

# UNIVERZITA PARDUBICE

Fakulta chemicko-technologická

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Oddělení nátěrových hmot a organických povlaků

Testování ochranných vlastností nátěrových hmot s obsahem, zinku, vodivých polymerů  
a vybraných kovových pigmentů

**Josef Zeithaml**

Bakalářská práce

2024

# UNIVERZITA PARDUBICE

Faculty of Chemical Technology

Institute of Chemistry and Technology of Macromolecular Materials

Department of Paints and Organic Coatings

Testing the protective properties of coatings containing zinc, conductive  
polymers and selected metal pigments

**Josef Zeithaml**

Bachelor thesis

2024

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2023/2024

# ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Josef Zeithaml**  
Osobní číslo: **C21060**  
Studijní program: **B0531A130013 Povrchová ochrana stavebních a konstrukčních materiálů**  
Téma práce: **Testování ochranných vlastností nátěrových hmot s obsahem zinku, vodivých polymerů a vybraných kovových pigmentů**  
Zadávací katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

## Zásady pro vypracování

1. Zpracujte literární rešerši na dané téma. Připravte PANI v dostatečném množství pro laboratorní experimenty, cca 50g.
2. Charakterizujte pigmenty (zinek, hořčík, hliník a PANI) z hlediska fyzikálně-chemických vlastností a parametrů používaných v oboru nátěrových hmot (hustota, spotřeba oleje, hodnota KOKP, popř. další).
3. Připravte sérii modelových nátěrových filmů s obsahem kovového zinku mikročásticového charakteru a vybraných kovových pigmentů i vodivého polymeru při různých hodnotách OKP pigmentů při konstantním poměru pevných částic v daném systému.
4. Zhodnoťte vliv jednotlivých pigmentů na fyzikální vlastnosti připravených nátěrových filmů.
5. Pro získání výsledků vlivu pigmentů na korozní odolnost nátěrů proveďte testy ke zjištění antikorozi účinnosti nátěru v různých typech korozních prostředích.
6. Určete vliv testovaných pigmentů na mechanickou a korozní odolnost sférickým zinkem pigmentovaných filmů. Stanovte hodnoty povrchové tvrdosti připravených nátěrových filmů aplikovaných na skleněné panely.
7. Získané výsledky diskutujte podle obsahu studovaného pigmentu v nátěrovém filmu, podle typu korozního prostředí a podle vlivu na mechanické vlastnosti nátěrů. Stanovte optimální podíl pigmentu pro zajištění vysoké antikorozi účinnosti.
8. 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: **Ing. Miroslav Kohl, Ph.D.**  
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Konzultant bakalářské práce: **Ing. Karolína Bošíková**  
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Datum zadání bakalářské práce: **22. prosince 2023**  
Termín odevzdání bakalářské práce: **1. července 2024**

L.S.

---

**prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.**  
děkan

---

**doc. Ing. David Veselý, Ph.D.**  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne: 22. února 2024

Prohlášení:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Všechny literární zdroje a informace, které jsem v práci použil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Jsem si vědom toho, že na tuto práci se vztahují práva a povinnosti dle 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. Univerzita Pardubice má podle § 60 odst. 1 autorského zákona právo uzavřít licenční smlouvu o užití této práce jako školního díla. Pokud dojde k využití této práce mnou nebo bude udělena licence k jejímu využití jinému subjektu, Univerzita Pardubice má právo požadovat ode mne přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to až do výše skutečných nákladů.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019, Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude tato 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. Oceňuji také finanční podporu z projektu LM2023037 od Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR.



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



Poděkování:

Rád bych vyjádřil své upřímné poděkování Ing. Miroslavu Kohlovi, Ph.D., za jeho odborné vedení, cenné rady a trpělivost, kterou mi věnoval během zpracování této bakalářské práce. Jeho podpora a odborné znalosti byly velmi cenné a pomohly mi překonat mnohé výzvy, které se během práce objevily.

Také bych rád poděkoval Ing. Karolíně Boštíkové za její podporu, cenné rady a odborné připomínky, které výrazně přispěly k úspěšnému dokončení této práce.

Ještě jednou děkuji všem za jejich cennou pomoc a podporu, bez které by tato práce nemohla vzniknout.

## ANOTACE

V rámci této bakalářské práce byla studována problematika vlivu vybraných pigmentů (polyanilinová sůl, hliník, hořčík), na mechanické vlastnosti a antikorozi účinnost zinkem pigmentovaných nátěrových systémů na bázi rozpouštědlového typu epoxysterové pryskyřice. Zinkem pigmentované nátěrové hmoty jsou považovány za jeden z neúčinnějších způsobů protikorozi ochrany. Vzhledem k ekonomickým a ekologickým důvodům, je však žádoucí vyvinout nátěrové systémy, které by snížily obsah zinku a přitom poskytovaly srovnatelnou, ne-li lepší ochranu proti korozi. Byly naformulovány, připraveny a otestovány inovativní nátěrové hmoty se sníženým obsahem zinku, s obsahem vodivým polymerem a dalších vhodných kovových pigmentů (hořčík a hliník) pro posílení ochranného mechanismu působení. U všech pigmentů byla stanovena jejich hustota a olejové číslo, z nichž byla následně vypočtena kritická objemová koncentrace, také bylo sledováno pH a měrná elektrická vodivost roztoků pigmentů v závislosti na čase. Organické povlaky byly aplikovány na skleněné a ocelové panely. Následně u nich byly testovány jejich fyzikálně–mechanické vlastnosti, jako je odolnost organického povlaků vůči ohybu, úderu, vrypu, hloubení a byla také stanovena přilnavost organického povlaku mřížkovou metodou. Ocelové panely, opatřeny organickými povlaky, byly podrobeny zrychleným korozi zkušenkám, při nichž byla sledována jejich antikorozi účinnost. Lze konstatovat, že práce zaměřená na výrobu a testování nátěrových hmot s definovaným složením pro protikorozi ochranu se sníženým obsahem zinku přinesla řadu pozitivních výsledků a přínosů. Nové formulace nátěrů, obsahující kombinaci zinku, hliníku, hořčíku a vodivého polymeru polyanilinové soli, byly úspěšně vyvinuty a aplikovány. Výsledky naznačují, že nové formulace nátěrů mají potenciál poskytnout srovnatelnou, ne-li lepší ochranu než tradiční nátěry s vyšším obsahem zinku.

## KLÍČOVÁ SLOVA

Zinek, hliník, polyanilin, hořčík, inhibitor koroze, epoxysterová pryskyřice, organický povlak

## **ABSTRACT**

In this bachelor thesis the influence of selected pigments (polyaniline salt, aluminium, magnesium) on the mechanical properties and corrosion protection effectiveness of zinc pigmented coating systems based on solvent type epoxy ester resin was studied. Zinc pigmented coatings are considered to be one of the most effective methods of corrosion protection. However, for economic and environmental reasons, it is desirable to develop coating systems that reduce the zinc content while providing comparable, if not better, corrosion protection. Innovative zinc-reduced coatings containing conductive polymers and other suitable metal pigments (magnesium and aluminium) have been formulated, prepared and tested to enhance the protective mechanism of action. The density and oil number of all pigments were determined, from which the critical bulk concentration was subsequently calculated; the pH and specific electrical conductivity of the pigment solutions were also monitored as a function of time. Organic coatings were applied to glass and steel panels. Subsequently, their physico-mechanical properties such as the resistance of the organic coatings to bending, impact, indentation, pitting were tested and the adhesion of the organic coating was also determined by the grid method. The steel panels, coated with organic coatings, were subjected to accelerated corrosion tests to observe their anticorrosion performance. It can be concluded that the work aimed at producing and testing coatings with defined formulations for corrosion protection with reduced zinc content has produced a number of positive results and benefits. New coating formulations containing a combination of zinc, aluminium, magnesium and a conductive polymer polyaniline salt have been successfully developed and applied. The results indicate that the new coating formulations have the potential to provide comparable, if not better, protection than traditional coatings with higher zinc content.

## **KEYWORDS**

Zinc, Aluminium, Polyaniline, Magnesium, Corrosion Inhibitor, Epoxy Ester Resin, Organic Coating



**SEZNAM OBRÁZKŮ**

Obrázek 1: Hodnocení koroze v ploše panelu.....	44
Obrázek 2: Hodnocení puchýřů v ploše. ....	45
Obrázek 3: Mikrofotografie práškového zinku pořízené skenovacím elektronovým mikroskopem.....	45
Obrázek 4: Mikrofotografie polyanilin fosfátu pořízené skenovacím elektronovým mikroskopem.....	46
Obrázek 5: Mikrofotografie práškového hořčíku pořízené skenovacím elektronovým mikroskopem.....	46
Obrázek 6: Mikrofotografie práškového hliníku pořízené skenovacím elektronovým mikroskopem.....	47

**SEZNAM ROVNIC**

Rovnice 1: Výpočet spotřeby lněného oleje.....	35
Rovnice 2: Výpočet KOKP .....	35
Rovnice 3: Stanovení hmotnostního korozního úbytku .....	36
Rovnice 4: Stanovení obsahu sušiny .....	37
Rovnice 5: Výpočet relativní povrchové tvrdosti nátěru .....	39
Rovnice 6: Výpočet odolnosti vůči odtrhu.....	43

**SEZNAM TABULEK**

Tabulka 1: Formulace epoxyesterových nátěrových hmot .....	38
Tabulka 2: Typy lesků a vzhledu povrchu .....	40
Tabulka 3: Hodnocení MEK testu.....	40
Tabulka 4: Klasifikace stupňů přilnavosti.....	42
Tabulka 5: Hodnocení lomů .....	43
Tabulka 6: Základní charakterizace práškového zinku .....	45
Tabulka 7: Základní charakterizace polyanilin fosfátu .....	46
Tabulka 8: Základní charakterizace práškového hořčíku.....	46
Tabulka 9: Základní charakterizace práškového hliníku.....	47
Tabulka 10: Základní charakterizace použité epoxyesterové pryskyřice.....	47
Tabulka 11: Stanovení pH a měrné elektrické vodivosti z vodných výluhů pigmentů při 22 °C .....	47
Tabulka 12: Hodnoty stanovení relativní povrchové tvrdosti studovaných organických povlaků, DFT = 50 ± 5 μm .....	48
Tabulka 13: Hodnoty průměrných délek vrypů studovaných organických povlaků, DFT = 50 ± 5 μm.....	49
Tabulka 14: Hodnoty chemické odolnosti studovaných nátěrových filmů, DFT = 50 ± 5 μm	50
Tabulka 15: Výsledky stanovení mechanické odolnosti studovaných organických povlaků, DFT = 50 ± 10 μm .....	51
Tabulka 16: Výsledky korozní odolnosti studovaných organických povlaků po expozici v atmosféře solného elektrolytu po 480 h a po 1440 h expozici i po odstranění nátěrových filmů, DFT = 100 ± 10 μm .....	52
Tabulka 17: Výsledky korozní odolnosti studovaných organických povlaků po expozici v atmosféře solného elektrolytu po 840 h a po 1440 h expozici i po odstranění nátěrových filmů, DFT = 100 ± 10 μm .....	53
Tabulka 18: Výsledky korozní odolnosti studovaných organických povlaků po expozici v atmosféře SO <sub>2</sub> po 840 h a 1440 h expozici a po odstranění nátěrových filmů, DFT = 100 ± 10 μm .....	54
Tabulka 19: Stanovení pH a měrné elektrické vodivosti z vodných výluhů nátěrových hmot	55
Tabulka 20: Stanovení hmotnostních korozních úbytků z výluhů volných filmů .....	55

## SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

Zkratka	Vysvětlení
B	kohezní lom nátěru
D	(density) husté pokrytí puchýřků
DFT	tloušťka suchého nátěru [ $\mu\text{m}$ ]
$\sigma$	odtrhová pevnost [MPa]
EP-ES	epoxyesterová pryskyřice
F	(few) nízká hustota puchýřků
$K_m$	hmotnostní korozní úbytek vztažený na jednotku plochy [ $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ ]
KOKP	kritická objemová koncentrace pigmentu
m	hmotnost [g]
M	(medium) střední hustota puchýřků
MD	(medium density) střední husté pokrytí puchýřků
PANI	Polyanilin
$\rho$	hustota [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]
S	plocha [ $\text{cm}^2$ ]
$\delta$	měrná elektrická vodivost [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]
St	stupeň hodnocení
$\tau$	relativní povrchová tvrdost [%]
V	objem [ml]
$X_H$	hmotnostní úbytek vztažený k redestilované vodě [%]

## Obsah

<b>1</b>	<b>Úvod</b> .....	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>Teoretická část</b> .....	<b>18</b>
<b>2.1</b>	<b>Koroze a protikorozi ochrana</b> .....	<b>18</b>
2.1.1	Způsoby ochrany ocelových výrobků a konstrukcí před vlivy korozního prostředí 18	
<b>2.2</b>	<b>Zinek</b> .....	<b>18</b>
2.2.1	Výroba kovového zinku .....	18
2.2.2	Zinek v nátěrovém systému.....	19
2.2.3	Mechanismus působení zinkových částic v nátěrových hmotách .....	20
2.2.4	Aplikace zinkového nátěru.....	21
2.2.5	Použití zinku v kombinaci s jinými typy pigmentů/plniv .....	21
<b>2.3</b>	<b>Vodivé polymery</b> .....	<b>22</b>
2.3.1	Polyanilin .....	23
2.3.2	Formy polyanilinu .....	24
2.3.3	Syntéza polyanilinové soli .....	24
2.3.4	Mechanismus ochrany proti korozi .....	25
2.3.5	Aplikace a využití PANI .....	26
<b>2.4</b>	<b>Hliník</b> .....	<b>27</b>
2.4.1	Výroba hliníku.....	27
2.4.2	Aplikace hliníku .....	28
2.4.3	Mechanismus ochrany hliníku .....	29
<b>2.5</b>	<b>Hořčík</b> .....	<b>30</b>
2.5.1	Výroba hořčíku.....	30
2.5.2	Mechanismus ochrany .....	30
2.5.3	Použití hořčíku .....	31
<b>3</b>	<b>Experimentální část</b> .....	<b>32</b>
<b>3.1</b>	<b>Cíl práce</b> .....	<b>32</b>
<b>3.2</b>	<b>Přehled a specifikace surovin</b> .....	<b>32</b>
3.2.1	Pigmenty.....	32
3.2.2	Pojivo .....	33
3.2.3	Další použité chemikálie .....	33
<b>3.3</b>	<b>Přístroje</b> .....	<b>34</b>

3.3.1	Přístroje potřebné k přípravě a charakterizaci částic daných pigmentů a plniv .	34
3.3.2	Přístroje nutné k přípravě a zhotovení nátěrových hmot a další pomůcky .....	34
3.3.3	Přístroje pro zjištění fyzikálních a mechanických vlastností nátěrů .....	34
3.3.4	Přístroje a zařízení pro stanovení korozní odolnosti nátěrů .....	34
<b>3.4</b>	<b>Specifikace vlastností pigmentů .....</b>	<b>34</b>
3.4.1	Stanovení hustoty pigmentů .....	34
3.4.2	Stanovení olejového čísla a výpočet kritické objemové koncentrace pigmentu (KOKP)	35
<b>3.5</b>	<b>Metody hodnocení pigmentů .....</b>	<b>35</b>
3.5.1	Stanovení pH pigmentů z vodných výluhů .....	35
3.5.2	Stanovení měrné elektrické vodivosti pigmentů z vodných výluhů .....	36
3.5.3	Stanovení korozních úbytků pigmentů ve vodných výluzích .....	36
<b>3.6</b>	<b>Stanovení sušiny v pojivu, obsah netěkavých složek .....</b>	<b>37</b>
<b>3.7</b>	<b>Příprava nátěrové hmoty .....</b>	<b>37</b>
3.7.1	Formulace modelových nátěrových hmot .....	37
3.7.2	Příprava nátěrových hmot .....	38
<b>3.8</b>	<b>Příprava zkušebních nátěrů na podklady .....</b>	<b>38</b>
3.8.1	Příprava zkušebních vzorků na ocelové a skleněné panely.....	38
<b>3.9</b>	<b>Hodnocení fyzikálně-chemických vlastností organického povlaku na skleněných panelech.....</b>	<b>39</b>
3.9.1	Stanovení relativní povrchové tvrdosti dle normy ČSN EN ISO 1522.....	39
3.9.2	Stanovení lesku nátěru dle normy ČSN 67 3063 .....	40
3.9.3	Buchholtzova vrypová zkouška dle normy ČSN EN ISO 2815.....	40
3.9.4	MEK test dle normy ASTM D 4752-10.....	40
3.9.5	Měření suché tloušťky nátěru podle normy ISO 2808.....	41
<b>3.10</b>	<b>Hodnocení fyzikálně-mechanických vlastností OP na ocelových panelech.....</b>	<b>41</b>
3.10.1	Stanovení odolnosti nátěru vůči padajícímu závaží dle normy ČSN EN ISO 6272 41	
3.10.2	Stanovení odolnosti nátěrového filmu vůči ohybu dle normy ČSN ISO 1519 ..	41
3.10.3	Stanovení odolnosti nátěrového filmu vůči hloubení dle normy ČSN EN ISO 1520	41
3.10.4	Stanovení přilnavosti nátěru mřížkovou metodou dle normy ČSN ISO 2409...	42
3.10.5	Stanovení odolnosti nátěru vůči odtrhu dle normy ČSN EN ISO 4624.....	42
<b>3.11</b>	<b>Zrychlené korozní zkoušky .....</b>	<b>43</b>
3.11.1	Stanovení odolnosti v atmosféře solného elektrolytu .....	43

3.11.2	Stanovení odolnosti vůči vlhkým atmosférám s obsahem SO <sub>2</sub> dle normy ČSN EN ISO 3231 .....	43
<b>3.12</b>	<b>Hodnocení korozních zkoušek.....</b>	<b>43</b>
3.12.1	Hodnocení koroze v okolí zkušebního řezu dle normy ASTM D 1654-92 .....	44
3.12.2	Hodnocení stupně koroze v ploše panelu dle normy ASTM D 610–85.....	44
3.12.3	Hodnocení tvorby puchýřů.....	44
<b>4</b>	<b>Výsledky a hodnocení.....</b>	<b>45</b>
<b>4.1</b>	<b>Charakterizace antikorozních pigmentů a použitého pojiva .....</b>	<b>45</b>
4.1.1	Zinkový kovový pigment .....	45
4.1.2	Práškový hořčík.....	46
4.1.3	Práškový hliník.....	47
<b>4.2</b>	<b>Stanovení obsahu netěkavých složek v pojivové složce .....</b>	<b>47</b>
<b>4.3</b>	<b>Hodnocení vlastností organických a anorganických pigmentů.....</b>	<b>47</b>
4.3.1	Stanovení pH a měrné elektrické vodivosti z vodných výluhů pigmentů.....	47
<b>4.4</b>	<b>Hodnocení fyzikálně-mechanických vlastností nátěrových filmů na skleněných panelech.....</b>	<b>48</b>
4.4.1	Stanovení relativní povrchové tvrdosti .....	48
4.4.2	Vyhodnocení Buchholtzovy vrypové zkoušky .....	49
4.4.3	Vyhodnocení MEK testu .....	50
<b>4.5</b>	<b>Hodnocení mechanických vlastností nátěrových filmů na ocelových panelech. 51</b>	
<b>4.6</b>	<b>Hodnocení zrychlených korozních zkoušek .....</b>	<b>52</b>
4.6.1	Hodnocení korozní odolnosti nátěrového filmu se zkušebním řezem v atmosféře mlhy solného elektrolytu .....	52
4.6.2	Hodnocení korozní odolnosti nátěrového filmu v atmosféře s obsahem NaCl..	53
4.6.3	Hodnocení korozní odolnosti nátěrového filmu se zkušebním řezem v atmosféře s obsahem SO <sub>2</sub> .....	54
4.6.4	Stanovení pH a měrné elektrické vodivosti z vodných výluhů volných nátěrových filmů	55
4.6.5	Stanovení hmotnostních korozních úbytků z výluhů volných filmů.....	55
<b>5</b>	<b>Diskuse k výsledkům.....</b>	<b>56</b>
<b>5.1</b>	<b>Diskuse ke stanovení fyzikálně – chemických vlastností pigmentů a vlastností pojiva .....</b>	<b>56</b>
<b>5.2</b>	<b>Diskuse k vlastnostem organických a anorganických antikorozních pigmentů</b>	<b>56</b>

5.2.1	Diskuse k vyhodnocení pH a měrné elektrické vodivosti z vodných výluhů pigmentů.....	56
<b>5.3</b>	<b>Diskuse k fyzikálně – mechanickým vlastnostem a chemické odolnosti nátěrových filmů stanovených na skleněných panelech .....</b>	<b>57</b>
5.3.1	Relativní povrchová tvrdost studovaných povlaků .....	57
5.3.2	Hodnocení lesku studovaných povlaků.....	57
5.3.3	Buchholtzova vrypová zkouška studovaných povlaků .....	58
5.3.4	MEK test studovaných povlaků .....	58
<b>5.4</b>	<b>Diskuse k výsledkům mechanických zkoušek organických povlaků na ocelových panelech.....</b>	<b>59</b>
5.4.1	Mechanická odolnost studovaných organických povlaků.....	59
<b>5.5</b>	<b>Diskuse k výsledkům zrychlených korozních zkoušek.....</b>	<b>60</b>
5.5.1	Diskuse k výsledkům korozní zkoušky v atmosféře solného elektrolytu .....	60
5.5.2	Diskuse k výsledkům korozní zkoušky v atmosféře SO <sub>2</sub> .....	62
5.5.3	Diskuse k vyhodnocení pH, měrné elektrické vodivosti a hmotnostních korozních úbytků z výluhů vodných filmů .....	62
5.5.4	Určení stupně korozní agresivity prostředí .....	63
<b>6</b>	<b>Přínos bakalářské práce .....</b>	<b>64</b>
<b>7</b>	<b>Závěr.....</b>	<b>65</b>
<b>8</b>	<b>Použitá literatura.....</b>	<b>67</b>
<b>9</b>	<b>Obrázková příloha .....</b>	<b>71</b>



## 1 Úvod

Ochrana kovů před korozi je jedním z velmi důležitých problémů dnešní doby. S rostoucí industrializací našeho života neustále narůstá počet kovových výrobků, které korodují, poškozují se a potřebují tedy ochránit. Koroze je přirozený jev, při kterém se nejen kovy vlivem působení prostředí oxidují, tedy přecházejí do energeticky příznivější formy. Je to samovolné, postupné rozrušení kovů či nekovových organických i anorganických materiálů vlivem chemické nebo elektrochemické reakce s okolním prostředím. Může probíhat v plynech, v kapalinách, ale i v zeminách či různých chemických látkách, které jsou s materiálem ve styku. Toto rozrušování se může projevovat rozdílně, od změny vzhledu až po úplné rozrušení a rozpad. Rychlost a průběh koroze kovů ovlivňuje řada faktorů, včetně iniciátorů koroze, kterými jsou vzdušný kyslík, anionty vzniklé z kyselin ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , apod.). Pro zamezení degradace kovů je nutná vhodná ochrana jeho povrchu. Jednou z možných metod je ochrana organickým povlakem, který zajišťuje chemickou a elektrochemickou reakci mezi pigmentem, inhibítorem koroze a kovem nebo korozním prostředím pronikající povlakem. Ocel je možné chránit před korozi legováním, změnou korozního prostředí, katodickou ochranou, organickým povlakem apod. Organickým povlakem se myslí tenká vrstva barvy nebo laku na povrch výrobku, vytvořená nanesením mokré barvy, práškového povlaku nebo laminované organické vrstvy. [1] [2][3]

## 2 Teoretická část

### 2.1 Koroze a protikorozi ochrana

#### 2.1.1 Způsoby ochrany ocelových výrobků a konstrukcí před vlivy korozního prostředí

V posledních desetiletích byly vyvinuty různé povrchové úpravy ke zvýšení odolnosti proti korozi. Tyto úpravy lze rozdělit do čtyř kategorií: povrchové nátěry, hydrofobní impregnace, úpravy blokující póry a multifunkční povrchové úpravy. Povrchové nátěry, jako epoxidová pryskyřice, polyethylenový kopolymer, polyuretan a polymerem modifikovaná malta, tvoří ochrannou vrstvu proti pronikání agresivních látek. Hydrofobní impregnace vytvářejí vodoodpudivý povrch pórů pronikáním do nich. Úpravy blokující póry vyplňují kapilární póry a zvyšují nepropustnost povrchu.[4]

### 2.2 Zinek

Zinkové částice se již mnoho let používají jako pigmenty do antikorozičních nátěrových hmot. První použití zinku v nátěrových hmotách sahá až do 40. let 19. století, kdy byly použity nátěrové hmoty obsahující zinek, z důvodu vysoké krycí schopnosti částic zinku a také pro zlepšení antikorozičních vlastností daného nátěru.[5] V průběhu let byly při formulaci antikorozičních nátěrů použity různé typy pigmentů s různými antikorozičními vlastnostmi, ve kterých nebyl zinkový pigment obsažen. Některé z těchto pigmentů, například chromanové a olovnaté pigmenty, se často používaly pro jejich vynikající antikoroziční účinnost. [1] S odstupem času se však prokázalo, že chromanové a olovnaté pigmenty jsou toxické a je třeba je nahradit jinými, méně toxickými pigmenty. [6] Zinek se v nátěrových hmotách používá ve formě sférických nebo laminárních částic. [5]

#### 2.2.1 Výroba kovového zinku

Metoda získávání jemného zinkového prášku mechanickým mletím je široce používána v různých zařízeních, včetně kulových, kladivových, setrvačných, vibračních a tryskových mlýnů. Vzduchové nárazové mlýny produkují prášky o velikosti částic v rozmezí 10-150  $\mu\text{m}$ . Charakteristickými znaky těchto zařízení jsou stabilita provozních parametrů a kontinuální recyklační procesy. [7]

Pro výrobu jemných prášků lze použít separace vzduchem. Výchozí prach se rozdělí na tři frakce: hrubý ( $> 20 \mu\text{m}$ ), který se vypouští z přepážek, jemný (20-10  $\mu\text{m}$ ), který se vzduchem dopravuje do cyklonu, a frakce menší než 10  $\mu\text{m}$ , která se zachycuje pomocí sáčkového filtru. Jemné prášky o velikosti pod 1  $\mu\text{m}$  lze vyrábět také mokřím mletím v rozprašovači za přítomnosti látek, které zabraňují samovznícení prášku, jako jsou nitrobenzen, kyselina

olejová nebo soli kyseliny stearové. Velikost částic lze dále snížit přidáním povrchově aktivních látek do disperze. [7]

Zinkový prach může vznikat jako vedlejší produkt při zpracování odpadu obsahujícího zinek. Na povrch taveniny obsahující zinek se vhnání inertní plyn. Zinkové páry kondenzují jako jemný prášek na povrchu rotujícího vodou chlazeného bubnu (rychlost otáčení 0,5-10 ot./min.) umístěného ve vzdálenosti 500-3 000 mm od povrchu taveniny. Průměrný průměr získaných částic je menší než 3  $\mu\text{m}$ . [7]

Vzhledem k nízkým bodům tání a varu zinku (419,5 °C a 907 °C) jsou pro výrobu práškového zinku nejvhodnější metody založené na odpařování a kondenzaci. [7]

Metody odpařování a kondenzace nebo fyzikální depozice par zahrnují tavení zinku, odpařování taveniny a kondenzaci par v inertní atmosféře. Při komerční výrobě probíhá odpařování v externím topném systému nebo v elektricky vyhřívané či indukční peci. [7]

Do plynové pece se přivádí vsázka obsahující různé velikosti zrn zinku, poté se taví při teplotě přibližně 547 °C. Roztavený zinek se přivádí žlabem do spalovací komory, kde se většina zinku ve spalovací komoře kolony při teplotě 1197-1297 °C vypařuje. Zinkové páry stoupají v protiproudu s kovovou taveninou proudící z horního zásobníku, předávají tavenině určité množství tepla a vstupují do kondenzátoru, kde páry kondenzují za vzniku pevných částic zinku. [8]

### 2.2.2 Zinek v nátěrovém systému

Korozní ochrana kovových konstrukcí pomocí nátěrových hmot je jednou z nejpoužívanějších metod, a to díky nízkým nákladům a snadné aplikaci. Ochrany kovových povrchů organickými povlaky je dosaženo použitím antikoročních pigmentů, jako je zinkový prach v nátěrových hmotách. Vývoj nových ochranných systémů na bázi organických nátěrů a jejich aplikace jsou ovlivněny řadou faktorů, z nichž nejvýznamnější jsou v současnosti ty, které se týkají nezávadnosti vůči životnímu prostředí a nízké energetické náročnosti.[9] Vývoj nových antikoročních pigmentů vykázal v posledním desetiletí rychlý nárůst.

