

Anne-Christine Ritschkoff, Riitta Mahlberg,
Tuula Hakkarainen, Liisa Salparanta, Juha Mannila,
Olli Posti, Marke Kallio, Anne Vesa, Mia Løjja,
Hanna Iitti, Soili Takala, Tapio Mäntylä &
Erkki Levänen

Rakennustuotteiden funktionaaliset pinnat

Rakennustuotteiden funktionaaliset pinnat

Anne-Christine Ritschkoff*, Riitta Mahlberg*, Tuula Hakkarainen*,
Liisa Salparanta*, Juha Mannila**, Olli Posti*, Marke Kallio**,
Anne Vesa**, Mia Löija*, Hanna Iitti*, Soili Takala*,
Tapio Mäntylä*** & Erkki Levänen***

*VTT Rakennus- ja yhdyskuntatekniikka

**VTT Prosessit

***TTY Keraamimateriaalien laboratorio

ISBN 951-38-6730-7 (URL: <http://www.vtt.fi/inf/pdf/>)
ISSN 1455-0865 (URL: <http://www.vtt.fi/inf/pdf/>)

Copyright © VTT 2005

JULKAISIJA – UTGIVARE – PUBLISHER

VTT, Vuorimiehentie 5, PL 2000, 02044 VTT
puh. vaihde 020 722 111, faksi 020 722 4374

VTT, Bergsmansvägen 5, PB 2000, 02044 VTT
tel. växel 020 722 111, fax 020 722 4374

VTT Technical Research Centre of Finland, Vuorimiehentie 5, P.O.Box 2000, FI-02044 VTT, Finland
phone internat. +358 20 722 111, fax + 358 20 722 4374

VTT Rakennus- ja yhdyskuntatekniikka, Betonimiehenkuja 5, PL 1806, 02044 VTT
puh. vaihde 020 722 111, faksi 020 722 7066

VTT Bygg och transport, Betongblandargränden 5, PB 1806, 02044 VTT
tel. växel 020 722 111, fax 020 722 7066

VTT Building and Transport, Betonimiehenkuja 5, P.O.Box 1806, FI-02044 VTT, Finland
phone internat. +358 20 722 111, fax +358 20 722 7066

Ritschkoff, Anne-Christine, Mahlberg, Riitta, Hakkarainen, Tuula, Salparanta, Liisa, Mannila, Juha, Posti, Olli, Kallio, Marke, Vesa, Anne, Löija, Mia, Iitti, Hanna, Takala, Soili, Mäntylä, Tapio & Levänen, Erkki. Rakennustuotteiden funktionaaliset pinnat [Functionalization of building material surface properties]. Espoo 2005. VTT Tiedotteita – Research Notes 2294. 45 s.

Avainsanat building materials, sol-gel processes, hybrid thin coatings, photocatalytic substances, titanium dioxide, steels, concrete, wood, property enhancement, surface properties, corrosion

Tiivistelmä

Sooli-geelitekniikkaan pohjautuvilla ohutpinnoitteilla voidaan räätälöidä ja parantaa rakennustuotteiden ja -materiaalien ominaisuuksia. Tässä tutkimuksessa selvitettiin kemialliselta koostumukseltaan poikkeavien sooli-geelipinnoitteiden (alkoksisilaanipohjaiset, orgaanisesti modifioidut pinnoitteet) vaikutusta puu-, teräs-, betoni- ja laastimateriaalien ominaisuuksiin, kuten naarmuuntumisen kestävyys, UV-kestävyyteen, korroosion estoon ja palonkestävyyteen. Passiivisesti toimivien sooli-geelipinnoitteiden lisäksi hankkeessa selvitettiin mahdollisuutta funktionalisoida pinnoitteita fotokatalyyttisten TiO₂-lisäysten avulla. Fotokatalyyttisiä pinnoitteita valmistettiin kaikille tutkittaville perusmateriaalityypeille.

Tutkimuksen tulokset osoittavat, että sooli-geelipinnoitteet parantavat puupintojen naarmuuntumisominaisuuksia. Varsinaista puun pintakovuutta ei kuitenkaan lisätä pelkkien ohutpinnoitteiden avulla. Pehmeänä materiaalina ohuen kovapinnoitteen alla oleva puu vaurioituu iskurasituksessa. Lupaavia tuloksia saavutettiin myös puun kosteuskäyttäytymisen ja UV-kestävyyden osalta. Lisäaineistetuilla ohutpinnoitteilla hidastettiin myös UV-valon aiheuttamia puumateriaalin värimuutoksia.

Ohutpinnoitteilla parannettiin myös teräsmateriaalien naarmuuntumisominaisuuksia ja estettiin korroosion muodostumista. Keraamipitoisilla pinnoitteilla parannettiin myös teräksen pintakovuutta.

Teräkselle tehdyt fotokatalyyttiset sooli-geelipinnoitteet hajottivat orgaanisia malliyhdisteitä transparenttinakin mutta säilyttivät kuitenkin omat mekaaniset ominaisuutensa. Betoni- ja laastipintojen puhdistuvuus parani joillakin titaanidioksidi-alusta-yhdistelmillä. Käsittelyn pitkäaikaiskestävyydestä ei kuitenkaan ole varmuutta.

Ritschkoff, Anne-Christine, Mahlberg, Riitta, Hakkarainen, Tuula, Salparanta, Liisa, Mannila, Juha, Posti, Olli, Kallio, Marke, Vesa, Anne, Löija, Mia, Iitti, Hanna, Takala, Soili, Mäntylä, Tapio & Levänen, Erkki. Rakennustuotteiden funktionaaliset pinnat [Functionalization of building material surface properties]. Espoo 2005. VTT Tiedotteita – Research Notes 2294. 45 p.

Keywords building materials, sol-gel processes, hybrid thin coatings, photocatalytic substances, titanium dioxide, steels, concrete, wood, property enhancement, surface properties, corrosion

Abstract

Properties of building materials and products can be tailored and enhanced by thin coatings based on sol-gel technique. In this study, the effect of different sol-gel hybrid coatings on the properties, such as on the scratch, UV, corrosion and fire resistance, of wood, steel, concrete and mortar materials was determined. Organically modified alkoxysilane-based thin coatings with different chemical composition were used. In addition to these coatings, functional thin coatings with photocatalytic TiO₂ were developed and the performance of the coatings on all the substrates mentioned above was studied.

The results show that the sol-gel coatings improve the scratch resistance of wood surfaces. However, the surface hardness of wood can not be enhanced by means of thin coatings. Soft wood substrates under hard thin coatings will after all be damaged when subjected to impact. Promising results related to moisture behaviour and UV resistance of wood were also achieved. In addition, the thin coatings tailored with ingredients in view of UV resistance retarded color changes of wood when exposed to UV light.

The thin coatings studied improved also the scratch and corrosion resistance of steel materials. The surface hardness of steel was improved by thin coatings containing ceramic components.

The photocatalytic sol-gel coatings broke down the organic model compounds used in this project for evaluation of the photocatalytic activity of the coatings. Despite the photocatalytic efficacy, the mechanical properties of the coatings were not impaired. Certain concrete and mortar surfaces were easier to clean when coated with some of the photocatalytic coatings. However, the long term durability of the surface treatments was not verified.

Alkusanat

Tässä julkaisussa esitetään Teknologian kehittämiskeskuksen (Tekes) Likaantumattomat pinnat 2002–2006 -ohjelmaan kuuluneen Rakennustuotteiden funktionaalisilla pinnoilla tulevaisuuden liiketoimintaa -projektin tuloksia.

Projektin rahoittivat Tekes, teollisuus ja VTT. Tutkimus toteutettiin yhteistyönä VTT:n ja Tampereen teknillisen yliopiston kanssa.

Tutkimuksen vastuullisena johtajana toimi Laura Apilo (VTT) ja projektipäällikkönä Anne-Christine Ritschkoff (VTT). Tutkimuksen toteutusta valvoi ja ohjasi johtoryhmä, jonka kokoonpano oli seuraava: Antti Suonranta (puheenjohtaja, UPM-Kymmene Oy), Sisko Sipilä (Tekes), Anja Klarin-Henricson (Electrowatt-Ekono Oy), Helena Turto (Maxit Oy Ab), Jukka Parviainen (HB-Betoni Oy), Risto Sipilä (Rautaruukki Oyj), Ralf-Johan Lamminmäki (Kemira Pigments Oy), Jouni Hamara (Tikkurila Oy), Tapio Mäntylä (TTY) ja Laura Apilo (VTT). Johtoryhmän työskentelyyn asiantuntijoina osallistuivat myös Aila Alakulju (Maxit Oy Ab Oy) ja Visa Vehmanen (Kemira Oy). Johtoryhmän sihteerinä toimi projektipäällikkö Anne-Christine Ritschkoff.

Kiitos kaikille tutkimuksen rahoittajille ja johtoryhmän jäsenille hankkeen käynnistämiseen ja toteutukseen suodusta panostuksesta.

Sisällysluettelo

Tiivistelmä.....	3
Abstract.....	4
Alkusanat.....	5
1. Johdanto.....	8
1.1 Sooli-geelipinnoitteet	8
1.2 Fotokatalyyttiset pinnoitteet.....	11
2. Tavoitteet	13
3. Materiaalit ja menetelmät	14
3.1 Tutkimukseen valitut perusmateriaalit	14
3.2 Tutkimukseen valitut pinnoitteet ja pinnoitusmenetelmät	14
3.2.1 Sooli-geelipinnoitteet ja pinnoittaminen.....	14
3.2.2 Fotokatalyyttiset pinnoitteet ja pinnoittaminen.....	15
3.3 Pinta- ja toimivuusominaisuuksien tutkimusmenetelmät.....	16
3.3.1 Pintaenergiämääritykset	16
3.3.2 Pinnoitteiden kulutuskestävyys.....	17
3.3.3 Pinnoitteiden vesihöyryn läpäisyominaisuudet.....	17
3.3.4 Pinnoitettujen näytteiden altistus UV-valolle	17
3.3.5 Pinnoitteiden palo-ominaisuudet.....	17
3.3.6 Pinnoitettujen teräsnäytteiden korroosio- koe	18
3.3.7 Ulkorakenteiden puhdistuvuuskoe	18
4. Tulokset ja tulosten tarkastelu	20
4.1 Ohutpinnoitteiden vaikutus puumateriaalin ominaisuuksiin	20
4.1.1 Ohutpinnoitteiden vaikutus puun pintakemiallisiin ominaisuuksiin ja topografiaan.....	20
4.1.2 Puupinnan kosteuskäyttäytyminen ja vesihöyrynläpäisevyys	22
4.1.3 Pinnoitteiden vaikutus puupinnan naarmuuntumisherkkyyteen ja kulutuskestävyyteen	23
4.1.4 Sooli-geelikäsitellyn puun UV-valon kestävyys.....	24
4.1.5 Fotokatalyyttinen TiO ₂ puupinnalla.....	26
4.2 Sooli-geelipinnoitteiden vaikutus teräsmateriaalin ominaisuuksiin.....	26
4.2.1 Ohutpinnoitteiden vaikutus teräsmateriaalin pintakemiallisiin ominaisuuksiin ja pintaenergiaan.....	27

4.2.2	Sooli-geelipinnoitteiden vaikutus teräspintojen kulutuksen ja naarmuuntumisen kestoon sekä kovuuteen.....	28
4.2.3	Fotokatalyyttiset sooli-geelipinnoitteet teräksillä	33
4.2.4	Pinnoitteiden vaikutus materiaalipinnan korroosion kestävyyyteen.....	34
4.3	Pinnoitteiden vaikutus materiaalipinnan palo-ominaisuuksiin.....	36
4.3.1	Sooli-geelipinnoitteiden vaikutus puumateriaalin palo-ominaisuuksiin..	36
4.3.2	Sooli-geelipinnoitteiden vaikutus teräksen emissiivisyyteen.....	36
4.4	Betonin fotokatalyyttiset pinnoitteet	37
4.4.1	Rappauslaastin puhdistuvuusominaisuuden parantaminen fotokatalyyttisen titaanidioksidilisäyksen avulla	39
4.4.2	Rappauslaastin fotokatalyyttiset pinnoitteet	39
5.	Loppuyhteenveto.....	42
	Lähdeluettelo	44

1. Johdanto

Materiaalipintojen ominaisuuksia voidaan muuttaa ohuiden pinnoitteiden tai pintakäsittelyiden avulla. Pintakäsittelyn ja ohutpinnoitteen välinen ero on häilyvä: periaatteessa pintakäsittelyssä ei tuoda uutta materiaalia käsiteltävään pintaan, vaan muutetaan itse materiaalin ominaisuuksia. Pintakäsittelyt voidaan jaotella esim. seuraavasti:

- pinnan kovuuden lisääminen: mm. liekki, induktio, laser
- suurienergiset käsittelyt: mm. ioni-implantaatio, elektronisuihku, laser
- diffuusiomenetelmät: mm. booraus, nitraus, hiilettäminen
- erikoiskäsittelyt: mm. magnetointi, kryogeeninen käsittely, vibraatio.

Ohutpinnoitteet ovat usein ainoa vaihtoehto, kun perusmateriaalin ominaisuudet eivät ole riittävät ko. sovellukseen ja halutaan säilyttää pinnan ulkonäölliset ominaisuudet mahdollisimman muuttumattomina. Ohutpinnoitteilla voidaan muuttaa materiaalin pintaominaisuuksia tai suojata materiaalia ympäristön vaikutuksilta.

