

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
FAKULTA STROJNÍ
ÚSTAV STROJÍRENSKÉ TECHNOLOGIE

**Korozní chování nátěrových systémů s Mg částicemi
na ocelových podkladech**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Vypracoval:

Bc. Tomáš Moulis

Vedoucí práce:

Ing. Jan Kudláček, Ph.D.

Praha 2016

Prohlášení

Prohlašuji, že diplomovou práci „Korozní chování nátěrových systémů s Mg částicemi na ocelových podkladech“ jsem vypracoval samostatně a použil jsem pouze podklady uvedené v příloženém seznamu.

Nemám závažný důvod proti užití tohoto školního díla ve smyslu § 60 Zákona č.121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon).

V Praze dne 12. 8. 2016

.....
Bc. Tomáš Moulis

Poděkování

Rád bych poděkoval vedoucímu mé diplomové práce Ing. Janu Kudláčkovi, Ph.D. za cenné rady při řešení této práce. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Michalu Zoubkovi za jeho odborné informace v oblasti nátěrových hmot a přípravy nátěrů. Dík patří také prof. Ing. Tomášovi Jiroutovi, Ph.D. za umožnění dispergace nátěrových hmot na zařízeních Ústavu procesní a zpracovatelské techniky ČVUT v Praze.

Tato práce byla vypracována na základě podpory centra kompetence CVPÚ (Centrum výzkumu povrchových úprav) – aktivita WP2 TE02000011V003 – Vývoj nátěrových systémů s vysokou korozní ochranou.

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
FAKULTA STROJNÍ

Ústav strojírenské technologie

Program: Strojní inženýrství

Obor: Výrobní a materiálové inženýrství

Název diplomové práce: Korozní chování nátěrových systémů s Mg částicemi na ocelových podkladech

Autor diplomové práce: Bc. Tomáš Moulis

Vedoucí diplomové práce: Ing. Jan Kudláček, Ph.D.

Konzultant diplomové práce: Ing. Michal Zoubek

Rozsah diplomové práce: Počet stran: 115
Počet obrázků: 74
Počet grafů: 0
Počet tabulek: 61
Počet příloh: 5

Anotace

Cílem této diplomové práce je stanovení potenciálu korozní ochrany pomocí epoxidové nátěrové hmoty obsahující kovové pigmenty. Primárně se práce zaměřuje na použití hořčíkových částic, dále byly připraveny nátěry obsahující zinkové částice. Korozní vlastnosti nátěrů byly testovány v urychlených korozních zkouškách, kde byly simulovány přírodní atmosférické podmínky. Z mechanických vlastností byla provedena zkouška přilnavosti nátěrů před i po provedení korozních zkoušek. Výstupem jsou výsledky fyzikálně-mechanických vlastností nátěrů a korozní zkoušky, které jsou dále konfrontovány s literárními údaji.

Klíčová slova

Korozní ochrana, nátěrová hmota, korozní zkoušky, kovový pigment, hořčík.

Annotation

The aim of this thesis is to determine the potential of anticorrosive protection with an epoxy coating material containing metal pigments. The work focuses primarily on coating systems with magnesium particles, but coating systems with zinc particles are also included. Testing was carried on as accelerated laboratory anticorrosive testing simulating natural weather conditions. Adhesion test of the coating material to the substrate was realized before and after corrosion tests to test mechanical properties. The output of the work includes results of physical and mechanical properties of coating materials as well as corrosion tests. The results are then compared with bibliography sources.

Key words

Anticorrosive protection, coating material, corrosion tests, metal pigment, magnesium.

Obsah

1	Úvod.....	9
2	Nátěrové hmoty.....	10
2.1	Charakteristika nátěrových hmot	10
2.1.1	Nátěrové systémy.....	10
2.2	Složení nátěrových hmot.....	11
2.2.1	Pojivo, filmotvorná látka nátěrových hmot	11
2.2.2	Pigmenty	13
2.2.3	Plniva	16
2.2.4	Těkavé složky (rozpouštědla, ředidla)	16
2.2.5	Ostatní přísady (aditiva).....	17
2.2.6	Dělení nátěrů dle ČSN EN ISO 12944-5	17
3	Koroze oceli	18
3.1	Mechanismy koroze	18
3.1.1	Typy korozního napadení materiálu	19
3.1.2	Korozní prostředí	21
3.1.3	Klasifikace korozní agresivity	23
3.1.4	Namáhání vlivem prostředí.....	25
4	Korozní zkoušky v umělých atmosférách.....	26
4.1	Zásady a principy využívané při zrychlených korozních zkouškách.....	27
4.1.1	Zkouška v solné mlze	28
4.1.2	Cyklické korozní zkoušky	29
4.1.3	Urychlené povětrnostní testy	30
4.1.4	Zkouška podkorodování dle Machu a Schiffmana	31
4.1.5	Stanovení odolnosti vlhkosti (kontinuální kondenzace).....	31
5	Nátěrové hmoty s kovovými pigmenty.....	33
5.1.1	OKP – objemová koncentrace pigmentu	33
5.1.2	KOKP – kritická objemová koncentrace pigmentu	33
5.2	Antikorozní pigmenty	34
5.2.1	Působení antikorozních pigmentů.....	34
5.2.2	Pigmenty na bázi zinku.....	37

5.2.3	Pigmenty na bázi hořčíku	39
6	Experimentální část.....	41
6.1.1	Příprava vzorků.....	41
6.1.2	Charakteristika použitých produktů.....	41
6.1.3	Příprava nátěrových hmot.....	44
6.1.4	Metody dispergace	45
6.1.5	Aplikace nátěrových hmot a vytvrzení povlaku	46
6.1.6	Zhotovené a testované suspenze	47
6.2	Zkoušky nátěrových systémů a jejich výsledky.....	51
6.2.1	ČSN EN ISO 9227 – Zkouška solnou mlhou	51
6.2.2	ČSN EN ISO 4628-2 –Hodnocení stupně puchýřkování.....	52
6.2.3	ČSN EN ISO 4628-8 – Hodnocení stupně delaminace a koroze v okolí řezu nebo jiného umělého defektu	52
6.2.4	ČSN EN ISO 4628-3 – Hodnocení stupně prorezavění.....	53
6.2.5	ČSN EN ISO 6270-2 – Stanovení odolnosti proti vlhkosti – expozice v prostředí kondenzace vody.....	74
6.2.6	ČSN EN ISO 8565 – Atmosférické korozní zkoušky.....	79
6.2.7	ČSN EN ISO 4624 – Odrhová zkouška přilnavosti.....	81
6.3	Technicko-ekonomické zhodnocení.....	83
7	Závěr	86
8	Seznam použitých zdrojů.....	87
9	Seznam tabulek	92
10	Seznam obrázků.....	94
11	Seznam zkratk	98
12	Seznam jednotek	99
13	Přílohy.....	100

1 Úvod

Koroze kovových zařízení a degradace ochranných opatření proti korozi se dotýká všech odvětví průmyslu a způsobuje vysoké ekonomické ztráty. Touto problematikou se dnes zabývají dva vědní obory, jmenovitě koroze kovů a povrchové úpravy. Jejich snahou je rozbor problematiky a následné navržení vhodného řešení pro zabránění těmto ztrátám vlivem koroze. Jednou z možností ochrany kovových zařízení je použití povlaků obsahující antikorozi pigmenty. Povlaky vytvořené pomocí nátěrové hmoty jsou schopny propůjčit předmětu zcela specifické vlastnosti, které jsou závislé především na typu použitého plniva – pevných částic. Těmito částicemi lze docílit nejen bariérové ochrany předmětu proti působení okolní atmosféry, ale i zlepšení vlastností jako antikorozi ochrana, elektrická vodivost, samočisticí schopnosti povlaku, zvýšenou ošetrivost a další.

Složení nátěrových hmot obsahující antikorozi pigmenty prošlo v poslední době značným posunem k ekologii a ekologičnosti výrobních procesů. Je potlačeno používání antikorozi pigmentů na bázi chromu a olova, toxických látek a organických rozpouštědel. Cílem výzkumů prováděných na antikorozi pigmenty je získat účinné antikorozi systémy (povlaky) s nízkou cenou a toxicitou. Mezi významné netoxické kovové pigmenty je řazen zinkový prach, ovšem se spornou otázkou na jeho používání vzhledem k působení na životní prostředí. V současné době je snaha o využití hořčíku pro jeho vhodné elektrochemické charakteristiky. Hořčíkové povlaky by mohly výrazně potlačit rychlost koroze kovových materiálů a nabídnout vhodnou alternativu ochrany materiálu pomocí antikorozi pigmentů. V rámci diplomové práce bylo použito převážně povlaků obsahující hořčíkové částice ve snaze uvést potenciál korozi ochrany pomocí nátěrů s hořčíkovými částicemi.

2 Nátěrové hmoty

2.1 Charakteristika nátěrových hmot

Nátěrové hmoty jsou používány pro poskytnutí ochranných vlastností danému materiálu, případně dekorativnímu charakteru. Obě vlastnosti stojí na základním předpokladu vytvoření souvislého filmu, který po vytvrzení upravuje vlastnosti či vzhled dle požadavku proveditele.

Z technického hlediska lze nátěrovou hmotu definovat normou ČSN EN ISO 4618¹ jako „*Produkt v kapalně, pastovité nebo práškové podobě, který po nanesení na podklad vytváří nátěrový film mající ochranné, dekorativní a/nebo jiné specifické vlastnosti* [14].“

Nejrozšířenější způsob povrchové úpravy materiálu tvoří organické povlaky z nátěrových hmot. Je to především díky dobrým ochranným vlastnostem a současně i jednoduchosti vytváření těchto povlaků. Ochrana organickými povlaky je založena na jejich bariérovém způsobu ochrany před nepříznivými vlivy okolí. Mezi požadavky kladených na organické povlaky patří korozní odolnost, odolnost proti povětrnostním vlivům, UV záření, chemikáliím aj. Tyto požadavky vycházejí z povahy a agresivity prostředí, ve kterém bude nátěrový systém exponován. [3]

2.1.1 Nátěrové systémy

Z předchozího odstavce vyplývá, že nátěrová hmota představuje prostředek pro zhotovení nátěru. Nátěrový systém představuje soubor povlaků a v normě ČSN EN ISO 4618¹ je definován následovně „*Souhrn všech povlaků (vrstev) nátěrových materiálů, které mají být nebo byly nanесeny na podklad* [14].“ Z definice tedy vyplývá, že definuje charakter použitých povlaků (organické, anorganické), jejich tloušťku a počet. Lze tedy nátěrové systémy dělit na:

- jednovrstvé,
- vícevrstvé,
- kombinované (duplexní).

Jak je uvedeno ve skriptu *Žárové zinkování* [16] pro ochranu oceli proti korozi se nejčastěji používají kovové povlaky a povlaky z organických nátěrových hmot. Jak bylo uvedeno výše,

¹ ČSN EN ISO 4618:2015 Nátěrové hmoty – Termíny a definice

organické povlaky vytváří bariéru chránící substrát před korozním prostředím, která závisí na propustnosti tohoto povlaku. Pro co nejefektivnější ochranu oceli před korozi se využívají tzv. duplexní povlaky. Vzhledem k degradaci organických povlaků v závislosti na čase, je chráněný předmět opatřen navíc anorganickým povlakem, který představuje galvanickou ochranu povrchu součásti. Systém poté obsahuje několik vrstev, které jsou voleny podle expozice a okolního namáhání, v němž se bude systém nacházet. Příklad vrstvení nátěrového systému pro ocel může být následující: ocelový substrát – žárový zinkový povlak – pasivační vrstva – organický povlak. Duplexní povlaky nabízejí zvýšenou životnost, která je 1,5 až 2,3 násobek životnosti jednotlivých vrstev. [16] [23]

2.2 Složení nátěrových hmot

Nátěrové hmoty kombinují značné množství složek tak, aby společným působením vedly k vytvoření nátěru, jenž splňuje požadované charakteristiky. Tyto jednotlivé složky mohou mít formu kapalnou, gelovou či tuhou a společně tvoří výslednou disperzi. V současné době je kladen co největší důraz na ekologické hledisko. Nátěrová hmota nesmí obsahovat toxické látky a složky, které by způsobovaly fyziologickou závadnost. [1]

Mezi složky nátěrových hmot patří: [6]

- filmotvorné látky (pojiva, změkčovadla),
- pigmenty, plniva a barviva,
- těkavé složky (rozpouštědla, ředidla),
- ostatní přísady (aditiva).

2.2.1 Pojivo, filmotvorná látka nátěrových hmot

Jednu z nejpodstatnějších složek nátěrových hmot tvoří pojivo – filmotvorná látka. Pojivo se vyskytuje v nátěrových hmotách převážně ve formě roztoků či emulzí. Filmotvorné složky můžeme klasifikovat jako makromolekulární látky, které vytvoří nátěrový film působením chemické reakce nebo eliminací rozpouštědla. Pojivo ovlivňuje řadu vlastností nátěrového filmu ať už přilnavost, pružnost, tvrdost, chemickou odolnost a lesk. V pojivu jsou obsažena též změkčovadla, která mají za úkol modifikovat nátěr, a to zejména v oblasti jeho křehkosti, tvrdosti, vláčnosti a pružnosti. Změkčovadla způsobují nabobtnávání nebo naopak rozpouštění filmotvorné složky. Sama změkčovadla nemají zasychací charakter a nevytvářejí tuhý souvislý film. [2] [3] [5]

Pojivovou složku v nátěrových hmotách tvořily v minulosti převážně přírodní pryskyřice, vzniklé výměšky rostlin (kopály, kalafuna, damara), či hmyzu (šelak), dále deriváty celulózy (nitrát celulózy, acetát celulózy), deriváty kaučuku (chlorovaný kaučuk, cyklizovaný kaučuk), asfalty (přírodní a získané zpracováním ropy) a rostlinné oleje mezi kterými zejména olej lněný, tungový a ricinový. V současné době se přírodní suroviny v nezměněné formě využívají jen velmi omezeně, častěji se přírodní suroviny chemicky upravují pro specifické použití. Významné jsou zejména rostlinné oleje, které tvoří základní surovinu pro výrobu alkydových pryskyřic, jenž představují značnou část tzv. „syntetických nátěrových hmot“.

[5] [7] [6]

Moderní nátěrové hmoty jsou založeny převážně na syntetických pryskyřicích, ze kterých jsou významné zejména:

Epoxidová pryskyřice – používají se jako pojivo pro dvousložkové nátěrové hmoty s důrazem na vysokou chemickou odolnost. Jsou to zejména sloučeniny obsahující v molekule více než jednu epoxidovou (oxiranovou) skupinu. Je možné zhotovit mnoho druhů sloučenin těchto pryskyřic, ovšem pro nátěrové hmoty jsou vhodné zejména nízkomolekulární pryskyřice na bázi dianu. Jedná se o produkt alkalické kondenzace epichlorhydrinu s 2,2-bis(4hydroxyfenyl)propanem, označován jako dian nebo bisfenol A. Kombinace s dalšími látkami je žádána, zejména z důvodů dosažení požadovaných vlastností v oblasti fyzikálně-chemických, jako je odolnost, tvrdost a houževnatost. K těmto účelům se používají pryskyřice na bázi polyaminů. [6] [8]

Epoxysterová pryskyřice – využívají se jako pojivo pro jednosložkové nátěrové hmoty. Získává se esterifikací epoxidových pryskyřic karboxylovými kyselinami, většinou bisfenolového typu s mastnými kyselinami rostlinných olejů. Takto získané epoxysteroly mají dobrou adhezi k podkladu, vláčnost a chemickou odolnost a jsou hojně využívány při výrobě antikoročních základních nátěrových hmot. [6] [9]

Polyuretanová pryskyřice – vhodná pro použití do dvousložkových nátěrových hmot vytvrzovaných za normálních teplot. Kombinací jednotlivých pojivových složek (hydroxylové, izokyanátové) lze vytvořit široké spektrum nátěrových hmot s různými vlastnostmi. Tyto nátěrové hmoty vynikají výbornou odolností proti mechanickému namáhání, odolností vůči vodě a chemickou odolností. [6]

Akrylátová pryskyřice – patří mezi nejmodernější pojiva, vhodné zejména pro vodou ředitelné nátěrové hmoty. Přípravují se esterifikací kyseliny akrylové a metakrylové. Akrylátové vodní

disperze se připravují emulzní polymerací. Velký význam mají estery kyseliny akrylové kvůli nižším teplotám T_m a T_g a jsou díky tomu schopny vytvářet filmy za normálních teplot (za předpokladu teploty okolí vyšší než T_g). Vhodné k použití na vytvrzování polyuretanových nátěrových hmot. [6] [9] [10]

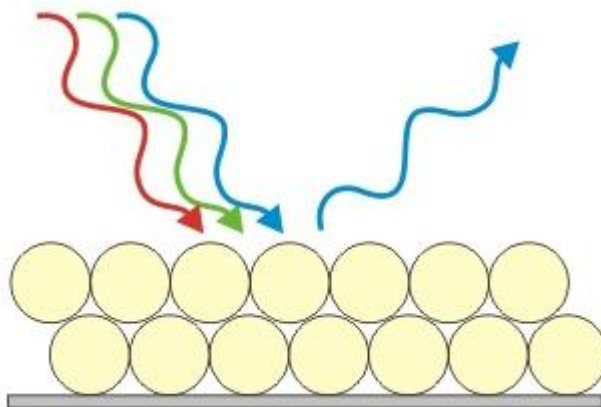
Alkydová pryskyřice – tyto pryskyřice se vyrábí polykondenzační reakcí alespoň trojfunkčního alkoholu (glycerol, pentaerythritol), společně s organickými alespoň dvojfunkčními karboxylovými kyselinami (anhydritem ftalové kyseliny). Pro nátěrové hmoty mají význam především alkydové pryskyřice modifikované rostlinnými oleji. Vzhledem k tomu, že nátěrových hmot se samotnou alkydovou pryskyřicí není mnoho, používají se kombinace s dalšími filmotvornými složkami a to hlavně kombinace s močovinoformaldehydovými nebo melaminformaldehydovými pryskyřicemi. [6] [11]

Silikonová pryskyřice – výroba těchto pryskyřic se provádí kondenzačními reakcemi silanolů a jejich kombinacemi je možno měnit vlastnosti konečné pryskyřice. Tyto pryskyřice jsou ideálními pojivy pro rozpouštědlové vysoce tepelně odolné nátěrové hmoty, k jejichž přednostem patří vysoká chemická odolnost, odolnost vůči kyselinám a vysoká tepelná odolnost. [6] [12]

Melaminformaldehydová a močovinoformaldehydová pryskyřice – vzniká polykondenzací melaminu s formaldehydem nebo se sloučeninou schopnou poskytovat methylenové můstky. Používá se především v kombinaci s jinými pojivy, hlavně s alkydovými pryskyřicemi. Zvyšuje u nátěrových filmů mechanické vlastnosti, lesk a chemickou odolnost. [6]

2.2.2 Pigmenty

Další složkou, kterou obsahuje většina nátěrových hmot jsou pigmenty. Pigmenty mohou být organické či anorganické a v obou skupinách jsou uměle vyráběné nebo přírodní. Jedná se o barevné prášky, které nejsou rozpustné v pojivech a rozpouštědlech, dodávající nátěrovým hmotám barevný odstín a jejich kryvost (schopnost nátěru zakrýt daný podklad). Barevný odstín získávají pigmenty svou schopností pohlcování případně odražením určitých vlnových délek dopadajícího světla.



Obrázek 1: Vznik barvy odražením specifických vlnových délek světla [4]

Krycí schopnost udává schopnost pigmentu zabránit průchodu světla prostředím, ve kterém je dispergován. Černé pigmenty dopadající světlo zcela pohlcují, bílé pigmenty světlo absorbují značně omezeně, z důvodů průhlednosti jejich částic. Kryvost bílého pigmentu je způsobena jednak difúzním rozptylem a dále vysokým indexem lomu. [6] [13]

K dalším požadavkům kladeným na pigmenty je např. světlostálost. Vlivem působení ultrafialové složky slunečního záření mohou pigmenty měnit svoji barevnou stálost. Může docházet k blednutí organických pigmentů, nebo naopak k tmavnutí anorganických pigmentů. Z těchto důvodů nejsou pigmenty s nižší světlostálostí vhodné na venkovní nátěrové hmoty. Toto souvisí i z hlediska odolnosti vůči povětrnostním vlivům. Pigment pro nátěrovou hmotu je nutné volit dle prostředí, ve kterém se bude nacházet, aby nedocházelo k případné degradaci nátěru např. UV zářením či působením chloridů. [6]

Pigmenty lze rozdělit do tří skupin, podle jejich funkce při ochraně povrchu proti korozi: [3]

- inhibiční pigmenty – zpomalující korozi (suřík, zinkový prach aj.)
- neutrální pigmenty – bez vlivu na průběh koroze (titanová běloba aj.)
- stimulující pigmenty – urychlující korozi (grafit, saze aj.)

Anorganické pigmenty bílé [6]

Titanová běloba (TiO_2 – oxid titaničitý)

Jedná se o nejbělejší pigment, který vyniká svojí kryvostí a vyjasňovací schopností. Jako pigment se uplatňuje ve dvou typech, anatasová a rutilová.

Zinková běloba (ZnO – oxid zinečnatý)

Tento pigment se používá pro svoje specifické vlastnosti. Zvyšuje tvrdost nátěrového filmu a jeho lesku.

Lipton

Jedná se o směsnou sůl sulfidu zinečnatého (ZnS) se síranem barnatým (BaSO₄). Používá se pro olejové tmely, pro venkovní nátěry není vhodný z důvodů malé odolnosti vůči UV záření.

Anorganické pigmenty pestré [6]*Chromanové pigmenty*

V minulosti významné, dnes z důvodů toxicity zakázané a nahrazované organickými pigmenty. Patřili sem chromanové žlutě, oranže, červeně a zeleně.

Železité pigmenty

Dnes používané jsou převážně synteticky vyrobené produkty ze solí železa, z přírodních pigmentů se dnes využívá pouze okr. Vynikají vysokou krycí schopností, barvivostí a odolností proti atmosférickým vlivům.

Jako další anorganické pigmenty můžeme jmenovat:

- grafit,
- saze,
- kovové bronzy,
- pigmenty ze slitiny mědi,
- železitá slída.

Antikorozi pigmenty [6]

Jedná se o inhibiční pigment zpomalující korozi. K tomuto účelu se využívaly zejména antikorozi pigmenty suřík, suboxid olova a zinková žluť. Problémová toxicita těchto prvků, resp. sloučenin olova a šestimocného chromu, vedla k omezení jejich výroby a hledání náhrady s eliminovanou toxicitou ale podobnými vlastnostmi. Největšího uplatnění dosáhly typy na bázi fosforečnanu zinečnatého, ovšem přes skutečnost, že jejich antikorozi vlastnosti nedosahují účinků pigmentů na bázi sloučenin olova nebo chromu.

Mezi tyto pigmenty patří:

- fosforečnan zinečnatý,
- kovový zinek (zinkový prach),
- jádrové pigmenty.

2.2.3 Plniva

Složky nátěrových hmot tvořící společně s pojivy kostru nátěrových filmů. Jsou to nerozpustné práškové přísady, dávající nátěrovým hmotám další funkční a technologické vlastnosti. Pevné částice plniva mají vliv na tloušťku povlaku, při pečlivé formulaci nátěrové hmoty mohou zlepšovat odolnost proti korozi, proti usazování a hoření. Mají podstatně nižší index lomu než pigmenty, a vzhledem k nízké ceně dochází k jejich hojnému využívání. [6]

Příklad plniv: [6] [8]

- Blanc fixe (síran barnatý),
- wollastonit (CaSiO_3),
- slída,
- kaolin,
- talek,
- těživec,
- písek a mramorová drť,
- mikronizovaný polypropylenový vosk aj.

2.2.4 Těkavé složky (rozpuštědla, ředidla)

Rozpuštědla jsou látky schopné rozpouštět oleje, tuky, vosky, přírodní a syntetické pryskyřice, čímž upravují viskozitu (tekutost či konzistenci) nátěrových hmot. Je kladen důraz na co nejmenší podíl rozpouštědel v nátěrové hmotě a omezení jeho působnosti na výrobu a na nanášení nátěrové hmoty.

Podle rozpouštěcí schopnosti jsou rozdělována:

Pravá rozpouštědla – jsou schopna dokonale rozpouštět pojiva v nátěrových hmotách.

Nepřavá rozpouštědla – zpravidla snižují především viskozitu nátěrových hmot. Kombinují se s pravými rozpouštědly pro schopnost rozpouštět pojiva.

Ředidla jsou většinou směsí pravých i nepravých rozpouštědel, používaných pro snížení viskozity nátěrové hmoty. To se provádí z důvodů umožnění aplikace nátěrů požadovaným způsobem. Nejčastěji se používají technické benziny, lakový benzin, aromatické uhlovodíky (toluen, xylen), alkoholy (etylalkohol, butylalkohol), glykolétery, estery aj. [6]

2.2.5 Ostatní přísady (aditiva)

Tyto přísady jsou potřebné z důvodů dnes vysokých požadavků na nátěrové hmoty. Jejich obsah se obvykle pohybuje do jednoho procenta. Aditiva příznivě ovlivňují hlavně zasychání, lepší dispergace pigmentů v barvě, zabraňují pění, zlepšují rozliv atd. [6]

2.2.6 Dělení nátěrů dle ČSN EN ISO 12944-5

Z předchozích odstavců je zřejmé, že způsobů jak členit nátěrové hmoty podle různých kritérií je mnoho. Norma ČSN EN ISO 12944-5² klasifikuje nátěrové hmoty následovně: „Z hlediska aplikace se nátěrové hmoty klasifikují jako rozpouštědlové, vodou ředitelné nebo bezrozpouštědlové. Dělí se především do dvou hlavních skupin podle způsobu zasychání a vytvrzování a dále do podskupin podle generického typu pojiva a mechanismu vytvrzování [15].“

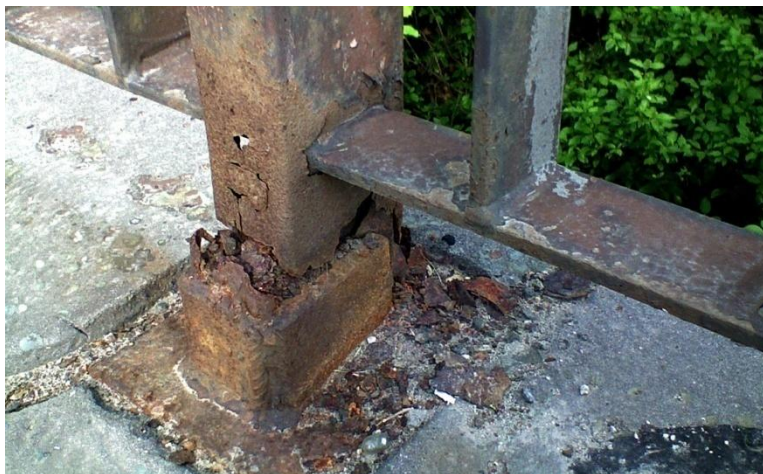
² ČSN EN ISO 12944-5:2007 Nátěrové hmoty – Protikorozní ochrana ocelových konstrukcí ochrannými nátěrovými systémy – Část 5: Ochranné nátěrové systémy

3 Koroze oceli

Při volbě vhodné povrchové úpravy oceli, představuje pojem koroze, korozní prostředí a korozní agresivita společně s materiálem chráněného předmětu, nejdůležitější kritéria pro parametry povlaku. Je proto vhodné, definovat základní názvosloví ve vztahu k navrhování povrchových úprav organickými povlaky.

3.1 Mechanismy koroze

Koroze kovů obecně představuje nežádoucí samovolné, postupné a nevratné degradační působení, vlivem fyzikálně – chemickým, chemickým popřípadě biologickým. Dochází k rozrušení kovu v důsledku jeho elektrochemické nebo chemické interakce s korozním prostředím. Samovolný průběh korozního procesu je způsoben snahou korozního systému (materiál x prostředí), dostat se do stavu termodynamické rovnováhy. U oceli může samovolně probíhat koroze pouze tehdy, je-li energie původních složek korozních systémů větší, než energie korozních produktů. Znehodnocení předmětu korozí se může projevovat změnou jak fyzikálních tak mechanických vlastností. Dochází k úbytku materiálu a tvorbě korozních produktů, změny soudržnosti materiálové struktury a změny vzhledových vlastností. Korozní napadení materiálu je určeno podle charakteru korozních dějů a reakčního prostředí na korozi elektrochemickou a chemickou. [5] [16]

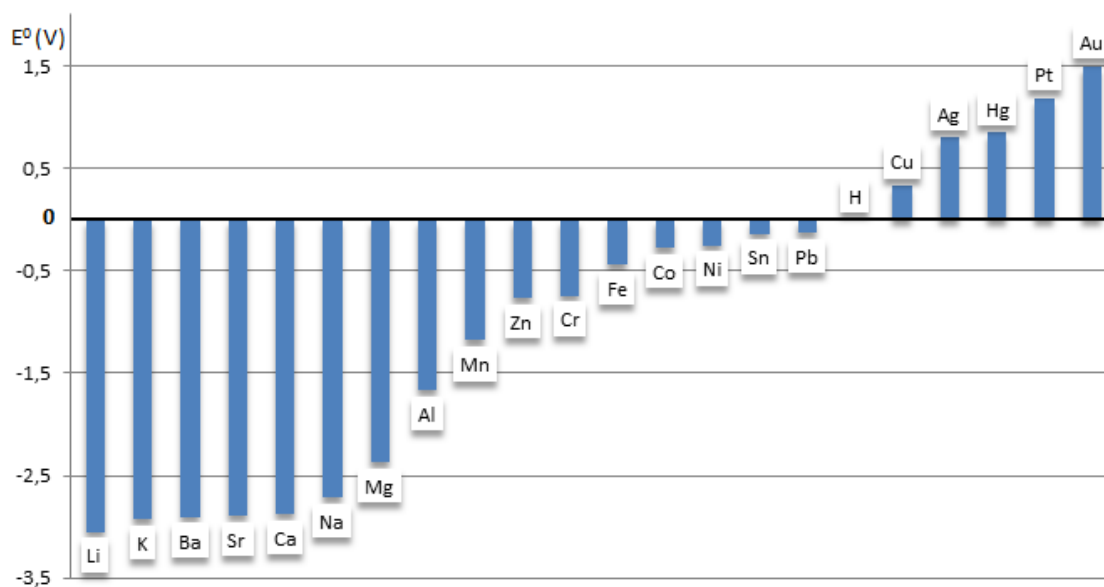


Obrázek 2: Napadení oceli elektrochemickou korozí [17]

U chemické koroze kovů probíhá reakce v elektricky nevodivém, plynném prostředí za zvýšených teplot. Korozní napadení způsobují plyny s oxidační nebo redukční povahou. V oxidačních plynech vznikají na povrchu materiálu charakteristické vrstvy korozních produktů. Tyto produkty vznikají vlivem styku plynu s kovem. Nejprve dochází k disociaci

plynu na ionty, které absorbují na povrchu kovu, a jejich následná chemická reakce s kovem vytvoří korozní produkty, pokrývající substrát. Redukční plyny většinou difundují do kovu, kde reagují s nekovovými složkami kovu.

Elektrochemická koroze na rozdíl od chemické probíhá za přítomnosti elektrolytu (vodivého prostředí). Mechanismus této koroze je umožněn existencí iontů, které vzniknou disociací korozního prostředí. Dochází k oxidačně – redukční reakci mezi anodou a katodou v elektrolytu. Vlastní koroze materiálu probíhá při anodické reakci vlivem oxidace kovu. Katodovou reakcí (redukční) jsou v roztoku redukovány elektrony. Kladně nabitě částice vstupují z anody do elektrolytu a z elektrolytu na katodu. Elektrony putují opačným směrem, tedy z katody přes elektrolyt na anodu. V tomto případě je anoda záporným (rozpouští se) a katoda kladným pólem. Aby docházelo v tomto prostředí k rozpouštění kovu anody, musí mít nižší elektrodový potenciál. Elektrodový potenciál charakterizuje elektrochemickou ušlechtilost kovu, tedy jejich schopnost přecházet do oxidovaného stavu a uvolňovat elektrony. Kovy lze seřadit podle jejich elektrodového potenciálu do elektrochemické řady napětí (viz Obrázek 3), označované též Baketovova řada kovů. V této řadě je nulou považován potenciál vodíkové elektrody. [5] [16]



Obrázek 3: Elektrodové potenciály vybraných kovů [18]

3.1.1 Typy korozního napadení materiálu

Korozní napadení působící na materiál závisí na korozním prostředí, ve kterém se vyskytuje. Na materiál může působit mechanismus jedné, případně obou typů koroze uvedených v předchozím odstavci. I zde platí, že korozní napadení materiálu lze třídit podle více

hledisek. K významným patří třídění podle typu napadení, tedy z hlediska makroskopického, dále podle charakteru korozního děje, korozního prostředí, rozsahu poškození a další. Nejčastěji se lze setkat s dělením korozního napadení na korozi rovnoměrnou a nerovnoměrnou. [19]

Rovnoměrná koroze

Charakteristická rovnoměrnými úbytky materiálu na celé ploše vystavené koroznímu napadení. Na některých místech může být koroze intenzivnější, ovšem z celkového pohledu se příliš neliší od průměru. Tento typ koroze je nejpříznivější, jelikož je poměrně snadné experimentálně stanovit rychlost úbytku materiálu a navrhnout zařízení s ohledem na tuto skutečnost.

Nerovnoměrná koroze

Tato koroze se vyskytuje na určitých místech povrchu materiálu, nebo uvnitř materiálu. Může to být způsobeno rozdílným složením materiálu, případně působením a složením korozní atmosféry, která působí nerovnoměrně (např. vlivem konstrukce) na exponovaný materiál. [5]

Následné dělení nerovnoměrné koroze lze najít například v publikaci *Druhy koroze kovů* [19], kde autor doporučuje dělení na osm druhů: koroze působením galvanických makročlánků, koroze štěrbinová, bodová, mezikrystalová, selektivní a koroze erozivní, dále pak praskání vyvolané prostředím a poškození vodíkem.

Důlková a bodová koroze

Vyskytuje se zejména u pasivovaných povrchů, v důsledku poškození pasivní vrstvy nebo ochranného povlaku. Na tomto místě vznikne aktivní korozní bod, ze kterého napadá koroze materiál do značné hloubky. Bodová koroze na rozdíl od důlkové má hloubku důlku větší než jeho průměr.

Mezikrystalová koroze

Mezikrystalová koroze je charakteristická rozdílnou rychlostí koroze mezi hranicemi zrn a korozí vlastního zrna. Rychlost koroze po hranicích zrn je větší. Řadí se k velmi nebezpečným korozím, jelikož je obtížná její vizuální detekce.

Selektivní koroze

Vyskytuje se u slitin se dvěma a více fázovými rozhraními, kde jedná fáze je vlivem působení prostředí předčasně napadena.

Podpovrchové napadení

Charakteristické vznikem prostorných korozních dutin umístěných pod povrchem materiálu. Tyto dutiny mohou zasahovat i na povrch materiálu, kde ovšem působí jako malé poškození. Často jsou omezeny jen pod povrch materiálu, kde tvoří značná podpovrchová pásma. [5] [19]

3.1.2 Korozní prostředí

V předchozí kapitole 3.1.1 byla uvedena základní korozní napadení, která jsou ovšem závislá na určité povaze korozního prostředí. S přihlédnutím ke specifikaci nátěrových hmot, které budou zkoumány z hlediska korozních vlastností v praktické části této diplomové práce, je vhodné zde popsat běžná korozní prostředí, kterým mohou být kovové materiály a jejich povlaky vystaveny. Mezi tyto korozní prostředí patří například atmosférická koroze, koroze v půdě, ve vodě, aj.

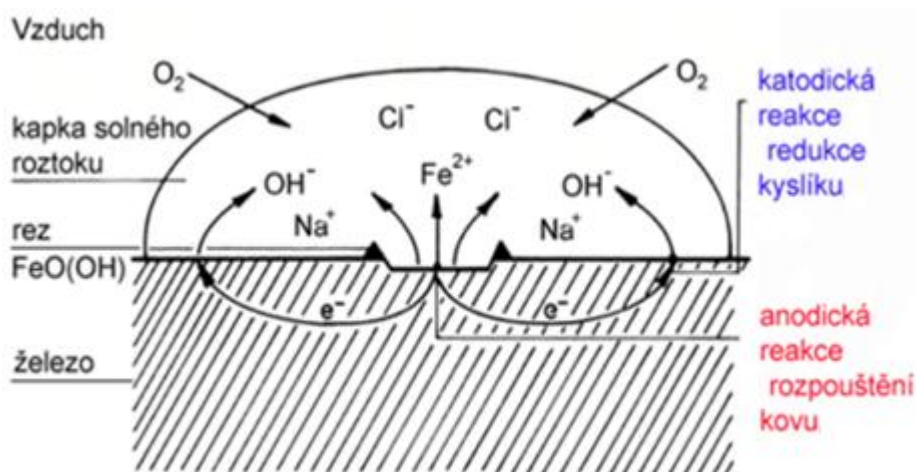
Atmosférická koroze

Atmosférická koroze je definována normou ČSN EN ISO 12944-2³ jako „*Koroze v prostředí zemské atmosféry při okolní teplotě* [20].“ Až 80 % ztrát způsobených korozi je připisováno právě atmosférické korozi. Je to způsobeno hlavně tím, že tomuto typu koroze je vystaven celkově největší podíl kovových materiálů. Atmosférická koroze je způsobena elektrochemickým mechanismem, tedy elektrolytu (vlhkosti) na povrchu materiálu. Rychlost korozních procesů je závislá především na vlhkosti atmosféry a jejích nečistot. Korozní reakce vznikají při vytvoření dostatečně tlustého filmu elektrolytu na povrchu, při tzv. nadkritické vlhkosti. Literatura [21] uvádí, že tato podmínka je splněna, pokud relativní vlhkost vzduchu překročí hodnotu 60 až 80 % a teploty nad 0 °C. Korozní působení atmosféry je dáno tzv. dobou ovlhčení. Doba ovlhčení představuje časový úsek, po který je vlhkost vzduchu nadkritická za teplot, při kterých dochází ke vzniku elektrolytu. Po vyschnutí elektrolytu se korozní procesy zastaví, nebo minimálně zpomalí. Tento stav nastává, i pokud teplota poklesne pod 0 °C. V tuzemsku je doba ovlhčení 3200 – 4000 hodin za rok. Mezi

³ ČSN EN ISO 12944-2:1998 Nátěrové hmoty – Protikorozní ochrana ocelových konstrukcí ochrannými nátěrovými systémy – Část 2: Klasifikace vnějšího prostředí

základní katodickou reakci při atmosférické korozi kovů patří redukce kyslíku. Další vazba, která se může podílet na katodické reakci v případě železa je redukce rzi (FeOOH) na magnetit, který je poté zpětně oxidován vzdušným kyslíkem na rez. Rez se vyskytuje na povrchu běžných železných materiálů, jedná se o precipitát hydratovaných oxidů železa.

Mezi prvky které nepříznivě ovlivňují korozi, patří i nečistoty obsažené v atmosféře. Prvky zvyšující korozní agresivitu jsou specifické pro různé zeměpisné polohy, a patří sem zejména SO_2 , NaCl , CO_2 , O_3 , NO_2 , NH_3 a další. Při volbě nátěrového systému a antikorozi úpravy je nutné vzít v úvahu lokalitu, ve které bude materiál exponován. Například v přímořských oblastech mají největší podíl na agresivitu atmosféry chloridy, v Evropské unii převažují oxidy dusíku. [3] [21]



Obrázek 4: Schematické znázornění dějů probíhajících pod kapkou vody obsahující stopy soli na povrchu železa [27]

Pokud se zaměříme na expozici ve vnitřních prostorech, můžeme říci, že jsou z hlediska agresivity atmosféry působící na kovové materiály příznivější. Převládá zde stabilní teplota a vlhkost, které lze snadněji regulovat než na venkovní expozici. Z látek které působí ve vnitřní expozici lze jmenovat kyselinu mravenčí, sirovodík, kyselinu octovou a další. [21]

Koroze v půdách

Půdu lze podle fázového složení rozlišit na kapalnou, plynnou a tuhou fázi. Největší význam má z korozního hlediska fáze kapalná. Ta je složena půdním roztokem elektrolytů s řadou rozpuštěných minerálních a organických látek. Vlivem nižší propustnosti půdy, má atmosféra půdy zpravidla vyšší obsah dusíku a oxidu uhličitého. Největší vliv na průběh koroze má kyslík obsažený v plynech půdní atmosféry. V důsledku různé koncentrace kyslíku v půdě vznikají korozní články. Půdní koroze je významná například u kabelů a potrubí položených

v zemi. K eliminaci půdní koroze je vhodné tyto zařízení ukládat do pískového lože, které zabezpečí rovnoměrné provzdušnění. [3]

Koroze ve vodách

V tomto smyslu voda představuje korozní prostředí, které zahrnuje nejen čistou vodu, ale především koncentrované vodné roztoky. Koroze kovů ve vodách je charakterizována elektrochemickým dějem. Přírodní vody můžeme rozdělit na sladké, mořské, minerální a brakické (sladké vody znečištěné mořskou vodou). Demineralizovaná voda bez kyslíku způsobuje korozi jen minimálně, korozní reakce způsobují hlavně příměsi, které obsahuje přírodní voda. Největší vliv na korozní reakce má kyslík rozpuštěný ve vodě. Agresivita vody je také ovlivněna množstvím a typem rozpuštěných solí, mikroorganismů, hodnotou pH, teplotou a dalšími faktory. [3] [21]

3.1.3 Klasifikace korozní agresivity

Korozní agresivita prostředí je jedním ze základních údajů pro volbu konstrukčních materiálů nebo jejich povrchových úprav. Ve stádiu návrhu povrchové úpravy a případně nátěrového systému je nutné brát zřetel na činitele, které budou na daný povrch působit. Po určení korozního prostředí je dále vhodné přiřadit i další faktorů specifických pro dané působiště jako například:

- ovlhčení a teplota (teplotní gradienty atd.),
- UV záření,
- působení chemických látek,
- mechanické opotřebení.