To bylo do značné míry podpořeno zákazem používání pigmentů na bázi chromu a olova. Vzhledem k toxickým vlastnostem těchto prvků jsou z nátěrových hmot odstraněny antikoroční pigmenty, jako je červené olovo, oxid olovnatý a chroman zinečnatý. Vysoká antikoroční účinnost těchto pigmentů, zejména ve standardních nátěrech na bázi rozpouštědel, se stala omezujícím faktorem při vývoji nových pigmentů šetrných k životnímu prostředí. [5]

Základní nátěry s vysokým obsahem zinku jsou považovány za vhodnou alternativu ke škodlivým základním nátěrům na bázi chromu, které jsou komerčně dostupné pro zpomalení koroze kovových podkladů. V posledním desetiletí bylo dosaženo významného pokroku ve výzkumu výkonnosti technologie základních nátěrů bohatých na zinek, zejména díky vývoji nových typů materiálů. [10]

### 2.2.3 Mechanismus působení zinkových částic v nátěrových hmotách

Kovový zinkový prach ve styku s kovovým substrátem obsahujícím železo iniciuje elektrochemickou reakci, proto se kovový zinkový prach často přidává do nátěrů určených k ochraně kovu a působí jako "obětovaná anoda". [1] Pojivo obaluje částice zinku a tím zvyšuje odpor tak, že elektrická vodivost nátěru nemůže z hlediska elektrochemické ochrany fungovat. Elektrická vodivost nátěrového filmu je závislá na koncentraci částic zinku a použitého pojiva. Maximální elektrické vodivosti je dosaženo při koncentracích částic zinku v rozmezí 92-95 % a s obsahem 5-8 % pojiva. A však při tomto poměru se zhorší odolnost proti nárazu a promáčknutí.[11]

Rychlá oxidace zinkových plniv by však způsobila, že by elektrické spojení mezi kovovým substrátem a částicemi zinku časem zmizelo. Dominantní ochranná funkce pak odpovídá fyzické bariérové ochraně odvozené od tvorby zinkových korozních produktů, jako jsou  $ZnO$ ,  $Zn(OH)_2$ ,  $ZnCO_3$ , které mohou svou alkalitou a nízkou rozpustností napomáhat opravě defektů povlaků, a tak krátkodobě účinně zpomalit pronikání korozních médií. Proto je ochranná funkce povlaků bohatých na zinek obecně připisována kombinaci katodické ochrany v počátku, dále přechází k fyzické bariérové, za působení korozního prostředí.[12]

Jak je dobře známo, pro povlak schopný poskytovat katodovou ochranu je nutné nepřetržitě elektrické spojení, v povlaku je nezbytné mít obsah zinku 60 hm. % nebo více (hmotnost suchého filmu  $\geq 90$  % hm. %.) [12]

Proces koroze odpovídá poklesu Gibbsovy volné energie systému, tj. kov se vrací do své původní nízkoenergetické oxidové formy, což je přirozený jev se silnou tendencí ke korozi. Korozní potenciál zinku je zápornější než potenciál železa, což zpomaluje a snižuje korozi kovového substrátu. Elektrické spojení mezi kovovým podkladem a částicemi zinku se však časem ztrácí v důsledku rychlé oxidace zinku. [12]

Je důležité, aby navržený nový nátěrový systém byl sestaven z pigmentů, pojiv, plniv a přísad s charakteristickými vlastnostmi, které se od nátěru očekávají. Zinkový prášek se již mnoho let používá jako účinný antikorozi pigment ve vysoce korozním prostředí. Princip,

že částice zinku působí v nátěrovém systému, je založen na předpokladu, že vytvářejí takzvaný "síťový efekt" a elektrochemické procesy, které následují. Tento proces se nazývá "katodická ochrana", a když začne proces koroze, zinek začne působit jako anodová strana. [13] Ochranná funkce povlaků bohatých na zinek se proto často připisuje kombinaci katodické ochrany v rané provozní fázi a funkce konečné fyzikální bariérové ochrany. [12]

#### 2.2.4 Aplikace zinkového nátěru

Z různých typů ochranných nátěrů je nejrozšířenějším a nejúčinnějším antikorozním nátěrem základní nátěr bohatý na zinek (ZRP). Velmi nízký poměr pojiva vůči samotnému pigmentu přináší problémy s vyrobiteľností dané nátěrové hmoty. [5] Základní nátěry bohaté na zinek se obvykle aplikují jako základní nátěr a na něj se nanáší epoxidový nebo polyuretanový vrchní nátěr, který vytváří hladký, lesklý povrch pro trvanlivou a spolehlivou ochranu proti intenzivnímu působení korozních vlivů. Při nanášení vysoce pigmentovaných povlaků se setkáme s problémem, jímž je nerovnoměrně nanesený nátěr, kvůli reologickým vlastnostem. Současně je skladování nátěrové hmoty doprovázeno usazováním částic zinku na dně nádoby. Sedimentace je způsobena nejen parametry reologického systému, ale také vysokou měrnou hustotou kovového zinku (téměř  $7,14 \text{ g/cm}^3$ ). [11] V závislosti na chemickém složení použitého pojiva lze základní nátěry bohaté na zinek obecně rozdělit na dva základní typy: organické základní nátěry a anorganické základní nátěry. Běžně používanými pojivy pro organické ZRP jsou epoxidy, uretany, polyamidy, chlorované kaučuky, vinylové pryskyřice a nenasycené polymery. Pojiva pro anorganické ZRP jsou na bázi silikátů nebo alkylsilikátů, které vytvrzují samovolně nebo chemickými reakcemi. [8]

#### 2.2.5 Použití zinku v kombinaci s jinými typy pigmentů/plniv

Vzhledem k tomu, že vodivé vlastnosti částic zinku zajišťují zvýšenou katodickou ochranu v agresivním prostředí a dlouhodobou inhibici korozních procesů, přitahují nátěry bohaté na zinek pozornost v různých formách. Pro zlepšení elektrické vodivosti částic zinku v povlacích bohatých na zinek bylo navrženo přidání vodivých materiálů. Byly zkoumány a testovány vodivé polymery jako je polyanilin (PANI), polypyrrol a jejich deriváty v kombinaci s kovovým zinkem. Vodivé pigmenty zlepšují elektrickou vodivost organických povlaků s obsahem zinku a zabraňují nadměrnému galvanickému obětování a samovolné korozi částic zinku.[14]

Zinek modifikovaný feritem, tento pigment má strukturu jádro-slupka, ve které jsou zinkové vločky částečně oxidovány a jádro tvoří vločky vápenatého nebo hořečnatého feritu. Elektrochemický výkon těchto pigmentů je zanedbatelný kvůli přítomnosti oxidovaných částic

zinku (ZnO), nízké feritové vodivosti a nedostatečné hodnotě PVC pro zajištění vodivosti v celém pigmentovaném povlaku. Antikorozních vlastností je v tomto případě dosaženo díky zásaditosti ZnO, která mu umožňuje reagovat s karboxylovými skupinami pojiva a tím vytvářet kovová mýdla a posouvat pH do alkalických hodnot.

Antikorozní účinek pigmentu je kombinací dvou mechanismů: bariérového a aktivního, což je typické pro ferit a chemickou ochranu danou částečně oxidovaným zinkovým jádrem.

U uhlíkové nanotechnologie existuje několik forem uhlíkových nanoprášek včetně nanozinkových/nanojílových, nanotrubic a grafenu, a to jak samotných, tak v různě roubovaných formách, jako jsou např. kompozity polyanilin/grafen nebo kovalentně roubované polyisokyanátové řetězce na grafen. Všechny tyto materiály působí v systému ochranným mechanismem. Uhlíkové nanotrubičky jsou také zaváděny do zinkem pigmentovaných primerů v nemodifikované i modifikované formě. Nanotrubičky obsahující 80 %, 70 % a 60 % hmotnosti zinku v simulovaném prostředí pórů betonu poskytují nátěry bariérovou ochranu po celou dobu ponoření do simulovaného roztoku pórů betonu. Při obsahu 70 % hmotnostních Zn lze pozorovat krátkodobou katodickou ochranu a následně bariérovou ochranu, která je umocněna uhlíkovými nanotrubičkami uzavírajícími mikropóry a poškozování povlaku. Povlaky s 80 % zinku poskytují elektrochemickou ochranu. [15]

### 2.3 Vodivé polymery

Základním kritériem vodivého polymeru je přítomnost alternativních dvojných vazeb a jednoduchých vazeb v celém polymerním řetězci. Vodivé polymery vedou elektrinu prostřednictvím konjugovaných  $\pi$ -vazeb přítomných v jejich strukturních jednotkách. Takové organické makromolekulární sloučeniny mají kovovou vodivost nebo mohou být polovodiče na základě chemické struktury. Nobelova cena za chemii byla v roce 2000 udělena třem vědcům za syntézu a studium vodivých polymerů. Příklady takových polymerů jsou polyacetylen, polyanilin, polypyrrol, polythiofen a jeho deriváty. Vedou elektrinu prostřednictvím tvorby nosičů náboje, jako jsou solitony, polarony a bipolarony podél konjugovaných řetězce na chemickém/elektrochemickém dopingu, který je zodpovědný za snížení zakázaného pásu v těchto molekulách. Existují dva typy dopingu pro vodivé polymery, tj. n-typ a p-typ. V případě dopingu typu n se elektron přidá ke konjugovanému polymernímu řetězci a u dopování typu p se elektron z polymerního řetězce odstraní. Tento dopingový proces deformuje molekulární strukturu řetězce. Tvoří nový energetický pás, buď polaronový nebo

bipolaronový pás, mezi energetickými hladinami HOMO a LUMO, a to nakonec snižuje zakázané pásmo v dopovaných polymerech.[16]

Dopované vodivé polymery vytvářejí elektrické pole, které omezuje tok elektronů z kovu do vnějšího oxidačního činidla, a tím zabraňuje korozi. U vodivého a nevodivého polyanilinu bylo zjištěno, že nevodivý polyanilin dobře funguje jako korozivzdorný povlak. Když však byla zkoumána korozní odolnost nedopovaného polyanilinu odlitého na měkké oceli, nebyl výsledek nátěrového systému PANI dobrý, kvůli špatné přilnavosti. Budoucí využití vodivých polymerů jako korozivzdorných povlaků se jeví jako slibné, zejména jako přísady pro zlepšení vlastností stávajících povlakových systémů. Vodivé polyanilinové filmy dopované na ocel s epoxidovým vrchním nátěrem poskytly vynikající výsledky i na zvlněných površích. [17]

Vodivé polymery byly zkoumány jako nové materiály pro ochranu kovů proti korozi. Tyto polymery nejsou toxické a předpokládá se, že mohou nahradit škodlivé inhibitory koroze. Vodivé polymery se proto používají v kombinaci s bariérovými nátěry jako základní nátěry nebo jako součást bariérové vrstvy. Nejčastěji publikovaným vodivým polymerem pro antikorozi aplikace je polyanilin (PANI) díky své vysoké ekologické stabilitě, snadné přípravě a mírné ceně. [18]

### 2.3.1 Polyanilin

Polyanilin (PANI) patří do skupiny vodivých polymerů. Díky své vysoké elektrické vodivosti je vhodný pro mnoho aplikací v nátěrových systémech. Během polymerizace má PANI schopnost vytvářet tenké vodivé vrstvy, které velmi dobře přilnou k různým substrátům. [19]

Pro účinnou ochranu proti korozi musí být PANI rovnoměrně rozložen v těsné blízkosti chráněného kovu. Anodická pasivace vyžaduje elektrický kontakt s kovem, proto je použití PANI do základního nátěru pro tyto koncepce nejvhodnější. Polyanilin má však špatné adhezní vlastnosti a také dochází během redoxního procesu ke změnám hustoty a objemu. To může být následně vážným problémem delaminace vrstev obsahujících PANI. [18] Jako vodivý polymer se díky svým chemickým redoxním vlastnostem osvědčil při ochraně poškozených míst nátěrů v přímém kontaktu s prostředím citlivým na korozi. [21]

Dalším důležitým faktorem, který je třeba zvážit, je dispergovatelnost PANI. Dispergace PANI v malých částicích může rovněž zvýšit inhibici koroze. Na druhou stranu makroskopické částice PANI a jejich vysoké objemové podíly pravděpodobně zhorší

mechanické vlastnosti nátěrového filmu a zvýší jeho propustnost pro malé molekuly. Polyanilin byl začleněn i do nátěrových hmot ve formě organických disperzí. [18]

### 2.3.2 Formy polyanilinu

Polyanilin existuje v různých formách lišících se stupněm oxidace a protonizace. Nejdůležitější forma PANI, protonizovaná emeraldinová sůl, má smaragdově zelenou barvu a je vodivá, může se vyskytovat i v modrém zabarvení, tato forma je neutrální a nevodivá. Jeho vodivost se blíží vodivosti běžných polovodičů s jednotkami  $S \cdot cm^{-1}$ . Emeraldinové soli se získávají jako přímý produkt polymerace anilinu ve vhodném roztoku kyseliny. Nejčastěji se používají anorganické kyseliny, ale protonizace organickými kyselinami zlepšuje zpracovatelnost PANI. Jedná se o leukoemeraldinovou bázi (LB, plně redukováná forma), emeraldinovou bázi (EB, semioxidovaná forma) a pernigranilinovou bázi (PB, plně oxidovaná forma), mají omezenou stabilitu, zatímco emeraldin, přechodná oxidovaná forma PANI, má lepší tepelnou stabilitu než běžné polymery a lepší stabilitu v koncentrovaných kyselých a alkalických roztocích. K přechodu mezi solí a zásadou u emeraldinu dochází při pH 4-6 a je zcela reverzibilní. Protonizovaná i bazická forma emeraldinu může být redukována na leukoemeraldin. Přejchod probíhá v oblasti potenciálu 0-0,2 eV.

Tyto redoxní procesy jsou zodpovědné za antikorozi aktivitu. Je třeba zdůraznit, že vodivost vodivého polymeru není důležitějším faktorem než jeho elektrochemická účast na redoxních procesech. [18]

### 2.3.3 Syntéza polyanilinové soli

Syntéza PANI je založena na elektrochemické kopolymeraci anilinu a jeho derivátů. Zapojení aminobenzensulfonových monomerů do polymerního řetězce poskytl prodloužení elektroaktivity v neutrálních a alkalických roztocích až do pH 12. Elektrosyntetizovaný analog získaný z počátečního poměru monomerů MAA: anilin 10:1 vykazoval 40 % dopingu sulfoskupinami, zatímco konvenční PANI se stává elektroinaktivní při pH>5. Stupeň sulfonace není vysoký ve srovnání se stupněm sulfonace získaného po syntéze dýmavou kyselinou sírovou. Pokud byl například poměr monomerů kyselina metanilová (MAA): anilin 0,5:1, bylo v chemicky syntetizovaném kopolymeru získáno pouze 12–14 % začleněných jednotek MAA.[21]

Kromě elektrochemické polymerace je nejpoužívanější metodou syntézy elektroaktivních polymerů chemická oxidační polymerace. Potenciál oxidační polymerace je ovlivněn rozpustností monomeru ve vodných roztocích kyselin a jeho schopností tvořit soli



v kyselém prostředí. Oxidace anilinu je exotermická reakce. Uvolněné teplo lze použít ke sledování průběhu reakce. Účinné polymerace anilinu s oxidačními činidly je dosaženo pouze v kyselém prostředí, kde je anilin přítomen jako anilínový kationt. Dopingové složky používané při syntéze PANI lze vybírat ze široké škály různých koncentrací anorganických a organických kyselin, které určují vlastnosti PANI. V závislosti na použité kyselině se výsledný protonovaný PANI vyznačuje určitou rozpustností, elektrickou vodivostí a stabilitou.[19]

#### 2.3.4 Mechanismus ochrany proti korozi

Mechanismus ochrany proti korozi pomocí PANI snižuje katodické reakce buď pasivací povrchu kovu nebo přechodem z rozhraní kov-elektrolyt na rozhraní elektrolyt-polymer. V souladu s mechanismem anodické pasivace emeraldinová forma PANI oxiduje povrch kovu na stabilnější oxidační produkt. Současně dochází k redukci emeraldinu na leukoemeraldin. Leukoemeraldin je oxidován vzdušným kyslíkem, vrací se zpět na emeraldin a regeneruje se.

Experimentálně bylo prokázáno, že smaragdín se na vzduchu při kontaktu se železem redukuje na leukoemeraldin. Elektrochemický potenciál povrchu stoupá na kladné hodnoty přibližně 0,1-0,3 eV. Na povrchu se vytvoří oxid železitý, pouze jako několik nanometrů silná vrstva, která se pravděpodobně skládá z  $Fe_3O_4$ . To má za následek zpomalení rychlosti následných anodických reakcí. [18]

Experimentální důkaz podporující účast PANI v katodických procesech má schopnost redukovat vzdušný kyslík. Bylo prokázáno, že leukoemeraldin i smaragdín reagují s kyslíkem. Oba mechanismy protikorozi ochrany působí současně a předpokládá se, že PANI se účastní jak katodických, tak anodických procesů v různých oxidačních stavech. Proto je smaragdový typ považován za nejúčinnější při navrhování protikorozi ochrany. [18]

Schopnosti účastnit se současně různých redukčních a oxidačních procesů je zjevně dosaženo redoxní heterogenitou polymeru. Bylo zjištěno, že za normálních podmínek se smaragdový typ PANI skládá z lokálních míst s různými oxidačními stupni, jako jsou pernigranilin, smaragdín a leukoemeraldin. [18]

Koncept lokální heterogenity propůjčuje polymerním filmům dynamické strukturní vlastnosti změnou stupně oxidace lokálních míst při vystavení vnějším podnětům. V PANI tak vedle sebe existují různé stupně oxidace, které se mohou podílet na procesech anodické pasivace i katodické ochrany kovu. Tyto mechanismy jsou zvláště důležité pro nevodivé báze PANI. V protonizované vodivé formě se lokální heterogenita leukoemeraldinu a pernigranilinu

účinně přeměňuje na smaraldin jednoduchou výměnou elektronů mezi těmito heterogenitami prostřednictvím vodivé fáze PANI. [18]

### 2.3.5 Aplikace a využití PANI

Korozní odolnost oceli potažené polyanilinem byla testována postříkem 2% roztoku polyanilinu v N-methylpyrolidinu. Výsledky prokázaly, že ocel potažená polyanilinem získala ve 3% roztoku NaCl korozní potenciál téměř 100 mV a byla pozorována nízká korozní rychlost. Tato změna korozního potenciálu je způsobena tvorbou pasivní vrstvy. Bylo také prokázáno, že povlak PANI ztrácí vodu, když je ponechán mimo roztok, a po určité době kontaktu s roztokem se vrací do původního stavu, aniž by ztratil své elektrické a mechanické vlastnosti. Tento efekt může být způsoben přítomností vzduchu, který udržuje PANI ve smaragdovém oxidačním stavu.

Účinnost polyanilinových základních nátěrů na oceli byla rovněž testována pomocí zkoušek solnou mlhou, elektrochemické impedanční spektroskopie a skenování v 3% roztoku NaCl. Výsledky ukázaly, že polyanilinové základní nátěry mají vysokou odolnost proti korozi. [17]

Praktickou aplikací je nanesení tenkých povrchových vrstev PANI na vhodné substráty. Bylo navrženo několik technik pro výrobu dobře definovaných tenkých vrstev PANI. Často se používá elektropolymerizace anilinu, ale tato metoda je omezena především na vodivé povrchy a nemůže vytvářet vrstvy na izolačních površích. Další metodou je nalití roztoku PANI na povrch materiálu a odpaření rozpouštědla. Hlavní překážkou je, že PANI je ve většině praktických rozpouštědel nerozpustný.[22] V mnoha aplikacích nátěrů je vhodné formulovat kompozity složených z anorganických částic (pigmentů) vhodného chemického složení pokrytých funkční vrstvou vodivých polymerů. Pojiva pigmentovaná takovými částicemi tvoří kompozity s vynikajícími vlastnostmi. Anorganické částice, které se v současné době používají jako pigmenty v nátěrových hmotách, jsou po suspendování v reakčním roztoku používaném pro oxidaci anilinu potaženy tenkou vrstvou PANI o velikosti přibližně 100 nm. Tento pigment obsahující neizotropní částice ve formě vloček, lamel a jehliček zvyšuje odolnost organických nátěrů proti pronikání vody a korozivních plynů. Zlepšuje také mechanické vlastnosti nátěru, zabraňuje pronikání vody, kyslíku a korozivních iontů přímo do podkladu a chrání pojivo před degradací způsobenou UV zářením. Zesílení nátěru částicemi lamelového plniva vede ke zlepšení mechanických vlastností nátěru. [23]

Elektroforetické napařování/depozice (EPD) je univerzální technika pro vytváření různých povlaků a tenkých vrstev. Je zde možnost použití různých materiálů a směsí materiálů, jednoduchost zařízení, vynikající potenciál škálování a možnost aplikace na kompozitní struktury. Ve srovnání s jinými metodami nanášení povlaků lze technologii EPD snadno přizpůsobit většině materiálů různých rozměrů. Technologie EPD je zvláště důležitá při vytváření struktur a materiálů v nanorozměrech. Technologii EPD lze použít k výrobě vodivých materiálů, kde se zkoumají polymery za účelem vytvoření hustých a homogenních porézních vrstev. Bylo zjištěno, že EPD s vodivými polymery ve formě koloidní suspenze vytváří nanostrukturované polymerní (konjugované) filmy. Tyto polymerní filmy byly použity při výrobě zobrazovacích zařízení, organických světelných diod, umělých otisků prstů, zobrazovacích zařízení a fotovoltaických aplikací. [24]

## 2.4 Hliník

Hliníkový (Al) prášek se díky své nízké hmotnosti a vysoké pevnosti široce používá v pigmentech, metalurgii, chemickém průmyslu, výrobě a vojenských aplikacích. [25] Vločkovité hliníkové pigmenty jsou typem důležitých kovových pigmentů, které disponují vynikajícím kovovým. [26] Hliníkové pigmenty se používají hlavně proti oxidaci, odolnosti proti hydrataci, v kovových dekorativních nátěrech, barvách a do určité míry se používají také funkčně v antikoročních nátěrech. [10] Také má vysokou objemovou hustotu energie a je náchylný ke zdrojům vznícení při adiabatických teplotách hoření, což může vést k nebezpečí požáru a výbuchu při výrobě, zpracování, manipulaci, přepravě, skladování a používání. [27] Vločkové Al prášky však v atmosférických podmínkách snadno oxidují. Tato oxidace se může zvyšováním teploty zhoršovat a Al prášky produkují silné infračervené záření v prostředí s vysokou teplotou nad 500 °C. To omezuje použití vločkového Al prášku jako materiálu s nízkou infračervenou emisí při extrémních teplotách. Pro další použití v prostředí s vyššími teplotami bylo vyvinuto několik nových materiálů založených na jejich tepelné stabilitě jako materiálů s nízkou infračervenou emisí. [28]

### 2.4.1 Výroba hliníku

V poslední době byla věnována velká pozornost ekologickým a ekonomickým aspektům úspory materiálu a energie prostřednictvím recyklace. Zvláště důležitá je recyklace hliníkového šrotu, protože výroba hliníku vyžaduje hodně energie. Značné množství šrotu hliníkové fólie vzniká řezáním hliníkové fólie po válcování hliníku. Stíraný hliník má velkou možnost jako surovina pro přeměnu na hliníkový vločkový prášek mechanickým mletím pro svou malou tloušťku (6–120 μm) a vysokou čistotu (přes 99,4 %). Prášek z hliníkových vloček se široce

používá při detekci otisků prstů, provzdušněném lehkém betonu, složkách barev pro automobilové a průmyslové aplikace, přísadách do inkoustů a výbušninách, protože prášek z hliníkových vloček má stříbrnou barvu, vysoký jas a dobrou přilnavost. Hliníkové vločkové prášky o střední velikosti 20–45  $\mu\text{m}$  a specifickém povrchu 3–6  $\text{m}^2/\text{g}$  se používají hlavně v průmyslu, ačkoli požadavek na vlastnosti hliníkového prášku závisí na aplikaci. Pro výrobu prášku hliníkových vloček existují různé metody, jako je razicí frézování, kulové frézování za sucha, mokré kulové frézování, ořevé frézování a vibrační frézování. Při metodě lisovacího frézování se hliníkový prášek mele kladivem ve vzdušné atmosféře, pohybuje se a třídí se do různých velikostí, ale není široce používán kvůli nebezpečí výbuchu.

