VŠB – Technická univerzita Ostrava

Fakulta strojní

Katedra mechanické technologie

STUDIUM VLIVU KOAGULACE PIGMENTOVÝCH NANOČÁSTIC FOSFOREČNANU-ZINEČNATÉHO NA ANTIKOROZNÍ VLASTNOSTI TRANSPARENTNÍCH NÁTĚROVÝCH SYSTÉMŮ

DISERTAČNÍ PRÁCE

Studijní program:	P2301 Strojní inženýrství
Studijní obor:	2303V002 Strojírenská technologie
Školitel:	doc. Ing. Jitka Podjuklová, CSc., prof. h. c.
Doktorand:	Ing. Petr Šrubař

Ostrava 2013

ANOTACE DISERTAČNÍ PRÁCE

ŠRUBAŘ, P. *Studium vlivu koagulace pigmentových nanočástic fosforečnanu-zinečnatého na antikorozní vlastnosti transparentních nátěrových systémů*. Katedra mechanické technologie, Fakulta strojní, VŠB-TU Ostrava, 2013, 115 s. Disertační práce, Školitel: Podjuklová, J.

Antikorozní ochrana hutních produktů je závažná otázka pro zajištění dlouhodobé životnosti hutních konstrukcí. Aplikace vodou ředitelných nátěrových hmot na bázi akrylu či alkydu se jeví jako vhodná antikorozní ochrana. Vývoj a výzkum v oblasti ochrany a kvality nátěrového systému jde neustále vpřed. Hlavním úkolem vodou ředitelných nátěrových systémů je snížit celkové náklady, výslednou tloušťku suché vrstvy, obsah škodlivých těkavých látek (VOC látek) a zároveň si zachovat dostatečné antikorozní a technologické vlastnosti. Avšak vodou ředitelné nátěrové hmoty mají svá omezení, které lze v dostatečné míře eliminovat využitím nanotechnologie v procesu výroby a aplikace nátěrové hmoty.

Nanotechnologie zasahuje do všech vědních oborů (medicína, elektrotechnika, tváření, strojírenství a jiné) a to včetně povrchových úprav ochrany hutních konstrukcí. Nátěrové hmoty lze upravovat v procesu výroby. Snadným a progresivním řešením úpravy vlastností vodou ředitelných nátěrových hmot lze dosáhnout dodáním antikorozních pigmentů do filmotvorné složky nátěrové hmoty. Antikorozní pigment fosforečnan-zinečnatý (ZP 10) je vhodnou volbou pro úpravu výše zmíněných vlastností a taktéž splňuje požadavek netoxicity vzhledem k životnímu prostředí. Dodáním antikorozního pigmentu ZP 10 o běžném rozměru (řádově nad 1 μm) splňuje požadavek krátkodobé ochrany. Avšak desintegrací antikorozního pigmentu do oblasti submikronových velikostí lze výrazně zvýšit antikorozní účinnost nátěrové hmoty.

Disertační práce je zaměřena na studium vlivu velikosti pigmentových částic na výsledné antikorozní vlastnosti dvou vodou ředitelných nátěrových hmot na bázi alkydu a akrylu. Aplikovaný „nanopigment“ je vhodně upraven za účelem zvýšení antikorozní účinnosti aniž by došlo k degradaci nátěrové hmoty v průběhu nanášení a vysychání. Výsledky rozsáhlého souboru experimentálních prací nám umožnily upravit dva typy vodou ředitelných nátěrových hmot a výrazně prodloužit jejich životnost v náročném korozním prostředí.

ANNOTATION OF DISSERTATION

ŠRUBAŘ, P. *Study of the Effect of Coagulation of Pigment Zinc Phosphate Nanoparticles on Anti-Corrosion Properties of Transparent Coating Systems*. Department of Mechanical Technology, Faculty of Mechanical Engineering, VŠB-TU Ostrava, 2013, 115 p. Dissertation, Supervisor: Podjuklová, J.

Corrosion protection of metallurgical products is a serious issue with the aim to ensure long term durability of steel structures. Application of water-borne alkyd and acrylic based coating systems seems to supply an efficient corrosion protection. Research and development in the field of protection and quality of the coating systems is continuously moving forward. The main task of the water-borne coating systems is to reduce the total costs, the resulting dry film thickness, the amount of harmful volatile compounds (VOC), and concurrently retain sufficient anti-corrosion and technological properties. However, water-based paint matters have their limitations that can be sufficiently eliminated by the use of nanotechnology in the paint matter production process and application.

Nanotechnology extends to all scientific disciplines (medicine, electronics, forming, engineering, etc.) including coatings to protect steel structures. Coating systems can be adjusted in the production process. An easy and advanced progressive solution to adjustment of properties of water-based paint systems is to deliver anticorrosion pigments in the film-forming component of the paint matter. Anticorrosive pigment zinc phosphate (ZP 10) is a suitable choice for improvement of the above-mentioned properties, and also meets the requirement for non-toxicity towards the environment. Admixture of anticorrosive pigment ZP 10 of normal size (of the order of 1 microns) satisfies the short-term protection requirement. Furthermore, disintegration of anticorrosive pigment into submicron sizes can greatly increase the effectiveness of anti-corrosion efficiency of surface coatings.

The dissertation thesis is focused on the study of the effect of pigment particle size on the resulting anticorrosion properties of two water-borne alkyd and acrylic based coating systems. Applied "nanopigment" is suitably modified in order to increase the anticorrosion efficiency without causing degradation of the paint matter during application and drying. The results of an extensive set of experimental works enabled us to adjust the two types of water-borne coating systems and significantly prolong their life in demanding corrosive environments.

OBSAH

1. ÚVOD 9

2. PROBLEMATIKA KOAGULACE A FLOKULACE SUBMIKRONOVÝCH ČÁSTIC 11

2.1 ELEKTRICKÉ VLASTNOSTI KOLOIDNÍCH ČÁSTIC (Z - ZETA POTENCIÁL ČÁSTIC) 11

2.2 ZPŮSOBY MĚŘENÍ ZETA POTENCIÁLU 12

2.3 ZAŘÍZENÍ PRO MĚŘENÍ ZETA-POTENCIÁLU 14

2.4 NANOČÁSTICE – DEFINICE 15

2.5 ČÁSTICE V OBLASTI SUBMIKRONOVÝCH ROZMĚRŮ 16

2.6 MICELY 18

2.7 METODY DESINTEGRACE ČÁSTIC DO OBLASTI SUBMIKRONOVÝCH ROZMĚRŮ 21

2.7.1 Desintegrace částic nárazem mlecích těles 21

2.7.2 Desintegraci částic vzájemným nárazem a nárazem o pohyblivé části rotoru 22

2.7.3 Desintegrace částic unášených tlakovým médiem vzájemným nárazem a nárazem o stěnu mlecí komory 23

2.7.4 Desintegraci částic ultrazvukovou kavitací v kapalinové suspenzi 23

2.7.5 Desintegrace kryomletím 24

2.7.6 Desintegrace aplikací vysokoenergetického kapalinového paprsku 24

2.7.7 Desintegrace částic působením kapalinového paprsku s kapalinovou suspenzí 25

3 POVRCH KOVOVÉHO SUBSTRÁTU 26

3.1 PŘÍPRAVA POVRCHU PODKLADOVÉHO SUBSTRÁTU 26

3.2 KOROZE A SAMOVOLNÁ DEGRADACE MATERIÁLU 29

3.3 DRUHY KOROZE DLE MECHANIZMU KOROZE 31

3.4 KLASIFIKACE KOROZNÍHO PROSTŘEDÍ 32

4 NÁTĚROVÉ HMOTY 33

4.1 TYPY NÁTĚROVÝCH HMOT 33

4.2 SLOŽENÍ NÁTĚROVÝCH HMOT 34

4.2.1 Filmotvorné látky 35

4.2.2 Pigmentové částice 36

4.2.3 Plniva 39

4.2.4 Těkavé složky (rozpouštědla, ředidla) 40

4.2.5 Aditiva 41

4.3 DISPERGACE NÁTĚROVÝCH HMOT 41

4.4 APLIKACE NÁTĚROVÝCH HMOT 41

4.4.1 Aplikace štětcem 42

4.4.2 Aplikace nanášecím válečkem (pravítkem) 42

4.4.3 Aplikace pneumatickým stříkáním 42

4.4.4 Aplikace bezvzduchovým stříkáním 43

4.4.5 Aplikace v elektrickém poli vysokého napětí ... 43
4.4.6 Elektroforézní aplikace ... 43
4.4.7 Aplikace navalováním ... 44
4.4.8 Aplikace máčením a poléváním ... 44
4.5 VADY NÁTĚROVÉHO FILMU ... 45
5 CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE ... 48
6 METODIKA EXPERIMENTÁLNÍCH ZKOUŠEK ... 49
7 CHARAKTERISTIKA EXPERIMENTÁLNÍCH ZKOUŠEK ... 50
7.1 VIZUÁLNÍ VYHODNOCENÍ ČISTOTY POVRCHU DLE ČSN EN ISO 8501-1 ... 50
7.2 STANOVENÍ PRACHU NA POVRCHU DLE ČSN ISO 8502-3 ... 50
7.3 MĚŘENÍ DRSNOSTI PODKLADOVÉHO MATERIÁLU DLE ČSN EN ISO 4287 ... 51
7.4 STANOVENÍ TLOUŠŤKY MOKRÉHO A SUCHÉHO NÁTĚROVÉHO FILMU DLE ČSN EN ISO 2808 ... 52
7.5 KOROZNÍ ZKOUŠKA V UMĚLÉ ATMOSFÉŘE – ZKOUŠKA SOLNOU MLHOU DLE ČSN EN ISO 9227 ... 53
7.6 HODNOCENÍ STUPNĚ PUCHÝŘKOVÁNÍ DLE ČSN EN ISO 4628-2 ... 54
7.7 KŘÍŽOVÝ ŘEZ DLE ČSN EN ISO 16276-2 ... 54
7.8 MŘÍŽKOVÁ ZKOUŠKA DLE ČSN EN ISO 16276-2 ... 54
7.9 NANOINDENTAČNÍ ZKOUŠKA DLE ČSN EN ISO 14577-4 ... 56
8 CHARAKTERISTIKA MATERIÁLU A NÁTĚROVÝCH HMOT ... 58
8.1 PODKLADOVÝ MATERIÁL ... 58
8.2 NÁTĚROVÉ HMOTY ... 58
8.3 PIGMENTOVÉ ČÁSTICE - FOSFOREČNAN ZINEČNATÝ $ZN_3(PO_4)_2$ ... 59
8.4 PRŮMYSLOVÝ DISPERGÁTOR HYDROPALAT® 3275 ... 60
8.5 PROTIZPĚŇOVACÍ PŘÍPRAVEK TEGO® AIREX 902 W ... 60
8.6 PRŮMYSLOVÉ ODMAŠŤOVADLO SIMPLE GREEN EXTREME AVIATION ... 60
8.7 HYDROXID SODNÝ – NaOH ... 60
9 VÝSLEDKY EXPERIMENTÁLNÍCH ZKOUŠEK ... 61
9.1 VIZUÁLNÍ HODNOCENÍ ČISTOTY POVRCHU DLE ČSN EN ISO 8501-1 ... 61
9.2 STANOVENÍ STUPNĚ ZAPRÁŠENÍ POVRCHU DLE ČSN ISO 8502-3 ... 61
9.3 MĚŘENÍ DRSNOSTI PODKLADOVÉHO MATERIÁLU DLE ČSN EN ISO 4287 ... 62
9.4 SEM ANALÝZA POVRCHU MATERIÁLŮ ... 64
9.5 STANOVENÍ ZETA-POTENCIÁLU PIGMENTOVÝCH ČÁSTIC ... 65
9.6 URČENÍ VELIKOSTI ČÁSTIC FOSFOREČNANU ZINEČNATÉHO PO DESINTEGRACI ... 68
9.7 VLIV APLIKAČNÍ TECHNOLOGIE NA KOAGULACI ČÁSTIC V NÁTĚROVÉ HMOTĚ ... 70
9.8 APLIKACE NÁTĚROVÉ HMOTY NA PODKLADOVÝ SUBSTRÁT ... 73

9.9 STANOVENÍ SUCHÉ A MOKRÉ TLOUŠŤKY NÁTĚROVÉHO FILMU DLE ČSN EN ISO 2808 74

9.10 STANOVENÍ PŘILNAVOSTI NÁTĚROVÉ HMOTY - MŘÍŽKOVÁ ZKOUŠKA DLE ČSN EN ISO 16276-2 75

9.11 STANOVENÍ PŘILNAVOSTI NÁTĚROVÉ HMOTY - KŘÍŽOVÝ ŘEZ DLE ČSN EN ISO 16276-2 77

9.12 KOROZNÍ ZKOUŠKA V UMĚLÉ ATMOSFÉŘE – ZKOUŠKA SOLNOU MLHOU DLE *ČSN EN ISO 9227* 79

9.12.1 Přepočet korozní odolnosti v prostředí umělé 5% solné mlhy s korozní agresivitou C5 ... 79

9.12.2 Expozice v korozní komoře 80

9.13 SEM ANALÝZA NÁTĚROVÝCH HMOT 90

9.14 DEGRADACE NÁTĚROVÉHO FILMU V PRŮBĚHU SUŠENÍ A VYTVRZOVÁNÍ 95

10 ZÁVĚR 97

SPOLEČENSKÝ PŘÍNOS 100

CONCLUSION 101

LITERATURA 105

PUBLIKACE AUTORA SOUVISEJÍCÍ S DANOU PROBLEMATIKOU 112

SEZNAM PŘÍLOH 115

SEZNAM POUŽITÉHO ZNAČENÍ

Znak	Veličina	Jednotka
ČR	Česká republika	[-]
ČSN	Česká státní norma	[-]
EN	Evropská norma	[-]
ISO	Mezinárodní norma	[-]
A	zátěžová plocha	[mm^2]
A_t	atomární množství	[%]
C	konstanta	[-]
CH4	metan	[-]
CTAB	cetyltrimethyl ammonium bromid	[-]
D	dielektrická konstanta	[-]
δ	bližší část dvojvrstvy	[nm]
Δ	následující část dvojvrstvy	[nm]
E	vložené napětí	[mV]
E	modul pružnosti	[Pa]
E_r	relativní modul pružnosti	[Pa]
E_i	i-tý modul pružnosti	[Pa]
ε_r	relativní permitivita kapaliny	[-]
ε_0	permitivita vakua	[-]
$F_{b,}$ F_{bc}	frikční síla	[N]
F_{fo}	radiální vztlaková síla	[N]
F_h	hydraulická odporová síla	[N]
F_i	setrvačná síla částice v proudu kapaliny	[N]
φ_δ	pokles potenciálu difuzní dvojvrtsvy	[mV]
φ_0- φ_δ	rozdíl potenciálu mezi vrstvami	[mV]
H	tvrdost	[GPa]
h	hloubka vtisku indentoru	[nm]
h_f	hloubka vtisku po odlehčení	[nm]
h_c	střední hloubka vtisku	[nm]
h_{max}	maximální hloubka průniku indentoru	[nm]
hs	rozdíl maximální a střední hloubky vtisku	[nm]
I	elektrický proud	[A]
κ	konduktivita	[$S.m^{-1}$]

L	délka kyveta	[m]
λ_c	filtr profilu	[mm]
N	počet částic v objemu	[-]
NaOH	hydroxid sodný	[-]
NaCl	chlorid Sodný	[-]
NH3	čpavek	[-]
η	viskozita disperzního prostředí	[Pa.s]
P	zatížení indentoru	[mN]
P_m	zatížení indentoru	[mN]
P_{max}	maximální zatížení indentoru	[mN]
Δp	rozdíl tlaků v průběhu proudění kapaliny	[Pa]
Ra	průměrná aritmetická úchylka posuzovaného profilu	[µm]
Rku	špičatost posuzovaného profilu	[-]
Rp	nejvyšší výška výstupku profilu	[µm]
Rq	průměrná kvadratická úchylka posuzovaného profilu	[µm]
Rsk	šikmost posuzovaného profilu (součinitel asymetrie)	[-]
Rv	největší hloubka prohlubně profilu	[µm]
Ry	maximální výška profilu	[µm]
Rz	nejvyšší výška profilu	[µm]
ρ	hustota částice	[$g.m^{-3}$]
ρ_0	hustota disperzního prostředí	[$g.m^{-3}$]
S	celková plocha vpichu	[µN/nm]
ψ_0	náboj povrchu částice	[mC]
U_p	potenciální rozdíl	[mV]
VOC	těkavé organické látky	[g/l]
v	rychlost v průběhu zatížení	[m/s]
v_i	i-tá rychlost v průběhu zatížení	[m/s]
W_t	váhové množství	[%]
ZnS	síran zinečnatý	[-]
ZP 10	fosforečnan zinečnatý	[-]
$Zn_3(PO_4)_2$	fosforečnan zinečnatý	[-]
ζ	zeta-potenciál	[mV]

1. ÚVOD

Vodou ředitelné transparentní nátěrové hmoty představují na trhu významnou roli preventivní ochrany hutních konstrukcí vůči vnějším atmosférickým podmínkám. Vhledem k široké konkurenci jsou transparentní nátěrové hmoty používány především ke krátkodobé antikorozní ochraně. Při dodržení doporučených technologických a aplikačních podmínek jsou vodou ředitelné transparentní nátěrové hmoty dostatečně vhodným řešením. Hlavním faktory ovlivňující volbu ochrany hutních konstrukcí jsou následující požadované technologické vlastnosti: antikorozní odolnost, nenáročnost na aplikaci, snížená doba vysychání a tvrdnutí ve viskózním stavu, nezávadnost vůči životnímu prostředí a samozřejmě finanční nenáročnost. Vodou ředitelné transparentní nátěrové hmoty dané podmínky splňují pouze pro krátkodobou ochranu. Avšak modifikací složek a příměsí v nátěrové hmotě jsme schopni požadované technologické vlastnosti výrazně zvýšit.

Aplikace nátěrové hmoty hraje hlavní roli, co se týče finanční nenáročnosti. V daném případě transparentní nátěrové hmoty je možné aplikovat všemi dostupnými aplikačními metodami s jednou hlavní výhodou a to je snížená doba potřebná k vysoušení a vyzrání nátěrové hmoty v průběhu vytvrzování. Rychlost vysoušení a vyzrání nátěrové hmoty je spjata s aplikační tloušťkou, která v tomto případě nepřesahuje 80 µm. Vodou ředitelná nátěrová hmota disponuje sníženým obsahem těkavých látek (VOC látek), díky čemuž splňuje směrnici 1999/13ES, která upravuje povolené limity obsahu organických těkavých látek (VOC látek) v nátěrových hmotách.

Vodou ředitelné transparentní nátěrové hmoty vykazují sníženou antikorozní odolnost z pohledu dlouhodobé ochrany. Do jisté míry lze nátěrové hmoty upravit přidáním netoxickým antikorozní pigmentem fosforečnanu zinečnatého (ZP10). Avšak životnosti nátěrové hmoty není stále v tomto případně dostatečná. Přidáním ZP10 o velikosti mikronů případně submikronových částic do nátěrové hmoty dochází k výrazné koagulaci a sedimentaci dodaného antikorozního pigmentu směrem k podkladovému materiálu. Nátěrové hmoty vykazují do jisté míry snížené technologické a mechanické vlastnosti (snížená přilnavost, otěruvzdornost a jiné). Úprava nátěrové hmoty spočívá v přidání antikoagulační příměsi (dispergátoru nebo tenzidní složky), která rovnoměrně rozmístí vložené pigmentové částice po průřezu nátěrového filmu a zároveň zabrání sedimentaci a degradaci nátěrové hmoty.

Disertační práce je zaměřena na studium vlivu koagulace nanočástic antikorozního pigmentu fosforečnanu zinečnatého (ZP10), jeho přípravy do oblasti

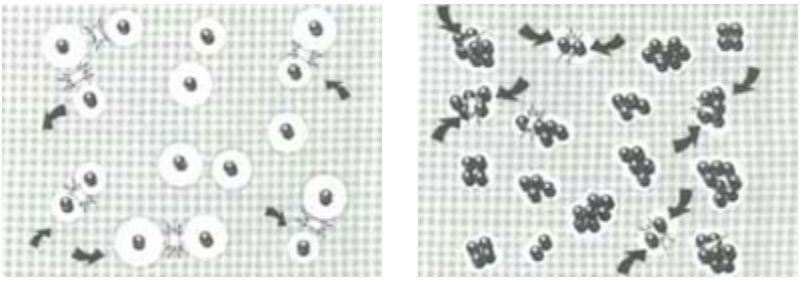
submikronových částic a studiem změny antikorozních a technologických vlastností nátěrových hmot.

Experimentální práce jsou zaměřeny k navržení vhodného aditiva (tenzidu) zabraňující koagulaci jemně rozptýlených desintegrovaných submikronových částic. Dále ke stanovení základních elektrokinetických vlastností submikronových pigmentových částic fosforečnanu zinečnatého a vhodné technologie desintegrace částic. Současně je zde sledován vliv technologie aplikace nátěrové hmoty na její antikorozní odolnost.

2. PROBLEMATIKA KOAGULACE A FLOKULACE SUBMIKRONOVÝCH ČÁSTIC

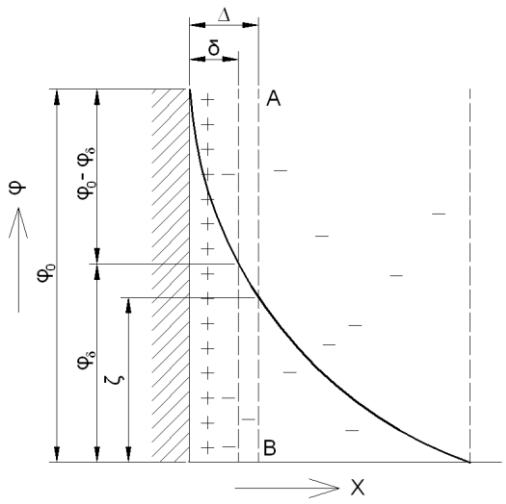
2.1 ELEKTRICKÉ VLASTNOSTI KOLOIDNÍCH ČÁSTIC (Z - ZETA POTENCIÁL ČÁSTIC)

Částice disperzních fází je podmíněna v disperzních soustavách rázem elektrických vlastností spojené s elektrokinetikou jevů. Základem je jednoduchý ion vytvářející kolem sebe iontovou atmosféru protiiontů, podobně se chovají nabité koloidní částice, které kolem sebe seskupují malé ionty opačného znaménka. Vznikne tzv. „elektrická dvojvrstva“. Elektrickou dvojvrstvu můžeme definovat jako dvě k sobě přiléhající rovnoběžné desky nabitého kondenzátoru. První deska je tvořena ionty vázané k povrchu pevné fáze. Ionty určují potenciál této vrstvy. Druhá deska je tvořena opačně nabitými ionty, pocházející z kapalného disperzního prostředí. Koncentrace jednotlivých nábojů je určena difuzí dvojvrstvy a tloušťkou adsorbované vrstvy, která odpovídá přibližně hodnotě iontových poloměrů. [19]



Obr. 1 - *Schéma shluku částic (vlevo: rozptýlené částice, vpravo: agregované částice [41]*

Elektrická dvojvrstva se skládá ze dvou základních částí. Svrchní část, kde působí adsorpční síly, a vzdálenější část, kde adsorpční síly nemají významný vliv. U koloidních částic lze zaznamenat dva druhy potenciálových rozdílů. První, elektrochemický potenciál, jehož hodnota je dána celkovým rozdílem mezi povrchem částice a objemem kapaliny, a druhý, tzv. elektrokinetický potenciál (zeta potenciál), stanovující potenciálový rozdíl mezi objemem kapaliny a tenkou vrstvou protiiontů spjatou k povrchu částice. Tedy na rozhranní mezi kompaktní a difuzní částí elektrické dvojvrstvy. Podle fyzika Sterna je první vrstva a několik nejbližších vrstev protiiontů, přitahována k povrchu elektrostatickými a adsorpčními silami. Stern ze schématu difuzního modelu elektrické dvojvrstvy (viz obr. 2) stanovil, že celkový potenciálový rozdíl se skládá z poklesu potenciálu φ_δ difuzní části dvojvrstvy a z rozdílu potenciálů (φ_0-φ_δ) mezi vrstvami. Přidáním elektrolytu do systému se bude difuzní vrstva stlačovat a protiionty se postupně ocitnou v adsorpční dvojvrstvě. Zeta potenciál částic se bude snižovat, dokud nedosáhne téměř nulové hodnoty. Zředěním soustavy se naopak difuzní vrstva bude rozšiřovat – zeta potenciál vzrůstá. [19]



Obr. 2 *– Schéma elektrické dvojvrstvy [19]*

Zeta potenciál částic lze tedy charakterizovat jako potenciál částic zjištěný na základě elektrokinetických jevů. Částice ve své hodnotě zeta potenciálu odráží náboj povrchu částice ψ_o a určuje stabilitu částic vůči agregaci.

Pigmentové částice obsažené v nátěrové hmotě mají za úkol dodat barevný odstín, kryvost, tvrdost, otěruvzdornost, zvýšit korozní a tepelnou odolnost. Desintegrací pigmentových částic na rozměr menší než je 1 μm (řádově 1 – 999 nm) může docházet ke zpětné koagulaci vlivem elektrokinetickým vlastnostem pigmentové částice.

Tab. 1 *– Stabilita chování koloidní částic v závislosti na zeta potenciálu*

Zeta potenciál [mV]	Stabilita chování koloidu
od 0 do ± 5	Rychlá koagulace a flokulace
od ± 10 až ± 30	Začínající nestabilita
od ± 30 až ± 40	Mírná stabilita
od ± 40 až ± 60	Dobrá stabilita
více než ± 61	Vynikající stabilita

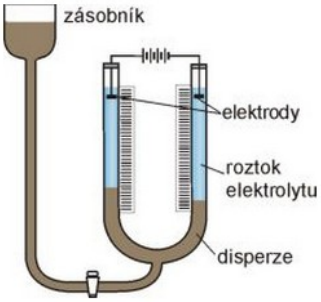
2.2 ZPŮSOBY MĚŘENÍ ZETA POTENCIÁLU

Zeta potenciál částic lze měřit na základě čtyř elektrokinetických jevů.

Elektroforéza – Při elektroforéze dochází k pohybu částic disperzní fáze v elektrickém poli. Rychlost částice pohybující se v elektrickém poli se u většiny anorganických koloidních disperzních soustav pohybuje mezi 2 a 4.10^{-4} $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$. Pro výpočet elektroforetické rychlosti lze použít následující vzorec:

$$\boldsymbol{v = \frac{2D\zeta E}{3\eta L}} \qquad (1)$$

Kde E je napětí vložené na kyvetu o délce L. D představuje dielektrickou konstantu a η je viskozita disperzního prostředí. Rovnice tedy umožňuje zjištění zeta potenciálu koloidních částic změřením jejich elektrické pohyblivosti.

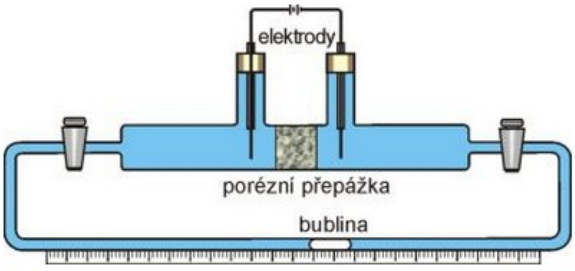


***Obr. 3** – Schéma principu metody pohyblivého rozhraní [40]*

Elektroosmóza – Elektroosmóza využívá pohybu kapaliny v kapalinách, jejichž stěny jsou pokryty elektrickou dvojvrstvou, vyvolaný rozdílem elektrických potenciálů mezi oběma konci kapiláry. Pro stanovení množství elektrokineticky převedené kapaliny kapilárními makroskopických rozměrů platí:

$$\boldsymbol{V = \frac{\varepsilon_r.\varepsilon_o.\zeta.I}{\eta.\kappa}} \qquad (2)$$

Z průtokové rychlosti V a proudu l procházejícího mezi elektrodami se stanoví výsledný zeta potenciál. Kde κ je konduktivita, η je viskozita kapaliny, ε_r je relativní permitivita kapaliny a ε_o je permitivita vakua.

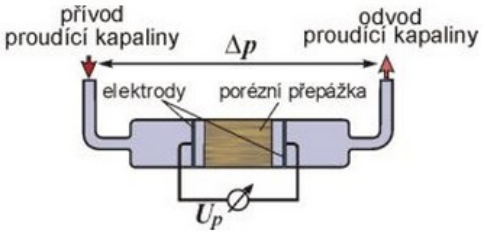


***Obr. 4** – Schéma principu měření elektroosmózy [40]*

Potenciál proudění – Lze definovat jako potenciální rozdíl, který se ustaví mezi konci porézní přepážky, pokud přepážkou protéká působením tlaku zředěný roztok elektrolytu. Vznik proudového potenciálu je inverzním jevem k elektroosmóze. Velikost potenciálního rozdílu U_p je pak dán vztahem:

$$\boldsymbol{U_p = \frac{\varepsilon_r.\varepsilon_o.\zeta.\Delta p}{\eta.\kappa}} \qquad (3)$$

Δp … je rozdíl tlaků vyvolávající proudění kapaliny.

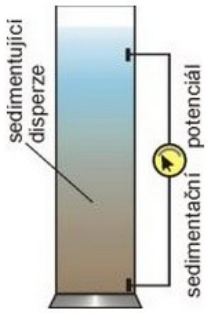


***Obr. 5** – Schéma uspořádání při měření proudového potenciálu [40]*

Sedimentační potenciál – elektrický potenciál, který vzniká při jednosměrném pohybu částic s elektrickou dvojvrstvou v disperzním prostředí, vyvolaném mechanickou silou. Velikost je daná vztahem:

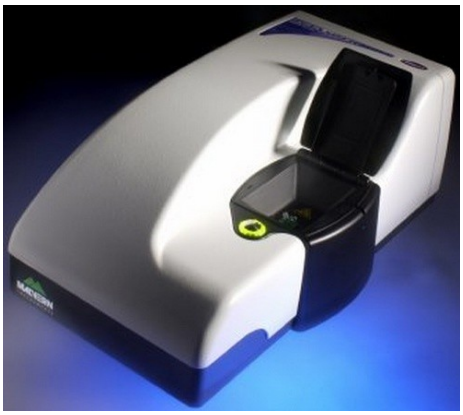
$$U_{sed} = C.\frac{\varepsilon_r.\varepsilon_o.\zeta.N}{\eta.\kappa}.V.(\rho - \rho_O).g.\Delta h \qquad (4)$$

N je počet částic v jednotce objemu, V je objem sedimentující částice, ρ - hustota částice, ρ_o – hustota disperzního prostředí a C - konstanta závislá na tvaru částic a na tloušťce elektrické dvojvrstvy.



***Obr. 6** – Schéma měření sedimentačního potenciálu disperze [40]*

2.3 ZAŘÍZENÍ PRO MĚŘENÍ ZETA-POTENCIÁLU



***Obr. 7** - Zetasizer Nano ZS [49]*

Zeta-potenciál částic měříme na základě fyzikálních vlastností částic. Dle elektroforetického měření lze stanovit zeta-potenciál částic zařízením např. typu Zetasizer Nano ZS. Zařízení využívá elektroforetického pohybu koloidů a submikronových částic pro stanovení výsledného zeta-potenciálu. Principem je studie elektrického pole, které vytvářejí disperzní částice pohybující se určitou rychlostí vztaženou na výslednou hodnotu zeta-potenciálu. Rychlost částic se měří pomocí laserové interferometrického zařízení (M3-PALS tj. fázová analýza rozptylu světla). Následně se provede výpočet elektroforetické hybnosti částic a stanoví se hodnota zeta-potenciálu. [50]

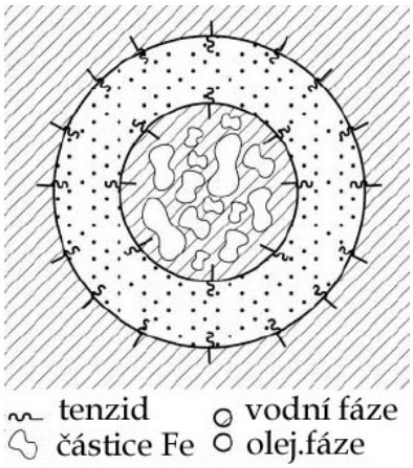
2.4 NANOČÁSTICE – DEFINICE

Termín „nanočástice“ definujeme jako jemné částice o velikosti dosahující submikronových rozměrů. Předpona „nano“ označuje jednu miliardtinu metru. Avšak definice nanometru se liší v závislosti na oblasti materiálů a příslušných aplikací, kde se používá. V užším slova smyslu, abychom mohli použít termín nanočástice, by částice měly mít velikosti v rozmezí 10 až 20 nm. Pod hranicí 20 nm mohou mít fyzikální vlastnosti pevných látek odlišné vlastnosti. V praxi se běžně na druhou stranu setkáváme s nanočásticemi mající hodnotu až 999 nm a přitom se stále jedná o nanočástici. Částice o velikostech 1 až 100 nm obecně nazýváme „submikronové částice“. Příkladem o jak malé částice se jedná, si můžeme představit vlnovou délku viditelného světla, kde jeho spodní hranice je asi 400 nm. Na obr. 8 jsou příklady souvisejících jevů reprezentující oblast „nano“. [12]

<table>
<tr><td></td><td>0,01 nm</td><td>0,1 nm (1A)</td><td>1 nm</td><td>10 nm</td><td>100 nm</td><td>1 µm</td><td>10 µm</td><td>100 µm</td></tr>
<tr><td>Vlnová délka</td><td></td><td colspan="2">X-ray</td><td>UV záření</td><td colspan="2">Viditelné světlo</td><td>Infra záření</td><td></td></tr>
<tr><td>Póry</td><td></td><td>Mikropóry</td><td colspan="2">Mesopóry</td><td colspan="2">Makropóry</td><td></td><td></td></tr>
<tr><td>At. poloměr</td><td>Vodík</td><td>Vodivost</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td colspan="2"></td></tr>
<tr><td></td><td colspan="2"></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td colspan="2"></td></tr>
<tr><td>Kovy</td><td colspan="2"></td><td colspan="2">Koloidní zlato a stříbro</td><td></td><td>Ferit</td><td colspan="2">Atomové částice Fe prachu</td></tr>
<tr><td></td><td colspan="2"></td><td></td><td colspan="2">Magnetické bakterie</td><td colspan="2">Modrý prášek</td></tr>
<tr><td>Anorganické částice</td><td colspan="4"></td><td colspan="4">TiO_2 (pigment)</td></tr>
</table>

***Obr. 8** - Výběr oblastí zahrnující nano oblasti [12]*

Povrchové úpravy se dnes zabývají možností použití pigmentových částic řádově o velikosti nanorozměrů (40 – 800 nm). Pigmentové nanočástice desintegrované na požadovaný rozměr jsou posléze vmíchávány do filmotvorné složky nátěrové hmoty. Úkolem takto vneseného pigmentu je úprava technologických vlastností, především zvýšení antikorozní odolnosti nátěrové hmoty. Proto, aby pigmentové nanočástice plnily svou funkci je zapotřebí zabránit koagulaci a sedimentaci na jemno namletých nanočástic. U nanočástic po desintegraci již po krátké době (v závislosti na mletém materiálu, podmínkách při mletí atd.) dochází ke koagulaci vlivem interakce jednotlivých částic. Koagulaci lze do značené míry zabránit přidáním vhodného tenzidu. Daný tenzid plní funkci obalové hmoty, která zabrání styku povrchu jednotlivých nanočástic a snižuje elektrokinetické vlastnosti částic. Na obr. 9 je vyobrazen příklad emulgace nanoželeza pomocí tenzidu, vodní fáze a olejové fáze.



Obr. 9 *– Schéma emulzní kapky emulgovaného nanoželeza [39]*

2.5 ČÁSTICE V OBLASTI SUBMIKRONOVÝCH ROZMĚRŮ

Technologické vlastnosti nátěrové hmoty se upravují vložením pigmentové částice v průběhu přípravy nátěrové hmoty. Pigmentové částice upravují taktéž i antikorozní vlastnosti v závislosti na použitém druhu pigmentu. Pigmentů na trhu je nepřeberné množství. Řadíme zde např. **inhibiční pigmenty** (plní především ochrannou funkci v podobě pasivace povrchu železa vytvořením těžko rozpustných sloučenin), **neutrální pigmenty** (vhodné při výrobě svrchních nátěrů za účelem zvýšení fyzikálních vlastností nátěrových hmot) a **stimulující pigmenty** (upravují výslednou elektrickou vodivost nátěrové hmoty). Mezi inhibiční pigmenty můžeme zařadit i fosforečnan zinečnatý. Získává se srážením rozpustných fosforečnanů a zinečnatých solí. Zároveň patří mezi nejrozšířenější netoxické antikorozní pigmenty.

Obr. 10 *– Pigmentové částice [51]*

Pigment se vyskytuje ve formě flokulátů, které se liší svou velikostí a pevností vazby mezi jednotlivými primárními částicemi. V průběhu dispergace se doporučuje odstranit největší flokuláty částic, jejichž velikost se blíží velikostí aplikační tloušťce nátěrového filmu. [6]

Pro správnou funkci pigmentových částic je zapotřebí vhodně předpřipravit částice a následně je vmíchat do nátěrové hmoty. Vlivem povrchové aktivity každé částice dochází ke koagulaci částic ještě před vnesením do nátěrové hmoty. Koagulační

proces probíhá jak u hrubě namletých částic (řádově v μm), tak u najemno namletých nanočástic. Koagulaci je možné zabránit u částic namletých na běžnou velikost např. přimícháním do vodné složky (demineralizované vody) a následně vmícháním do nátěrové hmoty. U nanočástic je tento proces složitější. Vlivem velmi malé velikosti částic dochází již po krátké době ke koagulaci. Pro zabránění shluku je zapotřebí přidat aditivum (tenzid) snižující povrchové napětí nanočástic již v průběhu nebo po desintegraci.

