; (207) Bayferrox 316 Fe_3O_4

Pro různá prostředí a jednotlivé pigmenty se ovšem výsledky mezi sebou značně liší. Obecně směsi oxidů excelují v prostředí oxidu siřičitého, podávají smíšené výsledky v prostředí NaCl a horší výsledky v prostředí kontinuální kondenzace s vodní parou. Napříč komorami nejsou u jednotlivých pigmentů na bázi směsí oxidů takové rozdíly v antikoroziční účinnosti. I antikoroziční vlastnosti směsí pigmentů s lamelárními částicemi se stejným OKP jsou přibližně stejné.

U izometrických feritů jsou rozdíly v antikorozi účinnosti mezi jednotlivými pigmenty se stejným OKP daleko vyšší než u směsí oxidů. Rovněž vysoké jsou rozdíly v chování jednotlivých feritových pigmentů pro jednotlivá korozní prostředí. Antikorozi účinnost feritových pigmentů je tak značně závislá na stechiometrii pigmentu. Například pigment $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ vykazoval výborné vlastnosti v prostředí kontinuální kondenzace vodní páry a pigment $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ byl efektivní v prostředí s chloridovými ionty. Platí také, že směsné ferity jsou antikorozi účinnější než jednoduchý ferit ZnFe_2O_4 . Dle získaných zkušeností i porovnáním výsledků s jinými autory se zdá obtížné dosáhnout reprodukovatelnosti výsledků antikorozi účinnosti pro stejný izomerní ferit pro různé syntetizované várky i při dodržení naprosto shodného postupu syntézy pigmentu a přípravy nátěru.

Závěrem je dobré podotknout, že jako nejlepší univerzální pigment se jeví $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$ při OKP 15%, jehož antikorozi vlastnosti jsou velmi dobré a jehož antikorozi účinek lze označit jako komplexní, jelikož bylo dosaženo velmi dobrých výsledků proti všem testovaným činitelům koroze (se skóre 70, 83, 87). V případě speciálních aplikací jsou vhodnější jiné spíše izometrické pigmenty na bázi feritů, kde se jako zajímavé se jeví využití izometrických pigmentů v prostředích s vysokou vzdušnou vlhkostí, v prostředí kondenzující vlhkosti anebo prostředí Cl^- iontů. Výše uvedené hodnocení se vztahuje k systému pigment-pojivo, kde bylo jako pojiva použito epoxyesteru a jako „plnivo“ byla do systému přidána titanová běloba.

Porovnání jednotlivých pigmentů mezi sebou při OKP 10, 15 a 20% a celkové pigmentaci 65% v epoxy-esterovém nátěru

Pro lepší náhled na antikorozi vlastnosti jednotlivých pigmentů byly shrnuty výsledky korozních testů do tabulek č. 39-44.

Tabulka 39: Výsledky korozních testů pigmentu $Mg_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4/Zn$ v různých prostředích po 2100 hodinách expozice (DFT= 100 μm)

$Mg_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4/Zn$	Vznik puchýřů		Koroze podkladu		Koroze v řezu		Celková antikoroziční účinnost [-]
	ASTM [dg.]	hodnocení	ASTM [%]	hodnocení	ASTM [mm]	hodnocení	
Formulace se syntetizovanými pigmentem							
101 kond. Pára	<8F	100	50	0	0,5-1	80	60
101 solná mlha	<8F	100	3	70	1-2	70	80
101 oxid siřičitý	<8F	100	0,1	95	1-2	70	88
151 kond. pára	<8F	100	33	20	0-0,5	90	70
151 solná mlha	<8F	100	3	70	0,5-1	80	83
151 oxid siřičitý	<8F	100	0,3	90	1-2	70	87
201 kond. Pára	<8F	100	33	20	0-0,5	90	70
201 solná mlha	6F	55	16	40	1-2	70	52
201 oxid siřičitý	<8F	100	16	40	0,5-1	80	73

Pigment $Mg_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4/Zn$ při OKP 15% dosáhl vůbec nejlepších výsledků z hlediska průměru všech tří sledovaných prostředí a je tedy nejvíce univerzální. Při OKP 10% a 15% dosáhl nejlepších výsledků v antikoroziční ochraně pro nátěry formulované do prostředí s vysokým obsahem kyselinotvorných plynů. Uplatnit lze pigment rovněž do nátěrů odolávajících prostředí s obsahem chloridových iontů.

Tabula 40: Výsledky korozních testů pigmentu $Ca_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4/Zn$ v různých prostředích po 2100 hodinách expozice (DFT= 100 μm)

$Ca_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4/Zn$	Vznik puchýřů		Koroze podkladu		Koroze v řezu		Celková antikoroziční účinnost [-]
	ASTM [dg.]	hodnocení	ASTM [%]	hodnocení	ASTM [mm]	hodnocení	
Formulace se syntetizovanými pigmentem							
102 kond. pára	8F	90	100	0	0-0,5	90	60
102 solná mlha	6M	50	10	60	1-2	70	60
102 oxid siřičitý	<8F	100	1	80	0,5-1	80	87
152 kond. pára	<8F	100	100	0	0-0,5	90	63
152 solná mlha	6MD	45	3	70	0,5-1	80	65
152 oxid siřičitý	<8F	100	3	70	0,5-1	80	83
202 kond. pára	<8F	100	100	0	0	100	67
202 solná mlha	2MD	5	16	40	0,5-1	80	42
202 oxid siřičitý	<8F	100	33	20	0-0,5	90	70

Při OKP 10% a 15% se pigment $Ca_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4/Zn$ výborně hodí do prostředí s obsahem kyselinotvorných plynů.

Tabulka 41: Výsledky korozních testů pigmentu ZnFe₂O₄/Zn v různých prostředích po 2100 hodinách expozice (DFT= 100 μm)

ZnFe ₂ O ₄ /Zn	Vznik puchýřů		Koroze podkladu		Koroze v řezu		Celková antikoroziční účinnost [-]
	ASTM [dg.]	hodnocení	ASTM [%]	hodnocení	ASTM [mm]	hodnocení	
Formulace se syntetizovanými pigmentem							
103 kond. pára	8F	90	100	0	0-0,5	90	60
103 solná mlha	<8F	100	3	70	0,5-1	80	83
103 oxid siřičitý	<8F	100	1	80	0,5-1	80	87
153 kond. pára	<8F	100	100	0	0-0,5	90	63
153 solná mlha	6F	55	3	70	1-2	70	65
153 oxid siřičitý	<8F	100	1	80	0,5-1	80	87
203 kond. pára	<8F	100	50	0	0	100	67
203 solná mlha	<8F	100	16	40	0,5-1	80	73
203 oxid siřičitý	<8F	100	16	40	0-0,5	90	77

Při OKP 10% se tento pigment výborně hodí do nátěrů užívaných v prostředí kyselinotvorných plynů např. SO₂ a v přímořském prostředí. Při OKP 15% bude dobře sloužit v nátěrech odolávajících prostředí oxidu siřičitého.

Tabulka 42: Výsledky korozních testů pigmentu ZnFe₂O₄ v různých prostředích po 2100 hodinách expozice (DFT= 100 μm)

ZnFe ₂ O ₄	Vznik puchýřů		Koroze podkladu		Koroze v řezu		Celková antikoroziční účinnost [-]
	ASTM [dg.]	hodnocení	ASTM [%]	hodnocení	ASTM [mm]	hodnocení	
Formulace se syntetizovanými pigmentem							
104 kond. Pára	6D	40	100	0	0-0,5	90	43
104 solná mlha	<8F	100	10	60	1-2	70	77
104 oxid siřičitý	<8F	100	100	0	<16	0	33
154 kond. Pára	<8D	60	100	0	0-0,5	90	50
154 solná mlha	<8F	100	3	70	1-2	70	80
154 oxid siřičitý	<8F	100	100	0	13-16	10	37
204 kond. Pára	8D	60	100	0	0-0,5	90	50
204 solná mlha	6F	55	16	40	0,5-1	80	58
204 oxid siřičitý	<8F	100	100	0	2-3	60	53

Výsledné hodnocení syntetizovaného ZnFe₂O₄ bylo vůbec nejslabší. Uplatnění by pigment našel v nátěrech do přímořského prostředí při OKP 15 a 10%.

Tabulka 43: Výsledky korozních testů pigmentu $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ v různých prostředích po 2100 hodinách expozice (DFT= 100 μm)

$\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	Vznik puchýřů		Koroze podkladu		Koroze v řezu		Celková antikoroziční účinnost [-]
	ASTM [dg.]	hodnocení	ASTM [%]	hodnocení	ASTM [mm]	hodnocení	
Formulace se syntetizovanými pigmentem							
105 kond. Pára	6MD	45	0,1	95	0-0,5	90	77
105 solná mlha	<8F	100	1	80	0-0,5	90	90
105 oxid siřičitý	<8F	100	100	0	<16	0	33
155 kond. Pára	<8F	100	0,1	95	0-0,5	90	98
155 solná mlha	<8F	100	3	70	0,5-1	80	83
155 oxid siřičitý	<8F	100	100	0	<16	0	33
205 kond. Pára	<8F	100	0,1	95	0	100	98
205 solná mlha	<8F	100	3	70	0,5-1	80	83
205 oxid siřičitý	<8F	100	100	0	3-5	50	50

Pigment $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ měl vůbec nejlepší výsledky v prostředí kondenzační komory při všech OKP. Výsledná odolnost nátěrů v prostředí chloridových iontů byla těž na vysoké úrovni při všech sledovaných OKP.

Tabulka 44: Výsledky korozních testů pigmentu $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ v různých prostředích po 2100 hodinách expozice (DFT= 100 μm)

$\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	Vznik puchýřů		Koroze podkladu		Koroze v řezu		Celková antikoroziční účinnost [-]
	ASTM [dg.]	hodnocení	ASTM [%]	hodnocení	ASTM [mm]	hodnocení	
Formulace se syntetizovanými pigmentem							
106 kond. Pára	8MD	65	100	0	0-0,5	90	52
106 solná mlha	<8F	100	10	60	1-2	70	77
106 oxid siřičitý	<8F	100	100	0	13-16	10	37
156 kond. Pára	<8F	100	1	80	0-0,5	90	90
156 solná mlha	<8F	100	1	80	0,5-1	80	87
156 oxid siřičitý	<8F	100	50	0	1-2	70	40
206 kond. Pára	<8F	100	100	0	0-0,5	90	63
206 solná mlha	<8F	100	3	70	0,5-1	80	83
206 oxid siřičitý	<8F	100	100	0	3-5	50	50

Pigment $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ dosáhl velmi dobrého hodnocení pro OKP 15%, kde má silný antikoroziční účinek v prostředí kontinuální kondenzace vodní páry a v prostředí chloridových iontů.

9. Přínosy vědecké práce

Přínos práce pro odbornou technickou praxi

Směsi oxidů s lamelárními částicemi mohou být použity v antikoročních nátěrových hmotách pro konstrukční ocel. Práce představuje jak schéma postupu pro testování a vývoj pokročilých pigmentů pro průmyslové užití. Tak i již ve světovém měřítku běžně dostupné instrumentální metody pro vývoj těchto pokročilých pigmentů.

Vědecké poznatky pro výzkum

Práce rozšiřuje dosud známé vědomosti o chování směsí oxidů a směsných oxidů jako antikoročních pigmentů v nátěrových hmotách. Jsou v ní představeny distribuční křivky velikosti částic těchto pigmentů získané metodami analýzy velikosti částic, které dovolují získat přesnější informace o stavu a vlastnostech částic pigmentu za účelem vývoje účinnějších nátěrových hmot. Práce prezentuje popis známých vlastností pigmentů a je dílem, které přináší velmi ucelený náhled na vlastnosti, mechanismus antikoročního účinku a širší vlastnosti těchto pigmentů například v interakci pigment-pojivo.

Přínosy pro pedagogickou činnost

Práce přehledně a postupně představuje postupy syntézy pigmentů na bázi směsí oxidů s lamelárními částicemi i jednodušších feritů, prezentuje metody charakterizace pigmentů a metodické postupy pro testování antikoroční účinnosti a stanovení mechanismu antikoročního účinku. Naučně též popisuje metody stanovení korozních dějů a to včetně pokročilých instrumentálních stanovení.

Náměty pro další výzkum

Protože účinnost antikoročního pigmentu je významně ovlivněna jeho střední velikostí dispergovaných částic a distribucí velikosti těchto částic. Jsou stále vidět mezery ve znalosti chování pigmentů v závislosti na těchto parametrech. Další cestu výzkumu je právě proto možné vést směrem úpravy distribuce velikosti částic nebo střední velikosti částic pigmentu, ať už u pigmentu v práškovém stavu pomocí mletí nebo prosévání. Či pomocí filtrace částic pigmentu u již hotových nátěrových hmot např. nylonovým filtrem nebo přes filtrační sáček, což je běžnou průmyslovou praxí. V neposlední řadě by zajímavé výsledky mohlo přinést posouzení vlivu aditiv na tento nátěrový systém.

Splnění cílů disertační práce

Byla úspěšně provedena syntéza směsi oxidů s lamelárními částicemi. Pigment byl podroben analýze velikosti částic a byla charakterizována jeho široká distribuční křivka velikosti částic. Elektronová mikroskopie potvrdila, že pigmenty na bázi směsi oxidů obsahují lamelární částice s povrchovou vrstvou. Vysokého antikorozního účinku bylo dosaženo díky kombinaci různých typů oxidů.

10. Závěr

Bylo zjištěno, že syntetizované směsi oxidů s lamelárními částicemi jdou použít do reálných nátěrů na bázi epoxyesteru s koeficientem $Q = 0,65$. Jako antikorozně nejlepší se jevíly nátěry s OKP 15 a 10% tohoto antikorozního pigmentu. Nátěry při extrémním zatížení 2100 hodin dosáhly uspokojivého antikorozního hodnocení a nejlepší pigmenty dosahovaly v průměru antikorozní účinnosti 70-90 bodů ze 100 proti jednotlivým činitelům koroze. V nátěrových systémech rovněž nebyly použity aditiva, lze tedy předpokládat, že vlastnosti testovaných nátěrových systémů jdou dále vylepšit vhodnými organickými inhibitory koroze, aditivity zlepšujícími přilnavost, smáčivost pigmentů nebo rozliv nátěrové hmoty. Prostor je též pro úpravu morfologie částic pigmentů, např. změnou procesu mletí, sušení, případně filtrací výsledné nátěrové hmoty.

11. Seznam autorem publikovaných prací

Články v recenzovaných časopisech indexované v databázi Web of Science (J imp)

BENDA, P., KALEDOVÁ, A. Anticorrosion properties of pigments based on ferrite coated zinc particles. In *Physics Procedia*. Amsterdam : Elsevier Science BV, 2013, s. 185-194. ISSN 1875-3892.

BENDA, P., KALEDOVÁ, A., Development and preparation of oxide mixture-based pigments for anticorrosion paints. *Pigment and resin technology*. accepted paper.

Příspěvky ve sborníku indexované v databázi Web of Science database (D)

BENDA, P., KALEDOVÁ, A. Ferrite and core-shell ferrite pigments for anticorrosion organic coatings. In *Proceedings of the 1st International Conference on Chemical Technology*. Praha : Česká společnost chemická, 2013, s. 158-163. ISBN 978-80-86238-55-5.

Příspěvky ve sborníku, které nesplňují podmínky skupiny D (Od)

BENDA, P., KALEDOVÁ, A. Anticorrosion and physico-mechanical properties of organic coatings containing core-shell pigments $\text{MeyZn}_{1-y}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$ with lamellar shape of particles. In *Conference Proceedings CCT 2010*. Pardubice : Univerzita Pardubice, 2010, s. 95-100. ISBN 978-80-7395-258-7.

BENDA P., KALEDOVÁ A. Antikorozi pigmenty typu core-shell $\text{MexZn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$, In Sborník příspěvků 62. sjezd asociací českých a slovenských chemických společností. Pardubice, 2010, str. 525, ISBN 0009-2770.

BENDA, P., KALEDOVÁ, A. Preparation and properties of anticorrosion core-shell pigments based on ferrite and metal zinc. In *Conference Proceedings CCT 2011*. Pardubice : Univerzita Pardubice, 2011, s. 89-94. ISBN 978-80-7395-399-7.

KALEDOVÁ, A., BENDA, P., ULBRICH, M. Vývoj v oblasti antikorozi pigmentů pro nátěrové hmoty. In *Projektování a provoz povrchových úprav*. Praha : PhDr. Zdeňka Jelínková, CSc. - PPK, 2011, s. 46-54. ISBN 978-80-254-9133-1.

BENDA, P., KALEDOVÁ, A. Core-shell ferrite pigments for anticorrosion organic coatings. In *10th International Conference Solid State Chemistry 2012*. Pardubice : Univerzita Pardubice, 2012, s. 124. ISBN 978-80-7395-499-4.

ČERNOŠKOVÁ, E., ČERNOŠEK, Z., HOLUBOVÁ, J., NAZABAL, V., BENDA, P., KALEDOVÁ, A. The glass transition study – the comparison of currently used DSC technique. In *10th International Conference Solid State Chemistry 2012*. Pardubice : Univerzita Pardubice, 2012, s. 129. ISBN 978-80-7395-499-4.

BENDA, P., KALEDOVÁ, A. Synthesis and determination of properties of core-shell pigments on ferrite basis. In *Conference Papers CCT 2012*. Pardubice : Univerzita Pardubice, 2012, s. 157-162. ISBN 978-80-7395-490-1.

BENDA, P., KALEDOVÁ, A. New anticorrosion pigments based on ferrite compounds. In *Sborník příspěvků mezinárodní konference projektu Partnerství pro chemii: Mozky budoucnosti*. Pardubice : Univerzita Pardubice, 2013, s. 14-15. ISBN 978-80-7395-672-1.

BENDA, P., KALEDOVÁ, A. Anticorrosion properties of paints based on ferrite pigments and core-shell ferrite pigments with zinc core. In *Conference Proceedings CCT 2013*. Pardubice : Univerzita Pardubice, 2013, s. 135-142. ISBN 978-80-7395-627-1.

