## UNIVERZITA PARDUBICE

# FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

# Antikorozní účinnost ochranných organických povlaků s vysokým obsahem kovového zinku

# BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

AUTOR PRÁCE: Jan Táborský VEDOUCÍ PRÁCE: prof. Ing. Andréa Kalendová, Dr KONZULTANT: Ing. Dominik Řezníček

2023

## UNIVERZITY OF PARDUBICE

# FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

Institute od Chemistry and Technology of Macromolecular Materials

# Anti-corrosion performance of protective organic coatings with high zinc metal content

# **BACHELOR THESIS**

AUTHOR: Jan Táborský SUPERVISOR: prof. Ing. Andréa Kalendová, Dr CONSULTANT: Ing. Dominik Řezníček

2023

Univerzita Pardubice Fakulta chemicko-technologická Akademický rok: 2022/2023

# ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	Jan Táborský
Osobní číslo:	C20054
Studijní program:	B0531A130013 Povrchová ochrana stavebních a konstrukčních ma-
Téma práce:	Antikorozní účinnost ochranných organických povlaků s vysokým ob-
Zadávající katedra:	sahem kovového zinku Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

### Zásady pro vypracování

- 1. Charakterizujte vzorky Zn prachu z hlediska fyzikálně-chemických vlastností a parametrů používaných v oboru nátěrových hmot (hustota, spotřeba oleje, hodnota KOKP, popř. další parametry).
- 2. Připravte sérii modelových nátěrových filmů s obsahem kovového zinku při různých hodnotách koncentrace zinku, s poměrem Q =konst. a s různými plnivy (vápenec, periklas).
- Proveďte testy ke zjištění antikorozní účinnosti nátěrových hmot a nátěrů. Jako zkušební korozní prostředí použijte atmosféru SO<sub>2</sub>, 5% vodný roztok NaCl neutrální povahy, popř. další vybrané testy.
- 4. Stanovte vliv plniva a typu Zn/OKP v nátěrovém filmu na korozní odolnost povlaků.
- Zjistěte vliv zinku a plniv na mechanickou odolnost nátěrových filmů. Stanovte hodnoty povrchové tvrdosti nátěrových filmů na skle a proveďte vybrané mechanické zkoušky a zkoušky chemické odolnosti.
- 6. Získané výsledky diskutujte podle obsahu a typu Zn v nátěrovém filmu, podle typu korozního prostředí a podle mechanické odolnosti nátěrů.
- 7. Stručně popište nové poznatky, závěry, přínosy práce pro vědu a praxi. Závěrem doporučte, do jakého typu prostředí a pro jaké aplikace lze nátěry doporučit.

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

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí bakalářské práce:	prof. Ing. Andréa Kalendová, Dr. Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek
Konzultant bakalářské práce:	Ing. Dominik Řezníček Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek
Datum zadání bakalářské práce: Termín odevzdání bakalářské práce:	23. prosince 2022 5. května 2023

L.S.

prof. Ing. Petr Němec, Ph.D. děkan doc. Ing. David Veselý, Ph.D. vedoucí katedry

V Pardubicích dne 22. února 2023

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

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

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



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



V Pardubicích dne: 29. 6. 2023

Jan Táborský

#### Poděkování:

Rád bych poděkoval za vedení bakalářské práce prof. Ing. Andreé Kalendové, Dr a konzultantovi bakalářské práce Ing. Dominiku Řezníčkovi za jejich čas a odborné rady. Také bych chtěl vyjádřit své upřímné poděkování mé rodině, přítelkyni a mému kamarádovi Kimmovi za neustálou podporu, která mi umožnila dokončit mou bakalářskou práci.

#### Anotace:

Tato bakalářská práce se zabývá studiem antikorozních vlastností organických povlaků s obsahem dvou druhů recyklovaných zinků. Hlavním cílem této práce je porovnat tyto dva druhy recyklovaných zinků s průmyslově standardně používaným zinkem. K dosažení tohoto cíle byly připraveny modelové nátěrové hmoty na bázi epoxidové pryskyřici s obsahem testovaných zinkových pigmentů, jako plnivo byl využit oxid hořečnatý a vápenec. U všech použitých pigmentů a plniv byla stanovena hustota a olejové číslo, z nichž byla následně vypočtena kritická objemová koncentrace.

Modelové nátěrové hmoty byly připraveny o různých koncentracích, konkrétně při Q = 40, 50, 60, 70, 80 a 90 %. Tyto nátěrové hmoty byly následně aplikovány na zkušební skleněné a ocelové panely. Poté byla provedena řada testů a zkoušek, které určili antikorozní, chemické a mechanické vlastnosti připravených organických povlaků.

Výsledky těchto testů poskytly informace o účinnosti antikorozní ochrany jednotlivými druhy recyklovaných zinků ve srovnání s průmyslově používaným standardním zinkem. Zároveň byly zkoumány mechanické vlastnosti nátěrů, což je důležitým ukazatelem pro posouzení jejich odolnosti v průmyslovém prostředí. Také byla posuzována účinnost jednotlivých typů plniv.

#### Klíčová slova

Recyklovaný zinek, epoxidová pryskyřice, korozní odolnost

#### Abstract:

This bachelor thesis deals with the study of anticorrosive properties of organic coatings containing two types of recycled zinc. The main objective of this work is to compare these two types of recycled zinc with the industrially standard zinc. To achieve this objective, model coatings based on epoxy resin containing the tested zinc pigments were prepared, magnesium oxide and limestone were used as fillers. Density and oil number were determined for all pigments and fillers used, from which the critical bulk concentration was subsequently calculated.

Model coatings were prepared at different concentrations, namely at Q = 40, 50, 60, 70, 80, and 90%. These coatings were then applied to the test glass and steel panels. A series of tests and trials were then carried out to determine the anti-corrosion, chemical, and mechanical properties of the prepared organic coatings.

The results of these tests provided information on the effectiveness of the corrosion protection provided by each type of recycled zinc compared to the industry standard zinc. At the same time, the mechanical properties of the coatings were investigated, which is an important indicator for assessing their durability in an industrial environment. The effectiveness of different types of fillers was also assessed.

#### Key words

Recycled zinc, epoxy resin, corrosion resistance

### Obsah

1.	Úvod do problematiky ochranných povlaků18
2.	Teoretická část
2.1.	Koroze konstrukčních materiálů18
2.2.	Filmotvorné látky pro nátěrové hmoty21
2.2.1.	Epoxidové pryskyřice22
2.3.	Anorganické pigmenty a plniva pro nátěrové hmoty25
2.3.1.	Uhličitan vápenatý použitý jako plnivo25
2.3.2.	Oxid hořečnatý použitý jako plnivo26
2.3.3.	Zinek jako účinný antikorozní pigment27
2.3.4.	Způsob ochrany nátěrovými hmotami bohatých na zinek
3.	Experimentální část
3.1.	Cíl práce
3.2.	Použité přístroje, zařízení a vybavení32
3.3.	Suroviny, chemikálie
3.4.	Charakterizace pigmentů a plniv, stanovení jejich fyzikálně – chemických veličin
	33
3.4.1.	Stanovení olejového čísla
3.4.2.	Stanovení hustoty
3.4.3.	Stanovení kritické objemové koncentrace
3.4.4.	Skenovací elektronová mikroskopie
3.4.5.	Rentgenová difrakční analýza34
3.5.	Příprava nátěrových hmot34
3.5.1.	Formulace nátěrové hmoty
3.5.2.	Dispergace a příprava modelových nátěrových hmot
3.6.	Příprava vzorků

	3.7.	Stanovení fyzikálně-mechanických vlastností nátěru
	3.7.1.	Stanovení tloušťky suchého nátěrového filmu
	3.7.2.	MEK test
	3.7.3.	Stanovení relativní povrchové tvrdosti filmu
	3.7.4.	Buchholtzova vrypová zkouška
	3.7.5.	Stanovení čísla lesku40
	3.7.6.	Hodnocení odolnosti nátěrového filmu vůči hloubení40
	3.7.7.	Stanovení stupně přilnavosti mřížkovou zkouškou40
	3.7.8.	Odolnost filmu vůči ohybu41
	3.7.9.	Odolnost filmu vůči úderu41
	3.7.10.	Odtrhová zkouška přilnavosti42
	3.7.11.	Stanovení elektrochemické polarizace42
	3.8.	Metody stanovení odolnosti nátěru vystavení zrychleným korozním zkouškám42
	3.8.1.	Stanovení odolnosti filmu v neutrální solné mlze43
Sc	3.9. hiffmana	Zrychlená ponorová zkouška odolnosti proti podkorodování dle Macha a
	3.10.	Hodnocení korozních zkoušek44
	3.10.1.	Hodnocení puchýřků v ploše a řezu44
	3.10.2.	Hodnocení koroze v okolí zkušebního řezu (podrezivění vrypu)46
	3.10.3.	Hodnocení prokorodování filmu47
	3.10.4.	Určení stupně korozní agresivity prostředí48
	4. V	ýsledky49
	4.1.	Vlastnosti pigmentů a plniv49
	4.2.	Fyzikálně – mechanické vlastnosti nátěrových povlaků
	4.2.1.	Výsledky MEK testu50
	4.2.2.	Vyhodnocení zkoušky tvrdosti nátěru tlumením kyvadla52
	4.2.3.	Výsledky Buchholtzovy vrypové zkoušky54

4.2.4.	Výsledky měření čísla lesku při úhlu 20°, 60° a 85°55
4.2.5.	Výsledky mechanických zkoušek57
4.3.	Výsledky elektrochemické techniky lineární polarizace
4.4.	Výsledky zrychlených korozních testů60
4.4.1. s obsahem	Výsledky zkoušky pro stanovení odolnosti nátěru vůči vlhké atmosféře n NaCl
4.5. Schiffman	Výsledky ponorové zkoušky odolnosti proti podkorodování dle Macha a
5. I	Diskuse
5.1.	Diskuse ke stanovení vlastností pigmentů a plniv68
5.2. panelech	Diskuse ke stanovení fyzikálně-mechanických vlastností nátěru na skleněných 68
5.2.1.	Diskuse ke stanovení relativní povrchové tvrdosti filmu tlumením kyvadla69
5.2.2.	Diskuse ke výsledkům Buchholtzovy vrypové zkoušce69
5.2.3.	Diskuse výsledků stanovení čísla lesku nátěrového filmu70
5.2.4.	Diskuse k výsledkům MEK testu70
5.3. panelech	Diskuse ke stanovení fyzikálně-mechanických vlastností nátěru na ocelových 71
5.3.1.	Diskuse hodnocení odolnosti nátěrového filmu vůči hloubení
5.3.2.	Diskuse hodnocení přilnavosti nátěrového filmu mřížkovou metodou72
5.3.3.	Diskuse ke hodnocení odolnosti nátěrového filmu vůči ohybu72
5.3.4.	Diskuse ke hodnocení odolností nátěrového filmu vůči úderu72
5.3.5.	Diskuse hodnocení přilnavosti nátěrového filmu odtrhovou zkouškou73
5.4.	Diskuse výsledků elektrochemické techniky lineární polarizace
5.4.1.	Diskuse stanovení odolnosti v neutrální solné mlze
5.5. Schiffman	Diskuse výsledků ponorové zkoušky odolnosti prokorodování dle Macha a na
5.6.	Diskuse k určení stupně korozní agresivity prostředí79

6.	Závěr	80
7.	Bibliografie	
8.	Přílohy	87

### Seznam symbolů a zkratek:

BPA	Bisfenol – A
D	Dense (hustý výskyt puchýřků)
DFT	Suchá tloušťka nátěrového filmu [µm]
F	Few (malý výskyt puchýřků)
F	Odtrhová síla [kN]
КОКР	Kritická objemová koncentrace pigmentu
М	Medium (střední výskyt puchýřků)
MD	Medium dense (středně hustý výskyt puchýřků)
MEK	Methylethylketon (butanon)
ОКР	Objemová koncentrace pigmentu
Q	Kvocient plnění [%]
SEM	Skenovací elektronový mikroskop
St.	Stupeň
Т	Relativní tvrdost nátěrového filmu [%]
UV	Ultrafialová část elektromagnetického záření
XRD	Rentgenová difrakce (X-ray diffraction)
Zn 10	Recyklovaný zinkový prach typ 10
Zn 15	Recyklovaný zinkový prach typ 15
Zn 4P16	Zinkový prach
π	Ludolfovo číslo pí
ρ	Hustota [g·cm <sup>-3</sup> ]

#### Seznam tabulek

Tabulka 1: Formulace modelových nátěrových hmot s obsahem Zn4P16 a MgO. Postupně
se zvyšujícím Q a hodnotou OKP = 10 %
Tabulka 2: Formulace modelových nátěrových hmot s obsahem Zn10 a MgO. Postupně se
zvyšujícím Q a hodnotou OKP = 10 %
Tabulka 3: Formulace modelových nátěrových hmot s obsahem Zn15 a MgO. Postupně se
zvyšujícím Q a hodnotou OKP = 10 %
Tabulka 4: Formulace modelových nátěrových hmot s obsahem Zn4P16 a CaCO3. Postupně
se zvyšujícím Q a hodnotou OKP = 10 %
Tabulka 5: Formulace modelových nátěrových hmot s obsahem Zn10 a CaCO <sub>3</sub> . Postupně
se zvyšujícím Q a hodnotou OKP = 10 %
Tabulka 6: Formulace modelových nátěrových hmot s obsahem Zn15 a CaCO3 Postupně se
zvyšujícím Q a hodnotou OKP = 10 %
Tabulka 7: Hodnotící stupně odolnosti nátěrového filmu MEK test
Tabulka 8: Určení typu lomu42
Tabulka 9: Stupně korozní agresivity atmosféry podle ČSN EN ISO 922348
Tabulka 10: Určení korozní agresivity prostředí pro nátěrové filmy dle normy ČSN EN ISO
12944–6
Tabulka 11: Fyzikálně – chemické vlastnosti pigmentů a plniv49
Tabulka 12: Výsledky MEK testu nátěrové hmoty s obsahem plniva MgO ze 2., 7., a 14.
dne měření, DFT = $60 \pm 10 \ \mu m$ 51
Tabulka 13: Výsledky MEK testu nátěrové hmoty s obsahem plniva MgO ze 21. a 28. dne
měření, $DFT = 60 \pm 10 \ \mu m$
Tabulka 14: Výsledky MEK testu nátěrové hmoty s obsahem plniva CaCO <sub>3</sub> ze 2., 7., a 14.
dne měření, DFT = $60 \pm 10 \ \mu m$ 52
Tabulka 15: Výsledky MEK testu nátěrové hmoty s obsahem plniva CaCO3 ze 21. a 28. dne
měření, $DFT = 60 \pm 10 \ \mu m$
Tabulka 16: Relativní povrchové tvrdosti nátěrů s obsahem MgO tlumením kyvadla ze 2.,
7., 14., 21. a 28. dne měření
Tabulka 17: Relativní povrchové tvrdosti nátěrů s obsahem CaCO3 tlumením kyvadla ze 2.,
7., 14., 21. a 28. dne měření
Tabulka 18: Výsledky Buchholtzovy vrypové zkoušky nátěru s obsahem MgO ze 2., 7., 14.,
21. a 28. dne měření, DFT = $60 \pm 10 \ \mu m$

Tabulka 19: Výsledky Buchholtzovy vrypové zkoušky nátěru s obsahem CaCO3 ze 2., 7.,
14., 21. a 28. dne měření, DFT = $60 \pm 10 \ \mu m$
Tabulka 20: Výsledky měření čísla lesku nátěru s obsahem MgO ze 2., 7., 14., 21. a 28. dne
měření, $DFT = 60 \pm 10 \ \mu m$
Tabulka 21: Výsledky měření lesku nátěru s obsahem CaCO3 ze 2., 7., 14., 21. a 28. dne
měření, DFT = $60 \pm 10 \ \mu m$
Tabulka 22: Výsledky zkoušky hloubením, zkoušky ohybem, zkoušky rychlé deformace
(odolnost proti úderu), mřížkové, odtrhové zkoušky, nátěru s obsahem MgO, DFT = $60 \pm 10 \mu$ m.
Tabulka 23: Výsledky zkoušky hloubením, zkoušky ohybem, zkoušky rychlé deformace
(odolnost proti úderu), mřížkové, odtrhové zkoušky, nátěru s obsahem CaCO <sub>3</sub> , DFT = $60 \pm$
10μm58
Tabulka 24: Výsledky elektrochemické zkoušky lineární polarizace nátěru s obsahem MgO,
DFT = $60 \pm 10 \mu m$
Tabulka 25: Výsledky elektrochemické zkoušky lineární polarizace nátěru s obsahem
$CaCO_3, DFT = 60 \pm 10 \mu m59$
Tabulka 26: Výsledky zkoušky pro stanovení odolnosti nátěru se zkušebním řezem a
obsahem MgO vůči vlhké atmosféře NaCl po 504 hodinové expozici, DFT = $125 \pm 10 \ \mu m60$
Tabulka 27: Výsledky zkoušky pro stanovení odolnosti nátěru bez zkušebního řezu s

obsahem MgO vůči vlhké atmosféře NaCl po 504hodinové expozici, DFT =  $125 \pm 10 \ \mu m...61$ 

Tabulka 28: Výsledky zkoušky pro stanovení odolnosti nátěru se zkušebním řezem a obsahem CaCO<sub>3</sub> vůči vlhké atmosféře NaCl po 504hodinové expozici, DFT =  $125 \pm 10 \mu m$ .

Tabulka 29: Výsledky zkoušky pro stanovení odolnosti nátěru bez zkušebního řezu s obsahem CaCO<sub>3</sub> vůči vlhké atmosféře NaCl po 504hodinové expozici, DFT = 125 ± 10 μm.62 Tabulka 30: Výsledky zkoušky pro stanovení odolnosti nátěru se zkušebním řezem a

obsahem MgO vůči vlhké atmosféře NaCl po 1008hodinové expozici, DFT =  $125 \pm 10 \ \mu m. 63$ 

Tabulka 31: Výsledky zkoušky pro stanovení odolnosti nátěru bez zkušebního řezu s obsahem MgO vůči vlhké atmosféře NaCl po 1008hodinové expozici, DFT =  $125 \pm 10 \ \mu m. 64$ 

Tabulka 33: Výsledky zkoušky pro stanovení odolnosti nátěru bez zkušebního řezu s
obsahem CaCO <sub>3</sub> vůči vlhké atmosféře NaCl po 1008hodinové expozici, DFT = $125 \pm 10 \ \mu m$ .
Tabulka 34:Výsledky měření ponorové zkoušky dle Macha a Shiffmana z 1. cyklu, nátěr
s obsahem MgO
Tabulka 35: Výsledky měření ponorové zkoušky dle Macha a Shiffmana z 1. cyklu, nátěr s
obsahem CaCO <sub>3</sub>
Tabulka 36: Výsledky měření ponorové zkoušky dle Macha a Shiffmana z 2. cyklu, nátěr s
obsahem MgO67
Tabulka 37: Výsledky měření ponorové zkoušky dle Macha a Shiffmana z 2. cyklu, nátěr s
obsahem CaCO <sub>3</sub>
Seznam obrázků
Obr. 1 Chování kovu v korozivním prostředí [9]20
Obr. 2 Elektrochemická koroze železných materiálů [12]21
Obr. 3 Příprava pryskyřice glycidového typu, reakcí bisfenolu-A a epichlorhydrinu [16] 23
Obr. 4: Rozdíl mezi lamelárními a kulovitými částicemi zinku v nátěrovém filmu [38]29
Obr. 5: Potenciální reakce, které mohou nastat při vzniku oxidovaných produktů zinku [31]
Obr. 6: Klasifikace výsledků mřížkové zkoušky [46]41
Obr. 7: Vizuální standarty z normy ASTM D714 – 02 [47]45
Obr. 8: Vizuální standarty z normy ČSN EN ISO 4628–846
Obr. 9: Vizuální standarty z normy ASTM D 610-8547
Obr. 10: SEM snímek Zn 4P16. Obr. 11: Difraktogram Zn 4P16
Obr. 12: SEM snímek Zn 10. Obr. 13: Difraktogram Zn 1050
Obr. 14: SEM snímek Zn 15. Obr. 15: Difraktogram Zn 1550
Obr. 16: Grafické zobrazení relativních povrchových tvrdostí nátěrových filmů Zn4P16, Zn
10 a Zn15 s obsahem MgO, o koncentraci Q = 50 % ze 2., 7., 14., 21., a 28. dne měření69
Obr. 17: Grafické zobrazení délky vtisků do nátěrových filmů Zn4P16, Zn 10 a Zn15
s obsahem CaCO <sub>3</sub> , o koncentraci $Q = 50 \%$ ze 2., 7., 14., 21., a 28. dne měření
Obr. 18: Ukázka mřížkových zkoušek u nátěrových hmot o koncentraci $Q = 50$ %. Zleva:
Zn10 a MgO; Zn15 a MgO; Zn10 a CaCO <sub>3</sub> ; Zn 15 a CaCO <sub>3</sub> 72
Obr. 19: Ukázka výsledku zkoušky odolnosti nátěrového filmu vůči ohybu, použitý válcový
trn 4 mm, Nátěrová hmota zleva: Zn10 a CaCO <sub>3</sub> Q = 90 %, Zn15 a CaCO <sub>3</sub> Q = 90 %

Obr. 20: Grafické zobrazení odolnosti vůči úderu nátěrových filmů Zn4P16, Zn 10 a Zn15
s obsahem MgO, o koncentracích Q = 40, 50, 60, 70, 80, 90 %
Obr. 21: Grafické zobrazení odolnosti vůči úderu nátěrových filmů Zn4P16, Zn 10 a Zn15
s obsahem CaCO <sub>3</sub> , o koncentracích Q = 40, 50, 60, 70, 80, 90 %73
Obr. 22: Ukázka nátěrových filmů s obsahem CaCO <sub>3</sub> o koncentracích $Q = 90$ %, s obsahem
zleva: Zn4P16, Zn10 a Zn15 po 504hodinové expozici neutrální solné mlze76
Obr. 23: Ukázka nátěrových filmů s obsahem MgO o koncentracích $Q = 90$ %, s obsahem
zleva: Zn4P16, Zn10 a Zn15 po 1008hodinové expozici neutrální solné mlze77
Seznam rovnic
Rovnice 1: Obecná rovnice koroze20

Rovince 1. Obeena lovince Rolože	
Rovnice 2: Koroze železa	21
Rovnice 3: Oxidace železa	21
Rovnice 4: Redukce železa	21
Rovnice 5: Výpočet olejového čísla	
Rovnice 6: Rovnice pro výpočet KOKP	
Rovnice 7: Rovnice pro výpočet relativní povrchové tvrdosti nátěru	
Rovnice 8: Rovnice pro výpočet odtrhové pevnosti nátěru	42

#### 1. Úvod do problematiky ochranných povlaků

Tato bakalářská práce se zaměřuje na ochranu konstrukčních materiálů ochrannými nátěry s vysokým obsahem zinku. Porovnává antikorozní ochranu dvou typů recyklovaných zinkových prášků se zinkovým práškem, který se běžně používá v antikorozních nátěrových hmotách. Součástí práce byly provedeny experimenty hodnotící vlastnosti nátěrových hmot s obsahem těchto prášků v epoxidové pryskyřici. Též byla provedena měření, která stanovila jejich schopnosti chránit kovové povrchy před korozivním prostředím.