Z hlediska formálního je korozní agresivita definována normou ČSN EN ISO 8044⁴ jako „Schopnost prostředí vyvolávat korozi v daném korozním systému [22].“

Korozní agresivita atmosféry

Stupně korozní agresivity atmosféry jsou uvedeny v normě ČSN EN ISO 9223⁵. Norma uvádí celkem šest stupňů korozní agresivity a dále uvádí informativní příklady představitelů těchto prostředí. V následující tabulce 2 jsou uvedeny stupně agresivity tak, jak je udává příslušná norma.

⁴ ČSN EN ISO 8044:2015 Koroze kovů a slitin – Základní termíny a definice

⁵ ČSN EN ISO 9223:2012 Koroze kovů a slitin – Korozní agresivita atmosfér – Klasifikace, stanovení a odhad

Tabulka 1: Stupně korozní agresivity atmosféry [20]

Stupně korozní agresivity	Úbytky hmotnosti na jednotku plochy / úbytky tloušťky (pro první rok expozice)			
	Uhlíková ocel		Zinek	
	Úbytek hmotnosti g/m ²	Úbytek tloušťky μm	Úbytek hmotnosti g/m ²	Úbytek tloušťky μm
C1 velmi nízká	≤ 10	≤ 1,3	≤ 0,7	≤ 0,1
C2 nízká	> 10 až 200	> 1,3 až 25	> 0,7 až 5	> 0,1 až 0,7
C3 střední	> 200 až 400	> 25 až 50	> 5 až 15	> 0,7 až 2,1
C4 vysoká	> 400 až 650	> 50 až 80	> 15 až 30	> 2,1 až 4,2
C5-I velmi vysoká (průmyslová)	> 650 až 1500	> 80 až 200	> 30 až 80	> 4,2 až 8,4
C5-M velmi vysoká (přímořská)	> 650 až 1500	> 80 až 200	> 30 až 80	> 4,2 až 8,4

Poznámky:
1. Hodnoty úbytků pro stupně korozní agresivity jsou identické s údaji ISO 9223.
2. V teplých přímořských prostředích a vlhkých zónách mohou úbytky hmotnosti nebo tloušťky překročit limity stupně C5-M; při volbě ochranných nátěrových systémů ocelových konstrukcí tedy musí být vzaty v úvahu speciální požadavky.

Stupně korozní agresivity	Příklady typických prostředí	
	Venkovní	Vnitřní
C1 velmi nízká		Vytápěné budovy s čistou atmosférou, např. kanceláře, obchody, školy, hotely
C2 nízká	Atmosféry s nízkou úrovní znečištění, převážně venkovské prostředí	Nevytápěné budovy, kde může docházet ke kondenzaci, např. sklady, sportovní haly
C3 střední	Průmyslové a městské atmosféry s mírným znečištěním oxidem siřičitým ; přímořské prostředí s nízkou salinitou	Výrobní prostory s vysokou vlhkostí a malým znečištěním ovzduší, např. výrobní potravin, prádelny, pivovary, mlékárny
C4 vysoká	Průmyslové prostředí a přímořské prostředí s mírnou salinitou	Chemické závody, plavecké bazény, loděnice a doky na mořském pobřeží
C5-I velmi vysoká (průmyslová)	Průmyslové prostředí s vysokou vlhkostí a agresivní atmosférou	Budovy nebo prostředí s převážně trvalou kondenzací a s vysokým znečištěním ovzduší
C5-M velmi vysoká (přímořská)	Přímořské prostředí s vysokou salinitou	Budovy nebo prostředí s převážně trvalou kondenzací a vysokým znečištěním ovzduší

Korozní agresivita vody a půdy

Určit přesně a paušálně korozní agresivitu toho prostředí je velice obtížné, jelikož koroze v tomto prostředí je obvykle místní a nezasahuje celou konstrukci rovnoměrně. Byla stanovena tři prostředí působnosti korozní agresivity ve vodě a v půdě.

Tabulka 2: Kategorie korozních prostředí vody a půdy [20]

Stupeň	Prostředí	Příklady prostředí a konstrukcí
Im1	Sladká voda	Vodní stavby, vodní elektrárny
Im2	Mořská nebo poloslaná voda	Ocelové stavby v přístavech jako stavidla, výpusti, plavební komory, plovoucí plošiny
Im3	Půda	V zemi uložené nádrže, ocelové potrubí, ocelové piloty

3.1.4 Namáhání vlivem prostředí

Ve většině případů se v praxi setkáváme s kombinací několika druhů namáhání, mezi které patří i namáhání vlivem prostředí. Jedná se především o působení: [20]

- **UV zářením,**
- **chemikálií,**
- **mechanického namáhání,**

Mezi které patří erozivní namáhání pevnými částicemi unášených větrem. Tyto pevné částice mohou být obsaženy i ve vodě (kameny, naplaveniny, písek apod.), nebo namáhání působením vln.

- **namáhání vlivem zvýšené a vysoké teploty,**

Tyto teploty jsou definovány v normě ČSN EN ISO 12944-2⁶. Jako zvýšené jsou prezentovány teploty + 60 °C až + 150 °C. A vysoké se pohybují mezi + 150 °C až + 400 °C.

- **bakterií, plísní, porosty rostlin.**

⁶ ČSN EN ISO 12944-2:1998 Nátěrové hmoty – Protikorozní ochrana ocelových konstrukcí ochrannými nátěrovými systémy – Část 2: Klasifikace vnějšího prostředí

4 Korozní zkoušky v umělých atmosférách

Tato práce se zabývá korozním chováním nátěrových systému s Mg částicemi na ocelových podkladech. Jedním z hlavních testovaných parametrů budou i korozní vlastnosti provedeného povlaku. Tyto korozní vlastnosti a jejich výsledky budou vycházet z testů, provedených převážně v urychlených korozních a povětrnostních zkouškách, přednesených v praktické části této práce. V této kapitole bude přiblížena problematika korozních a povětrnostních zkoušek v umělých atmosférách, která poskytne informace o jejich principech a přesnosti dosahovaných výsledků.

Dlouhodobé korozní zkoušky v atmosférických stanicích poskytují poměrně přesné výsledky vlivu působení korozní agresivity na exponované vzorky. Tyto výsledky jsou ovšem dosaženy po dlouhé době expozice (v řádu let). Tato časová náročnost expozice vedla k vytvoření urychlených korozních testů, vedoucí k získání rychlých výsledků na úkor přesnosti a shodě s chováním nátěrů exponovaných reálným podmínkám. Přes snahu nebyly nalezeny převodní koeficienty mezi výsledky odolnosti nátěrových filmů z dlouhodobých povětrnostních zkoušek a výsledky urychlených laboratorních zkoušek.

Pokud se zaměříme na srovnání výsledků laboratorních korozních zkoušek a atmosférických zkoušek v reálných podmínkách, můžeme konstatovat, že je zde jen malá korelace. Hlavní důvod je velká variabilita atmosférických podmínek závisící na klimatické oblasti, ročním období aj. Intenzivně nad touto problematikou pracují vedoucí světové koncerny automobilového a leteckého průmyslu. Co se týká oblasti hodnocení různých vlastností nátěrů po vystavení urychlených laboratorních zkoušek a atmosféry, je k dispozici soubor mezinárodních a národních norem, které dostatečně tuto oblast pokrývají. [49]

Zrychlené laboratorní zkoušky urychlují korozní procesy působící na exponované vzorky, vedoucí k rychlému vzniku korozních změn jak na kovovém podkladu, tak na samotném organickém povlaku. Testované vzorky jsou vystaveny konstantním korozní a povětrnostním podmínkám. Konstantní proces je možno částečně nahradit cyklickými korozními a povětrnostními testy, které mají přesnější vypovídající hodnotu vzhledem k venkovní expozici. Hlavním rysem těchto zkoušek je fakt, že k urychlení dějů působících na testovaný vzorek dochází v počátečním stadiu korozních reakcí. Po následném vytvoření korozních zplodin již k dalšímu urychlení korozních dějů zpravidla nedochází nebo je minimální. Korozní děje probíhající při provádění zkoušky by měly probíhat při nezměněném mechanismu elektrochemické koroze. [24]

K simulaci venkovních povětrnostních a korozních podmínek byly stanoveny faktory, které ovlivňují působení těchto podmínek na exponovaný vzorek. Mezi tyto faktory patří: [24]

- UV záření,
- teplota,
- voda a vlhkost,
- kyslík a korozně působící plyny,
- chemické látky.

4.1 Zásady a principy využívané při zrychlených korozních zkouškách

Hlavním předpokladem urychlených korozních zkoušek je zesílení působení faktorů, které byly uvedeny v předchozí kapitole. Pokud se zaměříme na teplotu, která nám urychluje chemické reakce, tedy i korozi. S klesající teplotou klesá rozpustnost plynů, kdežto s rostoucí teplotou roste pohyblivost iontů. Je-li použité korozní médium voda, lze korozní děj urychlit zvýšením teploty na 36 – 40 °C. Pod touto teplotou by měla být stále zabezpečena stálost korozních zplodin. Při použití vyšších teplot hrozí degradace pojiv organického povlaku.

Další možností jak zrychlit korozní působení faktorů je zvýšení oxidační schopnosti roztoku. Toho docílíme přidáním malého množství oxidačního činidla. Je nutno přidat takové množství, které nám neovlivní chemickou pasivaci kovu či degradaci pojiva. Jako oxidační činidlo lze použít oxid siřičitý SO₂, který působí ve formě molekul a snadno difunduje do nátěrového filmu. Jeho podíl se v průmyslových oblastech vyskytuje v množství do 10⁻³ %. Další korozní složkou vyskytující se převážně v přímořských oblastech je NaCl. Na základě obsahu soli v mořských vodách (0,5 % až 3,9 % hm), byl experimentálně stanoven podíl korozní složky NaCl pro korozní zkoušky na hodnotu 3-5 % hm. Obsah NaCl do 6 % hmotnostních zrychluje korozi oceli, běžně se však pro korozní zkoušky používá 5 ± 0,5 hm.%. [24]

Již od počáteční myšlenky urychlování korozních a povětrnostních zkoušek, se tato problematika dělila na oblast korozních zkoušek a zkoušek povětrnostních. Korozní zkoušky se zaměřily na oblast korozní odolnosti nátěrů. Povětrnostní zkoušky se zaměřily na vývoj zařízení pro urychlenou povětrnost, čili pro odolnost proti UV záření a pro zkoušky dekorativního charakteru. Z klasického hlediska povětrnostních zkoušek, nedochází u těchto zkoušek k použití látek iontové povahy. Uplatňuje se zde UV záření, případně postřik vodou

jako degradační proces. V současné době již toto dělení není aktuální. Jak v literatuře, tak v aktuální tržní nabídce jsou již zařízení kombinující korozní komory s přístroji s UV zářiči. [24]

4.1.1 Zkouška v solné mlze

Zkouška kondenzací vlhkosti v solné mlze byla standardizována již v roce 1939 v USA a dnes reprezentuje určitý standard v oblasti korozních zkoušek. Testy v solné komoře jsou prováděny ve dvou základních modifikacích. První z nich jsou testy v neutrálním prostředí (NSS – *neutral salt spray*), které jsou používány pro magnetické kovové materiály. Nejstarší normou pro zkoušku v neutrálním prostředí je Americká norma ASTM B117. Druhou modifikací jsou testy s kyselým testovacím prostředím (AASS – *acetic acid salt spray*, CASS – *copper accelerated salt spray test*). U metody AASS byla do neutrálního roztoku NaCl přidána kyselina octová. CASS přidává do již okyselené NaCl chlorid měďnatý z předpokladu, že měďnaté ionty urychlují korozní děje. Mezi nejobvyklejší normy definující zkoušky solnou mlhou patří ASTM G 85, BS 5466 Pt 1-3, ČSN EN ISO 9227 aj. [24] [26]

Jedná se o laboratorní zkoušky prováděné ve vzdušném prostředí. Kovové materiály nebo slitiny opatřené protikorozní ochranou nebo bez ochrany, jsou vystaveny činitelům zesilující korozi. Testované vzorky jsou vystaveny neustálé solné mlhovině za současně zvýšené teploty, čímž se vytváří zesílené korozní účinky. Tento typ zkoušek je vhodný pro ověření funkčnosti protikorozní ochrany – rychlé zjištění defektů povlaku (póry, nespojitost aj.) a také pro kontrolu kvality mezi porovnávanými vzorky se stejným povlakem.

Norma ČSN EN ISO 9227⁷ udává postup testů jak pro neutrální, tak pro kyselé prostředí. Norma uvádí parametry pro provedení zkoušky v solné mlze. Norma požaduje minimální objem komory 400 litrů. Pro zkoušku NSS je pH solného roztoku definováno mezi 6,5 až 7,2. Pro zkoušku AASS a CASS je pH požadováno 3,1 a 3,3. Teplota v korozní komoře je pro NSS a AASS definována na 35 ± 2 °C a pro CASS 50 ± 2 °C. Průměrná rychlost hromadění rozprašované mlhy z vodorovné sběrné plochy 80 cm^2 je $1,5 \pm 0,5 \text{ ml.hod}^{-1}$. Doba trvání zkoušky je stanovena na 2, 6, 24, 48, 96, 168, 240, 480, 720 nebo 1000 hod. Tyto parametry budou klíčové pro výchozí stav nastavení při testování vzorků v praktické části práce. [25]

⁷ ČSN EN ISO 9227:2012 Korozní zkoušky v umělých atmosférách – Zkoušky solnou mlhou



Obrázek 5: Truhlová komora SKB400ATR [28]

4.1.2 Cyklické korozní zkoušky

V průběhu času a především s vývojem nových pojivových systémů se ukázalo, že výsledky získané zkouškami v solné mlze se často odlišují od výsledků získaných na atmosférických stanicích. To dalo podnět k hledání přesnějších a komplexnějších korozních zkoušek. Především výrobci automobilů v 80. letech uvedly zkoušky s označením VDA 621-415, VW P-1210, Nissan 1,2 apod. Tyto a další zkoušky poté získaly označení CCT (*Cyclic Corrosion Tests*). Pro stanovení těchto korozních zkoušek se vycházelo ze dvou poznatků. První vycházel z nekonstantního průběhu povětrnostních podmínek během dne. Druhý poznatek uváděl, že korozní děje probíhají nejrychleji na povrchu relativně suchém díky vysoké koncentraci iontů. Neguje tedy nutnost stálého a konstantního smočení povrchu nátěru. Tyto poznatky byly zpracovány do CCT testů. Při zkouškách nejprve dojde k vytvoření solné mlhy po definovanou dobu, v níž je zajištěna migrace iontů k substrátu. Po deaktivaci mlhy se komora stává pouze korozní vlhkostní komora. Ionty v tomto prostředí mohou zpětně migrovat od povrchu kovu do komory. Podstatné je přidání suché periody do testů, které zvýší kolísání iontů (solí) na povrchu substrátu.

CCT-1 patří mezi urychlené korozní zkoušky pro určování korozní odolnosti automobilových karoserií a součástí. Provádějí se tři následující cykly. V první fázi jsou vzorky vystaveny nepřímé neutrální solné mlze pH 6,5 – 7,2 po dobu 4 hodin se spadovou rychlostí 1,0 až 2,0 ml.hod⁻¹ na plochu 80 cm² při teplotě 35 °C. Následně sušeny 2 hodiny vzduchem při relativní

vlhkosti 20 – 30 % a teplotě 60 °C. A v poslední fázi následují 2 hodiny vlhčení při 50 °C, při relativní vlhkosti v komoře 90 – 100 %. Celkový počet těchto cyklů není přesně definován, délka testu je proto individuální. Norma definuje maximální přechodovou dobu mezi cykly. Přechod ze solné mlhy na sušení vzduchem musí proběhnout do 30 minut, ze sušení na vlhčení do 15 minut a z vlhčení na solnou mlhu opět během 30 minut.

U cyklických korozních zkoušek se nedoporučuje provádět různé zkoušky v jedné komoře. Spolehlivé provádění zkoušek vyžaduje pro odlišné zkoušky používat jiné komory, to ovšem zvyšuje finanční náklady a prostorové požadavky na zkoušení. [26] [24]

Pro cyklické korozní zkoušky bylo stanoveno mnoho norem, často vytvořených a uzpůsobených pro určité společnosti. Běžně se vyskytují např. automobilky, které mají vlastní vnitropodnikové normy na testování korozních zkoušek. Jako příklad lze uvést vnitropodnikovou normu VW PV 1210 (Volkswagen) popisující zkoušku pro kompletní lakované karoserie, části karoserií a díly s různými ochrannými povlaky používané pro konstrukci automobilů. Slouží ke sledování a hodnocení korozních vlastností a protikorozních opatření při expozici při statickém zatížení. Podmínky zkoušky jsou pětidenní cyklus zahrnující NSS zkoušku při teplotě 35 °C a koncentraci roztoku NaCl 5 %. Fáze sušení a fáze ovlhčení při 40 °C a 100 % relativní vlhkosti a následně expozicí při nízké vlhkosti a laboratorní teplotě. Nejběžnější doba trvání zkoušky je 3 až 18 týdnů. [29]

4.1.3 Urychlené povětrnostní testy

U prvních zařízení byly zkoušky prováděny v suchém boxu se zdrojem UV záření v podobě rtuťové výbojky. Tato výbojka je zdrojem především krátkovlnného záření, degradaci pojiva způsobuje primárně záření o vlnové délce 285 – 400 nm a proto se hledala vhodná náhrada. Během let 1960 – 1990 dosáhly velkého rozšíření UV zářiče s xenonovou lampou. Zářiče jsou však velmi náročné na elektrický příkon a chlazení.

QUV

Potřeba provádět méně nákladné zkoušky urychlila vývoj přístrojů, které namísto xenonové lampy používají fluorescenční trubici. Přístroj vyniká hlavně nízkým příkonem, není třeba chladit zdroj, nízké provozní náklady, možno volit různé zdroje UV záření. Další značná výhoda nad přístrojem s xenonovou lampou je střídání sušší teplé periody za osvitu vzorků s fází s kondenzací vody na vzorcích. Po ukončení zkoušky jsou vzorky nejen vizuálnímu

hodnocení ale i měření lesku nátěru, barevné souřadnice vzorků a indexy bělosti u bílých kryvých nátěrů. [24]

4.1.4 Zkouška podkorodování dle Machu a Schiffmana

Mezi další používané laboratorní zkoušky patří zrychlená ponorová zkouška odolnosti povlaků proti podkorodování. Zkouška byla uvedena v normě ČSN 67 3089⁸, která již ovšem pozbyla platnosti a byla nahrazeno normou ČSN EN ISO 4628-1⁹. Roztok používaný pro organické povlaky na zinku je neutrální roztok NaCl s přídavkem peroxidu vodíku. Roztok používaný pro nátěry na oceli a hliníku je chlorid sodný obohacený peroxidem vodíku a dále okyselený kyselinou octovou. Jedná se o velice rychlou zkoušku v řádech hodin, ovšem již méně využívanou. [24]

Přesto se na trhu i v literatuře [30] uvádějí nové modely pro provedení zkoušky dle Machu a Schiffmana. Zkušební lázeň Machu-Test model 530 byla vyvinuta pro krátkodobé ponorné zkoušky. V tomto zařízení probíhá zkouška po dobu 48 hodin v kyselém zkušebním roztoku, ohřátém na 37 °C. Roztok se skládá z látek uvedených v předchozím odstavci, tedy z chloridu sodného, kyseliny octové a peroxidu vodíku. Lázeň splňuje požadavky norem QIB (*Quality Community for Industrial Coating*) umožňující získání známky QUALICOAT (certifikační organizace vyjadřující značku kvality). [30]

4.1.5 Stanovení odolnosti vlhkosti (kontinuální kondenzace)

Touto zkouškou se zabývá mezinárodní norma ČSN EN ISO 6270^{10,11} určující odolnost nátěrů, nátěrových systémů a podobných produktů za podmínek působení vlhkosti. Metodou lze testovat jak porézní materiály (dřevo, sádkokartónové desky), tak neporézní materiály například kovy. Vlivem kontinuální kondenzace může zkouška vyvolat poškození nátěrů na povrchu včetně puchýřkování, odbarvení, vrásnění a v neposlední řadě poškození samotného podkladu.

Níže budou uvedeny parametry zkoušky ČSN EN ISO 6270-2 [54], která je použita v praktické části práce. Zařízení pro tuto zkoušku se v podstatě skládá z elektricky vyhřívané

⁸ ČSN 67 3089 – Laboratorní zkoušky ochranné účinnosti nátěrů na kovech. Zrychlená ponorová zkouška odolnosti nátěrů proti podkorodování (postup podle Machu a Schiffmana)

⁹ ČSN EN ISO 4628-1:2003 Nátěrové hmoty – Hodnocení degradace nátěrů – Klasifikace množství a velikosti defektů a intenzity jednotlivých změn vzhledu – Část 1: Obecný úvod a systém klasifikace

¹⁰ ČSN EN ISO 6270-1:2001 Nátěrové hmoty – Stanovení odolnosti proti vlhkosti – Část 1: Kontinuální kondenzace

¹¹ ČSN EN ISO 6270-2:2005 Nátěrové hmoty – Stanovení odolnosti proti vlhkosti – Část 2: Postup pro expozici zkušebních vzorků v prostředí kondenzace vody

vodní lázně. Teplota vody lázně musí být udržována na 40 ± 3 °C. Pracovní teplota v laboratoři, ve které zkouška probíhá, 23 ± 5 °C při relativní vlhkosti maximálně 75 %. Teplota prostoru, ve kterém jsou vzorky umístěny, by neměla klesnout pod 35 °C. Zkušební vzorky musí být uspořádány pod úhlem větším nebo rovným 60° k horizontále a umožnit stékání vody po vzorcích, současně voda stékající z jednoho nátěru nesmí dopadat na nátěr jiný.

5 Nátěrové hmoty s kovovými pigmenty

Používání povrchových úprav s kovovými pigmenty je poměrně častou aplikací pro různorodé předměty. Je to nejen z důvodů dekorativních vlastností ale i zajištění ochrany proti korozi pro dlouhodobé používání daného předmětu. Co jsou to pigmenty, bylo přibliženo v kapitole 3.2.2, tato kapitola bude zaměřena na problematiku použití kovových pigmentů v nátěrových hmotách zejména pro účely zlepšení korozních vlastností povlaku. Pro tyto účely bude uvedena základní terminologie spojená s touto problematikou.

5.1.1 OKP – objemová koncentrace pigmentu

Tento poměr koncentrace pigmentu v pojivu je definován v normě ČSN EN ISO 4618¹² následovně: „*Poměr celkového objemu pigmentů a/nebo plniv a/nebo dalších nefiltrovaných pevných částic v daném produktu k celkovému objemu netěkavých látek, vyjádřených v procentech* [14].“ Tento poměr lze zapsat následovně: [13]

$$OKP = \frac{V_{pig}}{V_{pig} + V_{poj}} \cdot 100 [\%] \quad (1)$$

kde V_{pig} je objem pigmentu a plniva a V_{poj} je objem pojiva.

Významnou a limitní hodnotou pro OKP je tzv. kritická objemová koncentrace pigmentu (KOKP).

5.1.2 KOKP – kritická objemová koncentrace pigmentu

Kritická objemová koncentrace pigmentu je jako předchozí koncentrace vyjádřena v normě ČSN EN ISO 4618: „*Hodnota objemové koncentrace pigmentu, při které je prostor mezi dotýkajícími se pevnými částicemi pigmentu právě zaplněn pojivem a nad kterou se stanovené vlastnosti nátěrové hmoty výrazně mění* [14].“ Při překročení této koncentrace, již není zajištěno dostatečné pokrytí částic pojivem a může docházet k vytvoření vzduchových mezer. Tato koncentrace nabývá různých hodnot podle typu a tvaru pigmentu. Je-li koncentrace pigmentu nižší než KOKP, jsou v nátěru dominantní pojiva, která poskytují své významné vlastnosti jako například u epoxidových nátěrů vysokou pevnost, tvrdost, kompaktnost atd. Naopak pokud je koncentrace pigmentu nad úroveň KOKP, pojivo není schopno zaplnit volný prostor mezi pigmentem a nátěr se stává porézní. [31]

¹² ČSN EN ISO 4618:2015 Nátěrové hmoty – Termíny a definice

Výpočet KOKP lze provést například ze znalosti spotřeby oleje: [13]

$$KOKP = \frac{\frac{10000}{\rho}}{\left(\frac{100}{\rho_p} + \frac{a}{0,93}\right)} \quad (2)$$

kde ρ_p je hustota pigmentu či plniva ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) a a je spotřeba oleje ($\text{g}\cdot 100 \text{ g}^{-1}$ pigmentu).

5.2 Antikorozní pigmenty

Nejrozšířenější povrchovou úpravou pro ochranu proti korozi jsou organické povlaky v kombinaci s vhodným pigmentem. Je to především díky vysokému ochrannému účinku, s poměrně jednoduchou aplikací a i cenovou dostupností těchto nátěrů. Před samotným rozbořením antikorozních pigmentů, je nutné zmínit, jakými principy působí tyto nátěrové systémy proti korozi. Studie antikorozních pigmentů je značně rozsáhlá a není v možnostech práce rozebrat veškerou s ní spojenou problematiku, uvedeny budou jen fakta mající spojitost s výzkumem provedeným v této práci. Dále budou primárně rozebrány vlastnosti dvou pigmentů Mg a Zn, na které je soustředěna praktická část této práce. Obecné vlastnosti pigmentů a plniv jsou uvedeny v kapitolách 3.2.2 a 3.2.3.

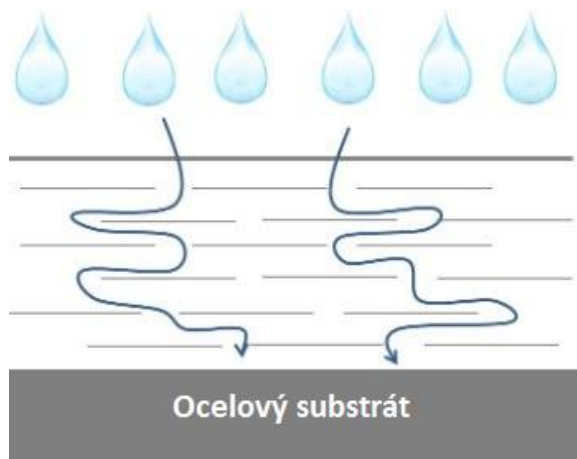
5.2.1 Působení antikorozních pigmentů

Tyto pigmenty lze definovat z hlediska jejich funkce inhibitorů koroze jako látky, přidávané do nátěrů vystavených koroznímu prostředí za účelem omezení a snížení rychlosti koroze. Inhibice korozních dějů je většinou dosaženo interakcí, nebo reakcí právě použitého antikorozního pigmentu s povrchem kovu. To má za následek vytvoření inhibičního povrchového filmu. Typ použitého pigmentu může ovlivňovat i korozní prostředí tak, že se stává méně korozní. V tomto případě dochází ke snížení koncentrace rozpuštěného kyslíku, k neutralizaci rozpustných kyselých plynů, dále k ovlivnění hodnoty pH. To nastává v důsledku uvolňování inhibičního pigmentu v reakci s vlhkým okolním prostředím. Pokud je ovšem použitý antikorozní pigment snadno rozpustný, dochází k rychlému vyčerpání jeho ochranných vlastností a k tvorbě nejčastěji osmotických puchýřků. Antikorozní pigmenty lze rozdělit podle jejich ochranného mechanismu působení na fyzikální, chemické a elektrochemické působení.

Fyzikální působení pigmentů

Tento proces je založen na mechanickém zabránění průniku korozního prostředí ke kovu. Nazývá se též bariérová ochrana, jelikož dochází k vytvoření inertního filmu nepropustného

pro okolí. Částice pigmentu jsou v nátěrovém filmu dispergovány, díky jejich malému rozměru dochází k jejich vzájemnému překrývání, což má za následek omezení průniku korozně působících látek, pronikajících z atmosféry k podkladovému substrátu. Tomuto efektu přispívá různorodá velikost použitých částic, kdy dochází k vyplnění prostoru mezi velkými částicemi pigmentů těmi menšími. Příkladem těchto pigmentů jsou lamelární částice slíd, skleněné a ocelové šupinky atd. Tyto pigmenty dále zlepšují adhezi a řadu dalších fyzikálně – mechanických vlastností jako tažnost, pevnost. [32] [8] [9]



Obrázek 6: Schéma omezeného průniku korozních produktů vrstvou nátěru obsahující kovový pigment [35]

Chemicky působící pigmenty

Tyto pigmenty obsahují rozpustné složky a jejich působení závisí na reakcích v oblasti mezifázového rozhraní mezi pigmentem a rozhraními jako kovový podklad, pojivo a ionty penetrující do organického povlaku. Současně však může docházet k oxidačně-redukčním reakcím. Během těchto reakcí mohou vznikat nové sloučeniny, působící inhibičně. Některé pigmenty jsou schopné udržovat konstantní hodnotu pH, v případě kolísání této hodnoty v nátěrovém filmu, lze tomuto jevu zabránit například neutralizací kyselých produktů koroze či tvorbou mýdel s pojivem.

I zde lze antikorozi pigmenty rozdělit do několika skupin. Tou první jsou pigmenty působící v katodických a anodických oblastech, uvolňující do roztoku pasivující ionty (např. chromátové pigmenty). Druhou skupinou jsou pigmenty, které také působí chemicky a mají komplexotvorné vlastnosti, díky kterým váží ionty železa a vytváří formy koordinačních sloučenin. Následnými reakcemi se vzdušným kyslíkem vytvoří film, bránící činnosti anodických míst korozních článků (např. fosforečnany). Další skupinou jsou pigmenty, vyznačující se silně bazickým charakterem a vylučující OH^- ionty. Tyto ionty dokáží zvýšit

koncentraci hydroxylových iontů ve vodě, které poté difundují směrem k povrchu chráněného kovu (např. oxid zinečnatý). Pro obsah práce jsou velmi významné kovové práškové pigmenty či destičkové kovové pigmenty. V tomto případě se jedná o pigmenty s větším negativním potenciálem než má Fe/Fe^{2+} . Při splnění této podmínky poskytují primárně katodickou ochranu (např. zinkový prach). V mnoha případech působí více typů inhibičních účinků antikoročních pigmentů současně. Proto je nutné zvolit vhodné kombinace celého antikoročního systému. [32] [8] [9]

Elektrochemicky působící pigmenty

Tento ochranný mechanismus je založen na podmínce vysoké koncentrace pigmentu. V tomto systému dojde k elektrochemické reakci v katodické oblasti, dále právě vysoká koncentrace pigmentu zajistí elektrickou vodivost mezi sousedními částicemi pigmentu a kovovým podkladem, které jsou v systému umístěny tak blízko, že se prakticky dotýkají. Takto připravený povlak je silně porézní a schopný pohlcovat pronikající roztoky. Kovový pigment v nátěru reaguje s kyslíkem, vodou a oxidem uhličitým pronikajícím z atmosféry za vzniku korozních produktů, jako jsou oxidy, hydroxidy a uhličitany. Reakční produkty se poté vysráží v pórech a mají schopnost je utěsnit. Tento film vytvořený elektrochemickým mechanismem poté chrání kovový podklad bariérovým mechanismem. Vzhledem k tomu, v jaké oblasti antikoroční pigmenty působí, o nich mluvíme jako o anodických nebo katodických. Tím se rozumí, jak ovlivňují potenciál kovu. Anodické pigmenty jsou schopné zvýšit potenciál kovu nad hodnotu, při které dochází ke korozi. Katodické pigmenty z principu tuto hodnotu snižují. Anodické pigmenty omezují korozi vytvořením ochranného filmu na povrchu anody, čímž dojde k její pasivaci. Tento děj nastává i u katodického inhibitoru, kdy dojde k vytvoření ochranného filmu na katodě a k omezení pronikání kyslíku k povrchu kovu. [33] [34] [9]

Tento zavedený způsob dělení podle mechanismu působení má ovšem zásadní nedostatek v tom, že elektrochemická reakce je vlastně reakcí chemickou. Odlišnost elektrochemické korozní reakce od čistě chemické oxidačně-redukční reakce spočívá v anonymitě reagujících částic. Tento proces si lze specifikovat, pokud uvažujeme konkrétní částice oxidovadla a konkrétní atom kovu. V systému nemusí dojít k jejich bezprostřednímu setkání, mohou si však vyměňovat elektrony v elektricky vodivé fázi, která je v kontaktu s elektrolyticky vodivou fází. [45]

5.2.2 Pigmenty na bázi zinku

Pigmenty na bázi zinku mají i dnes stále značné uplatnění, zejména pro účely ochrany ocelového podkladu. Jedná se o tzv. zinkový prach, jehož částice mohou mít kulový nebo lístkový charakter a jsou dispergovány v nátěrové hmotě. V současné době je možné zakoupit u výrobců zinkového prachu produkty, které se mohou lišit tvarem a velikostí částic, spotřebou oleje, obsahem kovového zinku, chemickou čistotou aj. Totéž platí i o možnostech přípravy nátěrové hmoty obsahující zinkový prach. Nátěrové hmoty mohou obsahovat různé typy pojiva ať už epoxidové pryskyřice, epoxyestery, etylsilikáty nebo jednosložkové polyuretany. Poměrně rozšířené jsou epoxidové pryskyřice díky jejich menší pórovitosti a rychlejšímu vytvrzení. [36] [37]

Značně rozšířené jsou pigmenty oxidu zinečnatého (ZnO). Jedná se o amorfni prvek rozpustný v kyselinách za tvorby zinečnatých solí. V zásadách vznikají zinečnatany $[\text{Zn}(\text{OH})_3]^-$ a $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$. Pokud dojde k přidání alkalického hydroxidu k vodným roztokům zinečnatých solí, následně vzniklá bílá sraženina hydroxidu zinečnatého je též amorfni. Výroba ZnO se provádí spalování par zinku v proudu vzduchu. Dle požadavků na kvalitu se vyrábí po pražení přímo z rudy, v případě vyšších požadavků na čistší a bělejší produkt, z par získaných z předem předčištěného zinku.

„Zinková běloba“ je rozšířené označení používané pro pigment obsahující alespoň 99 % oxidu zinečnatého a maximálně 0,05 % hm. oxidu olovnatého. Výroba zinkové běloby probíhá dvěma způsoby a to suchou a mokrou cestou. Suchá cesta je rozšířenější a dělí se na přímý (americký) a nepřímý (francouzský) způsob. Přímý způsob výroby se uskutečňuje v peci při teplotě 1200 – 1300 °C, za přítomnosti redukčních látek (koks, antracit). Dochází k vyredukování zinku z oxidické zinečnaté rudy. Ten v parách přechází do horní části pece, kde se v přebytku vzduchu oxiduje na oxid zinečnatý. Nepřímým způsobem vzniká produkt vyšší čistoty. Je to dáno již výchozí surovinou, kterou je kovový zinek, který se předem vyrábí. Mokrý proces výroby spočívá ve srážení roztoků zinečnatých solí se sodou či hydroxidem sodným. Při této reakci vznikají uhličitany a hydroxidy zinečnaté. Následným sušením a kalcinací se získává tzv. aktivní oxid zinečnatý. [38] [9]

ZnO je používán pro svoje antikorozi vlastnosti. Pokud je obsažen v nátěrech, je schopný reagovat s kyselými látkami difundujícími povlakem. Značné uplatnění mají mikronizované typy oxidu zinečnatého, které jsou nabízeny výrobcem jako inhibitory koroze, ale také nanostrukturní ZnO, které se vyznačují, jak uvádí L.H. Yang a kol. [39], velkým měrným

povrchem a malými částicemi, které jsou schopné snadno zaplňovat póry v pojivu a omezují průnik elektrolytů skrz pojivový film. V neposlední řadě je významná schopnost ZnO pigmentu vytvrzování oxidačně zasychajících nátěrů a také ovlivnění fyzikálně-mechanických vlastností. Zvyšuje tvrdost nátěrů, zvyšuje stálost lesku filmu, omezuje křídování nátěru aj. [40]

V předchozím odstavci byla uvedena antikorozi schopnost zinkových částic (zinkového prachu). Tato schopnost byla ve světě mnohokrát zkoumána za použití různých pojivových bází, přednostně však u epoxidových a ethylsilikátových. Jako antikorozi nejspolehlivější se projeví epoxidové pryskyřice s vysokým obsahem zinku. Značný vliv na antikorozi schopnosti má i tvar použitých částic, jak ukazují publikace R.N. Jogtab a kol. [41] a R.A. Armas a kol. [42] a další. Nejlepší antikorozi ochrany však podle zmíněných studií bylo dosaženo použitím zinku s lamelárním a kulovitým tvarem částic současně.

V korozi agresivních prostředích, se často používají nátěrové systémy, obsahující základní ochrannou vrstvu nátěru s vysokým obsahem zinku. Princip ochrany pomocí těchto nátěrů je založen na elektrochemickém a bariérovém mechanismu. V systému organických zinkových nátěrů je zinek anodou, ocelový podklad je v tomto případě katodou. Mechanismus působení zinku je často vysvětlován na základě elektrochemické teorie jako katodická ochrana. Zinek obsažený v nátěru se obětuje, aby chránil ocelový podklad. Na obětované anodě dochází k její oxidaci, převládající katodickou reakcí na chráněném ocelovém povrchu je v neutrálním vodném elektrolytu redukce kyslíku. Tato schopnost je závislá na průchodu galvanického proudu, ke kterému dojde, pokud jsou zinkové částice umístěny tak těsně, že se téměř dotýkají mezi sebou či ocelového podkladu. Je nutné brát v úvahu, že přímý kontakt mezi částicemi není možný, z důvodů přítomnosti monomolekulární vrstvy pojiva, obalující každou částici jako i ocelový podklad. Elektrochemický účinek zinku je časově omezen, působí poměrně krátkodobě a to jen převážně na mechanicky poškozeném místě, kde zamezuje podkorodování nátěru. Některé publikace uvádí působení elektrochemického mechanismu, ovšem zanedbávají oxidaci zinku v první fázi elektrochemické ochrany. Z toho pak mylně vyplývá, že elektrochemický mechanismus ochrany působí neustále a je ignorován jeho časový účinek a účinek v místě poškození nátěru. Zanedbává se fakt, že vlivem elektrochemické reakce jsou uvolňovány oxidační produkty zinku, až do stádia, kdy se systém stává elektricky nevodivým. Zinek obsažený v nátěru také zvyšuje především bariérový a adhezivní účinek, kdy kovový zinek reaguje s kyslíkem, vodou a oxidem uhličitým obsaženým v atmosféře. Při těchto reakcích vznikají produkty oxidu zinečnatého, hydroxidu

zinečnatého a uhličitanu zinečnatého. Tyto produkty mají schopnost utěsnit póry v nátěru, a vytvořit tvrdou ucelenou vrstvu se značnou adhezí a odolností vůči atmosférickým vlivům. Další významnou vlastností zinkových částic je, že působí ve vrstvě nátěru též destimulačně, neboť vlastní korozi spotřebovávají pronikající stimulatory železa (kyslík, sírany). Alkalické produkty na povrchu zinku značně omezují difúzi kyselých složek z povrchu nátěru směrem k podkladovému kovu. Je nutné uvést, že destimulace je možná v případech, kdy agresivní složka korozního prostředí není z hlediska složení prostředí nutná a její odstranění nevyžaduje značně vysoké náklady. Tento proces je tedy využitelný zejména v prostředích, které obsahují agresivní složku v malém množství. [43] [44] [46]

Přestože jsou zinkové povlaky v dnešní době značně používány a jejich ochranný účinek byl již mnohokrát prokázán, jsou zde i negativa spojená s jejich použitím. Zinkový prach, oxid zinečnatý a fosforečnan zinečnatý byl nařízením Evropského parlamentu a rady [47] klasifikován jako látka nebezpečná pro životní prostředí. Postupná snaha hledání náhrady za zinkový prach je značně obtížná. Další prvky, které přichází v úvahu, jsou buď toxické (kadmium) nebo vlivem oxidace atmosférou mění svůj elektrochemický potenciál.