12. Seznam použité literatury

- 1 KULIŠ M. *Strojírenská výroba*, 1984, str.32
- 2 GIANNAKOPOULOS, I. a A.C. TAYLOR, A modelling study of the visco-elastic behaviour of polyester-based coil coatings, *Progress in Organic Coatings*, 2013, 76, s. 1556–1566.
- 3 ZHANG, W.R., LOWE, C. R. SMITH, Depth profiling of clear coil coating by confocal Raman microscopy, *Progress in Organic Coatings*, 2009, 66, s. 141–148.
- 4 ZHANG, W.R., LOWE, R. C. SMITH, Depth profiling of coil coating using step-scan photoacoustic FTIR, *Progress in Organic Coatings*, 2009, 65, s. 469–476.
- 5 FOSTER, G.M., S. RITCHIE, K.E. EVANS, C. LOWE, Controlled relative humidity testing for the characterisation of the brittle-tough and glass transition temperatures of coil coating paint films, *Progress in Organic Coatings*, 2004, 51, s. 244–249.
- 6 BASTOS, A.C. a A.M.P. SIMÕES, Effect of uniaxial strain on the protective properties of coil-coatings, *Progress in Organic Coatings*, 2003, 46, s. 220–227.
- 7 ROSSI, S., DEFLORIAN, F. FIORENZA, J., Environmental influences on the abrasion resistance of a coil coating system, *Surface & Coatings Technology*, 2007, 201, s. 7416–7424.
- 8 FROEHLICH, R.W., Coil Coating 101, *Metal Finishing*, 2008, November, s. 46-49.
- 9 BAČOVÁ, V. a D. DRAGANOVSKÁ, Analyses of the quality of blasted surfaces, *Materials Science*, 2004, 40(1), s. 125-131.
- 10 KALEDOVÁ, A. a P. KALENDA, J. ŠŇUPÁREK, Book of conferences, XXIII Fatipec Congress, Brussel, 1996, D, s. 134 – 142.
- 11 LECLERCQ, M., Characteristics of zinc dust pigments, *European Coatings Journal*, 1991, 3, s. 106.
- 12 KALEDOVÁ, A. Effects of particle sizes and shapes of zinc metal on the properties of anticorrosive coatings, *Progress in Organic Coatings*, 2003, 46, s. 324-332.
- 13 MULLER, B. a SCHUBERT M., Stabilization of metal pigments by epoxy ester resins, *European Coatings Journal*, 1999, 11, s. 34-38.
- 14 KALEDOVÁ, A., *Technologie nátěrových hmot I.*, Pardubice 2003, s. 59, 154-155
- 15 ROŽAN, J., a O. VANÍČEK: *Pigmenty práškové barvy*, SNTL Praha 1959, s. 325, 207 – 209
- 16 KALEDOVÁ, A. *Koroze a ochrana materiálu*, Pardubice 2001, s. 28-33

- 17 JARUSEK, J., P. KALENDA, J. ŠŇUPÁREK, *Chemie filmotvorných látek I*, Pardubice 1998, s. 59-60
- 18 BAUER, R.S., E.J. MARX, M. J. WATKINS, *Epoxy Resins in Coatings, Paints and Coating Testing Manual*, ASTM International, USA, 1995, s. 74-78.
- 19 SVOBODA, M., H. KUBÁTOVÁ, S. BRAUN, *Koroze a ochrana materiálů*, 1992, 36(31).
- 20 KALENDOVÁ, A., J. ŠŇUPÁREK, P. KALENDA, ACS Symposium on „Corrosion Control by Coatings, New Orleans LA 1987.
- 21 ČERNÝ, M. *Korozní vlastnosti kovových konstrukčních materiálů*, SNTL Praha 1984, s. 105.
- 22 YANG, G., B. HAN, Z. SUN, L. YAN, X. WANG, Preparation and characterization of brown nanometer pigment with spinel structure, *Dyes Pigments*, 2002, 55, s. 9–16.
- 23 BARDHAN, A., C.K. GHOSH, M.K. MITRA, G.C. DAS, S. MUKHERJEE, K.K. CHATTOPADHYAY, Low temperature synthesis of zinc ferrite nanoparticles, *Solid State Sciences*, 2010, 12(5), s. 839-844.
- 24 KOKSHAROV, Y.A., D.A. PANKRATOV, S.P. GUBIN, I.D. KOSOBUDSKY, M. BELTRAN, Y. KHODORKOVSKY, A.M. TISHIN, Electron paramagnetic resonance of ferrite nanoparticles, *Journal of Applied Physics*, 2001, 89(4), s. 2293–2298.
- 25 FUJIWARA, T., Magnetic-properties and recording characteristics of barium ferrite media, *IEEE Transactions on Magnetics*, 1987, 23, s. 3125.
- 26 BERBENNI, V., A. MARINI, N.J. WELHAM, P. GALINETTO, M.C. MOZZATI, The effect of mechanical milling on the solid state reactions in the barium oxalate–iron(III) oxide system, *Journal of the European Ceramics Society*, 23, 2003, s. 179–187.
- 27 HANEDA, K. a A.H. MORRISH, Magnetic properties of small particles for possible magneto-optical pigments, *IEEE Transactions on Magnetics*, 1999, 35, s. 3490–3495.
- 28 CANDEIA, R.A., M.A.F. SOUZA, M.I.B. BERNARDI, S.C. MAESTRELLI, I.M.G. SANTOS, A.G. SOUZA, E. LONGO, Monoferrite BaFe₂O₄ applied as ceramic pigment, *Ceramics International*, 2007, 33, 521–525.
- 29 KALENDOVÁ, A. a D. VESELÝ, Needle-shaped anticorrosion pigments based on the ferrites of zinc, calcium and magnesium, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 2007, 54(1), s. 3-15.
- 30 KALENDOVÁ, A. a D. VESELÝ, The properties of ZnFe₂O₄ as an anticorrosion pigment dependent upon the structure of initial Fe₂O₃, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 2008, 55(4), s. 175-190.

- 31 SCHWARZ, M, M. VEVERKA, E. MICHÁLKOVÁ, V. LALÍK, D. VEVERKOVÁ, Utilisation of industrial waste for ferrite pigments production, *Chemical Papers*, 2012, 66(4), s. 248-258.
- 32 CHROMY, L. a E. KAMINSKA, Non-toxic anticorrosive pigments, *Progress in Organic Coatings*, 1990, 18, s. 319–324.
- 33 KALEDOVÁ, A, M. VEVERKA, E. V. MICHÁLKOVÁ, LALÍK, D. VEVERKOVÁ, *Physica Status Solidi*, 2011, C8(9), s. 2665-2668.
- 34 MAHMOUD, A, ABD EL-GHAFFAR, A.M. NIVIN, Y.A. ELHAM, A method for preparation and application of micronized ferrite pigments in anticorrosive solvent-based paints, *Journal of Coatings Technology and Research*, 2010; 7(6), s. 703-713.
- 35 AYANA, ABU Y.M., S.M. EL-SAWY, S.H. SALAH, Zinc-ferrite pigment for corrosion protection, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 1997, 44, s.38±.
- 36 CHEN, D. a Y. CHEN, Synthesis of the barium ferrite ultrafine particles by coprecipitation in the presence of polyacrylic acid, *Journal Colloid and Interface Science*, 2001, 235, s. 9–14.
- 37 ROOS, W., Formation of chemically coprecipitated barium ferrite, *Journal of the American Ceramic Society*, 1980, 63, s. 601–603.
- 38 SUI, X., M. SCHERGE, M.H. KRYDER, J.E. SNYDER, V.G. HARIS, N.C. KOON, Barium ferrite thin-film recording media, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.*, 1996, 155, s. 132–139.
- 39 BERNARDI, M.I.B., S. CAVA, C.O. PAIVA-SANTOS, E.R. LEITE, C.A. PASKOCIMAS, E. LONGO, Comparison of blue pigments prepared by two different methods, *Journal of the European Ceramics Society*, 2002, 22, s. 2911–2919.
- 40 ABDEL-MOHSEN, E.F. a H.S.EMIRA, The effect of starting materials and preparation process on the properties of magnesium ferrite pigment, *Pigment and Resin Technology*, 2005, 34(6), s. 312-320.
- 41 XAVIER, C.S., R.A. CANDEIA, M.I.B. BERNARDI, S.J.G. LIMA, Effect of the Modifier Ion on the Properties of $MgFe_2O_4$ and $ZnFe_2O_4$ pigments, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2007, 87, s. 709-713.
- 42 CANDEIA, R.A., M.A.F. SOUZA, M.I.B. BERNARDI, S.C. MAESTRELLI, I.M.G. SANTOS, A.G. SOUZA, E. LONGO, Monoferrite $BaFe_2O_4$ applied as ceramic pigment, *Ceramics International*, 2007, 33, s. 521-525.

- 43 CANDEIA, R.A., M.I.B. BERNARDI, E. LONGO, I.M.G. SANTOS, A.G. SOUZA, Synthesis and characterization of spinel pigment CaFe_2O_4 obtained by the polymeric precursor method, *Materials Letters*, 2004, 58, s. 569–572.
- 44 GONZALEZ-CARRENO T., M.P. MORALES, C.J. SERNA, Barium ferrite nanoparticles prepared directly by aerosol pyrolysis, *Materials Letters*, 2000, 43, s. 97–101.
- 45 LOPEZ-NAVARRETE E., A.R. GONZALEZ-ELIPE, M. OCANA, Non-conventional synthesis of Cr-doped SnO_2 pigments, *Ceramics International*, 2003, 29, s. 385–392.
- 46 PALIHÉ N., A. WATTIAUX, M. GAUSOU, A. DEMOURGUES, Correlation between structural features and vis–NIR spectra of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hematite and AFe_2O_4 spinel oxides (A=Mg, Zn), *Journal of Solid State Chemistry*, 2008, 181(5), s. 1040-1047.
- 47 YONGSHENG, H., L. FUCHUN, H. EN-HOU, Inhibitive Behaviour and Mechanism of a Ferrite Inhibition Pigment in Epoxy Paints, *Journal of Electrochemical Society*, 2012, 159(9), s. C403-C410.
- 48 VELEVA, L., J. CHIN, B. DEL AMO, Corrosion electrochemical behaviour of epoxy anticorrosive paints based on zinc molybdenum phosphate and zinc oxide, *Progress in Organic Coatings*, 1999, 36, s. 211-216.
- 49 ČEHALOVÁ, V. a A. KALEDOVÁ, Properties of ZnO in dependence on method of preparation and size distribution in coatings, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2007, 68, s. 1096–1100.
- 50 WU, K.H., C.M. CHAO, C.H. LIU, T.C. CHANG, Characterization and corrosion resistance of organically modified silicate NiZn ferrite/polyaniline hybrid coatings on aluminum alloys, *Corrosion Science*, 2007, 49(7), s. 3001 - 3014.
- 51 KALEDOVÁ, A. Alkalising and neutralising effects of anticorrosive pigments containing Zn, Mg, Ca, and Sr cations, *Progress in Organic Coatings*, 2000, 38, s. 199–206.
- 52 EMIRA, H.S., A novel approach to the synthesis of a non-toxic, platy pigment for anticorrosive paints, *Pigment & Resin Technology*, 2005, 34(3), s. 132-138.
- 53 EMIRA, H.S., Effect of PVC/CPVC ratio of non-toxic, platy pigments on corrosion protection of acrylic-modified alkyd coatings, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 2006, 53(4), s. 224-231.
- 54 JOTHI, K.J. a K. PALANIVELU, Facile fabrication of core-shell Pr_6O_{11} -ZnO modified silane coatings for anti-corrosion applications, *Appl. Surf. Sci.*, 2016, 288, s. 60-68.

- 55 HAVLÍK, J., A. KALEDOVÁ, D. VESELÝ, Electrochemical, chemical and barrier action of zinc dust/anticorrosive pigments containing coatings”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2007, 68, s. 1101-1105.
- 56 BENDA, P. a A. KALEDOVÁ, Anticorrosion properties of pigments based on ferrite coated zinc particles, *Physics Procedia*, 2013, 44, s. 185 – 194.
- 57 AHMED, N.M., M.M. SELIM, Tailored ferrites-kaolin anticorrosive hybrid pigments in solvent-based paints for protection of cold-rolled steel, *Pigment and Resin Technology*, 2010, 39(2), s. 101-111.
- 58 AHMED, N.M., W.M. ABD EL-GAWAD, E.A. YOUSSEF, , E.M. SOUAYA, Employment of new modified ferrite pigments in anticorrosive alkyd-based paints, *Pigment and Resin Technology*, 2014, 43(4), s. 201-211.
- 59 KALEDOVÁ, A., D. VESELÝ, M. KOHL, Synthesis of Me_2TiO_4 and MeFe_2O_4 spinels and their use in organic alkyd resin-based anticorrosion coatings, *Corrosion Reviews*, 2014, 32(1-2), s. 51-72.
- 60 PALMER, D.A. AND L.M. ANOVITZ, Solubility of Zinc Silicate and Zinc Ferrite in Aqueous Solution to High Temperatures, *Journal of Solution Chemistry*, 2009, 38, s. 869-892.
- 61 CHAUDHRY, A.U., V. MITTAL, B. MISHRA, Nano nickel ferrite (NiFe_2O_4) as anti-corrosion pigment for API 5L X-80 steel: An electrochemical study in acidic and saline media, *Dyes and Pigments*, 2015, 118, s. 18-26.
- 62 MISZCZYK, A. a A. DAROWICKI, Study of anticorrosion and microwave absorption properties of NiZn ferrite pigments, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 2011, 58(1), s. 13-21.
- 63 ZUBIELEWICZ, M. a W. GNOT, Mechanisms of non-toxic anticorrosive pigments in organic waterborne coatings, *Progress in Organic Coatings*, 2004, 49, s. 358-371.
- 64 DEYA, C., G. BLUSTEIN, , B. DEL AMO, R. ROMAGNOLI, Evaluation of eco-friendly anticorrosive pigments for paints in service conditions”, *Progress in Organic Coatings*, 2010, 69, s. 1-6.
- 65 EMIRA, H.S., F.F. ABDEL-MOHSEN, The dependence of the corrosion protection of water born paints on the concentration of the anticorrosion pigment”, *Pigment and Resin Technology*, 2003, 32(4), s. 259-265.
- 66 HOUŠKOVÁ, V., A. KALEDOVÁ, , V. ŠTENGL, S. BAKARDJIEVA, Synthesis and properties of morphologically interesting particles of zincite and periclase, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2007, 68, s. 1198–202.

- 67 DHOKE, S.K. a A.S. KHANNA, Electrochemical behavior of nano-iron oxide modified alkyd based waterborne coatings, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2009, 117, s. 550–556.
- 68 KALEDOVÁ, A., P. RYŠÁNEK, K. NECHVÍLOVÁ, Investigation of the anticorrosion efficiency of ferrites $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ with different particle morphology and chemical composition in epoxy-ester resin-based coatings”, *Progress in Organic Coatings*, 2015, 86, s. 147–163.
- 69 VESELÝ, D. a A. KALEDOVA, Anticorrosion efficiency of $Zn_xMg_yAl_2O_4$ core–shell spinels in organic coatings, *Progress in Organic Coatings*, 62, s. 5–20.
- 70 P. KALENDA, A. KALEDOVA, V. STENGL, P. ANTOS, J. SUBRT, Z. KVACA, S.BAKARDJIEVA, Properties of surface-treated mica in anticorrosive coatings, *Progress in Organic Coatings*, 2004, 49(2), s. 137-145.
- 71 ŠTENGL, V., J. ŠUBRT, S. BAKARDJIEVA, , A. KALEDOVÁ, P. KALENDA, The preparation and characteristics of pigments based on mica coated with metal oxides, *Dyes and Pigments*, 2003, 58, s. 239-244.
- 72 TOHIDIFAR, M.R., E. TAHERI-NASSAJ, P. ALIZADEH, Optimization of the synthesis of a nano-sized mica-hematite pearlescent pigment, *Materials Chemistry and Physics*, 2008, 109, s. 137–142.
- 73 VESELÝ, D., A. KALEDOVÁ, P. NĚMEC, Properties of organic coatings depending on chemical composition and structure of pigment particles, *Surface & Coatings Technology*, 2010, 204, s. 2032–2037.
- 74 NECHVÍLOVÁ, K., a A. KALEDOVÁ, Properties of organic coatings containing pigments with surface modified with a layer of $ZnFe_2O_4$, *Adv. Sci. Technol. Res. J.*, 2015, 9(28), s. 51-55.
- 75 AHMED, N.M., W.M. ABD EL-GAWAD, E.R. SOUAYA, Study on the corrosion protection performance of new ferrite/kaolin core-shell pigments in epoxy-based paints, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 2016, 63(1), s. 36-46.
- 76 YANG, L.H., F.C. LIU, E.H. HAN, Effects of P/B on the properties of anticorrosive coatings with different particle size, *Progress in Organic Coatings*, 2005, 53, s. 91–98.
- 77 SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. a J. MANKOWSKY, Cathodic Inhibition of the Corrosion of Mild Steel in Phosphate, *British Corrosion Journal*, 1969, 4(9), s. 271.
- 78 SVOBODA, M., a J. MLEZIVA, Properties of coatings determined by anticorrosive pigments, *Progress in Organic Coatings*, 1984, 12, s. 251-297.

- 79 KALEDOVÁ, A., D. VESELÝ, Needle-shaped anticorrosion pigments based on the ferrites of zinc, calcium and magnesium, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 2007, 54(1), s. 3-15.
- 80 BROCK, T., M. GROTEKLAES, P. MISCHKE, Manufacturing powder coatings, *European Coatings Journal*, 2002, 4, s. 92-94.
- 81 KALEDOVÁ, A., P. ANTOŠ, P. KALENDA: 2nd International Symposium of *Advanced Materials and Technologies*, Praha 1995, s. 283-286.
- 82 KALEDOVÁ, A., V. ŠTENGL, D. VESELÝ: Application of Nonisometric Pigments in Coatings for the Corrosion Protection of Metals, *Acta Mechanica Slovaca*, 6, 2002, s. 99-104.
- 83 ŠTENGL, V., P. BEZDIČKA, J. ŠUBRT, S. BAKARDIEVA, M. MAŘIKOVÁ, XXXIVI konference o nátěrových hmotách, Seč u Chrudimi, 2003, s. 196 – 202.
- 84 KOHL, M., a A. KALEDOVÁ, Hodnocení vlivu připravených polyanilinových solí na korozní vlastnosti organických povlaků, *Koroze a ochrana materiálu*, 2014, 58(4), s. 113-119.
- 85 KRUPIČKA, S. *Fyzika feritů a příbuzných magnetických kysličníků*, Akademia Praha 1969.
- 86 VESELÝ, D. *Syntéza a vlast. pigmentů na bázi feritů $Mg_xZn_yFe_2O_4$ s izometrickým tvarem částic v organických povlacích*, Disertační práce, 2006
- 87 NANNA, M.E., a G.P. BIERWAGEN, Mg-rich coatings: A new paradigm for Cr-free corrosion protection of Al aerospace alloys, *Journal Coatings Technology and Research*, 2004, 1(2), s. 69-80.
- 88 MULLER, B., a J. LANGENBUCHER, Complete corrosion inhibition of lamellar zinc pigment in aqueous alkaline media, *Corrosion Science*, 2003, 45(2), s. 395-401.
- 89 KALEDOVA, A., Surface-treated mica based on muscovite for anticorrosive coatings, *Pigment and Resin Technology*, 2002, 31(4), s. 216-225.
- 90 BIERWAGEN, G.P. a D.E. TALLMAN, Choice and measurement of crucial aircraft coatings system properties, *Progress in Organic Coatings.*, 2001, 41(4), s. 201.
- 91 ARMELIN, E., 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, 58(4), s. 316-322.
- 92 ČERNÝ, M. a kol. *Korozní vlastnosti kovových konstrukčních materiálů*, SNTL Praha 1984, s. 65-71.

- 93 RUTHEFORD, D.J., Titanium dioxide pigment: Influence of TiO₂ flocculation on the optical properties of alkyd emulsion paints, *European Coatings Journal*, 2001, 06(01), s. 18-27.
- 94 AUSTIN, JAY M.: *Paint and Coating Testing Manual*, 1995 s. 238-239.
- 95 GREENWOOD, N.N. a A. EARNSHAW, *Chemie prvků II*, Informátorium Praha 1993
- 96 FONTANA, MARS G., D. GREENE NORBERT, *Corrosion Engineering*, USA 1986
- 97 SMITH, G.B., A. GENTLE, P. SWIFT, A. EARP, N. MRONGA, Coloured paints based on coated flakes of metal the pigment, for enhance solar reflectance and choler interiors: description and theory, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 2003, 79, s. 179-197.
- 98 SMITH, G.B., A. GENTLE, P. SWIFT, A. EARP, N. MRONGA, Coloured paints based on iron oxide and silicon oxide coated flakes of aluminium as the pigment, for energy efficient paint: optical and thermal experiments, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2003, 79, s. 179-197.
- 99 WEN-BEN CHEN, PETER CHEN, CHE H.Y., JACK WU, WEN-TA TSAI, Development of Al-containing zinc rich paints for corrosion resistance, *Applied Surface Science*, 2002, 187, s. 154-164.
- 100 ALKOWSKI, M., M.A. MALIK, P.J. KULESZA, H. BALA, K. MIECZNIKOWSKI, R. WLODARCZYK, L. ADAMCZYK, M. CHOJAK, Protection of steel against corrosion in aggressive medium by surface modification with multilayer polyaniline-based composite film, *Journal of Electrochemical Society*, 2003, 150 s. 249–253.
- 101 BRODINOVÁ, J., J. STEJSKAL, A. KALEDOVA: Investigation of ferrites properties with polyaniline layer in anticorrosive coatings, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2007, 68, s. 1091–1095.
- 102 STEJSKAL, J., M. TRCHOVÁ, J. BRONDINOVÁ, P. KALENDA, S.V. FEDOROVA, J. PROKEŠ, J. ZEMEK, Coating of zinc ferrite particles with a conducting polymer, polyaniline, *Journal Colloid Interface Science*, 2006, 298, s. 87–93.
- 103 DIN ISO 787/10
- 104 DIN ISO 787/9
- 105 DIN ISO 787/3
- 106 DEYA, M., V.F. VETERE, R. ROMAGNOLI, B. DEL AMO, Tripolyphosphate: An Anticorrosive Pigment for Paints, *Surface Coatings International*, 2003, B 86, (B1) 79.
- 107 MLEZIVA, J. a J. ŠŇUPÁREK, *Polymery-výroba, struktura. vlastnosti a použití*, Sobotáles, Praha 2000, s. 291-307.

