



Akceptace výsledků měření adheze u nátěrových systémů

Bakalářská práce

Vedoucí práce:

doc. Ing. Michal Černý, CSc.

Jiří Ošťádal

Brno 2017

Poděkování

Chtěl bych poděkovat svému vedoucímu bakalářské práce doc. Ing. Michalu Černému, CSc. za odborné vedení, za pomoc a rady při zpracování této práce.

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem práci: **Akceptace výsledků měření adheze u nátěrových systémů** vypracoval/a samostatně a veškeré použité prameny a informace uvádím v seznamu použité literatury. Souhlasím, aby moje práce byla zveřejněna v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a v souladu s platnou *Směrnicí o zveřejňování vysokoškolských závěrečných prací*.

Jsem si vědom/a, že se na moji práci vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., autorský zákon, a že Mendelova univerzita v Brně má právo na uzavření licenční smlouvy a užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona.

Dále se zavazuji, že před sepsáním licenční smlouvy o využití díla jinou osobou (subjektem) si vyžádám písemné stanovisko univerzity, že předmětná licenční smlouva není v rozporu s oprávněnými zájmy univerzity, a zavazuji se uhradit případný příspěvek na úhradu nákladů spojených se vznikem díla, a to až do jejich skutečné výše.

V Brně dne 16. dubna 2017

Abstrakt

Ošťádal, J. Akceptace výsledků měření adheze u nátěrových systémů. Bakalářská práce. Brno: Mendelova univerzita v Brně, 2017.

Předkládaná bakalářská práce se věnuje problematice přijatelnosti naměřených hodnot adheze protikorozních povlaků, které jsou provedeny nanášením na řízeně upravený povrch konstrukce. Protetický povlak je dále rešeršně verifikován normalizovanou zkouškou, která hodnotí adhezni pevnost (ČSN EN ISO 4624 Odtrhová zkouška přilnavosti).

Práce nejen posuzuje vliv interních (subjektivních) efektů na získané výsledky zkoušky, ale jasně zviditelňuje vliv externího faktoru (objektivního působení), kterým je teplota, při které jsou výsledky adhezni pevnosti získány a následně i použity inspekčním korozním technikem. V závěru je jasně prokázáno, s odvoláním na provedené experimenty v odborné literatuře, že účinek tohoto faktoru je maximálně důležitý z pohledu hodnocení přilnavosti, a to konkrétně pro jednotlivé nátěrové hmoty.

Klíčová slova

Koroze, adheze protikorozních povlaků, zkouška v odtrhu, ovlivnění měření.

Abstract

Ošťádal, J. The acceptability of paint adhesion testing results. Bachelor thesis. Brno: Mendel University, 2017.

The presented thesis is dedicated to the acceptability of the measured values of adhesion of corrosion-resistant coatings that are performed by applying to construction surfaces modified on purpose. Prosthetic coatings are further verified by a standardized test that evaluates the adhesion strength (DIN EN ISO 4624, Pull-off test for adhesion).

This thesis not only assesses the impact of internal (subjective) effects on the obtained test results but also makes the influence of external factors (objective effects such as the temperature at which the results of the adhesive strength were obtained and which were subsequently used by a corrosion inspection technician) more visible. In conclusion, it is clearly demonstrated with reference to performed experiments in the professional literature that the effect of this factor is the most important in terms of adhesion evaluation, specifically for particular coatings.

Keywords

Corrosion, anticorrosion coating adhesion, adhesion strength test, measurement bias.

Obsah

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Úvod a cíl práce | 9 |
| 1.1 | Úvod..... | 9 |
| 1.2 | Cíl práce..... | 10 |
| 2 | Koroze | 11 |
| 2.1 | Ochrana před korozí..... | 11 |
| 2.2 | Sledované faktory..... | 11 |
| 2.3 | Způsoby ochrany..... | 12 |
| 2.3.1 | Volba vhodného materiálu..... | 12 |
| 2.3.2 | Vhodné konstrukční řešení..... | 13 |
| 2.3.3 | Optimální technologie výroby..... | 13 |
| 2.3.4 | Úprava korozního prostředí..... | 14 |
| 2.3.5 | Elektrochemická úprava..... | 14 |
| 2.4 | Povrchové úpravy..... | 15 |
| 3 | Ochranné protikorozi povlaky | 19 |
| 3.1 | Konverze / Pasivační povlaky..... | 20 |
| 3.2 | Organické povlaky..... | 20 |
| 3.2.1 | Organické povlaky z nátěrových hmot..... | 20 |
| 3.2.2 | Nátěr..... | 21 |
| 4 | Zkoušení povlaků | 23 |
| 4.1 | Faktory ovlivňující životnost nátěrových systémů..... | 24 |
| 4.2 | Faktory rozhodující o odolnosti organických povlaků a nátěrových hmot při expozici zrychleným povětrnostním a korozním zkouškám..... | 25 |
| 5 | Zkouška přilnavosti (adheze) NS odtrhu | 28 |
| 5.1 | Odrhová zkouška dle ČSN EN ISO 4624..... | 28 |
| 5.2 | Hodnocení vlivů akceptace výsledků měření odtrhovou zkouškou..... | 31 |
| 5.2.1 | Kotvící profil – kvalita přípravy povrchu..... | 31 |
| 5.2.2 | Prachové znečištění – přítomnost částic prachu..... | 33 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 5.2.3 | Smáčivost povrchu v důsledku přítomnosti mastnoty | 34 |
| 5.2.4 | Časový interval mezi nanesením první a druhé vrstvy nátěru | 34 |
| 5.2.5 | Obsah rozpustných solí | 35 |
| 5.2.6 | Stupeň osušení povrchu vzorku..... | 35 |
| 5.2.7 | Teplota konstrukce v průběhu měření v odtrhu | 35 |
| 5.3 | Diskuze..... | 35 |
| 6 | Závěr | 37 |
| A | Literatura | 38 |

Seznam obrázků

| | | |
|--------|---|----|
| Obr. 1 | Povlak na sváru [5] | 14 |
| Obr. 2 | Vznik bludného proudu na stejnosměrně elektrizované železnici [5] | 15 |
| Obr. 3 | Rozdělení úprav povrchu (PKO - protikorozi ochrana) [5] | 16 |
| Obr. 4 | Zinková bimetalická ochrana [5] | 20 |
| Obr. 5 | Příklad hydraulického přístroje na měření přilnavosti odtrhem [5] | 28 |
| Obr. 6 | Názorný vliv typu porušení (vlevo adhezivní porušení, uprostřed smíšený lom adhezivně-kohezivní) na hodnotu pevnosti v odtrhu [5] | 29 |
| Obr. 7 | Koncepční návrh přípravku na ořezávání zkušebních odtrhových tělísek pro eliminaci ohybového momentu [vlastní zdroj] | 30 |
| Obr. 8 | Příklady kotvících profilů - a) pískováno, b) balotínováno - ocelové broky, c) strojně broušeno-brusný pás, d) ručně broušeno-křížně [15] | 32 |

Seznam tabulek

| | | |
|---------------|---|-----------|
| Tab. 1 | Příklad naměřených hodnot pevnosti v odtrhu [12] | 30 |
|---------------|---|-----------|

1 Úvod a cíl práce

1.1 Úvod

V současnosti, v letech velkých změn a modernizací, se i protikorozi ochrana stává velmi diskutovanou problematikou. Je to zapříčiněno poptávkou trhu po dokonalější protikorozi ochraně výrobků, která zaručuje delší spotřební a technický život výrobku. Vývoj korozi protetiky souvisel s praktickou zkušeností a s poznáním koroze a s postupným rozšiřováním zejména teoretických znalostí o podstatě korozi jevů. Je zřejmé, že dnešní znalosti o korozi a korozi jevech, i technické možnosti protikorozi ochrany, jsou na takové úrovni, že lze rozsáhlým korozi škodám závažného rozsahu zabránit. [1]

Uvědomění si ekologických konsekvencí lidské aktivity má zásadní vliv na vývoj jednotlivých technologií i celého korozi oboru. Je nutné se stále více i v povrchových modifikacích ochrany zaměřovat na potřeby společenského zajištění a vysoké náročnosti na bezpečnost aplikantů i spotřebitelů, na ekologické technologie, na ekologickou likvidaci odpadů, recyklaci produktů i na závislost energie a ekologie. Odvětví korozi protetiky je mimořádně kladným příznakem: brzdí a omezuje korozi děje, tím povzbuzuje k úsporám materiálů, k jejich dokonalejšímu využívání, ke zvyšování jakosti výrobků, podporuje estetickou úroveň životního milieu.

Významnost oboru povrchových úprav dobře charakterizují některé dostupné údaje o problematice korozi kovů. Kovový fond činil v roce 2007 asi 87 milionů tun. Z toho 83 % reprezentovala ocel. Množství aplikovaných kovů vzrůstá ročně průměrně o 7 %. Existuje hypotéza poklesu tvorby kovového fondu, a to, že se rychlost jeho růstu bude vzhledem k aplikaci moderních materiálů snižovat na přibližně 100 milionů tun.

Povrch všech kovů v ČR odhadován na 13 miliard m². Z tohoto množství je asi 67 % opatřeno protikorozi povlaky. Celková plocha povlaků v současné době v ČR je tedy asi 8 miliard m². Ročně se zhotoví povlaky na více než 700 milionech m² kovového povrchu. Průměrná doba expozice povlaku v korozi prostředí se pak odhaduje asi na šest roků. Malý podíl povlaků se opravuje nebo renovuje, zbytek povlaků se ztrácí postupně a kov pod povlakem koroduje. Koroze pak bývá jen neznatelně pomalejší než koroze kovu nechráněného. Zkorodováním jsou ztráty odhadnuty na 70 000 t oceli. Cena je tak jen cca 0,8 miliardy Kč. Reálné škody korozi jsou o 2·10² vyšší a představují tedy až 80 miliard Kč ročně!

