

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

FAKULTA STROJNÍ

Ústav strojírenské technologie

**NÁTĚROVÉ SYSTÉMY PRO KOROZNÍ
PROSTŘEDÍ C3 - C5**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Autor: Bc. Jakub Kopecký

Studijní obor: Výrobní a materiálové inženýrství

Vedoucí práce: Ing. Petr Drašnar

Praha 2015

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem svou diplomovou práci vypracoval samostatně a použil jsem pouze podklady uvedené v příloženém seznamu.

V Praze dne.....

.....

podpis

Poděkování

Děkuji tímto mému vedoucímu práce Ing. Petru Drašnarovi, dále panu Ing. Janu Kudláčkovi, Ph.D., Ing. Vratislavu Hlaváčkovi, CSc. a Ing. Petru Rojkovi za cenné rady, připomínky a konzultace, které mi velmi pomohly při zpracování této diplomové práce a při formování její konečné podoby.

Anotace

Tato práce se zabývá složením nátěrových hmot a jejich uplatněním v antikorozi ochraně. Zaměřuje se na antikorozi pigmenty, což je oblast, kde jsou v současnosti zkoumány nové možnosti náhrady původních, vysoce účinných avšak toxických pigmentů na bázi chromu a olova. Kovovým pigmentům zinku hořčíku je věnováno několik stránek teoretické části, kde je popsán princip jejich ochrany. V případě hořčíku se jedná o rešerši dosud zjištěných skutečností při aplikaci na hliníkové substráty. Téměř výhradně se hořčíkovému pigmentu problematice věnuje část praktická. Je zkoumáno působení tohoto pigmentu v kombinaci s epoxidovým pojivem na ocel, vliv podílu tohoto pigmentu v pojivu a míra ochrany v prostředí kondenzační a solné komory.

Klíčová slova

Nátěrové systémy, antikorozi ochrana, elektrochemická ochrana, nátěrové hmoty s pigmentem hořčíku

Abstract

This thesis deals with composition of paints and their use in corrosion protection. It focuses on corrosion pigments, which is an area, where are examine new option for replacing the original, very effective but toxic chromate's and lead's pigments. Metal pigments are presented on few pages of theoretical part, where are described their corrosive protection options. In the case of magnesium and its application on aluminium substrate it is going about search of known facts. The practical part is especially about this kind of pigments. It examines effect of this pigment in the combination with a epoxy primer to steel, influence of pigment volume concentration in the epoxy and the rate of protection in the condensing and salt chamber.

Key Words

Coating systems, corrosion protection, electrochemical protection, Mg-rich primers

Obsah

1	Teoretická část.....	8
1.1	Úvod.....	8
1.2	Charakteristika NH	9
1.3	Složení NH.....	9
1.3.1	Filmotvorné složky (pojiva a změkčovadla)	9
1.3.2	Pigmenty a barviva	14
1.3.3	Plniva	19
1.3.4	Těkavé složky (rozpouštědla a ředidla).....	19
1.3.5	Ostatní přísady (aditiva)	21
1.4	Rozdělení NH	21
1.5	Značení NH.....	21
1.6	Vrstvení nátěrů.....	23
1.7	Předúpravy povrchu	24
1.8	Principy ochrany nátěrovými systémy.....	26
1.9	Elektrochemická ochrana.....	27
1.10	Kritická objemová koncentrace pigmentu	28
1.11	Ochrana kovovými pigmenty.....	30
1.11.1	Zinek.....	32
1.11.2	Hořčík	33
1.12	Fluoropolymery	41
2	Praktická část.....	43
2.1	Použité materiály	43
2.1.1	Pigment.....	43
2.1.2	Pojivo.....	43
2.1.3	Tužidlo.....	43
2.2	Příprava vzorků.....	43
2.3	Použité přístroje a nástroje.....	45
2.4	Provedené zkoušky	45
2.4.1	ČSN EN ISO 6270-2 - Kontinuální kondenzace	45
2.4.2	ČSN EN ISO 9227 - Solná mlha	45
2.4.3	ČSN EN ISO 4628-8 - Výpočet delaminace	45
2.4.4	ČSN EN ISO 4628-8 - Výpočet podkorodování	46

2.4.5	ČSN EN ISO 4628-2 - Hodnocení stupně puchýřkování	46
2.5	Výsledky	47
2.5.1	Kondenzační komora	47
2.5.2	Solná komora	51
2.5.3	Míra koroze, delaminace a puchýřů	55
3	Zhodnocení a závěr	63
3.1	Výsledky kondenzační vs. solné komory	63
3.2	Výsledky různých koncentrací pigmentu Mg	63
4	Seznam obrázků	65
5	Seznam tabulek	66
6	Zdroje	67

1 Teoretická část

1.1 Úvod

Kovy v podobě, v jaké je známe, se většinou v přírodě nevyskytují. Až na výjimky z ušlechtilých kovů. K získání těch méně ušlechtilých je potřeba dodat energii, aby došlo k přeměně z minerálů na kovy. Tyto kovy se pak nachází v metastabilním stavu a mají tendenci přecházet do energeticky stabilnější pozice, například do formy různých oxidů. Velmi jim k tomu pomáhají takzvaná korozní prostředí, jichž podle agresivity rozlišujeme několik stupňů.

Protože však naším zájmem je uchovat kovy v podobě, do jaké jsme je přetvořili, ať již z důvodů ekonomických (a těch především), tak například z důvodu bezpečnosti. Proto existuje celá řada postupů, jak korozi kovů minimalizovat. Například ke stavbě Eiffelovi věže píše Eiffel ve své knize "The 300-Metres Tower" o tom, že "natírání věže je základním kamenem ochrany proti korozi, a musí být tím preciznější, čím déle má věž vydržet". Preciznost má v tomto případě tyto parametry:

Ochranný nátěr je nanášen každých 7 let. Natírání trvá 15 - 18 měsíců, podle počasí, protože nátěr samozřejmě nelze aplikovat, když je konstrukce příliš promrzlá nebo mokrá. Celkem pracuje 25 natěračů. Na jejich zajištění je potřeba 50 kilometrů lan. Pro další zajištění je potřeba 2 hektary ochranných sítí. Tito natěrači musí natřít zhruba 250 000m². Na plochu spotřebují cca 50 - 60 tun barvy. Pro její nanesení je potřeba na 1500 štětců. Při tom malíři zašpiní 1000 pracovních oděvů. Při přípravě povrchu před natřením je potřeba 5000 pískových kotoučů a prošoupe se na 1000 kožených rukavic. Z těchto velkých čísel je vidět, že ochranu proti korozi nelze podceňovat.[1]

Složení nátěrových hmot prošlo v nedávné době jistou změnou kvůli sílícímu zájmu o ekologii a ekologičnost výrobních procesů. V současnosti je již nepřijatelné používat antikorozi pigmenty na bázi olova a chromu, obsah toxických látek, tlak je vyvíjen na snížení obsahu organických rozpouštědel. Tento zákaz tak vytváří nový prostor pro výzkumu, protože zmíněné antikorozi pigmenty byly základem mnoha antikorozi nátěrů velmi dobrých vlastností, a dosud se hledají pigmenty, které

[1] *Painting the Eiffel Tower* [online]. 2010 [cit. 2015-06-09]. Dostupné z: <http://www.toureffel.paris/en/component/content/article/16-dossiers-thematiques/97-la-peinture-de-la-tour-eiffel.html>

[2] KUBÁTOVÁ, Hana. *Nátěry kovů*. 1. vyd. Praha: Grada, 2000, s. 19. ISBN

by dosahovaly srovnatelných vlastností a přitom nebyly škodlivé ze zdravotního či ekologického hlediska.[2]

Budeme se snažit najít odpovědi zejména na tyto otázky:

- 1) Lze použít nátěry s pigmentem hořčíku k ochraně oceli?
- 2) Má podíl pigmentu hořčíku v nátěru vliv na ochranou funkci?
- 3) Je míra ochrany tímto pigmentem závislá na prostředí?

1.2 Charakteristika NH

Nátěr je možné definovat jako souvislý povlak požadovaných vlastností, vzniklý nanesením a zaschnutím (či vytvrzením) jedné či několika nátěrových vrstev na upravovaném povrchu. Nátěrovými hmotami jsou nazývány tekuté až pastovité hmoty, které v případě nanesení v tenké vrstvě na povrch předmětu vytváří tenký souvislý film.[3]

1.3 Složení NH

1.3.1 Filmotvorné složky (pojiva a změkčovadla)

Filmotvorná složka tvoří velmi důležitou část nátěrové hmoty, jejíž hlavní funkce spočívá v tvorbě nátěrového filmu. Zároveň má však velmi významný vliv na jeho konečné vlastnosti, jako je odolnost, pružnost, přilnavost, ohebnost, tvrdost, lesk. Společně s těkavou složkou tvoří takzvaný základní lak - bez pigmentů se jedná o průhledný transparentní film.

Dříve se jako filmotvorné látky používaly ty, které bylo snadné získat v surové podobě přímo z přírody. Jsou to zejména rostlinné a živočišné pryskyřice, rostlinné oleje. V současnosti již mají minimální význam, například v retušovacích lakách, při olejomalbě.[2]

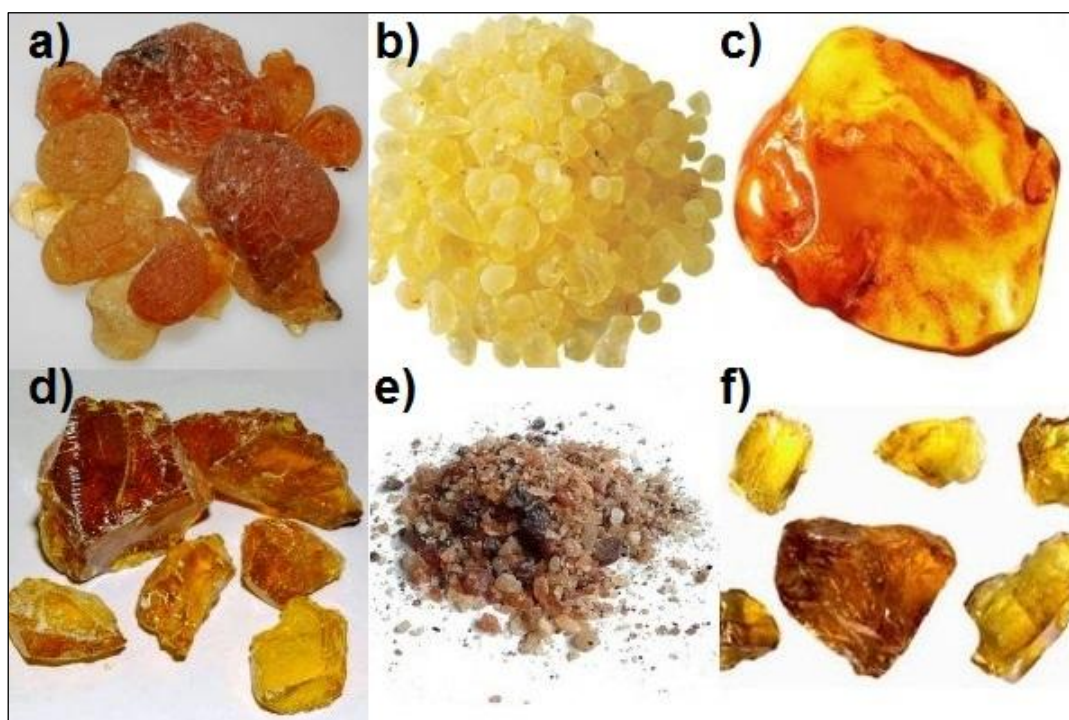
Pryskyřice

- Rostlinné

[2] KUBÁTOVÁ, Hana. *Nátěry kovů*. 1. vyd. Praha: Grada, 2000, s. 19. ISBN 8024790351.

[3] KREIBICH, Viktor. *Strojírenské materiály a povrchové úpravy: (část povrchové úpravy)*. Praha: ČVUT, 1987, s. 71.

- Arabská guma - získává se z mízy měkkých druhů akácií, používá se při výrobě akvarelů a temper.
- Damara - slouží k výrobě damarových laků (lihových, terpentýnových, nebo olejových).
- Jantar - používá se k výrobě laků.
- Kalafuna - usazuje se jako pevný zbytek při destilaci balzámu terpentýnu získaného z různých druhů borovic.
- Kopál pravý - je fosilního původu. Rozeznávají se kopály tvrdé a měkké. Měkký kopál je sbírán ze živých stromů. Tvrdý kopál je dobýván ze země, nebo je vyplavován z říčního písku. Tvrdý kopál je více ceněný a je používán k výrobě hodnotných laků. Vedle jantaru se jedná o nejtvrdší pryskyřici.
- Mastix - používá se v grafice a při výrobě laků.
- Živočišné
 - Šelak - používá se při výrobě laků, politur, pečetních vosků, tuší, fixativů a šepsů.[4]



Obr. 1 Druhy přírodních pryskyřic - a) Arabská guma, b) Mastix, c) Jantar, d) Kalafuna, e) Kopál, f) Šelak

[4] TUČKOVÁ, Ivana. *Rady a postupy v olejomalbě* [online]. 2013 [cit. 2015-06-09]. Dostupné z: <http://olejomalby.sweb.cz/rady.htm>

Rostlinné oleje

- Lněný olej: rychleji zasychá, ale zanechává ve větší vrstvě krabatejší povrch. Při jeho použití hrozí větší nebezpečí rozpraskání jednotlivých barev. Používá se do olejových laků a pro míchání olejových barev. Zvyšuje pružnost barvy, ale také zvyšuje dobu jejího schnutí.
- Polymerovaný lněný olej: připravuje se zahříváním lněného oleje. Je vhodnější k ředění olejových barev víc, než lněný olej, protože tolik nežloutne a má charakter laku. Je hustší, než normální lněný olej. Po uschnutí má tvrdší povrch a nepraská. Pro zředění jeho hustoty se použije terpentýnový olej.
- Světlicový - saflorový olej: má dobrou schopnost zasychání. Proti oleji lněnému má menší obsah kyseliny linolenové, které způsobuje žloutnutí. Způsobuje pravidelnější průběh zasychání olejových barev a mechanické vlastnosti povrchu jsou vyšší.
- Makový olej: má pomalejší schnutí a proto se používá při výrobě barev s pomalu schnoucími vlastnostmi. Pro jeho schopnost nepatrného žloutnutí se používá v barvách světlých odstínů.
- Terpentýnový olej: Jedná se vlastně o Terpentýnovou silici (aromatický uhlovodík – aren), která se řadí v malířství mezi ředidla a rozpouštědla. Terpentýnová silice je destilát z terpentýnu (balzámu), což je výron z jehličnatých stromů – borovic a smrků. První produkt, který vzniká při destilaci, je hnědý roztok s kyselou reakcí. Tento roztok se rektifikuje s trochou vápna a tím vzniká čirý, bezbarvý, nebo slabě nažloutlý.
- Rektifikovaný terpentýn, který je pro malbu olejovými barvami nejvhodnější. Je výborným rozpouštědlem pryskyřic a současně slouží k ředění barev a k urychlování jejich schnutí, ovšem za cenu ztráty lesku. Je vhodný i k čištění malířských pomůcek od barev. Jako odpad z destilace Terpentýnové silice vzniká KALAFUNA – což je bezvodá terpentýnová pryskyřice od světlých až po tmavé odstíny beze změny jakosti. Její použití je poměrně široké, používá se v elektro-průmyslu, při výrobě laků a lakových barev, v grafice, apod.

- Ricínový olej: Je jasný, hustý, bezbarvý, nebo mírně světle žlutý se slabším zápachem. Zvolna houstne a tuhne. Používá se výjimečně k měkčení šepsů a laků, aby nepraskaly a byly pružnější.[5]

Rostlinné oleje mají stále velký význam, protože tvoří základní surovinu pro výrobu alkydových pryskyřic, které jsou pojivem pro velkou část syntetických nátěrových hmot. Protože moderní nátěrové systémy jsou založeny na syntetických pryskyřicích, budou se jim věnovány následující řádky.

Syntetické pryskyřice

- Epoxidové pryskyřice - existuje mnoho epoxidových sloučenin, do nátěrových hmot se však používají výhradně nízkomolekulární pryskyřice na bázi dianu. Jsou pojivem pro významnou skupinu dvousložkových nátěrových hmot s vysokou chemickou odolností. Aby se dosáhlo vhodných vlastností, musí se ještě kombinovat s dalšími látkami (pryskyřice na bázi polyaminů). Vzájemným působením se pak dosáhne vytvrzení epoxidových, případně hydroxylových skupin, díky čemuž nátěrový film získá potřebné fyzikálně mechanické vlastnosti jako například chemickou odolnost, tvrdost a houževnatost
- Epoxyesterové pryskyřice - tvoří pojiva pro jednosložkové nátěrové hmoty, připravují se esterifikací epoxidových pryskyřic kyselinami z rostlinných olejů. Používají se pro přípravu laků a emailů zasychajících na vzduchu, přisoušených a vypalovaných. V kombinaci s melaminformaldehydovými pryskyřicemi získávají vypálené nátěrové filmy vynikající odolnost proti vodě a saponátům.
- Polyuretanové pryskyřice - převážně se používají pro dvousložkové nátěrové hmoty, které se vytvrzují za normální teploty. Vhodnou volbou hydroxylových a izokyanátových složek je možné připravit širokou paletu nátěrových hmot s nejrůznějšími vlastnostmi. Tyto nátěrové hmoty se vyznačují výbornou odolností proti mechanickému namáhání, odolností vůči vodě i poměrně dobrou chemickou odolností. Schopnost izokyanátové složky reagovat se vzdušnou vlhkostí se využívá pro přípravu jednosložkových nátěrových hmot.

[5] TUČKOVÁ, Ivana. *Rady a postupy v olejomalbě* [online]. 2013 [cit. 2015-06-09]. Dostupné z: <http://olejomalby.sweb.cz/rady.htm>

- Akrylátové pryskyřice - patří mezi nejmodernější pojiva, zejména pro vodou ředitelné nátěrové hmoty. Jedná se o pryskyřice, které se připravují esterifikací kyselin akrylové a metakrylové. Rozpouštědlové typy akrylátových pryskyřic se používají při vytvrzování polyuretanových nátěrových hmot. Podle výroby je lze ředit vodou a získat pružnější povrchový film, nebo rozpouštědlem - pak lépe odolávají povětrnostním vlivům.
- Alkydové pryskyřice - jedná se o polyestery různých organických kyselin kombinovaných s rostlinnými oleji. V naprosté většině se tato filmotvorná složka využívá v kombinaci s dalšími a filmy vznikají různými mechanismy. Významné místo dosud zaujímají kombinace s melaninoformaldehydové a močovinoformaldehydové pryskyřicemi pro vypalovací nátěry. Zasychají rychle a jsou odolné.
- Silikonové pryskyřice - příprava probíhá pomocí kondenzačních reakcí silanolů a jejich kombinacemi je možno měnit vlastnosti konečné pryskyřice. Jsou určeny pro vypalovací nátěrové hmoty s vynikající odolností vůči vyšším teplotám (i nad 500 °C) a vynikajícími elektroizolačními vlastnostmi.
- Melaninoformaldehydové a močovinoformaldehydové pryskyřice připravují se kondenzací melaninu nebo močoviny s formaldehydem. Používají se v kombinaci s alkydovými pryskyřicemi, ne samostatně. V této kombinaci zvyšují lesk, mechanické vlastnosti a chemickou odolnost.[6]

Deriváty celulózy

- Nitrocelulóza - různé typy nitrocelulózy umožňují vyrábět celou škálu barev od tvrdých laků až po elastické nátěry. Tyto barvy rychle schnou, ale obsahují větší množství hořlavých látek.
- Acetylcelulóza

Deriváty kaučuku

- Chlorovaný kaučuk se vyznačuje chemickou odolností proti louhům, kyselinám a vodě. Není odolný proti ropným produktům a teplotě nad 50°C.
- Cyklizovaný kaučuk

[6] KUBÁTOVÁ, Hana. *Nátěry kovů*. 1. vyd. Praha: Grada, 2000, s. 19-21. ISBN 8024790351.

Asfaltové látky

- Přírodní a jako produkty při zpracování ropy - slouží k penetraci.[7],[8]

1.3.2 Pigmenty a barviva

Pigmenty jsou v pojivech a rozpouštědlech nerozpustné barevné látky v práškové formě, které dodávají nátěrovým hmotám jejich barevný odstín, kryvost a další vlastnosti, jako například korozivzdornost. Svůj barevný odstín získávají tím, že jsou schopny pohltit určitou část vlnového spektra (bílá barva - nepohlcuje se žádná část, černá barva - pohlceno celé spektrum). Do řad používaných pigmentů se negativně projevila skutečnost, že olovo a šestimocný chrom se řadí mezi toxické látky. U pigmentů se sleduje několik vlastností:

- Barevný odstín - tato vlastnost je důležitá z estetického hlediska.
- Kryvost (krycí schopnost) - lze ji definovat jako schopnost nátěrové vrstvy zakrýt podklad, na který je nanášena a to již od velmi malých tloušťek, řádově několika desítek mikronů.
- Světlostálost (barevná stabilita) - odolnost proti ztrátě odstínu vlivem ultrafialové složky slunečního světla. Může dojít k blednutí u organických pigmentů, případně k tmavnutí anorganických odstínů.
- Odolnost proti povětrnostním vlivům - vlivem různých faktorů, jako je déšť, oxid uhličitý, kyselá dešť může docházet k napadání pigmentů a jejich vyplavování z nátěrového systému.
- Barvicí síla
- Migrace

Pigmenty mohou být organického či anorganického původu.

Organické pigmenty se získávají z těl rostlin a živočichů. Jsou to například mořenová červeň, získávaná z kořene mořeny barvířské, purpur z mořského plže *Hexaplex trunculus* nebo karmín získávaný z červců rodu *Dactylopius*.

[7] ZÁRUBA, Jiljí. *Barvy a laky: slovník pro správný výběr nátěrové hmoty* [online]. 2012, 7.3.2012 [cit. 2015-06-10]. Dostupné z: <http://www.ireceptar.cz/pro-kutily/postupy-a-navody/barvy-a-laky-slovník-pro-spravny-vyber-naterove-hmoty/>

[8] KREIBICH, Viktor. *Strojírenské materiály a povrchové úpravy: (část povrchové úpravy)*. Praha: ČVUT, 1987, s. 71.

Anorganické mohou být přírodní, syntetické i kovové. Obvykle se jedná o sulfidy a oxidy kovů, sole olova, sloučeniny kadmia a rtuti, uhlíkové černě. Nerozpouští se v obvyklých rozpouštědlech a plastických materiálech a oproti organickým pigmentům dosahují lepší tepelné i světelné stability a jsou těžší. Naopak mají méně odstínů a menší barvicí sílu.

Anorganické pigmenty bílé

- Titanová běloba TiO_2 - dominující bílý pigment o vysoké kryvosti a vyjasňovací schopnosti (barvivosti). Pigment odolává zředěným kyselinám a zásadám a není toxický. Existují dva základní typy - anatasový a rutilový. Ty rutilové dosahují lepší odolnosti proti povětrnostním vlivům - (a tím vyšší odolnosti proti šednutí, žloutnutí, křídování, ztrátě lesku).
- Zinková běloba ZnO - tvoří ji z minimálně 99% oxid zinečnatý, z ekonomických důvodů je však vytlačována právě titanovou bělobou. Ovšem zvyšuje tvrdost nátěrového filmu, trvalost lesku filmu, v malém množství zvyšuje odolnost proti křídování, zpomaluje žloutnutí a propustnost nátěrů pro oxid siřičitý. Je snadno rozpustný v kyselinách i v zásadách, není toxický.
- Olovnatá běloba $\text{Pb(OH)}_2 \cdot 2\text{PbCO}_3$ - využívá se již nejméně od 4. stol. př. n. l. Je toxická, i proto byla již v roce 1923 zakázána pro použití pro vnitřní nátěry. V současné době jsou již pro svou toxicitu vyřazeny z použití úplně.
- Barytová běloba BaSO_4 - používán od roku 1782, velmi stálý, odolává kyselinám i zásadám, není toxická.
- Sádra $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ - díky dobré mísitelnosti se všemi pigmenty a pojivy a nízké ceně je využívána jako netoxické plnivo do barev.
- Křída, vápenec mramor CaCO_3 - využití nachází již po staletí, mají nízkou kryvost, nestálost v kyselém prostředí, stálé na denním světle, netoxické a relativně levné.
- Hydroxid hlinitý Al(OH)_3 - využíván od starověku, nachází se v lakách a emailech.