5.2.3 Pigmenty na bázi hořčíku

Jeden z významných prvků, který by mohl sloužit díky svým elektrochemickým vlastnostem jako náhrada zinkového prachu je hořčík. Ve světě je prováděno několik studií, které se soustředí na možnosti použití hořčíkového prachu v nátěrových hmotách zejména tam, kde je to z ekologických důvodů žádané. Hořčík má značnou výhodu oproti zinku a tou je jeho hustota, která je $1\,738\text{ kg/m}^3$ oproti zinku $7\,140\text{ kg/m}^3$. Je to významná vlastnost zejména pro použití v antikoročních nátěrech vhodných pro letecký a automobilový průmysl. Na povrchu hořčíku se v běžných atmosférických podmínkách nevytváří oxidická vrstva, což je další žádaná vlastnost. Nelze ovšem nezmínit zásadní a problémový nedostatek a tím je riziko samovznícení a celkové hořlavosti částic hořčíku, stejně jako riziko reakcí s pojivem. Částečně lze toto riziko potlačit použitím částic MgO (96 % Mg a 4 % MgO), kde tenká vrstva oxidu brání další oxidaci. Jako další problém, ve vztahu ke koroznímu chování hořčíku, byla obava z tvorby korozních produktů Mg a MgO jako různých hydroxidů, schopných ovlivnit hodnoty pH na takové hodnoty, kdy by došlo zejména u hliníkových podkladů k jejich korozi. Podle publikace *Mg-rich Coating: A New Paradigm for Cr-free Corrosion Protection of Al Aerospace Alloys* [48], však nejsou schopné takto vysoké hodnoty pH korozní produkty vytvořit. [49]

Tento prvek lze získávat ze surovin přírodního charakteru a to z uhličitanu (magnezit) a chloridu hořečnatého. Dále může být použit jako výchozí surovina dolomit. MgO se vyrábí např. z mořské vody vysrážením hydroxidu hořečnatého pomocí vápna nebo dolomitu. Následně se oddělený hydroxid kalcinuje. Kvalitativně můžeme MgO rozlišovat podle způsobu a teploty kalcinace. Teploty jsou značně rozsáhlé, pro měkce pálený oxid 600 – 1000 °C, slinutý pálený oxid 1700 – 2000 °C, tavený oxid se taví při 2800 – 3000 °C v elektrické obloukové peci. [9]

Princip ochrany kovových podkladů je u hořčíku totožný jako u zinku. Hořčíkové částice v nátěrové hmotě se ve spojení s uhlíkovou ocelí chovají z pohledu elektrochemického potenciálu jako obětovaná anoda [52] [53]. Opět se v tomto případě jedná o využití účinku galvanického článku. Korozní chování hořčíku může do jisté míry ovlivnit přítomnost některých legujících prvků resp. nečistot, jak uvádí Andrei, M. a kol. [50]. Nepříznivý účinek mají prvky zejména nikl, měď, železo a kobalt. Se vzrůstající teplotou korozní rychlost hořčíku stoupá a nepříznivě se projevuje přítomnost nečistot v materiálu. U hořčíkových částic byl též prokázán destimulační efekt, který probíhá i pokud již nejsou částice galvanicky propojeny s ocelovým podkladem, případně mezi sebou, z důvodů již proběhlé oxidace částic. Částice jsou schopné, jak uvádí Bierwagenem a kol. [51], redukovat z atmosféry O₂ a vytvářet silnou bariérovou ochranu, díky vytvoření oxidu hořečnatého. Tento oxid přechází v čistém vodním prostředí a ve vlhké atmosféře na hydroxid podle reakce $Mg^{2+} + 2H_2O \Rightarrow Mg(OH)_2 + 2H_2$. Hydroxid hořečnatý v prostředí atmosféry s vysokou vzdušnou vlhkostí dále podléhá přeměně na uhličitan hořečnatý, který značně zvyšuje, jak uvádí Blücher, D.B. a kol. [58], ochranné působení hořčíku. Díky malé rozpustnosti Mg(OH)₂ je hořčík dobře korozně odolný v alkalických prostředích. V kyselých prostředích je to zcela naopak. V těchto prostředích vznikají u hořčíku například siřičitany a sírany, případně chloridy a oxichloridy, které nemají již ochranné vlastnosti, jsou hygroskopické a korozi spíše urychlují. [59]

Použití zinkových částic na ocelových podkladech je dnes zcela běžné, tak jako se používají hořčíkové částice na slitiny hliníku v leteckém průmyslu. Vzhledem ke snaze omezování produkce a použití zinku, je v oblasti povlaků snaha o rozšířenější využití hořčíku. Pokud se podaří eliminovat náchylnost hořčíku ke snadné reakci s okolním jak průmyslovým, tak přírodním, bude to mít přínos nejen ekologický ale i ekonomický.

6 Experimentální část

Experimentální část diplomové práce je zaměřena na sledování a hodnocení korozních vlastností nátěrových hmot obsahující především hořčíkové, dále zinkové částice. Urychlené korozní testy byly provedeny zkouškou neutrální solnou mlhou a zkouškou kontinuální kondenzace. Vybrané povlaky byly exponovány v korozním působení atmosférického prostředí. Dále byly provedeny zkoušky mechanické přilnavosti zhotovených povlaků. Vlastnosti vytvořených povlaků byly porovnány s vlastnostmi výchozí matrice. Všechny povlaky byly vytvořeny metodou vysokotlakého vzduchového stříkání na Ústavu strojírenské technologie ČVUT v Praze. Dispergace nátěrových hmot probíhala ve spolupráci s Ústavem procesní a zpracovatelské techniky pod vedením prof. Ing. Tomáše Jirouta, Ph.D.

6.1.1 Příprava vzorků

V experimentální části byly jako ocelové podklady použity desky z oceli ČSN 11 523 (S355J0). Rozměry desek 150 mm x 100 mm x 4 mm. Dále byla provedena chemická analýza uvedené oceli (viz Tabulka 57 – Příloha A) na přístroji Delta Professional od společnosti BAS Roudnice s.r.o.

Desky byly předupraveny metodou tryskání na přístroji Škoda TVS 1.2/1. Stav předupravby vzorků odpovídal dle ČSN EN ISO 8501-1¹³ stupni Sa 2½ (odstraněna rez, okuje a jiné nečistoty). Parametry tryskaných vzorků dle ČSN EN ISO 4287¹⁴ udává Tabulka 3.

Tabulka 3: Průměrné parametry povrchu tryskaných vzorků

Průměrná drsnost povrchu	Ra	Rq	Rz
μm	7,5	10,2	49,9

Poznámka: měření bylo provedeno na přístroji Mitutoyo SJ – 301, průměrná hodnota byla stanovena z 6 měření.

6.1.2 Charakteristika použitých produktů

Pro všechny typy připravených povlaků byla použita epoxidová-uretanová antikorozi základová nátěrová hmota LV EPS 620. U vícevrstvých povlaků byla navíc doplněna vrchním dvousložkovým polyuretanovým rychleschnoucím emailem CP 05. Pigmenty použity do

¹³ ČSN EN ISO 8501-1:2007 Příprava ocelových povrchů před nanesením nátěrových hmot a obdobných výrobků – Vizuální vyhodnocení čistoty povrchu – Část 1: Stupně zarezavění a stupně přípravy ocelového podkladu bez povlaku a ocelového podkladu po úplném odstranění předchozích povlaků

¹⁴ ČSN EN ISO 4287:1999 Geometrické požadavky na výrobky (GPS) - Struktura povrchu: Profilová metoda – Termíny, definice a parametry struktury povrchu

nátěrových hmot byly několika druhů. V případě hořčkových částic byly použity dva rozdílné produkty. V prvním případě se jednalo o hořčkové částice velikosti 30 – 200 μm výrobce NANOSHEL LLC. Dále byly použity hořčkové částice 40 – 45 μm výrobce Alfa Aesar. Dvou rozdílných druhů hořčkových částic bylo použito z důvodů experimentálního zjišťování schopnosti částic vyplňovat póry v nátěru. Pro nátěrové hmoty obsahující zinkový prachy, byly použity zinkové částice 3,4 – 3,9 μm výrobce pkchemie – kovyachemie.cz. Níže bude uvedena základní charakteristika použitých produktů, materiálové a bezpečnosti listy jsou součástí přílohy této práce.

LV EPS 620

Jedná se o základní 2K epoxidovou antikorozi nátěrovou hmotu na železné a neželezné kovy českého výrobce Synpo a.s. Jako tužidlo je určeno LV BU 45 N přidané v poměru 6:1 (pryskyřice:tužidlo). K ředění je určeno ředidlo PC 342.

Tabulka 4: LV EPS 620

Hustota	1,3 g.cm ⁻³	ČSN 673012
Organická rozpouštědla	0,440 kg.kg ⁻¹	---
Organický uhlík	0,3 kg.kg ⁻¹	---
Obsah netěkavých složek (2h/140°C)	39 %	ČSN EN ISO 3251
Objem sušiny aplikační směsi	30 % obj.	---

Poznámka: Parametry výrobků jsou převzaty ze štítku výrobku a aplikačních listů výrobce.

LV BU 45 N

Tužidlo (tvrdidlo) pro systémy Akrylmetal výrobce Synpo a.s. Poměr tužení 6:1 (pryskyřice:tužidlo).

Tabulka 5: LV BU 45 N

Hustota	0,995 g.cm ⁻³	ČSN 673012
Obsah organických rozpouštědel	0,550 kg.kg ⁻¹	---
Obsah celkového organického uhlíku	0,390 kg.kg ⁻¹	---

Poznámka: Parametry výrobků jsou převzaty ze štítku výrobku a aplikačních listů výrobce.

PC 342

Ředidlo epoxidových nátěrových hmot Akrylmetal výrobce Synpo a.s.

Tabulka 6: PC 342

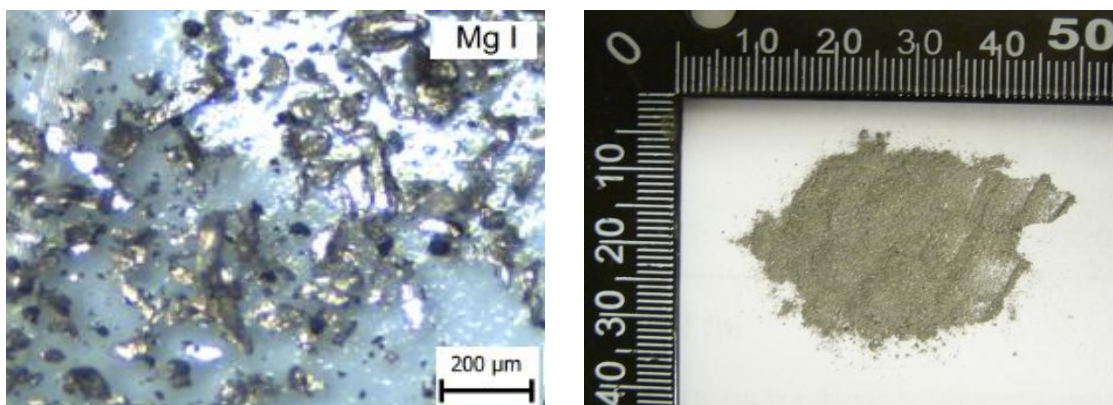
Hustota	0,880 g.cm ⁻³	---
Obsah celkového organického uhlíku	0,735 kg.kg ⁻¹	---

Poznámka: Parametry výrobků jsou převzaty ze štítku výrobku a aplikačních listů výrobce.

CP 05

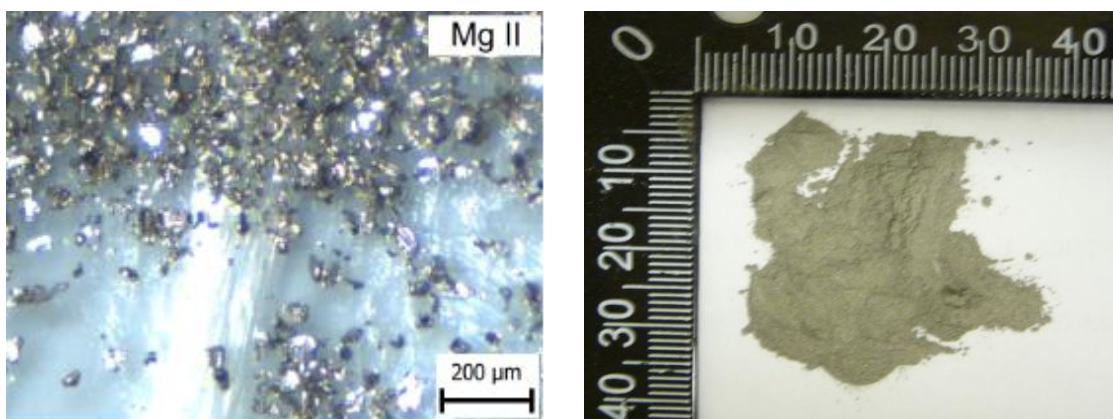
V případě vícevrstvých povlaků byl jako vrchní nátěr použit dvousložkový polyuretanový rychleschnoucí email CP 05 výrobce Viton s.r.o.

Hořčíkové částice I (Mg I): Jak již bylo uvedeno výše, pro experimentální část byly použity dvě rozdílné velikosti hořčíkových částice. V prvním případě se jednalo o částice výrobce NANOSHEL LLC. Kulové částice měly velikost 30 – 200 μm a čistotu > 99,9 %. Chemická analýza částic je uvedena v Příloze A.



Obrázek 7: Částice hořčíku Mg I (30 – 200 μm), zvětšené 4,5x (vlevo) a nezvětšené (vpravo)

Hořčíkové částice II (Mg II): V druhém případě se jednalo o Mg částice -325 mesh, 99,8%, výrobce Alfa Aesar.



Obrázek 8: Částice hořčíku Mg II (40 – 45 μm), zvětšené 4,5x (vlevo) a nezvětšené (vpravo)

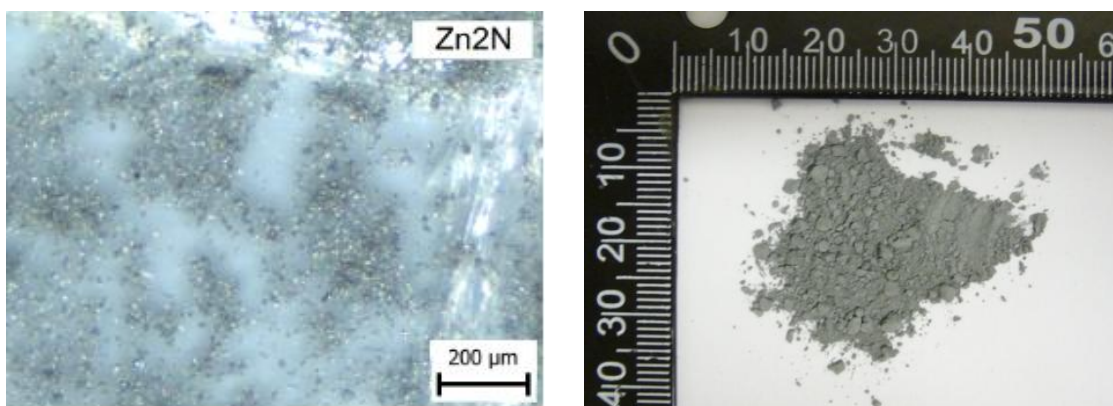
Tabulka 7: Hořčíkové částice Mg II -325 mesh

Složení	Hořčík	> 99,8 %
Velikost částic	< 45 μm	$\geq 96,2$ %
Velikost částic	> 40 μm	$\leq 3,8$ %

Poznámka: parametry výrobku jsou převzaty ze specifikace produktu dodané výrobcem.

Jak lze vyčíst z tabulky 7, jednalo se o hořčíkové částice vel. 40 – 45 μm a čistoty 99,8 %.

Zinkové částice: V případě použití zinkových částic se jednalo o částice Zn₂N velikosti 3,4 – 3,9 μm dodavatele pkchemie – kovyachemie.cz. Chemická analýza částic je uvedena v Příloze A.



Obrázek 9: Částice zinku Zn₂N (3,4 – 3,9 μm), zvětšené 4,5x (vlevo) a nezvětšené (vpravo)

Tabulka 8: Zinkové částice Zn₂N

Sypká hmotnost	6,8 g.cm ⁻³
Velikost částic	3,4 – 3,9 μm
Ztráta sušením	Max. 0,03 %
Cl ⁻	Max. 0,001 %
Zbytek na síť 45 μm	Max. 0,01%
Olejové číslo	6,5 g.cm ⁻³

Poznámka: parametry výrobku jsou převzaty ze specifikace produktu dodané výrobcem.

6.1.3 Příprava nátěrových hmot

Příprava nátěrových hmot spočívala především v odvážení a odměření jednotlivých složek a jejich následném smísení. K odvážení byla použita laboratorní váha KERN KB 10K0.05N (rozlišení d = 0,05 g). Následně byl proveden proces dispergace. U všech typů s povlaků, s výjimkou dvou, byla dispergace provedena v zařízení rotor – stator. U dvou povlaků nejvyšší hmotnostní koncentrace (70Zn, 49Mg) byla dispergace provedena ultrazvukovým homogenizátorem a lopatkovým míchadlem. Následně bylo provedeno tužení dle doporučení výrobce a v případě potřeby i ředění nátěrové hmoty. Všechny suspenze byly ředěny 10 % PC 342, suspenze 70Zn a 49Mg (viz kapitola 6.1.6) byly ředěny 20 % PC 342.



Obrázek 10: Laboratorní váhy KERN KB 10K0.05N

6.1.4 Metody dispergace

Míchadlo rotor – stator: V rámci experimentu bylo použito pro většinu dispergovaných povlaků zařízení IKA S 25 N – 25 G, které mělo průměr rotoru 17 mm s počtem zubů 2, průměr statoru 25 mm s počtem zubů 12 a mezera mezi statorem a rotorem byla 0,5 mm. Zařízení umožňuje dosáhnout velmi vysokých obvodových rychlostí míchadla a díky tvaru dispergačního ústrojí splňuje předpoklady pro vytvoření homogenní suspenze. Další vlastností míchadla je schopnost rozbíjení částic v mezeře mezi statorem a rotorem. [56]

Lopátkové míchadlo: Dispergace probíhala na zařízení WiseStirr HS-D. Jedná se o čtyřlopatkové míchadlo se šikmými lopatkami o průměru 50 mm. Míchadlo bylo do nádoby umístěno excentricky pro omezení nasávání vzduchu z okolního prostředí. Toto zařízení společně s ultrazvukovým homogenizátorem bylo použito pouze pro dvě suspenze (49Mg a 70Zn) které vykazovaly nízkou viskozitu.

Ultrazvukový homogenizátor: Před použitím ultrazvukového homogenizátoru byla směs nejprve ručně mechanicky promíchána. K samotné dispergaci bylo použito ultrazvukové zařízení Bedelin Sonopuls HD 3400 osazené sondou VS 200T o průměru 25 mm. Proces probíhal při výkonu generátoru pulsu 300 W a parametrech pulsu 1 s ON / 1 s OFF.



Obrázek 11: Lopátkové míchadlo WiseStirr HS-D (vlevo), míchadlo rotor - stator (uprostřed), ultrazvukový homogenizátor (vpravo) [55]

6.1.5 Aplikace nátěrových hmot a vytvrzení povlaku

Nátěrové hmoty byly po dispergaci nanесeny s časovým odstupem 24 hodin, technologií pneumatického stříkání HVLP. Proces aplikace probíhal za teploty 20 °C a relativní vlhkosti 50 %. K aplikaci bylo použito stříkací pistole EST 116 českého výrobce EST+ (dnes Dürr Systems ČR). Pistole je osazena tryskovým kompletem 18 (průměr trysky 1,8 mm) se svrchním plněním. Pracovní tlak se pohyboval v rozmezí 3,8 – 4,5 bar. Vytvrzování probíhalo pro všechny povlaky epoxidové pryskyřice stejně. Po aplikaci nátěrové hmoty došlo k vytvrzení po dobu 48 hodin na vzduchu při teplotě 20 °C, poté proběhlo vytvrzení za zvýšené teploty v peci po dobu 24 hodin a teplotě 60 °C.



Obrázek 12: Ukázka aplikování nátěrové hmoty na vzorky pomocí HVLP



Obrázek 13: Lakovací box (vlevo), stříkací pistole EST+ 116 (vpravo nahoře), dvoustupňový filtr Donaldsen (uprostřed), vymrazovací box MTA Dry Energy DE103 (vpravo dole) [55]

6.1.6 Zhotovené a testované suspenze

Vzhledem ke značnému množství dispergovaných vzorků nátěrových hmot, budou vzorky rozřazeny podle typu použitého pigmentu v epoxidové pryskyřici. Od jednotlivých typů nátěrových systémů bylo připraveno minimálně 5 vzorků, aby bylo možné provést veškeré zkoušky uvedeny níže (celkově bylo připraveno 180 vzorků). Následující tabulky uvádí zhotovené vzorky a popisuje jejich parametry, dále uvádí počet vrstev nátěru a tloušťky dosahovaných vrstev. Tloušťka povlaku se měřila po vytvrzení nátěru. Každý typ povlaku byl měřen na šesti místech, a pokud nedošlo k výrazné anomálii, byl výsledek zprůměrován. K měření bylo použito zařízení u vzorku 8Mg II a 49Mg (viz Příloha B) pro znázornění v nátěrovém filmu.



Elcometer 456. Dále byl proveden metalografický výbrus rozptýlení hořčičkových částic

Obrázek 14: Tloušťkoměr Elcometer 456

Tabulka 9: Testované nátěry bez obsahu kovových částic

Označení	1. vrstva nátěru	Tloušťka 1. vrstvy [μm]	Typ pigmentu	Hmotnostní podíl pigmentu [%]	2. vrstva nátěru	Tloušťka 2. vrstvy [μm]	3. vrstva nátěru	Tloušťka 3. vrstvy [μm]
Z(t)	LV EPS 620	190	X	X	X	X	X	X
2xZxP	LV EPS 620	150	X	X	LV EPS 620	150	Polyuretan	60
Z	LV EPS 620	100	X	X	X	X	X	X

Tabulka 10: Testované nátěry s obsahem Mg I částic

Označení	1. vrstva nátěru	Tloušťka 1. vrstvy [μm]	Typ pigmentu	Hmotnostní podíl pigmentu [%]	2. vrstva nátěru	Tloušťka 2. vrstvy [μm]	3. vrstva nátěru	Tloušťka 3. vrstvy [μm]
1,5Mg I	LV EPS 620	170	Mg I	1,5	X	X	X	X
1,5Mg IxZxP	LV EPS 620	140	Mg I	1,5	LV EPS 620	150	Polyuretan	60
3Mg I	LV EPS 620	150	Mg I	3	X	X	X	X
3Mg IxZxP	LV EPS 620	150	Mg I	3	LV EPS 620	155	Polyuretan	60
8Mg I	LV EPS 620	140	Mg I	8	X	X	X	X
8Mg IxZxP	LV EPS 620	140	Mg I	8	LV EPS 620	160	Polyuretan	60

Tabulka 11: Testované nátěry s obsahem Mg II částic

Označení	1. vrstva nátěru	Tloušťka 1. vrstvy [μm]	Typ pigmentu	Hmotnostní podíl pigmentu [%]	2. vrstva nátěru	Tloušťka 2. vrstvy [μm]	3. vrstva nátěru	Tloušťka 3. vrstvy [μm]
3Mg II	LV EPS 620	70	Mg II	3	X	X	X	X
3Mg IIxP	LV EPS 620	70	Mg II	3	Polyuretan	60	X	X
8Mg II	LV EPS 620	80	Mg II	8	X	X	X	X
8Mg IIxP	LV EPS 620	80	Mg II	8	Polyuretan	60	X	X
8Mg II(t)	LV EPS 620	140	Mg II	8	X	X	X	X
8Mg II(t)xP	LV EPS 620	140	Mg II	8	Polyuretan	60	X	X

Tabulka 14: Testované nátěry s obsahem Zn částic

Označení	1. vrstva nátěru	Tloušťka 1. vrstvy [μm]	Typ pigmentu	Hmotnostní podíl pigmentu [%]	2. vrstva nátěru	Tloušťka 2. vrstvy [μm]	3. vrstva nátěru	Tloušťka 3. vrstvy [μm]
1,5Zn	LV EPS 620	170	Zn	1,5	X	X	X	X
1,5ZnxZxP	LV EPS 620	150	Zn	1,5	LV EPS 620	140	Polyuretan	60
3Zn	LV EPS 620	160	Zn	3	X	X	X	X
3ZnxZxP	LV EPS 620	160	Zn	3	LV EPS 620	145	Polyuretan	60
8Zn	LV EPS 620	160	Zn	8	X	X	X	X
8ZnxZxP	LV EPS 620	160	Zn	8	LV EPS 620	160	Polyuretan	60

Tabulka 13: Testované nátěry s obsahem Zn a Mg II částic

Označení	1. vrstva nátěru	Tloušťka 1. vrstvy [μm]	Typ pigmentu	Hmotnostní podíl pigmentu [%]	2. vrstva nátěru	Tloušťka 2. vrstvy [μm]	3. vrstva nátěru	Tloušťka 3. vrstvy [μm]
16Mg8Zn	LV EPS 620	90	Mg II + Zn	16 + 8	X	X	X	X
16Mg8ZnxP	LV EPS 620	80	Mg II + Zn	16 + 8	Polyuretan	60	X	X
16Zn8Mg	LV EPS 620	60	Zn + Mg II	16 + 8	X	X	X	X
16Zn8Mgxp	LV EPS 620	70	Zn + Mg II	16 + 8	Polyuretan	60	X	X

Tabulka 12: Testované nátěry s vysokým obsahem Zn, Mg II částic

Označení	1. vrstva nátěru	Tloušťka 1. vrstvy [μm]	Typ pigmentu	Hmotnostní podíl pigmentu [%]	2. vrstva nátěru	Tloušťka 2. vrstvy [μm]	3. vrstva nátěru	Tloušťka 3. vrstvy [μm]
70Zn	LV EPS 620	40	Zn	70	X	X	X	X
49Mg	LV EPS 620	180	Mg II	48,7	X	X	X	X

Legenda k tabulkám 9 – 14:

Označení vzorků se odvíjí od počtu a typu nátěrů, dále podle obsahu a typu použitého pigmentu.

Tabulka 15: Princip značení vzorků

Označení	Význam
Z	Nátěr z LV EPS 620
Z(tl)	Nátěr z LV EPS 620 větší tloušťky
P	Polyuretanový nátěr z CP 05
1,5Mg I	1,5 hm.% pigmentu typu Mg I dispergovaného v nátěru z LV EPS 620
1,5Mg IxZxP	1,5 hm.% pigmentu typu Mg I dispergovaného v nátěru z LV EPS 620 (první vrstva) x nátěr z LV EPS 620 (druhá vrstva) x Polyuretanový nátěr z CP 05 (třetí vrstva)
16Mg 8Zn	16 hm.% pigmentu typu Mg II a 8 hm% pigmentu typu Zn dispergovaného v nátěru z LV EPS 620
70Zn	70 hm%. pigmentu typu Zn dispergovaného v nátěru z LV EPS 620

Poznámka: V tabulce 15 je znázorněn princip značení vzorků, neuvedené typy označení je možno číst podle stejného pravidla.

Modře označené vzorky byly dispergovány metodou rotor – stator. Červeně označené vzorky byly dispergovány pomocí lopatkového míchadla a ultrazvukového homogenizátoru. Otáčky lopatkového míchadla byly 500 ot. min^{-1} a čas dispergace 30 minut. Následně byla suspenze umístěna 2x na ultrazvukový homogenizátor po dobu dvou minut.

Tabulka 16: Parametry dispergace 70Zn ultrazvukovým homogenizátorem

Výkon [W]	Čas [min]	Vnesená energie [kJ]	Puls [$\text{s} \cdot \text{s}^{-1}$]
300	4	28,53	1/1

Tabulka 17: Parametry dispergace 49Mg ultrazvukovým homogenizátorem

Výkon [W]	Čas [min]	Vnesená energie [kJ]	Puls [$\text{s} \cdot \text{s}^{-1}$]
300	4	33,80	1/1

6.2 Zkoušky nátěrových systémů a jejich výsledky

Zhotoveným vzorkům byly maskovány hrany maskovacím voskem a v případě požadavku zkoušky dle normy provedeny řezy před samotným exponováním (toto se týká především zkoušky v solné mlze). Řezy byly provedeny nástrojem Sikkens typ Daimler Chrysler o šíři řezu 0,5 mm dle normy ČSN EN ISO 17872¹⁵.

6.2.1 ČSN EN ISO 9227 – Zkouška solnou mlhou



Obrázek 15: Expozice vzorků v komoře Liebisch S 400 M-TR

Exponování vzorků a nastavení parametrů solné komory bylo v souladu s normou. V komoře byl rozprašován 5 % NaCl roztok v demineralizované vodě. Elektrická vodivost demineralizované vody dosahovala v průběhu testu průměrné hodnoty 15 μS , hodnota pH připraveného roztoku byla zařízením Thermo Scientific Orion Star A211 stanovena na 6,65. Průměrná rychlost shromažďování mlhy z vodorovné sběrné plochy byla v průběhu testu 1,37 $\text{ml}\cdot\text{h}^{-1}$. Exponované vzorky byly dle normy opatřeny řezem o délce 100 mm a šíři 0,5 mm. Řez byl proveden až na podkladový materiál. Z důvodů velkého množství vzorků, musely být provedeny dva po sobě jdoucí testy v prostředí NSS. Vzhledem k rozměrům komory, byly

¹⁵ ČSN EN ISO 17872:2007 Nátěrové hmoty – Návod na provedení řezů povlakem na kovových vzorcích pro korozní zkoušky

vystaveny dva vzorky od každého typu povlaku. Zkoušce solnou mlhou byly vystaveny všechny vzorky uvedené v tabulce 9 – 14. Sledovanými parametry byly stupně puchýřkování, delaminace a koroze v okolí řezu. Zkouška proběhla v zařízení Liebisch S 400 M-TR.



Obrázek 16: Thermo Scientific Orion Star A211 [57], naměřená hodnota pH

6.2.2 ČSN EN ISO 4628-2¹⁶ – Hodnocení stupně puchýřkování

Tato norma popisuje metodu hodnocení stupně puchýřkování nátěru porovnáním s obrázkovými standardy. Obrázkové standardy uvádí 4 stupně pro určení velikosti puchýřků a 4 stupně pro množství (hustotu) puchýřků.

6.2.3 ČSN EN ISO 4628-8¹⁷ – Hodnocení stupně delaminace a koroze v okolí řezu nebo jiného umělého defektu

U vzorků byla nejprve hodnocena delaminace, poté byl odstraněn nátěr a hodnocena koroze v okolí řezu. K vyhodnocení bylo použito jak výpočtů uvedených v příslušné normě, tak obrazových standardů. Pro odstranění nátěru byl použit prostředek Colorlak P07 Profi – odstraňovač starých nátěrů.

¹⁶ ČSN EN ISO 4628-2:2004 – Nátěrové hmoty – Hodnocení degradace nátěrů – Klasifikace množství a velikost defektů a intenzity jednotlivých změn vzhledu – Část 2: Hodnocení stupně puchýřkování

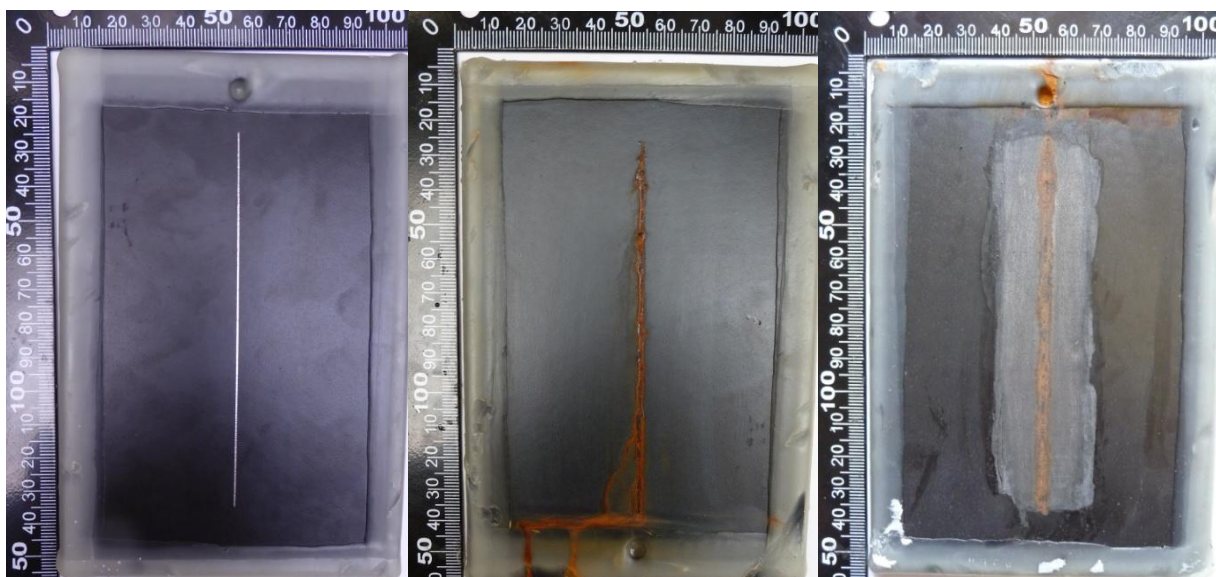
¹⁷ ČSN EN ISO 4628-8:2013 – Nátěrové hmoty – Hodnocení degradace nátěrů – Klasifikace množství a velikost defektů a intenzity jednotlivých změn vzhledu – Část 8: Hodnocení stupně delaminace a koroze v okolí řezu nebo jiného umělého defektu

6.2.4 ČSN EN ISO 4628-3¹⁸ – Hodnocení stupně prorezavění

Předmětem normy je stanovení stupně prorezavění nátěrů porovnáním s obrázkovými standardy. Do této normy spadá i hodnocení stupně podkorodování, které není skrz nátěr viditelné.

Výsledky exponovaných vzorků z LV EPS 620

Vzorek Z(tl)



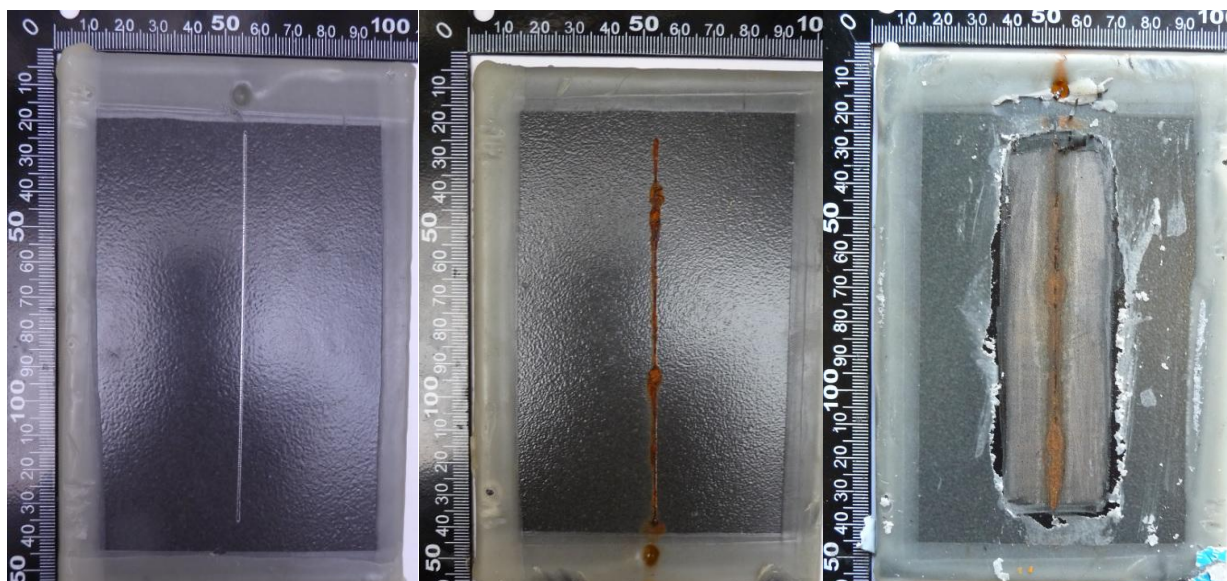
Obrázek 17: Vzorek Z(tl) - před expozicí (vlevo), po expozici 729 h (uprostřed), koroze v okolí řezu (vpravo)

Tabulka 18: Zkouška solnou mlhou: Vzorek Z(tl) - hodnocení

Prorezavění	Koroze	Delaminace	Stupeň koroze v řezu	Puchýřkování	Doba expozice [hod]
Ri 0	V řezu	0	1,9	0	729

Poznámka: Barevná odlišnost vzorků je způsobena osvětlením při pořizování snímků, není způsobena vlivem solné mlhy. Pokud nedošlo k anomálii u exponovaných vzorků stejného nátěru, bude zde vyobrazen pouze jeden představitel, fotografie druhého vzorku budou uvedeny v přílohách (DVD disk) této práce. Stejně tak budou v přílohách uvedeny snímky vzorků v průběhu zkoušky v solné mlze. Odstranění nátěru a vyhodnocení degradace základního materiálu proběhlo vždy nejméně po 24 hodinách kondicionování vzorku. Tato poznámka je platná i pro následující vyhodnocené nátěry.

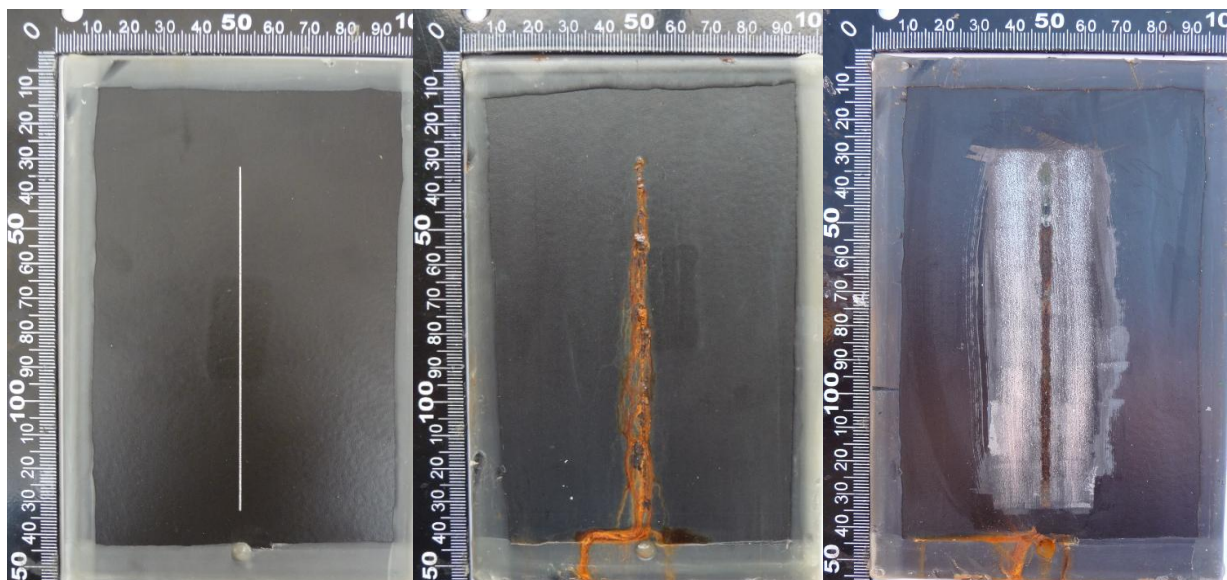
¹⁸ ČSN EN ISO 4628-3:2004 Nátěrové hmoty – Hodnocení degradace nátěrů – Klasifikace množství a velikost defektů a intenzity jednotlivých změn vzhledu – Část 3: Hodnocení stupně prorezavění

Vzorek 2xZxP

Obrázek 18: Vzorek 2xZxP - před expozicí (vlevo), po expozici 729 h (uprostřed), koroze v okolí řezu (vpravo)

Tabulka 19: Zkouška solnou mlhou: Vzorek 2xZxP – hodnocení

Prorezavění	Koroze	Delaminace	Stupeň koroze v řezu	Puchýřkování	Doba expozice [hod]
Ri 0	V řezu	0	2,3	0	729

Vzorek Z

Obrázek 19: Vzorek Z - před expozicí (vlevo), po expozici 715 h (uprostřed), koroze v okolí řezu (vpravo)

Tabulka 20: Zkouška solnou mlhou: Vzorek Z - hodnocení

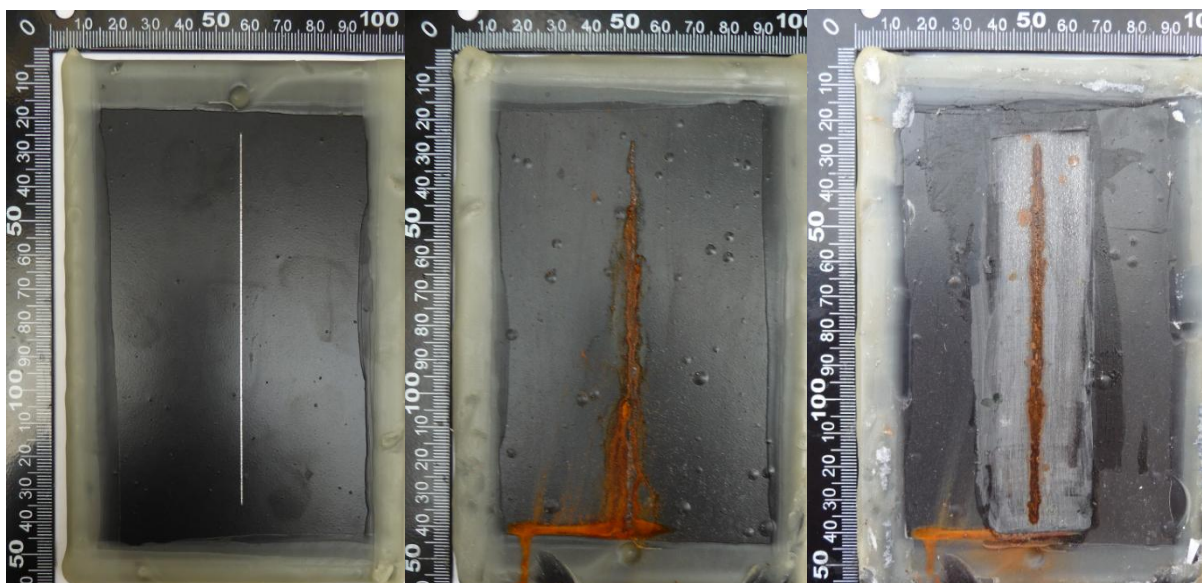
Prorezavění	Koroze	Delaminace	Stupeň koroze v řezu	Puchýřkování	Doba expozice [hod]
Ri 0	V řezu	0,5	1,8	0	715

Diskuse výsledků LV EPS 620

Tyto vzorky sloužily primárně jako porovnávací etalony pro vyhodnocení povlaků obsahující kovové částice. Vzorek *Z(tl)* byl zhotoven z jednoho nátěru LV EPS 620. U nátěru nedošlo k delaminaci ani k tvorbě puchýřků v průběhu zkoušky. Stupeň koroze v řezu dosahoval po 729 hodinách expozice hodnoty $c = 1,7$. Vzorek *2xZxP* skládající se ze dvou vrstev LV EPS 620 a jedné krycí vrstvy polyuretanu dosahoval podobných výsledků jako předchozí vzorek. Koroze v okolí řezu po expozici dosahovala hodnot $c = 1,9$. Vzorek označený *Z*, u něhož dosahovala tloušťka nátěru hodnoty 100 μm , vykazoval i přes nižší tloušťku nátěru totožné chování jako předchozí vzorky, s tím rozdílem, že u něj došlo k částečné delaminaci. Nátěrová hmota LV EPS 620 vykazuje dobré antikorozi vlastnosti v testech solnou mlhou. Z tohoto důvodu nebylo možné prokázat plný ochranný potenciál polyuretanové krycí vrstvy, která díky nízké nasákavosti vytváří bariéru a omezuje průchod agresivní atmosféry k podkladovému materiálu.