1.1 Sooli-geelipinnoitteet

Sooli-geelitekniikkaa on käytetty puhtaasti epäorgaanisten sekä epäorgaanis-orgaanisten komposiittipinnoitteiden valmistukseen. Myös erilaisia amorfisia tai kiteisiä keraamioksideja voidaan valmistaa tällä tekniikalla. Sooli-geelitekniikalla valmistetuissa hybridimateriaaleissa on nanokokoinen, verkkomainen rakenne, jossa voidaan yhdistää polymeerien, keraamien ja metallien ominaisuuksia. Sooli-geelitekniikalla voidaan valmistaa matalissa lämpötiloissa hyvin ohuita pinnoitteita erilaisten materiaalien päälle ja muuttaa näiden pintaominaisuuksia (mekaaniset, optiset, sähköiset, kemialliset, topografiset sekä pinnan tiiveys ja suojaus) huomattavasti. Pintoja voidaan esimerkiksi muuttaa hydrofobisiksi tai hydrofiilisiksi sovelluksen mukaan.

Sooli-geelihybridimateriaaleja on tutkittu ja jonkin verran myös kaupallisesti sovellettu jo 1950-luvulta lähtien (Kolari, 1997; Arkles, 2001). Sooli-geelipinnoitteiden laajempaa käyttöä ovat aiemmin vaikeuttaneet geelin suuri kutistuminen kuivumisen yhteydessä ja geelirakenteen heikko lujuus, mutta nämä ongelmat voidaan pitkälti välttää hybridipinnoitteiden avulla. Hybridipinnoitteita on käytetty erilaisissa sovelluksissa, joita ovat mm. naarmuuntumista ja kulutusta kestävät pinnoitteet muoveilla, korroosionsuojapinnoitteet, huurtumattomat tai vettä hylkivät pinnoitteet sekä korkean lämpötilan suoja-pinnoitteet. Vanhimpia kaupallisia sooli-geelipinnoitteita ovat sinkkipitoiset epäorgaaniset maalit. Niitä on käytetty mm. korroosionestoprimerina sekä lämmönkestävinä pinnoitteina teräksille.

Sooli-geelipinnoitteet ovat tyypillisesti paksuudeltaan joitakin mikrometrejä, ja pinnoitus tapahtuu liuosmaisista lähtöaineista esim. kasto-, tela-, spin- tai spraypinnoituksella. Kontrolloidussa hydrolyysissä ja polykondensaatiossa muodostuu verkkomainen rakenne lämmön tai UV-säteilyn vaikutuksesta. Sooli-geeliin voidaan myös lisätä erilaisia metallisia tai keraamisia nanopartikkeleita, joilla voidaan edelleen vaikuttaa pinnoitteen ominaisuuksiin.

Sooli-geeliprosessien kemia perustuu epäorgaaniseen polymeroitumiseen, mutta myös orgaanista polymeroitumista voidaan hyödyntää pinnoitteiden valmistuksessa. Lähtöaineet ovat yleensä metalli-orgaanisia yhdisteitä, kuten alkoksiedeja. Prosessointiolosuhteet ja mm. pH vaikuttavat polymeroitumiskäyttäytymiseen ja sen tuloksena syntyvään geelirakenteeseen. Erityisesti pH:n vaikutus on huomattava: emäksisellä alueella syntyy usein erillisiä partikkeleita, joiden kokoa polymeroituminen kasvattaa. Happamalla puolella muodostuu puolestaan kolmiulotteisia verkkorakenteita, kun lähtöaineiden hydrolyysi- ja kondensaatioreaktiot johtavat metalli-happipohjaisten makromolekyyli-rakenteiden muodostumiseen. Hybrideissä aktiivisina, sidoksia muodostavina ryhminä toimivat OH-ryhmät. Mitä suurempi monomeerin funktionaalisuus on, sen monimutkaisempia ja haarautuneempia verkkorakenteita voi syntyä (Kolari, 1997; Arkles, 2001).

Sooli-geelin prosessointi tapahtuu kolloidisessa tilassa, jossa lähtöaineet ovat vesiliuoksena ja liuottimena toimii jokin alkoholi tai muu orgaaninen liuotin. Lähtöaineet saadaan reagoimaan katalyytin avulla, jolloin hydrolyysin kautta muodostuu sooli. Kemiallisten reaktioiden annetaan tapahtua haluttuun vaiheeseen, jolloin sooli on valmis pinnoitukseen. Applikoinnin jälkeen pinnoite kuivataan ja kovetetaan lämpö- tai UV-säteilyn avulla. UV-säteilyn avulla voidaan myös polymeroida mahdollisia orgaanisia ryhmiä pinnoitteessa (Kolari, 1997).

Sooli-geelipinnoitteita voidaan valmistaa eri tavoin. Eri menetelmiä ovat esimerkiksi kastopinnoitus, valutuspinnoitus, spin-coating, telapinnoitus ja ruiskutus. Kastopinnoituksessa pinnoitettava kappale kastetaan pinnoitusliuokseen tietyllä nopeudella, jolloin kappaleen koko pintaan jää pinnoitekerros. Pinnoitekerroksen paksuus riippuu mm. vetonopeudesta ja on tyypillisesti suurin pinnoitettavan kappaleen alaosassa ja pienin kappaleen yläosassa. Kastopinnoitus on nopea ja siisti menetelmä, joka sopii hyvin pienten kappaleiden pinnoitukseen. Valutuspinnoituksessa kallellaan olevan kappaleen pintaan valutetaan pinnoiteliuosta ja pinnoiteliuos valuu kappaleen pinnalla ja muodostaa ohuen pinnoitekerroksen. Pinnoite syntyy vain valutetulle alueelle, ja pinnoitepaksuus kasvaa usein jossain määrin valutussuunnassa.

Spin-coating-menetelmässä tasomaisen kappaleen pintaan levitetään ohut ja tasainen pinnoitekerros keskipakovoiman avulla. Keskelle pinnoitettavaa kappaletta applikoidaan haluttu määrä pinnoiteliuosta, minkä jälkeen kappaletta pyöritetään hyvin suurella nopeudella, jolloin pinnoiteliuos leviää kappaleen pinnalle keskipakovoiman johdosta.

Spin-coating-menetelmällä saadaan aikaan hyvin tasaisia, pinnoitepaksuudeltaan homogeenisiä sekä hyvin ohuita pinnoitteita. Spin-coating-menetelmää käytetään esimerkiksi optisten linssien pinnoitukseen. Haittapuolena spin-coating-menetelmässä ovat laitevaatimukset sekä vaatimukset pinnoitettavalle kappaleelle, kuten pienehkö laitteeseen soiva kappalekoko. Telapinnoitus on tarkoitettu pääasiassa kalvomaisille substraateille, jotka kuljetetaan telapinnoitusyksikön läpi. Rasteritela applikoi halutun määrän pinnoitetta substraatin pintaan. Telapinnoitus on nopea menetelmä ja toimii hyvin suuren tuotantomäärän vaativassa teollisessa tuotannossa. Ruiskupinnoitus on pinnoitusmenetelmä, jossa pinnoiteliuos ruiskutetaan tasaiseksi kalvoksi pinnoitettavan materiaalin pintaan. Menetelmä on nopea mutta vaatii riittävän ilmastoinnin liuotinten nopean haihtumisen vuoksi. Ruiskutus sopii hyvin teolliseen tuotantoon, ja sillä voidaan pinnoittaa myös kolmiulotteisia pintoja.

Sooli-geelipinnoitteet ovat tyypillisesti hyvin ohuita, aina alle 1 µm paksuudesta (puhtaat keraamipinnoitteet) noin 100 µm paksuuteen asti.

Hybridipinnoitteiden ominaisuudet muuttuvat orgaanisen osan vähenemisen tai lisääntymisen mukaan. Taulukossa 1 esitetään, miten läpinäkyvän komposiitin ominaisuudet muuttuvat keraamisen ja polymeerisen osan pitoisuuden mukaan. Komposiitin kovuus ja kulumiskestävyys paranevat keraamisen osan määrän kasvaessa (Arkles, 2001).

Taulukko 1. Eräiden läpinäkyvien materiaalien ominaisuuksia (Arkles, 2001).

Materiaali:	Tiheys (g/ cm ³):	Suhteellinen abraasio (10 ⁻³ mm ³ /sykli):	Vickers-kovuus (kg/mm ²):
SiO ₂ -lasi	2,20	12	700
SiO ₂ –33 % PMMA	1,85	35	220
PMMA	1,20	350	30

Sooli-geelipinnoitteiden ominaisuuksiin voidaan vaikuttaa valmistusvaiheessa, erityisesti hydrolyysivaiheessa. Ominaisuuksiin vaikuttavia tekijöitä ovat mm. seuraavat:

- liuoksen konsentraatio ja lähtöaineet
- liuoksen pH
- liuoksen viskositeetti
- liuoksen lämpötila
- veto/kasto/levitysnopeus
- lämpökäsittelyaika, lämpötila
- UV-käsittely
- hydrolyysiaste.

Sooli-geelitekniikalla voidaan valmistaa eri pinnoille räätälöityjä pinnoitteita, mutta varsinaista "yleispätevää" kaikille pinnoille soveltuvaa pinnoitetta ei muuttujien runsauden vuoksi voida valmistaa. Sooli-geelitekniikalla voidaan pinnoitteiden lisäksi valmistaa erittäin puhtaita tasaisen partikkelikoon jauheita, seosjauheita, mikropalloja, kontrolloidun läpäisevyyden omaavia joko tiiviitä tai huokoisia kalvoja, kemiallisesti aktiivisia huokoisia kalvoja, kuituja, keraamivaahoja sekä pienehköjä monoliittisiä kappaleita.

1.2 Fotokatalyyttiset pinnoitteet

Kun energisoiva säteily absorboituu fotokatalyyttiseen materiaaliin, syntyy materiaaliin liikkuvia elektroneja ja vastaavasti aukot liikkuvat materiaalin pintaan ja hajottavat pinnalle absorboituneita orgaanisia ainesosia. Tätä ilmiötä kutsutaan fotokatalyysiksi. Fotokatalyysia voidaan hyödyntää likaantumattomuuden lisäksi myös mm. myrkyllisten yhdisteiden hajottamisessa. Titaanidioksidilla on erityinen fotokatalyyttinen luonne, eli se voidaan aktivoida valolla käyttämällä pääasiassa valon UV-aallonpituuksia (Nakajima et al., 2000; Balasubramanian et al., 2003; Benedix et al., 2000).

Titaanidioksidilla on kolme eri kiteistä muotoa: rutiili, anataasi ja brukiitti. Anataasi on fotokatalyyttisesti aktiivisempi kuin muut titaanidioksidin muodot, sillä sen band gap -energia on 3,2 eV, joka vastaa ultraviolettivaloa. Band gap -energia tarkoittaa minimienergiaa, jolla puolijohtavasta materiaalista tulee sähköä johtava. UV-valon kohdistuessa anataasiin tulee oksidista sähköä johtava. Elektronit liikkuvat vapaasti jättäen jälkeensä valenssiaukkoja, jotka reagoivat esimerkiksi veden kanssa muodostaen hydroksiradikaaleja. Nämä aukot ja radikaalit ovat vahvoja hapettajia, jotka voivat hapettaa useimpia orgaanisia materiaaleja. Fotokatalyyttisten reaktioiden lopputuotteena saadaan pääasiassa hiilidioksidia (CO₂) ja vettä (H₂O) (Fujishima et al., 1999).

Titaanioksidin fotokatalyyttiset ominaisuudet saadaan käyttöön integroimalla esimerkiksi nanokokoisia TiO₂-partikkeleita pinnoitteisiin. Pinnoitteiden pintaan jäävä orgaaninen materiaali, kuten erilainen lika, hajoaa UV-säteilyn vaikutuksesta ja on helppo puhdistaa. Tähän riittää tällöin esim. sadevesi (vrt. Pilkington-ikkunat). TiO₂-pinnoitteet ovat myös voimakkaasti hydrofiilisiä UV-säteilyn alaisena, jolloin pinnoista muodostuu helposti puhdistettavia. TiO₂-pinnoitteita on valmistettu mm. sooli-geelitekniikalla, mutta myös esimerkiksi kemiallista kaasufaasipinnoitusta (CVD) on käytetty (Nakajima et al., 2000; Balasubramanian et al., 2003; Benedix et al., 2000).

Titaanidioksidin likaa hajottavaa ominaisuutta on tutkittu paljon mm. Japanissa ja sitä käytetään hyväksi jo monissa eri sovelluskohteissa. Titaanidioksidia on käytetty itsestään puhdistuvissa pinnoissa, ilman puhdistuksessa, veden puhdistuksessa, huurtumattomissa pinnoissa sekä antibakteerisissa sovelluksissa (deodorantit) (Nakajima et al., 2000; Balasubramanian et al., 2003; Benedix et al., 2000).

Ohuita titaanidioksidipinnoitteita on valmistettu CVD-tekniikalla, elektrodepositiolla, elektroforeesilla ja sooli-geelitekniikalla. Sooli-geelitekniikalla voidaan valmistaa fotokatalyyttisiä pinnoitteita joko titaanialkoksiedeista tai modifioimalla sooli-geeliä nanoke-raamijauheella.

Titaanidioksidipinnoitteen fotoaktiivisuus riippuu pinnoitteen huokoisuudesta, raekoosta ja faasirakenteesta, pinnan karheudesta sekä pinta-alasta. TiO_2 -pinnoitteiden fotokatalyyttisyyttä on pyritty parantamaan sekä orgaanisilla (mm. PEG) ja metallisilla (mm. Cr) että epäorgaanisilla lisäyksillä (mm. SiO_2). Näillä hallituilla epäpuhtauksilla titaanidioksidia douppaamalla voidaan fotokatalyyttisyyttä siirtää toimimaan myös pidemmillä aallonpituuksilla, jolloin näkyvän valon alue pystytään hyödyntämään tehokkaammin (Balasubramanian et al., 2003).

2. Tavoitteet

Tutkimuksen ensisijaisena tavoitteena oli kehittää uusia funktionaalisia ratkaisuja materiaalien pintaominaisuuksien muokkaamiseksi.