Není podstatné kvantum kovu přeměněného na korozi produkt, ale ztráta funkce výrobku. V některých případech má ztráta funkčnosti jedné součástky za následek ztrátu funkčnosti celého komplexu zařízení. Takové případy se vyskytují např. v provozu elektráren, chemických výroby, důlních zařízení, ale i u dopravních prostředků a jinde. [4]

Ztráty vznikající ročně korozí se v celosvětovém měřítku odhadují asi 1 až 5 % hodnoty celkové roční výroby oceli. Není to jen ztráta kovu, ale často jde o vyřazení celých strojních součástí nebo i strojů. Proto problém koroze a ochrany proti korozi se věnuje mimořádná pozornost. [2, 4]

Aby se dosáhlo zlepšení všeobecného stavu ochrany proti korozi na technologickou úroveň odpovídající současnému stavu vědeckých znalostí, a tím vysokých celospolečenských úspor, je zapotřebí uplatňovat moderní vědecké poznatky oboru nauky o korozi a řešením těchto problémů ovlivňovat efektivnost prakticky ve všech oblastech. [3]

1.2 Cíl práce

Cílem práce je stanovit akceptovatelnost externích faktorů z hlediska zkušebních výsledků. Jedná se o synkretické posouzení vlivů podmínek, při kterých jsou výsledky získávány a následně přejímány zadavatelem, příp. určovány inspekcí nátěrového systému (NS). Je nutné vyhodnotit, za jakých vstupních předpokladů lze vlastnosti nátěru hodnotit. Výsledky hodnot například v měření přilnavosti NS se mohou zřejmě výrazně lišit. Právě kompilační zhodnocení jednotlivých fyzikálních, chemických a mechanických působení na měřené hodnoty je předmětem předkládané bakalářské práce.

2 Koroze

Koroze obecně je proces degradace materiálu, který je způsoben prostředím, ve kterém se daný materiál nachází. Postihuje všechny materiály bez rozdílu. Rozlišuje se mechanická (fyzikální), chemická a mikrobiální koroze. Jednotlivé typy koroze se mohou v různých podmínkách doplňovat, ovlivňovat nebo i střídat podle momentálních podmínek.

Pro každý typ materiálu je přitom fatální jiný druh koroze. U kovů je to chemické působení, pro organické materiály biologická degradace. Obecnou definici lze popsat také jako samovolné vzájemné působení mezi prostředím a materiálem, které má za následek znehodnocení materiálu, nebo taky jako souhrn heterogenních reakcí mezi konstrukčním materiálem a agresivním prostředím. [1]

Korozi podléhají téměř všechny materiály, nejen kovy a jejich slitiny. Objevuje se také i u jiných anorganických materiálů (sklo, beton atd.) a u materiálů organických (pryž, plasty atd.). Způsob znehodnocování materiálu může být různorodý, a to, od nežádoucí změny vzhledu po úplný rozpad. Koroze představuje značné ekonomické ztráty. Odhaduje se, jak už bylo nepřímě uvedeno, že v ČR způsobí koroze kovů ztrátu ve výši 4–5 % hrubého domácího produktu ročně.

Obecně rozlišujeme dvě skupiny ztrát způsobených korozi: přímé a nepřímé. Do přímých ztrát se započítávají náklady na opatření zabraňující korozi, náklady na opravy poškozených zařízení a náklady spojené s úplným vyřazením zařízení poškozeného korozi. Nepřímé ztráty jsou ztráty způsobené snížením nebo zastavením výroby v důsledku poškození zařízení korozi (odstávka chemického zpracovatelského kombinátu, hydroelektrárny apod.). V některých případech jsou tyto nepřímé ztráty mnohonásobně větší než ztráty přímé. [2]

2.1 Ochrana před korozi

Ochrana kovových výrobků proti rozrušování a znehodnocování působením přírodních podmínek (atmosférické vlivy, působení vody a prostředí půdy) a technologických prostředí (vysoké teploty a tlaky, kyseliny, roztoky solí apod.) patří v průmyslových zemích k významným technickým oborům. Škody způsobené korozi kovů představují totiž v různých zemích hodnotu 1–5 % hrubého domácího produktu. Ochranu kovových výrobků proti vlivům prostředí lze zajistit různými způsoby (viz kapitola 5.2). [7]

2.2 Sledované faktory

Volba způsobu ochrany materiálu před korozi musí být založena na komplexním rozboru daného problému. To znamená, že je nutno sledovat:

- vlastnosti různých materiálů, přicházejících pro dané užití v úvahu

- vlastnosti prostředí, kterému bude zařízení vystaveno
- funkci zařízení
- hledisko hospodárnosti a řadu dalších hledisek.

2.3 Způsoby ochrany

Hlavními způsoby, kterými se dosahuje potřebné ochrany před korozí, jsou:

- volba vhodného materiálu
- vhodné konstrukční řešení
- optimální technologie výroby
- úprava prostředí
- elektrochemická ochrana
- povrchové úpravy. [5]

2.3.1 Volba vhodného materiálu

Při volbě materiálu je konstruktér veden snahou o splnění požadovaných funkcí daného zařízení za co nejnižší cenu, proto volba optimálního materiálu pro dané podmínky může být zdrojem podstatných úspor v pořizovacích nákladech. Počáteční výhody snížených nákladů, plynoucí z volby materiálu s nižší než požadovanou korozní odolností se později mohou projevit nárůstem nákladů na opravu nebo výměnu daného zařízení při jeho poruše, nemluvě o zvýšených bezpečnostních a ekologických rizicích.

Vysoké náklady vstupující do pořizovací ceny zařízení při volbě materiálu se značně vyšší korozní odolností než je nutná pro dané podmínky, se v některých případech zdánlivě nevrátí, přesto však jsou někdy opodstatněné (požadavek absolutní těsnosti, možnost změny provozního režimu na stranu vhodnější pro ostatní zařízení atp.).

Záměna původního konstrukčního materiálu, který byl během předchozího provozu korozně poškozen, za materiál obecně korozně odolnější, nemusí být nejlepším řešením, pokud příčiny předchozího selhání nebyly zjištěny nebo byly vyhodnoceny nesprávně. Filozofie „čím odolnější materiál, tím spolehlivější“ se v příznivějším případě projeví zvýšenými pořizovacími náklady, v horším případě pak vede navíc i k projevu „nečekaných“ poruch zařízení.

Důkladná znalost možných mechanismů poškození konstrukčních materiálů umožňuje optimální volbu a využití všech užitečných vlastností konstrukčních materiálů. Pro většinu zařízení jsou nejběžnějšími konstrukčními materiály kovy. V některých případech je výhodnější použít i nekovové materiály jako je sklo, keramika, dřevo, kamenina, polymerní materiály, uhlík apod. [5]

2.3.2 Vhodné konstrukční řešení

Konstrukce předmětu, který je vystaven působení agresivního prostředí, by měla respektovat požadavky účinné protikorozi ochrany. To často vyvolává nutnost některých úprav konstrukce, jako je změna rozměrů či tvaru předmětů nebo i postupů při strojírenských operacích ve výrobě atd.

Konstrukční úpravy ovlivňují korozní odolnost zařízení tím, že mohou působit změny vlastností materiálu, ovlivňovat kvalitu nebo účinnost protikorozi ochrany a mít i nepřímý vliv na agresivitu korozního prostředí i na dobu, po kterou je povrch ve styku s elektrolytem. Konstrukční úpravy lze z hlediska jejich působení rozdělit do dvou vzájemně souvisejících skupin:

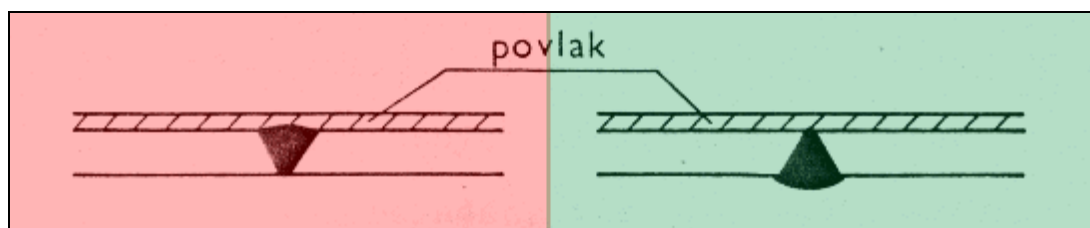
- úpravy ovlivňující účinnost protikorozi ochrany
- úpravy ovlivňující agresivitu korozního prostředí. [5]

2.3.3 Optimální technologie výroby

Při svařování může např. docházet ke změně struktury základního kovu, která je příčinou náchylnosti k nerovnoměrným formám koroze. Příkladem může být mezikrystalová koroze korozivzdorných ocelí, u kterých při svařování dochází ke zcitlivění, nebo při spojování s uhlíkovou ocelí může docházet i k nauhličení. Pro svařový spoj je důležité, aby nebyl z korozního hlediska nejslabším místem. Proto by také měl být kov, který tvoří svar, stejně odolný jako základní kov. Tento požadavek je obtížné splnit u vysokolegovaných korozivzdorných materiálů.

Při aplikaci povlaků je obecným požadavkem, aby chráněný povrch byl pokud možno jednoduchý a jeho tvar i rozměry umožňovaly nanesení rovnoměrné vrstvy ve všech částech. Požadavky na stav povrchu jsou dány i typem povlaku. Většinou je vyžadován čistý, rovnoměrně opracovaný povrch bez mastnot a vlhkosti.

Pod povlaky je třeba dávat přednost spojům svařovým nebo pájeným před spoji šroubovými, nýtovými nebo lemovými. Svařové spoje mají být homogenní, vybroušené a obrácené k povlaku kořenem (obr. 1). Vhodné je, když na povrchu, určeném k nanesení povlaku, jsou hrany a rohy zaobleny, aby bylo možno i na tato místa nanést povlak rovnoměrně. Zvýšenou pozornost je nutné věnovat nejen ostrým hranám a tzv. otřepům, ale i vzniku nesmáčivých ocelových struktur na hranách natíraných předmětů (vysoké povrchové napětí – Widmannstettenova struktura).