Nejčastěji se k ochraně proti korozi se využívají ochranné nátěrové hmoty, jejichž hlavní funkcí je izolovat strukturní reaktivní prvky od korozního prostředí. Používají se k zajištění dlouhodobé ochrany v širokém spektru korozních podmínek, od atmosférického vystavení až po nejnáročnější podmínky chemického prostředí. Ochranné povlaky samy o sobě neposkytují téměř žádnou nebo pouze malou strukturní pevnost, přesto chrání, aby si zachovaly svou integritu a pevnost [1]. Protikorozní ochrana oceli, která dlouhodobě vydrží, umožňuje šetřit železnou rudu, energii a dopravu, čímž se snižují emise, zejména oxidu uhličitého [2].

Skutečnost, že ochranné povlaky zabírají pouze velmi malý zlomek celkového objemu materiálu, ukazuje důraz na vysoké požadavky na tyto materiály. Povlak musí poskytovat kontinuální bariéru a jakákoliv sebemenší nedokonalost může způsobit degradaci a vznik koroze [1].

#### 2. Teoretická část

#### 2.1. Koroze konstrukčních materiálů

Koroze je definována jako proces, při kterém dochází k chemickým nebo elektrochemickým reakcím mezi materiálem a okolním prostředím, což nakonec vede k přirozenému nebo umělému poškození kovů. Stejně jako všechny přírodní procesy, i kovy a jejich slitiny mají tendenci reagovat s jinými chemickými prvky, aby dosáhly své stabilní podoby a uvolnily energii. Vytvářejí stabilnější sloučeniny, jako jsou oxidy, hydroxidy, sulfidy, chloridy atd. [3]. V atmosféře spontánně reaguje kov a jeho slitiny s kyslíkem a vodou, čímž vznikají hydratované oxidy nazývané korozní produkty. Pokud jsou železo a jeho slitiny, jako například měkká ocel, vystaveny kyslíku a vodě, vytváří se hydratovaný oxid železa, který je také známý jako rez [4].

Jedná se o vážný problém, který ovlivňuje jak přírodní, tak průmyslová prostředí po celém světě. Je všeobecně známo, že koroze a znečištění jsou úzce propojené procesy. Mnoho

znečišťujících látek urychluje korozi a korozní produkty, jako je rez, znečišťují též vodní prostředí. Tyto procesy mají negativní vliv na kvalitu životního prostředí, efektivitu průmyslu a trvanlivost infrastrukturních zařízení [5].

Pojem "koroze" se používá k označení procesů, které vedou k rozkladu materiálu, přičemž chemické procesy hrají klíčovou roli. Fyzikální vlivy nebo opotřebení materiálů nazýváme erozí, abrazí nebo opotřebením. Korozi je možné definovat jako proces znehodnocování materiálu v důsledku chemického nebo fyzikálně-chemického působení prostředí. Koroze není omezena pouze na kovy, ale postihuje také plastické hmoty, stavební materiály vyrobené ze silikátů, přírodní materiály, textilie a další materiály. Koroze často způsobuje úbytek materiálu, což se projevuje snížením pevnosti součásti. Tento druh poškození může mít i vážné a nebezpečné následky [6].

Dle povahy probíhajících dějů se koroze dělí obvykle na chemickou a elektrochemickou [7]. Chemickou korozí se považuje i koroze v plynech a nevodivých kapalinách [8]. Dále se koroze dělí z hlediska korozních dějů, dle podmínek průběhu, charakteru napadení a prostředí, ve kterém koroze probíhá apod. Mechanické namáhaní (korozní praskaní, korozní únava), elektrický proud (koroze bludnými proudy), radiace, bakterie jsou faktory, které mohou také ovlivňovat korozní děje [8].

Pokud je kov v korozivním prostředí, koroze může probíhat jedním ze tří způsobu. Možnosti chování jsou znázorněny na Obr. 1. První možnost chování kovu je zobrazena na obr. 1 vlevo, který znázorňuje kov imunní vůči korozivnímu prostředí. Nedochází-li ke korozi kovu, jedná se o ušlechtilé kovy např.: zlato, stříbro, platina. Imunitní chování vyplývá z toho, že kov je termodynamicky zcela stabilní v konkrétním prostředí, tedy korozní reakce neprobíhá spontánně. Další možné chovaní kovu v korozivním prostředí je aktivní chování, což znamená, že na povrchu kovu probíhá koroze. Kov se rozpouští a vytváří rozpustné produkty. Koroze v tomto případě pokračuje, protože produkty koroze nezabraňují následné korozi. Aktivní koroze se vyznačuje značnou ztrátou hmotnosti kovu. Třetím způsobem chování je, když při vystavení kovu koroznímu prostředí dochází ke korozi a vzniku nerozpustné ochranné vrstvy na povrchu kovu. Korozivní ochrana závisí na celistvosti pasivní vrstvy [9]. Tato vlastnost je významnou vlastností zinku při využití pro antikorozní ochranné nátěry [10].



Obr. 1 Chování kovu v korozivním prostředí [9]

Přestože nejběžnějším prostředím pro korozivní procesy je atmosférický vzduch, nejčastějšími prostředími, jež spojujeme s problémem koroze, jsou vodné roztoky, včetně přírodních vod, atmosférické vlhkosti a deště, stejně jako roztoky vytvořené člověkem.

Korozi kovu ve vodném prostředí můžeme popsat obecnou rovnicí [11]:

Rovnice 1: Obecná rovnice koroze

$$M \rightarrow M^{n+}(aq) + ne^{-}$$

Koroze kovů ve vodném prostředí je silně ovlivněna faktory, jako je elektrodový potenciál a kyselost roztoku. Ke korozi kovu dochází, když se na povrchu kovu odehrávají elektrochemické reakce, které mohou vést k přeměně některých prvků kovu nebo slitiny z kovového stavu do nekovového stavu. Produkty koroze mohou být v roztoku nebo se mohou usazovat jako pevné látky na povrchu kovu. Proces koroze snižuje energii systému, protože kov se přeměňuje na formu s nižší energií.

Nejsledovanějším typem koroze je koroze ocelových materiálů, jelikož ocelové materiály patří k jedněm z nejpoužívanějším konstrukčním materiálům. Za přítomnosti vody a vzdušného kyslíku dochází k oxidaci kovového železa na oxidy, respektive na hydratované oxidy, čímž vznikají zplodiny nazývané rez [12]. Schéma tohoto jevu je znázorněné na Obr. 2.



Obr. 2 Elektrochemická koroze železných materiálů [12]

Korozi železného materiálu lze popsat jako celek chemickou reakcí:

Rovnice 2: Koroze železa

$$4 Fe + 3 O_2 + 2 H_2 O \rightarrow 2 Fe_2 O_3 + 2 H_2 O$$

Tato reakce se dělí na následující kroky: anodickou oxidaci železa na železnaté kationty, katodickou redukci kyslíku za vzniku hydroxylových aniontů a konečnou oxidaci meziproduktu hydratovaného oxidu železa (hydroxidu železnatého) na oxid železitý – rez.

Rovnice 3: Oxidace železa

$$2Fe \rightarrow 2Fe^{2+} + 4e^{-}$$
$$O_2 + 2H_20 + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-}$$

Rovnice 4: Redukce železa

$$2 Fe^{2+} + 4 0H^{-} \rightarrow 2 Fe(0H)_{2}$$
$$2 Fe(0H)_{2} + \frac{1}{2} O_{2} \rightarrow Fe_{2}O_{3} + 2 H_{2}O_{3}$$

Při korozi dochází k proudění elektronů z anody na katodu skrz železný materiál, což je doprovázeno pohybem aniontů v roztoku (např. ve vodném nebo vlhkém prostředí, které materiál obklopuje). Pro zastavení koroze je nutné přerušit tok elektronů v elektrochemickém proudu. K tomu lze přistoupit buď potlačením katody, či anody, nebo omezením elektrochemického korozního proudu zvýšením odporu elektrolytu [12].

#### 2.2. Filmotvorné látky pro nátěrové hmoty

Filmotvorná látka (pojivo) je klíčovou složkou nátěrové hmoty, která ovlivňuje její vlastnosti. Pojivo může být organického nebo anorganického původu a je schopné za určitých podmínek změnit svůj stav z plastického nebo viskózního na pevný stav bez výrazných změn

objemu. Pojivo spojuje pigmenty a plniva s podkladem a tím vytváří finální povlak. Mezi běžné pojiva patří oleje, modifikované oleje, šelak, polyakryláty, epoxidy, polyestery, polyuretany a alkydy. Kromě toho mohou být použita také anorganická pojiva, jako je vodní sklo, cement a vápno, ale také organická pojiva, jako jsou asfalty a dehty [13].

Antikorozní chování nátěrových hmot s obsahem zinkového prášku bylo hodnoceno za použití řady pojiv. Nejlepší antikorozní chování bylo dosaženo u epoxidovo-polyamidového nátěrového systému bohatého na zinek [14].

#### 2.2.1. Epoxidové pryskyřice

Epoxidové pryskyřice jsou jedním z nejběžnějších nátěrových materiálů používaných v náročných korozních podmínkách, například v mořském prostředí [15]. Jedná se o pojiva s vynikajícími vlastnostmi a s mnohostranným využitím v průmyslu nátěrových hmot. Tyto kondenzační polymery poskytují nátěrovým filmům vynikající přilnavost, chemickou odolnost a tvrdost, zatímco zároveň si zachovávají pružnost a houževnatost. Epoxidové pryskyřice mají všestrannou povahu molekuly, což umožňuje formulovat širokou škálu nátěrů, od průmyslových a základních nátěrů až po nátěry pro malospotřebitele [16].

Všeobecně lze epoxidové pryskyřice popsat jako skupinu oligomerních materiálů, které obsahují alespoň jednu epoxidovou (oxiranovou) skupinu. Většina komerčně dostupných epoxidových funkčních materiálů je vyrobena reakcí epichlorhydrinu s různými materiály obsahujícími skupiny aktivního vodíku, jako jsou fenolové hydroxyly, alifatické hydroxyly, karboxylové kyseliny nebo aminy. V této reakci vzniká chlorhydrin, který je následně dehydrochlorován za vzniku glycidylové (epoxy) skupiny [17].



Obr. 3 Příprava pryskyřice glycidového typu, reakcí bisfenolu-A a epichlorhydrinu [16]

V současné době je téměř 90 % světové produkce epoxidových pryskyřic založeno na produktech reakce mezi bisfenolem-A (BPA) a epichlorhydrinem [18]. Pro přípravu nízkomolekulární epoxidové pryskyřice je zapotřebí dostatečný molární nadbytek epichlorhydrinu (desetinásobku), jinak by docházelo ke vzniku vysokomolekulární pryskyřice [19]. BPA jako bicyklická aromatická molekula je odpovědná za poskytování řady příznivých vlastností konečnému materiálu [18] a připravuje se kondenzací acetonu s fenolem [16]. Tyto pryskyřice jsou technologicky důležitými materiály, které se používají v široké škále aplikací, jako jsou vysokovýkonné nátěry, lepidla a kompozitní materiály. Od doby, kdy byly epoxidové pryskyřice poprvé komerčně zavedeny, což bylo v roce 1947, se systémy epoxidových pryskyřic používají v ochranných nátěrech. I když se v posledních letech epoxidové pryskyřice využívají i v jiných odvětvích, nátěry stále tvoří asi polovinu celkové roční spotřeby [17].

Nátěry založené na epoxidové pryskyřici glycidového typu mají unikátní kombinaci výkonových charakteristik a nacházejí široké uplatnění v technologicky důležitých aplikacích. Tyto vlastnosti zahrnují vynikající adhezi a odolnost proti korozi, vysokou chemickou odolnost, nízkou míru smrštění, vysokou pevnost, dobré tepelné vlastnosti, houževnatost a vynikající elektrické vlastnosti. Díky vynikající chemické odolnosti jsou tyto epoxidové nátěry schopné poskytnout ochranu i v silně korozním prostředí, a proto jsou široce používány v aplikacích jako jsou rafinerie, chemické závody, lodě a pobřežní plošiny. Dalším důležitým využitím epoxidových nátěrů jsou základní nátěry pro automobily, letadla, spotřebiče a povlaky pro vnitřní i vnější potrubí, jejich hlavním účelem je poskytnout ochranu proti korozi [17].

Jednou nevýhodou nátěrů epoxidových pryskyřic glycidového typu je, že nejsou příliš odolné vůči ultrafialovému (UV) záření. Při vystavení přímému slunečnímu světlu dochází ke žloutnutí. Aromatická molekula BPA absorbuje energii UV záření a molekula degraduje. Proto se epoxidové pryskyřice glycidového typu obvykle používají jako základní nátěry, které jsou následně překryty vrchním nátěrem nátěry odolnými vůči degradaci UV záření. Tato metoda využívá vynikající odolnosti epoxidového základního nátěru proti korozi, zatímco je chráněn před jeho jedinou slabostí [17].

Hlavními složkami epoxidového nátěrového systému jsou epoxidová pryskyřice a vytvrzovací činidlo, které reagují spolu a vytvářejí finální nátěr. Epoxidové pryskyřice jsou chemické látky, které mohou být kapalné nebo pevné a při reakci s vytvrzovacími činidly se přeměňují na netavitelnou polymerní síť. Vytvrzovací činidla reagují s určitými skupinami v molekule pryskyřice a tím umožňují vznik trojrozměrné sítě. Kromě těchto základních složek se do epoxidového nátěrového systému přidávají i další materiály (plniva), které ovlivňují jeho reologické charakteristiky, rychlost vytvrzování, vzhled a účinnost filmu. Při použití těchto materiálů je důležité dodržet správné poměry, aby bylo dosaženo požadovaných vlastností epoxidového nátěrového systému [17].

Epoxidové pryskyřice se síťují neboli "vytvrzují" do trojrozměrné polymerní sítě [17], například pomocí činidla obsahující reaktivní vodík, který reaguje iontovou polymerací s epoxidovými skupinami, nebo polykondenzací s hydroxylovými skupinami v epoxidové pryskyřici [19]. Výběr vytvrzovacího činidla je stejně důležitý jako výběr základní pryskyřice; závisí na požadavcích na vlastnosti nátěru a na omezeních daných konkrétní metodou aplikace. Nejpoužívanějšími typy vytvrzovacích činidel používaných v nátěrech z epoxidových pryskyřic jsou materiály s obsahem aminové funkční skupiny pro nátěry vytvrzované za normální teploty, dikyandiamidové nebo kyselé funkční polyestery pro práškové nátěry a aminopryskyřice, nebo fenolické rezolové pryskyřice pro teplem vytvrzované tekuté nátěry [17].

Dle možnosti zesítění rozeznáváme tyto typy epoxidových nátěrových hmot. Za studena tvrditelné – jedná se o dvousložkové nátěrové hmoty, přičemž jednou složkou je středně molekulární epoxidová pryskyřice s malým množstvím silikonového nebo močovinového kondenzátu a druhou složkou je tvrdidlo (polyamin). Vypalovací – jsou směsi sloučenin, které jsou tvořeny převážně epoxidovými pryskyřicemi spolu s fenolickými nebo močovinovými pryskyřicemi o koncentraci 20-30 %. Na vzduchu schnoucí – jedná se o roztoky epoxidových esterů s kyselinami vysychavých olejů za přídavku sikativ. Práškové – se připravují tak,

že se roztaví homogenní disperze pevných pryskyřic, tuhých reaktivních látek, pigmentů, plniv a různých přísad. Disperze se po vychladnutí, rozemele na jemný prášek, který se obvykle elektrostaticky nanáší na uzemněné podklady [17]. Vytvrzení probíhá při vyšší teplotě, než je teplota tání epoxidové pryskyřice. K vytvrzení je možné použít aromatické polyaminy nebo anhydridy kyselin. Vodou ředitelné – epoxidová pryskyřice a polyamin jsou převedeny do vodné emulze. Jednosložkové – pro vytvrzování jednosložkových nátěrů se využívají ketiminy, které vzdušnou vlhkostí uvolňují reaktivní polyamin a odštěpí se odpovídající keton, který se odpaří z nátěrového filmu [20].

#### 2.3. Anorganické pigmenty a plniva pro nátěrové hmoty

Látky, které se nejčastěji ve formě prášku přidávají do různých systémů za účelem technologické úpravy a zlepšení vlastností výrobků, což může mít pozitivní vliv na jejich cenu, se nazývají plniva. Mezi systémy, do kterých se plniva nejčastěji aplikují, patří nátěrové hmoty, plasty, pryže, papír, stavební hmoty a další. Plniva se v těchto systémech dispergují podobně jako pigmenty, avšak mají nižší krycí a vybarvovací schopnost. Rozdílem mezi plnivy a pigmenty je index lomu, který se používá jako kritérium pro rozdělení práškových materiálů na tyto dvě kategorie. Některé látky však mohou být považovány jak za plniva, tak pigmenty, pokud jsou použity v prostředí s nízkým indexem lomu, což umožňuje dostatečné krytí. Je nutné zdůraznit, že plniva jsou široce používaná po celém světě ve velkých objemech, které převyšují spotřebu pigmentů [12].

#### 2.3.1. Uhličitan vápenatý použitý jako plnivo

Vápenec je nejrozšířenější bílé plnivo, používané při výrobě nejen nátěrových hmot. Vyskytuje se ve dvou různých krystalických formách – kalcitu a aragonitu. Kalcit je forma vápence, která je stabilnější a více rozšířená ve srovnání s aragonitem. V oblasti emulzních nátěrových hmot se využívá jak kalcitová, tak aragonitová forma sráženého CaCO<sub>3</sub> jako plniva. Při použití vápence v nátěrových hmotách je vždy důležité zohlednit jeho zásaditý charakter, což znamená, že je třeba počítat s možnou reakcí s kyselými pojivy nebo pigmenty nestálými v zásaditém prostředí [21].

Přírodní vápenec se zpracovává buď mokrým způsobem, kterým se připravují plniva do papíru a nátěrových směsí na papír, nebo je jej možné zpracovat suchým způsobem, kterým se připravuje mikromletý vápenec. Takto připravený vápenec dosahuje vlastností křídy, která vyniká svojí bělostí, měkkostí a jemností. Naopak příprava syntetického vápence jako plniva spočívá v jeho srážení. Takto připravené plnivo vyniká svojí vysokou čistotou, nízkou tvrdostí,

vysokou bělostí, netoxičností a neobsahuje krystalovou vodu [21]. Přírodní plnivo CaCO<sub>3</sub> je také možné připravit z lastur [22], nebo ze skořápek od vajíček [23].

Mikročástice CaCO<sub>3</sub> se používají jako plniva v organických povlakových materiálech díky své nízké ceně, snadné výrobě a ekologické příznivosti. Nano a mikročástice CaCO<sub>3</sub> se mohou vyrábět v různých morfologiích a strukturách a bylo dokázáno, že je lze snadno modifikovat různými inhibitory koroze. Modifikace komerčních povlakových materiálů mikročásticemi CaCO<sub>3</sub> naloženými inhibitory koroze je snadný a škálovatelný proces, který vyžadující minimální změny ve přípravě povlaku, protože tyto částice se již používají jako plniva, která jsou důležitou složkou v receptuře povlaku [24]. Začlenění mikročástic CaCO<sub>3</sub> do epoxidových nátěrů zvyšuje modul pružnosti v ohybu, tvrdost, odolnost proti poškrábání, mechanickou pevnost, dielektrikum, tepelné vlastnosti a odolnost proti korozi. Tahové vlastnosti tenkých vrstev se se zvyšujícím obsahem plniva snižují v díky jeho křehkosti [25].

Ve vodouředitelných nátěrových hmotách je možnost využití CaCO<sub>3</sub> jako alternativu oxidu titaničitému. Jemné částice CaCO<sub>3</sub> slouží, jako nastavovací pigment mezi částicemi titanové běloby, čímž udržují optické vlastnosti při nižších koncentracích titanové běloby. Pro ekonomicky výhodné nastavení nátěrových hmot se upřednostňují naopak hrubší druhy CaCO<sub>3</sub>, které nejen snižují náklady, ale také přispívají k vyhlazení a zvýšení lesku. Nicméně u některých typů může při venkovních aplikacích docházet ke vzniku ledových květů nebo ke křídování [21].

#### 2.3.2. Oxid hořečnatý použitý jako plnivo

Oxid hořečnatý, je minerál ve formě bílé pevné látky. Má pravidelnou strukturu s pevnými iontovými vazbami. Díky sférickému rozložení náboje a elektrostatickým silám dochází k vytvoření krystalické sítě, ve které je každý ion obklopen co největším počtem iontů opačného náboje. Díky tomu je MgO chemicky inertní. MgO se získává z dolomitu, serpentinitu, polyhalitu, carnallitu, magnesitu, minerální soli a mořské vody. Lze ho také uměle syntetizovat pomocí různých technik, například srážením. MgO má jedinečné vlastnosti, jako je mechanická pevnost, ohnivzdornost a elektrická odolnost. MgO velmi účinně funguje jako dobrý inhibitor koroze ve vysokoteplotních kotlích [4].

MgO je využíván ve speciálních nátěrech, které chrání materiály před korozí způsobenou mořskou vodou nebo ve speciálních voděodolných nátěrech pro dřevo [21], také se používá jako inhibitor koroze v různých korozních prostředích [4]. Ve vodném roztoku chloridu sodného působí MgO a jeho kompozity jako inhibitory koroze, které inhibují degradaci

hořčíkových slitin. Ochranné schopnosti jsou způsobeny tvorbou zhutněné vrstvy MgO. Mezivrstva vytvořená pod kompozitním povlakem epoxidové pryskyřice obsahuje převážně hydroxid hořečnatý. Navzdory tomu, že tato vrstva Mg(OH)<sub>2</sub> má porézní povahu, plní svou funkci jako ochranný povlak, který zpomaluje korozní poškození kovových materiálů [4].

#### 2.3.3. Zinek jako účinný antikorozní pigment

Zinek je nezbytný pro moderní život a co do množství vyrobených tun zaujímá čtvrté místo mezi všemi kovy ve světové produkci – předčí ho pouze železo, hliník a měď. Využití zinku sahá od kovových výrobků až po kaučuk a léky. Přibližně tři čtvrtiny použitého zinku se spotřebují jako kov, především jako povlak chránící železo a ocel před korozí (pozinkovaný kov), jako legující kov pro výrobu bronzu a mosazi, jako slitina pro tlakové lití na bázi zinku a jako válcovaný zinek. Zbývající jedna čtvrtina se spotřebovává v gumárenském, chemickém, nátěrovém a zemědělském průmyslu. Zinek je také nezbytným prvkem pro správný růst a vývoj lidí, zvířat a rostlin; po železe je druhým nejběžnějším stopovým kovem, který se přirozeně vyskytuje v lidském těle [26].

První užití zinku v nátěrových hmotách se datuje roku 1840 [27], kdy francouzský chemik Stanislas Sorel vyvinul proces žárového zinkování na ochranu ocelových plechů [28]. Nevyužívaly se zde jeho elektrochemické vlastnosti, ale pouze jeho vysoká kryvost. Až začátkem 20. století se začalo uvažovat o práškovém zinku jako o účinné antikorozní složce základních nátěrových hmot [27].