Výsledky exponovaných vzorků obsahující Mg I částice

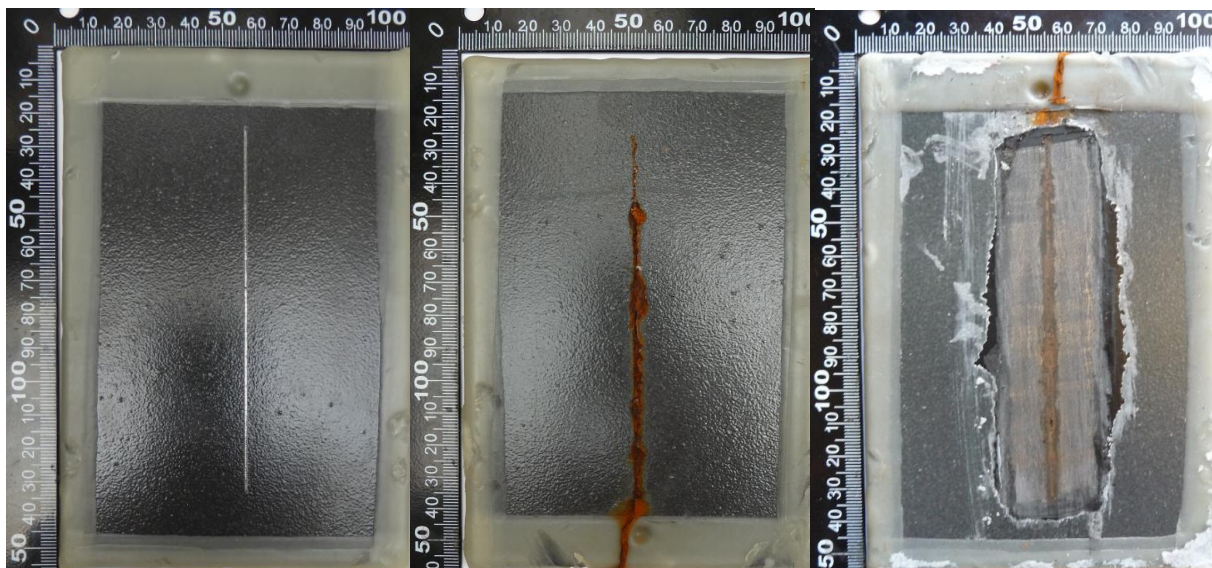
Vzorek 1,5Mg I



Obrázek 20: Vzorek 1,5Mg I - před expozicí (vlevo), po expozici 729 h (uprostřed), koroze v okolí řezu (vpravo)

Tabulka 21: Zkouška solnou mlhou: Vzorek 1,5Mg I - hodnocení

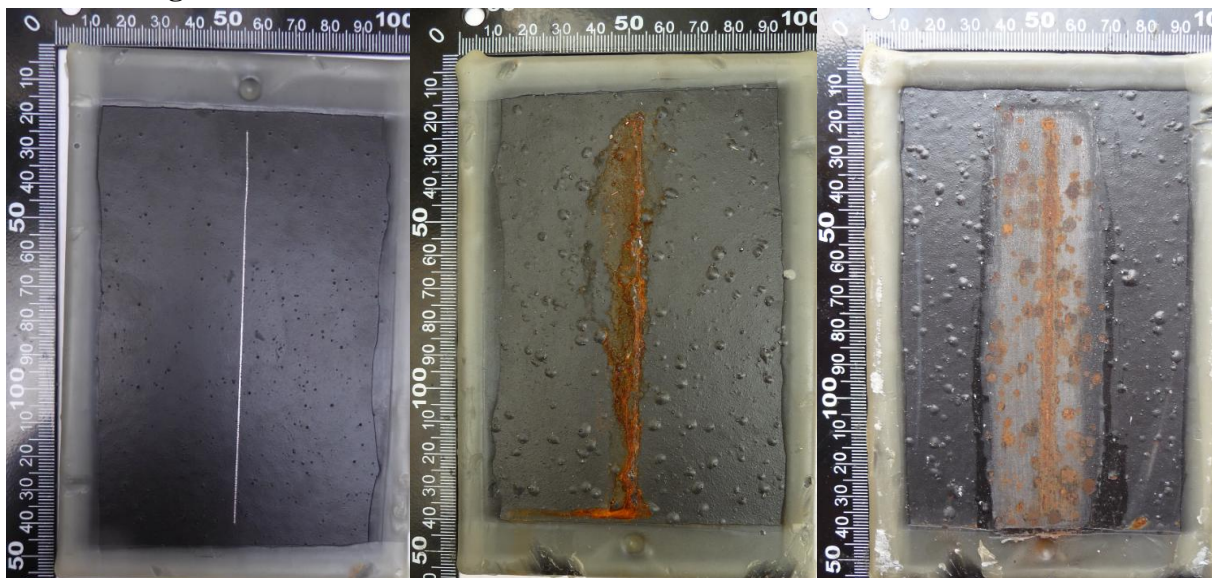
Prorezavění	Koroze	Delaminace	Stupeň koroze v řezu	Puchýřkování	Doba expozice [hod]
Ri 3	V řezu, pod puchýřky	0	1,9	2 – 2(S4)	729

Vzorek 1,5Mg IxZxP

Obrázek 21: Vzorek 1,5Mg IxZxP - před expozicí (vlevo), po expozici 729 h (uprostřed), koroze v okolí řezu (vpravo)

Tabulka 22: Zkouška solnou mlhou: Vzorek 1,5Mg IxZxP - hodnocení

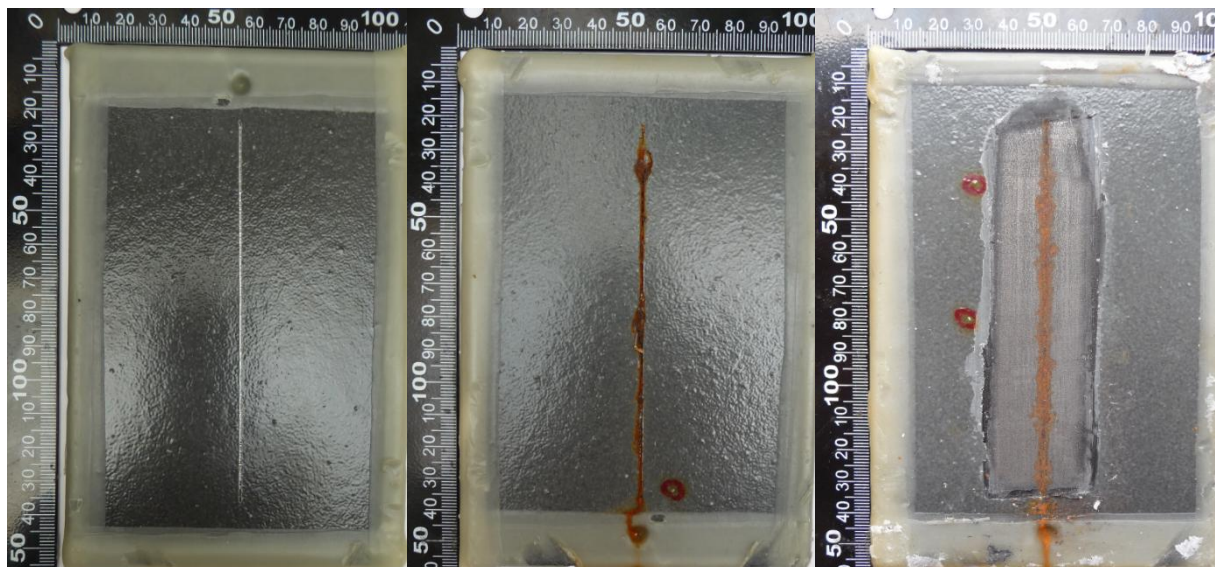
Prorezavění	Koroze	Delaminace	Stupeň koroze v řezu	Puchýřkování	Doba expozice [hod]
Ri 0	V řezu	0	1,7	0	729

Vzorek 3Mg I

Obrázek 22: Vzorek 3Mg I - před expozicí (vlevo), po expozici 729 h (uprostřed), koroze v okolí řezu (vpravo)

Tabulka 23: Zkouška solnou mlhou: Vzorek 3Mg I - hodnocení

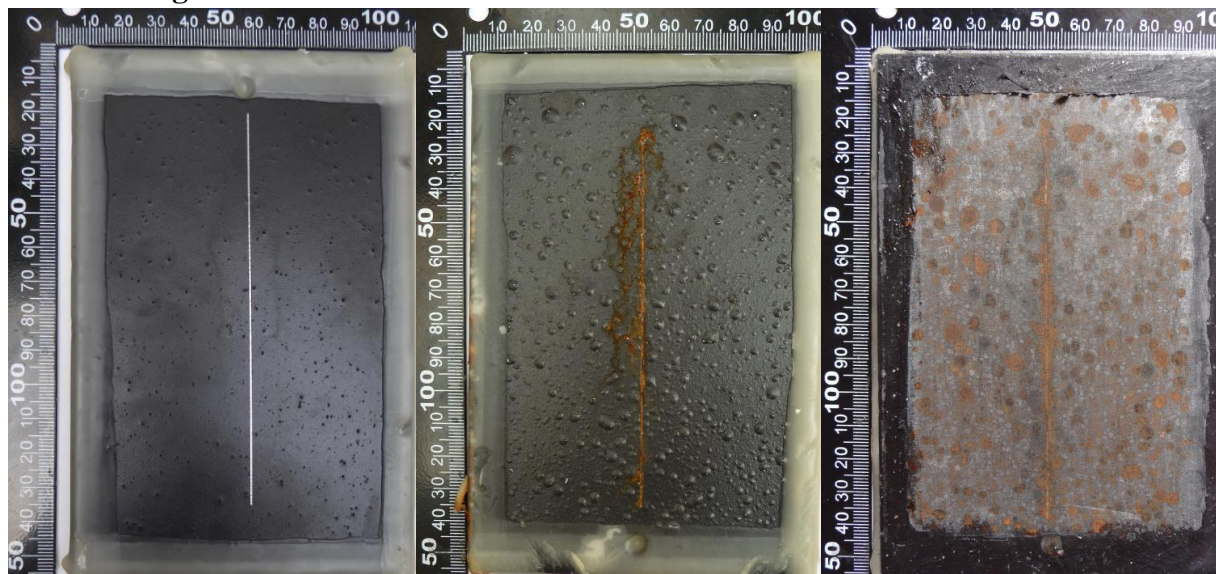
Prorezavění	Koroze	Delaminace	Stupeň koroze v řezu	Puchýřkování	Doba expozice [hod]
Ri 5	V řezu, pod puchýřky	0,7	3,3	3 – 3(S4)	729

Vzorek 3Mg IxZxP

Obrázek 23: Vzorek 3Mg IxZxP - před expozicí (vlevo), po expozici 729 h (uprostřed), koroze v okolí řezu (vpravo)

Tabulka 24: Zkouška solnou mlhou: Vzorek 3Mg IxZxP - hodnocení

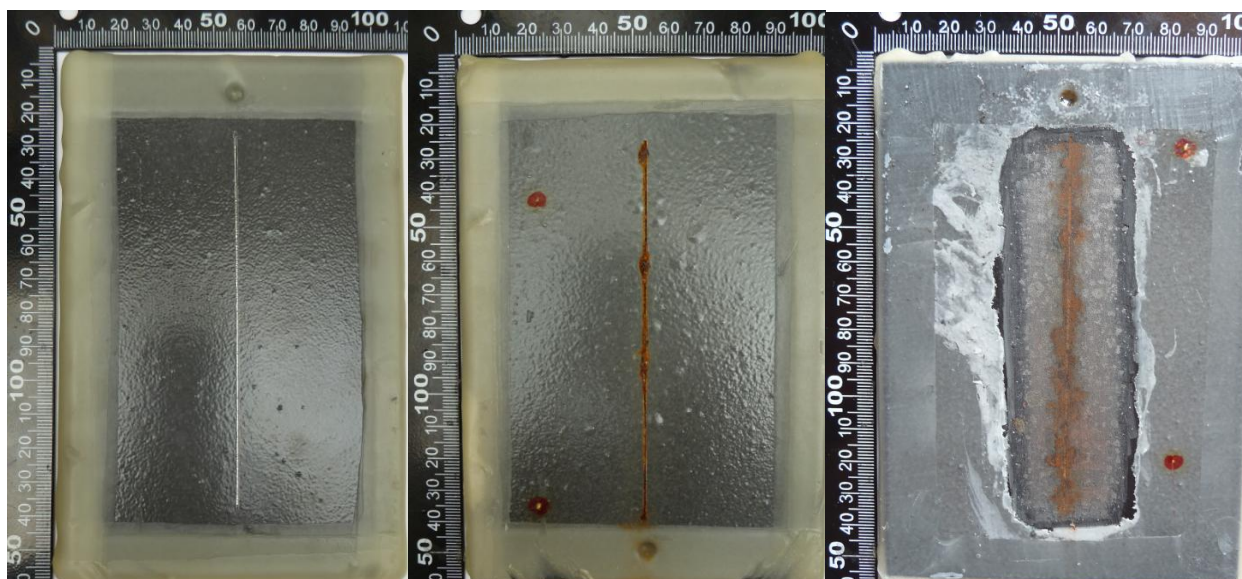
Prorezavění	Koroze	Delaminace	Stupeň koroze v řezu	Puchýřkování	Doba expozice [hod]
Ri 0	V řezu	0	1,9	0	729

Vzorek 8Mg I

Obrázek 24: Vzorek 8Mg I - před expozicí (vlevo), po expozici 729 h (uprostřed), koroze v okolí řezu (vpravo)

Tabulka 25: Zkouška solnou mlhou: Vzorek 8Mg I – hodnocení

Prorezavění	Koroze	Delaminace	Stupeň koroze v řezu	Puchýřkování	Doba expozice [hod]
Ri 5	V řezu, pod puchýřky	0,6	2	4 – 4(S4)	729

Vzorek 8Mg IxZxP

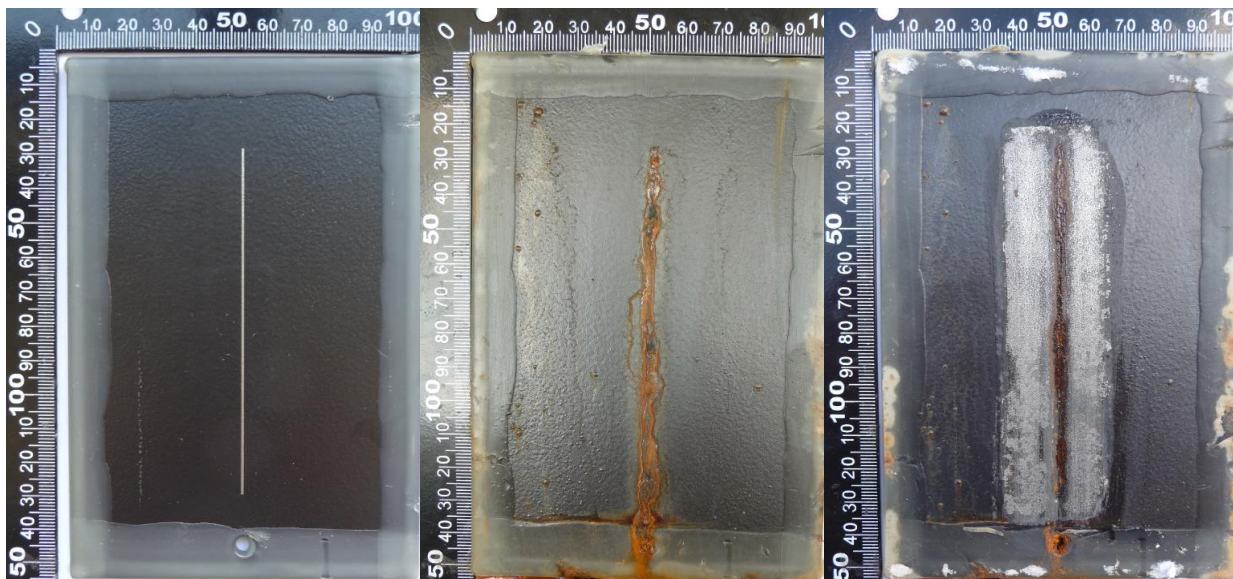
Obrázek 25: Vzorek 8Mg IxZxP - před expozicí (vlevo), po expozici 729 h (uprostřed), koroze v okolí řezu (vpravo)

Tabulka 26: Zkouška solnou mlhou: Vzorek 8Mg IxZxP - hodnocení

Prorezavění	Koroze	Delaminace	Stupeň koroze v řezu	Puchýřkování	Doba expozice [hod]
Ri 0	V řezu	0	3,8	2 – 2(S3)	729

Diskuse výsledků vzorků obsahující Mg I částice

Po vytvrzení nátěrů s obsahem Mg I částic bylo patrné, že podíl částic vystupuje z nátěru, a jejich rozměr je větší, než tloušťka nátěru. Vzhledem k tomu se dala předpokládat brzká reakce s atmosférou v komoře. Nátěry obsahující jednu vrstvu nátěru (1,5Mg I, 3Mg I, 8Mg I), vykazovali již po 48 hodinách expozice tvorbu puchýřků, jejichž množství bylo úměrné hmotnostnímu podílu dispergovaných částic. Puchýřkování dosáhlo nejvyšší hodnoty u povlaku s 8 % hořčíkových částic, kde v okolí řezu došlo i k částečné delaminaci. Obsah plochy zasažené puchýřky je pro vzorek 1,5Mg I 7%, pro 3Mg I 22%, pro 8Mg I 42%. Po odstranění nátěru je patrné, že koroze pod puchýřky zasáhly až na podkladový materiál. Vícevrstvé nátěrové systémy (1,5Mg IxZxP, 3Mg IxZxP, 8Mg IxZxP) prokázaly zvýšenou korozní odolnost oproti jednovrstvým nátěrům. Díky vytvoření další bariéry pomocí nátěru z LV EPS 620 a polyuretanu, omezily propustnost systému nátěrů a značně redukovaly tvorbu puchýřků. I přesto je u vícevrstevných nátěrů patrné částečné vystupování hořčíkových částic z polyuretanové vrstvy nátěru. Puchýřkování dosáhlo znatelně nižších hodnot a jen u vzorku 8Mg IxZxP byl znatelný prostup puchýřků až na podkladový materiál, kde ovšem po době expozice 729 hodin nedošlo k tvorbě rzi.

Výsledky exponovaných vzorků obsahující Mg II částice**Vzorek 3Mg II**

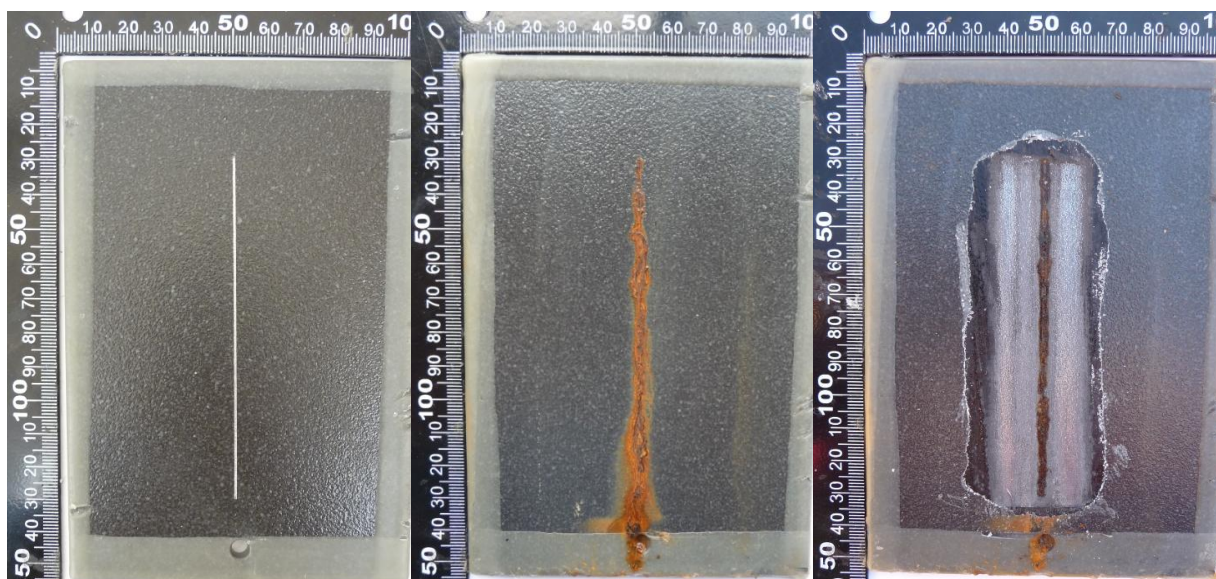
Obrázek 26: Vzorek 3Mg II - před expozicí (vlevo), po expozici 1000 h (uprostřed), koroze v okolí řezu (vpravo)

Tabulka 27: Zkouška solnou mlhou: Vzorek 3Mg II - hodnocení

Prorezavění	Koroze	Delaminace	Stupeň koroze v řezu	Puchýřkování	Doba expozice [hod]
Ri 2	V řezu, pod puchýřky	0	2,2	1 – 1(S2)	1000

Poznámka: Vzorky s nátěry obsahující Mg II částice (3Mg II, 3Mg IIxP, 8Mg II, 8Mg IIxP) byly připraveny v menších tloušťkách nátěru než vzorky obsahující nátěry s částicemi Mg I (viz Tabulka 10, 11). Pro porovnání výsledků mezi částicemi Mg I a Mg II byly připraveny vzorky (8Mg II(tl), 8Mg II(tl)xP), které dosahovaly podobné tloušťky nátěru jako vzorky obsahující Mg I částice. Rozdílné tloušťky nátěrů byly zhotoveny z důvodů porovnání vlivů tloušťky nátěru na jejich korozní odolnost. U vzorků s Mg II částicemi byly použity kovové částice, které dovozovali použití menších tlouštěk nátěrů, aniž by došlo k vystupování částic z nátěru, jako v případě částic Mg I.

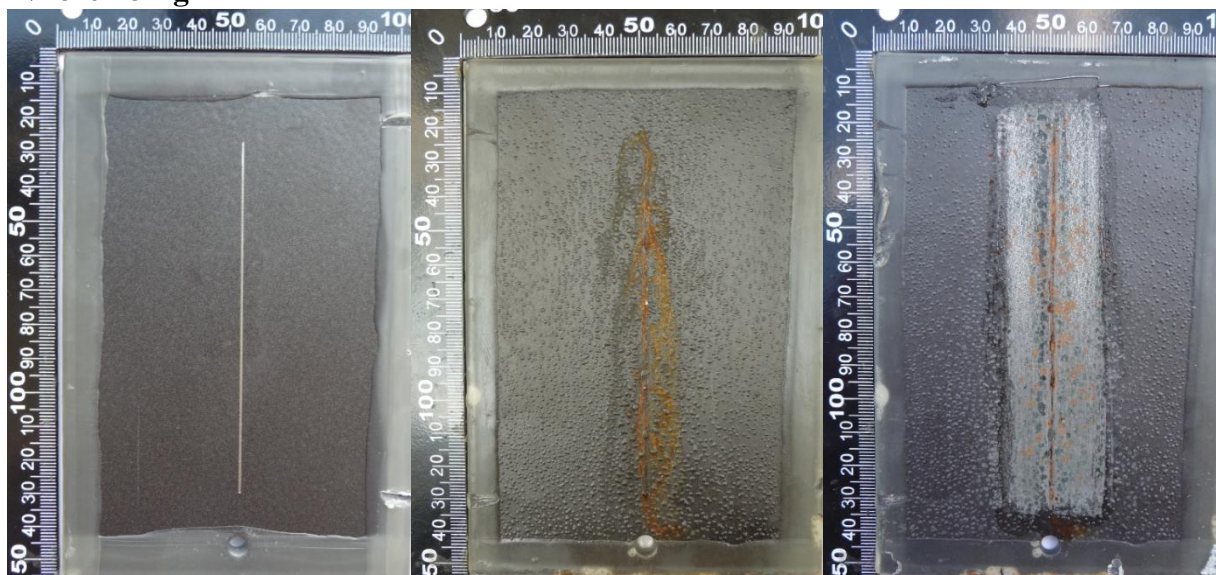
U některých vzorků jsou na exponované straně vidět reliéfy ve tvaru obdélníku nebo kruhu, či lehká zbarvení. Tyto obrazce jsou pouze grafického charakteru, nikoli mechanického, a došlo k nim při nanášení povlaku na protilehlou stranu vzorku. Tyto obrazce nemají žádný vliv na výsledky fyzikálně-mechanických a korozních zkoušek.

Vzorek 3Mg IIxP

Obrázek 27: Vzorek 3Mg IIxP - před expozicí (vlevo), po expozici 715 h (uprostřed), koroze v okolí řezu (vpravo)

Tabulka 28: Zkouška solnou mlhou: Vzorek 3Mg IIxP - hodnocení

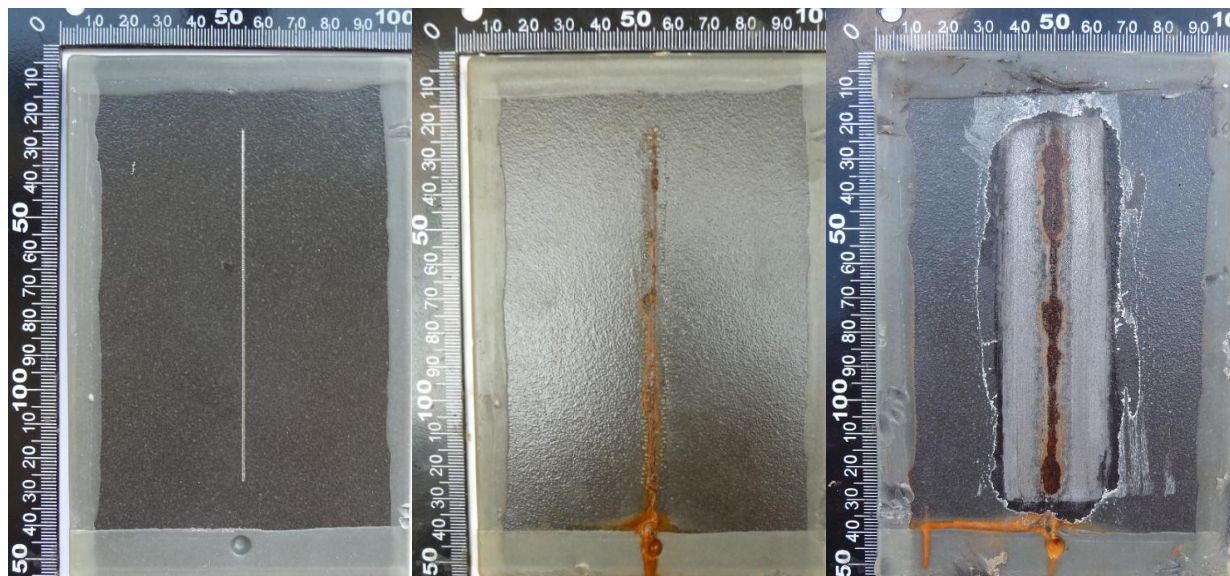
Prorezavění	Koroze	Delaminace	Stupeň koroze v řezu	Puchýřkování	Doba expozice [hod]
Ri 0	V řezu	0	1,8	0	715

Vzorek 8Mg II

Obrázek 28: Vzorek 8Mg II - před expozicí (vlevo), po expozici 1000 h (uprostřed), koroze v okolí řezu (vpravo)

Tabulka 29: Zkouška solnou mlhou: Vzorek 8Mg II - hodnocení

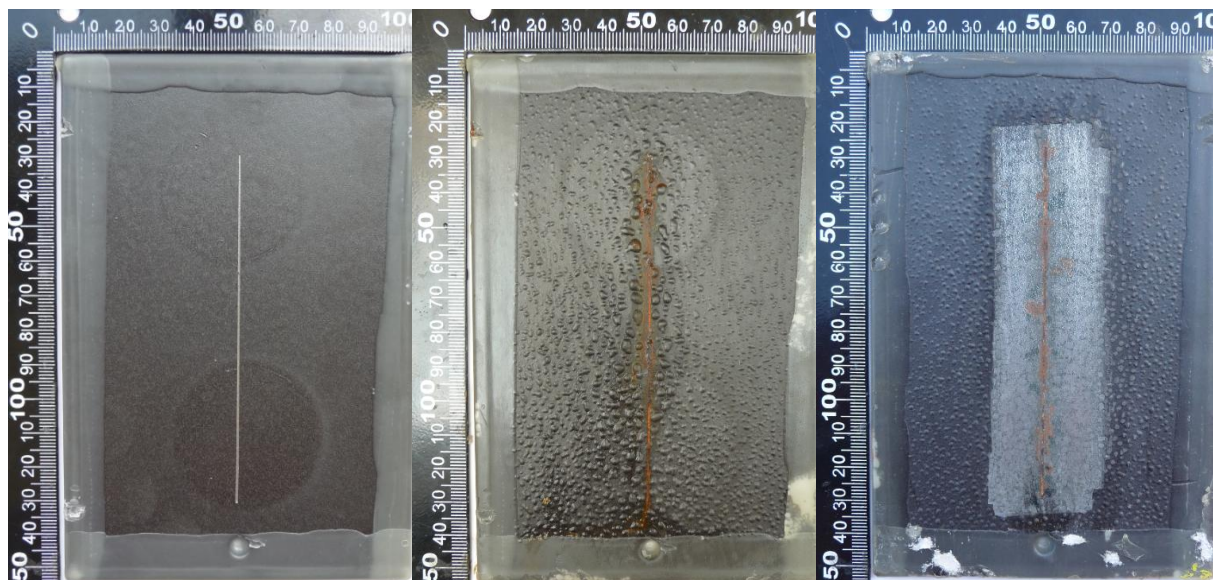
Prorezavění	Koroze	Delaminace	Stupeň koroze v řezu	Puchýřkování	Doba expozice [hod]
Ri 5	V řezu, pod puchýřky	0	1,3	5 – 5(S2)	1000

Vzorek 8Mg IIxP

Obrázek 29: Vzorek 8Mg IIxP - před expozicí (vlevo), po expozici 1000 h (uprostřed), koroze v okolí řezu (vpravo)

Tabulka 30: Zkouška solnou mlhou: Vzorek 8Mg IIxP - hodnocení

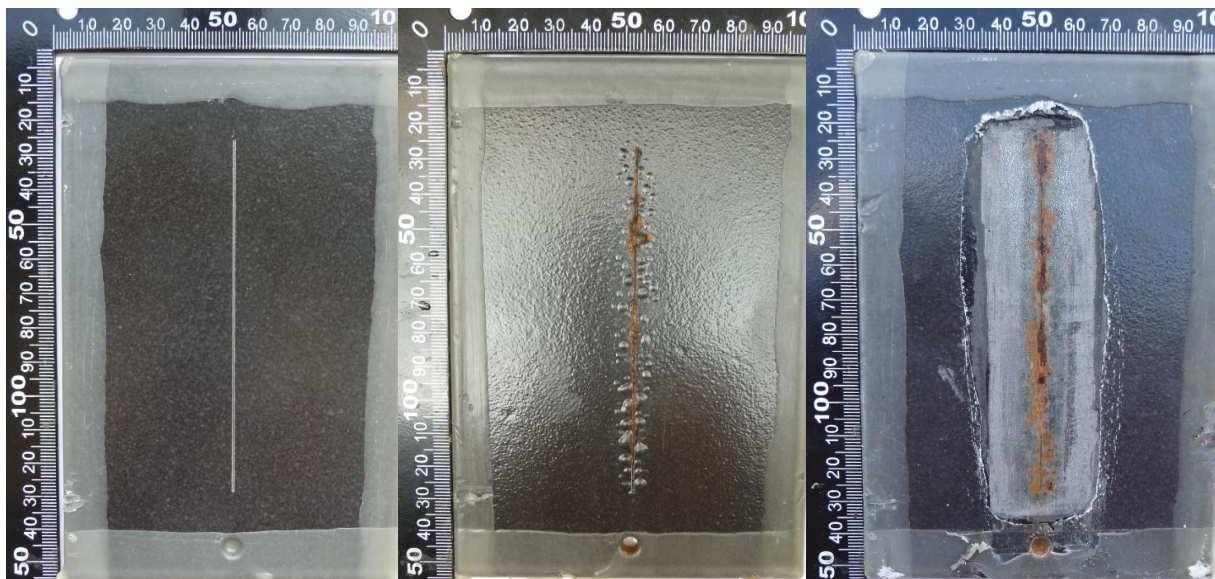
Prorezavění	Koroze	Delaminace	Stupeň koroze v řezu	Puchýřkování	Doba expozice [hod]
Ri 0	V řezu	0	3,5	3 – 3(S2)	1000

Vzorek 8Mg II(tl)

Obrázek 30: Vzorek 8Mg II(tl) - před expozicí (vlevo), po expozici 1000 h (uprostřed), koroze v okolí řezu (vpravo)

Tabulka 31: Zkouška solnou mlhou: Vzorek 8Mg II(tl) - hodnocení

Prorezavění	Koroze	Delaminace	Stupeň koroze v řezu	Puchýřkování	Doba expozice [hod]
Ri 3	V řezu, pod puchýřky	0	1,5	5 – 5(S2)	1000

Vzorek 8Mg II(tl)xP

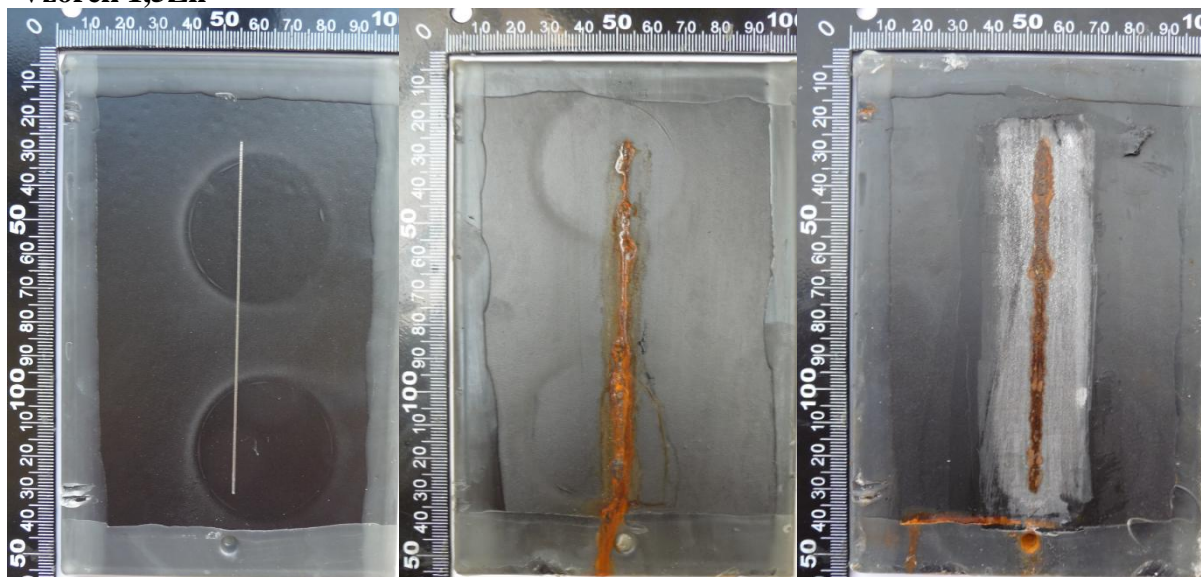
Obrázek 31: Vzorek 8Mg II(tl)xP - před expozicí (vlevo), po expozici 1000 h (uprostřed), koroze v okolí řezu (vpravo)

Tabulka 32: Zkouška solnou mlhou: Vzorek 8Mg II(tl)xP – hodnocení

Prorezavění	Koroze	Delaminace	Stupeň koroze v řezu	Puchýřkování	Doba expozice [hod]
Ri 0	V řezu, pod puchýřky	1,2	2,8	2 – 2(S4)	1000

Diskuse výsledků vzorků obsahující Mg II částice

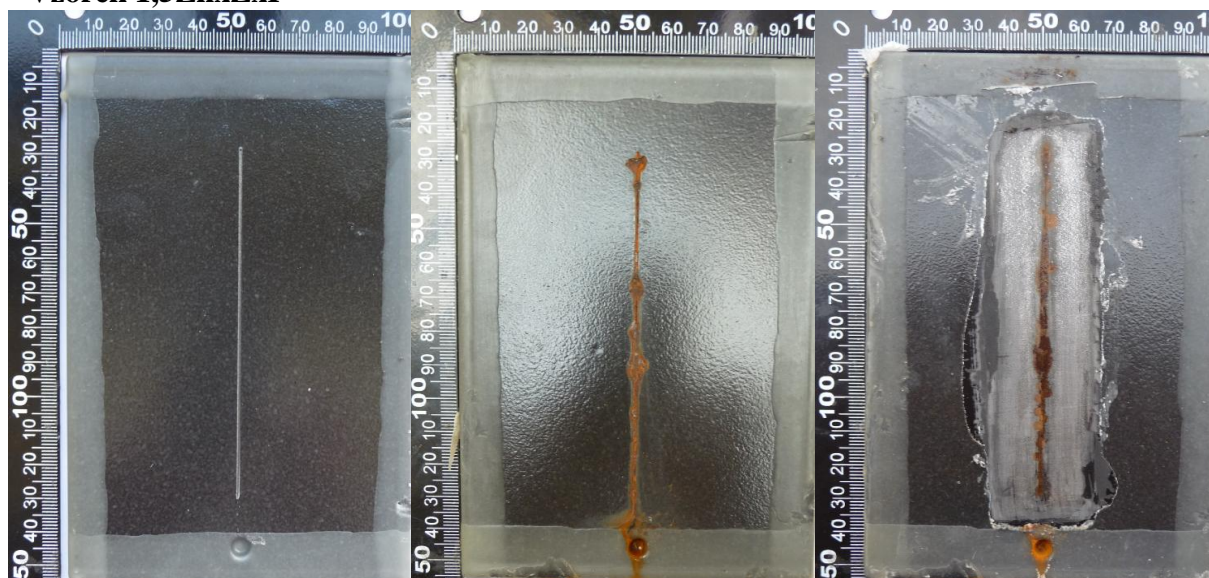
Vzorek 3Mg II vykazoval nízkou tvorbu puchýřků 1 – 1(S2), které se projeví po 200 hodinách expozice. Prorezavění se vyskytovalo pouze pod puchýřky. Naproti tomu vzorky 8Mg II a 8Mg II(tl) již po 96 hodinách expozice vykazovaly drobné puchýřky v okolí řezu. Po 238 hodinách již byla pokryta puchýřky celá exponovaná plocha. Ani po 1000 hodinách expozice v NSS nedošlo k prorezavění skrz nátěr, prorezavění se ovšem vyskytlo po odstranění nátěru na ocelovém substrátu. V porovnání vzorků 8Mg II a 8Mg II(tl) nebyl prokázán vliv tloušťky nátěru na korozní chování. V obou případech bylo korozní chování vzorků identické. U vzorků s krycí vrstvou polyuretanu byl opět prokázán značný bariérový efekt této vrstvy. Vzhledem k tomu, že použití menších částic hořčíku zamezilo vystupování těchto částic z nátěrového systému, nedošlo k tvorbě puchýřků pod vrstvou polyuretanu. Po dobu expozice 1000 hodin vytvořil polyuretan dostatečnou bariéru pro omezení prostupu působící atmosféry. Tvorba puchýřků se soustředila na okolí řezu, díky snazšímu přístupu korozní atmosféry k pórům v nátěrových vrstvách. U vzorku 8Mg II(tl)xP došlo k mírné delaminaci v okolí řezu vlivem podkorodování nátěru korozními produkty.