Metoda horizontálního kulového frézování se široce používá při výrobě prášku z hliníkových vloček, protože je vhodná pro hromadnou výrobu a poskytuje vyžadovanou velikost částic hliníkového produktu, ačkoli je vyžadována dlouhá doba frézování ve srovnání s ořevým frézováním a vibračním frézováním. Suché kulové mletí se provádí v horizontální nádobě obsahující kuličky, prášek a činidlo řídící proces, jako je kyselina stearová, pod atmosférou inertního plynu s několika % kyslíku, přičemž tato atmosféra může zabránit explozi. Prášek z hliníkových vloček pro provzdušněný lehký beton, detekci otisků prstů atd., se obvykle vyrábí suchým kulovým mletím atomizovaného hliníkového prášku. Mokré kulové mletí se používá hlavně v průmyslu výroby past pro barvy a inkousty, při kterém se mletí provádí v anorganickém rozpouštědle. [29]

#### 2.4.2 Aplikace hliníku

Současné metody používané pro depozici Al kovů na substráty jsou omezeny na specifické velikosti, tvary a morfologii substrátů, jako jsou skleněné substráty, keramické materiály a obecně rovné povrchy. Pro nanášení Al kovu na ploché substráty bylo použito několik metod, včetně tepelného nanášení, ultrazvukového ozařování, elektronového svazku a fyzikálního nanášení z par. Bylo informováno o depozici tenkých vrstev kovů a oxidů kovů různými procesy, jako je fyzikální depozice z par (PVD), chemická depozice z par, reakce v pevné fázi. Tyto procesy však vyžadují sofistikované nástroje a složité postupy a je například velmi obtížné nanášet Al povlak na polymerní kuličky, zejména se silnou mezifázovou pevností. Proto je objev a optimalizace procesů nanášení Al na polymerní obětované vrstvy, jako jsou EPS kuličky s vysokou mechanochemickou pevností vazby, velmi žádoucí pro různé technologické aplikace, jako jsou vodivá lepidla a polymery, zesílené kompozity, nátěry, odstraňování nečistot, dielektrické kondenzátory a polovodičové aplikace.[30]

Procesy tepelného nástřiku využívají zdroj tepla k zahřátí, roztavení, změkčení a nanesení materiálu na kovový povrch. Tepelné stříkání se v současnosti dělí do několika kategorií, včetně drátového plamenového stříkání, práškového plamenového stříkání, explozivního stříkání, nadzvukového plamenového stříkání, plazmového stříkání a obloukového stříkání. Konkrétně při obloukovém stříkání se taví kovový nebo slitinový drát a vytváří elektrodu, která následně zkratuje průsečík trysky a vytvoří oblouk. Roztavený kov nebo slitina se stlačeným vzduchem rozmělní na jemné částice a vysokou rychlostí se nastříká na předem připravený povrch, aby se vytvořil povlak. Vzhledem k neustálému zdokonalování a vývoji této technologie se oblast použití neustále rozšiřuje, přičemž stále důležitější roli hrají zejména antikorozní povlaky.

Při obloukovém stříkání je stříkaný kov přímo zahříván velmi horkým obloukem o teplotě přesahující 6 000 °C. Technologií obloukového stříkání lze dosáhnout vysoké pevnosti spoje bez zvýšení teploty povrchu a bez použití drahých podpůrných materiálů. Pevnost spoje při stříkání elektrickým obloukem je 2,5krát vyšší než při stříkání plamenem. Proces obloukového stříkání vytváří na rozhraní ocelových podkladů mikrodifuzní vazby, které mohou zlepšit pevnost spoje povlaku. Pro zajištění dokonalejší slinutého povlaku se po ukončení stříkání nátěr zahřeje na teplotu blízkou teplotě tání, aby se zlepšila, snížila propustnost inhibitorů koroze. [31]

### 2.4.3 Mechanismus ochrany hliníku

Hliníkové povlaky jsou anodovým materiálem oceli a poskytují vynikající ochranu proti korozi. I v případě drobných nedokonalostí povlaku působí hliníkový povlak jako obětní anoda a chrání ocelovou matici před korozi. Mořské prostředí má na ocelové konstrukce závažnější dopad kvůli korozivní povaze mořské vody. V současné době je nejběžnější metodou ochrany ocelových kovových materiálů před mořským prostředím nátěr. Tato metoda je vhodná, ale její ochranný účinek je poměrně slabý. Hliníkové nátěry jsou účinnými materiály odolnými proti korozi. Hliníkové povlaky se úspěšně používají již mnoho let, ale způsoby jejich selhání a ochranné účinky v různých oblastech mořského korozního prostředí se značně liší a mechanismy selhání nejsou zcela pochopeny. Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS) je účinným nástrojem pro zkoumání elektrochemických vlastností elektrodových rozhraní a odhalování korozních mechanismů. [31]

## 2.5 Hořčík

Slitiny hořčíku jsou široce používány v automobilovém a leteckém průmyslu kvůli jejich nízké hustotě, velmi vysoké specifické pevnosti a dobré tvarovatelnosti, jejich špatná korozní odolnost však omezuje jejich použití ve strojírenských oborech. Ve srovnání s chemickou konverzí, anodickou oxidací a depozicí par má použití organických povlaků ke snížení koroze výhody v podobě nízkých nákladů, jednoduchých zpracovatelských technik, dobré odolnosti proti korozi a přizpůsobení. [32]

Mg má specifické vlastnosti, jako je pevnost, vysoká specifická tuhost, dobrou tlumicí schopnost a dobrou biologickou odbouratelnost a jsou považovány za jedinečné výhody v oblasti lehkých konstrukčních materiálů a biologicky odbouratelných kovových materiálů. [33]

### 2.5.1 Výroba hořčíku

Tento kov lze získávat ze surovin přírodního charakteru, a to z uhličitanu (magnezit) a chloridu hořečnatého. Dále může být použit jako výchozí surovina dolomit. MgO se vyrábí např. z mořské vody vysrážením hydroxidu hořečnatého pomocí vápna nebo dolomitu. Dále se oddělený hydroxid kalcinuje. Kvalitativně můžeme MgO rozlišovat podle způsobu a teploty kalcinace. Teploty jsou značně rozsáhlé, pro měkce pálený oxid 600 – 1000 °C, slinutý pálený oxid 1700 – 2000 °C, tavený oxid se taví při 2800 – 3000 °C v elektrické obloukové peci. [34]

### 2.5.2 Mechanismus ochrany

Ochranný mechanismus lze vysvětlit následovně. Nátěr bohatý na Mg poskytuje bariérový efekt, mezitím se částice Mg postupně aktivují, jak voda proniká do primeru. Následně částice Mg poskytují katodickou ochranu svým anodickým rozpouštěním. Dále Mg korozní produkty vytvořené v povlaku přispívají k bariérovému efektu. Na druhé straně katodická ochrana rychle selhává v důsledku extrémní reaktivity Mg částic a rychlé akumulace korozních produktů. Kromě toho má korozní produkt,  $Mg(OH)_2$ , relativně volnou strukturu, díky čemuž je bariérová ochrana méně účinná, než u základního nátěru bohatého na Zn.[32]

Chemická povaha Mg je však aktivní a na jeho povrchu je obtížné spontánně vytvářet ochranné oxidy. Kromě toho potenciálový rozdíl mezi druhými fázemi, nečistotami a Mg maticí zhoršuje lokalizovanou korozi Mg slitiny. Tyto problémy omezují vývoj a široké použití Mg slitin. Povrchová úprava založená na různých technologiích povlakování se běžně používá pro zlepšení antikoročních vlastností hořčíkových slitin. U hořčíkových slitin v průmyslových

aplikacích, jakmile je povlak poškozen kolizí nebo korozí během provozu, velké množství vodíku produkovaného korozí hořčíku způsobí explozivní poškození povlaku.

Biologicky odbouratelná slitina hořčíku pro biomedicínské aplikace musí být degradována rovnoměrně přiměřenou rychlostí (odpovídající rychlosti opravy lidské tkáně) v komplexním provozním prostředí *in vivo*. Běžné povlaky však pouze pasivně zpomalují rychlost koroze substrátu tím, že izolují kontakt mezi kovovým substrátem a korozivním prostředím, je obtížné přizpůsobit se různým požadavkům slitin hořčíku.

V posledních letech postupně přitahuje pozornost technologie inhibitorů koroze. Inhibitory koroze mohou významně snížit rychlost koroze materiálů zavedením malých množství sloučenin do korozního prostředí hořčíkové slitiny odolnosti proti korozi tendence slitiny hořčíku, a konečně dosáhnout cíle zlepšení galvanická koroze. Povrchově aktivní látky se rychle adsorbují na povrchu hořčíku, aby izolovaly kontakt mezi substrátem a korozivním prostředím, nebo se selektivně adsorbují na druhých fázích.[33]

### 2.5.3 Použití hořčíku

V nátěrových hmotách je cílem spojit vlastnosti zinkových a hořčíkových pigmentů legováním. Hořčík poskytuje katodickou ochranu hliníkovým slitinám a zinek nabízí menší reaktivitu během výroby, skladování a aplikace pigmentů. Kromě toho mohou pigmenty zinku a hořčíku vést k objemným korozním produktům a poskytovat zhutňovací efekt. Je známo několik intermetalických fází hořčíku a zinku. Tyto intermetalické látky jsou zvláště zajímavé, protože jejich mikrostruktura je relativně homogenní a homogenní rozpuštění kovu v pigmentech je výhodné pro stabilní ochranný potenciál. Byl prokázán velmi dobrý antikorozní účinek u pigmentů vyrobených mletím, které obsahovaly méně než 84 % hmot. zinku.

Předpokládá se však, že použití zinkových pigmentů v nátěrech využívá dalšího důležitého účinku pro dlouhodobou ochranu. Protože hustota zinku je vyšší než hustota jeho korozních produktů, zinkové pigmenty produkují objemné korozní produkty, které zhušťují ochranný povlak a brání transportu iontů povlakem. Tento efekt může být pro hořčíkové pigmenty obtížný, protože hořčík je lehký kov a jeho korozní produkty mají vyšší hustotu než samotný kov. [35]

## 3 Experimentální část

### 3.1 Cíl práce

Zinkem pigmentované nátěrové hmoty jsou řazeny mezi neúčinnější způsoby protikorozi ochrany kovových konstrukcí. Cílem práce bylo naformulovat, připravit a otestovat nátěrovou hmotu se sníženým obsahem zinku při využití dalších typu kovových pigmentů (hliníku či hořčíku) a dále i vodivého polymeru (polyanilinové soli) v jedné formulaci ochranné nátěrové hmoty při vhodném poměru jejich koncentrací. Byly tedy formulovány optimalizované zinkem a vodivým polymerem pigmentované nátěrové hmoty s obsahem dalších vhodných kovových pigmentů s cílem posílení ochranného mechanismu působení. Tyto formulované nátěrové systémy byly aplikovány na ocelové a skleněné panely a testovány především pomocí cyklických korozních zkoušek a mechanických testů.

### 3.2 Přehled a specifikace surovin

#### 3.2.1 Pigmenty

**Název:** Zinc Metal 4P16, 99 % (sférický práškový zinek)

**Chemický vzorec:** Zn

**Původ:** Dr. Hans Heubach GmbH, Německo

**Název:** Magnesium powder – 325 mesh 99,8 % (práškový hořčík)

**Chemický vzorec:** Mg

**Původ:** Sigma-Aldrich s.r.o., USA

**Název:** Polyanilin

**Chemický vzorec:**  $([C_6H_4NH]_2[C_6H_4N]_2)_n$

**Původ:** Oddělení organických povlaků a nátěrových hmot Univerzity Pardubic

**Název:** Hliník

**Chemický vzorec:** Al

**Původ:** Sigma-Aldrich s.r.o., USA



### 3.2.2 Pojivo

#### **Pojivo Worlée Dur D46**

**Složení:** epoxyesterová pryskyřice (60g epoxid, 40% konjugované MK tungového oleje)

**Sušina:** 60 %

**Hustota:** 1,07 g·cm<sup>-3</sup>

**Rozpouštědlo:** xylen

**Číslo kyselosti:** 4,12 mg KOH

**Původ:** Worlée-Chemie GmbH, Německo

### 3.2.3 Další použité chemikálie

#### **Sikativ: Valirex Mix 835 D60**

**Složení:** směsný karboxylát kovů na bázi Co, Ca a Zr

**Dávkování:** 0,10 hm. % na 100 g nátěrové hmoty

**Původ:** Huntsman pigments and aditives, USA

**Rozpouštědlo:** xylen

**Chemický vzorec:** C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>

**Původ:** Penta chemicals

**Rozpouštědlo:** aceton

**Název:** Propan-2-on

**Chemický vzorec:** C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O

**Původ:** Penta chemicals

**Rozpouštědlo:** chloroform

**Název:** Trichlormethan

**Chemický vzorec:** CHCl<sub>3</sub>

**Původ:** Penta chemicals

### 3.3 Přístroje

#### 3.3.1 Přístroje potřebné k přípravě a charakterizaci částic daných pigmentů a plniv

Analytické váhy (OHAUS, Švýcarsko), laboratorní váhy (Kern & Sohn GmbH, Německo), heliový pyknometr (Micromeritics AccuPyc II 1340, USA), laboratorní sušárna (typ Memmert, Německo), pH metr (WTW 320, Německo), konduktometr (Handylab LF1, Schott, Německo)

#### 3.3.2 Přístroje nutné k přípravě a zhotovení nátěrových hmot a další pomůcky

Dispergátor Dispermat (Donventa AG, Švýcarsko), polyamidová tkanina Uhelon 45S s velikostí oka 162 x 162  $\mu\text{m}$  (Česká republika) a nanášecí krabicová pravítka se štěrbinou od 150 do 300  $\mu\text{m}$  (Česká republika)

#### 3.3.3 Přístroje pro zjištění fyzikálních a mechanických vlastností nátěrů

Tloušťkoměr (MINITEST 1100, ElektroPhysik, Německo), Bucholzův přístroj BYK (Gardner GmbH, Německo), leskoměr (Pausch Messtechnik GmbH, Německo), Erichsenův přístroj (Erichsen, Německo), přístroj na stanovení odolnosti úderem (Elcometr K1542, Impact tester, Velká Británie), kyvadlový přístroj (typ Persoz, Automatic 500, Belgie), řezací nůž (Cross cut, Elcometr), odtrhový přístroj (COMTEST OP3P, Coming plus a. s., Česká republika) a optický mikroskop (NIKON Česká republika)

#### 3.3.4 Přístroje a zařízení pro stanovení korozní odolnosti nátěrů

Korozní komora s kondenzací solné neutrální mlhy (S 400 A-TR, Liebisch, Německo) a korozní komora obsahující oxid siřičitý (KB-300 A, Liebisch, Německo)

### 3.4 Specifikace vlastností pigmentů

#### 3.4.1 Stanovení hustoty pigmentů

Hustota pigmentů byla měřena na heliovém pyknometru, který byl před samotnou operací kalibrován dvěma ocelovými kuličkami o známém objemu. Vzorek byl zvážen na 4 desetinná místa a následně vložen do pyknometru, který naměřil objem, který byl přepočítán na hustotu daného pigmentu.

### 3.4.2 Stanovení olejového čísla a výpočet kritické objemové koncentrace pigmentu (KOKP)

Stanovení spotřeby lněného oleje slouží k výpočtu olejového čísla, parametru potřebného pro výpočet kritické objemové koncentrace pigmentů KOKP, která je nezbytná k formulaci nátěrové hmoty. Stanovení bylo provedeno metodou miska-tlouček. Do třecí misky bylo naváženo 1,5 - 5 g pigmentu. Za lehkého a kontinuálního míchání tloučkem, byl z byrety každých 5 sekund přikapáván lněný olej do keramické glazované třecí misky. Stanovení bylo prováděno do té chvíle, dokud veškerá směs oleje a pigmentu neulpěla na neglazovaném tloučku a třecí miska nezůstala čistá. V té chvíli byla z byrety odečtena spotřeba oleje v ml a následně bylo vypočítáno olejové číslo dle následující rovnice.

$$\text{Olejové číslo} = \frac{100 \cdot V_{oleje} \cdot \rho_{oleje}}{m_{pigmentu}}$$

*Rovnice 1: Výpočet spotřeby lněného oleje*

$V_{oleje}$  = objem lněného oleje [ml],  $\rho_{olej}$  = hustota lněného oleje [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ],  $m_{pigmentu}$  = hmotnost pigmentu [g]

KOKP oznamuje hodnotu objemové koncentrace pigmentu, při které je prostor mezi dotýkajícími se částicemi pigmentu zcela zaplněn pojivem, po překročení této hodnoty se výrazně mění vlastnosti nátěrové hmoty či nátěrového filmu. Mezi tyto vlastnosti patří například tvorba puchýřků, tvrdost, lesk či propustnost pro vodní páru. [36] Výpočet hodnoty KOKP může být proveden na základě znalostí hustoty jednotlivých pigmentů a výpočtu olejového čísla.

$$\text{KOKP} = \frac{\frac{10000}{\rho_{pigmentu}}}{\frac{100}{\rho_{pigmentu}} + \frac{\text{olejové číslo}}{\rho_{oleje}}}$$

*Rovnice 2: Výpočet KOKP*

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

## 3.5 Metody hodnocení pigmentů

### 3.5.1 Stanovení pH pigmentů z vodných výluhů

Měření pH vodných suspenzí pigmentů a výluhů z vodných filmů bylo provedeno dle ČSN EN ISO 787-9. Hodnota pH je definována jako záporně vzatý dekadický logaritmus aktivity oxoniových kationtů a poukazuje na přítomnost kyselých či zásaditých složek. Nedostatečně promytý pigment může razantně ovlivnit kvalitu nátěru, proto je důležité určit pH vodného výluhu. Pro stanovení byly připraveny suspenze obsahující vždy 10 g pigmentu

a 90 ml redestilované vody. Hodnoty pH byly změřeny pomocí pH metru se skleněnou elektrodou, který byl před měřením kalibrován za pomoci pufrů o známých hodnotách pH 4,1; 7,0 a 10,1 při teplotě 22 °C. Měření bylo prováděno 1. 2. 3. 5. 7. 14. 21. a 28. den.

### 3.5.2 Stanovení měrné elektrické vodivosti pigmentů z vodných výluhů

Měrná elektrická vodivost byla měřena podle příslušné normy ČSN EN ISO 787-14. Měření bylo provedeno pomocí konduktometru Handylab LF1. Nejprve zařízení muselo být zkalibrováno pomocí příslušných standardů o známé hodnotě elektrické vodivosti. Hodnota měrné elektrické vodivosti závisí na množství ve vodě rozpustných látek nacházejících se v pigmentu a na jeho chemickém složení. Čím vyšší je množství těchto rozpustných látek v pigmentu, tím vyšší je měrná elektrická vodivost vodného výluhu. Pro měření byla připravena suspenze obsahující 10 g pigmentu a 90 ml redestilované vody. Měření bylo prováděno 1. 2. 3. 5. 7. 14. 21. a 28. den.

### 3.5.3 Stanovení korozních úbytků pigmentů ve vodných výluzích

Stanovení korozních úbytků se zjišťuje stanovením korozních úbytků ve vodném výluhu pigmentu či filmu. Tato metoda přímo ukazuje změny hmotnosti a rozměrů ocelového plechu. K měření byl použit vodný výluh se změřenou elektrickou vodivostí a pH. Rozměry panelu byly přesně změřeny digitálními posuvnými měřítky na ocelových deskách, které byly nejprve řádně odmaštěny chloroformem a zváženy na analytických vahách na čtyři desetinná místa. Ocelové desky byly poté umístěny do vodných výluhů a před umístěním panelů bylo změřeno pH a měrná elektrická vodivost. Po šesti dnech byly panely vyjmuty z vodného výluhu a ponořeny na 10 sekund do mořicího roztoku, aby se z povrchu odstranily korozní produkty. Poté důkladně omyty destilovanou vodou a odmaštěny chloroformem. Vysušeny a opět zváženy na analytických vahách. Nakonec byl z měření vypočten hmotnostní úbytek koroze podle následujícího vzorce.

$$Km = 10^4 \frac{m_1 - m_2}{2 \cdot S}$$

*Rovnice 3: Stanovení hmotnostního korozního úbytku*

$K_m$  = Hmotnostní korozní úbytek vztažený na jednotku plochy [ $\text{g}/\text{m}^2$ ],  $m_1$  = Hmotnost čistého panelu [g],  $m_2$  = Hmotnost zkorodovaného panelu [g],  $S$  = Plocha korozního panelu [ $\text{cm}^2$ ]

### 3.6 Stanovení sušiny v pojivu, obsah netěkavých složek

V rámci stanovení byl do čistého a vysušeného víčka navážen  $1 \text{ g} \pm 0,2 \text{ g}$  vzorku. Víčko bylo vloženo do sušárny s nucenou cirkulací vzduchu vyhřáté na teplotu  $105 \text{ }^\circ\text{C}$ . Po dosažení konstantní hmotnosti bylo víčko vloženo do exikátoru, nechalo se vychladnout a bylo zváženo. Stanovení bylo prováděno vždy třikrát.

Obsah sušiny byl vypočítán podle vzorce:

$$S = \frac{c-a}{b-a} \cdot 100 \%$$

*Rovnice 4: Stanovení obsahu sušiny*

$S$  = obsah sušiny [%],  $a$  = hmotnost prázdného víčka [g],  $b$  = hmotnost víčka se vzorkem před sušením [g],  $c$  = hmotnost víčka se vzorkem po sušení [g]

### 3.7 Příprava nátěrové hmoty

#### 3.7.1 Formulace modelových nátěrových hmot

Formulace nátěrových hmot byly vytvořeny pomocí programu Formul, do kterého se zadala data o jednotlivých pigmentech a pojivu. Konkrétně byly použity pigmenty: práškový sférický zinek, práškový hliník, práškový hořčík a polyanilin fosfát. Jako pojivo pro formulované nátěrové hmoty byla zvolena epoxyesterová pryskyřice rozpouštědlového typu. Byly naformulovány dvě modelové řady nátěrových systémů na bázi epoxyesterové pryskyřice. První řada s obsahem polyanilin fosfátu (při hodnotách OKP = 0, 1, 2, 3, 5 %) a práškového hořčíku (při hodnotách OKP = 0, 1, 3 %), kdy systémy byly doplněny práškovým zinkem pro zajištění konstantního poměru pevných částic na parametr  $Q = 0,6$ . Druhá řada s obsahem polyanilin fosfátu (při hodnotách OKP = 1, 2, 3, 5 %) a práškového hliníku (při hodnotách OKP = 1, 3 %), kdy systémy byly doplněny práškovým zinkem pro zajištění konstantního poměru pevných částic na parametr  $Q = 0,6$ . Jako standard byl formulován nátěrový systém na bázi epoxyesterové pryskyřice s obsahem práškového zinku, kdy systém byl doplněn práškovým zinkem pro zajištění konstantního poměru pevných částic na parametr  $Q = 70$ .