Obr. 1 Povlak na sváru [5]

Konstrukce musí být volena také tak, aby nedocházelo ke zbytečnému mechanickému poškození povlaku za provozu zařízení. Některé typy povlaků (např. smalty) vyžadují i určitou minimální tloušťku podkladu. [5]

2.3.4 Úprava korozního prostředí

Agresivitu korozního prostředí lze snížit třemi základními vzájemně kombinovatelnými a souvisejícími způsoby:

- odstraněním složek, které jsou hlavní příčinou korozního napadení (destimulací)
- změnou fyzikálních parametrů prostředí
- přidávkem látek, které brzdí korozní proces (inhibicí).

Nejpoužívanější úpravou korozního prostředí je inhibice. Inhibitor je látka, která přidána do korozního prostředí v malé koncentraci působí výrazné snížení korozní rychlosti. Účinná koncentrace těchto látek se obvykle pohybuje v mezích od 0,1 do 10 g·l⁻¹.

Mechanismus inhibice je založen buď na blokování dílčího anodického či katodického děje, nebo spočívá v současném ovlivnění obou. Přestože je mechanismus inhibičního působení různých chemických látek již dostatečně teoreticky vysvětlen, byla většina inhibitorů zjištěna empiricky.

Inhibiční účinek řady látek spočívá v zajištění podmínek pro pasivaci kovu. Tyto látky lze rozdělit do tří skupin:

- oxidační látky, které svojí redukcí zvyšují rychlost katodického děje
- látky brzdící anodický proces
- látky umožňující snadnější redukcí složek prostředí. [5]

2.3.5 Elektrochemická úprava

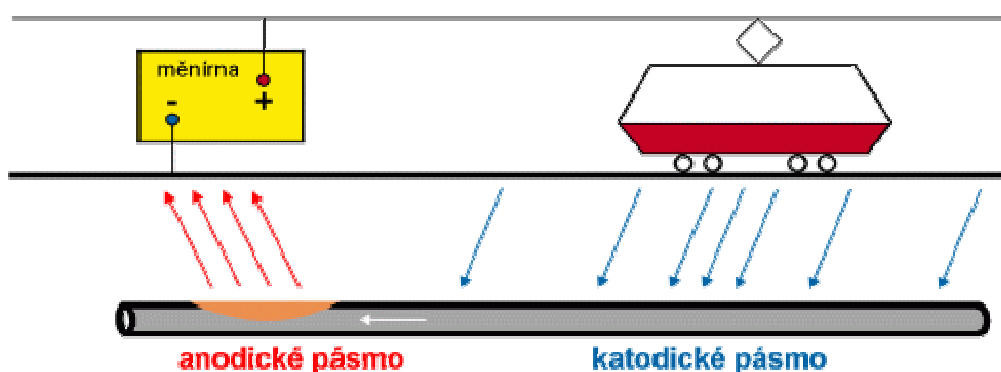
Protikorozní ochrana materiálu s využitím elektrochemických zákonů je založena na účincích stejnosměrného proudu procházejícího chráněným kovovým povrchem, které vedou ke snížení korozní rychlosti. Při průchodu stejnosměrného proudu dochází jak ke změně elektrodového potenciálu kovu, tak ke změnám složení korozního prostředí, přiléhajícího k chráněnému povrchu.

Účinky stejnosměrného proudu na korozní odolnost kovů mohou mít také negativní vliv. To pozorujeme v případě tzv. bludných proudů, které vedou k nežádoucí polarizaci povrchu, který je v kontaktu s elektrolyticky vodivým prostředím. Opatření, omezující negativní účinek bludných proudů, lze také zařadit do kapitoly elektrochemická ochrana.

Působení bludných proudů jsou vystaveny konstrukce umístěné v půdě, vodách, případně i v průmyslových elektrolytech.

Příčinou bludných proudů v půdě mohou být:

- stejnosměrné dopravní systémy (železnice, tramvaje, metro – obr. 2)



Obr. 2 Vznik bludného proudu na stejnosměrně elektrizované železnici [5]

- elektrochemické technologie (např. galvanizovny, výroby NaOH a Cl)
- telurické proudy (proudy v zemské kůře vznikající vlivem indukce z magnetické rezonance mezi ionosférou a zemí, vliv slunečního větru)
- rudná tělesa (proudy, které jsou důsledkem činnosti makročlánků na rudných tělesech vlivem různého přístupu kyslíku)

V našich podmínkách jsou nejvýznamnějším zdrojem bludných proudů stanice katodické ochrany, při interferenci dochází k negativnímu ovlivnění konstrukcí uložených v půdě v blízkosti katodicky chráněných objektů. [5]

2.4 Povrchové úpravy

Základním ochranným mechanismem povlaků je vytvoření bariéry mezi chráněným kovem a korozním prostředím. Podle typu povlaku se mohou následně projevit i doprovodné ochranné účinky, např. galvanický (účinek obětované anody), de-stimulační (snížení agresivity prostředí) a inhibiční.

Primární rozdělení protikorozních povlaků lze provést z hlediska původu povlaků:

- povlaky anorganické (kovové povlaky, smalty, cementové povlaky apod.)
- povlaky organické (nátěrové systémy)

- kombinace obou typů povlaků (např. komaxitové povlaky)

Prvním kritériem volby **anorganického materiálu** (kovové povlaky) pro dané podmínky jsou jeho fyzikální vlastnosti. Pro většinu aplikací volba materiálu obvykle zaručí získání výrobku s dobrými mechanickými a fyzikálními vlastnostmi. Omezení aplikace výrobku je pak většinou dáno korozní odolností povrchu.

U mnoha kovových materiálů jsou tyto dvě vlastnosti protichůdné, tj. zpracování vedoucí k dosažení maximálních mechanických hodnot je obvykle doprovázeno snížením odolnosti proti korozi. Vhodným řešením tohoto rozporu bývá využití výhodných vlastností povrchu, který je nositelem korozní odolnosti a fyzikální vlastnosti jsou určovány základním kovem (jádem materiálu). Dosažení tohoto stavu je možné s využitím postupů povrchového inženýrství. Základní představa o možných postupech je uvedena v tabulce (obr. 3). Z uvedených variant jsou jen některé využitelné z hlediska protikorozní ochrany.



Obr. 3 Rozdělení úprav povrchu (PKO - protikorozní ochrana) [5]

Cílem úpravy povrchu je obecně dosažení a zlepšení těchto vlastností:

- tribologických (zvýšení kluzných vlastností, zvýšení odolnosti vůči opotřebení)
- mechanických povrchu (tvrdost, houževnatost, odolnost únavě)
- chemických (korozní odolnost, katalytická schopnost, difúzní bariery)
- magnetických
- vodivostních
- optických
- optoelektronických
- estetických

Smalt je sklo, jehož složení je upraveno pro nanesení na kov. Hlavní předností smaltů je hladký nepórovitý povrch, umožňující jeho dokonalé čištění a uchování bez úsad a nánosů, vysoká tvrdost, odolnost vůči otěru, vysoká pevnost v tlaku, barevná stálost, odolnost vůči zvýšeným teplotám až 400 °C. Nevýhodou smaltových povlaků je jejich křehkost.

Povlaky cementové povahy jsou zvláštní skupinou anorganických povlaků, mohou být tvořeny třemi různými vazebnými složkami: alkalickým silikátovým cementem, portlandským cementem, vápenato-hlinitanovým cementem. Těchto povlaků se nejvíce využívá pro ochranu ocelových součástí a největší výhodou jejich použití je možnost aplikace přímo na neupravený (zkorodovaný) povrch. Ochranný účinek cementových povlaků je jednak bariérový, ale i destimulační, jejich částečná propustnost pro vodu je kompenzována tím, že voda z prostředí prochází povlakem a je alkalizována, pokud dospěje až k ocelovému povrchu – alkalická reakce je příčinou její nižší agresivity.

Mnoho nekovových anorganických povlaků se využívá zejména k ochraně kovů, nejčastěji oceli, proti degradačním procesům, které probíhají jiným než elektrochemickým mechanismem, tj. nejsou zpravidla používány jako ochrana proti korozi v běžných typech prostředí (atmosféra, vodné roztoky) přesto, že mají značnou chemickou odolnost. Jedná se o různé typy vyzdívek, tepelných izolací, protiskluzových povrchů apod.

Mezi **organické materiály**, které jsou využívány v protikorozi ochraně, patří kromě nejčastěji používaných nátěrů i pryžové a plastové povlaky. Nátěry je ošetřeno asi 70 % chráněných kovových ploch. Nátěrová hmota v tekutém stavu obsahuje polymerní pojivo ve formě pravého nebo koloidního roztoku, plniva, pigmenty a další přísady. Etapa vzniku filmu se nazývá schnutí nebo vytvrzování nátěru a dochází zde ke vzniku filmu buď fyzikálně (odpařením rozpouštědel) nebo chemickou reakcí. Ochranné vlastnosti vzniklého filmu závisí na pórovitosti, prostupnosti pro složky korozního prostředí a jeho přilnavosti k podkladu.

Nátěrové hmoty chrání povrch kovu proti korozi zejména těmito účinky:

- bariérovým,
- elektrochemickým,
- inhibičním.

Bariérový ochranný mechanismus je založen na přítomnosti překážky, která znemožňuje nebo zpomaluje přístup korozního prostředí k povrchu kovu. Ochranná účinnost povlaku trvá, pokud nedojde k poruše jeho přilnavosti (proto je někdy uváděn tento mechanismus jako adhezní ochranný účinek).

Elektrochemickým efektem se vysvětluje ochranné působení základních nátěrů s vysokým obsahem práškového zinku, obvykle do 90 %. Tento účinek se však projeví jen krátkodobě po poškození nátěru, kdy dojde ke galvanickému ochrannému působení zinku. Z dlouhodobého hlediska je významnější jeho reakce s agresivními složkami prostředí a tvorba objemných korozních produktů, utěsňujících nátěr, tj. kombinovaný účinek bariérový.