Výsledky exponovaných vzorků obsahující Zn částice**Vzorek 1,5Zn**

Obrázek 32: Vzorek 1,5Zn - před expozicí (vlevo), po expozici 760 h (uprostřed), koroze v okolí řezu (vpravo)

Tabulka 33: Zkouška solnou mlhou: Vzorek 1,5Zn – hodnocení

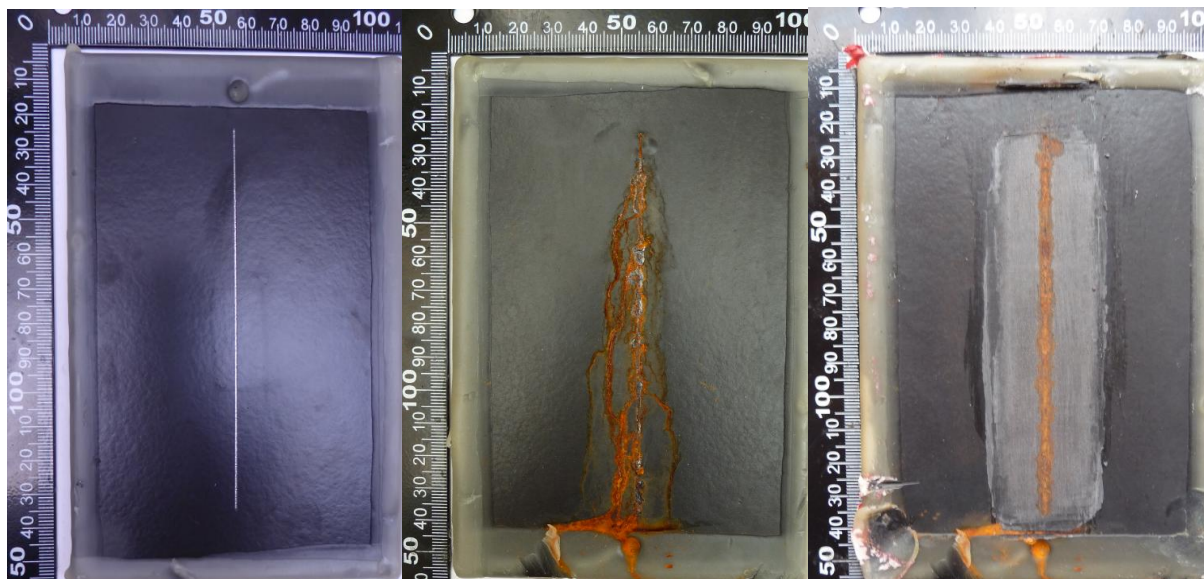
Prorezavění	Koroze	Delaminace	Stupeň koroze v řezu	Puchýřkování	Doba expozice [hod]
Ri 0	V řezu	0	2,9	0	760

Vzorek 1,5ZnxZxP

Obrázek 33: Vzorek 1,5 ZnxZxP - před expozicí (vlevo), po expozici 760 h (uprostřed), koroze v okolí řezu (vpravo)

Tabulka 34: Zkouška solnou mlhou: Vzorek 1,5ZnxZxP – hodnocení

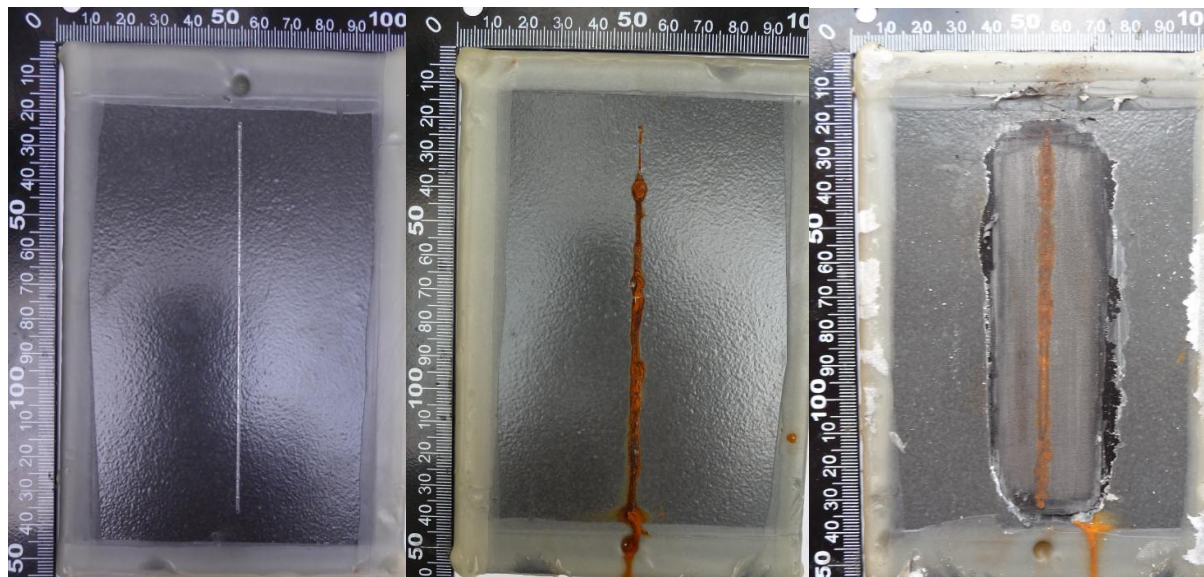
Prorezavění	Koroze	Delaminace	Stupeň koroze v řezu	Puchýřkování	Doba expozice [hod]
Ri 0	V řezu	0	2	0	760

Vzorek 3Zn

Obrázek 34: Vzorek 3Zn - před expozicí (vlevo), po expozici 729 h (uprostřed), koroze v okolí řezu (vpravo)

Tabulka 35: Zkouška solnou mlhou: Vzorek 3Zn – hodnocení

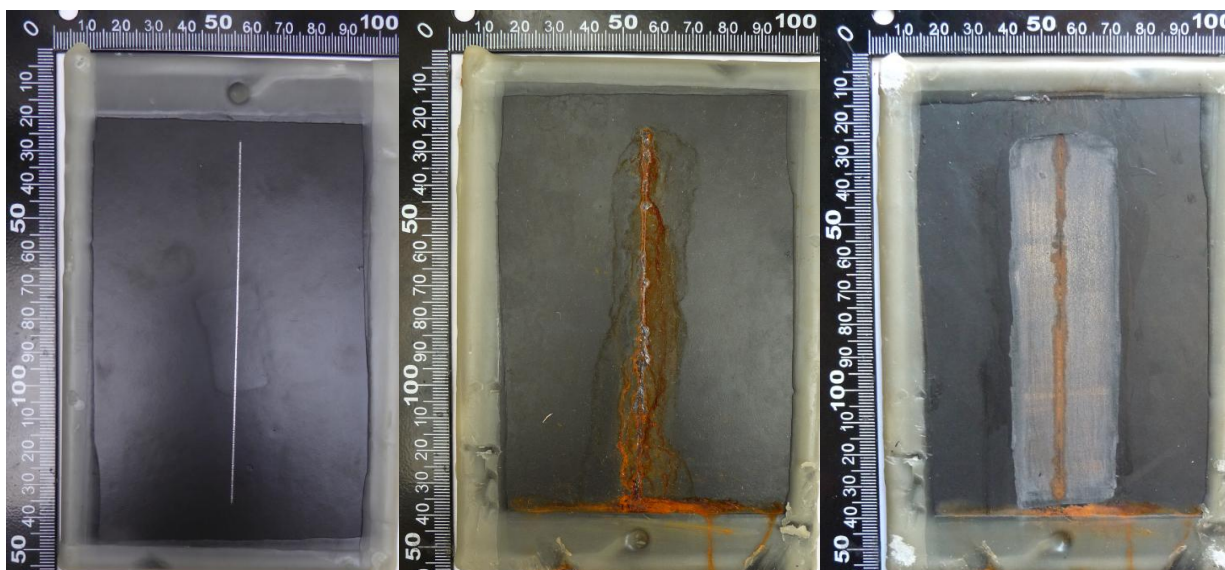
Prorezavění	Koroze	Delaminace	Stupeň koroze v řezu	Puchýřkování	Doba expozice [hod]
Ri 0	V řezu	0	1,8	0	729

Vzorek 3ZnxZxP

Obrázek 35: Vzorek 3ZnxZxP - před expozicí (vlevo), po expozici 729 h (uprostřed), koroze v okolí řezu (vpravo)

Tabulka 36: Zkouška solnou mlhou: Vzorek 3ZnxZxP – hodnocení

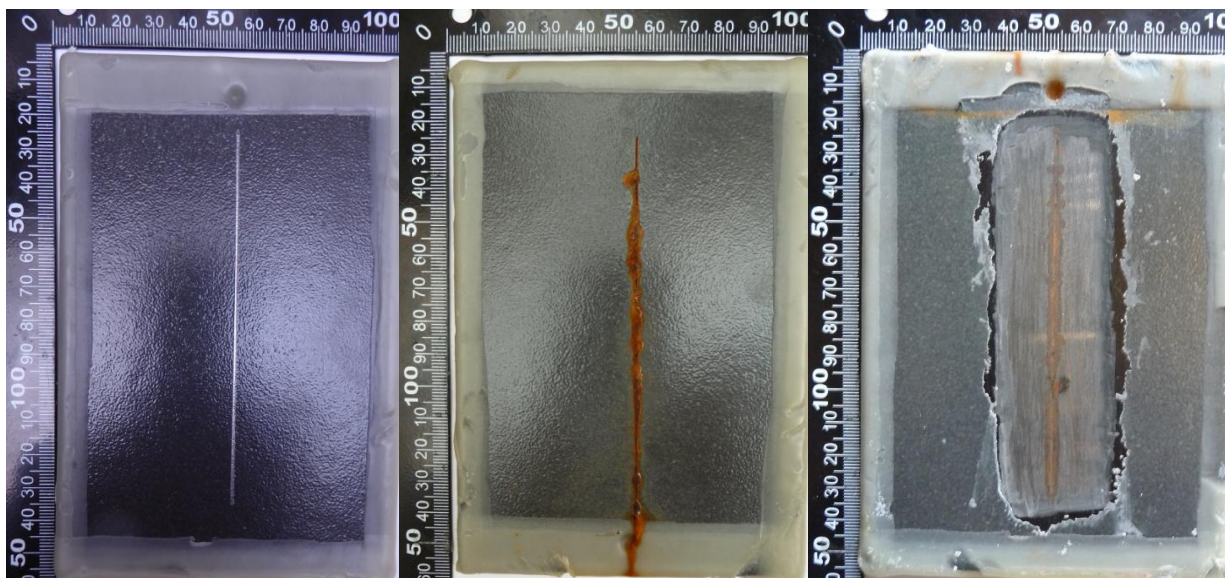
Prorezavění	Koroze	Delaminace	Stupeň koroze v řezu	Puchýřkování	Doba expozice [hod]
Ri 0	V řezu	0	1,8	0	729

Vzorek 8Zn

Obrázek 36: Vzorek 8Zn - před expozicí (vlevo), po expozici 729 h (uprostřed), koroze v okolí řezu (vpravo)

Tabulka 37: Zkouška solnou mlhou: Vzorek 8Zn – hodnocení

Prorezavění	Koroze	Delaminace	Stupeň koroze v řezu	Puchýřkování	Doba expozice [hod]
Ri 0	V řezu	0	1,8	0	729

Vzorek 8ZnxZxP

Obrázek 37: Vzorek 8ZnxZxP - před expozicí (vlevo), po expozici 729 h (uprostřed), koroze v okolí řezu (vpravo)

Tabulka 38: Zkouška solnou mlhou: Vzorek 8ZnxZxP – hodnocení

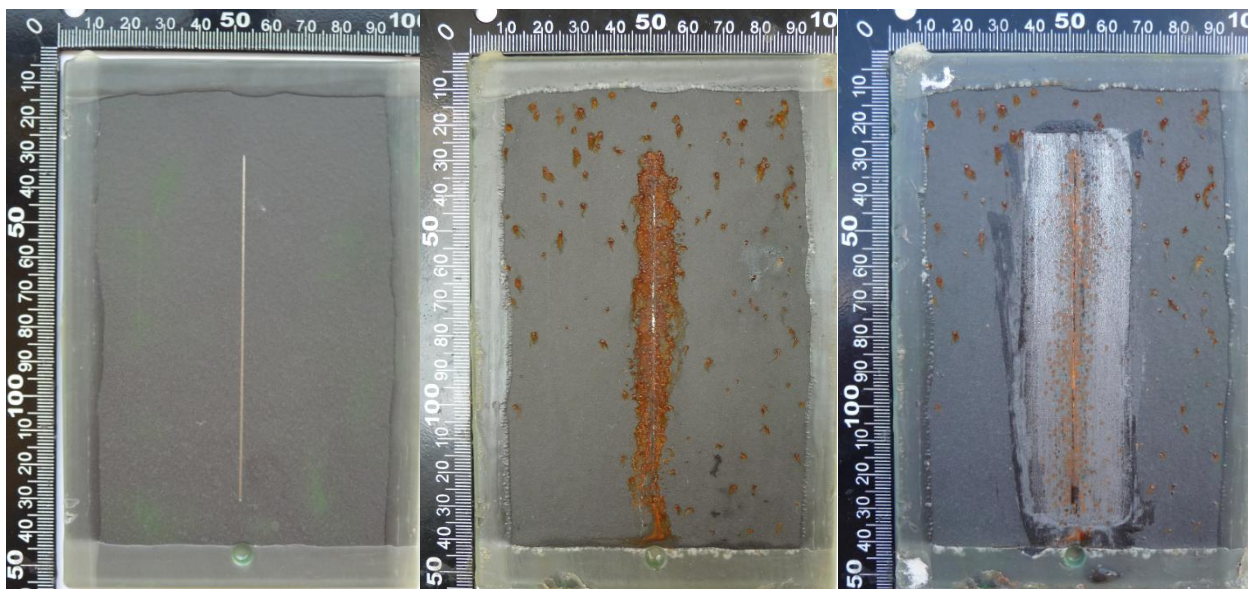
Prorezavění	Koroze	Delaminace	Stupeň koroze v řezu	Puchýřkování	Doba expozice [hod]
Ri 0	V řezu	0	1,7	0	729

Diskuse výsledků vzorků obsahující Zn částice

Nátěry se zinkovými částicemi byly zhotoveny pro případné porovnání korozního chování s nátěry obsahující hořčíkové částice, které jsou stěžejní pro téma této diplomové práce. Testované nátěry s obsahem zinkových částic odpovídaly hmotnostním podílem částic a přibližnou tloušťkou nátěrů testovaným vzorkům s obsahem *Mg I* částic. U nátěrů s hm. podílem zinku nedošlo k výskytu puchýřků u žádného typu povlaku. Zinkové částice mají schopnost reagovat s atmosférou v komoře a zacelovat póry v nátěru, čímž omezují průchod agresivních látek k podkladovému materiálu. Ochrana nátěry se zinkovými částicemi je v praxi běžně používána a její problematika je rozebrána v kapitole 5.2.2. U testovaných vzorků nedošlo k projevu delaminace a koroze v okolí řezu se u všech vzorků držela na podobné, nízké hodnotě. Vzhledem k uspokojivým korozním výsledkům nátěru z LV EPS 620 provedených v této práci, nebylo možné prokázat plný potenciál ochrany pomocí zinkového prachu dispergovaného v nátěrové hmotě LV EPS 620. Doba expozice 729 hodin v prostředí NSS není dostatečná pro specifitější korozní výsledky nátěrů se zinkovými částicemi.

Výsledky exponovaných vzorků obsahující Mg II a Zn částice

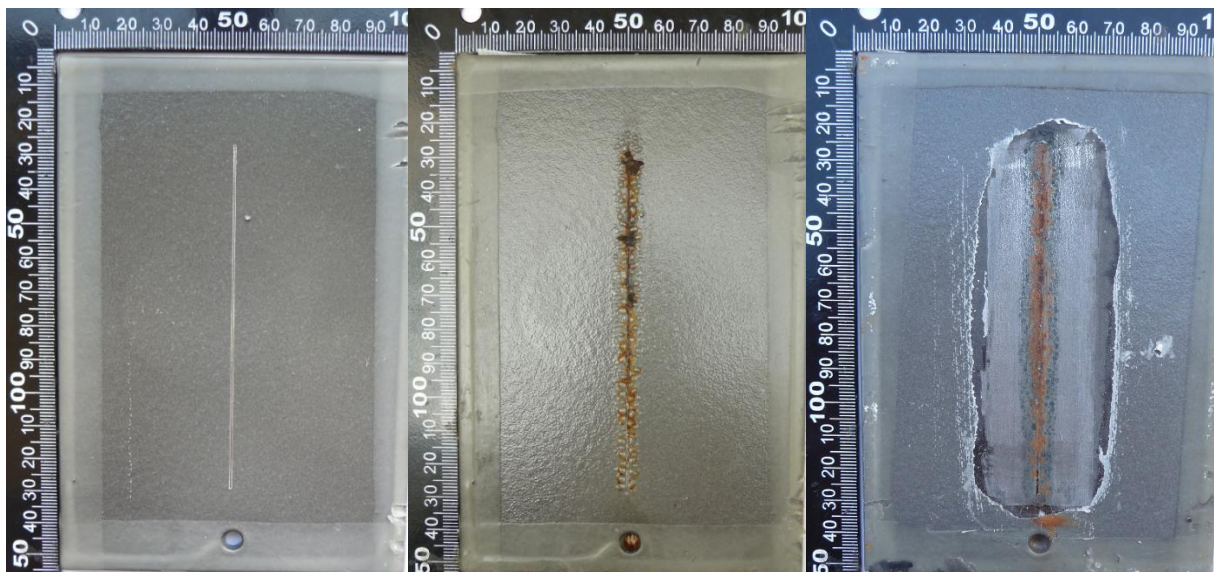
Vzorek 16Mg8Zn



Obrázek 38: Vzorek 16Mg8Zn - před expozicí (vlevo), po expozici 1000 h (uprostřed), koroze v okolí řezu (vpravo)

Tabulka 39: Zkouška solnou mlhou: Vzorek 16Mg8Zn – hodnocení

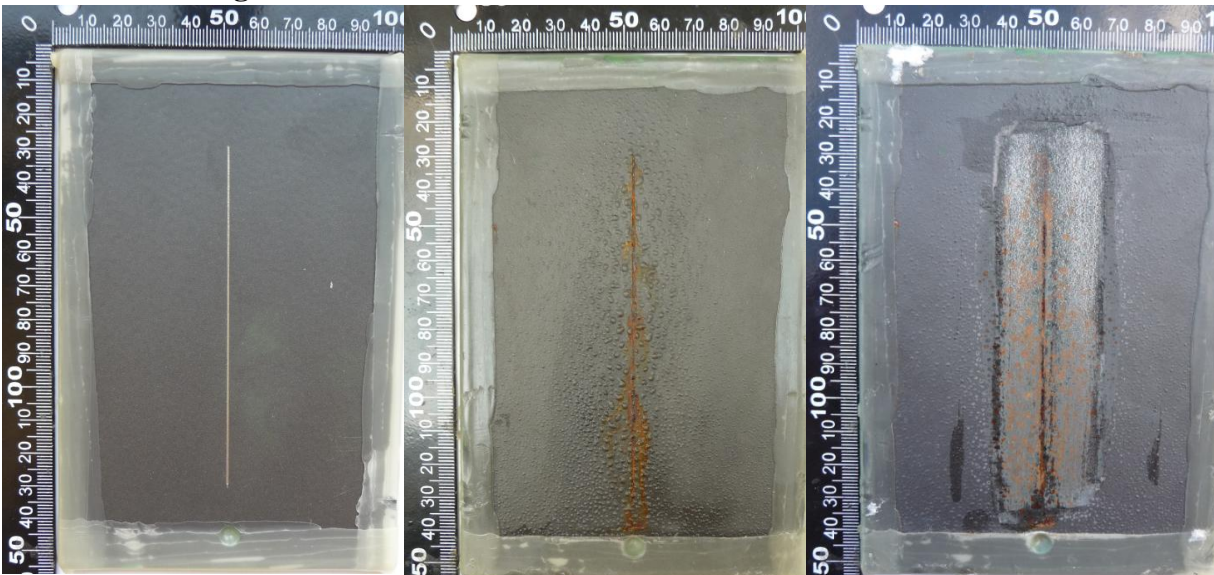
Prorezavění	Koroze	Delaminace	Stupeň koroze v řezu	Puchýřkování	Doba expozice [hod]
Ri 5	V řezu, pod puchýřky	0	2,3	3 – 3(S2)	1000

Vzorek 16Mg8ZnxP

Obrázek 39: Vzorek 16Mg8ZnxP - před expozicí (vlevo), po expozici 1000 h (uprostřed), koroze v okolí řezu (vpravo)

Tabulka 40: Zkouška solnou mlhou: Vzorek 16Mg8ZnxP – hodnocení

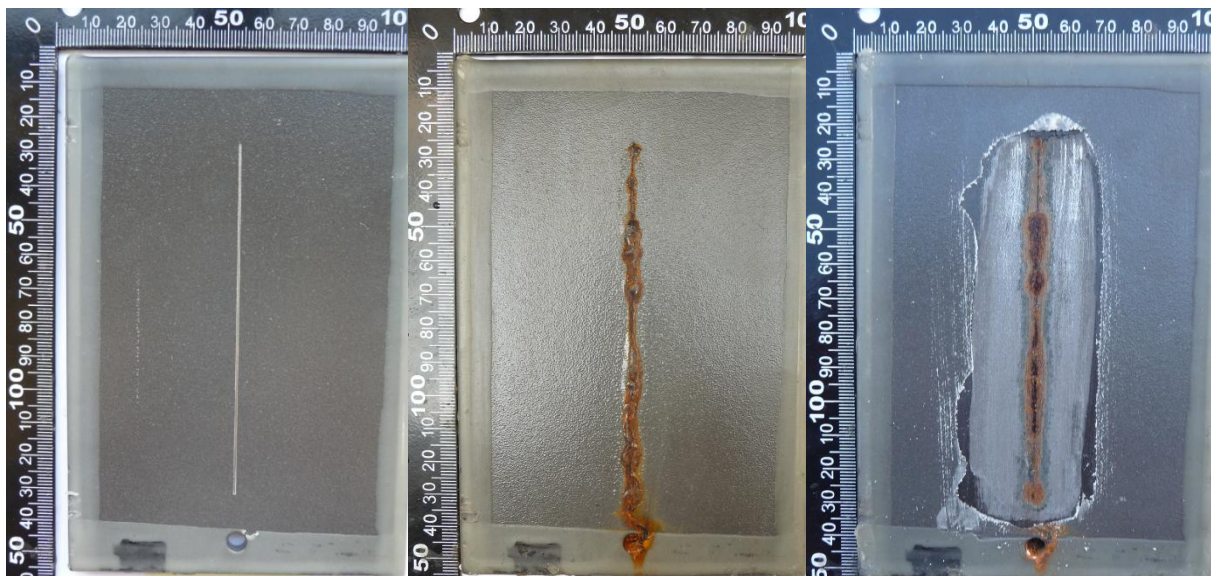
Prorezavění	Koroze	Delaminace	Stupeň koroze v řezu	Puchýřkování	Doba expozice [hod]
Ri 0	V řezu	0,6	2,4	4 – 4(S2)	1000

Vzorek 16Zn8Mg

Obrázek 40: Vzorek 16Zn8Mg - před expozicí (vlevo), po expozici 1000 h (uprostřed), koroze v okolí řezu (vpravo)

Tabulka 41: Zkouška solnou mlhou: Vzorek 16Zn8Mg – hodnocení

Prorezavění	Koroze	Delaminace	Stupeň koroze v řezu	Puchýřkování	Doba expozice [hod]
Ri 5	V řezu, pod puchýřky	0	1,9	5 – 5(S2)	1000

Vzorek 16Zn8MgxP

Obrázek 41: Vzorek 16Zn8MgxP - před expozicí (vlevo), po expozici 1000 h (uprostřed), koroze v okolí řezu (vpravo)

Tabulka 42: Zkouška solnou mlhou: Vzorek 16Zn8MgxP – hodnocení

Prorezavění	Koroze	Delaminace	Stupeň koroze v řezu	Puchýřkování	Doba expozice [hod]
Ri 0	V řezu	0	2,5	3 – 3(S2)	1000

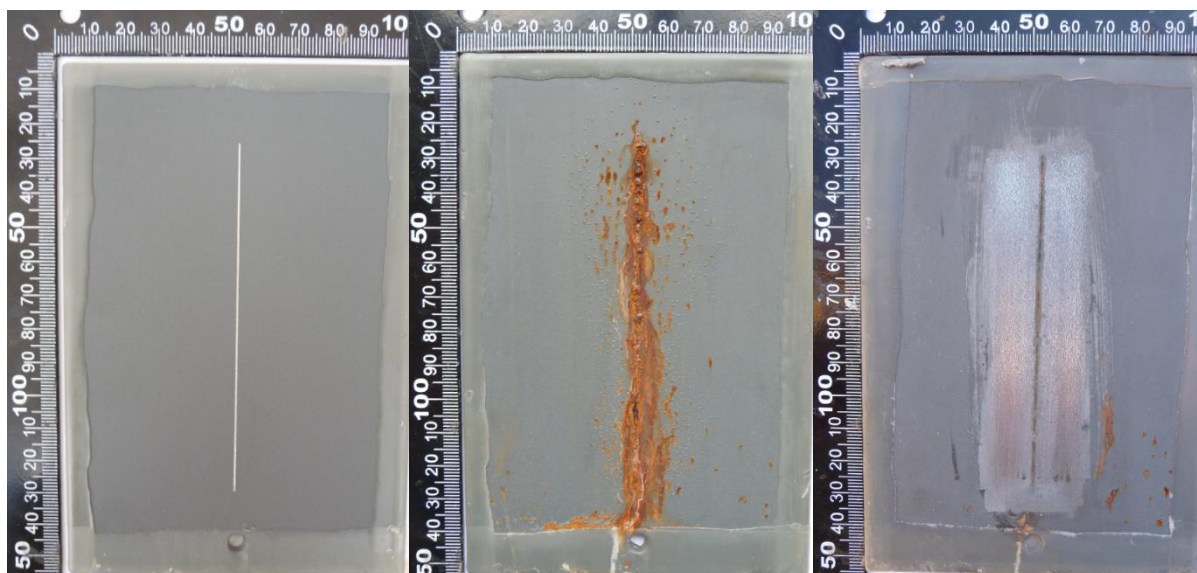
Diskuse výsledků vzorků obsahující Mg II a Zn částice

Nátěry s poměrem 2:1 jak hořčíkových tak zinkových částic v nátěrové hmotě byly zhotoveny pro sledování korozního chování vzorků za účelem vzájemného ovlivnění dispergovaných částic. U vzorků došlo k určitým odlišným charakteristikám korozního chování v průběhu expozice oproti předchozím vzorkům. Na vzorku *16Mg8Zn* se první puchýřky objevily po 120 hodinách expozice a to pouze v okolí řezu. Postupně narůstaly na hustotě a po době expozice došlo k prorezavění v místě puchýřků situovaných zejména v okolí řezu. Tento vzorek je jediný, u kterého došlo k tak výraznému prorezavění v průběhu expozice. Vzorek *16Mg8ZnxP* vykazoval taktéž tvorbu puchýřků v okolí řezu. V exponované ploše dále k tvorbě puchýřků nedošlo. Dle charakteru puchýřků lze usuzovat, že se vytváří pod polyuretanovou vrstvou, kde s postupem doby expozice narůstají na velikosti. U vzorku *16Zn8Mg* již došlo k tvorbě puchýřků v celé exponované ploše, ale přesto jejich intenzita klesala s rostoucí vzdáleností od řezu. Prorezavění exponovaného vzorku bylo hodnoceno nejvyšším stupněm Ri 5. Odlišnost korozního chování od vzorku *16Mg8Zn*, kde došlo z prorezavění skrz puchýřky, může být způsobeno různou tloušťkou nátěru v určitých místech, případně destimulačním efektem zinkových částic u vzorku s vyšším podílem těchto částic *16Zn8Mg*. Vzorek s polyuretanovou

vrstvou $16Zn8MgxP$ prokázal shodné chování jako předchozí vzorek $16Mg8ZnxP$. Opět došlo k tvorbě puchýřků pouze v okolí řezu. Okolní exponovaný povlak nebyl nijak degradován.

Výsledky exponovaných vzorků s vysokým podílem Mg II a Zn částic

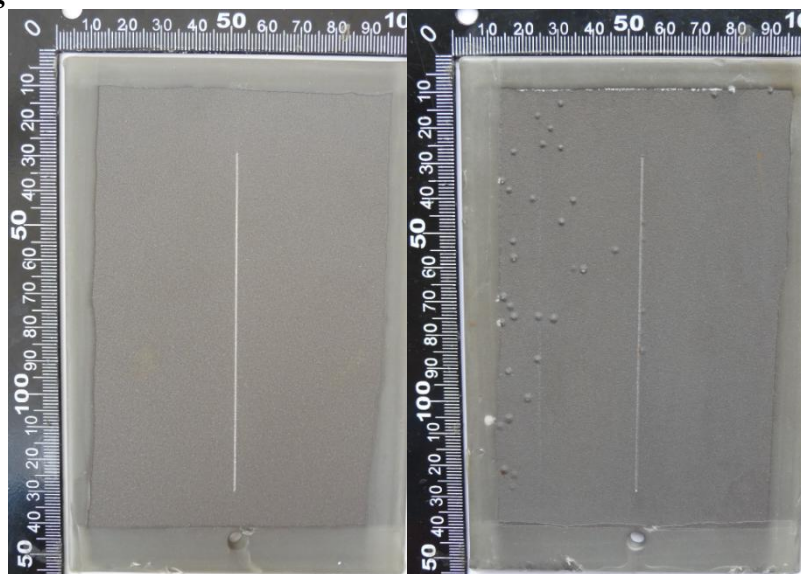
Vzorek 70Zn



Obrázek 42: Vzorek 70Zn - před expozicí (vlevo), po expozici 715 h (uprostřed), koroze v okolí řezu (vpravo)

Tabulka 43: Zkouška solnou mlhou: Vzorek 70Zn – hodnocení

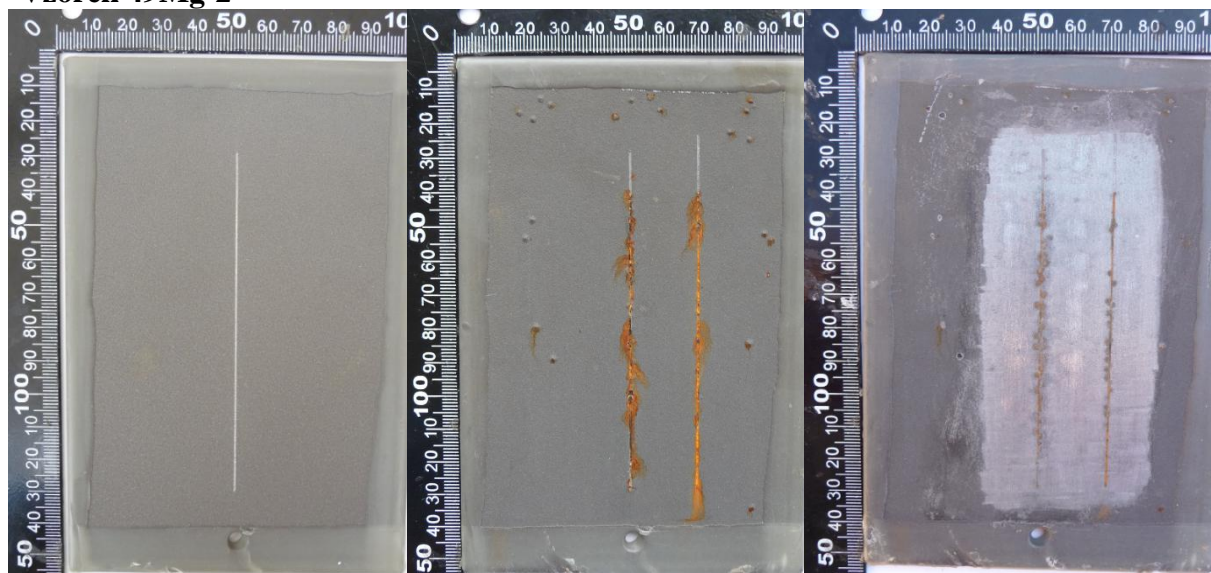
Prorezavění	Koroze	Delaminace	Stupeň koroze v řezu	Puchýřkování	Doba expozice [hod]
Ri 2	V řezu	0	1,1	2 – 2(S2)	715

Vzorek 49Mg

Obrázek 43: Vzorek 49Mg - před expozicí (vlevo), po expozici 715 h (uprostřed)

Tabulka 44: Zkouška solnou mlhou: Vzorek 49Mg – hodnocení

Prorezavění	Koroze	Delaminace	Stupeň koroze v řezu	Puchýřkování	Doba expozice [hod]
Ri 0	0	0	0	2 – 2(S3)	715

Vzorek 49Mg-2

Obrázek 44: Vzorek 49Mg-2 - před expozicí (vlevo), po expozici 715 h (uprostřed), koroze v okolí řezu (vpravo)

Tabulka 45: Zkouška solnou mlhou: Vzorek 49Mg-2 – hodnocení

Prorezavění	Koroze	Delaminace	Stupeň koroze v řezu	Puchýřkování	Doba expozice [hod]
Ri 2	V řezu	0	1,6	2 – 2(S3)	715

Diskuse výsledků vzorků s vysokým podílem Mg II a Zn částic

Nátěry s vyšším podílem kovových částic v matrici sledovaly korozní chování zejména z pohledu elektrochemického ochranného mechanismu. U vzorku 70Zn bylo v matrici dispergováno 70 hm.% zinkových částic, což představovalo překročení KOKP o 1,1 %. KOKP byla pro použité zinkové částice stanovena na 68,9 %. Ani tato hodnota nezabránila tvorbě korozních produktů v řezu a po 500 hodinách expozice došlo k tvorbě puchýřků zejména v okolí mechanického poškození. Po odstranění řezu vzorek vykazoval nejmenší korozi v okolí řezu ze všech testovaných vzorků. V případě 49Mg jsou uvedeny oba vzorky z důvodů rozdílného chování v průběhu expozice. Vzhledem k nedostatku údajů o částicích Mg II, nebylo možné kalkulovat KOKP pro tento typ částic. Použitých 49 hm%. hořčíkových částic, bylo stanoveno na základě viskózního chování suspenze při její dispergaci. Vzorek 49Mg nevykazoval v průběhu expozice vznik koroze v řezu (viz Obrázek 73 – Příloha C). Korozní produkty se zcela v minimální míře vyskytly jen při bližším zkoumání puchýřků. Puchýřky se objevily po 322 hodinách expozice, což je znatelně později oproti vzorkům s nižším obsahem hořčíkových částic. Ani po expozici 715 hodin nebyla zasažena celá exponovaná plocha puchýřky. U vzorku 49Mg nebyl odstraněn nátěr z důvodů určení vzorků pro provedení odtrhové zkoušky přilnavosti. Vzorek 49Mg-2 projevoval částečnou tvorbu korozních produktů po 330 hodinách v řezu. V průběhu expozice po 378 hodinách byl proveden druhý řez na tomto vzorku (viz Obrázek 44), kde k tvorbě rzi v řezu došlo po 244 hodinách (viz Obrázek 74 – Přílohy C). Po odstranění nátěru byla koroze v okolí řezu hodnocena nízkým stupněm $c = 1,6$. Vzhledem k nízkému počtu exponovaných vzorků nelze s přesností určit důvod rozdílného chování obou vzorků. Puchýřkování se objevilo na obou vzorcích přibližně ve stejné době, tvorba korozních produktů v řezu a výskyt rzi u puchýřků vzorku 49Mg-2 může být způsobena větší pórovitostí nátěru, znečištěním při provádění aplikace nátěru, nečistoty v řezu vzniklé nedopatřením, případně dřívějšího vyčerpání elektrochemického potenciálu ochrany. Vzorky s vysokým podílem hořčíkových částic přesto vykazovaly zcela odlišné korozní chování ve srovnání se vzorky s nízkou koncentrací hořčíkových částic. Značně potlačena byla produkce puchýřků, stupeň koroze v řezu a tvorba rzi v řezu.

Shrnutí výsledků zkoušek v neutrální solné mlze

Jak je patrné z výše uvedených korozních zkoušek, výsledky korozního chování nátěrů s hořčíkovými částicemi jsou závislé na několika faktorech. U nízkých hmotnostních koncentrací kovových částic (1,5 %, 3 %, 8 %) došlo vždy k degradaci nátěru osmotickými puchýřky. Tvorba puchýřků je závislá především na vystavení částic hořčíku působení neutrálního korozního prostředí. Oxid na povrchu hořčíku přechází ve vlhkých prostředích na hydroxid $Mg(OH)_2$, který díky malé rozpustnosti vytváří ochranou bariéru proti působení korozní atmosféry. Jak bylo uvedeno v kapitole 5.2.3, hydroxid dále přechází na uhličitan s vysokou korozní odolností. Tato vlastnost je ovšem závislá na hodnotě pH a teplotě. [47] V neutrálních prostředích byla prokázána zcela nedostatečná korozní odolnost hořčíku, způsobená nedostatečnou rychlostí tvorby korozních ochranných produktů hořčíku. Faktory jako depolarizace vodíku při korozi hořčíku, pórovitost nátěru, působení chloridů, difuze vody skrz nátěrový systém a její následná kumulace vytváří osmotické puchýřky, které jsou naplněny tekutinou (viz Obrázek 62 – Příloha C). Tato tekutina vznikla difuzí okolní atmosféry skrz nátěr. Částečné zvýšení korozní odolnosti projevily vzorky s nátěrem z polyuretanu. Polyuretan díky nízké nasákavosti a pórovitosti značně zpomaluje difuzi korozní atmosféry k podkladovému materiálu. Druhým zkoumaným faktorem byl vliv velikosti hořčíkových částic v případě *Mg I* a *Mg II*. Použité částice *Mg I* jsou nevhodné pro svou velikost převyšující tloušťku nátěru. *Mg II* částice vykazovaly v nátěrech shodné korozní chování, ovšem puchýřky dosahovaly menší velikosti. Při použití nízkých hm. koncentrací se neprojevil vliv rozdílné velikosti částic na korozní chování vzorků. Vznik puchýřků je také ovlivněn chemickou příměsí ve složení jednotlivých prvků. Jedním z nejlepších výsledků testovaných vzorků s kovovými částicemi dosáhl vzorek *49Mg*. U tohoto vzorku bylo prokázáno působení elektrochemického mechanismu ochrany. Řez byl u jednoho vzorku chráněn po dobu expozice (715 hodin), u druhého se korozní produkty vyskytly až po 330 hodinách v prostředí NSS. Vznik puchýřků v průběhu expozice může být způsoben pórovitostí nátěru (viz Obrázek 59, 60 – Příloha B). Lepších korozních výsledků by se docílilo použitím menších částic a vyšší hmotnostní koncentrací pigmentu v matrici.

Nátěrové hmoty s dispergovanými zinkovými částicemi dosahovaly dobrých korozních výsledků. Použití hmotnostních koncentrací 1,5 %, 3 %, 8% neumožňuje vznik elektrochemického mechanismu ochrany. U těchto koncentrací jde o bariérový efekt, kdy korozní produkty zinku mají schopnost utěšňovat póry v nátěru. Vzhledem k nízké koncentraci je to spíše bariérový efekt na lokálních místech. V případě vzorku *70Zn* byl

předpoklad vzniku elektrochemického mechanismu ochrany, vzhledem k překročení KOKP. Literatura [44] uvádí, že pokud je překročena KOKP, hrozí riziko vzduchových bublin mezi částicemi místo vyplnění pojivem. Přesto se běžně, jak uvádí Walsch a spol. [61], používají nátěry s obsahem částic větším než 80 hm.%. Vzorek přesto vykazoval vznik korozních produktů v řezu a v průběhu expozičního času i tvorbu puchýřků. Použitá hmotnostní koncentrace nebyla dostatečná pro prokázání elektrochemického ochranného mechanismu.

Vzorky s poměrem obou kovových částic vykazují chování charakteristické pro nátěry s nízkým podílem kovových částic, jak bylo prokázáno. Destimulační efekt mezi částicemi byl značně omezen poměrně nízkým hmotnostním podílem částic.

Vzorky Z , $Z(tl)$, $2xZxP$, dosáhly dobrých korozních vlastností po dobu expozice v NSS.

Jednou z možností jak dosáhnout vyšších korozních vlastností nátěrů s hořčíkovými částicemi, by bylo použití odlišného typu urychlené korozní zkoušky. Literatura [62] uvádí, že nízký obsah CO_2 v prostředí zkoušky neutrální solnou mlhou, má za následek minimální tvorbu uhličitanu hořečnatého $MgCO_3$, který má silné antikorozi účinky. Řešením by mohlo být použití cyklické korozní komory, která lépe simuluje atmosférické korozní podmínky, kde díky vyšší koncentraci CO_2 se snáze vytváří ochranný uhličitan hořečnatý. Dalším faktorem ovlivňující korozi hořčíku je hodnota pH prostředí. Z toho hlediska je vhodné použití nátěru s hořčíkovými částicemi v alkalických prostředích. Omezila by se sice použitelnost těchto nátěrových systémů, ovšem byla by zaručena výborná korozní odolnost v alkalických roztocích až do bodu varu. [59] Jak ukázal provedený experiment v diplomové práci, v otázce následného výzkumu by bylo vhodné zaměřit se na vysoké hmotnostní koncentrace (> 40 hm.%) hořčíkových částic, kde je významný potenciál elektrochemického ochranného mechanismu. Při použití menších rozměrů ($< 20 \mu m$) částic, by bylo možné docílit vyšší hmotnostní koncentrace za současného snížení pórovitosti nátěrů, které by svými korozními vlastnostmi vyrovnaly nebo překonaly, dnes používané nátěry bohaté na zinkový prach.

6.2.5 ČSN EN ISO 6270-2 – Stanovení odolnosti proti vlhkosti – expozice v prostředí kondenzace vody

Vzorky byly umístěny v prostoru kondenzační komory pod úhlem rovným 60° k horizontále dle normy. Teplota v komoře byla udržována v rozmezí 40 ± 3 °C. Jako médium byla použita demineralizovaná vody, která byla v průběhu testu měněna. Vzhledem k množství připravených nátěrů a rozměrům komory, nebylo možné tuto zkoušku provést na všech vzorcích. Hodnocenými kritérii byla koroze, prorezavění dle ČSN EN ISO 4628-3¹⁹ a stupeň puchýřkování. V následující tabulce jsou uvedeny testované povlaky, kdy byl vystaven vždy jeden exponát, od každého typu povlaku. Doba expozice u všech vzorků dosahovala hodnoty 477 hodin, což je dle normy ČSN EN ISO 12994-6²⁰ doba expozice pro korozní prostředí C5.