Tutkimuksessa tarkasteltiin pinta-, rakenne- ja materiaaliratkaisujen mekaanisia ja toimivuusominaisuuksia sekä arvioitiin alustavasti ratkaisujen teknistaloudellista kannattavuutta, jonka perusteella yrityksissä voidaan tehdä tuotekehitystä koskevia päätöksiä. Hankkeen tavoitteena on edistää erityyppisten rakennusmateriaalien ja -tuotteiden yhdistämistä rakentamisessa ja samalla edistää myös rakennusmateriaalituottajien yhteistoimintaa toimialan markkinoilla.

Tutkimuksen tavoitteena oli lisäksi tutkia titaanidioksidin käyttöä rakennusmateriaalien likaantumisen ja pilaantumisen estossa.

3. Materiaalit ja menetelmät

3.1 Tutkimukseen valitut perusmateriaalit

Tutkimukseen sisällytettiin erityyppisiä rakennusmateriaaleja: teräs (sinkitty, kromattu sinkitty, polyesterikäsittelyllä suojattu ja käsittelemätön rakenneteräs), puu (koivun- ja männyn pintapuu, koivu- ja havuviilu), betoni (hyvin puhtaanapysyvä betonityyppi ja puhdistettavuusominaisuuksiltaan tavanomainen betonityyppi) ja laasti (sementtilaasti ja kalkkisementtilaasti).

3.2 Tutkimukseen valitut pinnoitteet ja pinnoitusmenetelmät

3.2.1 Sooli-geelipinnoitteet ja pinnoittaminen

Tutkimuksessa on kehitetty ja testattu erilaisia, tyypillisesti osittain orgaanisesti modifioituja keraamisia pinnoitteita, joiden koostumuksen ja valmistusparametrien (mm. hydrolyysiasteen ja kondensaatiotyyppien modifioinnin) vaikutusta pinnoitteiden ominaisuuksiin on tarkasteltu. Pinnoitteita jatkomodifioitiin saatujen tulosten perusteella. Pinnoitukset tehtiin pääosin valutus- ja ruiskupinnoituksina.

Sooli-geelipinnoitteiden valmistuksessa lähdettiin nestemäisistä raaka-aineista ja orgaanisen ja epäorgaanisen osuuden yhdistäminen toteutettiin molekyylimittakaavassa, jolloin perinteisille yhdistelmämaalipinnoitteille tyypillisiä makroskooppisia faasirajoja ei esiinny. Nestemäiset lähtöaineet verkkoutettiin ja kiinteytettiin hydrolyysi- ja polykondensaatioreaktioiden avulla. Liuotinten poisto ja pinnoitteen loppukovetus tehtiin pääasiassa lämmön avulla.

Tutkimuksessa käytetyt ohutpinnoitteet ovat pääasiassa alkoksisilaanipohjaisia orgaanisesti modifioituja pinnoitteita. Orgaaninen osuus pinnoitteissa on akryylityyppistä osittain oksastunutta suoraketjuista hiilivetyketjua, ja epäorgaaninen osuus muodostuu pääosin pii-happiverkostosta. Hankkeessa on vertailtu mm. pinnoitteiden orgaanisen osuuden määrän vaikutusta pinnoitteiden ominaisuuksiin. Näitä pinnoitteita ovat olleet PRO_00, PRO_05 ja PRO_10 -pinnoitteet, joissa orgaanisen osuuden määrä kasvaa taulukon 2 mukaisesti. Taulukon ensimmäisellä rivillä ilmoitetaan orgaanisen osuuden määrä kokonaisuudesta (loppuosa on epäorgaanista verkostoa). Lisäksi taulukossa eritellään eri alkuaineiden osuudet pinnoitteessa pääkomponentteittain. Alkuaineiden lisäksi pinnoitteissa on käytetty pieniä määriä prosessointi- yms. lisäaineita.

Taulukko 2. PRO-pinnoitteiden koostumus pääkomponenteittain.

Kem. koostumus (massa-%)	PRO_00	PRO_05	PRO_10
Orgaaninen osuus	0	38,0	54,1
Si	46,7	29,0	22,4
C	0	27,1	36,4
O	53,3	40,5	36,4
H	0	3,4	4,8

Pinnoitteiden kovetus ja liuotinten poisto tapahtui lämpökaapissa 110 °C lämpötilassa 60 minuutin lämpökäsittelyllä. Lämpökäsittelyaikaa voi pinnoite-alustamateriaalikohtaisesti lyhentää tarvittaessa. Lämpökäsittelyajan optimointia suoritetaan tarpeen mukaan jatkotutkimuksissa.

Tutkimukseen sisällytettiin sooli-geelipinnoitteiden lisäksi myös muutamia teollisia pinnoitteita. Vertailumateriaalina ja sooli-geelipinnoitettavina alustoina mukana oli myös teollisesti erilaisilla polyesteripinnoitteilla käsiteltyä terästä.

3.2.2 Fotokatalyyttiset pinnoitteet ja pinnoittaminen

Tutkimukseen on sisällytetty eri tekniikoilla valmistettuja fotokatalyyttisiä pinnoitteita. Niihin kuuluvat muun muassa TiO₂-modifioidut sooli-geelipinnoitteet sinkitylle teräkselle, puulle sekä betoni- ja laastimateriaalille. Titaanidioksidgeina käytettiin neljää erilaista fotokatalyyttisesti aktiivista kaupallista titaanidioksidia.

Puumateriaaleina olivat koivu ja mänty. Teräsmateriaalina käytettiin lähinnä sinkittyä terästä. Kuumasinkitty teräs otettiin tutkimuskohteeksi lähinnä potentiaalisen titaanioksidin kiinnitettävyyden kannalta. Betonipintoina oli kaksi erilaista betonipintaa ja laastipintoina sementtilaastit ja kalkkisementtilaastipinnat.

Alustamateriaalit karakterisoitiin mikrorakenteellisesti ja etenkin betoni- ja laastialustat myös huokosominaisuuksiensa puolesta. Puun mikrorakenteen tarkastelulla varmistettiin, että puun pinnassa on mahdollisia titaanidioksidipartikkeleille sopivia huokosia ja koloja. Huokosominaisuuksien eli avoimen huokoisuuden ja huokoskoon oletettiin olevan ratkaisevassa osassa titaanidioksidin kiinnityksen kannalta. Sopiva huokoskoko voisi lukita titaanidioksidipartikkelit tai agglomeraatit alustaan.

Fotoaktiivisina titaanidioksidijauheina käytettiin Kemira Pigments Oy:n ANX type N, Degussan P25 (yleisimmin tutkittu fotoaktiivinen TiO₂) -jauhetta sekä japanilaisia pinnoitettuja jauheita Taihei Chemicalsilta (piidioksidipinnoitettu) sekä Showa Denkolta

(apatiittipinnoitettu jauhe). Pinnoitettujen jauheiden tarkoituksena on helpottaa jauheen kiinnitystä alustaan tai matriisiin siten, että fotokatalyyysin hajottava vaikutus alustaan voitaisiin minimoida. Kemiran mittausten mukaan pinnoitettujen jauheiden aktiivisuus oli pienempi kuin pinnoittamattomien jauheiden.

Jauheista valmistettiin impregnointia varten vesipohjaisia lietteitä eri apuaineilla, joiden tarkoitus oli parantaa titaanidioksidin kiinnitystä alustaan siten, että fotoaktiivisuus saataisiin säilytettyä. Impregnointilietteitä käytettiin puulle, betonille ja laasteille. Kiinnitysapuaineina puulle käytettiin vesilasiasia, silikoniöljyä (in situ tapahtuva UV-valon avulla tapahtuva katalyyttinen hapetus piidioksidiksi) sekä kalsiumkloridia (suolasiltojen avulla tapahtuva kiinnitys). Betonin ja laastin yhteydessä kiinnitysapuaineita ei käytetty vaan partikkelien odotettiin lukittuvan alustan pinnan huokosiin. Pintojen käsittelyt tapahtuivat kasto- ja sivelypinnoituksina. Betoni- ja laastinäytteet käsiteltiin kaikki samantyyppisillä lietteillä, joissa oli veden lisäksi hiukan etanolia kostutusta parantamassa. Muuttujana lieteissä ja käsittelyissä oli käytetty jauhe, joten käsittelyjä oli yhteensä neljä erilaista.

3.3 Pinta- ja toimivuusominaisuuksien tutkimusmenetelmät

Materiaalin pintaominaisuudet (kemiallinen rakenne ja topografia) ovat vastuussa materiaalin pinnan käyttäytymisestä ja vuorovaikutuksista muiden materiaalien ja epäpuhtauksien kanssa. Pinnan kemia vaikuttaa siihen, kuinka voimakkaasti pinta vetää puoleensa epäpuhtauksia ja kuinka voimakkaasti epäpuhtaudet tarttuvat materiaaliin kemiallisilla sidoksilla tai muilla molekylaarisilla voimilla. Topografia puolestaan vaikuttaa mm. epäpuhtauksien mekaaniseen tartuntaan. Mikroskopiaa ja profilometriaa käytettiin tässä tutkimuksessa pintojen topografian määrittämiseen.

3.3.1 Pintaenergiämääritykset

Kontaktikulmamittausten ja niistä laskettavien pintaenergioiden perusteella saadaan tietoa pintojen kemiasta. Näiden pintaominaisuuksien vertailu on hyvä lähtökohta pintojen likaantumisherkkyiden ja puhdistuvuuden etukäteisarviointiin. Tutkittavien rakennusmateriaalien pintaominaisuuksien kartoittaminen koostuu pääasiallisesti kontaktikulmamittauksista, joissa määritetään neljän erityyppisen liuoksen (formamidi, etyleeniglykoli, diiodometaani, tislattu vesi) kosketuskulmia kyseisillä pinnoilla. Kontaktikulmatuloksista on laskettu edelleen materiaalien pintaenergiat pintojen kemiallisen luonteen selvittämiseksi.

3.3.2 Pinnoitteiden kulutuskestävyys

Sooli-geelipinnoitteiden vaikutusta teräsmateriaalien kulutus- ja naarmunkestävyyteen selvitettiin maalinpesulaitteelle (DIN 53 788, osa 2) kehitetyllä menetelmällä. Menetelmässä tutkittavaa pintaa kulutettiin maalinpesulaitteeseen asennetulla karhunkieliharjalla, jonka kulutuspainoksi säädettiin 8 g/cm^2 . Kulutuksia jatkettiin aina 700 kulutuskierrokseen asti ja kulutettavan pinnan ominaisuuksia määritettiin kontaktikulmamittausten avulla aina 50–100 kierroksen välein. Kontaktikulmamittausten lisäksi pinnoitteiden kulumista seurattiin kiiltomittauksilla (Micro-Tri-Gloss kiiltomittari, 60°). Pinnoitteiden naarmunkestävyyttä selvitettiin myös tappikulutusmenetelmän avulla.

Pinnoitteiden kulumista, pinnoitteen ja kulutuspalan välisen kitkan arvoa ja kitka-arvon muutosta kulumisen funktiona mitattiin VTT:llä kehitetyllä ns. tappikulutuslaitteella. Ko. laitteistoa on kehitetty ohutpinnoitteille soveltuvaksi ja varsinaiset mittaukset on aloitettu projektin ensimmäisen vaiheen loppupuolella.

3.3.3 Pinnoitteiden vesihöyryn läpäisyominaisuudet

Sooli-geelipinnoitteiden vesihöyrynläpäisevyyttä tutkittiin ns. kuppimenetelmän avulla (EN 12087). Kokeessa käytettiin halkisijaltaan 56,3 mm:n kuppia, jonka pohjalle laitettiin CaCl_2 -suolaa (RH 0 %, 23°C) ja joka suljettiin asettamalla pinnoittamaton tai pinnoitettu $60 \times 60 \times 5 \text{ mm}$:n koivunäyte kupin suun päälle. Kuppisysteemien ulkopuoliset olosuhteet olivat RH 52 %, 22°C . Kokeen aikana punnittiin systeemien painoa säännöllisesti ja tuloksista laskettiin mm. näytteiden vesihöyrynvastuskerroin μ .

3.3.4 Pinnoitettujen näytteiden altistus UV-valolle

Sooli-geelipinnoitteiden vaikutusta eri materiaalien UV-valon keston tutkittiin nopeutella koejärjestelyllä. Näytteitä valotettiin suljetussa sääkaapissa Osram Ultra-Vitalux -lampuilla 50 + 50 h. Altistuksen aikana kaapin sisälämpötilaa kontrolloitiin ilmakierrolla. Näin varmistettiin, ettei lämpötila noussut yli 35°C :n. Näytteiden saama UV-valon määrä vastasi 50. pohjoisella leveysasteella aurinkoisena kesäpäivänä mitattavaa keskimääräistä säteilymäärää. Altistusten jälkeen mitattiin näytteiden väri- ja kiiltomuutokset.

3.3.5 Pinnoitteiden palo-ominaisuudet

Kehitettyjen sooli-geelipinnoitteiden vaikutusta koivun ja männyn pintapuumateriaalien palo-ominaisuuksiin selvitettiin kartiokalorimetrikokeilla standardin ISO 5660-1 mukai-

sesti (ISO 5660-1, 2002). Kartiokalorimetrikokeessa tutkittavan näytteen pintaan kohdistetaan voimakas lämpörasitus (tyypillisesti 10–75 kW/m²) kartiomaisella säteilyllä. Menetelmän avulla voidaan selvittää mm. paloteho näytteen pinta-alaan suhteutettuna (kW/m²), syttymisaika ja savuntuotto.

VTT on kehittänyt yksinkertaisen, nopean ja edullisen koemenetelmän, jonka avulla voidaan määrittää metallisten rakenneaineiden, esim. teräksen, emissiivisyys lämpötilan funktiona huoneenlämpötilasta aina tulipaloissa esiintyviin lämpötiloihin saakka (Palo-
poski & Keski-Rahkonen, 2004). Menetelmässä tutkittavat näytteet asetetaan kuumaan uuniin ja niiden lämpötilan muutosta seurataan. Tulosten perusteella lasketaan näytteiden emissiivisyys lämpötilan funktiona.