Tabulka 1: Formulace epoxyesterových nátěrových hmot

Pigment	OKP <sub>pig</sub> [%]	OKP <sub>PANI</sub> [%]	Zn sférický [hm %]	PANI [hm %]	Pigment [hm %]	EP-ES [hm %]	
Mg	0	1	73,85	0,23	-	25,91	
		0	73,75	-	0,28	25,97	
	1	1	73,23	0,23	0,29	26,25	
		2	72,69	0,48	0,30	26,53	
		3	72,18	0,73	0,31	26,78	
		5	71,03	1,29	0,31	27,37	
	3	0	72,51	-	0,88	26,61	
		1	71,91	0,24	0,92	26,93	
		2	71,33	0,49	0,95	27,23	
		3	70,75	0,76	0,96	27,53	
		5	69,52	1,32	1,01	28,15	
	Al	1	0	73,54	-	0,39	26,08
			1	73,04	0,23	0,40	26,32
			2	72,54	0,48	0,41	26,57
			3	71,98	0,74	0,42	26,86
5			70,76	1,28	0,45	27,50	
3		0	71,86	-	1,22	26,92	
		1	71,29	0,24	1,26	27,21	
		2	70,70	0,50	1,30	27,51	
		3	70,09	0,76	1,34	27,81	
		5	68,72	1,33	1,44	28,51	
Zn	Q=70	0	77,97	-	-	22,03	

### 3.7.2 Příprava nátěrových hmot

Vysušené pigmenty byly zváženy na laboratorních vahách s přesností  $\pm 0,01$  g. Jednotlivé pigmenty byly smíchány v třecí misce za vzniku homogenní směsi. Poté bylo odváženo přesné množství epoxyesterové pryskyřice dle jednotlivých formulací. Pojivo bylo odváženo do kovové nádoby a umístěno do předdispergačního zařízení. Zhomogenizovaná směs pigmentů byla pomalu přidávána při nízkých otáčkách (800 ot/min) k epoxyesterové pryskyřici. Během předdispergace byla viskozita připraveného nátěru upravována přidáním xylenu. Otáčky předdispergačního zařízení byly zvýšeny na 2000 ot/min. Při této rychlosti byl připravovaný nátěrový systém míchán po dobu 30 minut. Po dokončení předdispergace bylo k připravovanému systému nátěrové hmoty přidáno 50 g skleněných kuliček o průměru 3 mm. Po přidání kuliček započala samotná dispergace, která trvala dalších 30 minut v dispergačním zařízení Dispermat Donventa AG. Po dokončení dispergace byl připravený nátěrový systém přefiltrován přes polyamidovou tkaninu.

## 3.8 Příprava zkušebních nátěru na podklady

### 3.8.1 Příprava zkušebních vzorků na ocelové a skleněné panely

Jako podklady pro přípravu nátěrových filmů byly použity skleněné a ocelové panely, které musely být před aplikací řádně očištěny a odmaštěny chloroformem. Pro korozní zkoušky byly nátěrové systémy aplikovány na ocelové panely označené jako Q-panel, konkrétně ocelové

panely typu S46 s rozměrem  $102 \times 152 \times 0,81$  mm. Panely typu S jsou ze zadní strany leštěné a ze strany, na kterou byly připravené systémy aplikovány jsou broušené. Díky broušenému povrchu poskytují tyto panely lepší adhezní vlastnosti. Pro elektrochemické zkoušky pak byly použity ocelové panely typu QD 24 s rozměrem  $51 \times 102 \times 0,51$  mm. Na rozdíl od panelů typu S jsou panely typu QD zcela hladké a vhodné pro zkoušky lesku nátěrů a obecné aplikace. Pro mechanické zkoušky byly použity ocelové panely DC01 s rozměrem  $215 \times 45 \times 0,81$  mm, válcované za studena obsahující 0,6 % manganu, 0,15 % uhlíku, 0,03 % fosforu a 0,035 % síry.

K nanášení nátěrových systémů byla použita nanášecí pravítka se štěrbinou 150-300  $\mu\text{m}$ , které obsahují dutinu, do níž se nalije nátěrová hmota a plynulým tahem až do konce zkušební podkladu se nátěr tímto pravitkem aplikuje. Na skleněný panel o rozměru  $200 \times 100 \times 3$  mm byla aplikována 1 vrstva pravitkem se štěrbinou 200  $\mu\text{m}$ . První vrstvy nátěrových systémů na ocelové panely byly aplikovány pravitkem se štěrbinou 250  $\mu\text{m}$ . Po změření suché tloušťky první vrstvy pomocí magnetického tloušťkoměru bylo zvoleno vhodné nanášecí pravitko potřebné pro aplikaci druhé vrstvy.

### 3.9 Hodnocení fyzikálně-chemických vlastností organického povlaku na skleněných panelech

#### 3.9.1 Stanovení relativní povrchové tvrdosti dle normy ČSN EN ISO 1522

Měrnou jednotkou tohoto stanovení jsou % vztažená ke tvrdosti skleněného standardu, který má tvrdost 100 %. Měření tvrdosti nátěrů kyvadlovým přístrojem je založeno na tom, že kývání kyvadla dosedajícího na zkoušený nátěr kuličkami je tím více utlumeno, čím je nátěr měkčí. Podstatou zkoušky je tedy stanovení doby útlumu kyvadla, které spočívá na zkoušeném nátěrovém filmu dvěma ocelovými kuličkami. Nejprve byla zjištěna doba útlumu kývání skleněného standardu z amplitudy  $12^\circ$  na amplitudu  $4^\circ$ , dále byl stejným způsobem změřen čas vztažený k útlumu kývání zkoušeného vzorku, kdy hrot kyvadla poprvé nedosáhl rysky. Tento čas byl vždy kratší, protože nátěrový film byl také vždy měkčí než sklo.

Z amplitudy  $12^\circ$  na  $4^\circ$  doba útlumu pohybu činí 425-440 s, váha kyvadla je 500 g, délka 425 mm a ocelové kuličky mají průměr 8 mm. Výpočet relativní povrchové tvrdosti byl proveden podle následujícího vztahu:

$$T = \frac{t_1}{t_2} \cdot 100$$

*Rovnice 5: Výpočet relativní povrchové tvrdosti nátěru*

$T$  = tvrdost nátěrového filmu [rel.%]  $t_1$  = doba útlumu kyvadla na nátěrovém filmu [s]  $t_2$  = doba útlumu kyvadla na standardu [s]

### 3.9.2 Stanovení lesku nátěru dle normy ČSN 67 3063

Lesk byl měřen pomocí leskoměru. Tato metoda je nedestruktivní. Měření se uskutečňuje na 3 různých místech na nátěru, tyto hodnoty se zprůměrují a výsledné hodnoty se zobrazí na displeji leskoměru. Nejprve bylo nutno přístroj zkalibrovat pomocí výrobcem dodaného standardu.

Lesk je optická vlastnost povrchu materiálu, která se projevuje pravidelným odrazem světelných paprsků. Měří se přístrojem, který se nazývá leskoměr. Hodnoty lesku jsou od 0 do 100. Přístroj funguje tak, že povrch je osvětlen pod určitým úhlem a čočka ve stejném úhlu na druhé straně zaměří odraženou hodnotu, základní měřicí úhel je 60°, poté se měří při 20° a 85°.

Tabulka 2: Typy lesků a vzhledu povrchu

Povrch nátěru	Měření pod 60° úhlem	Měřit pod úhlem
Vysoce lesklý	Nad 70 jednotek	20°
Středně lesklý	10-70 jednotek	60°
Matný	<10 jednotek	85°

### 3.9.3 Buchholtzova vrypová zkouška dle normy ČSN EN ISO 2815

Ke vrypové zkoušce na stanovení odolnosti vůči vrypu do nátěru byl použit speciální zařízení, Buchholtzův přístroj. Vryp byl zhotoven ostřím ve tvaru kolečka se zaostřenou hranou zatíženým 500 g závažím. Přístroj byl položen tímto ostřím kolmo k nátěru na dobu 30 sekund a následně byla změřena délka tohoto vrypu na optickém mikroskopu. Hodnota byla zprůměrována ze tří měření.

### 3.9.4 MEK test dle normy ASTM D 4752-10

Byla provedena zkouška chemické odolnosti nátěrového filmu vůči působení ethyl(methyl)ketonu. Vatovou tyčinkou namočenou do ethyl(methyl)ketonu byly prováděny tahy po povrchu testovaného nátěru po dobu maximálně 300 sekund. Frekvence tahů byla (tam a zpět) 1 sekunda. Po ukončení testu, byly nátěry vyhodnoceny dle tabulky níže.

Tabulka 3: Hodnocení MEK testu

<b>Stupeň 0</b>	Úplné obnažení podkladu.
<b>Stupeň 1</b>	Značné hluboké narušení nátěrového filmu, ale již ne k podkladu.
<b>Stupeň 2</b>	Zřetelné poškození (poškrábání) nátěrového filmu.
<b>Stupeň 3</b>	Lehké poškození (poškrábání) nátěrového filmu.
<b>Stupeň 4</b>	Povrch nátěru není poškozený, pouze vyleštěný a nepatrné množství pigmentu uvolněného z nátěru je patrné na otěrové gáze.
<b>Stupeň 5</b>	Povrch nátěru není nijak poškozen, ani nejsou zbytky pigmentu na otěrové gáze.



### 3.9.5 Měření suché tloušťky nátěru podle normy ISO 2808

Měření suché tloušťky nátěrového filmu (DFT) bylo provedeno magnetickým tloušťkoměrem. Nejprve byl přístroj zkalibrován na ocelový standard, dále byl kolmo přiložen na ocelový panel s testovaným nátěrem a následně změřen. Měření bylo prováděno na deseti různých místech na nátěru. Výsledná suchá tloušťka byla statisticky vyhodnocena. Jedná se o nedestruktivní metodu. DFT na skleněných panelech byla stanovena mechanickým tloušťkoměrem, u kterého byla hodnota také statisticky vyhodnocena z deseti měření. Tato metoda je destruktivní.

## 3.10 Hodnocení fyzikálně-mechanických vlastností OP na ocelových panelech

Mechanická odolnost nátěrů poskytuje informaci o tom, jak je daný nátěrový film pevný a pružný při mechanickém namáhání. Tyto zkoušky jsou důležité k posouzení ochranného působení daného organického povlaku.

### 3.10.1 Stanovení odolnosti nátěru vůči padajícímu závaží dle normy ČSN EN ISO 6272

Zkouška zjišťuje mechanické vlastnosti nátěru při deformaci úderem neboli rychlá deformace. Byla hodnocena odolnost vůči praskání a odlupování od podkladu. Zkouška byla vyhodnocena vyhovuje/nevyhovuje. Prohloubení bylo zkoumáno 10x zvětšující lupou. Jestliže byly stále nalézány na nátěru praskliny, bylo potřeba závaží pouštět z nižší výšky do té doby, dokud nebyl viditelný žádný defekt. Závaží o hmotnosti  $1000 \pm 1$  g bylo spouštěno z výšky maximálně 1 m. Zkouška byla prováděna jak z rubové strany, tak i z lícové strany.

### 3.10.2 Stanovení odolnosti nátěrového filmu vůči ohybu dle normy ČSN ISO 1519

Zkouška testuje schopnost netvořit trhlinky v nátěru. Odolnost nátěrového filmu při ohybu, je schopnost odolávat deformaci. Nátěr se zkouší na trnech předepsaných průměrech. Zkouška se provádí metodou vyhovuje/nevyhovuje ohnutím panelu přes daný trn o  $180^\circ$ . Jestliže se na nátěru objeví deformace ve tvaru prasklin, je nutné použít trn o vyšším průměru. Poškození nátěrového filmu se vyhodnocuje 10x zvětšující lupou.

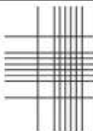
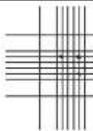
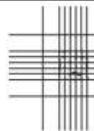



### 3.10.3 Stanovení odolnosti nátěrového filmu vůči hloubení dle normy ČSN EN ISO 1520

Při tomto stanovení se testuje odolnost nátěru vůči prasknutí a zjišťuje se tak odolnost nátěrového filmu při plynulé deformaci. Zkouška byla provedena v Erichsenově přístroji s polokoulí o předepsaném průměru, 20 mm, která hloubí vložený vzorek od 0 do 10 mm. Vyhodnocuje se okamžik, při kterém vznikne defekt v nátěrovém filmu, (prasklina). Pokud se na nátěru během hloubení vytvoří trhliny, posun byl zastaven a hodnota zdvihu byla zaznamenána. Po hloubení se zkoumá povrch nátěrového filmu 10x zvětšující lupou.

### 3.10.4 Stanovení přilnavosti nátěru mřížkovou metodou dle normy ČSN ISO 2409

Podstatou metody bylo zhotovení řezu ve tvaru mřížky do nátěrového filmu a vizuální hodnocení stavu tohoto filmu podle stupnice. Metoda určuje odolnost nátěrového filmu vůči oddělení od podkladu. Pomůcky, které byly využity jsou řezné nástroje s 6 ostřími vzdálenými 1, 2 či 3 mm od sebe. Pro nátěrové filmy do DFT = 60  $\mu\text{m}$  byl použit řezný nástroj ostřími vzdálenými od sebe 1 mm, pro nátěrové filmy s DFT 61–120  $\mu\text{m}$  byl použit řezný nástroj s rozestupem čepelí 2 mm a pro nátěrové filmy s DFT 121–250  $\mu\text{m}$  byl použit řezný nástroj s rozestupem čepelí 3 mm.

Tabulka 4: Klasifikace stupňů přilnavosti

Tabulka 4	Stupnice přilnavosti k podkladu a popis dle normy ČSN EN ISO 2409					
Vzhled povrchu mřížky						
Poškozená plocha	0 %	< 5 %	5 – 15 %	15 – 35 %	35 – 65 %	> 65 %
Klasifikace [st.]	0	1	2	3	4	5

### 3.10.5 Stanovení odolnosti nátěru vůči odtrhu dle normy ČSN EN ISO 4624

Výsledkem zkoušky je minimální tahové napětí, které je třeba vynaložit k oddělení nejslabší mezifáze (adhezního lomu) od nejslabší složky (kohezního lomu) zkušebního uspořádání. Odtrhová zkouška se používá pro zjištění přilnavosti nátěru k podkladu změřením minimálního tažného napětí potřebného k odtržení nátěru kolmo od podkladu. Zkouška byla provedena pomocí přístroje CONTEST®OP3 pro tahově pevnostní zkoušky, zkušebních válečků z oceli o průměru 20 mm a řezného nástroje (ostrého nože), k proříznutí vytvrzeného lepidla a nátěru až k podkladu kolem zkušebního válečku. Na zkušební panel s jednou vrstvou zaschlého nátěrového filmu byly pomocí lepidla Loctite EA 9466 přilepeny zkušební válečky „panenky“. Lepidlo bylo nanášeno na zkušební váleček v souladu s postupem uvedeným výrobcem jen v minimálním množství tak, aby došlo k vytvoření souvislého a rovnoměrného spoje mezi válečkem a nátěrem. Po vytvrzení lepidla (24h) byl váleček připevněn k přístroji, který jej zatěžoval, dokud nedošlo k odtržení, přičemž zkušební válečky musely být vyrovnány tak, aby došlo k rovnoměrnému přenášení tažné síly po celé zkušební ploše bez ohybového momentu. Naměřená odtrhová síla byla poté převedena na odtrhovou pevnost podle následující rovnice.

$$\sigma = \frac{4F}{\pi \cdot d^2}$$

Rovnice 6: Výpočet odolnosti vůči odtrhu.

F = odtrhová síla [N], d = průměr zkušební válečku [20 mm],  $\sigma$  = odtrhová pevnost [MPa]

Tabulka 5: Hodnocení lomů

Typ lomu	Symbol
Kohezní lom v podkladu	A
Adhezní lom mezi podkladem a 1. nátěrem	A/B
Kohezní lom 1. nátěru	B
Adhezní lom mezi posledním nátěrem a lepidlem	-/Y
Kohezní lom v lepidle	Y
Adhezní lom mezi lepidlem a zk. válečkem	Y/Z

### 3.11 Zrychlené korozní zkoušky

Cílem těchto zrychlených korozních zkoušek, bylo vystavit povlak koroznímu prostředí v laboratorních podmínkách. Toto prostředí bylo zesílené vlivem vysoké teploty, vlhkosti vzduchu nebo i obsah  $\text{Cl}^-$  a  $\text{SO}_2$  v korozní atmosféře. Oxid siřičitý imituje průmyslem znečištěné oblasti a chloridové anionty představují přímořské podnebí.

#### 3.11.1 Stanovení odolnosti v atmosféře solného elektrolytu

Zkouška byla provedena v cyklech nastavených v 12hodinové sekvenci. Nátěrové filmy byly po dobu 10 hodin exponovány v atmosféře mlhy solného elektrolytu složeného z 0,05 % NaCl a 0,35 %  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  a při teplotě 38 °C, následně 1 hodinu ponechány osychat a další hodinu byly vystaveny téměř 100 % relativní vlhkosti při teplotě 38 °C.

#### 3.11.2 Stanovení odolnosti vůči vlhkým atmosférám s obsahem $\text{SO}_2$ dle normy ČSN EN ISO 3231

Zkouška byla provedena v kondenzační komoře s prakticky 100 % relativní vlhkosti vzduchu s přídatkem  $\text{SO}_2$ . Zkouška byla prováděna v 24hodinových cyklech. Prvních 8 hodin byly vzorky vystaveny atmosféře s  $\text{SO}_2$  a vlhkosti při teplotě 38 °C, kdy byl dávkován 1 litr  $\text{SO}_2$  na tři set litrový objem komory. Zbývajících 16 hodin vzorky osychaly při laboratorní teplotě.

### 3.12 Hodnocení korozních zkoušek

Během testování a po dokončení korozních zkoušek byly na nátěrových filmech vyhodnoceny známky koroze. Při testování byla posuzována koroze kolem zkušebního řezu, koroze na ploše, množství puchýřů na ploše a množství puchýřů v řezu. Po ukončení expozice byl organický povlak z ocelových panelů odstraněn pomocí zředěného roztoku NaOH a opláchnut acetonem. Povrch panelů byl dočištěn odstraňovačem nátěrů a poté byl na čistý

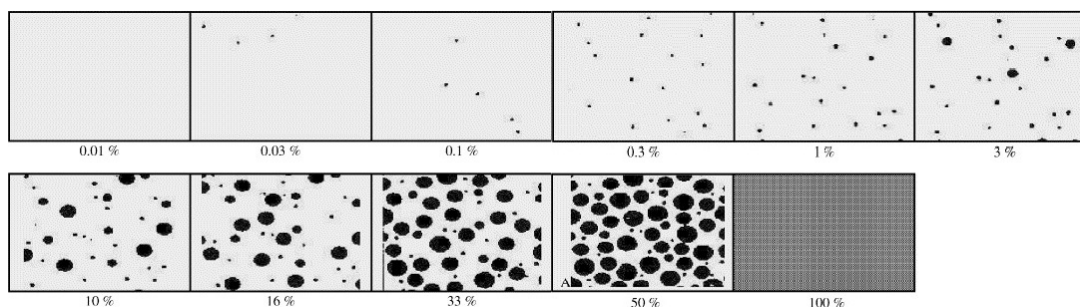
povrch nanesen transparentní lak, aby se zabránilo další nežádoucí korozi. Dále byla hodnocena koroze ocelových panelů a koroze v řezu.

### 3.12.1 Hodnocení koroze v okolí zkušebního řezu dle normy ASTM D 1654-92

Principem tohoto hodnocení je zjistit, jak účinně aktivní složka nátěru dokáže zabránit korozi v oblasti lokálního poškození nátěru (řezu). Koroze v řezu byla měřena v milimetrech na deseti místech nátěru a výsledná hodnota byla zprůměrována.

### 3.12.2 Hodnocení stupně koroze v ploše panelu dle normy ASTM D 610-85

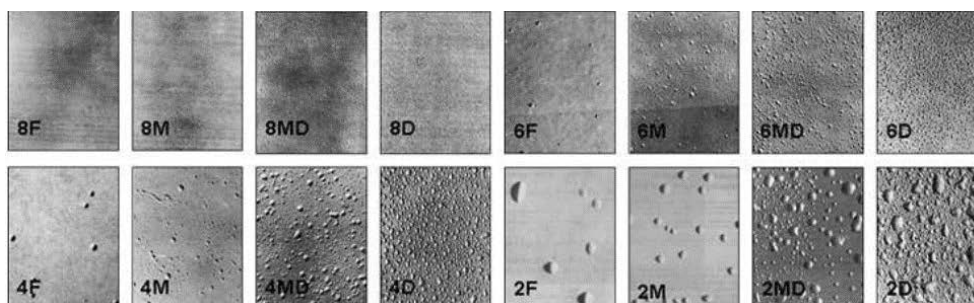
Prokorodování se definuje jako selhání ochranné funkce nátěrového filmu a šíření korozních produktů na jeho povrchu. Po odstranění organického povlaku z ocelového panelu byla hodnocena jeho ochranná funkce, vyjádřená stupněm koroze plochy podkladu v procentech. Vzorky byly porovnávány se standardy.



Obrázek 1: Hodnocení koroze v ploše panelu.

### 3.12.3 Hodnocení tvorby puchýřů

Toto hodnocení poskytuje informace o odolnosti organického povlaku vůči fyzikálně-chemickým procesům, které vedou k vytvoření defektů, jako důsledek difuze okolního prostředí k podkladu nátěrového filmu. Vytvoření puchýřků je pak definováno jako porušení ochranné funkce povlaku, kdy organický film ztratil přilnavost k podkladu. Organické povlaky byly porovnávány s referenčními standardy. Velikost puchýřů byla vyhodnocována pomocí čísel od 8 pro velmi malé puchýře až po 2 pro největší, a také frekvencí, vyjádřenou písmeny F (nízká hustota), M (střední hustota), MD (středně husté pokrytí) a D (husté pokrytí).



Obrázek 2: Hodnocení puchýřů v ploše.

## 4 Výsledky a hodnocení

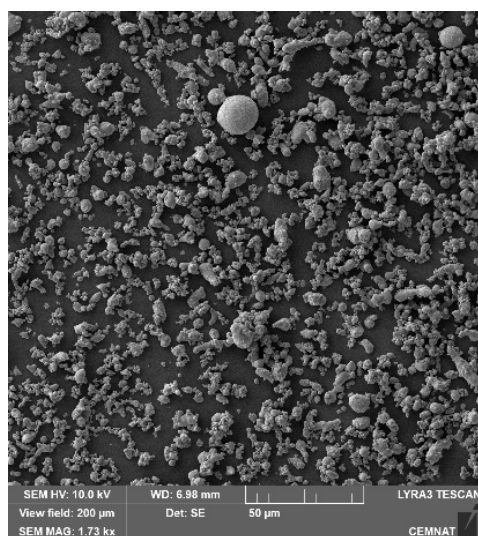
### 4.1 Charakterizace antikoročních pigmentů a použitého pojiva

V následujících tabulkách (tabulka 6 – tabulka 9) jsou shrnuty základní parametry charakterizující dané typy testovaných pigmentů a dále jsou u každého pigmentu uvedeny mikrofotografie (obrázek 3 – obrázek 6) pořízené skenovacím elektronovým mikroskopem, jenž sloužily ke studiu velikosti a tvaru pigmentových částic. Dále jsou v tabulce 10 jsou shrnuty základní parametry charakterizující použitý typ epoxyesterové pryskyřice.