- Litopon - tato směs sulfidu zinečnatého a síranu barnatého má dnes pouze speciální užití, jako jsou olejové tmely. Není vhodný pro venkovní nátěry - vlivem slunečního záření šedne až černá.[9], [10]

Anorganické pigmenty pestré

- Chromanové pigmenty žlutý $PbCrO_4$ s příměsí $PbSO_4$, oranž $PbO \cdot PbCrO_4$, červeň $2Pb(OH)_2 \cdot PbCrO_4$, zeleně $PbCrO_4$, Cr_2O_3 , $Cr_2O_3 \cdot 2H_2O$ - řadily se mezi velmi významné pigmenty, než se prokázal jejich negativní vliv na lidské zdraví z důvodů toxicity, jejich použití bylo zakázáno a jsou nahrazovány vhodnějšími pigmenty, které však nedosahují jejich kvalit například v povětrnostní odolnosti.
- Železité pigmenty žluté okry $Fe_2O_3 \cdot n H_2O$, $FeO(OH)$, červené okry Fe_2O_3 , $FeO(OH)$ - v současné době se železité pigmenty vyrábí synteticky ze solí železa, které odpadávají při jiných výrobcích. Mají vysokou krycí schopnost a barvivost, dobře odolávají atmosférickým vlivům a alkáliím. Jejich barevnost se pohybuje od žluté, přes červenohnědou až po černou. (Koroze železa).
- Grafit C - má velmi malé využití, využívá se pouze ve speciálních případech díky své velké chemické i světelné stabilitě, pro elektricky vodivé nátěry, výbornou tepelnou vodivost, hydrofóbnost a žáruvzdornost. Cenou za tyto vlastnosti je mizivá otěruvzdornost a měkkost nátěrů.
- Saze C - nejpoužívanější černý pigment. Saze jsou ve své podstatě čistý uhlík, který vzniká nedokonalým spalováním organických látek jako jsou plyny, minerální oleje, uhlí... Čím dokonalejší je spalování, tím se dosáhne jakostnějšího produktu. Vyznačují se vysokou krycí a vybarvovací schopností, dobrou mísitelností se všemi pigmenty a pojivy. Využívají se jako pigment i plnidlo v gumárenství, pro výrobu tiskařských barev.
- Hliníkový bronz - vyznačuje se velmi mnohostranným využitím. Především však u antikoročních nátěrů, kdy se využívá jeho schopnost uspořádat se v nezaschlém nátěru způsobem podobným uspořádání tašek na střeše, čímž

[9] *MINERÁLNÍ PIGMENTY A BARVIVA* [online]. JIRÁSEK, Jakub a Martin VAVRO. 2007 [cit. 2015-06-10]. Dostupné z:

http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/pigmenty_barviva.html

[10] KUBÁTOVÁ, Hana. *Nátěry kovů*. 1. vyd. Praha: Grada, 2000, s. 22-23. ISBN 8024790351.

se účinně zabraňuje pronikání vody a plynů k podkladu. Jsou základem pro velkou skupinu nátěrových hmot známých jako metalízy.

- Pigmenty ze slitin mědi - jedná se o různé směsi hydroxidů, uhličitanů a organických sloučenin. Mají zelenou barvu (měděnka), většina je odolná proti působení světla, mění se však v kyselém prostředí a působením síry.
- Železitá slída - vyznačuje se odolností proti vysokým teplotám, povětrnosti, slunečnímu záření, alkalickému prostředí. Napadají ji však kyseliny. Má lístkovitou strukturu, díky čemuž dosahuje vysoké odolnosti i ve spojení s méně odolnými pojivy.
- Další žluté pigmenty - kadmiová žlut' CdS , barytová žlut' BaCrO_4 , uranové žlutě $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_7$, $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$
- Další červené pigmenty - minium Pb_3O_4
- Další modré pigmenty - kobaltová modř $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, manganová modř $\text{BaMnO}_4 \cdot \text{BaSO}_4$, ultramarín $(\text{Na,Ca})_8[(\text{S},\text{SO}_4,\text{Cl}_2)|\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]$, azurit a měďnaté modře $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{CuCO}_3$
- Další zelené pigmenty - zelené hlinky
- Další černé pigmenty - manganová čern' - MnO_2 [11],[12]

Světélkující (luminiscentní) pigmenty

Mimo světélkování na bázi chemických pochodů a přeměn spočívá fluorescence a fosforescence v přeměně záření krátkých vln neviditelného spektra na vlny delší, již ve viditelné části spektra.

- Fluorescence je světélkování bez pohlcení energie - látka vyřazuje, dokud je sama ozařována.
- Fosforescence - látka vyzařuje viditelné paprsky i určitou dobu po ukončení ozařování. Tyto pigmenty se většinou skládají z luminiscenčního základu (sulfidy Ba, Ca, Sr, Zn, Mg a Cd) a aktivátoru, kterým bývá stopová příměs některých kovů (např. Cu, Co, Zn, Bi, Mn, Au, Ag). Každý luminiscenční základ má své charakteristické zbarvení, barva světélkování se mění podle aktivátoru.¹²

[11] KUBÁTOVÁ, Hana. *Nátěry kovů*. 1. vyd. Praha: Grada, 2000, s. 23-25. ISBN 8024790351.

[12] *MINERÁLNÍ PIGMENTY A BARVIVA* [online]. JIRÁSEK, Jakub a Martin VAVRO. 2007 [cit. 2015-06-10]. Dostupné z: http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/pigmenty_barviva.html

Antikorozi pigmenty

Toto je právě skupina pigmentů, která velmi trpí na škodlivosti olova a šestimocného chromu, neboť se stále nepodařilo najít vhodné náhradníky právě za tyto pigmenty, které dosahovaly dobrých výsledků v oblasti antikorozi ochrany. Podle mechanismu působení je lze rozdělit do 5 skupin:

- Nerozpustné - Suřík - reaguje s olejovým pojivem za vzniku produktů, které inhibují korozi na povrchu oceli (dnes ekologicky nepřijatelný)
- Rozpustné - Chromanové pigmenty - váží ionty železa opouštějící při korozi povrch (také ekologicky nepřijatelné)
- Komplexotvorné - Fosforečnany, molybdenany - vytvářejí s ionty železa koordinační sloučeniny, které pak zabraňují v činnosti anodických míst korozních článků
- Zásadité - Oxid zinečnatý - zvyšují koncentraci hydroxylových iontů, které s vodou difundují až k povrchu kovu. Alkalita má příznivý vliv proti korozi.
- Kovové pigmenty - zinek, hořčík, hliník - bude o nich pojednáno v samostatné kapitole[13]

Případně jednodušší dělení na tři skupiny:

- inhibiční - suřík, zinkový prach, olovičitan vápenatý.. - zpomalují korozi
- neutrální - chroman olovnatý, titanová běloba, oxid železitý - nemají vliv na průběh koroze
- stimulační - grafit, saze, některé oxidy železa - korozi urychlují[14]

Nejpoužívanější jsou v současné době pigmenty na bázi zinku či fosforečnanu zinečnatého.

- Fosforečnan zinečnatý - inertní, netoxický, prakticky nerozpustný, nepodporuje puchýřkování nátěrů, nátěry rychle zasychají, jsou dobře přilnavé. Tyto nátěry se však nehodí do prostředí, kde se vyskytuje chlorid sodný, případně když se jedná o silně kyselé prostředí. Nátěrová hmota tedy obsahuje fosforečnan

[13] *Antikorozi ochrana* [online]. 2015 [cit. 2015-06-10]. Dostupné z: <http://www.biopol.cz/antikorozi-ochrana/item/84-antikorozi-ochrana>

[14] KREIBICH, Viktor. *Teorie a technologie povrchových úprav*. 1. vyd. Praha: Vydavatelství ČVUT, 1996, s. 79. ISBN 80-01-01472-x.

zinečnatý, inertní pigmenty (titanová běloba, železité pigmenty) a sloučeniny neutralizující kyselé produkty (zinková běloba, vápenec)

- Modifikované typy fosforečnanu zinečnatého - pigmenty fosforečnanu zinečnatého s příměsí dalších kovů pro zlepšení vlastností.
- Kovový zinek - principům ochrany se bude věnovat samostatná kapitola.
- Jádrové pigmenty - využívají toho, že antikorozně působí pouze povrch částice (pigmentu) a spoří suroviny tím, že se aktivní složka, například právě fosforečnan zinečnatý vysráží na inertní základní materiál (jádro).[15]

1.3.3 Plniva

- Blanc fire
- Kaolin
- Talek
- Těživec
- Písek a mramorová drť
- Granule z barevných skel
- Organická efektní plniva
- Mikronizovaný polypropylenový vosk

1.3.4 Těkavé složky (rozpouštědla a ředidla)

- Rozpouštědla - Kapalně organické sloučeniny, které rozpouští oleje, tuky, vosky i přírodní a syntetické pryskyřice. jsou rozdělována na dvě skupiny
 - Pravá rozpouštědla - dokonale rozpouští pojiva nátěrových hmot. Měřítkem pro tuto schopnost je viskozita vzniklého roztoku při stejné koncentraci rozpouštědel - čím je menší, tím je rozpouštěcí schopnost větší.
 - Nepravá rozpouštědla - levnější než pravá rozpouštědla, ale nedají s bez nich použít. Snižují především viskozitu vzniklých NH. Měla by mít nižší bod varu a větší odpařivost než pravé rozpouštědlo, se kterým jsou v kombinaci. Měřítkem je ředitelnost - kolik je možné přidat nepravého ředidla k NH, aniž by došlo k vysrážení.
- Ředidla - obvykle se jedná o směs pravých a nepravých rozpouštědel snižující viskozitu.

[15] KUBÁTOVÁ, Hana. *Nátěry kovů*. 1. vyd. Praha: Grada, 2000, s. 25-26. ISBN 8024790351.

- Rozpouštěcí technické benzíny - použit při odmašťování nebo jako rychle těkající rozpouštědla. Jsou to benzinové frakce destilované při teplotách 60 - 160°C.
- Lakový benzín - ropná frakce s destlačním rozmezím 140 - 200°C. Používá se jako pravé i nepravé rozpouštědlo pro asfaltové, olejové a syntetické alkydové nátěrové hmoty. Při nanášení ve více vrstvách nenapadá předchozí vrstvy.
- Aromatické uhlovodíky
 - Toluén - nepravé rozpouštědlo pro nitrocelulóзовé NH (často nahrazován rozpouštěcím technickým benzínem destilujícím při 80 - 110°C) i silikonové NH.
 - Xylen - důležitý zejména pro syntetické alkydové, chlorkaučkové a silikonové NH. Ve směsi s butanolem tvoří hlavní složku epoxidových NH.
 - Solventní nafta - levné rozpouštědlo se značnou toxicitou.
- Alkoholy
 - Etanol - pro lihové barvy a laky
 - Butanol - u nitrocelulóзовých NH odvádí jeho páry vodu z kondenzovanou na zasychajícím filmu v důsledku ochlazení při odpařování. s Xylenem se používá do epoxidových NH.
- Glykolétery
 - Éter propylenglykolu - mísitelný s vodou a většinou organických rozpouštědel, používá se hlavně pro vodou ředitelné nátěry.
- Ketony - draží s vyšší toxicitou.
- Estery - mísitelné s většinou organických rozpouštědel a částečně s vodou. Přidávají se i pro svou příjemnou vůni.
 - Etylacetát - do nitrocelulóзовých barev, dobře rozpouští i chlorkaučuk a většinu syntetických pryskyřic.
- Chlorované uhlovodíky - z důvodů toxicity již vyřazené.[16]

[16] KUBÁTOVÁ, Hana. *Nátěry kovů*. 1. vyd. Praha: Grada, 2000, s. 28-31. ISBN 8024790351.

1.3.5 Ostatní přísady (aditiva)

1.4 Rozdělení NH

Nátěrů je v současné době velké množství a se širokou škálou i počtem využívaných principů rostou i možnosti, podle kterých lze nátěrové hmoty dělit a třídit. Jsou to například tyto hlediska

- filmotvorné složky (viz následující kapitola, písemné označení)
- plnidel a pigmentů
 - pigmentované
 - transparentní - bez obsahu pigmentů
- průhlednosti
- způsobu nanášení
 - stříkané
 - nanášené štětcem
 - nanášené stěrkou
 - nanášené elektroforézou
 - nanášené máčením a poléváním
- cílového prostředí
 - vnitřní
 - venkovní
 - speciální
- způsobu vytvrzení a vysychání
 - fyzikálně zasychající - odpaření rozpouštědel
 - fyzikálně chemicky zasychající - kombinace odpaření a chemické reakce
- a další možná dělení - podle pořadí v nátěrovém systému (viz samostatná kapitola), podle teploty zasychání...[17]

1.5 Značení NH

- A - asfaltové
- B - polyesterové
- C - celulózové
- E - práškové

[17] MOHYLA, Miroslav. *Technologie povrchových úprav kovů*. 1. vyd. Ostrava: VŠB, 1995, s. 115-116. ISBN 80-7078-267-6.

- H - chlorkaučukové -
- K - silikonové
- L - lihové
- N - pro PÚ kovových pásů
- O - olejové
- S - syntetické
- U - polyuretanové
- V - vodové a emulzní
- P - pomocné přípravky
 - 1000 - fermeže a bezbarvé, případně transparentně obarvené laky
 - 2000 - nátěrové hmoty pigmentované (barvy a emaily)
 - 3000 - pasty
 - 4000 - nástřikové a vyrovnávací hmoty
 - 5000 - tmely
 - 6000 - ředidla
 - 7000 - sušidla, tvrdidla, katalyzátory
 - 8000 - pomocné přípravky
 - 9000 - pryskyřice
 - 0000 - 0999 - NH bezbarvé
 - 1000 - 1999 - NH šedé
 - 2000 - 2999 - NH hnědé
 - 3000 - 3999 - NH fialové
 - 4000 - 4999 - NH modré
 - 5000 - 5999 - NH zelené
 - 6000 - 6999 - NH žluté
 - 7000 - 7999 - NH oranžové
 - 8000 - 8999 - NH červené
 - 9000 - 9999 - NH ostatní[18]

[18] KUBÁTOVÁ, Hana. *Nátěry kovů*. 1. vyd. Praha: Grada, 2000, s. 15-16. ISBN 8024790351.

1.6 Vrstvení nátěrů

Nátěry, respektive nátěrové systémy je možno dělit podle počtu vrstev na jednovrstvé a vícevrstvé (dvou, tří..). Zde uvedeno z hlediska antikoročních nátěrů:

Jednovrstvé nátěrové systémy mají minimální odolnost proti korozi a jejich použití je tedy velmi specifické:

- Předměty lokalizované v čistých atmosférách interiérů
- předměty z nekorodujících kovů (estetická fce)
- na předmětech, kde není požadována dlouhodobá antikoroční ochrana

Dvouvrstvý systém se skládá ze základní antikoroční nátěrové hmoty a z vrchního nátěru který poskytuje bariérovou ochranu a dodává barevný odstín. Dochází k odstranění jemných nerovností na povrchu kovu, kvalitní nátěrové hmoty v dvouvrstvě nátěru mohou být aplikovány na předměty vytavené povětrnosti.

- povrchová ochrana předmětů bez působení přímých vlivů
- při použití kvalitní antikoroční základní nátěrové hmoty lze vystavit povětrnosti

Třívrstvý nátěrový systém

Antikoroční barva, podkladová barva a vrchní barva. Případně je možné mezi podkladovou a vrchní vrstvou aplikovat ještě nátěr vyrovnávací.

- pro předměty vystavené povětrnosti a v chemicky agresivních prostředích
- na předměty vyžadující dlouhodobou ochranou účinnost nátěru[19]

Podle pozice v nátěrovém systému jsou rozlišovány nátěry:

- napouštěcí (penetrační) - funkce vyplývá z názvu, kdy účelem je připravit (napustit) savý a porézní podklad jako dřevo, zeď, papír, případně staré tmelové vrstvy. Zabraňuje absorpci pojiva z následných vrstev a tím zamezuje znehodnocení těchto následných vrstev. Může i chránit proti škůdcům a zabraňovat růstu dřevokazných hub.
- základní reaktivní - slouží zejména k zvýšení přilnavosti k nesavému podkladu, zejména kovy, sklo, PVC. Často má antikoroční charakter.

[19] Antikoroční ochrana: Antikoroční nátěrové systémy. *Antikoroční ochrana* [online]. 2015 [cit. 2015-06-10]. Dostupné z: <http://www.biopol.cz/antikorozni-ochrana/item/85-antikorozn%C3%AD-n%C3%A1t%C4%9Brov%C3%A9-syst%C3%A9my>

- základní - první vrstva nátěrového systému na napuštění, případně ještě nenatřený povrch nebo jako první vrstva obnovovacího nátěru
- vyrovnávací - slouží k zarovnání nerovností povrchu podkladu a získání jednoduššího povrchu pro vrchní vrstva nátěru. Použití těchto vyrovnávacích nátěrů vede většinou ke snížení životnosti.
- podkladové - slouží zejména k navýšení tloušťky nátěrového systému a k dosažení předepsaného počtu vrstev. V praxi se dělí na nátěr na tmel a na nátěr na čisto.
- vrchní - poslední vrstva, která určuje celkový vzhled nátěru a chrání celý systém.[20],[21]

1.7 Předúpravy povrchu

Existují dva obecné principy, na kterých jsou založené přípravy povrchu před dalším zpracováním. Je to princip fyzikálně - chemický a mechanický. Mechanicky vázané nečistoty odstraňujeme odmašťováním (nebo speciálními metodami mechanickými), chemicky vázané nečistoty mořením a mechanickými úpravami.

Fyzikálně - chemické metody

Do této skupiny patří operace odmašťovací a mořící.

- Odmašťování - slouží pro odstranění ulpělých nečistot, jako jsou mastnoty, zbytky brusných a leštících past atd. Tato metoda se dále dělí podle použití prostředku na odmaštění - alkalické roztoky, organická rozpouštědla, elektrolytické odmaštění, neutrální roztoky, emulzní odmaštění, opalování, vysokotlaké kapalinové odmaštění.
- Moření - slouží k odstranění chemicky vázaných nečistot. Principiálně se oxidy působením kyselin nebo louhů přemění na rozpustné soli, které se posléze z povrchu opláchnou. V praxi se často užívá kyselin - sírové, solné, dusičné a fosforečné. Kyseliny s obsahem chlóru způsobují důlkovou korozi. Moření nemusí probíhat pouze v lázni, ale v současné praxi existují

[20] KREIBICH, Viktor. *Teorie a technologie povrchových úprav*. 1. vyd. Praha: Vydavatelství ČVUT, 1996, s. 80. ISBN 80-01-01472-x.

[21] *Jaké jsou technologické postupy a významy vrstev u nátěrů?* [online]. [cit. 2015-06-10]. Dostupné z: <http://www.naseinfo.cz/stavby-a-stavebnictvi/uprava-povrchu/malovani/jake-jsou-technologicke-postupy-a-vyznamy-vrstev-u-nateru>

i různé mořící spreje a pasty, které zlepšují pracovní prostředí (netvoří se toxické dusíkové výpary)[22]

Mechanické metody

Mechanickým metodám je věnováno více prostoru, protože pro celkové téma této diplomové práce mají větší dopad - je zejména jejich vhodností pro použití pod nátěrové systémy, kdy svou podstatou zajišťují lepší kotvení nátěru na rozhraní povrchové vrstvy a výrobku.

Mechanické úpravy zajišťují několik funkcí:

- Čištění povrchové vrstvy výrobku - zejména chemicky vázaných nečistot - okují, rzí, ale i starých nátěrů a dalších povrchových úprav.
- Zajištění povrchové členitosti pro zakotvení povrchové úpravy.
- Dosažení lepších mechanických vlastností povrchové vrstvy jako například vyšší pevnost, vyšší mez únavy.
- Zajistit podmínky pro zvýšenou odolnost proti korozi.
- Případně určitých designových požadavků.[23]

Mezi mechanické předúpravy se řadí zejména tyto metody:

- Tryskání - při tomto způsobu je tryskací materiál vrhán velkou rychlostí proti tryskanému materiálu a vlivem kinetické energie, tvarem zrn, úhlem dopadu a vzdáleností dochází k odstraňování nežádoucích vrstev.
- Omílání umožňuje řešit několik technologických požadavků naráz, například lze současně dosáhnout odstranění otřepů, zaoblení hran, leštění, odmaštění, odstranění okují, rzi, zpevnění povrchu atd. Používá se hlavně pro drobné předměty oblých tvarů s váhou do jednoho kilogramu, kde provádění jednotlivých jmenovaných operací by bylo velmi náročné na manipulaci a čas. Metoda spočívá ve vzájemném odírání předmětů, omílajících tělísek, brusiva a kapaliny ve rotujících či vibrujícím bubnu (zvonu, průběžných lineárních či spirálových koryt).

[22] MOHYLA, Miroslav. *Technologie povrchových úprav kovů*. 2. vyd. Ostrava: VŠB - TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA, 2000, s. 38-51. ISBN 80-7078-953-0.

[23] KREIBICH, Viktor. *Povrchové úpravy*. 1. vyd. Praha: České vysoké učení technické v Praze, 1981, s. 22.

- Broušení tato technologie patří při úpravě povrchů k těm nejběžnějším. Broušení je realizováno postupným vybrušováním povrchu, které se realizuje buď kotouči či pásy s postupně rostoucí zrnitostí.
- Leštění se používá nejen pro základní povrch (například před galvanickým pokovováním, kdy je požadavek na co nejmenší drsnost) ale i jako konečná úprava (třeba právě galvanické vrstvy). Dochází nejen k odběru materiálu ale i malé plastické deformaci povrchové vrstvy.
- Kartáčování může sloužit pro odstranění hrubých nečistot, nebo jako operaci zařazená mezi broušení a leštění ke zjemnění povrchu či odstranění zoxidované vrstvy.
- Čištění plamenem - používá se speciální hořák s kyslíko-acetylenovým plamenem. Rez se uvolní v důsledku různých teplotních roztažností. Dochází i k vysoušení povrchu.
- Oklepávání Je použitelné u masivních předmětů, u kterých nehrozí plastická deformace. Tímto způsobem lze odstraňovat okuje i silné vrstvy rzi.[24]
- Ultrazvuk - jedná se o moderní způsob čištění, vynikají svou rychlostí a efektivitou, který odstraňuje organické i neorganické volně vázané nečistoty. Nepochází k mechanickému ovlivnění povrchu výrobku a bezproblémově čistí i členité povrchy. [25]
- Čištění vysokotlakou vodou bez abraziva, využívá se vysokotlaké vody s tlakem více než 4000 bar, ze své podstaty ekologický způsob čištění - je však důležité dbát na čištění odpadové vody. Odstraňuje hrubé nečistoty, případně podkorodované nátěry.[26]

1.8 Principy ochrany nátěrovými systémy

Bariérová ochrana: je druh povrchové ochrany, kdy nátěr působí mechanicky; vytváří tedy dostatečně silný inertní a nepropustný film ... jak pro vodu, tak plyny. Vkládá se tak nepropustná mezivrstva mezi okolní prostředí a chráněný povrch předmětu.