Pigmentové částice podle povahy vzniku se dělí na:

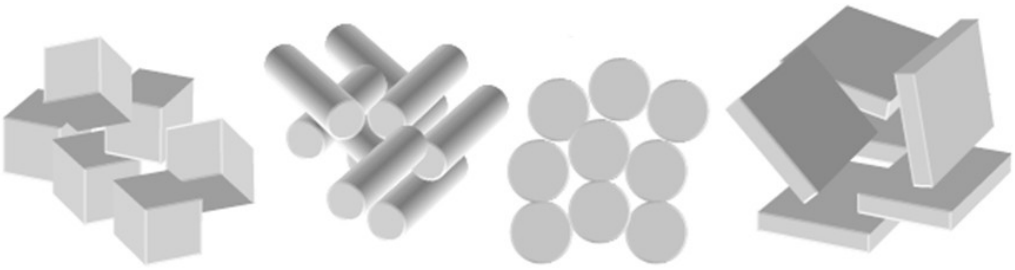
- **Primární** – vznikají při výrobě mokrým způsobem, kdy krystaly mají nepravidelný tvar a velikost se pohybuje od několika desetin až do několika μm. Při sušení dochází ke shlukování do větších shluků – tvorba sekundárních částic (viz obr. 12 a 13).

***Obr. 11** – Primární částice (zleva: kubické, jehlicovité, izometrické a neizometrické [6]*

- **Sekundární** – dle pevnosti vazby mezi jednotlivými částicemi se dělí na:

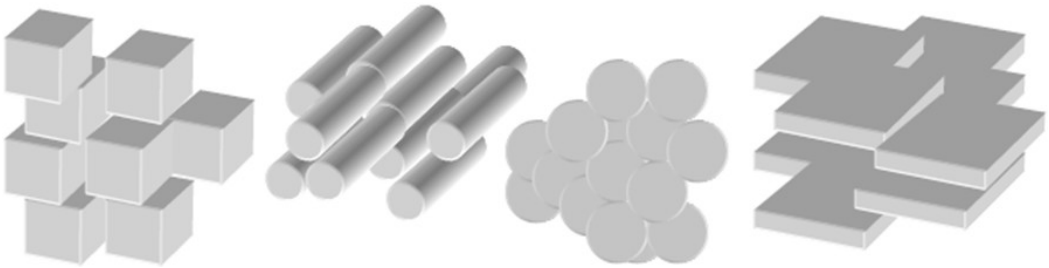
  flokuláty – soudržné síly mezi částicemi jsou nepatrné, proto je možné je rozrušit poměrně malými silami. Po ukončení silových působení dochází ke zpětné koagulaci,

  aglomeráty – jsou shluky primárních částic a z velké části i shluky agregátů, které jsou spojeny fyzikálními přitažlivými silami. Spojení je tvořeno dotykem hran jednotlivých částic. Při dispergaci se rozrušují střihovými silami a zůstávají v rozrušeném stavu i po ukončení mechanického namáhání. Potřebná síla k rozrušení aglomerátů je vyšší než k rozrušení flokulátů (viz obrázek č. 12),

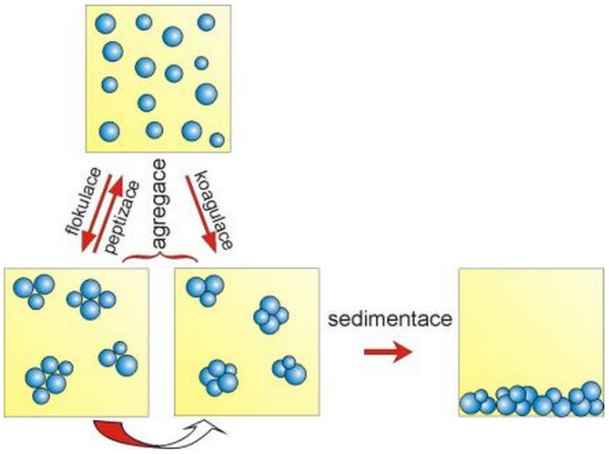


***Obr. 12** – Sekundární částice - aglomeráty [6]*

agregáty – vytváří se při procesu výroby pigmentů slinováním. Primární částice jsou spojeny chemickými silami přes plochy krystalů. Rozrušení částic je velmi obtížné a provádí se pouze mletím ještě ve fázi výroby pigmentu. Povrch ploch agregátů je vždy menší než povrch primárních částic. Pigmenty obsahující agregáty by neměly být přidávány do nátěrových hmot (viz obrázek č. 13). [6]



Obr. 13 *– Sekundární částice - agregáty [6]*



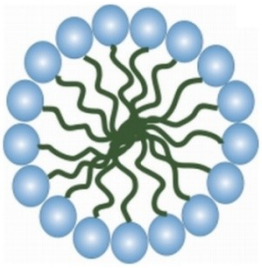
Obr. 14 *– Princip agregace disperzních soustav [52]*

2.6 MICELY

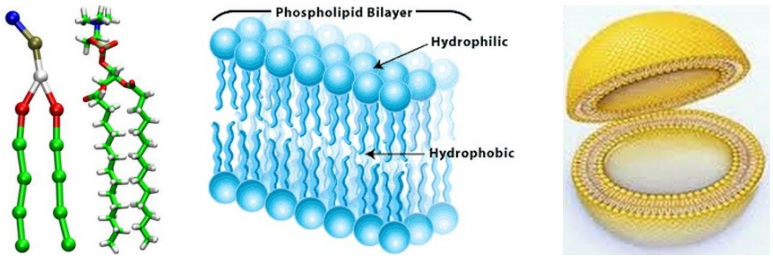
Micely lze charakterizovat jako agregáty koloidních rozměrů tvořené molekulami s nízkou molekulární hmotností. Molekuly jsou amfifilní povahy a tedy jsou tvořeny prostorově oddělenou polární a nepolární částí (hydrofobní a hydrofilní částí). Micely jsou v rychlé dynamické rovnováze s jednotlivými molekulami a označují se jako monomery. Použitím roztoku surfaktantů dostatečně rozpustných např. ve vodě vykazují surfaktanty normální chemické chování. Avšak se zvýšením koncentrace dodaného surfaktantu dochází k výrazně změně fyzikálně chemických vlastností, které mohou vést až ke kritické micelární koncentraci (hodnotu kritické micelární koncentrace lze stanovit pomocí určení povrchového napětí nebo rozpustnosti jako např. nukleární magnetickou resonancí a ultrazvukovou mikroskopií), při nichž nastává agregace molekul do micely. Při dalším zvětšováním obsahu surfaktantů dochází

ke snižování pohyblivosti micely a následnému spojování do rozměrných sítí s koagulační strukturou. [53]

Vlastnosti micely jsou závislé na: velikosti, tvaru, struktuře, distribuci velikostí, náboji, agregačním číslu, tlaku, teplotě a složení systému. Důležitou roli na vznik micely je agregační číslo, které udává průměrný počet surfaktantů v jedné micele. [53]



Obr. 15 *– Micela s hydrofobní a hydrofilní částí [54]*



Obr. 16 *– Mikroheterogenní systémy[53]*

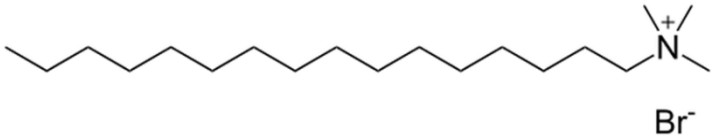
Micely vznikají v závislosti na typu použitého surfaktantu. Mezi základní skupiny surfaktantů lze zařadit:

- n-alkyl karboxyláty (mýdla) n = 8 - 22; sodium laurate (n-dodecanoate)
- n-alkyl sulfáty a sulfonáty, n = 8 -22; sodium n-dodecyl sulphate (NaLS)
- kvarterní amoniové soli; hexadecyl (cetyl) trimethylammonium halid (CATC, CTAB)
- salts of the di-esters of sulfosuccinic acid
- alkyl fenolické deriváty (Tritons) [53]

Vznik micel je charakteristický u látek ovlivňující povrchovou aktivitu částic. Zabránění tendenci koagulace a flokulace pevných částic lze zabránit přidáním rozpustných látek upravující povrchovou aktivitu. V průmyslu existuje celá řada těchto prostředků od tenzidů, surfaktantů, odmašťovadel až po saponáty. Všechny zmíněné látky snižují povrchovou či mezifázovou energii. Surfaktanty se obvykle skládají ze dvou částí, hydrofilní a hydrofobní. První část (hydrofilní) dokonale smáčí povrch, čímž zajistí navázání pevných částic a druhá část (hydrofobní), která je naopak

nesmáčívá, zajistí odstranění ostatních pevných částic obsažených v přilehlém okolí. [53]

Podobně jako běžný surfaktant, průmyslové dispergátory upravují povrchovou aktivitu na jemno desintegrovaných částic. Průmyslové dispergátory smáčejí povrch anorganických či organických částic a mají užití u vodných roztoků, pojiv, rozpouštědla a pigmentových past. Příkladem průmyslového dispergátoru je Hydropalat®3275, vyvinutý za účelem stabilizace pigmentových částic obsažených ve vysoce koncentrovaných pigmentových pastách. Přípravek taktéž upravuje viskózní vlastnosti těchto systémů. Prostředek i přes úpravu povrchových vlastností desintegrovaných částic omezeně ovlivňuje ostatní kvalitativní vlastností nátěrových hmot jako je stálost lesku a barevná sytost.



***Obr. 17** – Kationtový surfaktant CTAB [55]*

Povrchově aktivní látky (tenzidy) dle použití:

Anionaktivní - Látky nejběžněji používané. Anionaktivní látky se disociují ve vodě za vzniku iontů - kationtů a anionů, jejichž molekuly se skládají z hydrofilní a hydrofobní části. Nejužívanějšími sloučeninami z této skupiny tenzidů jsou sodné a draselné soli alkylbenzensulfonových kyselin, alkoholsulfátů a alkoholethoxysulfátů. [65]

Kationaktivní - Vyrábějí se v menším množství a mají význam zejména v biomedicínském průmyslu z důvodu nízké toxicity (např. CTAB). Nejužívanějšími sloučeninami z této skupiny jsou kvarterní amoniové soli, chloridy a bromidy. [65]

Amfolytické - Z důvodu nákladnosti na výrobu nejsou tyto povrchově aktivní látky v praxi příliš užívané (použití v kosmetice). Vyrábějí se z rostlinných produktů, zejména z kokosového a palmového oleje. Hlavní výhodou je antibakteriální účinek. [65]

Neionogenní - Obsahují stejně jako hydrofilní skupiny: aminoskupiny, etherické skupiny a hydroxylové skupiny, které vytvářejí s molekulami vody tzv. vodíkové můstky, dané můstky umožňují rozpustnost těchto látek ve vodě. Použití zejména v textilním průmyslu, kosmetice, zemědělství a potravinářství. [65]

2.7 METODY DESINTEGRACE ČÁSTIC DO OBLASTI SUBMIKRONOVÝCH ROZMĚRŮ

Desintegraci částic do submikronové oblasti je možné provádět hned několika způsoby. Mezi nejrozšířenější metody desintegrace patří fyzikální (mechanické), chemické a biologické.

Rozdělení dle povahy desintegrace:

Fyzikální (Mechanické) – Použití ve farmaceutickém, biologickém a chemickém průmyslu. V závislosti na charakteru mletí a požadavků zde můžeme zařadit např. kulové mlýny, vodní mlýny, vysokotlaké homogenizátory, ultrazvuk, centrifugy, osmotické šoky, plazmové pulsy, termickou desintegraci a jiné. [13]

Chemická – Desintegrace použitelná v biologickém a chemickém průmyslu např. pro čištění vod a splašků použitím chemických činidel, organických rozpouštědel, solných roztoků a tenzidů. Zde řadíme kyselou a alkalickou hydrolýzu, mokrou oxidaci a ozonizace. [13]

Biologická – Výskyt v medicínském a biologickém průmyslu. Umožňuje provádět štěpení buněčných membrán např. enzymová lyze a autolýza. [13]

Vzhledem k povaze pigmentových částic v nátěrové hmotě jsou částice desintegrovány za pomocí fyzikální (mechanické) desintegrace. Mezi klasické fyzikální mechanizmy desintegrace řadíme několik druhů příprav:

a) Desintegraci částic nárazem mlecích těles,
b) Desintegraci částic vzájemným nárazem a nárazem o pohyblivé části rotoru,
c) Desintegraci částic unášených tlakovým médiem vzájemným nárazem a nárazem o stěnu mlecí komory,
d) Desintegraci částic ultrazvukovou kavitací v kapalinové suspenzi,
e) Desintegrace kryomletím.
f) Desintegrace aplikací vysokoenergetického kapalinového paprsku

2.7.1 Desintegrace částic nárazem mlecích těles

Desintegrační proces částic je způsoben namáháním tlakem a smykem při mechanickém kontaktu mlecích tělísek z velmi tvrdého a otěruvzdorného materiálu. Účinnost desintegrace je podmíněna hustotou mlecích tělísek obsažených v mlecí komoře a vysokým počtem otáček komory. Ukázka mlýnu způsobující desintegraci

částic působením nárazu mlecích tělísek je planetární mlýn Fritsch Pulverisette 7 (viz obr. 18). Princip mletí částic na planetovém mlýnu spočívá ve vložení vzorku do mlecí misky spolu s mlecími tělísky (kuličkami). Mlecí misky jsou upevněny do centrálního disku. Po spuštění mlýnu dochází k rovnoměrné rotaci misek kolem svislé osy a zároveň rotují v protisměru proti osy centrálního disku. Působení kuliček na stěnu misky dochází k rozemletí vzorku. Maximální možný rozsah otáček planetového mlýnu se pohybuje do 800 ot/s. Planetové mlýny se mohou lišit v upnutí misky do centrálního disku. V závislosti na upnutí mohou být otáčky navýšeny až na 1100 ot/s a tím dochází ke zvýšení kinetické energie působící na vzorek. Mlecí doba určená k dosažení částic o velikosti „nano“, je závislá na době působení a rychlosti otáček centrálního disku. [42]

Obr. 18 *– Planetový mlýn Fritsch Pulverisette 7 s mlecími tělísky [43]*

2.7.2 Desintegraci částic vzájemným nárazem a nárazem o pohyblivé části rotoru

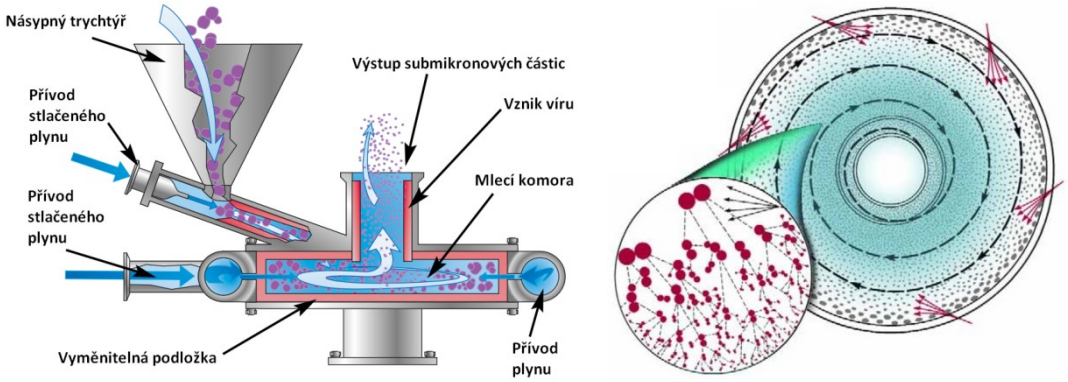
Částice desintegrovaného materiálu opakovaně narážejí do částic rotoru a při intenzivním míchání dochází k dalším srážkám submikronových částic. Desintegrace vzájemnými srážkami částic vede ke zvýšení četnosti srážek a tím i účinnosti desintegrace. Na obr. 19 je uveden agitátorový nanomlýn Netzsch Microseries.

Obr. 19 *– Laboratorní agitátorový nanomlýn Netzsch Microseries [44]*

2.7.3 Desintegrace částic unášených tlakovým médiem vzájemným nárazem a nárazem o stěnu mlecí komory

Desintegrované částice jsou unášeny vysokou rychlostí nosným médiem a v cyklonovém režimu obíhají v diskové desintegrační komoře. V primární fázi dochází ke vzájemným srážkám částic a mlecích tělísek. Cyklonovou separací se menší částice oddělují a blíží se k ose rotace, kde jsou posléze vyvedeny axiální výtokovou trubicí a následně filtrovány.

Příklad desintegračního zařízení pracující na tomto principu je vyobrazen na obr. 20. Vysokotlaký plyn proudí přes speciální trysku přívodní trubicí, kde na sebe naváže práškový materiál ze zásobníku a vnáší ho tangenciálně do obvodu diskové desintegrační nádoby. Po obvodu stěny proudí další plyn, který zabraňuje abrazi částic na stěně a taktéž přispívá ke hnacímu momentu obvodového proudění částic. Vzhledem k výrazně turbulentnímu charakteru proudění vede k vysoké četnosti vzájemných srážek mezi částicemi. Separace namletých částic je odváděna výstupní centrální trubicí působením dostředivé aerodynamické síly.



***Obr. 20** – Desintegrační zařízení zobrazující princip mletí částic [45]*

2.7.4 Desintegraci částic ultrazvukovou kavitací v kapalinové suspenzi

Princip desintegrace částic probíhá rozmísením částic v kapalinové suspenzi, která cirkuluje v ultrazvukovém poli. Vlivem heterogenní nukleace se na povrchu částic vytvářejí kavitační bubliny, která svým zánikem (implozí) desintegrují částice. Desintegrace ultrazvukovou kavitací vykazuje vysokou účinnost přeměny elektrické energie na mechanickou a sníženou spotřebu v průběhu mletí.

Obr. 21 *– Desintegrační zařízení pracující na principu ultrazvukové kavitace [46]*

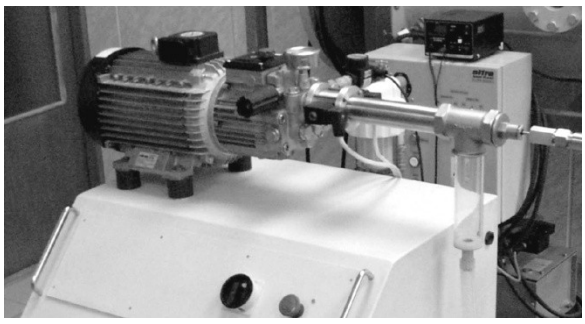
2.7.5 Desintegrace kryomletím

Desintegrovaný materiál je ochlazen kapalným dusíkem. Dochází ke zkřehnutí materiálu a po nárazu mlecích těles i desintegraci částic. Účinnost desintegrace je vyšší než při běžných teplotách.

Obr. 22 – *Granulace suchého ledu kryomletím [47]*

2.7.6 Desintegrace aplikací vysokoenergetického kapalinového paprsku

Desintegrace částic probíhá na speciálně zkonstruovaném desintegrátoru „Water Jet Mill“ využívající vysokoenergetický kavitační kapalinový paprsek. Při zániku parní kavitační bubliny po kondenzaci vnitřní vodní páry na povrchu částice dochází k implozi a vzniku vyšších impaktních tlaků hydraulického rázu než u plynové kavitace. Využívá se taktéž upraveného paprsku mající pulzní případně modulovaný charakter. Pulzní paprsek v oblasti nanomletí zvyšuje účinnost desintegrace v důsledku zesílení tlaku „water hammer“ efektem.



Obr. 23 *– Pulzní multiplikátor s čerpadlem [14]*

V praxi se vysokoenergetický kapalinový paprsek používá k těžbě rud a minerálů jako vysoce přesný obráběcí nástroj. Aplikace technologie „Water Jet“ umožňuje zpracovávat nejrůznější materiály od kovů, minerální nerostů, plastů až k měkkým materiálům jako je lidská tkáň. Střední průřezová rychlost volného proudu kapaliny diamantovou případně safírovou tryskou se u komerčních přístrojů pohybuje od 600 do 1000 $m.s^{-1}$.

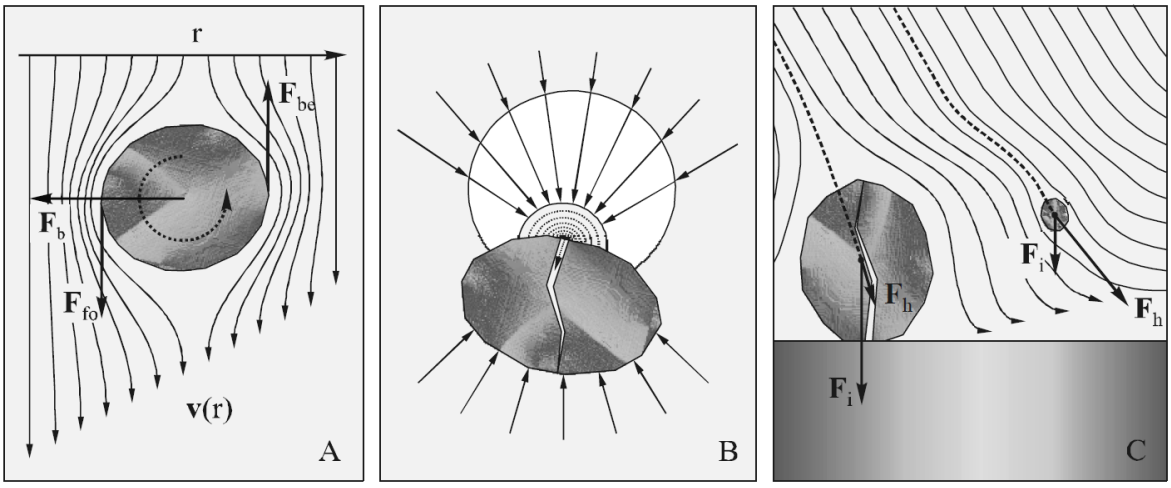
2.7.7 Desintegrace částic působením kapalinového paprsku s kapalinovou suspenzí

Technologie desintegrace využívá vysoké účinnosti vysokoenergetického kapalinového paprsku. V průběhu mletí je využíváno vodního paprsku vystupujícího z diamantové trysky do prostředí vodné suspenze mletých částic s následným kavitačním působením na jednotlivé částice a posléze s dopadem na tvrdou karbid-wolframovou desku. Výsledná účinnost desintegračního zařízení je závislá na třech desintegračních efektech: [14]

a) dochází k smykové desintegraci částic mletého materiálu při styku s kapalinovým paprskem o rychlosti 660 ms^{-1} ve směšovací komoře a abrazivní trysce.

b) kavitační desintegraci částic kavitačními implozemi bublin v abrazivní a kavitační trubici.

c) desintegraci rozměrnějších částic při dopadu na tvrdý terč z karbidu wolframu. [14]



***Obr. 24** - Mechanismy desintegrace mikročástic pomocí WJM: A – změna dynamiky působení smykových napětí při obtékání mikročástic, B – pulzní působení tlaků „water hammer“ efektem při implozi kavitační bubliny na povrchu částice, C- dopad částic na tvrdou desku z karbidu wolframu. [14]*

3 POVRCH KOVOVÉHO SUBSTRÁTU

3.1 PŘÍPRAVA POVRCHU PODKLADOVÉHO SUBSTRÁTU

Funkčnost a kvalitu nátěrové filmu ovlivňuje příprava povrchu podkladového substrátu. Nečistoty ulpělé na povrchu podkladového substrátu snižují adhezní vlastnosti nátěrového filmu a jsou příčinou primární degradace nátěrového filmu, dále zeslabují soudržnost nátěrové hmoty a snižují antikorozní vlastnosti nátěru. Úprava povrchu před aplikací nátěrové hmoty (povlaku) se podílí z více jak 50 % na celkových vadách nátěrového filmu. Nečistoty na povrchu podkladového substrátu rozděluje do dvou skupin: **mechanicky vázané nečistoty** a **chemicky vázané nečistoty**. Mechanicky vázané nečistoty jsou soubor mastnost, prachu, zbytky brusných a leštících past ulpělých působením fyzikálních sil. Vhodnou formou pro odstranění mechanicky vázaných nečistot se používají odmašťovací a tenzidní prostředky. Chemicky vázané nečistoty vznikají již v průběhu zpracování podkladového substrátu (např. vznik okují), dále se jedná o korozní produkty. Odstranění nečistot se provádí mechanickým čištěním (otryskávání, broušení, leštění, kartáčování apod.) nebo chemickým působením kyselin (mořením).

Nečistoty ulpělé na povrchu substrátu případně vzniklé působením volné atmosféry značně ovlivňují způsob volby podpovrchové úpravy. V závislosti na druhu nečistot, účinnosti čisticího prostředku, stupni dosažené čistoty a ekonomii procesu volíme typ mechanické, případně chemické předúpravy povrchu podkladového substrátu.

Odmašťování

Odmašťování řadíme mezi základní způsoby chemické úpravy povrchu, při kterém povrch výrobku zbavujeme mastnost, olejových a jiných nečistot. Většinou se jedná o zbytky konzervačních olejů na povrchu zpracovávaných plechů a mazacích olejů používaných při lisování výrobků. Nečistoty jsou vázány k povrchu fyzikální adsorpcí nebo adhezními silami. [29]

Odmašťování provádíme několika způsoby:

a) v alkalických roztocích,
b) v organických roztocích,
c) v neutrálních roztocích,
d) elektrolytickým odmašťováním,

e) emulzním odmašťováním,

f) opalováním,

g) vysokotlaké kapalinové odmašťování.

Způsob odmašťování se volí dle rozměru, tvarové náročnosti, funkčním vlastnostech substrátu a ekonomické náročnosti. Zbavování nečistot z povrchu substrátu se v průmyslu provádí nejčastěji v alkalických roztocích, kdy se alkalita prostředku pohybuje až na hodnotu pH 11 (Simple Green Extréme Aviation). Odmašťovací prostředek se používá při pokojové teplotě 20°C, což radikálně snižuje ekonomiku procesu odmašťování.

Moření

Principem chemické úpravy mořením je vystavení materiálu koncentrované kyselině. Kyselina působí nejen na podkladový materiál, ale především na oxidické vrstvy vzniklé v důsledku výroby materiálu (okuje), působení vlhkosti a vzdušné atmosféry (rez). Oxidické vrstvy na povrchu kovu jsou porézní a přes póry prostupuje kyselina, podleptává povlak a vzniklý vodík, který se uvolňuje ve formě bublinek, podporuje svým tlakem odtrhávání oxidické vrstvy z povrchu materiálu. Moření se provádí v:

a) kyselině chlorovodíkové

b) sírové

c) fosforečné

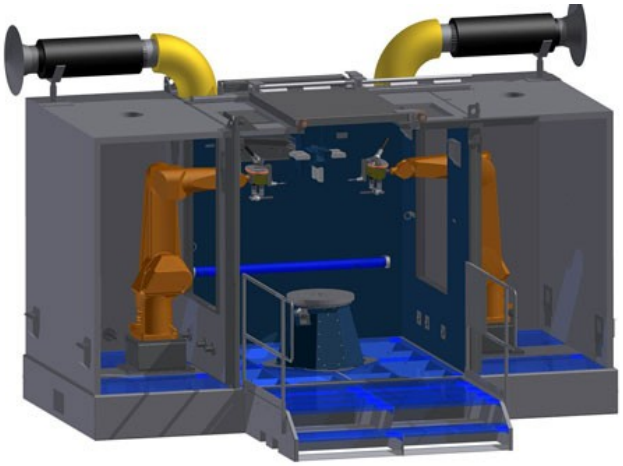
Současný trend tlačí na průmysl omezit moření v kyselinách z důvodu zatěžování životního prostředí vzniklými exhaláty. [1]

Otryskávání

Mechanickou úpravou otryskáváním odstraňujeme povrch podkladového substrátu od rzi a okují, zajišťujeme vhodnou mikrogeometrii povrchu pro zakotvení nanášeného povlaku, zvyšujme antikorozní vlastnosti a mechanické vlastnosti povrchové vrstvy materiálu. V průmyslové praxi se jedná o nejrozšířenější a nejvhodnější mechanickou předúpravu povrchu materiálu. Princip metody otryskávání spočívá ve vrhání volných zrn (tryskacího média) na povrch předmětu, kterým dodáváme kinetickou energii stlačeným vzduchem, tlakovou vodou, metacím kolem případně kombinací vzduchu a vody. [29]

***Obr. 25** - tryskací médium - balotina [56]*

Intenzita čištění povrchu při otryskávání je závislá na tvaru zrn, druhu tryskacího média, kinetické energii, na úhlu dopadu a vzdálenosti tryskacího zařízení od předmětu. Tryskacím médiem se volí **ostrohranné tryskací prostředky** (sekaný drát, umělý korund, litinová drť, křemičitý písek, speciální materiály s vysokou mezi pevnosti) zajišťující vysoký úběr materiálu při čištění povrchu podkladového substrátu a **kulaté tryskací prostředky** (ocelové broky, balotina, ořechové skořápky) mající především leštící a zpevňovací účinek na povrchu čištěného substrátu.



***Obr. 26** - Schéma tryskacího zařízení [57]*

Broušení a kartáčování

Broušení povrchu podkladového substrátu se používá k odstranění nerovností povrchu za účelem dosažení požadované jakosti povrchu. Po broušení se nejčastěji aplikuje mechanická úprava povrchu leštěním. Výsledný povrch je vysoce reaktivní v prostředí s okolní atmosférou z tohoto důvodu je důležité zajistit aplikaci ochranného povlaku, případně daný povrch zakonzervovat.

Kartáčování se používá pro odstranění hrubých nečistot na povrchu substrátu. Účinnost je minimální, použití hlavně jako ruční předúprava povrchu, případně jako poloautomatická až automatická úprava. V praxi se dává přednost mechanické předúpravě otryskáváním. Pro odstraněnní nečistot se používají kartáče s kovovými, umělými a přírodními vlákny.

Leštění

Účelem leštění je dosáhnout minimální mikrogeometrie povrchu podkladového substrátu před aplikací povlaku. Při klasickém leštění se používají tvarově rozličné rotační kotouče složených z textilních materiálů s nanesenými leštícími pastami. Vyleštěná plocha je vhodná pro nanesení povlaků o malé tloušťce do 5 μm. Charakter povrchu je dán typem leštící pasty a zvoleného leštícího kotouče. Proces leštění

se sestává ze dvou operací, předlešťování a dolešťování. Předlešťování se provádí pomocí tvrdých kotoučů, ostřejších a mastnějších past. Následuje proces dolešťování působením měkkých kotoučů rotujících při malých rychlostech.

Omílání

Mechanická úprava povrchu omíláním spočívá ve vzájemném tření jednotlivých předmětů vložených do otáčejícího omítacího bubnu spolu s omílacími tělísky. Včetně omílaných předmětů a tělísek jsou do bubnu přidány brusiva a kapaliny zvyšující tření na povrchu těles. Omíláním se povrchově zpracovávají předměty malých rozměrů (zpravidla do hmotnosti 1 kg). Výhodou technologie omílání je levný provoz, nahrazení technologie broušení a leštění, nízká zmetkovitost, zvýšení výrobnosti a zpevnění povrchu. Nevýhodou je nerovnoměrný úběr materiálu a možnost poškození výrobku. Kvalita povrchu omílaných předmětů je závislá na: průměru a otáčkách bubnu, době omílání, tvaru a velikosti součásti, druhu a velikosti omílacích těles, poměru součástí a těles a plnění bubnu a omílacím prostředí.

***Obr. 27** - plastová brusná tělíska [58]*

3.2 KOROZE A SAMOVOLNÁ DEGRADACE MATERIÁLU

Termínem koroze máme na mysli technologický proces, při kterém dochází k samovolnému znehodnocování materiálu vlivem atmosférického působení prostředí. Poškození materiálu je fyzikálně-chemického charakteru. Každý materiál se snaží dosáhnout maximální entropie. Z tohoto důvodu se většina kovů v přírodě vyskytuje ve formě oxidů, které mají vyšší stabilitu. Rozlišujeme dva typy koroze. Chemickou, vznikající přednostně v suchém prostředí, a elektrochemickou, vznikající za přítomnosti atmosférické vlhkosti. V praxi se setkáváme nejčastěji se smíšenou korozí. Kovy mají tendenci korodovat v přítomnosti kyslíku (vysoce reaktivní plyn), plynnými látkami, vody (atmosférická vlhkost), v kyselinách, zásadách, solích, olejích případně v jiných chemikáliích.

Kovové a nekovové prvky mají různý sklon k samovolnému rozrušení materiálu vlivem koroze. Porovnáním elektrochemického potenciálu jsme schopni určit, jak velký sklon má daný prvek ke korozi. Mezním prvkem v tomto případě je vodík. Vodík má nulový potenciál, kdy před ním se nachází elektronegativní kovy a za vodíkem elektropozitivní kovy. Reaktivitu kovů určuje schopnost tvořit kationty. Některé kovy

tvoří kationty snadněji a jiné hůře. Elektrochemická řada vznikne seřazením kovů podle hodnoty jejich standardních potenciálů.

Rozlišujeme dvě skupiny prvků:

a) ***Méně ušlechtilé kovy*** (Al, Zn, Pb, …) – kovy, které snadno odevzdávají své elektrony ($Mg^0 - 2e^- \rightarrow Mg^{2+}$, snáze než $Zn^0 - 2e^- \rightarrow Zn^{2+}$). Tyto kovy se v přírodě vyskytují jen ve sloučeninách (kladné oxidační číslo).

b) ***Ušlechtilé kovy*** (Cu, Ag, Au, …) – kovy, které hůře odevzdávají své elektrony. Kationty těchto kovů ochotněji elektrony přijímají ($Pt^{2+} + 2e^- \rightarrow Pt^0$ snáze než $Cu^{2+} + + 2e^- \rightarrow Cu^0$). Tyto kovy se v přírodě běžně vyskytují (oxidační číslo 0).

Korozní řada

korozně méně ušlechtilé kovy ⟵ ⟶ *korozně ušlechtilé kovy*

Mn Mg Zn Cd Fe Sn Al Pb Ni Cu Cr Ag Ti Zr Pt Au

Kov	Potenciál [V]	Kov	Potenciál [V]	Kov	Potenciál [V]	Kov	Potenciál [V]
K	- 2,92	Al	- 1,66	Fe	- 0,44	**H**	**0,00**
Ba	- 2,90	Ti	- 1,63	Cd	- 0,40	Cu	+ 0,34
Ca	- 2,87	Zr	- 1,53	Co	- 0,27	Hg	+ 0,79
Na	- 2,71	Mn	- 1,18	Ni	- 0,25	Ag	+ 0,80
Mg	- 2,37	Nb	cca - 1,10	Mo	- 0,20	Rh	cca + 0,80
Be	- 1,85	Zn	- 0,76	Sn	- 0,14	Pd	+ 0,99
U	- 1,80	Cr	- 0,74	Pb	- 0,13	Au	+ 1,50

Obr. 28 - *Standardní potenciály vybraných kovů*

Abychom předešli k samovolné degradaci materiálu je vhodné provést primární opatření ovlivňující korozní prostředí případně brát ohled na konstrukci v před projektové fázi. Úpravou korozního prostředí provádíme aplikací prostředků snižující korozní agresivitu prostředí. Např. použití ochranných atmosfér v průběhu aplikace povlaku, použití inhibitorů, případně odstranění přebytečné vlhkosti z prostředí. [30]. Zvýšení životnosti konstrukce lze provádět již ve fázi projektové studie. Hlavním hlediskem je zamezení hromadění vlhkosti a vody v nosných částech konstrukce, zamezení vzniku korozivnímu makročlánku na konstrukci a odstranění nevyhovujících enviromentálních podmínek např. zakrytováním částí konstrukce. [30]

3.3 DRUHY KOROZE DLE MECHANIZMU KOROZE

CHEMICKÁ KOROZE

Chemická koroze probíhá v elektricky nevodivém prostředí obsahující oxidační, redukční plyny a elektricky nevodivé roztoky.

Oxidační plyny – kyslík, oxid uhličitý, oxid siřičitý. Vlivem zmíněných oxidačních plynů dochází ke vzniku vrstvy korozních produktů na povrchu materiálu. Průběh koroze je závislý na tloušťce vrstvy (vady vrstvy) a fázovém rozhraní kov – oxidická vrstva – plyn. Korozní napadení probíhá výrazně rychleji za zvýšených teplot.

Redukční plyny – v prostředí redukčních plynů daný plyn difunduje do materiálu bez vzniku korozních zplodin. Příklady redukčních plynů: vodík, CH4, NH3.

Elektricky nevodivé roztoky – zde řadíme organické roztoky, motorové oleje a jiné pohonné hmoty.

ELEKTROCHEMICKÁ KOROZE

V prostředí obsahující atmosférickou vlhkost dochází ke vzniku tzv. elektrochemické koroze. Atomy kovu (materiálu) reagují s prostředím obsahující molekuly vody a nastává anodická, případně katodická reakce za vzniku korozních produktů. Při anodické reakci korodující kov ztrácí elektrony a stává se kationtem. Kationt následně přechází do vody, kde vytvoří nerozpustnou sloučeninu. Korozní rychlost je závislá na proudu tekoucí mezi katodou a anodou.

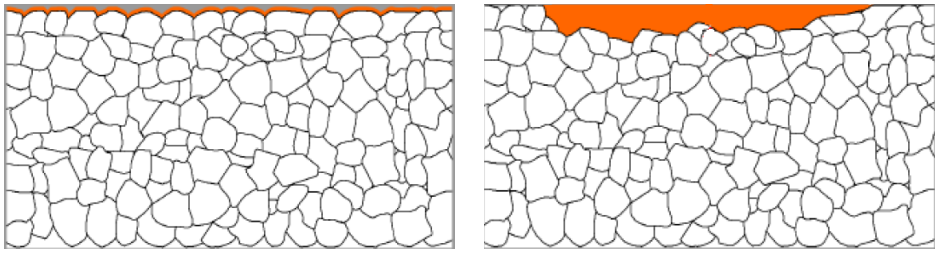
Aby se uvolnění elektronů mohlo uskutečnit, musí být děj na katodě současně svázán s probíhající redukcí depolarizátoru, která absorbuje elektrony uvolněné oxidačním dějem. Jestliže nemohou být elektrony spotřebovány depolarizační reakcí, nemůže probíhat ani anodická reakce rozpouštění.

Při elektrochemickém procesu korodování kovu probíhá redukce kyslíku přítomného ve vodě nebo redukce vodíkových kationtů, čímž dochází k uvolňování vodíku.