Tabulka 46: Exponované povlaky v prostředí kondenzace vody

Z	3Mg II	3Mg IIxP	8Mg II
8Mg IIxP	16Mg8Zn	16Mg8ZnxP	16Zn8Mg
16Zn8MgxP	49Mg	70Zn	8Mg II s řezem

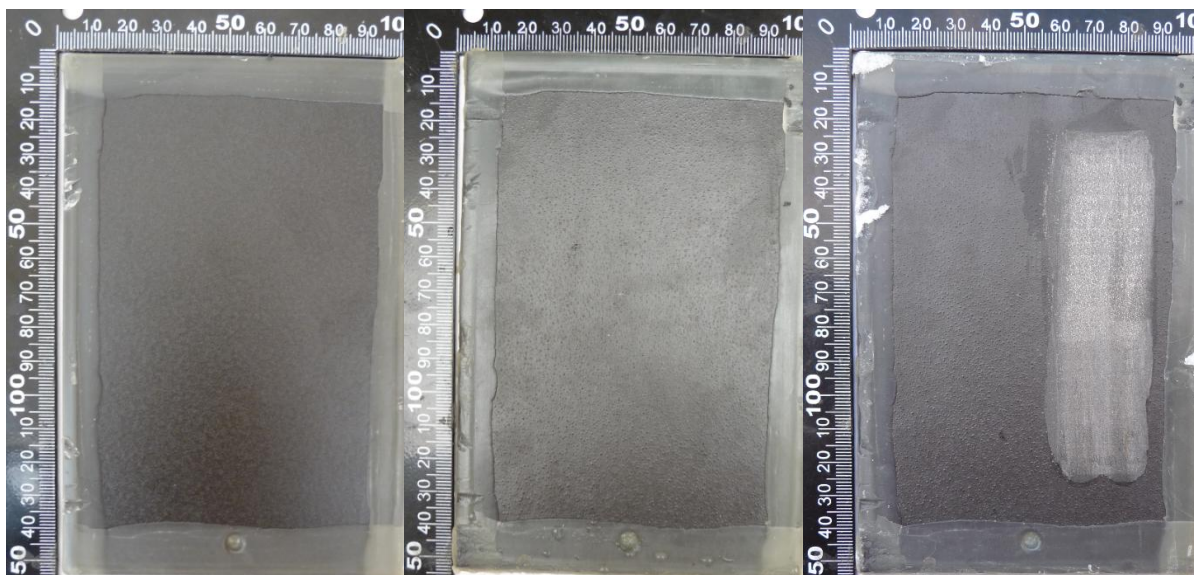


Obrázek 45: Expozice vzorků v prostředí kondenzace vody

Poznámka: Vzorky 49Mg, 70Zn, Z, po ukončení doby expozice nevykazovaly žádný degradační proces způsobený působením kondenzace vody. Tyto vzorky budou pouze fotograficky uvedeny v příloze (DVD disk) této práce. Vyhodnocení se bude týkat pouze vzorků, které vykazaly určitou anomálii během průběhu expozice. Odstranění nátěru a vyhodnocení degradace základního materiálu proběhlo vždy nejméně po 24 hodinách kondicionování vzorku.

¹⁹ ČSN EN ISO 4628-3:2003 Nátěrové hmoty – Hodnocení degradace nátěrů – Klasifikace množství a velikosti defektů a intenzity jednotlivých změn vzhledu – Část 3: Hodnocení stupně prorezavění

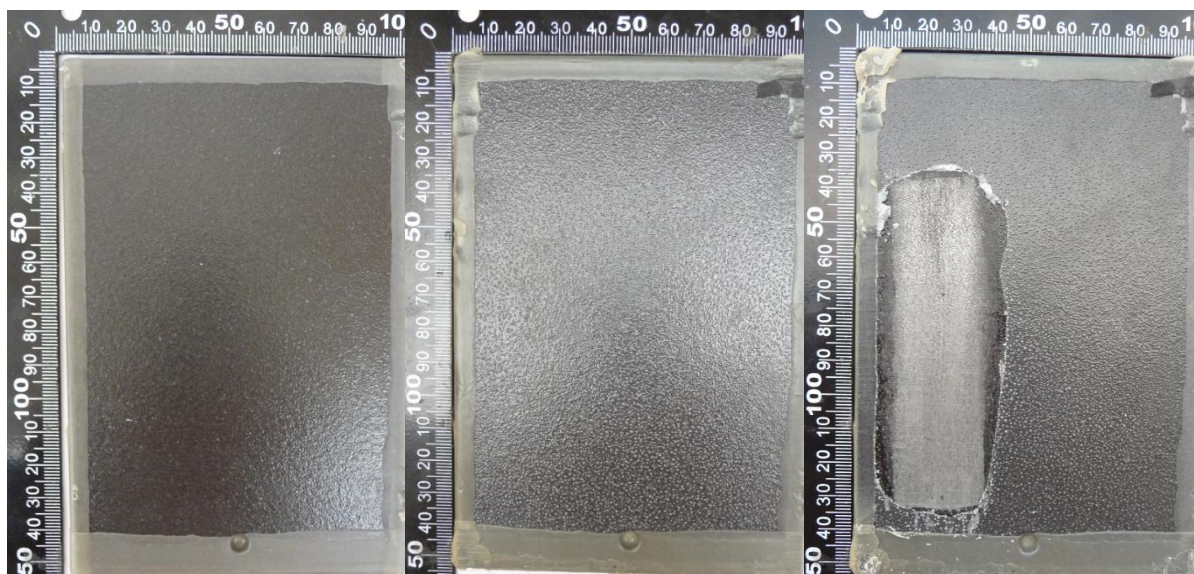
²⁰ ČSN EN ISO 12944-6 – Nátěrové hmoty – Protikorozní ochrana ocelových konstrukcí ochrannými nátěrovými systémy – Část 6: Laboratorní zkušební metody

Výsledky exponovaných vzorků v prostředí kondenzace vody**Vzorek 8Mg II**

Obrázek 46: Vzorek 8Mg II - před expozicí (vlevo), po expozici 477 h (uprostřed), po odstranění nátěru (vpravo)

Tabulka 47: Zkouška v prostředí kondenzace vody: Vzorek 8Mg II – hodnocení

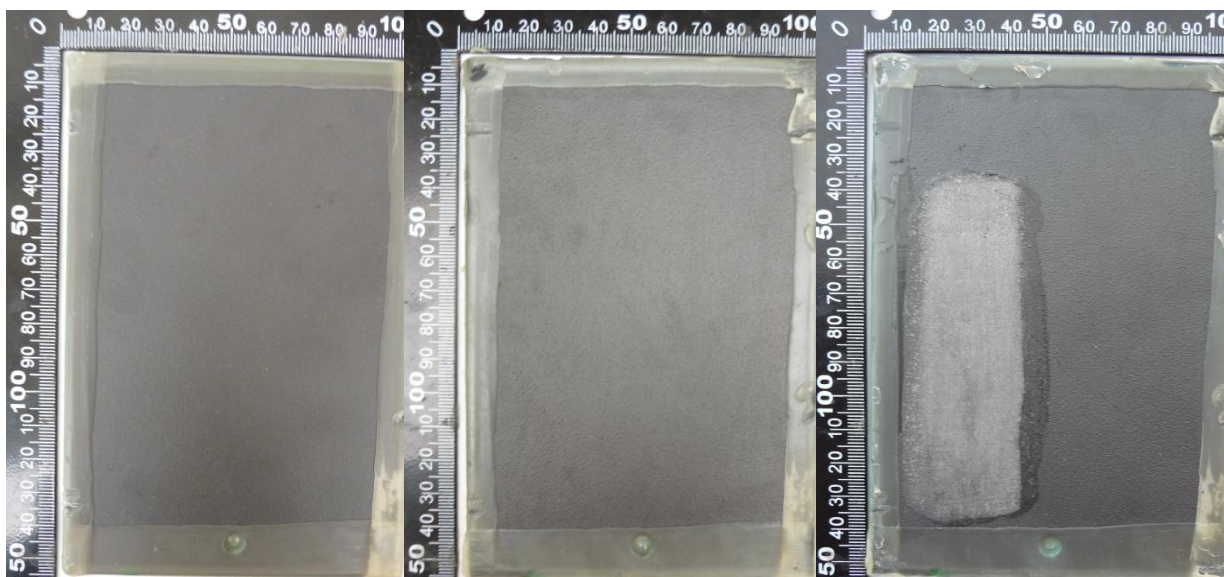
Označení vzorku	Koroze	Prorezavění	Puchýřkování	Doba expozice [hod]
8Mg II	0	Ri 0	5 – 5(S2)	477

Vzorek 8Mg IIxP

Obrázek 47: Vzorek 8Mg IIxP - před expozicí (vlevo), po expozici 477 h (uprostřed), po odstranění nátěru (vpravo)

Tabulka 48: Zkouška v prostředí kondenzace vody: Vzorek 8Mg IIxP – hodnocení

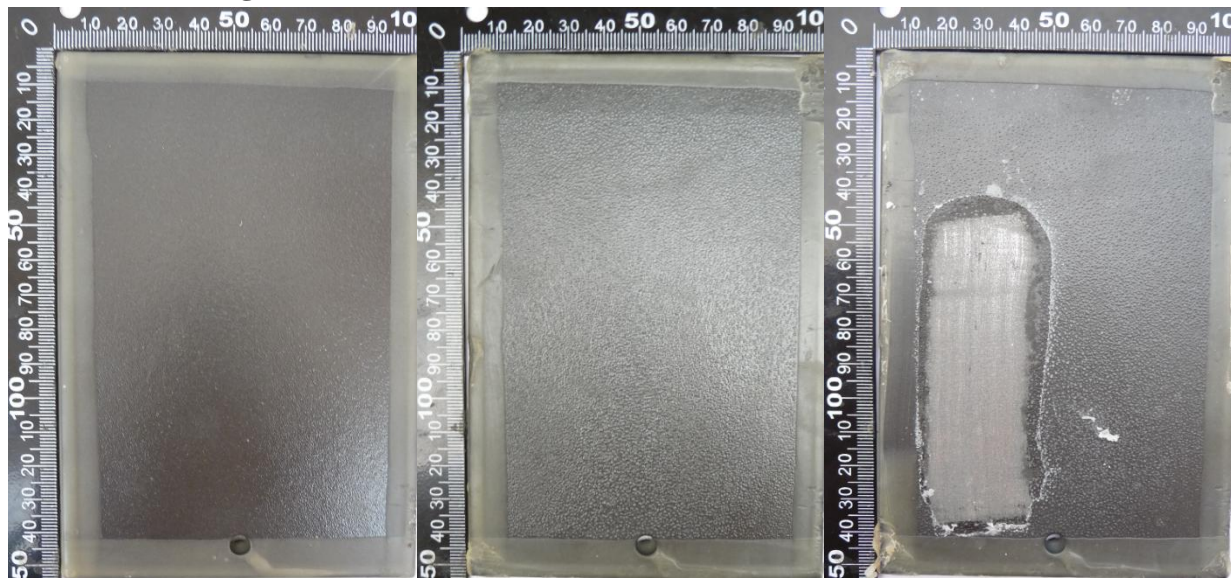
Označení vzorku	Koroze	Prorezavění	Puchýřkování	Doba expozice [hod]
8Mg IIxP	0	Ri 0	5 – 5(S2)	477

Vzorek 16Zn8Mg

Obrázek 48: Vzorek 16Zn8Mg - před expozicí (vlevo), po expozici 477 h (uprostřed), po odstranění nátěru (vpravo)

Tabulka 49: Zkouška v prostředí kondenzace vody: Vzorek 16Zn8Mg – hodnocení

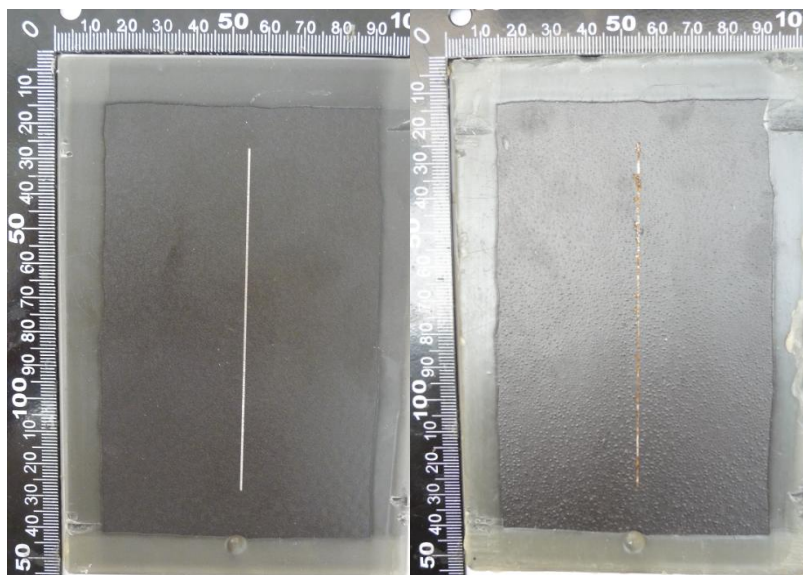
Označení vzorku	Koroze	Prorezavění	Puchýřkování	Doba expozice [hod]
16Zn8Mg	0	Ri 0	5 – 5(S1)	477

Vzorek 16Zn8MgxP

Obrázek 49: Vzorek 16Zn8MgxP - před expozicí (vlevo), po expozici 477 h (uprostřed), po odstranění nátěru (vpravo)

Tabulka 50: Zkouška v prostředí kondenzace vody: Vzorek 16Zn8MgxP – hodnocení

Označení vzorku	Koroze	Prorezavění	Puchýřkování	Doba expozice [hod]
16Zn8MgxP	0	Ri 0	5 – 5(S1)	477

Vzorek 8Mg II s řezem

Obrázek 50: Vzorek 8Mg II s řezem - před expozicí (vlevo), po expozici 477 h (vpravo)

Tabulka 51: Zkouška v prostředí kondenzace vody: Vzorek 8Mg II s řezem – hodnocení

Označení vzorku	Koroze	Prorezavění	Puchýřkování	Doba expozice [hod]
8Mg II s řezem	Částečně v řezu	Ri 0	5 – 5(S2)	477

Diskuse výsledků zkoušky provedené v prostředí kondenzace vody

Pro tuto zkoušku bylo zvoleno prostředí s konstantní vlhkostí působící na exponované vzorky. Zkouška slouží k určení defektů, které mohou vznikat během vystavení vzorků vlhkému okolnímu prostředí.

Největší degradace povlaku po provedení této zkoušky byla zaznamenána u vzorku 8Mg II. Po 120 hodinách expozice se na vzorku začaly objevovat drobné puchýřky. Puchýřky po skončení expozice dosáhly hodnoty 5 – 5(S2). Dle vzorku 8Mg II s odstraněným nátěrem (Obrázek 46 - vpravo) je patrné, že ke korozi základního materiálu nedošlo. Tvorba puchýřků je způsobena reakcí hořčíku s vodou. Produkt vzniklý touto reakcí je hydroxid hořečnatý (viz kapitola 5.2.3), za současné vodíkové depolarizace. Vrstva nátěru i přes tvorbu puchýřků poskytla dostatečnou ochranu pro podkladový materiál. Vzorek 8Mg IIxP opatřený druhou vrstvou nátěru z polyuretanu, vykazoval též tvorbu puchýřků, které se ovšem tvořili pod touto vrstvou z polyuretanu. Je tedy zřejmé, že vrstva polyuretanu nezabrání prostupování vlhkosti k vrstvě nátěru s hořčíkovými částicemi. Zde dochází k reakci hořčíkových částic s vlhkostí prostupující skrz nátěry. Tvorba korozních produktů je dále urychlována působením zvýšené teploty. K prorezavění u uvedených vzorků nedošlo.

Pro možnou korelaci chování hořčkových částic v prostředí zkoušky solnou mlhou a zkoušky expozice v prostředí kondenzace vody, byl vystaven jeden vzorek *8Mg II s řezem*, který byl opatřen mechanickým poškozením ve formě řezu skrz vrstvu nátěru. Po 477 hodinách expozice došlo v řezu k tvoření korozních produktů působením atmosféry komory na ocelový podklad. Korozními produkty je zasažena větší část řezu. Přesto je množství korozních produktů v řezu značně nižší než u zkoušky solnou mlhou. Konstrukce a expozice v kondenzační komoře poskytnuté Ústavem strojírenské technologie ČVUT v Praze není ideální. Není zcela zabezpečeno stékání zkondenzované vody po vzorcích, dále není zabezpečeno lineární rozložení působící kondenzace a teploty. Elektrochemický mechanismus ochrany při této koncentraci hořčkových částic nebyl prokázán.

Vzhledem k vysoké reaktivitě hořčíku byly vytvořeny nátěry, obsahující poměr zinkových a hořčkových částic, kde by reaktivita hořčíku mohla být potlačena právě pomocí působení zinkových částic. Teorie působení zinkových částic je rozebrána v kapitole 5.2.2. Přesto u vzorků *16Zn8Mg* a *16Zn8MgxP* došlo k tvorbě puchýřků, které odpovídají dle normy hodnotě 5 – 5(S1). Při této zkoušce nebyl prokázán destimulační vliv zinkových částic vzhledem k hořčkovým. Vzorky nevykazovaly známky prorezavění a korozní produkty vzniklé v puchýřcích nedegradovaly základní materiál.

Vzorky *3 Mg II*, *3Mg IIxP*, *16Mg8Zn*, *16Mg8ZnxP* vykazovaly tvorbu puchýřků stejného charakteru (5 – 5(S1)) jako výše hodnocené vzorky. Nedošlo u nich k prorezavění ani degradaci základního materiálu, proto budou tyto vzorky uvedeny v příloze (DVD disk) této práce.

Vzorky *70Zn*, *49Mg*, *620* nevykazovaly po ukončení expozice tvorbu puchýřků ani jiné degradační procesy. Tyto vzorky budou uvedeny v přílohách (DVD disk) práce.

6.2.6 ČSN EN ISO 8565²¹ – Atmosférické korozní zkoušky

Pro možnost porovnat chování nátěrových systémů mezi působením atmosférické koroze a urychlených korozních zkoušek, byly vybrané vzorky umístěny na venkovní expozici. Vzorky byly umístěny na expozici v Praze Dejvicích – GPS: 50° 06' 14.3'' N 14° 23' 32.7'' E, sklon vzorků k vodorovné rovině 45° a natočení vzorků na jižní stranu. Vzorky byly opatřeny řezem dle normy ČSN EN ISO 17872. Vzhledem k dlouhodobému trvání zkoušky, zde bude uvedena pouze dílčí vizuální kontrola vzorků po 1320 hodinách expozice. Jedná se o nejzazší možný termín, kdy lze vzorky vyhodnotit pro použití v této práci. Exponované vzorky budou sloužit především pro následný výzkum korozního chování nátěrových systémů s Mg částicemi provedených na ČVUT v Praze.

Tabulka 52: Vzorky exponované v atmosférických podmínkách

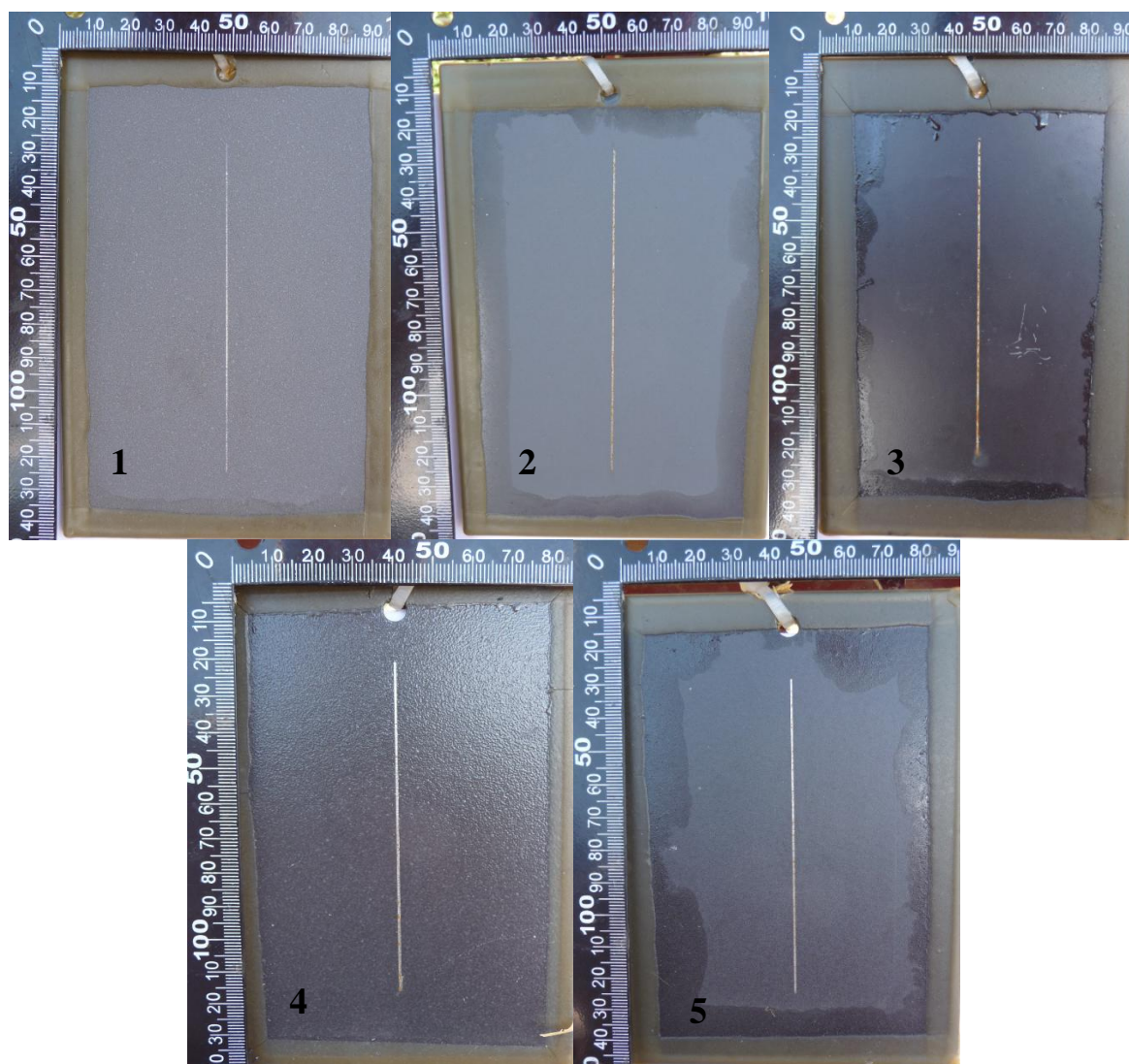
Z	8Mg II	8Mg IIxP
49Mg	70Zn	---



Obrázek 51: Vzorky exponované v atmosférických podmínkách

Poznámka: Vzorek 49Mg, 70Zn, Z, 8Mg II, 8Mg IIxP byl standardně před expozicí opatřen řezem skrz vrstvy nátěru. Navíc byl vystaven vzorek Z, 8Mg II a 8Mg IIxP, které nebyly opatřeny řezem, pro následné porovnání a vyhodnocení vzorků mechanicky nepoškozených a poškozených. Vzhledem k neměnnému chování exponovaných vzorků bez řezu v době vyhodnocování, zde budou uvedeny jen vzorky opatřené řezem. Vzorky bez mechanického poškození (řezu) jsou uvedeny v příloze (DVD disk).

²¹ ČSN EN ISO 8565:2012 Kovy a slitiny – Atmosférické korozní zkoušky – Základní požadavky

Výsledky exponovaných vzorků v atmosférických podmínkách

Obrázek 52: Vzorky po 1320 hodinách expozice: 1 - 49Mg, 2 - 70Zn, 3 - Z, 4 - 8Mg IIxP, 5 - 8Mg II

Diskuse výsledků vzorků exponovaných v atmosférických podmínkách

Jak bylo uvedeno v úvodu kapitoly, exponované vzorky jsou určeny především pro následný výzkum korozního chování těchto nátěrů v atmosférických podmínkách. Doba expozice 1320 hodin je zcela nedostatečná pro vytváření závěrů korozního chování nátěrů. Přesto k jedné anomálii došlo. Vzorek 49Mg jako jediný nevykazoval tvorbu korozních produktů v ploše řezu a řez byl zcela čistý. Tento jev může být způsoben, podobně jako chování vzorku 49Mg v prostředí solné mlhy, elektrochemickým potenciálem ochrany pomocí hořčíkových částic. Všechny ostatní vzorky opatřené řezem vykazovaly náznaky koroze v oblasti řezu. K tvorbě puchýřků ani jiné degradaci nátěru doposud nedošlo. Nutno podotknout, že doba expozice je nedostatečná pro určení specifitějších výsledků.

6.2.7 ČSN EN ISO 4624²² – Odtrhová zkouška přilnavosti

Jak bylo uvedeno v úvodu experimentální části, na všech typech připravených povlaků byly provedeny odtrhové zkoušky přilnavosti. Tato zkouška se provádí za účelem zjištění skutečného parametru přilnavosti mezi jednotlivými vrstvami nátěrových hmot nebo mezi povlakem a samotným povrchem. Zkouška byla provedena zařízením Elcometer 510 a vyhodnocena dle normy ČSN EN ISO 4624. Na nalepení odtrhových tělísek bylo použito lepidlo 3M Scotch Weld DP 460, doba zasychání lepidla byla 24 hodin. Průměr použitého odtrhového tělíska byl 20 mm. Na vzorku byly provedeny tři odtrhy, které byly následně vyhodnoceny. Odtrhy byly provedeny jak na vzorcích po vytvrzení, tak pokud to bylo možné, i na vzorcích po expozici v solné mlze a kondenzační komoře.



Obrázek 53: Zařízení Elcometer 510 (vlevo) [60], ukázka provedených odtrhů (vpravo)

Poznámka: V této kapitole bude hodnocena odtrhová pevnost pouze slovně vycházející z údajů uvedených v Tabulce 61 – Příloha D ke konci práce. Je to z důvodů především množství provedených a vyhodnocovaných odtrhových zkoušek. Nalepení odtrhových tělísek na vzorky po době expozice bylo provedeno nejdříve po 24 hodinách kondicionace.

²² ČSN EN ISO 4624:2003 Nátěrové hmoty – Odtrhová zkouška přilnavosti

Diskuse výsledků odtrhové zkoušky přilnavosti

V případě hodnocení odtrhů provedených po vytvrzení nátěrů je možné si povšimnout, že absolutní většina odtrhů tělíska je v nátěrové hmotě (kohézní lom) první vrstvy. Od tohoto faktu se oddělují pouze systémy nátěrů opatřené více nátěry, zejména pak vrstvou polyuretanu. V tomto případě došlo též k adheznímu lomu mezi vrstvami nátěrového systému. U žádného vzorku nebyl pozorován čistě adhezní lom mezi podkladem a první vrstvou nátěru. Odtrhy nátěrů z epoxidové pryskyřice LV EPS 620 dosahují prakticky ve všech případech hodnoty odtrhové pevnosti nad 10 MPa. U nátěrů s dispergovanými kovovými částicemi nebylo pozorováno snížení odtrhové pevnosti. Nižší průměrné odtrhové pevnosti dosahovaly pouze suspenze obsahující jak zinkové, tak hořčíkové částice v obou poměrech, ovšem rozdíl se pohyboval v řádech jednotek procent. To může být způsobeno póry v nátěru, vlivem rozdílného tvaru částic a neschopnosti použité matrice zacelit veškerý prostor mezi částicemi.

Odtrhovou zkouškou přilnavosti po provedení korozního testu v NSS nebylo možné vyhodnotit všechny exponované vzorky. U vzorku *3Mg I*, *8Mg I*, *8Mg II*, *8Mg II(tl)* nebylo možné provést tuto zkoušku z důvodů značné deformace povrchu vzorku, zejména puchýřkováním. U části vzorků došlo po odtrhu ke změně charakteru lomu. Odpověď můžeme hledat v provedené korozní zkoušce. V diskusi výsledků korozních zkoušek bylo uvedeno, že korozní produkty se tvoří v různých vrstvách nátěrového systému. Degradace nátěrové vrstvy může mít za následek změnu pevnosti v dané vrstvě a následnou změnu charakteru lomu. Hodnoty odtrhové pevnosti po době expozice vykazovaly u vzorků *Z(tl)*, *2xZxP*, *Z* mírný nárůst, stejně tak se mírně zvýšily hodnoty i u vzorků obsahující zinkové částice. V případě vzorků, u kterých se objevily puchýřky v průběhu korozní zkoušky, byla odtrhová pevnost ovlivněna touto deformací. Jedná se především o vzorky *3Mg II*, *8Mg IIxP*, *8Mg II(tl)xP*, *49Mg*. U těchto vzorků je odtrhová pevnost pouze informativního charakteru. Pokud ovšem celkově nedošlo k degradaci povrchu vzorku, byly hodnoty odtrhové pevnosti u všech vzorků velmi dobré.

U většiny vzorků po provedení zkoušky v prostředí kondenzace vody, klesla hodnota odtrhové pevnosti, a to zejména u exponovaných vzorků obsahující hořčíkové a zinkové kovové částice. Doba kondicionace 24 hodin nemusí být dostatečná pro vyprcháání veškeré vlhkosti z nátěrů. Zbývá vlhkost může ovlivňovat hodnoty odtrhové pevnosti. Tato zkouška má oproti zkoušce v prostředí NSS nepatrný vliv na změnu charakteru lomu.

6.3 Technicko-ekonomické zhodnocení

Jedním ze stěžejních parametrů volby nátěrového systému je technicko-ekonomické zhodnocení. Vzhledem k silícímu tlaku na ekologičnost nátěrových hmot dané nejen legislativním opatřením, dále konkurenceschopnost produktů a co nejefektivnější proces výroby, nutí výrobce ke snížení výše nákladů na jejich výrobu a současně použití surovin, které uspokojí tyto náročné požadavky. Snaha zlepšování korozních vlastností nátěrových hmot vede k použití kovových pigmentů, které jsou ekologicky nezávadné. Pigmenty zlepšují nejen korozní vlastnosti, ale jsou schopny díky nižší hustotě a potřebné menší tloušťce nátěrového filmu snižovat hmotnost celého nátěrového systému. Stanovení ekonomického zhodnocení technologie výroby představuje náročný proces pro celou řadu vstupních dat. Cílem provedeného ekonomického hodnocení je stanovení ceny finálního produktu při použití nátěrové hmoty epoxidové pryskyřice LV EPS 620 obohacené o kovové pigmenty.

Ceny (bez DPH) za kilogram použitých produktů:

Tabulka 53: Cena za kilogram použitých produktů (bez DPH)

Popis produktu	Účel	Cena [Kč.kg ⁻¹]
LV EPS 620	Nátěrová hmota – matrice	257,00
LV BU 45 N	Tužidlo	496,48
PC 342	Ředidlo	200,00
Alfa Aesar – Mg powder, 325 mesh	Plnivo – hořčikové částice	10 082,19
NANOSHEL LLC – Mg powder, 30 – 200 μm	Plnivo – hořčikové částice	53 148,40
Zinek práškový Zn2N	Plnivo – zinkové částice	320,85

Poznámka: Uvedené ceny LV EPS 620, LV BU 45 N, PC 342 odpovídají stavu pro rok 2015.

V případě Mg částic Alfa Aesar je v ceně započteno balné a poštovné (405,45 Kč) a částka je přepočtena z eur dle kurzu ČNB ke dni 8.8.2016 (1€ = 27,03 Kč). V případě Mg částic NANOSHEL LLC je v ceně započteno balné a poštovné (3 852,04 Kč) a částka je přepočtena z amerického dolaru dle kurzu ČNB ke dni 8.8.2016 (1\$ = 24,38 Kč).

Jelikož se jedná o dvousložkovou nátěrovou hmotu, je nutné před aplikací provést její tužení a v případě potřeby naředění. Tužení a ředění je provedeno dle doporučení výrobce a je uvedeno v kapitole 6.1.2 a 6.1.3. Všechny připravované suspenze byly ředěny, proto bude v následující tabulce uvedena cena 1 kg směsi (LV EPS 620 + LV BU 45 N + PC 342).

Tabulka 54: Cena za kilogram nátěrové směsi LV EPS 620 (bez DPH)

Složky směsi	Účel	Množství [kg]	Cena [Kč]
LV EPS 620	NH - matrice	1,00	257,00
LV BU 45 N	Tužidlo	0,17	84,40
PC 342	Ředidlo	0,10	20,00
Suma		1,27	361,40
Cena za 1 kg = 284,86 Kč			

V následující tabulce jsou uvedeny ceny za 1 kg výsledné směsi s použitím plniv, které byly použity pro korozní a fyzikálně-mechanické zkoušky. Jako matrice slouží směs LV EPS 620, jejíž cena za 1 kg je uvedena v tabulce 55.

Tabulka 55: Cena za 1 kg nátěrové hmoty s kovovými částicemi (bez DPH)

Typ směsi	Velikost částic	Množství plniva [kg]	Cena [Kč.kg ⁻¹]
1,5Mg	30 – 200 μm	0,015	1077,84
3Mg	30 – 200 μm	0,03	1870,81
8Mg	30 – 200 μm	0,08	4514,07
3Mg II	40 – 45 μm	0,03	578,71
8Mg II	40 – 45 μm	0,08	1068,47
1,5Zn	3,4 – 3,9 μm	0,015	285,39
3Zn	3,4 – 3,9 μm	0,03	285,91
8Zn	3,4 – 3,9 μm	0,08	287,67
16Mg8Zn	40 – 45 μm; 3,4 – 3,9 μm	0,16; 0,08	1854,89
16Zn8Mg	3,4 – 3,9 μm; 40 – 45 μm	0,16; 0,08	1074,09

Poznámka: Označení typu směsi koresponduje se značením suspenzí uvedených v kapitole 6.1.6.

Pro suspenze označené 49Mg a 70Zn bylo použito ředění 20 %. V tomto případě bude cena nátěrové směsi LV EPS 620 za 1kg 278,39 Kč.

Tabulka 56: Cena za 1 kg nátěrové hmoty s kovovými částicemi (bez DPH)

Typ směsi	Velikost částic	Množství plniva [kg]	Cena [Kč.kg ⁻¹]
49Mg	40 – 45 μm	0,49	5081,18
70Zn	3,4 – 3,9 μm	0,70	307,52

Poznámka: Označení typu směsi koresponduje se značením suspenzí uvedených v kapitole 6.1.6.

Diskuse výsledků technicko-ekonomického zhodnocení

Z předchozích tabulek jsou patrné náklady na 1 kg nátěrové hmoty s a bez použití kovových částic. V případě nátěrové hmoty z LV EPS 620 je cena za 1 kg 284,86 Kč bez DPH. Při použití kovových částic vychází nejlépe zinkové částice, a to z důvodů nízké nákupní ceny a dostupnosti na tuzemském trhu. Cena takto připraveného 1 kilogramu nátěrové hmoty s obsahem 70 hm.% zinkových částic je 307,52 Kč bez DPH. U hořčičkových částic je značný rozdíl především v nákupní ceně a dostupnosti. Použité částice byly nakoupeny ve Velké Británii a ve Spojených státech amerických a tomu je úměrná dodací lhůta a náklady na přepravu. Cena 1 kg nátěrové hmoty s dispergovanými hořčičkovými částicemi je mnohonásobně vyšší než cena samotné nátěrové hmoty, například v případě 49Mg je cena 1 kg nátěrové hmoty více jak 18x vyšší oproti směsi LV EPS 620. Z tohoto hlediska se použití hořčičkových částic jeví značně nevýhodně a to především s porovnáním s cenou nátěrové hmoty se zinkovými částicemi. Je otázkou, jak dopředu půjde vývoj zpracování hořčičku ve vztahu ke zmenšování velikosti částic, snižování ceny a lepší dostupnosti produktu.

Dalším faktem, který je nutné brát v úvahu, jsou náklady spojené s přípravou těchto nátěrových hmot. V této práci byly použity tři metody dispergace, každá na jiném zařízení. Cena těchto zařízení dále navyšuje celkovou cenu těchto nátěrů. Přibližná cena těchto laboratorních zařízení je následující: míchadlo rotor – stator ~ 100 000 Kč, ultrazvukový homogenizátor ~ 100 000 Kč až 150 000 Kč, lopatkové míchadlo ~ 50 000 Kč. Uvedené částky jsou pouze informativního charakteru, cena se odvíjí od typu, charakteru a výkonu zařízení. Výkon použitých zařízení by nestačil pro použití v průmyslové výrobě. Cena zařízení pro tento typ výroby by byla citelně vyšší.

7 Závěr

V diplomové práci byla provedena rešerše týkající se nátěrových hmot, koroze, urychlených korozních zkoušek a antikoročních pigmentů se zaměřením na hořčíkové a zinkové částice. Důležitým výchozím bodem pro práci se staly publikované výzkumy, týkající se principu a mechanismu korozní ochrany pomocí antikoročních pigmentů.

Z výstupů provedených zkoušek a dosažených výsledků, komentovaných v předchozích kapitolách lze konstatovat, že cíle této diplomové práce byly splněny. Ve snaze nalézt nátěrový systém obsahující hořčíkové částice se zvýšenou odolností proti koroznímu působení, byly testovány nátěry s rozdílnými tloušťkami, typy použitých částic a hmotnostními podíly kovových částic. Korozní zkoušky probíhaly pomocí urychlených korozních testů v neutrální solné mlze a v prostředí kondenzace vody. Bylo zjištěno, že použití nízkých hmotnostních koncentrací hořčíkových částic v řádech procent v nátěrovém systému, je zcela nevhodné pro expozici v prostředí neutrální solné mlhy a v prostředí kondenzace vody. Korozní produkty vznikající již po 48 hodinách expozice v prostředí NSS a po 120 hodinách v prostředí kondenzace vody zcela degradují nátěr. Naopak se podařilo prokázat elektrochemický potenciál ochrany pomocí hořčíkových částic při použití hmotností koncentrace částic 49 %. Testované vzorky prokázaly korozní odolnost po dobu 330 hodin v prostředí NSS, kde poté došlo k mírné degradaci ve formě puchýřků. Přesto i po době expozice 715 hodin dosahovaly uspokojivých výsledků. Dále bylo zjištěno, že tloušťka nátěru s dispergovanými hořčíkovými částicemi nemá vliv na korozní chování nátěru. Hořčíkové částice lze použít na zvýšení korozní odolnosti nátěrových systémů, ovšem jejich potenciál ochrany je závislý, podobně jako u nátěrů se zinkovými částicemi, na vysoké hmotnosti koncentraci částic v nátěrovém systému. Na zvýšení korozní ochrany má také značný vliv krycí nátěr z polyuretanu, který vytváří bariéru a omezuje průchod korozních produktů k podkladovému materiálu.

Provedené odtrhové zkoušky přilnavosti dále neprokázaly vliv kovových částic v nátěrovém systému na odtrhovou pevnost. Testované systémy dosahovaly dobrých výsledků odtrhové pevnosti okolo 10 MPa. Této hodnoty bylo dosaženo i po provedení zkoušky solnou mlhou, kde ovšem došlo k částečným změnám charakteristik lomu.

Důležitým faktorem ovlivňující možnost použití hořčíkových částic v nátěrových systémech je jejich vysoká reaktivita. Z důvodů dnes poměrně vysoké ceny hořčíku a již zmíněné reaktivity s okolním prostředím, je použití v běžném průmyslu značně omezeno.