[24] MOHYLA, Miroslav. *Technologie povrchových úprav kovů*. 2. vyd. Ostrava: VŠB - TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA, 2000, s. 38-51. ISBN 80-7078-953-0.

[25] Ultrazvuk, s.r.o.: Ultrazvukové čištění. [online]. 2014 [cit. 2015-03-25]. Dostupné z: <http://www.ultrazvuk-sro.cz/>

[26] Rösler: Zařízení pro tryskání vysokotlakou vodou. RÖSLER. [online]. [cit. 2015-03-18]. Dostupné z: http://www.rosler-povrchove-upravy.cz/produkty/tryskaci_stroje/zarizeni_pro_tryskani_vysokotlakou_vodou/

Inhibiční ochrana: je způsob povrchové ochrany, při které chemickou reakcí dochází ke zpomalování nebo úplnému zastavení korozních procesů. Při tomto způsobu povrchové ochrany jsou jako účinné složky používány antikorozi pigmenty nebo inhibitory koroze (Nejvíce omezujícím faktorem při volbě vhodných antikorozi pigmentů je v dnešní době ekologická přípustnost použití těchto účinných komponent). Ochrana inhibiční je v praxi téměř ve všech případech spojována s ochranou bariérovou.

Elektrochemická ochrana: vzhledem k významnosti tohoto typu ochrany pro tuto práci je jí věnována vlastní kapitola.

K dosažení optimální kvality je však často třeba dvou základních nátěrů: první tvoří vlastní základ, druhý základní nátěr tzv. plnící, vytváří nátěrový film větší tloušťky, který se obvykle brousí před nanášením vrchního nátěru. Kromě zajištění dokonalé přilnavosti k podkladu a plnící schopnosti má základní nátěr většinou antikorozi účinek, což znamená, že vyvolává chemickou reakci, která zamezuje destrukční oxidaci povrchově chráněného kovu.

Hlavním posláním základních nátěrů je tedy inhibovat postupnou tvorbu oxidů nebo zamezit přístupu kyslíku a vody k podkladovému kovu.[27]

1.9 Elektrochemická ochrana

Kov se může nacházet ve třech základních potenciálových stavech z hlediska odolnosti proti korozi.

- Aktivní stav kovu - koroduje
- Imunní stav kovu - koroze prakticky neprobíhá
- Pasivní stav kovu - kov je vůči korozi odolný

Žádaného stavu lze dosáhnout dvěma cestami:

- Katodickou ochranou, kdy kov je díky tzv. katodické polarizace převeden do stavu imunity
- Anodickou ochranou, kdy je kov díky tzv. anodické polarizace převeden do pasivního stavu.

[27] *Antikorozi ochrana* [online]. 2015 [cit. 2015-06-10]. Dostupné z: <http://www.biopol.cz/antikorozi-ochrana/item/84-antikorozn%C3%AD-ochrana>

Jsou dvě možnosti, jak dosáhnout katodické ochrany. Prvním z nich je připojení na vnější zdroj proudu, kdy je chráněný předmět připojen na záporný pól a na kladný pól je připojena pomocná anoda málo rozpustná v daném prostředí. Například z oceli či titanu pro půdní prostředí, grafitu v chloridovém prostředí, olova pro síranové roztoky. Použití v prostředí, kde samovolná koroze není příliš velká a tím pádem nemusí být ochranný proud příliš velký. Chráněné objekty jsou ještě vybaveny další ochranou, většinou bariérovou - nátěrem. Pak je třeba elektrochemicky chránit pouze poškozené oblasti. Typické je použití pro ochranu potrubí, mořských staveb, lodních trupů, zemních nádrží a pod. Například u potrubí je takto možno chránit deset až dvacet km.

Druhou možností je princip obětované anody. Není externě dodáván proud, je totiž produkován anodickou reakcí kovu obětované anody. Materiál obětované anody závisí na materiálu - kovu - chráněného předmětu. Nutnou podmínkou totiž je, aby kov anody měl v daném prostředí nižší korozní potenciál - byl méně ušlechtilý. Pro ocel je to například zinek, hliník, hořčík. Pro hliník však z těchto důvodů zinek použít nejde. To je i hlavní důvod, proč se po vyřazení chromu, začala hledat náhrada v hořčíkových pigmentech.

Anodickou ochranu lze použít u pasivovatelných materiálů - v tomto případě se totiž polarizací obnovuje pasivní vrstva. Ta vzniká spojením s korozně ušlechtilým kovem (platina, stříbro, měď) nebo na kladný pól externího zdroje napětí a posouvá potenciál chráněného kovu do oblasti pasivity. Umožňuje pasivovat materiály, které sami o sobě nejsou pasivace schopné, případně nahrazovat dražší ušlechtlejší materiály levnějšími.[28]

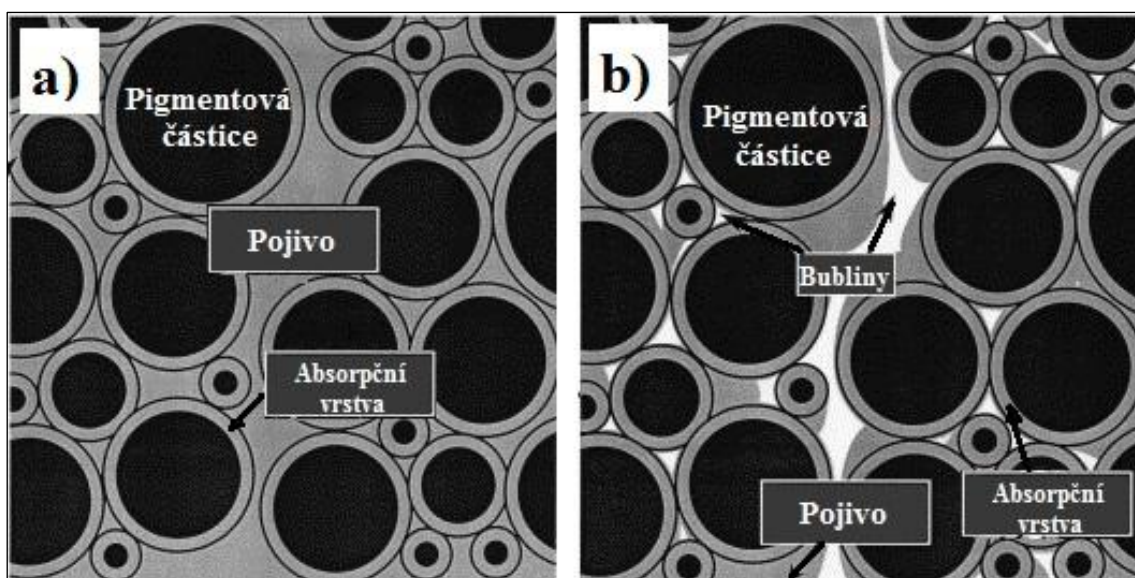
1.10 Kritická objemová koncentrace pigmentu

Kritická objemová koncentrace pigmentu (KOKP), případně z angličtiny Critical pigment volume concentration (CPVC), udává maximální koncentraci, při které se dosahuje nejtěsnějšího napojení částic. Při překročení této koncentrace již pojivo nedostačuje k vyplnění a obalení všech částic pigmentu a můžou vznikat prostory vyplněné vzduchem. KOKP lze též definovat jako bod, kdy se dvoufázový systém

[28] KREIBICH, Viktor. *Teorie a technologie povrchových úprav*. 1. vyd. Praha: Vydavatelství ČVUT, 1996, s. 27-28. ISBN 80-01-01472-x.

složený z kovových částic a pojiva mění na systém třífázový složený z kovových částic, pojiva a prázdných objemů.

Lze ji vypočítat z rovnic, kde figuruje například hmotnost spotřebovaného pojiva na 100g pigmentu, zjistit fluorescenční mikroskopii, kdy se sleduje počet dutinek v povlaku, případně vyčíst z grafů, kde se vyskytuje na ose x objemová koncentrace pigmentu, na ose y sledovaná veličina (hustota povlaku, lesk, modul pružnosti povlaku..) a hodnota KOKP odpovídá hodnotě OKP, při které dojde ke zlomu průběhu charakteristiky.[29]



Obr. 2 Schéma OKP - a) pod KOKP, b) nad KOKP[30]

Objemová koncentrace pigmentu (OKP), či z angličtiny pigment volume concentration (PVC) udává skutečný obsah pigmentu v pojivu. Vyjadřuje se jako poměr objemu pigmentu k objemu zaschlého povlaku.[31]

Poměr OKP ku KOKP, neboli redukovaná objemová koncentrace pigmentu Λ , ukazuje, o kolik je nátěr přesycen částicemi. V případě záměny původních částic za částici

[29] WANG, Jinhai, Hong XU, Dante BATTOCCHI a Gordon BIERWAGEN. The determination of critical pigment volume concentration (CPVC) in organic coatings with fluorescence microscopy. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2014, **77**(12): 241-242 [cit. 2015-06-10]. DOI: 10.1007/978-0-387-30160-0_3042.

[30] BIERWAGEN, Gordon, Randy FISHMAN, Tim STORSVED a Joel JOHNSON. Recent studies of particle packing in organic coatings. *Progress in Organic Coatings* [online]. 1999, **35**(1-4): 1-9 [cit. 2015-06-10]. DOI: 10.1016/s0300-9440(98)00054-x.

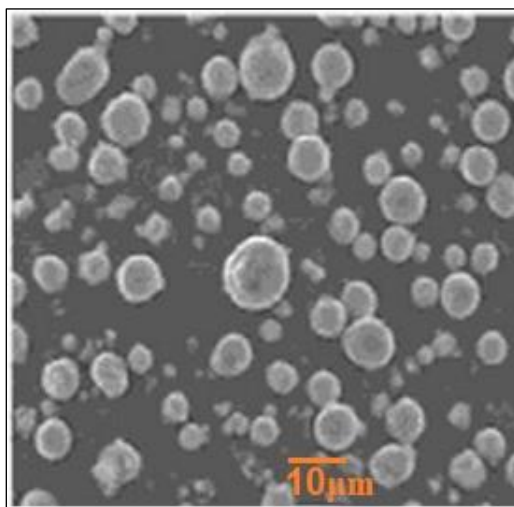
[31] HOCHMANNOVÁ, Libuše. *Ochrana ocelových konstrukcí zinkovými epoxidovými nátěry* [online]. 2008, 2.1.2009 [cit. 2015-06-10]. Dostupné z: <http://www.konstrukce.cz/clanek/ochrana-ocelovych-konstrukci-zinkovymi-epoxidovymi-natery/>

či plniva s vyšší spotřebou oleje se KOKP snižuje a je třeba upravit i OKP, aby se dosáhlo normalizovaného poměru. Pro aktivní antikoroziční částice se používá poměr $\Lambda \approx 1$. [32]

1.11 Ochrana kovovými pigmenty

Základní principy a skutečnosti ochrany nátěry se kovovým práškem by se daly shrnout do těchto bodů:

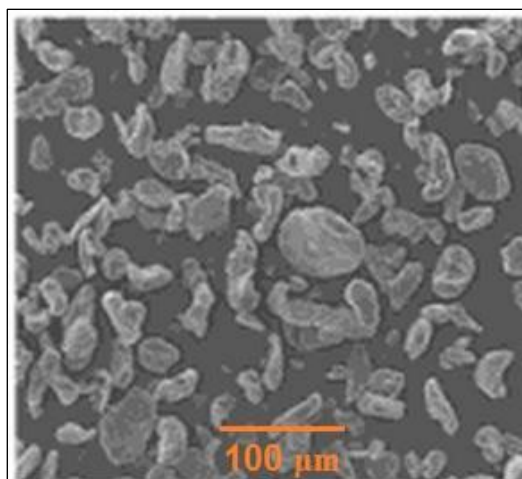
- Pojivo může být organické i anorganické
- Pojivo je plněno částicemi lístkového či kulovitěho tvaru. Pigment musí být méně ušlechtilý než chráněný kov. Tato podmínka je dána podstatou katodické ochrany, kdy v případě vodivého spojení dvou kovů dříve koroduje méně ušlechtilý kov. Takto lze tedy například chránit ocel nátěrem se Zn či Mg práškem, ale například při použití Zn prášku pro hliníkový materiál je vyloučeno právě z toho důvodu, že dříve by korodoval hliník. Výhodou je, že takovýto nátěr je schopný chránit základní materiál i v případě lokálního poškození nátěru, například proříznutí.



Obr. 3 Obrázek SEM kulovitěho pigmentu hořčíku [33]

[32] LOBNIG, R.E., W. VILLALBA, K. GOLL, J. VOGELSANG, I. WINKELS, R. SCHMIDT, P. ZANGER a J. SOETEMANN. Development of a new experimental method to determine critical pigment–volume–concentrations using impedance spectroscopy. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2006, **55**(4): 363-374 [cit. 2015-06-10]. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2005.11.015. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944006000294?np=y>

[33] NIE, Jun, Mao C. YAN, Jinhai WANG, Dennis E. TALLMAN, Dante BATTOCCHI a Gordon P. BIERWAGEN. *Cathodic Corrosion Protection Performance of Mg-Rich Primers: Effect of Pigment Shape and Pigment Volume Concentration* [online]. 2010 [cit. 2015-06-10]. DOI: 10.1149/1.3453621.



Obr. 4 Obrázek SEM nepravidelného pigmentu hořčíku[34]

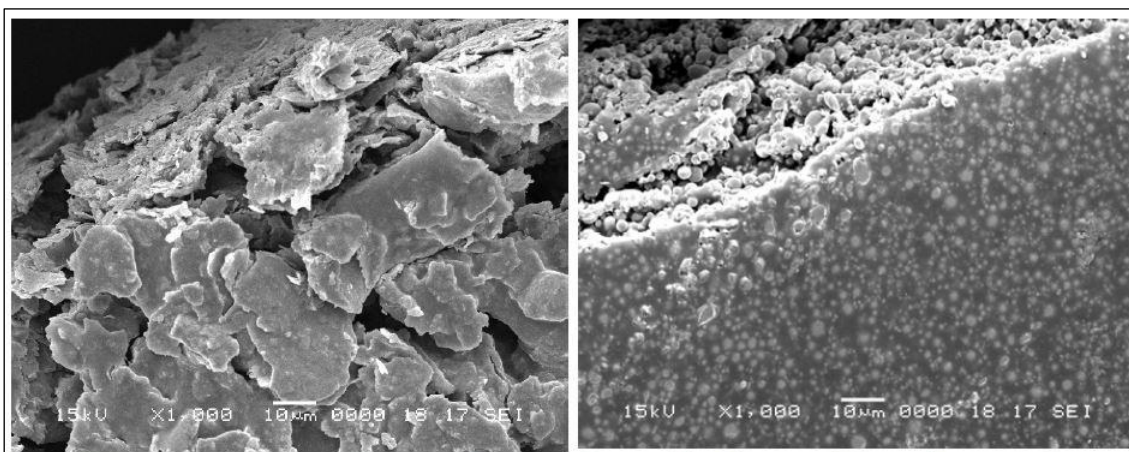
- Pigmenty v pojivu jsou v koncentraci která se rovná, nebo překračuje KOKP. Pouze v tomto případě je pak zajištěno správné fungování povlaku zejména v první fázi, kdy se využívá elektrochemická ochrana, a pro jejíž správné fungování je důležité, aby částice pigmentu byly vodivě spojeny nejen mezi sebou, ale i se základním kovem.
- Elektrochemická ochrana působí pouze po dobu vodivého spojení povlaku s chráněným kovem a po dobu větší reaktivity pigmentů. Korozní produkty pigmentů mohou utěsnit povlak a zvýšit jeho tvrdost, případně pasivovat povrch podkladu.
- Pojivo musí být stabilní v korozním prostředí, v prostředí, které tvoří korozní produkty pigmentů (různé oxidy, hydroxidy, uhličitany...) a musí být dobře přilnavé (mít dobrou adhezi) k podkladu
- Tyto základní povlaky musí být chráněny ještě vrchní vrstvou, aby se prodloužila jejich životnost a účinnost. V případě správné aplikace se mohou vyrovnat například galvanickým povlaků čistého kovu použitého jako pigment.
- Prášek je v nátěru dobře rozmíchán. Pokud by tomu tak nebylo, tvořily by se v nátěru shluky částic, které by bránily nanášení nátěru a zvyšovaly heterogenitu nátěru.[35]

[34] NIE, Jun, Mao C. YAN, Jinhai WANG, Dennis E. TALLMAN, Dante BATTOCCHI a Gordon P. BIERWAGEN. *Cathodic Corrosion Protection Performance of Mg-Rich Primers: Effect of Pigment Shape and Pigment Volume Concentration* [online]. 2010 [cit. 2015-06-10]. DOI: 10.1149/1.3453621.

[35] BIERWAGEN, Gordon, Roger BROWN, Dante BATTOCCHI a Scott HAYES. Active metal-based corrosion protective coating systems for aircraft requiring no-

1.11.1 Zinek

Tzv. zinkový prach je šedý prášek s kulovými či lístkovými částicemi o velikosti 3 - 8 μ m, který se používá k výrobě nátěrových hmot s vysokým obsahem zinku, tzv. "zinc-rich paints" nebo "zinc-rich primers. Nejdříve se vyžíval pro svou vysokou krycí schopnost (již od 19. století), v současnosti je to zejména pro možnosti ochrany kovového, zejména ocelového, podkladu.[36]



Obr. 5 Lamelární a kulovitý zinek[37]

V první fázi se uplatňuje zmiňovaný elektrochemický mechanismus, který postupně přechází na mechanismus bariérový a adhezní. Zinek obsažený v nátěru reaguje s okolním prostředím - vodou, kyslíkem, oxidem uhličitým. Vznikají korozní produkty, zejména oxid zinečnatý, hydroxid zinečnatý a uhličitán zinečnatý. Tím se ochranná vrstva utěsní a ztvrdne. Pokud je porušena až na chráněný kov, například vrypem, zbývající zinek se opět stane aktivní a chrání jej.

V průmyslovém prostředí, které se vyznačuje agresivnější atmosférou, vznikají převážně zinečnaté soli, které jsou díky kyselým dešťům vyplavovány z nátěru a odkrývají další zinek. Ochranná funkce nátěru se tedy odvíjí od agresivity prostředí a tloušťky.

chromate pretreatment. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2010, **68**(1-2): 48-61 [cit. 2015-06-10]. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2009.10.031.

[36] KUBÁTOVÁ, Hana. *Nátěry kovů*. 1. vyd. Praha: Grada, 2000, s. 26. ISBN 8024790351

[37] KUKAČKOVÁ, Andrea a Andrea KALEDOVÁ. POUŽITÍ ZINKOVÉHO PRACHU V ANTIKOROZNÍCH NÁTĚROVÝCH HMOTÁCH. In: *Sborník příspěvků odborné konference: Antikorozní pigmenty a nátěrové hmoty*. 2002. Pardubice, 2002, s. 29-34.

Nejlepších výsledků se dosahuje s pojivou bází epoxidových pryskyřic a s lamelárním tvarem částic, některé prameny však uvádí jako ještě lepší kombinaci lamelárních a kulovitých částic.[38]

KOKP se liší podle tvaru částic. Pro globulární se pohybuje okolo 65%, pro lamelární je to okolo 52%. Hmotnostně se pohybuje podíl zinku mezi 80 a 95%hm.[39]

1.11.2 Hořčík

K použití hořčíku jako pigmentu do nátěrových hmot vybízela potřeba chránit hliníkové slitiny (konkrétně AA 2024 T-3 a AA 7075 T-6 užívaných především v letectví), protože původně používané chromanové pigmenty byly z důvodů zdravotních a ekologických zakázány. Problém ochrany těchto slitin je dán pozicí hliníku v řadě ušlechtilosti kovů, kde se nachází na nejnižších místech. Barvy se zinkovým práškem nebyly z tohoto důvodu vhodné. Zbýval jako vhodný hořčík, jehož použití umožnilo to, že byl k dostání v dostatečně malých částicích pro pigmentaci nátěrů. Nabízela se i možnost jisté analogie s zinkovými pigmenty. (Viz výše uvedené základní principy a skutečnosti ochrany nátěry s kovovými prášky). Právě tuto analogii použili v roce 2000 na Universitě v Severní Dakotě pro vytvoření první nátěrové hmoty s pigmenty hořčík pro katodickou ochranu hliníku bez použití chromátu. Bylo však zapotřebí vzít v úvahu a dvě rizika týkající se hořčíku:

- Hořlavost - zejména kvůli malým částicím hořčíku panovala obava o vznícení. Toto riziko se eliminovalo formou dodaného prášku - částice byly pokryty vrstvou MgO, což zabraňovalo další oxidaci (při poměru 96% Mg a 4% MgO)
- Vliv korozních produktů - korozní produkty jako oxidy, uhličitany, hydroxidy mění pH prostředí a na základě Pourbaixova diagramu se zdálo být reálné riziko, že se dosáhne pH takového, kdy hliníkový podklad začne korodovat. Ukázalo se však, že takto vysoké pH nejsou korozní produkty schopné vytvořit.[40]

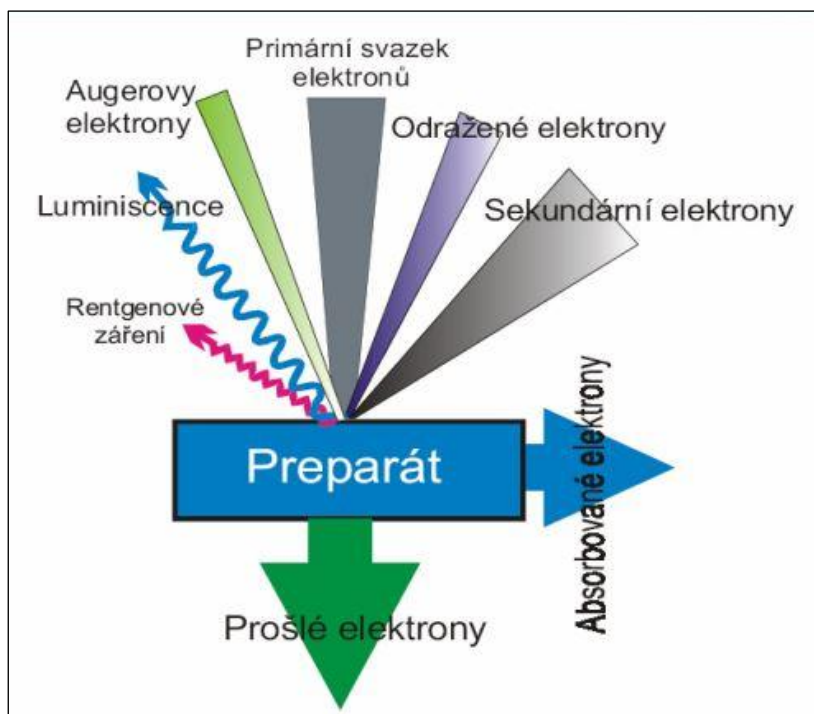
[38] HOCHMANNOVÁ, Libuše. *Antikorozní nátěrové hmoty plněné listkovým zinkem* [online]. 2008, 12.1.2009 [cit. 2015-06-10]. Dostupné z: <http://www.konstrukce.cz/clanek/antikorozni-naterove-hmoty-plnene-listkovym-zinkem>

[39] SIGMUND, Jaroslav. *Protikorozní ochrana OK a specifikované požadavky* [online]. 2007, 20.2.2007 [cit. 2015-06-10]. Dostupné z: <http://www.tlakinfo.cz/t.py?t=2>

[40] NANNA, Michael E. a Gordon P. BIERWAGEN. Mg-rich coatings: A new paradigm for Cr-free corrosion protection of Al aerospace alloys. In: *Journal of Coatings Technology and Research* [online]. 2004, s. 69-80 [cit. 2015-06-10]. DOI: 10.1007/s11998-004-0001-7.