Druhy koroze dle korozního napadení:

- rovnoměrná koroze
- nerovnoměrná koroze
- bodová koroze
- důlková koroze
- lamelární koroze
- mezikrystalová koroze

- transkrystalová koroze
- selektivní koroze



***Obr. 29** – Schéma korozního napadení (vlevo: rovnoměrná koroze, vpravo: nerovnoměrná koroze) [15]*

3.4 KLASIFIKACE KOROZNÍHO PROSTŘEDÍ

Chování nátěrových hmot lze předpokládat v závislosti na korozním prostředí, ve kterém je vystaven. Klasifikaci korozního prostředí je stanovena dle normy ČSN EN ISO 12944 - 2. Norma rozlišuje celkem 5 typů korozních prostředí C1 až C5 z toho korozní prostředí C5 je dále rozděleno na průmyslové a přímořské prostředí. V tab. 2 je uvedeno rozdělení i s danými příklady tohoto prostředí. V tab. 4 jsou uvedeny stupně korozní agresivity pro vody a půdy.

***Tab. 2** - Stupně korozní agresivity atmosféry dle ČSN EN ISO 12944-2 [74]*

Stupeň korozní agresivity	**Očekávaná životnost**	**Příklady typických prostředí mírných klimatických pásem (pouze informativní)**	
		Venkovní Vnitřní	**Venkovní Vnitřní**
C1 velmi nízká	nízká (L) 2 až 5 let střední (M) 5 až 15 let vysoká (H) nad 15 let		Vytápěné budovy s čistou atmosférou, např. kanceláře, školy, obchody, hotely
C2 nízká	nízká (L) 2 až 5 let střední (M) 5 až 15 let vysoká (H) nad 15 let	Atmosféry s nízkou úrovní znečištění, převážně venkovské prostředí	Nevytápěné budovy, kde může docházet ke kondenzaci vlhkosti, např. sklady, sportovní haly
C3 střední	nízká (L) 2 až 5 let střední (M) 5 až 15 let vysoká (H) nad 15 let	Městské a průmyslové atmosféry s mírným znečištěním oxidem siřičitým; přímořské prostředí s nízkou salinitou	Výrobní prostory s vysokou vlhkostí a malým znečištěním ovzduší, např. výrobny potravin, prádelny, pivovary, mlékárny
C4 vysoká	nízká (L) 2 až 5 let střední (M) 5 až 15 let vysoká (H) nad 15 let	Průmyslové prostředí a přímořské prostředí s mírnou salinitou	Chemické závody, plavecké bazény, loděnice a doky na mořském pobřeží

Stupeň korozní agresivity	Očekávaná životnost	Příklady typických prostředí mírných klimatických pásem (pouze informativní)	
		Venkovní Vnitřní	Venkovní Vnitřní
C5-I velmi vysoká (průmyslová)	nízká (L) 2 až 5 let střední (M) 5 až 15 let vysoká (H) nad 15 let	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)	nízká (L) 2 až 5 let střední (M) 5 až 15 let vysoká (H) nad 15 let	Přímořské prostředí s vysokou salinitou	Budovy nebo prostředí s převážně trvalou kondenzací a s vysokým znečištěním ovzduší

***Tab. 3** - Velikosti úbytku materiálu [74]*

Stupeň korozní agresivity	Uhlíková ocel	
	Úbytek hmotnosti [g/m^2]	Úbytek tloušťky [µm]
C1	≤ 10	≤ 1,3
C2	> 10 - 200	> 1,3 - 25
C3	> 200 - 400	> 25 - 50
C4	> 400 - 650	> 50 - 80
C5 – I	> 650 - 1500	> 80 - 200
C5 – M	> 650 - 1500	> 80 - 200

***Tab. 4** - Stupně korozní agresivity vody a půdy[74]*

Stupeň	Prostředí	Příklad 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

4 NÁTĚROVÉ HMOTY

4.1 TYPY NÁTĚROVÝCH HMOT

Antikorozní ochrana použitím nátěrových hmot nabízí nespočet druhů nátěrových hmot vhodných pro ochranu hutních ocelových konstrukcí. V závislosti na jejich složení a příměsí obsažených v nátěrové hmotě jsou nátěrové hmoty určené do nejrůznějších agresivních prostředí. Na trhu se stále objevují nové a účinnější nátěrové hmoty, avšak tyto nátěrové hmoty již podléhají nátlaku na obsah těkavých složek (VOC látek), což má kladný dopad na životní prostředí. Vývoj nám taktéž přinesl zaměření na především tenké nátěrové hmoty nevyžadující dlouhou vysoušecí a vytvrzovací dobu. V kapitole 4. budou popsány základní typy nátěrových hmot použitelných jako

krátkodobá i dlouhodobá ochrana hutních produktů. V tabulce. 5 jsou popsány jednotlivé typy nátěrových hmot spolu s jejími klady a zápory.

***Tab. 5** - Rozdělení nátěrových hmot dle využití [59]*

Typ nátěrové hmot	Vlastnosti nátěrové hmoty		Způsob nanášení
	Výhody	Nevýhody	
Akrylové	Odolné vůči povětrnostním podmínkám, odolnost vůči vodě, lesk a barevná stálost	Nízká smáčivost povrchu	Pneumatické stříkání, štětec
Alkydové	Odolné vůči povětrnostním podmínkám, dobré penetrační vlastnosti, dobrá přilnavost, stálost lesku a barevnosti, odolnost vůči otěru	Nízká odolnost alkáliím a dlouhodobému působení vody, doba zasychání	Pneumatické stříkání, štětec, váleček
Asfaltové	Cena, odolnost vůči kyselinám, zásadám, roztokům soli a vodě	Neodolávají působení slunečnímu záření	Pneumatické stříkání, štětec, váleček
Epoxidové	Chemická a mechanická odolnost, tolerantnost k znečištění povrchu	Snížená odolnost vůči povětrnostním podmínkám, vznik křídování povrchu	Pneumatické stříkání, štětec, váleček
Nitrocelulosové	Cena, tepelná stabilita, nejedovatost	Vysoký obsah těkavých látek	Pneumatické stříkání
Olejové	Odolné vůči povětrnostním podmínkám, chemická odolnost	Doba vysoušení, nízká odolnost proti vodě a plísním	Pneumatické stříkání, štětec
Polyuretanové	Dobrá přilnavost ke kovům, mechanická a chemická odolnost, odolnost vůči UV záření	Náročnost na technologii nanášení	Pneumatické stříkání, štětec, váleček
Siloxalové	Odolné vůči povětrnostním podmínkám a UV záření, odolnost vůči chemikáliím, vlhkosti a korozi, stálost lesku, minimální obsah VOC látek	Cena	Pneumatické stříkání

4.2 SLOŽENÍ NÁTĚROVÝCH HMOT

Nátěrové hmoty se skládají s velkého množství surovin, které ve výsledku ovlivňují antikorozní, reologické, mechanické a technologické vlastnosti nátěrové hmoty. Složení nátěrové hmoty lze rozdělit do čtyř základních složek:

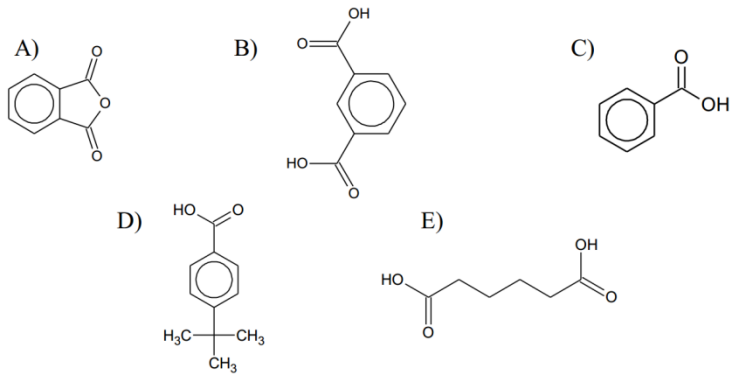
- filmotvorné látky (pojiva a zvláčňovadla)
- pigmenty a plniva
- těkavé složky (rozpouštědla)
- ostatní přísady (aditiva)

4.2.1 Filmotvorné látky

Filmotvorné látky jsou hlavní a podstatná složka nátěrové hmoty. Jedná se o netěkavé látky, které umožňují vytvořit souvislou vrstvu. Přidáním těkavých složek do filmotvorné látky (pojiva) umožňuje nanášení nátěrové hmoty v tekuté fázi. V závislosti na druhu nátěrové hmoty se používají následující pojiva: epoxidové pryskyřice, akrylátové pryskyřice, alkydové pryskyřice, silikonové pryskyřice, polyuretanové pryskyřice atd.

Alkydové pryskyřice

Nátěrové hmoty obsahující filmotvornou složku ve formě alkydových pryskyřic jsou v praxi užívány jako výborná ochranu hutních konstrukcí s odolností vůči povětrnostním podmínkám, dobré penetrační vlastnosti, přilnavosti, stálosti lesku a barevnosti. Ve vedou ředitelných nátěrových hmotách hrají významnou roli. Alkydy jsou často modifikovány za účelem zvýšení rozpustnosti. Modifikace alkydů probíhá přidáním vhodných kyselin (například kyselina ftalová, izoftalová, adipová, benzoová nebo para-terc.butylbenzoová viz obr. 30) rostlinných olejů. Výsledkem je zvýšení rozpustnosti a zlepšení filmotvorných vlastností pojiv. [26,27]



***Obr. 30** - Výčet kyselin vhodných pro přípravu alkydů: A) ftalanhydrid, B) kyselina isoftalová, C) kyselina benzoová, D) kyselina para-terc butylbenzoová, E) kyselina adipová [60]*

Akrylátové pryskyřice

Nátěrové hmoty obsahující akrylátovou pryskyřici vykazují oproti alkydovým pryskyřicím zvýšené odolnosti vůči vodě a lepší schnoucí vlastnosti. Naopak nátěrová hmota hůře snáší znečištění na povrchu substrátu. Rozlišuje dva typy akrylátových nátěrových hmot, jedno a dvoukomponentní. Jednokomponentní akrylátové nátěrové hmoty vykazují krátkou dobu zasychání, jsou reverzibilní (vyšší adheze mezi více vícevrstvých nátěrových hmot), dobrá přilnavost k podobným typům nátěrů, termoplastické, vysoká odolnost vůči vodě, vlhkosti a mechanickému zatížení.

Dvoukomponentní akrylátové nátěrové hmoty disponují vynikající mechanickou a chemickou odolností, dlouhodobou stálostí lesku a barevného odstínu. [61]

4.2.2 Pigmentové částice

Jedná se o barevné pevné částice jemně rozptýlené v pojivu. Nátěrovým hmotám dodávají barevný odstín pohlcováním určitých vlnových délek, dále mohou zvyšovat antikorozní a mechanické vlastnosti. Výsledná barva je dána spektrem odražených vlnových délek [48]. Pigmentové částice v nátěru zaručují světlostálost nátěrové hmoty. Pigment s pojivem představuje heterogenní směs, ve které se jemně disperguje. Kvalita pigmentů závisí na fyzikálně-optických (krycí schopnost, barevnost), fyzikálních, chemických, technologických (velikost a tvar částic) vlastnostech. Pigmenty mohou být anorganické, organické, přírodní i syntetické. Běžná velikost pigmentových částic bývá v rozmezí od 0,2 do 10 µm. [48]

Vhodná volba pigmentu je kompromisem mezi jeho technickými, antikorozními a ekonomickými požadavky.

Skupiny anorganických pigmentů:

a) pigmenty dodávající barevný odstín,

b) kovové pigmenty,

c) luminiscenční pigmenty,

d) antikorozní pigmenty.

Pigmenty dodávající barevný odstín

Anorganických pigmentů dodávající barevný odstín existuje celá řada. Mezi nejvýznamnější pigmenty dodávající jasný barevný odstín patří: titanová běloba, zinková běloba, olovnatá běloba, žluté okry, chromová žluť, kadmiová žluť, červené okry, minium, kobaltová modř, manganová modř, chromová zelená, pigmenty na bázi mědi, grafit a saze. [48]

Kovové pigmenty

Kovové pigmenty se používají ve formě velmi jemných částic kovů. Vykazují typický vysoký kovový lesk. Používá se hlavně práškový hliník, olovo, zinek, ocel a bronzy. [48]

Luminiscenční pigmenty

Luminiscenční efekt pigmentů je způsoben chemickými pochody, ale také fluorescenčními a fosforeskujícími pigmenty, upravující světelné záření krátkých vln na delší. Jako fluorescenční pigmenty a barviva se většinou využívají organické látky. Fosforeskující pigmenty se skládají z luminiscenčního základu (sulfidy, Ba, Ca, Sr, Zn, Mg a Cd) a z aktivátoru (Cu, Co, Zn, Bi, Mn, Au a Ag). Každý luminiscenční základ má odlišné charakteristické zbarvení svého záření. Barva světélkování se mění podle použitého aktivátoru. Speciálním případem jsou samosvíticí pigmenty (ZnS, struktury wurtzitu s velmi malou příměsí solí radioaktivních kovů, nejčastěji thoria). Pigmenty bez předchozího ozařování světélkují bledě zeleným světlem. [48]

Antikorozní pigmenty

Antikorozní pigmenty jsou látky, které po přidání do korozního prostředí upravují rychlost koroze a korozní prostředí. Pigmenty podílející se aktivně na antikorozní ochraně patří do skupiny inhibičních pigmentů. Jejich funkce spočívá ve zpomalení nebo úplném zastavení dílčí anodické nebo katodické reakce. Zabraňují přechodu kovu do roztoku nebo redukci kyslíku. V minulosti se nejčastěji používaly např. červené pigmenty a zinková žluť ($3ZnCrO_4 \cdot K_2Cr_2O_7$). Z důvodu toxicity olova a sloučenin šestimocného chromu s obsahem Pb^{2+} a Cr^{6+} bylo od těchto pigmentů upuštěno (zakázány) a byly vyvinuty vhodné náhrady. [48] Chromové pigmenty se i přes svou toxicitu používají dodnes.

Zinková žluť

Podstata ochranného účinku tohoto antikorozního pigmentu není přesně stanovena. Předpokládá se, že antikorozní pigment upravuje vlastnosti existujícího oxidického ochranného filmu na povrchu kovu nebo působí, jako inhibitor koroze případně reaguje s ionty železa za vzniku smíšeného oxidu $FE^{III} – Cr^{III}$ [21]. Vzniklý kationt Zn^{2+} působí jako katodický inhibitor koroze [22]. Vhodným pojivem pro zinkovnou žluť jsou alkydy upravené rostlinnými oleji. Účinnost chromanových pigmentů je určena obsahem síranových a chloridových aniontů. [23]

Chroman strontnatý

Chroman strontnatý je nejdražší dostupný chromanový pigment. Reakcí dusičnanu strontnatého, dichromanu sodného a chromanu strontnatého vznikne žlutý pigment. Využití nalézá jako antikorozního ochrana hliníkových konstrukcí případně

jako standardní ochrana kovového povrchu v leteckém průmyslu (kombinace s epoxidovými pryskyřicemi). [24,25]

Tetraoxychroman zinečnatý

Tetrachroman zinečnatý se připravuje reakcí oxidu zinečnatého s kyselinou chromovou ve vodní fázi. Výsledná tloušťka se pohybuje do 10 µm a nahrazuje základní antikorozní nátěr. Výrazně zlepšuje ochranné vlastnosti, přilnavost další vrstvy u více vrstvách nátěrových systémů. Pigment se vkládá do dvou složkové nátěrové hmoty. První složka obsahuje pigment tetraoxychroman zinečnatý, pojivo a rozpouštědla. Druhá složka obsahuje kyselinu fosforečnou, která reaguje s pojivem v nátěrové hmotě. Kyselina reaguje s pigmentem a uvolňuje kyselinu chromovou a posléze s pojivem. Výsledkem je zvýšení obsahu hydroxylových a karboxylových skupin ovlivňující výslednou přilnavost k podkladu substrátu.

V současné době mezi těmito pigmenty má nejvyšší použití práškový zinek. Zinková částice působí jako anoda, tzn. přednostně se rozpouští a ocelový podklad je touto cestou chráněn. [48]

***Tab. 6** - Netoxické a toxické antikorozní pigmenty [16]*

Toxické antikorozní pigmenty	
Chromové pigmenty	Chroman strontnatý Tetraoxychroman zinečnatý Zinková žluť
Pigmenty s obsahem olova	Suřík Olovičitan divápenatý Suboxid olova
Netoxické antikorozní pigmenty	
Boritany a jejich modifikace	Metaboritan barnatý, vápenatý
Fosforečnany a jejich modifikace	Fosforečnan zinečnatý Fosforečnan zinečnato - hlinitý Modifikovaný trifosforečnan hlinitý
Kovové práškové pigmenty	Práškový zinek a práškový hliník
Molybdenany a jejich modifikace	Molybdenan zinečnatý Molybdenan zinečnato - vápenatý Fosfo – molybdenan zinečnatý
Oxidy kovů	Oxid zinečnatý Spinely (oxid zinečnato – železitý)
Bariérové pigmenty	Železitá slída a skleněné vločky

Fosforečnan zinečnatý – $Zn_3(PO_4)_2$

Nerozpustný dobře přilnavý, netoxický pigment, inertní a prakticky nerozpustný pigment. Nátěrové hmoty obsahující fosforečnan zinečnatý vykazují dobrý rozliv (smáčivost), schnoucí schopnost a nejsou náchylné k puchýřkování nátěrů. Inhibiční efekt fosforečnanu zinečnatého je založen na působení vlhkosti, díky níž dochází k postupné hydrolýze fosfátu. V primární fázi vzniká hydroxid zinečnatý a sekundární fázi fosfátové ionty, které mají schopnost vytvářet ochranné vrstvy především v anodické oblasti koroze. [67] Vzhledem k menší odolnosti v prostředí s NaCl a v silně kyselém prostředí se často v nátěrových hmotách používá se sloučeninami neutralizujícími kyselé prostředí, např. se zinkovou bělobou nebo vápencem. [48]

K netoxickým pigmentům patří antikorozní pigmenty na bázi ortofosforečnanu. Pro vznik inhibičních vlastností fosforečnanů, musí okolní prostředí obsahovat vodu a kyslík. V nepřítomnosti kyslíku je pigment neúčinný. Pigment v tomto případě pouze vyplní póry vrstvy oxidického filmu na povrchu. Nevýhodou fosforečnanu zinečnatého je v pomalé inhibiční účinnost v prvních fázích koroze. Modifikací samotného pigmentu lze danou nevýhodu snížit na minimum (např. přidáním látek poskytujících synergický efekt). [18]

Kovový zinek – Zn

Využívá se ve formě velmi jemnozrnného zinkového prachu. Vzhledem k Beketovově řadě kovů (větší záporný standardní elektrodový potenciál než železo) přednostně probíhá oxidace zinku před oxidací železa. Částice pigmentu ale musí být v poměrně vysoké koncentraci, aby se navzájem dotýkaly a byla zajištěna elektrická vodivost. Tyto nátěry se používají hlavně na povrchy vystavené působení mořské vody. [48]

4.2.3 Plniva

Plniva jsou v nátěrové hmotě za účelem vytvoření základní stavební jednotky. Tvoří „kostru“ nátěrových filmů a vhodně upravují jejich technologické vlastnosti. Struktura nátěrového filmu se vlivem plniv zesiluje. Mezi plniva řadíme: uměle srážený síran barnatý, křída (univerzální využití), kaolin, talek (mastek), těživec (síran barnatý), železitá slída (forma hematitu s krystalickou lamelární strukturou), anorganická plniva (písek, mramorová drť, skleněná vlákna) případně organická skla (plastové kuličky).

4.2.4 Těkavé složky (rozpouštědla, ředidla)

Rozpouštědla jsou kapalné organické látky, jejichž úkolem je uvést oleje, vosky, tuky, přírodní a syntetické pryskyřice do kapalné fáze. Rozpuštěním jednotlivých látek nedochází ke změně chemických vlastností, pouze ke zlepšení nanášecích vlastností. [31] Rozpouštědla tvoří podstatnou část nátěrové hmoty, avšak v současné době se klade důraz na jejich snižování obsahu v nátěrové hmotě. Obsah rozpouštědel u nátěrových hmot ředitelných vodou se pohybuje do 10%. Rozlišujeme dva druhy rozpouštědel, pravá a nepravá.

Pravá rozpouštědla dokonale rozpouštějí pojivo v závislosti na viskozitě nátěrové hmoty. Při snížené viskozitě nátěrové hmoty je účinnost rozpouštění pravým rozpouštědlem vyšší. [31]

Nepravá rozpouštědla rozpouštějí pojivo pouze za přítomnosti pravého rozpouštědla. Účelem nepravého rozpouštědla je snížit viskozitu pojiva.

Ředidla jsou směsí pravých a nepravých rozpouštědel. Úkolem rozpouštědel je snížit viskozitu nátěrové hmoty. Pro každý typ nátěrové hmoty je určen výrobcem doporučené ředidlo. Nesprávnou volbou ředidla může dojít k znehodnocení naneseného nátěrové filmu (především ke snížení vysoušecích schopností a celkové degradaci antikorozních a kohezních vlastností).

Rozdělení rozpouštědel

- aromatické uhlovodíky (toluen, xylen)
- hydrogenované uhlovodíky (tetralin, dekalin)
- terpenové uhlovodíky (terpentýnová silice – balzámová, loučová, sulfátová, dřevná)
- ketony
- estery (etylacetáty)
- rozpouštědla s příměsí kyslíku (alkoholy, etylalkoholy, glykolétery)
- chlorované uhlovodíky
- nitrované uhlovodíky

4.2.5 Aditiva

Účelem aditiv v nátěrové hmotě je dodatečně upravit vlastnosti nátěrové hmoty. Především zlepšení dispergace pigmentů a plniv v pojivu, snížení pěnění v průběhu přípravy a nanášení nátěrové hmoty, zabránění koagulaci a sedimentaci pigmentových částic, zvýšit nebo upravit požadovaný estetický vzhled nátěrového filmu apod. Aditiva v nátěrové hmotě jsou obsaženy obvykle do 1%, avšak v závislosti na typu a způsobu užití může být tento obsah zvýšen. Správným užitím aditiv v nátěrového hmotě jsme schopni zvýšit antikorozní, technologické i mechanické vlastnosti. Aditiva typu dispergátoru mají stále vyšší užití v přípravě pigmentových částic v oblasti submikronových rozměrů. V praxi existují přípravky upravující schopnost koagulace na jemno desintegrovaných nanočástic, avšak stále dochází k výraznému vzniku struktur o velikosti vyšší jak 1 μm vlivem vmíchání částic pigmentu do nátěrové hmoty. Výsledná stabilizace pigmentu dokáže zvýšit antikorozní vlastnosti nátěrové hmoty, avšak může dojít ke snížení kohezních vlastností nátěrového filmu. [32]

4.3 DISPERGACE NÁTĚROVÝCH HMOT

Dispergace ovlivňuje výsledné aplikační, reologické a kvalitativní vlastnosti nátěrových hmot. Výroba nátěrové hmoty se odvíjí od pochodů dispergace a významně ovlivňuje celkové náklady na nátěrovou hmotu. Proces dispergace probíhá ve třech fázích. [33]

a) Smáčení – v procesu dispergace dochází ke smáčení jednotlivých surovin nátěrové hmoty potřebných pro výrobu (pigmenty, plniva, pojiva a zvláčňovadla)
b) Rozrušování – dochází k rovnoměrnému rozptylu shluků práškových surovin dodaných do nátěrové hmoty.
c) Stabilizace – stabilizace smáčených a desintegrovaných částic. [33]

Dispergace nátěrové hmoty probíhá v nejrůznějších zařízeních (např. jednoduché manuální nebo automatické míchačky, třecí stroje, kulové mlýny apod.) [33]

4.4 APLIKACE NÁTĚROVÝCH HMOT

Technologie aplikace nátěrových hmot významně ovlivňuje výsledné kvalitativní vlastnosti naneseného nátěrového filmu. Výsledné technologické a antikorozní vlastnosti jsou ovlivněny těmito parametry:

a) Typ nátěrové hmoty (technické listy nátěrových hmot doporučují ideální podmínky aplikace pro, které jsou nátěrové hmoty určeny),
b) Vlastností nátěrové hmoty (aplikační tloušťka, antikorozní odolnost, reologické vlastnosti, rychlost zasychání a vytvrzování, slévatelnost, design, ekologičnost a jiné),
c) Rozměry a tvarem (předmětu) substrátu,
d) Přídavnými složkami (aditiva, pigmenty, sušidla a jiné),
e) Kvalitě povrchu substrátu (stupeň znečištění, vady povrchu),
f) Ekonomické hledisko

4.4.1 Aplikace štětcem

Nejjednodušší nanášení nátěrové hmoty je aplikace štětcem. V praxi se technika aplikace štětcem používá pouze málo sériové výroby s důrazem především na opravné, renovační práce. Produktivita práce je nízká. Hlavní nevýhoda skýtá ve vysokých ztrátách nátěrové hmoty v průběhu aplikace, nerovnoměrnost nanesené mokré (suché) tloušťky a vady povlaku v případě neodborné aplikace. Výhody aplikace štětcem jsou v jednoduchosti provozu. [34]

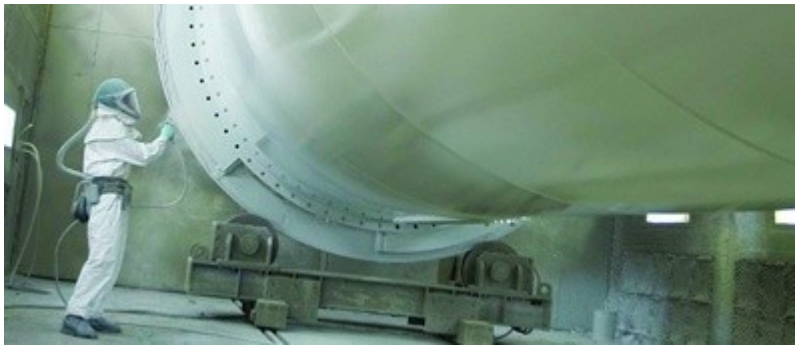
4.4.2 Aplikace nanášecím válečkem (pravítkem)

Produktivita nanášení válečkem je vyšší než u nanášení štětcem. Využitelnost tohoto typu aplikace je pouze u kusových a málo sériových výrobků s požadavkem na rovinnost povrchu. Aplikace nanášení válečkem se používá především v laboratorních podmínkách při vývoji nových nátěrových hmot. [34]

4.4.3 Aplikace pneumatickým stříkáním

V průmyslové praxi nejpoužívanější způsob nanášení nátěrových hmot. Lze provádět jak automaticky, poloautomaticky tak ručním způsobem nanášení, aniž by docházelo k vadám na povrchu stříkaného substrátu. Výhody použití nanášení metodou pneumatického stříkání skýtají ve vysoké produktivnosti práce, rovnoměrný nástřik, hladký povrch po zaschnutí a celkový vzhled povrchu. Nevýhody spočívají ve ztrátách nátěrové hmoty vzniklé prostřikem (v závislosti na typu nátěrové hmoty a podmínkách při stříkání se mohou ztráty prostřikem pohybovat od 30 až 80 %), dostatečně nízká kinematická viskozita nátěrové hmoty (tekutost) a taktéž výskyt vyššího obsahu těkavých organických (VOC) látek umožňující snížení viskozity nátěrové hmoty v průběhu nanášení. Výsledná kvalita povrchu nátěrového filmu závisí

na viskozitě nátěrové hmoty, velikosti a typu trysky, pneumatickém tlaku při stříkání, úhlu stříkání, teplotě nátěrové hmoty, substrátu a vnějším okolí. [34]



***Obr. 31** - Ilustrace nanášení nátěrové hmoty pneumatickým stříkáním [62]*

4.4.4 Aplikace bezvzduchovým stříkáním

Podobně jako metoda aplikace pneumatického stříkání je tato metoda vysoce produktivní. Kinetická energie nátěrové hmoty je dodávána pomocí zubového, pístového nebo membránového čerpadla pod tlakem téměř 30 MPa. Nátěrová hmota dopadá na povrch substrátu vlastní energií. Hlavní výhoda metody bezvzduchového nanášení je, že se nátěrová hmota neodráží od povrchu. Další výhody jsou v nižším prostřiku a ztrátám nátěrové hmoty v průběhu nanášení, snížené nároky na obsah VOC látek upravující viskozitu nátěrové hmoty, nižší ekologická závadnost a nižší ekonomická náročnost oproti pneumatickému stříkání. [34]

4.4.5 Aplikace v elektrickém poli vysokého napětí

Aplikace v elektrickém poli vysokého napětí je založeno na principu fyzikálních zákonů přitažlivosti jednolitých částic s opačným elektrickým nábojem. Částice nátěrové hmoty jsou nabity záporně, natíraný podkladový materiál kladně. Zdrojem pro aplikaci je zde koronový výboj, který zapříčiní vznik ionizace plynu v blízkosti jedné elektrody. Druhá elektroda nevytváří žádný náboj. Záporně nabité částice nátěrové hmoty jsou přitahovány k povrchu předmětu po siločarách. Metoda vyžaduje napětí v rozsahu 60 až 150 kV a proudy 100 – 200 μm. Výhodou použití metody je především zvýšení produktivity práce, ztráty prostřikem pouze 10 až 15%, nižší ekologické zatížení. Nevýhodou může představovat vyšší ekonomická náročnost. [34]

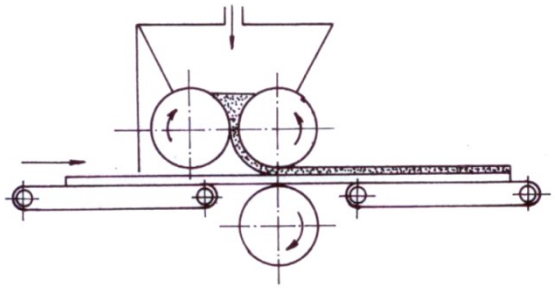
4.4.6 Elektroforézní aplikace

Využití elektroforézní aplikace nátěrové hmoty je v automobilovém průmyslu, elektronickém a spotřebitelském průmyslu. Podobně jako u zjišťování elektrokinetického potenciálu u částic se u elektroforézní aplikace využívá

elektrochemických pochodů, jako jsou elektrolýza, elektroforéza, elektroosmóza či potenciálové proudění. Principem metody nanášení je zapojení elektricky vodivého předmětu jako anodu (případně katodu) a stěnu vany s nátěrovou hmotou jako katodu (anodu). Stejnosměrný proud umožní pohyb částic nátěrové hmoty po siločarách k předmětu, kde dojde k vytvoření povlaku. Po vytvoření povlaku dochází k elektroosmóze, kdy se sníží obsah vodní složky v nátěru až na 5%. Výsledný nátěrový povlak má rovnoměrnou tloušťku na plochách a hranách. Po vytvoření nátěrového filmu následuje vytažení z lázně a aplikuje se oplach v demineralizované vodě z důvodu odstranění zbytků nátěrové hmoty. Poté se povrch vysuší za účelem odstranění zbytků demineralizované vody a následuje vytvrzení nátěrového filmu v horkovzdušné peci při teplotě cca 150°C. [34]

4.4.7 Aplikace navalováním

Metoda aplikace navalováním je určená především u rovinných a rozměrných ploch. Zařízení navaluje nátěrovou hmotu pomocí tří válců z kovu nebo pryže a rovnoměrně ji rozptylují po povrchu natírané součásti. Ztráty nátěrové hmoty v průběhu aplikace se pohybují do 5 %, což snižuje výrazně ekonomickou náročnost. [34]



***Obr. 32** - Ilustrace nanášení nátěrové hmoty navalováním [35]*

4.4.8 Aplikace máčením a poléváním

Aplikace nátěrové hmoty máčením spočívá v ponoření předmětu do vany s nátěrovou hmotou, poté se předmět vynoří, okape a vysuší. Omezení metody máčením je především v rozměrech vanového zařízení, které taktéž určuje celkovou ekonomickou náročnost. Hlavní nevýhodou jsou možnost vzniku klínovitých vad způsobením okapáváním v průběhu sušení, nerovnoměrnost nátěrového filmu u svislých ploch a tvorba záclon.

Aplikace poléváním probíhá proudem nátěrové hmoty, kde přebytečná nátěrová hmota posléze odtéká do žlabu, odkud se filtruje a vrací se zpět do zásobníku. Nátěrová hmota je na povrch natíraného předmětu distribuována pomocí trysky nebo clony. [34]

4.5 VADY NÁTĚROVÉHO FILMU

Nátěrové hmoty chrání povrch předmětu pomocí zabránění přístupu škodlivých látek k povrchu předmětu (bariérový způsob ochrany). Avšak v praxi nejsme schopni zabránit vzniku vad a poruch nátěrového filmu v průběhu aplikace, vysoušení případně vytvrzování nátěrové hmoty. Jakákoliv degradace způsobená na povrchu nátěrového filmu musí být opravena. Při dodržení postupů aplikace v průběhu nanášení nátěrové hmoty bychom měli dbát na doporučení výrobce nátěrové hmoty a tím můžeme předejít vytvoření vady nátěrového filmu. Vady povrchu nátěrového filmu můžeme rozdělit na vady vzniklé v důsledku nedostatečné přípravy povrchu substrátu předmětu a vady vniklé během aplikace nátěrové hmoty. [34]

Hlavní požadavkem pro aplikaci nátěrové hmoty je předúprava povrchu. Účelem předpravy povrchu je vytvořit dokonalý profil povrchu pro zakotvení nanášeného nátěrového filmu. Nečistoty povrchu (okuje, rez, zbytky prostředků odmašťovacích prostředků a jiných chemikálií) představují značné riziko znehodnocení nátěrového filmu. Mezi oxidickými složkami vzniklých na povrchu kovu dochází v přítomnosti vlhkosti ke vzniku elektrochemické koroze. Důsledkem toho dochází k odlupování již nanesené nátěrové hmoty a tím k zeslabování antikorozních vlastností. Taktéž zbytky tenzidních prostředků ulpělých při odmašťování povrchu kovu způsobují zhoršení přilnavosti nátěrové hmoty k povrchu kovu. Dodatečně může docházet ke vzniku puchýřků a podkorodování v nátěrovém filmu. [34]

Dispergace nátěrové hmoty umožňuje manipulaci s nátěrovou hmotou v procesu aplikace. Je nutné dodržovat vyvážený vztah mezi vloženými rozpouštědly (VOC látkami), které předepisuje výrobce nátěrové hmoty. V důsledku nedodržení vhodné dispergace dochází ke snížení kohezních vlastností nátěrového filmu a zhoršení vysoušecích schopností v průběhu vytvrzování nátěrového filmu. [34]

Nátěrové hmoty jsou výrobcem doporučené pro daná agresivní prostředí. V technických údajových listech nátěrové hmoty jsou uvedené podmínky, při kterých nátěrová hmota nejlépe odolává agresivním složkám: teplota ovzduší, relativní vlhkost ovzduší, mokrá a suchá tloušťka naneseného nátěrového filmu apod. Nátěrové hmoty aplikované na povrch předmětu mající vlhký případně orosený povrch vykazují snížené

kohezních vlastností, vznik vad povrchu nátěrového filmu a snížené antikorozní vlastnosti. [34]

Dodáním tenzidních prostředků do nátěrové hmoty je možné za určitých podmínek (úprava elektrokinetických vlastností antikorozních pigmentů) zvýšit antikorozní vlastnosti. Avšak v důsledku přítomnosti těchto složek dochází k zpěnění nátěrové hmoty v průběhu aplikace. Po vytvrzení nátěrové hmoty dochází ke vzniku kráterků v nátěrovém filmu. Zamezit pěnění nátěrové hmoty je možné v dnešní době provádět přimícháním proti-zpěňovacích prostředků, které jsou určeny pro daný typ nátěrové hmoty. [34]

***Obr. 33** - Kráterky na povrchu nátěrového filmu [63]*

Nátěrové hmoty doporučené od výrobce aplikovat ve větším počtu vrstev musejí splňovat dostatečně velký interval mezi aplikací další vrstvy. Pokud dojde k aplikaci další vrstvy nátěru v kratší době, než doporučuje výrobce, předchozí vrstva nemusí být dostatečně vysušena a může dojít k zvedání nátěrového filmu a k snížení přilnavosti mezi jednotlivými vrstvami. Zvýšit kohezní vlastnosti mezi vrstvami nátěrového filmu lze dosáhnout jemný zbroušením povrchu před aplikací další vrstvy nátěru. [34]

Antikorozní vlastnosti nátěrového filmu jsou přímo úměrné celkové suché tloušťce. Aby nátěrový film splňoval ochrannou funkci, musí být rovnoměrně po celém povrchu kovu rozprostřen v doporučené suché tloušťce od výrobce nátěrové hmoty. Místa s nedostatečnou suchou tloušťkou způsobují snížení antikorozních a mechanických vlastností nátěrového filmu. Naopak při nedodržení optimální suché tloušťky nátěrový film vykazuje snížené kohezní vlastnosti. [34]

Mezi hlavní aspekty kladené na nátěrovou hmotu je životnost. Všechny typy nátěrových hmot vyžadují určitý minimální stupeň údržby, která nám dovolí nejen výrazně prodloužit životnost nátěru, ale i snížit celkové investice do chráněné konstrukce. Proto je nutné aplikovat preventivní údržbu ocelových konstrukcí po natření. Podmětem pro opravu nátěru na ocelové konstrukci může být:

- výskyt korozních produktů v kritických místech konstrukce (svary, rohy hrany apod.),
- lokální výskyt korozních produktů v místech srážení vlhkosti a s pravidelným cyklickým střídáním atmosférických podmínek u zasažených částí konstrukce,
- degradace povrchu nátěrového filmu v místech se slabou suchou tloušťkou nátěru,
- degradace nátěrového filmu z důvodu mechanického poškození povrchu,
- rozšiřování poškození nátěrového filmu, odlupování povlaku v jednotlivých vrstvách povlaku,
- vznik puchýřků, tvorba trhlin a praskání nátěrového filmu,
- snížení adheze nátěrového povlaku pod 1 MPa s projevy korozního praskání,
- křídování nátěrového povlaku a všeobecný výskyt korozního napadení.