3.3.6 Pinnoitettujen teräsnäytteiden korroosio- koe

Sooli-geelipinnoitteiden vaikutusta teräsmateriaalien korroosionkestävyyteen selvitetiin nopeutetun koejärjestelyn avulla. Kokeessa sovellettiin ASTM G-85 -standardin mukaista proheesiomenetelmää, jossa koekappaleita altistetaan 0,05 % NaCl:a ja 0,35 % NH₄:ää sisältävälle suolasumulle. Koekappaleiden kunto arvosteltiin sovelletusti SFS-ISO 4628 -standardin mukaisesti.

Näytteet altistettiin suolasumulle sooli-geelipinnoittamattomina ja kahdella pinnoitteella pinnoitettuna. Näytteitä tarkasteltiin 15 ja 50 altistusjakson jälkeen (1 sykli = 1 h suolasumua ja 1 h kuivaus +35 °C).

3.3.7 Ulkorakenteiden puhdistuvuus- koe

VTT:llä kehitettiin ulkorakenteiden puhdistuvuus-
koe. Tutkittavien pintojen väri mitataan spektrofotometrillä (Minolta 525 i). Näytteiden pinnalle levitetään tutkittava lika, minkä jälkeen väri mitataan uudelleen. Näytteiden tutkimuspinta altistetaan vuoroittaiselle sateelle ja UV-säteilylle. Kokeen jälkeen näytteiden väri mitataan uudelleen.

Tässä tutkimuksessa näytteet liattiin sumuttamalla niiden pinnalle Degussan Printex 300 furnace black -jauhetta. Sadetus-UV-jaksojen lukumäärä oli 15. Jaksojen pituus ja sateen voimakkuus esitetään taulukossa 3.

Taulukko 3. Likaantuvuuskokeen viikoittaiset rasisusjaksot.

Pv.	UV	Sade		Pimeä
Ma	8 h	10 h 0,017 mm/min		6 h
Ti	8 h	10 h 0,017 mm/min		6 h
Ke	8 h	10 h 0,017 mm/min		6 h
To	8 h	10 h 0,017 mm/min		6 h
Pe	8 h	5 min 3,5 mm/min	9 h 55 min 0,017 mm/min	6 h
La				24 h
Su				24 h

4. Tulokset ja tulosten tarkastelu

4.1 Ohutpinnoitteiden vaikutus puumateriaalin ominaisuuksiin

Sooli-geelipinnoitusta puulle on tutkittu melko vähän. Pääasiassa on yritetty vaikuttaa puun palonkestoon, UV-valon keston, dimensionaaliseen pysyvyyteen, likaantumiseen, sieni- ja home-kasvustojen estoon sekä mekaaniseen kestävyyskykyyn. Sooli-geelimenetelmä puun pinnoituksessa on erittäin mielenkiintoinen, sillä sooli-geelitekniikassa käytetyt lähtöaineet ovat sitoutuneet kovalenttisesti puun kuituihin ja puun molekyyliin, pääasiassa selluloosaan. Sooli-geelitekniikalla on valmistettu myös erilaisia puu-metallialkoksidi-komposiitteja, joissa puun solujen ja kuitujen seinämiin on imeytetty lähtöaineita (Tсахабалала, 2003a).

Sooli-geelitekniikalla voidaan siis tehdä puun pintaan hyvin huokoinen ja ohut tai tiiviimpi ja hieman paksumpi pinnoitekerros käyttökohteen tarpeiden mukaan. Lisäksi puun sisään voidaan imeyttää pinnoiteainetta, jolloin puun kuidut ja muut komponentit impregnoituvat pinnoiteaineella ja saadaan uusia ominaisuuksia myös puun sisälle.

Sooli-geelitekniikalla puu voidaan modifioida paremmin esimerkiksi vettä hylkiväksi, kulutusta kestäväksi, huonosti syttyväksi, paremmin puhtaana pysyväksi, homeiden ja sienien kasvua estäväksi ja UV-säteilyn kestäväksi. Puulle voidaan tuoda tiettyjä ominaisuuksia tietyillä lähtöaineilla ja niiden yhdistelmillä.

Nestemäisistä lähtöaineista pinnoitteita valmistettaessa puun sisään imeytyy aina lähtöaineita ja liuottimia, sillä puu on hyvin huokoinen materiaali. Tämä lisää pinnoitesoolien kulutusta puulla verrattuna täysin tiiviiden pintojen pintojen, esimerkiksi metallien, pinnoittamiseen. Kuitenkin esimerkiksi ruiskuttamalla voidaan saada lähes pelkästään puun pinnassa olevia pinnoitteita. Pinnoitesoolin imeytymistä voidaan hallita myös kylmällä puulla, niin että pinnoite muodostuu tasoittavana tiiviinä kerroksena vain puun pinnalle. Usein mitä enemmän pinnoite sisältää polymeeriä, sitä vähemmän pinnoite imeytyy puun sisään (Tсахабалала, 2003a; Tсахабалала, 2003b; Winfield, 2001; Allen, 2002; Okawa, 2002; Podgorski, 2000).

4.1.1 Ohutpinnoitteiden vaikutus puun pintakemiallisiin ominaisuuksiin ja topografiaan

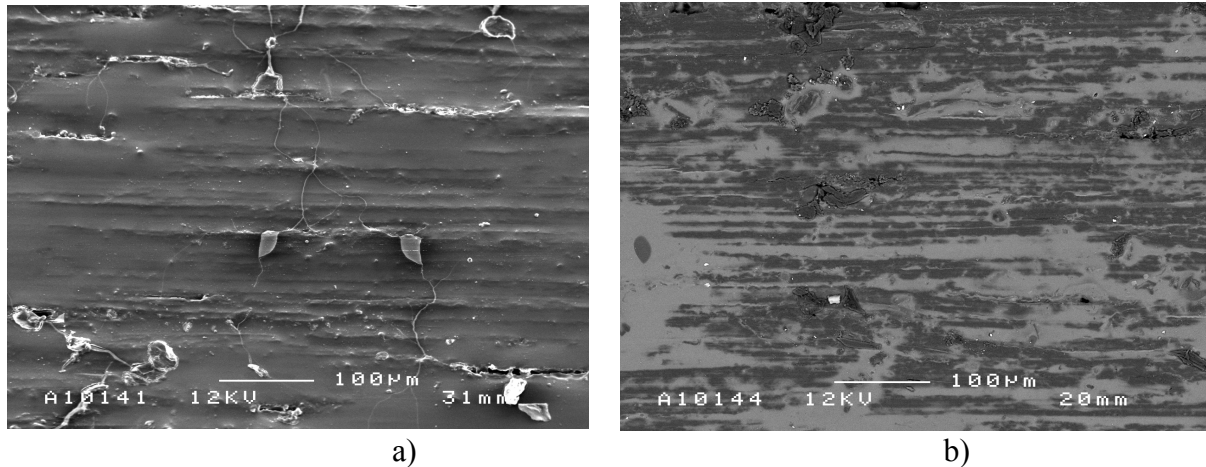
Tutkittavista puumateriaaleista (mänty ja koivu) määritettiin pintaenergiaominaisuudet ennen ja jälkeen karhunkielikulutuksen neljän liuottimen sarjalla tehtyjen kontaktikulmamääritysten avulla (taulukko 4). Kehitteillä olevat pinnoitteet PRO_00, PRO_05 ja PRO_10 alensivat mänty- ja koivualustojen pintaenergiaa. Pintaenergiaa alentava vai-

kutus oli PRO_05 ja PRO_10 -pinnoitteilla suurempi kuin PRO_00-pinnoitteella, mikä on odotettu tulos jälkimmäisen kemiallisen koostumuksen tuntien (ei polymeerinen kuten PRO_05 ja 10). Pinnoitteiden polymeerisen osuuden kasvaessa pinnoitepaksuudet kasvavat, jolloin pinnan peittokyky ja sileyks lisääntyvät, mikä osaltaan vaikuttaa PRO_05:llä ja PRO_10:llä saattuihin suhteellisen alhaisiin pintaenergioihin. Männyllä kehitteillä olevat pinnoitteet alensivat selvästi pinnan polaarisuutta (polaarinen tekijä alhainen).

Taulukko 4. PRO-pinnoitteilla pinnoitettujen puunäytteiden pintaenergia-arvot. Näytteet kulutettu karhunkielellä. γ^p on pintaenergian (γ_s) polaarinen tekijä ja γ^d dispersiivinen tekijä.

Materiaali	Pinnoite	γ^p	γ^d	γ_s	γ^p	γ^d	γ_s
		(mJm ⁻²)	(mJm ⁻²)	(mJm ⁻²)	(mJm ⁻²)	(mJm ⁻²)	(mJm ⁻²)
				kuluttamaton	700 edestakaista hankausta		
Käsittämätön mänty	–	10,2	33,8	44,0	nd	nd	nd
	PRO00	3,4	33,9	37,3	2,7	50,0	52,7
	PRO05	3,7	30,2	33,9	6,6	41,9	48,5
	PRO10	5,8	26,8	32,6	3,5	48,1	51,6
Käsittämätön koivu	–	7,7	39,1	46,8	nd	nd	nd
	PRO00	7,8	38,6	46,4	22,5	34,2	56,7
	PRO05	5,8	34,7	40,5	8,8	43,7	52,5
	PRO10	8,0	35,9	43,9	3,7	50,2	53,9
Vertailupinnat							
Polypropeenikalvo		1,2	27,6	28,8	nd	nd	nd

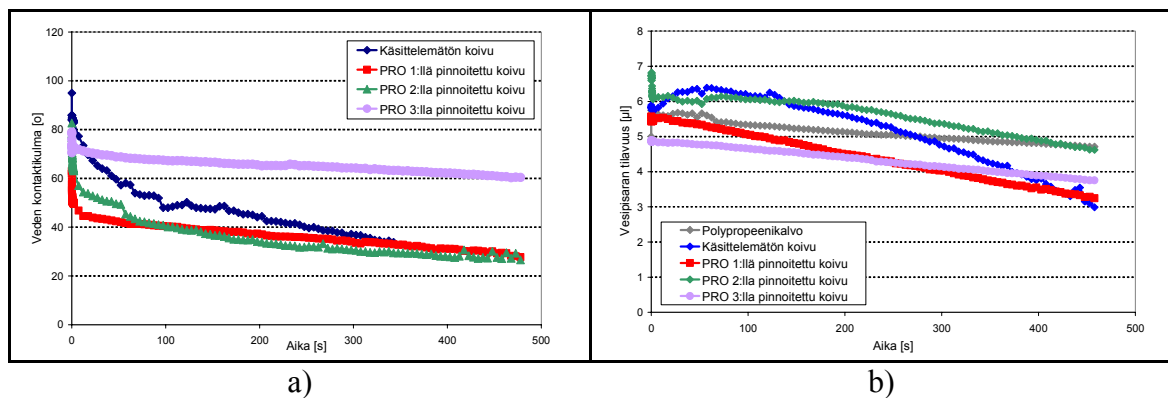
SEM-analyysit (scanning electron microscopy) osoittivat, kuinka esim. PRO_05-pinnoite tasoittaa selvästi puun pintarakennetta. Mäntyalustalla PRO_05-pinnoitteessa tosin havaittiin jonkin verran "hiushalkeamia", epäjatkuvuuskohtia ja pinnoitteen paksuuseroja (kuva 1).



Kuva 1. PRO_05-pinnoitetun männyn SEM-kuvaus: a) sekundaarielektronikuvaus ja b) back-scatter-elektronikuvaus. Pinnoite tasoittaa puun pintarakennetta, mutta pinnoitteessa nähdään halkeamia ja epäjatkuvuuskohtia a). Pinnoitteen paksuudessa eroja eri kohdissa alustaa, mikä näkyy BS-kuvan b) sävyeroina (vaalea alue tiiviimpää tai raskaampaa materiaalia, tumma kevyempää materiaalia).

4.1.2 Puupinnan kosteuskäyttäytyminen ja vesihöyrynläpäisevyys

Veden kontaktikulmamittaukset osoittivat, että sooli-geelipinnoite PRO_10 paransi selvästi sekä männyn että koivun (kuva 2a) vedenhylkivyyttä. PRO_10-pinnoite oli myös suhteellisen tiivis. Tämä voitiin todeta siten, että seurattiin vesipisaran tilavuuden muutosta PRO_10-pinnoitteen ja läpäisemättömän PP-kalvon päällä (vrt. kulmakertoimia kuvassa 2b). Vesipisaran tilavuus muuttui näiden pintojen päällä lähinnä haihtumisen seurauksena. PRO_00- ja PRO_05-pinnoitteilla ei saatu juurikaan muutosta puualustojen vedenhylkivyyden- ja läpäisevyysominaisuuksiin. Tulokset viittaavat siihen, että tiettytyypiset sooli-geelipinnoitteet, kuten tässä tapauksessa polymeerisin PRO_10, voivat toimia kosteuseristeinä.



Kuva 2. Sooli-geelipinnoitteen vaikutus koivun kosteuskäyttäytymiseen: vesipisaroiden kontaktikulmat a) ja tilavuudet b) PRO-pinnoitetuilla koivualustoilla.

Koivunäytteiden vesihöyrynvastuskertoimet μ ja kosteuden virtausnopeudet näytteiden läpi esitetään taulukossa 5. Tuloksista nähdään, että PRO_00-pinnoitetuilla näytteillä oli 4-kertainen ja PRO_05-pinnoitetuilla näytteillä 7-kertainen vesihöyrynläpäisyvastus verrattuna käsittelemättömään koivuun.