#### 4.1.1 Zinkový kovový pigment

Tabulka 6: Základní charakterizace práškového zinku

Práškový zinek	
Chemický vzorec	Zn
Molekulová hmotnost	63,55 [g·mol <sup>-1</sup> ]
Hustota	7,07±0,02 [g·cm <sup>-3</sup> ]
Olejové číslo	6,1 [g/100g pigmentu]
KOKP	68,3

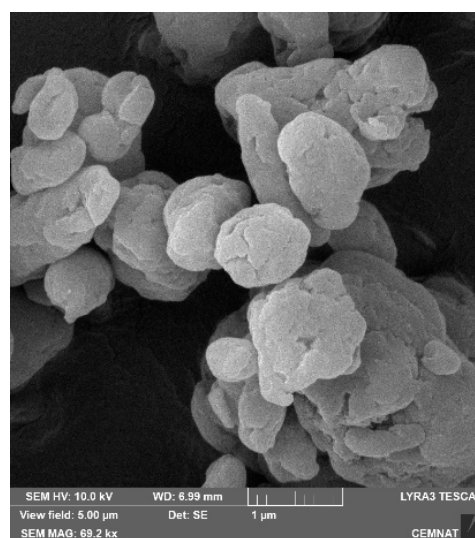
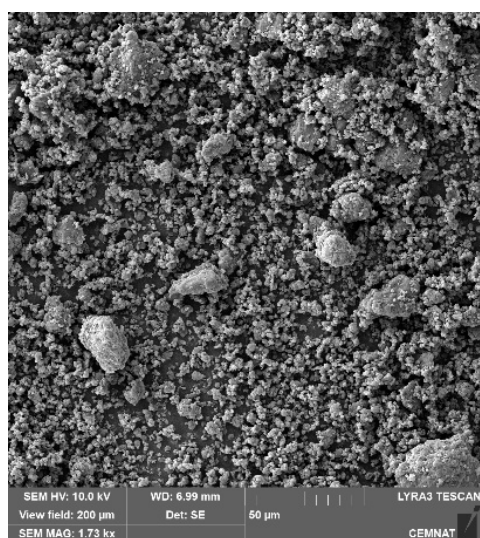


Obrázek 3: Mikrofotografie práškového zinku pořízené skenovacím elektronovým mikroskopem

## Polyanilin fosfát

Tabulka 7: Základní charakterizace polyanilin fosfátu

Polyanilin fosfát	
Chemický vzorec	[C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH]
Molekulová hmotnost	-
Hustota	1,42±0,02 [g·cm <sup>-3</sup> ]
Olejové číslo	93,3 [g/100g pigmentu]
KOKP	40,6

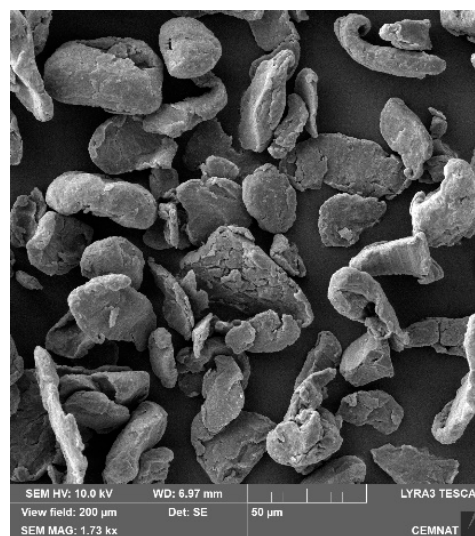
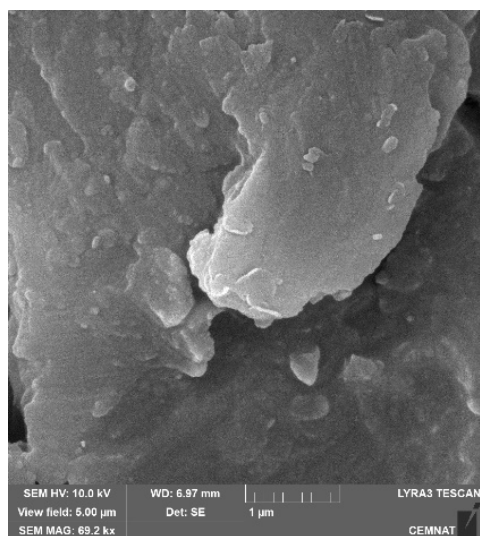


Obrázek 4: Mikrofotografie polyanilin fosfátu pořízené skenovacím elektronovým mikroskopem

## 4.1.2 Práškový hořčík

Tabulka 8: Základní charakterizace práškového hořčíku

Práškový hořčík	
Chemický vzorec	Mg
Molekulová hmotnost	24,31 [g·mol <sup>-1</sup> ]
Hustota	1,79±0,02 [g·cm <sup>-3</sup> ]
Olejové číslo	38,9 [g/100g pigmentu]
KOKP	56,5

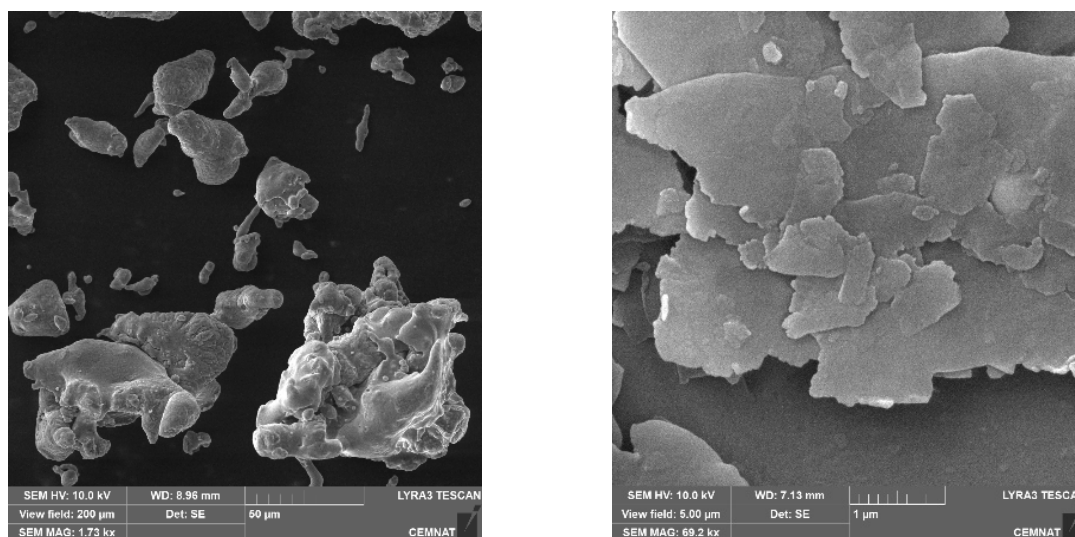


Obrázek 5: Mikrofotografie práškového hořčíku pořízené skenovacím elektronovým mikroskopem

### 4.1.3 Práškový hliník

Tabulka 9: Základní charakterizace práškového hliníku

Práškový hliník	
Chemický vzorec	Al
Molekulová hmotnost	26,98 [g·mol <sup>-1</sup> ]
Hustota	2,47±0,02 [g·cm <sup>-3</sup> ]
Olejové číslo	40,9 [g/100g pigmentu]
KOKP	48,1



Obrázek 6: Mikrofotografie práškového hliníku pořízené skenovacím elektronovým mikroskopem

## 4.2 Stanovení obsahu netěkavých složek v pojivové složce

Tabulka 10: Základní charakterizace použité epoxyesterové pryskyřice.

Obsah sušiny [%]	Obsah oleje [%]	Viskozita [mPa·s]	Hustota [g·cm <sup>-3</sup> ]
60	40	3600 - 4800	1,01±0,02

## 4.3 Hodnocení vlastností organických a anorganických pigmentů

V následující tabulkách jsou uvedeny hodnoty hmotnostní korozní úbytky, pH a měrné elektrické vodivosti (tabulka 11- tabulka 13). Měření pH a měrné elektrické vodivosti vodných suspenzí bylo provedeno 7. 14. 21. a 28. den.

### 4.3.1 Stanovení pH a měrné elektrické vodivosti z vodných výluhů pigmentů.

Tabulka 11: Stanovení pH a měrné elektrické vodivosti z vodných výluhů pigmentů při 22 °C

Pigment	pH (odchylka ± 0,01)				Vodivost [ $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ] (odchylka ± 0,5 %)			
	7. den	14. den	21. den	28. den	7. den	14. den	21. den	28. den
Zn	7,80	7,65	7,29	7,18	28	34	34	81
PANI	1,77	1,68	1,62	1,01	$24\times 10^3$	$23\times 10^3$	$24\times 10^3$	$23\times 10^3$
Mg	10,75	10,63	10,50	10,42	339	355	422	747
Al	7,16	7,21	7,05	7,03	191	195	254	468

#### 4.4 Hodnocení fyzikálně-mechanických vlastností nátěrových filmů na skleněných panelech

##### 4.4.1 Stanovení relativní povrchové tvrdosti

V následující tabulce 14 jsou uvedené výsledky stanovení relativní povrchové tvrdosti. Tato zkouška byla stanovována na skleněných panelech s nátěrovým filmem o DFT =  $50 \pm 5 \mu\text{m}$  v intervalech 1. 2. 3. 5. 7. 14. 21. 28. a 60. den od nanesení na podklad. Pro tento typ zkoušky byl použit kyvadlový přístroj. Hodnoty relativní povrchové tvrdosti jsou vztažené ke tvrdosti skleněného standardu.

Tabulka 12: Hodnoty stanovení relativní povrchové tvrdosti studovaných organických povlaků, DFT =  $50 \pm 5 \mu\text{m}$

Pigment	OKP <sub>pig</sub> [%]	OKP <sub>PANI</sub> [%]	Relativní povrchová tvrdost [%] (odchylka $\pm 0,5$ %)									
			1. den	2. den	3. den	5. den	7. den	14. den	21. den	28. den	60. den	
Mg	0	1	7,02	8,53	11,40	15,87	18,12	24,76	27,34	28,10	29,13	
		0	10,20	12,30	15,40	18,99	20,77	26,46	27,57	29,05	30,58	
	1	1	7,99	9,95	13,50	17,31	19,81	25,24	27,80	29,05	30,83	
		2	7,02	7,11	9,03	11,54	14,49	21,36	24,53	26,43	27,67	
		3	5,08	6,16	8,55	11,54	11,84	20,63	23,36	25,00	26,46	
		5	5,57	5,69	6,94	8,25	10,28	17,04	18,41	19,05	21,95	
	3	0	7,26	9,00	11,20	16,11	18,36	25,49	27,57	28,81	29,85	
		1	7,75	10,40	12,60	16,83	18,36	25,00	27,34	28,33	29,61	
		2	7,02	9,00	9,26	12,74	17,63	23,54	25,23	25,95	26,94	
		3	6,05	6,40	7,84	9,38	11,59	17,23	21,05	23,33	24,76	
		5	4,60	4,74	5,99	7,29	9,31	15,83	16,07	16,19	16,55	
	Al	1	0	7,02	8,77	9,98	13,22	17,15	22,82	25,70	26,90	28,91
			1	8,23	10,20	10,70	17,07	17,39	21,60	27,10	27,62	28,88
			2	6,30	6,40	8,08	10,10	12,80	18,69	23,83	25,71	27,43
			3	6,78	7,58	10,20	13,94	16,18	20,63	20,56	25,67	27,16
5			7,02	7,58	8,55	12,26	14,73	20,63	20,79	25,71	27,64	
3		0	8,23	10,40	13,10	16,11	19,08	25,24	26,40	28,33	31,31	
		1	6,05	6,87	8,55	12,50	14,49	20,39	23,83	25,48	26,94	
		2	6,05	6,16	6,41	6,49	6,52	7,52	10,51	18,90	23,42	
		3	6,07	6,19	6,52	7,93	9,66	14,08	14,25	20,24	22,57	
		5	6,11	6,23	6,87	6,97	7,00	9,28	12,24	17,57	19,17	
Zn	Q=70	-	7,65	9,05	12,98	17,14	20,67	25,83	28,46	28,98	29,47	



## 4.4.2 Vyhodnocení Buchholtzovy vrypové zkoušky

V následující tabulce 16 jsou uvedené výsledky měření délky vrypu jednotlivých nátěrových filmů. Tato zkouška byla hodnocena na skleněných panelech s nátěrovým filmem o DFT =  $50 \pm 5 \mu\text{m}$  v intervalech 1. 2. 3. 5. 7. 14. 21. 28. a 60. den od nanesení na podklad.

Tabulka 13: Hodnoty průměrných délek vrypů studovaných organických povlaků, DFT =  $50 \pm 5 \mu\text{m}$

Pigment	OKP <sub>pig</sub> [%]	OKP <sub>PANI</sub> [%]	Průměrná délka vrypů [mm] (odchylka $\pm 0,02$ mm)									
			1. den	2. den	3. den	5. den	7. den	14. den	21. den	28. den	60. den	
Mg	0	1	3,25	2,01	1,76	1,54	1,34	1,23	1,18	1,02	0,99	
		0	2,09	1,73	1,57	1,45	1,38	1,22	1,14	0,98	0,75	
	1	1	2,07	1,94	1,64	1,49	1,38	1,25	1,14	1,02	0,81	
		2	2,64	2,25	1,72	1,62	1,57	1,44	1,36	1,18	1,01	
		3	3,34	2,38	2,22	2,08	1,88	1,56	1,43	1,25	1,13	
		5	2,89	2,22	1,94	1,82	1,72	1,65	1,52	1,44	1,19	
		0	2,17	2,12	1,86	1,65	1,52	1,41	1,29	1,05	0,83	
	3	1	2,58	2,18	1,75	1,59	1,48	1,36	1,24	1,11	0,96	
		2	2,29	2,06	1,92	1,67	1,45	1,32	1,24	1,13	1,02	
		3	2,34	2,04	2,02	1,87	1,68	1,48	1,33	1,21	1,11	
		5	3,04	2,98	2,84	2,72	2,65	2,47	2,35	2,13	2,03	
		0	2,15	1,92	1,57	1,46	1,32	1,19	1,02	0,93	0,78	
	Al	1	1	2,07	1,98	1,71	1,62	1,52	1,39	1,24	1,11	1,02
			2	2,54	2,26	1,93	1,82	1,73	1,59	1,43	1,27	1,18
			3	2,15	1,99	1,72	1,63	1,58	1,42	1,32	1,28	1,19
5			3,24	2,68	2,03	1,93	1,82	1,76	1,59	1,48	1,36	
0			2,11	1,97	1,71	1,51	1,29	1,12	1,02	0,87	0,65	
3		1	2,56	2,09	1,65	1,48	1,24	0,99	0,85	0,79	0,76	
		2	2,64	2,62	2,59	2,41	2,36	2,24	2,11	2,01	1,82	
		3	2,63	2,51	2,41	2,27	2,18	2,09	1,87	1,85	1,82	
		5	2,54	2,53	2,49	2,38	2,18	2,07	1,99	1,92	1,89	
		0	2,49	2,12	1,71	1,46	1,28	1,15	1,05	0,98	0,89	
Zn	Q=70	-	2,49	2,12	1,71	1,46	1,28	1,15	1,05	0,98	0,89	

## 4.4.3 Vyhodnocení MEK testu

V následující tabulce 17 jsou uvedené výsledky chemické odolnosti nátěrových filmů při MEK testu. Tato zkouška byla hodnocena na skleněných panelech s nátěrovým filmem o DFT =  $50 \pm 5 \mu\text{m}$  v intervalech 1. 2. 3. 5. 7. 14. 21. 28. a 60. den od nanesení na podklad.

Tabulka 14: Hodnoty chemické odolnosti studovaných nátěrových filmů, DFT =  $50 \pm 5 \mu\text{m}$

Pigment	OKP <sub>pig</sub> [%]	OKP <sub>PANI</sub> [%]	MEK test – čas [s]									
			1. den	2. den	3. den	5. den	7. den	14. den	21. den	28. den	60. den	
Mg	0	1	10	43	68	75	77	85	135	142	151	
		0	35	45	59	69	86	96	98	231	242	
	1	1	26	42	53	83	86	115	120	135	148	
		2	33	37	49	52	54	56	58	71	82	
		3	7	22	32	43	50	54	56	65	69	
		5	8	9	9	9	10	10	12	14	42	
		0	42	82	86	133	141	162	165	180	203	
	3	1	14	18	27	69	78	83	108	140	195	
		2	10	38	59	65	104	118	120	128	160	
		3	12	30	36	66	68	69	79	108	131	
		5	7	12	13	25	26	26	28	41	107	
		Al	1	0	21	48	71	165	167	200	258	300
	1			5	18	40	113	118	120	122	162	191
	2			41	47	54	100	101	104	108	120	140
	3			6	37	39	79	79	112	114	134	142
5	19			21	29	50	67	95	97	118	132	
3	0		11	38	78	182	198	220	252	286	300	
	1		4	26	43	59	61	70	93	129	166	
	2		7	10	11	11	13	28	87	119	123	
	3		5	20	21	52	53	75	79	92	101	
	5		6	14	15	15	15	15	16	17	64	
Zn	Q=70	-	27	44	58	81	85	101	125	143	165	

#### 4.5 Hodnocení mechanických vlastností nátěrových filmů na ocelových panelech

V rámci hodnocení mechanických vlastností nátěrových filmů byla provedena zkouška hloubením za pomoci Erichsenova přístroje, zkouška ohybem přes 2mm trh, zkouška pomocí padajícího 1000g závaží z výšky 1 m a odtrhová zkouška na ocelových panelech třídy DC01 s tloušťkou organického povlaku  $DFT = 50 \pm 10 \mu\text{m}$ . Naměřené hodnoty jsou uvedeny v následující tabulce 18.

Tabulka 15: Výsledky stanovení mechanické odolnosti studovaných organických povlaků,  $DFT = 50 \pm 10 \mu\text{m}$

Pigment	OKP <sub>pig</sub> [%]	OKP <sub>PANI</sub> [%]	Hloubení [mm]	Ohyb [mm]	Úder [m]	Přilnavost [st.]	Odtrhová pevnost [MPa]	Typ lomu	
Mg	0	1	> 10	< 2	> 1	0	0,49	100 % B	
		0	> 10	< 2	> 1	0	0,63	100 % B	
	1	1	> 10	< 2	> 1	0	0,52	100 % B	
		2	> 10	< 2	> 1	0	0,54	100 % B	
		3	> 10	< 2	> 1	0	0,55	100 % B	
		5	> 10	< 2	> 1	0	0,57	100 % B	
		0	> 10	< 2	> 1	0	0,53	100 % B	
	3	1	> 10	< 2	> 1	0	0,54	100 % B	
		2	> 10	< 2	> 1	0	0,61	100 % B	
		3	> 10	< 2	> 1	0	0,59	100 % B	
		5	> 10	< 2	> 1	0	0,70	100 % B	
		0	> 10	< 2	> 1	0	0,54	100 % B	
	Al	1	1	> 10	< 2	> 1	0	0,58	100 % B
			2	> 10	< 2	> 1	0	0,56	100 % B
			3	> 10	< 2	> 1	0	0,59	100 % B
5			> 10	< 2	> 1	0	0,62	100 % B	
0			> 10	< 2	> 1	0	0,67	100 % B	
3		1	> 10	< 2	> 1	0	0,58	100 % B	
		2	> 10	< 2	> 1	0	0,59	100 % B	
		3	> 10	< 2	> 1	0	0,52	100 % B	
		5	> 10	< 2	> 1	0	0,54	100 % B	
		0	> 10	< 2	> 1	0	0,38	100 % B	
Zn	Q=70	-	> 10	< 2	> 1	0	0,38	100 % B	

#### 4.6 Hodnocení zrychlených korozních zkoušek

V následujících tabulkách (tabulka 19 a tabulka 20) jsou uvedeny výsledky zrychlené korozní zkoušky v atmosféře solného elektrolytu, jež byly studované organické povlaky exponovány po dobu 1440 hodin. Na každém vzorku byly hodnoceny puchýře ploše a v řezu a dále také po odstranění organických povlaků koroze v ploše panelu a koroze v řezu.

##### 4.6.1 Hodnocení korozní odolnosti nátěrového filmu se zkušební řezem v atmosféře mlhy solného elektrolytu

Tabulka 16: Výsledky korozní odolnosti studovaných organických povlaků po expozici v atmosféře solného elektrolytu po 480 h a po 1440 h expozici i po odstranění nátěrových filmů,  $DFT = 100 \pm 10 \mu\text{m}$

Pigment	OKP <sub>pig</sub> [%]	OKP <sub>PANI</sub> [%]	Expozice				Po odstranění NF		
			480 h		1440 h		Koroze		
			Puchýře		Puchýře		Řez [mm]	Plocha [%]	
			Řez [st.]	Plocha [st.]	Řez [st.]	Plocha [st.]			
Mg	0	1	-	-	6F	8F	2,0	0,03	
	1	0	-	-	6F	8F	4,5	16	
		1	-	-	6F	8F	2,5	1	
		2	-	-	6F	8F	3,0	3	
		3	-	-	6F	-	2,0	0,01	
		5	-	-	8F	-	1,5	0,01	
	3	0	8F	-	8M	8M	5,0	10	
		1	-	-	8F	8F	4,5	3	
		2	-	-	8F	-	4,0	0,03	
		3	-	-	-	8F	4,5	0,01	
		5	-	-	6F	-	3,5	0,01	
	Al	1	0	-	-	6F	-	1,5	0,01
			1	-	8F	6F	-	2,0	0,1
			2	-	8F	4F	-	2,5	0,03
			3	-	-	4F	8F	3,5	3
5			-	8F	6F	8F	3,0	3	
3		0	-	8F	6F	-	2,5	0,01	
		1	-	-	4F	-	2,5	0,03	
		2	-	6F	4F	-	2,5	0,1	
		3	-	-	6F	-	2,0	0,1	
		5	-	6F	6M	-	4,5	0,1	
Zn	Q=70	-	-	4F	6F	3,0	1		

## 4.6.2 Hodnocení korozní odolnosti nátěrového filmu v atmosféře s obsahem NaCl

Tabulka 17: Výsledky korozní odolnosti studovaných organických povlaků po expozici v atmosféře solného elektrolytu po 840 h a po 1440 h expozici i po odstranění nátěrových filmů, DFT =  $100 \pm 10 \mu\text{m}$

Pigment	OKP <sub>pig</sub> %	OKP <sub>PANI</sub> %	Expozice		Po odstranění NF Koroze Plocha [%]	
			840 hodin	1440 h		
			Puchýře Plocha [st.]	Puchýře Plocha St.]		
Mg	0	1	-	8F	1	
		1	0	8F	8F	33
	1		8F	8F	10	
	2		-	8F	10	
	3		-	8F	3	
	5		-	-	1	
	3	0	-	-	10	
		1	-	-	3	
		2	-	-	1	
		3	-	-	1	
		5	-	8F	0,1	
	Al	1	0	-	-	-
			1	-	-	0,03
			2	-	-	0,03
			3	-	-	0,1
5			-	8F	1	
3		0	-	8F	0,01	
		1	-	-	0,1	
		2	-	-	0,1	
		3	-	-	0,3	
		5	-	-	0,3	
Zn	Q=70	-	-	8F	3	

#### 4.6.3 Hodnocení korozní odolnosti nátěrového filmu se zkušební řezem v atmosféře s obsahem SO<sub>2</sub>

V následující tabulce 21 jsou uvedeny výsledky zrychlené korozní zkoušky v atmosféře s obsahem SO<sub>2</sub> jenž byly po dobu 1400 hodin exponovány studované organické povlaky. Na každém vzorku byly hodnoceny puchýře ploše a v řezu a dále také po odstranění organických povlaků koroze v ploše panelu a koroze v řezu.

Tabulka 18: Výsledky korozní odolnosti studovaných organických povlaků po expozici v atmosféře SO<sub>2</sub> po 840 h a 1440 h expozici a po odstranění nátěrových filmů, DFT = 100 ± 10 μm

Pigment	OKP <sub>pig</sub> [%]	OKP <sub>PANI</sub> [%]	Expozice				Po odstranění NF		
			840 h		1440 h		Koroze		
			Puchýře		Puchýře		Řez [mm]	Plocha [%]	
			Řez [st.]	Plocha [st.]	Řez [st.]	Plocha [st.]			
Mg	0	1	-	-	6F	8F	4,0	3	
	1	0	-	-	6F	8M	4,0	0,01	
		1	-	-	6F	8F	4,0	0,03	
		2	-	-	6F	8F	4,0	0,03	
		3	-	-	6F	-	3,0	0,03	
		5	-	-	8F	-	1,0	0,03	
	3	0	-	-	8M	8M	3,0	0,03	
		1	-	-	8F	8F	2,0	1	
		2	-	-	8F	-	7,0	0,03	
		3	-	-	-	8F	8,0	0,03	
		5	-	-	6F	-	8,0	0,01	
	Al	1	0	-	-	6F	-	1,3	0,1
			1	-	-	6F	-	1,3	0,1
			2	-	-	4F	-	4,0	0,3
			3	-	8F	4F	8F	6,0	0,3
5			-	-	6F	8F	7,0	0,3	
3		0	-	-	6F	-	1,4	0,03	
		1	-	-	4F	-	1,5	0,01	
		2	-	-	4F	-	2,8	0,3	
		3	-	-	6F	-	5,0	0,3	
		5	-	8F	6M	-	8,0	0,3	
Zn	Q=70	-	-	4F	6F	5,0	3		

## 4.6.4 Stanovení pH a měrné elektrické vodivosti z vodných výluhů volných nátěrových filmů

Tabulka 19: Stanovení pH a měrné elektrické vodivosti z vodných výluhů nátěrových hmot

Pigment	OKP <sub>pig</sub> [%]	OKP <sub>PANI</sub> [%]	Hodnota pH (odchylka ± 0,01)				Hodnota vodivosti [μS·cm <sup>-1</sup> ] (odchylka ± 0,5 %)				
			7.den	14.den	21.den	28.den	7.den	14.den	21.den	28.den	
Mg	0	1	7,96	7,98	8,35	9,08	20,3	28,5	27,0	28,0	
		0	10,81	9,68	8,09	8,01	16,5	16,4	19,5	23,3	
	1	1	10,62	8,73	8,11	8,03	17,7	29,3	32,5	37,1	
		2	9,53	8,13	8,12	8,08	24,2	30,3	34,7	46,2	
		3	8,88	7,95	7,94	7,17	35,0	34,3	43,5	44,8	
		5	8,20	8,15	8,09	8,01	52,5	54,6	64,5	65,3	
	3	0	11,20	10,89	10,57	9,87	46,9	68,2	79,5	85,4	
		1	11,12	10,77	10,41	9,56	53,3	68,2	80,1	81,3	
		2	10,96	10,63	10,07	9,56	63,6	74,4	74,5	75,4	
		3	10,49	9,78	9,60	9,42	84,1	99,2	100,3	102,4	
		5	9,72	9,34	8,85	8,55	88,6	104,9	120,5	127,5	
	Al	1	0	8,24	8,22	8,23	7,91	18,3	24,1	19,0	19,9
			1	8,13	7,88	7,98	7,78	19,4	24,3	22,0	24,1
			2	8,04	7,91	8,16	7,80	21,4	24,3	25,2	28,1
			3	7,93	7,80	7,93	7,75	23,3	32,6	26,6	29,3
5			7,83	7,79	7,94	7,76	27,5	36,2	31,4	33,8	
3		0	8,51	8,36	8,68	8,47	12,5	14,0	16,8	18,5	
		1	7,98	7,79	7,73	7,75	14,3	14,4	18,4	18,9	
		2	7,99	7,77	7,99	7,80	14,6	15,0	20,2	23,2	
		3	7,88	7,74	7,89	7,76	16,7	26,0	22,8	24,4	
		5	7,63	7,69	7,82	7,73	26,5	33,8	28,3	29,4	
redest. H <sub>2</sub> O	-	-	6,71	6,73	6,85	6,94	1,1	1,5	1,7	2,1	

## 4.6.5 Stanovení hmotnostních korozních úbytků z výluhů volných filmů

Tabulka 20: Stanovení hmotnostních korozních úbytků z výluhů volných filmů

Pigment	OKP <sub>pig</sub> [%]	OKP <sub>PANI</sub> [%]	Hmotnostní korozní úbytky			
			Δm [g]	K <sub>m</sub> [g·m <sup>-2</sup> ]	X <sub>H</sub> [%]	
Mg	0	1	0,007	0,039	25,24	
		0	0,008	0,046	29,77	
	1	1	0,005	0,025	16,18	
		2	0,007	0,037	23,95	
		3	0,006	0,032	20,72	
		5	0,003	0,017	11,01	
	3	0	0,007	0,037	23,95	
		1	0,007	0,039	25,24	
		2	0,006	0,034	22,01	
		3	0,005	0,028	18,12	
		5	0,002	0,011	7,12	
	Al	1	0	0,006	0,033	21,36
			1	0,007	0,037	23,95
			2	0,008	0,046	29,77
			3	0,010	0,054	34,95
5			0,010	0,053	34,30	
3		0	0,007	0,038	24,59	
		1	0,008	0,043	27,83	
		2	0,007	0,039	25,24	
		3	0,011	0,060	38,84	
		5	0,009	0,050	32,36	
Redest. H <sub>2</sub> O	-	-	0,003	0,1545	100	

## 5 Diskuse k výsledkům

### 5.1 Diskuse ke stanovení fyzikálně – chemických vlastností pigmentů a vlastností pojiva

Studované pigmenty bylo zapotřebí v první řadě charakterizovat a stanovit tak jejich základní parametry nezbytné pro formulace modelových nátěrových systémů. Pomocí plynového pyknometru byly stanoveny hustoty jednotlivých pigmentů, kdy nejvyšší hustota ( $7,07 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) byla stanovena právě u práškového zinku, zatím co nejnižší hustota ( $1,42 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) byla stanovena u polyanilinové soli. Olejové číslo u práškového zinku stanovené metodou tlouček – miska dosáhlo hodnoty nejnižší hodnoty  $6,1\text{g}/100\text{g}$  pigmentu, zatím co nejvyšší hodnoty ( $93,3\text{g}/100\text{g}$  pigmentu) dosáhl tento parametr u polyanilinové soli. Na základě těchto výsledků byl vypočítán parametr KOKP pro jednotlivé pigmenty, kdy nejvyšší hodnota (68,3) byla stanovena pro práškový zinek, zatím co nejnižší hodnota (40,6) byla stanovena pro polyanilinovou sůl.