5 CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

Cíl disertační práce „*Studium vlivu koagulace pigmentových nanočástic fosforečnanu-zinečnatého na antikorozní vlastnosti transparentních nátěrových systémů*“ je zaměřen na úpravu technologických vlastností vodou ředitelné nátěrové hmoty obsahující pigmentové částice o submikronových rozměrech. Vodou ředitelné nátěrové hmoty jsou v současné době populární a to z důvodu splnění podmínek směrnice 1999/13ES a 2004/42/ES ze dne 21. 4. 2004 (reportingové zprávy viz 2002/529/ES, 2006/534/ES, 2007/531/ES a 2010/681/ES), které upravují povolené limity obsahu organických těkavých látek (VOC látek) v nátěrových hmotách. Nátěrové hmoty jsou nanášeny v malých tloušťkách, což může zapříčinit nižší antikorozní odolnost. Antikorozní odolnost můžeme zvýšit použitím netoxických antikorozních pigmentů např. fosforečnan zinečnatý ZP10. Koagulace na jemno desitegrovaných submikronových částic výrazně degraduje výsledné antikorozní, technologické a mechanické vlastnosti nátěrového filmu.

Experimentální práce byly zaměřeny na testování antikorozních vlastností navržených upravených nátěrových hmot s příměsí stabilizovaného a nestabilizovaného pigmentu fosforečnanu zinečnatého, které byly aplikovány na předem upravený broušený a odmaštěný povrch.

Na těchto vzorcích byly provedeny tyto experimentální práce:

- stanovení čistoty a chemického složení povrchu,
- měření drsnosti povrchu,
- měření přilnavosti navržených nátěrových hmot,
- korozní odolnost nátěrových hmot,
- studie rozhraní nátěr – substrát,
- nanoindentační zkouška nátěrových hmot,
- skenovací řádkovací elektronová mikroskopie nátěrových hmot,
- stanovení elektrokinetického potenciálu pigmentových částic,
- desintegrace pigmentových částic do oblasti submikronových rozměrů,
- úprava pigmentových částic na základě stanoveného elektrokinetického potenciálu.

6 METODIKA EXPERIMENTÁLNÍ ZKOUŠEK

- vizuální hodnocení čistoty povrchu dle *ČSN EN ISO 8501-1,*
- hodnocení zaprášení povrchu dle *ČSN ISO 8502-3,*
- měření drsnosti podkladového materiálu dle *ČSN EN ISO 4287,*
- SEM analýza v řezu nátěrových hmot,
- stanovení zeta-potenciálu pigmentových částic,
- aplikace nátěrových filmů na ocelový substrát,
- stanovení tloušťky mokrého a suchého nátěrového filmu dle *ČSN EN ISO 2808,*
- korozní zkouška v umělé atmosféře – zkouška solnou mlhou dle *ČSN EN ISO 9227,*
- zhotovení řezu a mikrosnímků nátěrových hmot,
- nanoindentační zkouška dle *ČSN EN ISO 14577*,
- stanovení fázového rozhraní,

Hodnocení nátěrových systémů:

- hodnocení stupně puchýřkování dle *ČSN EN ISO 4628-2,*
- hodnocení stupně prorezavění dle *ČSN EN ISO 4628-3,*
- hodnocení stupně delaminace a koroze v okolí řezu dle *ČSN EN ISO 4628-8,*
- hodnocení přilnavosti nátěrových hmot,
  - mřížková zkouška dle *ČSN EN ISO 16276-2*.
  - zkouška křížovým řezem dle *ČSN EN ISO 16276-2*,

7 CHARAKTERISTIKA EXPERIMENTÁLNÍCH ZKOUŠEK

7.1 VIZUÁLNÍ VYHODNOCENÍ ČISTOTY POVRCHU DLE ČSN EN ISO 8501-1

Norma ČSN EN ISO 8501-1 *„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“*, upravuje a stanovuje vizuální stupně prorezavění a stupně přípravy povrchu před aplikací nátěrových hmot.

a) Stupně zarezavění

A povrch oceli je z velké části pokryt přilnavou vrstvou okují, ale téměř bez rzi,

B na povrchu oceli se začala tvořit rez a z povrchu se začaly odlupovat okuje,

C povrch oceli, ze kterého odkorodovaly okuje nebo, ze kterého je lze oškrábat, a který vykazuje mírnou korozi viditelnou prostým okem,

D povrch oceli, ze kterého odkorodovaly okuje, a který vykazuje celkovou rovnoměrnou důlkovou korozi (pitting) viditelnou prostým okem. [66]

b) Stupně přípravy povrchu

Otryskávání

Sa 1 – lehké otryskání

Sa 2 – důkladné otryskání

Sa 2 ½ - velmi důkladné otryskání

Sa 3 – vizuálně čistý povrch

Kartáčování

St 2 – důkladné ruční a mechanizované čištění

St 3 – velmi důkladné ruční a mechanizované čištění

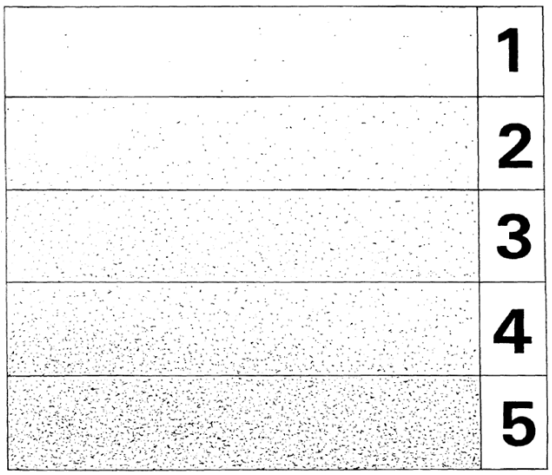
Čištění plamenem

FI – čištění plamenem [66]

7.2 STANOVENÍ PRACHU NA POVRCHU DLE ČSN ISO 8502-3

Norma ČSN ISO 8502-3 „*Příprava ocelových podkladů před nanesením nátěrových hmot a obdobných výrobků – Zkoušky pro vyhodnocení čistoty povrchu – Část 3: Stanovení prachu na ocelovém povrchu připraveném pro natírání (metoda snímání samolepicí páskou)“*, norma stanovuje množství zbytků prachových částic na ocelovém podkladu před aplikací nátěrové hmoty.

Princip zkoušky spočívá v přilepení bezbarvé samolepicí adhezní pásky o šířce 25 mm na ocelový podkladový materiál. Palcem se pohybuje přes pásku třikrát v každém směru, aby se zaručilo dokonalého zachycení prachových částic. Poté se páska z povrchu odstraní a přilepí se na kontrastní papír a provede se vizuální vyhodnocení. Dle následující tabulky se zaznamená množství prachových částic (1 – 5 stupně) a velikost částic (1 – 5 stupeň).



***Obr. 21** – Stupnice pro vyhodnocení množství prachu [67]*

***Tab. 7** – Třídy velikosti prachových částic [67]*

Třída	Popis prachových částic
0	částice neviditelné při zvětšení 10 x
1	částice viditelné při zvětšení 10 x, ale ne prostým okem (obvykle částice menší než 50 µm v průměru)
2	částice již viditelné prostým okem (obvykle částice mezi 50 µm a 100 µm v průměru)
3	částice jasně viditelné prostým okem (částice od 0,5 mm v průměru)
4	částice mezi 0,5 a 2,5 mm v průměru
5	částice větší než 2,5 mm v průměru

7.3 MĚŘENÍ DRSNOSTI PODKLADOVÉHO MATERIÁLU DLE ČSN EN ISO 4287

Norma ČSN EN ISO 4287 „*Geometrické požadavky na výrobky – Struktura povrchu: Profilová metoda – Termíny, definice a parametry struktury povrchu*“, stanovuje termíny definice a parametry pro určení drsnosti, vlnitosti a základního profilu podkladového materiálu profilovou metodou.

Parametry drsnosti povrchu byly měřeny pomocí drsnoměru Mitutoyo Surftest SJ-301. Tento měřicí přístroj stanoví dle národních a mezinárodních norem povrchovou

texturu a vypočítá požadované parametry drsnosti. Výsledky měření jsou zobrazeny graficky a data je možné importovat do počítače nebo vytisknout v tiskárně.

Parametry drsnosti:

Ra – průměrná aritmetická úchylka posuzovaného profilu [μm],

Ry – maximální výška profilu [μm] (dle JIS 94),

Rz – nejvyšší výška profilu [μm],

Rq – průměrná kvadratická úchylka posuzovaného profilu [μm],

Rp – nejvyšší výška výstupku profilu [μm],

Rv – největší hloubka prohlubně profilu [μm],

Rsk – šikmost posuzovaného profilu (součinitel asymetrie) [-],

Rku – špičatost posuzovaného profilu [-],

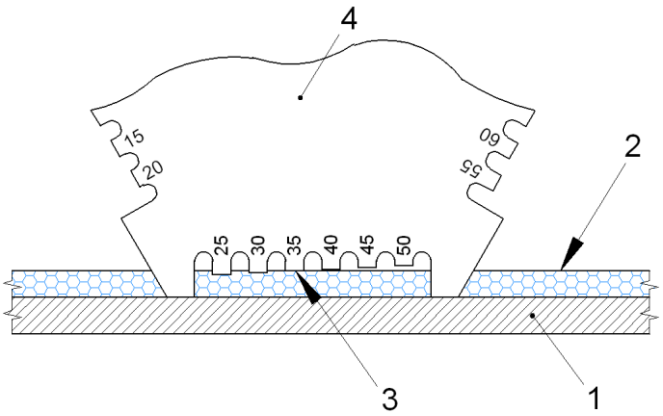
λc – filtr profilu - definuje rozhraní mezi složkami drsnosti a vlnitosti [mm]. [68]

7.4 STANOVENÍ TLOUŠŤKY MOKRÉHO A SUCHÉHO NÁTĚROVÉHO FILMU DLE ČSN EN ISO 2808

Norma ČSN EN ISO 2808 „*Nátěrové hmoty – Stanovení tloušťky nátěru*“, určuje metody pro měření tloušťky nátěrové filmu aplikovaného na podkladový materiál. Dále definuje metody pro určení tloušťky mokrého filmu a suchého filmu nátěrové hmoty.

a) Stanovení tloušťky mokrého filmu nátěrové hmoty

Pro stanovení tloušťky mokrého filmu je možno použít několik druhů zkoušek. V našem případě tloušťka mokrého filmu byla stanovena metodou – Měřícím hřebenem. Měřící měrka je vyrobena z korozivzdorné oceli a po obvodu jsou vytvořeny přesně odstupňované zuby. V rozích měrky se nacházejí referenční zuby, které tvoří základní linii. Vnitřní zuby tvoří odstupňovanou řadu a každý zub je označen příslušnou hodnotou.



***Obr. 34** - Schéma měření pomocí měřícího hřebenu*

1. podkladový materiál, 2. nátěrová hmota, 3. plocha smočení, 4. měřící hřeben [69]

Pro měření tloušťky mokrého filmu nátěrové hmoty byl použit měřící hřeben s měřícím rozsahem 25 – 2000 µm.

b) Stanovení tloušťky suchého filmu nátěrové hmoty

Pro stanovení tloušťky suchého filmu nátěrového hmoty, byl použit digitální tloušťkoměr Elcometer 456, který stanoví tloušťku nemagnetických povlaků na feromagnetickém podkladu.

***Obr. 35** - Elcometer 456*

7.5 KOROZNÍ ZKOUŠKA V UMĚLÉ ATMOSFÉŘE – ZKOUŠKA SOLNOU MLHOU DLE ČSN EN ISO 9227

Norma ČSN EN ISO 9227 „*Korozní zkouška v umělé atmosféře – Zkoušky solnou mlhou*“, stanovuje přístroje, chemikálie a postupy pro zkoušky v mlze chloridu sodného a měďnatého, pro určení korozní odolnosti kovových materiálů a ochranných nátěrových hmot.

Koncentrace chloridu sodného v roztoku se pohybovala v rozmezí 50 g/l ± 5 g/l při teplotě 25°C. Ph roztoku chloridu sodného bylo v rozmezí 6,0 až 7,0. Vzorky byly vystaveny na stojánek a vloženy do korozní komory. Typ korozní komory Vötsch Industrietechnik. Vzorky byly umístěny tak, aby si navzájem nezacláněly

a nedotýkaly se. V průběhu korozní zkoušky bude prováděna fotodokumentace, a proto při každém vytažení se vzorky opláchnou pod tekoucí vodou a osuší se.

Provozní podmínky korozní komory:

- tlak vzduchu 3 – 4 bar
- tlak vody 2,5 – 3 bar (max. 4 bar)
- průtok 0,45 l/hod
- teplota v komoře 35 °C
- teplota navlhčovače 55 °C

7.6 HODNOCENÍ STUPNĚ PUCHÝŘKOVÁNÍ DLE ČSN EN ISO 4628-2

Norma ČSN EN ISO 4628-2 „*Nátěrové hmoty – Hodnocení degradace nátěrů – Klasifikace množství a velikosti defektů a intenzita jednotných změn vzhledu – Část 2: Hodnocení stupně puchýřkování“*, popisuje metody hodnocení puchýřkování nátěrových hmot dle obrázkových standardů.

Jedná se o vizuální zkoušku, při které se hodnotí velikost a množství puchýřků vzniklých na povrchu nátěru. Klasifikace probíhala dle normy ČSN EN ISO 4628-2 pomocí referenčních standardů od 1 do 4.

7.7. KŘÍŽOVÝ ŘEZ DLE ČSN EN ISO 16276-2

Norma ČSN EN ISO 16276-2 „*Ochrana ocelových konstrukcí proti korozi ochrannými nátěrovými systémy - Hodnocení a kritéria přijetí, adheze/koheze (odtrhová pevnost) povlaku - Část 2: Mřížková zkouška a křížový řez“,* stanovuje postup při hodnocení odolnosti nátěrového filmu, do kterého byl proveden řez ve tvaru X (křížový řez). Křížový řez musí prořezat nátěrovou hmotu až na podklad. Úhel, který řezy svírají, se pohybuje v rozmezí 30°až 45° s délkou řezu 40mm. Následně se na křížový řez přilepí průhledná adhezní samolepící páska, o délce 75 mm a šířce 50 mm a po pěti minutách se stáhne. V normě ČSN EN ISO 16276-2 v příloze č. 1, je znázorněno 6 stupňů (0 až 5), podle kterých se příslušné měření zařadí do daného stupně.

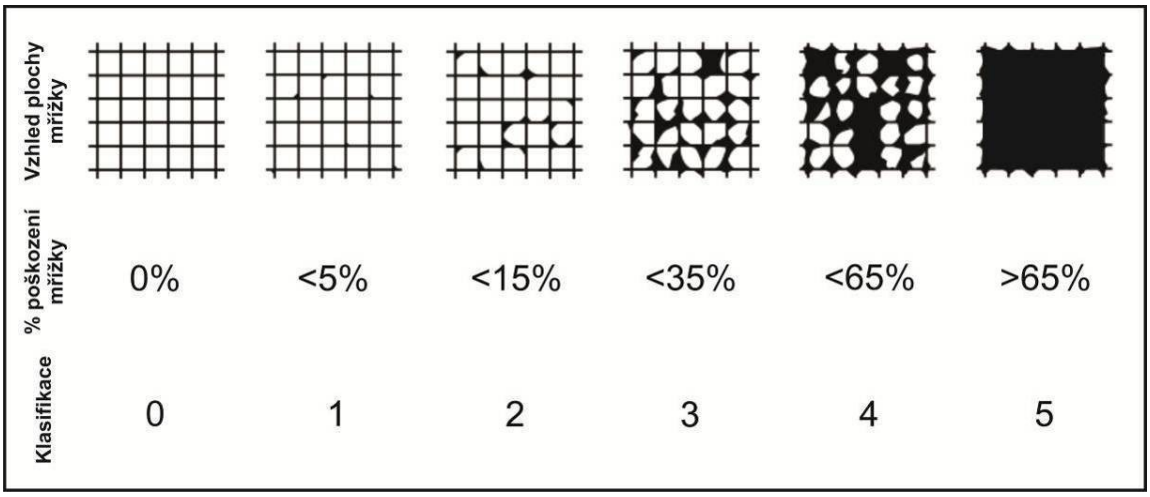
7.8 MŘÍŽKOVÁ ZKOUŠKA DLE ČSN EN ISO 16276-2

Norma ČSN EN ISO 16276 „*Ochrana ocelových konstrukcí proti korozi ochrannými nátěrovými systémy - Hodnocení a kritéria přijetí, adheze/koheze (odtrhová pevnost) povlaku - Část 2: Mřížková zkouška a křížový řez“*. Mřížková zkouška se provádí dle ČSN EN ISO 2409 *Nátěrové hmoty - Mřížková zkouška* a je vhodná

pouze pro nátěrové hmoty o tloušťce do 250 µm. Při mřížkové zkoušce se do nátěrové hmoty vytvoří šest řezů ve vodorovném a svislém směru nástrojem s jedním ostřím, čímž se vytvoří pravoúhlá mřížka. Nátěrová hmota musí být v řezu prořezána v celé tloušťce nátěru až k podkladovému materiálu. Rozestup mezi jednotlivými řezy musí být stejný a volí se podle tloušťky nátěru dle ČSN EN ISO 2409 takto:

0 µm – 60 µm	1 mm rozestup, pro tvrdé podklady,
0 µm – 60 µm	2 mm rozestup, pro měkké podklady,
61 µm – 120 µm	2 mm rozestup, pro tvrdé i měkké podklady,
121 µm – 250 µm	3 mm rozestup, pro tvrdé i měkké podklady. [71]

Pro hodnocení se používá adhezivní samolepicí páska, o délce 75 mm a šířce 50 mm, která se přitiskne do středu mřížky a prstem se urovná. Následně se samolepící páska uchopí a pod úhlem 60° se rovnoměrnou rychlostí stáhne. Výsledkem zkoušky je klasifikační stupeň a příslušný popis uvedený v normě ČSN EN ISO 2409. [71]



Obr. 36 - *Vizuální znázornění klasifikace zkušebních výsledků mřížkové zkoušky dle ČSN EN ISO 2409 [71]*

***Tab. 8** – Klasifikace zkušebních výsledků mřížkové zkoušky dle ČSN EN ISO 2409 [71]*

Klasifikace	Popis
0	Hrany řezů jsou zcela hladké; žádný čtverec mřížky není poškozen.
1	Malé kousky povlaku odloupnuty v místech křížení řezů. Poškozená plocha je menší než 5%.
2	Povlak se odlupuje podél řezů a/nebo v místech křížení řezů. Poškozená plocha je větší než 5%, ale menší než 15%.
3	Povlak se odlupuje podél řezů ve velkých pásech částečně nebo zcela, a/nebo se odlupuje částečně nebo zcela na různých místech čtverců. Poškozená plocha je větší než 15%, ale menší než 35%.
4	Povlak se odlupuje podél řezů ve velkých pásech zcela a/nebo některé čtverce jsou odloupnuty částečně nebo zcela. Poškozená plocha je větší než 35%, ale menší než 65%.
5	Jakýkoliv stupeň odlupování, který nemůže být klasifikován ani stupněm 4.

7.9 NANOINDENTAČNÍ ZKOUŠKA DLE ČSN EN ISO 14577-4

Norma ČSN EN ISO 14577 „*Kovové materiály - Instrumentovaná vnikací zkouška stanovení tvrdosti a materiálových parametrů - Část 4: Zkušební metoda pro kovové a nekovové povlaky“*, stanovuje postup při měření a zkoušení tvrdnostních vlastností materiálů, případně nekovových povlaků. Zkušební metoda je určena pro zkoumání jednoduchých vrstev, kde se vtisk provádí kolmo k povrchu zkoušeného tělesa. Měření lze provádět rovněž na příčném řezu, pokud tloušťka vrstvy je vyšší než délka úhlopříčky vnikajícího hrotu. V závislosti na druhu materiálu se používající vnikající tělesa tvaru jehlanu nebo kužele s hrotem o dostatečně malém poloměru křivosti, aby došlo k vyvolání plastické deformace.

***Obr. 37** - Triboindenter Ti 950 [64]*

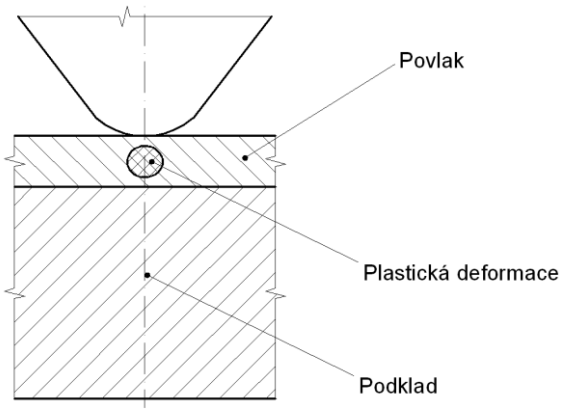
Faktory ovlivňující měření:

a) Tvrdost podkladového materiálu, Youngův modul a Poissonův poměr;

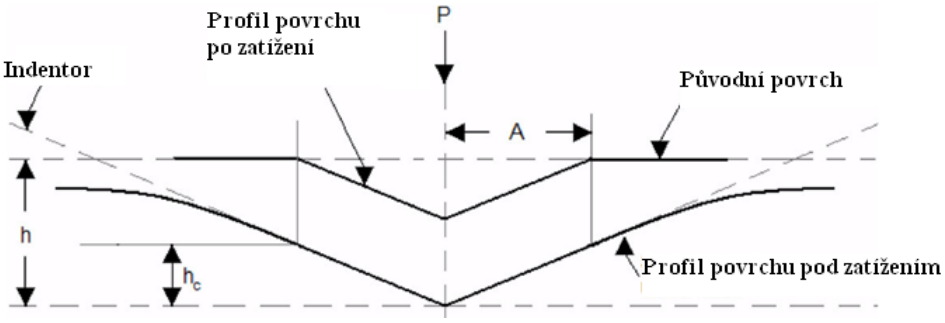
b) tloušťka povlakové vrstvy;

c) drsnost povrchu;

d) adheze povlaku k podkladu.



Obr. 38 *– Zobrazení plochy plastické deformace při vniku tělesa [72]*

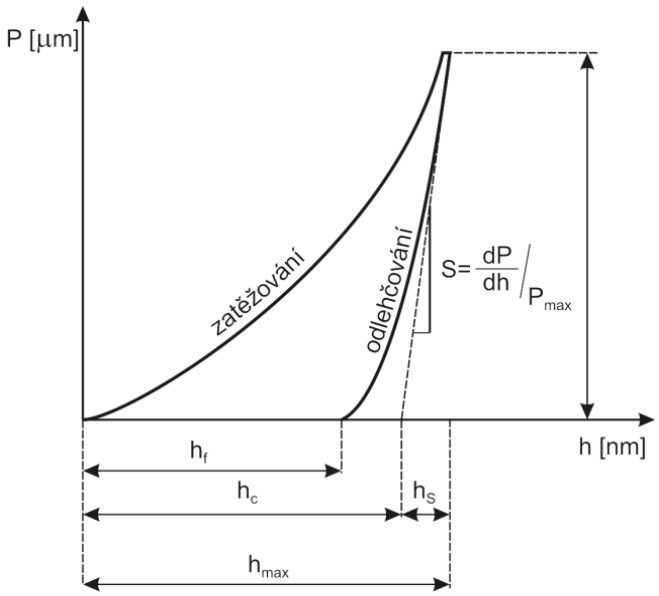


Obr. 39 *- Profil vtisku v průběhu zatížení nanoindentorem [36]*

Tvrdost: $$H = \frac{P_m}{A} \quad (5)$$

Relativní modul pružnosti: $$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2}.\frac{S}{\sqrt{A}} \quad (6)$$

Převrácená hodnota relativního modulu pružnosti: $$\frac{1}{E_r} = \frac{1-v^2}{E} + \frac{1-v_1^2}{E_i} \quad (7)$$



Obr. 40 *- Průběh zatěžování a odlehčování při stanovení tvrdosti povlaku [36]*

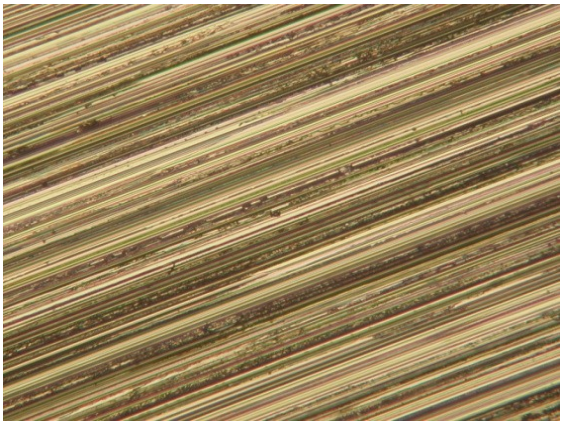
8 CHARAKTERISTIKA MATERIÁLU A NÁTĚROVÝCH HMOT

8.1 PODKLADOVÝ MATERIÁL

Pro experimentální zkoušky byl zvolen podkladový materiál typu Standard pod obchodním označením S-46. Podkladový materiál STANDARD byl zvolen z důvodu přehledného určení a zkoumání koagulace nanočástic obsažených v nátěrovém filmu. Ocelový plech byl mechanicky předupraven broušením a následně odmaštěn, aby se zamezilo jakémukoliv zkreslení při měření.

Tab. 9 - *Chemické složení materiálu Standard (S-46)*

Obchodní označení	Obsah jednotlivých prvků v oceli [hm. %]			
	C	Mn	P	S
S-46	0,15 max.	0,6 max.	0,030 max.	0,035 max.



Obr. 41 *- Makrosnímek broušeného povrchu při zvětšení 200x (Standard S-46)*

8.2 NÁTĚROVÉ HMOTY

Pro experimentální zkoušení byly použity tři druhy jednokompozitních nátěrových hmot. Nátěrové hmoty byly dodány firmou Denas Color a.s. První testovaná nátěrová hmota (obchodní název: Bakrylex antikorozní lak – polotovar, šarže laku: V P855/3/2011) obsahovala filmotvornou složku alkydové pryskyřice s příměsí plniv, barviv, těkavých složek a aditiv. Nátěrová hmota nebyla chemicky upravována pro zlepšení antikorozních vlastností. Účelem navržené nátěrové hmoty bylo určit její vliv na koagulaci na jemno desintegrovaných částic přidaného fosforečnanu zinečnatého a stanovit vhodné množství použitého pigmentu.

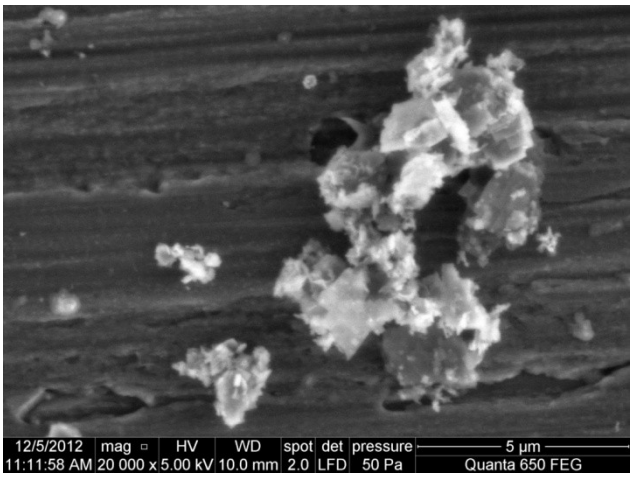
Druhá nátěrová hmota byla na bázi akrylátové pryskyřice s interním označením AKRYL DENAKOR SB/BS/0018 v. p. 624/02/12 a poslední byla rovněž nátěrová

hmota na bázi alkydové pryskyřice s interním označením ALKYD DENAKOR SB/BS/0018 v. p. 624/02/12. Obě nátěrové hmoty byly lehce upraveny odebráním základních složek (aditiva a barviva byly sníženy na minimální úroveň) s cílem sledování vlivu přidaného antikorozního pigmentu fosforečnanu zinečnatého $Zn_3(PO_4)_2$.

8.3 PIGMENTOVÉ ČÁSTICE - FOSFOREČNAN ZINEČNATÝ $ZN_3(PO_4)_2$

Nátěrové hmoty byly upraveny vložením bílého antikorozního pigmentu fosforečnanu zinečnatého pod obchodním označením ZP10 (viz příloha č. 2 – Materiálový list ZP 10 od výrobce). Jedná se o běžný antikorozní pigment používaný pro úpravu antikorozních vlastností nátěrových hmot. Základní průměrná velikost částic se pohybovala v rozmezí 2 – 3,5 μm. Chemické složení pigmentových částic dle výrobce: zinek 50,5 – 52 obj. %, fosfát 47 – 49 obj. % a hodnota ph v rozmezí 6,0 – 8,0.

Pigmentové částice byly desintegrovány do velikosti submikronových částic na přístroji WATER JET MILL zkonstruovaném v rámci výzkumu v oddělení Fyziky nanostruktur na VŠB-TU Ostrava. V průběhu desintegrace je využíváno vodního paprsku vystupujícího z diamantové trysky do prostředí vodné suspenze mletých částic s následným kavitačním působením na jednotlivé částice a posléze s dopadem na tvrdou karbid-wolframovou desku. Během desintegrace dosahuje rychlost proudění kapalinového paprsku cca 660m/s za čas 300 s. Výchozí kapalina pro mletí byla použita demineralizovaná voda. Výsledná velikost desintegrovaných částic se pohybovala v rozmezí velikostí 80 – 400 nm (viz příloha č. 3 – Desintegrace pigmentových částic ZP 10).



***Obr. 42** - Pigmentové částice ZP10 při zvětšení 20000x*

8.4 PRŮMYSLOVÝ DISPERGÁTOR HYDROPALAT® 3275

Desintegrované nanočástice mají výraznou tendenci ke koagulaci, z tohoto důvodu byl zvolen průmyslový dispergátor HYDROPALAT® 3275 užívaný jako vhodná složka k dispergaci na jemno desintegrovaných částic vloženého pigmentu ZP10 a pigmentových past ve vodou ředitelných nátěrových hmotách. Průmyslový dispergátor je na bázi hydrofilního kopolymeru rozptýleného ve vodní složce (viz příloha č. 5 – Průmyslový dispergátor HYDROPALAT®3275 – materiálový list). Do nátěrových hmot byl tento přípravek vložen v obsahu 4,0 % hm s ohledem na anorganický pigment a účelem nátěrové hmoty.

8.5 PROTIZPĚŇOVACÍ PŘÍPRAVEK TEGO® AIREX 902 W

Vzhledem k použitému průmyslovému dispergátoru byl do stabilizovaných pigmentových částic přidán protizpěňovací přípravek zabraňující zpěnění v průběhu dispergace a aplikace nátěrové hmoty na podkladový substrát. Přípravek je na bázi polyether siloxan kopolymeru (viz příloha č. 6 – Technický list TEGO® Airex 902 W) a byl vložen do roztoku pigmentových částic v množství 1,0 % hm.

8.6 PRŮMYSLOVÉ ODMAŠŤOVADLO SIMPLE GREEN EXTREME AVIATION

Pro úpravu vlastností pigmentových částic a nátěrové hmoty byl zvolen průmyslový odmašťovací prostředek ovlivňující zeta-potenciál pigmentových částic a pH nátěrové hmoty. Použitý prostředek obsahuje inhibitory koroze (viz příloha č. 7 – Bezpečnostní list – Simple Green Extreme Aviation) a byl vložen do roztoku pigmentových částic za účelem zvýšení pH na hodnotu 11.

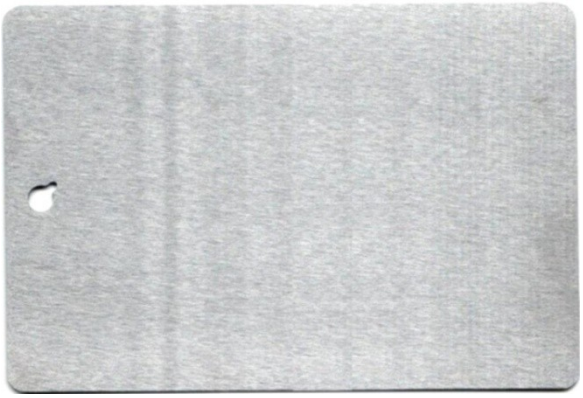
8.7 HYDROXID SODNÝ – NaOH

Další alternativou úpravy hodnoty pH roztoku pigmentových částic byl zvolen hydroxid sodný. Jedná se silně hydroskopickou a zásaditou anorganickou sloučeninu (pH se blíží k hodnotě 14). NaOH byl vložen do roztoku desintegrovaných pigmentových částic za účelem dosažení hodnoty pH 11.

9 VÝSLEDKY EXPERIMENTÁLNÍCH ZKOUŠEK

9.1 VIZUÁLNÍ HODNOCENÍ ČISTOTY POVRCHU DLE ČSN EN ISO 8501-1

Podkladový materiál s obchodním označením S-46 (STANDARD) byl oboustranně broušen a odmaštěn. Stupeň přípravy povrchu byl stanoven na hodnotu St 3. Dle normy ČSN EN ISO 8501-1 je stupeň St 3 přípravy povrchu definován: „*Povrch musí vykazovat kovový odstín daný podkladem*“. [66] Laboratorní vzorky byly připraveny na rozměr 102 x 152 x 0,8 mm.



Obr. 43 *– Podkladový materiál STANDARD (S-46)*

9.2 STANOVENÍ STUPNĚ ZAPRÁŠENÍ POVRCHU DLE ČSN ISO 8502-3

Pro stanovení stupně zaprášení povrchu byly zvoleny tři reprezentační ocelové plechy S-46. Následně byly provedeny tři hodnocení stupně zaprášení povrchu.

Tab. 10 *– Tabulka hodnocení množství a velikosti prachových částic*

Typ ocelového povrchu	Hodnocení množství prachových částic	Hodnocení velikosti prachových částic	Grafické znázornění
S-46	1	0	
	1	0	
	1	0	

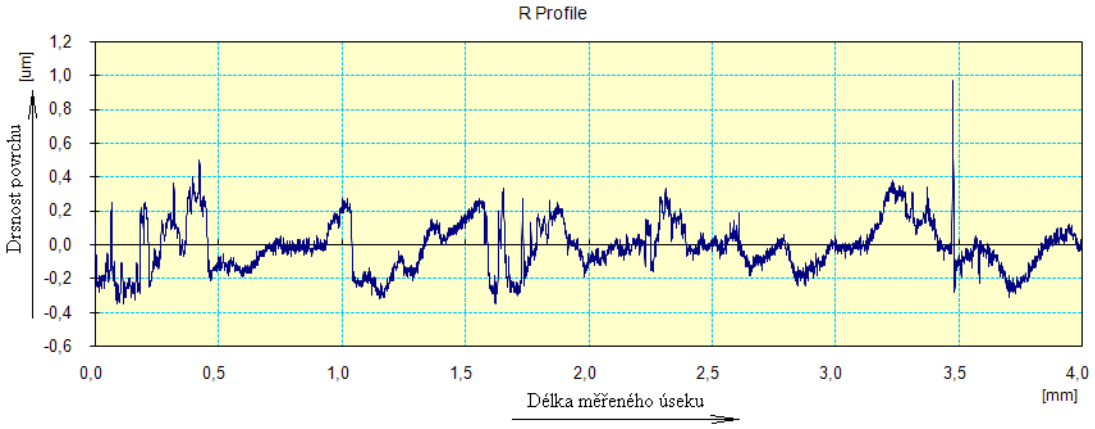
Podkladový materiál S-46 dle ČSN EN ISO 8502-3, vykazoval minimální množství prachových částic na stupni 1. Nebyla viditelná změna usazených prachových částic. Velikost prachových částic byla z tohoto důvodu stanovena na stupeň 0 (částice neviditelné při zvětšení 10 x). Daný podkladový materiál je vhodný pro nanášení tenkých vrstev povlakových materiálů.

9.3 MĚŘENÍ DRSNOSTI PODKLADOVÉHO MATERIÁLU DLE ČSN EN ISO 4287

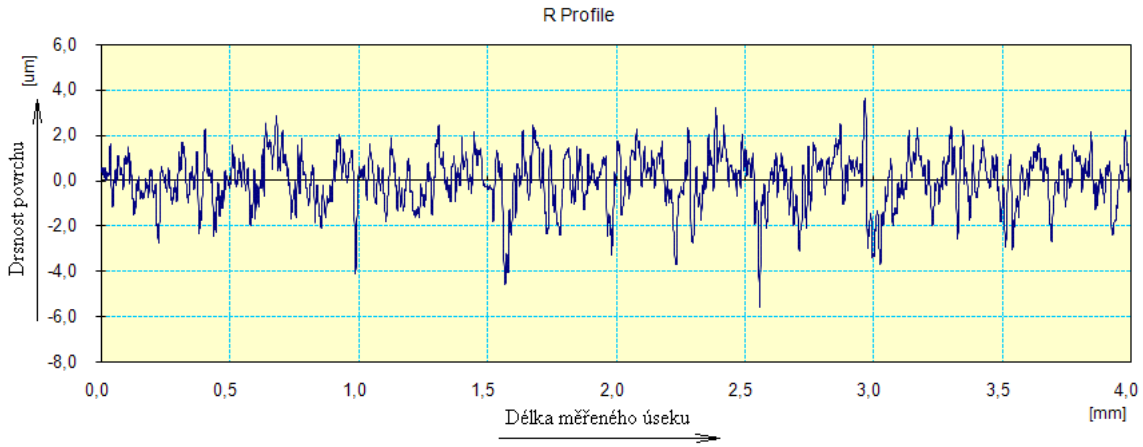
Pro měření drsnosti podkladového materiálu Standard S-46 byl vybrán jeden referenční vzorek, který byl přeměřen přístrojem Mitutoyo Surftest SJ-301. Měření probíhalo v podélném a příčném řezu.