Inhibičním ochranným účinkem působí součásti nátěru, které na rozhraní kov-nátěr vytvářejí prostředí, v němž je koroze kovu výrazně zpomalena. Dlouhou dobu byly jako inhibitory užívány sloučeniny olova, zvláště suřík, směsný oxid olova složený $2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$ (suřík), dále orto-olovičitan vápenatý Ca_2PbO_4 , chromanové

pigmenty, zvláště zinková žlut' složení zhruba $4\text{ZnO}\cdot 4\text{CrO}_3\cdot \text{K}_2\text{O}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, dále chroman barnatý, olovnatý a směsné chromany, obsahující též alkalické kovy. Jako náhrada ekologicky závadných pigmentů (obsahujících Cr^{VI} a Pb) byly navrženy fosforečnany, např. fosforečnan zinečnatý $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dihydrogentrifosforečnan hlinitý $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aj. [5]

3 Ochranné protikorozi povlaky

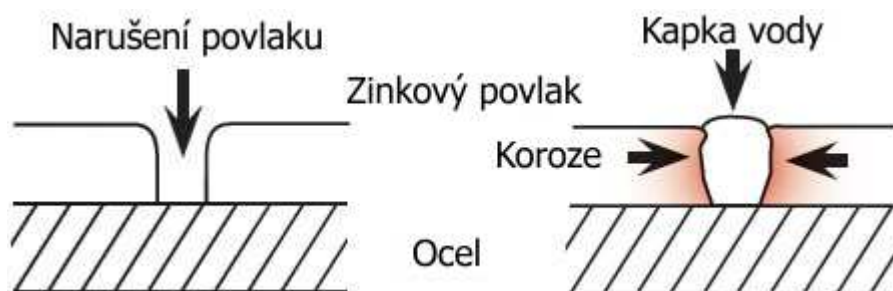
Povlaky jsou organické, anorganické, zvláště kovové, vytvářené různými technologiemi, které mají specifickou odolnost proti různým elektrolytům, roztaveným solím, kovům i vysokým teplotám. Odolnost ochranných protikorozi povlaků závisí zejména na chemické a elektrochemické povaze povlaku a jeho homogenitě.

Všechny povlaky, ať jsou kovové či nekovové, při aplikaci na ocel a jiné kovy, poskytují ochranné bariéry pro zamezení koroze podkladového kovu nebo slitiny. Nekovové povlaky (barvy, laky, oleje a vosky, atd.) jsou elektricky nevodivé a relativně inertní. Pokud jsou rovnoměrně nanášeny, je ochrana k dispozici tak dlouho, dokud není poškozen povrchový film. Proti tomu jsou kovové povlaky vodivé a plní aktivnější roli v prevenci a kontrole koroze.

Galvanické typy nanášených kovů a slitin zaručují určité chování, které lze očekávat při použití u rozdílných kovů, se kterými jsou tyto povlaky v kontaktu. Tam, kde se nanáší kovové povlaky na jiné kovové povrchy, bývá uměle sníženo povrchové napětí. Ocel chráněná ušlechtlejším povlakem předpokládá kompaktnost povlaku po celou dobu ochranného působení. Na místech mechanického poškození ušlechtilého povlaku nebo v případě pórovitosti lze očekávat urychlení korozi degradace chráněného materiálu. Jako příklad lze uvést nikl/chrómový povlak na ocelových komponentech.

Naopak, povrchové povlaky z méně ušlechtilých kovů, jako jsou Al, Cd, Zn, Zn-Al (zinkové lamely) neposkytují korozi ochranu pouze jako bariéru, ale navíc aktivně zabraňují korozi kovu v místech místního poškození povlaku. Tato schopnost je označována jako „obětní ochrana“, protože na povrchu povlak koroduje přednostně. Tento jev se vyskytuje v „normálních“ prostředích, ale za určitých okolností, obětní ochrana nepůsobí, např. zinek, na oceli při teplotách nad 85 °C. U kovových povlaků na kovech, jiných než ocel, mají různé účinky v závislosti na pozici kovů v galvanické řadě. Toto je důvod, proč se některé povlaky chovají špatně ve styku s hliníkovým podkladem.

Galvanická řada může být také důležitým aspektem v navrhování montážních sestav, kde jsou použité materiály rozdílné ušlechtilosti zcela nebo nepravdělně v mokřích provozních podmínkách v kontaktu. Stupně korozi poškození, které tento faktor mohou ovlivnit určitým seskupením materiálu a které mohou záviset také na dalších aspektech, jsou často závažné. Zde jsou přínosné vlivy použití konkrétních povlaků k prevenci nebo snížení kontaktní koroze, např. zinek a zinkové lamely jsou vhodné povlaky, které při aplikaci na ocel a nerez mohou chránit spojené povrchy. Za takových okolností by mosaz, niklové a měděné povlaky, urychlily korozi hliníku. Vhodné pořadí bimetalické koroze je uveden v BSPD 6484 „Komentář o korozi bimetalických kontaktů a její zmírňování“.



Obr. 4 Zinková bimetalická ochrana [5]

3.1 Konverze / Pasivační povlaky

Pro další zlepšení zinkové korozní odolnosti, kdy lze na povrch nanést povlak s dalším prvkem, je obvykle řešením chróm. Tyto nátěry často obsahují šestmocný chróm, což je prvek, který je kontrolován podle EU. Životnost těchto povlaků dle legislativy pro vozidla byla účinná do července 2007. Ve většině případů lze nahradit šestmocný chróm třímocným chromem (který je považován za neškodný), avšak na úkor odolnosti vůči korozi. Odolnost může být obnovena procesem Leach-Seal (JS 500 laky). Tyto barvy mohou být bezbarvé, žluté až duhové, neprůhledné, olivově fádňní nebo černé.

Zinkový povlak lze modifikovat pomocí zvláštního řešení se slitinami. V některých případech tyto slitiny zpomalují rychlost koroze, v závislosti na měnící se velikosti proudu, který teče vzhledem k menšímu potenciálu.

3.2 Organické povlaky

3.2.1 Organické povlaky z nátěrových hmot

Organické povlaky z nátěrových hmot nebo také jinak řečeno organické nátěrové povlaky patří k nejstarším, nejobětnejším a také stále k neekonomičtějším prostředkům ve všech průmyslových oborech. Tyto povlaky tvoří přibližně 80–90 % všech ochranných povlaků. To je dáno nejen vysokým ochranným účinkem nátěrových systémů, ale i snadností a dostupností způsobu vytváření těchto povlaků. Aplikace organických povlaků není složitá, nevyžaduje žádná složitá a komplikovaná zařízení, nejsou omezena tvarem ani velikostí výrobku a nátěry jsou také poměrně dobře opravitelné. [4]

Hlavním účelem, pro který se nátěry používají, je ochranný účinek, a to pro povětrnosti, v mořské vodě, je olejvzdorný, ohnivzdorný, antivibrační apod. Velmi důležité jsou však i další specifické účely jako například účel dekorativní, signální, maskovací, fungicidní, baktericidní, svítící, matovací, elektrovedivé a jiné. [4]

Domněnka o funkci nátěrového povlaku jen jako tzv. bariéry, a to proti pronikání vlhkosti, kyslíku a dalších agresivních složek prostředí, je nyní již obecně považován za neúplnou. Nátěry jsou značně propustné pro vodu i kyslík. [3]

3.2.2 Nátěr

Pojem nátěr je definován jako povlak, který je souvislý a má požadované vlastnosti. Vzniká nanesením a zaschnutím jedné nebo několika nátěrových vrstev na upraveném povrchu. Existují nátěry jedno nebo vícevrstvé a jsou rozlišovány dle počtu nanesených vrstev na povrch materiálu. Tyto nátěry se dále dělí do skupin podle vlastností a účelu, vzhledu a pořadí v nátěrovém systému. Jsou to například napouštěcí barvy, základní barvy, tmely, podkladové barvy, vrchní barvy apod. [4]

Vlastnosti povlaku – vysoká ochranná účinnost, snadnost provedení, specifické vlastnosti (vodivé, fungicidní) a vlastnosti ochranné.

Před nanesením nátěru je velmi důležitá právě úprava povrchu materiálu. Od takové úpravy povrchu se očekává odstranění okují, korozních zplodin, prachu, popílku, mastnot a zbytků starých nátěrů a vytvoření podmínek pro mechanické uchycení nátěrového systému – kotvícího profilu.

Nátěrovými hmotami jsou nazývány veškeré výrobky používané k provádění nátěrů. Jsou to organické látky různých druhů. Jsou nanášeny v tekutém nebo těstovinovém stavu, které vytvoří na předmětu souvislý film o požadovaných vlastnostech [4].

Základní složky nátěrových hmot:

- pojidla
- plnidla
- aditiva
- pigmenty

Pojidla

Nejdůležitější součástí nátěrových hmot jsou pojidla, která udělují hmotě charakteristické fyzikální vlastnosti. Samotné pojidlo se pak skládá z filmotvorných látek a rozpouštědel.

Plnidla

Jedná se o jemně rozemleté minerální látky (např. křída, mastek), které jsou v pojivech nerozpustné. Vhodně upravují technologické vlastnosti nátěrových hmot (např. zabraňují smršťování filmu po zaschnutí).

Aditiva

Aditiva jsou pomocné přísady, které stejně jako plniva vhodně upravují technologické a fyzikální vlastnosti nátěrových hmot. Jsou to především sušidla, emulgátory, stabilizátory, zvláčňovadla a jiné.

Pigmenty

Tyto dávají nátěrové hmotě zbarvení a neprůhlednost. Jsou anorganické či organické povahy (nejčastěji oxidy nebo soli kovů). Dle jejich funkce při ochraně proti korozi jsou děleny do tří skupin:

- inhibiční pigmenty
- neutrální pigmenty
- stimulující pigmenty [4, 5]

4 Zkoušení povlaků

Organický povlak vytvořený aplikací nátěrové hmoty je podroben po dobu své životnosti významně podmínkám okolního prostředí. Během této periody však bývá organický povlak vystaven vlivům povětrnosti. Dochází pak ke stárnutí povlaku a ztrátě jeho ochranných i dekorativních vlastností.

Prodloužit období plné funkčnosti nátěru nebo garantovat funkčnost povlaku po celou dobu životnosti výrobku se stalo vlastním zájmem nejen uživatelů, ale také zhotovitelů povlaků a výrobců nátěrových hmot.