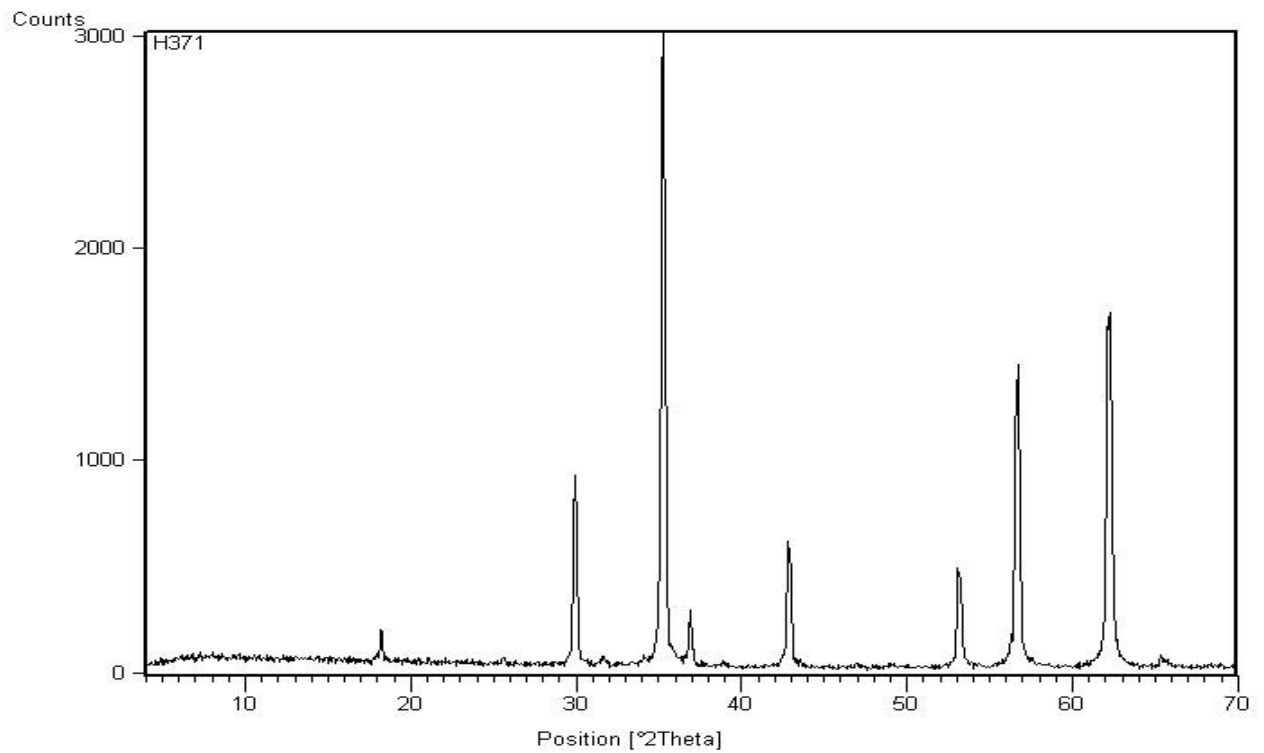
- 108 TAMCHYNOVÁ, P. a P. KALENDA, *Pojiva pro antikorozi nátěrové hmoty*, Sborník referátů přednesených na XXXIII. konferenci s mezinárodní účastí o nátěrových hmotách v Seči u Chrudimi, 2002. s. 164-174.
- 109 KUKAČKOVÁ, A. *Zinkový prach a možnost jeho kombinace s nekovovými pigmenty v antikorozi nátěrových hmotách*, Univerzita Pardubice, Disertační práce, 2004.
- 110 BENDA, P. *Antikorozi a fyzikálně-mechanické vlastnosti organických povlaků s obsahem jádrových lamelárních pigmentů $Mg_xZn_yFe_2O_4/Zn$* , Univerzita Pardubice, Diplomová práce, 2009.

13. Přílohy

Difraktogramy z XRD analýzy

Výsledky jsou uvedeny ve formě difrakčních diagramů s komentářem.

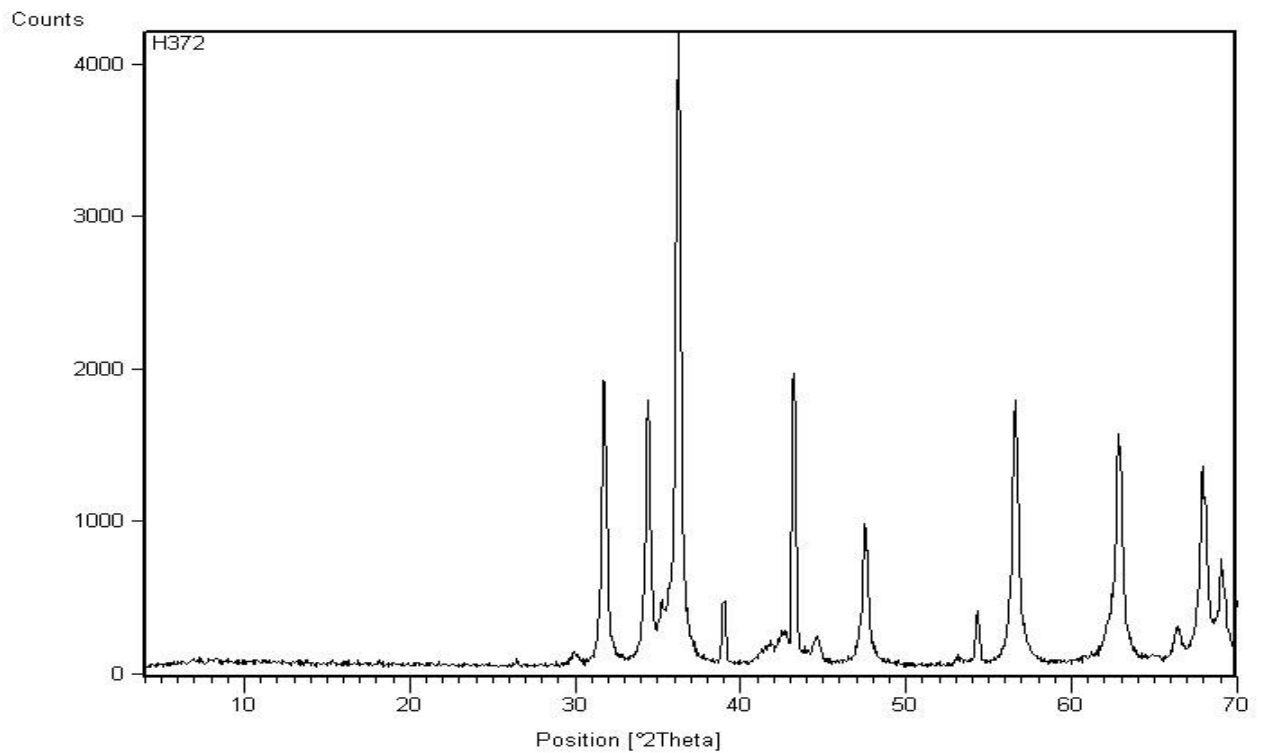
Zn-Fe-O



Peak List	
03-065-3111; Fe ₂ ZnO ₄	

Z difrakčního diagramu je patrné, že vzorek obsahuje velmi málo amorfního podílu. Jedinou krystalickou fází je zinkferit.

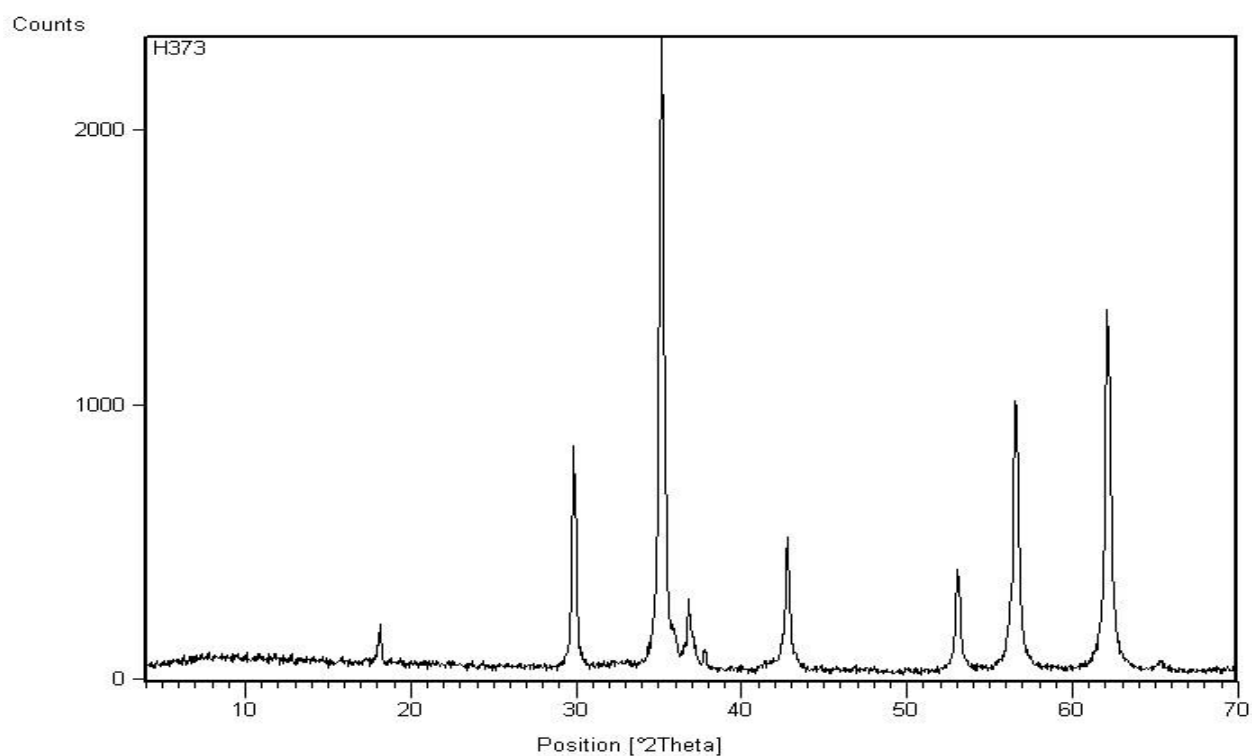
Zn-Fe-O/Zn



Peak List
01-089-1397; Zn O
01-087-0713; Zn
01-079-1150; Zn Fe2 O4
03-065-1238; Fe Zn13

Z difrakčního diagramu je patrné, že vzorek obsahuje velmi málo amorfního podílu. Ve vzorku jsou přítomny následující krystalické fáze: ZnO, Zn, zinkferit a malé množství FeZn_{13} .

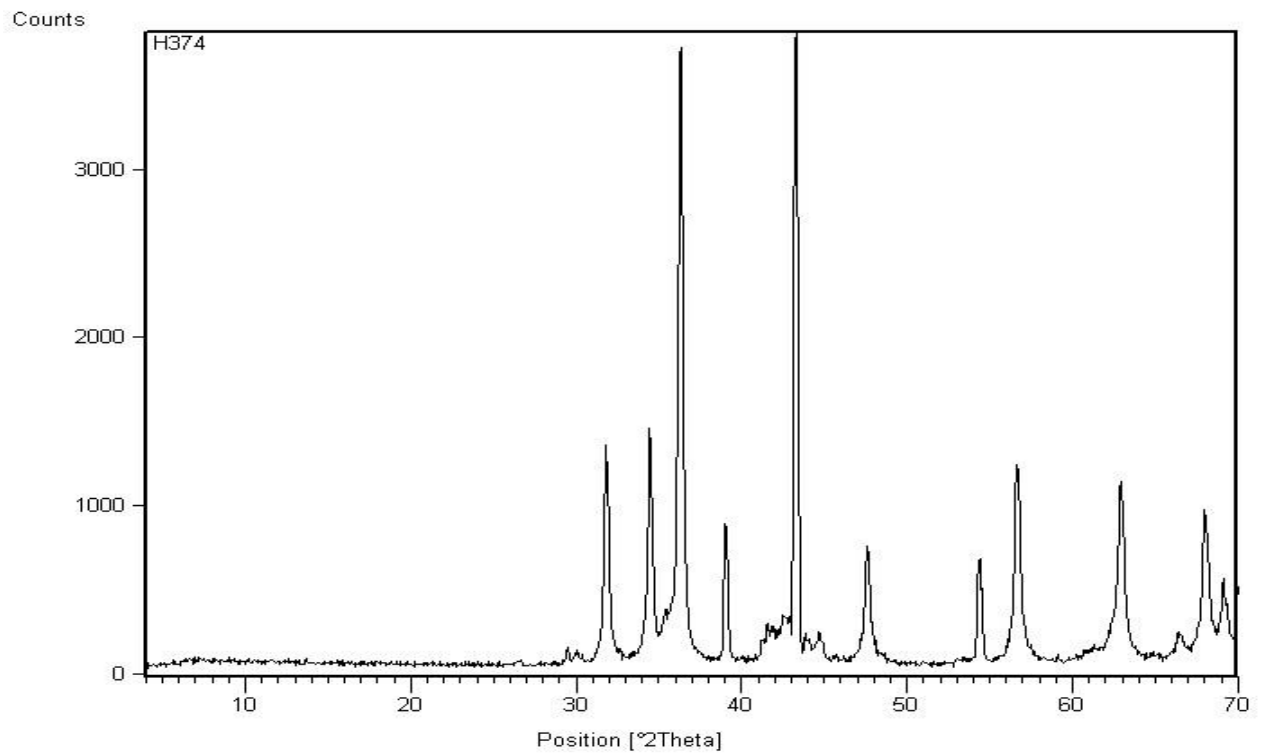
Ca-Zn-Fe-O



Peak List	
01-079-1150; Zn Fe ₂ O ₄	
00-021-0917; Ca Fe O ₂	

Z difrakčního diagramu je patrné, že vzorek obsahuje velmi málo amorfního podílu. Hlavní krystalickou fází je zinkferit. Ve vzorku je dále přítomno malé množství CaFeO_2 .

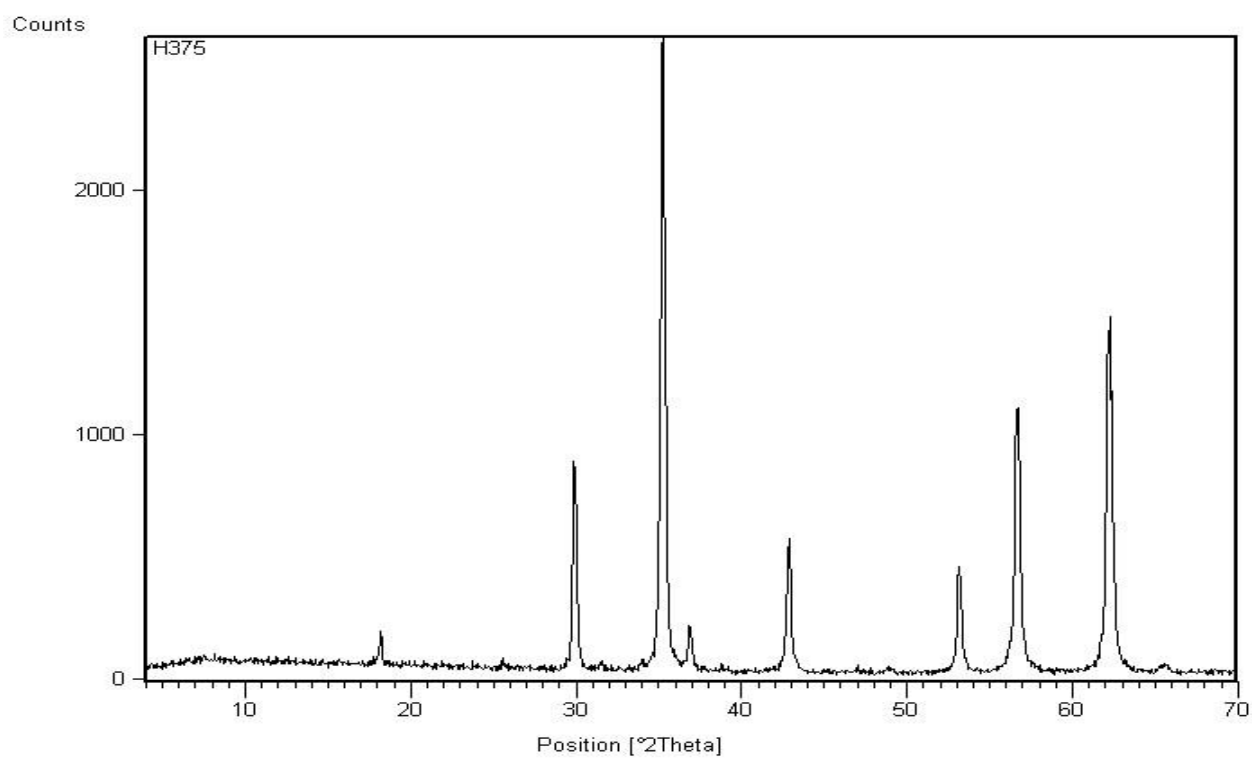
Ca-Zn-Fe-O/Zn



Peak List
01-089-0511; Zn O
03-065-3358; Zn
01-077-0011; Zn Fe ₂ O ₄
03-065-1238; Fe Zn ₁₃

Z difrakčního diagramu je patrné, že vzorek obsahuje velmi málo amorfního podílu. Ve vzorku jsou přítomny následující krystalické fáze: ZnO, Zn, zinkferit a malé množství FeZn₁₃.