Tab. 11 *– Parametry drsnoměru Mitutoyo Surftest SJ-301 pro podkladový materiál S-46*

Work Name	Measuring Tool	Standard	Profile	Range
Sample	SurfTest SJ-301	ISO 1997	R	Auto
Operator	**Comment**	**N**	**λc**	**Filter**
Mitutoyo	Ver 2.1	5	0,8 mm	GAUSS



Graf. 1 *– Graf drsnosti povrchu na vzorku typu S-46 v podélném směru (č. m. 7)*



Graf. 2 *– Graf drsnosti povrchu na vzorku typu S-46 v příčném směru (č. m. 2)*

***Tab. 12** – Tabulka naměřených hodnot parametrů drsnosti povrchu*

Vzorek:	**Standard** – podélně						
Parametry:	λc =0,8 mm, l = 4 mm						
Měření	**Ra [µm]**	**Rz [µm]**	**Rq [µm]**	**Rp [µm]**	**Rv [µm]**	**Rsk [-]**	**Rku [-]**
1	0,25	2,21	0,35	1,45	0,76	0,95	11,91
2	0,32	2,24	0,39	1,51	0,73	0,74	5,31
3	0,30	2,08	0,37	1,44	0,64	0,45	3,97
4	0,35	1,96	0,46	0,97	0,99	0,13	2,99
5	0,15	0,89	0,18	0,49	0,40	0,27	2,91
6	0,31	2,24	0,43	1,67	0,57	0,90	5,27
7	0,12	0,78	0,14	1,33	0,47	-0,04	3,09
8	0,27	1,48	0,32	0,80	0,69	0,04	2,85
9	0,17	1,10	0,22	0,67	0,44	0,55	3,72
10	0,31	1,92	0,39	1,05	0,87	-0,02	2,81
Průměr	**0,26**	**1,69**	**0,33**	**1,14**	**0,66**	**0,40**	**4,48**

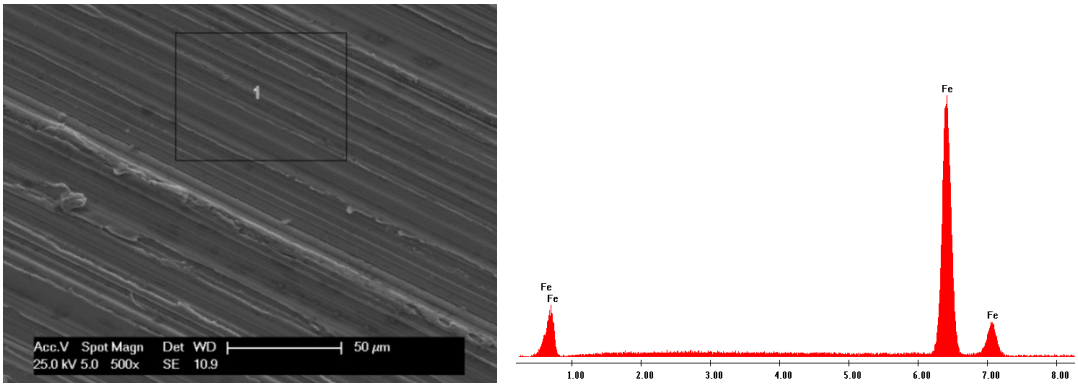
***Tab. 13** – Tabulka naměřených hodnot parametrů drsnosti povrchu*

Vzorek:	**Standard** – příčně						
Parametry:	λc =0,8 mm, l = 4 mm						
Měření	**Ra [µm]**	**Rz [µm]**	**Rq [µm]**	**Rp [µm]**	**Rv [µm]**	**Rsk [-]**	**Rku [-]**
1	0,97	8,04	1,32	3,94	4,10	-0,02	4,53
2	0,89	6,82	1,14	2,90	3,93	-0,53	3,66
3	0,90	7,87	1,20	3,11	4,77	-1,05	5,81
4	0,85	7,60	1,13	3,18	4,42	-0,70	4,55
5	0,80	6,19	1,02	2,59	3,60	-0,59	3,74
6	0,85	6,93	1,13	2,62	4,31	-0,89	6,22
7	0,88	7,43	1,16	2,81	4,62	-0,75	4,72
8	0,94	7,70	1,21	3,34	4,36	-0,57	4,25
9	0,95	8,33	1,27	2,99	5,33	-0,93	5,45
10	0,90	8,16	1,23	4,00	4,16	-0,30	4,89
Průměr	**0,89**	**7,51**	**1,18**	**3,15**	**4,36**	**-0,63**	**4,78**

Z naměřených hodnot drsnosti broušených vzorků lze usuzovat, že daná předprava povrchu podkladového substrátu je ideální pro zakotvení tenkých vrstev organického nátěrového filmu a odpovídá stupni broušení St 3. V podélném směru měření byly zaznamenány nižší hodnoty parametru Ra (průměrná aritmetická úchylka posuzovaného profilu) i Rz (maximální výška profilu) oproti příčnému směru, tzn. broušení podkladového materiálu bylo prováděno v podélném směru.

9.4 SEM ANALÝZA POVRCHU MATERIÁLŮ

Skenovací elektronová mikroskopie povrchu podkladového materiálu (SEM analýza) byla provedena v laboratoři elektronové mikroskopie Centra Nanotechnologií, VŠB-TU Ostrava na přístroji PHILLIPS XL30 Series.



***Obr. 44** - vlevo: Povrch vzorku Standard, vpravo: chemické složení povrchu vzorku Standard*

***Tab. 14** – Chemické složení povrchu brouseného podkladového materiálu Standard*

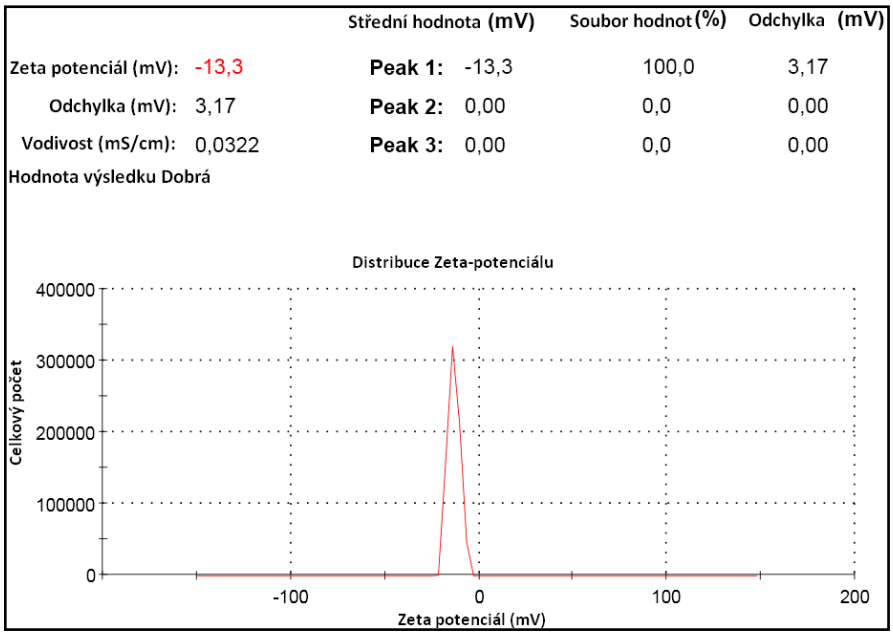
Standard - Obr. 44 – plocha 1		
EDAX ZAF Quantification, Standardless,		
Element Normalized		
SEC Table: Default		
Element	**Wt [%]**	**At [%]**
Fe	100	100

Skenovací elektronovou mikroskopií stanovujeme chemické složení materiálu zaměřením úzkého paprsku elektronů na zkoumané místo. Metoda vylučuje prvky s nižším množstvím než 1 %, z tohoto důvodu nelze přesně vyloučit další prvky obsažené na povrchu zkoumaného materiálu. Z chemických rozborů je patrné, že u podkladového materiálu Standard se nenalézá jiná složka než čisté železo, tzn. daný povrch nevykazuje nečistoty ulpělé po povrchové úpravě, případně vzniklé oxidy vytvářející se při kontaktu s okolní atmosférou. Z důvodu nízkého obsahu legujících prvků u povrchu materiálu nebylo možné stanovit obsah těchto prvků.

9.5 STANOVENÍ ZETA-POTENCIÁLU PIGMENTOVÝCH ČÁSTIC

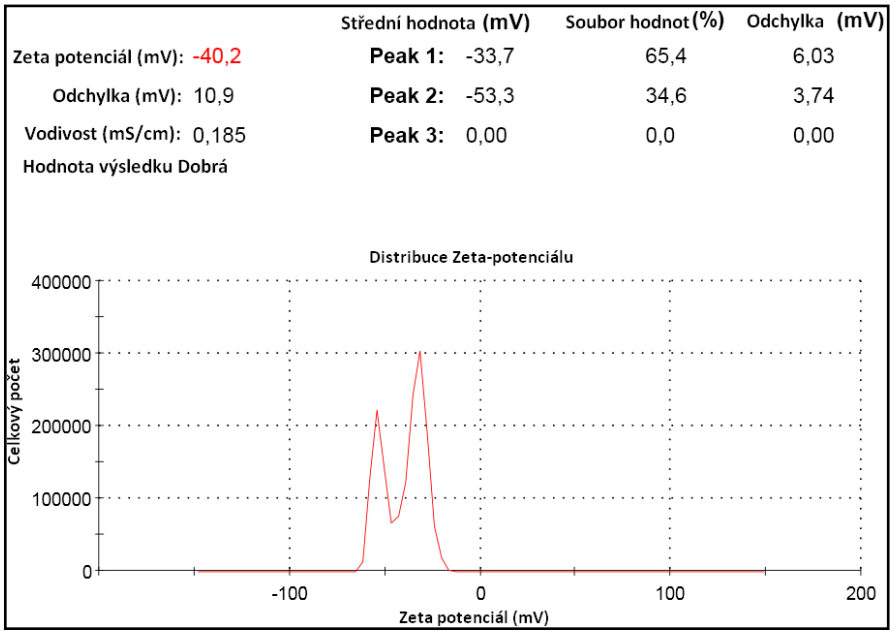
Určení elektrokinetických vlastností (zeta-potenciálu) povrchu pigmentových nanočástic probíhalo na přístroji Zetasizer Nano ZS na oddělení Fyziky nanostruktur na VŠB-TU Ostrava.

Zabránění koagulaci submikronových částic lze provést změnou elektrokinetických vlastností povrchu. Parametr určující, kdy částice mají tendenci ke koagulaci se stanovuje pomocí zeta-potenciálu. Částice vykazují začínající stabilitu při hodnotě zeta-potenciálu ± 10 - 30 mV. Avšak potřebnou hranicí k zabránění flokulaci a koagulaci částic je právě hodnota ± 30 mV. Základní hodnota zeta-potenciálu čistého fosforečnanu zinečnatého byla stanovena na -13,3 mV (viz obr. 45).



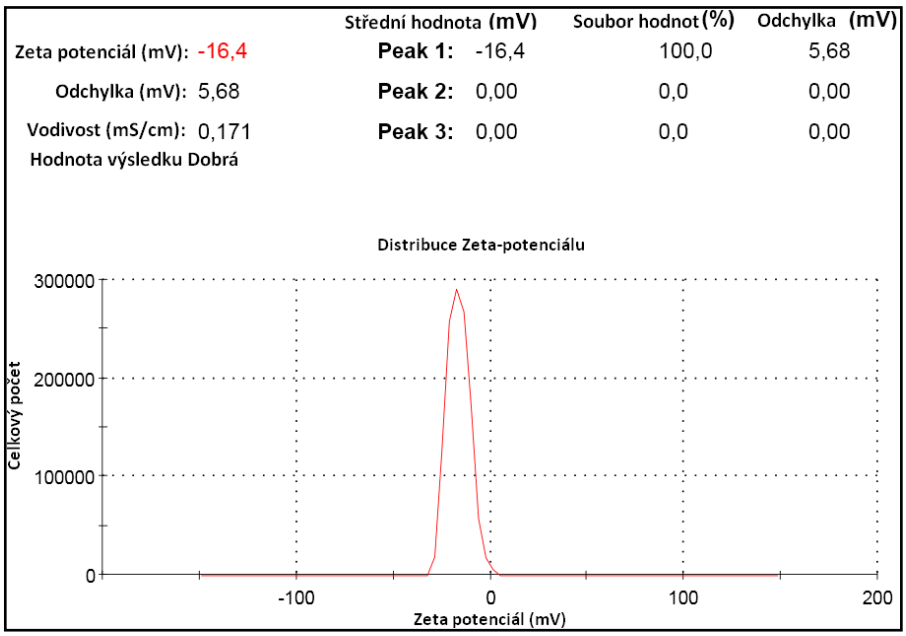
Obr. 45 *- Distribuce zeta-potenciálu fosforečnanu zinečnatého ZP10*

Zvýšení zeta-potenciálu částic bylo dosaženo přidáním dispergačního průmyslového prostředku HYDROPALAT® 3275. Průměrná hodnota vzrostla na - 40,2 mV (viz. obr. 46), tzn. roztok fosforečnanu zinečnatého vykazoval dobrou stabilitu submikronových částic.



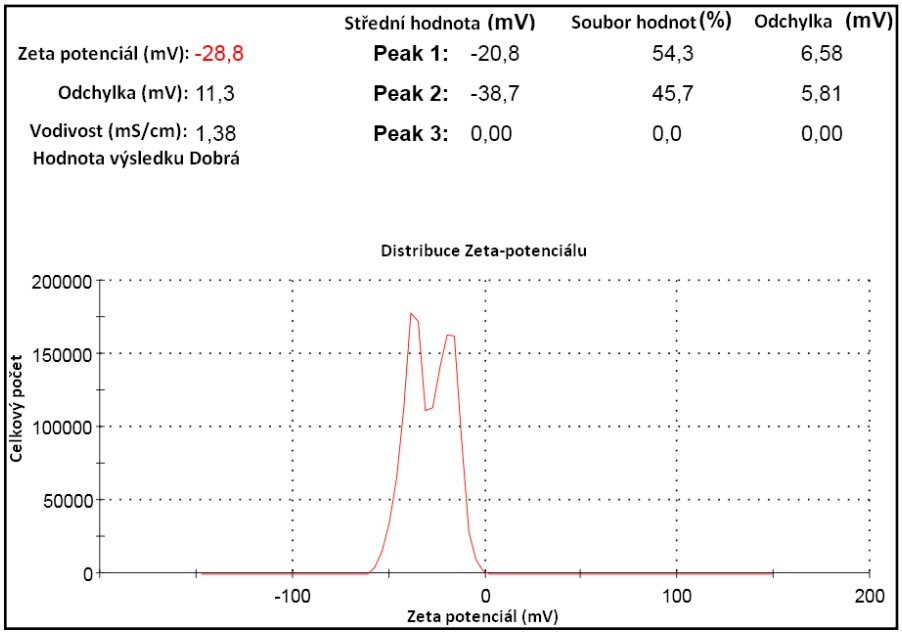
***Obr. 46** - Distribuce zeta-potenciálu fosforečnanu zinečnatého ZP10 po přidání HYDROPALAT® 3275*

V průběhu desintegrace částic docházelo k degradaci dodaného průmyslového dispergačního prostředku HYDROPALAT® 3275 vlivem působení kavitačních implozí vzniklých bublin. Výsledkem byla snížená stabilita desintegrovaných částic a snížení zeta-potenciálu na průměrnou hodnotu -16,4 mV (viz obr. 47).



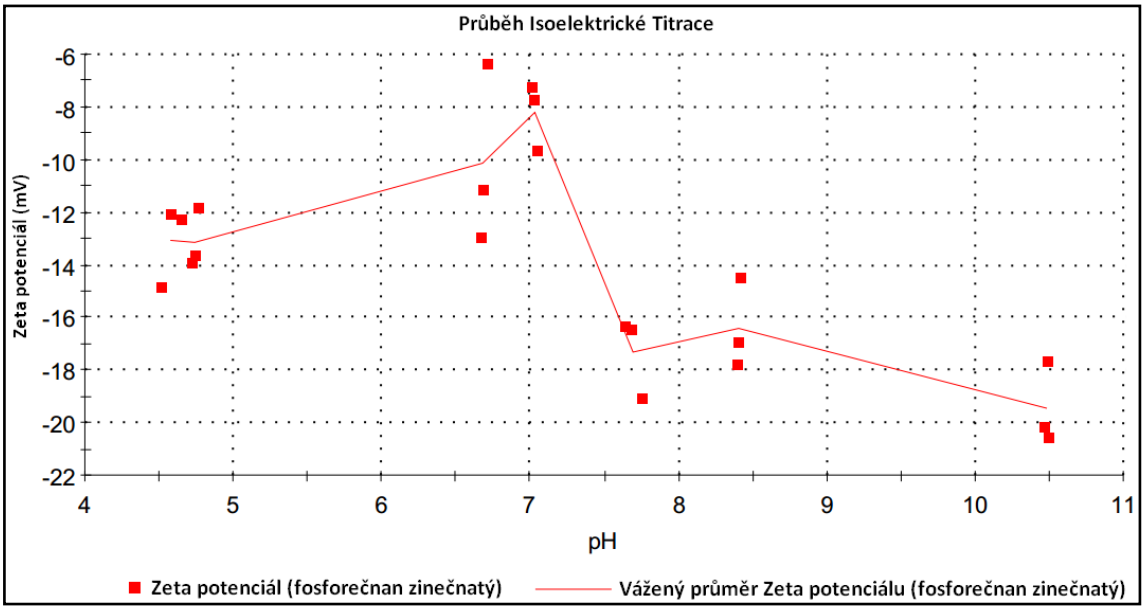
***Obr. 47** - Degradace stability částic fosforečnanu zinečnatého ZP10 podesintegraci*

Důsledkem degradace vlastností roztoku pigmentových částic bylo po desintegraci částic fosforečnanu zinečnatého přidáno dodatečné množství průmyslového dispergátoru pro zajištění dostatečné stability s následným působením ultrazvuku. V rámci pokusu došle k opětnému zvýšení stability částic na hodnotu -28,8 mV (viz. obr. 48).



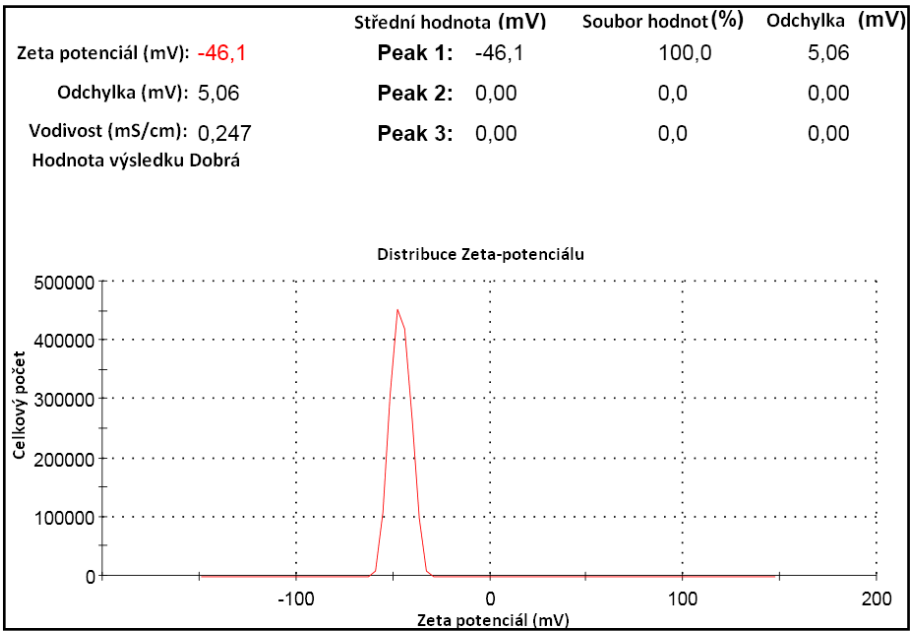
***Obr. 48** - Stabilizace desintegrovaných pigmentových částic průmyslovým dispergátorem s aplikací ultrazvuku*

Pro zvýšení účinnosti průmyslového dispergátoru byl do roztoku fosforečnanu zinečnatého přidán hydroxid sodný za účelem zvýšení hodnoty pH. Zvýšení hodnoty pH do oblasti alkality výrazně ovlivňuje elektrokinetiku povrchu anorganických částic. Stanovení optimální hodnoty pH při které částice vykazují nejvyšší stabilitu bylo určeno pomoci autotitrační kvantitativní analýzy (viz obr. 49) na oddělení Fyziky nanostruktur na VŠB-TU Ostrava.



***Obr. 49** – Stanovení optimální hodnoty pH roztoku ZP 10*

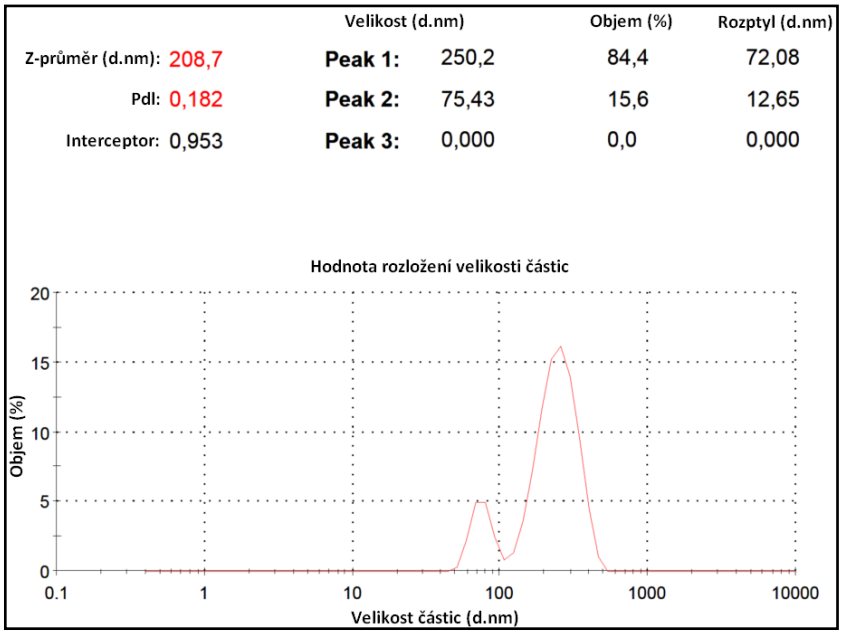
Přimícháním hydroxidu sodného do roztoku fosforečnanu zinečnatého s následnou úpravou pH do oblasti alkality na hodnotu pH 9 došlo k významnému posunu ve stabilizaci částic (viz obr. 50).



***Obr. 50** - Stabilizace desintegrovaných pigmentových částic průmyslovým dispergátorem s aplikací ultrazvuku a NaOH na hodnotu pH 9.*

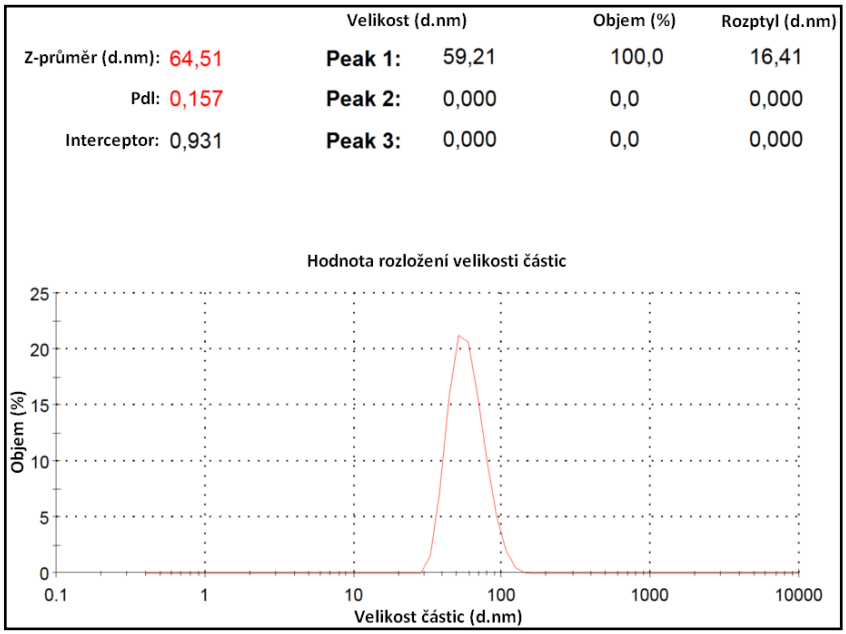
9.6 URČENÍ VELIKOSTI ČÁSTIC FOSFOREČNANU ZINEČNATÉHO PO DESINTEGRACI

Desintegrace částic pigmentu fosforečnanu zinečnatého do oblasti submikronových rozměrů probíhala metodou působení vysokoenergetického kapalinového paprsku s kapalinovou suspenzí na oddělení Fyziky nanostruktur na VŠB-TU Ostrava. Vzhledem k vysokým teplotám a tlakům při desintegraci byly dispergační prostředky zabraňující flokulaci a koagulaci částic přimíchány po desintegraci. Následně k zabránění (snížení) vzniku micelárních spojení byl roztok desintegrovaných submikronových pigmentových částic vystaven působení ultrazvuku. Výsledná velikost částic je vyobrazena na obr. 51 a 52).

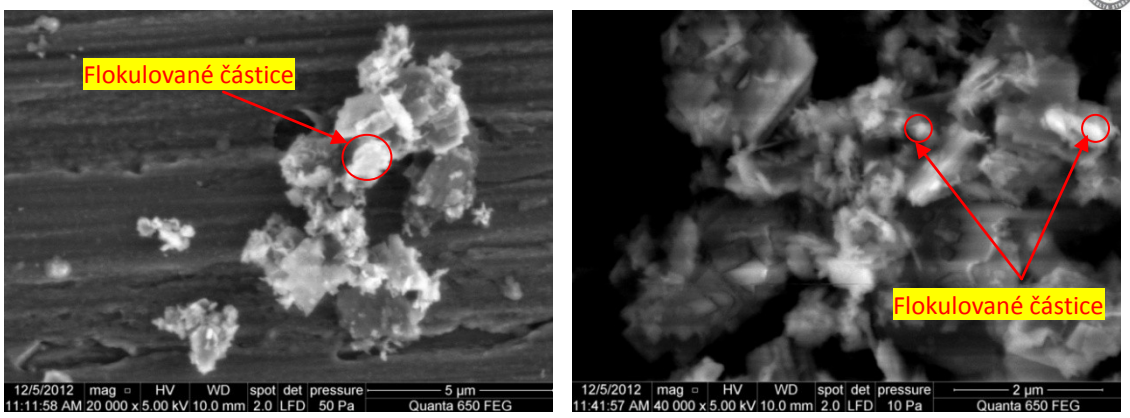


***Obr. 51** - Rozložení velikosti desintegrovaných částic*

Dle zjištěných výsledků desintegrovaných částic byly zaznamenány dva velikostní soubory částic. Vetší soubor desintegrovaných částic (84,4 % obj.) vykazoval velikost cca 250 nm, zbytek souboru (15,6 % obj.) cca 75 nm. Menší velikost částic byla způsobena micelárním spojením s následnou flokulací. Při aplikaci ultrazvuku vlivem aktivační energie dojde k opětné deflokulaci. Dodatečně bylo provedeno měření velikost částic ve flokulované části. Byla potvrzena velikost těchto částic na hodnotu přibližně 65 nm (viz obr. 52).



***Obr. 52** - Rozložení velikosti desintegrovaných částic*

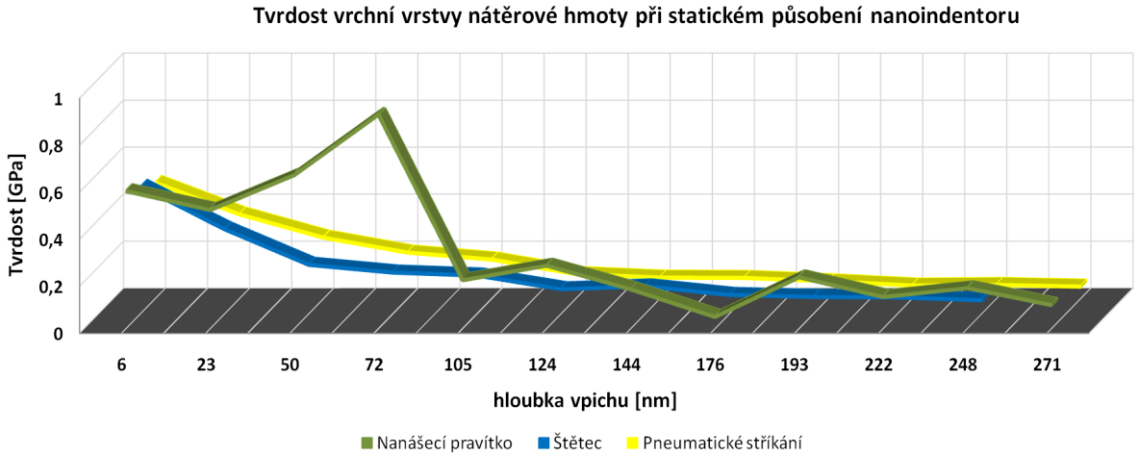


***Obr. 53** - SEM analýza desintegrovaných částic*

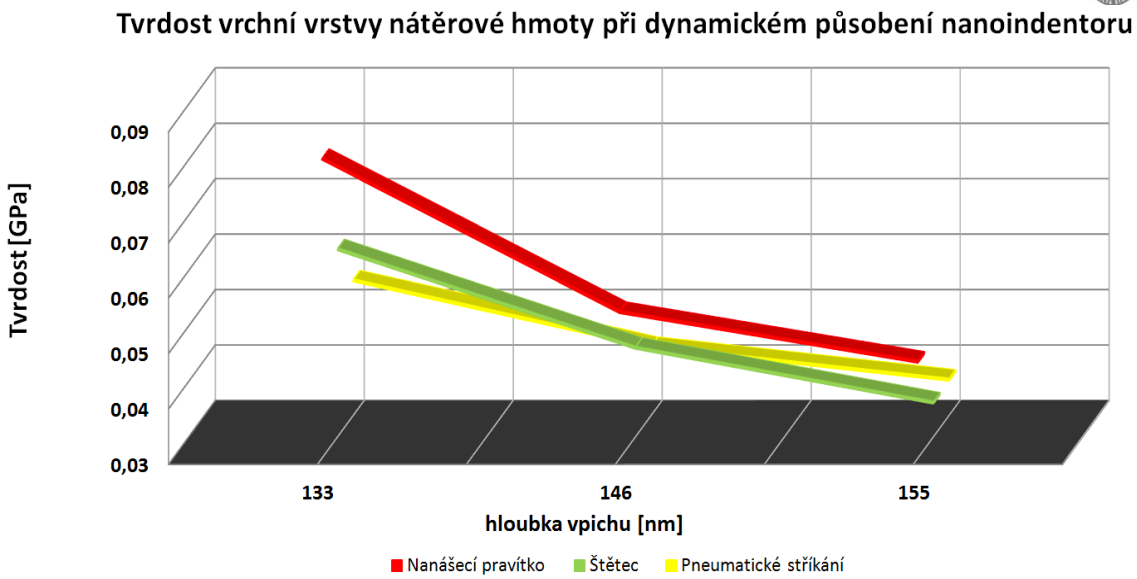
9.7 VLIV APLIKAČNÍ TECHNOLOGIE NA KOAGULACI ČÁSTIC V NÁTĚROVÉ HMOTĚ

Použitím pigmentových nanočástic v nátěrové hmotě dochází k výrazné koagulaci a sedimentaci částic. Nanoindentační zkouškou můžeme omezeně hodnotit výslednou strukturu nátěrového systému, ale pro prvotní představu se jedná o vhodný nástroj hodnocení.

Nanoindentační zkouška byla provedena na nanoindentačním systému Triboindenter TI950 v laboratoři Centra pokročilých inovačních technologií, VŠB – TU Ostrava. Nanoindentace byla prováděna při statickém i dynamickém zatížení „indentoru“ do horní vrstvy nátěrového filmu. Dynamická zkouška se od statické zkoušky liší pouze použitím cyklického namáhání o hodnotu 48,5 Hz. Srovnávány byly tři nanášecí technologie a sledovala se výsledná tvrdost svrchní vrstvy nátěrového filmu. Výsledné mechanické vlastnosti byly zaznamenány do grafů 3 a 4.



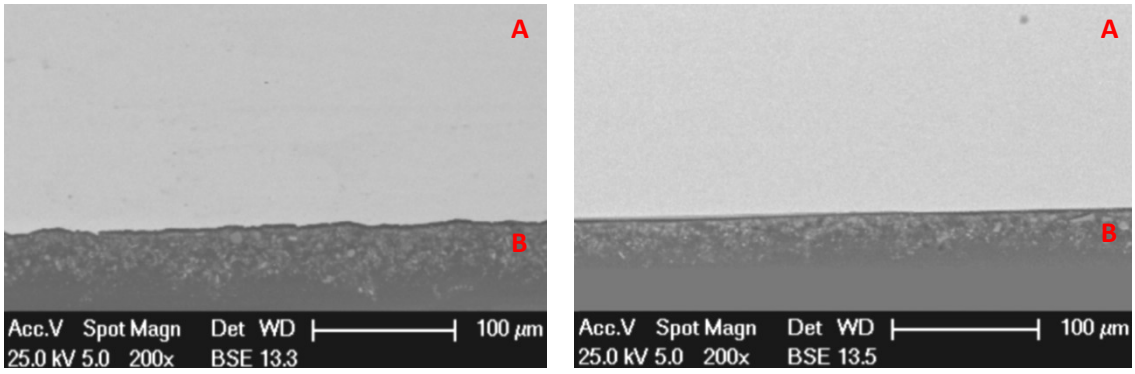
***Graf. 3** – Nanoindentace vrchní vrstvy nátěrové hmoty při statickém zatížení [37]*



***Graf. 4** – Nanoindentace vrchní vrstvy nátěrové hmoty při dynamickém zatížení [37]*

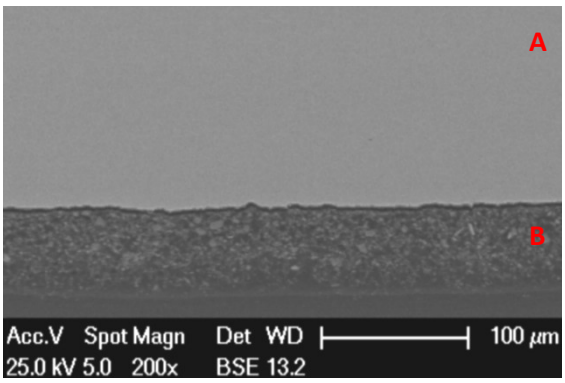
Tvrdost v závislosti na hloubce vtisku vnikajícího tělíska nám poukazuje na výrazný rozdíl mezi jednotlivými technologiemi nanášení. Nanášení nátěrové hmoty štětcem nebo pneumatickým stříkáním vykazují řádově o 0,1 GPa nižší tvrdost vrchní vrstvy nátěrové hmoty než je to u technologie nanášecím pravítkem. Důvodem může být vyšší tendence ke koagulaci nanočástic a sedimentaci směrem k povrchu podkladového materiálu v průběhu nanášení nátěrové hmoty.

Výsledné rozložení nanočástic v průřezu nátěrové hmoty bylo pořízeno přístrojem EDAX PHILIPS XL30 Series v laboratoři elektronové mikroskopie Centra nanotechnologií, VŠB-TU Ostrava. Fotodokumentace rozložení a shluku nanočástic je uvedena na obr. 54 a 55 v závislosti na použité aplikační technologii.



***Obr. 54** – Fotodokumentace průřezu vrstvy nátěru – vlevo: štětec vpravo: pneumatické stříkání*

A – podkladový materiál, B – nátěrový hmota [37]

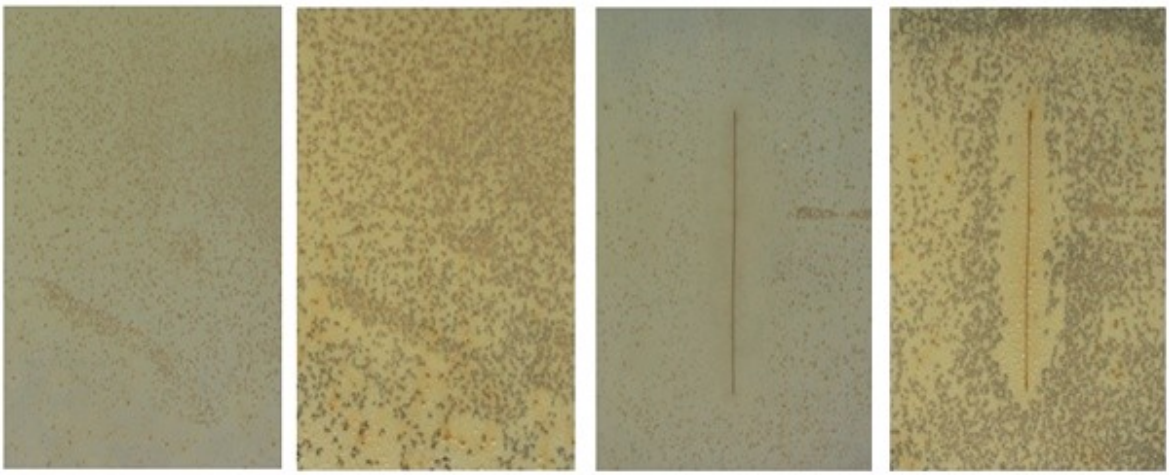


***Obr. 55** – Fotodokumentace průřezu vrstvy nátěru - nanášecím pravítkem*

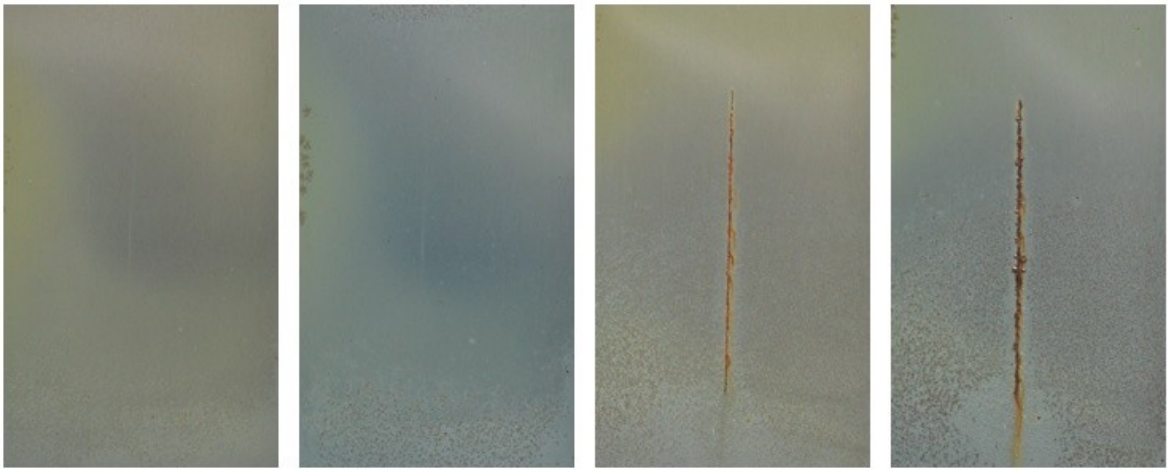
A – podkladový materiál, B – nátěrová hmota [37]

Z fotodokumentace pořízené na elektronovém mikroskopu lze zaznamenat výrazný vliv technologie nanášení nátěrové hmoty na výslednou sedimentaci a koagulaci nanočástic v průřezu nátěrové hmoty. Nanočástice pigmentu obsažené v nátěrové hmotě u všech technologií vykazovaly zvýšenou sedimentaci směrem k podkladovému materiálu a vznik menších shluků. Nejvyšší tendence sedimentace byla zaznamenána u technologie pneumatického stříkání, kde se místy objevovaly místa, kde nebyl zaznamenán žádný obsah pigmentu (na fázovém rozhraní atmosféra – nátěr). Naproti tomu technologie nanášením pravítkem vykazovala rovnoměrnější rozložení pigmentu v celém průřezu nátěrové hmoty. Koagulace a sedimentace pigmentových částic v závislosti na druhu aplikace nátěrové hmoty ovlivnila výsledné antikorozní vlastnosti nátěrové (viz obr. 56, 57 a 58). Aplikace nátěrové hmoty nanášecím pravítkem vykazovala nejvyšší antikorozní vlastnosti, tento jev lze vysvětlit nižší vloženou kinetickou energií v průběhu aplikace nátěrové hmoty.