K ověření životnosti nátěru, tj. doby, po kterou organický povlak odolává působení všech degradačních vlivů a plní své ochranné a dekorativní funkce, slouží (nejčastěji organický povlak, anorganické povlaky na pojivové bázi silikátů a vodního skla jsou též zařazovány do této skupiny) testy organických povlaků vytvářených pomocí nátěrových hmot ve zcela konkrétních podmínkách jejich konečného použití.

Přesto, že tyto zkoušky prováděné v reálných podmínkách nebo alespoň zkoušky na atmosférických stanicích, poskytují velmi realistické a užitečné výsledky, nelze při zlepšování stávajících a vývoji nových nátěrových systémů čekat na žádoucí výsledky celých 5–15 let. Od počátku 20. století byla proto zaváděna řada urychlených zkoušek nátěrů. V těchto zkouškách byl organický povlak vystaven nejprve působení jednoho nebo dvou degradačních faktorů.

S postupem času se tyto zkušební postupy stávaly složitějšími a s nimi se objevila i složitější zkušební zařízení. V nich byl povlak vystaven expozici více degradačních faktorů, jejichž působení bylo navíc časováno jak co doby jejich trvání, tak i jejich řazení. Na konci dlouhého a rozhodně nikoliv přímočarého vývoje metod urychlených testů ochranných povlaků najdeme dnes velmi komplikované, technicky náročné a velmi často i utajované zkušební postupy firem z oblasti produkce automobilů a lodí, zpracování ropy a plynu a kosmické a vojenské techniky.

Zcela základním problémem urychlení vývoje nových nátěrových systémů je nalezení spolehlivé metodologie, která by umožňovala na základě krátkodobých testů předpovědět dlouhodobou životnost těchto systémů.

Vlastní predikce životnosti nátěrů je pak velmi specifický a náročný multidisciplinární obor. Většina vyvinutých metod se proto snaží napodobit v laboratoři působení přirozených atmosférických podmínek, které jsou zodpovědné za destrukci živých i neživých systémů.

Na jeden ze základních problémů tohoto napodobování povětrnosti upozornil v roce 1967 Grinsfelder přibližně takto: „Jak můžeme očekávat, že laboratorní postupy budou kopírovat počasí, když počasí nikdy nekopíruje samo sebe“. Celý problém zkoumání povětrnostní odolnosti nátěrů je však podstatně složitější, neboť o životnosti povlaku rozhoduje velmi mnoho faktorů, včetně povětrnosti a proměnných, spojených s vlastním materiálem, způsobem jeho přípravy a zpraco-

vání i vlastní konstrukcí výrobku. Přitom jiné faktory ovlivňují např. vznik osmotických puchýřků a korozní procesy a jiné faktory mají vliv např. na retenci lesku a křídování nátěru.

4.1 Faktory ovlivňující životnost nátěrových systémů

Základním faktorem ovlivňujícím životnost (povětrnostní odolnost) nátěru jsou jeho materiálové vlastnosti, tj. fyzikálně-chemické, mechanické a morfologické vlastnosti použitého pojiva, pigmentů, plniv a pomocných látek, a také povaha substrátu a tloušťka nátěru. [10]

Druhou oblastí, která velmi významně ovlivňuje životnost nátěru je volba vhodného technologického postupu nanášení povlaku a důsledné dodržování jednotlivých etap přípravy. Tato oblast, která byla tradičně považována za výhradně empirickou, se v posledních deseti letech dostala do zájmu základního výzkumu a objevily se první mezinárodní standardy (např. ISO 8501-1,3 apod.). Předmětem zkoumání jsou především způsoby předúpravy povrchu, vliv nanášecí techniky na kvalitu povlaku, vliv vlhkosti a teploty substrátu na vznik povlaku a na neposledním místě vliv nečistot (rzi, okuje, oleje, soli, prach atd.) přítomných na substrátu na konečné vlastnosti nátěru.

Třetí oblast faktorů, které podstatně ovlivňují životnost nátěru, jsou vlivy povětrnosti. Jak je však patrné ze schématu, vlivy povětrnosti tvoří pouze součást celého problému, a proto samotným působením několika povětrnostních faktorů nedokážeme vždy vysvětlit rozdíly v chování studovaných nátěrových systémů. Je známou skutečností, že lidstvo v průběhu věků přistupovalo a v běžné praxi dosud přistupuje ke zkoumání stárnutí nátěrů a k vyhodnocování projevů degradace nátěrů velice empiricky. Dodnes v národních i mezinárodních standardech nalezneme převážně subjektivní vizuální metody vyhodnocení poškození nátěru (např. ISO 4628-1,2,3,4,5).

Obrovský pokrok, který nastal v rozvoji instrumentálních metod, umožňuje, aby byly tyto metody využity pro objektivní hodnocení znehodnocení nátěru během jeho stárnutí měřením zcela konkrétních fyzikálně-chemických a mechanických vlastností. Těmito metodami lze např. velmi přesně měřit adhezi nátěrů k substrátu s využitím laseru (Laser Induced Decohesion Spectroscopy), provádět detailní chemickou analýzu a zjišťování degradačních změn v pojivu i pigmentech v celém hloubkovém profilu nátěru (Laser Delamination, Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry), provádět měření viskoelastických vlastností povrchů (Microscratch Analysis by Nano-Intender) atd. Tato cesta je patrně také jediná, která umožňuje objektivně popsat vztah mezi složením materiálu a jeho vlastnostmi.

Na základě získaných poznatků lze pak očekávat, že vývoj odolnějších systémů bude probíhat daleko cíleněji než dosud. Je však nutno poznamenat, že výjimečné nejsou pouze samotné tyto instrumentální metody, ale také jejich cena. [10]

Dlouhodobé zkoušky

Probíhají v atmosférických podmínkách, provozních podmínkách nebo jiných reálných prostředích. Atmosférická koroze je nejrozšířenější druh koroze, a proto právě prvními zkouškami bylo vystavování vzorků v síti atmosférických stanic. Jejich výsledky stanovují dobu, po kterou zůstane nátěr neporušen a končí úplnou degradací nátěru. Jsou vysloveně dlouhodobého charakteru. Vývojem a požadavky moderní doby došlo i k rozvoji zrychlených přírodních zkoušek.

Laboratorní zkoušky

Napodobují přírodní, provozní či jiné specifické podmínky. Používají zkušebních vzorků definovaných rozměrů a tvarů, které jsou podrobovány účinkům definovaného korozního prostředí. Jde o zkoušky, jejichž časová náročnost je vyjádřena ve dnech, týdnech až měsících. Jsou obvykle normovány, takže lze výsledky porovnávat. Tyto zkoušky modelují rozhodující činitele korozního prostředí.

Na základě studia činitelů, které způsobují a ovlivňují atmosférickou korozi, se při zkouškách využívá jako korozních činitelů vysoká relativní vlhkost vzduchu, působení kyselinotvorných plynů (SO_2 , HCl , Cl_2), rozpustných látek (Cl^-), vody, vlivu vyšší teploty a světelného záření, rovněž i biologických činitelů.

a) zrychlené laboratorní zkoušky

Urychlují simulovanou atmosférickou korozi za zvýšení intenzity působení jednotlivých korozních vlivů. V rámci vědeckého výzkumu existují i tzv. ultrarychlé testy.

b) nepřímé korozní zkoušky

Postihují některé vlastnosti ochranných povlaků, které mohou nepřímo ovlivnit korozní procesy. /10/

4.2 Faktory rozhodující o odolnosti organických povlaků a nátěrových hmot při expozici zrychleným povětrnostním a korozním zkouškám

Mezi nejdůležitější faktory ve vnější atmosféře, a proto aplikované v simulované atmosféře, v laboratoři, patří již zmiňované sluneční světlo, teplota, kyslík, voda, které na materiály působí v různých množstvích, a které ovlivňují fyzikálně-mechanické a chemické vlastnosti organických povlaků. Dále jsou to faktory způsobující biodegradaci poškození (řasy, plísňe) a chemické látky – emise průmyslových exhalací („polutanty“).

Světlo (UV záření)

Expozice slunečnímu záření je základní příčina poškození organických povlaků, resp. nátěrových filmů fotodegradací, způsobující rozbití chemických vazeb poly-

meru, což vede k degradaci povrchových vrstev nátěru. Po degradaci vazeb polymeru jsou exponovány přímo pigmenty, které se mohou vymývat, sprašovat, reagovat s ostatními složkami povětrnosti atd. Organické polymery poškozují zejména oblast UV záření, zvláště pak kratší vlnové délky.

Vlhkost

Vlhkost ve spojení s UV zářením a vysokou teplotou je velmi důležitý faktor při expozici vzorků organických povlaků ve venkovní atmosféře. Aktuální doba smočení vzorků při expozici v některých podmínkách dokládá, že například v USA či Kanadě jsou vzorky mokré zhruba 30 % doby, průměrně osm hodin za den. Voda působí na vzorky ve dvou formách, v plynné a kapalné, voda je k dispozici nátěrovým filmům jako vlhkost obsažená ve vzduchu, kondenzovaná vlhkost, rosa, mlha, déšť, jako výsledek tání ledu a sněhu. Kondenzovaná vlhkost je na vzorcích přítomná již při nízkých teplotách.

Teplota

Destrukční efekty při expozici vzorků UV záření se urychlí, když se zvýší teplota. K urychlení přispívají i další faktory, jako je vlhkost. V zařízeních pro zkoušení odolnosti materiálů vůči povětrnosti a korozním vlivům má proto nepatrné zvýšení teploty za následek rychlejší zvýšení degradace, neboť se urychlí účinky UV a kondenzace vlhkosti.