Základní nátěry bohaté na zinek jsou uznávány jako účinný nástroj k ochraně namáhaných konstrukcí před korozí [29]. Lze použít jednovrstvý základní nátěr pro dočasnou ochranu nebo jako základní nátěr ve vícevrstvém nátěrovém systému pro dlouhodobou ochranu [14].

Použití zinkových prášků vyžaduje výběr vhodného pojiva nezmýdelnitelného alkalickými produkty elektrochemických reakcí probíhajících v systému. Taková pojiva jsou například dvousložkové epoxidové pryskyřice tvrzené polyaminy, jednosložkový polyuretan tvrzený atmosférickou vlhkostí nebo epoxidové esterové pryskyřice vysychající v důsledku oxidačního procesu vyvolaného účinky atmosférického kyslíku [30].

Do budoucna jsou snahy nahradit zinek v nátěrových hmotách jinými pigmenty především z finančních a ekologických důvodů [31], zinek a jeho sloučeniny, jsou klasifikovány jako toxické pro vodní organismy [32]. Pro snížení obsahu zinkového prachu se nabízí použití příměsí, jako jsou například uhlíkové a polymerně vodivé přísady: saze, vodivý

grafit, vícestěnné uhlíkové nanotrubice a polyanilin, které by částečně mohly nahradit zinkový prach v nátěrech [33].

#### Recyklovaný zinek

Těžba a tavení neželezných kovů jsou zodpovědné za většinu kontaminace životního prostředí a expozici člověka. Silné znečištění těžkými kovy se často vyskytuje v blízkosti těžebních a hutních provozů a způsobuje nevratné škody na ekologickém prostředí, např. usazování v půdě, vodě a plodinách a také následnému přenosu a akumulaci v potravním řetězci [34]. Proto je vhodnější využívat zinkový prach z recyklovaného zinku, který nevyžaduje výroba nového zinku.

Recyklovaný zinek se připravuje z odpadů vzniklých při procesu žárového zinkování, které mohou být využity jako sekundární suroviny. Tyto odpady zahrnují tvrdý zinek, zinkový popel a prach z filtrů. Recyklací těchto materiálů je prakticky možné získat veškerý zinek zpět. Aktuálně je přibližně 35% roční spotřeby zinku pokryto recyklovaným zinkem. Doba oběhu zinku se pohybuje mezi 30 a 40 lety, což znamená, že přibližně 80 % dostupného zinku se vrátí zpět do oběhu. Není však možné získat zpět spotřebované chemikálie a zkorodovaný zinek použitý při ochraně oceli. Toto platí jak pro zinkový pigment, tak i pro kovové povlaky [2]. Stejně jako ostatní kovy lze zinek recyklovat donekonečna, aniž by se změnily jeho fyzikální vlastnosti nebo ekonomická hodnota [35]. Úroveň recyklace se každým rokem zvyšuje zdokonalováním technologií [36].

Tento fakt znamená, že zinek má důležité místo v udržitelném rozvoji společnosti [2]. Recyklace zinkových odpadů přináší ekonomické a ekologické výhody, protože snižuje potřebu těžit nový zinek, což je poměrně obtížné a nákladné [36].

#### Vliv tvaru zinkových prášků na vlastnosti nátěrových hmot

Fyzikálně-chemické vlastnosti a odolnost nátěru proti korozi silně závisí na objemové koncentraci pigmentu (OKP), tvaru a velikosti částic zinkového prachu [37]. V aplikacích pro ochranu proti korozi se nejčastěji používají dva typy tvarů zinkových částic, a to kulový (kulovitý) a lamelový (deskový) [14].

Částice lamelového tvaru použité v organických povlacích je možné považovat za kompozit materiálů, čímž se zlepšují konečné fyzikálně-mechanické vlastnosti [30] a též se docílí účinnější bariéry vůči vodní páře a vodě [38]. Tento jev je vysvětlen na obr. 4.



Obr. 4: Rozdíl mezi lamelárními a kulovitými částicemi zinku v nátěrovém filmu [38]

Při použití lamelových částic zinku v nátěrových hmotách dochází ke zlepšení jejich vlastností, jako je pevnost, odolnost vůči vlhkosti a kapalinám, přilnavost nátěru k podkladu, přičemž přilnavost jednotlivých vrstev k sobě je úzce spojena s jevy, jako jsou osmotické puchýře, odlupování a praskání nátěrových filmů [30].

Lamelové zinkové pigmenty vykazují vyšší poměr plochy povrchu k hmotnosti než sférické zinkové pigmenty a větší kontaktní plochu [37], což umožňuje účinnější elektrický kontakt a nižší proudovou hustotu. Negativem větší kontaktní plochy je však rychlejší vznikání "bílé rzi" zinku, což podporuje osmotické jevy a tvorbu puchýřů [39].

Pro lamelové zinkové částice je nejvhodnější koncentrace v povlaku 20 obj. % [38] a tím lze dosáhnout až o třetinu vyšších antikorozních vlastností ve srovnání s řadou izometrických částic zinku [30]. Lamelový zinek umožňuje formulace s nižší OKP (než jsou hodnoty KOKP u sférického zinku) a při uskladnění sedimentuje méně s porovnáním se sférickým zinkem [39]. Lamelární zinkový prach se připravuje rozmělňováním kovového zinku mletím, převážně v kulovém mlýnu [14]

Velikost kulovitých částic zinku významně ovlivňuje antikorozní vlastnosti nátěrových hmot. Použití menších částic zinku v povlaku přináší lepší výsledky. Velké kulovité částice neposkytují tak efektivní antikorozní ochranu. Tento jev se vysvětluje tím, že při nižších velikostech pigmentu dochází k lepšímu zaplněním mezer mezi zinkovými kuličkami. U větších částic není zaplnění pórů oxidem dostatečné a tyto póry mohou umožnit snadnější průnik kapalin a plynů přes nátěrový film [38]. Sférický zinek je těžký pigment a obvykle vyvolává rychlou sedimentaci a silnou aglomeraci částic v nádobě během skladování, které nelze snadno redispergovat, a to ani v případě dobře formulovaných nátěrových hmot. Proto je důležité takovéto nátěrové hmoty před aplikací důkladně promíchat, aby aplikovaný film měl všude stejné vlastnosti. Též je důležité připravovat nátěry o vyšších koncentracích zinku, jelikož s nižšími koncentracemi se elektrický kontakt zdá být nedostatečný pro zajištění uspokojivé elektrochemické ochrany spodní kovové vrstvy [39].

Sférický zinkový prach se připravuje rozprašováním roztaveného kovového zinku v inertní atmosféře, což při ochlazení způsobuje jejich kondenzaci ve formě kuliček různých velikostí částic [14], o obsahu kovového zinku (96 % až 97 %), s trochou oxidu zinečnatého (3 % až 4 %) a stopami olova, kadmia, železa a dalších prvků [17].

#### 2.3.4. Způsob ochrany nátěrovými hmotami bohatých na zinek

Organické povlaky s obsahem částic práškového zinku v koncentracích těsně poblíž KOKP poskytují ochranu substrátu elektrochemickou reakcí. K zajištění elektrické vodivosti mezi sousedními částicemi pigmentu a kovu je nezbytná vysoká koncentrace pigmentu [31].

Povlak zinku obvykle plní dvě funkce z hlediska ochrany proti korozi, galvanickou (katodickou) a bariérovou ochranu [40].

K zajištění galvanické fáze ochrany je důležité docílit elektrické vodivosti mezi sousedními částicemi, mezi částicemi pigmentu a kovem [40], které se docílí vysokou koncentrací pigmentu. Nejvyšší elektrické vodivosti pigmentovaných filmů se dosahuje s koncentrací částic zinku mezi 92 a 95 % [41]. Jedná se o čistě elektrochemický způsob ochrany, přičemž zinek poskytuje obětovanou ochranu podkladu. I při vzniku škrábanců nebo řezů u podkladové oceli je podklad galvanicky chráněn obětovanou korozí zinkového povlaku. K tomu dochází, protože zinek je elektronegativnější (reaktivnější) než ocel v Beketově řadě kovů. Tato jedinečná vlastnost prodlužuje dobu ochrany podkladu [40].

Takto získaný film je velmi porézní a schopný absorbovat pronikající roztoky. Po určité době jsou částečky zinku, za přítomnosti vody a kyslíku, potaženy vrstvou oxidu (ZnO), což způsobí snížení vodivosti částic zinku [31]. Tak dochází k oxidaci zinku v nátěru a k vytváření tzv. "bílé rzi", která časem utěsní póry v nátěru, což je druhá fáze ochrany podkladu zinkem [38]. Schéma viz Obr 5. ukazuje potenciální reakce, které mohou nastat při vzniku oxidovaných produktů zinku. Tyto produkty jsou alkalické povahy a mohou hrát roli v neutralizační ochraně.

Kyselé korozivní látky se při průchodu houbovitou strukturou tvořenou Zn(OH)<sub>2</sub> nebo ZnO neutralizují, což přispívá k částečné inhibici koroze [38].





Obr. 5: Potenciální reakce, které mohou nastat při vzniku oxidovaných produktů zinku [31]

#### 3. Experimentální část

#### 3.1. Cíl práce

Hlavním cílem práce je stanovení antikorozních vlastností organických povlaků obsahujících recyklované zinkové prášky. Jako standardní materiál pro porovnání byl použit organický povlak s obsahem zinkového prášku Zn 4P16, který je běžně využíván v antikorozních nátěrech. Pro experiment byly připraveny dvě sady povlaků, přičemž první sada obsahovala MgO jako plnidlo a druhá sada obsahovala CaCO<sub>3</sub>. Cílem bylo určit vliv těchto plniv na výsledné antikorozní vlastnosti.

Pro posouzení antikorozních vlastností recyklovaných zinkových prášků byly vyrobeny modelové nátěrové hmoty, o různých koncentracích, které byly následně aplikovány na testovací panely. Odolnost vůči korozi byla testována prostřednictvím cyklických korozních zkoušek v solné mlze.

#### 3.2. Použité přístroje, zařízení a vybavení

Běžné laboratorní sklo (Česká republika), Analytické váhy (OHAUS, Švýcarsko), Analytické váhy (KERN&Sohn GmbH. Německo), Automatický pyktometr heliový (AccuPyc II 1340, Micrometric, USA), Dispergační zařízení Dispermat (Doventa AG, Německo), Tříúrovňové míchadlo s hladkými disky o průměru 35 mm, Ozubené diskové míchadlo o průměru 50 mm, Skleněné kuličky o průměru 3 mm (Česká republika), Nanášecí pravítka se štěrbinou 200 a 250 μm (Česká republika)

Kyvadlový přístroj Automatic 500 (typ Perzos, Belgie), Přístroj na stanovení odolnosti proti úderu (ElcometerK1542 Impact tester, UK), Erichsenův přístroj pro zkoušku hloubením (Erichsen, Německo), Řezací nůž s šesti ostřími vzdálenými od sebe 1 mm (Cross cut, Elcometer Instruments GmbH, Německo), Magnetický tloušťkoměr (Byko-test 4500, BYK-Gardner GmbH, Německo), Tříbodový mechanický tloušťkoměr (BYK-Gardner GmbH, Německo), Leskoměr mikro TRI-gloss (Německo), Optický mikroskop (Eclipse LV100D, Nikon, Japonsko), Odtrhový přístroj (COMTEST OP3P, Coming plus a. s.,Praha, Česká republika), Přístroj na zkoušku ohybem (Bend Tester 1506, Elcometer Instruments GmbH, Německo), Buchholzův přístroj (BYK-Gardner GmbH, Německo), Solná komora pro zrychlenou korozivní zkoušku (Liebisch; Německo), Biological thermostat BT 120 (Laboratorní přístroje Praha, Česká republika)

#### 3.3. Suroviny, chemikálie

Zinkový prášek 4P16, Recyklovaný zinkový prášek, MgO (Lach-Ner s.r.o., Česká republika), CaCO<sub>3</sub> (Omya CZ s.r.o., Česká republika), CHS – EPOXY 222 IX 60 (Spolchemie a.s., Česká republika), TELALIT 3509IX50 (Synpo a.s., Česká republika), methylethylketon (Penta s.r.o., Česká republika), butanol (Penta s.r.o., Česká republika), chloroform (Penta s.r.o., Česká republika), xylen (Penta s.r.o., Česká republika), aceton (Penta s.r.o., Česká republika), kyselina octová, peroxid vodíku (Penta s.r.o., Česká republika), destilovaná voda (UPCE, Česká republika)

# 3.4. Charakterizace pigmentů a plniv, stanovení jejich fyzikálně – chemických veličin

#### 3.4.1. Stanovení olejového čísla

Olejové číslo pigmentu je hodnota potřebná pro získáni hodnoty KOKP, jejíž znalost je potřebná k formulaci nátěrových hmot [42].

Do třecí misky bylo naváženo 10 g pigmentu a za neustálého tření tloučkem byl přidávám po kapkách lněný olej, do té doby, dokud nevznikla pasta definovaných vlastností. Stanovení spotřeby oleje pigmentů a plniv bylo provedeno dle normy ČSN EN ISO 787–5. Olejové číslo bylo vypočteno pomocí rovnice 5.

Rovnice 5: Výpočet olejového čísla

$$Olejové \,\check{c}islo = \frac{V \cdot \rho \cdot 100}{m} \Big[ \frac{g}{100ml} \Big]$$

V – objem spotřeby lněného oleje (ml),  $\rho$  – hustota lněného oleje (g·cm<sup>-3</sup>), m – hmotnost pigmentu (g)

#### 3.4.2. Stanovení hustoty

Hustota pigmentu je základní parametr pigmentu, posuzuje druh a čistotu zkoumaného pigmentu [42]. Hustota pigmentu byla měřena na automatickém heliovém pyknometru. Jedná se o nedestruktivní přímou metodu pro získání hustoty a objemu pevných pórovitých, nepórovitých, prachových i granulových látek na základě objemu vytěsněného objemu plynu helia materiálem.

Zkoumaný pigment byl navážen do hliníkového kelímku a vložen do přístroje. Stanovení hustoty pigmentů a plniv bylo provedeno dle příslušné normy ČSN EN ISO 787-11.

#### 3.4.3. Stanovení kritické objemové koncentrace

Určení KOKP slouží ke stanovení maximální povolené koncentrace pevných částic ve složení nátěrových hmot. Překročení této hodnoty může způsobit výrazné změny vlastností nátěrové hmoty [21]. Hodnota pro pigmenty a plniva byla vypočtena dle rovnice 6.

Rovnice 6: Rovnice pro výpočet KOKP

$$KOKP = \frac{\frac{10000}{\rho p}}{\frac{100}{\rho p} + \frac{o.\check{c}.}{\rho o}}$$

KOKP – kritická objemová koncentrace pigmentu,  $\rho p$  – hustota pigmentu [g.cm<sup>-3</sup>], o. č. – olejové číslo,  $\rho o$  – hustota lněného oleje [g.cm<sup>-3</sup>].

#### 3.4.4. Skenovací elektronová mikroskopie

Skenovací elektronový mikroskop (SEM) je zařízení, které využívá elektronový paprsek k pozorování povrchu vzorku. SEM má vysoké rozlišení a může vytvářet obrazy s desítkami až miliony zvětšení. SEM se široce používá k hodnocení morfologie částic práškových surovin [43]. Měření na skenovacím elektronovém mikroskopu bylo provedeno v Centru materiálů a nanotechnologií (CEMNAT). Autor si váží finanční podpory grantu LM2023037 Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky.

#### 3.4.5. Rentgenová difrakční analýza

Difrakce rentgenového záření (XRD) je velmi univerzální technika, která poskytuje chemické informace pro prvkovou i fázovou analýzu. Kromě chemické charakterizace je XRD velmi užitečná pro měření napětí a pro analýzu textury. Vzorky, které mají být analyzovány pomocí XRD, musí být krystalické. Tato technika využívá Braggův difrakční zákon [44].

#### 3.5. Příprava nátěrových hmot

#### **3.5.1. Formulace nátěrové hmoty**

Formulace nátěrové hmoty poskytuje informaci o přesném složení dané nátěrové hmoty. V programu FORMUL bylo stanoveno složení modelových nátěrových hmot. Do programu byly vloženy potřebné fyzikální údaje o použitých surovinách. Jako pojivo byla použita epoxidová pryskyřice CHS – EPOXY 222 IX 60, jež byla síťována tvrdidlem TELALIT

# 3509IX50. Jako standard byl použit průmyslově používaný zinkový prach 4P16 a recyklovaný zinkový prach 10 a 15. Jako plniva byly použity MgO a CaCO<sub>3</sub>.

Tabulka 1: Formulace modelových nátěrových hmot s obsahem Zn4P16 a MgO. Postupně se zvyšujícím Q a hodnotou OKP = 10 %.

Q	Zn 4P16	MgO	Epoxidová pryskyřice	Telalit
[%]	[hm. %]	[hm. %]	[hm. %]	[hm. %]
40	23,80	13,35	44,90	17,96
50	41,01	10,33	34,75	13,90
60	53,72	8,11	27,27	10,91
70	63,48	6,40	21,52	8,61
80	71,17	5,05	16,99	6,79
90	77,42	3,95	13,30	5,32

Tabulka 2: Formulace modelových nátěrových hmot s obsahem Zn10 a MgO. Postupně se zvyšujícím Q a hodnotou OKP = 10 %.

Q	Zn 10	MgO	Epoxidová pryskyřice	Telalit
[%]	[hm. %]	[hm. %]	[hm. %]	[hm. %]
40	18,80	14,22	47,84	19,14
50	33,50	11,65	39,18	15,67
60	45,11	9,61	32,34	12,94
70	54,40	7,99	26,87	10,75
80	62,05	6,65	22,36	8,94
90	68,44	5,53	18,60	7,44

Tabulka 3: Formulace modelových nátěrových hmot s obsahem Zn15 a MgO. Postupně se zvyšujícím Q a hodnotou OKP = 10 %.

Q	Zn 15	MgO	Epoxidová pryskyřice	Telalit
[%]	[hm. %]	[hm. %]	[hm. %]	[hm. %]
40	19,65	14,07	47,34	18,94
50	34,90	11,40	38,35	15,34
60	46,58	9,36	31,47	12,59
70	56,00	7,71	25,92	10,37
80	63,6	6,38	21,45	8,58
90	69,94	5,26	17,71	7,08

Tabulka 4: Formulace modelových nátěrových hmot s obsahem Zn4P16 a CaCO3. Postupně se zvyšujícím Q a hodnotou OKP = 10 %.

Q	Zn 4P16	CaCO <sub>3</sub>	Epoxidová pryskyřice	Telalit
[%]	[hm. %]	[hm. %]	[hm. %]	[hm. %]
40	44,04	8,16	34,14	13,66
50	55,18	6,53	27,35	10,94
60	63,81	5,28	22,08	8,83
70	70,83	4,25	17,8	7,12
80	76,58	3,41	14,29	5,72
90	81,42	2,71	11,34	4,54

Tabulka 5: Formulace modelových nátěrových hmot s obsahem Zn10 a CaCO<sub>3</sub>. Postupně se zvyšujícím Q a hodnotou OKP = 10 %.

Q	Zn 10	CaCO <sub>3</sub>	Epoxidová pryskyřice	Telalit
[%]	[hm. %]	[hm. %]	[hm. %]	[hm. %]
40	36,79	9,21	38,57	15,43
50	47,11	7,71	32,27	12,91
60	55,56	6,48	27,12	10,85
70	62,53	5,46	22,86	9,15
80	68,42	4,60	19,27	7,71
90	73,48	3,87	16,18	6,47

Tabulka 6: Formulace modelových nátěrových hmot s obsahem Zn15 a CaCO<sub>3</sub> Postupně se zvyšujícím Q a hodnotou OKP = 10 %.

Q	Zn 15	CaCO <sub>3</sub>	Epoxidová pryskyřice	Telalit
[%]	[hm. %]	[hm. %]	[hm. %]	[hm. %]
40	38,13	9,02	37,75	15,10
50	48,61	7,49	31,36	12,54
60	57,03	6,26	26,22	10,49
70	63,97	5,25	21,98	8,79
80	69,87	4,39	18,39	7,35
90	74,82	3,67	15,36	6,15

#### 3.5.2. Dispergace a příprava modelových nátěrových hmot

Dispergace je proces, při němž dochází ke včlenění pigmentů a plniv do tekutého prostředí (pojiva) takovým způsobem, aby výsledný produkt obsahoval jemné částice prášku, které jsou rozptýlené v tekutém médiu. Tento proces rozptýlení je obvykle rozdělován do tří fází, které se liší svou povahou, ale při technologickém procesu se vzájemně prolínají. První z těchto fází je smáčení pigmentů a plniv, druhou fází je rozrušování shluků a třetí poslední fází je stabilizace disperze [42].
Potřebné množství pigmentu a plniva bylo dle formulací uvedených v tabulkách 1–6 bylo naváženo a vloženo do třecí misky. Obsah misky byl v digestoři důkladně promíchán. Epoxidová pryskyřice byla navážena dle formulací do kovové dispergační nádoby. Předdispergace byla provedena postupným přidáváním homogenizované směsi do dispergační nádoby s epoxidovou pryskyřicí, jež byla neustále míchána pomocí diskového ozubeného míchadla. Po přidání veškerého pigmentu byla směs dispergována po dobu 30 minut při otáčkách 1500 ot · min<sup>-1</sup> přičemž dispergační nádoba byla chlazena vodou. Následně bylo ozubené míchadlo vyjmuto z nádoby a nahrazeno tříúrovňovým míchadlem s hladkými disky, také bylo přidáno 30 g skleněných kuliček o průměru 3 mm. Dispergace pokračovala dalších 30 minut při otáčkách 2000 ot · min<sup>-1</sup> a dispergační nádoba byla nadále chlazena vodou. Směs byla případně doředěna směsí xylenu a butanolu v poměru 4:1. Po dokončení dispergace byly skleněné kuličky odděleny od připravené nátěrové hmoty pomocí polyamidového síta.

## 3.6. Příprava vzorků

#### 3.6.1. Aplikace nátěrových hmot na ocelové panely a skleněné panely

Pro testování mechanický vlastností nátěrových hmot byly použity ocelové panely DC01 válcované za studena o rozměrech 215x45mm a o tloušť ce 0,81mm. Pro testování laboratorních zrychlených korozních zkoušek byly použity ocelové Q-panely S 46 o rozměrech 152x102 a tloušť ce 0,81mm. Tyto panely od firmy Q–LAB, byly vyrobeny z oceli třídy 11 a jejich povrch byl z jedné strany zbroušen na drsnost 0,51 – 1,14 µm pro lepší adhezivní vlastnosti. Pro testování elektrochemických vlastností nátěrového filmu byly použity ocelové Q-panely QD 24 o rozměrech 100x51mm a tloušť ce 0,51mm, tento typ panelů byl ze stejného materiálu jako panely S46, ale jejich povrch nebyl zbroušen a panely byly zcela hladké. Všechny použité ocelové panely neobsahovaly vice jak 0,6 % manganu, 0,15 % uhlíku, 0,03 % fosforu a 0,035 % síry.