8 Seznam použitých zdrojů

- [1] KREIBICH, V. *Strojírenské materiály a povrchové úpravy: (část povrchové úpravy)*. 1. vyd. Praha: České vysoké učení technické, 1987, 80 s.
- [2] SVOBODA, M. *Protikorozní ochrana kovů organickými povlaky*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1985, 235 s.
- [3] KREIBICH, V., HOCH, K. *Koroze a technologie povrchových úprav 1. vyd.* Praha: Ediční středisko Českého vysokého učení technického, 1984. 270s
- [4] JIRÁSEK, J., VAVRO M. *Nerostné suroviny a jejich využití* [online]. Technická univerzita Ostrava. [cit. 19.10.2015]. Dostupné z: <http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/index.html>
- [5] KREIBICH, V. *Teorie a technologie povrchových úprav*. Vyd. 1. Praha: České vysoké učení technické, 1996, 89 s. ISBN 80-01-01472-x.
- [6] KUBÁTOVÁ, H. *Nátěry kovů*. 1. vyd. Praha: Grada, 2000, 101 s. Profi & hobby. ISBN 80-247-9035-1.
- [7] SVOBODA, M. *Protikorozní ochrana kovů organickými povlaky*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1985, 235 s.
- [8] BRODINOVÁ, J. *Vliv povrchové úpravy polianilinu na antikorozi vlastnosti pigmentů na bázi feritů zinku, hořčíku a vápníku*. Pardubice. 2010. Disertační práce na Univerzitě Pardubice, Fakulta chemicko-technologická.
- [9] HOUŠKOVÁ, V. *Studium vlastností jádrových pigmentů na bázi ZnO, MgO, MoO₃ a WO₃ v antikorozi povlacích*. Pardubice. 2008. Disertační práce na Univerzitě Pardubice, Fakulta chemicko-technologická.
- [10] CARRAHER, CH., E. *Seymour/Carraher's polymer chemistry*. 6th ed., rev. and expanded. New York: M. Dekker, 2003. ISBN 020391130x.
- [11] ATHAWALE, V., D., CHAMANKER, A., V. *Pigment and Resin Technology 26*. Emerald Group Publishing Limited. 378-381 str. 1997.
- [12] VESELÝ, P., JAREŠOVÁ, M. *Silikony v průmyslu nátěrových hmot* [online]. Lučební závody a.s. Kolín. [cit. 3.1.2016]. Dostupné z: <http://www.lucebni.cz/data/File/odborne-clanky/KNH%202011.pdf>
- [13] VŠCHT. *Vlastnosti pigmentů – teoretická část* [online]. VŠCHT v Praze. [cit. 3.1.2016]. Dostupné z: http://old.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/labor/res_vlastnosti_pigmentu/index.htm
- [14] ČSN EN ISO 4618:2015. *Nátěrové hmoty – Termíny a definice*. 2015. Praha: ÚNMZ

- [15] ČSN EN ISO 12944-5:2007. *Nátěrové hmoty – Protikorozní ochrana ocelových konstrukcí ochrannými nátěrovými systémy – Část 5: Ochranné nátěrové systémy*. 2008. Praha: ÚNMZ
- [16] KUKLÍK, V., KUDLÁČEK J. *Žárové zinkování*. 1. vyd. Havlíčkův Brod: Asociace českých a slovenských zinkoven, 2014. ISBN 978-80-905298-2-3.
- [17] SIGMUND, J. *Praktické ukázky vlivu konstrukčních detailů ocelových konstrukcí na chování nátěrových povlaků – 4. část*. IMateriály [online]. [cit. 12.3.2016]. Dostupné z: http://imaterialy.dumabyt.cz/rubriky/stavebni-chemie/prakticke-ukazky-vlivu-konstrukcnich-detailu-ocelovych-konstrukci-na-chovani-naterovych-povlaku-4-cast_105008.html
- [18] SVATOŇ, J. *Elektrochemická řada napětí kovů (Baketovova řada kovů)* [online]. Elektronická učebnice [cit. 13.3.2016]. Dostupné z: <https://eluc.kr-olomoucky.cz/verejne/lekce/2283>
- [19] NOVÁK, P. *Druhy koroze kovů* [online]. VŠCHT Praha 2005. [cit. 13.3.2016]. Dostupné z: http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_magistri/KPU/koroze%20druhy%20vscht.PDF
- [20] ČSN EN ISO 9223:2012. *Koroze kovů a slitin – Korozní agresivita atmosféry – Klasifikace, stanovení a odhad*. 2012. Praha: ÚNMZ
- [21] NOVÁK, P. *Korozní účinky prostředí na kovy* [online]. Učební text VŠCHT. 2009. [cit. 17.3.2016]. Dostupné z: http://old.vscht.cz/met/stranky/vyuka/predmety/koroze_materialu_pro_restauratory/kadm/pdf/1_3.pdf
- [22] ČSN EN ISO 8044:2015. *Koroze kovů a slitin – Základní termíny a definice*. 2016. Praha: ÚNMZ
- [23] ŘEDITELSTVÍ VODNÍCH CEST ČR. *Protikorozní ochrana ocelových konstrukcí ochrannými nátěrovými systémy* [online]. 2013. TKP ŘVC ČR. [cit. 20.3.2016]. Dostupné z: http://www.rvccr.cz/public/files/userfiles/Technicko%20kvalitativn%C3%AD%20podm%C3%ADnky/TKP-Protikorozn%C3%AD_ochrana_ocelov%C3%BDch_konstrukc%C3%AD.pdf
- [24] KALEDOVÁ, A. *Metody testování vlastností organických povlaků* [online]. Učební text VŠCHT. 2001. [cit. 17.4.2016]. Dostupné z: <http://www.upce.cz/fcht/uchtml/12-onhop/studijni-materialy/metody-test-kor-vl.pdf>
- [25] ČSN EN ISO 9227:2012. *Korozní zkoušky v umělých atmosférách – Zkoušky solnou mlhou*. 2013. Praha: ÚNMZ

- [26] MEDVEC, P. *Korozní zkoušky v umělých atmosférách*. Časopis Povrchové úpravy. 13. ročník (2010) číslo 4. Praha: Press agency. ISSN 0551-7354
- [27] KULHANOVÁ, V. *Korozní odolnost povrchových úprav polysiloxanovými nátěrovými systémy*. Brno. 2012. Diplomová práce na VUT v Brně, Fakulta chemická.
- [28] PRAŽÁK, M. *Korozní komory* [online]. MM průmyslové spektrum. 2015/12. [cit. 23.4.2016]. Dostupné z: <http://www.mmspektrum.com/clanek/korozni-komory.html>
- [29] TECHNOPARK KRALUPY. *Urychlené korozní zkoušky* [online]. [cit. 23.4.2016]. Dostupné z: <http://www.technopark-kralupy.cz/urychlene-korozni-zkousky>
- [30] ERICHSEN. *Machu- Test Bath Model 530* [online]. Technical Description. [cit. 24.4.2016]. Dostupné z: http://www.cromocol.se/pdf/419_Model%20531.pdf
- [31] SIGMUND, J. *Protikorozní ochrana OK a specifické požadavky* [online]. [cit. 1.5.2016]. Dostupné z: <http://www.tlakinfo.cz/t.py?t=2&i=1377>
- [32] DEL AMO B., ROMAGNOLI R., VETERE V.F. *Performance of zinc molybdenum phosphate in anticorrosive paints by accelerated and electrochemical tests*. Journal of Applied Electrochemistry. Volume 29, Issue 12, 1401-1407 page, December 1999
- [33] HOCHMANNOVA, L. *Antikorozní nátěrové hmoty plněné listkovým zinkem*. Časopis KONSTRUKCE. 1/2008
- [34] EICKHOFF, A.J. *Mod. Paint Coat*. 1976. 66(7), Page 47-51, 66
- [35] BUSOLO, F. *Micaceous iron oxide: a Unique pigment for decorative and protective coating* [online]. [cit. 12.7.2016]. Dostupné z: <https://www.linkedin.com/pulse/micaceous-iron-oxide-unique-pigment-decorative-coating-filippo-busolo>
- [36] GIUDICE, C., BENFTEZ, J.C., LINARES, M.M. *Zinc-rich epoxy primers based on lamellar zinc dust*. Surface Coating International. Volume 80, Issue 6. 1997. Pages 279-284
- [37] SEN, A. *Paintindia*. No.1, 97. 1999.
- [38] MÝL, J., TROJAN, M. *Anorganická technologie II: Výroba sody, technických plynů a pigmentů, konstrukční materiály a koroze*. VŠCHT Pardubice. 1986
- [39] YANG, L.H., LIU F.C., HAN, E.H. *Effect of P/B on the properties of anticorrosive rating with different particle size*. Progress in Organic Coating. Volume 53, Issue 2. 2005. Pages 91-98
- [40] HOUŠKOVÁ, V. *Organické povlaky obsahující funkční pigmenty MeO s morfologicky zajímavými částicemi se strukturou zinkitu a periklasu*. Pardubice 2005. Disertační práce na Univerzitě Pardubice, Fakulta chemicko-technologická.

- [41] JOGTAB, R.N., NAMBIAR, R., HASSAN, Z.S., MALSHE, V.C. *Prog. Org. Coat.* 58. 2007. Page, 253-528
- [42] ARMAS, R.A., REAL, S.G., GERVAZI, C., DI SARLI, A.R., VILCHE, J.R. *Corrosion* 48. 1992. Page 379
- [43] NOVÁK, P., BYSTRIANSKÝ, J. *Protikoroziční ochrana kovů* [online]. [cit. 13.7.2016]. Učební texty VŠCHT. Dostupné z: http://old.vscht.cz/met/stranky/vyuka/predmety/koroze_materialu_pro_restauratory/kadm/pdf/1_4.pdf
- [44] HOCHMANNOVÁ, L. *Ochrana ocelových konstrukcí zinkovými epoxidovými nátěry*. Časopis KONSTRUKCE. 3/2007
- [45] NOVAK, P. *Druhy koroze kovů*. Časopis Koroze a ochrana materiálu. 2005. 49 (4). Str. 75-82. ISSN 0452-599X
- [46] KALEDOVÁ, A. *Mechanismus působení a optimální koncentrace částic práškového zinku v organických povlacích z hlediska ochranné účinnosti*. Časopis Koroze a ochrana materiálu. 2001. 45 (2). Str. 28-33. ISSN 0452-599X
- [47] NAŘÍZENÍ EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY (ES) č. 1272/2008 ze dne 16.12.2008, o klasifikaci, označování a balení látek a směsí, o změně a zrušení směrnice 67/548/EHS a 1999/45/ES a o změně nařízení (ES) č. 1907/2006, *Úřední věstník Evropské unie L 353/1 ze dne 31.12.2008*.
- [47] NANNA, M. E., BIERWAGEN, G.P. *Mg-rich Coating: A New Paradigm for Cr-free Corrosion Protection of Al Aerospace Alloys*. JCT Research. Vol. 1. No.2. April 2004. Pages 69-80.
- [49] BENEŠOVÁ, J., SVOBODA, M. *Predikce účinnosti organických povlaků na základě laboratorních zkoušek*. Praha: SVÚOM . 2010. Metody sledování životnosti. ISBN 978-80-87444-06-1
- [50] ANDREI, M., F. DI GABRIELE, P. L. BONORA a D. SCANTLEBURY. Corrosion behaviour of magnesium sacrificial anodes in tap water. *Materials and Corrosion* [online]. 2003, 54(1), 5-11 [cit. 2016-07-15]. DOI: 10.1002/maco.200390010. ISSN 0947-5117. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/maco.200390010>
- [51] 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, 67(2), 195-208 [cit. 2016-07-15]. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2009.10.009. ISSN 03009440. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300944009002392>

- [52] BATTOCCHI, D., A.M. SIMÕES, D.E. TALLMAN a G.P. BIERWAGEN. Electrochemical behaviour of a Mg-rich primer in the protection of Al alloys. *Corrosion Science* [online]. 2006, 48(5), 1292-1306 [cit. 2016-07-15]. DOI: 10.1016/j.corsci.2005.04.008. ISSN 0010938x. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X05001241>
- [53] SIMÕES, Alda, Dante BATTOCCHI, Dennis TALLMAN a Gordon BIERWAGEN. Assessment of the corrosion protection of aluminium substrates by a Mg-rich primer: EIS, SVET and SECM study. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2008, 63(3), 260-266 [cit. 2016-07-15]. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2008.02.007. ISSN 03009440. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300944008000507>
- [54] ČSN EN ISO 6270-2:2005. *Nátěrové hmoty – Stanovení odolnosti proti vlhkosti – Část 2: Postup pro expozici zkušebních vzorků v prostředí kondenzace vody*. 2005. Praha: ÚNMZ
- [55] ZOUBEK, M. *Nátěrové hmoty s vyššími užitnými vlastnostmi*. Praha. 2015. Diplomová práce na ČVUT v Praze. Fakulta strojní.
- [56] ENTENMANN, M., GREISIGER, H., MAURER, R., FRAUNHOFER, T., S. *Corrosion protection with nanoscale anticorrosive pigments in coating*. Corrosion management. December 2011. No 104. Pages 10-13
- [57] COLE-PARMER. *Thermo Scientific Orion Star A211 pH Benchtop Meter Kit* [online]. [cit. 2016-07-25]. Dostupné z: http://www.coleparmer.com/Product/Thermo_Scientific_Orion_Star_A211_pH_Benchtop_Meter_Kit/EW-58825-24
- [58] BLÜCHER, D. Bengtsson, J.-E. SVENSSON, L.-G. JOHANSSON, M. ROHWERDER a M. STRATMANN. Scanning Kelvin Probe Force Microscopy. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 2004, 151(12), B621- [cit. 2016-07-27]. DOI: 10.1149/1.1809590. ISSN 00134651. Dostupné z: <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.1809590>
- [59] ČERNÝ, Miroslav. *Korozní vlastnosti kovových konstrukčních materiálů*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1984.
- [60] ELCOMETER.COM. *Elcometer 510 Automatic Adhesion Gauge with 20mm Dolly* [online]. [cit. 2016-07-31]. Dostupné z: <https://www.flickr.com/photos/elcometer/15258323422/>
- [61] SCANTLEBURY, D., WALSCH, M. *Corrosion resistant zinc silicite coating: A review* [online]. 2001. JCSE. Volume 3. Paper 18. Dostupné z: <http://www.jcse.org/volume3/paper18/v3p18.php?commentmode=1>
- [62] PATHAK, S., S., MENDON, K., S., BLANTON, M., D., RAWLING, W., J. *Magnesium-Based sacrificial anode cathodic protection coating (Mg-rich primers) for aluminium alloys* [online]. *Metals* 2-2012. 353-376. DOI: 10.3390/met2030353

9 Seznam tabulek

<i>Tabulka 1: Stupně korozní agresivity atmosféry [20]</i>	24
<i>Tabulka 2: Kategorie korozních prostředí vody a půdy [20]</i>	25
<i>Tabulka 3: Průměrné parametry povrchu tryskaných vzorků</i>	41
<i>Tabulka 4: LV EPS 620</i>	42
<i>Tabulka 5: LV BU 45 N</i>	42
<i>Tabulka 6: PC 342</i>	42
<i>Tabulka 7: Hořčíkové částice Mg II -325 mesh</i>	43
<i>Tabulka 8: Zinkové částice Zn₂N</i>	44
<i>Tabulka 9: Testované nátěry bez obsahu kovových částic</i>	48
<i>Tabulka 10: Testované nátěry s obsahem Mg I částic</i>	48
<i>Tabulka 11: Testované nátěry s obsahem Mg II částic</i>	48
<i>Tabulka 12: Testované nátěry s vysokým obsahem Zn, Mg II částic</i>	49
<i>Tabulka 13: Testované nátěry s obsahem Zn a Mg II částic</i>	49
<i>Tabulka 14: Testované nátěry s obsahem Zn částic</i>	49
<i>Tabulka 15: Princip značení vzorků</i>	50
<i>Tabulka 16: Parametry dispergace 70Zn ultrazvukovým homogenizátorem</i>	50
<i>Tabulka 17: Parametry dispergace 49Mg ultrazvukovým homogenizátorem</i>	50
<i>Tabulka 18: Zkouška solnou mlhou: Vzorek Z(tl) - hodnocení</i>	53
<i>Tabulka 19: Zkouška solnou mlhou: Vzorek 2xZxP – hodnocení</i>	54
<i>Tabulka 20: Zkouška solnou mlhou: Vzorek Z - hodnocení</i>	54
<i>Tabulka 21: Zkouška solnou mlhou: Vzorek 1,5Mg I - hodnocení</i>	55
<i>Tabulka 22: Zkouška solnou mlhou: Vzorek 1,5Mg IxZxP - hodnocení</i>	56
<i>Tabulka 23: Zkouška solnou mlhou: Vzorek 3Mg I - hodnocení</i>	56
<i>Tabulka 24: Zkouška solnou mlhou: Vzorek 3Mg IxZxP - hodnocení</i>	57
<i>Tabulka 25: Zkouška solnou mlhou: Vzorek 8Mg I – hodnocení</i>	57
<i>Tabulka 26: Zkouška solnou mlhou: Vzorek 8Mg IxZxP - hodnocení</i>	58
<i>Tabulka 27: Zkouška solnou mlhou: Vzorek 3Mg II - hodnocení</i>	59
<i>Tabulka 28: Zkouška solnou mlhou: Vzorek 3Mg IIxP - hodnocení</i>	60
<i>Tabulka 29: Zkouška solnou mlhou: Vzorek 8Mg II - hodnocení</i>	60
<i>Tabulka 30: Zkouška solnou mlhou: Vzorek 8Mg IIxP - hodnocení</i>	61
<i>Tabulka 31: Zkouška solnou mlhou: Vzorek 8Mg II(tl) - hodnocení</i>	61
<i>Tabulka 32: Zkouška solnou mlhou: Vzorek 8Mg II(tl)xP – hodnocení</i>	62

<i>Tabulka 33: Zkouška solnou mlhou: Vzorek 1,5Zn – hodnocení</i>	63
<i>Tabulka 34: Zkouška solnou mlhou: Vzorek 1,5ZnxZxP – hodnocení</i>	63
<i>Tabulka 35: Zkouška solnou mlhou: Vzorek 3Zn – hodnocení</i>	64
<i>Tabulka 36: Zkouška solnou mlhou: Vzorek 3ZnxZxP – hodnocení</i>	64
<i>Tabulka 37: Zkouška solnou mlhou: Vzorek 8Zn – hodnocení</i>	65
<i>Tabulka 38: Zkouška solnou mlhou: Vzorek 8ZnxZxP – hodnocení</i>	65
<i>Tabulka 39: Zkouška solnou mlhou: Vzorek 16Mg8Zn – hodnocení</i>	66
<i>Tabulka 40: Zkouška solnou mlhou: Vzorek 16Mg8ZnxP – hodnocení</i>	67
<i>Tabulka 41: Zkouška solnou mlhou: Vzorek 16Zn8Mg – hodnocení</i>	67
<i>Tabulka 42: Zkouška solnou mlhou: Vzorek 16Zn8MgxP – hodnocení</i>	68
<i>Tabulka 43: Zkouška solnou mlhou: Vzorek 70Zn – hodnocení</i>	69
<i>Tabulka 44: Zkouška solnou mlhou: Vzorek 49Mg – hodnocení</i>	70
<i>Tabulka 45: Zkouška solnou mlhou: Vzorek 49Mg-2 – hodnocení</i>	70
<i>Tabulka 46: Exponované povlaky v prostředí kondenzace vody</i>	74
<i>Tabulka 47: Zkouška v prostředí kondenzace vody: Vzorek 8Mg II – hodnocení</i>	75
<i>Tabulka 48: Zkouška v prostředí kondenzace vody: Vzorek 8Mg IIxP – hodnocení</i>	75
<i>Tabulka 49: Zkouška v prostředí kondenzace vody: Vzorek 16Zn8Mg – hodnocení</i>	76
<i>Tabulka 50: Zkouška v prostředí kondenzace vody: Vzorek 16Zn8MgxP – hodnocení</i>	76
<i>Tabulka 51: Zkouška v prostředí kondenzace vody: Vzorek 8Mg II s řezem – hodnocení</i>	77
<i>Tabulka 52: Vzorky exponované v atmosférických podmínkách</i>	79
<i>Tabulka 53: Cena za kilogram použitých produktů (bez DPH)</i>	83
<i>Tabulka 54: Cena za kilogram nátěrové směsi LV EPS 620 (bez DPH)</i>	84
<i>Tabulka 55: Cena za 1 kg nátěrové hmoty s kovovými částicemi (bez DPH)</i>	84
<i>Tabulka 56: Cena za 1 kg nátěrové hmoty s kovovými částicemi (bez DPH)</i>	84
<i>Tabulka 57: Chemická analýza oceli ČSN 11 523 (S355J0)</i>	100
<i>Tabulka 58: Chemická analýza částic Mg I</i>	100
<i>Tabulka 59: Chemická analýza částic Zn2N</i>	100
<i>Tabulka 61: Kompletní charakteristika odtrhové zkoušky přilnavosti</i>	111

10 Seznam obrázků

<i>Obrázek 1: Vznik barvy odražením specifických vlnových délek světla [4]</i>	14
<i>Obrázek 2: Napadení oceli elektrochemickou korozí [17]</i>	18
<i>Obrázek 3: Elektrodové potenciály vybraných kovů [18].....</i>	19
<i>Obrázek 4: Schematické znázornění dějů probíhajících pod kapkou vody obsahující stopy soli na povrchu železa [27]</i>	22
<i>Obrázek 5: Truhlová komora SKB400ATR [28].....</i>	29
<i>Obrázek 6: Schéma omezeného průniku korozních produktů vrstvou nátěru obsahující kovový pigment [35].....</i>	35
<i>Obrázek 7: Částice hořčíku Mg I (30 – 200 μm), zvětšené 4,5x (vlevo) a nezvětšené (vpravo)</i>	43
<i>Obrázek 8: Částice hořčíku Mg II (40 – 45 μm), zvětšené 4,5x (vlevo) a nezvětšené (vpravo)</i>	43
<i>Obrázek 9: Částice zinku Zn²⁺ (3,4 – 3,9 μm), zvětšené 4,5x (vlevo) a nezvětšené (vpravo)..</i>	44
<i>Obrázek 10: Laboratorní váhy KERN KB 10K0.05N.....</i>	45
<i>Obrázek 11: Lopatkové míchadlo WiseStirr HS-D (vlevo), míchadlo rotor - stator (uprostřed), ultrazvukový homogenizátor (vpravo) [55].....</i>	46
<i>Obrázek 12: Ukázka aplikování nátěrové hmoty na vzorky pomocí HVLP.....</i>	46
<i>Obrázek 13: Lakovací box (vlevo), stříkací pistole EST+ 116 (vpravo nahoře), dvoustupňový filtr Donaldsen (uprostřed), vymrazovací box MTA Dry Energy DE103 (vpravo dole) [55] ..</i>	47
<i>Obrázek 14: Tloušťkoměr Elcometer 456.....</i>	47
<i>Obrázek 15: Expozice vzorků v komoře Liebisch S 400 M-TR.....</i>	51
<i>Obrázek 16: Thermo Scientific Orion Star A211 [57], naměřená hodnota pH.....</i>	52
<i>Obrázek 17: Vzorek Z(tl) - před expozicí (vlevo), po expozici 729 h (uprostřed), koroze v okolí řezu (vpravo).....</i>	53
<i>Obrázek 18: Vzorek 2xZxP - před expozicí (vlevo), po expozici 729 h (uprostřed), koroze v okolí řezu (vpravo).....</i>	54
<i>Obrázek 19: Vzorek Z - před expozicí (vlevo), po expozici 715 h (uprostřed), koroze v okolí řezu (vpravo).....</i>	54
<i>Obrázek 20: Vzorek 1,5Mg I - před expozicí (vlevo), po expozici 729 h (uprostřed), koroze v okolí řezu (vpravo).....</i>	55
<i>Obrázek 21: Vzorek 1,5Mg IxZxP - před expozicí (vlevo), po expozici 729 h (uprostřed), koroze v okolí řezu (vpravo)</i>	56

<i>Obrázek 22: Vzorek 3Mg I - před expozicí (vlevo), po expozici 729 h (uprostřed), koroze v okolí řezu (vpravo).....</i>	<i>56</i>
<i>Obrázek 23: Vzorek 3Mg IxZxP - před expozicí (vlevo), po expozici 729 h (uprostřed), koroze v okolí řezu (vpravo)</i>	<i>57</i>
<i>Obrázek 24: Vzorek 8Mg I - před expozicí (vlevo), po expozici 729 h (uprostřed), koroze v okolí řezu (vpravo).....</i>	<i>57</i>
<i>Obrázek 25: Vzorek 8Mg IxZxP - před expozicí (vlevo), po expozici 729 h (uprostřed), koroze v okolí řezu (vpravo)</i>	<i>58</i>
<i>Obrázek 26: Vzorek 3Mg II - před expozicí (vlevo), po expozici 1000 h (uprostřed), koroze v okolí řezu (vpravo).....</i>	<i>59</i>
<i>Obrázek 27: Vzorek 3Mg IIxP - před expozicí (vlevo), po expozici 715 h (uprostřed), koroze v okolí řezu (vpravo).....</i>	<i>60</i>
<i>Obrázek 28: Vzorek 8Mg II - před expozicí (vlevo), po expozici 1000 h (uprostřed), koroze v okolí řezu (vpravo).....</i>	<i>60</i>
<i>Obrázek 29: Vzorek 8Mg IIxP - před expozicí (vlevo), po expozici 1000 h (uprostřed), koroze v okolí řezu (vpravo)</i>	<i>61</i>
<i>Obrázek 30: Vzorek 8Mg II(tl) - před expozicí (vlevo), po expozici 1000 h (uprostřed), koroze v okolí řezu (vpravo)</i>	<i>61</i>
<i>Obrázek 31: Vzorek 8Mg II(tl)xP - před expozicí (vlevo), po expozici 1000 h (uprostřed), koroze v okolí řezu (vpravo)</i>	<i>62</i>
<i>Obrázek 32: Vzorek 1,5Zn - před expozicí (vlevo), po expozici 760 h (uprostřed), koroze v okolí řezu (vpravo).....</i>	<i>63</i>
<i>Obrázek 33: Vzorek 1,5 Zn_xZxP - před expozicí (vlevo), po expozici 760 h (uprostřed), koroze v okolí řezu (vpravo).....</i>	<i>63</i>
<i>Obrázek 34: Vzorek 3Zn - před expozicí (vlevo), po expozici 729 h (uprostřed), koroze v okolí řezu (vpravo).....</i>	<i>64</i>
<i>Obrázek 35: Vzorek 3Zn_xZxP - před expozicí (vlevo), po expozici 729 h (uprostřed), koroze v okolí řezu (vpravo).....</i>	<i>64</i>
<i>Obrázek 36: Vzorek 8Zn - před expozicí (vlevo), po expozici 729 h (uprostřed), koroze v okolí řezu (vpravo).....</i>	<i>65</i>
<i>Obrázek 37: Vzorek 8Zn_xZxP - před expozicí (vlevo), po expozici 729 h (uprostřed), koroze v okolí řezu (vpravo).....</i>	<i>65</i>
<i>Obrázek 38: Vzorek 16Mg8Zn - před expozicí (vlevo), po expozici 1000 h (uprostřed), koroze v okolí řezu (vpravo).....</i>	<i>66</i>

<i>Obrázek 39: Vzorek 16Mg8ZnxP - před expozicí (vlevo), po expozici 1000 h (uprostřed), koroze v okolí řezu (vpravo)</i>	<i>67</i>
<i>Obrázek 40: Vzorek 16Zn8Mg - před expozicí (vlevo), po expozici 1000 h (uprostřed), koroze v okolí řezu (vpravo)</i>	<i>67</i>
<i>Obrázek 41: Vzorek 16Zn8MgxP - před expozicí (vlevo), po expozici 1000 h (uprostřed), koroze v okolí řezu (vpravo)</i>	<i>68</i>
<i>Obrázek 42: Vzorek 70Zn - před expozicí (vlevo), po expozici 715 h (uprostřed), koroze v okolí řezu (vpravo)</i>	<i>69</i>
<i>Obrázek 43: Vzorek 49Mg - před expozicí (vlevo), po expozici 715 h (uprostřed)</i>	<i>70</i>
<i>Obrázek 44: Vzorek 49Mg-2 - před expozicí (vlevo), po expozici 715 h (uprostřed), koroze v okolí řezu (vpravo)</i>	<i>70</i>
<i>Obrázek 45: Expozice vzorků v prostředí kondenzace vody</i>	<i>74</i>
<i>Obrázek 46: Vzorek 8Mg II - před expozicí (vlevo), po expozici 477 h (uprostřed), po odstranění nátěru (vpravo)</i>	<i>75</i>
<i>Obrázek 47: Vzorek 8Mg IIxP - před expozicí (vlevo), po expozici 477 h (uprostřed), po odstranění nátěru (vpravo)</i>	<i>75</i>
<i>Obrázek 48: Vzorek 16Zn8Mg - před expozicí (vlevo), po expozici 477 h (uprostřed), po odstranění nátěru (vpravo)</i>	<i>76</i>
<i>Obrázek 49: Vzorek 16Zn8MgxP - před expozicí (vlevo), po expozici 477 h (uprostřed), po odstranění nátěru (vpravo)</i>	<i>76</i>
<i>Obrázek 50: Vzorek 8Mg II s řezem - před expozicí (vlevo), po expozici 477 h (vpravo)</i>	<i>77</i>
<i>Obrázek 51: Vzorky exponované v atmosférických podmínkách</i>	<i>79</i>
<i>Obrázek 52: Vzorky po 1320 hodinách expozice: 1 - 49Mg, 2 - 70Zn, 3 - Z, 4 - 8Mg IIxP, 5 - 8Mg II</i>	<i>80</i>
<i>Obrázek 53: Zařízení Elcometer 510 (vlevo) [60], ukázka provedených odtrhů (vpravo)</i>	<i>81</i>
<i>Obrázek 54: Metalografický výbrus vzorku 8Mg II - detail nátěru s Mg částicemi (zvětšeno 50x)</i>	<i>101</i>
<i>Obrázek 55: Metalografický výbrus vzorku 8Mg II - detail nátěru s Mg částicemi (zvětšeno 100x)</i>	<i>101</i>
<i>Obrázek 56: Metalografický výbrus vzorku 8Mg II po expozici 1000 hod v solné mlze - detail nátěru s Mg částicemi (zvětšeno 50x)</i>	<i>101</i>
<i>Obrázek 57: Metalografický výbrus vzorku 8Mg II po expozici 1000 hod v solné mlze - detail nátěru s Mg částicemi (zvětšeno 100x)</i>	<i>102</i>

<i>Obrázek 58: Metalografický výbrus vzorku 8Mg II po expozici 1000 hod v solné mlze - detail poškození nátěru v místě puchýřku (zvětšeno 50x)</i>	<i>102</i>
<i>Obrázek 59: Metalografický výbrus vzorku 49Mg - detail nátěru s Mg částicemi (zvětšeno 50x)</i>	<i>103</i>
<i>Obrázek 60: Metalografický výbrus vzorku 49Mg - detail nátěru s Mg částicemi (zvětšeno 100x)</i>	<i>103</i>
<i>Obrázek 61: Vzorek 3Mg II - Detail korozních produktů v řezu po expozici 1000 hod</i>	<i>104</i>
<i>Obrázek 62: Vzorek 3Mg II - Detail odstranění puchýřku naplněného čirou kapalinou</i>	<i>104</i>
<i>Obrázek 63: Vzorek 8Mg II(tl) - Detail korozních produktů v řezu po expozici 1000 hod ...</i>	<i>105</i>
<i>Obrázek 64: Vzorek 8Mg II(tl)xP - Detail korozních produktů v řezu po expozici 1000 hod</i>	<i>105</i>
<i>Obrázek 65: Vzorek 8Mg II - Detail korozních produktů v řezu po expozici 1000 hod</i>	<i>106</i>
<i>Obrázek 66: Vzorek 8Mg IIxP - Detail korozních produktů v řezu po expozici 1000 hod</i>	<i>106</i>
<i>Obrázek 67: Vzorek 16Mg8Zn - Detail korozních produktů v řezu po expozici 1000 hod</i>	<i>107</i>
<i>Obrázek 68: Vzorek 16Mg8ZnxP - Detail korozních produktů v řezu po expozici 1000 hod</i>	<i>107</i>
<i>Obrázek 69: Vzorek 16Zn8Mg - Detail korozních produktů v řezu po expozici 1000 hod</i>	<i>108</i>
<i>Obrázek 70: Vzorek 16Zn8MgxP - Detail korozních produktů v řezu po expozici 1000 hod</i>	<i>108</i>
<i>Obrázek 71: Vzorek Z - Detail korozních produktů v řezu po expozici 715 hod</i>	<i>109</i>
<i>Obrázek 72: Vzorek 70Zn - Detail korozních produktů v řezu po expozici 715 hod</i>	<i>109</i>
<i>Obrázek 73: Vzorek 49Mg - Detail korozních produktů v řezu po expozici 715 hod</i>	<i>110</i>
<i>Obrázek 74: Vzorek 49Mg-2 - Detail korozních produktů v řezu po expozici 715 hod</i>	<i>110</i>

11 Seznam zkratek

UV – Ultra Violet (ultrafialové záření)

Zn – zinek (Zincum)

S335 – konstrukční ocel dle EN10027:2004

Cu – měď (Cuprum)

Fe – železo (Ferrum)

Mg – hořčík (Magnesium)

MgO – oxid hořečnatý

°C – Celsiův stupeň (jednotka teploty)

SO₂ – oxid siřičitý

NaCl – chlorid sodný

CO₂ – oxid uhličitý

O₃ – ozon

NO₂ – oxid dusičitý

NO – oxid dusíku

NH₃ – amoniak (čpavek)

SO_x – oxidy síry

NO_x – oxidy dusíku

ZnO – oxid zinečnatý

ČSN – Česká technická norma

ASTM – American Society for Testing and Materials

DIN – Deutsches Institut für Normung

ZnS – sulfid zinečnatý

BaSO₄ – síran barnatý

CaSiO₃ – wollastonit

FeOOH – korozní produkty oceli (goethit, akaganeit, lepidokrokit)

hm.% – hmotnostních procent

NSS – Neutral salt spray

AASS – Acetic acid salt spray

CASS – Copper accelerated salt spray test

pH – vodíkový exponent (potential of hydrogen)

CCT – Cyclic Corrosion Tests

MgCO₃ – uhličitán hořečnatý

12 Seznam jednotek

°C – Celsiův stupeň (jednotka teploty)

g – gram (jednotka hmotnosti), $1 \text{ g} = 0,001 \text{ kg}$

m – metr (jednotka délky)

mm – milimetr (jednotka délky), $1 \text{ mm} = 0,001 \text{ m}$

Pa – Pascal (jednotka tlaku), $100\,000 \text{ Pa} = 100 \text{ kPa} = 1 \text{ bar}$

l – litr (jednotka objemu), $1 \text{ l} = 1\,000 \text{ ml}$

$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ – metr za sekundu (jednotka rychlosti)

min – minuta (jednotka času)

Kč – Koruna česká

€ – Euro EUR

\$ – Americký dolar USD

13 Přílohy

Příloha A

Tabulka 57: Chemická analýza oceli ČSN 11 523 (S355J0)

Prvek	Množství [%]	Odchylka [+/-]
Fe	97,93	0,04
Mn	0,74	0,02
Si	0,33	0,02
S	0,035	0,003
P	0,012	0,004
Cr	0,028	0,006

Poznámka: Uvedeny jsou prvky v nejvyšším zastoupení.

Tabulka 58: Chemická analýza částic Mg I

Prvek	Množství [%]
Mg	99,9
Al	0,001
Fe	0,005
Ca	0,001
Ni	0,002
Cu	0,002
Na	0,01
Si	0,005
Pb	0,001
K	0,01
N	0,006
C	0,003
S	0,005
O	0,006
Co	0,002

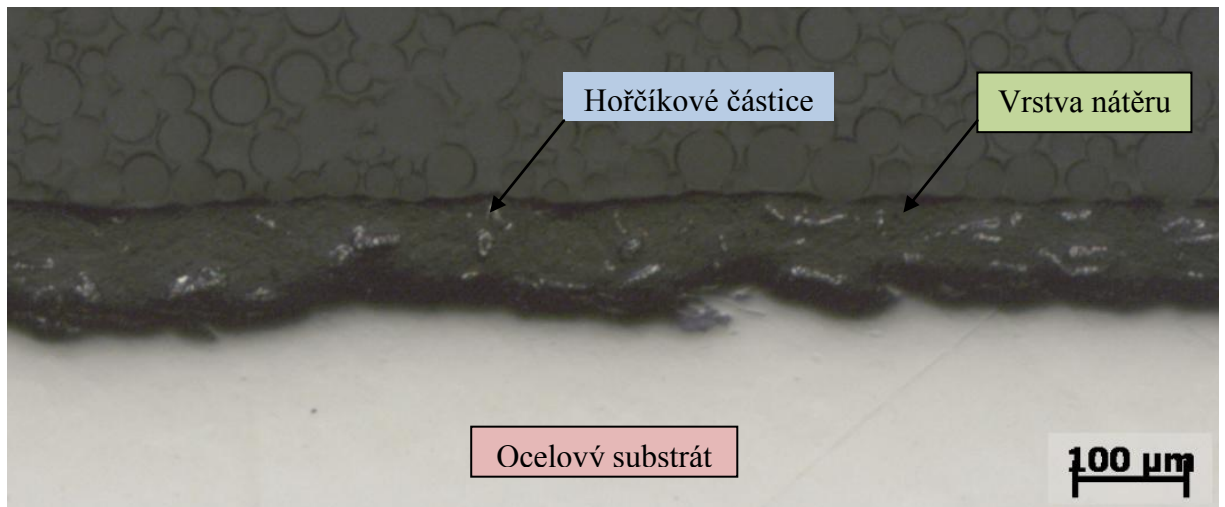
Poznámka: parametry výrobku jsou převzaty ze specifikace produktu dodané výrobcem.

Tabulka 59: Chemická analýza částic Zn2N

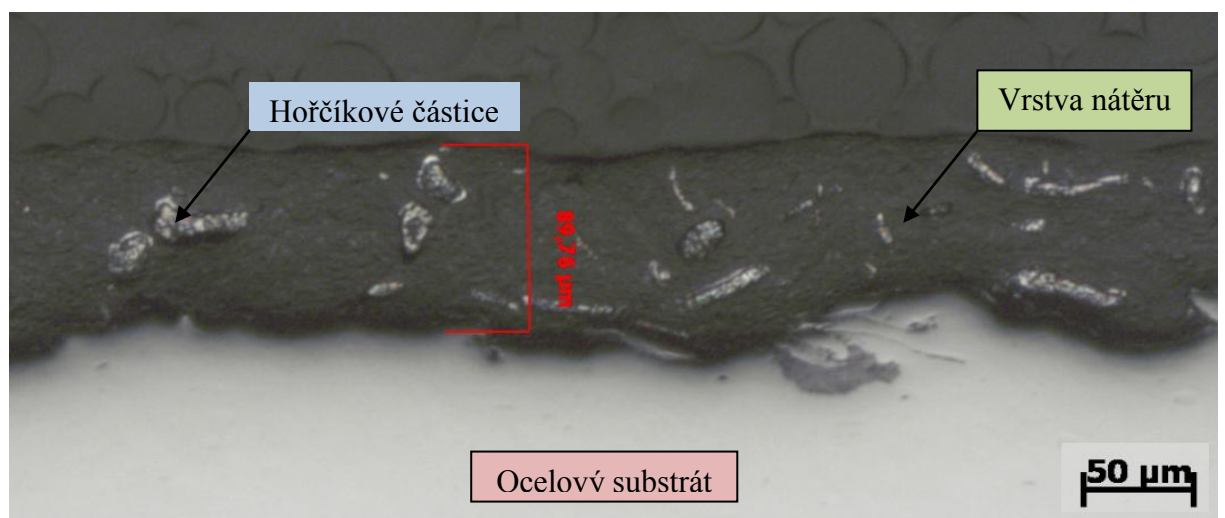
Prvek	Množství [%]
Zn	Min. 99
Metalický Zn	Min. 96,5
ZnO	Max. 3,5
Pb	Max. 0,003
Cd	Max. 0,0005
Fe	Max. 0,001

Poznámka: parametry výrobku jsou převzaty ze specifikace produktu dodané výrobcem.