Ačkoliv teplota neovlivňuje primární fotochemické reakce, zahrnující reakční produkty primárních srážek fotonů (elektronů). V reakcích prvního řádu vede zvýšení teploty o 10 °C ke zdvojnásobení rychlosti reakce. Avšak degradace materiálů není jednoduchá jednostupňová reakce, zde spíše platí obecné pravidlo, které bylo přijato, a to, že zvýšení teploty o 20 °C má za následek 2× vyšší rychlost reakce. Přechodem přes hodnotu T_g se zvyšuje také rychlost difuze kapalin a plynů filmem. Drastickému zvýšení teploty je třeba se však vyhnout, neboť mnoho chemických reakcí má aktivační energii, jejíž překročení může vést ke kvalitativně jiným mechanismům reakcí.

Kyslík

Samotná expozice vzorků organických povlaků čistému kyslíku se provádí jen v málo zařízeních. Oxidace nátěrového filmu začíná obvykle jako povrchový jev, který rozbíjí vazby polymerního pojiva. K působení kyslíku na povrch vzorků dochází v zařízeních pro simulaci povětrnosti při kondenzaci vody na povrchu vzorků, v rozprašované mlze, při ponoru nebo vodní sprše. Ačkoliv je oxidační proces odlišný u různých typů pojiv, výsledkem oxidace jsou změny ve vlastnostech nátěrového filmu, jako jsou změknutí, či zkrěhnutí a praskání, odlupování, nebo odbarvení.

Chemické látky

Vliv chemických látek, ať ve formě plynné nebo kapalné, je velmi proměnný faktor. Řadí se sem materiály, které se vyskytují v průmyslových atmosférách jako plynné exhalace či chemický spad a popílek, smog, pomocné látky při údržbě komunikací aj. Ve své podstatě tyto látky ovlivňují chemickou odolnost organických povlaků, působí korozní změny kovových a polymerních materiálů.

Působení chemických vlivů podporuje zvýšená teplota a vysoká vlhkost. UV záření a kyslík narušují organické pojivo a otevírají tak cestu dalším degradačním reakcím. Dohromady vytváří tyto látky synergický efekt, který je v přírodním atmosférickém prostředí vysoce specifický, proměnný a nepředpověditelný jak po kvalitativní stránce (složení, konkrétní poškození), tak po kvantitativní stránce (stupeň poškození). Vzorčky organických povlaků mohou být těmito látkami v zařízeních jednak postříkovány sprškou ve formě roztoku, rozprašovány tryskou do formy mlhy nebo vystaveny stacionárnímu působení, to znamená ponoru. [8, 10]

5 Zkouška přilnavosti (adheze) NS odtrhu

5.1 Odtrhová zkouška dle ČSN EN ISO 4624

Přilnavost nátěrů o vysokých tloušťkách je vhodné hodnotit metodou, která je specifikována v normě ČSN EN ISO 4624 Odtrhová zkouška přilnavosti. Zkouška se provádí pro stanovení soudržnosti vrstev nátěrového systému, resp. pro zjištění maximálního tahového napětí, které se musí vynaložit k roztržení nejslabší mezifáze (adhezní lom) nebo nejslabší složky (kohezní lom) v hodnoceném nátěrovém systému. Přilnavost vyjádřená silou potřebnou k odtržení jednotky plochy se udává v MPa. [9]

Pro současné nátěry jsou vhodné přístroje s měřicím rozsahem 0–20 MPa. Těmto podmínkám například vyhovuje hydraulický přístroj PAT GM01 (Norsko), který je také ve vybavení akreditované zkušebny SVÚOM. [5]



Obr. 5 Příklad hydraulického přístroje na měření přilnavosti odtrhem [5]



Obr. 6 Názorný vliv typu porušení (vlevo adhezivní porušení, uprostřed smíšený lom adhezivně-kohezivní) na hodnotu pevnosti v odtrhu [5]

Praktické zkušenosti se stanovením přilnavosti touto metodou poukazují také na určité problémy. Například z rozsáhlé práce, zaměřené na problematiku odtrhových zkoušek, provedené v Norsku a publikované v roce 1996, vyplynula řada významných faktorů, které ovlivňují výsledky odtrhové zkoušky.

Uvádí se, že značný vliv na zjištěnou hodnotu odtrhu má nátěrová hmota, druh a způsob přípravy podkladového materiálu (salinitida, obsah mastných kyselin – smáčivost povrchu, objem, tvar a chemické složení prašných částic, podmínky a doba zasychání, stárnutí nátěru, tvrdost a tloušťka nátěru, typ použitého přístroje, druh lepidla, tvar a velikost zkušebního tělíska (je dán normou). [8, 9]

Značný rozdíl na hodnotu přilnavosti má vliv ořezávání či neořezávání zkušebního tělíska (obrázek původního nevyhovujícího ořezávacího nástroje dodávaného výrobcem odtrhoměru v rámci ČSN), stejně tak tloušťka a hlavně teplota podkladového materiálu. [12] Tento vliv je možné eliminovat změnou ořezávacího přístroje.



Obr. 7 Konceptní návrh přípravku na ořezávání zkušebních odtrhových tělísek pro eliminaci ohybového momentu [vlastní zdroj]

Norma pro zkoušení protikorozní ochrany ocelových konstrukcí ochrannými nátěrovými systémy ČSN EN ISO 12944 v části 6, týkající se laboratorních zkoušek, doporučuje tloušťku ocelových podkladů nejméně 2 mm. Vliv tloušťky ocelového podkladu na výsledky přilnavosti nátěrového systému před a po korozní zkoušce byl ověřován také v laboratoři SVÚOM. Použit byl hydraulický odtrhoměr PAT GM. 01 a dvousložkové epoxidové lepidlo UHU (SRN).

Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce:

| Tloušťka plechu (mm) | Tloušťka nátěru (μm) | Přilnavost nátěru | |
|----------------------|----------------------|-------------------------------|----------------------------|
| | | počáteční přilnavost | po korozní zkoušce (500 h) |
| 1,5 | 163±4,9 | 2,0 MPa, 2,0 MPa , 2,1 MPa | 1,5 MPa, 1,6 MPa 1,8 MPa |
| 3 | 183±5,1 | 9,0 MPa ,8,2 MPa , 8,4 MPa | 8,2 MPa, 8,4 MPa,8,4 MPa |
| 5 | 174±5,4 | 19,7 MPa ,>20 MPa | >20 MPa |

Tab. 1 Příklad naměřených hodnot pevnosti v odtrhu [12]

Z výsledků uvedených v tabulce je patrné, že hodnota přilnavosti se zvyšuje se zvýšením tloušťky podkladu. Vzhledem k tomu, že se výsledky přilnavosti získané různými typy přístrojů navzájem liší, je nutné pro zamezení nejasností uvádět typ použitého přístroje, použitého průměru zkušebního tělíska a druh lepidla.

Do oblasti hodnocení přilnavosti povlaků patří i empirické zkušební postupy založené na hodnocení proti odlupování nebo praskání nátěru za podmínek povolené deformace podkladového materiálu (zkouška hloubením nebo ohybem) nebo rázovou deformací podkladu (zkouška úderem).

Většina produktů má ochrannou nebo estetickou povrchovou úpravu. Předčasné porušení této úpravy může vést k nákladům na opravu nebo jiným problémům. Z diagnostických nebo kontrolních důvodů může být u mnoha materiálů požadováno zjištění povrchové tahové pevnosti. Odtrhová (pull-off) zkouška skýtá ideální řešení problému. Odtrhová zkouška vypovídá o skutečné přilnavosti – o dokonalosti spojení dvou nebo více vrstev a zkouší také kvalitu podkladu, na který se má nanést povrchová vrstva (povrchová úprava).

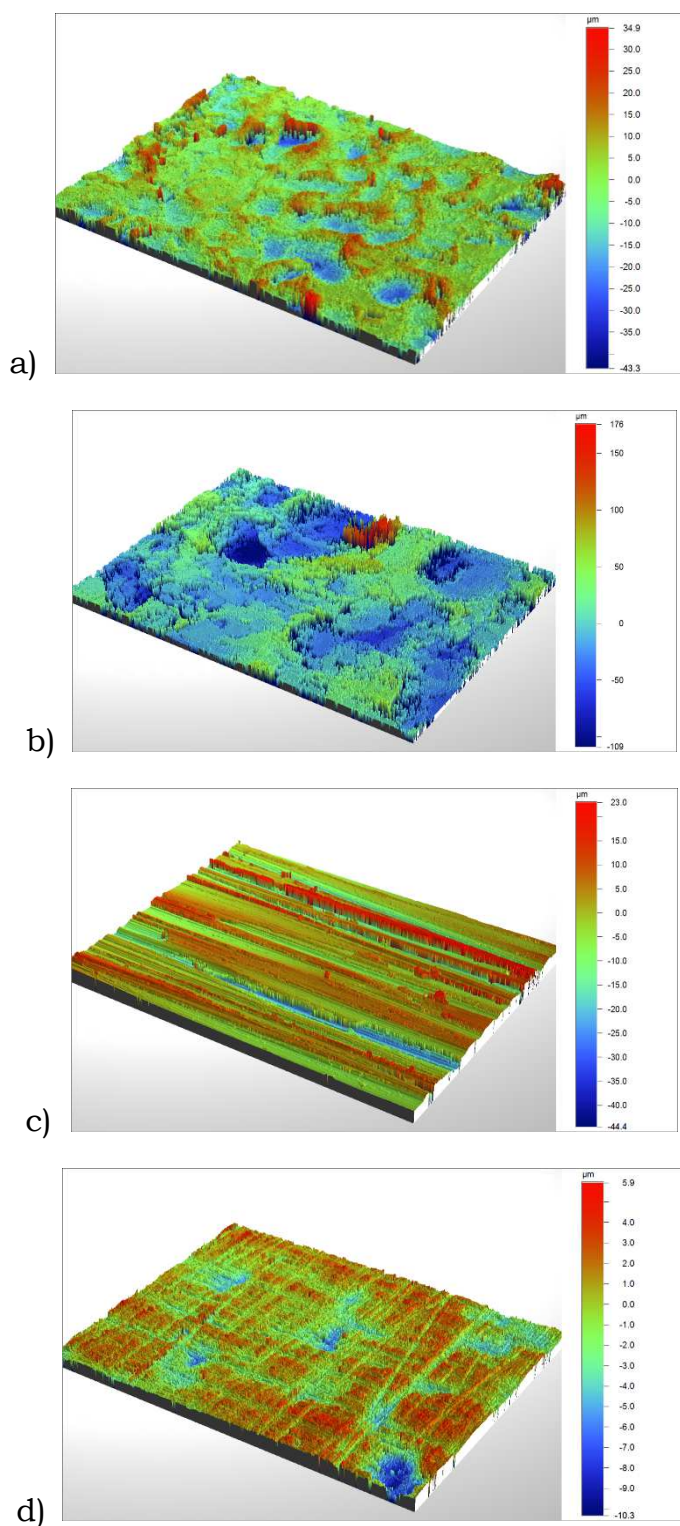
Postup odtrhové zkoušky se dá shrnout do čtyř bodů:

1. Povrchová úprava se prořízne až do základního materiálu korunkovým vrtákem (ruční frézku) potřebného normalizovaného průměru. Tím je zajištěna (definována) přesná měřená plocha.
2. Vhodným lepidlem se přilepí na měřené místo zkušební terč.
3. Po vytvrzení lepidla se připojí ke zkušebnímu terči odtrhový přístroj. Otáčením zatěžovacího ramene (vratidla) nebo otáčením kličky ruční převodovky resp. elektromotorem (v případě automatického provedení odtrhové zkoušky) se zkušební terč zatěhuje.
4. Terč se zatěhuje až do odtržení. Na displeji elektronické měřící jednotky se odečte maximální dosažená síla resp. napětí.