Pro testování tvrdosti, přilnavosti, lesku a odolnosti nátěrového filmu vůči methylethylketonu byly použity skleněné panely o rozměrech 200x100 a tloušťce 5 mm. Ocelové i skleněné panely odpovídají normě ČSN EN ISO 1514.

Před aplikací nátěrových hmot byl každý ocelový i skleněný panel důkladně odmaštěn chloroformem. Aby po naneseni filmu došlo k vytvrzení epoxidové pryskyřice bylo přidáno adekvátní množství tvrdidla TELALIT 3509IX50, dle formulace a směs byla důkladně promíchána. Aplikace byla provedena za laboratorních podmínek za použití krabicového

pravítka se štěrbinou 200 μm. U Q-panelů pro korozní zkoušky po zaschnutí nátěrového filmu byla aplikována druhá vrstva. U Q-panelů S 46 po zaschnutí byly obnažené části panelu opatřeny antikorozním nátěrem, aby nedošlo ve zkušebních komorách ke korozi těchto částí, tím pádem ke znehodnocení vzorku.

## 3.7. Stanovení fyzikálně-mechanických vlastností nátěru

#### 3.7.1. Stanovení tloušťky suchého nátěrového filmu

Ochranná schopnost a životnost nátěrů závisí mimo jiné na jejich tloušťce. Nátěry pro ochranu vnitřních kovových povrchů v čistém prostředí mohou být tenké, ale pro nátěry vystavené vnějšímu znečištěnému ovzduší je potřeba tloušťka nad 100 µm. Vyšší tloušťka nátěru snižuje jeho pórovitost a brání pronikání agresivních látek k povrchu. Různé pojivové báze vyžadují odlišné tloušťky nátěrů pro dosažení stejné životnosti. Příliš velká tloušťka nad 250 µm může způsobit problémy s přilnavostí a trhlinkami [8].

Tloušťka nátěru zbývající na povrchu po vytvrzení povlaku se nazývá "suchá tloušťka filmu" (DFT) [45]. Suchá tloušťka nátěrového filmu u ocelových panelů byla změřena magnetickým tloušťkoměrem Byko-Test, hodnota byla měřena na deseti různých místech filmu a následně statisticky vypočtena hodnota DFT (tloušťka suchého nátěrového filmu). U skleněných panelů byl na měření tloušťky suchého filmu použit mechanický analogový úchylkoměr. Stanovení byla provedena dle normy ČSN EN ISO 2808.

## 3.7.2. MEK test

Během této zkoušky byly nátěrové filmy podrobeny vlivu methylethylketonu. Test zahrnoval namočení vatové tyčinky do methylethylketonu a její otírání pod úhlem 45° o povrch testovaného nátěru rychlostí jednoho dvoutahu za sekundu. Hodnocení poškození nátěrového filmu probíhalo v časovém rozmezí do 300 sekund. V případě úplného poškození až na podklad byl test ukončen a zaznamenán čas. Specifikace hodnotících stupňů jsou uvedeny v tabulce 7. Měření bylo provedeno 2., 7., 14., 21., a 28. den od aplikace nátěrové hmoty. Stanovení bylo prováděno podle normy ASTM D-4752-03.

Tabulka 7: Hodnotící stupně odolnosti nátěrového filmu MEK test

Stupeň	Slovní hodnocení míry poškození
0	Úplné obnažení podkladu
1	Značné a hluboké narušení nátěrového filmu, ale ne k podkladu
2	Viditelné, zřetelné poškození nátěrového filmu
3	Lehké poškození
4	Povrch nátěru se nepoškodí, pouze se na otírané ploše vyleští a nepatrné množství pigmentu ulpí na otěrové gáze
5	Na povrchu nátěru není patrné ani vyleštění, ani zbytky pigmentu na otěrové gáze

## 3.7.3. Stanovení relativní povrchové tvrdosti filmu

Stanovení relativní povrchové tvrdosti nátěrového filmu bylo provedeno pomocí metody útlumem kyvadla podle Persoze. Výsledná tvrdost nátěrového filmu byla vyjádřena vzhledem k počtu kmitů skleněného standardu. Tato metoda spočívala v určení počtu kmitů kyvadla při jeho tlumení dvěma kuličkami, které byly přitlačeny na povrch nátěru. Počet kmitů byl dán, tím že se kyvadlo od počátečního vychýlení 12° utlumil na amplitudu 4°. Před každém měřením byla stanovena tuhost skleněného standardu. Každý vzorek byl měřený třikrát na různých místech povrchu. Počty kmitů do tlumení kyvadla byly zaznamenány druhý den od aplikace nátěrové hmoty a následně každých sedm dní do 28. dne. Měření tvrdosti probíhalo za laboratorních konstantních podmínek dle normy ČSN EN ISO 1522.

Rovnice 7: Rovnice pro výpočet relativní povrchové tvrdosti nátěru

$$T=\frac{t_v}{t_s}\cdot 100$$

T – relativní povrchové tvrdosti nátěru [%], tv – počet kyvů vzorku, ts – počet kyvů standartu

### 3.7.4. Buchholtzova vrypová zkouška

Metoda Buchholzovy vrypové zkoušky je založena na posouzení tvrdosti filmů a odolnosti organických povlaků na skleněném povrchu vůči vtisku. Princip spočívá ve vytvoření vtisku pomocí Buchholtzova přístroje ve filmu. Zařízení bylo opatrně umístěno na organický povlak a ponecháno po dobu  $30 \pm 1$  sekund. V důsledku normované váhy zařízení byl na filmu nátěrové hmoty vytvořen vtisk vrypového kolečka. Po uplynutí 30 sekund bylo zařízení odstraněno a délka vtisku vrypového kolečka byla změřena pomocí optického mikroskopu. Měření bylo provedeno třikrát na každém vzorku nátěrové hmoty a hodnoty byly měřeny druhý den od aplikace nátěrové hmoty a následně každých sedm dní do 28. dne. Tato zkouška byla provedena za konstantních laboratorních podmínek dle normy ČSN ISO 2815.

### 3.7.5. Stanovení čísla lesku

Lesk, stejně jako barevnost se projevují při interakci viditelného světla s povrchem. Míra lesku je vyjádřena jako poměr mezi intenzitou dopadajícího a odraženého světla. U lesklých povrchů se světlo odráží v určitém směru od povrchu objektu. Pro měření lesku se používají přenosné reflektometry, známé také jako leskoměry povrchu. Tyto přístroje měří standartně hodnotu lesku pod úhly 20°, 60° a 85° [42]. Lesk nátěrového filmu byl měřen v těchto geometriích leskoměrem TRI – gloss. Měření bylo provedeno dle normy ČSN EN ISO 2813.

## 3.7.6. Hodnocení odolnosti nátěrového filmu vůči hloubení

Tato metoda se používá pro hodnocení odolnosti povlaku barvy, laku nebo podobného výrobku proti praskání a/nebo oddělení od kovového substrátu, kdy je vystaven postupné deformaci vtlačením koule za standardních podmínek.

Při zkoušce byl použit ocelový panel upevněný do Erichsenova přístroje. Do rubové strany panelu byla následně vtlačována koule z leštěné kalené oceli o průměru 20 mm. Zaznamenána byla hloubka v milimetrech vtlačení tělesa, která nastala při prvním narušení nátěrového filmu a odhalení podkladového panelu, po dosažení hloubky 10 mm bylo měření zastaveno. Měření bylo provedeno dle normy ČSN EN ISO 1520.

## 3.7.7. Stanovení stupně přilnavosti mřížkovou zkouškou

Pomocí této metody je možné stanovit odolnost nátěrového filmu vůči oddělení filmu při proříznutí až k podkladu. Byl použit řezný nástroj s rozestupem nožů 1 mm. Při provádění zkoušky byl řezný nástroj držen kolmo k povrchu zkušebního vzorku na ocelovém plechu. Řez byl proveden rovnoměrnou rychlostí. Následně byl proveden stejným postupem řez kolmý na první řez. Výsledná mřížka byla hodnocena dle řezů uvedených v tabulce Obr. 6. Měření bylo provedeno dle normy ČSN EN ISO 2409.

Klasifikace	Popis	Vzhled povrchu plochy s mřížkou, na které se cyskytlo odlupování <sup>a</sup>
		(Příklad pro šest rovnoběžných řezů) <sup>a</sup>
0	Hrany řezů jsou zcela hladké; žádný čtverec mřižky není odloupnut	
1	Odloupnutí malých šupinek povlaku v místech křížení řezu. Zasažená plocha není větší než 5% plochy mřížky.	
2	Nátěr odloupnut podél hran řezů a v místech jejích křížení. Zasažená plocha převyšuje 15 %, ale není větší než 35 % plochy mřížky.	
3	Nátěr částečně nebo zcela odloupnut ve veľkých pásech podél hran řezů a/nebo částečného nebo zcela odloupnout na různých čáístech čtverců. Zasažená plocha převyšuje 15 %, ale není větší než 35 % plochy mřížky.	
4	Nátěr odloupnut ve velkých pásech podél hran řezů a/nebo se některé čtverce částečně nebo zcela odlouply. Zasažená plocha převyšuje 35 %, ale není větší než 65 % plochy mřížky.	
5	Jakýkoliv rozsah odloupnutí, který nelze klasifikovat ani stupněm 4.	_
<sup>a</sup> Obrázky znázorňu	jí příklady mřížek v rámci jednotlivých klasifikačních stupňů. Uveden z obrázků a při digitálním zpracováním obrazu nemusí být n	né procentuální podíly jsou založeny na vizuálním dojmu utně dosaženy stejné podíly.

Obr. 6: Klasifikace výsledků mřížkové zkoušky [46]

## 3.7.8. Odolnost filmu vůči ohybu

Zkušební ocelový panel s aplikovaným nátěrem byl umístěný do speciálního zařízení, kde byl připevněn, a poté byl vzorek ohýbán přes válcové trny o různých průměrech. Ohnutý vzorek byl poté podroben vizuálnímu zkoumání, zda nátěr praskl při dané velikosti trnu. Byl zjištěn nejmenší průměr trnu, při kterém nedošlo k poškození nátěru. Měření bylo provedeno dle normy ČSN EN ISO 1519.

## 3.7.9. Odolnost filmu vůči úderu

Během této zkoušky byla posuzována pevnost nátěrového filmu a jeho adheze k podkladu. Zkušební ocelový panel s aplikovaným nátěrem byl upevněn v zařízení a na zadní stranu panelu bylo volným pádem spouštěno závaží o hmotnosti 1000 g z různých výšek maximálně ze 100 cm. Při testu bylo použito padající závaží, jehož hlavice má tvar kulovitého segmentu o průměru 20 mm. Během testu byla zaznamenávána výška pádu závaží, při které nedošlo k poškození nátěrového filmu. Měření bylo provedeno dle normy ČSN EN ISO 6272-1.

## **3.7.10.** Odtrhová zkouška přilnavosti

Zkouška stanovuje přilnavost nátěru měřením minimálního tažného napětí, které je vyžadováno k oddělení nebo odtržení povlaku kolmo od povrchu podkladu. Po vytvrdnutí nátěru byly zkušební váleček pevně přichycen na zdrsněný povrch nátěru na ocelovém plechu. Pro tento účel bylo použito dvousložkové epoxidové lepidlo. Po vytvrzení lepidla byly tyto válečky uchyceny do zařízení pro tahovou zkoušku. Zkušební vzorky byly poté podrobeny regulovanému tahovému testu, který měřil odtrhovou sílu potřebnou k roztržení nátěru nebo k jeho oddělení od povrchu. Výsledkem zkoušky byla vypočtena hodnota odtrhová pevnost (viz. rovince 8) a byl posouzen charakter lomu viz. Tabulka 8.

Rovnice 8: Rovnice pro výpočet odtrhové pevnosti nátěru

$$Odtrhová pevnost = \frac{4 \cdot E}{\pi \cdot d^2}$$

Odtrhová pevnost [MPa], E – odtrhová síla [N], d – průměr válečku [mm]

Typ lomu	Popis typu lomu
А	Kohezní porušení v podkladu
A/B	Adhezní porušení mezi podkladem a první vrstvou
В	Kohezní porušení v první vrstvě
B/C	Adhezní porušení mezi první a druhou vrstvou
С	Kohezní porušení ve druhé vrstvě
C/Y	Adhezní porušení mezi lepidlem a první vrstvou

Tabulka 8: Určení typu lomu

## 3.7.11. Stanovení elektrochemické polarizace

Elektrochemická technika měření lineární polarizace slouží k hodnocení korozní rychlosti organických povlaků na ocelových panelech, polarizační odpor a proudové hustoty. Jako pracovní elektroda byl použit ocelový Q-panel QD 24 s modelovou nátěrovou hmotou, jako referenční elektroda byla použita kalomelová elektroda a platinová elektroda byla použita jako elektroda pomocná. Potenciál byl nastaven v rozmezí +/-250 mV. Jako elektrolyt byl použit 1M roztok NaCl.

# 3.8. Metody stanovení odolnosti nátěru vystavení zrychleným korozním zkouškám

Organické povlaky jsou vystaveny různým vlivům okolního prostředí. Tyto vlivy povětrností způsobují stárnutí povlaku a ztrátu jeho ochranných a dekorativních vlastností.

K ověření životnosti nátěru se používají testy vytvořené specificky pro organické povlaky. Většina vyvinutých metod se snaží v laboratoři simulovat přirozené atmosférické podmínky, které způsobují degradaci systémů [8].

## 3.8.1. Stanovení odolnosti filmu v neutrální solné mlze

Zkouška v solné komoře napodobuje prostředí s vysokým obsahem chloridů – jako jsou pobřežní oblasti nebo zimní prostředí silnic posypaných solí. Během testu byly využívány urychlující účinky korozního vlivu chloridů, 100 % vzdušné vlhkosti a vyšší teploty 38°C. Zkouška byla realizována po 168hodinových cyklech, přičemž 10 hodin byly vzorky vystaveny expozici solné mlze, následně byly ponechány 1 hodinu kondenzaci a 1 hodinu byly vzorky sušeny. Po každém 168hodinovém cyklu byly u vzorků vyhodnoceny korozní změny. Tato zkouška byla provedena na modelových organických povlacích nanesených na Q-panelech S 46. Byly zkoušeny dvě sady, jedna sada byla testována se zkušebním řezem a druhá sada bez řezu. Zkušební řez byl zhotoven uprostřed panelu opatřeného organickým povlakem o délce zhruba 8 cm 0,5 mm čepelí. Zkouška byla provedena dle normy ČSN EN ISO 9227.

# 3.9. Zrychlená ponorová zkouška odolnosti proti podkorodování dle Macha a Schiffmana

Zkouškou byla zjištěna velikost ploch nátěru, která odpovídala ztrátě přilnavosti k podkladu. Jelikož byly vzorky na ocelových panelech byl zvolen pracovní postup A, kde vzorky byly vystaveny působení roztoku NaCl okyseleného kyselinou octovou za přídavku H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Do roztoku byly vzorky vloženy s vytvořeným křížovým řezem až na podklad.

Složení zkušebního roztoku:

Chlorid sodný	850 g
Kyselina octová (100 %)	170 ml
Peroxid vodíku (30 %)	85ml
Destilovaná voda	171

Vzorky byly v 1. cyklu vystaveny zkušebnímu roztoku, bez kyseliny octové, po dobu 16 hodin za stálé teploty  $36 \pm 1$  °C. Po uplynutí této doby byly vzorky vyjmuty a opláchnuty destilovanou vodu a ponechány po dobu 8 hodin na vzduchu. Po uplynutí této doby byly u vzorků vyhodnoceny korozivní změny a cyklus byl opakován, již za přítomnosti kyseliny octové v roztoku (2. cyklus). Zkouška byla provedena dle normy ČSN ISO 67 3087.

## 3.10. Hodnocení korozních zkoušek

Po ukončení jednotlivých cyklů korozivních zkoušek byly na povrchu nátěrového filmu hodnoceny korozivní změny. Na nátěrových filmech byla hodnocena koroze v okolí řezu, vznik puchýřků v okolí řezu, prokorodování ocelového podkladu nátěrovým filmem a vznik puchýřů na povrchu nátěrového filmu.

## 3.10.1. Hodnocení puchýřků v ploše a řezu

Hodnocení výsledků spočívá v odhalení odolnosti organického povlaku vůči vzniku vad, které vznikají při pronikání okolního prostředí skrze nátěrový film a jeho interakci s kovovým podkladem. Pokud na rozhraní mezi filmem a kovovým podkladem dochází ke koncentraci solí a vytváření osmotických bublin. Vznik bublin úzce souvisí s adhezí filmu na kovový podklad a rozpustností pigmentů a plniv ve vodě, která difunduje filmem. Vytváření puchýřků je jedním z prvních znaků porušení ochranné funkce organického povlaku. Puchýře lze definovat jako místní oblasti, kde povlak ztratil přilnavost ke kovovému podkladu a dochází ke hromadění vody a začíná korozní proces [8].

Hodnocení korozních zkoušek bylo vyhodnocováno každých 7 dní. Ocelové plechy byly vizuálně hodnoceny a porovnávány se standarty obsažené v normě ASTM D 714-02 (viz Obr. 7).



*Obr. 7: Vizuální standarty z normy ASTM D714 – 02 [47]* 

## **3.10.2.** Hodnocení koroze v okolí zkušebního řezu (podrezivění vrypu)

Dalším výsledkem urychlených zkoušek je vznik koroze poblíž uměle vytvořeného mechanického poškození povrchového filmu. Koroze a vzdálenost koroze od tohoto poškození poskytují informace o elektrochemickém účinku použitého antikorozního pigmentu v povlaku. Pokud není v okolí poškození pozorována žádná koroze, pak je antikorozní pigment aktivní v katodické nebo anodické oblasti koroze. Dle normy ČSN ISO EN 4628-8 se hodnotí rozsah korozního postupu podél poškození (viz Obr. 8).



*Obr. 8: Vizuální standarty z normy ČSN EN ISO 4628–8.* 

# 3.10.3. Hodnocení prokorodování filmu

Prokorodování se dá popsat jako situace, kdy ochranná funkce nátěrového filmu selže a dochází k šíření korozních produktů na jeho povrchu. Dle normy ASTM D 610-85 se hodnotí stupeň prokorodování nátěrového filmu na základě procentuálního podílu korozních produktů na celkové ploše nátěru (viz Obr. 9).



Obr. 9: Vizuální standarty z normy ASTM D 610-85

# 3.10.4. Určení stupně korozní agresivity prostředí

V tabulce 9. jsou uvedeny stupně korozní agresivity prostředí podle normy ČSN EN 9223.

C1 – velmi nízká	Atmosféry uzavřených, klimatizovaných místností, v nichž nedochází ke kondenzaci vody.
C2 – nízká	Prostory, v nichž dochází k občasné kondenzaci. Obsahuje malé znečištění.
C3 – střední	Odpovídá suchým klimatům.
C4 – vysoká	Odpovídá vlhkým oblastem za působení atmosférických nečistot průmyslových měst, přístavů. Subtropické a tropické pásmo. Atmosféry se středním znečištěním.
C5 – velmi vysoká	Atmosférické prostředí s vysokým znečištěním, velký obsah chloridů.
CX – extrémní	Odpovídá prostředím s extrémní vlhkostí nebo velmi vysokým průmyslových znečištěním.

Tabulka 9: Stupně korozní agresivity atmosféry podle ČSN EN ISO 9223.

Podle tabulky 10. je možné určit do jaké atmosféry jsou testované nátěrové filmy vhodné.

Stupeň korozní agresivity	Životnost	ISO 9227 neutrální solná mlha [hod.]
	Nízká	_
C2 nízká	Střední	_
	Vysoká	_
	Nízká	120
C3 střední	Střední	240
	Vysoká	480
	Nízká	240
C4 vysoká	Střední	480
	Vysoká	720
	Nízká	480
C5 velmi vysoká	Střední	720
	Vysoká	1440
CX extrémní		> 1440

Tabulka 10: Určení korozní agresivity prostředí pro nátěrové filmy dle normy ČSN EN ISO 12944-6.

# 4. Výsledky

V této kapitole jsou uvedeny výsledky z měření popsaných v předešlé kapitole.

# 4.1. Vlastnosti pigmentů a plniv

U použitých plniv a pigmentů byly stanoveny hodnoty olejového čísla, hustoty a KOKP. Tyto hodnoty jsou zpracovány v tabulce 11. Také u zinkových prášku bylo stanoveno složení pomocí rentgenové difrakční analýzy a pomocím skenovacího elektronového mikroskopu byly stanoveny granulometrické vlastnosti.

abuika 11: Fyzikaine – chemicke vlasinosti pigmentu a pintv							
Digmont/pluivo	Hustota	Olejové číslo	VOVD				
rigment/pinivo	[g·cm <sup>-3</sup> ]	[g/100 g pigmentu]	KUKP				
Zn 4P16	7,07	6,79	65,47				
Zn 10	6,74	11,35	54,31				
Zn 15	6,97	10,57	55,28				
CaCo <sub>3</sub>	2,74	21,53	60,69				

3,48

Tabulka 11: Fyzikálně – chemické vlastnosti pigmentů a plniv

Zn 4P16

MgO



Obr. 10: SEM snímek Zn 4P16.



Obr. 11: Difraktogram Zn 4P16.

55,77

31,96

### Zn 10



Obr. 12: SEM snímek Zn 10.

Obr. 13: Difraktogram Zn 10.

### Zn 15



Obr. 14: SEM snímek Zn 15.

Obr. 15: Difraktogram Zn 15.

# 4.2. Fyzikálně – mechanické vlastnosti nátěrových povlaků

# 4.2.1. Výsledky MEK testu

Výsledky MEK testu nátěrových hmot s obsahem plniva MgO ze 2., 7., a 14. dne měření jsou uvedeny v tabulce 12. Výsledky MEK testu nátěrových hmot s obsahem plniva MgO ze 23. a 28. dne měřen jsou uvedeny v tabulce 13. Výsledky MEK testu nátěrových hmot

s obsahem plniva CaCO<sub>3</sub> ze 2., 7., a 14. dne měření jsou uvedeny v tabulce 14. Výsledky MEK testu nátěrových hmot s obsahem plniva CaCO<sub>3</sub> ze 21. a 28. dne měřen jsou uvedeny v tabulce 15. Stupně poškození jsou vysvětleny slovně v tabulce 7.

	0	<b>Den 2.</b>		Ι	<b>Den 7.</b>		Den 14.	
Pigment	Q [%]	Čas [s]	Stupeň poškození	Čas [s]	Stupeň poškození	Čas [s]	Stupeň poškození	
	40	120	0	100	0	195	0	
	50	180	0	233	0	205	0	
7. AD16	60	163	0	227	0	245	0	
ZII 4P10	70	148	0	264	0	285	0	
	80	272	0	300	3	300	3	
	90	195	0	300	3	300	3	
	40	132	0	160	0	184	0	
	50	165	0	210	0	187	0	
7 n 10	60	126	0	196	0	250	0	
ZATU	70	180	0	298	0	300	3	
	80	211	0	300	2	300	3	
	90	252	0	300	2	300	2	
	40	130	0	195	0	212	0	
	50	129	0	160	0	193	0	
7n 15	60	127	0	165	0	221	0	
	70	219	0	300	2	300	3	
	80	190	0	300	3	300	2	
	90	193	0	296	0	300	2	

Tabulka 12: Výsledky MEK testu nátěrové hmoty s obsahem plniva MgO ze 2., 7., a 14. dne měření,  $DFT = 60 \pm 10 \ \mu m$ .