Pro pojivovou složku, tedy epoxyesterovou pryskyřici rozpouštědlového typu byla stanovena sušina, která dosáhla hodnoty 60 % a hustota, jež dosáhla hodnoty  $1,01 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Údaj o viskozitě dané epoxyesterové pryskyřice ( $3600 - 4800 \text{ mPa}\cdot\text{s}^{-1}$ ) byl převzat z technického listu.

### 5.2 Diskuse k vlastnostem organických a anorganických antikoročních pigmentů

#### 5.2.1 Diskuse k vyhodnocení pH a měrné elektrické vodivosti z vodných výluhů pigmentů.

Podle již zmíněného postupu byly připraveny vodné výluhy z jednotlivých pigmentů, jejichž hodnoty pH a měrné elektrické vodivosti jsou uvedeny v tabulkách. Hodnoty pH a měrné elektrické vodivosti byly měřeny pravidelně každý sedmý den po dobu 28 dní.

Hodnota pH vodného výluhu s obsahem práškového zinku i s obsahem práškového hliníku v průběhu 28 dní oscilovala v rozmezí hodnot 7 – 7,8, a nebyla zaznamenána ani významná změna měrné elektrické vodivosti, jež se pohybovala v desítkách  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  pro systém se zinkem a stovkách  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  pro systém s hliníkem. Hodnota pH vodného výluhu práškového hořčíku dosáhla již po 7 dnech hodnoty 10,75 a v následujících dnech se výrazně neměnila. V důsledku zvýšení pH došlo i ke zvýšení měrné elektrické vodivosti, jež se pohybovala ve stovkách  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Kyselá hodnota vodného výluhu byla stanovena pouze u systému s polyanilinovou solí, kdy u tohoto vodného výluhu dosáhlo pH hodnoty 1,77 (7 den) a 1,01 (28 den). Tato skutečnost je způsobena deprotonací polyanilinové soli a uvolnění



dopantu za vzniku příslušného typu kyselina, která způsobila toto výrazné snížení hodnoty pH. Deprotonace měla významný vliv i na hodnotu měrné elektrické vodivosti, jež se významně zvýšila až do řádově desítek  $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  a tisíckrát tedy převyšovala hodnotu měrné elektrické vodivosti vodného výluhu práškového zinku.

### **Závěry z výsledků hodnocení pH a měrné elektrické vodivosti vodných výluhů pigmentů**

- Vodný výluh s obsahem polyanilinové soli vykazoval hodnoty pH blížící se 1 v důsledku deprotonace příslušného typu dopantu, což způsobilo i výrazné zvýšení hodnot měrné elektrické vodivosti tohoto vodného výluhu.

## **5.3 Diskuse k fyzikálně – mechanickým vlastnostem a chemické odolnosti nátěrových filmů stanovených na skleněných panelech**

### **5.3.1 Relativní povrchová tvrdost studovaných povlaků**

Relativní povrchová tvrdost organických povlaků na skleněných panelech byla měřena pomocí Perzsova kyvadla. Měření probíhala pravidelně 1. 2. 3. 5. 7. 14. 21. 28. den od nanesení povlaku, a poté ještě 60. den. Suchá tloušťka nátěrových filmů dosahovala hodnot  $50 \pm 5 \mu\text{m}$ . Z výsledků měření vyplývá, že relativní povrchová tvrdost organických povlaků se v průběhu času zvyšovala a nejvyšší hodnoty dosáhla poslední den. Nárůst relativní povrchové tvrdosti povlaků byl způsoben vytvrzováním pojivové složky, které probíhalo oxypolymeračním mechanismem.

Bylo zjištěno, že při zvyšujícím se OKP polyanilinu v jednotlivých formulacích, se relativní povrchová tvrdost nátěrového filmu snižuje, kdy nejnižší relativní povrchové tvrdosti dosáhl organický povlak s obsahem pigmentu Mg při  $\text{OKP}_{\text{pig}} = 3 \%$  a s obsahem polyanilinové soli při  $\text{OKP}_{\text{PANI}} = 5 \%$ . Pro tento systém byla stanovena hodnota relativní povrchové tvrdosti jen 16,55 %, z čehož vyplývá, že vysoká koncentrace polyanilinové soli společně s vysokým obsahem práškového hořčíku má negativní vliv na relativní povrchovou tvrdost povlaku. Naopak nejvyšší relativní povrchovou tvrdosti dosáhl organický povlak s obsahem práškového hliníku při  $\text{OKP}_{\text{pig}} = 3 \%$  a bez obsahu polyanilinové soli. Tento organický povlak dosáhl relativní povrchové tvrdosti 31,31 %.

### **5.3.2 Hodnocení lesku studovaných povlaků**

Měření lesku bylo prováděno u jednotlivých nátěrových filmech při úhlech měření  $20^\circ$ ,  $60^\circ$ , a  $85^\circ$ . Tato zkouška byla hodnocena na skleněných panelech s nátěrovým filmem

v intervalech 1. 2. 3. 5. 7. 14. 21. 28. a 60. den od nanesení na podklad. Organické povlaky měly tloušťku  $50 \pm 5 \mu\text{m}$ .

Hodnoty lesku jednotlivých studovaných organických povlaků se v průběhu času postupně snižovaly v důsledku průběhu oxopolymeračního mechanismu zasychání. Vliv jednotlivých práškových pigmentů či polyanilinové soli byl na hodnoty lesku při jednotlivých úhlech 20, 60 a 85 ° minimální. Vzhledem ke skutečnosti, že pro jednotlivé studované organické povlaky při úhlu 60 ° bylo dosaženo hodnot v intervalu od 10 do 70, lze systémy zařadit do skupiny středně lesklých nátěrů.

### 5.3.3 Buchholtzova vrypová zkouška studovaných povlaků

Tato stanovení bylo prováděno na nátěrových filmech aplikovaných na skleněných panelech o DFT =  $50 \pm 5 \mu\text{m}$  v intervalech 1. 2. 3. 5. 7. 14. 21. 28. a 60. den od nanesení na podklad. Odolnost vůči vrypu se u jednotlivých nátěrových filmů s časem zvyšovala, nicméně z výsledků je patrné, že s rostoucím obsahem polyanilinové soli v nátěrových filmech má za následek snížení odolnosti daného typu nátěrového filmu vůči vrypové zkoušce.

Nejvyšší odolnosti vůči vrypové zkoušce a zároveň nejvyšší hodnoty relativní povrchové tvrdosti dosáhl organický povlak s obsahem práškového hliníku při  $\text{OKP}_{\text{pig}} = 3 \%$  a bez obsahu polyanilinové soli, kdy délka vrypu dosáhla hodnoty 0,65 mm. Naopak nejnižší odolnost vůči vrypové zkoušce a zároveň nejnižší hodnoty relativní povrchové tvrdosti dosáhl organický povlak s obsahem práškového hořčíku při  $\text{OKP}_{\text{pig}} = 3 \%$  a s obsahem polyanilinové soli  $\text{OKP}_{\text{PANI}} = 5 \%$ , kdy délka vrypu dosáhla hodnoty 2,03 mm.

### 5.3.4 MEK test studovaných povlaků

V rámci tohoto stanovení byla testována chemická odolnost nátěrových filmů vůči působení ethyl(methyl)ketonu. Tato zkouška byla hodnocena na skleněných panelech s nátěrovým filmem o DFT =  $50 \pm 5 \mu\text{m}$  v intervalech 1. 2. 3. 5. 7. 14. 21. 28. a 60. den od nanesení na podklad. U všech testovaných povlaků postupem času docházelo ke zvýšení chemické odolnosti daného organického povlaku v důsledku postupného síťování pojiva.

U všech testovaných nátěrových filmů došlo k jejich poškození až na skleněný podklad v průběhu provádění testu. Jedinou výjimkou byl organický povlak s obsahem práškového hliníku při  $\text{OKP}_{\text{pig}} = 1$  a 3 % a bez obsahu polyanilinové soli, u kterého nedošlo k poškození až na skleněný podklad, pouze došlo k lehkému poškození (poškrábání) nátěrového filmu, což lze hodnotit stupněm 3. Dále je z výsledků tohoto testu patrné, že s rostoucím obsahem polyanilinové soli ve studovaných nátěrových filmech dochází ke snížení času potřebného

k poškození nátěrového filmu až na skleněný podklad, tedy že přítomnost polyanilinové soli má negativní dopad na chemickou odolnost nátěrových filmů.

### **Závěry z hodnocení fyzikálně - mechanických vlastností a chemické odolnosti nátěrových filmů na skleněných panelech**

- U všech testovaných formulací, se relativní povrchová tvrdost v závislosti na čase zvyšovala v důsledku průběhu oxopolymeračního mechanismu zasychání.
- Přítomnost polyanilinové soli v nátěrových filmech měla za následek snižování hodnot relativní povrchové tvrdosti, kdy toto snížení se zvyšovalo se zvyšujícím se jejím obsahem.
- Nejvyšší relativní povrchovou tvrdosti dosáhl organický povlak s obsahem práškového hliníku při  $OKP_{pig} = 3 \%$  a bez obsahu polyanilinové soli.
- Přítomnost polyanilinové soli v nátěrových filmech měla za následek snižování chemické odolnosti vůči působení ethyl(methyl)ketonu, kdy toto snížení chemické odolnosti se zvyšovalo se zvyšujícím se obsahem polyanilinové soli.
- Organický povlak s obsahem práškového hliníku při  $OKP_{pig} = 1$  a  $3 \%$  a bez obsahu polyanilinové soli, vykázal nejvyšší chemickou odolnost, jelikož u tohoto systému došlo pouze k lehkému poškození (poškrábání) nátěrového filmu, což lze hodnotit stupněm 3.
- Přítomnost polyanilinové soli v nátěrových filmech měla za následek snižování odolnosti vůči vrypu, kdy se toto snížení odolnosti zvyšovalo se zvyšujícím se obsahem polyanilinové soli.
- Nejvyšší odolnosti vůči vrypové zkoušce dosáhl organický povlak s obsahem práškového hliníku při  $OKP_{pig} = 3 \%$  a bez obsahu polyanilinové soli.

## **5.4 Diskuse k výsledkům mechanických zkoušek organických povlaků na ocelových panelech**

### **5.4.1 Mechanická odolnost studovaných organických povlaků**

Byly provedeny zkoušky hloubením za pomoci Erichsenova přístroje, zkouška ohybem přes 2 mm trh, zkouška pomocí padajícího 1 kg závaží z výšky 1 m, odtrhová zkouška a stanovení stupně přilnavosti pomocí řezacího nože s rozstupem čepelí 2 mm. Vzorky nátěrových filmů byla aplikována na ocelových panelech třídy DC01, kdy suché tloušťky jednotlivých nátěrových filmů dosahovaly hodnot  $50 \pm 10 \mu\text{m}$ .

Po zhotovení zkoušky odolnosti vůči ohybu byly všechny nátěrové filmy bez známek jakýchkoliv defektů. Byla prokázána vysoká odolnost při ohybu přes válcový trn o průměru 2 mm. Zkouška hloubením prokázala také, že všechny testované organické povlaky byly vysoce odolné, kdy nedošlo k popraskání nátěrového filmu po protlačení ocelové kuličky do nátěrového filmu do vzdálenosti více než 10 mm. Zkouška úderem pomocí padajícího závaží byla provedena jak z rubové strany, tak z lícové strany. V každém případě testované organické povlaky vykazovaly vysokou odolnost vůči úderu a rychlé defomaci, protože u žádného ze studovaných nátěrových filmů nedošlo k porušení celistvosti po pádu kilogramového závaží z maximální možné výšky 1 m. Všechny testované povlaky dosáhly při mřížkové zkoušce maximální možné odolnosti hodnocené stupněm 0, kdy u žádného ze studovaných povlaků nebylo po provedení tohoto stanovení zaznamenáno poškození, ani v místech, kde se jednotlivé řezy kříží. Rozmezí, v kterém se pohybovala odtrhová pevnost studovaných organických povlaků byla od 0,42 – 0,70 MPa. Nejnižší odtrhové pevnosti (0,42 MPa) dosáhl povlak s obsahem práškového hliníku při  $OKP_{pig} = 1 \%$  a s obsahem polyanilinové soli při  $OKP_{PANI} = 5 \%$ . Naopak nejvyšší odtrhové pevnosti (0,70 MPa), dosáhl nátěrový film s obsahem práškového hořčíku při  $OKP_{pig} = 3 \%$  a s obsahem polyanilinové soli při  $OKP_{PANI} = 5 \%$ . Standardní organický povlak pigmentovaný pouze zinkem dosáhl odtrhové pevnosti 0,38 MPa.

### Závěry z hodnocení mechanických zkoušek

- Všechny nátěrové filmy zůstaly bez poškození po provedení ohybové zkoušky přes válcový trn o průměru 2 mm,
- Všechny nátěrové filmy zůstaly bez poškození po úderu kilogramového závaží z výšky 1 m.
- Všechny nátěrové filmy zůstaly bez poškození po hloubení do vzdálenosti 10 mm.
- Všechny nátěrové filmy zůstaly bez poškození po zhotovení mřížky pomocí řezacího nože s rozstupem čepelí 2 mm.
- Nejvyšší odtrhové pevnosti dosáhl nátěrový film s obsahem práškového hořčíku při  $OKP_{pig} = 3 \%$ , a s obsahem polyanilinové soli při  $OKP_{PANI} = 5 \%$ .

## 5.5 Diskuse k výsledkům zrychlených korozních zkoušek

### 5.5.1 Diskuse k výsledkům korozní zkoušky v atmosféře solného elektrolytu

V rámci této cyklické korozní zkoušky bylo hodnoceno množství puchýřů v ploše a v řezu nátěrového filmu a koroze v ploše a v řezu na ocelových panelech po odstranění

nátěrových filmů. Suché tloušťky nátěrových filmů dosahovaly hodnot  $100 \pm 10 \mu\text{m}$ . Korozní odolnost se v rámci této cyklické korozní zkoušky testovala v atmosféře mlhy solného elektrolytu  $\text{NaCl}/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Působení korozního prostředí bylo hodnoceno ve 120 hodinových intervalech a testování bylo ukončeno po 1440 hodinové expozici vzorků.

Z výsledků cyklické korozní zkoušky studovaných nátěrových systému v atmosféře s obsahem mlhy solného elektrolytu po 1440 hodinové expozici lze vyvodit závěr, že organické povlaky pigmentované práškovým hliníkem při OKP = 1 i 3 % bez obsahu polyanilinové soli i s obsahem polyanilinové soli při hodnotě OKP = 1 a 2 % dosáhly vysoké účinnosti vůči puchýřovatení v ploše nátěrového filmu. U těchto organických povlaků tento parametr nebyl zaznamenán a koroze v ploše panelu dosáhla hodnot nepřesahujících 0,1 %. Stejný závěr platí i pro organické povlaky pigmentované práškovým hořčíkem při hodnotách OKP = 1 a 3 % s obsahem polyanilinové soli při hodnotách OKP = 3 a 5 %. U těchto organických povlaků byla zaznamenána jen minimální koroze v ploše panelu, která nepřesahovala hodnotu 0,1 %. Z těchto velmi účinných organických povlaků navíc dosáhl vysoké ochrany zkušebního řezu organický povlak pigmentovaný hliníkem při hodnotě OKP = 1 %, kdy tento parametr dosáhl hodnoty 1,5 mm a dále i organický povlak pigmentovaný práškovým hořčíkem při hodnotě OKP = 1 % s obsahem polyanilinové soli při hodnotě OKP = 5 %, kdy tento parametr dosáhl také hodnoty 1,5 mm. Výše uvedené organické povlaky dosáhly vyšší antikoroziční účinnosti v porovnání s příslušným typem standardního organického povlaku pigmentovaného pouze zinkem.

Stejný závěr lze vyvodit z výsledků studovaných organických povlaků bez zkušebního řezu v atmosféře solného elektrolytu, kdy právě organický povlak pigmentovaný práškovým hliníkem při hodnotě OKP = 1 % bez obsahu polyanilinové soli dosáhl nejvyšší korozní účinnosti v porovnání s ostatními typy studovaných organických povlaků. U tohoto organického povlaku nebyl ani po 1440 hodinové expozici v tomto typu korozního prostředí zaznamenán výskyt puchýřů v ploše nátěrového filmu, nebylo zaznamenáno prorezivění nátěrového filmu a výskyt červené rzi a po odstranění organického povlaku koroze v ploše panelu nebyla zaznamenána. Z organických povlaků pigmentovaných práškovým hliníkem dosáhl nejvyšší antikoroziční účinnosti organický povlak s obsahem tohoto pigmentu při OKP = 1 % a s obsahem polyanilinové soli při OKP = 5 %, kdy u tohoto organického povlaku nebyla zaznamenána přítomnost puchýřů v ploše nátěrového filmu a koroze v ploše panelu po odstranění nátěrového filmu dosahovala hodnoty 1 %. Oba výše uvedené organické povlaky

dosáhly vyšší antikoroziční účinnosti v porovnání s příslušným typem standardního organického povlaku pigmentovaného pouze zinkem.

#### 5.5.2 Diskuse k výsledkům korozní zkoušky v atmosféře SO<sub>2</sub>

V rámci této cyklické korozní zkoušky bylo hodnoceno množství puchýřů v ploše nátěrového filmu a v řezu nátěrového filmu a koroze v ploše panelu a v řezu na ocelových panelech. Suché tloušťky nátěrových filmů dosahovaly hodnot  $100 \pm 10 \mu\text{m}$ . Antikoroziční účinnost byla v tomto případě testována v atmosféře kondenzované vlhkosti s obsahem oxidu siřičitého. Působení korozního prostředí bylo hodnoceno ve 120 hodinových intervalech a testování bylo ukončeno po 1440 hodinové expozici vzorků.

Z výsledků cyklické korozní zkoušky studovaných nátěrových systému v atmosféře kondenzované vlhkosti s obsahem oxidu siřičitého po 1440 hodinové expozici lze vyvodit závěr, že organické povlaky pigmentované práškovým hliníkem při OKP = 3 % bez obsahu polyanilinové soli i s obsahem polyanilinové soli při hodnotě OKP = 1 i 3 % dosáhly vysoké účinnosti vůči puchýřovatení v ploše nátěrového filmu. U těchto organických povlaků tento parametr nebyl zaznamenán a koroze v ploše panelu dosáhla hodnot 0,1 %. Stejný závěr platí i pro organické povlaky pigmentované práškovým hořčíkem při hodnotě OKP = 1 % s obsahem polyanilinové soli při hodnotě OKP = 5 %. U tohoto organického povlaku byla zaznamenána jen minimální koroze v ploše panelu, která nepřesahovala hodnotu 0,03 %. Z těchto velmi účinných organických povlaků navíc dosáhl vysoké ochrany zkušebního řezu organický povlak pigmentovaný hliníkem při hodnotě OKP = 1 %, bez obsahu polyanilinové soli a s obsahem polyanilinové soli při hodnotě OKP = 1 %, kdy tento parametr dosáhl hodnoty 1,3 mm. Dále i organický povlak pigmentovaný práškovým hořčíkem při hodnotě OKP = 1 % s obsahem polyanilinové soli při hodnotě OKP = 5 %, kdy tento parametr dosáhl taktéž nízké hodnoty 1,0 mm. Výše uvedené organické povlaky dosáhly vyšší antikoroziční účinnosti v porovnání s příslušným typem standardního organického povlaku pigmentovaného pouze zinkem.

#### 5.5.3 Diskuse k vyhodnocení pH, měrné elektrické vodivosti a hmotnostních korozních úbytků z výluhů vodných filmů

Byly připraveny vodné výluhy z filmů, jejichž hodnoty pH a měrné elektrické vodivosti jsou uvedeny v tabulkách. Stanovení pH vodných výluhů slouží jako parametr pro technologickou kontrolu vymývání pigmentu během výroby, protože nedostatečné vymytí by mohlo negativně ovlivnit kvalitu nátěru. Hodnoty pH a měrné elektrické vodivosti byly měřeny pravidelně každý sedmý den po dobu 28 dní.

Z výsledků stanovení hodnot pH vodných výluhů nátěrových filmů je patrné, že u systému s obsahem práškového hořčíku i práškového hliníku bez obsahu polyanilinových solí došlo ke zvýšení hodnot pH do alkalické oblasti v důsledku zásadité povahy těchto pigmentů. Dále bylo u jednotlivých systémů zaznamenáno snížení hodnot pH se zvyšující se objemovou koncentrací polyanilinové soli v těchto systémech v důsledku její deprotonace. V důsledku deprotonace polyanilinové soli dochází i k postupnému zvyšování měrné elektrické vodivosti jednotlivých systémů s rostoucí hodnotou objemové koncentrace této polyanilinové soli.

Z výsledků hmotnostních korozních úbytků je patrné, že ve vodných výluzích nátěrových filmů s obsahem hořčíku při OKP = 0, 1 a 3 % dochází k postupnému snižování hodnot parametru hmotnostního úbytku se zvyšujícím se obsahem polyanilinové soli, kdy nejnižší hodnota ( $0,011 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ ) tohoto parametru byla zaznamenána u systému s obsahem práškového hořčíku při OKP = 3 % a s obsahem polyanilinové soli při hodnotě OKP = 5 % v porovnání s vodným výluhem příslušného standardního zinkem pigmentovaného systému.

Dále je z výsledků hmotnostních korozních úbytků patrné, že ve vodných výluzích nátěrových filmů s obsahem hliníku při OKP = 1 a 3 % dochází k postupnému snižování hodnot parametru hmotnostního úbytku se snižujícím se obsahem polyanilinové soli, kdy nejnižší hodnota ( $0,033 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ ) byla zaznamenána u systému bez obsahu této polyanilinové soli v porovnání s vodným výluhem příslušného standardního zinkem pigmentovaného systému.

#### 5.5.4 Určení stupně korozní agresivity prostředí

Stupeň korozní agresivity prostředí byl odvozen podle normy ISO 12944-2. Stupeň agresivity prostředí byl určen pro organické povlaky exponované v atmosféře s obsahem solného elektrolytu. Byl stanoven stupeň agresivity, pro takové povlaky, u kterých se neobjevily žádné korozní projevy (puchýře v řezu, puchýře v ploše a koroze v ploše). Následně bylo stanoveno prostředí a životnost povlaků v daném prostředí.

Organické povlaky s nejvyšší korozní odolností jsou vhodné pro použití do korozního prostředí C4 (předpokládána životnost vysoká). Konkrétně se jedná organický povlak s nejvyšší antikorozií účinností pigmentovaný práškovým hliníkem při hodnotě OKP = 1 % bez obsahu polyanilinové soli a také organický povlak pigmentovaný práškovým hliníkem při hodnotě OKP = 1 % s obsahem polyanilinové soli při OKP = 1 %. Tuto skutečnost lze vyhodnotit na základě výsledků, že u těchto organických povlaků nebyl zaznamenán výskyt puchýřů či prokorodování a přilnavost testovaných organických povlaků byla hodnocena stupněm 0 či 1 a dále koroze zkušebního řezu nepřesáhla hodnotu vyšší než 1 mm po 720-hodinové expozici těchto organických povlaků v atmosféře solného elektrolytu

## 6 Přínos bakalářské práce

Tato bakalářská práce vypracovaná pod názvem: „*Testování ochranných vlastností nátěrových hmot s obsahem, zinku, vodivých polymerů a vybraných kovových pigmentů*“ a přináší nové poznatky do oblasti ochranných organických povlaků a nátěrových hmot a ochrany proti korozi pomocí nátěrových systémů hmot. V této bakalářské práci jsou obsaženy nové poznatky z výzkumu ochranného efektu organických povlaků a nátěrových hmot na bázi epoxyesterové pryskyřice rozpouštědlového typu obsahující vybrané zástupce kovových pigmentů a vybraného zástupce vodivých polymerů. Mezi nejvýznamnější přínosy bakalářské práce patří poznatky o působení zvolených typů kovových pigmentů v kombinaci s polyanilinovou solí v ochranných organických povlacích na bázi epoxyesterové pryskyřice na kovovém podkladu v závislosti na typu a koncentraci vybraných kovových pigmentů.