5.2 Hodnocení vlivů akceptace výsledků měření odtrhovou zkouškou

5.2.1 Kotvící profil – kvalita přípravy povrchu

Z mnoha provedených odtrhových zkoušek [12, 13] je zřejmé, že právě druh kotvícího profilu (povrchové úpravy) má zásadní vliv na adhezi organických nátěrových povlaků aplikovaných na povrch materiálu.



Obr. 8 Příklady kotvících profilů – a) pískováno, b) balotinováno – ocelové broky, c) strojně broušeno-brusný pás, d) ručně broušeno-křížně [15]

Kvalitní příprava kotvícího profilu (broušení, tryskání, odmaštění a osušení s výrazným proudem vzduchu) ve všech případech vytvoří předpoklady pro dosažení téměř identických experimentálních výsledků. U všech měření se projevila jako slabý článek adhezního řetězce současně s přilnavostí nátěrového filmu i jeho vnitřní pevnost – kohezivní pevnost. [13]

Mimo vzorky, které vykazovaly nekvalitní přilepení zkušebního tělesa (nes-tejnorodá vrstva lepidla, posunutí, ohyb při ořezávání tělíska apod.), nastalo porušení v odtrhu vždy v rovině nátěru, s nepatrnými zbytky povlaku, které v rámci kohezivního charakteru porušení povlaku ulpěly na zkušebních tělískách.

Hodnoty pevnosti u všech kvalitně připravených kotvících povrchů se pohybovaly v rámci 3–8 MPa. Jemné diference v členitosti kotvícího povrchu a v jeho morfologii přispěly nesporně vždy k rozdílům v hodnotách pevnosti v odtrhu.

Poznámka: Limitujícím se v konečném hodnocení ukázala ve většině případů kohezivní pevnost samotné nátěrové hmoty. [13, 15]

5.2.2 Prachové znečištění – přítomnost částic prachu

Čistota povrchu se hodnotí obvykle podle těchto dvou norem:

- ČSN EN ISO 8501-1 – **Příprava ocelových povrchů před nanesením nátěrových hmot a obdobných výrobků**
- ČSN EN ISO 8501-2 – Stupně přípravy, dříve natřeného ocelového podkladu po místním odstranění předchozích povlaků

ISO specifikuje stupně zarezavění a stupně přípravy povrchu oceli. Různé stupně jsou definovány slovním popisem spolu s fotografickými vyobrazeními, které jsou reprezentativními příklady v rozmezí tolerance pro každý stupeň, jak je slovně popsáno. Je využitelná pro za tepla válcovaný ocelový povrch, připravený pro natírání metodami jako je otryskávání, ruční nebo mechanizované čištění a čištění plamenem, i když tyto postupy dávají jen zřídka srovnatelné výsledky.

V zásadě jsou tyto metody zaměřeny na za tepla válcovanou ocel, ale jsou využitelné i pro ocel válcovanou za studena při její dostatečné tloušťce, aby byla vyloučena jakákoliv deformace povrchu, zapříčiněná dopadem abraziva nebo vlivem mechanizovaného čištění.

Stupeň přípravy dříve natřeného ocelového povrchu po pouze místním odstranění nátěrů je předmětem ISO 8501-2. Podle tohoto dílu ISO 8501 se posuzuje čistota povrchu pouze podle jeho vzhledu. V řadě případů je toto postačující, ale u povlakových systémů určených pro expozici do agresivních atmosfér, ponor do vody, podmínek trvalé kondenzace vlhkosti, se doporučuje provést hodnocení čistoty povrchu na přítomnost rozpustných solí a jiných prostým okem neviditelných nečistot (vizuálně nepostižitelných), pomocí postupů, které jsou předmětem jednotlivých dílů ISO 8502. Charakteristiky drsnosti povrchu jsou předmětem ISO 8503. V příloze této normy jsou fotografické příklady pro stupně přípravy povrchu P Sa 2- a P Ma. Tato druhá část (ČSN) ISO 8501 je použitelná pro ocelové povrchy, u

kterých byly pouze části ploch otryskány nebo čištěny pomocí ručních mechanizovaných kartáčů a brusek.

Podle této části (ČSN) ISO 8501 se čistota povrchu posuzuje podle jeho vzhledu. V řadě případů je toto postačující, ale u povlakových systémů určených pro expozici do agresivních atmosfér, ponor do vody, podmínky trvalé kondenzace vlhkosti, se doporučuje provést hodnocení čistoty povrchu na přítomnost rozpustných solí a jiných, pouhým okem neviditelných nečistot. Fyzikální a chemické způsoby pro tato hodnocení jsou předmětem různých částí ISO 8502. Pokud je nutné hodnotit drsnost povrchu, tedy vlastní kotvící profil, je nutné postupovat podle ISO 8503.

5.2.3 Smáčivost povrchu v důsledku přítomnosti mastnoty

Určení hodnot smáčivosti povrchu, které vychází z teorie povrchového napětí (mastnoty) a tedy z teorie kapilární elevace či deprese, tak nepřímo souvisí s čistotou povrchu. To ovlivňuje přilnavost nátěru na podklad.

- Povrchové napětí je jedno z rozhodujících kritérií pro adhesi (přilnavost) nátěrů na plastovém nebo kovovém povrchu.
- Povrchové napětí je měřeno v mN/m (milinewton na metr - aktuální platná měrná jednotka) nebo v dyn/cm (dyn na centimetr – stará jednotka).

Zásadou je, že čím vyšší je povrchové napětí materiálu, tím lepší je přilnavost při nátěrového systému na povrch.

Důvod pro nízké napětí může být dáno i specifikací materiálu. Například u plastů se vykazuje velmi nízké povrchové napětí, a proto potřebují k povlakování hmoty s teoreticky lepší přilnavostí. Nečistoty **povrchu (tuk, olej, otisky prstů) mohou být pohnutkou k nízkému povrchovému napětí, což je většinou v případě kovů.**

Jako hranice přilnavosti je uváděna hodnota přibližně 38 mN/m². Je-li povrchové napětí pod touto hodnotou, přilnavost nátěru bude špatná. **Nad touto hodnotou je přilnavost dobrá nebo uspokojivá.** Kontrola přilnavosti se provádí porovnávacími fixami či inkousty podle doporučení DIN 53364 a ISO 8296. [8, 9, 14]

5.2.4 Časový interval mezi nanesením první a druhé vrstvy nátěru

Tzv. přetíratelnost je daná výrobcem nátěrové hmoty, je významná při vícevrstevném povlaku. Určuje kompaktnost nátěru z pohledu jednotlivých vrstev. Není-li doba dodržena, dochází ke kumulaci zbytků rozpouštědla (tužidla apod.) na povrchu předchozí vrstvy a následně nastává delaminace jednotlivých částí povlaku. [14]

5.2.5 Obsah rozpustných solí

Hodnocení povrchové salinity se provádí v souladu s předpisy pro **hodnocení přítomnosti rozpustných solí a stupně znečištění na otryskaném povrchu před aplikací nátěru**. Tato metoda odpovídá normě **ISO8502-6 a 9**. Výsledkem je hodnota znečištění v miligramech rozpustné soli na m².

Určení objemu solí před použitím nátěrové hmoty je naprosto nevyhnutelné, protože přítomnost iontů soli je považována za iniciátora korozní degradace pod nátěrem. Navíc, **soli, které zůstanou pod nátěrovým systémem, na sebe, vzhledem ke svému hygroskopickému charakteru, vážou okolní vlhkost.** [8, 9, 14]

5.2.6 Stupeň osušení povrchu vzorku

Vyšší okolní teplota ve spojení s vlhkostí může na povrchu konstrukce vyvolat nedostatečně utvářený film či retenci rozpouštědel, nadměru vysoká teplota zase lepidlost, nedostatečné vytvrzení nebo stékání nátěru. Také vysoká vlhkost nebo kondenzace je schopna způsobit nenávratné poškození celého nátěrového systému. [8, 9, 14]

5.2.7 Teplota konstrukce v průběhu měření v odtrhu

Výsledky měření přilnavosti nátěrů jsou velmi závislé na teplotách, při kterých bylo měření provedeno. Jak zvyšování, tak i snižování teploty okolí se projevuje na teplotě konstrukce samotné a mění přechodovým efektem nejen konzistenci a vlastnosti nátěrového filmu, ale současně ovlivňuje i naměřené hodnoty pevnosti v odtrhu [12]. Výsledkem je razantní závislost přilnavosti protikorozního povlaku právě na teplotě, při které byly výsledky získány. Provedené experimenty prokázaly, že naměřené hodnoty se liší u jednotlivých nátěrových systémů (syntetika, vinyl, epoxy), dokonce i více než 50 %! [12]

Teplota konstrukce se tak stává determinující, protože nezávisí na přípravě a povrchových podmínkách konstrukce před měřením, ale je funkcí okamžitého klimatického stavu v průběhu měření.