POPIS METOD POUŽITÝCH PŘI STUDIÍCH PIGMENTU HOŘČÍKU SEM - SKENOVACÍ ELEKTRONOVÝ MIKROSKOP

Zobrazení tímto mikroskopem je považováno za nepřímou metodu - obraz totiž tvoří odražené nebo sekundární elektrony, neboli sekundární signál. Díky velké hloubce ostrosti lze sice získat 2D fotografie, ale lze v nich nalézt určité náznaky 3D pohledu. Při dopadu vznikají mnohé další signály, jejichž detekcí je možné určit další parametry zkoumaného vzorku, jako třeba chemické složení a zastoupení jednotlivých prvků.[41]



Obr. 6 Interakce elektronů se vzorkem a vzniklé signály[42]

EIS - ELEKTROCHEMICKÁ IMPEDANČNÍ SPEKTROSKOPIE

Základním principem této metody je buzení zkoumaného systému malým harmonickým signálem a zkoumání jeho odezvy (fázového posunu). Zkoumaným systémem je v našem případě kovový substrát, povlak složený z pojiva, pigmentu a elektrolytu. EIS poskytuje komplexní popis elektrochemických dějů probíhajících v systému, používá se při monitorování průběhu koroze a ochrany před ní různými povlaky. K popisu dějů se používá náhradních elektrických obvodů s jednotlivými prvky, které nahrazují skutečné děje probíhající na jednotlivých rozhraních. Tyto prvky mohou být

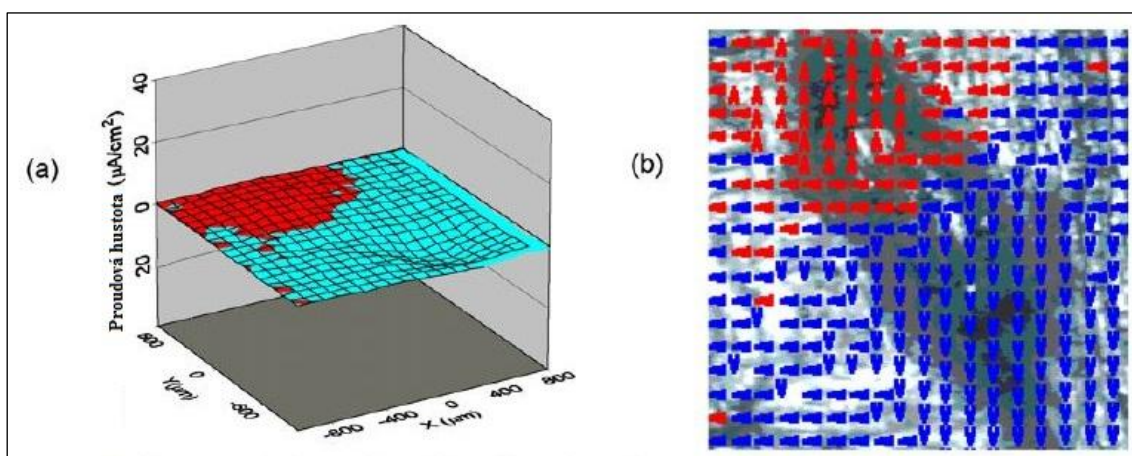
[41] NEBESÁŘOVÁ, Jana. Kapitola 7.0 - Skanovací elektronový mikroskop (SEM). *Elektronová mikroskopie pro biology* [online]. 2001 [cit. 2015-06-12]. Dostupné z: <http://www.paru.cas.cz/lem/book/Podkap/7.0.html>

[42] ŠAFÁŘOVÁ, Klára. *SKENOVACÍ (RASTROVACÍ) ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE* [online]. Univerzita Palackého v Olomouci, 2015 [cit. 2015-06-12]. Dostupné z: http://nanosystemy.upol.cz/upload/18/safarova_sem.pdf

známé z elektrotechnické praxe (rezistor - odpor roztoku, odpor k přenosu náboje; kondenzátor - kapacita elektrické dvojvrstvy; ...), nebo prvky typické pro elektrochemii (Warburgova impedance - popisuje difuzí řízené procesy; člen konstantního fázového posunu - v závislosti na konkrétním systému popisuje buď nerovnost povrchu elektrody, případně chování systémů, kde se mění elektrochemická aktivita napříč elektrodou; ...). Aplikují se velmi malé amplitudy střídavého napětí (nejčastěji 5-10 mV), čímž nedochází k zásadnějšímu narušení dějů probíhajících na rozhraní povlak - substrát, povlak - elektrolyt. Frekvence střídavého napětí se při měření mění s časem v rozptylu 0,1 mHz do 1 MHz. [43]

SVET - SKENOVÁNÍ VIBRAČNÍ ELEKTRODOU

Tato technika využívá vibrující elektrodu s velmi malou amplitudou v rozmezí 1 -30 μm , k mapování lokálních elektrických polí na povrchu vzorku pomocí změn napětí. To umožňuje mapovat elektrochemické a korozní děje v reálném čase. Jedná se o velmi citlivou techniku, s možností zaznamenat korozní proudy pod $5\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Jedná se o nedestruktivní a rychlou metodu měření.[44]



Obr. 7 Ukázka 2D a 3D výstupu SVET[45]

[43] TATARKOVIČ, Michal, Gabriela BRNCOVÁ a Martin KRONĎÁK. ELEKTROIMPEDANČNÍ SPEKTROSKOPIE A JEJÍ VYUŽITÍ V CHEMICKÉ ANALÝZE. In: *Chemické listy* [online]. Praha: Česká společnost chemická [cit. 2015-06-12]. 106: 11. ISSN 0009-2770. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012_11_1067-1074.pdf

[44] SVP370 Scanning Vibrating Electrode System. *Bio Logic: Science Instruments* [online]. 2015 [cit. 2015-06-12]. Dostupné z: <http://www.biologic.info/instruments/svp370/>

[45] BIERWAGEN, Gordon, Dante BATTOCCHI, Alda SIMÕES, Anthony STAMNESS a Dennis TALLMAN. The use of multiple electrochemical techniques to characterize Mg-rich primers for Al alloys. In: *Progress in Organic Coatings* [online]. 2007, s. 172-178 [cit. 2015-06-12]. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2007.01.022.

KOKP

Základní informací, pokud je třeba připravit pigmentovanou nátěrovou hmotu je hodnota kritické objemové koncentrace pigmentu. KOKP byla spočítána například pomocí dvou metod - tradiční metody:

$$KOKP = 1 / (1 + OA * \frac{\rho}{93,5})$$

kde:

OA - absorpce oleje pigmenty (ASTM D285-95 (2007). "Standart Test method for Oil absorption of pigments by Spatula Rub-out").

ρ - je hustota oleje

Druhý výpočet byl proveden dle Bierwagenovy metody, která zohledňuje objem pigmentu, pojiva, množství absorbovaného pojiva i účinnost obalení pigmentu. Tradiční metoda předpokládá, že všechny částice jsou dokonale kulovité o stejné velikosti a při absorpci pojiva se nezvětšují.

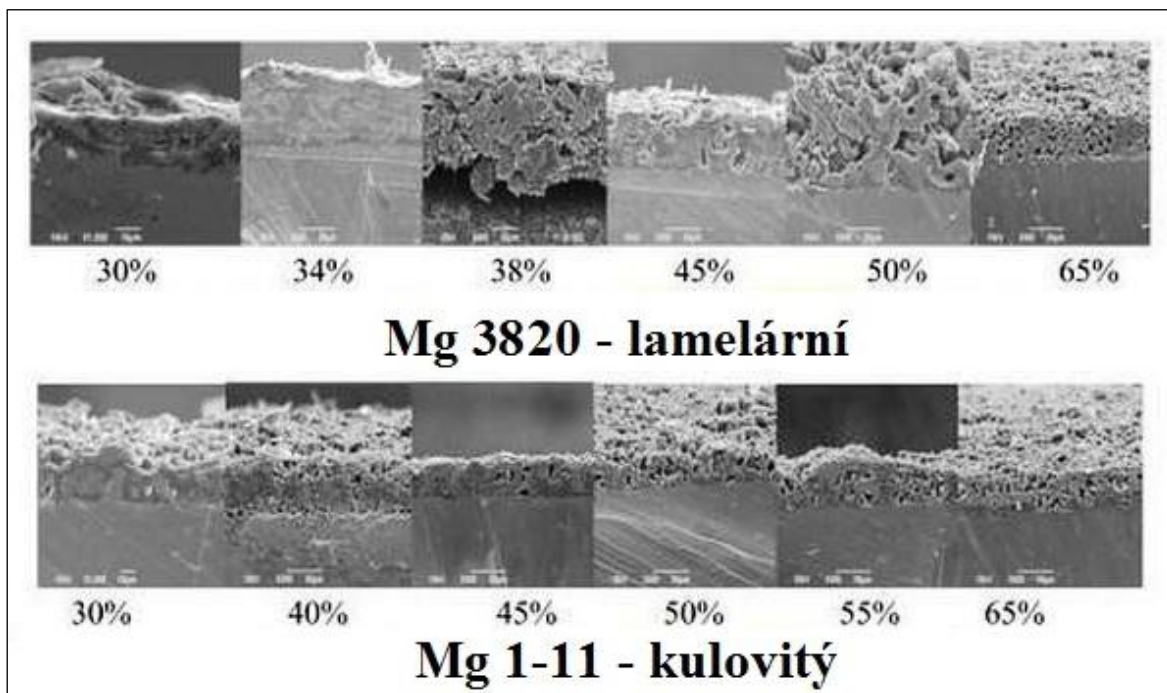
KOKP byla počítána pro dva typy částic - částice Mg 3820 byly nepravidelného tvaru s velikostí od 2 do 25 μm a s průměrnou velikostí 7,89 μm . Druhý typ částic, Mg 1-11 byly kulového tvaru s velikostí od 3 do 20 μm a s průměrnou velikostí 7,52 μm . Absorpce pojiva byla pro nepravidelné částice 61,42 a pro kulovité částice 46,67. Z toho vyplývá, že nepravidelné částice Mg 3820 mají větší povrch.

Vypočtené hodnoty KOKP následně byly tyto:

Pro nepravidelné částice KOKP = 46,6% (46,7% podle tradiční m., 46,5% podle Bierwagena), pro částice s kulovým tvarem bylo vypočteno CPVC = 53,3% (53,5% t.m., 53,1% B.) Tyto hodnoty korespondují s hodnotami KOKP pro zinek, kde vyšší hodnoty KOKP též odpovídají pravidelnějším kulovitým částicím.

Tyto výsledky byly následně ověřeny fluorescenční mikroskopií. princip této metody je podobný jako u kapilární zkoušky, kdy se penetrují dutiny a mezery v povlaku, a následně se pomocí vývojky dosáhne jejich vizualizace jako fluorescenčních ploch. U nepravidelných částic došlo k růstu fluorescenční plochy s růstem OKP v intervalu 38 - 45%. Konkrétně byla stanovena hodnota 40,4% KOKP, kdy začal prudký nárůst této plochy. Pro pravidelné částice byl tento nárůst zaznamenán v rozmezí 45 - 60%

OKP, jako mezní byla z grafu určena hodnota 48,5% KOKP. Tyto hodnoty potvrdily i snímky SEM. [46]



Obr. 8 Výskyt dutin při různých OKP lamelárního a kulovitého pigmentu hořčíku[46]

OKP

Zatímco u nátěrů s pigmentem zinku se volí OKP převyšující KOKP, u hořčíkových pigmentů se volí OKT odpovídající KOKP.

MECHANISMY OCHRANY

Účinnost ochrany nátěry s pigmentem hořčíku závisí na mnoha faktorech, jako jsou:

- použité pojivo
- objemová koncentrace pigmentu
- typ pigmentu (čistý hořčík či jeho slitiny, s oxidovou, hydroxidovou či uhličitanovou vrstvou, tvar)
- prostředím

Pro pochopení mechanismů na ochranu korozi bylo provedeno mnoho testů, jako jsou elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS), potenciodynamická polarizace, skenování vibrační elektrodou (SVET), skenovací elektrochemická mikroskopie

[46] NIE, Jun, Mao C. YAN, Jinhai WANG, Dennis E. TALLMAN, Dante BATTOCCHI a Gordon P. BIERWAGEN. *Cathodic Corrosion Protection Performance of Mg-Rich Primers: Effect of Pigment Shape and Pigment Volume Concentration* [online]. 2010 [cit. 2015-06-10]. DOI: 10.1149/1.3453621.

(SECM, SEM). Z těchto měření vyšla jako nejčastější katodická ochrana způsobená rozpouštěním či korodováním hořčkových částic v nátěru.

V některých případech byly pozorovány dva stupně ochrany:

V prvním stupni byl hliník v důsledku spojení s částicemi hořčiku v povlaku polarizován katodicky. Což zamezuje tvorbě korozních zárodků, jejich růstu a chrání i poškozené oblasti. Zároveň byl pozorován vznik oxidu hořečnatého který na poškozených oblastech vytvořil porézní vrstvu bránící další korozi bariérovým mechanismem, případně vylepšují vlastnosti povlaku (těsnost, tvrdost..)

Při testech se ovšem zjistilo, že dochází k velkému rozptylu výsledků mezi vzorky testovaným v reálných podmínkách a vzorky testovaných podle normy v solných komorách. Zatímco v reálných podmínkách (expozicích na různých místech napříč USA) si hořčkové pigmenty vedly velmi dobře, při testech v solných komorách došlo k rychlé tvorbě puchýřů a celkovému selhání. Při zkoumání, proč tomu tak je, byla u vzorků vystavených solné mlze identifikována tenká a porézní vrstva hydroxidu hořečnatého, zatímco vzorky vystavené povětrnostním vlivům vykazovaly silnou ochranou vrstvu uhličitanu hořečnatého. Bylo prokázáno, že tento uhličitan inhibuje katodickou i anodickou korozi a nevede ke tvorbě puchýřů.

Tvorba a stabilita hydroxidu hořečnatého je podmíněná nízkou přístupností oxidu uhličitého k povrchu a zároveň nízkou rozpustností v médiu. Splnění těchto podmínek vede k rychlému rozpouštění hořčiku a tvorbě hydroxidu, přičemž se uvolňuje vodík - to vede k tvorbě bublin - puchýřů.[47]

Dvě konkrétní studie v korozních prostředích potvrzující výše uvedené poznatky:

Pathak *a kol.* použili jako pigment prášek hořčiku o čistotě 99,8% o velikosti částic maximálně 45 μm . Jako pojivo použili pryskyřice Eponol 53-BH-35. Objemová koncentrace pigmentu byla 45%. Nátěr byl aplikován na panely AA2024 a 7 dní nechány vysychat. Korozní odolnost byla testována ve třech prostředích:

1) V solném prostředí (ASTM B117)

Během 45 minut od umístění do tohoto prostředí se na panelech vytvořilo několik puchýřů. Po odstranění však nebyly pozorovány žádné korozní skvrny.

[47] PATHAK, Shashi S., Sharathkumar K. MENDON, Michael D. BLANTON a James W. RAWLINS. Magnesium-Based Sacrificial Anode Cathodic Protection Coatings (Mg-Rich Primers) for Aluminum Alloys. In: *Metals* [online]. 2012, s. 353-376 [cit. 2015-06-10]. DOI: 10.3390/met2030353. ISSN 2075-4701.

Rychlý vznik puchýřů je přičítán velké nestabilitě hořčíku v přítomnosti vody a chloridů. Na vzorkách byl pozorován $Mg(OH)_2$

2) V přirozeném prostředí v Forest County Hattiesburg, MS, USA

V tomto prostředí byla zjištěna přítomnost uhličitanů s typicky jehlovitou strukturou

3) V prostředí oxidu uhličitého

Zde byla ověřena tvorba uhličitanů s jehlovou strukturou. Vznikly po deseti dnech expozice

Závěry z měření ve shrnutí:

- Hydroxidy tvoří hořčík v prostředí solné mlhy, v přirozeném prostředí tvoří uhličitan.
- Vrstvy uhličitanu jsou tlustší a kompaktnější. Navíc omezují jak katodickou tak anodickou korozi a nevedou ke vzniku puchýřů.
- Tvorba uhličitanů či hydroxidů závisí na koncentraci oxidu uhličitého. Omezená přístupnost oxidu uhličitého k nátěru a jeho omezená rozpustnost v 5% roztoku chloridu sodného urychluje rozpad hořčíku na hydroxidy za vzniku vodíku, což vede ke vzniku puchýřů.[48]

Wang *a kol.* provedli toto měření - použili epoxy - polyamidový povlak s částicemi hořčíku o velikosti 14,5 μm a objemové koncentraci pigmentu 42%. Pro zředění byl použit Metyl-ethyl-keton, aby bylo možné nátěr aplikovat sprejem na hliníkové destičky. Poté byl jeden týden ponechán při pokojové teplotě kvůli vyschnutí. Testování se skládalo s cyklů s mlhou ze zředěného Harrisova roztoku (0,05% NaCl a 0,35% $(NH_4)_2SO_4$ ve vodném roztoku - pH~5,5) při 25°C po dobu jedné hodiny a následovano sušením při teplotě 35°C opět po dobu jedné hodiny.

Byly zjištěny tyto skutečnosti:

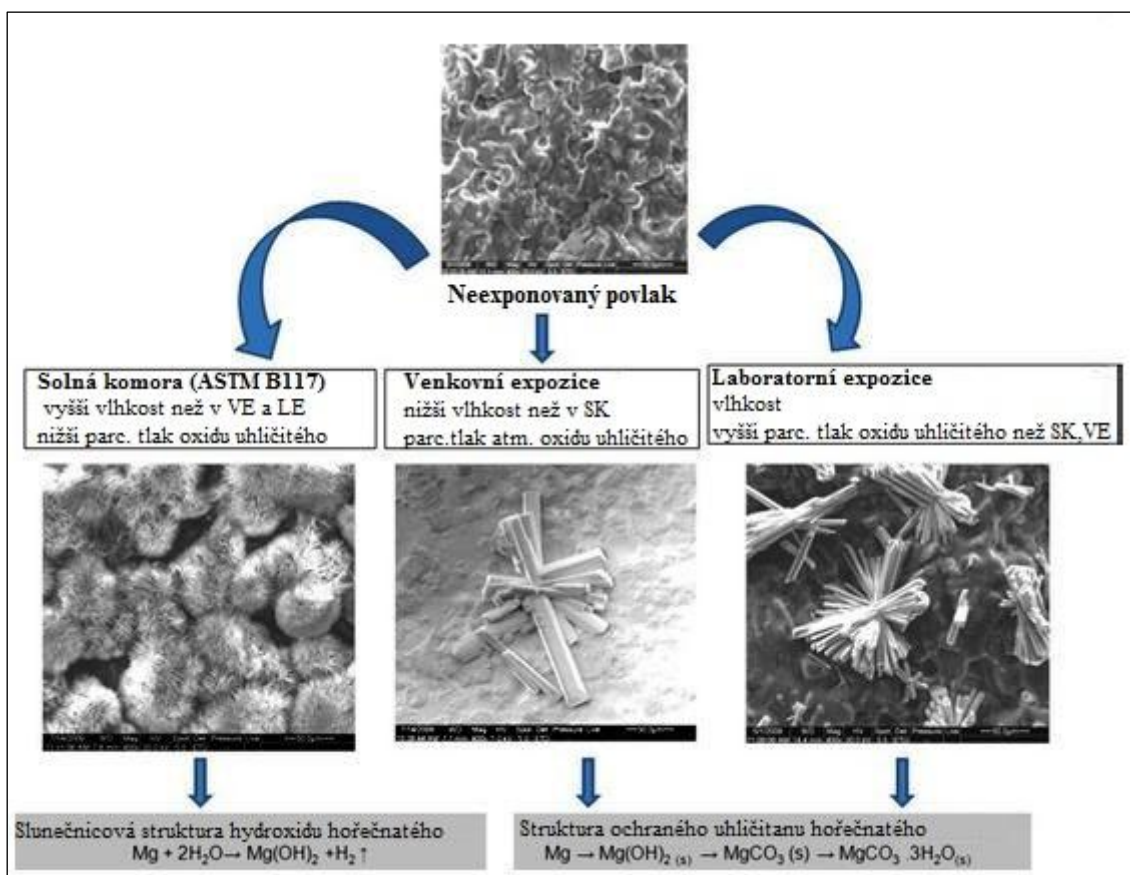
- Po expozici dlouhé 1685 hodin byly stále viditelné částice hořčíku - ten tedy nebyl vyčerpán.
- Hlavním korozním produktem byl hydratovaný magnezit ($Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 5H_2O$), produkty, které by obsahovaly hliník pozorovány nebyly.

[48] PATHAK, Shashi S., Michael D. BLANTON, Sharathkumar K. MENDON a James W. RAWLINS. Investigation on dual corrosion performance of magnesium-rich primer for aluminum alloys under salt spray test (ASTM B117) and natural exposure. In: *Corrosion Science* [online]. 2010 [cit. 2015-06-10]. DOI: 10.1016/j.corsci.2009.11.032.

- Společně s tímto produktem byly pozorovány i sírany a chlorid sodný v dutinách hořčíkového nátěru. To zpomaluje pronikání elektrolytu a umožňuje působení dodatečného bariérového mechanismu ochrany.

Mimo zmíněné korozní produkty byly v přirozeném prostředí identifikovány korozní produkty na bázi uhličitánů (což je dáno přítomností oxidu uhličitého):

$Mg_4(CO_3)_3(OH)_2 \cdot 3H_2O$, $Mg_6(CO_3)_5(OH)_2 \cdot 9H_2O$, $MgCO_3 \cdot 3H_2O$, $MgCO_3 \cdot 5H_2O$
[49],[50]



Obr. 9 Korozní produkty hořčíku v závislosti na prostředí[50]

[49] WANG, Jinhai, Gordon P. BIERWAGEN, Hong XU a Dante BATTOCCHI. *On the Oxidation Products in Mg-Rich Primers: I. the Case of Pure Mg Pigment* [online]. In: . 2010 [cit. 2015-06-10]. DOI: 10.1149/1.3453620.

[50] PATHAK, Shashi S., Michael D. BLANTON, Sharathkumar K. MENDON a James W. RAWLINS. Investigation on dual corrosion performance of magnesium-rich primer for aluminum alloys under salt spray test (ASTM B117) and natural exposure. In: *Corrosion Science* [online]. 2010 [cit. 2015-06-10]. DOI: 10.1016/j.corsci.2009.11.032.

VLIV TVARU PIGMENTU A OKP NA KOROZNÍ ODOLNOST

Měřeními bylo zjištěno, že zatímco u lamelárního pigmentu byla katodická ochrana poskytována již od 30% OKP, u kulovitého byla při této koncentraci zaznamenána daleko nižší intenzita ochrany, než při vyšších koncentracích.

V případě zkoušky s vrypem byla lamelárním pigmentem poskytnuta kompletní ochrana až při 45% OKP, u kulovitého při 65%. Naopak při 30% OKP nebyl vryp v obou případech chráněn vůbec.

Při testu v solné komoře (ASTM B117) dopadly lépe vzorky s pigmentem kulového tvaru. Vzorky měly ještě vrchní povlak. Po expozici 1060 hodin nevykazovaly oproti druhému typu žádné puchýřky. V tomto případě se jednalo o 45% OKP. Při vyšších koncentracích (50-60% OKP) došlo k tvorbě ojedinělých puchýřků, nicméně stále byl tento počet oproti druhému typu menší. Tyto výsledky mohou mít dva důvody:

- lamelární pigment má větší poměr povrch k hmotnosti, což způsobuje vyšší reaktivitu.
- v kompozici lamelárního pigmentu je pro bublinu vodíku těžší z povlaku uniknout.[51]

1.12 Fluoropolymery

Fluoropolymery patří mezi špičkové materiály, které se vyznačují vlastnostmi jako vysoká kluznost, vysoká chemická odolnost (v rozmezí pH 0-14), odolnost proti vysokým teplotám (až do teploty 260°C), zdravotní nezávadnost nebo odolnost proti otěru.