Na základě výsledků předložené bakalářské práce je možné konstatovat, že mechanickou odolnost zinkem pigmentovaných systémů je možné posílit při správné volbě dalších typů pigmentů použitých v dané formulaci. Z výsledků provedených mechanických testů je možné učinit závěr, že využití práškového hliníku či práškového hořčíku s lamelárním tvarem částic, jíž při nízkých hodnotách jejich objemových koncentrací řádově v jednotkách procent ( $OKP = 1$  a  $3\%$ ), vede k posílení mechanické odolnosti daných systémů. Tuto skutečnost lze vysvětlit především zajištěním vyztužující schopnosti těchto pigmentů v nátěrových systémech v důsledku jejich lamelárního tvaru částic. Tento závěr potvrzuje i skutečnost, že s rostoucím obsahem obou typů lamelárních pigmentů vede k významnějšímu posílení mechanické odolnosti v porovnání s příslušným typem zinkem pigmentovaných nátěrového systému bez obsahu dalších typů pigmentů.

Dále na základě výsledků cyklických korozních zkoušek v rozdílných typech korozních atmosfér lze učinit závěr, že využití práškového hliníku při hodnotách  $OKP = 1$  i  $3\%$  bez kombinace s polyanilinovou solí či využití práškového hořčíku při objemové koncentraci  $1\%$  a především  $3\%$  v kombinaci s polyanilin fosfátem při objemové koncentraci  $3$  a  $5\%$  vede k významnému posílení antikorozní účinnosti daného systému a především posílení ochrany zkušebního řezu. Tyto závěry lze vysvětlit posílením bariérové schopnosti daných typů nátěrových systémů v důsledku rovnoběžného uspořádání těchto lamelárních částic s ocelovým podkladem a prodloužení dráhy potřebné k dosažení kontaktu iniciátoru koroze s ocelovým podkladem. Dále lze zvýšení ochrany zkušebního řezu vysvětlit posílením elektrochemického mechanismu působení zinkem pigmentovaného systému s obsahem těchto typů kovových práškových pigmentů v důsledku zajištění lepšího kontaktu jednotlivých částic mezi sebou, či kontaktu jednotlivých částic s kovovým podkladem, právě v důsledku lamelární struktury použitých částic.



## 7 Závěr

Zinkem pigmentované nátěrové hmoty jsou považovány za jeden z neúčinnějších způsobů protikorozi ochrany. Vzhledem k ekonomickým a ekologickým důvodům je však žádoucí vyvinout nátěrové systémy, které by snížily obsah zinku a přitom poskytovaly srovnatelnou, ne-li lepší ochranu proti korozi. Byly naformulovány, připraveny a otestovány inovativní nátěrové hmoty se sníženým obsahem zinku. Tyto formulace obsahují další typy kovových pigmentů, konkrétně práškový hliník, práškový hořčík, a také vodivý polymer, konkrétně polyanilinovou sůl.

V prvním kroku byly charakterizovány vybrané pigmenty, jež byly dále použity k přípravě modelových nátěrových hmot. Práškový hliník a práškový hořčík byly zvoleny pro jejich známé ochranné vlastnosti, zatímco polyanilinová sůl byla použita díky své schopnosti poskytovat dodatečnou ochranu prostřednictvím své vodivosti, což může zlepšit odolnost nátěrového systému proti korozi.

Po přípravě byly tyto optimalizované nátěrové systémy aplikovány na ocelové a skleněné panely. Výběr těchto substrátů umožňuje testovat nátěry v různých podmínkách a získat tak komplexní představu o jejich vlastnostech. Ocelové panely simulují reálné podmínky kovových konstrukcí, zatímco skleněné panely umožňují lepší sledování přilnavosti a homogenity nátěru.

Testování nátěrů probíhalo především pomocí cyklických korozních zkoušek, které simulují reálné korozní podmínky a jsou klíčové pro posouzení dlouhodobé ochrany poskytované nátěrem. Tyto zkoušky simulují podmínky, kterým jsou kovové konstrukce vystaveny, včetně střídavého působení vlhkosti, iniciátorů koroze a teplotních změn. Kromě korozních zkoušek byly prováděny i mechanické testy, které hodnotí fyzikálně – mechanickou odolnost nátěrů. Tyto testy jsou nezbytné pro stanovení, zda bude nátěrový systém schopný odolat mechanickému namáhání, kterému mohou být kovové konstrukce vystaveny.

Bylo očekáváno, že nátěrové hmoty se sníženým obsahem zinku budou vykazovat několik významných výhod. Snížení obsahu zinku nejenže přináší ekonomické úspory, ale také snižuje ekologickou zátěž spojenou s těžbou a zpracováním zinku. Kombinace různých kovových pigmentů a vodivého polymeru měla zlepšit ochranné vlastnosti nátěrových systémů, což by mohlo vést k delší životnosti kovových konstrukcí a snížení nákladů na jejich údržbu.

Dobrá adheze, tvrdost a mechanická odolnost nátěrového systému vůči mechanickému namáhání jsou základními požadavky na ochranné nátěry, které mají sloužit v náročných

podmínkách. Úspěšná formulace těchto nátěrů znamená významný pokrok v oblasti protikorozní ochrany kovových konstrukcí, přinášející jak ekonomické, tak ekologické přínosy.

Závěrem lze konstatovat, že práce zaměřená na výrobu a testování nátěrových hmot s definovaným složením pro protikorozní ochranu se sníženým obsahem zinku přinesla řadu pozitivních výsledků a přínosů. Nové formulace nátěrů, obsahující kombinaci zinku, hliníku, hořčíku a vodivého polymeru polyanilinové soli, byly úspěšně vyvinuty a aplikovány na ocelové a skleněné panely.

Výsledky naznačují, že nové formulace nátěrů mají potenciál poskytnout srovnatelnou, ne-li lepší ochranu než tradiční nátěry s vyšším obsahem zinku, což přináší ekonomické a ekologické výhody.

## 8 Použitá literatura

- [1] A. Kalendová, P. Kalenda, D. Veselý, Comparison of the efficiency of inorganic nonmetal pigments with zinc powder in anticorrosion paints, *Progress in Organic Coatings*, 57, **2006**, 1–10.
- [2] Koroze kovů a slitin - Základní termíny a definice. ČSN EN ISO 8044. **2021**, 038001
- [3] Zhou Yi, Jia Hu, Da-Dong Wen, Yong-He Deng, Yi Chen, Yun Xie, Shuang-Xiang Qi, Shuang He, Ping Peng, Impact of alloying elements on generalized stacking fault energy and twinning of Ag-based alloys, *Physica B: Condensed Matter*, 670, **2023**, 415368
- [4] Gao Deng, Yongjia He, Linnu Lu, Fazhou Wang, Shuguang Hu, A preliminary study on the efficiency of the steel slag-based spraying carbonation layer in improving the durability of cement-based products, *Cement and Concrete Composites*, 136, **2023**, 104899
- [5] Andrea Kalendová, David Veselý, Miroslav Kohl, Jaroslav Stejskal, Anticorrosion efficiency of zinc-filled epoxy coatings containing conducting polymers and pigments, *Progress in Organic Coatings*, 78, **2015**, 1–20
- [6] Lenka Munteanu, Andrei Munteanu, Michal Sedlacik, Erika Kutalkova, Miroslav Kohl, Andrea Kalendova, Zinc ferrite/polyaniline composite particles: Pigment applicable as electro-active paint, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 115, **2022**, 440–448
- [7] Irina V. Frishbergová, Handbook of Non-Ferrous Metal Powders Technologies and Applications, *Chapter 19 - Production of Zinc, Cadmium and Their Alloy Powders*, **2009**, 409–422
- [8] Ahmed Khalid Hussain, N. Seetharamaiah, Moorthi Pichumani, Ch. Shilpa Chakra, Research progress in organic zinc rich primer coatings for cathodic protection of metals – A comprehensive review, *Progress in Organic Coatings*, 153, **2021**, 106040
- [9] V. Čechalová, A. Kalendova, Properties of ZnO in dependence on method of preparation and size distribution in coatings, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68, **2007**, 1096–1100
- [10] Andrea Kalendová, Alkalisating and neutralising effects of anticorrosive pigments containing Zn, Mg, Ca, and Sr cations, *Progress in Organic Coatings*, 38, **2000**, 199–206

- [11] Andrea Kalendová, Effects of particle sizes and shapes of zinc metal on the properties of anticorrosive coatings, *Progress in Organic Coatings*, 46, **2003**, 324–332
- [12] Qian Ma, Lida Wang, Wen Sun, Zhengqing Yang, Suilin Wang, Guichang Liu, Effect of chemical conversion induced by self-corrosion of zinc powders on enhancing corrosion protection performance of zinc-rich coatings, *Corrosion Science*, 194, **2022**, 109942
- [13] J. Havlík, A. Kalendová, D. Veselý, Electrochemical, chemical and barrier action of zinc dust/anticorrosive pigments containing coatings, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68, **2007**, 1101–1105
- [14] Chunping Qi, Kim Dam-Johansen, Claus Erik Weinell, Huichao Bi, Hao Wu, *Progress in Organic Coatings*, 163, **2022**, 106616
- [15] Małgorzata Zubielewicz, Ewa Langer, Agnieszka Krolikowska, Leszek Komorowski, Matthias Wanner, Katarzyna Krawczyk, Lukas Aktas, Michael Hilt, Concepts of steel protection by coatings with a reduced content of zinc pigments, *Progress in Organic Coatings* 161, **2021**, 106471
- [16] Samaresh Ghosh, Jagannath Majhi, Sonal Sharma, Kumari Priya, Anasuya Bandyopadhyay, A review on the development of electron and ion conductive polymer hydrogels and their composites for flexible and smart supercapacitors, *Journal of Energy Storage*, 74, **2023**, 109423
- [17] S. Sathiyarayanan, S. Muthukrishnan, G. Venkatachari, D.C. Trivedi, Corrosion protection of steel by polyaniline (PANI) pigmented paint coating, *Progress in Organic Coatings*, 53, **2005**, 297–301
- [18] Andrea Kalendová, Irina Sapurina, Jaroslav Stejskal, David Veselý, Anticorrosion properties of polyaniline-coated pigments in organic coatings, *Corrosion Science*, 50, **2008**, 3549–3560
- [19] Andrea Kalendová, David Veselý, Jaroslav Stejskal, Organic coatings containing polyaniline and inorganic pigments as corrosion inhibitors, *Progress in Organic Coatings*, 62, **2008**, 105–116
- [20] Yingying Feng, Haiyan Li, Mingjun Zhang, Jiaying Jin, Beiyao Zhang, Yong Wang, Zhike Li, Preparation of BTA@PDA/PANI microcapsules and anti-corrosion performance of self-

healing epoxy coatings on low carbon steel, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 649, **2022**, 129481

[21] Lilia V. Lukachova, Egor A. Shkerin, Elena A. Puganova, Elena E. Karyakina, Svetlana G. Kiseleva, Andrey V. Orlov, Galina P. Karpacheva, Arkady A. Karyakin, Electroactivity of chemically synthesized polyaniline in neutral and alkaline aqueous solutions Role of self-doping and external doping, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 544, **2003**, 59-63

[22] I. Sapurina, A. Yu. Osadchev, B. Z. Volchek, M. Trchová, A. Riede, J. Stejskal, In-situ polymerized polyaniline films 5. Brush-like chain ordering, *Synthetic metals*, 129, **2002**, 29-37

[23] H. Kukačková, A. Kalendová, Investigation of mechanical resistance and corrosion–inhibition properties of surface-modified fillers with polyaniline in organic coatings, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 73, **2012**, 1556–1561

[24] Mohammed Fuseini, Moustafa Mahmoud Yousry Zaghoul, Investigation of Electrophoretic Deposition of PANI Nano fibers as a Manufacturing Technology for corrosion protection, *Progress in Organic Coatings*, 171, **2022**, 107015

[25] B. Müller, S. Fischer, Epoxy ester resins as corrosion inhibitors for aluminium and zinc pigments, *Corrosion Science*, 48, **2006**, 2406–2416

[26] Chuanmin Zhanga, Ran Huoa, Xiaodong Wangb, Junying Zhanga, Jue Chenga, Ling Shi, In-situ encapsulation of flaky aluminum pigment with poly (methylhydrosiloxane) anti-corrosion film for high-performance waterborne coatings, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 89, **2020**, 239–249

[27] Jiao Qu, Lingchen Zhao, Caiping Wang, Zhenmin Luo, Jun Deng, Yang Xiao, Synergistic inhibitory effect of sodium bicarbonate and melamine cyanurate on the thermal reaction of ultrafine aluminium powder, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 85, **2023**, 105165

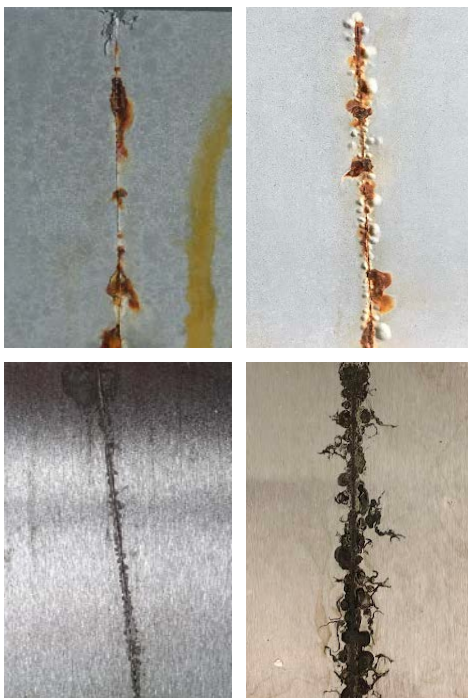
[28] Enbo Li, Yu Bai, Peng Zhang, Hongxia Liu, Wen Ma, Yingwei Qi, Te Wang, Ziqian Zhang, Sinan Gao, Modified flake Al powder by ZrO<sub>2</sub> coating as potential low infrared radiation material for high temperature over 500 °C, *Materials Chemistry and Physics*, 308, **2023**, 128236

- [29] Seong-Hyeon Hong, Dong-Won Lee, Byoung-Kee Kim, Manufacturing of aluminum flake powder from foil scrap by dry ball milling process, *Journal of Materials Processing Technology* 100, **2000**, 105-109
- [30] Shashank Kumar Srivastava, Manoj Kumar Gupta, Gaurav Kumar Gupta, Tilak Chandra Joshi, Vikas Shrivastava, DP Mondal, Fluidized spray driven polymer mediated ultra stable Aluminum metal coating with enhanced dielectric properties, *Materials Science and Engineering B*, 294, **2023**, 116490
- [31] Zhipan Li, Zhengjie Li, EIS and potentiodynamic polarization studies of arc-sprayed aluminum coating on Q235 steel surface, *International Journal of Electrochemical Science*, 18, **2023**, 100058
- [32] Pengfei Xu, Xiangyu Lu, Hongxia Cheng, Xingguo Feng, Zuopeng Zhao, Yanxu Ding, Yalin Shen, Xingling Shi, Investigation of the surface modification of magnesium particles with stannate on the corrosion resistance of a Mg-rich epoxy coating on AZ91D magnesium alloy, *Progress in Organic Coatings*, 135, **2019**, 591–600,
- [33] Di Mei, Yaqian Li, Yishun Tian, Qingyuan Zhang, Mengyao Liu, Shijie Zhu, Ligu Wang, Shaokang Guan, The effect of selected corrosion inhibitors on localized corrosion of magnesium alloy: The expanded understanding of "inhibition efficiency", *Corrosion Science*, 226, **2024**, 111650
- [34] Houšková, V. Studium vlastností jádrových pigmentů na bázi ZnO, MgO, MoO<sub>3</sub> a WO<sub>3</sub> v antikoročních povlácích, *Pardubice*, **2008**. Disertační práce na Univerzitě Pardubice, Fakulta chemicko-technologická.
- [35] Peter Plagemann, Joerg Weise, Anja Zockoll, Zinc–magnesium-pigment rich coatings for corrosion protection of aluminum alloys, *Progress in Organic Coatings*, 76, **2013**, 616–625, 2012.12.001
- [36] ČSN EN ISO 4618 Nátěrové hmoty a pomocné prostředky - Termíny a definice. *Praha: Český normalizační institut*, 58, **2022**, 2024.06.25.

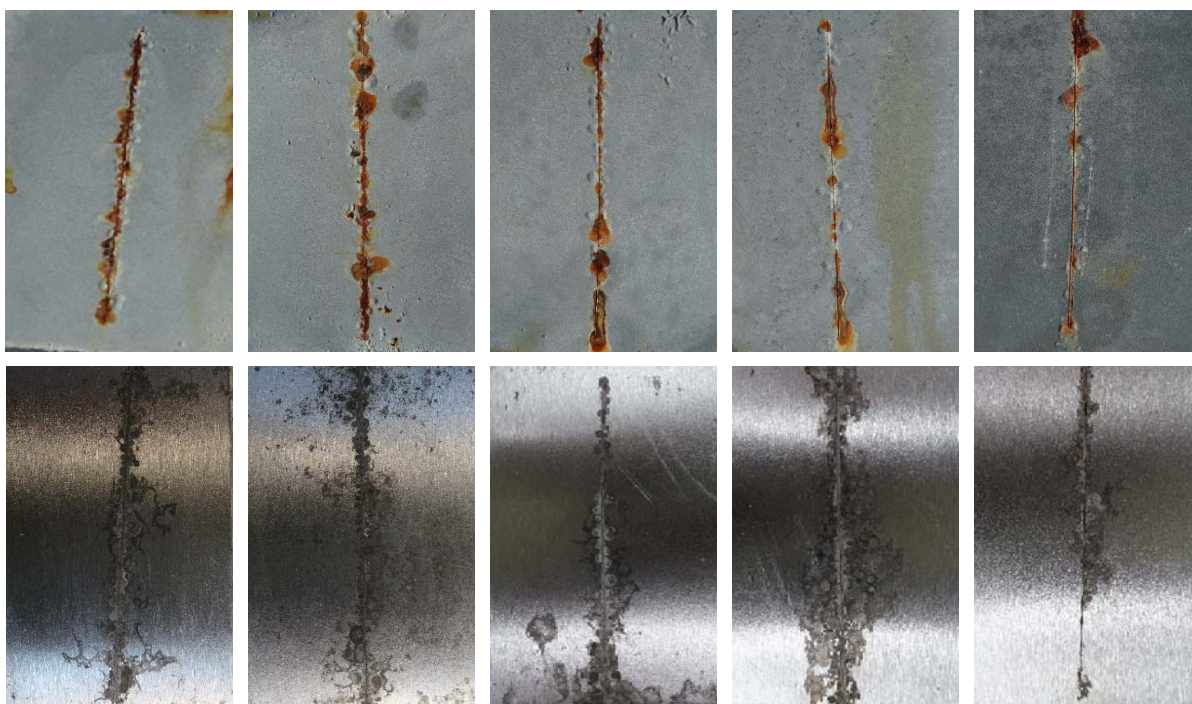
## 9 Obrázková příloha

### Korozní odolnost organických povlaků s řezem v atmosféře s obsahem NaCl po 1440 hodinách a po odstranění nátěrového filmu

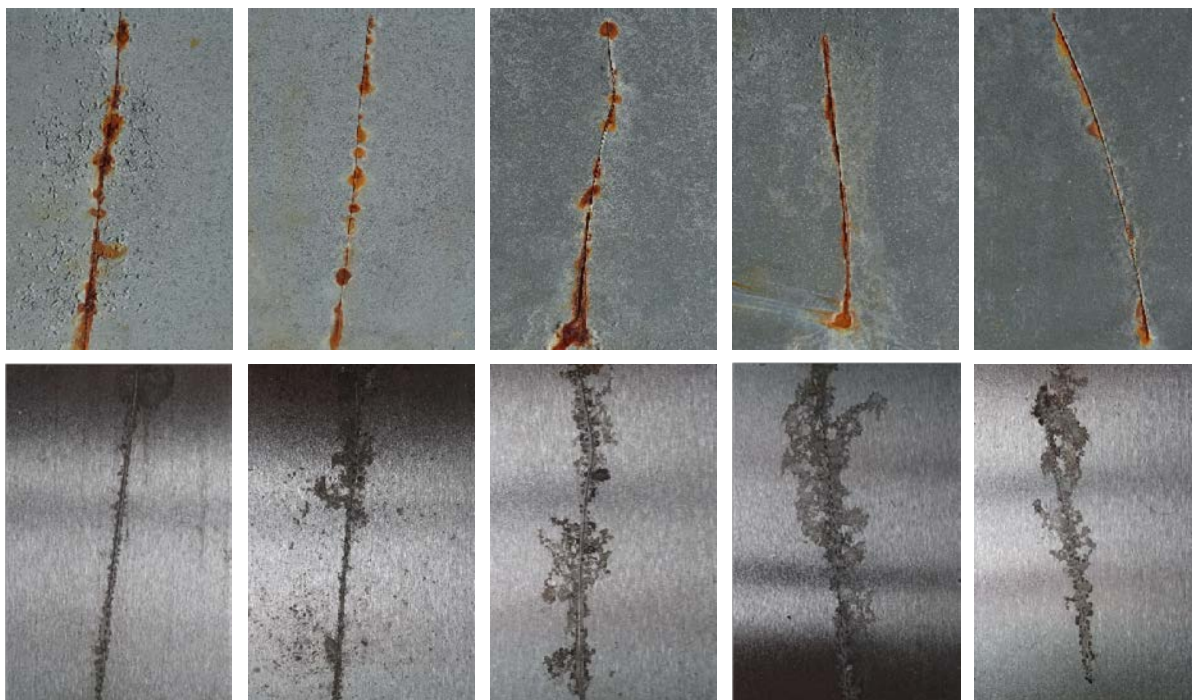
Organický povlak s obsahem sférického Zn a Mg při OKP = 0 % a polyanilinové soli při OKP<sub>PANI</sub> = 1 %; Standard Zn Q = 70.



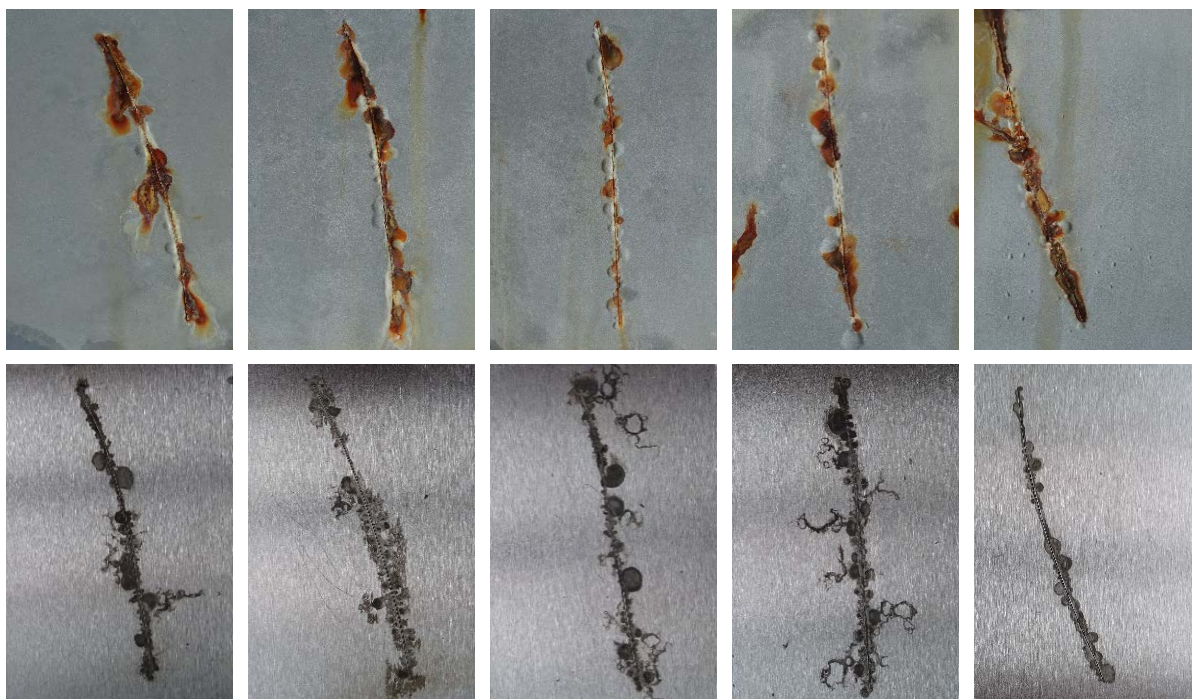
Organický povlak s obsahem sférického Zn a Mg při OKP = 1 % a polyanilinové soli při OKP<sub>PANI</sub> = 0, 1, 2, 3 a 5 %.



Organický povlak s obsahem sférického Zn a Mg při OKP = 3 % a polyanilinové soli při OKP<sub>PANI</sub> = 0, 1, 2, 3 a 5 %.

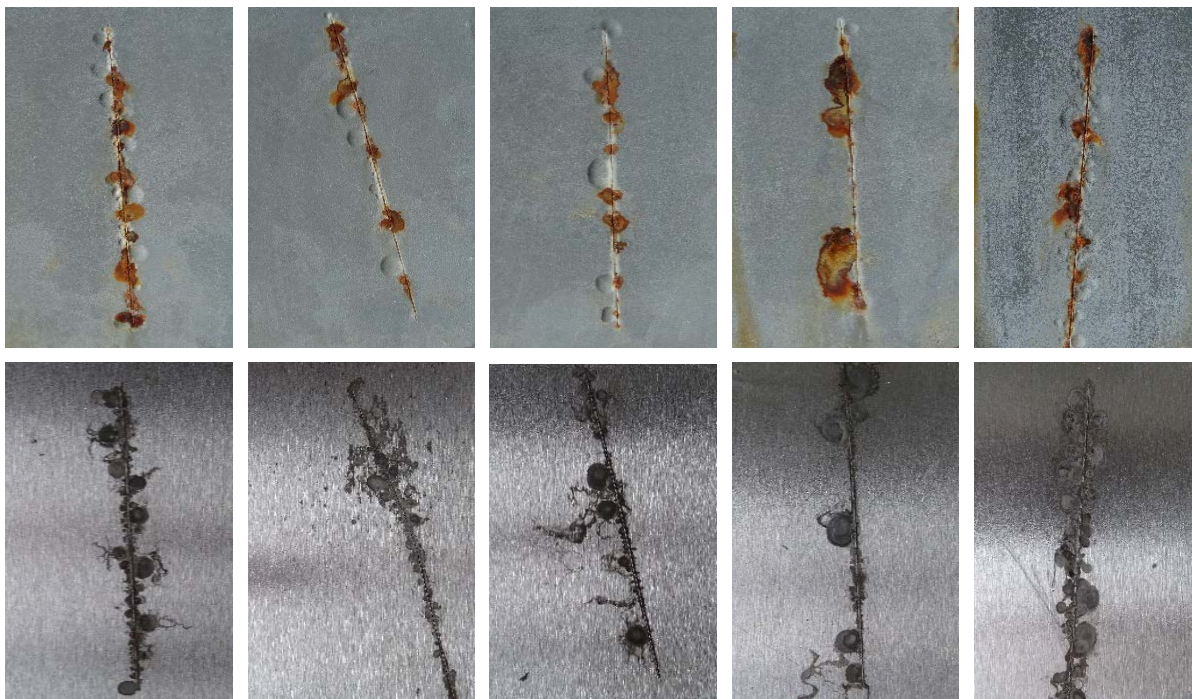


Organický povlak s obsahem sférického Zn a Al při OKP = 1 % a polyanilinové soli při OKP<sub>PANI</sub> = 0, 1, 2, 3 a 5 %.