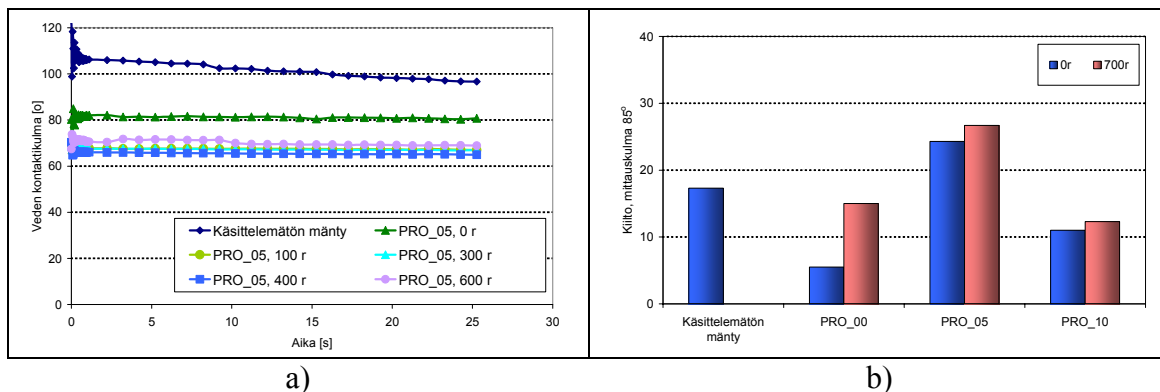
Taulukko 5. Käsittelemättömien ja PRO-pinnoitettujen näytteiden (paksuus 5 mm) vesihöyrynvastuskertoimet.

Näyte	Kosteuden virtausnopeus näytteen läpi (kg/s)	Vesihöyrynvastuskerroin, μ
Käsittelemätön koivu	26,2x10 ⁻¹¹	510
PRO00-pinnoitettu koivu	8,3x10 ⁻¹¹	2 092
PRO05-pinnoitettu koivu	4,6x10 ⁻¹¹	3 692

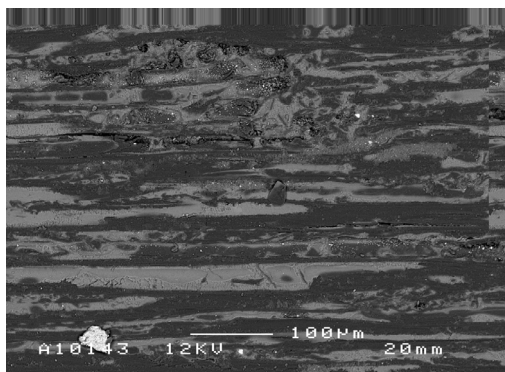
4.1.3 Pinnoitteiden vaikutus puupinnan naarmuuntumisherkyyteen ja kulutuskestävyyteen

Kulutustestinä tutkimuksessa käytettiin ns. karhunkielikulutusta, jossa maalinpesulaitteen (Erichsen, DIN 53 778, osa 2) liikkuvan harjan paikalle asennettiin polymeerinen karhunkielityyny. Ennen kulutuskokeita tutkittavista materiaaleista määritettiin pintaenergiaominaisuudet kontaktikulmamääritysten avulla (taulukko 2). Pintaenergiat mitattiin myös kulutuksen jälkeen (taulukko 2). Kulutuksen vaikutuksesta varsinkin pintaenergian dispersiivinen tekijä kasvaa kaikilla koepinnoitteilla (PRO_00, PRO_05 ja PRO_10) käsitellyillä pinnoilla, jolloin kokonaispintaenergiat ovat huomattavasti suurempia kuin vastaavien kuluttamattomien pintojen. Tämä tulos viittaisi siihen, että pinnoissa tapahtuu topografian muutoksia ts. naarmuuntumista.

Kulutuksen vaikutusta PRO-pinnoitteisiin tutkittiin myös seuraamalla veden kontaktikulman ja kiillon muutosta kulutuksen edetessä. PRO_05-pinnoitteella veden kontaktikulmat pienenevät kulutuksen edetessä (kuva 3a), mutta vielä 600 edestakaisen hankauksen jälkeenkin PRO_05-pintailla mäntynäytteillä vesi ei juurikaan tunkeutunut alustaan. Kontaktikulma-arvojen pieneneminen kulutuksen vaikutuksesta saattaa johtua pinnoitteen topografiamuutosten lisäksi pinnan kemian muuttumisesta, kuten polymeeristen aineosien kulumisesta ja keraamisten komponenttien osuuden kasvamisesta pinnalla. PRO_05-pintojen kiiltoarvotkaan eivät saavuttaneet käsittelemättömän mäntypinnan kiiltotasoa 700 hankauskierroksen jälkeen (kuva 3b), mikä on myös osoitus kyseisen pinnoitteen kulutuskestävyydestä. Kulutetun PRO_05-pinnoitetun mäntynäytteen SEM-EDS-analyysit osoittivat (kuva 4), että karhunkieli oli kyllä naarmuttanut ja repinyt pinnoitetta mutta että näissä naarmukohdissakin pinnoitejäämiä oli jäljellä puun pinnalla.



Kuva 3. PRO_05-pinnoitetun männyn kulutuskestävyys karhunkielihankauksessa esitetynä veden kontaktikulman (a) ja kiillon (b) muutoksena kulutuksen edetessä.



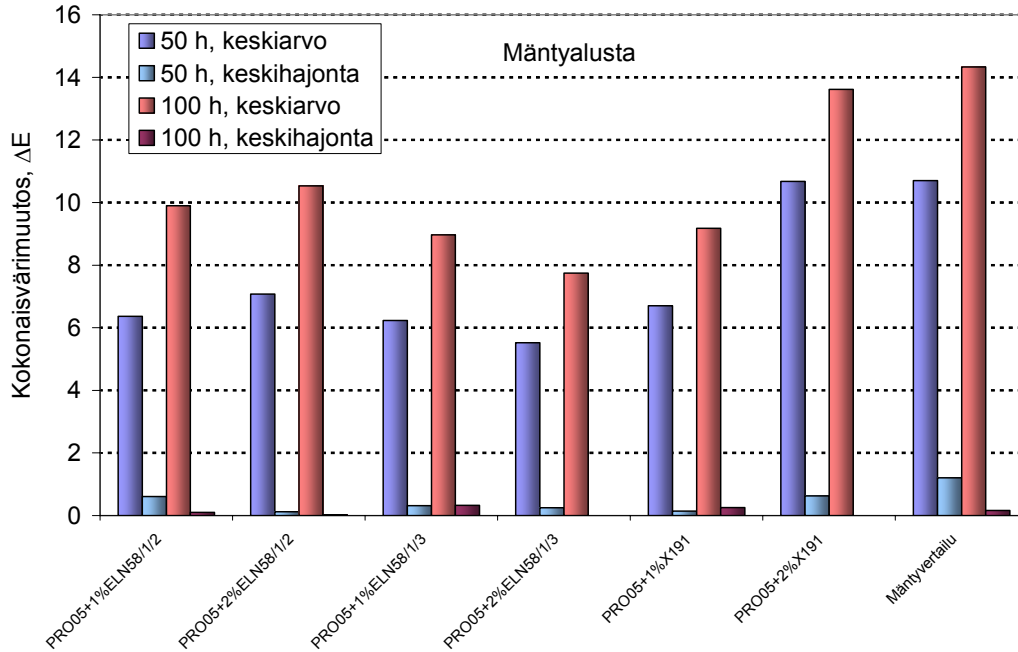
Kuva 4. SEM-back-scatter-kuva kulutetusta PRO_05-pinnoitteesta mäntyalustalla. Vaaleilla alueilla pinnoitetta "paksulti", tummilla alueillakin alkuaineanalyysin perusteella ohut pinnoitepeitto. Vertaa kuluttamattomaan pintaan kuvassa 1b.

Kontaktikulma- ja kiiltomittausten perusteella PRO_10-pinnoite kesti myös suhteellisen hyvin kulutusta puualustoilla, kun taas PRO_00-pinnoite kului tai irtosi vähitellen hankauksen edistyessä.

4.1.4 Sooli-geelikäsittelyn puun UV-valon kestävyys

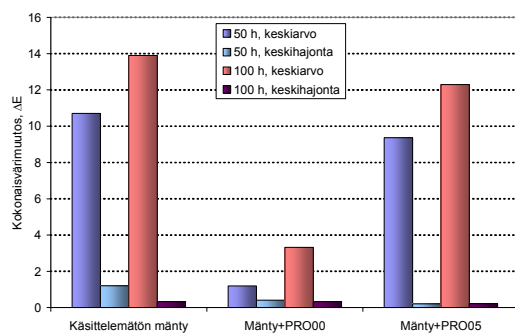
Tutkimuksessa selvitettiin myös sooli-geelipinnoitteiden toimivuutta UV-suoja-aineiden matriisina. Männyn pintapuukappaleita käsiteltiin PRO_05-pinnoitteella, johon oli seostettu erityyppisiä UV-pigmenttejä (kuva 5). UV-pigmentit eroavat toisistaan mm. partikkelikoon ja pintakäsittelyn osalta. Näytteet altistettiin UV-valolle ensin 50 h:n ajaksi ja värimuutosparametrien mittauksen jälkeen valotusta jatkettiin vielä toiset 50 h. Lisäksi vertailuna UV-valolle altistettiin samanaikaisesti käsittelemätöntä sekä PRO_00- ja PRO_05-pinnoitettua mäntyä.

Tulokset osoittivat (kuva 5), että käsitellyt hidastivat selvästi puun värin muuttumista (tummumista). Kaikkien koekappaleiden kokonaisvärimuutokset olivat kuitenkin jo 50 h:n altistuksen jälkeen silmin havaittavissa.

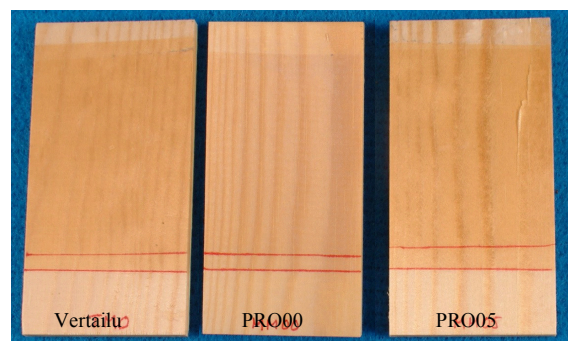


Kuva 5. UV-altistuksen vaikutus UV-suojakäsiteltyjen männyn pintapuukappaleiden kokonaisvärimuutokseen.

Männyn pintapuulle ilman UV-suojakomponentteja levitetty PRO_00-pinnoite osoittautui näissä alustavissa UV-altistuskokeissa hyväksi pinnoitteeksi hidastamaan puun värjäytymistä (kuvat 6a ja b). Vastaavaa efektiä ei PRO_05-pinnoitteella havaittu.



a)



b)

Kuva 6. PRO-pinnoitteiden vaikutus männyn pintapuun värimuutoksiin 50 ja 100 h:n UV-altistuksessa (a). UV-valolle (100 h) altistettuja männyn pintapuukappaleita (b).

4.1.5 Fotokatalyyttinen TiO₂ puupinnalla

Puupinnoille tehdyt käsittelyt osoittivat, että titaanidioksidi pysyy puun pinnan huokosissa hyvin. Usean viikon ulkoaltistuksen jälkeen titaanidioksidia oli jäljellä puun pinnassa. Homealtistuksessa, VTT BioBuild®, titaanidioksidin homeenkasvua estävää vaikutusta ei saatu selvästi näkymään. Männyn tapauksessa homehtuminen oli yhtä nopeaa kuin titaanidioksidilla käsittelemättömän männynkin tapauksessa. Koivun tapauksessa eroja homehtumisessa oli havaittavissa. Titaanidioksidin homehtumista estävää vaikutusta ei kuitenkaan selvästi havaittu, vaan yllättäen koetuloksiltaan ääripäissä olevat pinnat olivat molemmat käsittelemättömiä puupintoja. Esimerkiksi Tekesin Pintahojelman rahoittamassa Shine Pro -projektissa on todettu titaanidioksidipinnan edistävän mikrobien kasvua pimeässä. Tämä ei kuitenkaan selitä käsittelemättömien näytteiden eroja. Mahdollista on myös fotokatalyyysin avulla tapahtuva puun molekyylien pilkkoutuminen homeelle paremmin ravinnoksi sopivaan muotoon, jolloin homehtuminen nopeutuisi (Ravaska, 2005).

Käsittelemättömien puupintojen suojaaminen fotokatalyyttisesti aktiivisella titaanidioksidilla voisi tulla kysymykseen lähinnä kyllästämisen vaihtoehtona. Käsittelyllä on mahdollista estää puun homehtuminen, mutta vaarana on UV-valon puuta hajottava vaikutus. Lisäksi tällaista puuta tulisi käyttää vain rakenteissa, jotka saavat käytössä riittävän annoksen UV-säteilyä.

4.2 Sooli-geelipinnoitteiden vaikutus teräsmateriaalin ominaisuuksiin

Tutkimuksessa selvitettiin ohutpinnoitteiden vaikutusta teräsmateriaalien pinnan topografiaan, pintaenergiaan, mekaaniseen kestävyYTEEN (kuten naarmuuntumiseen), UV-säteilyyn aiheuttamiin muutoksiin ja lämpötilaerojen sietokykyyn.

Metallipintojen suojaamiseksi on kehitetty erilaisia keraamisten materiaalien ja polymeerien ominaisuuksia hyödyntäviä sooli-geelipinnoitteita, mm. edelleen käytössä olevat epäorgaaniset, etyyilisilikaatista ja sinkkijauheesta koostuvat maalit. Pinnoitteiden käyttötarkoitus voi olla hapettumisen estäminen korkeissa lämpötiloissa tai metallipintojen suojaaminen vesipohjaisilta korroosion aiheuttajilta. Myös pehmeiden metallien (Cu, Al jne.) kulumiskestävyyttä voidaan parantaa pinnoitteiden avulla. Hybridikomposiiteilla lämmönkesto rajaa käyttökohteita, mutta eräillä polymeereillä voidaan saavuttaa jopa 300 °C käyttölämpötiloja (Arkles, 2001).