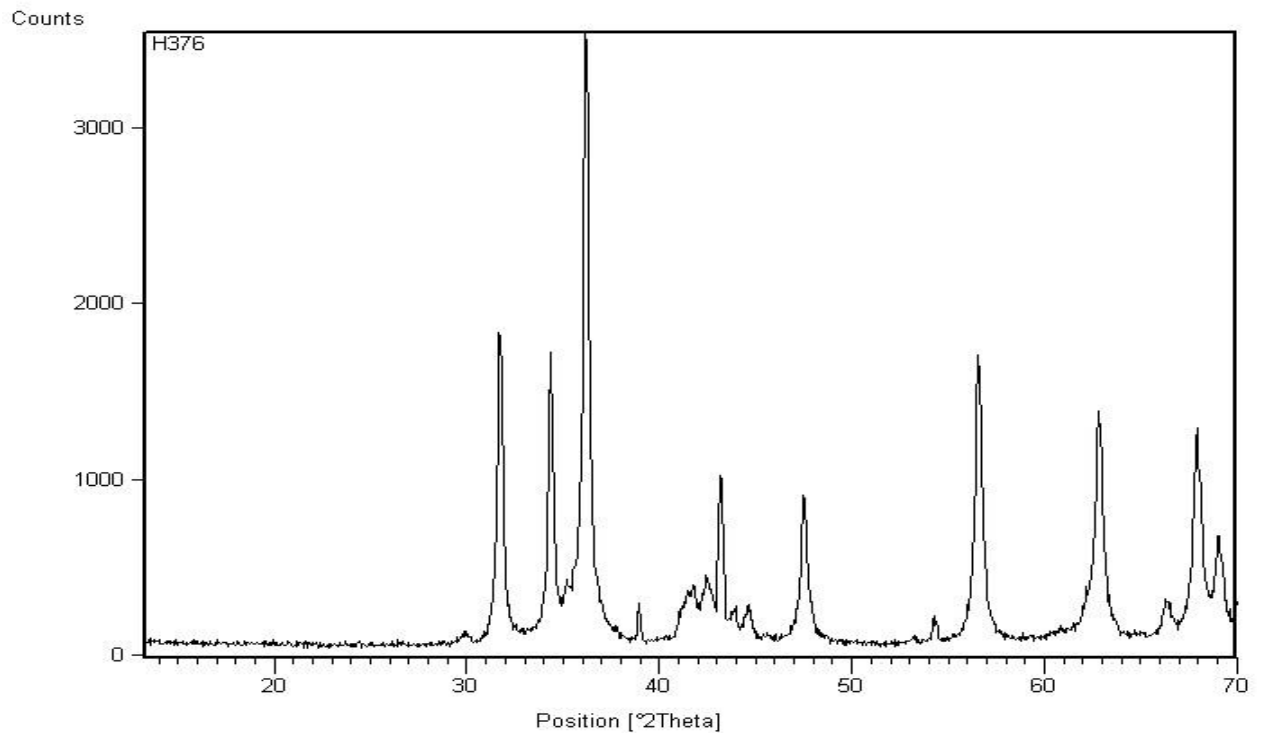
Mg-Zn-Fe-O



Peak List	
01-089-4926; Zn Fe ₂ O ₄	

Z difrakčního diagramu je patrné, že vzorek obsahuje velmi málo amorfního podílu. Jedinou krystalickou fází je zinkferit.

Mg-Zn-Fe-O/Zn



Peak List
01-079-0207; Zn O
01-087-0713; Zn
01-079-1150; Zn Fe ₂ O ₄
03-065-1238; Fe Zn ₁₃

Z difrakčního diagramu je patrné, že vzorek obsahuje velmi málo amorfního podílu. Ve vzorku jsou přítomny následující krystalické fáze: ZnO, Zn, zinkferit a FeZn₁₃.

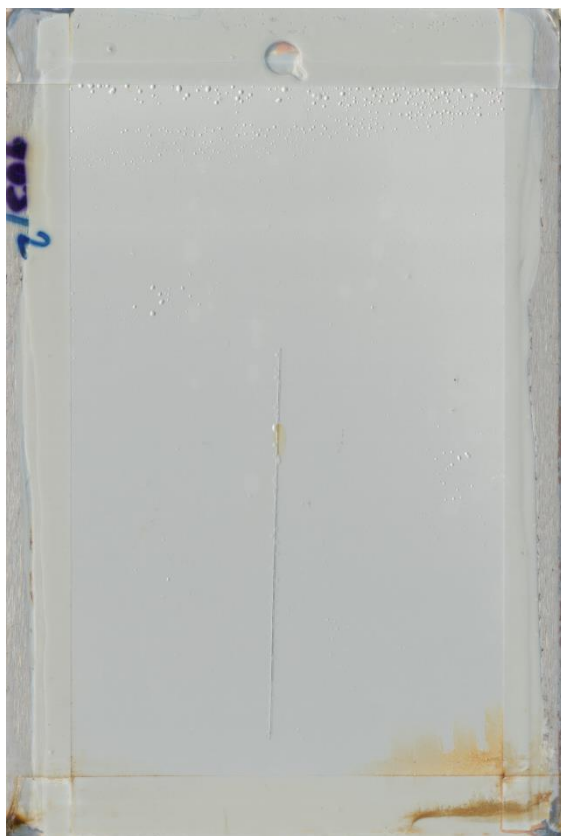
Naskenované nátěry z kondenzační komory po 2100 hodinách testování



101 - $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$



102 - $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$



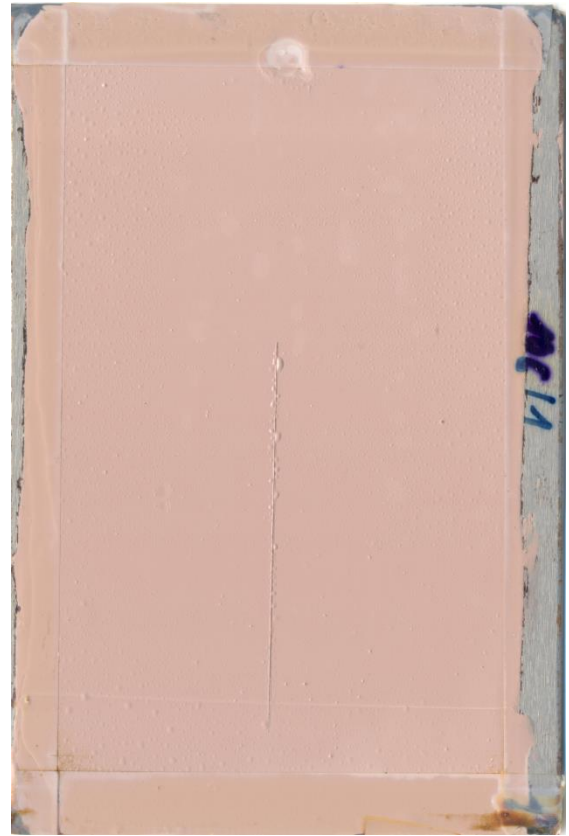
103 - $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$



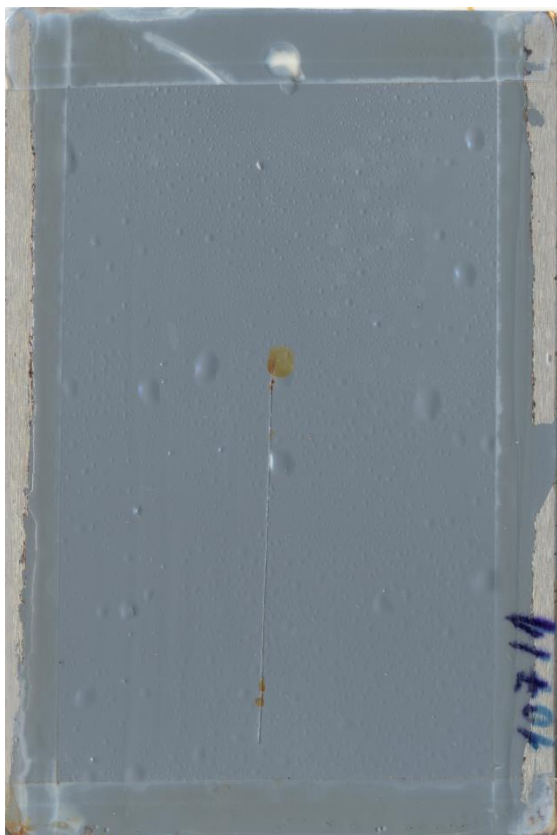
104 - ZnFe_2O_4



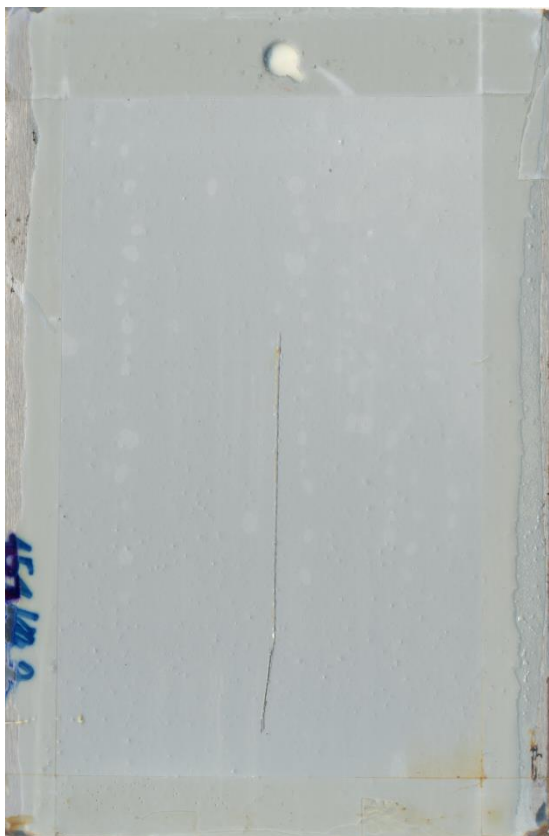
105 - $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$



106 - $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$



107 - Fe_3O_4



151 - $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$



152 - $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$



153 - $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$



154 - ZnFe_2O_4



155 - $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$



156 - $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$



157 - Fe_3O_4



201 - $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$



202 - $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$



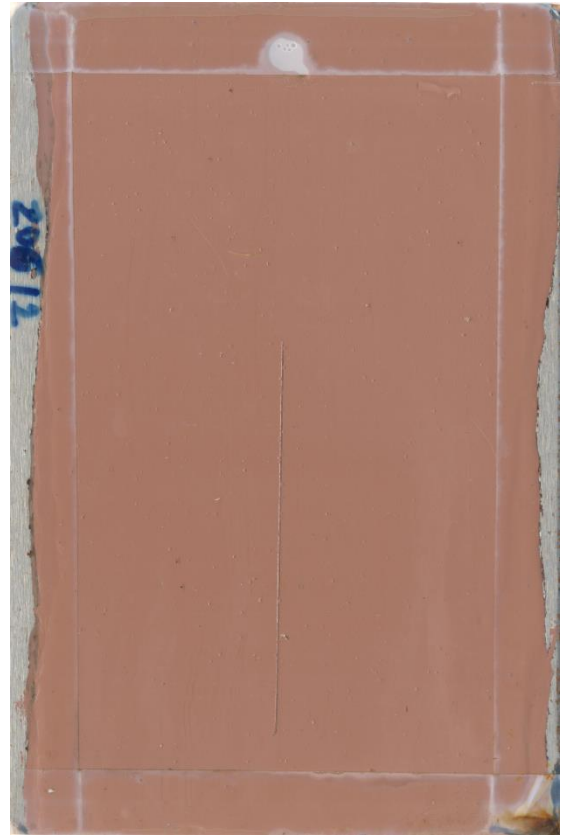
203 - $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$



204 - ZnFe_2O_4



205 - $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$



206 - $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$



207 - Fe_3O_4



pojivo

Plechky z kondenzační komory po 2100 hodinách testování a sejmutí nátěru



101 - $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$



102 - $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$



103 - $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$



104 - ZnFe_2O_4



105 - $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$



106 - $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$



107 - Fe_3O_4



151 - $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$



152 - $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$



153 - $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$



154 - ZnFe_2O_4



155 - $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$



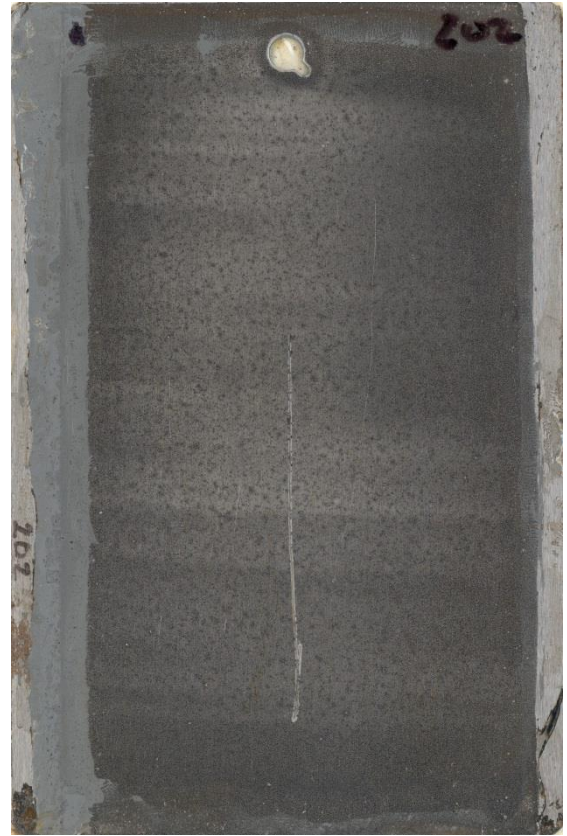
156 - $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$



157 - Fe_3O_4



201 - $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$



202 - $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$



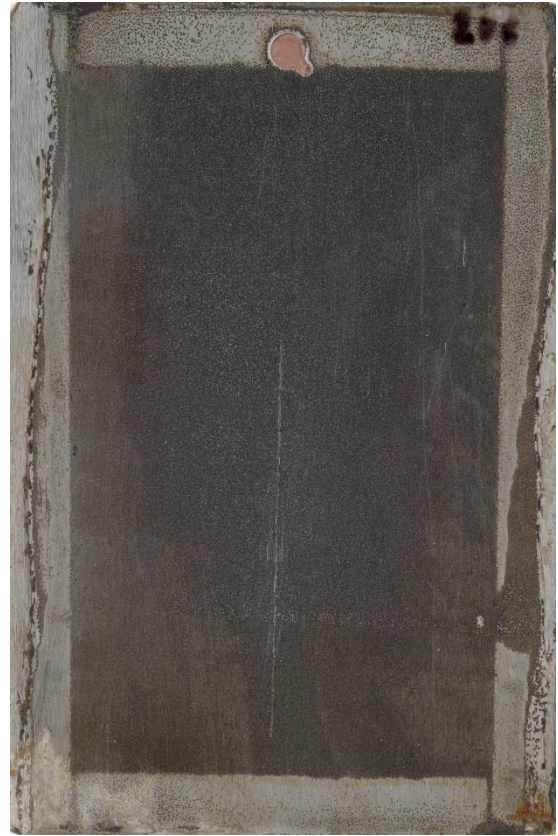
203 - $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$



204 - ZnFe_2O_4



205 - $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$



206 - $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$



207 - Fe_3O_4



pojivo

Naskenované nátěry ze solné komory po 2100 hodinách testování



101 - $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$



102 - $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$



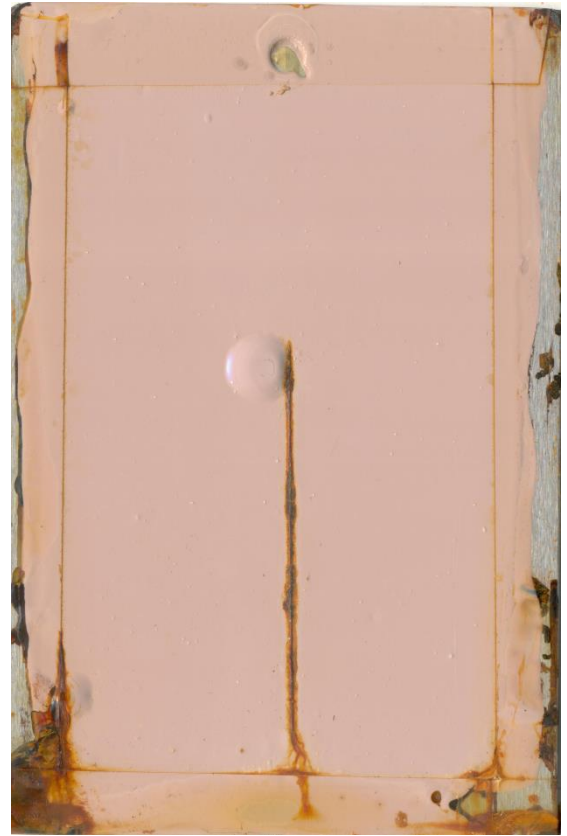
103 - $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$



104 - ZnFe_2O_4



105 - $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$



106 - $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$



107 - Fe_3O_4



151 - $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$



152 - $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$



153 - $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$



154 - ZnFe_2O_4



155 - $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$



156 - $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$



157 - Fe_3O_4



201 - $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$



202 - $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$



203 - $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$



204 - ZnFe_2O_4



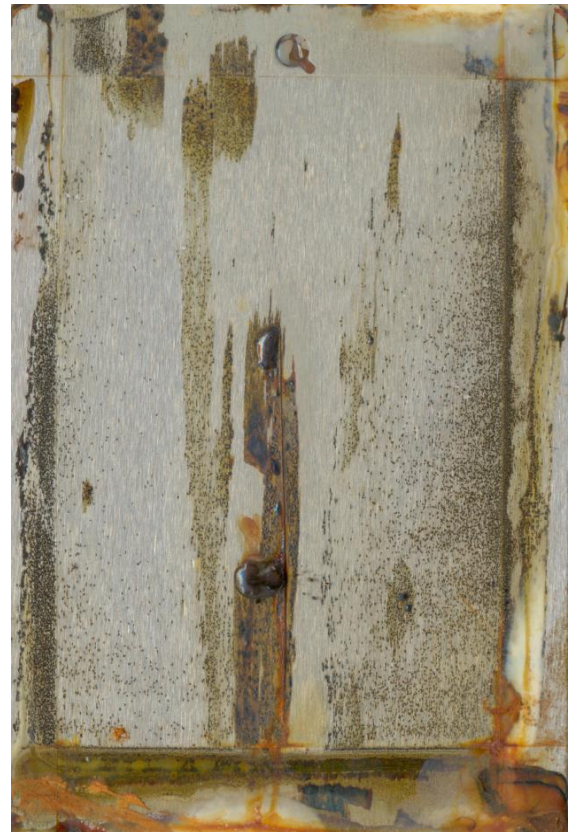
205 - $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$



206 - $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$



207 - Fe_3O_4



pojivo

Plechky ze solné komory po 2100 hodinách testování a sejmutí nátěru



101 - $Mg_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4/Zn$



102 - $Ca_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4/Zn$



103 - $ZnFe_2O_4/Zn$



104 - $ZnFe_2O_4$



105 - $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$



106 - $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$



107 - Fe_3O_4



151 - $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$



152 - $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$



153 - $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$



154 - ZnFe_2O_4



155 - $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$



156 - $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$



157 - Fe_3O_4



201 - $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$



202 - $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$



203 - $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$



204 - ZnFe_2O_4



205 - $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$



206 - $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$



207 - Fe_3O_4



pojivo

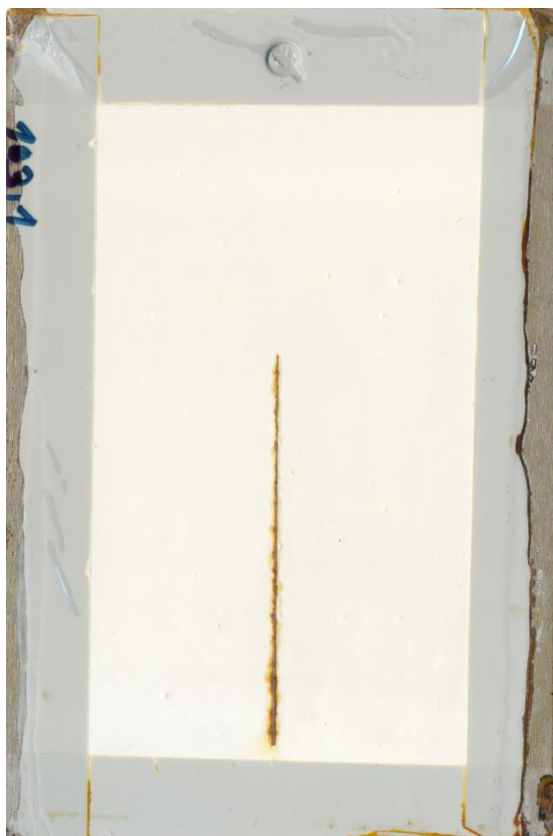
Nátěry z komory s oxidem siřičitým po 2100 hodinách testování