Tabulka 13: Výsledky MEK testu nátěrové hmoty s obsahem plniva MgO ze 21. a 28. dne měření,  $DFT = 60 \pm 10 \ \mu m$ .

	0		Den 21.	Den 28.		
Pigment	[%]	Čas [s]	Stupeň poškození	Čas [s]	Stupeň poškození	
	40	232	0	252	0	
	50	252	0	299	0	
7n 4D16	60	300	3	300	3	
ZII 4F 10	70	300	3	300	3	
	80	300	3	300	3	
	90	300	3	300	3	
	40	215	0	240	0	
	50	192	0	255	0	
7., 10	60	300	3	300	3	
Zn 10	70	300	3	300	3	
	80	300	3	300	3	
	90	300	3	300	3	
	40	256	0	256	0	
	50	265	0	300	3	
7n 15	60	300	3	300	3	
Zii 15	70	300	3	300	3	
	80	300	3	300	3	
	90	300	3	300	3	

	0	Den 2.		Ι	Den 7.	Den 14.	
Pigment	Q [%]	Čas [s]	Stupeň poškození	Čas [s]	Stupeň poškození	Čas [s]	Stupeň poškození
	40	148	0	230	0	295	0
	50	135	0	232	0	300	3
7n 4D16	60	186	0	300	3	300	3
ZII 4F 10	70	142	0	300	3	300	3
	80	230	0	300	3	300	3
	90	194	0	300	4	300	3
	40	120	0	183	0	255	0
	50	85	0	170	0	300	3
7- 10	60	141	0	280	0	300	3
ZII IU	70	147	0	300	3	300	3
	80	140	0	300	2	300	3
	90	134	0	300	2	300	3
	40	126	0	194	0	284	0
	50	135	0	222	0	300	3
7n 15	60	130	0	300	3	300	3
ZII 15	70	128	0	300	3	300	3
	80	131	0	300	3	300	3
	90	172	0	300	3	300	3

Tabulka 14: Výsledky MEK testu nátěrové hmoty s obsahem plniva CaCO<sub>3</sub> ze 2., 7., a 14. dne měření,  $DFT = 60 \pm 10 \ \mu m$ .

Tabulka 15: Výsledky MEK testu nátěrové hmoty s obsahem plniva  $CaCO_3$  ze 21. a 28. dne měření,  $DFT = 60 \pm 10 \ \mu m$ 

			Den 21.		Den 28.	
Pigment	Q [%]	Čas [s]	Stupeň poškození	Čas [s]	Stupeň poškození	
	40	300	3	300	3	
	50	300	3	300	3	
7. AD16	60	300	3	300	3	
ZII 41 10	70	300	3	300	3	
	80	300	3	300	3	
	90	300	3	300	3	
	40	300	3	300	3	
	50	300	3	300	3	
710	60	300	3	300	3	
Zn Iu	70	300	3	300	3	
	80	300	3	300	3	
	90	300	3	300	3	
	40	300	3	300	3	
	50	300	3	300	3	
7n 15	60	300	3	300	3	
ZII 15	70	300	3	300	3	
	80	300	3	300	3	
	90	300	3	300	3	

## 4.2.2. Vyhodnocení zkoušky tvrdosti nátěru tlumením kyvadla

Výsledky zkoušky tvrdosti nátěrových hmot s obsahem MgO tlumením kyvadla ze 2., 7., 14., 21. a 28. dne měření jsou uvedeny v tabulce 16. Výsledky zkoušky tvrdosti nátěrových

hmot s obsahem CaCO<sub>3</sub> tlumením kyvadla ze 2., 7., 14., 21. a 28. dne měření jsou uvedeny v tabulce 17.

Pigmont	Q	Relativní povrchová tvrdost [%]						
I Iginent	[%]	<b>Den 2.</b>	Den 7.	<b>Den 14.</b>	Den 21.	Den 28.		
Zn 4P16	40	17,9	26,6	32,7	36,6	39,1		
	50	17,6	26,1	31,5	36,1	38,5		
	60	13,4	22,2	27,1	31,6	33,8		
	70	19,3	27,6	32,0	35,1	37,0		
	80	20,0	28,4	32,2	35,1	35,1		
	90	20,4	28,3	31,5	34,6	36,6		
	40	14,8	23,4	29,5	34,9	39,3		
	50	14,4	23,2	29,4	33,2	37,6		
7 10	60	14,4	23,0	29,5	33,4	37,3		
Zn 10	70	16,3	25,9	31,2	34,3	36,6		
	80	17,1	25,2	31,0	32,8	35,9		
	90	18,0	26,5	31,1	32,8	36,1		
	40	13,7	22,0	30,2	33,9	39,5		
	50	12,4	20,7	28,3	32,0	35,6		
7n 15	60	16,4	24,8	31,7	36,1	37,3		
Zn 15	70	18,4	26,6	32,1	34,4	36,3		
	80	19,4	27,0	31,0	32,7	33,4		
	90	16,0	24,5	29,1	31,7	32,9		

Tabulka 16: Relativní povrchové tvrdosti nátěrů s obsahem MgO tlumením kyvadla ze 2., 7., 14., 21. a 28. dne měření.

Tabulka 17: Relativní povrchové tvrdosti nátěrů s obsahem CaCO3 tlumením kyvadla ze 2., 7., 14., 21. a 28. dne měření.

D'ann am f	Q		Relati	vní povrchová t	tvrdost [%]	
Pigment	[%]	Den 2.	<b>Den 7.</b>	Den 14.	Den 21.	Den 28.
Zn 4P16	40	13,8	28,4	34,8	36,6	40,0
	50	12,4	26,0	32,1	33,9	37,1
	60	12,1	25,1	31,5	33,4	36,8
	70	12,0	23,9	31,2	33,2	35,4
	80	15,7	26,8	34,4	35,1	37,3
	90	15,0	25,6	33,7	34,9	36,8
	40	13,8	28,3	37,9	40,0	44,1
7 10	50	12,1	25,4	34,3	37,6	40,2
	60	15,6	29,6	37,3	40,0	41,5
ZA 10	70	16,3	30,2	36,8	38,5	41,0
	80	17,7	30,7	37,0	38,5	40,0
	90	16,1	28,0	33,5	34,4	35,6
	40	12,2	26,1	35,7	38,5	41,2
	50	11,7	25,9	33,9	35,4	38,5
7n 15	60	12,9	26,5	34,3	35,1	37,8
ZII 15	70	12,9	27,1	33,2	34,9	35,4
	80	15,1	28,5	31,2	34,1	34,1
	90	14,6	28,8	31,5	32,9	34,1

## 4.2.3. Výsledky Buchholtzovy vrypové zkoušky

Výsledky tvrdosti nátěrových hmot s obsahem MgO Buchholtzovou vrypovou zkouškou ze 2., 7., 14., 21. a 28 dne měření jsou uvedeny v tabulce 18. Výsledky tvrdosti nátěrových hmot s obsahem CaCO<sub>3</sub> Buchholtzovou vrypovou zkouškou ze 2., 7., 14., 21. a 28 dne měření jsou uvedeny v tabulce 19.

Tabulka 18: Výsledky Buchholtzovy vrypové zkoušky nátěru s obsahem MgO ze 2., 7., 14., 21. a 28. dne měření,  $DFT = 60 \pm 10 \ \mu m$ .

Diamon4	Q			Délka vtisku [	mm]	
Pigment	[%]	Den 2.	Den 7.	Den 14.	Den 21.	Den 28.
<b>7</b> n 4 <b>P</b> 16	40	1,7	1,4	1,2	1,1	1,0
	50	1,4	1,3	1,3	1,1	1,0
	60	1,5	1,3	1,2	1,1	1,0
Zii 41 10	70	1,3	1,2	1,1	1,1	0,9
	80	1,3	1,1	1,0	0,9	0,9
	90	1,3	1,1	1,1	1,0	0,9
	40	1,4	1,3	1,3	1,2	1,1
	50	1,4	1,3	1,2	1,1	0,9
<b>7</b> n 10	60	1,3	1,3	1,2	1,2	1,0
Zn 10	70	1,3	1,2	1,1	1,1	0,9
	80	1,2	1,1	1,0	1,0	0,9
	90	1,1	1,1	1,0	0,9	0,8
	40	1,3	1,3	1,2	1,2	1,1
	50	1,2	1,2	1,2	1,1	1,0
7n 15	60	1,2	1,2	1,1	1,0	0,9
Zii 15	70	1,3	1,3	1,2	1,2	1,0
	80	1,1	1,2	0,9	0,9	0,8
	90	1,1	1,0	0,9	0,8	0,8

Diamont	Q	_	]	Délka vtisku [	mm]	
Pigment	[%]	Den 2.	Den 7.	<b>Den 14.</b>	Den 21.	Den 28.
Zn 4P16	40	1,7	1,4	1,2	1,2	1,1
	50	1,7	1,4	1,2	1,2	1,0
	60	1,7	1,3	1,1	1,0	0,9
	70	1,7	1,3	1,1	1,0	0,9
	80	1,6	1,1	1,0	1,0	0,9
	90	1,4	1,1	1,1	1,0	1,1
	40	1,5	1,4	1,2	1,1	1,1
7 10	50	1,3	1,2	1,0	1,0	0,9
	60	1,4	1,2	1,0	1,0	0,9
ZII IU	70	1,5	1,2	1,0	0,9	0,9
	80	1,5	1,3	1,0	0,9	0,9
	90	1,5	1,2	1,1	0,9	0,9
	40	1,3	1,3	1,1	1,0	1,0
	50	1,5	1,2	1,1	1,0	1,0
7 n 15	60	1,4	1,2	1,1	1,0	0,9
ZII 15	70	1,4	1,2	1,0	1,0	1,0
	80	1,4	1,1	1,0	0,9	0,8
	90	1,4	1,0	0,9	0,8	0,8

Tabulka 19: Výsledky Buchholtzovy vrypové zkoušky nátěru s obsahem CaCO<sub>3</sub> ze 2., 7., 14., 21. a 28. dne měření,  $DFT = 60 \pm 10 \ \mu m$ .

## 4.2.4. Výsledky měření čísla lesku při úhlu 20°, 60° a 85°

Výsledky měření čísla lesku při geometriích 20°, 60° a 85° nátěrových hmot s obsahem MgO ze 2., 7., 14., 21. a 28 dne měření jsou uvedeny v tabulce 20. Výsledky měření čísla lesku při geometriích 20°, 60° a 85° nátěrových hmot s obsahem CaCO<sub>3</sub> ze 2., 7., 14., 21. a 28 dne měření jsou uvedeny v tabulce 21.

Bigmont Q		Den 2.		]	Den 7.		Ι	Den 14	۱.	Ι	<b>Den 2</b> 1	l.	Den 28.			
Pigment	[%]	20°	60°	85°	20°	60°	<b>85°</b>	20°	60°	85°	20°	60°	85°	20°	60°	<b>85°</b>
	40	45,0	84,1	92,4	36,2	80,2	92,7	26,4	73,4	91,1	21,7	69,2	90,0	18,2	65,4	89,1
	50	33,5	78,6	90,8	24,5	72,1	90,0	16,4	64,7	89,9	13,3	60,4	88,4	11,0	56,4	87,1
Zn	60	18,5	67,4	91,4	11,3	58,4	89,4	7,2	48,7	87,2	6,0	44,4	85,6	5,1	40,4	84,1
4P16	70	8,1	50,8	87,5	6,0	44,6	85,5	4,5	38,0	83,0	4,2	37,2	83,0	3,6	33,3	81,4
	80	3,2	29,4	80,5	2,8	26,5	79,0	2,5	23,9	77,3	2,4	22,9	76,9	2,2	21,6	75,4
	90	0,6	4,2	58,3	0,5	3,5	55,8	0,5	3,5	55,5	0,5	3,5	55,3	0,5	3,4	55,0
	40	42,4	85,2	92,0	34,8	79,1	90,7	25,4	71,4	88,0	22,4	68,4	87,0	18,7	63,9	85,2
7 10	50	29,8	76,2	89,6	22,3	68,7	87,7	15,7	60,4	84,3	13,6	56,9	82,8	11,5	52,6	80,1
	60	19,4	66,8	86,2	13,4	57,6	83,3	9,2	47,6	77,9	8,0	44,7	75,5	6,6	40,7	73,0
ZH 10	70	9,4	48,1	77,0	7,3	42,1	73,2	5,3	35,1	67,0	4,7	32,8	65,2	4,2	30,1	62,3
	80	4,1	28,6	55,1	3,6	27,1	55,9	2,9	22,6	50,4	2,7	21,2	48,4	2,4	19,8	46,8
	90	2,6	20,3	41,0	2,2	17,9	38,7	2,0	16,6	35,3	1,8	15,6	34,7	1,7	15,0	33,3
	40	34,1	77,1	85,8	30,7	75,7	88,3	21,7	66,8	84,1	19,1	63,9	83,2	16,1	59,8	80,3
	50	21,2	66,8	81,8	17,4	62,4	81,7	12,0	52,8	76,3	10,4	49,4	74,3	8,9	45,8	71,6
7n 15	60	11,2	50,6	63,0	7,2	40,1	60,8	5,1	33,2	54,4	4,8	31,5	53,4	4,0	28,3	49,2
20113	70	7,6	41,9	67,3	4,8	31,9	53,5	3,8	26,8	47,8	3,4	25,3	46,2	3,0	23,1	43,0
	80	2,9	22,5	37,1	2,3	18,3	31,7	1,9	15,9	28,1	1,8	15,3	27,3	1,6	14,3	25,6
	90	1,8	14,9	25,4	1,5	13,6	26,6	1,3	11,3	22,3	1,3	11,5	23,4	1,2	10,5	20,6

Tabulka 20: Výsledky měření čísla lesku nátěru s obsahem MgO ze 2., 7., 14., 21. a 28. dne měření,  $DFT = 60 \pm 10 \ \mu m$ .

Tabulka 21: Výsledky měření lesku nátěru s obsahem CaCO<sub>3</sub> ze 2., 7., 14., 21. a 28. dne měření,  $DFT = 60 \pm 10 \ \mu m$ .

Diamont	Q		Den 2	•	]	Den 7	•	Ι	Den 14	۱.	Ι	<b>)</b> en 21	l.	Ι	Den 28	3.
Pigment	[%]	20°	60°	<b>85°</b>	20°	60°	<b>85°</b>	20°	60°	<b>85°</b>	20°	60°	<b>85°</b>	20°	60°	85°
Zn	40	61,7	91,3	96,2	32,5	78,0	93,9	23,2	71,0	92,5	19,9	67,7	91,9	17,6	65,3	91,1
	50	47,7	86,3	95,8	19,7	68,7	93,2	12,8	60,3	91,7	10,6	56,1	90,3	9,2	53,1	89,9
	60	29,2	77,5	95,6	10,6	57,0	91,5	6,9	47,5	89,3	6,0	44,3	88,6	5,3	41,5	87,7
4P16	70	16,8	66,7	93,7	6,4	45,9	89,4	4,7	38,2	87,1	4,2	35,5	86,1	3,8	33,7	85,2
	80	1,8	17,9	75,7	1,4	14,0	72,0	1,3	12,9	71,4	1,2	12,9	70,3	1,2	12,1	69,7
	90	0,4	1,8	42,3	0,4	1,7	41,8	0,4	1,7	41,7	0,4	1,7	41,3	0,4	1,8	42,1
	40	55,4	91,9	95,2	30,7	77,1	90,9	22,8	69,0	88,1	20,1	65,9	86,8	18,5	63,8	85,0
7 10	50	42,9	86,9	94,2	20,5	67,7	87,6	14,6	58,4	83,9	12,9	55,3	81,8	11,6	52,6	80,5
	60	21,0	69,0	86,4	9,6	48,4	76,8	7,0	40,9	71,4	6,2	38,3	69,4	5,8	36,9	67,8
Zn 10	70	13,8	58,1	80,0	6,7	40,3	69,7	5,2	34,4	64,9	4,7	32,4	63,7	4,5	30,9	61,7
	80	5,5	34,7	54,7	3,4	25,5	47,1	2,9	21,9	43,5	2,7	21,0	42,6	2,6	20,1	40,3
	90	2,0	16,5	29,8	1,4	12,7	26,0	1,3	11,9	24,7	1,2	11,5	24,3	1,2	11,1	23,9
	40	45,9	86,7	91,1	24,4	69,8	84,4	18,0	61,9	80,1	15,9	58,6	78,4	14,6	56,3	76,7
	50	27,2	73,6	84,6	12,5	53,0	74,2	9,0	44,9	68,6	8,0	41,9	66,7	7,3	40,4	64,6
7n 15	60	14,7	57,8	74,3	6,6	38,7	61,9	5,1	32,5	56,2	4,5	30,4	53,6	4,2	20,6	51,6
211 13	70	7,2	40,0	59,9	3,8	26,4	47,7	2,9	22,3	42,9	2,8	21,0	41,6	2,6	20,0	38,9
	80	2,4	18,4	27,6	1,6	13,5	22,8	1,4	12,3	21,4	1,4	12,2	21,6	1,2	11,3	20,1
	90	1,0	8,1	14,0	0,8	6,7	12,5	0,6	7,2	11,4	0,8	6,1	11,9	0,8	5,9	11,9

## 4.2.5. Výsledky mechanických zkoušek

Výsledky měření mechanických vlastností nátěrových hmot s obsahem MgO zkouškou hloubením, ohybem, rychlé deformace (odolnost proti úderu) a mřížkovou odtrhovou zkouškou jsou uvedeny v tabulce 22. Výsledky měření mechanických vlastností nátěrových hmot s obsahem CaCO<sub>3</sub> zkouškou hloubením, ohybem, rychlé deformace (odolnost proti úderu) a mřížkovou odtrhovou zkouškou jsou uvedeny v tabulce 23.

Odtrhová Mřížkový Úder Hloubení Ohyb **Typ lomu** pevnost Q test 1 mm Pigment [%] [mm] [st.] [mm] [cm] [MPa] 40 7,23 0 < 4 5 0,9 A/B 100% 50 9,55 0 < 4 70 1,6 A/B 100% 60 9,42 0 < 4 20 1,4 A/B 90%; A 10% Zn 4P16 70 7,98 1 < 4 15 1,8 A/B 90%; A 10% 80 0 < 4 15 A/B 95%; A 5% 7,26 1,5 90 4,58 0 < 4 5 1,7 A/B 100% 40 9,85 0 < 4 5 1,6 A/B 90%; -/Y 10% 50 9,56 < 4 90 0 1.9 A/B 75%; -/Y 25% 60 9,61 0 < 4 100 2,1 A/B 90%; A 10% Zn 10 9,71 < 4 70 0 50 1,5 A/B 75%; -/Y 25% 80 < 4 A/B 70%; -/Y 30% 9,68 0 50 1,9 < 4 90 9,85 0 80 2,0 A/B 90%; A 10% 40 2 5 1,7 A/B 70%; -/Y 30% 9,15 < 450 9,56 < 4 2,1 0 60 A/B 65%; –/Y 35% 60 9,89 0 < 4 100 A/B 100% 1,6 Zn 15 9,52 < 4 A/B 90%; -/Y 10% 70 0 40 2,2 80 9,15 < 4 80 0.9 A/B 90%; -/Y 10% 1 90 8,83 1 < 4 80 0,9 A/B 90%; -/Y 10%

Tabulka 22: Výsledky zkoušky hloubením, zkoušky ohybem, zkoušky rychlé deformace (odolnost proti úderu), mřížkové, odtrhové zkoušky, nátěru s obsahem MgO,  $DFT = 60 \pm 10 \mu m$ .

	Q	Hloubení	Mřížkový test 1 mm	Ohyb	Úder	Odtrhová pevnost	Typ lomu
Pigment	[%]	[mm]	[st.]	[mm]	[cm]	[MPa]	
	40	9,83	0	< 4	5	1,0	A/B 100%
	50	> 10	0	< 4	10	1,6	A/B 65%; –/Y 35%
7n 1 <b>P</b> 16	60	> 10	0	< 4	40	1,8	A/B 100%
211 41 10	70	9,55	1	< 4	50	1,5	A/B 85%; –/Y 15%
	80	9,23	1	< 4	20	1,1	A/B 90%; –/Y 10%
	90	8,56	3	< 4	40	0,9	A/B 95%; –/Y 5%
	40	9,34	0	< 4	60	1,4	A/B 80%; –/Y 20%
	50	9,31	0	< 4	70	1.6	A/B 60%; –/Y 40%
7 10	60	9,85	0	< 4	100	1,9	A/B 95%; –/Y 5%
Zn IU	70	8,43	0	< 4	60	1,3	A/B 90%; -/Y 10%
	80	8,35	1	< 4	80	1,6	A/B 95%; –/Y 5%
	90	8,25	1	< 4	80	1,3	A/B 95%; –/Y 5%
	40	9,42	0	< 4	40	0,9	A/B 90%; -/Y 10%
	50	>10	0	< 4	100	1,7	A/B 100%
7. 15	60	9,81	0	< 4	90	2,0	A/B 95%; –/Y 5%
Zn 15	70	9,76	1	< 4	80	2,0	A/B 95%; –/Y 5%
	80	9,51	0	< 4	70	1,8	A/B 100%
	90	8,78	0	< 4	80	1,3	A/B 95%; –/Y 5%

Tabulka 23: Výsledky zkoušky hloubením, zkoušky ohybem, zkoušky rychlé deformace (odolnost proti úderu), mřížkové, odtrhové zkoušky, nátěru s obsahem CaCO<sub>3</sub>,  $DFT = 60 \pm 10 \mu m$ .

## 4.3. Výsledky elektrochemické techniky lineární polarizace

Výsledky elektrochemické techniky lineární polarizace nátěrových hmot s obsahem MgO jsou uvedeny v tabulce 24. Výsledky elektrochemické techniky lineární polarizace nátěrových hmot s obsahem CaCO<sub>3</sub> jsou uvedeny v tabulce 25. V tabulkách jsou uvedeny hodnoty korozních potenciálů  $E_{cor.}$ , korozní proudové hustoty  $I_{corr}$ , tafelových směrnic  $\beta a$  a  $\beta c$ , polarizačního odporu Rp a korozní rychlosti CR.