Erityisesti ajoneuvoteollisuudessa pigmenttimaalipintojen suojaaminen on tärkeää. Suojamista varten on kehitetty hybridinanonkomposiittipinnoitteita, joiden avulla saadaan

maalipinnalle naarmuuntumista kestävä, läpinäkyvä pinnoite. Tämä funktionaalinen pinnoite suojaa samalla myös UV-säteilyltä ja estää kemiallista korroosiota. Esim. Dupont'n kehittämä pinnoite koostuu suuren ristosilloittumisasteen akrylaattipolymeeriytimestä, johon on liitetty alkoksisilaaniryhmiä. Tämä polymeeriydin dispergoidaan vielä toiseen, vähemmän ristosilloittuneeseen polymeeriin, joka sisältää myös alkoksisilaaneja. Jälkimmäinen polymeeri muodostaa pinnoituskalvon, kun taas akrylaattiydin tekee pinnoitteesta mekaanisesti kestävä. Tämä pinnoite on otettu käyttöön 1997 mm. Ford Taুরুksessa, Toyota Camryssa sekä Honda Civicissa. Metallien sooli-geelisuojapinnoitteiden kehitys on vielä kehityskaaren alkupäässä, mutta joitakin kaupallisia sovelluksia on jo olemassa ja kiinnostusta aiheeseen on runsaasti (Arkles, 2001).

4.2.1 Ohutpinnoitteiden vaikutus teräsmateriaalin pintakemiallisiin ominaisuuksiin ja pintaenergiaan

Tutkittavista teräsmateriaaleista (rakennusteräs, sinkitty teräs, kromisinkitty teräs, polyesteriprimeroitu teräs, maalattu teräs) määritettiin pintaenergiaominaisuudet ennen ja jälkeen karhunkielikulutuksen kontaktikulmamääritysten avulla (taulukko 6).

Kehitteillä olevat pinnoitteet PRO_05 ja PRO_10 nostivat terässubstraattien pintaenergia-arvoja. Sooligeelipinnoittamattomien terässubstraattien pinnoille laskettiin alhaiset polaariset komponentit, mikä kertoo, että substraattipinnoilla ei ole polaarisia ryhmiä ja että pinnat ovat vettä hylkiviä. Sooligeelipinnoitteet nostivat selkeästi pinnan polaarisuutta. Useimpien terässubstraattien kohdalla tämä oli selvimmin nähtävissä keraamipitoisen pinnoitteen PRO_05 ollessa kyseessä.

Karhunkielikulutus nosti pinnoitettujen pintojen kokonaispintaenergioita edelleen. Selvin muutos tapahtui polaarisisessa komponentissa, joka pääsääntöisesti kasvoi kulutuksen yhteydessä. Kulutuksen myötä tapahtunut kokonaispintaenergianmuutos selittyy polaaristen voimien lisääntymisellä, mikä viittaa polymeeristen komponenttien kulumiseen. Odotetusti muutokset olivat pienemmät keraamisella PRO_05-pinnoitteella kuin polymeeripitoisella PRO_10-pinnoitteella.

Taulukko 6. Teräspintojen pintaenergia-arvot ennen ja jälkeen kulutuksen. γ^p on pintaenergia (γ_s) polaarinen tekijä ja γ^d dispersiivinen tekijä.

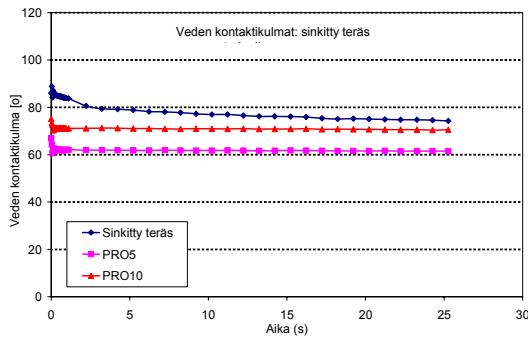
Materiaali	Pinnoitus	γ^p	γ^d	γ_s	γ^p	γ^d	γ_s
		(mJm ⁻²)	(mJm ⁻²)	(mJm ⁻²)	(mJm ⁻²)	(mJm ⁻²)	(mJm ⁻²)
				<i>kuluttamaton</i>			
				<i>kulutettu 700r</i>			
Käsitlemätön teräs	–	7,7	25,2	32,9	nd	nd	nd
	PRO05	13,8	26,5	40,3	17,1	35,7	52,8
	PRO10	13,7	25,9	39,6	17,7	32,8	50,5
Sinkitty teräs	–	3,8	28,7	32,5	nd	nd	nd
	PRO05	14,7	29,4	44,1	15,9	28,6	44,5
	PRO10	8,6	32,9	41,5	4,5	48,3	52,8
Kromattu, sinkitty	–	5,7	31,8	37,5	nd	nd	nd
	PRO05	10,1	31,3	41,4	8,8	34,6	43,4
	PRO10	6,5	35	41,5	12,5	35,6	48,1
Polyesteripinnoitettu	–	4,0	26,8	30,8	6,1	29,1	35,2
	PRO05	9,2	32,7	41,9	14,8	30,1	44,8
	PRO10	7,5	33,4	40,9	10,1	35,2	45,3
Maalattu (valkoinen)	–	3,7	28,1	31,8	8,1	29,7	37,8
	PRO05	4,1	37,8	41,9	9,6	35,1	44,7
Maalattu (punainen)	–	3,3	31,2	34,5	6,2	29,6	35,8
	PRO05	11,0	28,9	39,9	15,7	28,2	43,9
<i>Vertailupinnat</i>							
Polypropeenikalvo		1,2	27,6	28,8	nd	nd	nd

4.2.2 Sooli-geelipinnoitteiden vaikutus teräspintojen kulutuksen ja naarmuuntumisen kestoon sekä kovuuteen

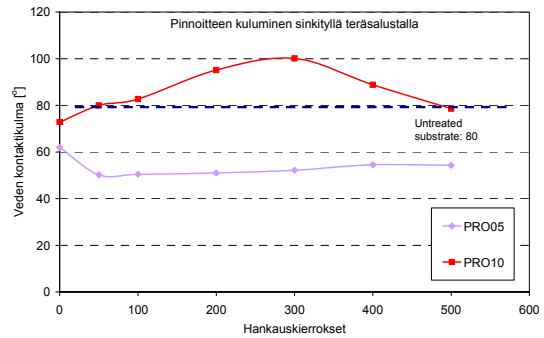
Sooli-geelipinnoitteiden vaikutusta teräsmateriaalien kulutus- ja naarmunkestävyyteen selvitettiin maalinpesulaitteelle (DIN 53 788, osa 2) kehitetyllä menetelmällä. Pinnoitteiden naarmunkestävyyttä selvitettiin myös tappikulutusmenetelmän avulla.

Kaikki tutkittavat teräsmateriaalit olivat pinnoitettavissa sooli-geelitekniikalla. Tulokset osoittavat kuitenkin, että käsiteltävä perusmateriaali vaikuttaa suuresti pinnoitteen adheesio- ja muihin ominaisuuksiin. Tähän mennessä tutkituista pinnoitteista parhaimmat tulokset saavutettiin keraamipitoisella PRO_05-pinnoitteella. Sinkityllä teräsalustalla oleva pinnoite sietä hyvin karhunkielikulutusta. Polymeeripitoisempi pinnoite PRO_10 puolestaan kului herkemmin, mikä oli nähtävissä mm. epätasaisina veden kontaktikul-

ma-arvoina ja kulutuksen jälkeisenä mikroskoopilla havaittavissa olevana naarmuuntu-
misena ja hilseilynä. (Ks. kuvat 7a ja b).



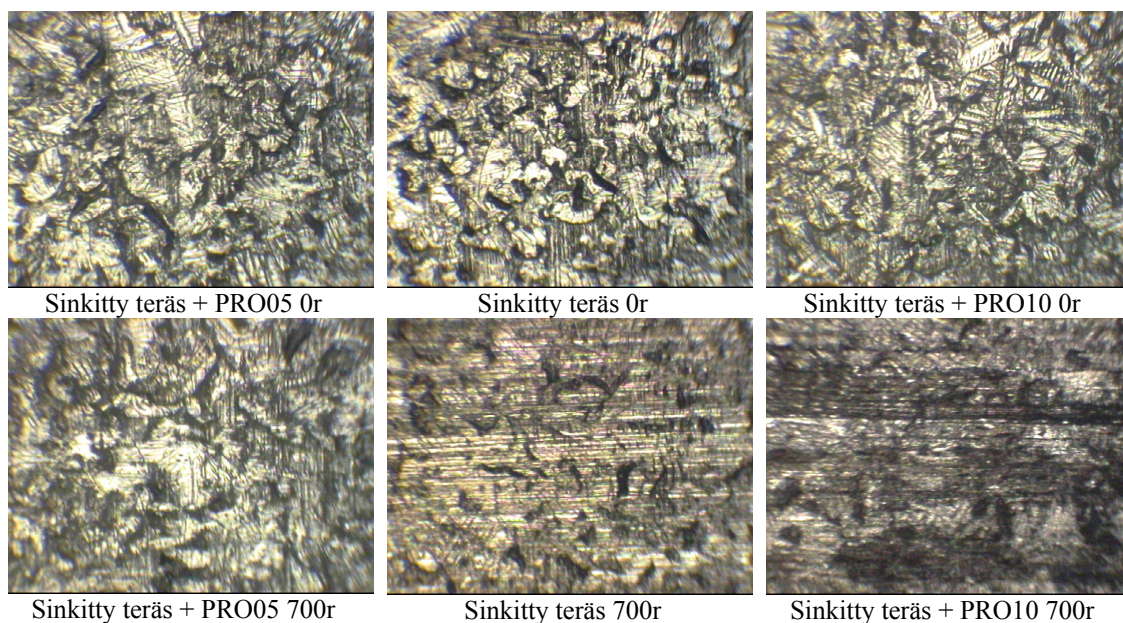
a)



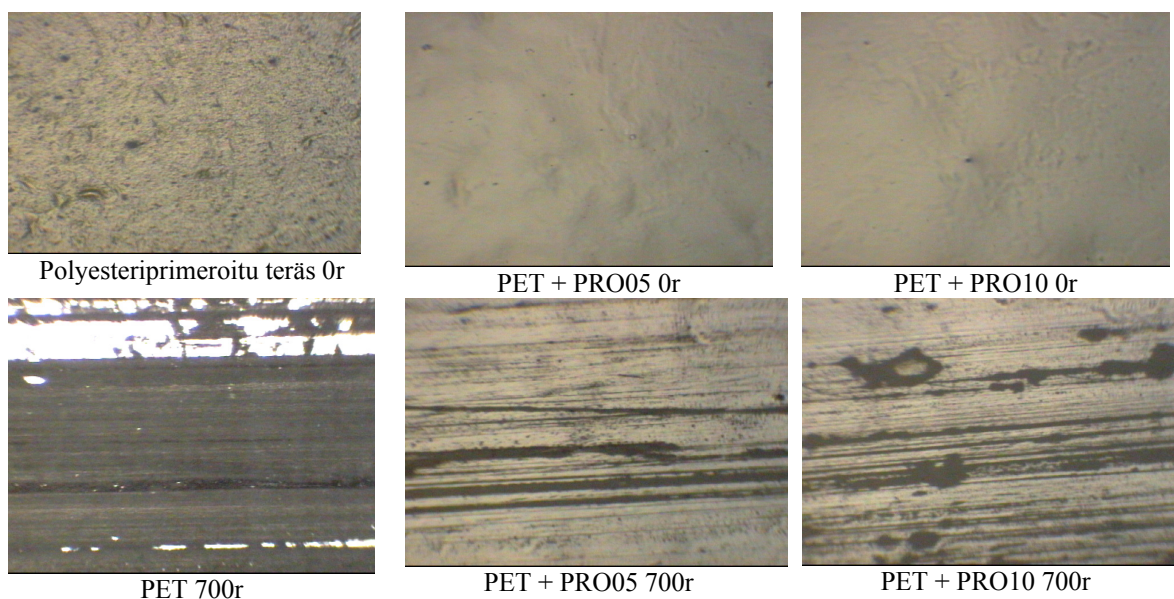
b)

Kuva 7. Kehitteillä olevien sooli-geelipinnoitteiden vaikutus sinkityn teräspinnan kulutuskestävyyteen karhunkielikulutuksessa. Veden kontaktikulmamittaukset a) kuluttamattomalla pinnalla ja b) karhunkielellä kulutetulla pinnalla.

Polyesteriprimerilla käsitelty teräspinta on pehmeänä pintana altis karhunkielikulutukselle. Kulutuksessa pinnoite irtosi paikka paikoin teräspinnasta kokonaan ja jätti paljaita alueita. Sooli-geelipinnoitteilla voidaan parantaa pinnan kulutuskestävyyttä, mikä nähdään kuvista 8 ja 9. Myös tällä pohjamateriaalilla parempi kulutuskestävyys saavutettiin keraamisen PRO_05-pinnoitteen avulla.

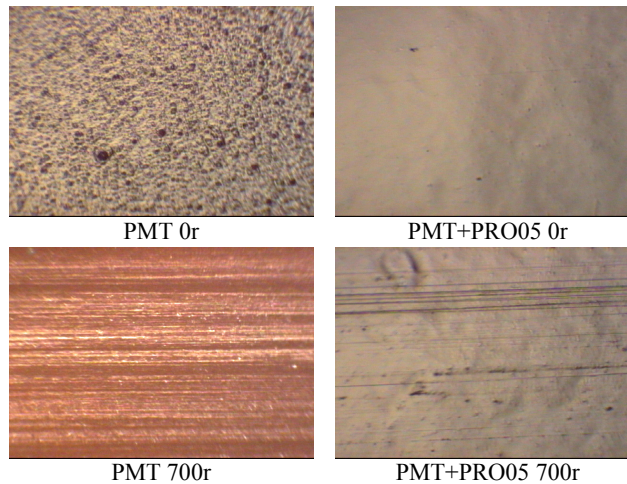


Kuva 8. Kehitteillä olevien sooli-geelipinnoitteiden vaikutus sinkityn teräspinnan kulutuskestävyyteen karhunkielikulutuksessa.