***Obr. 56** – Fotodokumentace nátěrové hmoty aplikované technologií štětcem, které byly exponovány v korozní komoře po 24 a 72 hod. [37]*



***Obr. 57** – Fotodokumentace nátěrové hmoty aplikované technologií pneumatickým stříkáním, které byly exponovány v korozní komoře po 24 a 72 hod. [37]*



***Obr. 58** – Fotodokumentace nátěrové hmoty aplikované technologií nanášecím pravítkem, které byly exponovány v korozní komoře po 24 a 72 hod. [37]*

9.8 APLIKACE NÁTĚROVÉ HMOTY NA PODKLADOVÝ SUBSTRÁT

Volba typu aplikace nátěrové hmoty na podkladový substrát ovlivňuje výsledné antikorozní vlastnosti nátěrové hmoty. I přes výsledky poukazující na vyšší tendenci koagulace částic vlivem vložené kinetické energie pigmentových částic byla zvolena aplikace pneumatickým stříkáním. Tlak při aplikaci všech druhů nátěrových hmot byl zvolen s ohledem na nátěrovou hmotu na 0,2 MPa.

Viskozita vodou ředitelných jednokompozitních nátěrových hmot v průběhu nanášení na podkladový materiál Standard byla velmi dobrá. Nebylo potřeba provádět dodatečné ředění nátěrových hmot. Povrch nátěrového filmu po nanesení byl rovinný a nevykazoval žádné vady.

***Obr. 59** - Alkydová jednokompozitní nátěrová hmota (s příměsí aditiv)*

***Obr. 60** - vlevo: Akrylátová nátěrová hmota, vpravo: Alkydová nátěrová hmota (bez dodaných aditiv)*

9.9 STANOVENÍ SUCHÉ A MOKRÉ TLOUŠŤKY NÁTĚROVÉHO FILMU DLE ČSN EN ISO 2808

Tloušťka doporučená výrobcem pro dosažení výsledné tloušťky suché 40 – 60 µm je stanovena v rozmezí 100 – 150 µm mokré vrstvy. Všechny nátěrové hmoty byly nanášeny v jedné vrstvě technologií pneumatického stříkání o velikosti mokré vrstvy 100 µm. Dodatečné ředění nátěrových hmot nebylo zapotřebí vzhledem k dostatečným viskózním a reologickým vlastnostem nátěrových hmot.

***Tab. 15** Tloušťka mokrého nátěrového filmu*

	Nátěrový hmota		
	Alkydová pryskyřice s aditivy	**Alkydová pryskyřice bez aditiv**	**Akrylová pryskyřice bez aditiv**
Požadovaná tloušťka mokrého filmu [µm]	100 - 150	100 - 150	100 - 150

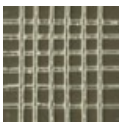
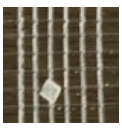
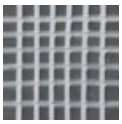
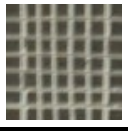
Naměřené tloušťky suchých vrstev nátěrových hmot jsou uvedeny v příloze č. 8. Tloušťka suché vrstvy nátěrových hmot byla měřena 10x na celé ploše ocelového

vzorku. Tabulky naměřených hodnot obsahují maximální, minimální a průměrné naměřené hodnoty tloušťek nátěrových hmot.

9.10 STANOVENÍ PŘILNAVOSTI NÁTĚROVÉ HMOTY - MŘÍŽKOVÁ ZKOUŠKA DLE ČSN EN ISO 16276-2

Vyhodnocení přilnavosti nátěrových hmot bylo provedeno dle normy ČSN EN ISO 2409, viz popis zkoušky v kap. 7.8. Klasifikace mřížkové zkoušky a naměřené hodnoty jsou zpracovány v tab. 16 a 17. Průměrné hodnoty klasifikace mřížkové zkoušky jsou posléze vyobrazeny v grafu 5.

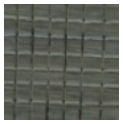
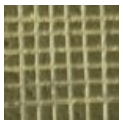
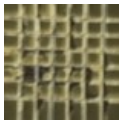
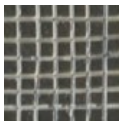
***Tab. 16** - Výsledky mřížkové zkoušky Akrylátové nátěrové hmoty*

Nátěrová hmota	Klasifikace mřížky [-]				Průměrná hodnota klasifikace mřížky [-]	Ilustrace provedené mřížky
	1	2	3	4		
Neupravená NH	0	0	0	0	0	
NH + $Zn_3(PO_4)_2$	1	1	0	0	0,5	
NH + $Zn_3(PO_4)_2$ + Hydropalat 3275 + Airex 902W	5	5	5	5	5	
NH + $Zn_3(PO_4)_2$ + Hydropalat 3275 + Airex 902W + NaOH	4	5	5	5	4,75	
$Zn_3(PO_4)_2$ + NaOH	1	1	1	1	1	
$Zn_3(PO_4)_2$ + Simple Green Extreme	1	2	1	1	1,25	

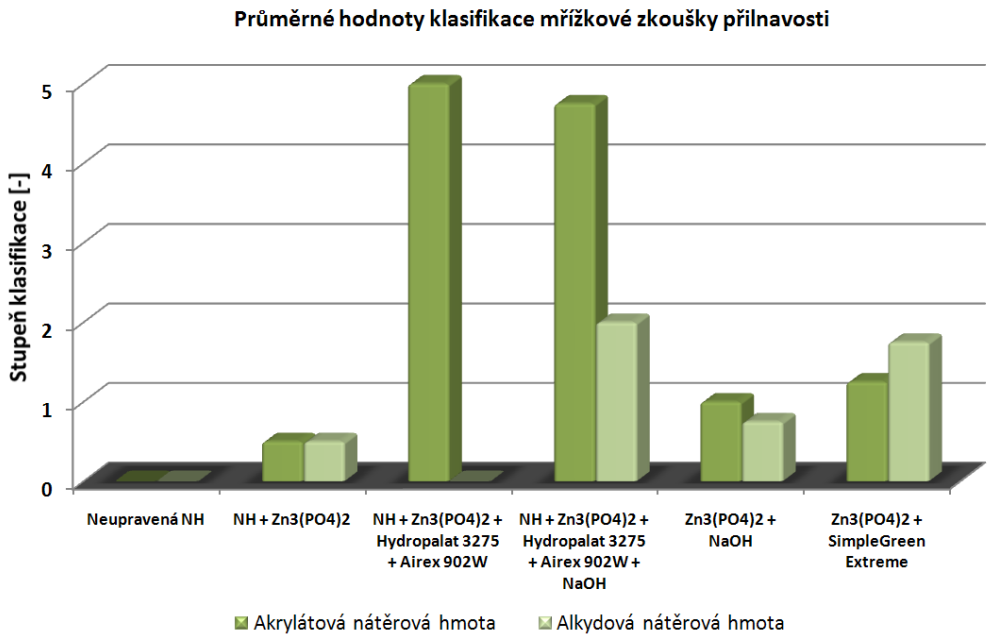
Původní akrylátová nátěrová hmota bez jakýkoliv přísad dosahovala vynikající přilnavosti nátěrového filmu. Podobných výsledků bylo dosaženo po přidání pigmentových částic $Zn_3(PO_4)_2$. Po přidání průmyslového dispergovadla, případně dispergovala spolu s nízkým obsahem NaOH do filmotvorné složky došlo k výraznému zeslabení adhezních vlastností nátěrové hmoty. Snížení adhezních vlastností nátěrové hmoty bylo zapříčiněno snížením elektrokinetického potenciálu nejen povrchu

vložených submikronových pigmentových částic, ale taktéž úpravou elektrokinetiky na rozhranní substrát-povlak. Pigmentové částice stabilizované průmyslovým odmašťovadlem Simple Green Extreme a hydroxidem sodným nevykazovaly degradaci adhezních vlastností. Nátěrová hmota dostatečně přilnula k povrchu ocelového substrátu.

***Tab. 17** - Výsledky mřížkové zkoušky Alkydové nátěrové hmoty*

Nátěrová hmota	Klasifikace mřížky [-]				Průměrná hodnota klasifikace mřížky [-]	Ilustrace provedené mřížky
	1	2	3	4		
Neupravená NH	0	0	0	0	0	
NH + $Zn_3(PO_4)_2$	1	0	1	0	0,5	
NH + $Zn_3(PO_4)_2$ + Hydropalat 3275 + Airex 902W	0	0	0	0	0	
NH + $Zn_3(PO_4)_2$ + Hydropalat 3275 + Airex 902W + NaOH	3	2	1	2	2	
$Zn_3(PO_4)_2$ + NaOH	1	1	0	1	0,75	
$Zn_3(PO_4)_2$ + Simple Green Extreme	2	2	1	2	1,75	

Nátěrová hmota na bázi alkydové pryskyřice dosahovala výrazně vyšších adhezních vlastností po úpravě submikronových pigmentových částic. Po přidání dispergačního prostředku Hydropalat®3275 nátěrový film dosahoval vynikající přilnavosti. Nedocházelo k poškození v žádném provedeném řezu mřížkové zkoušky. Vmísením NaOH do nátěrové hmoty došlo k zeslabení adhezních vlastností, avšak nátěrový film lze hodnotit jako dobře adhezní. Podobných výsledků bylo dosaženo jak u nátěrové hmoty s příměsí čistého NaOH tak s příměsí průmyslového odmašťovadla Simple Green Extreme Aviation.

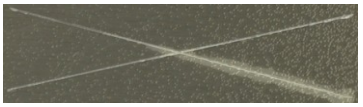


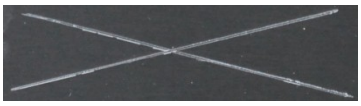
***Graf. 5** – Průměrné hodnoty mřížkové zkoušky přilnavosti dle normy ČSN EN ISO 16276-2*

9.11 STANOVENÍ PŘILNAVOSTI NÁTĚROVÉ HMOTY - KŘÍŽOVÝ ŘEZ DLE ČSN EN ISO 16276-2

Vyhodnocení přilnavosti nátěrových hmot bylo provedeno dle normy ČSN EN ISO 16276-2, viz popis zkoušky v kap. 7.7. Klasifikace přilnavosti křížovým řezem a naměřené hodnoty jsou zpracovány v tab. 18 a 19. Průměrné hodnoty klasifikace přilnavosti křížovým řezem jsou vyobrazeny v grafu 6.

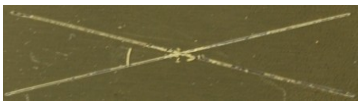
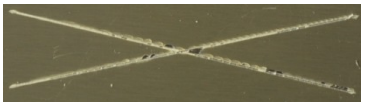
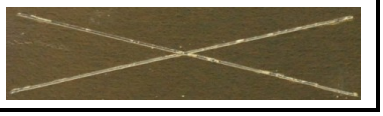
***Tab. 18** - Výsledky křížového řezu Akrylátové nátěrové hmoty*

Nátěrová hmota	Klasifikace křížového řezu [-]				Průměrná hodnota klasifikace křížového řezu [-]	Ilustrace provedeného křížového řezu
	1	2	3	4		
Neupravená NH	0	0	0	0	0	
NH + $Zn_3(PO_4)_2$	0	0	0	0	0	
NH + $Zn_3(PO_4)_2$ + Hydropalat 3275 + Airex 902W	5	5	5	5	5	
NH + $Zn_3(PO_4)_2$ + Hydropalat 3275 + Airex 902W + NaOH	4	2	1	2	2,25	

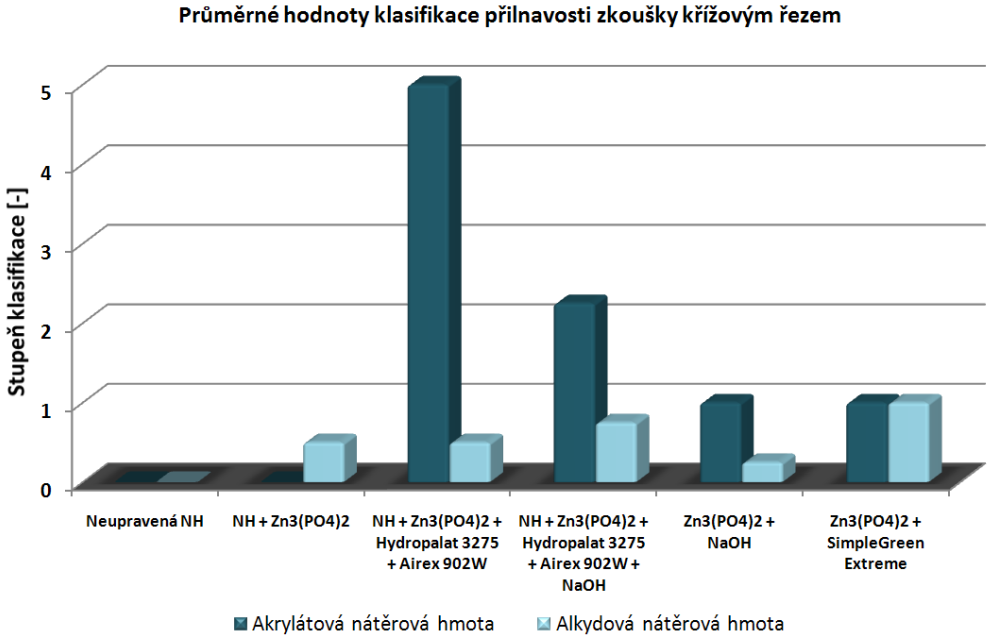
Nátěrová hmota	Klasifikace křížového řezu [-]				Průměrná hodnota klasifikace křížového řezu [-]	Ilustrace provedeného křížového řezu
	1	2	3	4		
$Zn_3(PO_4)_2$ + NaOH	1	1	1	1	1	
$Zn_3(PO_4)_2$ + Simple Green Extreme	1	1	1	1	1	

Výsledky zkoušky přilnavosti akrylátové nátěrové hmoty křížovým řezem byly podobné jako mřížkové zkoušky. Vynikajících výsledků bylo dosaženo u nátěrových hmot, do kterých nebyl přidán žádný dispergační, případně vysoce alkalický prostředek ovlivňující elektrokinetiku pigmentových částic. Po přidání průmyslového dispergátoru došlo k výrazné degradaci adhezních vlastností nátěrové hmoty. K mírnému zlepšení přilnavosti bylo dosaženo po vložení hydroxidu sodného, adhezní vlastnosti byly vyhodnoceny jako dobré. Pigmentové částice stabilizované Simple Green Extreme a čistým NaOH měly výbornou adhezi nátěrového filmu k ocelovému podkladu.

***Tab. 19** - Výsledky křížového řezu Alkydové nátěrové hmoty*

Nátěrová hmota	Klasifikace křížového řezu [-]				Průměrná hodnota klasifikace křížového řezu [-]	Ilustrace provedeného křížového řezu
	1	2	3	4		
Neupravená NH	0	0	0	0	0	
NH + $Zn_3(PO_4)_2$	1	1	0	0	0,5	
NH + $Zn_3(PO_4)_2$ + Hydropalat 3275 + Airex 902W	1	0	1	0	0,5	
NH + $Zn_3(PO_4)_2$ + Hydropalat 3275 + Airex 902W + NaOH	1	1	1	0	0,75	
$Zn_3(PO_4)_2$ + NaOH	0	0	1	0	0,25	
$Zn_3(PO_4)_2$ + Simple Green Extreme	1	1	1	1	1	

Zkouška přilnavosti nátěrové hmoty na bázi alkydové pryskyřice prokázala výborné adhezní vlastnosti nátěrového filmu. Docházelo k minimálnímu poškození v místech řezu. Vložené přísady ovlivňující elektrokinetické vlastnosti submikronových pigmentových částic výrazně neovlivnily celkové adhezní vlastnosti.



***Graf. 6** – Průměrné hodnoty zkoušky přilnavosti křížovým řezem dle normy ČSN EN ISO 16276-2*

9.12 KOROZNÍ ZKOUŠKA V UMĚLÉ ATMOSFÉŘE – ZKOUŠKA SOLNOU MLHOU DLE *ČSN EN ISO 9227*

Nátěrové hmoty aplikované na podkladový substrát Standard (S-46) byly vloženy do korozní komory, kde byly exponovány v prostředí 5% solné mlhy po dobu než došlo k degradaci a celkovému selhání antikorozních vlastností. V průběhu expozice byla provedena hodnocení v intervalech 0 h, 24 h, 48 h, 72 h, 120 h, 240 h, 384 h, 480 h, 600 h a 720h. Hodnocení nátěrových hmot je znázorněno v tabulkách 20 a 21. Fotodokumentace degradace povrch nátěrových hmot v intervalech 0 - 720 h je uvedena v přílohách č. 9 - 14.

9.12.1 Přepočet korozní odolnosti v prostředí umělé 5% solné mlhy s korozní agresivitou C5

Na základě vzniku a úbytku korozních produktů v korozním prostředí o korozní agresivitě C5 u nízkolegovaných ocelových materiálů byla gravimetrickou metodou stanovena doba 720 hodin expozice v korozní komoře v prostředí 5% solné mlhy, což odpovídá cca 10 letům vystavení v reálných podmínkách. [38]

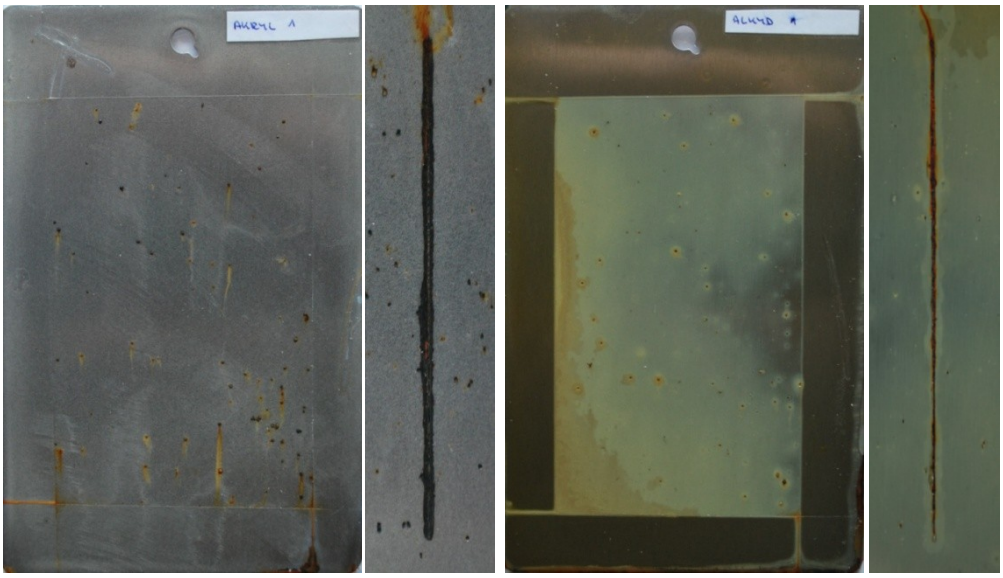
Tab. 24 *Tabulka korozní odolnosti [38]*

Antikorozní odolnost	
Simulovaná doba vystavení v korozní komoře	**Odvozená teoretická skutečnost**
720 h	cca 10 let
72 h	cca 1 rok
6 h	cca 1 měsíc

9.12.2 Expozice v korozní komoře

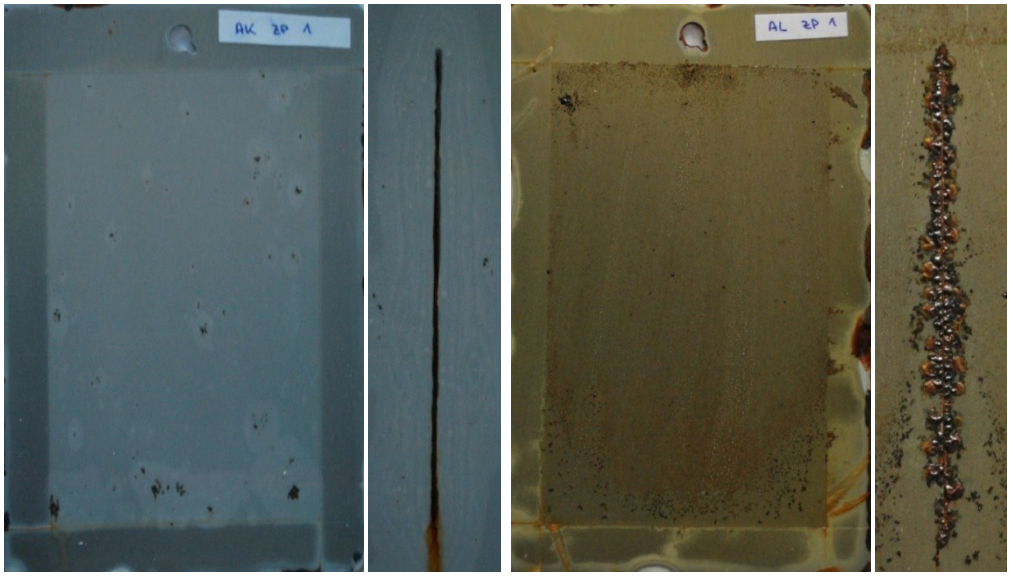
Disertační práce se zaměřuje na nátěrové hmoty mající za úkol krátkodobě povrch hutních konstrukcí, které jsou patřičně mechanicky a chemicky upraveny. Mezní doba, po kterou daný nátěr by měl odolávat v umělé atmosféře 5% solné mlhy je stanovena na 72 hodin (cca 1 rok v prostředí o korozní agresivitě stupni C5). V současnosti se krátkodobá antikorozní ochrana hutních produktů provádí aplikací fermeže, která odolává v prostředí o vysokém stupni korozní agresivity C5 po 1 rok.

U základní neupravené akrylátové nátěrové hmoty se první bodová degradace nátěrového filmu objevila již po 24 hodinách. Stupeň prorezavění byl klasifikován na stupeň 2. V průběhu další expozice nátěrový film nadále degradoval. Po 48 hodinách již daná nátěrová hmota nesplňovala požadovanou antikorozní odolnost. Alkydová nátěrová hmota na rozdíl od akrylátu vykazovala vyšší korozní odolnost. První degradace plochy nátěrového filmu vznikla po 48 hodinách, avšak po 72 hodinách již daný systém selhával. Oba typy nátěrových hmot projevily slabou odolnost vůči delaminaci při poškození nátěrového filmu řezem. Poškozená část nátěrového filmu u zkoušky řezem nedostatečně zakryla podkladový substrát a docházelo k silné delaminaci v okolí řezu.



***Obr. 61** – Vzhled neupravené nátěrové hmoty (vlevo: Akrylová nátěrová hmota bez a s porušením nátěrového filmu; vpravo: Alkydová nátěrová hmota bez a s porušením nátěrového filmu (doba expozice 72 hodin)*

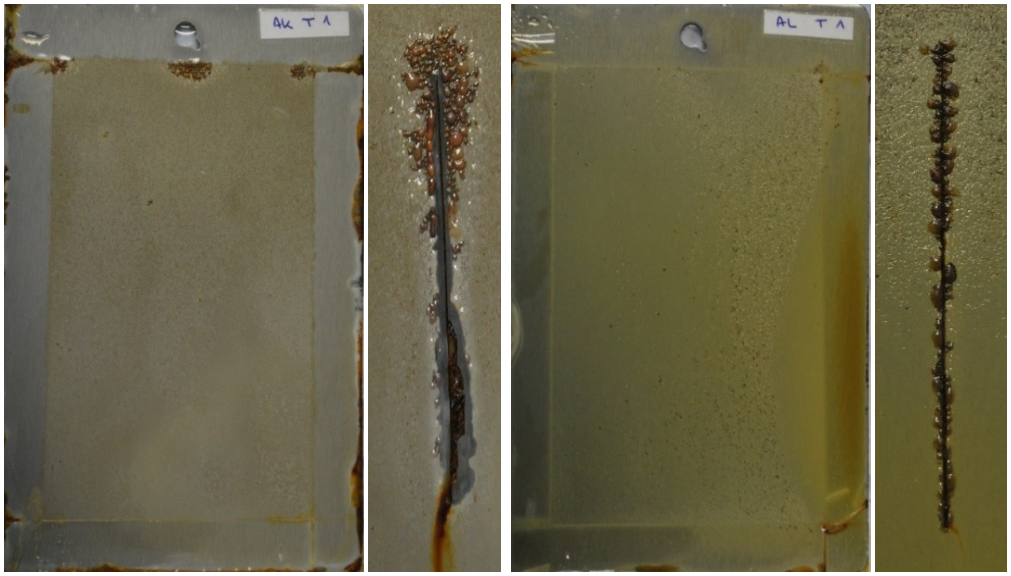
Po přidání pigmentových částic $Zn_3(PO_4)_2$ do nátěrové hmoty došlo ke zvýšení antikorozní odolnosti nátěrových hmot. Degradace nátěrových hmot byla o jeden stupeň nižší než u hmoty bez pigmentových částic $Zn_3(PO_4)_2$. Po 72 hodinách nátěrové hmoty dosahovaly vysoké degradace převážně v okolí řezu. Po 120 hodinách oba typy již antikorozně selhaly.



***Obr. 62** – Vzhled nátěrové hmoty s $Zn_3(PO_4)_2$ - Vlevo: Akrylová nátěrová hmota bez a s porušením nátěrového filmu; vpravo: Alkydová nátěrová hmota bez a s porušením nátěrového filmu (doba expozice 120 hodin)*

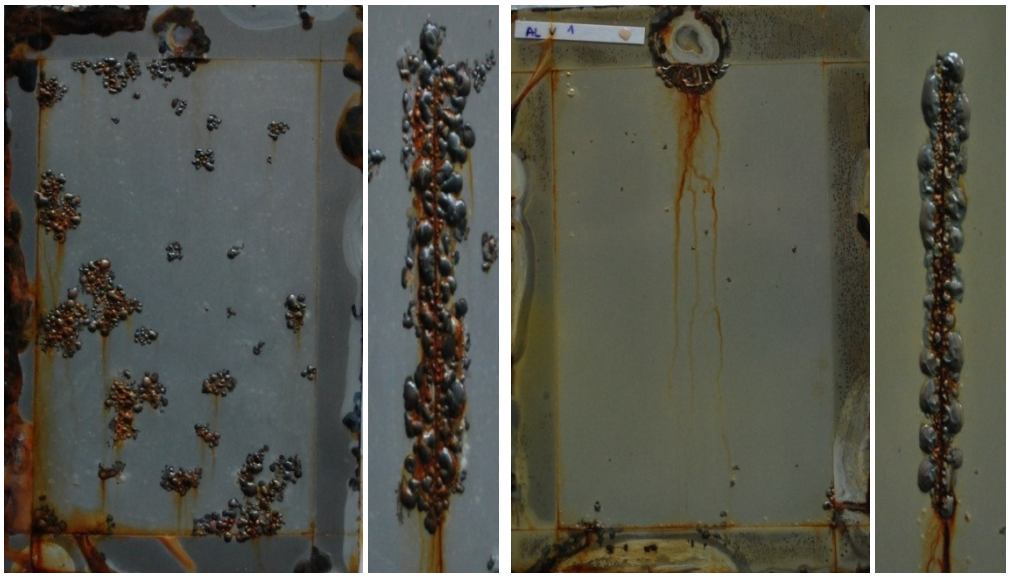
K posílení počátečních antikorozních vlastností nátěrových hmot došlo po přidání průmyslového dispergátoru Hydropalat®3275. Během prvních 48 hodin po vystavení v korozní komoře nebyla patrná degradace plochy nátěrového filmu ani u jednoho z těchto nátěrů. Avšak po 72 hodinách na povrchu nátěrových filmů

již byla zaznamenána degradace v nátěrové ploše a delaminace v okolí řezu. Po 120 hodinách došlo k selhání takto upravené nátěrové hmoty.



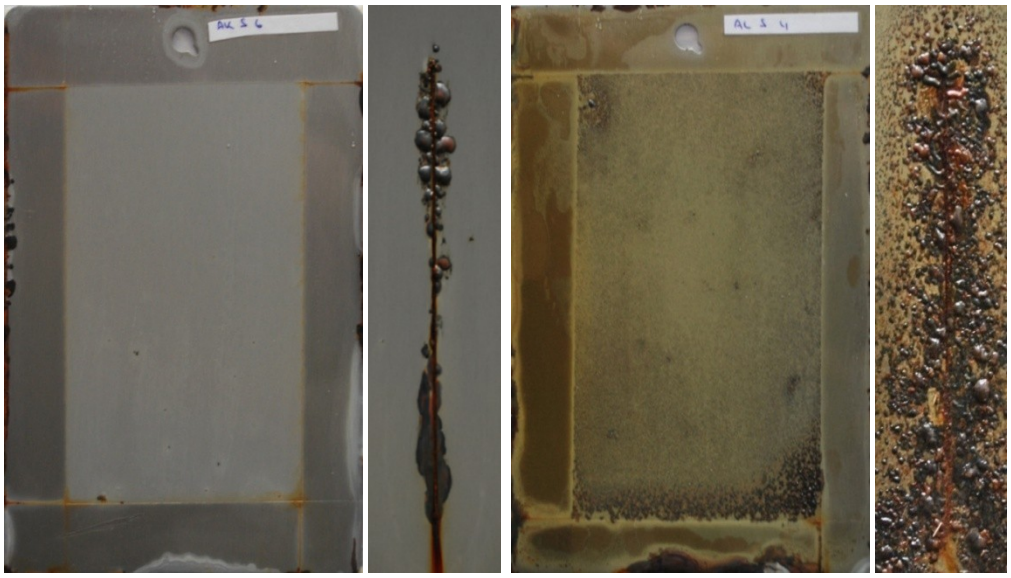
Obr. 63 *– Vzhled nátěrové hmoty s $Zn_3(PO_4)_2$+ Hydropalat®3275 - Vlevo: Akrylová nátěrová hmota bez a s porušením nátěrového filmu; vpravo: Alkydová nátěrová hmota bez a s porušením nátěrového filmu (doba expozice 96 hodin)*

Z antikorozního hlediska nejlépe odolávala nátěrová hmota, do které byl spolu s průmyslovým dispergátorem přidán NaOH za účelem zvýšení celkové hodnoty pH 9 vložených pigmentových částic. Zde se akrylátová nátěrová hmota chovala odlišně oproti alkydové. První degradace akrylátové nátěrové hmoty došlo po 72 hodinách a k celkovému selhání až po 384 hodinách. Alkydová nátěrová hmota první degradaci nátěrového filmu vykazovala po 120 hodinách a po 720 hodinách stále daný nátěr odolával. Nátěry s porušením řezem antikorozně odolávaly po dobu cca 240 hodin z důvodu snížených adhezních vlastností takto upravených nátěrových hmot.



***Obr. 64** – Vzhled nátěrové hmoty s $Zn_3(PO_4)_2$+ Hydropalat®3275+NaOH - Vlevo: Akrylová nátěrová hmota bez a s porušením nátěrového filmu; vpravo: Alkydová nátěrová hmota bez a s porušením nátěrového filmu (doba expozice 720 hodin)*

Úprava nátěrové hmoty přidáním průmyslového odmašťovadla Simple Green Extreme za účelem zvýšení hodnoty pH vložených submikronových pigmentových částic pozitivně ovlivnila antikorozní vlastnosti nátěrové hmoty. Podobně jako u průmyslového dispergátoru Hydropalat®3275 nátěrový film v počátečních fázích vystavení korozní komoře korozně odolával v ploše po 72 hodin, kdy se začaly objevovat první známky degradace nátěrového filmu. Oba typy nátěrových hmot vykazovaly do 240 hodin vynikající antikorozní odolnost, avšak alkydová báze po této době vystavení selhala. U porušeného nátěrového filmu byly antikorozní vlastnosti podobné jako u nátěrové hmoty s příměsí průmyslového dispergátoru Hydropalat®3275. Výrazná degradace nátěrového filmu v okolí řezu byla sledována do doby 168 hodin, poté byly oba nátěrové hmoty vyřazeny.



***Obr. 65** – Vzhled nátěrové hmoty s $Zn_3(PO_4)_2$ + Simple Green Extreme - Vlevo: Akrylová nátěrová hmota bez a s porušením nátěrového filmu; vpravo: Alkydová nátěrová hmota bez a s porušením nátěrového filmu (doba expozice 264 hodin)*

Nátěrová hmota upravená příměsí hydroxidu sodného za účelem zvýšení pH na hodnotu pH 11 pozitivně ovlivnila antikorozní vlastnosti nátěrového filmu. Vzhledem k tomu, že do nátěrové hmoty byl přimícháván čistý NaOH ve formě tablet bez příměsi vodní složky, výsledná koncentrace vody v upravené nátěrové hmotě oproti nátěrové hmotě s obsahem Simple Green Extreme byla minimální. Výsledkem byla kratší doba vysoušení potřebná pro odpaření vodní složky z nátěrové hmoty. Antikorozní odolnost v ploše upraveného nátěrového filmu u obou bází byla vynikající. První degradace byla stanovena po cca 120 hodinách. Celkově nátěrové hmoty odolávaly po dobu 480 hodin, což odpovídá vystavení v náročném korozním prostředí typu C5 po dobu cca 7 letům. Dalšímu poškození nátěrového filmu bylo provázeno minimálními změnami v poškození plochy. U poškození nátěrového filmu v řezu byly zaznamenány podobné výsledky jako o předchozích upravených nátěrových hmot, kdy k selhání porušeného nátěrového filmu došlo po 120 hodinách.