5.3 Diskuze

Z uvedeného řešeršního souboru vlivů na adhezivní pevnost protikorozních povlaků je zřejmé, že celkovou pevnost lze ovlivnit řadou subjektivních podmínek přípravy i samotného nanášení ochranného filmu. Všechny tyto vlivy jsou zhotovitelem ovlivnitelné.

Kotvící profil je odvislý od použité technologie čištění povrchu. Jeho základem je nejen hloubka, ale i tzv. ostrohranost, což reprezentuje maximální „zatečení a ukotvení“ nátěrové hmoty do koutů a spár v povrchu, který byl připraven pro aplikaci. Je patrné, že nejefektivnější technologií je tryskání ostrohranným materiálem, který je zvolen dle tvrdosti podkladu, jenž je připravován. Tryskací médium je nutné zvažovat i z pohledu ekonomického. „Drcené ořechové skořápky“ [14]

budou vždy levnější, než tzv. karborundový tryskací materiál, který sice vytvoří dokonalý kotvící profil, ale je nákladný a při dopadu na tvrdý kovový povrch se při abrazivním účinku drtí. Tím je nenávratně ztracen. Nutnost odsávání je ve všech případech nutná z důvodu přítomnosti ulpívajících prachových částic.

Prachové znečištění je další subjektivní a velmi omezující podmínkou adheze nově vytvořeného povlaku. Je to patrné z existence platných evropských norem pro tuto oblast (dtto). Velmi důležitou se jeví opět dokonalé odsávání, které je z pohledu odstranění prachu z okují nebo předchozích nátěrů, naprosto nezbytné. Je rovněž finančně značně nákladné a pro oblast aplikace například vypalovaných povlaků z práškových hmot je nutné s ním vždy počítat. Prodražuje protikorozi povlaky o 10 až 15 %! [9, 14]. Proto je nevyhnutelná, před aplikací nátěrového systému, pravidelná pásková kontrola na přítomnost makročástic, ale i okem na první pohled neviditelných prachových částic.

Rovněž smáčivost povrchu je velmi důležitým předpokladem adheze povlaku. Hodnotu kontaktního úhlu lze patrně ovlivnit omýváním detergenty, ale musí se následně počítat s jevy jako je blesková koroze nebo aktivní korozní působení samotného detergentu, a to dle jeho chemického složení [8, 14].

Mezi další subjektivní působení patří i technologická kázeň při aplikaci nátěrových hmot, a to striktně podle doporučení výrobce a kontrola stupně osušení povlaku. Vlivy těchto podmínek musí být sledovány vždy, stejně jako přítomnost solí.

Výskyt rozpustných solí na povrchu konstrukce bývá značně omezující z pohledu aplikace nátěru (viz. 5.2.5). Mezní hodnoty jsou uváděny v mnoha doporučeních, pohybují se v mikrogramech na metr čtvereční a mohou být natolik limitující, že nutí aplikanta protikorozi povlaku opakovaně otryskávat povrch konstrukce (mosty), což mimořádně prodraží nanášení nových, ale hlavně opravu starých nátěrů. [14]

Uvedená působení na dosažení maximální odtrhové pevnosti jsou zařazena mezi subjektivní z pohledu přípravy povrchu a nanášení povlaku výrobcem. Jsou ovlivnitelná. Mají velký vliv na hodnoty samotné přilnavosti, ale po jejich maximalizaci, tzn. splnění všech výše uvedených kontrol a dosažení možného maxima v přípravě, kdy konečný výsledek, změřen dle normovaného postupu měření pevnosti v odtrhu a přejímající technik jej má akceptovat, jako odborně směrodatná a jednoznačná. Kapitola 5.2.7 však jasně naznačuje možné zkreslení hodnot působením naprosto neovlivnitelných podmínek. Byly hodnoty přilnavosti získány při korektních tepelných podmínkách? Které to jsou? Poslední výzkumy ukazují [12], že teplota v okamžiku provedení zkoušky nejen rozhoduje o jejím výsledku, ale je závislá i na nanášené hmotě povlaku. Rozdíly v naměřených hodnotách jsou natolik markantní, že nakonec rozhoduje zkušenost přejímajícího technika, resp. korozního inspektora.

6 Závěr

Předložená bakalářská práce na téma Akceptace výsledků měření adheze u nátěrových systémů je vypracována na mimořádně závažné téma a to v oblasti nikdy nekončícího boje s degradací konstrukčního materiálu korozním napadením. Tento aspekt je zdůrazněn v úvodu bakalářského projektu a poukazuje na podstatu korozního napadení a nutnost ochrany všech konstrukcí před jejich znehodnocením – materiálovým, estetickým, ale zejména společenským a ekonomickým, uvedeným typem poškození.

Korozní napadení se odráží v korozní protetice, která je především dnes, mimo vývoj nových materiálů, směřována do oblasti vývoje nových antikorozních hmot a jejich aplikace. Profesionální využití nových užitečných vlastností je hodnoceno v současné době především podle maximální trvanlivosti a odolnosti protikorozního povlaku. Ta je spjata, mimo jiné, především s adhezivní pevností povlaku, která je verifikována dnes asi nejžádanější zkouškou právě uvedené přilnavosti nátěrového filmu – ČSN EN ISO 4624 Odtrhová zkouška přilnavosti.

Uvedené poznatky jsou souhrnně a přehledně uvedeny v rešeršní části práce, která obsahuje poznatky z nejnovějších odborných pojednání z oblasti fyziky pevných látek, povrchů a rozhraní, amerických norem SSPC, ČSN EN norem, praktických doporučení a empirických poznání protikorozních odborníků.

Nejpřínosnější z hlediska poznání v oblasti aplikace protikorozních povlaků je diskuzně ukončená kapitola 5, která přímo reaguje na cíle práce. Tato stať se zabývá hodnocením reálnosti hodnot stanovených zmíněnou zkouškou adhezivní pevnosti, tedy přilnavosti protikorozního povlaku v reálné společensko-technické praxi. Po vyhodnocení podmínek přípravy povrchu z pohledu maximalizace hodnot adhezivní pevnosti a odstranění všech limitujících vlivů na kvalitu následně aplikovaného povlaku (prach, sůl, vlhkost apod.) je zřejmé, že získané hodnoty adhezivní pevnosti jsou akceptovatelné pouze za jasně daných teplotních podmínek, které budou jasně stanoveny mezinárodním standardem, a to konkrétně pro jednotlivé nátěrové hmoty. Toto resumé vyplývá nejen ze závěrů práce, ale je naprosto v souladu s experimentálními výsledky, které byly získány obsáhlým měřením na Mendelově univerzitě v Brně [12]. Tvoří tak základ nutnosti stanovení přesného doporučení v technické praxi daného odbornou normou.

A Literatura

- [1] Henry, S., Sanders, B., 2003: Corrosion – Understanding the Basics. ASM International, J. R. Davis – Associated, Ohio U. S. A., 563 s., ISBN 0-87170-641-5.
- [2] Helmar, F., Fiala, J., Kraus, I., 2013: Elektronová struktura a reaktivita povrchů a rozhraní. ČVUT v Praze, Praha, 318 s., ISBN 978-80-01-05397-3.
- [3] Chamberlain, J., Trethewey, K., 1995: Corrosion for Science and Engineering. Longman, Essex England, GB, 1995, 466 s., ISBN 0-582-23869-2.
- [4] Kraus, V., 2000: Povrchy a jejich úpravy. Západočeská univerzita, Strojní fakulta, Plzeň, s. 216 s., ISBN: 8070826681.
- [5] Ošťádal, J., 2011: Koroze. Ročníkový projekt, Technické lyceum, Sokolská 1, Brno, 21 s.
- [6] Fiala, J., Kraus, I., 2016: Elementární fyzika pevných látek. České Vysoké učení technické v Praze, Česká technika - nakladatelství ČVUT, Praha, 322 s., ISBN 978-80-01-05942-5.
- [7] Kraus, I., Fiala, J., 2016: Povrchy a rozhraní. České Vysoké učení technické v Praze, Česká technika - nakladatelství ČVUT, Praha, 404 s., ISBN 978-80-01-05881-7.
- [8] SSPC: The Society for Protective Coatings: Technology Guide No. 20, 2014: Guide for Applying Thick Film Coatings and Surfacing Over Concrete Floors. SSPC USA, May 5, 21 s.
- [9] SSPC: The Society for Protective Coatings: Technology Update No. 7, 2015: Conducting Ambient Air, Soil, and Water Sampling of Surface Preparation and Paint Disturbance Activities. SSPC USA No. 4, 23 s.
- [10] Kalendová, A., 2001: Korozně-inhibiční účinnost organických povlaků. Metody testování vlastností organických povlaků, Pardubice, Dostupný z: <http://www.upce.cz/fcht/uchtml/12-onhop/studijni-materialy/metody-test-kor-vl.pdf>
- [11] Benešová, J., Svoboda M., 2011: Možnost predikce chování nátěrů v atmosférických podmínkách na základě urychlených laboratorních zkoušek. Konstrukce - Povrchová ochrana. Dostupný z: <http://www.konstrukce.cz/clanek/moznost-predikce-chovani-nateru-v-atmosferickych-podminkach-na-zaklade-urychlenych-laboratornich-zkousek/>

-
- [12] Klučková, K., 2016: Optimalizace podmínek adhezivních korozních zkoušek v odborném znalectví. Diplomová práce, Mendelova univerzita v Brně.
- [13] Nováčková, M., 2013: Ovlivnění adheze u protikorozních organických povlaků. Diplomová práce, Mendelova univerzita v Brně.
- [14] RNDr. Nevěčný P. – odborné sdělení, NEKOR, s.r.o., únor 2017.
- [15] Hladký, F., 2016: Určování textury povrchu obráběné součásti. Bakalářská práce, Mendelova univerzita v Brně.