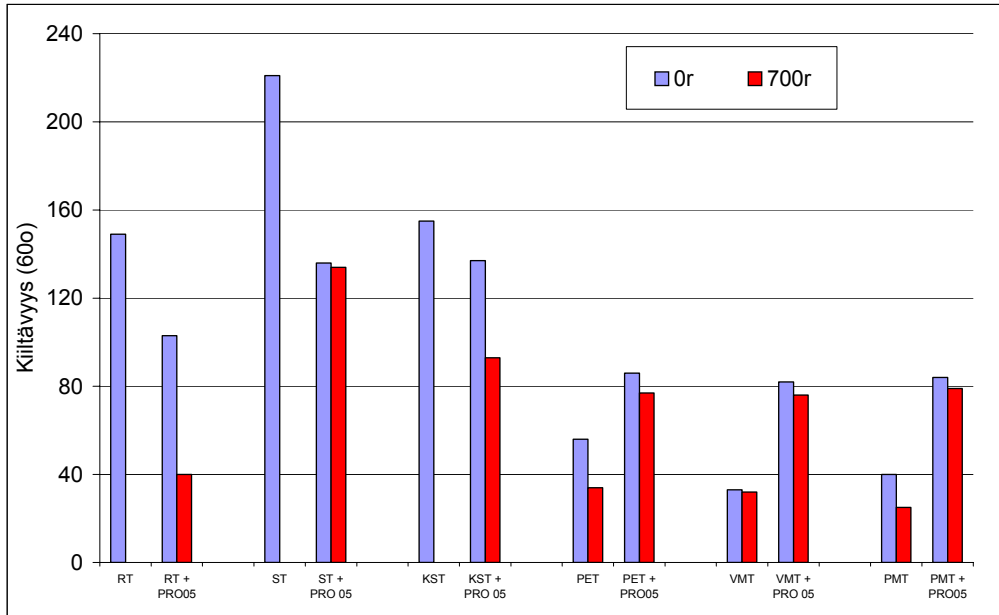
Kuva 9. Kehitteillä olevien sooli-geelipinnoitteiden vaikutus polyesteriprimeroitun (PET) teräksen kulutuskestävyyteen karhunkielikulutuksessa.

Kuvasta 10 voidaan havaita, että myös huokoinen polyesterimaali (punainen) kuluu voimakkaasti karhunkielikulutuksessa ja paikoitellen näytteessä voidaan havaita paljasta teräspintaa (valkoiset alueet). Polyesterikalvon päälle pinnoitettu ohutpinnoite (PRO_05) tasoitti pinnan huokoisuutta ja topografiaa. Keraamipitoinen pinnoite paransi myös huomattavasti näytteiden kulutuskestävyyttä.



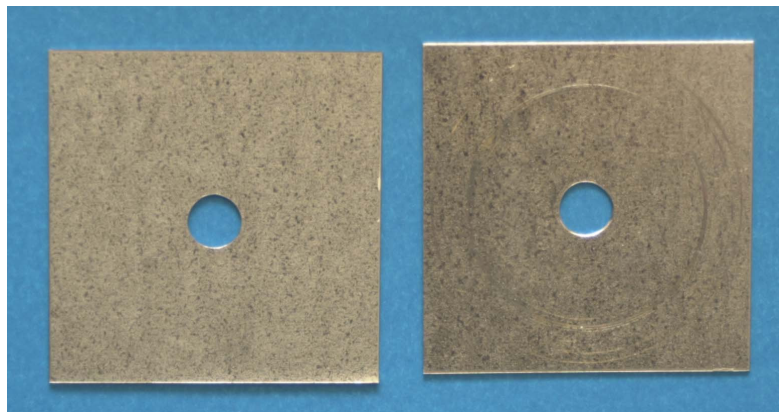
Kuva 10. Kehitteillä olevan sooli-geelipinnoitteen vaikutus polyesterimaalilla (punainen maali) käsitellyn teräksen kulutuskestävyyteen.

Karhunkielikulutuksen vaikutusta sooli-geelipinnoitettujen terässubstraattien pintaominaisuuksiin tarkasteltiin myös pinnan kiiltävyysominaisuuksien avulla. Pintojen kiiltoa ennen ja jälkeen kulutuksen arvioitiin Micro-Tri-Gloss-kiiltomittarilla (60°) mitattujen kiiltojen avulla. Mittaukset osoittavat, että sooli-geelipinnoitteet himmentävät käsittelemättömän teräksen (RT), sinkityn teräksen (ST) ja kromatun sinkityn teräksen (KST) kiiltävyyttä. Polyesteriprimerillä (PET) ja polyesterimaalilla (VMT ja PMT) käsitellyillä pinnoilla sooli-geelipinnoitteet puolestaan lisäävät pinnan kiiltävyyttä. Karhunkielikulutuksen jälkeen pinnan kiilto-ominaisuudet heikkenivät jonkin verran, mikä havaittiin kaikilla tutkituilla terässubstraateilla. Kiillossa tapahtuvat muutokset selittyvät pinnoitteen polymeerisen komponentin kulumisen ja pinnoitteeseen muodostuvien naarmujen avulla. Keraamipitoinen sooligeelipinnoite (PRO_05) paransi kuitenkin selvästi polyesteriprimeroidun ja polyesterimaalattujen teräspintojen kulutuksenkestävyyttä (kuva 11).



Kuva 11. Terässtraattien kiittävyysominaisuudet ennen ja jälkeen karhukielikulutuksen.

Sooli-geelipinnoitteiden kulutuskestävyyttä tutkittiin myös tappikulutuskokeilla. Tappikulutuskokeissa pinnoitettuja ja pinnoittamattomia vertailunäytteitä hangattiin 5 minuutin ajan POM (polyoksimetyyleeni) -tapilla 1 000 g:n painolla. Tuloksista voidaan päätellä, että sooli-geelipinnoitteet paransivat teräslevyjen kulutuskestävyyttä. Kuvassa 12 esitetään PRO_05-pinnoitteella pinnoitettu RR1-teräsnäyte (ruostumaton teräs) ja pinnoittamaton RR1-teräsnäyte tappikulutuskokeen jälkeen.



Kuva 12. Tappikulutuskokeessa olleet PRO_05 RR1-teräsnäyte (vas.) ja pinnoittamaton RR1-teräsnäyte (oik.).

Kuvasta 12 nähdään, kuinka viiden minuutin kulutus tappikulutuslaitteella 1 000 g:n painolla kuluttaa selviä naarmuja pinnoittamattomaan teräsnäytteeseen eikä pinnoitetussa näytteessä ole vielä merkkejäkään kulumisesta. Näytteistä eniten kuluivat pinnoittamattomat teräslevyt. Pinnoittamattomista vähiten kului polyesteriprimeroitu RR3-teräslevy. PRO_05-pinnoitetut näytteet kuluivat vähiten tai eivät lainkaan. PRO_10-

pinnoitetuilla näytteillä havaittiin hieman enemmän kulumista kuin PRO_05-pinnoitetuilla näytteillä, mikä todennäköisimmin johtuu suuremmasta polymeeripitoisuudesta pinnoitteen koostumuksessa. PRO_10-pinnoitetut kuluivat myös hyvin vähän tai eivät ollenkaan.

4.2.3 Fotokatalyyttiset sooli-geelipinnoitteet teräksillä

Titaanidioksidia kiinnitettiin kuumasinkityn teräslevyn pintaan kahdella mekanismilla: sinkin ja titaanidioksidin välisen yhdisteen, sinkkititanaatin, avulla sekä silikoniöljyn (PDMS) hapettamisessa syntyvän piidioksidin avulla.

Titaanidioksidin ja sinkin välistä yhdistettä ei saatu testatuilla lämpökäsittelyillä (200–450 °C) syntymään. Korkeammissa lämpötiloissa sinkin ja raudan yhdisteet kasvoivat välikerroksesta pintaan asti, jolloin pinnan korroosionkesto heikkenee. PDMS:n hapetus 300 ja 400 °C:n lämpötiloissa ei muodostanut riittävästi piidioksidia, joten materiaalin pinta jäi hydrofobiseksi eikä titaanidioksidin ja sinkin välille muodostunut piidioksidi-pohjaista sidosta.

Fotokatalyyttisissä pinnoitteissa sidosmatriisina käytettiin myös kehitteillä olevia sooli-geelipinnoitteita (PRO_00 ja PRO_05). Itse fotokatalyyttinen aktiivisuus pinnoitteisiin saatiin lisäämällä haluttu määrä pääasiassa Kemiran valmistamia TiO₂-partikkeleita. Pinnoitteiden fotokatalyyttinen aktiivisuus mitattiin Kemirassa, jossa tutkittiin, miten fotoaktiiviset pinnoitteet hajottavat orgaanisia malliyhdisteitä UV-valon vaikutuksen alaisena ja paljonko hiilidioksidia muodostuu malliyhdisteiden hajotessa. Mittauksessa vertailuna käytettiin myös pinnoitteissa käytettyjä TiO₂-jauheita jauhemuodossa sekä Pilkington-lasia. Fotokatalyyttisyydestin tulokset esitetään taulukossa 7.

Taulukko 7. Fotokatalyyttisen hajoamisen määrä fotokatalyyttisillä sooli-geelipinnoitteilla. Nimikooodeissa numero TiO₂-laadun jälkeen ilmoittaa partikkelisäyksen määrän sooliin massaprosentteina. Esim. P 25 5, PRO_05:ssä on lisätty 5 % Degussan P 25:tä PRO_05-sooliin. Degussan P 25 -jauhetta käytettiin vertailunäytteenä.

	CO2 SLOPE		CH3CHO		Toluene		
		R		R		R	g/m2
VTT PINNOITE:							
PA5, PRO-00	182	0,999374	-0,6	-1,000	-0,7	-0,998	
PA5, PRO-05	146	0,997729	-0,7	-0,995	-0,6	-0,944	
PA20, PRO-00	462	0,998411	-4,4	-0,997	-4,4	-0,996	
PA20, PRO-05	267	0,998496	-4,7	-0,989	-0,6	-0,999	
P25 5 PRO-05	78	0,994655	-0,2	-0,997	-0,4	-0,998	
P25 20, PRO-05	115	0,995236	-0,1	-0,998	-0,5	-0,997	
PS10, PRO-05	25	0,57572	-0,1	-0,965	-0,1	-0,963	
TiO2 JAUHE							
P25	277	0,987358	-20,0	-0,989	-4,8	-0,976	10
ANX PA	519	0,975327	-29,9	-0,996	-15,2	-0,996	10
ANX PS	572	0,983019	-11,1	-0,982	-7,0	-0,966	10
VERTAILU:							
Pilkington (valotettu)	2,1	0,994551	-0,016	-0,996	-0,020	-0,998	

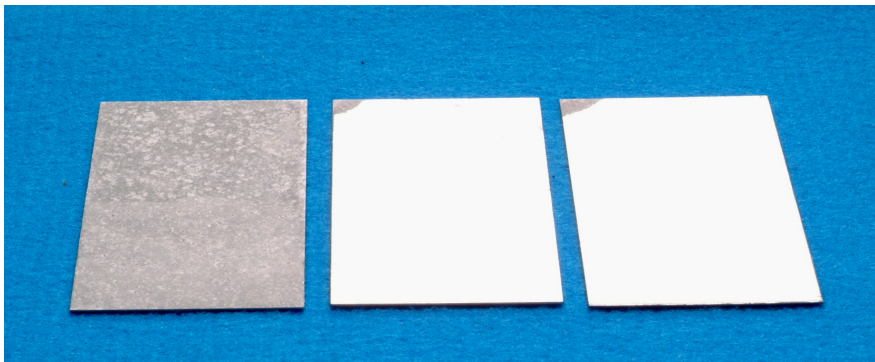
Fotokatalyyttisyydestin tulokset näyttivät lupaavilta, ja sooli-geelipinnoitteiden aktiivisuus oli moninkertainen verrattuna muun muassa Pilkington-lasiin. Pinnoitteen matriisiosa ei siis estänyt fotoaktiivista reaktiota. Toisaalta pinnoitteissa ei havaittu silmämääräisesti mekaanisia muutoksia altistuksen aikana, eli pinnoitteen orgaanisten osien altistus fotokatalyyttisille reaktioille ei rikkonut sideverkostoa.