***Obr. 66** - Vzhled nátěrové hmoty s $Zn_3(PO_4)_2$ + čistý NaOH – Vlevo: Akrylová nátěrová hmota bez porušení nátěrového filmu; vpravo: Alkydová nátěrová hmota bez porušení nátěrového filmu (doba expozice 480 hodin)*

***Tab. 20** - Výsledky expozice v korozní komoře Akrylátové nátěrové hmoty*

Expozice v korozní komoře	Nátěrová hmota	Stupeň puchýřkování	Stupeň prorezavění	Delaminace / koroze podél řezu	Puchýřkování v okolí řezu
0 h	Neupravená NH	0 (S0)	Ri 0 (S0)	0/0	0 (S0)
	NH + $Zn_3(PO_4)_2$	0 (S0)	Ri 0 (S0)	0/0	0 (S0)
	NH + $Zn_3(PO_4)_2$ + Hydropalat 3275 + Airex 902W	0 (S0)	Ri 0 (S0)	0/0	0 (S0)
	NH + $Zn_3(PO_4)_2$ + Hydropalat 3275 + Airex 902W + NaOH	0 (S0)	Ri 0 (S0)	0/0	0 (S0)
	$Zn_3(PO_4)_2$ + NaOH	0 (S0)	Ri 0 (S0)	0/0	0 (S0)
	$Zn_3(PO_4)_2$ + Simple Green Extreme	0 (S0)	Ri 0 (S0)	0/0	0 (S0)
24 h	Neupravená NH	2 (S2)	Ri 2 (S2)	2/2	2 (S2)
	NH + $Zn_3(PO_4)_2$	0 (S0)	Ri 0 (S0)	1/2	0 (S0)
	NH + $Zn_3(PO_4)_2$ + Hydropalat 3275 + Airex 902W	0 (S0)	Ri 0 (S0)	2/3	0 (S0)
	NH + $Zn_3(PO_4)_2$ + Hydropalat 3275 + Airex 902W + NaOH	0 (S0)	Ri 0 (S0)	1/1	2 (S2)
	$Zn_3(PO_4)_2$ + NaOH	0 (S0)	Ri 0 (S0)	1/1	1 (S1)
	$Zn_3(PO_4)_2$ + Simple Green Extreme	0 (S0)	Ri 0 (S0)	1/1	1 (S1)

Expozice v korozní komoře	Nátěrová hmota	Stupeň puchýřkování	Stupeň prorezavění	Delaminace / koroze podél řezu	Puchýřkování v okolí řezu
48 h	Neupravená NH	3 (S2)	Ri 2 (S3)	3/2	3 (S2)
	NH + $Zn_3(PO_4)_2$	2 (S2)	Ri 2 (S2)	1/2	2 (S2)
	NH + $Zn_3(PO_4)_2$ + Hydropalat 3275 + Airex 902W	0 (S0)	Ri 0 (S0)	3/3	0 (S0)
	NH + $Zn_3(PO_4)_2$ + Hydropalat 3275 + Airex 902W + NaOH	0 (S0)	Ri 0 (S0)	2/2	2 (S2)
	$Zn_3(PO_4)_2$ + NaOH	1 (S1)	Ri 1 (S1)	2/1	1 (S1)
	$Zn_3(PO_4)_2$ + Simple Green Extreme	1 (S1)	Ri 1 (S1)	2/1	1 (S1)
72 h	Neupravená NH	3 (S3)	Ri 3 (S3)	3/2	3 (S2)
	NH + $Zn_3(PO_4)_2$	2 (S2)	Ri 2 (S2)	1/2	2 (S2)
	NH + $Zn_3(PO_4)_2$ + Hydropalat 3275 + Airex 902W	0 (S0)	Ri 0 (S0)	4/3	2 (S2)
	NH + $Zn_3(PO_4)_2$ + Hydropalat 3275 + Airex 902W + NaOH	0 (S0)	Ri 1 (S2)	2/2	2 (S3)
	$Zn_3(PO_4)_2$ + NaOH	1 (S1)	Ri 1 (S1)	2/2	2 (S2)
	$Zn_3(PO_4)_2$ + Simple Green Extreme	1 (S1)	Ri 1 (S1)	2/2	2 (S2)
120 h	Neupravená NH	3 (S2)	Ri 4 (S3)	3/3	3 (S3)
	NH + $Zn_3(PO_4)_2$	2 (S2)	Ri 3 (S2)	1/2	2 (S2)
	NH + $Zn_3(PO_4)_2$ + Hydropalat 3275 + Airex 902W	2 (S2)	Ri 4 (S2)	5/5	5 (S3)
	NH + $Zn_3(PO_4)_2$ + Hydropalat 3275 + Airex 902W + NaOH	1 (S2)	Ri 1 (S2)	2/2	3 (S3)
	$Zn_3(PO_4)_2$ + NaOH	1 (S1)	Ri 2 (S1)	2/3	3 (S2)
	$Zn_3(PO_4)_2$ + Simple Green Extreme	1 (S1)	Ri 1 (S1)	2/3	2 (S4)
240 h	Neupravená NH	-	-	-	-
	NH + $Zn_3(PO_4)_2$	-	-	-	-
	NH + $Zn_3(PO_4)_2$ + Hydropalat 3275 + Airex 902W	-	-	-	-
	NH + $Zn_3(PO_4)_2$ + Hydropalat 3275 + Airex 902W + NaOH	2 (S2)	Ri 2 (S2)	2/2	4 (S3)
	$Zn_3(PO_4)_2$ + NaOH	1 (S1)	Ri 2 (S1)	2/5	5 (S2)
	$Zn_3(PO_4)_2$ + Simple Green Extreme	1 (S1)	Ri 2 (S1)	2/5	5 (S2)

Expozice v korozní komoře	Nátěrová hmota	Stupeň puchýřkování	Stupeň prorezavění	Delaminace / koroze podél řezu	Puchýřkování v okolí řezu
384 h	Neupravená NH	-	-	-	-
	NH + $Zn_3(PO_4)_2$	-	-	-	-
	NH + $Zn_3(PO_4)_2$ + Hydropalat 3275 + Airex 902W	-	-	-	-
	NH + $Zn_3(PO_4)_2$ + Hydropalat 3275 + Airex 902W + NaOH	3 (S2)	Ri 3 (S2)	3/2	5 (S3)
	$Zn_3(PO_4)_2$ + NaOH	2 (S2)	Ri 2 (S2)	-	-
	$Zn_3(PO_4)_2$ + Simple Green Extreme	2 (S2)	Ri 2 (S2)	-	-
480 h	Neupravená NH	-	-	-	-
	NH + $Zn_3(PO_4)_2$	-	-	-	-
	NH + $Zn_3(PO_4)_2$ + Hydropalat 3275 + Airex 902W	-	-	-	-
	NH + $Zn_3(PO_4)_2$ + Hydropalat 3275 + Airex 902W + NaOH	3 (S2)	Ri 4 (S2)	3/2	5 (S3)
	$Zn_3(PO_4)_2$ + NaOH	2 (S2)	Ri 2 (S2)	-	-
	$Zn_3(PO_4)_2$ + Simple Green Extreme	2 (S2)	Ri 2 (S2)	-	-
600 h	Neupravená NH	-	-	-	-
	NH + $Zn_3(PO_4)_2$	-	-	-	-
	NH + $Zn_3(PO_4)_2$ + Hydropalat 3275 + Airex 902W	-	-	-	-
	NH + $Zn_3(PO_4)_2$ + Hydropalat 3275 + Airex 902W + NaOH	4 (S3)	Ri 4 (S2)	4/3	5 (S4)
	$Zn_3(PO_4)_2$ + NaOH	-	-	-	-
	$Zn_3(PO_4)_2$ + Simple Green Extreme	2 (S3)	Ri 2 (S3)	-	-
720 h	Neupravená NH	-	-	-	-
	NH + $Zn_3(PO_4)_2$	-	-	-	-
	NH + $Zn_3(PO_4)_2$ + Hydropalat 3275 + Airex 902W	-	-	-	-
	NH + $Zn_3(PO_4)_2$ + Hydropalat 3275 + Airex 902W + NaOH	4 (S3)	Ri 4 (S3)	5/4	5 (S5)
	$Zn_3(PO_4)_2$ + NaOH	-	-	-	-
	$Zn_3(PO_4)_2$ + Simple Green Extreme	2 (S3)	Ri 2 (S3)	-	-

***Tab. 21** - Výsledky expozice v korozní komoře Alkydové nátěrové hmoty*

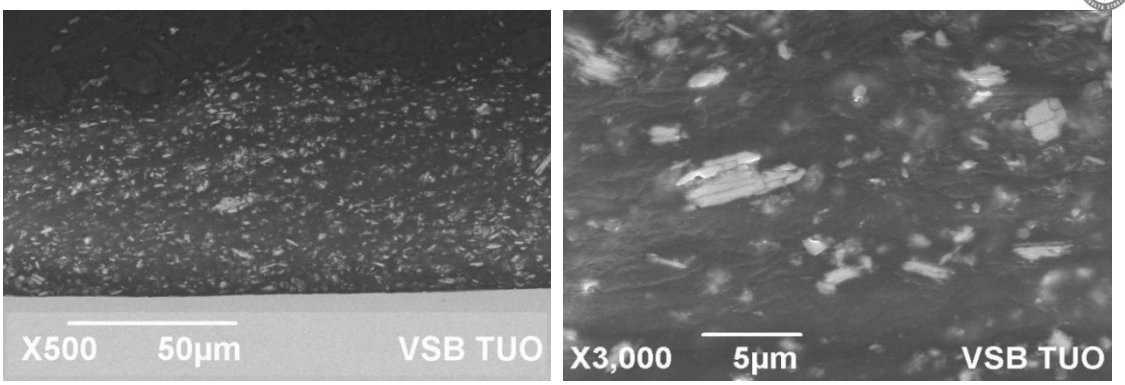
Expozice v korozní komoře	Nátěrová hmota	Stupeň puchýřkování	Stupeň prorezavění	Delaminace / koroze podél řezu	Puchýřkování v okolí řezu
0 h	Neupravená NH	0 (S0)	Ri 0 (S0)	0/0	0 (S0)
	NH + $Zn_3(PO_4)_2$	0 (S0)	Ri 0 (S0)	0/0	0 (S0)
	NH + $Zn_3(PO_4)_2$ + Hydropalat 3275 + Airex 902W	0 (S0)	Ri 0 (S0)	0/0	0 (S0)
	NH + $Zn_3(PO_4)_2$ + Hydropalat 3275 + Airex 902W + NaOH	0 (S0)	Ri 0 (S0)	0/0	0 (S0)
	$Zn_3(PO_4)_2$ + NaOH	0 (S0)	Ri 0 (S0)	0/0	0 (S0)
	$Zn_3(PO_4)_2$ + Simple Green Extreme	0 (S0)	Ri 0 (S0)	0/0	0 (S0)
24 h	Neupravená NH	1 (S1)	Ri 1 (S1)	1/1	1 (S1)
	NH + $Zn_3(PO_4)_2$	0 (S0)	Ri 0 (S0)	1/1	1 (S1)
	NH + $Zn_3(PO_4)_2$ + Hydropalat 3275 + Airex 902W	0 (S0)	Ri 0 (S0)	1/1	1 (S1)
	NH + $Zn_3(PO_4)_2$ + Hydropalat 3275 + Airex 902W + NaOH	0 (S0)	Ri 0 (S0)	1/0	0 (S0)
	$Zn_3(PO_4)_2$ + NaOH	0 (S0)	Ri 0 (S0)	1/1	1 (S1)
	$Zn_3(PO_4)_2$ + Simple Green Extreme	0 (S0)	Ri 0 (S0)	1/1	1 (S1)
48 h	Neupravená NH	1 (S1)	Ri 1 (S1)	1/1	1 (S1)
	NH + $Zn_3(PO_4)_2$	0 (S0)	Ri 0 (S0)	1/1	2 (S2)
	NH + $Zn_3(PO_4)_2$ + Hydropalat 3275 + Airex 902W	0 (S0)	Ri 0 (S0)	1/1	2 (S2)
	NH + $Zn_3(PO_4)_2$ + Hydropalat 3275 + Airex 902W + NaOH	0 (S0)	Ri 0 (S0)	1/0	0 (S0)
	$Zn_3(PO_4)_2$ + NaOH	0 (S0)	Ri 0 (S0)	1/1	1 (S1)
	$Zn_3(PO_4)_2$ + Simple Green Extreme	0 (S0)	Ri 0 (S0)	1/1	1 (S1)
72 h	Neupravená NH	1 (S1)	Ri 4 (S1)	2/1	1 (S1)
	NH + $Zn_3(PO_4)_2$	0 (S0)	Ri 0 (S0)	2/2	2 (S2)
	NH + $Zn_3(PO_4)_2$ + Hydropalat 3275 + Airex 902W	0 (S0)	Ri 0 (S0)	2/2	3 (S2)
	NH + $Zn_3(PO_4)_2$ + Hydropalat 3275 + Airex 902W + NaOH	0 (S0)	Ri 0 (S0)	1/1	2 (S1)
	$Zn_3(PO_4)_2$ + NaOH	0 (S0)	Ri 0 (S0)	2/2	3 (S2)
	$Zn_3(PO_4)_2$ + Simple Green Extreme	0 (S0)	Ri 0 (S0)	2/2	3 (S2)

Expozice v korozní komoře	Nátěrová hmota	Stupeň puchýřkování	Stupeň prorezavění	Delaminace / koroze podél řezu	Puchýřkování v okolí řezu
120 h	Neupravená NH	2 (S2)	Ri 4 (S2)	2/2	2 (S2)
	NH + $Zn_3(PO_4)_2$	4 (S2)	Ri 5 (S2)	5/3	4 (S3)
	NH + $Zn_3(PO_4)_2$ + Hydropalat 3275 + Airex 902W	4 (S2)	Ri 3 (S2)	3/3	5 (S3)
	NH + $Zn_3(PO_4)_2$ + Hydropalat 3275 + Airex 902W + NaOH	1 (S1)	Ri 0 (S0)	1/1	2 (S2)
	$Zn_3(PO_4)_2$ + NaOH	0 (S0)	Ri 0 (S0)	2/2	3 (S3)
	$Zn_3(PO_4)_2$ + Simple Green Extreme	0 (S0)	Ri 0 (S0)	2/2	3 (S2)
240 h	Neupravená NH	-	-	-	-
	NH + $Zn_3(PO_4)_2$	-	-	-	-
	NH + $Zn_3(PO_4)_2$ + Hydropalat 3275 + Airex 902W	-	-	-	-
	NH + $Zn_3(PO_4)_2$ + Hydropalat 3275 + Airex 902W + NaOH	1 (S1)	Ri 0 (S0)	1/2	3 (S3)
	$Zn_3(PO_4)_2$ + NaOH	0 (S0)	Ri 0 (S0)	5/3	5 (S3)
	$Zn_3(PO_4)_2$ + Simple Green Extreme	3 (S2)	Ri 4 (S2)	5/3	5 (S3)
384 h	Neupravená NH	-	-	-	-
	NH + $Zn_3(PO_4)_2$	-	-	-	-
	NH + $Zn_3(PO_4)_2$ + Hydropalat 3275 + Airex 902W	-	-	-	-
	NH + $Zn_3(PO_4)_2$ + Hydropalat 3275 + Airex 902W + NaOH	1 (S1)	Ri 0 (S0)	1/1	4 (S3)
	$Zn_3(PO_4)_2$ + NaOH	0 (S0)	Ri 0 (S0)	-	-
	$Zn_3(PO_4)_2$ + Simple Green Extreme	-	-	-	-
480 h	Neupravená NH	-	-	-	-
	NH + $Zn_3(PO_4)_2$	-	-	-	-
	NH + $Zn_3(PO_4)_2$ + Hydropalat 3275 + Airex 902W	-	-	-	-
	NH + $Zn_3(PO_4)_2$ + Hydropalat 3275 + Airex 902W + NaOH	1 (S1)	Ri 0 (S0)	2/2	4 (S3)
	$Zn_3(PO_4)_2$ + NaOH	1 (S1)	Ri 1 (S1)	-	-
	$Zn_3(PO_4)_2$ + Simple Green Extreme	-	-	-	-

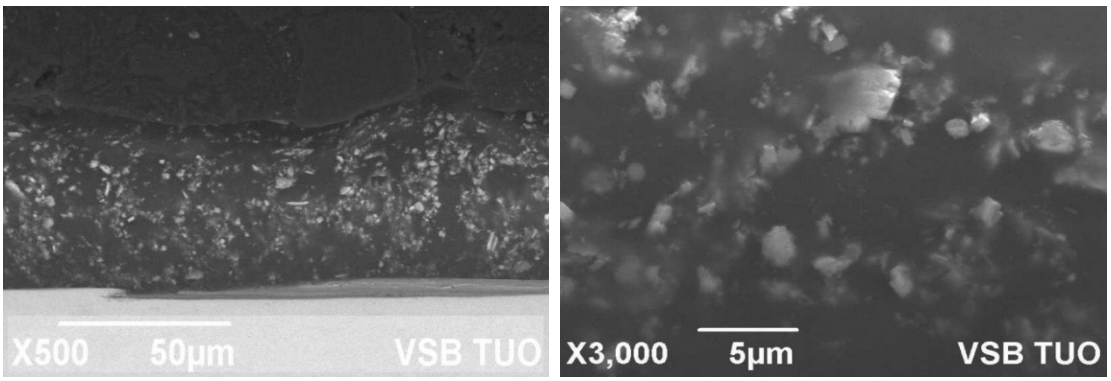
Expozice v korozní komoře	Nátěrová hmota	Stupeň puchýřkování	Stupeň prorezavění	Delaminace / koroze podél řezu	Puchýřkování v okolí řezu
600 h	Neupravená NH	-	-	-	-
	NH + $Zn_3(PO_4)_2$	-	-	-	-
	NH + $Zn_3(PO_4)_2$ + Hydropalat 3275 + Airex 902W	-	-	-	-
	NH + $Zn_3(PO_4)_2$ + Hydropalat 3275 + Airex 902W + NaOH	1 (S1)	Ri 1 (S1)	3/5	5 (S3)
	$Zn_3(PO_4)_2$ + NaOH	-	-	-	-
	$Zn_3(PO_4)_2$ + Simple Green Extreme	-	-	-	-
720 h	Neupravená NH	-	-	-	-
	NH + $Zn_3(PO_4)_2$	-	-	-	-
	NH + $Zn_3(PO_4)_2$ + Hydropalat 3275 + Airex 902W	-	-	-	-
	NH + $Zn_3(PO_4)_2$ + Hydropalat 3275 + Airex 902W + NaOH	1 (S1)	Ri 1 (S1)	3/5	5 (S4)
	$Zn_3(PO_4)_2$ + NaOH	-	-	-	-
	$Zn_3(PO_4)_2$ + Simple Green Extreme	-	-	-	-

9.13 SEM ANALÝZA NÁTĚROVÝCH HMOT

Vzorky nátěrových hmot po vytvrzení a vyzrání na povrchu podkladového substrátu Standard byly rozřezány, ukotveny a následně zalisovány do bakelitu. Upravené vzorky v tabletách byly následně broušeny a leštěny. Výsledkem byl kovově lesklý povrch rozřezaného substrátu spolu s nátěrovou hmotou. Pomocí skenovací elektronové mikroskopie byl na připravených vzorcích sledován stav pigmentových částic v průřezu nátěrové hmoty. SEM analýza probíhala v laboratoři elektronové mikroskopie, VŠB-TU Ostrava na přístroji JSM-649 OLV. Pořízené fotografie průřezu nátěrových hmot s i bez příměsí aditiv jsou vyobrazeny na obr. 67 - 76.

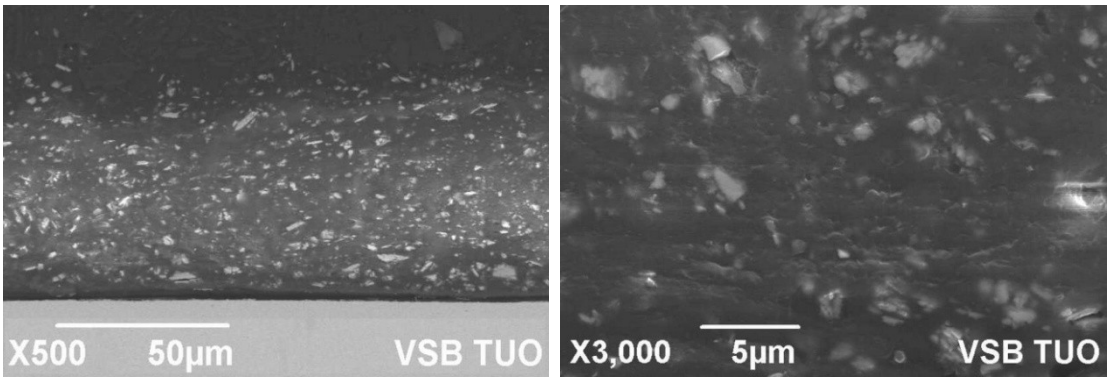


***Obr. 67** – Akrylová nátěrová hmota bez stabilizace pigmentu ZP 10 (vlevo: zvětšení 500x, vpravo: 3000x)*

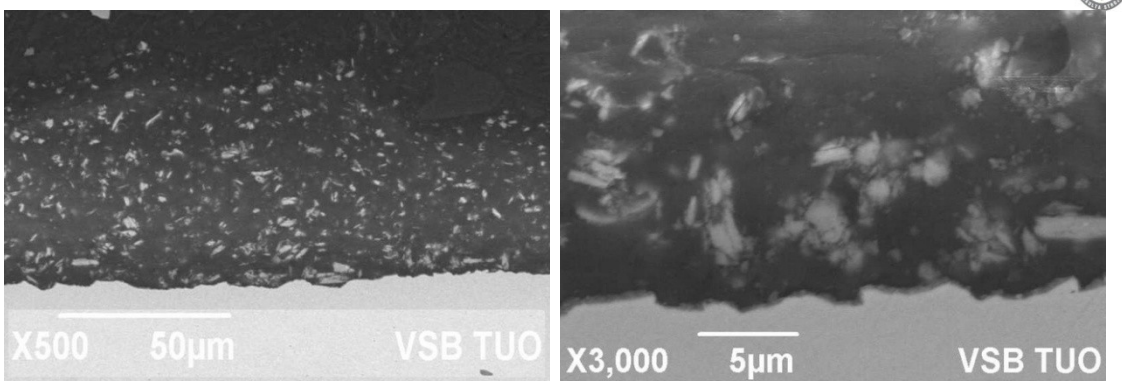


***Obr. 68** – Alkydová nátěrová hmota bez stabilizace pigmentu ZP 10 (vlevo: zvětšení 500x, vpravo: 3000x)*

Nestabilizované pigmentové částice ZP 10 u obou typů nátěrových hmot vykazovaly místa shluku větších celků pigmentových částic (viz obr. 67 a 68). Rozptyl pigmentových nanočástic po průřezu nátěrové hmoty je dostatečně rovnoměrný. Povrch zrn a tvar desintegrovaných částic poukazují na celistvost pigmentových flokulátů. Výsledkem jsou místa nátěrové hmoty neobsahující dodaný antikorozní pigment, což může vest k vadám nátěrové hmoty z hlediska antikorozních vlastností.

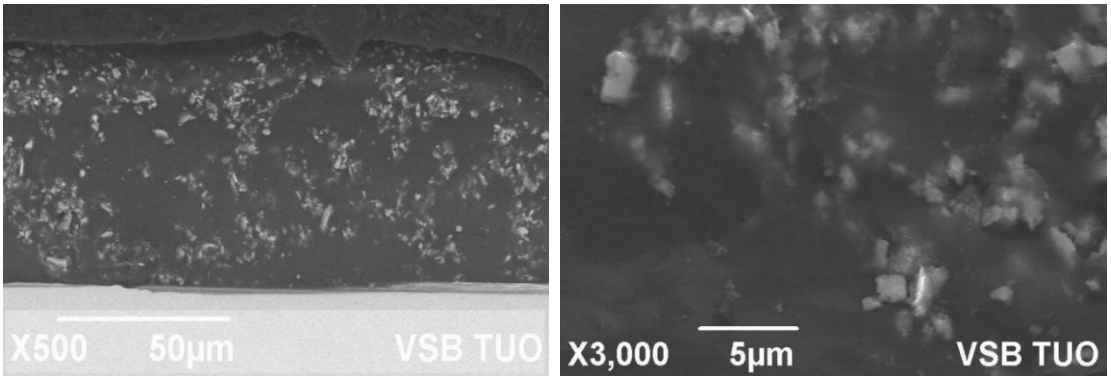


***Obr. 69** – Akrylová nátěrová hmota s pigmentem ZP 10 a dispergátorem Hydropalat®3275 (vlevo: zvětšení 500x, vpravo: 3000x)*

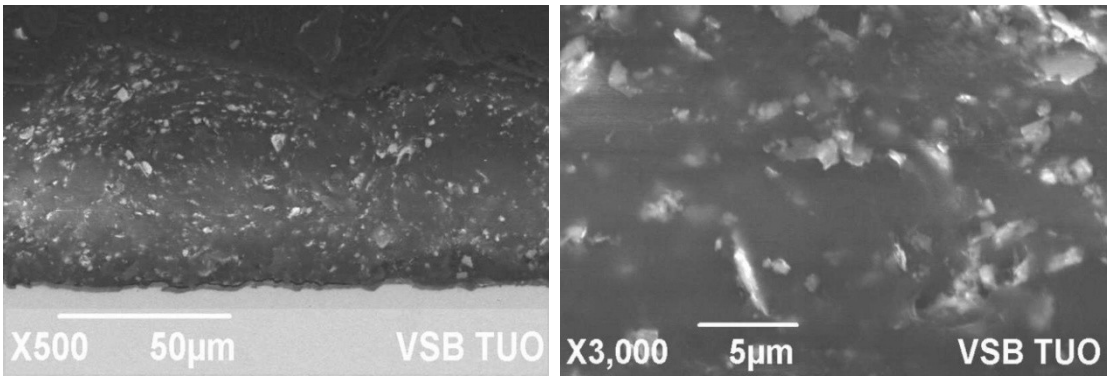


***Obr. 70** – Alkydová nátěrová hmota s pigmentem ZP 10 a dispergátorem Hydropalat®3275 (vlevo: zvětšení 500x, vpravo: 3000x)*

Pigmentové částice s příměsí průmyslového dispergátoru Hydropalat®3275 obsažené v nátěrových hmotách upravili rozmístění a flokulaci částic po průřezu nátěrové hmoty. Akrylová i alkydová báze obsahovala místa větších flokulátů. Vzniklé flokuláty pigmentových částic oproti nestabilizovaným částicím vytvářely větší aglomeráty shluků. Tento jev je způsobený dodaným průmyslovým dispergátorem zabraňující větším částicím pigmentu ve styku s povrchem jiných částic. Nátěrová hmota vykazuje místa neobsahující vložený antikorozní pigment (především u akrylové nátěrové hmoty).



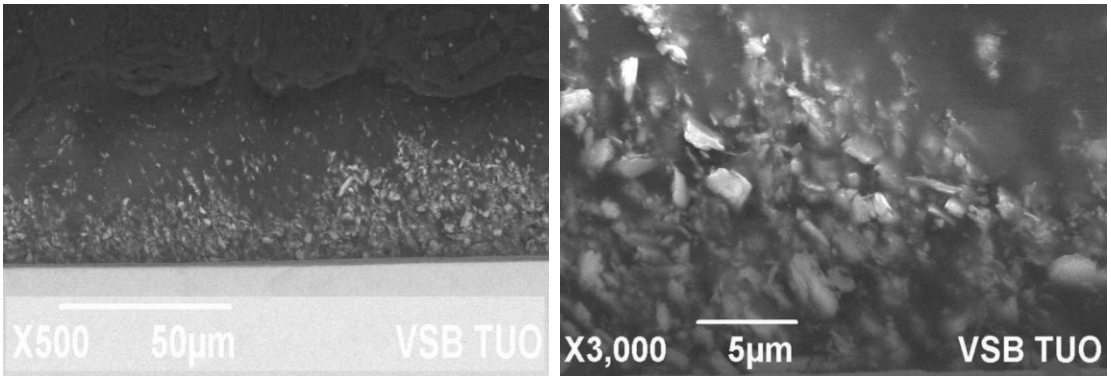
***Obr. 71** – Akrylová nátěrová hmota s pigmentem ZP 10,dispergátorem Hydropalat®3275 a úpravou pH (vlevo: zvětšení 500x, vpravo: 3000x)*



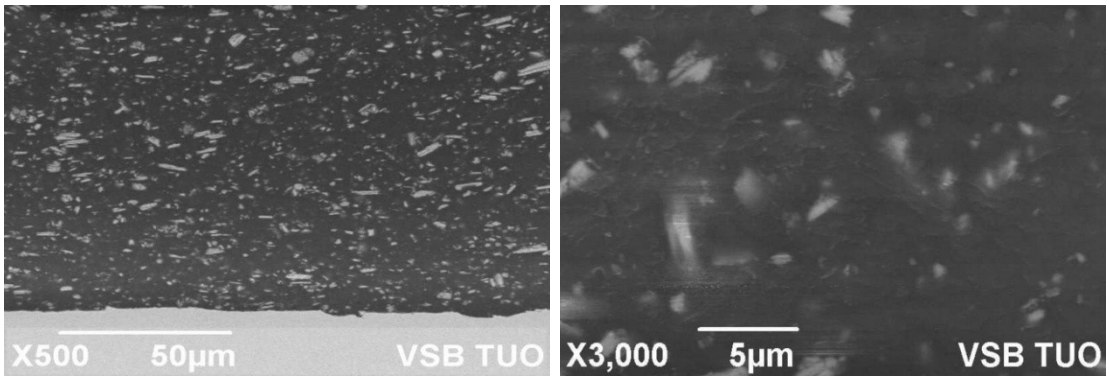
***Obr. 72** – Alkydová nátěrová hmota s pigmentem ZP 10,dispergátorem Hydropalat®3275 a úpravou pH (vlevo: zvětšení 500x, vpravo: 3000x)*

Příměs NaOH do stabilizované akrylová nátěrová hmoty za účelem zvýšení pH došlo k velkému rozptylu částic pigmentu po průřezu nátěrové hmoty. Výsledkem byl vznik většího počtu submikronových flokulátů a míst neobsahující vložený antikorozní pigment. Pigmentové částice byly částečně ve vznosu po průřezu nátěrové hmoty. Důsledkem tohoto jevu docházelo v průběhu zasychání a tvrdnutí nátěrové hmoty k trhání nátěrového filmu s celkově sníženou adhezí k podkladovému substrátu.

Příměs NaOH ve stabilizované alkydové nátěrové hmotě naopak příznivě ovlivnila rozptyl submikronových pigmentových částic. Částice v nátěrovém filmu dosahovaly rovnoměrného promísení s mírným vznosem. Podobně jako v předchozích případech pigmenty ve filmotvorné složce měly tendenci k flokulaci za vzniku „chomáčku“. Daný jev svědčí o vhodnosti použití průmyslového dispergátoru.



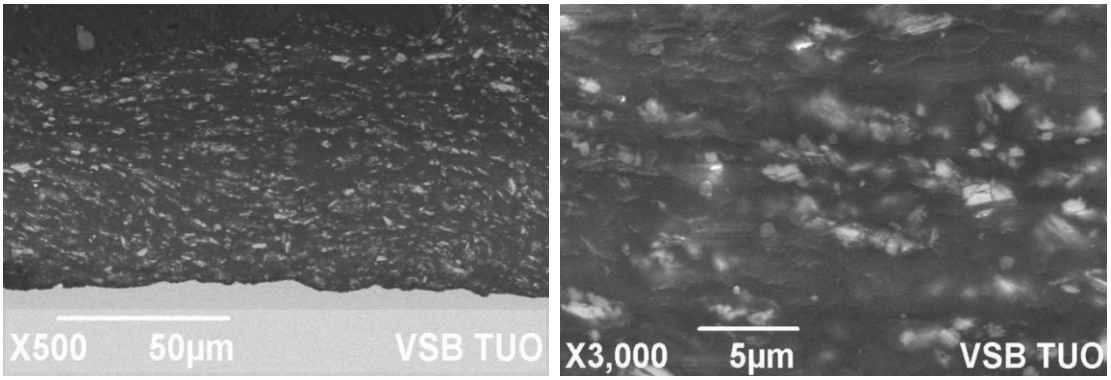
***Obr. 73** – Akrylová nátěrová hmota s pigmentem ZP 10 a příměsí průmyslového odmašťovadla Simple Green Extreme (vlevo: zvětšení 500x, vpravo: 3000x)*



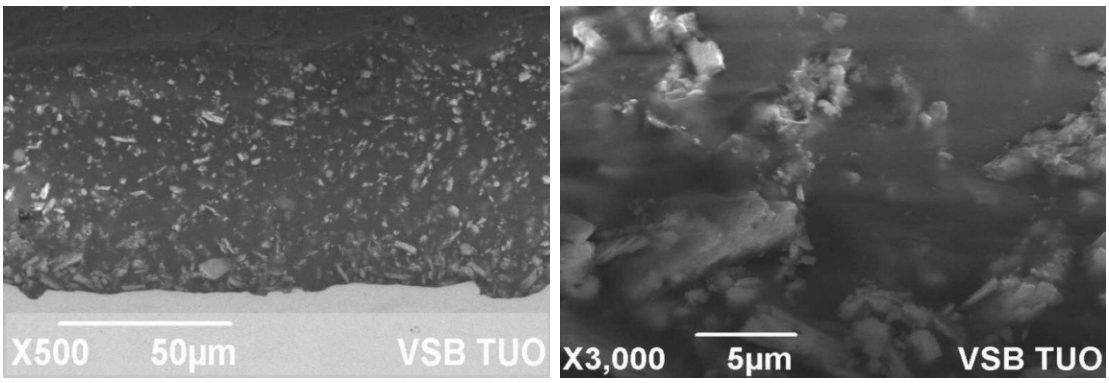
***Obr. 74** – Alkydová nátěrová hmota s pigmentem ZP 10 a příměsí průmyslového odmašťovadla Simple Green Extreme (vlevo: zvětšení 500x, vpravo: 3000x)*

Odmašťovací prostředek vložený za účelem zvýšení na hodnotu pH 11 dosahoval odlišných výsledků v závislosti na typu filmotvorné složky. Na snímcích u akrylátové nátěrové hmoty je patrná výrazná sedimentace směrem k podkladovému materiálu, kdy docházelo k vrstvení pigmentových submikronových částic. Daný jev mohl bariérově zabránit degradaci nátěrové hmoty v průběhu vystavení koroznímu prostředí, ale taktéž může snížit adhezní vlastnosti. Vliv použitého odmašťovadla u alkydové nátěrové hmoty byl odlišný. Docházelo k rovnoměrnému rozptýlení submikronových

pigmentových částic po průřezu nátěrové hmoty bez vzniku větších flokulátů. Výsledkem je vysoká kompaktnost nátěrové hmoty.



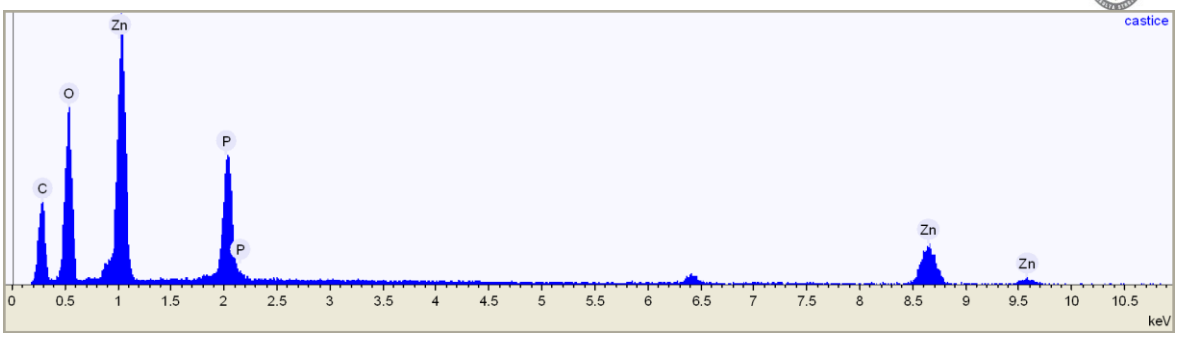
***Obr. 75** – Akrylová nátěrová hmota s pigmentem ZP 10 a příměsí NaOH (vlevo: zvětšení 500x, vpravo: zvětšení 3000x)*



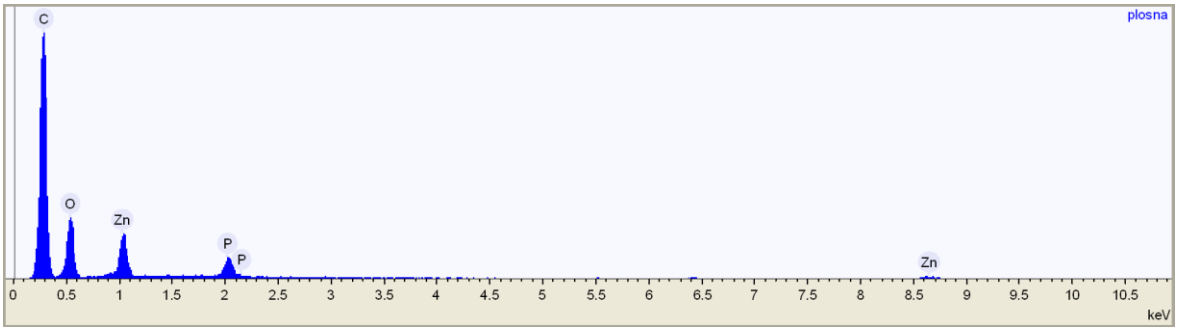
***Obr. 76** – Alkydová nátěrová hmota s pigmentem ZP 10 a příměsí NaOH (vlevo: zvětšení 500x, vpravo: zvětšení 3000x)*

Oba typy nátěrových hmot po přidání NaOH vykazovaly rovnoměrný rozptyl pigmentových částic po průřezu nátěrového filmu. Na snímcích nejsou patrné větší celky flokulovaných částic vznikající u nátěrových hmot s příměsí průmyslového dispergovadla, avšak dochází k vrstvení větších částic pigmentu.

Elektronová difrakční spektroskopie prokázala významný obsah pigmentových částic v nátěrovém filmu. Místy byly stanoveny fragmenty manganových částic ulpěných při procesu broušení a leštění, avšak v minimálním množství (do 0,001% hm.). Výsledná chemická analýza v ploše a bodově je vyobrazena v grafech 7 a 8.



***Graf 7** – Chemická analýza průřezu nátěrovou hmotou – bodová analýza*



***Graf. 8** – Chemická analýza průřezu nátěrovou hmotou – plošná analýza*

9.14 DEGRADACE NÁTĚROVÉHO FILMU V PRŮBĚHU SUŠENÍ A VYTVRZOVÁNÍ

Nátěrové hmoty nenesené v malé suché tloušťce 60 µm v průběhu vysoušení a vytvrzování dostatečně smáčely povrch a vytvářely celistvý netrhavý povlak. Avšak nátěrová hmota na bázi alkydové pryskyřice, do které byl přidán odmašťovací prostředek Simple Green Extreme za účelem zvýšení elektrokinetických vlastností submikronových pigmentových částic vykazoval v procesu sušení trhání nátěrového filmu (viz obr. 77). Výsledkem byl necelistvý nátěrový film. Degradace nátěrového filmu byla způsobena vyšším obsahem výše zmíněného odmašťovacího prostředku, kdy byl vložen do nátěrové hmoty ve vysokém množství o alkalitě pH 11.

***Obr. 77** – Alkydová nátěrová hmota s příměsí Simple Green Extreme po vysušení*

Akrylátová nátěrová hmota byla na rozdíl od alkydové nátěrové tolerantní na vyšší obsah průmyslového odmašťovadla Simple Green Extreme. Nátěrový film

se v průběhu aplikace rovnoměrně rozptýlil po povrchu ocelového substrátu bez vzniku jakýkoliv vad (viz obr. 78).

***Obr. 78** – Akrylátová nátěrová hmota s příměsí Simple Green Extreme po vysušení*

10 ZÁVĚR

Disertační práce se zabývá vlivem koagulace anorganických netoxických submikronových pigmentových částic dispergovaných v organických nátěrových hmotách za účelem zvýšení antikorozních vlastností nátěrových hmot. Ve vysoké koncentraci na jemno desintegrovaných submikronových pigmentových částic dochází k významné flokulaci s následným vznikem rozměrově větších segmentů. Vzniklé segmenty o velikosti větší než 1 μm negativně ovlivňují antikorozní, technologické a mechanické vlastnosti nátěrové hmoty. Disertační práce je rozdělena do dvou částí, teoretické a experimentální.

Teoretická část disertační práce je rozdělena do tří kapitol. První kapitola se zabývá principem vzniku flokulátů, způsoby stanovení povrchového napětí na jemno desintegrovaných částic, typy vzniklých částic a technologií desintegrace částic do oblasti submikronových rozměrů. Druhá kapitola se zabývá způsoby přípravy podkladového substrátu pro vytvoření ideálních podmínek pro zakotvení nátěrového filmu, typy nátěrových hmot a způsoby aplikace na podkladový substrát. Poslední kapitola teoretické části se zaobírá korozí a samovolnou degradací materiálu při styku s okolním prostředím.