Pigment	Q	Ecorr.	Icorr	βa	βc	Rp	Cr
riginent	[%]	[mV]	[µA]	[mV]	[mV]	[Ω]	[mm/rok]
Zn 4P16	40	-680	8,7x10 <sup>-6</sup>	23,2	24,5	5,95x10 <sup>8</sup>	1,29x10 <sup>-7</sup>
	50	-782	8,4x10 <sup>-6</sup>	23,5	24,6	6,21x10 <sup>8</sup>	1,24x10 <sup>-7</sup>
	60	-783	8,3x10 <sup>-6</sup>	23,4	24,6	6,27x10 <sup>8</sup>	1,23x10 <sup>-7</sup>
	70	-783	7,5x10 <sup>-6</sup>	23,6	24,2	6,92x10 <sup>8</sup>	1,11x10 <sup>-7</sup>
	80	-780	8,1x10 <sup>-6</sup>	23,2	24,5	6,43x10 <sup>8</sup>	1,20x10 <sup>-7</sup>
	90	-782	9,7x10 <sup>-6</sup>	23,3	24,4	5,37x10 <sup>8</sup>	1,43x10 <sup>-7</sup>
	40	-681	8,8x10 <sup>-6</sup>	23,5	25,0	5,98x10 <sup>8</sup>	1,30x10 <sup>-7</sup>
7 10	50	-780	8,7x10 <sup>-6</sup>	22,9	24,9	5,86x10 <sup>8</sup>	1,28x10 <sup>-7</sup>
	60	-779	8,6x10 <sup>-6</sup>	22,5	24,5	5,92x10 <sup>8</sup>	1,27x10 <sup>-7</sup>
Zn 10	70	-778	7,7x10 <sup>-6</sup>	23,7	24,8	6,83x10 <sup>8</sup>	1,14x10 <sup>-7</sup>
	80	-779	7,6x10 <sup>-6</sup>	24,2	24,7	6,92x10 <sup>8</sup>	1,12x10 <sup>-7</sup>
	90	-780	4,8x10 <sup>-5</sup>	23,9	24,7	1,10x10 <sup>8</sup>	7,09x10 <sup>-7</sup>
	40	-685	7,6x10 <sup>-6</sup>	22,9	23,8	6,92x10 <sup>8</sup>	1,12x10 <sup>-7</sup>
	50	-786	7,1x10 <sup>-6</sup>	22,6	23,4	7,41x10 <sup>8</sup>	1,05x10 <sup>-7</sup>
7 15	60	-785	6,9x10 <sup>-6</sup>	22,4	23,4	7,62x10 <sup>8</sup>	1,02x10 <sup>-7</sup>
Zn 15	70	-784	5,4x10 <sup>-6</sup>	23,1	23,1	9,74x10 <sup>8</sup>	7,98x10 <sup>-7</sup>
- 1	80	-783	6,7x10 <sup>-6</sup>	23,4	24,0	7,85x10 <sup>8</sup>	9,90x10 <sup>-7</sup>
	90	-782	8,8x10 <sup>-6</sup>	23,5	24,1	5,98x10 <sup>8</sup>	1,30x10 <sup>-7</sup>

Tabulka 24: Výsledky elektrochemické zkoušky lineární polarizace nátěru s obsahem MgO,  $DFT = 60 \pm 10 \mu m$ .

Tabulka 25: Výsledky elektrochemické zkoušky lineární polarizace nátěru s obsahem  $CaCO_3$ ,  $DFT = 60 \pm 10 \mu m$ .

Pigment	Q	E <sub>corr</sub> .		β <sub>a</sub> [m.V]	βc	Rp	Cr
	40	<b>[III V]</b>	$[\mu A]$		26.5	$7.06 \times 10^7$	$0.75 \times 10^{-7}$
Zn 4P16	50	-081	$6.4 \times 10^{-5}$	25,1	20,3	7,90X10 8.22w107	9,75x10
	50	-/80	0,4x10	25,4	20,4	8,22X10 <sup>-</sup>	9,43X10 <sup>-7</sup>
	60	-/81	6,0x10 <sup>5</sup>	25,6	26,5	8,21x10 <sup>7</sup>	9,44x10-7
	70	-780	5,2x10-5	25,7	26,3	$1,01x10^{8}$	7,68x10 <sup>-7</sup>
	80	-779	5,0x10 <sup>-5</sup>	25,2	25,9	1,05x10 <sup>8</sup>	7,39x10 <sup>-7</sup>
	90	-782	9,2x10 <sup>-5</sup>	25,3	25,8	5,78x10 <sup>7</sup>	1,36x10 <sup>-6</sup>
	40	-683	6,3x10 <sup>-5</sup>	24,8	25,7	8,35x10 <sup>7</sup>	9,31x10 <sup>-7</sup>
	50	-784	6,1x10 <sup>-5</sup>	24,9	25,4	8,72x10 <sup>7</sup>	9,01x10 <sup>-7</sup>
7- 10	60	-784	5,4x10 <sup>-5</sup>	24,1	25,9	9,85x10 <sup>7</sup>	7,98x10 <sup>-7</sup>
Zn 10	70	-782	4,5x10 <sup>-5</sup>	24,3	26,0	1,18x10 <sup>8</sup>	6,65x10 <sup>-7</sup>
	80	-783	5,0x10 <sup>-5</sup>	24,2	26,1	9,85x10 <sup>7</sup>	7,99x10 <sup>-7</sup>
	90	-784	9,4x10 <sup>-5</sup>	24,6	26,3	5,66x10 <sup>7</sup>	1,39x10 <sup>-6</sup>
	40	-687	6,7x10 <sup>-5</sup>	23,9	26,3	7,94x10 <sup>7</sup>	9,90x10 <sup>-7</sup>
	50	-783	6,6x10 <sup>-5</sup>	23,8	26,4	8,23x10 <sup>7</sup>	9,75x10 <sup>-7</sup>
7 n 15	60	-782	6,4x10 <sup>-5</sup>	24,0	26,7	8,49x10 <sup>7</sup>	9,45x10 <sup>-7</sup>
Zii 15	70	-786	4,9x10 <sup>-5</sup>	23,9	25,9	1,11x10 <sup>8</sup>	7,24x10 <sup>-7</sup>
	80	-785	5,9x10 <sup>-5</sup>	24,0	26,5	9,21x10 <sup>7</sup>	8,72x10 <sup>-7</sup>
	90	-785	9,9x10 <sup>-5</sup>	23,6	25,3	5,78x10 <sup>7</sup>	1,36x10 <sup>-6</sup>

## 4.4. Výsledky zrychlených korozních testů

# 4.4.1. Výsledky zkoušky pro stanovení odolnosti nátěru vůči vlhké atmosféře s obsahem NaCl

#### Hodnocení korozních změn po 504 hodinách

Výsledky měření odolnosti nátěrových hmot, které byly opatřeny zkušebním řezem a obsahem MgO po 504hodinové expozici jsou uvedeny v tabulce 26. Výsledky měření odolnosti nátěrových hmot bez zkušebního řezu s obsahem MgO po 504hodinové expozici jsou uvedeny v tabulce 27. Výsledky měření odolnosti nátěrových hmot se zkušebním řezem a obsahem CaCO<sub>3</sub> po 504hodinové expozici jsou uvedeny v tabulce 28. Výsledky měření odolnosti nátěrových hmot bez zkušebního řezu s obsahem CaCO<sub>3</sub> po 504hodinové expozici jsou uvedeny v tabulce 28. Výsledky měření odolnosti nátěrových hmot bez zkušebního řezu s obsahem CaCO<sub>3</sub> po 504hodinové expozici jsou uvedeny v tabulce 29.

Tabulka 26: Výsledky zkoušky pro stanovení odolnosti nátěru se zkušebním řezem a obsahem MgO vůči vlhké atmosféře NaCl po 504hodinové expozici,  $DFT = 125 \pm 10 \ \mu m$ .

<b>D'</b>	Q	Puch	ıýře	Koroze	Prokorodování
Pigment	[%]	v řezu [st.]	v ploše [st.]	v řezu [st.]	v ploše [%]
	40	4M	_	2	_
	50	2MD	-	3	-
Zn 4P16	60	4D	_	1	_
Zn 4P10	70	4MD	_	1	_
	80	4MD	_	2	_
	90	4F	_	_	_
	40	8MD	_	1	_
	50	6M	_	1	_
7. 10	60	6M	_	2	-
Zn 10	70	8MD	-	1	-
	80	6MD	_	1	_
	90	8F	_	1	-
	40	4MD	_	1	-
	50	6M	-	1	-
7- 15	60	4F	_	1	_
Zn 15	70	6F	-	1	-
	80	6M	_	1	_
	90	4MD	-	1	-

Diamont	Q	Puchýře	Prokorodování
Figment	[%]	v ploše [st.]	v ploše [%]
	40	—	—
	50	—	_
7. AD16	60	_	_
ZII 4P10	70	_	_
	80	_	_
	90	_	_
	40	—	_
	50	_	_
<b>7</b> ., 10	60	_	_
ZII IU	70	_	_
	80	_	_
	90	_	_
	40	—	_
	50	-	_
7 n 15	60	_	_
ZII 15	70	-	_
	80	_	_
	90	_	_

Tabulka 27: Výsledky zkoušky pro stanovení odolnosti nátěru bez zkušebního řezu s obsahem MgO vůči vlhké atmosféře NaCl po 504hodinové expozici,  $DFT = 125 \pm 10 \ \mu m$ .

Tabulka 28: Výsledky zkoušky pro stanovení odolnosti nátěru se zkušebním řezem a obsahem CaCO<sub>3</sub> vůči vlhké atmosféře NaCl po 504hodinové expozici, DFT =  $125 \pm 10 \ \mu$ m.

Diamont	0 [0/]	Pucl	hýře	Koroze	Prokorodování
Pigment	Q [%]	v řezu [st.]	v ploše [st.]	v řezu [st.]	v ploše [%]
Zn 4P16	40	4F	—	2	—
	50	4MD	-	1	-
	60	4F	2F	3	_
	70	2D	2F	3	_
	80	2D	2D	1	_
	90	2D	2D	3	_
	40	4MD	_	3	_
	50	4M	-	3	_
710	60	4MD	_	3	_
Zn 10	70	4M	_	3	_
	80	2D	4D	2	_
	90	2D	2D	3	_
	40	4M	_	3	_
	50	4MD	-	2	_
7., 15	60	6MD	_	1	_
ZII 15	70	2D	4D	1	_
	80	2D	2D	1	_
	90	2D	2D	2	_

D'ann an f	0 [0/]	Puchýře	Prokorodování
Pigment	Q [%] —	v ploše [st.]	v ploše [%]
	40	—	_
7 4D16	50	—	—
	60	—	_
ZII 4P10	70	_	-
	80	2D	_
	90	2D	—
	40	_	_
	50	-	-
7n 10	60	_	_
ZII IU	70	8MD	-
	80	4D	_
	90	2D	_
	40	—	_
	50	—	—
7 n 15	60	—	_
ZII 15	70	4D	—
	80	2D	_
	90	2D	_

Tabulka 29: Výsledky zkoušky pro stanovení odolnosti nátěru bez zkušebního řezu s obsahem CaCO<sub>3</sub> vůči vlhké atmosféře NaCl po 504hodinové expozici, DFT =  $125 \pm 10 \ \mu m$ .

#### Hodnocení korozních změn po 1008 hodinách

Výsledky měření odolnosti nátěrových hmot, které byly opatřeny zkušebním řezem a obsahem MgO po 1008hodinové expozici jsou uvedeny v tabulce 30. Výsledky měření odolnosti nátěrových hmot bez zkušebního řezu s obsahem MgO po 1008hodinové expozici jsou uvedeny v tabulce 31. Výsledky měření odolnosti nátěrových hmot se zkušebním řezem a obsahem CaCO<sub>3</sub> po 1008hodinové expozici jsou uvedeny v tabulce 32. Výsledky měření odolnosti nátěrových hmot bez zkušebního řezu s obsahem CaCO<sub>3</sub> po 1008hodinové expozici jsou uvedeny v tabulce 32. Výsledky měření odolnosti nátěrových hmot bez zkušebního řezu s obsahem CaCO<sub>3</sub> po 1008hodinové expozici jsou uvedeny v tabulce 33.

Tabulka 30: Výsledky zkoušky pro stanovení odolnosti nátěru se zkušebním řezem a obsahem MgO vůči vlhké atmosféře NaCl po 1008hodinové expozici,  $DFT = 125 \pm 10 \ \mu m$ .

D: 4	0 [0/]	Puc	hýře	Koroze	Prokorodování
Pigment	Q [%]	v řezu [stupeň]	v ploše [stupeň]	v řezu [stupeň]	Prokorodování   eň] v ploše [%]   –
Zn 4P16	40	2M	—	3	—
	50	2M	-	3	-
	60	2M	_	1	_
	70	2M	-	1	-
	80	2MD	_	2	_
	90	2MD	-	1	-
	40	2MD	_	2	—
	50	4MD	-	1	-
7- 10	60	2M	_	2	_
Zn Iu	70	4MD	-	2	-
	80	4MD	_	1	_
	90	4M	-	1	-
	40	4MD	_	1	_
	50	4MD	-	1	-
7- 15	60	2F	_	1	_
Zn 15	70	4M	-	3	-
	80	2M	_	1	_
	90	2MD	-	1	-

Diamont	0.19/1	Puchýře	Prokorodování
Pigment	Q [%]	v ploše [stupeň]	v ploše [%]
	40	—	—
	50	—	-
7n 4D16	60	_	—
Zii 4f 10	70	—	-
	80	_	—
	90	—	—
	40	_	—
	50	—	-
7n 10	60	_	_
ZII IU	70	—	-
	80	_	_
	90	_	_
	40	—	-
	50	—	-
7n 15	60	_	—
Zii 15	70	—	-
	80	_	—
	90	_	_

Tabulka 31: Výsledky zkoušky pro stanovení odolnosti nátěru bez zkušebního řezu s obsahem MgO vůči vlhké atmosféře NaCl po 1008hodinové expozici,  $DFT = 125 \pm 10 \ \mu m$ .

Tabulka 32: Výsledky zkoušky pro stanovení odolnosti nátěru se zkušebním řezem a obsahem CaCO<sub>3</sub> vůči vlhké atmosféře NaCl po 1008hodinové expozici,  $DFT = 125 \pm 10 \ \mu m$ 

Diama and	0 [0/]	Pucl	hýře	Koroze	Prokorodování
Pigment	Q [%]	v řezu [stupeň]	v ploše [stupeň]	v řezu [stupeň]	v ploše [%]
	40	4F	_	3	-
	50	4MD	-	1	-
7 n 4D16	60	2M	2F	5	_
ZII 4P 10	70	2D	2F	5	_
	80	2D	2D	3	_
	90	2D	2D	3	_
7 10	40	4MD	_	2	-
	50	4M	-	2	_
	60	4MD	_	3	_
Zn 10	70	4MD	8M	3	_
	80	2D	2D	3	_
	90	2D	2D	4	_
	40	4M	_	4	_
	50	4MD	-	2	_
7 15	60	6MD	_	1	_
Zn 15	70	2D	2D	4	_
	80	2D	2D	1	_
	90	2D	2D	4	_

Diamont	O [9/]	Puchýře	Prokorodování
rigment	Q [70] —	v ploše [stupeň]	v ploše [%]
	40	—	—
	50	-	-
7. AD16	60	—	—
Zii 4f 10	70	-	-
	80	2D	_
	90	2D	—
	40	—	—
	50	-	-
7n 10	60	—	—
Z.II 10	70	8MD	—
	80	4D	—
	90	2D	—
	40	_	-
	50	—	-
7n 15	60	_	-
Zii 15	70	4D	-
	80	2D	_
	90	2D	_

Tabulka 33: Výsledky zkoušky pro stanovení odolnosti nátěru bez zkušebního řezu s obsahem CaCO<sub>3</sub> vůči vlhké atmosféře NaCl po 1008hodinové expozici,  $DFT = 125 \pm 10 \ \mu m$ .

# 4.5. Výsledky ponorové zkoušky odolnosti proti podkorodování dle Macha a Schiffmana

Po každém cyklu bylo provedeno korozivní hodnocení. Výsledky měření odolnosti nátěru s obsahem MgO z 1. cyklu bez použití kyseliny octové ve zkušebním roztoku jsou uvedeny v tabulce 34. Výsledky měření odolnosti nátěru s obsahem CaCO<sub>3</sub> z 1. cyklu bez použití kyseliny octové ve zkušebním roztoku jsou uvedeny v tabulce 35. Výsledky měření odolnosti nátěru s obsahem MgO z 2. cyklu s použitím kyseliny octové ve zkušebním roztoku jsou uvedeny v tabulce 36. Výsledky měření odolnosti nátěru s obsahem CaCO<sub>3</sub> z 2. cyklu s použitím kyseliny octové ve zkušebním roztoku jsou uvedeny v tabulce 36. Výsledky měření odolnosti nátěru s obsahem CaCO<sub>3</sub> z 2. cyklu s použitím kyseliny octové ve zkušebním roztoku jsou uvedeny v tabulce 36. Výsledky měření odolnosti nátěru s obsahem CaCO<sub>3</sub> z 2. cyklu

		Puchýře		Koroze	Prokorodování	Ztráta
Pigment	Q [%]	v řezu [st.]	v ploše [st.]	v řezu [st.]	v ploše [%]	přilnavosti [%]
	40	8M	8MD	1	_	0
	50	8F	8MD	1	-	0
7 n 4D16	60	8F	8MD	1	_	0
ZII 41 10	70	8F	8F	-	-	0
	80	8F	8MD	1	_	0
	90	_	8F	1	-	0
	40	—	8F	1	_	0
	50	-	-	1	-	0
<b>7</b> ., 10	60	8F	_	1	_	0
ZII 10	70	-	-	_	_	0
	80	_	_	1	_	0
	90	-	8MD	—	-	0
	40	—	8F	1	_	0
	50	8D	8D	1	-	0
7. 15	60	8M	8F	1	_	0
Zn 15	70	-	-	1	_	0
	80	_	8F	1	_	0
	90	8F	8F	1	_	50

Tabulka 34: Výsledky měření ponorové zkoušky dle Macha a Shiffmana z 1. cyklu, nátěr s obsahem MgO.

Tabulka 35: Výsledky měření ponorové zkoušky dle Macha a Shiffmana z 1. cyklu, nátěr s obsahem CaCO3.

		Puch	ýře	Koroze	Prokorodování	Ztráta
Pigment	Q [%]	v řezu [st.]	v ploše [st.]	v řezu [st.]	v ploše [%]	přilnavosti [%]
	40	6F	_	1	_	
	50	8M	8F	1	-	
7. AD16	60	8F	8M	1	—	
ZII 4P10	70	8M	8M	-	-	
	80	_	_	1	_	
	90	8M	8F	1	-	
	40	_	_	1	_	
	50	_	_	1	-	
7., 10	60	_	_	1	_	
Zn 10	70	8F	_	1	-	
	80	_	_	1	_	
	90	-	6F	_	-	
	40	_	_	1	_	
	50	8F	_	1	-	
Zn 15	60	_	_	1	_	
	70	8F	_	1	-	
	80	8F	6F	_	_	
	90	4M	2MD	1	-	

		Puch	ýře	Koroze	Prokorodování	Ztráta
Pigment	Q [%]	v řezu [st.]	v ploše [st.]	v řezu [st.]	v ploše [%]	přilnavosti [%]
	40	6D	4D	2	-	75
	50	2F	2F	1	-	25
7 n 4D16	60	2MD	2MD	1	-	75
ZII 4P10	70	2MD	2D	1	-	100
	80	2D	2D	1	-	100
	90	2MD	2D	1	-	1
	40	8MD	8F	1	_	0
	50	-	-	1	-	0
<b>7</b> m 10	60	2F	2M	1	-	25
Zn 10	70	8F	-	1	-	0
	80	4M	2MD	1	_	75
	90	2D	2D	1	-	100
	40	8D	8F	1	—	0
	50	8D	8F	2	-	0
7 n 15	60	2MD	2D	1	-	100
ZII 15	70	2F	2M	1	-	25
	80	2MD	2D	1	_	50
	90	4F	2MD	1	_	25

Tabulka 36: Výsledky měření ponorové zkoušky dle Macha a Shiffmana z 2. cyklu, nátěr s obsahem MgO.

Tabulka 37: Výsledky měření ponorové zkoušky dle Macha a Shiffmana z 2. cyklu, nátěr s obsahem CaCO3.

		Puch	ýře	Koroze	Prokorodování	Ztráta
Pigment	Q [%]	v řezu [st.]	v ploše [st.]	v řezu [st.]	v ploše [%]	přilnavosti [%]
	40	4F	2MD	1	—	25
	50	8M	2F	1	-	0
7 4D16	60	_	2MD	1	_	50
ZII 4F 10	70	2F	2MD	1	-	75
	80	_	2MD	2	_	50
	90	2F	2D	1	_	100
	40	6M	2M	1	—	25
	50	4M	2M	1	-	25
7 n 10	60		2F	1	-	0
Zn Iv	70	4M	2M	1	-	25
	80	2M	2MD	1	_	100
	90	4MD	2D	1	-	50
	40	_	2F	1	_	0
	50	2M	2MD	1	-	50
Zn 15	60	6M	2M	1	_	25
	70	2D	2D	1	-	100
	80	4MD	2D	1	-	75
	90	2D	2D	1	-	100

## 5. Diskuse

### 5.1. Diskuse ke stanovení vlastností pigmentů a plniv

U všech použitých pigmentů a plniv bylo stanoveno olejové číslo. Nejvyšší olejové číslo bylo stanoveno u plniva MgO o hodnotě 55,77 g/100 g pigmentu, u plniva CaCO<sub>3</sub> bylo stanovena nižší hodnota olejového čísla o hodnotě 21,53 g/100 g pigmentu. U zinku 4P16 bylo stanoveno olejové číslo 6,79 g/100 g pigmentu. Olejové číslo u recyklovaných pigmentů zinku bylo stanoveno pro Zn 10 11,35 g/100 g pigmentu a pro Zn 15 10,57 g/100 g. To ukazuje, že recyklované zinkové pigmenty mají vyšší povrchovou aktivitu, což způsobuje vyšší spotřebu oleje než u zinku 4P16.

Hustota byla měřena na heliovém automatickém pyknometru. Nejnižší hustota byla stanovena u CaCO<sub>3</sub> 3,48 g·cm<sup>-3</sup>. Nejvyšší hustota byla stanovena u zinkového prášku 4P16 o hodnotě 7,07 g·cm<sup>-3</sup>. U Zn 10 byla hustota 6,74 g·cm<sup>-3</sup> a u Zn 15 byla hodnota hustoty 6,97 g·cm<sup>-3</sup>. Za pomocí naměřených hustot byly vypočteny hodnoty KOKP.

Zinkové prášky byly podrobeny rentgenovou difrakční analýzou, která poskytuje informace o jejich složení. U všech tří typů zinkových prášků nebyly nalezeny cizí příměsi těžkých kovů ani jejich solí. Byl nalezen pouze malý obsah oxidu zinečnatého, toto tvrzeni lze potvrdit i ze snímků SEM kde ZnO lze vidět na povrchu zinkových prášků. Obsah ZnO v zinkovém prášku není nic neobvyklého, je to důsledek reakce zinku v prášku se vzdušným kyslíkem. Navíc ZnO má výborné antikorozní vlastnosti a je často používán v ochranných povlakových materiálech, jako jsou nátěrové hmoty.

Ze snímků ze skenovacího elektronového mikroskopu je patrné, že Zn 4P16 jsou shluky převážně kulovitých tvarů. Zn 10 jsou shluky částic různých velikostí. Zn 15 jsou částice pravidelných, ale i nepravidelných tvarů.

# 5.2. Diskuse ke stanovení fyzikálně-mechanických vlastností nátěru na skleněných panelech

Zkoušky byly prováděny na skleněných panelech o rozměrech 200x100 a tloušťce 5 mm. Modelové nátěrové filmy byly aplikovány a poté po 2, 7, 14, 21 a 28 dnech byla stanovena tvrdost, za pomoci útlumu kyvadla a metodou vtisku Buchholtzova přístroje, přilnavost, číslo lesku a odolnosti nátěrového filmu vůči methylethylketonu.