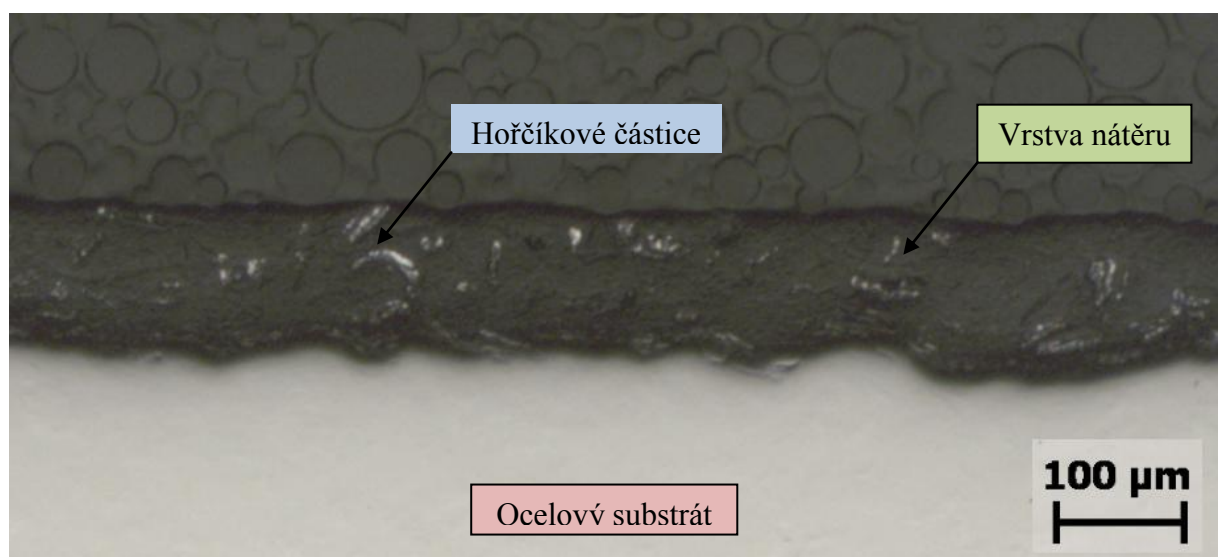
Příloha B



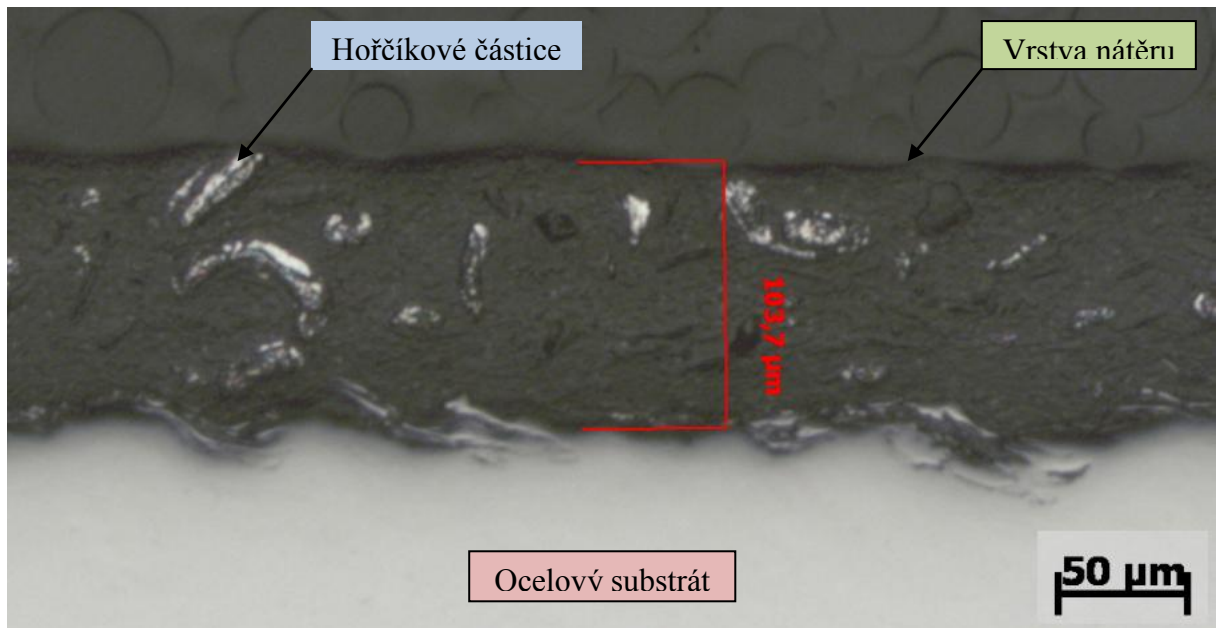
Obrázek 54: Metalografický výbrus vzorku 8Mg II - detail nátěru s Mg částicemi (zvětšeno 50x)



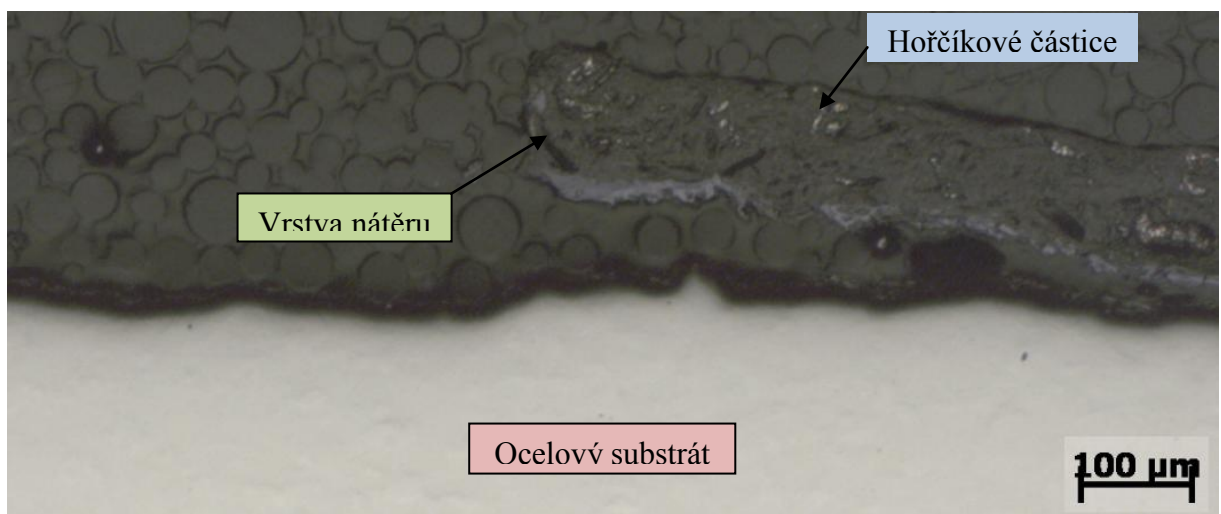
Obrázek 55: Metalografický výbrus vzorku 8Mg II - detail nátěru s Mg částicemi (zvětšeno 100x)



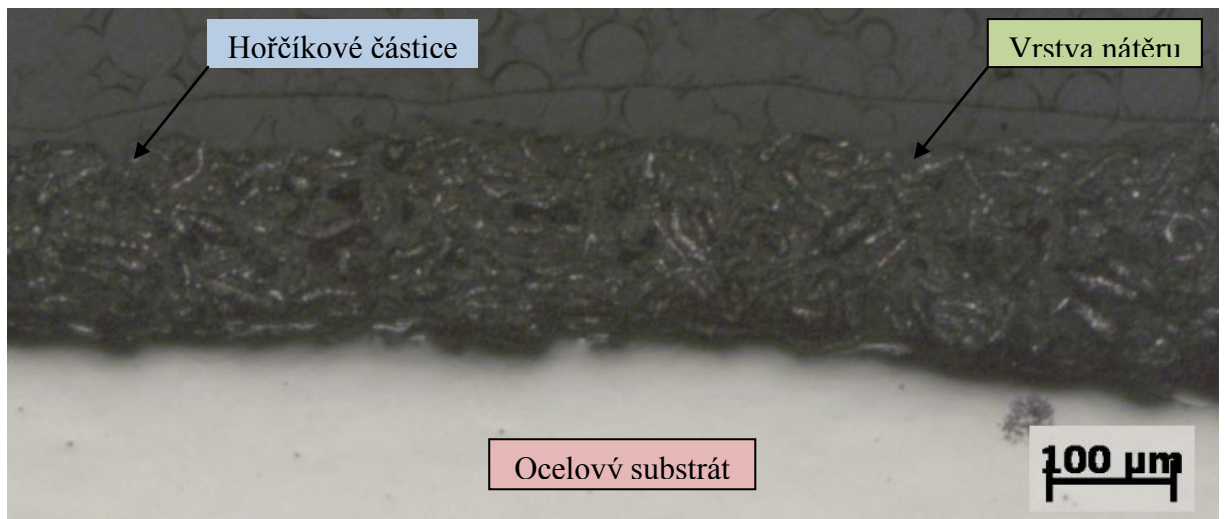
Obrázek 56: Metalografický výbrus vzorku 8Mg II po expozici 1000 hod v solné mlze - detail nátěru s Mg částicemi (zvětšeno 50x)



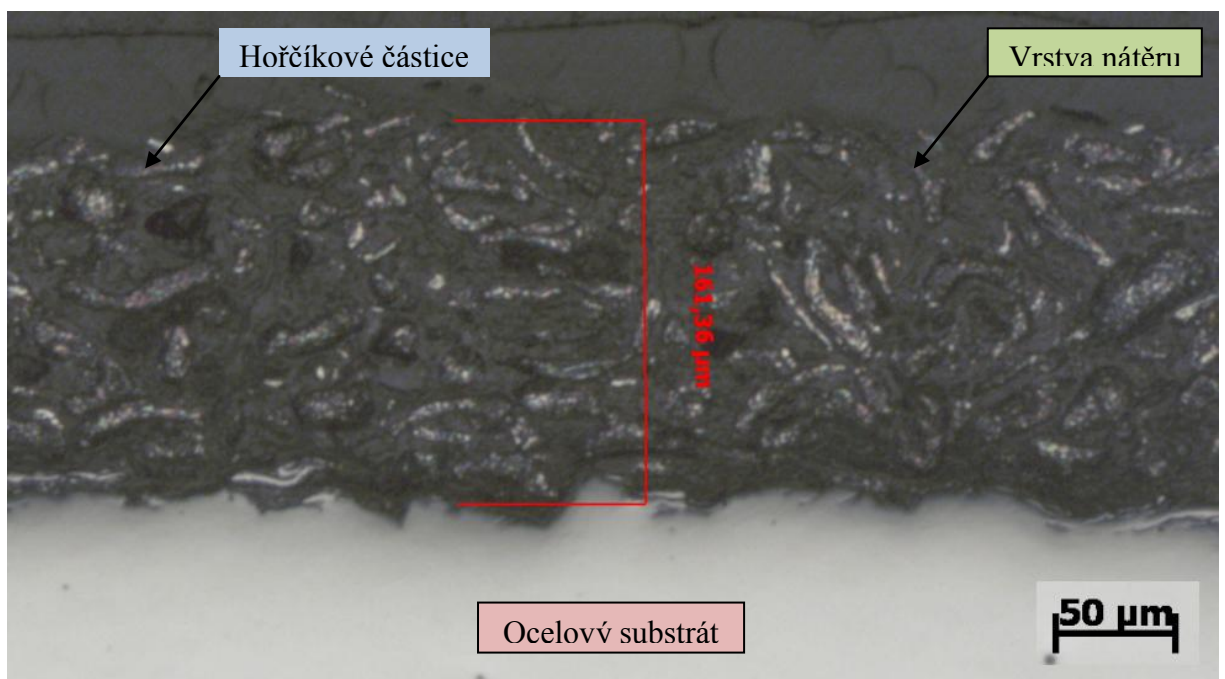
Obrázek 57: Metalografický výbrus vzorku 8Mg II po expozici 1000 hod v solné mlze - detail nátěru s Mg částicemi (zvětšeno 100x)



Obrázek 58: Metalografický výbrus vzorku 8Mg II po expozici 1000 hod v solné mlze - detail poškození nátěru v místě puchýřku (zvětšeno 50x)



Obrázek 59: Metalografický výbrus vzorku 49Mg - detail nátěru s Mg částicemi (zvětšeno 50x)

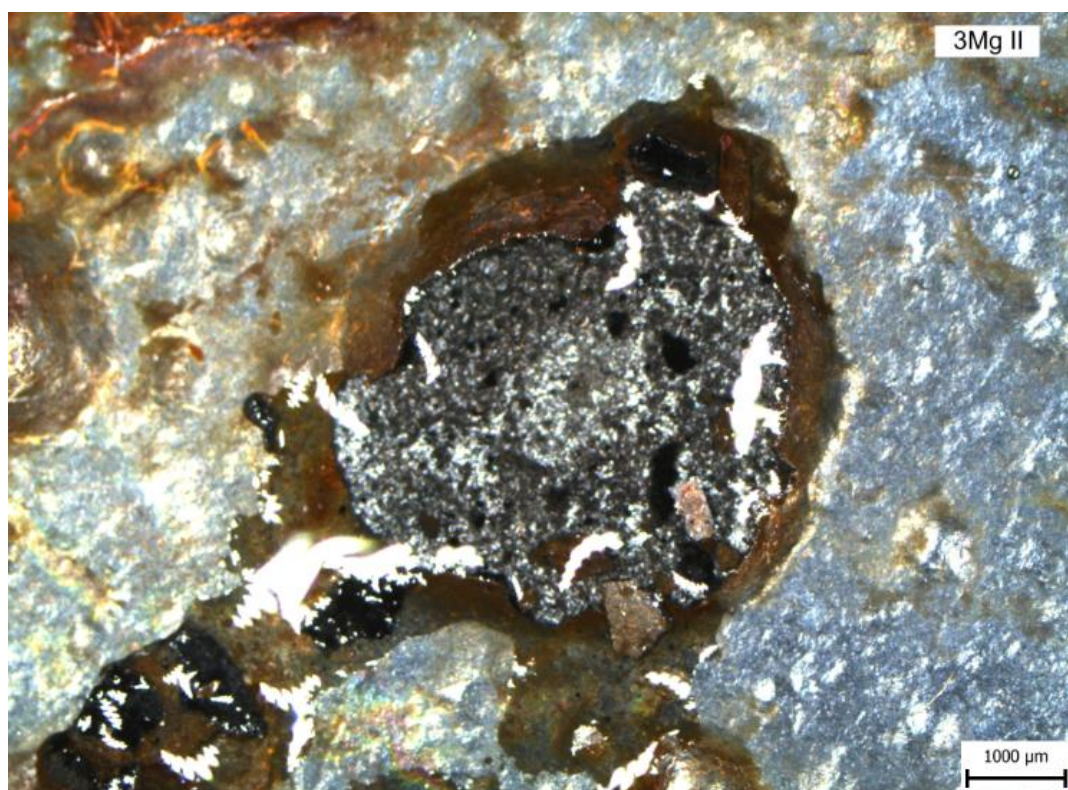


Obrázek 60: Metalografický výbrus vzorku 49Mg - detail nátěru s Mg částicemi (zvětšeno 100x)

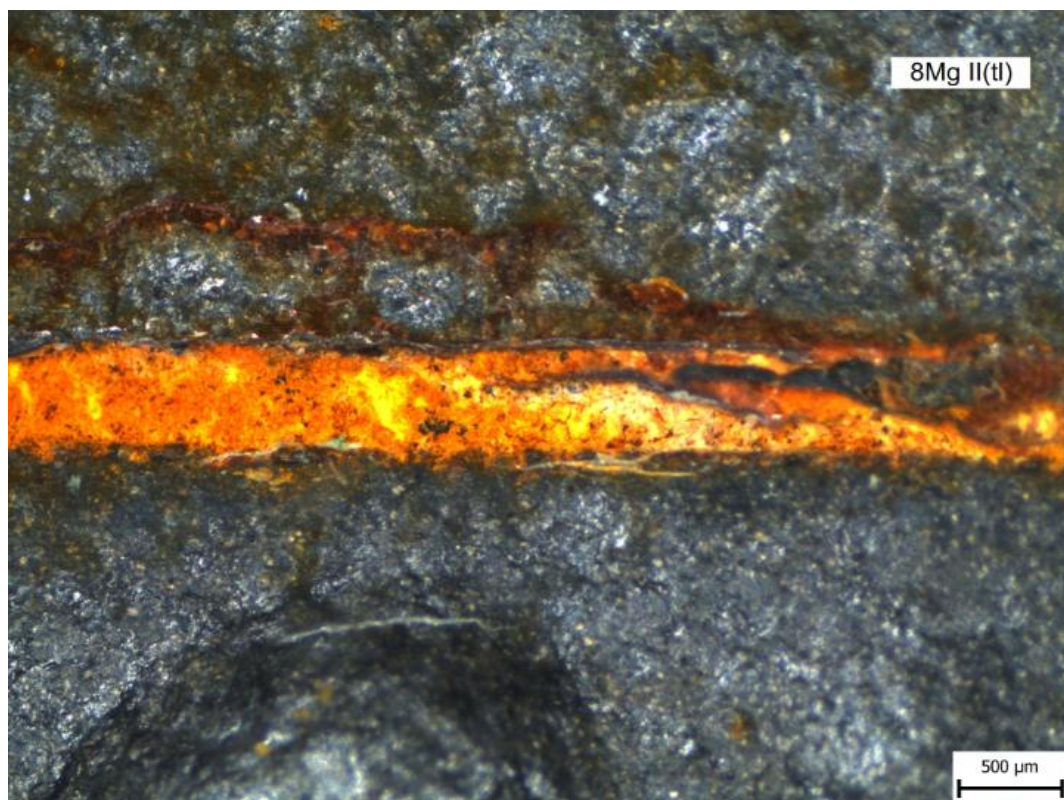
Příloha C



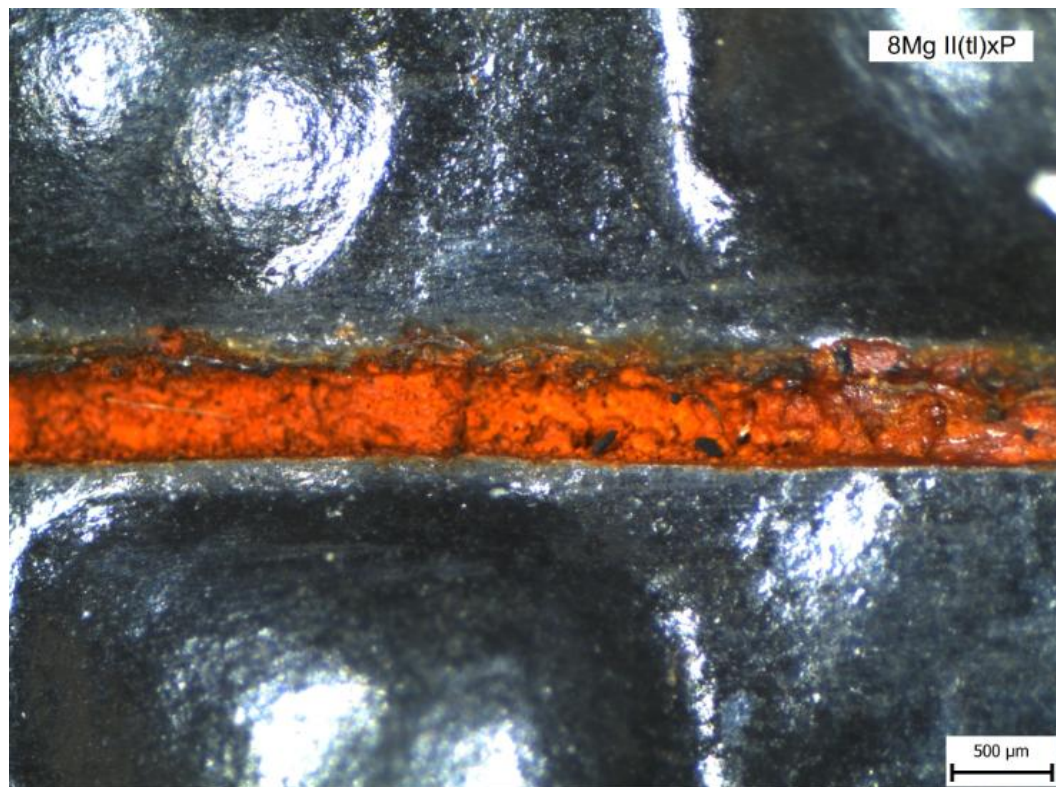
Obrázek 61: Vzorek 3Mg II - Detail korozních produktů v řezu po expozici 1000 hod



Obrázek 62: Vzorek 3Mg II - Detail odstranění puchýřku naplněného čirou kapalinou



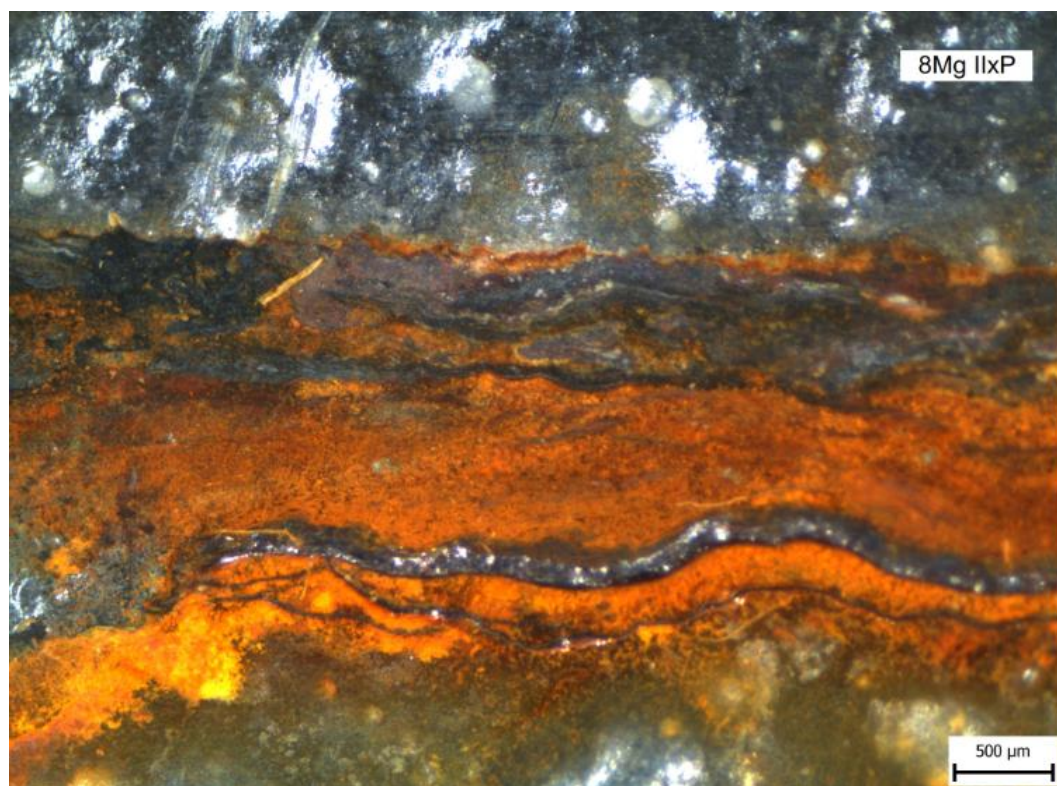
Obrázek 63: Vzorek 8Mg II(tl) - Detail korozních produktů v řezu po expozici 1000 hod



Obrázek 64: Vzorek 8Mg II(tl)xP - Detail korozních produktů v řezu po expozici 1000 hod



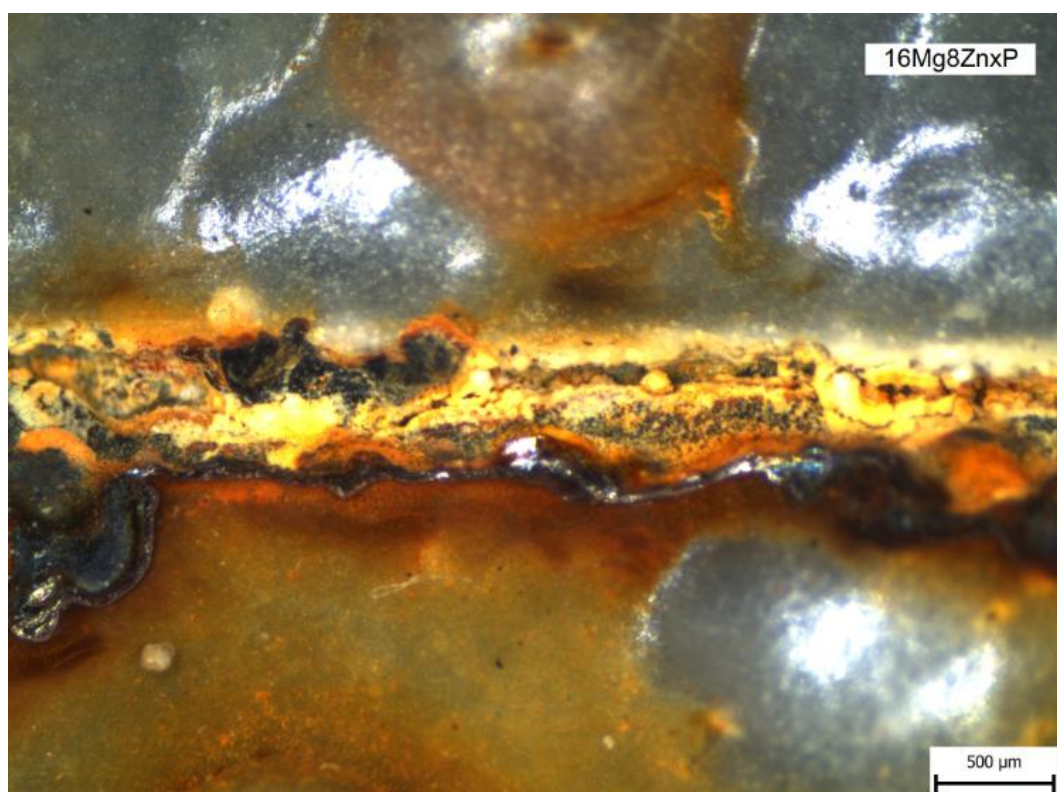
Obrázek 65: Vzorek 8Mg II - Detail korozních produktů v řezu po expozici 1000 hod



Obrázek 66: Vzorek 8Mg IIxP - Detail korozních produktů v řezu po expozici 1000 hod



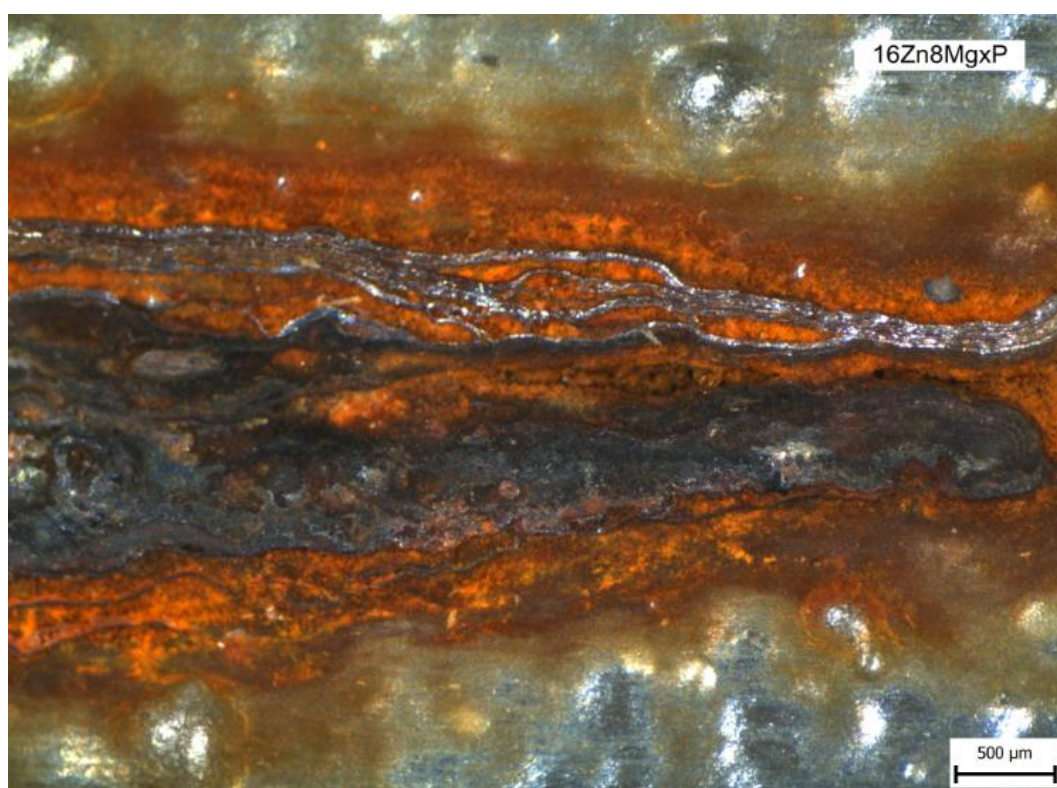
Obrázek 67: Vzorek 16Mg8Zn - Detail korozních produktů v řezu po expozici 1000 hod



Obrázek 68: Vzorek 16Mg8ZnxP - Detail korozních produktů v řezu po expozici 1000 hod



Obrázek 69: Vzorek 16Zn8Mg - Detail korozních produktů v řezu po expozici 1000 hod



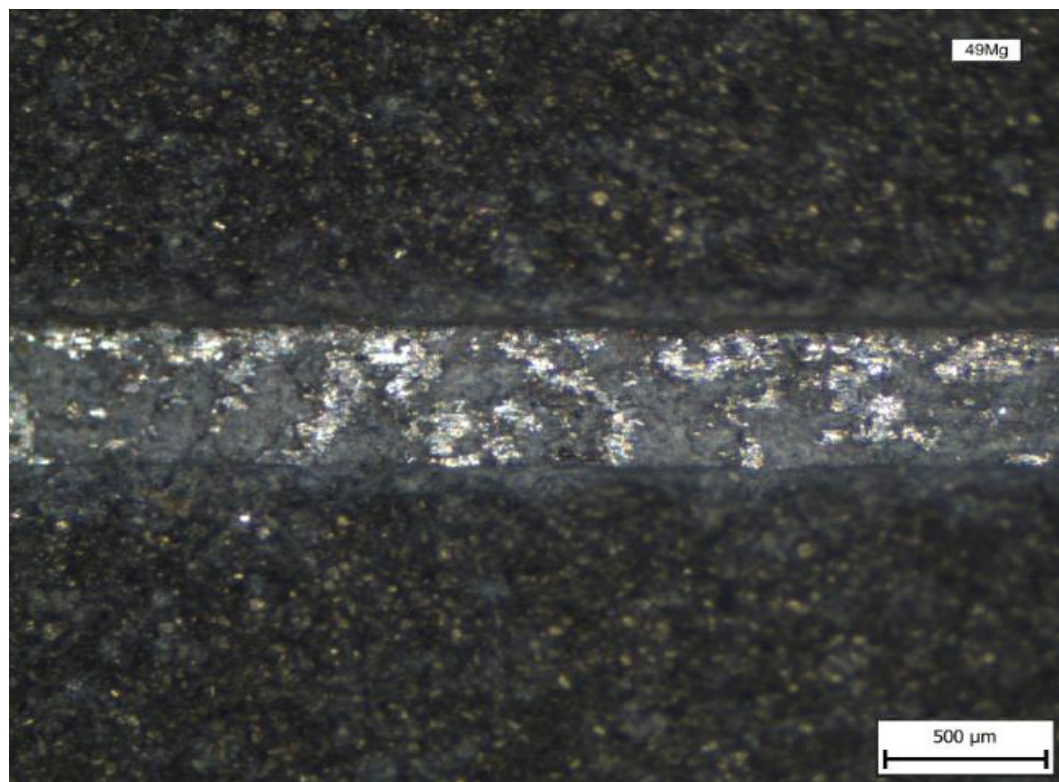
Obrázek 70: Vzorek 16Zn8MgxP - Detail korozních produktů v řezu po expozici 1000 hod



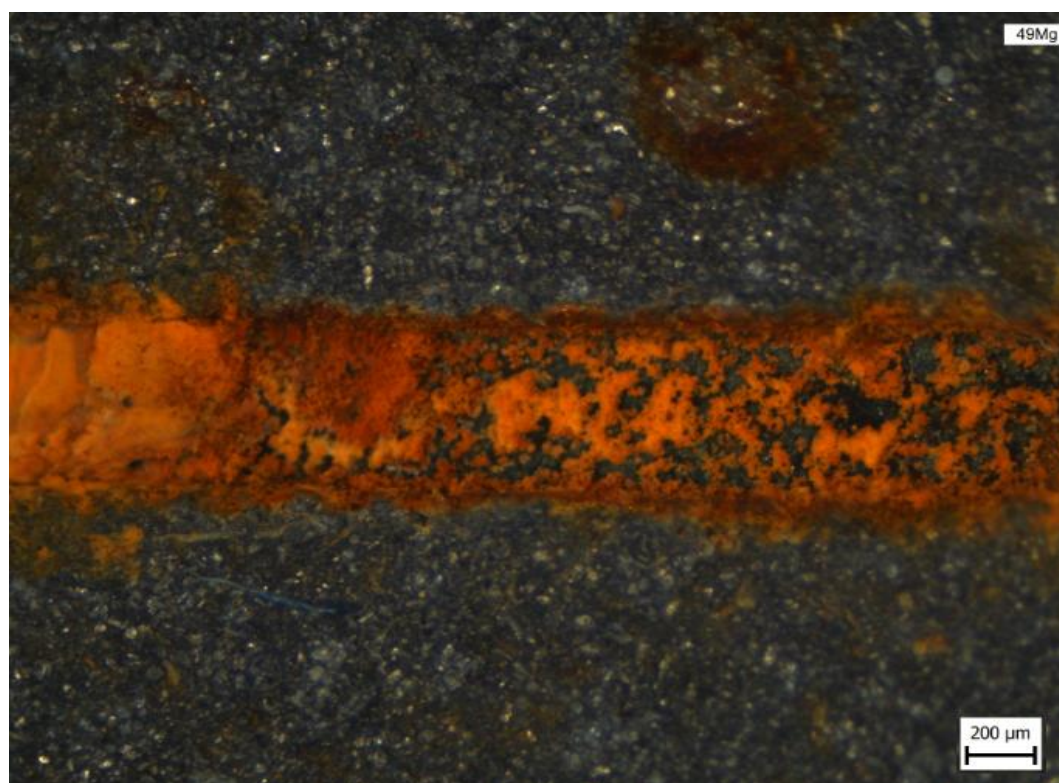
Obrázek 71: Vzorek Z - Detail korozních produktů v řezu po expozici 715 hod



Obrázek 72: Vzorek 70Zn - Detail korozních produktů v řezu po expozici 715 hod



Obrázek 73: Vzorek 49Mg - Detail korozních produktů v řezu po expozici 715 hod



Obrázek 74: Vzorek 49Mg-2 - Detail korozních produktů v řezu po expozici 715 hod

Příloha D

Tabulka 60: Kompletní charakteristika odtrhové zkoušky přilnavosti

Označení	Odrhová pevnost po vytvrzení		Odrhová pevnost po zkoušce solnou mlhou		Odrhová pevnost po zkoušce v prostředí kondenzace vody	
	Hodnota [MPa]	Charakter lomu [%]	Hodnota [MPa]	Charakter lomu [%]	Hodnota [MPa]	Charakter lomu [%]
Z(tl)	10,40	100B	11,18	100B	N	N
	11,12	100B	11,18	100B	N	N
	10,53	100B	10,43	100B	N	N
2xZxP	9,50	90B, 10-/Y	12,60	80B, 10C/D, 10-/Y	N	N
	10,15	90B, 10-/Y	12,56	80B, 5C/D, 15-/Y	N	N
	10,43	85B, 15-/Y	14,04	70B, 5C/D, 20-/Y, 5Y/Z	N	N
Z	10,26	100B	12,18	90B, 10Y/Z	9,95	100B
	10,59	100B	10,18	80B, 20Y/Z	10,89	100B
	11,22	100B	11,05	90B, 10Y/Z	9,99	100B
1,5Mg I	11,01	100B	13,89	100B	N	N
	10,66	100B	10,78	100B	N	N
	11,02	100B	13,35	90B, 10-/Y	N	N
1,5Mg IxZxP	11,71	70B, 30B/C	11,20	90B, 10-/Y	N	N
	11,15	50B, 50B/C	11,59	100B	N	N
	11,95	80B, 20B/C	11,82	80B, 20-/Y	N	N
3Mg I	10,14	100B	X	X	N	N
	10,33	100B	X	X	N	N
	10,80	100B	X	X	N	N
3Mg IxZxP	8,31	100B	9,19	90B, 10-/Y	N	N
	8,44	100B	9,43	95B, 5A/B	N	N
	8,79	100B	10,14	100B	N	N
8Mg I	12,47	100B	X	X	N	N
	11,33	100B	X	X	N	N
	12,19	100B	X	X	N	N
8Mg IxZxP	11,48	90B, 5C, 5D	9,70	80B, 20A/B	N	N
	11,03	80B, 20C	12,09	70B, 10C, 20A/B	N	N
	11,71	85B, 15C	11,60	70B, 10C, 20A/B	N	N
3Mg II	10,49	100B	6,26	50A/B, 50B	8,36	100B
	10,39	100B	8,11	20A/B, 80B	10,98	100B
	10,32	100B	6,14	80A/B, 20B	8,25	100B
3Mg IIxP	12,09	70B, 30-/Y	10,18	70-/Y, 30B	11,88	100B
	12,80	60B, 40-/Y	11,56	60-/Y, 40B	10,05	100B
	11,57	70B, 30-/Y	10,63	60-/Y, 40B	9,89	100B
8Mg II	10,50	100B	X	X	10,06	100B
	10,49	100B	X	X	8,30	100B
	10,07	100B	X	X	8,81	100B
8Mg IIxP	11,59	100B	12,09	80B, 20-/Y	7,71	100B
	11,38	90B, 10-/Y	11,76	90B, 10-/Y	7,80	100B
	12,14	100B	11,05	95B, 5-/Y	8,21	100B
8Mg II(tl)	9,72	100B	X	X	N	N
	10,12	100B	X	X	N	N
	10,09	100B	X	X	N	N
8Mg II(tl)xP	8,13	90B, 10-/Y	8,29	100B	N	N
	8,77	100B	8,33	100B	N	N
	8,58	100B	8,12	100B	N	N

1,5Zn	12,92	100B	12,55	100B	N	N
	12,57	100B	13,15	100B	N	N
	12,92	100B	13,84	100B	N	N
1,5ZnxZxP	10,59	80B, 10B/C, 10-/Y	11,57	80B, 10C, 10-/Y	N	N
	9,98	95B, 5B/C	10,84	50B, 40C, 10-/Y	N	N
	10,12	90B, 10B/C	12,13	80B, 10C, 10-/Y	N	N
3Zn	9,56	100B	9,52	100B	N	N
	8,46	100B	10,54	100B	N	N
	9,23	100B	10,09	100B	N	N
3ZnxZxP	9,23	100B	10,42	100B	N	N
	9,12	100B	10,58	100B	N	N
	9,07	100B	11,18	100B	N	N
8Zn	10,54	100B	10,62	100B	N	N
	10,08	100B	11,95	100B	N	N
	10,62	100B	11,49	100B	N	N
8ZnxZxP	9,24	100B	10,58	100B	N	N
	9,07	100B	10,80	100B	N	N
	9,63	80B, 20D	10,91	100B	N	N
16Mg8Zn	9,18	100B	9,77	100B	6,77	90B, 10-/Y
	9,63	100B	9,49	100B	8,06	100B
	8,49	100B	8,72	100B	8,02	100B
16Mg8ZnxP	10,28	100B	9,95	70B, 30-/Y	7,47	80B, 20-/Y
	8,80	80B, 20C	8,96	100B	6,98	90B, 10-/Y
	9,82	90B, 10C	9,61	90B, 10-/Y	7,22	80B, 20-/Y
16Zn8Mg	9,08	100B	8,36	100B	8,45	100B
	9,78	100B	8,39	100B	8,86	100B
	10,09	100B	8,46	100B	9,05	100B
16Zn8MgxP	10,03	100B	9,24	60B, 40Y/Z	6,85	80B, 20-/Y
	9,56	100B	9,45	90B, 10Y/Z	6,63	100B
	9,47	100B	10,00	100B	8,20	100B
70Zn	11,26	100B	9,92	40A/B, 60B	10,73	90B, 10-/Y
	11,50	100B	11,04	40A/B, 60B	10,33	100B
	12,00	100B	11,14	90B, 10-/Y	11,07	100B
49Mg	9,53	100B	7,67	50A/B, 50B	8,05	100B
	10,24	100B	9,00	30A/B, 40B, 20-/Y	8,66	100B
	9,34	100B	7,35	50A/B, 50B	8,69	100B

Poznámka: Na vzorcích označených „N“ nebyla provedena daná zkouška. Vzorky označeny „X“ nebylo možné vyhodnotit odtrhovou zkouškou přilnavosti.

Příloha E

Technické listy:



akrylmetal
BY SYNPO

LV EPS 620					
Barva epoxidová 2K základní antikorozivní					
Použití	základní nátěr předmětů z železných (např. ocel), lehkých a neželezných kovů a předmětů upravených pozinkováním; teplotní odolnost nátěru max. 130 °C				
VOC g/l (obsah org. rozpouštědel v AS)	< 450 (kategorie - B/c)				
Podklad	dokonale očištěné a odmaštěné povrchy				
Tužení	6 : 1 obj. dílu tužidlo LV BU 45 N				
Ředění	0 – 10 % obj. ředidlo LV PA 600				
Konzistence aplikační směsi	21 ¹⁾ – 45 ²⁾ s/4 mm při 20 °C				
Vydatnost aplikační směsi	8 - 12 m ² /kg				
Způsob nanášení	HVLV ¹⁾ , AIRLESS ²⁾				
Počet nástřiků	2, doba odtěkání mezi vrstvami 15 minut při 20 °C				
Doporučená tloušťka	20 - 30 μm				
Doba zpracování aplikační směsi	6 hodin při 20 °C				
Zasychání	3-4 h při 20 °C, 20-30 min při 60 °C				
hustota produktu g/cm ³	obsah organických rozpuštědel kg/kg	obsah celkového organického uhlíku kg/kg	obsah netěkavých látek-sušiny % obj.	obj. sušina aplikační směsi % obj.	obsah těžkých kovů
1,3	0,44	0,3	39	30	neobsahuje
Upozornění	Při práci s výrobkem je třeba dodržovat všechna bezpečnostní opatření, uvedená v bezpečnostním listě a na etiketě. Hořlavá kapalina II. třídy nebezpečnosti. Obsahuje organická rozpouštědla. Výrobek skladujte v suchém prostředí od 10 °C do 25 °C.				

SYNPO, akciová společnost
S. K. Neumanna 1316, 532 07 Pardubice
Tel: 466 067 250 Fax: 466 304 644
e-mail: synpo@synpo.cz

Platnost od června 2007

Alfa Aesar**Certificate of analysis**

Product No:	10233
Product:	Magnesium powder, -325 mesh, 99.8 %
Lot No:	61401153
> 40 µm	3.8 %
< 45 µm	96.2 %
Magnesium	> 99.8 %

This document has been electronically generated and does not require a signature.

Order our products online www.alfa.com

ThermoFisher
SCIENTIFIC

ZINEK PRÁŠKOVÝ Zn2N , specifikace

Chemické a fyzikální parametry:

Obvyklé hodnoty

Zn	min. 99,00 %
metalický Zn	min. 96,50 %
Fe	max. 0,001 %
Cl-	max. 0,001 %
Cd	max. 0,0005 %
Pb	max. 0,003 %
sytná hustota	cca 6,8 g/cm ³

velikost částic	3,4 – 3,9 μm
zbytek na síti 45μm	max. 0,01 %
olejové číslo	6,5 g/100g

bod tání:	420 °C
bod vzplanutí prachu	460°C

Informace o složení:

Výstražný symbol nebezpečnosti: **N**



H410: Vysoce toxický pro vodní organismy, s dlouhodobými účinky.
P273: Zabraňte uvolnění do životního prostředí.

Nebezpečný pro životní prostředí

Informace pro přepravu:

Pozemní přeprava

ADR/RID	4.3/14c	
Číslo UN	UN 3077	Obalová skupina III.
Kód Einacs	231-175-3	
Kód CAS	7440-66-6	

Vysoce toxický pro vodní organismy, může vyvolat dlouhodobé nepříznivé účinky ve vodním prostředí.

Tento materiál nebo jeho obal musí být zneškodněn jako nebezpečný odpad.