101 - $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$



102 - $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$



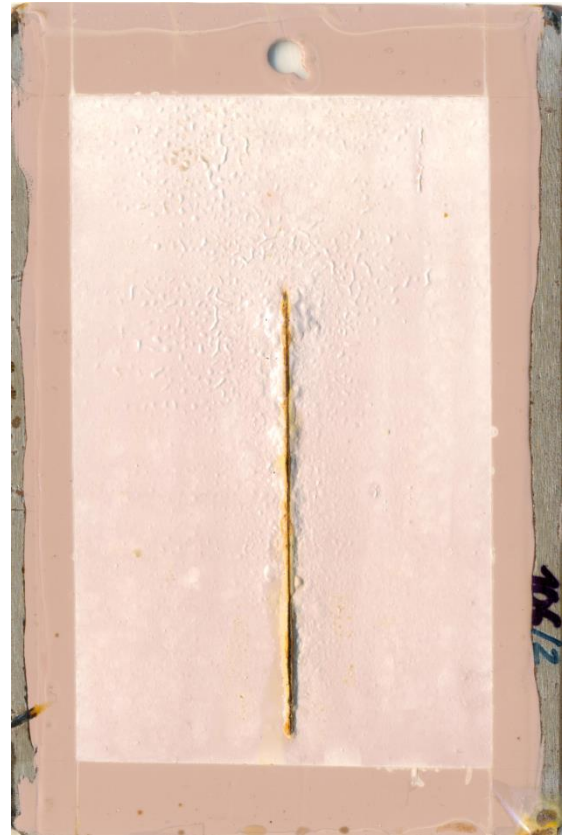
103 - $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$



104 - ZnFe_2O_4



105 - $\text{Ca}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$



106 - $\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$



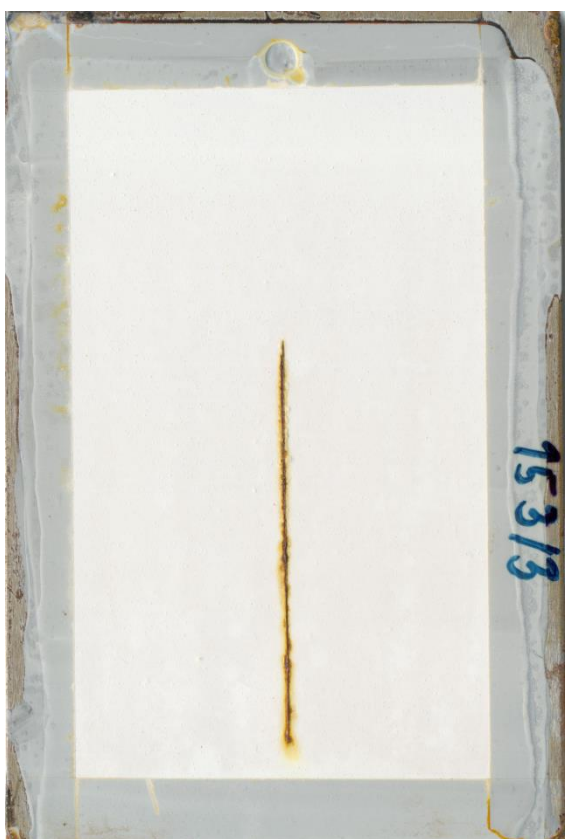
107 - Fe_3O_4



151 - $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$



152 - $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$



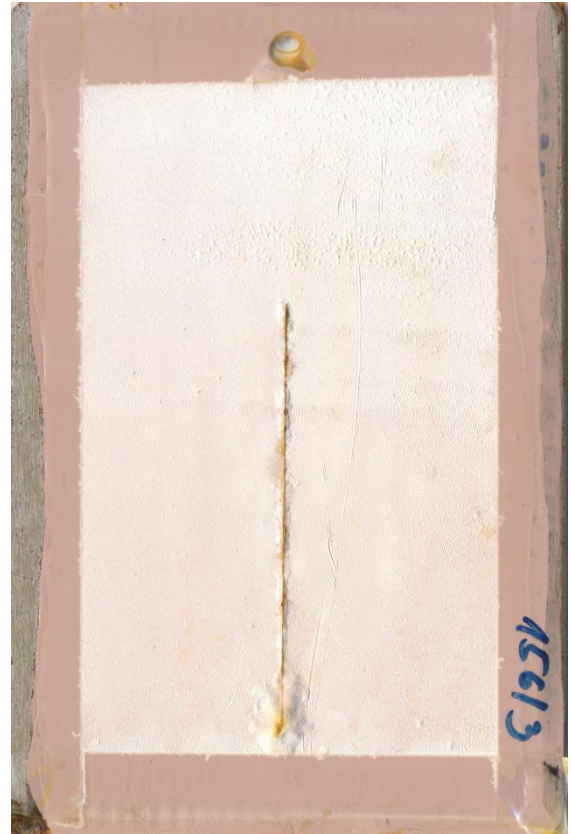
153 - $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$



154 - ZnFe_2O_4



155 - $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$



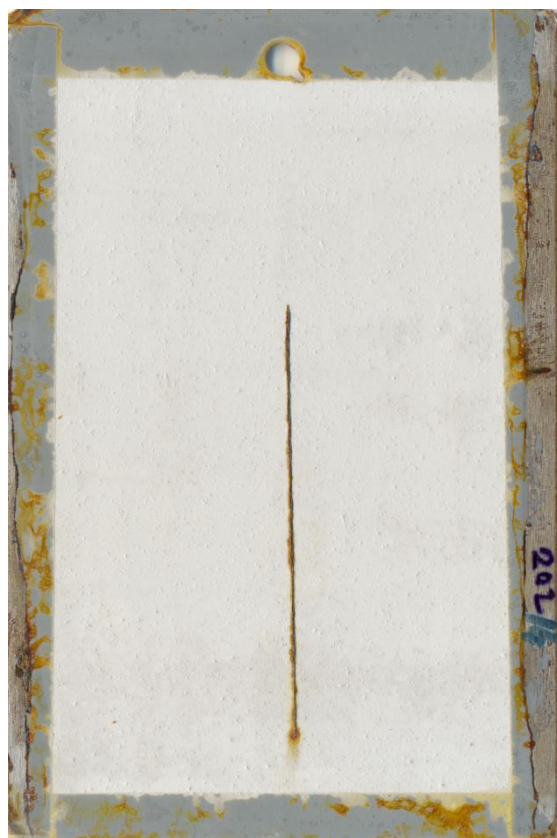
156 - $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$



157 - Fe_3O_4



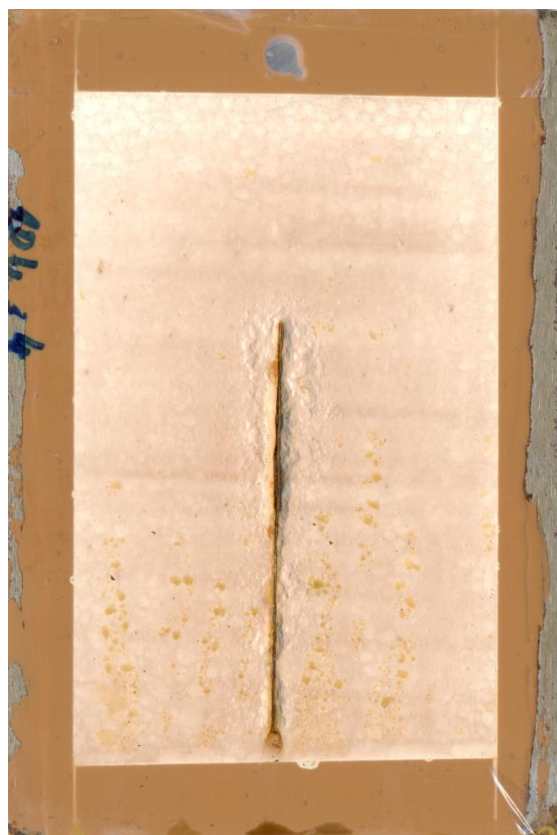
201 - $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$



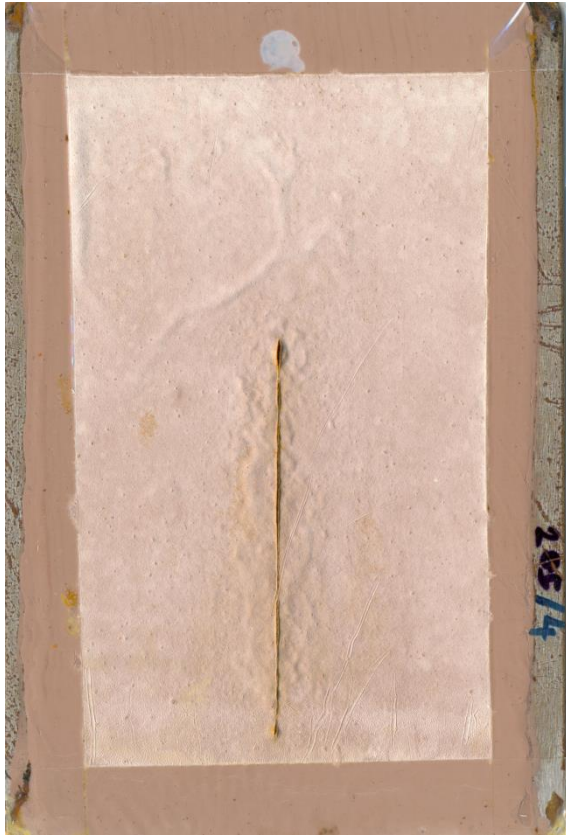
202 - $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$



203 - $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$



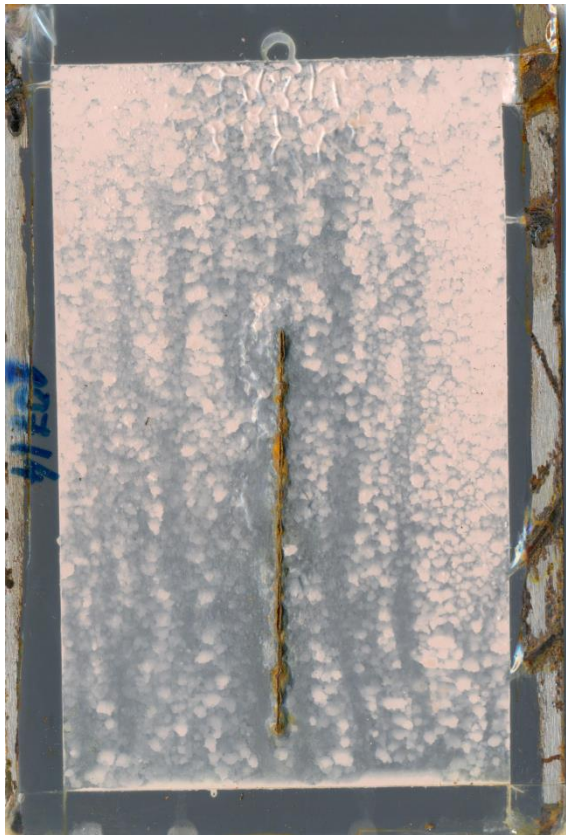
204 - ZnFe_2O_4



205 - $\text{Ca}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$



206 - $\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$



207 - Fe_3O_4



Pojivo

Plechky z komory s oxidem siřičitým po 2100 hodinách testování



101 - $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$



102 - $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$



103 - $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$



104 - ZnFe_2O_4 – izometrické částice



105 - $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$



106 - $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$



107 - Fe_3O_4



151 - $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$



152 - $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$



153 - $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$



154 - ZnFe_2O_4



155 - $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$



156 - $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$



157 - Fe_3O_4



201 - $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$



202 - $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$



203 - $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$



204 - ZnFe_2O_4



205 - $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$



206 - $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$

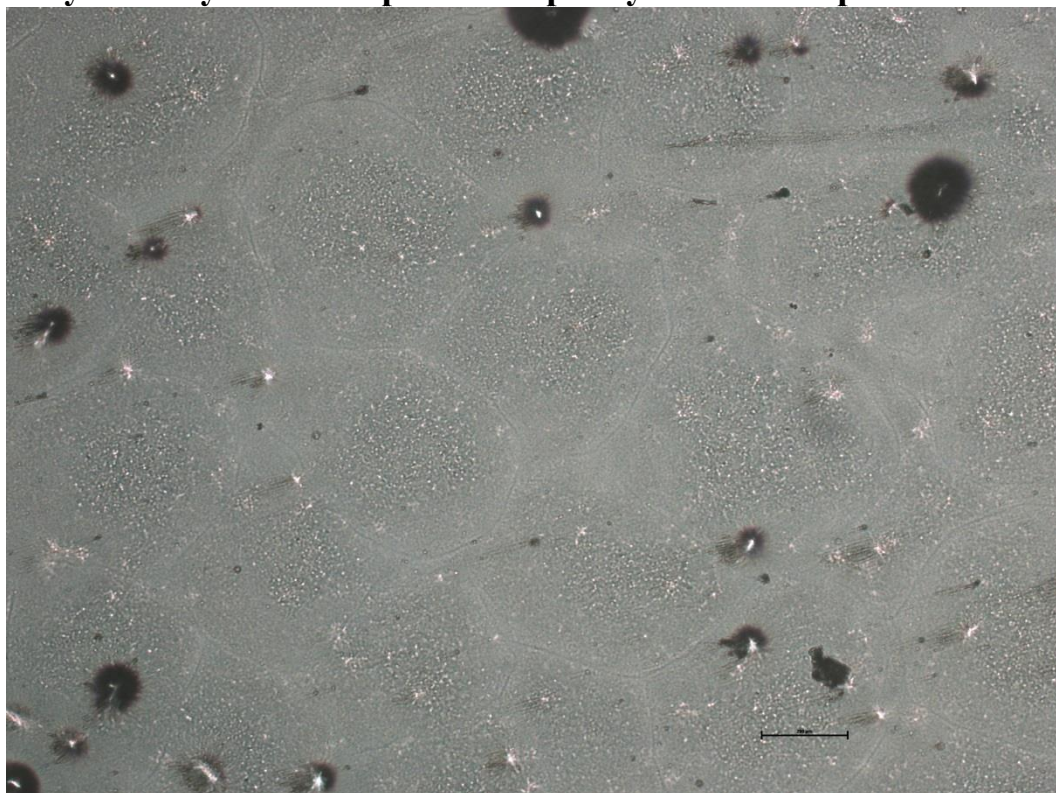


207 - Fe_3O_4

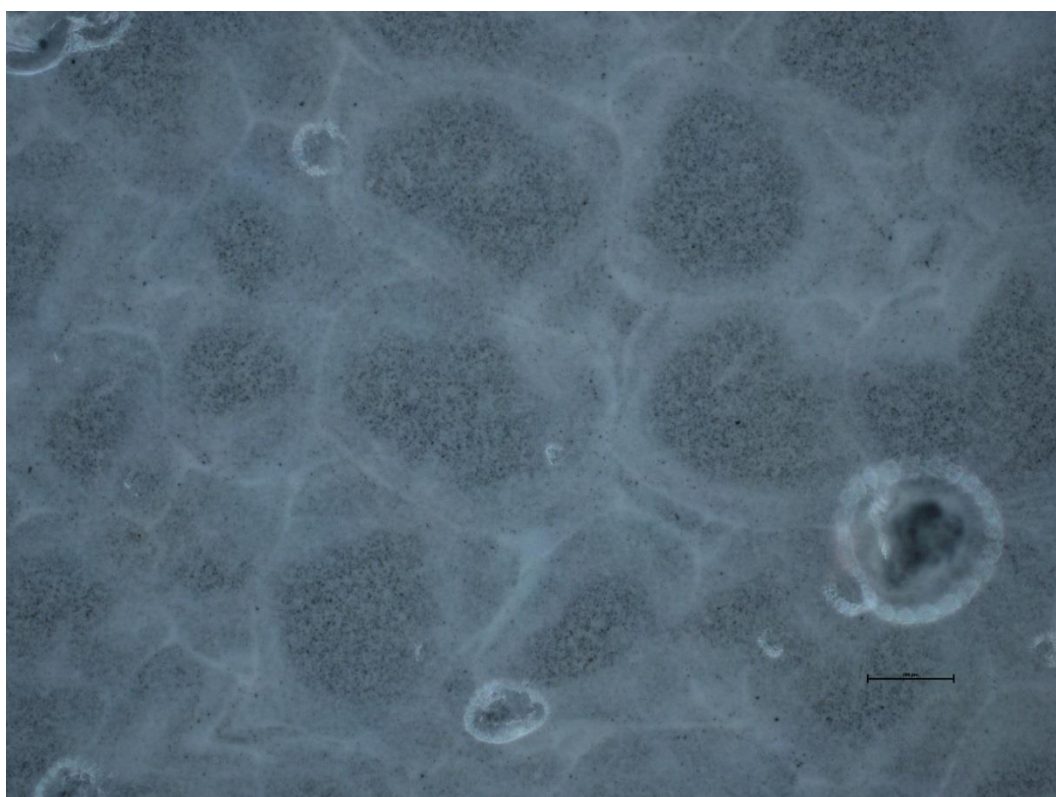


Pojivo

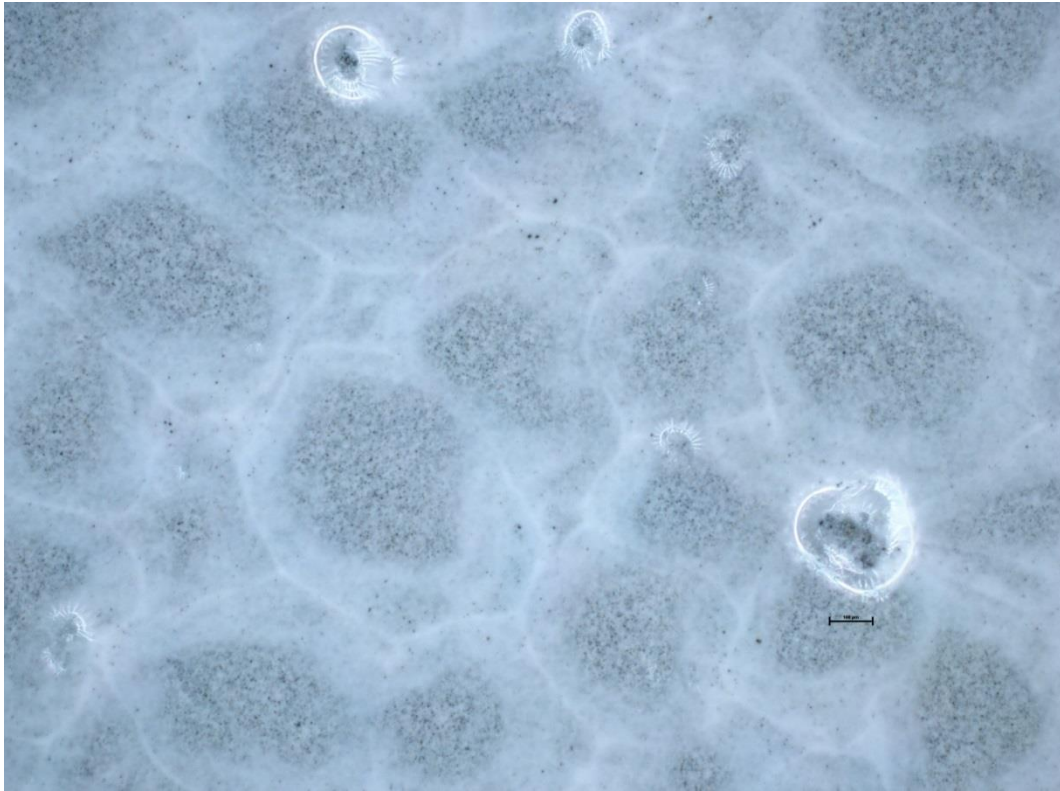
Snímky zesíťných nátěrů pořízené optickým mikroskopem