- PTFE - Polytetrafluoretylén (Teflon) - částečně krystalický fluoroplast ze skupiny termoplastů, tepelná odolnost od -200 do 260°C, krátkodobě 300°C. Vyznačuje se nejnižším součinitelem tření z pevných látek a nejvyšší odolností proti chemikáliím.
- FEP - Tetrafluoretylén - hexafluorpropylén (Xylan), PFA - Perfluoralkoxalkan Copolymer (Hyflon), MFA - Tetrafluoretylén - perfluor- metylvinyléter (Hyflon) - termoplasticky zpracovatelné fluoroplasty, chemickými a tepelnými vlastnostmi podobné PTFE, teplota použití je pro PFA 260°C, pro MFA 250°C a FEP 205°C.

[51] NIE, Jun, Mao C. YAN, Jinhai WANG, Dennis E. TALLMAN, Dante BATTOCCHI a Gordon P. BIERWAGEN. *Cathodic Corrosion Protection Performance of Mg-Rich Primers: Effect of Pigment Shape and Pigment Volume Concentration* [online]. 2010 [cit. 2015-06-10]. DOI: 10.1149/1.3453621.

- PVDF - Polyvinylidenfluorid (Solef) - Ethylene Chlortrifluorethylene (Halar) - oproti PTFE je podstatně tužší a tvrdší, má velmi dobrou chemickou odolnost, lze jej snadno zpracovávat, má dobré mechanické. Je vhodný pro antikorozi ochranu v chemickém průmyslu.
- ECTFE - Etylén chlortrifluoretylén (Halar) - částečně krystalický termoplast s velmi dobrou chemickou odolností. Hodí se pro použití v zásaditém prostředí a je optimálním doplňkem PVDF.
- ETFE - Ethylene Tetrafluoretylén (Tefzel)

V antikorozi ochraně se využívá zejména vysoké tepelné a chemické odolnosti. [52], [53]

[52] HLAVÁČEK, Vratislav. Použití fluoropolymerových povlaků ve strojírenství. *Povrchář* [online]. 2015, **2015**(1.) [cit. 2015-06-19]. ISSN 1802-9833. Dostupné z: http://www.povrchari.cz/kestazeni/201501_povrchari.pdf

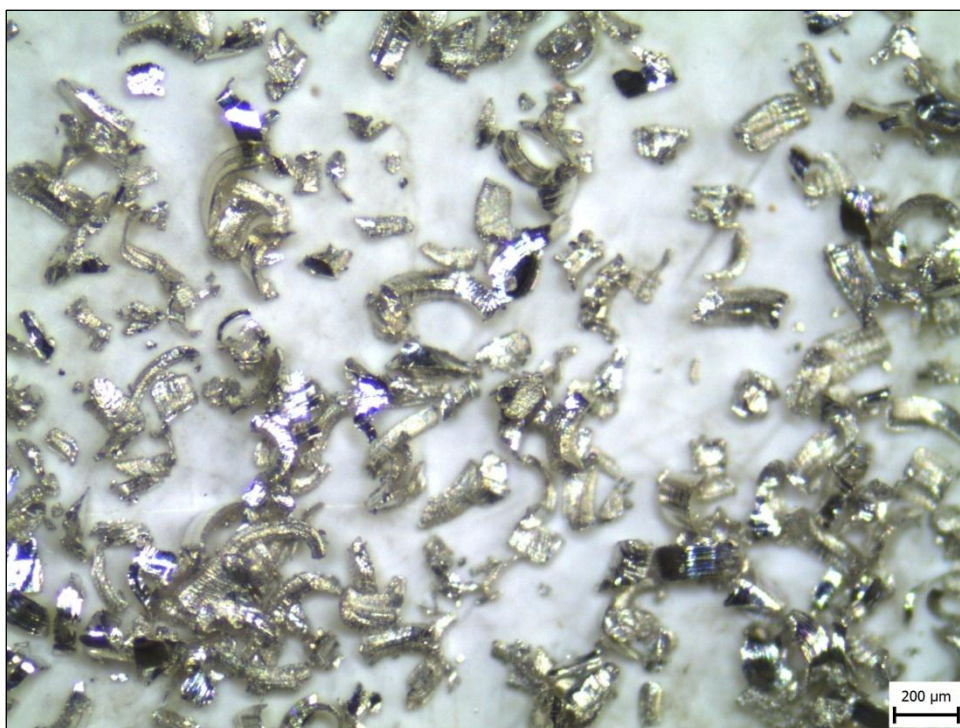
[53] Fluoroplasty: PTFE. In: *Ferona thyssen plastic* [online]. [cit. 2015-06-19]. Dostupné z: <http://www.feronathyssen.cz/rubriky/ke-stazeni/#>

2 Praktická část

2.1 Použité materiály

2.1.1 Pigment

Jako kovový pigment do nátěru byl použit práškový hořčík od firmy Pkchemie, o chemickém složení Mg min. 98,0%, MgO max. 2,0%, sypná hmotnost cca 0,60 g/cm³. Granulometrie: zbytek na síť 0,100mm 7%, zbytek na síť 0,063-0,100mm 49%, propad sítím 0,063mm 44%



Obr. 10 Použitý pigment hořčíku (4,5x zvětšeno)

2.1.2 Pojivo

Jako pojivo byla použita barva epoxidová 2K základní antikorozivní LV EPS 620. Používá se pro základní nátěr železných, lehkých a neželezných kovů a pozinkovaných předmětů.

2.1.3 Tužidlo

Bylo použito tužidlo LV BU 45N.

2.2 Příprava vzorků

Byla namíchána směs sestávající se z epoxidové barvy a pigmentu hořčíku v odpovídajících hmotnostních podílech. Tato směs byla nejdříve 5 minut promíchávána na mechanickém hřídelovém míchadle Wisestir HS-100D. Následně byla směs promíchávána na ultrazvukovém homogenizátoru Sonopuls HD 3400 opět po dobu

5 minut. Směs byla ponechána 24 hodin v klidu, z důvodu úniku plynových bublinek. Po této době bylo do směsi přidáno tužidlo (6 dílů epoxidu : 1 díl tužidla) a směs opět promíchána na homogenizátoru po dobu 3 minut. Následně byla aplikována stříkací pistolí na destičky, které byly otryskané ocelovou drtí. Takto připravené vzorky se nechaly 4 a půl dne vysychat při pokojové teplotě.

Byla změřena tloušťka povlaku. Měření bylo provedeno na pěti místech a vyhodnoceno. Poté byly vzorkům oblepeny hrany a do vzorků byl udělán umělý vryp o tloušťce 0,5mm a délce minimálně 100mm, který po celé délce dosahoval na základní kovový materiál. Tyto vzorky byly uloženy do stojanu a vloženy do kondenzační a solné komory.

Č. vzorku	Pig-ment	Podíl hm.	měření					Min.	Max.	Prům.	Od- chylka
			1.	2.	3.	4.	5.				
1			115,9	110,8	106	105,2	128,4	105,2	128,4	113,3	9,5
2			124	121,6	112,3	126,9	114,7	112,3	126,9	119,9	6,2
3	Mg	5%	129	132,5	140,8	138,6	147,1	129	147,1	137,6	7,1
4	Mg	5%	124,9	129	128,1	118,5	131,1	118,5	131,1	126,3	4,9
5	Mg	10%	115,7	120,4	144,6	154,6	170,8	115,7	170,8	141,2	23,2
6	Mg	10%	139,7	129,6	179	165,8	174,3	129,6	179	157,3	22,2
7	Mg	15%	203,8	226,8	191,2	205,8	228,6	191,2	228,6	211,2	16
8	Mg	15%	224,7	228,9	176,1	164,9	212,1	164,9	228,9	201,3	29,1
9	Mg	20%	222	203,2	238,9	182	207	182	238,9	210,6	21,3
10	Mg	20%	277,3	237,1	263,1	272,4	278,8	237,1	278,8	265,7	17,1
11	Xylan 5230		43,2	46,4	52	52,3	48,3	43,2	52,3	48,4	3,8
12	Xylan 5230		46,5	48,3	45,1	45,8	50,9	45,1	50,9	47,3	2,3



Obr. 11 Vzorky s vrypem

2.3 Použité přístroje a nástroje

2.4 Provedené zkoušky

2.4.1 ČSN EN ISO 6270-2 - Kontinuální kondenzace

Při této zkoušce se vzorky umístí v kondenzační komoře s teplotou udržovanou v rozmezí $40 \pm 3^\circ\text{C}$. Vlivem zvýšené teploty dochází k tvorbě páry, která kondenzuje na vzorcích. Médiem je v tomto případě demivoda. Vzorky byly kontrolovány po 48, 120, 240 a 480 hodinách.[54]

2.4.2 ČSN EN ISO 9227 - Solná mlha

Vzorky jsou umístěny v solné komoře, kde je udržována teplota $35 \pm 2^\circ\text{C}$. Do komory je rozprašován 5%hm roztok NaCl v demivodě. V komoře je udržováno pH 6,5-7,2. Vzorky byly kontrolovány po 48, 120, 240 a 480 hodinách.[55]

2.4.3 ČSN EN ISO 4628-8 - Výpočet delaminace

Mez delaminace je hranice, kdy se nátěr stává pevně přilnavým k podkladu. Delaminace se posuzuje nejméně na šesti místech podél řezu, přičemž delaminace přesahující délku původního řezu se nebere v úvahu.

Stanovení průměrné celkové šířky oblasti delaminace d_1 s přesností 0,5mm:

$$d_1 = \frac{a + b + c + d + e + f}{6}$$

[54] *Nátěrové hmoty - Stanovení odolnosti proti vlhkosti: Část 2: Postup pro expozici zkušebních vzorků v prostředí kondenzace vody*. Praha: Český normalizační institut, 2006.

[55] *Korozní zkoušky v umělých atmosférách: Zkoušky solnou mlhou*. Praha: Český normalizační institut, 2012.

rozsah delaminace d :

$$d = \frac{d_1 - w}{2}$$

kde a, b, c, d, e, f jsou výsledky jednotlivých měření delaminace v mm,

d_1 je průměrná šířka oblasti delaminace v mm,

w je šířka původního řezu v mm.

2.4.4 ČSN EN ISO 4628-8 - Výpočet podkorodování

Po odstranění zbytku nátěru se nejméně na šesti místech odečte celková šířka oblasti koroze s tím, že koroze přesahující mimo délku původního řezu se nebere v úvahu.

Stanovení průměrné celkové šířky oblasti koroze w_c s přesností 0,5mm:

$$w_c = \frac{a + b + c + d + e + f}{6}$$

rozsah delaminace c :

$$c = \frac{w_c - w}{2}$$

kde a, b, c, d, e, f jsou výsledky jednotlivých měření koroze v mm,

w_c je průměrná šířka oblasti koroze v mm,

w je šířka původního řezu v mm.[56]

2.4.5 ČSN EN ISO 4628-2 - Hodnocení stupně puchýřkování

Hodnotí se velikost puchýřků podle obrazových vzorů uvedených v příslušné normě a také množství (hustota) puchýřů opět podle obrazových vzorů. Velikost puchýřů má 4 stupně (S2 - S5), množství (hustota) má taktéž 4 stupně (2-5).[57]

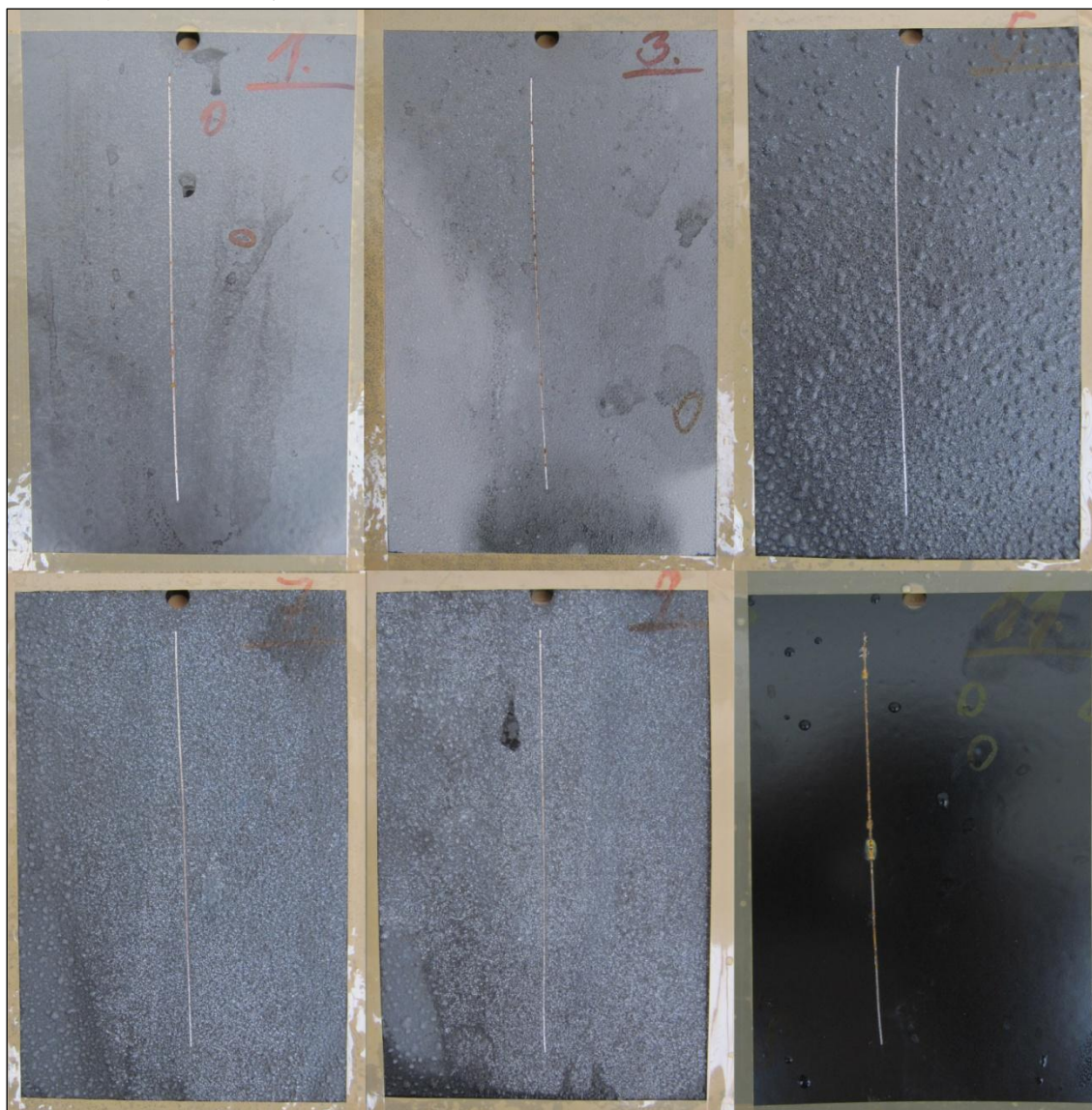
[56] *Nátěrové hmoty - Hodnocení degradace nátěrů - Klasifikace množství a velikosti defektů a intenzity jednotlivých změn vzhledu: Část 8: Hodnocení delaminace a koroze v okolí řezu nebo jiného umělého defektu*. Praha: Český normalizační institut, 2013.

[57] *Nátěrové hmoty - Hodnocení degradace nátěrů - Klasifikace množství a velikosti defektů a intenzity jednotlivých změn vzhledu: Část 2: Hodnocení stupně puchýřkování*. Praha: Český normalizační institut, 2004.

2.5 Výsledky

2.5.1 Kondenzační komora

48 hodin(exaktně 47,5h)

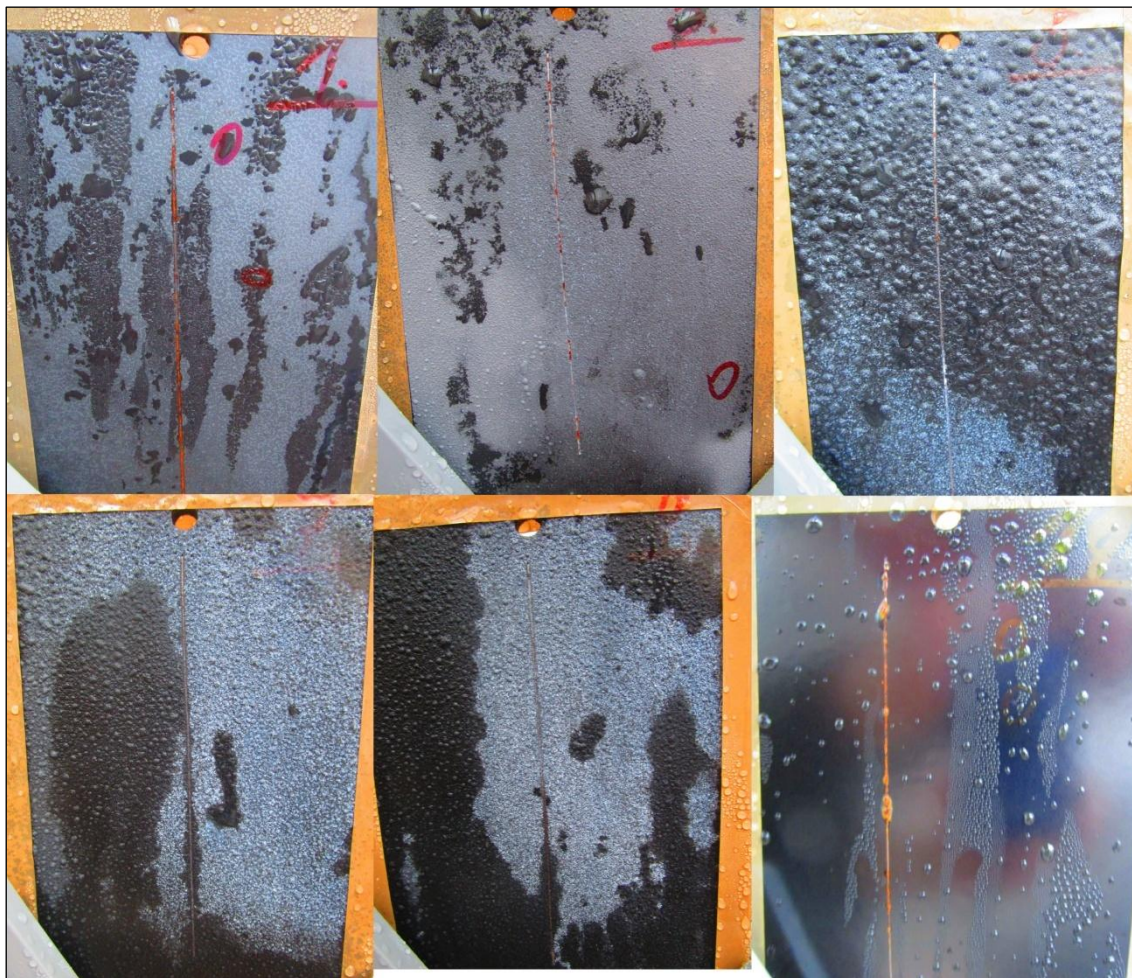


Obr. 12 Vzorky z kondenzační komory 47,5h

Tab. 1 Změny vzorků v kondenzační komoře po 48h

Vzorek č.	Koncentrace Mg	Změna zbarvení	Koroze	Puchýře
1	0%	Šedá barva	První znaky v řezu	-----
3	5%	Šedá barva	První znaky v řezu	2 (S3)
5	10%	-----	Náznaky v řezu	4 (S4)
7	15%	-----	Náznaky v řezu	4 (S3-S4)
9	20%	-----	-----	4 (S3)
11	Xylan 5230	-----	Koroze v řezu	-----

120 hodin

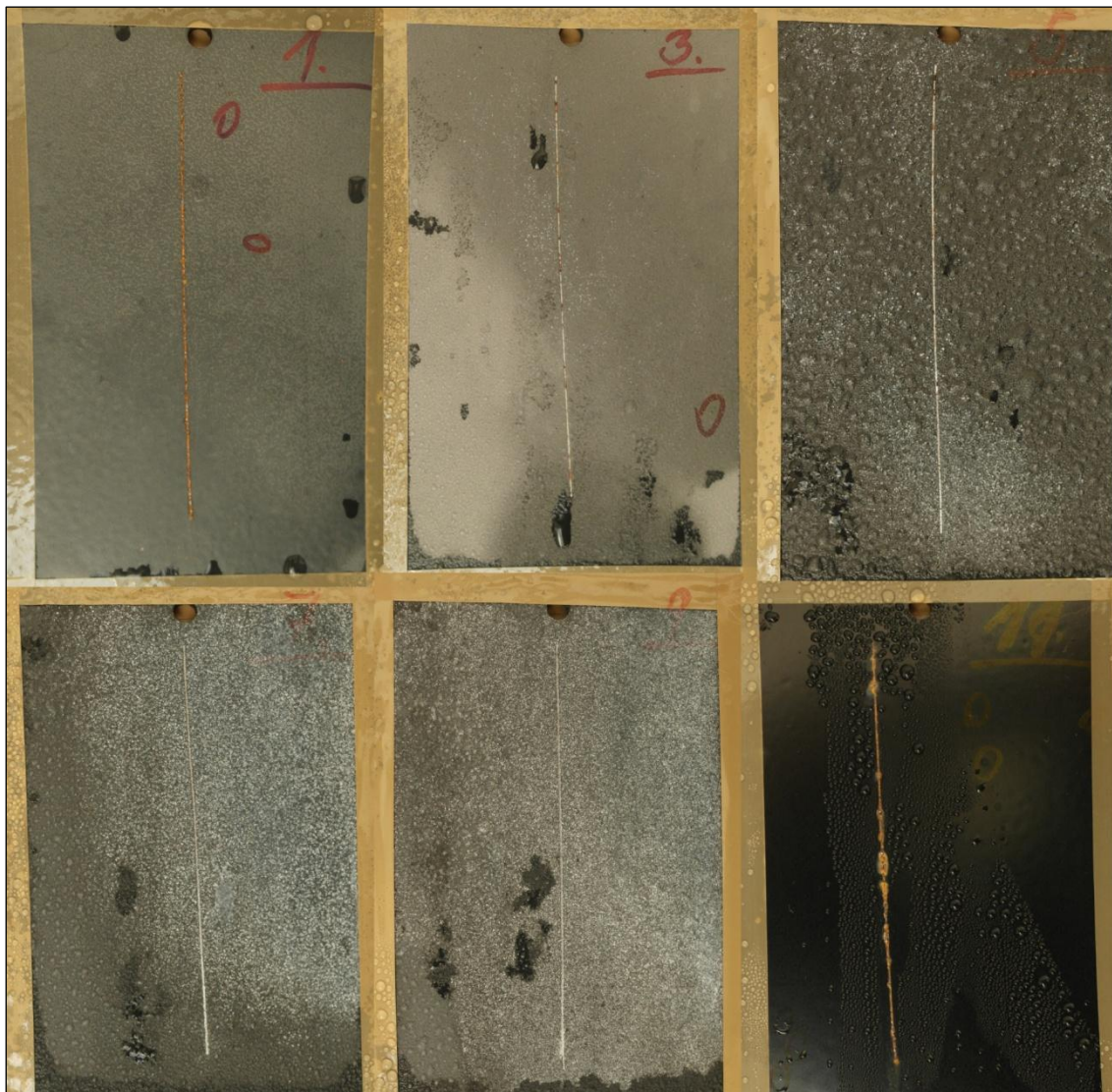


Obr. 13 Vzorky z kondenzační komory po 144h

Tab. 2 Změny vzorků v kondenzační komoře po 120h

Vzorek č.	Koncentrace Mg	Změna zbarvení	Koroze	Puchýře
1	0%	Šedá barva	Koroze v řezu	-----
3	5%	Šedá barva	Částečně v řezu	3 (S2-S3)
5	10%	Částečně šedé	Částečně v řezu	5 (S4-S5)
7	15%	Šedá barva	Částečně v řezu	5 (S3-S4)
9	20%	Šedá barva	Částečně v řezu	5 (S3-S4)
11	Xylan 5230	-----	Koroze v řezu	-----