Organický povlak s obsahem sférického Zn a Al při OKP = 3 % a polyanilinové soli při OKP<sub>PANI</sub> = 0, 1, 2, 3 a 5 %.

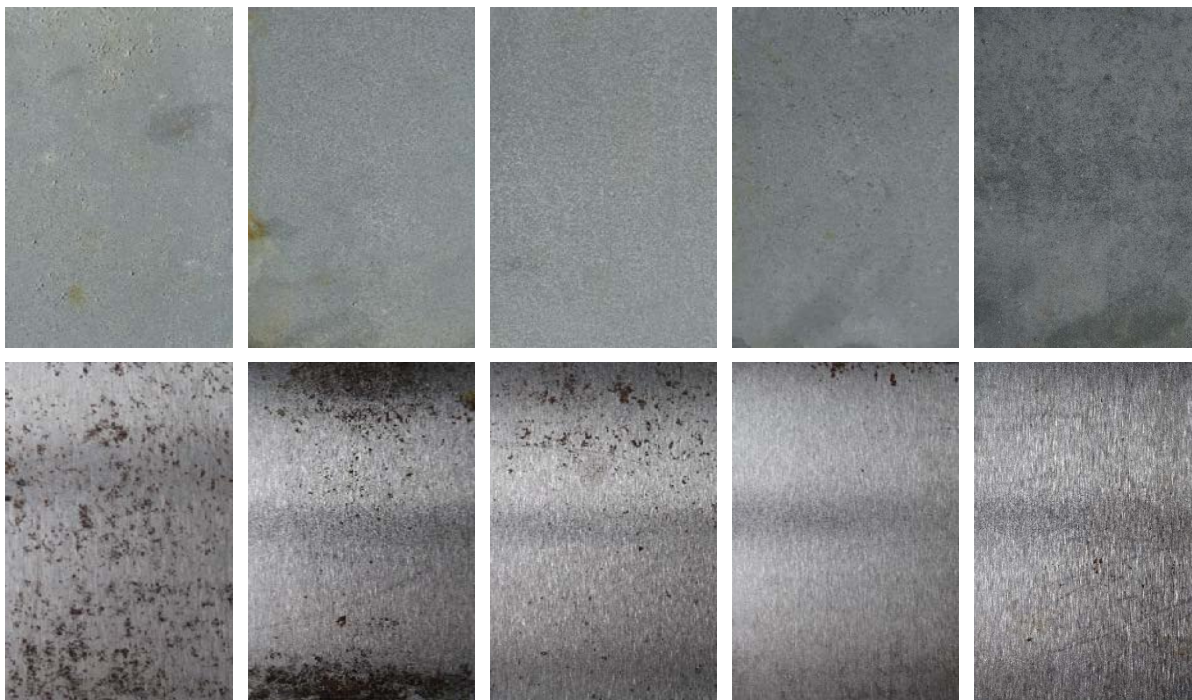


**Korozní odolnost organických povlaků bez řezu v atmosféře s obsahem NaCl po 1440 hodinách a po odstranění nátěrového filmu**

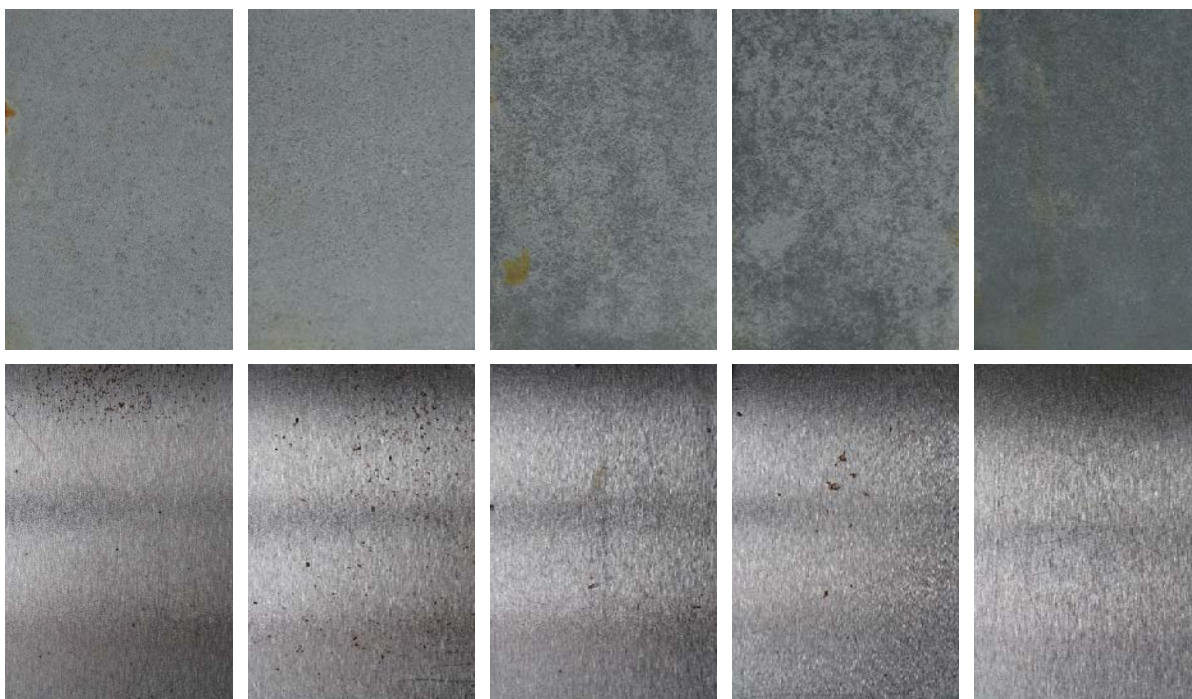
Organický povlak s obsahem sférického Zn a Mg při OKP = 0 % a polyanilinové soli při OKP<sub>PANI</sub> = 1 %; Standard Zn Q = 70.



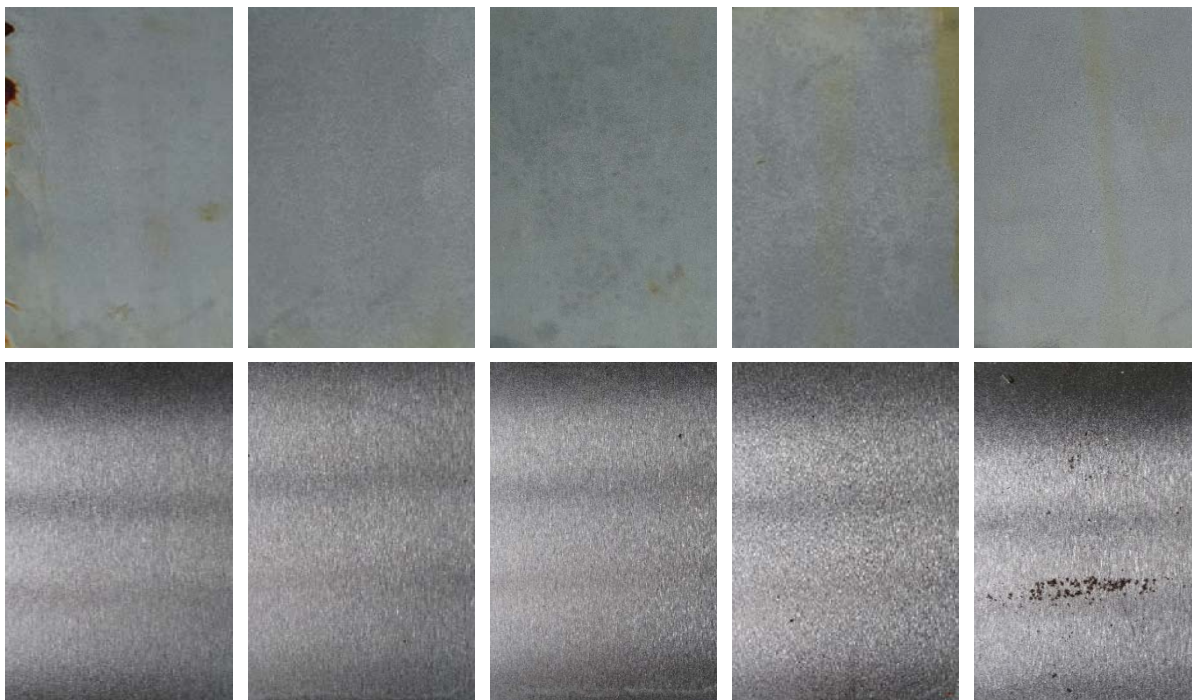
Organický povlak s obsahem sférického Zn a Mg při OKP = 1 % a polyanilinové soli při OKP<sub>PANI</sub> = 0, 1, 2, 3 a 5 %.



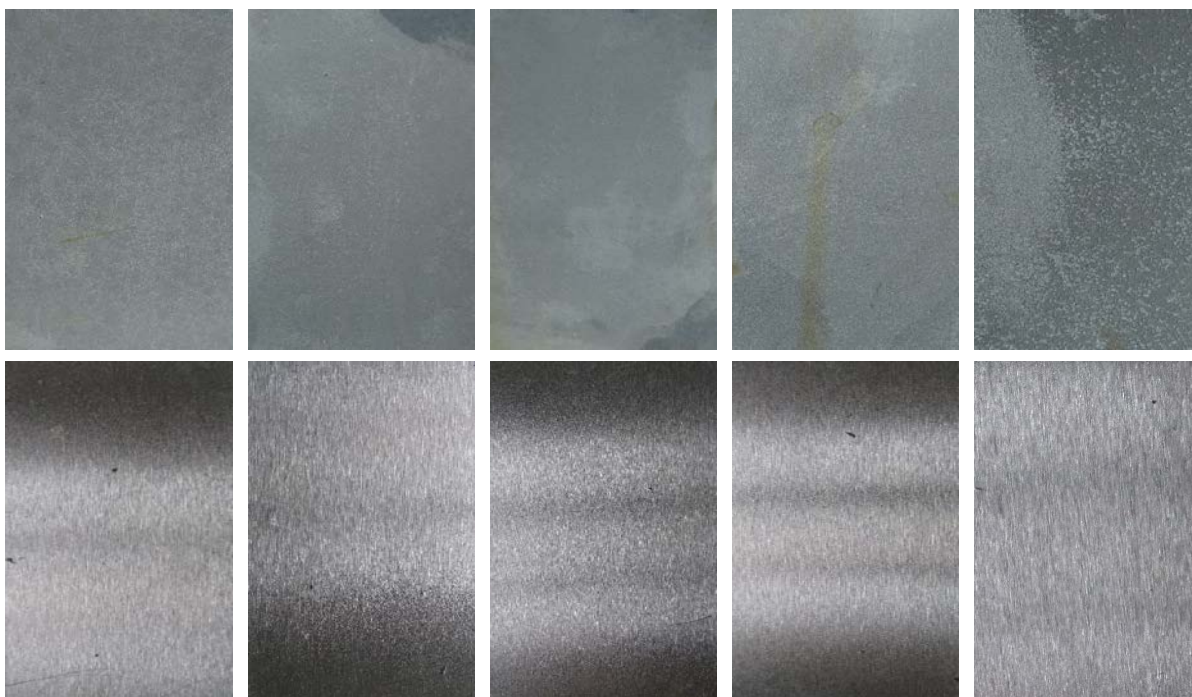
Organický povlak s obsahem sférického Zn a Mg při OKP = 3 % a polyanilinové soli při OKP<sub>PANI</sub> = 0, 1, 2, 3 a 5 %.



Organický povlak s obsahem sférického Zn a Al při OKP = 1 % a polyanilinové soli při OKP<sub>PANI</sub> = 0, 1, 2, 3 a 5 %.

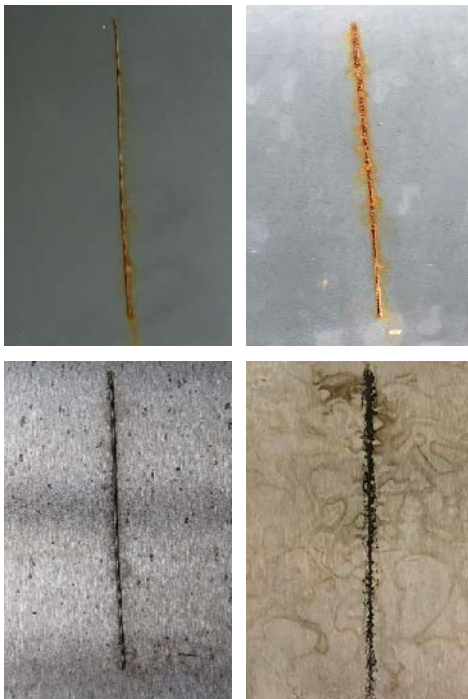


Organický povlak s obsahem sférického Zn a Al při OKP = 3 % a polyanilinové soli při OKP<sub>PANI</sub> = 0, 1, 2, 3 a 5 %.

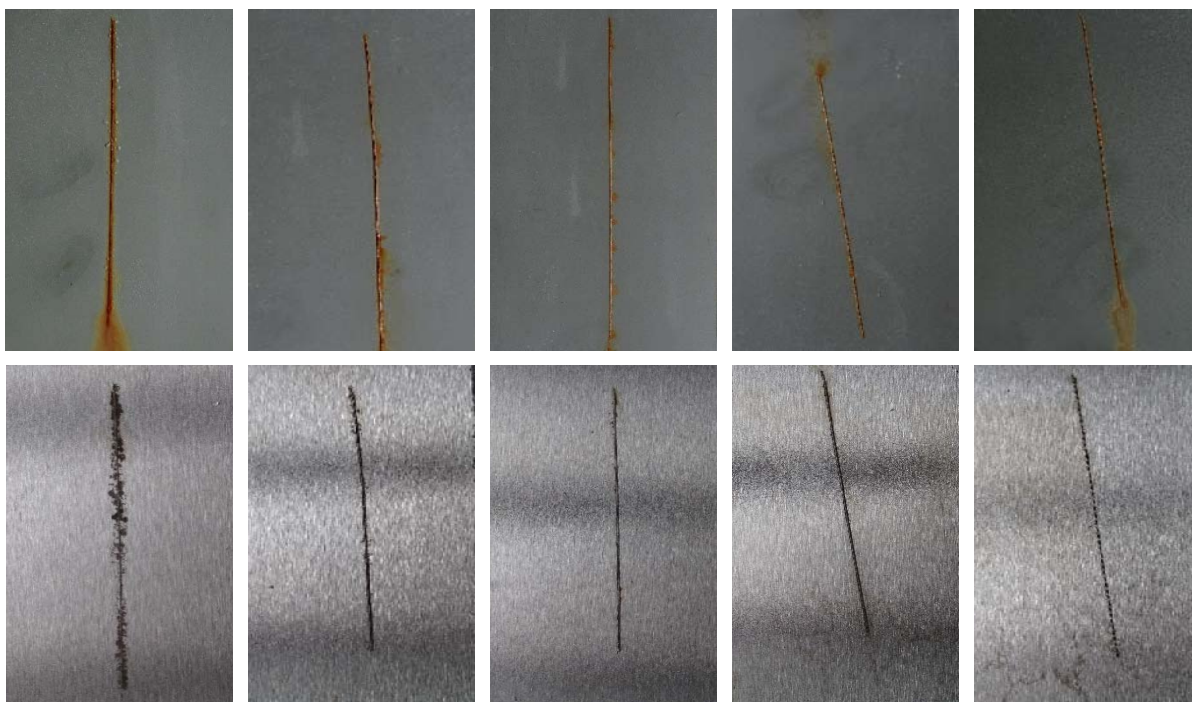


**Korozní odolnost organických povlaků s řezem v atmosféře s SO<sub>2</sub> po 1440 hodinách a po odstranění nátěrového filmu**

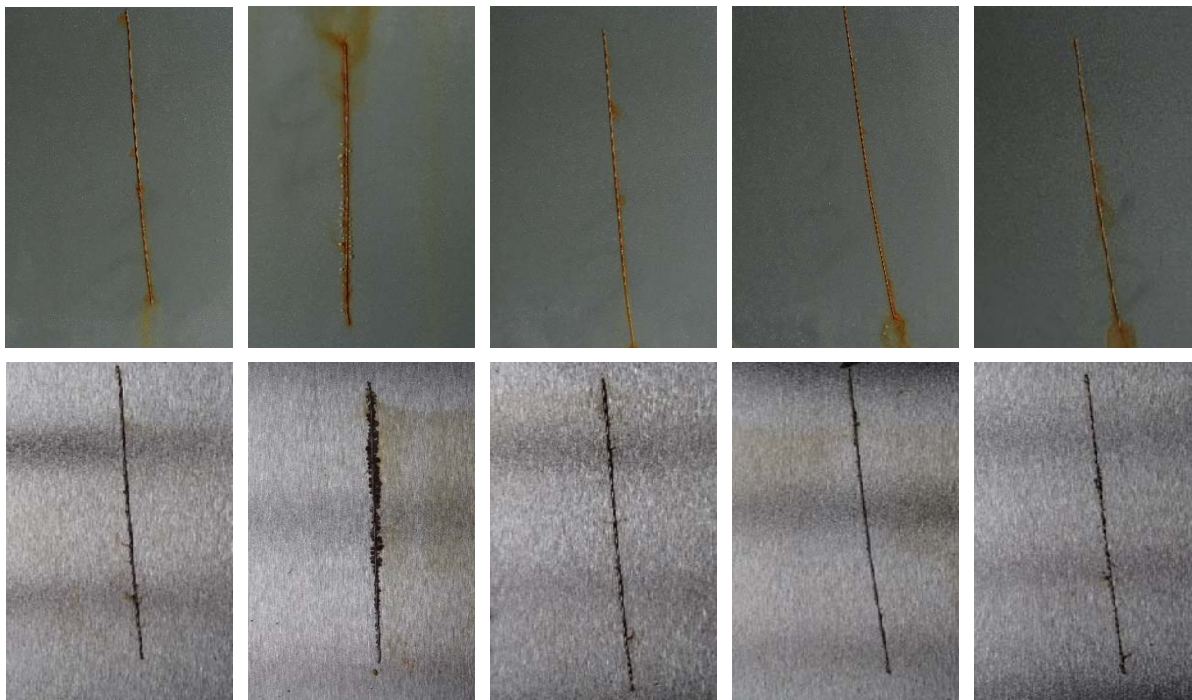
Organický povlak s obsahem sférického Zn a Mg při OKP = 0 % a polyanilinové soli při OKP<sub>PANI</sub> = 1 %; Standard Zn Q = 70.



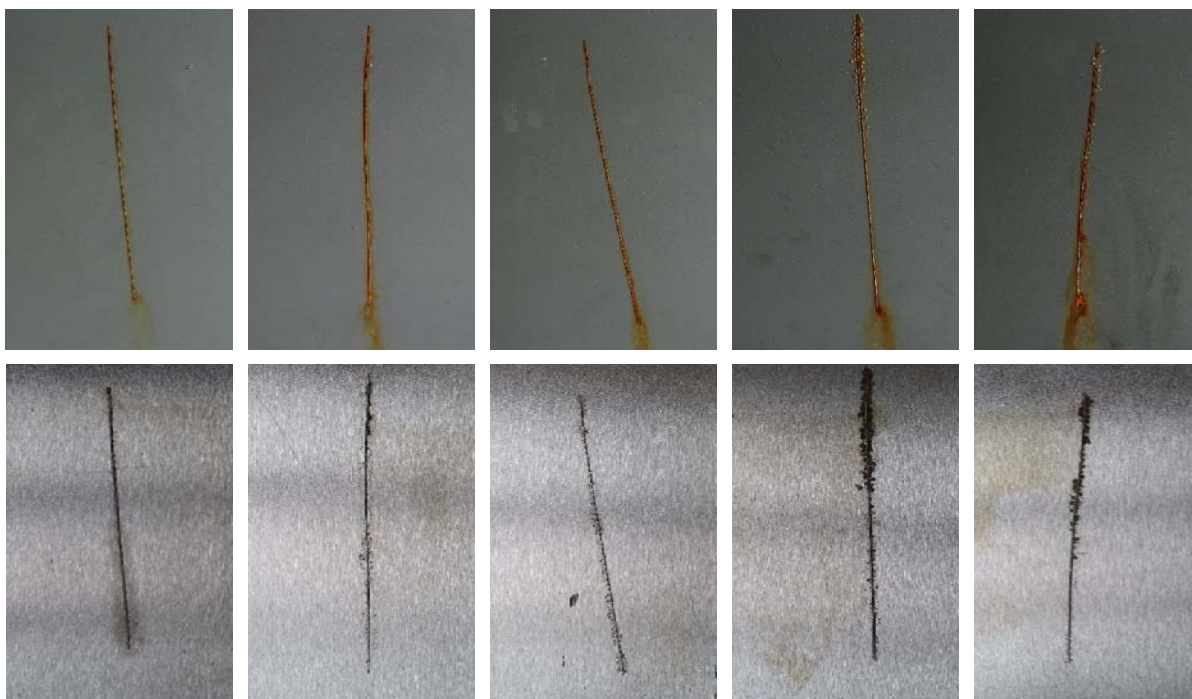
Organický povlak s obsahem sférického Zn a Mg při OKP = 1 % a polyanilinové soli při OKP<sub>PANI</sub> = 0, 1, 2, 3 a 5 %.



Organický povlak s obsahem sférického Zn a Mg při OKP = 3 % a polyanilinové soli při OKP<sub>PANI</sub> = 0, 1, 2, 3 a 5 %.



Organický povlak s obsahem sférického Zn a Al při OKP = 1 % a polyanilinové soli při OKP<sub>PANI</sub> = 0, 1, 2, 3 a 5 %.



Organický povlak s obsahem sférického Zn a Al při OKP = 3 % a polyanilinové soli při OKP<sub>PANI</sub> = 0, 1, 2, 3 a 5 %.



<b>Název práce</b>	Testování ochranných vlastností nátěrových hmot s obsahem, zinku, vodivých polymerů a vybraných kovových pigmentů
<b>Autor práce</b>	Josef Zeithaml
<b>Obor</b>	Organické povlaky a nátěrové hmoty
<b>Rok obhajoby</b>	2024
<b>Vedoucí práce</b>	Ing. Miroslav Kohl, Ph.D
<b>Anotace</b>	<p>V rámci této bakalářské práce byla studována problematika vlivu vybraných pigmentů (polyanilinová sůl, hliník, hořčík), na mechanické vlastnosti a antikorozi účinnost zinkem pigmentovaných nátěrových systémů na bázi rozpouštědlového typu epoxyesterové pryskyřice. Zinkem pigmentované nátěrové hmoty jsou považovány za jeden z nejúčinnějších způsobů protikorozi ochrany. Vzhledem k ekonomickým a ekologickým důvodům, je však žádoucí vyvinout nátěrové systémy, které by snížily obsah zinku a přitom poskytovaly srovnatelnou, ne-li lepší ochranu proti korozi. Byly naformulovány, připraveny a otestovány inovativní nátěrové hmoty se sníženým obsahem zinku, s obsahem vodivým polymerem a dalších vhodných kovových pigmentů (hořčík a hliník) pro posílení ochranného mechanismu působení. U všech pigmentů byla stanovena jejich hustota a olejové číslo, z nichž byla následně vypočtena kritická objemová koncentrace, také bylo sledováno pH a měrná elektrická vodivost roztoků pigmentů v závislosti na čase. Organické povlaky byly aplikovány na skleněné a ocelové panely. Následně u nich byly testovány jejich fyzikálně–mechanické vlastnosti, jako je odolnost organického povlaků vůči ohybu, úderu, vrypu, hloubení a byla také stanovena přilnavost organického povlaku mřížkovou metodou. Ocelové panely, opatřeny organickými povlaky, byly podrobeny zrychleným korozním zkouškám, při nichž byla sledována jejich antikorozi účinnost. Lze konstatovat, že práce zaměřená na výrobu a testování nátěrových hmot s definovaným složením pro protikorozi ochranu se sníženým obsahem zinku přinesla řadu pozitivních výsledků a přínosů. Nové formulace nátěrů, obsahující kombinaci zinku, hliníku, hořčíku a vodivého polymeru polyanilinové soli, byly úspěšně vyvinuty a aplikovány. Výsledky naznačují, že nové formulace nátěrů mají potenciál poskytnout srovnatelnou, ne-li lepší ochranu než tradiční nátěry s vyšším obsahem zinku.</p>
<b>Klíčová slova</b>	Zinek, hliník, polyanilin, hořčík, inhibitor koroze, epoxyesterová pryskyřice, organický povlak