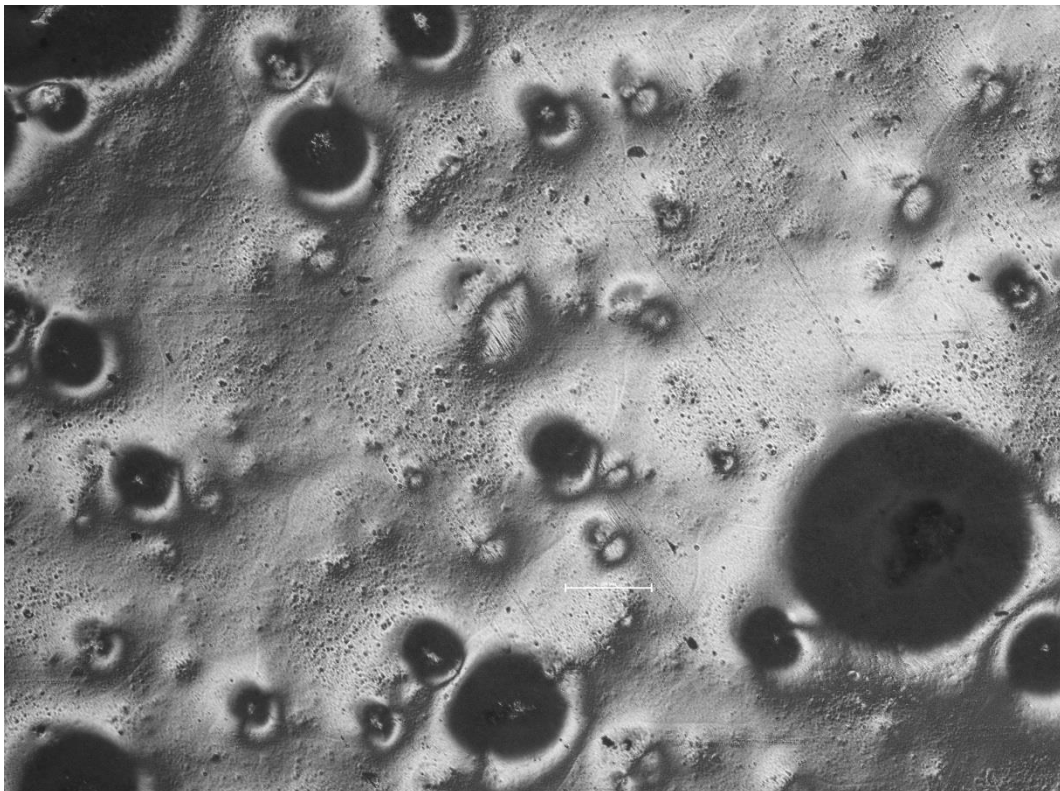
101 - $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$, zvětšeno 5x



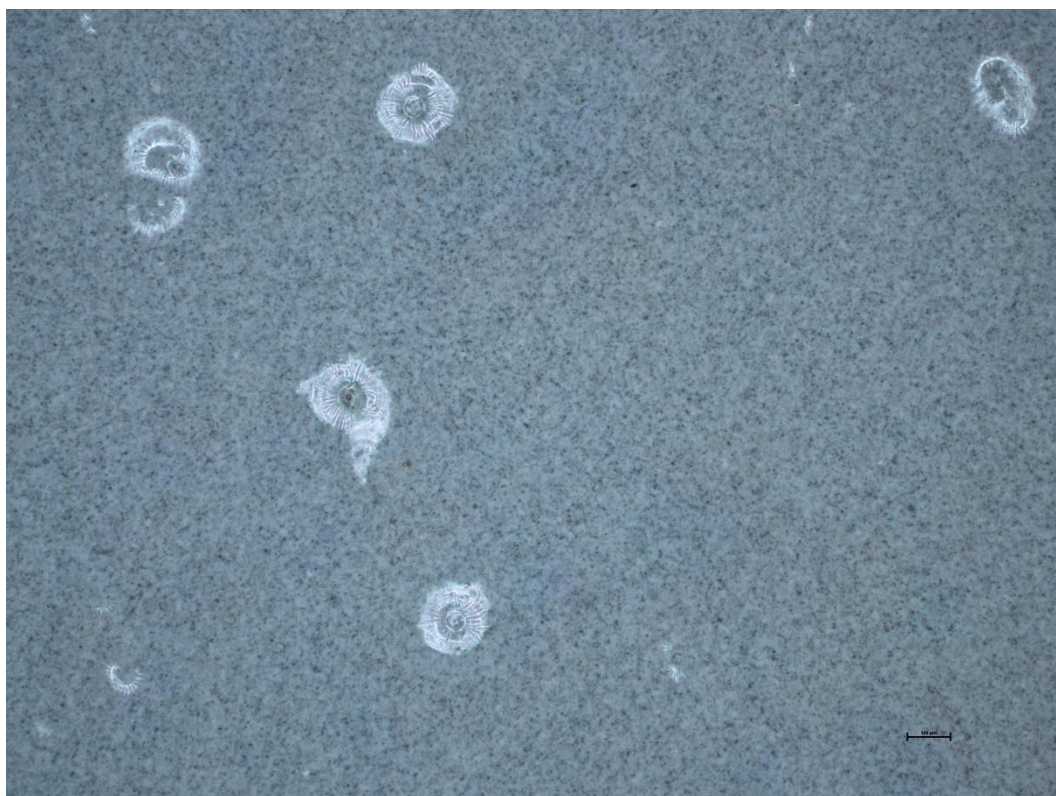
101 - $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$, zvětšeno 5x



101 - $Mg_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4/Zn$, zvětšeno 5x



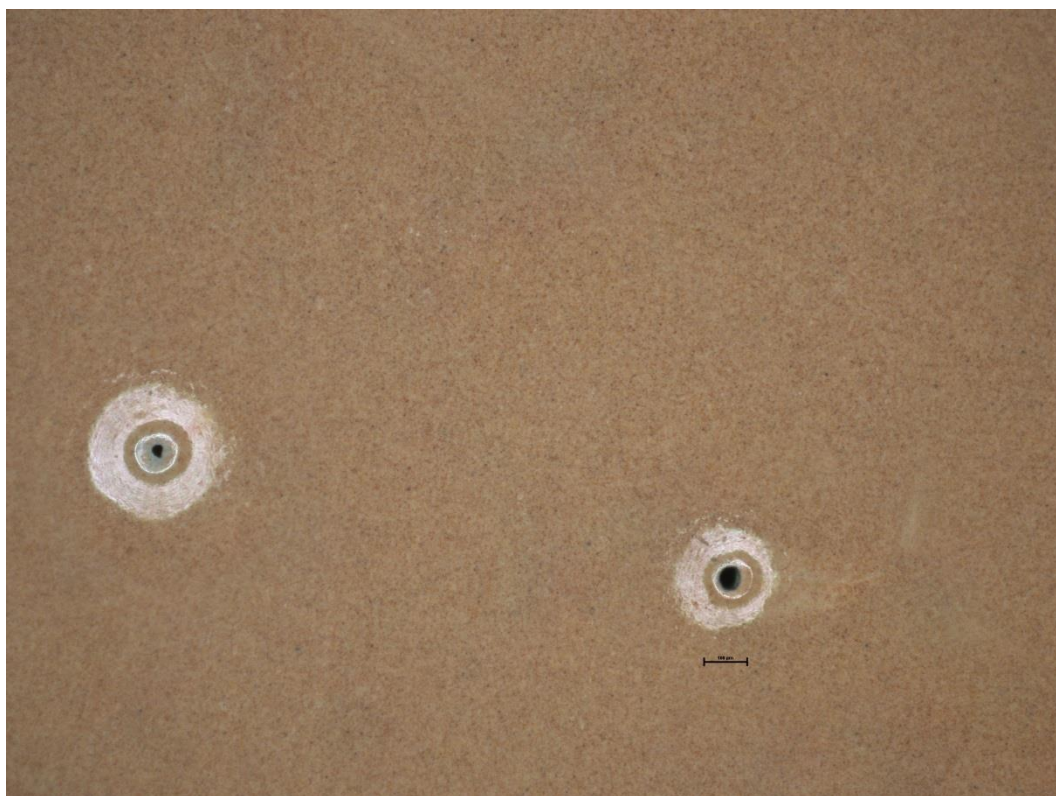
101 - $Mg_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4/Zn$, zvětšeno 5x



102 - $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$, zvětšeno 5x



103 - $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$, zvětšeno 5x



104 - ZnFe₂O₄, zvětšeno 5x



104 - ZnFe₂O₄, zvětšeno 5x



104 - ZnFe₂O₄, zvětšeno 20x



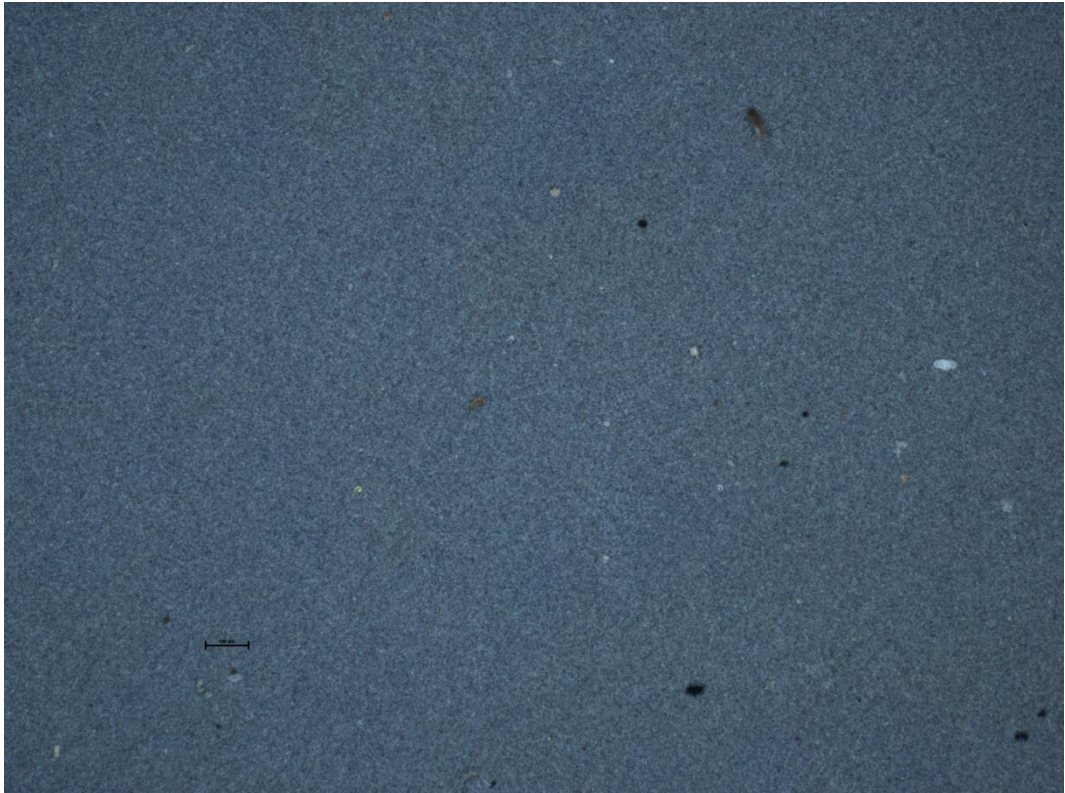
104 - ZnFe₂O₄, zvětšeno 50x



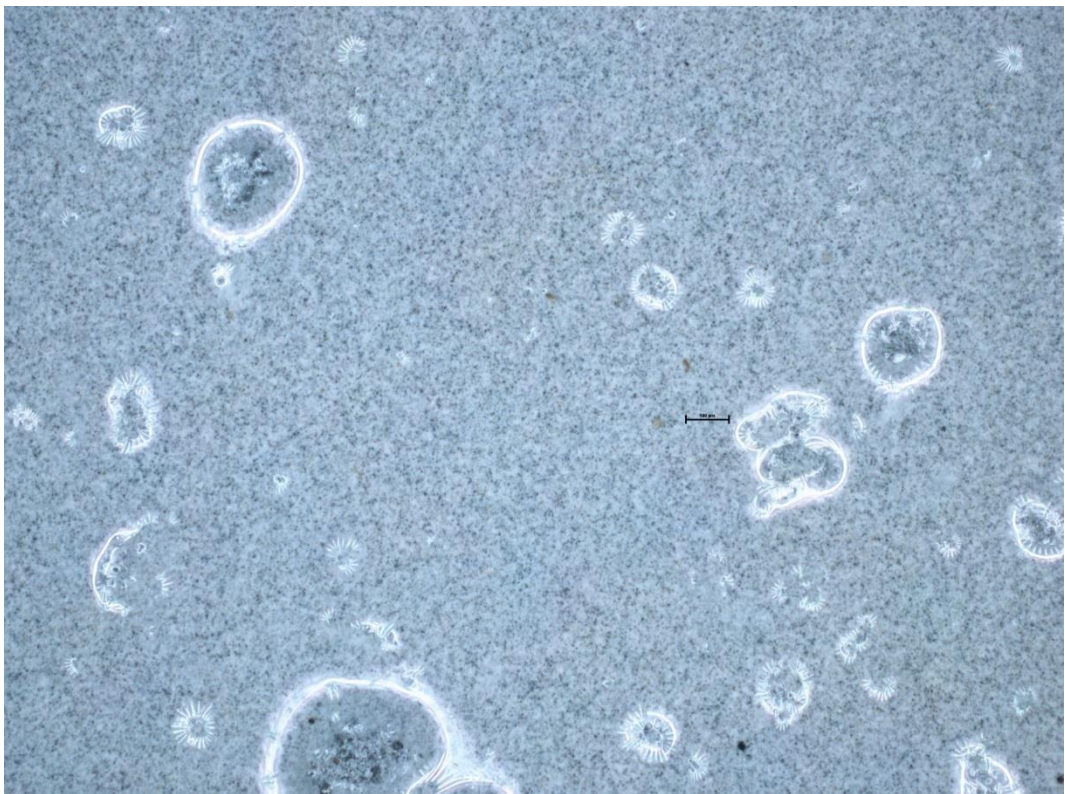
105 - $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$, zvětšeno 5x



106 - $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$, zvětšeno 5x



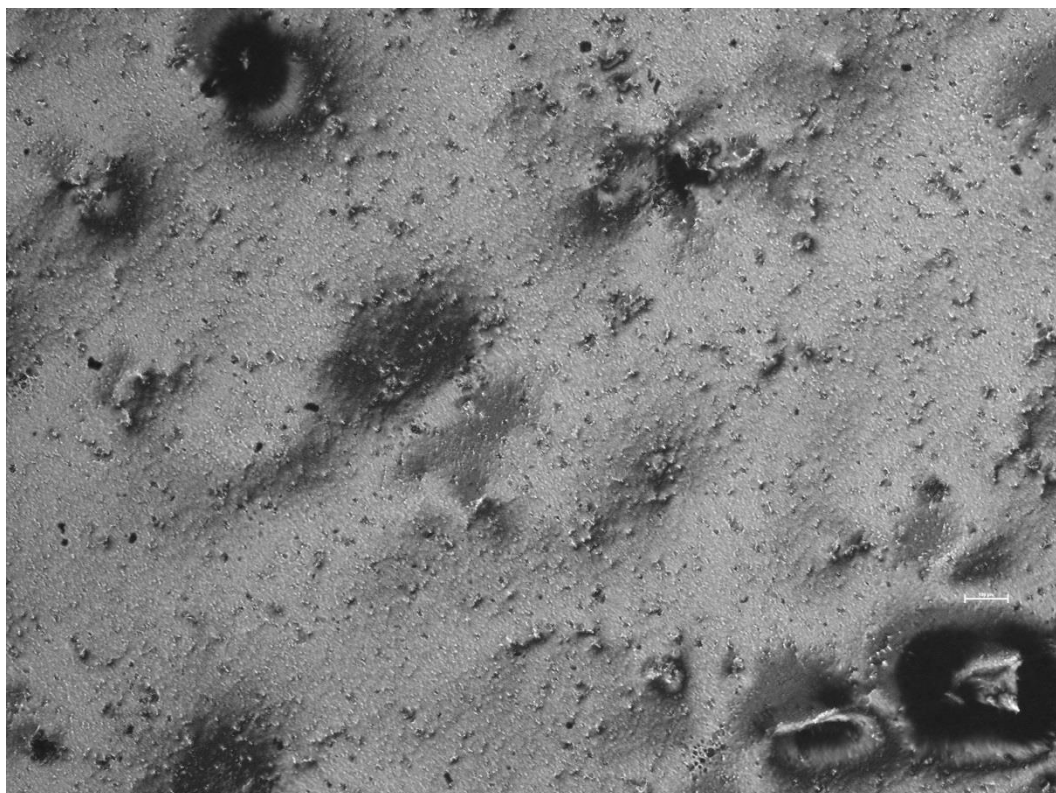
107 - Fe_3O_4 , zvětšeno 5x



151 - $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$, zvětšeno 50x



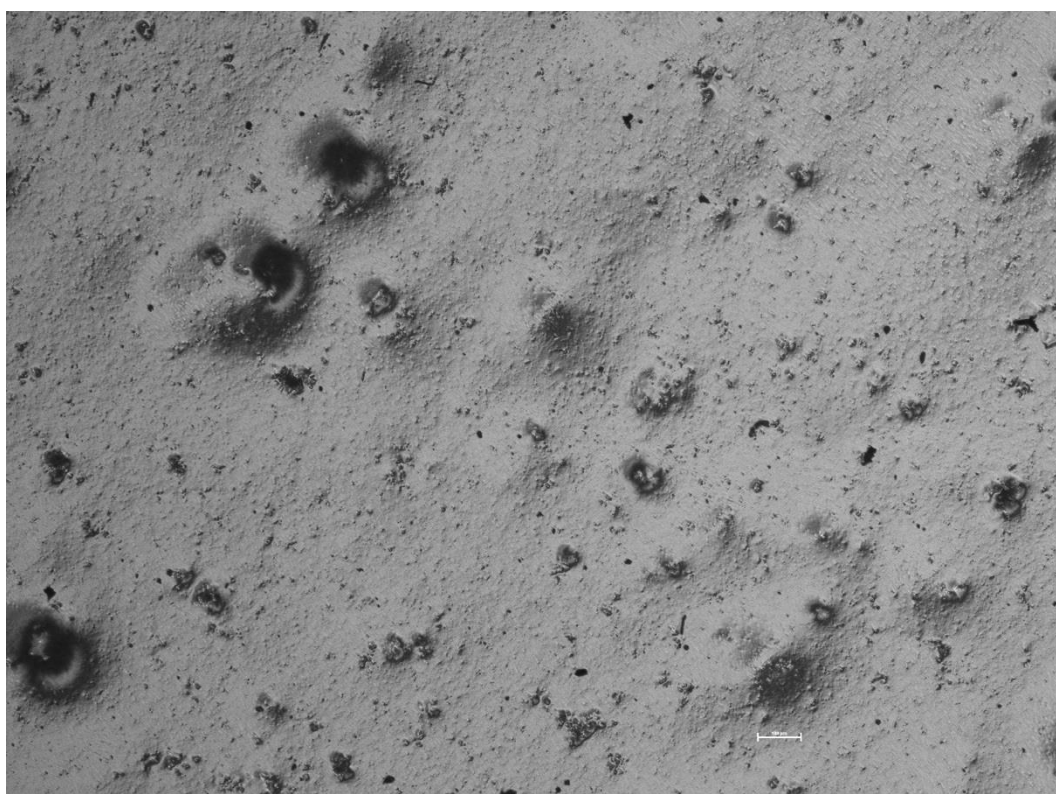
152 - $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$, zvětšeno 5x