240 hodin

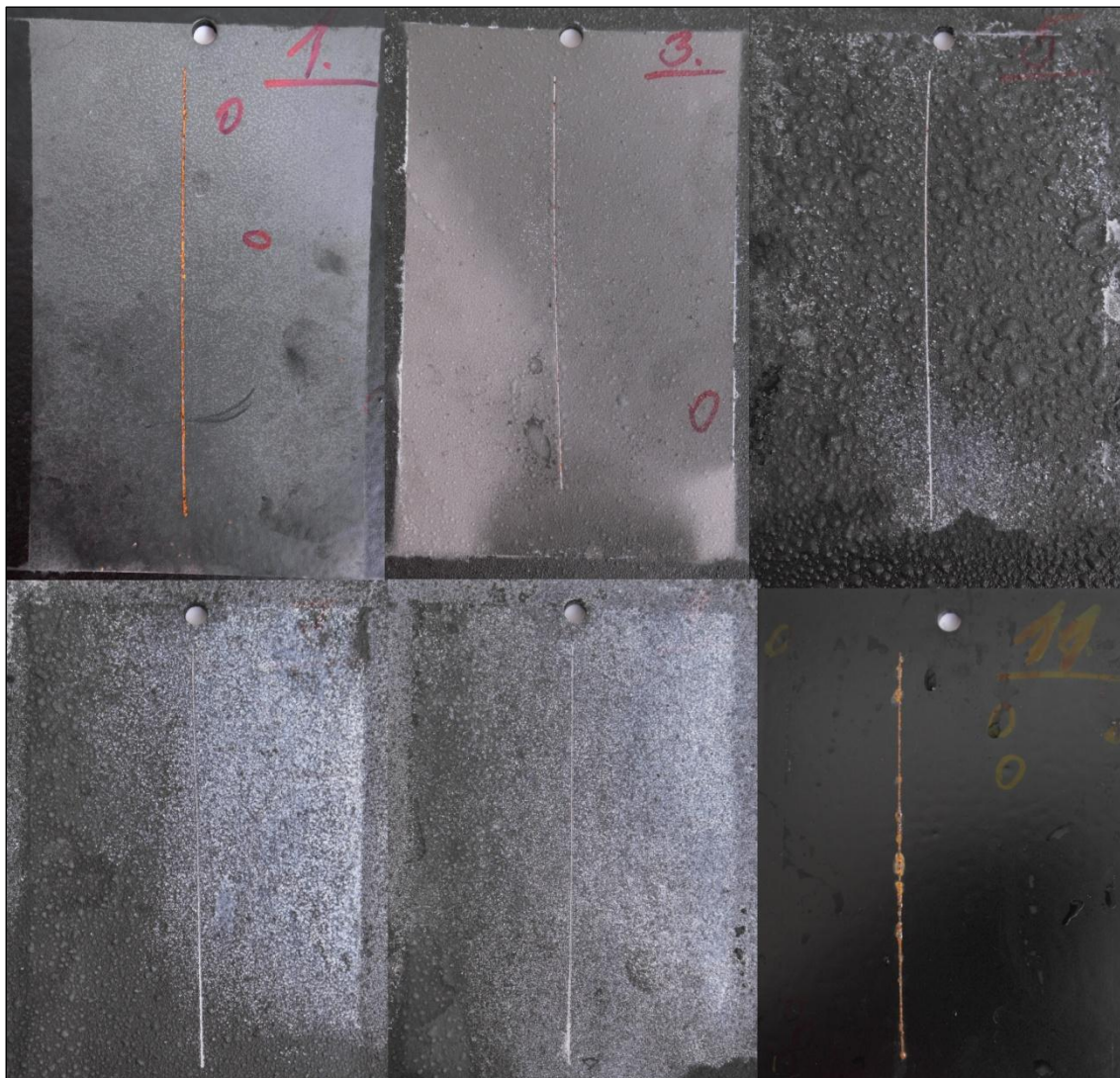


Obr. 14 Vzorky z kondenzační komory po 238,5h

Tab. 3 Změny vzorků v kondenzační komoře po 240h

Vzorek č.	Koncentrace Mg	Změna zbarvení	Koroze	Puchýře
1	0%	Šedá barva	Koroze v řezu	-----
3	5%	Šedá barva	Částečně v řezu	3 (S2-S3)
5	10%	Částečně šedé	Náznaky v řezu	5 (S4-S5)
7	15%	Šedá barva	Čistý řez	5 (S3-S4)
9	20%	Šedá barva	Čistý řez	5 (S3-S4)
11	Xylan 5230	-----	Koroze v řezu	-----

480 hodin



Obr. 15 Vzorky z kondenzační komory po 4h

Tab. 4 Změny vzorků v kondenzační komoře po 480h

Vzorek č.	Koncentrace Mg	Změna zbarvení	Koroze	Puchýře
1	0%	Šedá barva	Koroze v řezu	-----
3	5%	Šedá barva	Částečně v řezu	3 (S2-S3)
5	10%	Částečně šedé	Náznaky v řezu	5 (S4-S5)
7	15%	Šedá - bílá barva	Čistý řez	5 (S3-S4)
9	20%	Šedá - bílá barva	Čistý řez	5 (S3-S4)
11	Xylan 5230	-----	Koroze v řezu	-----

2.5.2 Solná komora

48 hodin

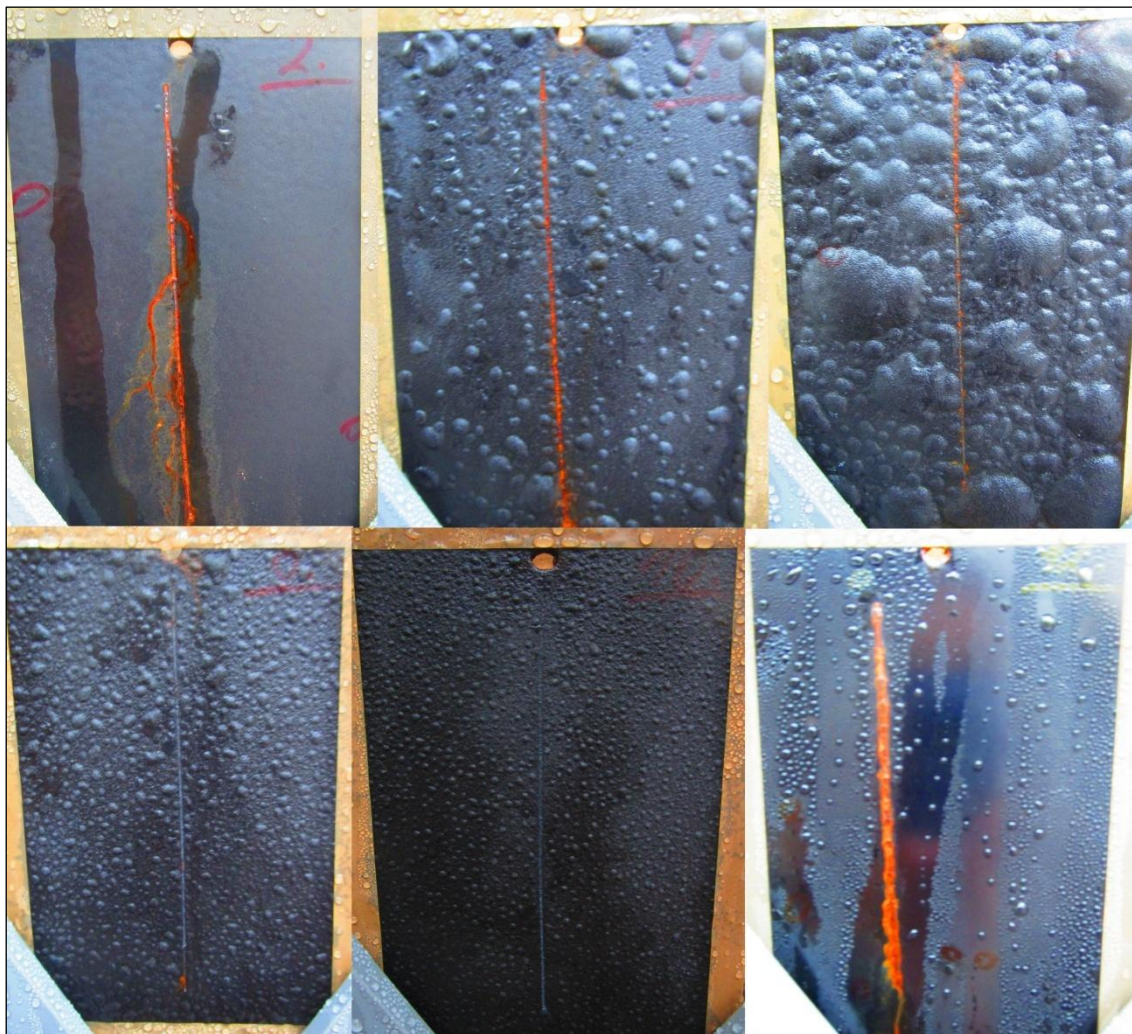


Obr. 16 Vzorok z solné komory po 47,5h

Tab. 5 Změny vzorků v solné komoře po 48h

Vzorek č.	Koncentrace Mg	Změna zbarvení	Koroze	Puchýře
2	0%	-----	Převládá v řezu	-----
4	5%	-----	Koroze v řezu	3-4 (S4-S5)
6	10%	-----	Částečně v řezu	4-5 (S4-S5)
8	15%	-----	Náznaky v řezu	5 (S3-S4)
10	20%	-----	Čistý řez	5 (S3)
12	Xylan 5230	-----	Koroze v řezu	-----

120 hodin

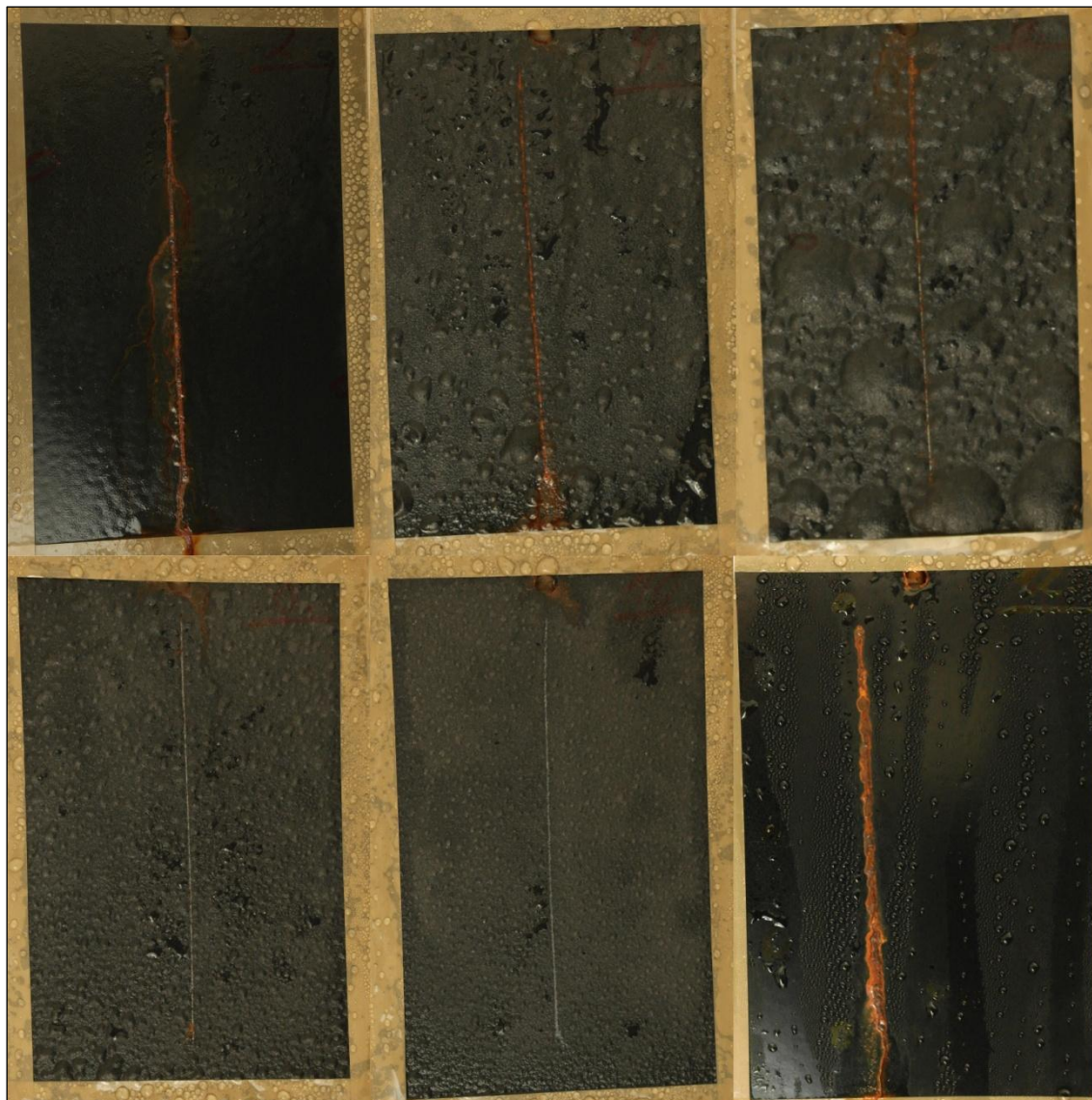


Obr. 17 Vzorok ze solné komory po 144h

Tab. 6 Změny vzorků v solné komoře po 120h

Vzorek č.	Koncentrace Mg	Změna zbarvení	Koroze	Puchýře
2	0%	-----	Koroze v řezu	2 (S3) - u řezu
4	5%	-----	Koroze v řezu	3-4 (S4-S5)
6	10%	-----	Převládá v řezu	5 (S5)
8	15%	-----	Náznaky v řezu	5 (S3-S4)
10	20%	-----	Čistý řez	5 (S3)
12	Xylan 5230	-----	Koroze v řezu	-----

240 hodin

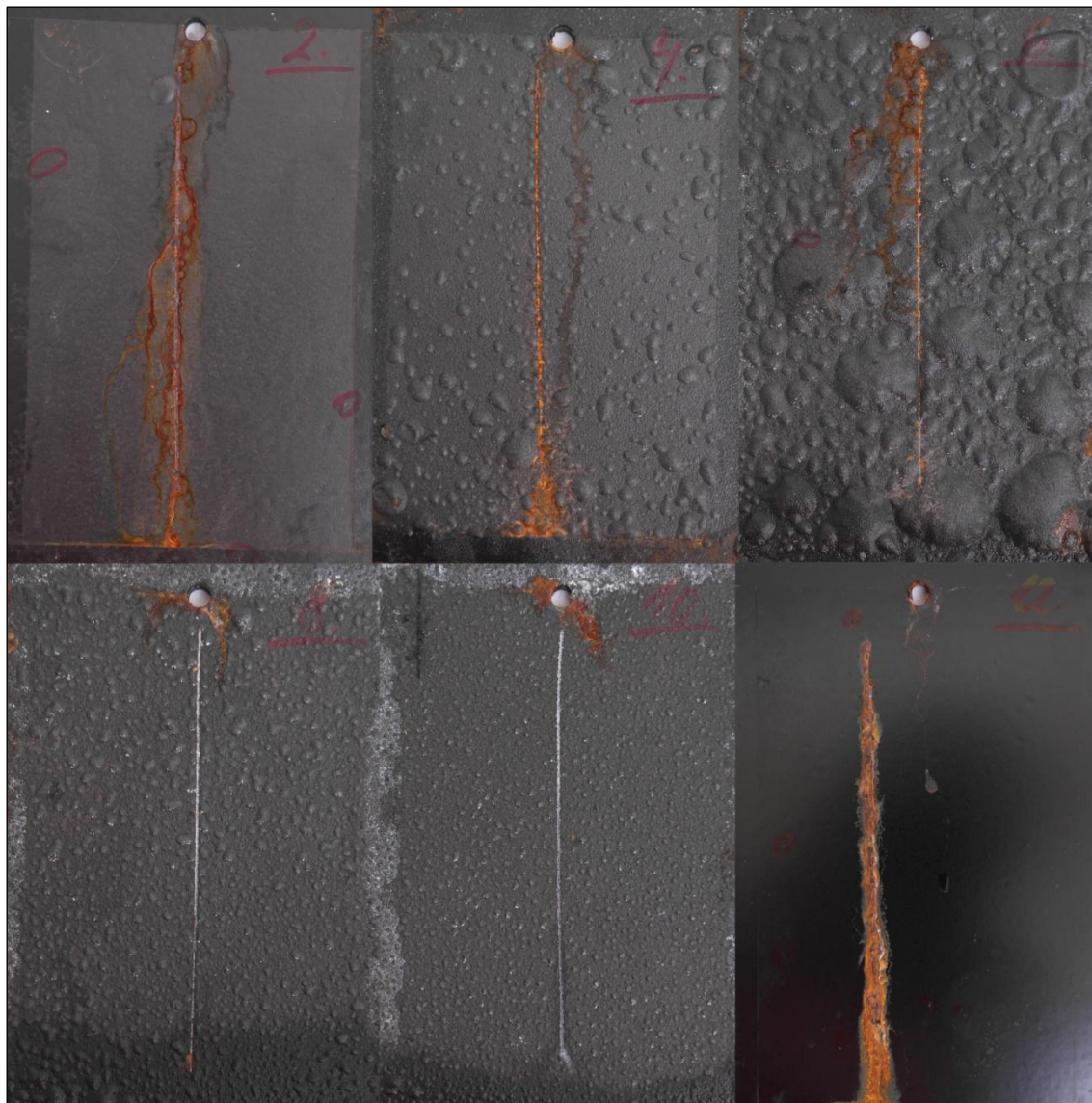


Obr. 18 Vzorky ze solné komory po 238,5h

Tab. 7 Změny vzorků v solné komoře po 240h

Vzorek č.	Koncentrace Mg	Změna zbarvení	Koroze	Puchýře
2	0%	-----	Koroze v řezu	2 (S3-S4) - u řezu
4	5%	-----	Koroze v řezu	3-4 (S4-S5)
6	10%	-----	Převládá v řezu	5 (S5)
8	15%	-----	Náznaky v řezu	5 (S3-S4)
10	20%	-----	Čistý řez	5 (S3)
12	Xylan 5230	-----	Koroze v řezu	-----

480 hodin



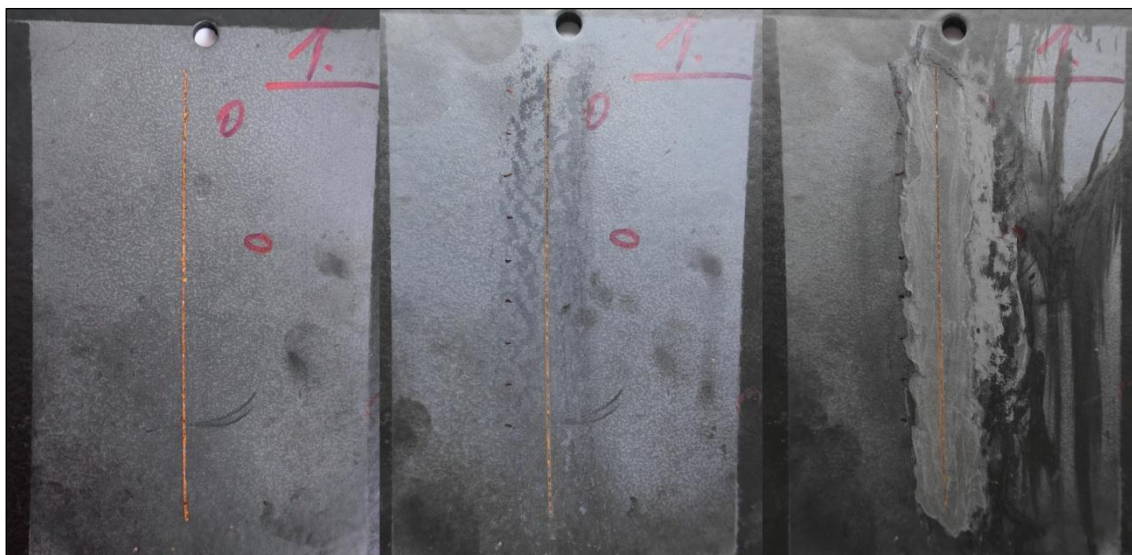
Obr. 19 Vzorčky ze solné komory po 4h

Tab. 8 Změny vzorků v solné komoře po 480h

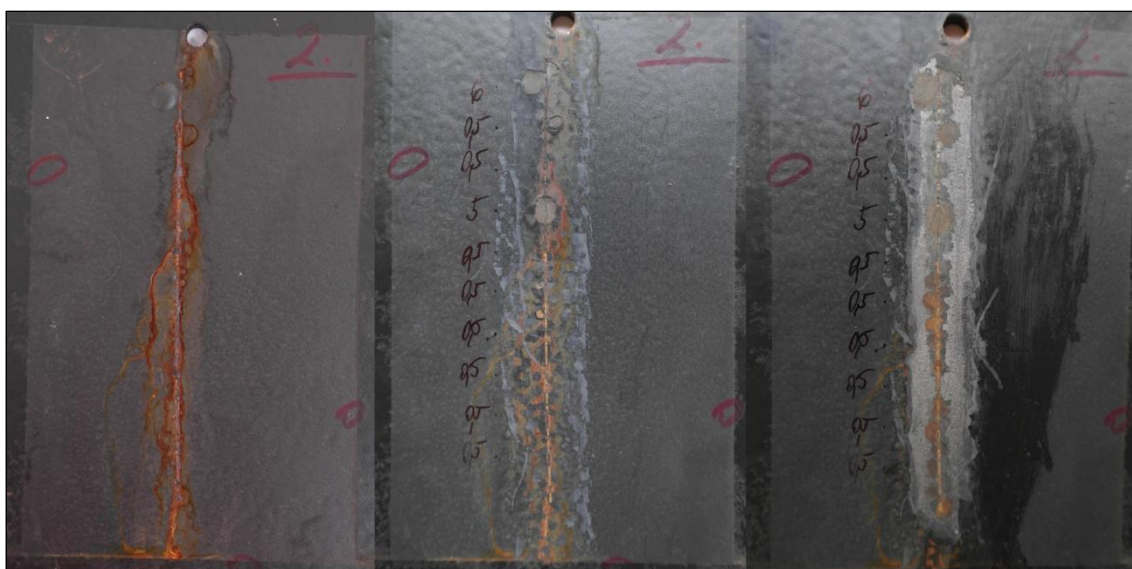
Vzorek č.	Koncentrace Mg	Změna zbarvení	Koroze	Puchýře
2	0%	Lehké zešednutí	Koroze v řezu	2 (S3-S4) - u řezu
4	5%	-----	Koroze v řezu	3-4 (S4-S5)
6	10%	-----	Převládá v řezu	5 (S5)
8	15%	-----	Náznaky v řezu	5 (S3-S4)
10	20%	-----	Čistý řez	5 (S3)
12	Xylan 5230	-----	Koroze v řezu	-----