Experimentální část disertační práce charakterizuje postup zvolených zkoušek nátěrových hmot, podkladového substrátu a pigmentových anorganických částic. Testování desintegrovaných pigmentových částic bylo zaměřeno na úpravu elektrokinetiky povrchu pigmentových částic s následnou dispergací do dvou základní bází vodou ředitelných nátěrových hmot (alkydová a akrylátová pryskyřice), aplikací metodou pneumatického stříkání na předem mechanicky a chemicky předupravený podkladový substrát. Dále zde byl sledován vliv aplikační technologie na sedimentaci a koagulaci najemno desintegrovaných pigmentových částic v nátěrovém filmu. Vysoká sedimentace a koagulace pigmentových částic byla zaznamenána u nátěrové hmoty aplikované pneumatickým stříkáním a štětcem. Aplikace nátěrové hmoty nanášecím pravítkem dosahovala rovnoměrného rozlivu hmoty s nízkou tendencí ke shluku částic.

Elektrokinetika povrchu pigmentových částic byla pozitivně ovlivněna jak vmícháním doporučeného množství průmyslového dispergátoru Hydropalat®3275, tak tenzidními prostředky Simple Green Extreme a hydroxidu sodného. Dále byl stanoven vliv pH na elektrokinetiku povrchu pigmentových částic s určením ideální hranice hodnoty pH pro zvýšení účinnosti deflokulace desintegrovaných pigmentových částic.

Korozní zkouška v umělé solné atmosféře prokázala pozitivní vliv zvolených dispergačních a tenzidních prostředků na výsledné antikorozní vlastnosti. Nejlepších výsledků bylo dosaženo u nátěrové hmoty s úpravou pigmentových částic příměsí NaOH. Hydroxid sodný v nátěrové hmotě v počátečních fázích zatížení vhodně rozmísil vložené pigmentové částice po průřezu nátěrového filmu. Oba typy nátěrových hmot vykazovaly minimální degradaci nátěrového filmu v průběhu dlouhodobému vystavení v korozní komoře po dobu téměř 480 hodin. Při porušení nátěrového filmu řezem, nátěrový film dosahoval vysoké delaminace v okolí řezu po kratší době vystavení cca 120 hodin. Snížená přilnavost byla způsobena zvýšením hodnoty pH po přidání pigmentových částic do nátěrové hmoty. Nátěrové hmoty upravené pomocí průmyslového odmašťovadla Simple Green Extreme dosahovaly antikorozní odolnosti po dobu 240 hodin, avšak vlivem zvýšeného obsahu vodní složky ve které byl Simple Green do nátěru vložen, došlo k degradaci povrchu nátěrového filmu v průběhu vysoušení a vytvrzování. Průmyslový dispergátor taktéž pozitivně zvýšil antikorozní vlastnosti nátěrové hmoty. Antikorozní odolnost alkydové nátěrové hmoty byla stanovena na 720 hodin, avšak u akrylátové nátěrové hmoty byla odolnost výrazně nižší (384 hodin). Průmyslový dispergátor Hydropalat®3275 s příměsí NaOH dispergoval pigmentové částice po průřezu nátěrového filmu, ale u akrylátové nátěrové hmoty byla zjištěna separace pigmentů do větších flokulovaných celků. Výsledkem byly místa bez obsahu pigmentových částic. Daný fakt se posléze projevil na výsledné snížené antikorozní vlastnosti akrylátové nátěrové hmoty.

Spektrální elektronová analýza prokázala vhodnost vložených dispergačních prostředků na koagulaci částic. Nátěrové hmoty s obsahem Hydropalat®3275 naznačovaly vznik větších flokulovaných center pigmentových částic u kterých si lze povšimnout vzniku větších aglomerátů na jemno desintegrovaných částic. Negativním výsledkem byly stanoveny místa bez výskytu pigmetových částic z důvodu nabalení pigmentových částic do těchto center. Nátěrové hmoty s příměsí tenzidních prostředků projevovaly vhodnost odlišněji. Pigmentové částice byly rozmístěny po celém průřezu nátěrového filmu, avšak menší pigmentové částice byly strženy na velké částice pigmentu. Důsledkem toho nedošlo k deflokulování pigmentových částic menších než 200 nm.

Výsledky disertační práce poukazují na klady použití pigmentových částic desintegrovaných do oblasti submikronových rozměrů. Pro zvýšení účinnosti je vhodné do nátěrové hmoty přidat pigmentové částice s příměsí průmyslového dispergovadla

případně tenzidu za účelem zvýšení elektrokinetiky povrchu pigmentových částic a tím eliminovat tendenci těchto částic ke flokulaci a sedimentaci. V závislosti na typu filmotvorné složky lze danou nátěrovou hmotu nadále upravovat, aniž by došlo k degradaci nátěrové hmoty ve vztahu k antikorozním vlastnostem. Pokud by na jemno desintegrované pigmentové částice nebyly upraveny je zapotřebí brát do úvahy typ aplikační technologie, která výrazně ovlivní výslednou sedimentaci a koagulaci pigmentových částic v nátěrových hmotách.

Disertační práce byla zpracována za podpory projektu MŠMT KONTAKT ME 08083.

SPOLEČENSKÝ PŘÍNOS

Krátkodobá ochrana hutních konstrukcí a produktů vyžaduje vhodnou povrchovou antikorozní ochranu zabraňující degradaci povrchu v procesu převozu z výroby do místa určení. V průmyslu je krátkodobá ochrana zajišťována aplikací fermeže. Vzhledem k náročnosti na vyšší antikorozní odolnost se přechází na tenké vodou ředitelné nátěrové hmoty, které vykazují vyšší antikorozní vlastnosti. Požadovaná tenká tloušťka vodou ředitelných nátěrových hmot je mezníkem pro zvýšení antikorozní odolnosti. Přidáním antikorozních pigmentových částic lze odolnost zvýšit. Rozměrově velké částice mají vysokou tendenci k sedimentaci, z tohoto důvodu je volba submikronových částic možným řešením. Podobně jako částice o velikosti nad 1 μm, mají submikronové částice tendenci k sedimentaci a flokulaci, avšak tento stav lze upravit vhodným dispergačním prostředkem u pracující povrchovou aktivitu pigmentových částic.

Společenský přínos disertační práce spočívá:

- ✓ v úpravě technologických (vysoušecí schopnost nátěrové hmoty, technologie nanášení) a mechanických vlastností nátěrových hmot za použití běžných dispergačních a tenzidních prostředků,
- ✓ ve zvýšení antikorozní ochrany tenkých vodou ředitelných nátěrových hmot,
- ✓ v ekonomickém aspektu (aplikace tenkých vrstev nátěrového filmu, snížené náklady na dobu potřebnou pro sušení a zrání nátěrového filmu),
- ✓ v ekologickém aspektu (nezávadnost vodou ředitelných nátěrových hmot),
- ✓ ve využití modifikovaných nátěrových hmot v průmyslové sféře.

Vědecký přínos disertační práce spočívá:

- ✓ v návrhu vhodných dispergačních a tenzidních prostředků za účelem zvýšení povrchové elektrokinetiky na jemno desintegrovaných pigmentových částic,
- ✓ v zavedení studie koagulace submikronových pigmentových částic, která je významným vědeckým přínosem pro činnost povrchových úprav v tomto oboru na VŠB-TU Ostrava.

Výsledky disertační práce prokázaly na vhodnost dispergačních a tenzidních prostředků zabraňující sedimentaci a flokulaci submikronových pigmentových částic v nátěrovém filmu. Vzhledem k pozitivním výsledkům lze doporučit použití dispergačních prostředků, avšak je nutné dbát na správné množství, za účelem zabránění vedlejších negativních důsledků jako je např. mírně snížena adheze nátěrového filmu.

CONCLUSION

Dissertation thesis deals with influence of coagulation of submicron non-toxic inorganic pigment particles dispersed in organic coatings to improve corrosion resistance of coatings. The high concentration of finely disintegrated submicron pigment particles leads to significant flocculation resulting in the formation dimensionally larger segments. The resulting segments of size greater than 1 micron adversely affect anticorrosive, technological and mechanical properties of coatings. The thesis is divided into two parts, namely the theoretical part and experimental part.

The theoretical part of the thesis is divided into three chapters. The first charter deals with the principle creation of flocculation, methods of determining the surface tension of the finely disintegrated particles, types of created particle and technology of disintegration particles in submicron dimensions. The second chapter deals with the methods of preparation of the substrate to create the ideal conditions for the anchoring coating film, types of coating materials and application methods on the substrate. Last chapter deals with corrosion and degradation of the material in contact with the environment.

The experimental part of the thesis characterizes a procedure for selected tests coatings, the substrate and the inorganic pigment particles. Testing of disintegrated pigment particles were focused on modification electrokinetics surface of the pigment particles with subsequent dispersion in two basic water-based coatings (alkyd and acrylic resins), application of pneumatic spraying on pre mechanically and chemically pre-treated substrates. Further, was studied the influence the application of technology on sedimentation and coagulation of finely disintegrated pigment particles in the coating film. High sedimentation and coagulation of pigment particles was observed in coatings applied by pneumatic spraying and brush. Application of paint by applicator ruler reached steady leveling properties of the mass with a low tendency to clump particles.

Electrokinetics surface of the pigment particles were positively affected by as mixing the recommended amount of industrial dispersing agent Hydropalat®3275 and surfactants resources Simple Green Extreme and Sodium Hydroxide. It was also determined the effect of pH on the electrokinetics surface of the pigment particles to the identification ideal limits pH value to increase the efficiency deflocculation disintegrated pigment particles.

Corrosion tests in synthetic salt atmosphere demonstrated the positive impact of selected dispersants and surfactants means the resulting corrosion properties. The best results were achieved by coating the pigment particles modifying admixture of NaOH. Sodium hydroxide in the paint in the initial stages of load properly arrange embedded pigment particles in the cross section coating film. Both coatings exhibited minimal degradation of the coating film during prolonged exposure to corrosive chamber for nearly 480 hours. In violation of coating film by cut tests, the coating film reached a high delamination around the cut after the exposure time of 120 hours. Reduced adhesion was caused by an increase in pH after the addition of the pigment particles in the paint. Paints modified by an industrial degreasers Simple Green Extreme corrosion resistance reached over 240 hours, but due to the increased content of the water folder in which the Simple Green to paint was inserted degradation of the surface coating film during drying and curing. Industrial dispersing agent also positively increased anticorrosive properties of coatings. Corrosion resistance of alkyd paints was set to 720 hours, but the acrylic coating resistance was significantly lower (384 hours). Industrial dispersing agent Hydropalat®3275 with the addition of NaOH disperse pigment particles in the cross section coating film, but the acrylic coating was observed separation of pigments into larger flocculation units. The result of the places without content the pigment particles. The fact is then reflected on the resulting reduced corrosion properties of acrylic coatings.

Electron spectral analysis demonstrated the suitability of embedded dispersants on particle coagulation. Paints containing Hydropalat®3275 suggested the creation of larger centers flocculation pigment particles which it can be seen to form larger agglomerates of finely disintegrated particles. Negative results were determined not exposed pigments particles due to widening of pigment particles in these centers. Paints mixed with surfactants appropriations exhibited different in suitability. Pigment particles were distributed all over cross-section of coating film, but less pigment particles were torn down on large pigment particles. As a consequence, there was no deflocculation pigment particles smaller than 200 nm.

The results of the thesis point to the positives use pigment particles disintegrated in submicron dimensions. To increase efficiency, it is advisable to the coatings add a pigment particles mixed with industrial dispersant or surfactant to increase electrokinetics surface of the pigment particles, and thus eliminate the tendency of the particles to flocculation and sedimentation. Depending on the type

of film-forming components of the coating can still modify, without degradation of coatings with respect to corrosion properties. If finely disintegrated pigment particles have not been adapted is necessary to take into account the type of application technology, which significantly affects the resulting sedimentation and coagulation of the pigment particles in paint.

PODĚKOVÁNÍ

V souvislosti s touto disertační prací bych rád poděkoval svému školiteli doc. Ing. Jitce Podjuklové, CSc., prof. h. c. za odborné vedení, cenné rady a připomínky v průběhu zpracování. Děkuji RNDr. Richardu Dvorskému, Ph.D. za cenné rady v oblasti přípravy a desintegrace anorganických částic do oblasti submikronových rozměrů.

Zároveň bych rád poděkoval zaměstnancům VŠB – TU Ostrava a všem, kteří se jakýmkoliv způsobem podíleli při realizaci této disertační práce.

LITERATURA

[1] PODJUKLOVÁ, J. *Speciální technologie povrchových úprav I.* Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 1994. 71 s. ISBN 80-7078-235-8.

[2] BARTONÍČEK, R. a kol. *Koroze a protikorozní ochrana kovů*. Praha: Academia, 1966, 719 s.

[3] KREIBICH, V. *Strojírenské materiály a povrchové úpravy*. Praha: ČVUT 1987, 80 s.

[4] MOHYLA, M. *Koroze a povrchové úpravy kovů ve strojírenství*. Ostrava: VŠB–TU Ostrava, 1981, 214 s.

[5] MOHYLA, M. *Technologie povrchových úprav kovů*. Ostrava: VŠB–TU Ostrava, 1987, 252 s.

[6] KALENDOVÁ, A; KALENDA, P. *Technologie nátěrových hmot I: Stroje a procesy ve výrobě nátěrových hmot.* Pardubice: Univerzita Pardubice, Fakulta Chemicko-technologická, 2003. 260 s. ISBN 80-7194-625-7.

[7] KALENDOVÁ, A. *Technologie nátěrových hmot II: Povrchové úpravy a způsoby předúpravy materiálů.* Pardubice: Univerzita Pardubice, Fakulta Chemicko-technologická, 2003. 389 s. ISBN 80-7194-555-2.

[8] BARABASZOVÁ, K. *Nanotechnologie a nanomateriály*. Ostrava: VŠB–TU Ostrava, 2006, 158 s. ISBN 80-248-1210-X.

[9] TICHÁ, Š. *Strojírenská metrologie, část I*. Ostrava: VŠB–TU Ostrava, 2004, 112s. ISBN 80-248-0672 – X.

[10] BROCK, T., GROTEKLAES, M., MISCE, P. *European Coating handbook*. Germany, Hannover: T. Schafer, 2000, 410 s. ISBN 80-03-00205-2.

[11] ROUKES, L. M. *Understanding Nanotechnology*. New York: Warner Brooks, 2002. 149 s. ISBN 978-0-446-67956-5.

[12] HOSAKAWA, M.; NOGI, K.; NAITO, M.; YOKOYAMA, T. *Nanoparticle Technology Handbook*. The Netherlands 2007, 609 s., Handbook. ISBN: 978-0-444-53122-3

[13] ŽEREVA, Z. *Vliv termické dezintegrace kalu na jeho další zpracování*. Fakulta strojního inženýrství, 2010. 69 s. Diplomová práce. VUT Brno.

[14] DVORSKÝ, R. *Příprava směsných nanočástic aplikací vysokoenergetického paprsku*. Fakulta hornicko-geologická, 2009. 86 s. Disertační práce. VŠB-TU Ostrava.

[15] OSTRÁ, V. *Atlas korozního napadení a povrchových úprav*. Fakulta strojní, 2011. 114 s. ČVUT Praha.

[16] KALENDOVÁ, A. *Studium korozně – inhibiční účinnosti nátěrových systémů pro povrchovou úpravu ocelových konstrukcí*. Fakulta strojní, 2000. 48 s. Habilitační práce. VŠB-TU Ostrava.

[17] KALENDOVÁ, A. *Antikorozní pigmenty pro ekologické nátěrové hmoty*. *CHEMagazín*. 2002, 3, s. 10-12. ISSN 1210-7409.

[18] PETRÁŠEK, M.; KALENDOVÁ, A. *Studium synergického efektu citronanu vápenatého a zinečnatého s ortofosforečnanem zinečnatým v modelových antikorozních nátěrových hmotách*. *CHEMagazín*. 2002, 5, s. 10-13. ISSN 1210-7409.

[19] KVÍTEK, L. *Metody studia koloidních soustav*. Přírodovědecká fakulta, 2006. 32 s. Učební texty. Univerzita Palackého Olomouc.

[20] KALENDOVÁ, A. *Studium korozně-inhibiční účinnosti nátěrových systémů pro povrchovou úpravu*. Fakulta strojní, 2000. 146 s. Habilitační práce. VŠB-TU Ostrava.

[21] CARTLEDGE, G. H. *Corrosion*. 1962, 316 s.

[22] RUF, J. *Proceedings*. 267s. *In 10th Fatipic Congress*, Montreux 1970.

[23] SVOBODA, M.; MLEZIVA, J. *Progressive Organic Coat.* 251 s, 1984.

[24] MEYER, G. *Proceedings*. *In 10th Fatipic Congress*, 471 s., Montreux 1970.

[25] D´ANS J., GROOPE, V. *Deutsche Farben-Zeitschrift*. 54 s, 1961.

[26] NARENDER, G.; YASEEN, M. *Paintindia*. 65 s, 1990.

[27] MLEZIVA, J. *Polyestery jejich výroba a zpracování*. SNTL Praha, 1978.

[28] FENDLER, H. J. *Nanoparticles and Nanostructured Films*. New York, 1998, 490 s. ISBN 3-527-29443-0.

[29] KREIBICH, V.; HOCH, K. *Koroze a technologie povrchových úprav*. ČVUT Praha, 1984. 270 s.

[30] KALENDOVÁ, A. *Metody testování vlastností organických povlaků - díl I.: Korozně-inhibiční účinnost organických povlaků.* Pardubice: Univerzita Pardubice, Fakulta Chemicko-technologická, 2001. 248 s. ISBN 80-7194-398-3.

[31] KUBATOVÁ, H. a kol. *Nátěry kovů.* Praha: Grada Publishing, spol. s r. o., 2000. 104 s. ISBN 80-247-9035-1.

[32] ŠRUBAŘ, P.; PODJUKLOVÁ, J.; DVORSKÝ, R.; LANÍK, T.; BÁRTEK, V.; SUCHÁNKOVÁ, K.; KOPAŇÁKOVÁ, S. *Úprava pigmentových nanočástic v průběhu desintegrace a její vliv na antikorozní vlastnosti transparentních nátěrových systémů*. *In NANOCON 2012,* 23. – 25. 10. 2012, BRNO, ISBN 978-80-87294-35-2, str. 513.

[33] JARUŠEK, J. *Technologie nátěrových hmot*. Vysoká škola chemicko-technologická v Pardubicích, 1987. 189 s.

[34] SIOSTRZONEK, R. *Studium vývojové řady ochranných systemů na bázi siloxanu*. Fakulta strojní, 2007. 150 s. Disertační práce. VŠB-TU Ostrava.

[35] PODJUKLOVÁ J.; HRABOVSKÁ, K.; SLABÁKOVÁ, M.; SIOSTRZONEK, R.; FILIPOVÁ, M. *Vliv povrchové úpravy podkladového materiálu na kvalitu povlakových systémů*. In *Mezinárodní vědecká konference při příležitosti 55 let založení fakulty strojní. Mechanická technologie*, sborník přednášek sekce č. 6, VŠB-TU Ostrava, 2005, 52 s. ISBN 80-248-0907-9.

[36] ŠRUBAŘ, P.; PODJUKLOVÁ, J.; LANÍK, T.; BÁRTEK, V.; SUCHÁNKOVÁ, K.; KOPAŇÁKOVÁ, S. *Exploitation of Nanotechnology to Experimental Materials Testing – Nano-indentation Test*. In *1. Odborné diskuzní fórum nanotechnologie*. Ostravice, 2011.

[37] ŠRUBAŘ, P.; PODJUKLOVÁ, J.; LANÍK, T.; BÁRTEK, V.; SUCHÁNKOVÁ, K.; KOPAŇÁKOVÁ, S.; HRABOVSKÁ, K.; HANÁK, M.; DVORSKÝ, R. *The effect of application technique on distribution of pigment nanoparticles in a paint system*. In *NANOCON 2011*. Brno, 2011, s. 509 – 515. ISBN 978-80-87294-27-7.

[38] PODJUKLOVÁ, J.; HRABOVSKÁ, K.; MENŠIKOV, V.; a kol. *Průběžná zpráva projektu ME 08083 za rok 2009*, NANO – 07. Ostrava, VŠB – TU Ostrava, Fakulta strojní, Katedra mechanické technologie, 2010.

[39] NOVÁKOVÁ, T.; ŠVÁB, M.; ŠVÁBOVÁ, M. *Využití nanočástic v dekontaminačních technologiích: současný stav*. Chemické listy 2009, 524 – 532 s., [online]. [cit. 2012-03-29]. URL:<http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2009_07_524-532.pdf>

[40] *Co je co v povrchové a koloidní chemii* [online]. [cit. 2012-03-29]. URL:< http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/ebook.help.htm>

[41] *What is zeta potential* [online]. [cit. 2012-03-29]. URL:< http://nition.com/en/products/zeecom_s.htm>

[42] *Tvorba nanoprášků na planetovém mlýnku fritsch pulverisette 7 premium line* [online]. [cit. 2012-03-29]. URL:<http://www.chemagazin.cz/userdata/chemagazin_2010/file/CHEMAGAZIN_XXI_4_cl10.pdf>

[43] *Nano Range Planetary Mill* [online]. [cit. 2012-03-29]. URL:< http://lavallab.com/laboratory-mill/planetary-mill-nano-range.htm>

[44] *Netzsch* [online]. [cit. 2012-03-29]. URL:< http://www.netzsch-grinding.com/products-solutions/laboratory-machines/wet-mills/microseries.html>

[45] *Sturtevant* [online]. [cit. 2012-03-29]. URL:< http://www.sturtevantinc.com/brochures/Sturtevant_Micronizer.pdf>

[46] *Hielscher - Ultraschall Technologie* [online]. [cit. 2012-03-29]. URL:<http://www.hielscher.com/ultraschall/i1000_p.htm>

[47] *Icefield* [online]. [cit. 2012-03-29]. URL:< http://www.icefield.de/produkte/pellets.html>

[48] *Pigmenty a barviva* [online]. [cit. 2012-03-29]. URL:< http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/pigmenty_barviva.html>

[49] *Nano.com – Zetasizer Nano ZS* [online]. [cit. 2013-01-13. URL:< *http://www.azonano.com/equipment-details.aspx?EquipID=349*>

[50] *Malvern – Zetasizer Nano ZS* [online]. [cit. 2013-01-13. URL:< http://www.malvern.com/labeng/products/zetasizer/zetasizer_nano/zetasizer_nano_zs.htm>

[51] *Precolor Agrofert holding a.s.* [online]. [cit. 2013-01-13. URL:< *http://www.precolor.cz/cs/produkty/zelezite-pigmenty-fepren/zakladni-typy* >

[52] *Vydavatelství - VSCHT* [online]. [cit. 2013-01-13. URL:< http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/agregace.html>

[53] *Katedra fyzikální chemie – Univerzita Palackého v Olomouci* [online]. [cit. 2013-01-13. URL:< http://fch.upol.cz/vyzkum/texty/micelles_cz.htm>

[54] *Positron Research group* [online]. [cit. 2013-01-13. URL:< http://www.stolaf.edu/academics/positron/micelle_theory.htm>

[55] *Wikipedia.com* [online]. [cit. 2013-01-13. URL:< http://en.wikipedia.org /wiki/File:Cetyltrimethyl_ammonium_bromide.svg>

[56] *Turbotech* [online]. [cit. 2013-01-13. URL:< *http://www.turba.sk/tlakove-tryskanie.htm*>

[57] *T+T Technika a trh* [online]. [cit. 2013-01-13. URL:< *http://www.technikaatrh .cz/obrabeni/automaticke-promereni-serizeni-a-tryskani*>

[58] *Rösler finding a better way* [online]. [cit. 2013-01-13. URL:< *http://www.rosler-povrchoveupravy.cz/produkte/verfahrensmittel/kunststoffgebundene_schleifkoer per/*>

[59] *Atryx.cz - Praktická příručka* [online]. [cit. 2013-01-13. URL:< *http://www.atryx.cz/prakticka-prirucka/*>

[60] *Vliv derivátů pyrrolidonu na alkydové a polyuretanové povlaky* [online]. [cit.2013-01-13]. URL:<*http://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_ verejne.php?file_id=3654*>

[61] *Atryx.cz – Technické listy* [online]. [cit. 2013-01-13. URL:< http://www.atryx.cz/naterove-hmoty/technicke-listy/>

[62] *Graco* [online]. [cit. 2013-01-13. URL:< *http://gww.graco.com/gb/cs/ solution/paint-spraying-plural-component* >

[63] *Space Color* [online]. [cit. 2013-01-13. URL:< *http://www.barvy-praha.cz/autolaky* >

[64] *Hysitron.com - Triboindenter* [online]. [cit. 2013-01-13. URL:< *http:// www.hysitron.com/products/ti-series/ti-950-triboindenter*>

[65] *Kde se používá chemie* [online]. [cit. 2013-02-23. URL:< http://projektysipvz.gytool.cz/ProjektySIPVZ/Default.aspx?uid=398>

[66] ČSN EN ISO 8501-1. *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.* Praha: Český normalizační institut, 2007.

[67] ČSN ISO 8502-3. *Příprava ocelových podkladů před nanesením nátěrových hmot a obdobných výrobků. Zkoušky pro vyhodnocení čistoty povrchu. Část 3: Stanovení prachu na ocelovém povrchu připraveném pro natírání (metoda snímání samolepicí páskou)*. Praha: Český normalizační institut, 1996.

[68] ČSN EN ISO 4287. *Geometrické požadavky na výrobky (GPS) - Struktura povrchu: Profilová metoda - Termíny, definice a parametry struktury povrchu.* Praha: Český normalizační institut, 1999.

[69] ČSN EN ISO 2808. *Nátěrové hmoty - Stanovení tloušťky nátěru.* Praha: Český normalizační institut, 2007.

[70] ČSN EN ISO 16276-2. *Ochrana ocelových konstrukcí proti korozi ochrannými nátěrovými systémy - Hodnocení a kritéria přijetí, adheze/koheze (odtrhová pevnost) povlaku - Část 2: Mřížková zkouška a křížový řez.* Praha: Český normalizační institut, 2008.

[71] ČSN EN ISO 2409. *Nátěrové hmoty – Mřížková zkouška.* Praha: Český normalizační institut, 2007.

[72] ČSN EN ISO 14577-4. *Kovové materiály – Instrumentovaná vnikací zkouška stanovení tvrdosti a materiálových parametrů – Část 4: Zkušební metoda pro kovové a nekovové povlaky.* Praha: Český normalizační institut, 2007.

[73] ČSN EN ISO 16276-1. *Ochrana ocelových konstrukcí proti korozi ochrannými nátěrovými systémy - Hodnocení a kritéria přijetí, adheze/koheze (odtrhová pevnost) povlaku - Část 1: Odtrhová zkouška.* Praha: Český normalizační institut, 2007.

[74] ČSN EN ISO 12 944-2. *Nátěrové hmoty – Protikorozní ochrana ocelových konstrukcí ochrannými nátěrovými systémy – Část 2: Klasifikace vnějšího prostředí.* Praha: Český normalizační institut, 1998.

[75] ČSN ISO 9223. *Koroze kovů a slitin. Korozní agresivita atmosfér. Klasifikace*. Praha: Český normalizační institut, 1994.

[76] ČSN EN ISO 10027-1. *Systémy označování ocelí – Část 1: Stavba značek oceli*. Praha: Český normalizační institut, 2006.

[77] ČSN EN ISO 4628-2. *Nátěrové hmoty – Hodnocení degradace nátěrů – Klasifikace množství a velikosti defektů a intenzity jednotlivých změn vzhledu – Část 2: Hodnocení stupně puchýřkování.* Praha: Český normalizační institut, 2004.

[78] ČSN EN ISO 4628-3. *Nátěrové hmoty – Hodnocení degradace nátěrů – Klasifikace množství a velikosti defektů a intenzita jednotných změn vzhledu – Část 3: Hodnocení stupně prorezavění.* Praha: Český normalizační institut, 2004.

[79] ČSN EN ISO 4628-8. *Nátěrové hmoty – Hodnocení degradace nátěrů – Klasifikace množství a velikosti defektů a intenzita jednotných změn vzhledu – Část 8: Hodnocení stupně delaminace a koroze v okolí řezu.* Praha: Český normalizační institut, 2004.

[80] ČSN EN ISO 9227 – *Korozní zkoušky v umělých atmosférách. Zkoušky solnou mlhou.* Praha, Český normalizační institut, 2007.

PUBLIKACE AUTORA SOUVISEJÍCÍ S DANOU PROBLEMATIKOU

I. PODJUKLOVÁ, J.; LANÍK, T.; BÁRTEK, V.; SUCHÁNKOVÁ, K.; KOPAŇKOVÁ, S.; ŠRUBAŘ, P.; HRABOVSKÁ, K.; MENŠIKOV, V. V. *Antikorozní ochrana ocelových podkladů nátěrovými systémy s obsahem nanopigmentů a nanoinhibitorů*. In *Mezinárodní výstava Interlakokraska 2011*. Moskva, Ruská federace, Březen 2011.

II. SUCHÁNKOVÁ, K.; PODJUKLOVÁ, J.; HRABOVSKÁ, K.; LANÍK, T.; BÁRTEK, V.; KOPAŇÁKOVÁ, S.; ŠRUBAŘ, P. *Influence of surface preparation of steel substrate on the corrosion resistance of coating systems containing small proportions of pigments*. In *METAL 2011*. Brno, květen 2011, str. 92. ISBN 978-80-87294-22-2.

III. PODJUKLOVÁ, J.; LANÍK, T.; HRABOVSKÁ, K.; BÁRTEK, V.; SUCHÁNKOVÁ, K.; KOPAŇÁKOVÁ, S.; ŠRUBAŘ, P. *Study of thin organic coatings for short-term anticorrosive protection of metallurgical materials production*. In *METAL 2011*. Brno, květen 2011, str. 98. ISBN 978-80-87294-22-2.

IV. ŠRUBAŘ, P.; PODJUKLOVÁ, J.; LANÍK, T.; BÁRTEK, V.; SUCHÁNKOVÁ, K.; KOPAŇÁKOVÁ, S.; HRABOVSKÁ, K.; HANÁK, M.; DVORSKÝ, R. *The effect of application technique on distribution of pigment nanoparticles in a paint system*. In *NANOCON 2011*. Brno, 2011, str. 120. ISBN 978-80-87294-23-9.

V. PODJUKLOVÁ, J.; SUCHÁNKOVÁ, K.; LANÍK, T.; BÁRTEK, V.; KOPAŇÁKOVÁ, S.; ŠRUBAŘ, P.; HRABOVSKÁ, K.; DVORSKÝ, R. *Factors Influencing the Properties of Preotective Coating Containing Nanoparticles Pigment*. In *NANOCON 2011*. Brno, 2011, str. 120. ISBN 978-80-87294-23-9.

VI. ŠRUBAŘ, P.; PODJUKLOVÁ, J.; VYLEŽÍK, M.; LANÍK, T.; BÁRTEK, V.; SUCHÁNKOVÁ, K.; KOPAŇÁKOVÁ, S. *Vliv distribuce nanočástic na vlastnosti nátěrového systému*. In: *Mezinárodní konference Povrchové Inžinierstvo 2011*. Košice, Slovenská republika, listopad 2011, str. 41 – 46. ISSN 1337-7094. URL:<http://www.sjf.tuke.sk/transferinovacii/pages/archiv/transfer/20-2011/pdf/041-046.pdf>

VII. ŠRUBAŘ, P.; PODJUKLOVÁ, J.; LANÍK, T.; BÁRTEK, V.; SUCHÁNKOVÁ, K.; KOPAŇÁKOVÁ, S. *Exploitation of Nanotechnology to Experimental Materials Testing – Nano-indentation Test*. In *1. Odborné diskuzní fórum nanotechnologie*. Ostravice, 2011.

VIII. PODJUKLOVÁ, J.; SUCHÁNKOVÁ, K.; ŠRUBAŘ, P.; LANÍK, T.; BÁRTEK, V.; KOPAŇÁKOVÁ, S; HRABOVSKÁ, K. *Use of Nanomaterials in Surface Treatments*. In *1. Odborné diskusní fórum nanotechnologie*. Ostravice, 2011.

IX. PODJUKLOVÁ, J.; LANÍK, T.; SUCHÁNKOVÁ, K.; BÁRTEK, V.; ŠRUBAŘ, P.; KOPAŇAKOVÁ, S.; MENŠIKOV, V. V. *Transparent Coating System for Short–term Anticorrosive Protection of Materials Metallurgical Production*. In *Mezinárodní výstava Interlakokraska,* 2012. Moskva, Ruská federace, Březen 2011.

X. ŠRUBAŘ, P.; PODJUKLOVÁ, J.; LANÍK, T.; BÁRTEK, V.; SUCHÁNKOVÁ, K.; KOPAŇÁKOVÁ, S.; HRABOVSKÁ, K.; HANÁK, M.; DVORSKÝ, R.; KRIVOLAPOVA, N. O.; MENŠIKOV, V. V. *Study of the Effects of Distribution of Pigment Nanoparticles on Corrosion Resistance of Transparent Coatings*. In *METAL 2012*. Brno, květen 2012, str. 126. ISBN 978-80-87294-29-1.

XI. KOPAŇÁKOVÁ, S.; PODJUKLOVÁ, J.; BÁRTEK, V.; HRABOVSKÁ, K.; SUCHÁNKOVÁ, K.; ŠRUBAŘ, P.; LANÍK, T.; MENŠIKOV, V. V. *Study of the Influence of Particle Size of Anticorrosive Pigments on Coating Adhesion to Steel Substrate*. In *METAL 2012*. Brno, květen 2012, str. 123. ISBN 978-80-87294-29-1.

XII. SUCHÁNKOVÁ, K.; PODJUKLOVÁ, J.; LANÍK, T.; BÁRTEK, V.; KOPAŇÁKOVÁ, S.; ŠRUBAŘ, P.; HRABOVSKÁ, K.; HANÁK, M.; TARASOV, P. V. *Study of Transparent Nanocoatings for Application on Metallurgical Production Materials*. In *METAL 2012*. Brno, květen 2012, str. 125. ISBN 978-80-87294-29-1.

XIII. KOPAŇÁKOVÁ, S.; PODJUKLOVÁ, J.; BÁRTEK, V.; HRABOVSKÁ, K.; SUCHÁNKOVÁ, K.; ŠRUBAŘ, P.; LANÍK, T. *Adhesion of metal substráte to the coating systems containing particles in small size*. *Junior Euromat 2012*. Laussane, Switzerland, červenec 2012.

XIV. SUCHÁNKOVÁ, K.; PODJUKLOVÁ, J.; LANÍK, T.; BÁRTEK, V.; KOPAŇÁKOVÁ, S.; ŠRUBAŘ, P.; HRABOVSKÁ, K.; HANÁK, M. *Corrosion resistance of transparent nanocoatings and their application to materials of metallurgical production. Junior Euromat 2012*. Laussane, Switzerland, červenec 2012.

XV. ILDARCHANOVA, F. I.; MIRONOVA, G. A.; BOGOSLOVSKIJ, K. G.; MENŠIKOV, V. V.; PODJUKLOVÁ, J.; SUCHÁNKOVÁ, K.; ŠRUBAŘ, P.; PĚNIČKA, Z.; PILKO, G.; KALACHORRA, A. *Konzervační nanoinhibitorovaný lak pro mezioperační ochranu kovových trub*. In *LKM 9/2012*, roč. 52 Moskva, 2012, s. 44 - 47, ISSN 0130-9013.

XVI. ŠRUBAŘ, P.; PODJUKLOVÁ, J.; DVORSKÝ, R.; LANÍK, T.; BÁRTEK, V.; SUCHÁNKOVÁ, K.; KOPAŇÁKOVÁ, S. *Modification pigment nanoparticles during disintegration and its influence on corrosion properties of transparent coatings systems*. In *NANOCON 2012*. Brno, říjen 2012, str. 513. ISBN 978-80-87294-35-2.

XVII. PODJUKLOVÁ, J.; SUCHÁNKOVÁ, K.; LANÍK, T.; BÁRTEK, V.; KOPAŇÁKOVÁ, S.; ŠRUBAŘ, P.; HRABOVSKÁ, K.; DVORSKÝ, R. *Study of Transparent Nanocoating Based on Acrylic Specified for Short-term Corrosion Protection Materials*. In *NANOCON 2012*. Brno, říjen 2012, str. 446. ISBN 978-80-87294-35-2.

XVIII. SUCHÁNKOVÁ, K.; ŠRUBAŘ, P.; PODJUKLOVÁ, J.; DVORSKÝ, R.; KOPAŇÁKOVÁ, S.; BRUMEK, J.; KONEČNÁ, K. *Influence of anticoagulants on properties transparent water-based paint systems*. In *METAL 2013*. Brno, květen 2013.

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha č. 1 Normované stupně hodnocení výsledků křížového řezu (dle ČSN EN ISO 16276-2)

Příloha č. 2 Materiálový list ZP 10

Příloha č. 3 Desintegrace pigmentových částic ZP 10

Příloha č. 4 Elektrokinetika povrchu pigmentových částic ZP 10, isoelektrická titrace ZP 10

Příloha č. 5 Průmyslový dispergátor Hydropalat®3275 – materiálový list

Příloha č. 6 Technický list TEGO® Airex 902 W

Příloha č. 7 Bezpečnostní list - Simple Green Extreme Aviation

Příloha č. 8 Tloušťky suché vrstvy nátěrových hmot

Příloha č. 9 Fotodokumentace neupravených nátěrových hmot exponovaných v korozní komoře

Příloha č. 10 Fotodokumentace nátěrových hmot s příměsí 8% ZP10 exponovaných v korozní komoře

Příloha č. 11 Fotodokumentace upravených nátěrových hmot průmyslovým dispergátorem Hydropalat®3275 exponovaných v korozní komoře

Příloha č. 12 Fotodokumentace nátěrových hmot stabilizovaných pomocí průmyslového dispergátoru a NaOH exponovaných v korozní komoře

Příloha č. 13 Fotodokumentace upravených nátěrových hmot obsahující NaOH exponovaných v korozní komoře

Příloha č. 14 Fotodokumentace upravených nátěrových hmot obsahující Simple Green Extreme exponovaných v korozní komoře