152 - $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$, zvětšeno 5x



153 - $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$, zvětšeno 5x



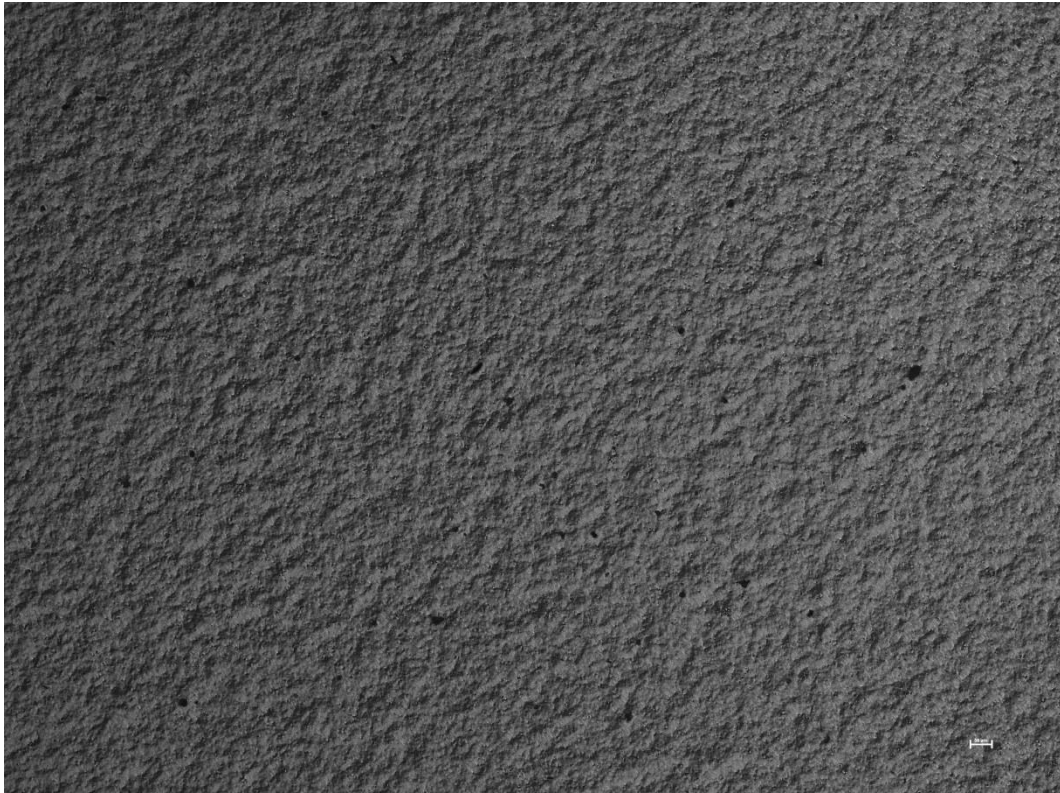
153 - $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$, zvětšeno 5x



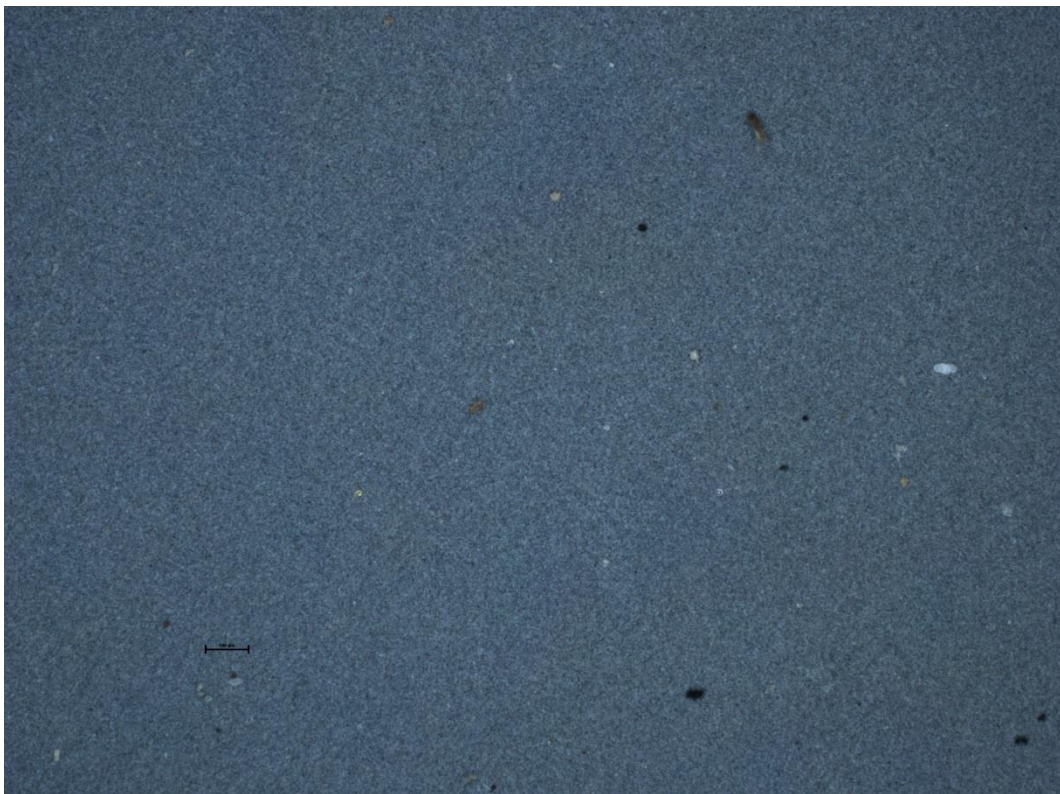
155 - $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$, zvětšeno 5x



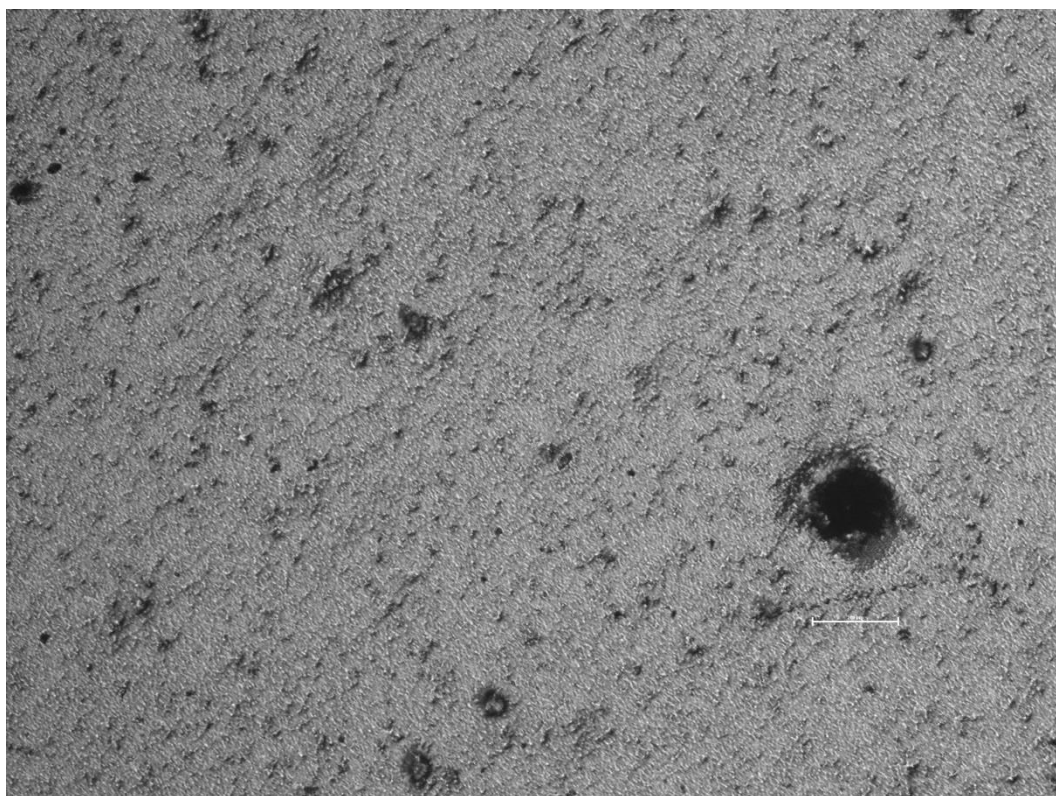
156 – $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$, zvětšeno 5x



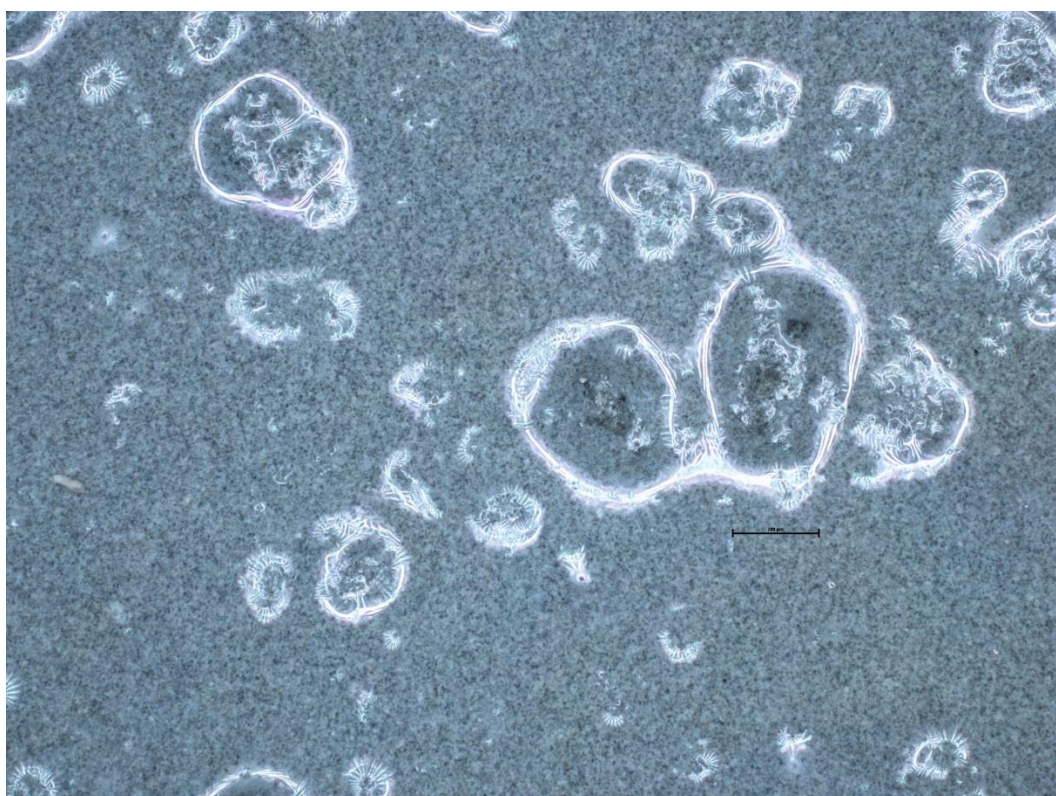
156 – $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$, zvětšeno 5x



157 – Fe_3O_4 , zvětšeno 5x



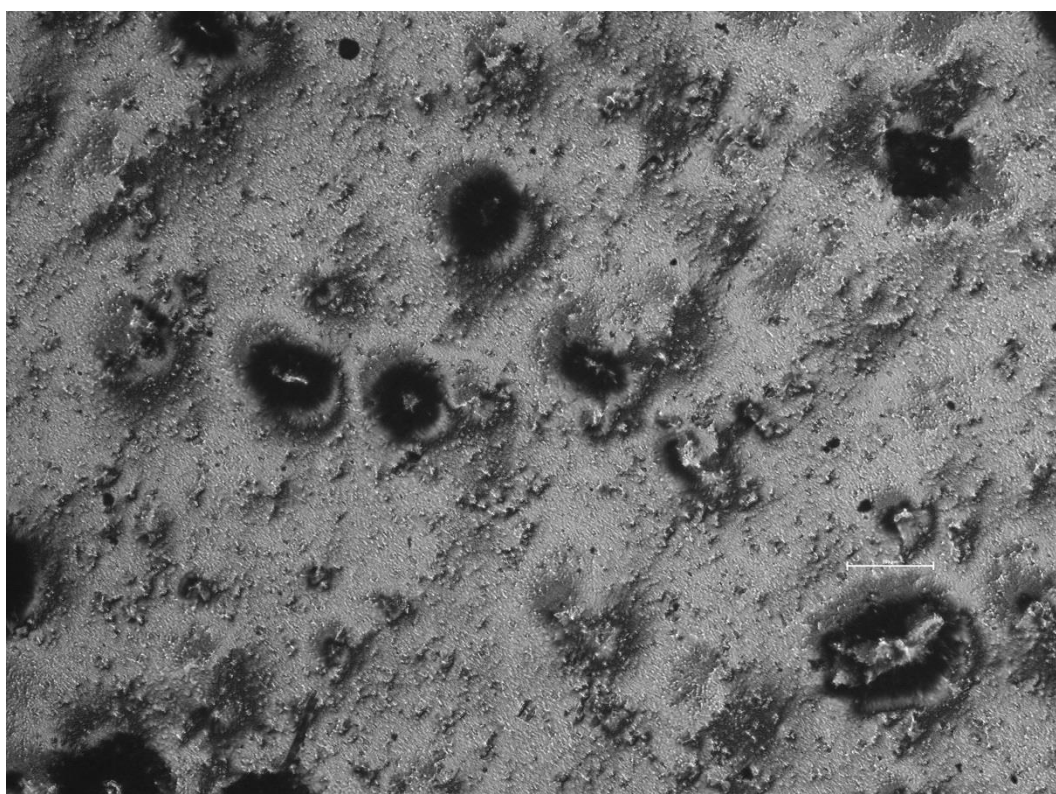
157 – Fe_3O_4 , zvětšeno 5x



201 - $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$, zvětšeno 5x



202 - $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$, zvětšeno 5x



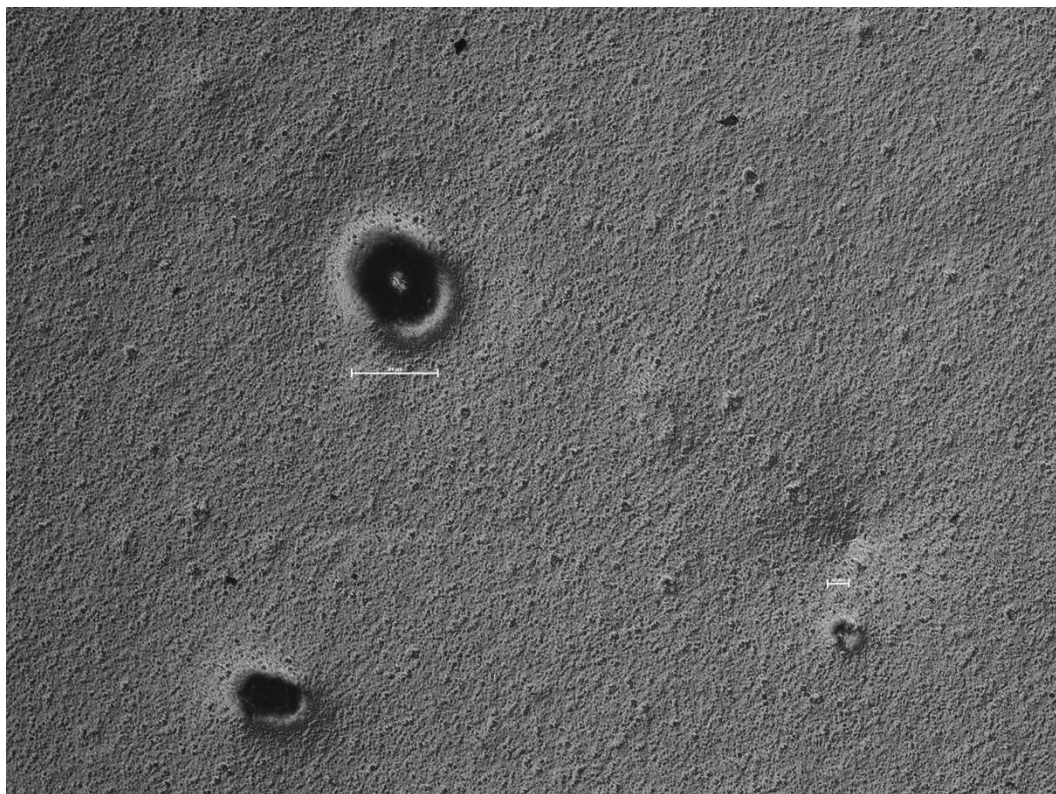
202 - $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$, zvětšeno 5x