2.5.3 Míra koroze, delaminace a puchýřů

0% Mg



Obr. 20 Konečný stav vzorků s 0%Mg z kondenzační komory

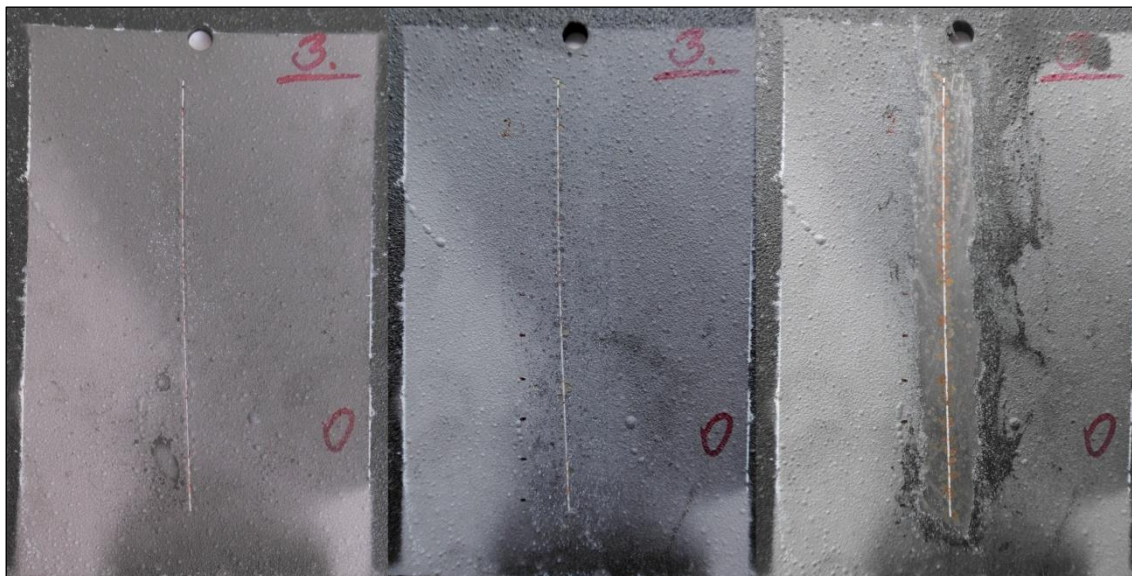


Obr. 21 Konečný stav vzorků s 0%Mg ze solné komory

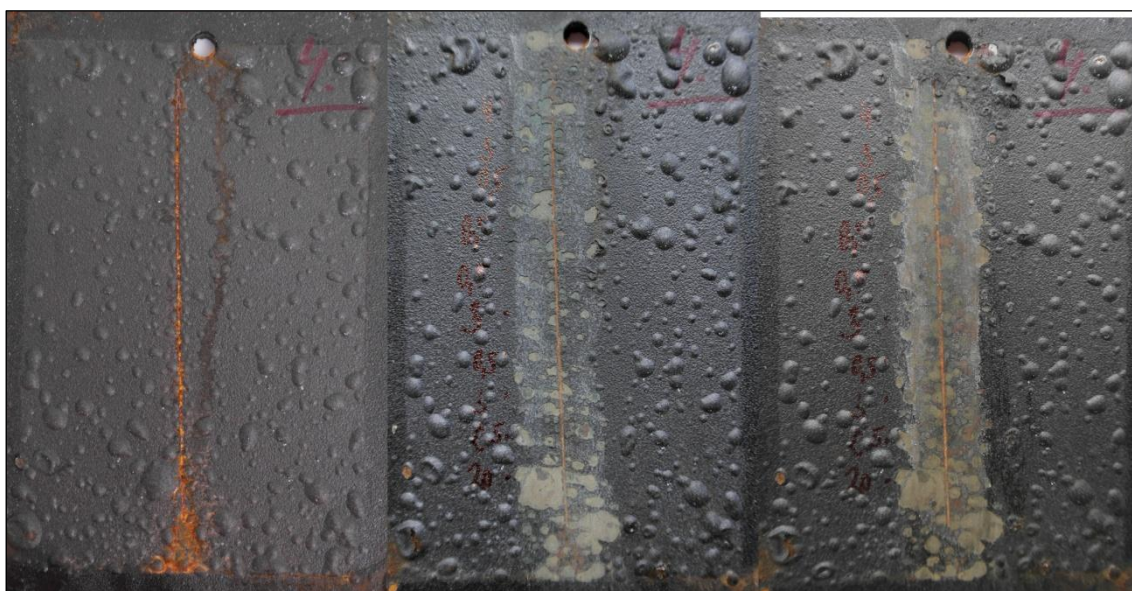
Tab. 9 Porovnání vzorků s 0% Mg

Číslo vzorku	Prostředí	Stav koroze	Změna barvy	Stupeň delaminace	Stupeň koroze
1	Konden.	V řezu	Šedá barva	0,00	0,14
2	Solná	V řezu a okolí	Lehké zešednutí	0,56	2,36

5% Mg



Obr. 22 Konečný stav vzorků s 5%Mg z kondenzační komory



Obr. 23 Konečný stav vzorků s 5%Mg ze solné komory

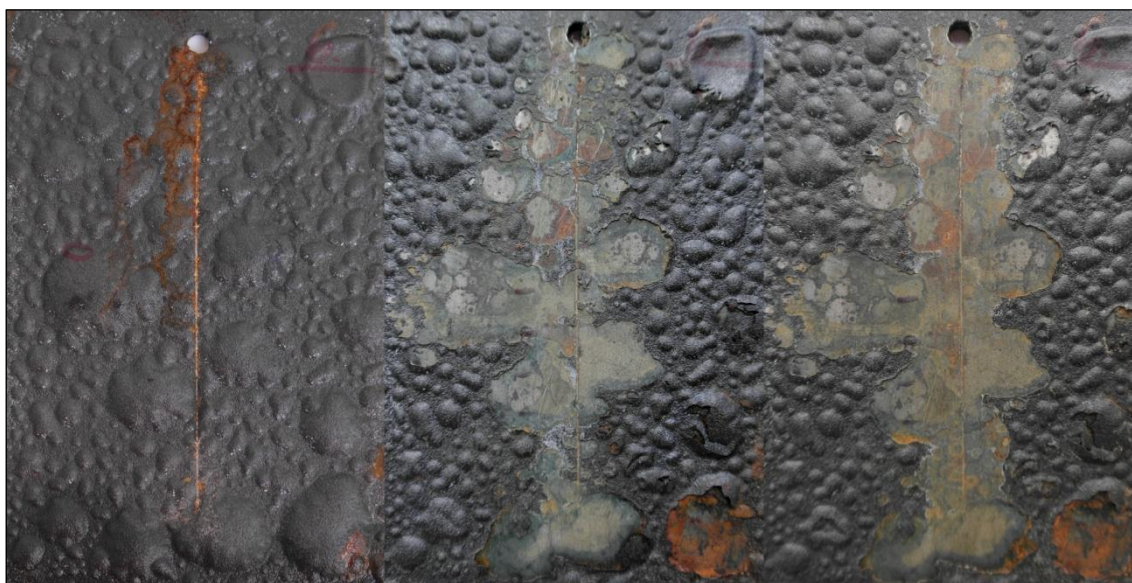
Tab. 10 Porovnání vzorků s 5% Mg

Číslo vzorku	Prostředí	Stav koroze	Změna barvy	Stupeň delaminace	Stupeň koroze
3	Konden.	Podél řezu pod puchýřky, řez chráněn	Šedá - bílá barva	0,08	0,72
4	Solná	V řezu a podél řezu pod puchýřky	Beze změny	1,69	2,53

10%Mg



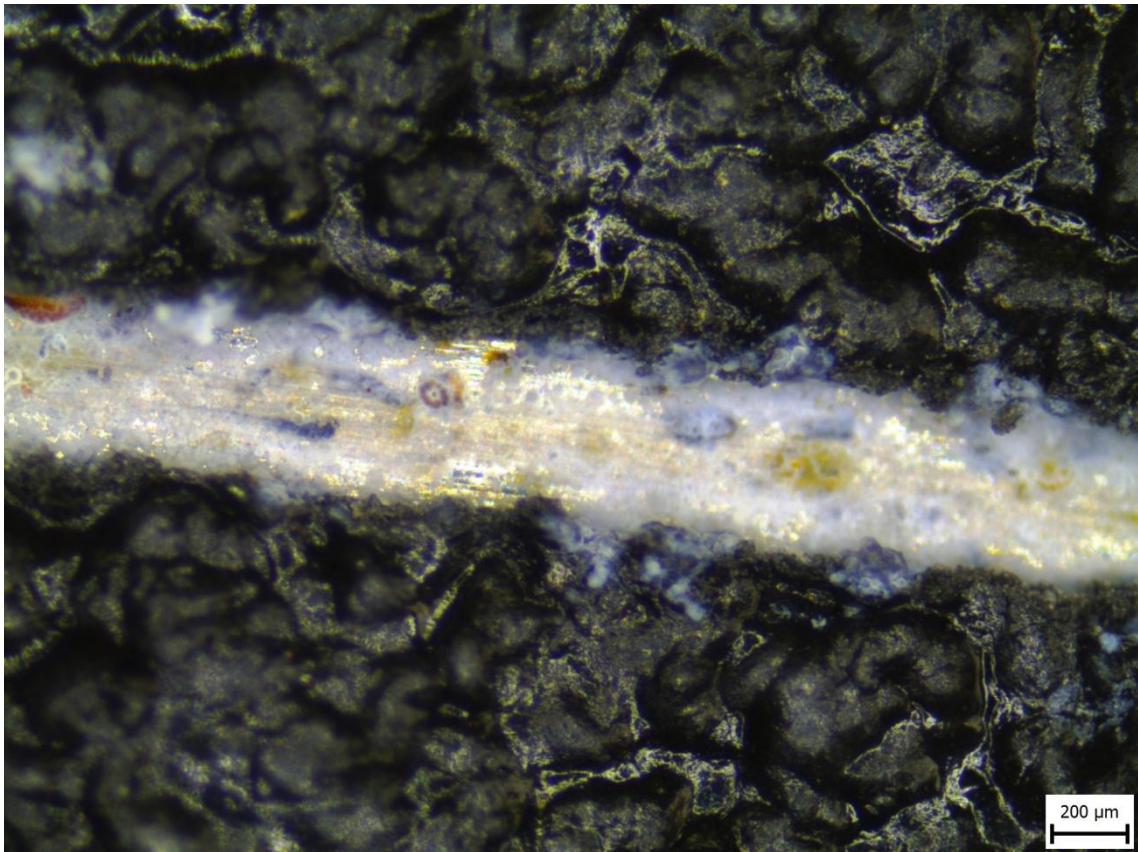
Obr. 24 Konečný stav vzorků s 10%Mg z kondenzační komory



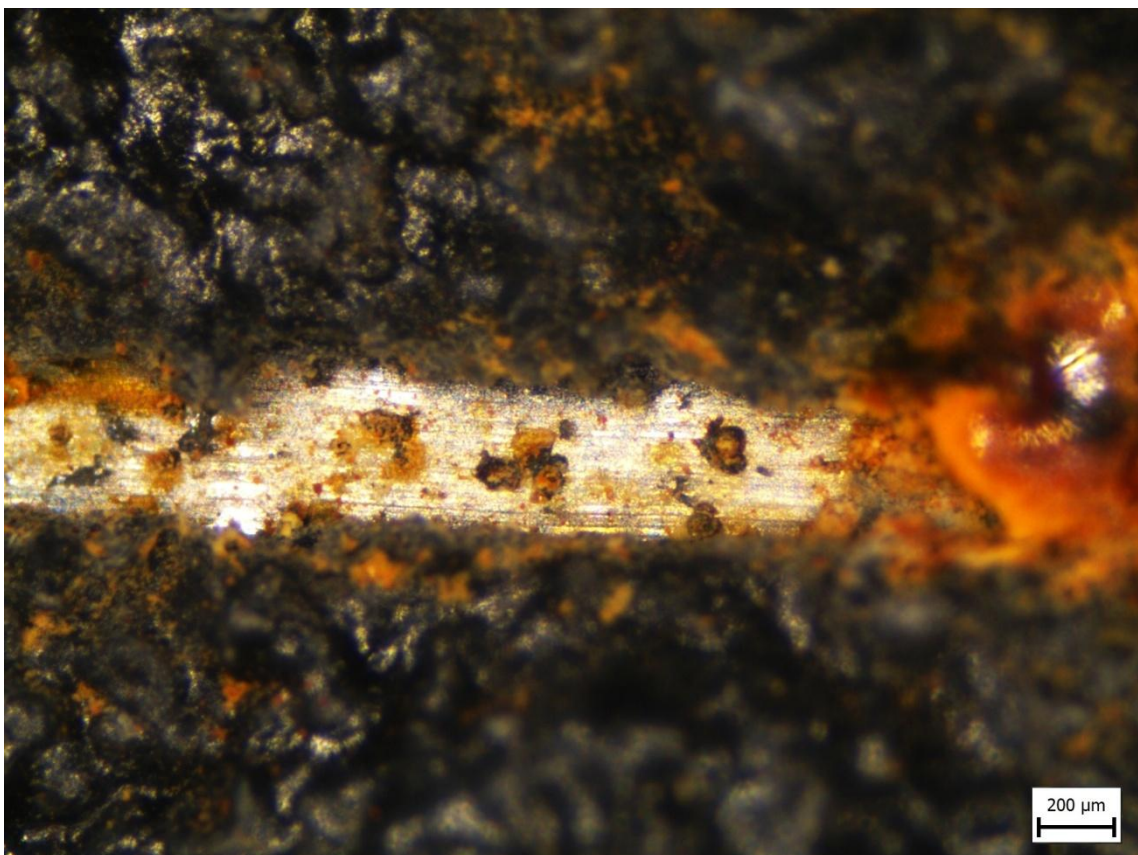
Obr. 25 Konečný stav vzorků s 10%Mg ze solné komory

Tab. 11 Porovnání vzorků s 10% Mg

Číslo vzorku	Prostředí	Stav koroze	Změna barvy	Stupeň delaminace	Stupeň koroze
5	Konden.	Podél řezu pod puchýřky, řez chráněn	Šedá - bílá barva	0,58	0,64
6	Solná	V řezu a podél řezu pod puchýřky	Beze změny	9,33	7,08



Obr. 26 Chráněný řez z kondenzační komory (10%Mg - 4,5x zvětšeno)

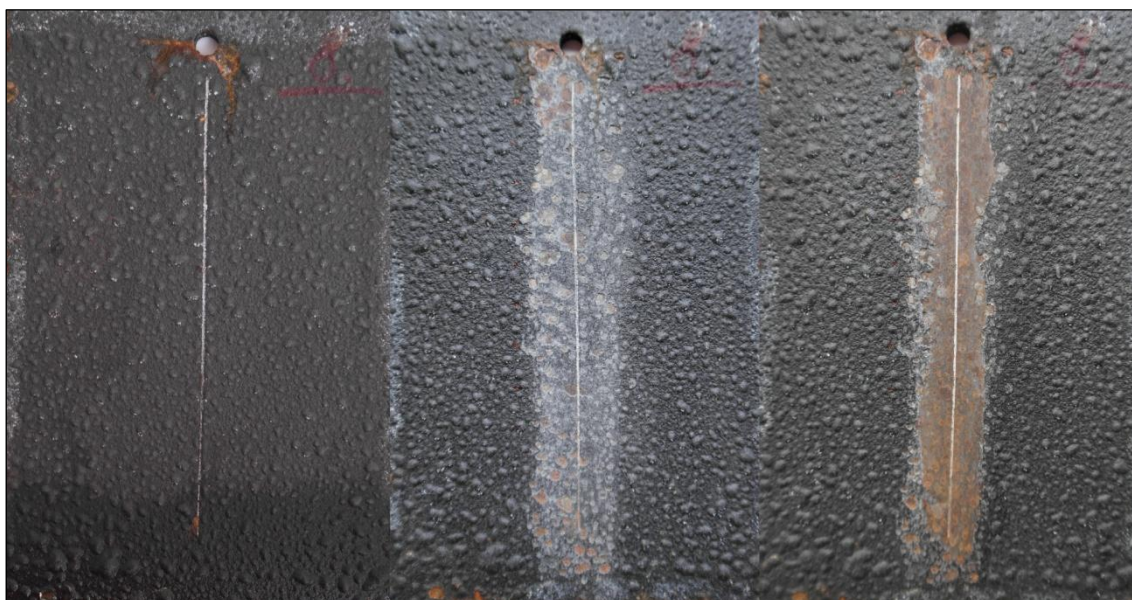


Obr. 27 Nechráněný řez ze solné komory - méně zkorodovaná část (10%Mg - 4,5x zvětšeno)

15%Mg



Obr. 28 Konečný stav vzorků s 15%Mg z kondenzační komory



Obr. 29 Konečný stav vzorků s 15%Mg ze solné komory

Tab. 12 Porovnání vzorků s 15% Mg

Číslo vzorku	Prostředí	Stav koroze	Změna barvy	Stupeň delaminace	Stupeň koroze
7	Konden.	Podél řezu pod puchýřky, řez chráněn	Šedá - bílá barva	0,00	0,19
8	Solná	Podél řezu, řez chráněn	Beze změny	0,44	2,97

20%Mg



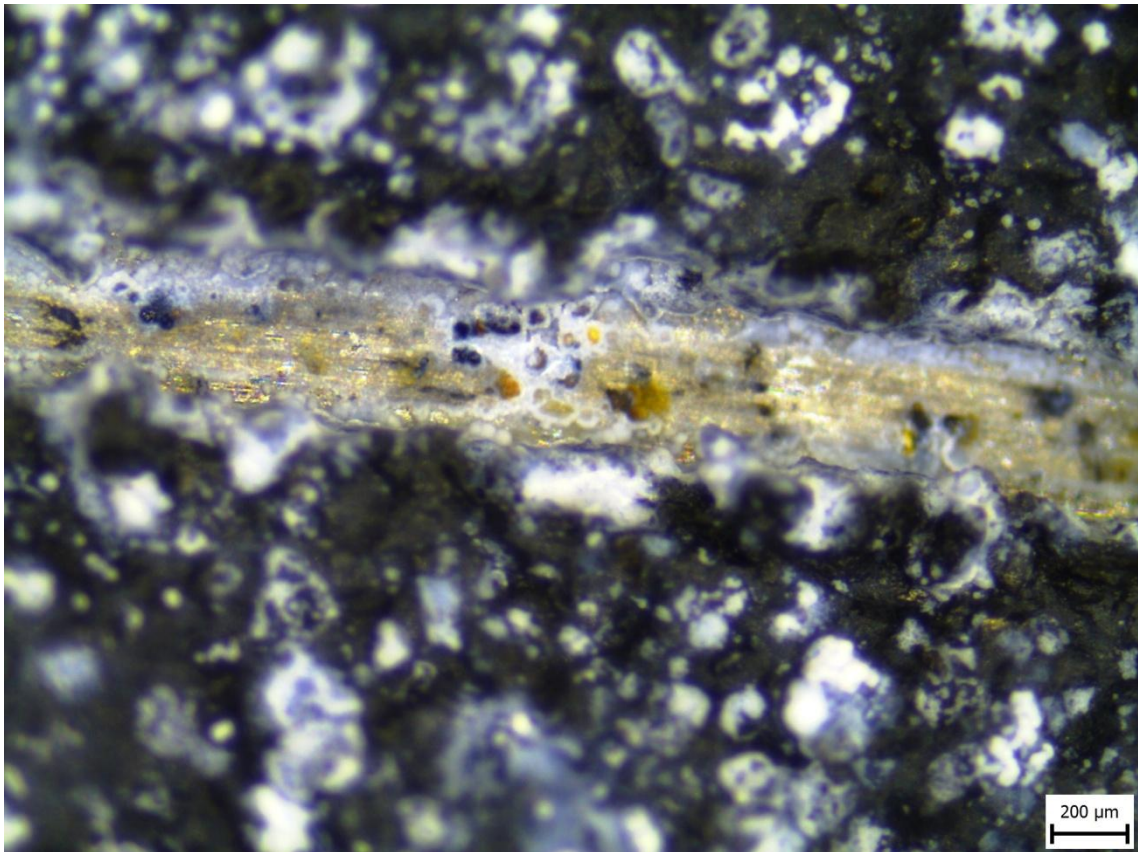
Obr. 30 Konečný stav vzorků s 20%Mg z kondenzační komory



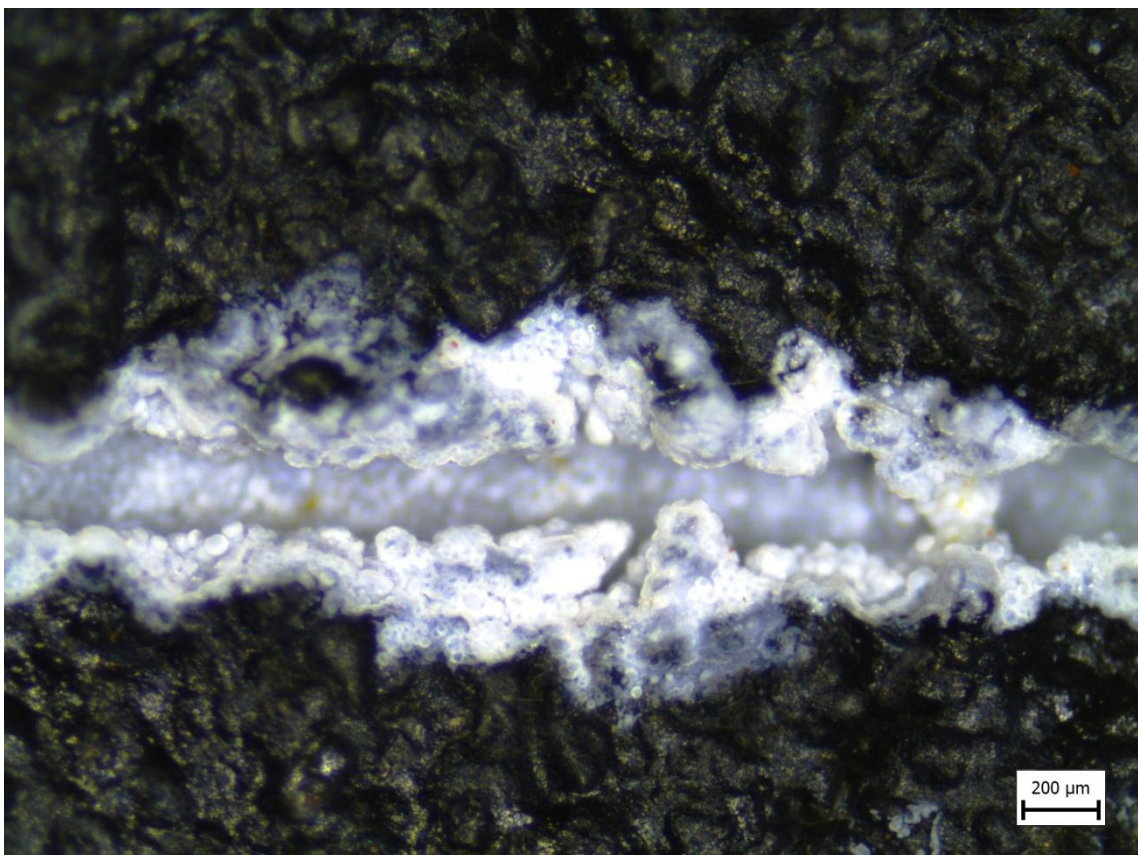
Obr. 31 Konečný stav vzorků s 20%Mg ze solné komory

Tab. 13 Porovnání vzorků s 20% Mg

Číslo vzorku	Prostředí	Stav koroze	Změna barvy	Stupeň delaminace	Stupeň koroze
9	Konden.	Podél řezu pod puchýřky, řez chráněn	Šedá - bílá barva	0,00	-0,08
10	Solná	Podél řezu pod puchýřky, řez chráněn	Beze změny	0,00	1,00