# 5.2.1. Diskuse ke stanovení relativní povrchové tvrdosti filmu tlumením kyvadla

Stanovení relativní povrchové tvrdosti filmů bylo stanoveno 2., 7., 14, 21. a 28. den od aplikace nátěrové hmoty na skleněný podklad. Stanovení bylo provedena za pomoci kyvadlového přístroje Automatic 200 typu Perzos. Výsledky měření, které jsou prezentovány v tabulkách 16 a 17, naznačují, že tvrdost zinkem pigmentovaného epoxidového nátěru se postupem času zvyšuje. Tento trend je způsoben postupnou polymerizací a vytvrzováním filmu v průběhu času. Tento fakt je graficky znázorněn na Obr. 16, kde jsou porovnány relativní povrchové tvrdosti tří modelových nátěrových hmot Zn 4P16, Zn 10 a Zn 15, při použití plniva MgO o vybrané koncentraci Q = 50 %. Také bylo zjištěno, že koncentrace pigmentu v nátěrové hmotě výrazně neovlivňuje tvrdost nátěrového filmu. Použitá plniva MgO a CaCO<sub>3</sub> neovlivnily zasychání nátěrového filmu.



Obr. 16: Grafické zobrazení relativních povrchových tvrdostí nátěrových filmů Zn4P16, Zn 10 a Zn15 s obsahem MgO, o koncentraci Q = 50 % ze 2., 7., 14., 21., a 28. dne měření.

## 5.2.2. Diskuse ke výsledkům Buchholtzovy vrypové zkoušce

Stanovení délky vtisku bylo stanoveno 2., 7., 14, 21. a 28. den od aplikace nátěrové hmoty na skleněný podklad. Stanovení bylo provedeno pomocí Buchholzova vrypového přístroje. Výsledky prezentované v tabulkách 18 a 19, udávají, že postupem času se délka vtisku zmenšovala, což je důsledkem postupného síťování pojiva, viz Obr. 17. To naznačuje, že tvrdost zinkem pigmentovaného epoxidového nátěru se po dobu 28 dní zvyšovala. Tento fakt potvrzuje výsledky, které byly zjištěné z měření relativní povrchové tvrdosti tlumením kyvadla. U modelových nátěrových hmot s obsahem MgO a CaCO<sub>3</sub> byly v průběhu času naměřeny téměř totožné délky vtisku, toto ukazuje, že použitá plniva neměly vlil na výslednou tvrdost nátěrového filmu. Naopak u nátěrových filmů o vyšších koncentracích pigmentů byla zjištěna nepatrně vyšší odolnost vůči vtisku, což bylo způsobeno vyšším obsahem zinkového prášku v nátěrovém film.





## 5.2.3. Diskuse výsledků stanovení čísla lesku nátěrového filmu

Stanovení čísla lesku bylo stanoveno 2., 7., 14, 21. a 28. den od aplikace nátěrové hmoty na skleněný podklad. Číslo lesku bylo stanoveno pomocí leskoměru o geometriích 20°, 60° a 85°. Z výsledků prezentovaných v tabulkách 20 a 21, je zřejmé, že se hodnota čísla lesku u nátěrových filmů postupem času snižovala. Také je z naměřených hodnot zřejmě, že s rostoucí koncentrací zinkových prášků klesá číslo lesku.

## 5.2.4. Diskuse k výsledkům MEK testu

Stanovení odolnosti nátěrového filmu vůči methylethylketonu bylo stanoveno 2., 7., 14, 21. a 28. den od aplikace nátěrové hmoty na skleněný podklad. Z výsledků v tabulkách 12, 13, 14 a 15, je zřejmé, že postupem času se odolnosti vůči methylethylketonu zvyšovala v důsledku postupného zesíťovaní pojiva. Také je zřejmé že nátěrové filmy s vyšším obsahem pigmentu odolávají lépe vůči methylethylketonu, v důsledku nižšího obsahu organického pojiva, který jsou obecně náchylné vůči organickým rozpouštědlům.

# Závěr z diskuse ke stanovení fyzikálně-mechanických vlastností nátěru na skleněných panelech

- Relativní povrchová tvrdost nátěrového filmu se postupem času zvyšovala v důsledku postupného síťování epoxidové pryskyřice
- Koncentrace pigmentu nemá významný vliv na konečnou tvrdost nátěrového filmu
- Výběr plniva MgO nebo CaCO3 nemá vliv na konečnou tvrdost nátěrového filmu
- Druh zinkového pigmentu neovlivňuje zasychání epoxidové pryskyřice
- U nátěrových hmot postupem času docházelo ke snižování čísla lesku
- Nátěrové filmy s vyšším obsahem pigmentu odolávají lépe vůči methylethylketonu
- Postupem času se odolnosti nátěrového filmu vůči methylethylketonu zvyšovala

# 5.3. Diskuse ke stanovení fyzikálně-mechanických vlastností nátěru na ocelových panelech

Mechanické zkoušky byly prováděny na ocelových panelech DC01 válcovaných za studena o rozměrech 215x45mm a o tloušť ce 0,81mm. Modelové nátěrové filmy byly aplikovány a poté 60 dní byly ponechány v klimatizované místnosti, aby došlo k úplnému vytvrzení nátěrového filmu. Byla provedena zkouška odolnosti vůči hloubení, zkouška odolnosti vůči úderu, zkouška odolnosti vůči ohybu, zkouška přilnavosti.

## 5.3.1. Diskuse hodnocení odolnosti nátěrového filmu vůči hloubení

Stanovení hodnoty odolnosti nátěrového filmu s obsahem MgO vůči hloubení jsou uvedeny v tabulce 20 a hodnoty odolnosti nátěrového filmu s obsahem CaCO<sub>3</sub> jsou uvedeny v tabulce 21. Odolnost vtlačení nátěrového filmu s obsahem MgO se pohybovala v rozmezí od 4,58 mm do 9,89 mm. Odolnost vtlačení nátěrového filmu s obsahem CaCO<sub>3</sub> se pohybovala v rozmezí od 8,25 mm do 10 mm.

## 5.3.2. Diskuse hodnocení přilnavosti nátěrového filmu mřížkovou metodou

Stanovení přilnavosti nátěru bylo měřeno za pomocí řezného nástroje se šesti noži od sebe vzdálených 1 mm. Získané hodnoty jsou uvedeny v tabulkách 22 a 23. Z těchto hodnot vyplývá, že nátěrové hmoty s obsahem CaCO<sub>3</sub> mají nepatrně nižší přilnavost k podkladu, hlavně při vyšších koncentracích. Nátěrové hmoty o koncentracích Q 50 % a 60 % byly vždy hodnoceny nejlepším stupněm, stupněm 0. Nátěrová hmota s nejnižší přilnavostí byla s obsahem Zn 4P16 a CaCO<sub>3</sub> o koncentraci Q = 90 %, se stupněm 3.



Obr. 18: Ukázka mřížkových zkoušek u nátěrových hmot o koncentraci Q = 50 %. Zleva: Zn10 a MgO; Zn15 a MgO; Zn10 a CaCO<sub>3</sub>; Zn 15 a CaCO<sub>3</sub>.

## 5.3.3. Diskuse ke hodnocení odolnosti nátěrového filmu vůči ohybu

Stanovení odolnosti nátěrového filmu vůči ohybu bylo měřeno na válcovém trnu o velikosti 4 mm. Veškeré připravené modelové nátěrové hmoty vykazovaly odolnost vůči ohybu přes válcový trn menší než 4 mm.

![](_page_71_Picture_6.jpeg)

Obr. 19: Ukázka výsledku zkoušky odolnosti nátěrového filmu vůči ohybu, použitý válcový trn 4 mm, Nátěrová hmota zleva: Zn10 a CaCO<sub>3</sub> Q = 90 %, Zn15 a CaCO<sub>3</sub> Q = 90 %.

## 5.3.4. Diskuse ke hodnocení odolností nátěrového filmu vůči úderu

Stanovení odolnosti nátěrového filmu s obsahem MgO vůči úderu jsou vyobrazena v tabulce 22 a hodnoty odolnosti nátěrového filmu s obsahem CaCO<sub>3</sub> jsou uvedeny v tabulce 23. Z těchto hodnot je zřejmé, že nátěry s obsahem recyklovaným zinkem vykazují vyšší odolnost vůči úderu, což je graficky znázorněno na obrázcích 20 a 21. Také je zřejmé, že nátěrové hmoty o koncentracích Q 50 % a 60 % byly hodnoceny nejvyšší odolností vůči úderu, v porovnání s jinými koncentracemi. Naopak nátěrové hmoty o koncentraci Q 40 % byly hodnoceny nejnižší odolnosti vůči úderu.


Obr. 20: Grafické zobrazení odolnosti vůči úderu nátěrových filmů Zn4P16, Zn 10 a Zn15 s obsahem MgO, o koncentracích Q = 40, 50, 60, 70, 80, 90 %.



Obr. 21: Grafické zobrazení odolnosti vůči úderu nátěrových filmů Zn4P16, Zn 10 a Zn15 s obsahem CaCO<sub>3</sub>, o koncentracích Q = 40, 50, 60, 70, 80, 90 %.

# 5.3.5. Diskuse hodnocení přilnavosti nátěrového filmu odtrhovou zkouškou

Stanovení přilnavosti nátěrového filmu s obsahem MgO jsou uvedeny v tabulce 22 a přilnavosti nátěrového filmu s obsahem CaCO<sub>3</sub> jsou uvedeny v tabulce 23. Výsledky potvrzují trend, že nátěrové hmoty o koncentracích Q = 40 % a Q = 50 % jsou koncentrace pro dosažení nejlepších mechanických vlastností nátěrových filmů. Naopak přilnavost nátěrových hmot o koncentracích Q = 40 %, Q = 80 % a Q = 90 % potvrzují trend, že pro dosažení mechanických vlastností tyto koncentrace nejsou vhodné. Toto tvrzení dokazuje nejnižší naměřená odtrhová pevnost 0,9 MPa u nátěrové hmoty obsahu MgO a Zn 4P16 a koncentraci Q = 40 %, u nátěrových hmot o obsahu Zn 15 a MgO o koncentracích Q = 80 % a Q = 90 % a u nátěrové hmoty o obsahu Zn 4P16 a CaCO<sub>3</sub> o koncentracích Q = 90 %.

# Závěr z diskuse ke stanovení fyzikálně-mechanických vlastností nátěru na ocelových panelech

- Nátěrové hmoty s obsahem CaCO<sub>3</sub> byl neparně lepší v odolnosti vůči hloubení
- Veškeré připravené nátěry vykazovaly vyšší odolnost vůči ohybu přes válcový trn než 4 mm
- Nátěry o koncentraci Q 40 % mají nejnižší odolnost vůči úderu
- Nátěry o koncentracích Q 50 % a Q 60 % mají nejlepší mechanické vlastnosti z testovaných koncentrací
- Nátěry o koncentracích Q 40 %, Q 80 % a Q 90 % vykazují pokles mechanické odolnosti

# 5.4. Diskuse výsledků elektrochemické techniky lineární polarizace

Testované organické povlaky byly vystaveny prostředí 1M roztoku NaCl po dobu 1 hodiny. Připravené vzorky na ocelových panelech byly následně proměřeny pomocí elektrochemické techniky lineární polarizace, kdy byly změřeny jejich polarizační křivky v okolí korozního potenciálu. Na základě těchto výsledků byly stanoveny polarizační odpory a vypočteny korozní rychlosti modelových nátěrových filmů.

Výsledky elektrochemické techniky lineární polarizace nátěrových hmot s obsahem MgO jsou uvedeny v tabulce 24 a nátěrových hmot s obsahem CaCO<sub>3</sub> jsou uvedeny v tabulce 25.

Nátěrové filmy s obsahem MgO dosahovaly korozních rychlostí k rozmezí  $1,02 \times 10^{-7}$  –  $1,43 \times 10^{-7}$  mm/rok, až na výjimky nátěrové filmy s obsahem Zn 10 o koncentraci Q = 90 % (7,09 \times 10^{-7} mm/rok) a nátěrové filmy o obsahu Zn 15 o koncentraci Q = 70 % (7,98 \times 10^{-7}) a o koncentraci Q = 80 % (9,90 \times 10^{-7} mm/rok). Nejnižší korozní rychlost z nátěrových hmot s obsahem MgO vykazoval nátěrový film s Zn 15 o koncentraci Q = 60 % (1,02 \times 10^{-7} mm/rok), naopak nevyšší korozní rychlostí vykazoval nátěrový film s obsahem Zn 15 o koncentraci Q = 80 % (9,90 \times 10^{-7} mm/rok).

Nátěrové filmy s obsahem CaCO<sub>3</sub> dosahovaly korozních rychlostí k rozmezí 7,24x10<sup>-7</sup> – 9,90x10<sup>-7</sup> mm/rok, až na výjimky nátěrový filmů o koncentracích Q = 90 %, které vykazovaly nižší korozní rychlostí než nátěrové filmy o jiných koncentracích. Nejnižší korozní rychlost z nátěrových hmot s obsahem CaCO<sub>3</sub> vykazovaly nátěrové filmy o koncentraci Q = 90 % s obsahem Zn 4P16 (1,36x10<sup>-6</sup> mm/rok) a Zn 15 (1,36x10<sup>-6</sup> mm/rok), naopak nevyšší korozní

rychlostí vykazoval nátěrový film s obsahem Zn 15 o koncentraci  $Q = 40 \% (9,90 \times 10^{-7} \text{ mm/rok}).$ 

- Nátěrové filmy s obsahem MgO dosahovaly korozních rychlostí k rozmezí 1,02x10<sup>-7</sup>
   1,43x10<sup>-7</sup> mm/rok.
- Nejnižší korozní rychlost z nátěrových hmot s obsahem MgO vykazoval nátěrový film s Zn 15 o koncentraci Q = 60 % (1,02x10<sup>-7</sup> mm/rok).
- Nevyšší korozní rychlostí vykazoval nátěrový film s Zn 15 o koncentraci Q = 80 % (9,90x10<sup>-7</sup> mm/rok).
- Nátěrové filmy s obsahem CaCO<sub>3</sub> dosahovaly korozních rychlostí k rozmezí 7,24x10<sup>-7</sup>
   9,90x10<sup>-7</sup> mm/rok.
- Nejnižší korozní rychlost z nátěrových hmot s obsahem CaCO<sub>3</sub> vykazovaly nátěrové filmy o koncentraci Q = 90 % s obsahem Zn 4P16 (1,36x10<sup>-6</sup> mm/rok) a Zn 15 (1,36x10<sup>-6</sup> mm/rok).
- Nevyšší korozní rychlostí vykazoval nátěrový film s obsahem Zn 15 o koncentraci  $Q = 40 \% (9,90 \times 10^{-7} \text{ mm/rok}).$

# 5.4.1. Diskuse stanovení odolnosti v neutrální solné mlze

U modelových nátěrových filmech s DFT  $125 \pm 10 \mu m$ , nanesených na Q panelech S–46 o rozměrech 152x102 a tloušť ce 0,81mm byly stanovovány jejich antikorozní vlastnosti zrychleným korozním testem v prostředí neutrálního solného elektrolytu. Korozní změny byly vyhodnocovány vždy po 168 hodinách. U nátěrových filmů s vytvořeným zkušebním řezem byly hodnoceny vzniklé puchýře v řezu a v ploše, koroze v řezu a prokorodování podkladu. U nátěrových filmů bez zkušebního řezu byly hodnoceny vzniklé puchýře v ploše a prokorodování podkladu.

## Expozice po 504. hodinách

Stanovení odolnosti po 504hodinové expozici v neutrální solné mlze nátěrového filmu s obsahem MgO se zkušebním řezem jsou uvedeny v tabulce 26. a nátěrového filmu s obsahem MgO bez zkušebního řezu jsou uvedeny v tabulce 27. Stanovení odolnosti po 504hodinové expozici v neutrální solné mlze nátěrového filmu s obsahem CaCO<sub>3</sub> se zkušebním řezem jsou uvedeny v tabulce 28. a nátěrového filmu s obsahem CaCO<sub>3</sub> bez zkušebního řezu jsou uvedeny v tabulce 29.

#### Bez zkušebního řezu

U nátěrových hmot obsahujících MgO, bez zkušebního řezu, se všemi typy zinkových prachů, nedošlo k žádnému poškození filmu, nebyly zde nalezeny žádné známky prokorodování, ani výskyt puchýřů v ploše.

Naopak u nátěrových hmot obsahujících CaCO<sub>3</sub> bez zkušebního řezu, došlo při koncentracích Q = 80 a 90 % k výraznému vzniku puchýřů v ploše (2D) a "bílé rzi", u nižších koncentracích nedošlo k žádnému poškození filmu. U nátěrového filmu s obsahem Zn 4P16 došlo při koncentraci Q = 90 % k téměř úplně ztrátě přilnavosti k podkladu, u recyklovaných zinků nebyla ztráta přilnavosti tak výrazná, viz Obr 22.



Obr. 22: Ukázka nátěrových filmů s obsahem CaCO<sub>3</sub> o koncentracích Q = 90 %, s obsahem zleva: Zn4P16, Zn10 a Zn15 po 504hodinové expozici neutrální solné mlze.

#### Se zkušebním řezem

U nátěrových filmů s obsahem MgO, které byly opatřeny zkušebním řezem, nedocházelo ke vzniku puchýřů v ploše povlaku, puchýře vznikaly pouze v okolí řezu, což bylo způsobeno průnikem vody a vzniku hydroxidů a hydrátů reakcí s MgO. V řezu vznikala "bílá rez", čímž se částečně řez uzavřel a nedošlo tak k výrazné korozi řezu. Tento jev byl nejvýraznější při koncentracích Q = 90 %. U nátěrových filmů s obsahem CaCO<sub>3</sub> nebyl tento jev tak výrazný, ochrana vůči korozi v řezu byla nižší, čímž vzniklo více červené rzi. U nátěrových hmot s obsahem CaCO<sub>3</sub> vznikly puchýře v ploše pouze u vyšších koncentracích, což je způsobeno větším obsah pigmentu, což zapříčiňuje větší vznik korozních zplodin. Nejvýraznější poškození nátěrového filmu bylo zaznamenáno při Q = 80 a 90 % (2D). Stejně jako u nátěrových filmů

bez řezu u Zn 4P16, při koncentracích Q = 80 a 90 %, došlo téměř k úplné ztrátě přilnavosti k podkladu, přičemž u recyklovaných zinků nedošlo k tak výraznému znehodnocení filmu.

## Expozice po 1008. hodinách

Stanovení odolnosti po 1008hodinové expozici v neutrální solné mlze nátěrového filmu s obsahem MgO se zkušebním řezem jsou uvedeny v tabulce 30. a nátěrového filmu s obsahem MgO bez zkušebního řezu jsou uvedeny v tabulce 31. Stanovení odolnosti po 1008hodinové expozici v neutrální solné mlze nátěrového filmu s obsahem CaCO<sub>3</sub> se zkušebním řezem jsou uvedeny v tabulce 32. a nátěrového filmu s obsahem CaCO<sub>3</sub> bez zkušebního řezu jsou uvedeny v tabulce 33.



Obr. 23: Ukázka nátěrových filmů s obsahem MgO o koncentracích Q = 90 %, s obsahem zleva: Zn4P16, Zn10 a Zn15 po 1008hodinové expozici neutrální solné mlze.

# Bez zkušebního řezu

U nátěrových hmot obsahujících MgO, bez zkušebního řezu, se všemi typy zinkových prachů, nedošlo k poškození filmu vlivem neutrální mlhy NaCl. Nebyly zde nalezeny žádné známky prokorodování, ani výskyt puchýřů v ploše viz Obr. 23. Lepší antikorozní vlastnosti plniva MgO se dají vysvětlit vznikem pasivní vrstvy na hořčíku a synergickým efektem mezi Zn a Mg.

U nátěrových hmot s obsahem CaCO<sub>3</sub> o koncentracích Q = 80 a 90 % došlo k výraznému vzniku puchýřů v ploše 2D. U nátěrových hmot o těchto koncentrací s obsahem CaCO<sub>3</sub> a Zn 4P16 došlo k úplné ztrátě ochrany podkladu. U nátěrových hmot s obsahem recyklovaných zinků nedošlo k takovému porušení podkladu, což koreluje i s tvrzením z hodnocení po

504hodinové expozici, že u nátěrových hmot s obsahem recyklovaných zinkových prášků dochází k nižšímu vzniku puchýřů.

### Se zkušebním řezem

U nátěrových hmot s obsahem MgO lze pozorovat, že u vyšších koncentracích Q = 80 a 90 % dochází k vyššímu vzniku puchýřů v řezu. U nátěrových hmot s obsahem MgO a Zn 15 o koncentracích Q = 40, 50 a 60 %, byla hodnocena nejlepší odolnost nátěrového filmu vůči vzniku puchýřů a také došlo k zacelení řežu vznikem bílé koroze, zatímco u této nátěrové hmoty o koncentraci Q = 90 % (2D) došlo ke vzniku nejvíce puchýřů.

U nátěrových hmot s obsahem CaCO<sub>3</sub> a Zn 4P16 došlo k výraznějšímu vzniku puchýřů v ploše než u nátěrových hmot s obsahem recyklovaných zinků. Puchýře v ploše u této nátěrové hmoty vznikaly již od koncentrace Q = 60 % (2F), zatím co u nátěrové hmoty s obsahem CaCO<sub>3</sub> a Zn 10 došlo ke vzniku puchýřů až od koncentrace Q = 70 % (8M) a u nátěrové hmoty s obsahem Zn 15 také od koncentrace Q = 70 % (2D). Tento fakt tvrdí, že recyklované zinkové prášky jsou odolnější vůči pronikání vlhkosti, a tedy vzniku puchýřů.

- U NH s obsahem MgO bez zkušebního řezu nedošlo k žádné změně filmu
- U NH s obsahem CaCO<sub>3</sub> bez zkušebního řezu o vyšších koncentracích dochází ke vzniku výrazné bíle koroze a vzniku puchýřů, než u NH s obsahem MgO
- HN s obsahem MgO vykazuje lepší aktivní bariérovou ochranu řezu
- HN s obsahem recyklovaných zinků jsou odolnější vůči vzniku puchýřů v ploše

# 5.5. Diskuse výsledků ponorové zkoušky odolnosti prokorodování dle Macha a Schiffmana

V 1. cyklu bez použití kyseliny octové nedošlo k prokorodování u většiny nátěrových filmů. K 50 % ztrátě přilnavosti došlo pouze u nátěrového filmu s obsahem CaCO<sub>3</sub> a Zn 15 při koncentraci Q = 90 %.

V 2. cyklu došlo za použití kyseliny octové došlo ke ztrátě přilnavosti u většiny nátěrových hmot o vyšších koncentracích pevných částic. Nejlepší výsledky vykazovaly nátěrové hmoty o nižších koncentracích, jelikož obsahují více pojiva, a tím pádem nátěrový film vykazuje lepší přilnavostí k podkladu.