203 - ZnFe₂O₄/Zn, zvětšeno 5x



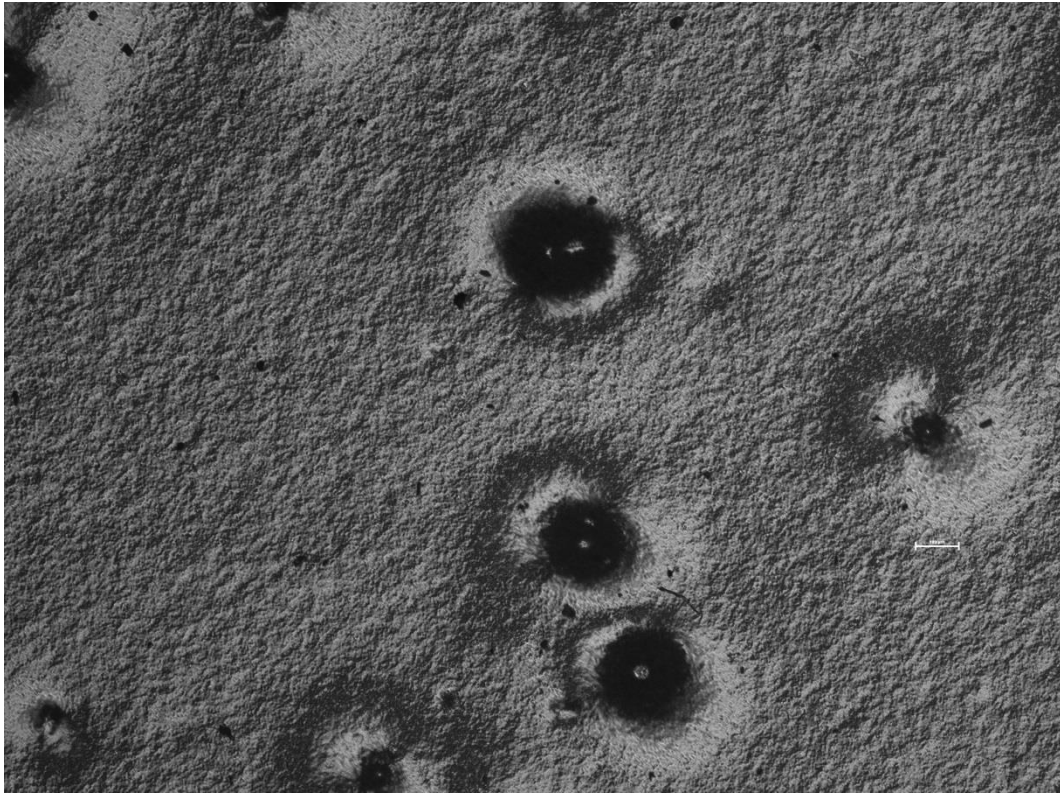
204 - ZnFe₂O₄, zvětšeno 5x



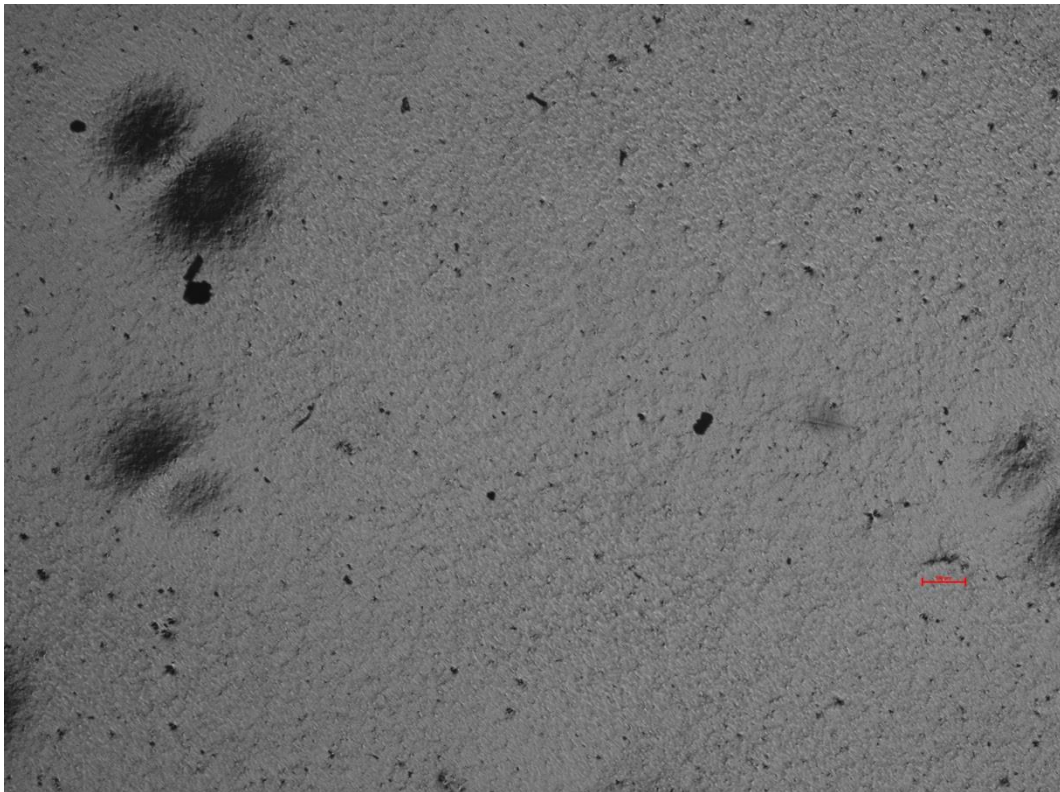
204 - ZnFe_2O_4 , zvětšeno 5x



205 - $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$, zvětšeno 5x



205 - $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$, zvětšeno 5x



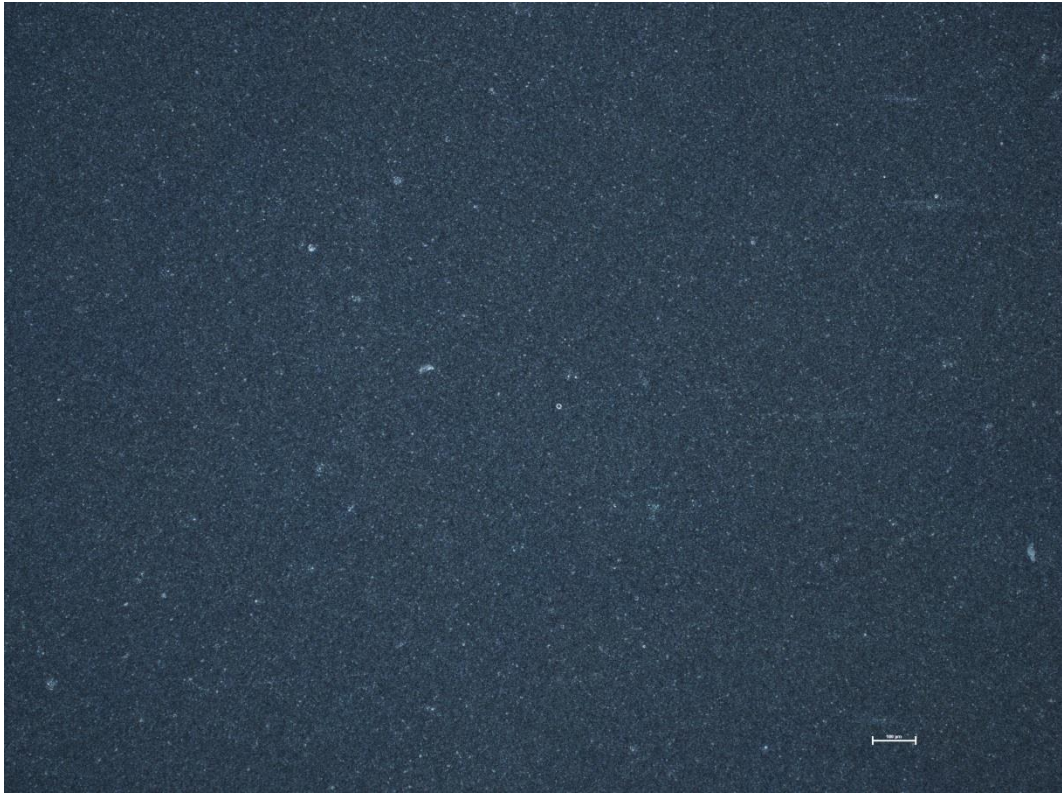
206 - $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$, zvětšeno 5x



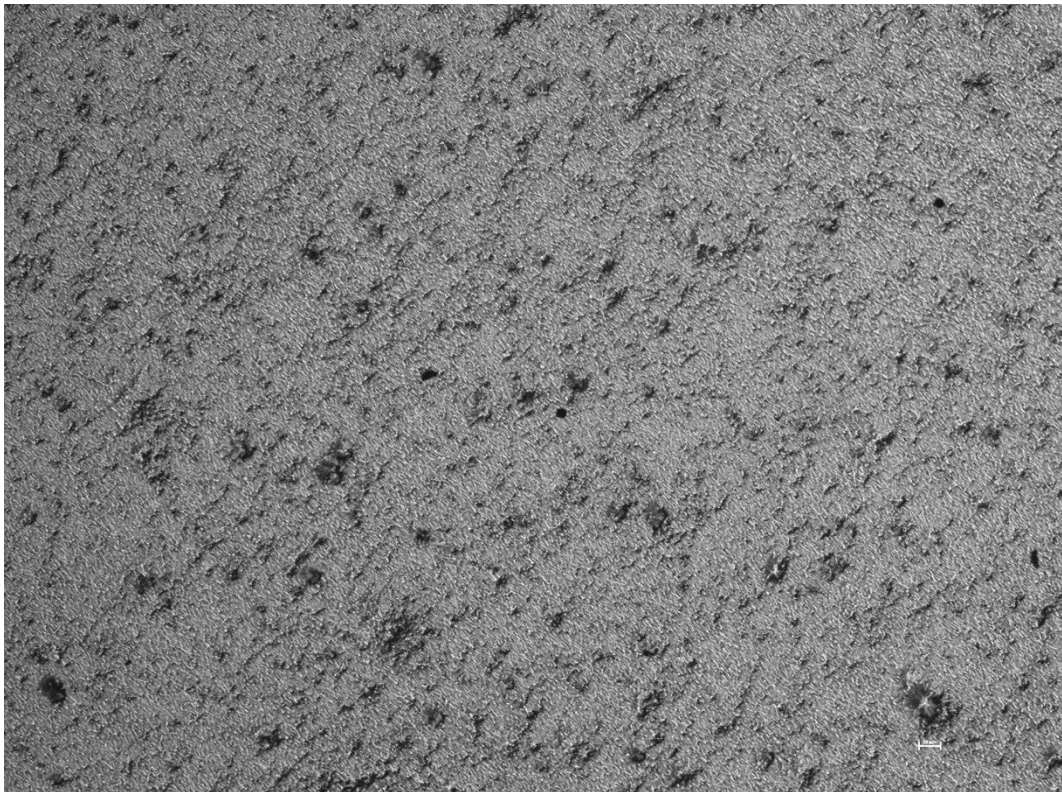
206 - $\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$, zvětšeno 5x



206 - $\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$, zvětšeno 50x

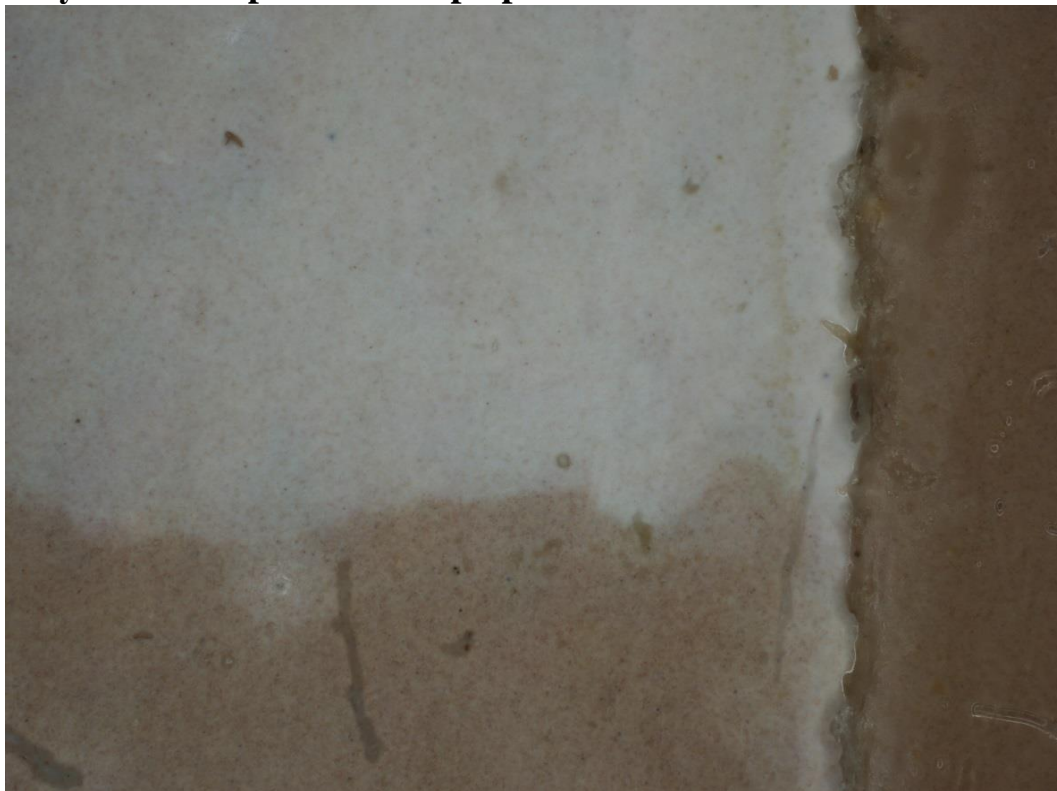


207 Fe₃O₄, zvětšeno 5x

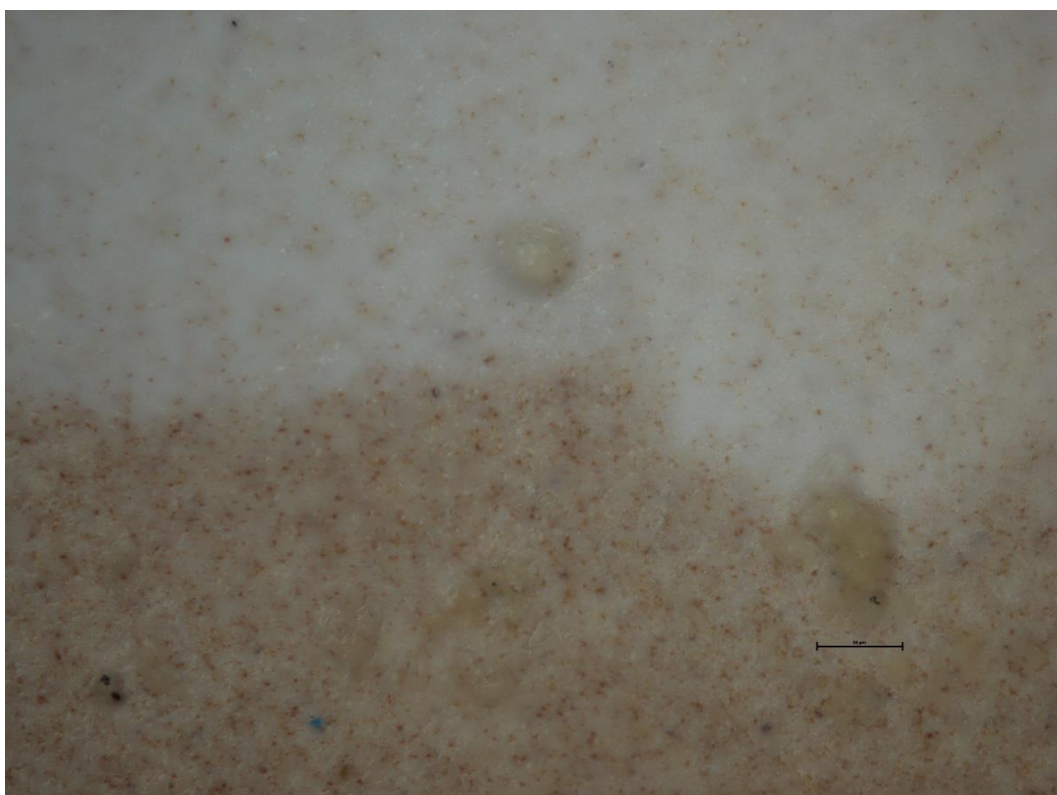


207 Fe₃O₄, zvětšeno 5x

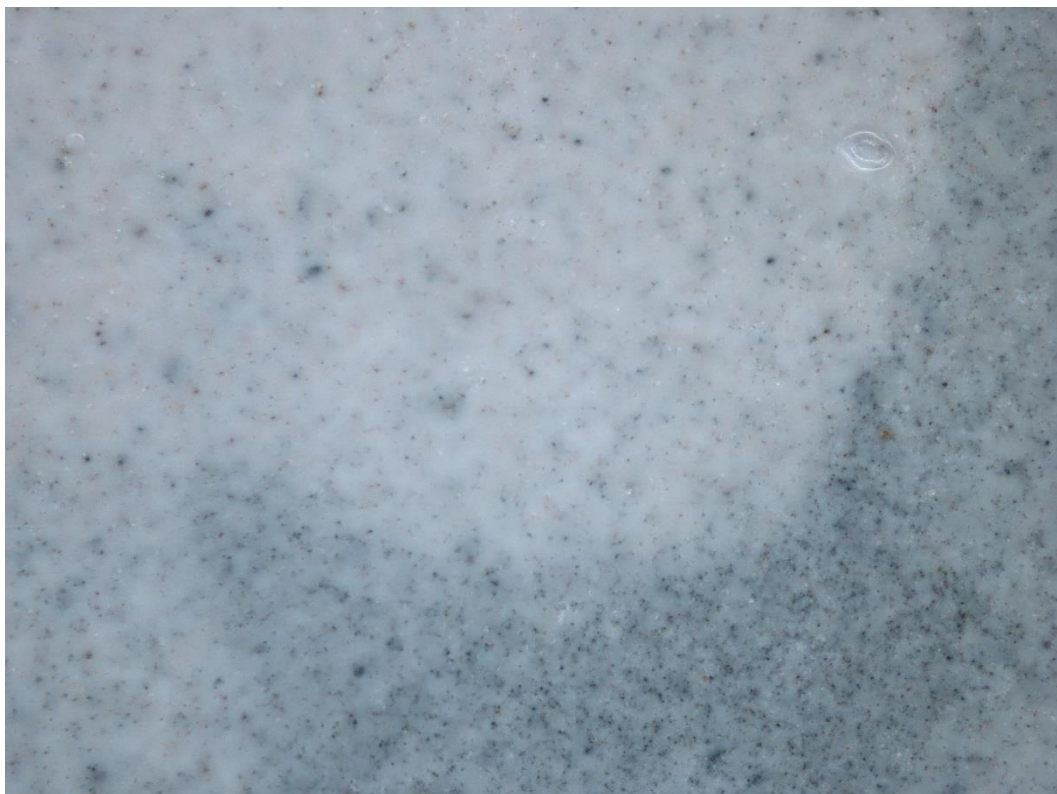
Snímky nátěrů z opt. mikroskopu po 1080 hodinách testování v komoře SO₂



104 - ZnFe₂O₄, zvětšeno 5x – probíhající změny v odstínu nátěru



104 - ZnFe₂O₄, zvětšeno – probíhající změny v odstínu nátěru



107 - Fe_3O_4 , zvětšeno – probíhající změny v odstínu nátěru



156 - $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$, zvětšeno – detail zvrásnění viditelného na povrchu nátěru



157 - Fe_3O_4 , zvětšeno – probíhající změny v odstínu nátěru



103 - $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}$, zvětšeno 5x – korozní zplodiny v řezu nátěru

Údaje pro knihovnickou databázi

Název práce	Vývoj a příprava pigmentů na bázi směsí oxidů pro antikorozi nátěrové hmoty a testování jejich vlastností v organických povlacích
Autor práce	Ing. Petr Benda
Obor	Povrchové inženýrství
Rok obhajoby	2017
Vedoucí práce	Prof. Ing. Andréa Kalendová, Dr.
Anotace	<p>Tématem této disertační práce je studium směsí antikorozi pigmentů na bázi feritů a částic naoxidovaného lamelárního zinku. První část práce má charakter rešerše a zabývá se vlastnostmi, přípravou, možnostmi využití a principy antikorozi působení směsí oxidů s lamelárními částicemi typu $Me_xZn_{1-x}Fe_2O_4/Zn$ a dalších různých modifikací feritových a jádrových pigmentů. Je zde uveden přehled metod charakterizace připravených pigmentů jak v práškovém stavu, tak i metod pro stanovení vlastností těchto pigmentů v naformulovaných systémech pigment pojivo.</p> <p>Druhá část práce popisuje postup syntézy pigmentů na bázi směsí oxidů s lamelárními částicemi o složení $Me_xZn_{1-x}Fe_2O_4/Zn$. Je též věnována charakterizaci vlastností připravených pigmentů a vlastnímu testování antikorozi a mechanických vlastností pigmentů v nátěrových hmotách. Výsledky a stupeň zvýšení antikorozi účinnosti pigmentů je shrnut v závěru disertační práce. Pomocí SEM analýzy bylo zjištěno, že připravené pigmenty na bázi směsí oxidů obsahují lamelární částice s povrchovou vrstvou. Připravené práškové směsi oxidů mají rovněž charakteristické široké distribuční křivky velikosti částic. Jednotlivé obsažené oxidy v těchto pigmentech působí různými antikorozi mechanismy a výsledný antikorozi efekt je dán kombinací těchto mechanismů. Tyto pigmenty lze použít pro nátěry chránící konstrukční ocel.</p>
Klíčová slova	antikorozi pigment, směs oxidů, ferit, jádrový, lamelární, spinel