Obr. 32 Chráněný řez z kondenzační komory (20%Mg - 4,5x zvětšeno)

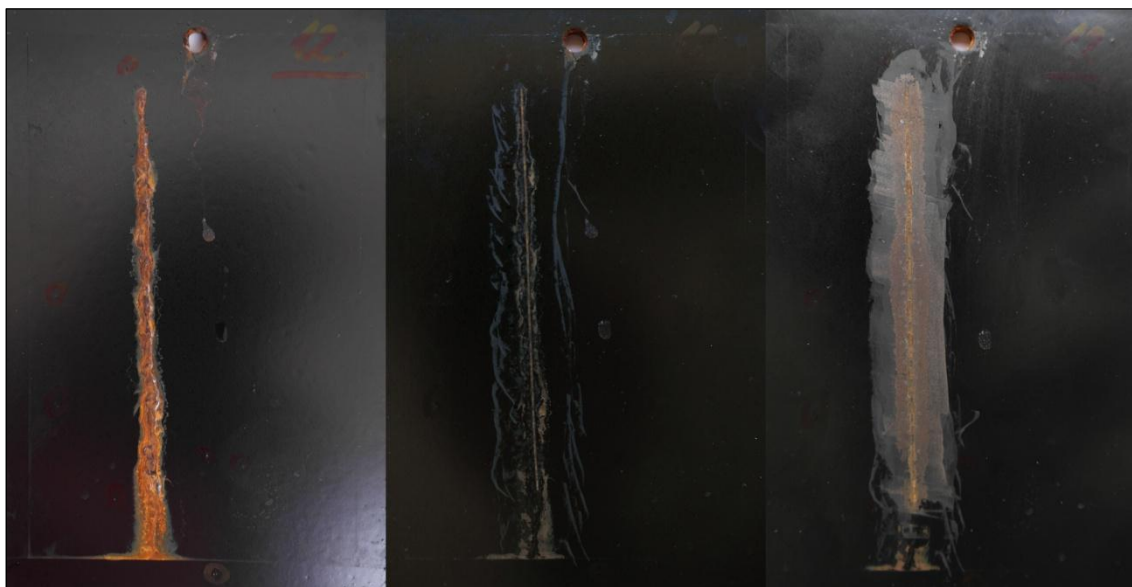


Obr. 33 Chráněný řez ze solné komory (20%Mg - 4,5x zvětšeno)

Xylan 5230



Obr. 34 Konečný stav vzorků s Xylanem 5230 z kondenzační komory



Obr. 35 Konečný stav vzorků s Xylanem 5230 ze solné komory

Tab. 14 Porovnání vzorků s Xylanem 5230

Číslo vzorku	Prostředí	Stav koroze	Změna barvy	Stupeň delaminace	Stupeň koroze
11	Konden.	V řezu	Beze změny	0,00	0,00
12	Solná	V řezu a podél řezu	Beze změny	0,00	3,81

3 Zhodnocení a závěr

3.1 Výsledky kondenzační vs. solné komory

Při porovnání výsledků z kondenzační a solné komory je možné si na první pohled všimnout dvou rozdílných věcí. V solné komoře došlo k tvorbě nadměrných puchýřů u vzorku číslo 6. Pro takto velké puchýře nebyl v normě, podle které bylo hodnoceno, ani adekvátní vzor. Odpovídá to závěrům jiných studií popsanych v teoretické části, kdy se díky absenci oxidu uhličitého v této atmosféře tvoří jako primární korozní produkt hydroxid hořečnatý při současném uvolnění vodíku. Puchýře obsahovaly i tekutinu, ale vzhledem k jejich velikosti lze předpokládat, že tato tekutina se do puchýřů dostala prasklinami vzniklými při nafukování puchýřů.

Druhým pozorovaným faktem je skutečnost, že vzorky s pigmentem hořčíku umístěné v kondenzační komoře byly daleko lépe chráněné v oblasti řezu, než vzorky z solné komory. Lze říci, že jistá míra ochrany se projevila u všech vzorků z kondenzační komory s pigmentem hořčíku. Navíc po odstranění nátěru vypadaly tyto vzorky lépe, než ty ze solné komory. Vysvětlení je opět k nalezení v teoretické části, kde se objasňuje důležitost přítomnosti oxidu uhličitého, který je v solné komoře přítomen pouze v omezeném množství. Tento plyn umožňuje tvorbu uhličitanu, který je schopen tvořit silnější vrstvu a přispívat k ochraně podkladu bariérovým principem.

3.2 Výsledky různých koncentrací pigmentu Mg

Zcela jasně byl ukázán vliv koncentrace pigmentu v nátěru na jeho ochranné schopnosti. Vzorek, jehož nátěr neobsahoval žádný pigment, měl korozi v celé délce řezu, v solné komoře došlo též na tvorbu puchýřků a jejich podkorodování.

Při obsahu 5% hm. pigmentu byl již řez v kondenzační komoře poměrně chráněn, koroze se objevila až po odstranění nátěru, kdy v místě puchýřků přiléhajících k řezu byla patrná koroze. V solné komoře však řez chráněn nebyl a vlivem tvorby větších puchýřů bylo i míra koroze větší.

10% hm. pigmentu se v obou komorách prezentovalo největším množstvím puchýřů a jejich největší velikostí. V solné komoře nátěr zcela degradoval, i když částečně stále poskytoval ochranu což se projevilo výraznou barevnou mapou obnaženého povrchu. V případě kondenzační komory taktéž byla patrná velmi výrazná mapa, i když typicky rezavá barva se nevyskytovala.

Vzorky s obsah 15% hm. po vyndání z komor sliboval dobré výsledky, neboť u obou se zdál být řez poměrně dobře chráněn. Ovšem po odstranění nátěru vyšlo najevo, že zatímco vzorek z kondenzační komory stále vypadal velmi dobře, vzorek ze solné komory měl sice řez čistý, avšak podél něj byl v celé délce s korozi.

20% hm. pigmentu při obou zkouškách dosáhlo nejlepších výsledků. V solné komoře navíc vykazalo nejmenší puchýře, což byla zřejmě cesta k dobrému výsledku, neboť ostatní vzorky ze solné komory trpily právě na tvorbě velkých puchýřů, pod kterými se vyskytovala koroze.

Vzorek s Xylanem 5230 v kondenzační komoře nevykazoval žádnou korozi mimo řez, navíc ani v jednom případě nedošlo ke tvorbě puchýřků. To ukazuje na velmi dobrou přilnavost a bariérovou schopnost ochrany v tomto prostředí. V solné komoře však byl řez značně zkorodován i do hloubky, a podél řezu v celé délce byla barva základního materiálu změněna na rezavou.

Řešení otázek vytyčených v úvodu této práce:

1) Lze použít nátěry s pigmentem hořčíku k ochraně oceli?

Z výše uvedených skutečností i z fotografií vzorků v praktické části této práce je zřejmé, že hořčík skutečně může sloužit jako antikorozi pigment pro ocel.

2) Má podíl pigmentu hořčíku v nátěru vliv na ochranou funkci?

Bylo prokázáno, že podíl pigmentu je důležitým faktorem určujícím, nakolik bude ochrana účinná. Je důležité, aby pigment byl obsažen v takové hustotě, že jednotlivé částičky budou mezi sebou propojeny, aby se mohla účinně uplatnit katodická ochrana.

3) Je míra ochrany tímto pigmentem závislá na prostředí?

Ano, je. Jak již bylo vysvětleno v teoretické části, prostředí ovlivňuje svým složením výsledné korozní produkty, zejména přítomnost oxidu uhličitého určuje, zda se budou tvořit uhličitany, které jsou z hlediska ochrany základního materiálu daleko žádanější, či nikoliv. V tomto případě je právě veliký rozpor mezi hodnotami z testů v solné komoře a z testů v reálných podmínkách, ač jako směrodatné je bráno prvně zmiňované prostředí.

4 Seznam obrázků

<i>Obr. 1 Druhy přírodních pryskyřic - a) Arabská guma, b) Mastix, c) Jantar, d) Kalafuna, e) Kopál, f) Šelak</i>	10
<i>Obr. 2 Schéma OKP - a) pod KOKP, b) nad KOKP</i>	29
<i>Obr. 3 Obrázek SEM kulovitého pigmentu hořčíku</i>	30
<i>Obr. 4 Obrázek SEM nepravidelného pigmentu hořčíku</i>	31
<i>Obr. 5 Lamelární a kulovitý zinek</i>	32
<i>Obr. 6 Interakce elektronů se vzorkem a vzniklé signály</i>	34
<i>Obr. 7 Ukázka 2D a 3D výstupu SVET</i>	35
<i>Obr. 8 Výskyt dutin při různých OKP lamelárního a kulovitého pigmentu hořčíku[46]</i>	37
<i>Obr. 9 Korozní produkty hořčíku v závislosti na prostředí</i>	40
<i>Obr. 10 Použitý pigment hořčíku (4,5x zvětšeno)</i>	43
<i>Obr. 11 Vzorky s vrypem</i>	45
<i>Obr. 12 Vzorky z kondenzační komory 47,5h</i>	47
<i>Obr. 13 Vzorky z kondenzační komory po 144h</i>	48
<i>Obr. 14 Vzorky z kondenzační komory po 238,5h</i>	49
<i>Obr. 15 Vzorky z kondenzační komory po 4h</i>	50
<i>Obr. 16 Vzorky ze solné komory po 47,5h</i>	51
<i>Obr. 17 Vzorky ze solné komory po 144h</i>	52
<i>Obr. 18 Vzorky ze solné komory po 238,5h</i>	53
<i>Obr. 19 Vzorky ze solné komory po 4h</i>	54
<i>Obr. 20 Konečný stav vzorků s 0%Mg z kondenzační komory</i>	55
<i>Obr. 21 Konečný stav vzorků s 0%Mg ze solné komory</i>	55
<i>Obr. 22 Konečný stav vzorků s 5%Mg z kondenzační komory</i>	56
<i>Obr. 23 Konečný stav vzorků s 5%Mg ze solné komory</i>	56
<i>Obr. 24 Konečný stav vzorků s 10%Mg z kondenzační komory</i>	57
<i>Obr. 25 Konečný stav vzorků s 10%Mg ze solné komory</i>	57
<i>Obr. 26 Chráněný řez z kondenzační komory (10%Mg - 4,5x zvětšeno)</i>	58
<i>Obr. 27 Nechráněný řez ze solné komory - méně zkorodovaná část (10%Mg - 4,5x zvětšeno)</i> ..	58
<i>Obr. 28 Konečný stav vzorků s 15%Mg z kondenzační komory</i>	59
<i>Obr. 29 Konečný stav vzorků s 15%Mg ze solné komory</i>	59
<i>Obr. 30 Konečný stav vzorků s 20%Mg z kondenzační komory</i>	60
<i>Obr. 31 Konečný stav vzorků s 20%Mg ze solné komory</i>	60
<i>Obr. 32 Chráněný řez z kondenzační komory (20%Mg - 4,5x zvětšeno)</i>	61
<i>Obr. 33 Chráněný řez ze solné komory (20%Mg - 4,5x zvětšeno)</i>	61
<i>Obr. 34 Konečný stav vzorků s Xylanem 5230 z kondenzační komory</i>	62
<i>Obr. 35 Konečný stav vzorků s Xylanem 5230 ze solné komory</i>	62

5 Seznam tabulek

<i>Tab. 1</i> Změny vzorků v kondenzační komoře po 48h.....	47
<i>Tab. 2</i> Změny vzorků v kondenzační komoře po 120h.....	48
<i>Tab. 3</i> Změny vzorků v kondenzační komoře po 240h.....	49
<i>Tab. 4</i> Změny vzorků v kondenzační komoře po 480h.....	50
<i>Tab. 5</i> Změny vzorků v solné komoře po 48h	51
<i>Tab. 6</i> Změny vzorků v solné komoře po 120h	52
<i>Tab. 7</i> Změny vzorků v solné komoře po 240h	53
<i>Tab. 8</i> Změny vzorků v solné komoře po 480h	54
<i>Tab. 9</i> Porovnání vzorků s 0% Mg	55
<i>Tab. 10</i> Porovnání vzorků s 5% Mg	56
<i>Tab. 11</i> Porovnání vzorků s 10% Mg	57
<i>Tab. 12</i> Porovnání vzorků s 15% Mg	59
<i>Tab. 13</i> Porovnání vzorků s 20% Mg	60
<i>Tab. 14</i> Porovnání vzorků s Xylanem 5230.....	62

6 Zdroje

- [1] *Painting the Eiffel Tower* [online]. 2010 [cit. 2015-06-09]. Dostupné z: <http://www.tou Eiffel.paris/en/component/content/article/16-dossiers-thematiques/97-la-peinture-de-la-tour-eiffel.html>
- [2] KUBÁTOVÁ, Hana. *Nátěry kovů*. 1. vyd. Praha: Grada, 2000, 101 s. ISBN 80-247-9035-1.
- [3] KREIBICH, Viktor. *Strojírenské materiály a povrchové úpravy: (část povrchové úpravy)*. Praha: ČVUT, 1987, 83 s.
- [4] TUČKOVÁ, Ivana. *Rady a postupy v olejomalbě* [online]. 2013 [cit. 2015-06-09]. Dostupné z: <http://olejomalby.sweb.cz/rady.htm>
- [5] ZÁRUBA, Jiljí. *Barvy a laky: slovník pro správný výběr nátěrové hmoty* [online]. 2012, 7.3.2012 [cit. 2015-06-10]. Dostupné z: <http://www.ireceptar.cz/pro-kutily/postupy-a-navody/barvy-a-laky-slovník-pro-spravny-vyber-naterove-hmoty/>
- [6] *MINERÁLNÍ PIGMENTY A BARVIVA* [online]. JIRÁSEK, Jakub a Martin VAVRO. 2007 [cit. 2015-06-10]. Dostupné z: http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/pigmenty_barviva.html
- [7] *Antikorozi ochrana* [online]. 2015 [cit. 2015-06-10]. Dostupné z: <http://www.biopol.cz/antikorozi-ochrana/item/84-antikorozn%C3%AD-ochrana>
- [8] KREIBICH, Viktor. *Teorie a technologie povrchových úprav*. 1. vyd. Praha: Vydavatelství ČVUT, 1996, 89 s. ISBN 80-01-01472-x.
- [9] MOHYLA, Miroslav. *Technologie povrchových úprav kovů*. 1. vyd. Ostrava: VŠB, 1995, 151 s. ISBN 80-7078-267-6.
- [10] Antikorozi ochrana: Antikorozi nátěrové systémy. *Antikorozi ochrana* [online]. 2015 [cit. 2015-06-10]. Dostupné z: <http://www.biopol.cz/antikorozi-ochrana/item/85-antikorozn%C3%AD-n%C3%A1t%C4%9Brov%C3%A9-syst%C3%A9my>
- [11] *Jaké jsou technologické postupy a významy vrstev u nátěrů?* [online]. [cit. 2015-06-10]. Dostupné z: <http://www.naseinfo.cz/stavby-a-stavebnictvi/uprava-povrchu/malovani/jake-jsou-technologicke-postupy-a-vyznamy-vrstev-u-nateru>
- [12]] MOHYLA, Miroslav. *Technologie povrchových úprav kovů*. 2. vyd. Ostrava: VŠB - TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA, 2000, 150 s. ISBN 80-7078-953-0.
- [13] KREIBICH, Viktor. *Povrchové úpravy*. 1. vyd. Praha: České vysoké učení technické v Praze, 1981, 149 s.
- [14]] Ultrazvuk, s.r.o.: Ultrazvukové čištění. [online]. 2014 [cit. 2015-03-25]. Dostupné z: <http://www.ultrazvuk-sro.cz/>

- [15] Rösler: Zařízení pro tryskání vysokotlakou vodou. RÖSLER. [online]. [cit. 2015-03-18]. Dostupné z: http://www.rosler-povrchove-upravy.cz/produkty/tryskaci_stroje/zarizeni_pro_tryskani_vysokotlakou_vodou/
- [16] WANG, Jinhai, Hong XU, Dante BATTOCCHI a Gordon BIERWAGEN. The determination of critical pigment volume concentration (CPVC) in organic coatings with fluorescence microscopy. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2014, **77**(12): 241-242 [cit. 2015-06-10]. DOI: 10.1007/978-0-387-30160-0_3042.
- [17] BIERWAGEN, Gordon, Randy FISHMAN, Tim STORSVED a Joel JOHNSON. Recent studies of particle packing in organic coatings. *Progress in Organic Coatings* [online]. 1999, **35**(1-4): 1-9 [cit. 2015-06-10]. DOI: 10.1016/s0300-9440(98)00054-x.
- [18] HOCHMANNOVÁ, Libuše. *Ochrana ocelových konstrukcí zinkovými epoxidovými nátěry* [online]. 2008, 2.1.2009 [cit. 2015-06-10]. Dostupné z: <http://www.konstrukce.cz/clanek/ochrana-ocelovych-konstrukci-zinkovymi-epoxidovymi-natery/>
- [19] LOBNIG, R.E., W. VILLALBA, K. GOLL, J. VOGELSANG, I. WINKELS, R. SCHMIDT, P. ZANGER a J. SOETEMANN. Development of a new experimental method to determine critical pigment–volume–concentrations using impedance spectroscopy. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2006, **55**(4): 363-374 [cit. 2015-06-10]. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2005.11.015. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944006000294?np=y>
- [20] NIE, Jun, Mao C. YAN, Jinhai WANG, Dennis E. TALLMAN, Dante BATTOCCHI a Gordon P. BIERWAGEN. *Cathodic Corrosion Protection Performance of Mg-Rich Primers: Effect of Pigment Shape and Pigment Volume Concentration* [online]. 2010 [cit. 2015-06-10]. DOI: 10.1149/1.3453621
- [21]] BIERWAGEN, Gordon, Roger BROWN, Dante BATTOCCHI a Scott HAYES. Active metal-based corrosion protective coating systems for aircraft requiring no-chromate pretreatment. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2010, **68**(1-2): 48-61 [cit. 2015-06-10]. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2009.10.031.
- [22] KUKAČKOVÁ, Andrea a Andrea KALEDOVÁ. POUŽITÍ ZINKOVÉHO PRACHU V ANTIKOROZNÍCH NÁTĚROVÝCH HMOTÁCH. In: *Sborník příspěvků odborné konference: Antikorozní pigmenty a nátěrové hmoty*. 2002. Pardubice, 2002, s. 29-34.
- [23] HOCHMANNOVÁ, Libuše. *Antikorozní nátěrové hmoty plněné listkovým zinkem* [online]. 2008, 12.1.2009 [cit. 2015-06-10]. Dostupné z: <http://www.konstrukce.cz/clanek/antikorozni-naterove-hmoty-plnene-listkovym-zinkem>

- [24] SIGMUND, Jaroslav. *Protikorozi ochrana OK a specifikované požadavky* [online]. 2007, 20.2.2007 [cit. 2015-06-10]. Dostupné z: <http://www.tlakinfor.cz/t.py?t=2>
- [25] NANNA, Michael E. a Gordon P. BIERWAGEN. Mg-rich coatings: A new paradigm for Cr-free corrosion protection of Al aerospace alloys. In: *Journal of Coatings Technology and Research* [online]. 2004, s. 69-80 [cit. 2015-06-10]. DOI: 10.1007/s11998-004-0001-7.
- [26] NEBESÁŘOVÁ, Jana. Kapitola 7.0 - Skanovací elektronový mikroskop (SEM). *Elektronová mikroskopie pro biology* [online]. 2001 [cit. 2015-06-12]. Dostupné z: <http://www.paru.cas.cz/lem/book/Podkap/7.0.html>
- [27] ŠAFÁŘOVÁ, Klára. *SKENOVACÍ (RASTROVACÍ) ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE* [online]. Univerzita Palackého v Olomouci, 2015 [cit. 2015-06-12]. Dostupné z: http://nanosystemy.upol.cz/upload/18/safarova_sem.pdf
- [28] TATARKOVIČ, Michal, Gabriela BRONCOVÁ a Martin KRONĎÁK. ELEKTROIMPEDANČNÍ SPEKTROSKOPIE A JEJÍ VYUŽITÍ V CHEMICKÉ ANALÝZE. In: *Chemické listy* [online]. Praha: Česká společnost chemická [cit. 2015-06-12]. 106: 11. ISSN 0009-2770. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012_11_1067-1074.pdf
- [29] SVP370 Scanning Vibrating Electrode System. *Bio Logic: Science Instruments* [online]. 2015 [cit. 2015-06-12]. Dostupné z: <http://www.bio-logic.info/instruments/svp370/>
- [30] BIERWAGEN, Gordon, Dante BATTOCCHI, Alda SIMÕES, Anthony STAMNESS a Dennis TALLMAN. The use of multiple electrochemical techniques to characterize Mg-rich primers for Al alloys. In: *Progress in Organic Coatings* [online]. 2007, s. 172-178 [cit. 2015-06-12]. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2007.01.022.
- [31] PATHAK, Shashi S., Sharathkumar K. MENDON, Michael D. BLANTON a James W. RAWLINS. Magnesium-Based Sacrificial Anode Cathodic Protection Coatings (Mg-Rich Primers) for Aluminum Alloys. In: *Metals* [online]. 2012, s. 353-376 [cit. 2015-06-10]. DOI: 10.3390/met2030353. ISSN 2075-4701.
- [32] PATHAK, Shashi S., Michael D. BLANTON, Sharathkumar K. MENDON a James W. RAWLINS. Investigation on dual corrosion performance of magnesium-rich primer for aluminum alloys under salt spray test (ASTM B117) and natural exposure. In: *Corrosion Science* [online]. 2010 [cit. 2015-06-10]. DOI: 10.1016/j.corsci.2009.11.032.
- [33] WANG, Jinhai, Gordon P. BIERWAGEN, Hong XU a Dante BATTOCCHI. *On the Oxidation Products in Mg-Rich Primers: I. the Case of Pure Mg Pigment* [online]. In: . 2010 [cit. 2015-06-10]. DOI: 10.1149/1.3453620.
- [34] PATHAK, Shashi S., Michael D. BLANTON, Sharathkumar K. MENDON a James W. RAWLINS. Investigation on dual corrosion performance of magnesium-rich primer for

aluminum alloys under salt spray test (ASTM B117) and natural exposure. In: *Corrosion Science* [online]. 2010 [cit. 2015-06-10]. DOI: 10.1016/j.corsci.2009.11.032.

[35] HLAVÁČEK, Vratislav. Použití fluoropolymerových povlaků ve strojírenství. *Povrcháři* [online]. 2015, **2015**(1.) [cit. 2015-06-19]. ISSN 1802-9833. Dostupné z: http://www.povrchari.cz/kestazeni/201501_povrchari.pdf

[36] Fluoroplasty: PTFE. In: *Ferona thyssen plastic* [online]. [cit. 2015-06-19]. Dostupné z: <http://www.feronathyssen.cz/rubriky/ke-stazeni/#>

[37] *Nátěrové hmoty - Stanovení odolnosti proti vlhkosti: Část 2: Postup pro expozici zkušebních vzorků v prostředí kondenzace vody*. Praha: Český normalizační institut, 2006.

[38] *Korozní zkoušky v umělých atmosférách: Zkoušky solnou mlhou*. Praha: Český normalizační institut, 2012.

[39] *Nátěrové hmoty - Hodnocení degradace nátěrů - Klasifikace množství a velikosti defektů a intenzity jednotlivých změn vzhledu: Část 8: Hodnocení delaminace a koroze v okolí řezu nebo jiného umělého defektu*. Praha: Český normalizační institut, 2013.

[40] *Nátěrové hmoty - Hodnocení degradace nátěrů - Klasifikace množství a velikosti defektů a intenzity jednotlivých změn vzhledu: Část 2: Hodnocení stupně puchýřkování*. Praha: Český normalizační institut, 2004.