 Čím byla nižší koncentrace pevných částic v nátěrovém filmu, tím vykazoval lepší přilnavostí

# 5.6. Diskuse k určení stupně korozní agresivity prostředí

Podle normy ISO 12944-2 byla stanovena stupeň korozní agresivity prostředí. Tento stupeň byl určen pro organické povlaky, které jsou vystaveny atmosféře neutrální solné mlze. Pro takové povlaky, které nevykazovaly žádné známky korozních projevů, jako jsou puchýře v řezu, puchýře v ploše a prokorodování, byl určen stupeň agresivity. Poté bylo stanoveno prostředí, ve kterém se tyto povlaky nacházejí, a jejich předpokládanou životnost v daném prostředí.

U nátěrového filmu s obsahem MgO a Zn 4P16 se zkušebním řezem o koncentraci Q = 70 % se neobjevily žádné korozní projevy po 480hodinové expozici neutrální solné mlze. Podle dané normy lze tuto nátěrovou hmotu doporučit do prostředí o stupni agresivity C3, kde životnost filmu je hodnocena jako vysoká. Nátěrovému filmu s obsahem MgO a Zn10 se zkušebním řezem o koncentraci Q = 70 % se neobjevily žádné korozní projevy po 480hodinové expozici neutrální solné mlze. Podle dané normy lze tuto nátěrovou hmotu doporučit do prostředí o stupni agresivity C4, kde životnost filmu byla hodnocena jako nízká, a pro korozní prostředí o stupni agresivity C3, kde životnost filmu byla hodnocena jako střední.

U nátěrového filmu s obsahem MgO a  $CaCO_3$  se zkušebním řezem o koncentraci Q = 40 % se neobjevily žádné korozní projevy po 120hodinové expozici neutrální solné mlze. Podle dané normy lze tuto nátěrovou hmotu doporučit do prostředí o stupni agresivity C3, kde životnost filmu byla hodnocena jako nízká.

# 6. Závěr

V této práci byly studovány nátěrové hmoty na bázi epoxidové pryskyřice s vysokým obsahem recyklovaných zinkových prášků, které byly porovnávány se standardně používaným zinkovým práškem. Jako plniva do nátěrové hmoty byly použity plniva MgO anebo CaCO<sub>3</sub>. U plniv byly stanoveny olejová čísla, hustota a KOKP u zinkových prášků bylo stanoveno i složení a morfologie.

Modelové nátěrové hmoty byly aplikovány na ocelové a skleněné panely a poté byly hodnoceny jejich fyzikálně–mechanické vlastnosti a antikorozní účinnost. Antikorozní odolnost byla stanovena pomocí zkoušky v neutrální solné mlze a elektrochemickou technikou lineární polarizace.

Ze získaných hodnot byly stanoveny optimální koncentrace pevných částic v nátěrových hmotách pro dosažení nejlepších mechanických a antikorozních vlastností. Těmito vlastnosti disponují nátěrové hmoty o koncentracích Q = 50 a 60 %. Nátěrové hmoty s použitým plnivem MgO vykazují vyšší antikorozní odolnost než při použití plniva CaCO<sub>3</sub>.

# 7. Bibliografie

- ROBERGE, Pierre R. Handbook of corrosion engineering. 2. New York: McGraw-Hill, 2000. ISBN 00-707-6516-2.
- [2] ERIKSSON, Hans a Annikki HIRNOVÁ. *Příručka žárového zinkování*. Ostrava: Asociace českých aslovenských zinkoven, 2011.
- [3] VERMA, Chandrabhan, Eno EBENSO a M.A. QURAISHI. Molecular structural aspects of organic corrosion inhibitors: Influence of –CN and –NO2 substituents on designing of potential corrosion inhibitors for aqueous media. *Journal of Molecular Liquids*. 2020, **316**. ISSN 01677322. Dostupné z: doi:10.1016/j.molliq.2020.113874
- [4] BANERJEE, Priyabrata, Rohan HASDA, Manilal MURMU a Harish HIRANI.
  MgO as corrosion inhibitor. *Inorganic Anticorrosive Materials*. Elsevier, 2022, 183-210. ISBN 9780323904100. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-323-90410-0.00011-8
- [5] VALDEZ, B., M. SCHORR, R. ZLATEV, M. CARRILLO, M. STOYTCHEVA,
  L. ALVAREZ, A. ELIEZER a N. ROSAS. Corrosion Control in Industry. *Environmental and Industrial Corrosion - Practical and Theoretical Aspects*. InTech, 2012. ISBN 978-953-51-0877-1. Dostupné z: doi:10.5772/51987
- [6] KALENDA, Petr, David VESELÝ a Petr ANTOŠ. Koroze a protikorozní ochrana kovových materiálů. První. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2003. ISBN 80-7194-600-1.
- [7] KALENDOVÁ, Andrea. Technologie nátěrových hmot II.: povrchové úpravy a způsoby předúpravy materiálů. První. Pardubice: Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Ústav polymerních materiálů, 2003a. ISBN 80-719-4555-2.
- [8] KALENDOVÁ, Andrea. *Metody testování vlastností organických povlaků*. 1. Díl.
  Pardubice: Univerzita Pardubice, 2001.
- [9] DAVIS, J.R. Corrosion Understanding the Basics. First. Chagrin Fall: ASM International, 2000. ISBN 978-0-87170-641-6.

- [10] SINGH, DDN a Shyamjeet YADAV. Role of tannic acid based rust converter on formation of passive film on zinc rich coating exposed in simulated concrete pore solution. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2008, **202**(8), 1526-1542 [cit. 2023-06-01]. ISSN 02578972. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2007.07.013
- BRETT, Christopher a Ana BRETT. ELECTROCHEMISTRY Principles, Methods, and Applications. Great Britain: Oxford University Press Inc., 1994. ISBN 0 19 855389 7.
- [12] TROJAN, Miroslav, Petr KALENDA a Zdeněk ŠOLC. Technologie anorganických pigmentů. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1991. ISBN 80-851-1339-2.
- [13] BANDŽUCH, Jan a Igor FERENČÍK. Mezinárodní konference o nátěrových hmotách: NÁTĚROVÉ HMOTY V ČESKÉ REPUBLICE NA PRAHU TŘETÍHO TISÍCILETÍ. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2013, . ISBN 80-7194-856-x.
- [14] JAGTAP, R.N., Rakesh NAMBIAR, S. HASSAN a V.C. MALSHE. Predictive power for life and residual life of the zinc rich primer coatings with electrical measurement. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2007, 58(4), 253-258 [cit. 2023-03-21]. ISSN 03009440. Dostupné z: doi:10.1016/j.porgcoat.2006.08.015
- [15] JEON, HaeRi, JinHwan PARK a MinYoung SHON. Corrosion protection by epoxy coating containing multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* [online]. 2013, **19**(3), 849-853 [cit. 2023-04-17]. ISSN 1226086X. Dostupné z: doi:10.1016/j.jiec.2012.10.030
- [16] JARUŠEK, Jaroslav, Petr KALENDA a Jaromír ŠŇUPÁREK. Chemie filmotvorných látek. 1. vyd. Pardubice: Univerzita Pardubice, 1998. ISBN 80-7194-169-7.
- [17] KOLESKE, Joseph V., ed. Paint and Coating Testing Manual: fourteenth edition of the Gardner-Sward Handbook. 15. West Conshohocken: American Society for Testing and Materials, 2012. ASTM Manual Series. ISBN 0-8031-2060-5.
- [18] WAśKIEWICZ, Sylwia, Klaudia ZENKNER, Ewa LANGER, Marta LENARTOWICZ a Izabela GAJLEWICZ. Organic coatings based on new Schiff

base epoxy resins. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2013, **76**(7-8), 1040-1045 [cit. 2023-04-17]. ISSN 03009440. Dostupné z: doi:10.1016/j.porgcoat.2013.02.017

- [19] ŠŇUPÁREK, Jaromír. Makromolekulární chemie: úvod do chemie a technologie polymerů. Vydání čtvrté, upravené a doplněné. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2022. ISBN 978-80-7560-404-0.
- [20] KALENDOVÁ, Andrea a Petr KALENDA. Technologie nátěrových hmot I.: pojiva, rozpouštědla a aditiva pro výrobu nátěrových hmot. Vyd. 1. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2004. ISBN 80-7194-691-5.
- [21] KALENDOVÁ, Andrea. *Technologie nátěrových hmot I.: pigmenty a plniva pro nátěrové hmoty*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2003c. ISBN 80-719-4576-5.
- [22] MUSTATA, Fanica, Nita TUDORACHI a Dan ROSU. Thermal behavior of some organic/inorganic composites based on epoxy resin and calcium carbonate obtained from conch shell of Rapana thomasiana. *Composites Part B: Engineering*. 2012, 43(2), 702-710. ISSN 13598368. Dostupné z: doi:10.1016/j.compositesb.2011.11.047
- [23] ATIKPO, E., V.S. AIGBODION a D.V. VON KALLON. CaCO3-derived from eggshell waste for improving the corrosion resistance of zinc composite coating on mild steel for biodiesel storage tank. *Chemical Data Collections*. 2022, **37**. ISSN 24058300. Dostupné z: doi:10.1016/j.cdc.2021.100794
- [24] RAJ, Roma a Y MOROZOV. Inhibitor loaded calcium carbonate microparticles for corrosion protection of epoxy-coated carbon steel. *Electrochimica Acta*. 2003. Dostupné z: doi:10.1016/j.electacta.2019.07.059
- [25] DASTGHEIB, Ali, Arman ZAREBIDAKI a Mohammadreza ATTAR. Enhanced barrier properties of epoxy coating containing CaCO3 microparticles modified with cerium nitrate. *Progress in Organic Coatings*. 2020, 144. ISSN 03009440. Dostupné z: doi:10.1016/j.porgcoat.2020.105660
- [26] Zinc Statistics and Information. In: USGS [online]. National Minerals Information Center, 2007 [cit. 2023-03-23]. Dostupné z: https://www.usgs.gov/centers/nationalminerals-information-center/zinc-statistics-and-information

- [27] KREIBICH, Viktor, ed. Povrcháři. 6. Povrcháři, 2017. ISSN 1802-9833.
- [28] XING, Peng, Baozhong MA, Chengyan WANG, Ling WANG a Yongqiang CHEN. A simple and effective process for recycling zinc-rich paint residue. *Waste Management*. 2018, **76**, 234-241. ISSN 0956053X. Dostupné z: doi:10.1016/j.wasman.2018.03.018
- [29] LI, Ziyou, Huichao BI, Claus WEINELL, Giulia RAVENNI, Lidia BENEDINI a Kim DAM-JOHANSEN. Investigation of zinc epoxy coatings modified with pyrolyzed and gasified biochar nanoparticles for corrosion protection. *Progress in Organic Coatings*. 2023, **178**. ISSN 03009440. Dostupné z: doi:10.1016/j.porgcoat.2023.107477
- [30] KALENDOVÁ, Andrea a Petr BENDA. Influencing the Anticorrosion Efficiency of Zincpigmented Coatings by Means of Lamellar Pigments. *Transfer inovácií*. 2009, 2009(15).
- [31] KALENDOVÁ, Andrea, David VESELÝ, Miroslav KOHL a Jaroslav STEJSKAL. Anticorrosion efficiency of zinc-filled epoxy coatings containing conducting polymers and pigments. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2015, 78, 1-20 [cit. 2023-03-22]. ISSN 03009440. Dostupné z: doi:10.1016/j.porgcoat.2014.10.009
- [32] ARMELIN, Elaine, Mireia MARTÍ, Francisco LIESA, José IRIBARREN a Carlos ALEMÁN. Partial replacement of metallic zinc dust in heavy duty protective coatings by conducting polymer. *Progress in Organic Coatings*. 2010, 69(1), 26-30. ISSN 03009440. Dostupné z: doi:10.1016/j.porgcoat.2010.04.023
- [33] LV, Xiao, Xuliang JIN, Zongxuan ZHANG et al. Comparative Study of Carbonaceous and Polymer Conductive Additives on Anticorrosion Performance of Epoxy Zinc-Rich Primer. *Coatings*. 2022, **12**(10). ISSN 2079-6412. Dostupné z: doi:10.3390/coatings12101473
- [34] JIA, Yuke, Tianzuo ZHANG, Yijie ZHAI et al. Exploring the potential health and ecological damage of lead–zinc production activities in China: A life cycle assessment

perspective. *Journal of Cleaner Production*. 2022, **381**. ISSN 09596526. Dostupné z: doi:10.1016/j.jclepro.2022.135218

- [35] VAN GENDEREN, Eric, Maggie WILDNAUER, Nick SANTERO a Nadir SIDI. A global life cycle assessment for primary zinc production. *The International Journal of Life Cycle Assessment*. 2016, **21**(11), 1580-1593. ISSN 0948-3349. Dostupné z: doi:10.1007/s11367-016-1131-8
- KAYA, Muammer, Shokrullah HUSSAINI a Sait KURSUNOGLU. Critical [36] zinc their recycling technologies. review on secondary resources and Hydrometallurgy. 2020, 195. ISSN 0304386X. Dostupné z: doi:10.1016/j.hydromet.2020.105362
- [37] MARCHEBOIS, H, S TOUZAIN, S JOIRET, J BERNARD a C SAVALL. Zincrich powder coatings corrosion in sea water: influence of conductive pigments. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2002, 45(4), 415-421 [cit. 2023-03-23]. ISSN 03009440. Dostupné z: doi:10.1016/S0300-9440(02)00145-5
- [38] KALENDOVÁ, Andréa. Effects of particle sizes and shapes of zinc metal on the properties of anticorrosive coatings. *Progress in Organic Coatings*. 2003b, 46(4), 324-332. ISSN 03009440. Dostupné z: doi:10.1016/S0300-9440(03)00022-5
- [39] GIÚDICE, C., J. BENÍTEZ a A. PEREYRA. Influence of extender type of performance of modified lamellar zinc primers. *Journal of Coatings Technology and Research*. 2004, 1(4), 291-304. ISSN 1547-0091. Dostupné z: doi:10.1007/s11998-004-0031-1
- [40] WIJESINGHE, Sudesh a Tan ZIXI. Benchmarking of Zinc Coatings for Corrosion Protection: A Detailed Characterization of Corrosion and Electrochemical Properties of Zinc Coatings. *Corrosion Science and Technology*. 2017, 16(1), 38-47. ISSN 1598-6462. Dostupné z: doi:10.14773/cst.2017.16.1.38
- [41] KALENDOVÁ, Andrea, ed. Antikorozní pigmenty a nátěrové hmoty: sborník příspěvků odborné konference konané pod záštitou Fakulty chemicko-technologické Univerzity Pardubice, Oddělení nátěrových hmot a organických povlaků Ústavu

polymerů materiálů : Pardubice, 23.10.2002. Vyd. 1. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2002. ISBN 80-7194-502-1.

- [42] ŠULCOVÁ, Petra a Žaneta DOHNALOVÁ. Anorganické pigmenty, vlastnosti a metody hodnocení. Vydání první. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2015. ISBN 978-80-7395-947-0.
- [43] IWATA, Hiroaki, Yoshihiro HAYASHI, Aki HASEGAWA, Kei TERAYAMA a Yasushi OKUNO. Classification of scanning electron microscope images of pharmaceutical excipients using deep convolutional neural networks with transfer learning. *International Journal of Pharmaceutics: X.* 2022, 4. ISSN 25901567. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijpx.2022.100135
- [44] NASRAZADANI, Seifollah a Shokrollah HASSANI. Modern analytical techniques in failure analysis of aerospace, chemical, and oil and gas industries. *Handbook of Materials Failure Analysis with Case Studies from the Oil and Gas Industry*. Elsevier, 2016, 39-54. ISBN 9780081001172. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-100117-2.00010-8
- [45] ČSN EN ISO 2808. Nátěrové hmoty Stanovení tloušťky nátěru. Páté. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, 2020.
- [46] Nátěrové hmoty Mřížková zkouška. Páté. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, 2021.
- [47] ASTM D714 02. Standard Test Method for Evaluating Degree of Blistering of Paints. The seventh. West Conshohocken: ASTM International, 2009.

# 8. Přílohy

# Fotografické záznamy

MgO bez řezu, 504hodinová expozice v atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu



Zn 4P16, Q = 40 %



Zn 4P16, Q = 70 %



Zn 4P16, Q = 50 %



Zn 4P16, Q = 60 %



Zn 4P16, Q = 80 %



Zn 4P16, Q = 90 %





Zn 10, Q = 40 %

Zn 10, Q = 50 %



Zn 10, Q = 60 %





Zn 10, Q = 80 %



Zn 10, Q = 90 %



Zn 15, Q = 40 %



Zn 15, Q = 50 %



Zn 15, Q = 60 %



Zn 15, Q = 70 %



Zn 15, Q = 80 %



Zn 15, Q = 90 %

MgO s řezem, 504hodinová expozice v atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu



Zn 4P16, Q = 40 %



Zn 4P16, Q = 50 %



Zn 4P16, Q = 60 %



Zn 4P16, Q = 70 %



Zn 4P16, Q = 80 %



Zn 4P16, Q = 90 %



Zn 10, Q = 40 %



Zn 10, Q = 50 %



Zn 10, Q = 60 %



Zn 10, Q = 70 %





Zn 10, Q = 90 %



Zn 15, Q = 40 %



Zn 15, Q = 50 %



Zn 15, Q = 60 %



Zn 15, Q = 70 %



Zn 15, Q = 80 %



Zn 15, Q = 90 %

CaCO3 bez řezu, 504hodinová expozice v atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu



Zn 4P16, Q = 40 %



Zn 4P16, Q = 50 %



Zn 4P16, Q = 60 %





Zn 4P16, Q = 80 %



Zn 4P16, Q = 90 %



Zn 10, Q = 40 %



Zn 10, Q = 50 %



Zn 10, Q = 60 %



Zn 10, Q = 70 %





Zn 10, Q = 90 %



Zn 15, Q = 40 %



Zn 15, Q = 50 %



Zn 15, Q = 60 %



Zn 15, Q = 70 %



Zn 15, Q = 80 %



Zn 15, Q = 90 %

CaCO3 s řezem, 504hodinová expozice v atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu



Zn 4P16, Q = 40 %



Zn 4P16, Q = 50 %



Zn 4P16, Q = 60 %



Zn 4P16, Q = 70 %



Zn 4P16, Q = 80 %



Zn 4P16, Q = 90 %



Zn 10, Q = 40 %



Zn 10, Q = 50 %



Zn 10, Q = 60 %



Zn 10, Q = 70 %





Zn 10, Q = 90 %



Zn 15, Q = 40 %



Zn 15, Q = 50 %



Zn 15, Q = 60 %



Zn 15, Q = 70 %



Zn 15, Q = 80 %



Zn 15, Q = 90 %

MgO bez řezu, 1008hodinová expozice v atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu



Zn 4P16, Q = 40 %



Zn 4P16, Q = 50 %



Zn 4P16, Q = 60 %



Zn 4P16, Q = 70 %



Zn 4P16, Q = 80 %



Zn 4P16, Q = 90 %







Zn 10, Q = 50 %



Zn 10, Q = 60 %



Zn 10, Q = 70 %





Zn 10, Q = 90 %



Zn 15, Q = 40 %



Zn 15, Q = 50 %



Zn 15, Q = 60 %



Zn 15, Q = 70 %







Zn 15, Q = 90 %

MgO s řezem, 1008hodinová expozice v atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu



Zn 4P16, Q = 40 %



Zn 4P16, Q = 50 %



Zn 4P16, Q = 60 %



Zn 4P16, Q = 70 %



Zn 4P16, Q = 80 %



Zn 4P16, Q = 90 %



Zn 10, Q = 40 %



Zn 10, Q = 50 %



Zn 10, Q = 60 %



Zn 10, Q = 70 %





Zn 10, Q = 90 %



Zn 15, Q = 40 %



Zn 15, Q = 50 %



Zn 15, Q = 60 %



Zn 15, Q = 70 %



Zn 15, Q = 80 %



Zn 15, Q = 90 %

CaCO3 bez řezu, 1008hodinová expozice v atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu



Zn 4P16, Q = 40 %



Zn 4P16, Q = 50 %



Zn 4P16, Q = 60 %



Zn 4P16, Q = 70 %



Zn 4P16, Q = 80 %



Zn 4P16, Q = 90 %



Zn 10, Q = 40 %



Zn 10, Q = 50 %



Zn 10, Q = 60 %





Zn 10, Q = 70 %

Zn 10, Q = 80 %



Zn 10, Q = 90 %



Zn 15, Q = 40 %



Zn 15, Q = 50 %



Zn 15, Q = 60 %



Zn 15, Q = 70 %

Zn 15, Q = 80 %



Zn 15, Q = 90 %

CaCO3 s řezem, 1008hodinová expozice v atmosféře s obsahem neutrálního solného elektrolytu



Zn 4P16, Q = 40 %



Zn 4P16, Q = 50 %



Zn 4P16, Q = 60 %



Zn 4P16, Q = 70 %



Zn 4P16, Q = 80 %



Zn 4P16, Q = 90 %



Zn 10, Q = 40 %



Zn 10, Q = 50 %



Zn 10, Q = 60 %



Zn 10, Q = 70 %





Zn 10, Q = 90 %



Zn 15, Q = 40 %



Zn 15, Q = 50 %



Zn 15, Q = 60 %



Zn 15, Q = 70 %



Zn 15, Q = 80 %



Zn 15, Q = 90 %

# Údaje pro knihovnickou databázi

Název práce:	Antikorozní účinnost ochranných organických povlaků s vysokým obsahem kovového zinku
Autor Práce:	Jan Táborský
Obor:	Povrchová ochrana stavebních a konstrukčních materiálů
Rok obhajoby:	2023
Vedoucí práce:	prof. Ing. Andréa Kalendová, Ph.D.
Anotace:	Tato bakalářská práce se zabývá studiem antikorozních vlastností organických povlaků s obsahem dvou druhů recyklovaných zinků. Hlavním cílem této práce je porovnat tyto dva druhy recyklovaných zinků s průmyslově standardně používaným zinkem. K dosažení tohoto cíle byly připraveny modelové nátěrové hmoty na bázi epoxidové pryskyřici s obsahem testovaných zinkových pigmentů, jako plnivo byl využit oxid hořečnatý a vápenec. U všech použitých pigmentů a plniv byla stanovena hustota a olejové číslo, z nichž byla následně vypočtena kritická objemová koncentrace. Modelové nátěrové hmoty byly připraveny o různých koncentracích, konkrétně při Q = 40, 50, 60, 70, 80 a 90 %. Tyto nátěrové hmoty byly následně aplikovány na zkušební skleněné a ocelové panely. Poté bylo provedeno řada testů a zkoušek, které určili antikorozní, chemické a mechanické vlastnosti připravených organických povlaků. Výsledky těchto testů poskytly informace o účinnosti antikorozní ochrany jednotlivými druhy recyklovaných zinků ve srovnání s průmyslově používaným standardním zinkem. Zároveň byly zkoumány mechanické vlastnosti nátěrů, což je důležitým ukazatelem pro posouzení jejich odolnosti v průmyslovém prostředí. Také byla posuzována účinnost jednotlivých typů plniv.
Klíčová slova:	Recyklovaný zinek, epoxidová pryskyřice, korozní odolnost