4.2.4 Pinnoitteiden vaikutus materiaalipinnan korroosion kestävyys

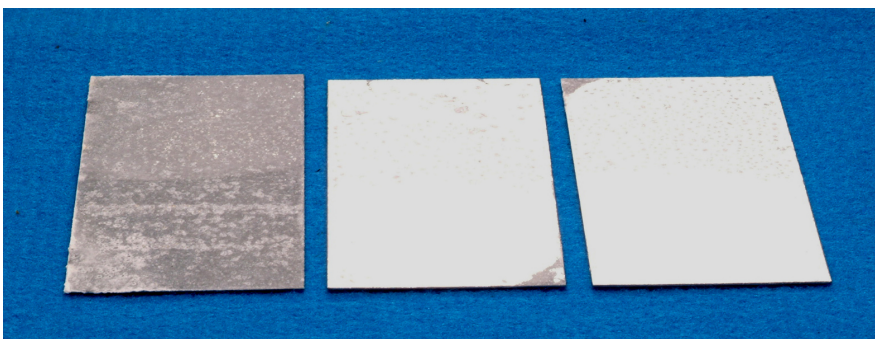
Metallit ovat erityisen herkkiä korroosiolle. Korroosiomekanismeja on monia erilaisia ympäristön olosuhteiden mukaan. Korroosiota on pyritty estämään monin erilaisin menetelmin. Yleisimmin suojauskeinoina on käytetty erilaisia suojaavia pinnoitteita, kuten muovikalvoja, uhrimetalleja ja keraamisia pinnoitteita. Keraamit toimivat hyvinä suojaavina pinnoitteina, koska ne kestävät yleensä parhaiten korroosiota, hapettumista, korkeita lämpötiloja, kulutusta ja naarmuuntumista. Sooli-geelimenetelmällä metallin pinnalle muodostetaan keraaminen pinnoite tai keraamia ja polymeeriä sisältävä hybridipinnoite nestemäisistä lähtöaineista matalissa lämpötiloissa. Pinnoite muodostaa metallin pintaan suojakerroksen, joka suojaa metallia korroosiolta ja usein samalla myös mekaaniselta kulumiselta.

Sooli-geelipinnoitteiden vaikutusta teräsmateriaalien korroosionkestävyyteen selvitettiin nopeutetun koejärjestelyn avulla (ASTM G-85 -standardin mukainen proheesiomenetelmä), jossa koekappaleita altistetaan 0,05 % NaCl:a ja 0,35 % NH₄:ää sisältävälle suolasumulle. Korroosiokokeeseen sisällytettiin viisi erilaista teräsnäytettä (käsittelemätön teräs, sinkitty teräs, kromattu sinkitty teräs, polyesterikäsitelty teräs 1 ja 2). Näytteet altistettiin suolasumulle sooli-geelipinnoittamattomina ja kahdella pinnoitteella pinnoitettuna.

Tulokset osoittavat, että kokeeseen sisällytetyt sooli-geelipinnoitteet hidastavat pinnan hapetumista. Tämä oli nähtävissä selvästi sinkityissä ja kromatuissa sinkityissä kappaleissa, joissa korroosiotuotteiden keräytyminen pinnoittamilla kappaleilla aiheutti pinnan harmaantumisen (kuvat 13 ja 14). Kehitteillä olevista pinnoitteista PRO_10 osoittautui PRO_05:tä paremmaksi korroosionesto-ominaisuuksiltaan. Kummallekin kehiteillä olevalle pinnoitteelle oli ominaista suolan kertyminen pinnoitteen päälle suolasumukokeen aikana. Suola irtosi pinnoitteesta kuitenkin helposti kostealla mikrobiinalla pyyhkimällä. Lisäksi havaittiin, että valutuskäsittelyn vuoksi pinnoitteen kalvonpaksuus vaihteli näytteissä, mikä vaikutti esimerkiksi reunoilla esiintyviin hapetus- ja korroosiotuotteiden esiintymiseen.



Kuva 13. Kehitteillä olevien pinnoitteiden vaikutus sinkityn teräksen korroosionkestävyyteen 30 tunnin suolasumualtistuksessa. Näytteet vasemmalta oikealle: käsittelemätön, PRO_05:llä ja PRO_10:llä pinnoitetut.



Kuva 14. Kehitteillä olevien pinnoitteiden vaikutus sinkityn teräksen korroosionkestävyyteen 100 tunnin suolasumualtistuksessa. Näytteet vasemmalta oikealle: käsittelemätön, PRO_05:llä ja PRO_10:llä pinnoitetut.

4.3 Pinnoitteiden vaikutus materiaalipinnan palo-ominaisuuksiin

Erilaisilla silikaattipohjaisilla nanokomposiiteilla voidaan parantaa perusmateriaalien lämmönkestävyyttä ja mekaanista kestävyyttä sekä alentaa syttymisherkkyyttä. Esimerkiksi Saksassa INM-instituutissa (Institut für Neue Materialien) on kehitetty nanokomposiittipinnoite Nanomer[®], joka parantaa lasikomposiitin palonkestävyyttä (Kallio et al., 2002).

4.3.1 Sooli-geelipinnoitteiden vaikutus puumateriaalin palo-ominaisuuksiin

Tutkimuksessa kehitettyjen sooli-geelipinnoitteiden vaikutusta koivun ja männyn pintapuumateriaalien palo-ominaisuuksiin selvitettiin kartiokalorimetrikokeilla standardin ISO 5660-1 mukaisesti (ISO 5660-1, 2002).

Kartiokalorimetrikokeet 5 mm:n paksuisille koivu- ja mäntynäytteille suoritettiin säteilyvuon tiheydellä 50 kW/m². Koesarjaan kuuluivat pinnoittamattoman materiaalin lisäksi näytteet, jotka oli pinnoitettu pinnoitteilla PRO_00, PRO_05 ja PRO_10. Kokeissa mitattiin näytteiden syttymisaika sekä lämmön- ja savuntuotto pinta-alayksikköä kohti.

Tulokset osoittavat, että mikään tutkituista sooli-geelipinnoitteista ei paranna puunäytteiden lämmön- ja savuntuotto-ominaisuuksia eikä merkittävästi pidennä niiden syttymisaikaa. Pinnoitteiden vaikutukset palo-ominaisuuksiin olivat kaiken kaikkiaan vähäisiä. Koska osa koesarjoihin sisällytetyistä sooli-geelipinnoitteista sisälsi huomattavan osuuden polymeeristä komponenttia, voidaan positiivisena tuloksena pitää sitä, että pinnoitteet eivät myöskään olennaisesti huonontaneet puumateriaalin palokäyttäytymistä. Näin ollen ei ole todennäköistä, että sooli-geelipinnoitus tutkituilla pinnoitteilla aiheuttaisi puutuotteiden putoamisen luokasta D luokkaan E rakennustuotteiden eurooppalaisessa paloluokitusjärjestelmässä.

4.3.2 Sooli-geelipinnoitteiden vaikutus teräksen emissiivisyyteen

Sooli-geelipinnoitteiden vaikutusta teräsmateriaalien palokäyttäytymiseen tutkittiin teräksen emissiivisyyden avulla (vaikutus materiaalien lämpenemiseen ja sitä kautta rakenteen palonkestävyyteen). Tutkimuksessa käytettiin VTT:n kehittämää yksinkertaista, nopeaa ja edullista koemenetelmää, jonka avulla voidaan määrittää metallisten rakennearainien, esim. teräksen, emissiivisyys lämpötilan funktiona huoneenlämpötilasta aina tulipaloissa esiintyviin lämpötiloihin saakka (Paloposki & Keski-Rahkonen, 2004).

Kaikille tutkituille materiaaleille oli ominaista emissiivisyyden selvä kasvu lämpötilan noustessa 400 °C:n yläpuolelle. Tätä ilmiötä ei ole havaittu muilla teräslaaduilla (esim. ruostumaton teräs).

Vertailtaessa pinnoittamattoman ja pinnoitetun RR0:n emissiivisyyden arvoja nähtiin, että pinnoitteet nostavat materiaalin emissiivisyyttä. 400 °C:n alapuolella emissiivisyys nousee pinnoituksen vaikutuksesta n. 0,2:sta n. 0,4:ään. Korkeammissa lämpötiloissa ero pienenee. PRO_05:n ja PRO_10:n emissiivisyydessä ei havaittu merkittäviä eroja.

Tulipalotilanteessa korkea emissiivisyysarvo ja emissiivisyyden kasvu ovat rakenteen palonkestävyyden kannalta haitallisia, koska materiaali, jolla on suuri emissiivisyys, absorboi hyvin lämpöä ja kuumenee nopeasti.

4.4 Betonin fotokatalyyttiset pinnoitteet

Betonia käytetään paljon kohteissa, joissa pinnat altistuvat ympäristön olosuhteille, kuten vesisateelle, UV-säteilylle, lialle ja saasteille. Siksi näiden huokoisten pintojen suojaamiseen ympäristön vaikutuksia vastaan on alettu kiinnittää lisää huomiota.

TiO₂:n fotokatalyyttisten ominaisuuksien hyödyntäminen eri materiaaleissa on ollut laajalti tutkimuksen aiheena, ja myös TiO₂:n kiinnittämistä betoniin on tutkittu. TiO₂ on kiinnitetty betoniin monin eri menetelmin. Pääasiassa TiO₂ on ollut erikokoisina partikkeleina, jotka on joko sekoitettu suoraan betoniin tai kiinnitetty betonin pintaan erilaisilla aineilla, kuten sooli-geeleillä. TiO₂:ta on pinnoitettu myös sooli-geelitekniikan avulla suoraan nestemäisistä lähtöaineista (Fujishima et al., 1999; Frazer, 2001; Rachel, 2002a; Rachel, 2002b; Lackhoff, 2003).

TiO₂:n kiinnitysmenetelmillä ja itse substraateilla on melko suuri merkitys TiO₂:n toimivuuteen. Esimerkiksi TiO₂:n fotokatalyyttinen aktiivisuus riippuu paljon TiO₂-partikkeleiden pinta-alasta. Mitä suurempi TiO₂:n aktiivinen pinta-ala on, sitä suurempi on fotokatalyyttinen aktiivisuus, sillä fotokatalyyttiset reaktiot tapahtuvat pääosin juuri TiO₂:n pinnalla. Substraatti voi vaikuttaa myös TiO₂:n fotokatalyyttiseen aktiivisuuteen. Jos esimerkiksi substraattimateriaali vapauttaa helposti ympäristöönsä ioneja, jotka voivat yhdistyä TiO₂:n fotokatalyyttisyyteen perustuviin varauksiin ja radikaaleihin, tapahtuu fotokatalyyttisyyden deaktivointi (Lackhoff, 2003).

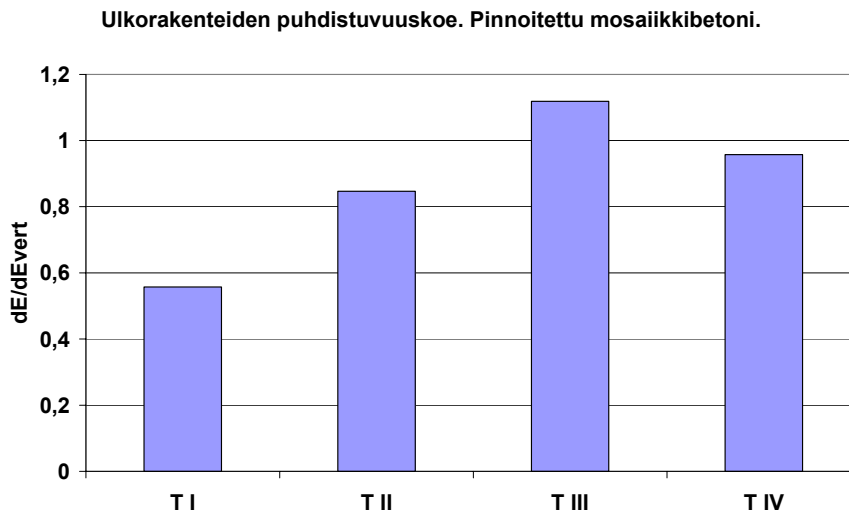
Betonin sooli-geelipinnoitusten ja TiO₂:n vaikutusten tutkimus on kuitenkin ollut melko vähäistä verrattuna esimerkiksi metalleihin. Sooli-geelitekniikka on kuitenkin erittäin monipuolinen pinnoitusmenetelmä betonipintojen modifioimiseen ja lisäksi mahdollinen TiO₂:n kiinnitysmenetelmä betonin pintaan, mikä olisi hyvä huomioida jatkotutkimuksissa.

Tampereen teknillisessä yliopistossa (TTY) kehitettiin fotokatalyyttiset pinnoitteet, tehtiin koepinnoitukset ja tutkittiin pinnoitettavien betonien ja laastien pintaominaisuudet: karheus, huokoisuus, mikrorakenne ja kemiallinen koostumus. TTY:ssä pinnoitteille annettiin tunnuksot T I, T II, T III ja T IV.

VTT:llä tutkittiin tutkimuspintojen toimivuusominaisuuksia sekä tehtiin betonin mikrorakennetutkimuksia optisin menetelmin sekä elektronimikroskoopin avulla.

Koekappaleet olivat tehdasvalmisteisia mosaiikkibetonilaattoja, joilla kokeiltiin viittä erilaista fotoaktiivista titaanidioksidipinnoitetta. Tutkimuspintojen puhdistuvuutta tutkittiin *ulkorakenteiden puhdistuvuuskokeella*.

Kuvassa 15 esitetään värin muutos *ulkorakenteiden puhdistuvuuskokeessa* alkuperäiseen puhtaaseen pintaan verrattuna suhteessa vertailupinnan värin muutokseen.



Kuva 15. Fotokatalyyttisillä titaanidioksidipinnoitteilla, T I–T IV, pinnoitettujen mosaiikkibetonilaattojen värin muutos ulkorakenteiden puhdistuvuuskokeessa (15 sade- + UV-jaksoa) alkuperäiseen puhtaaseen pintaan verrattuna suhteessa pinnoittamattomien vertailukappaleiden vastaavaan arvoon.

Pinnoitteet toimivat kokeessa hyvin eri tavoin. Yksi pinnoitteista paransi puhdistuvuutta huomattavasti, yksi hieman heikensi sitä, ja muut pinnoitteet eivät vaikuttaneet puhdistuvuuteen juuri lainkaan.

4.4.1 Rappauslaastin puhdistuvuusominaisuuden parantaminen fotokatalyyttisen titaanidioksidilisäyksen avulla

Tutkimuslaasteja olivat kalkkisementttilaasti (50/50) ja sementtilaasti. Rappauslaasteihin lisättiin eri pitoisuuksia erityyppisiä titaanidioksidgeja. Rappauslaastien sisältämien lisäaineiden ja runkoaineiden mittauksiin aiheuttaman häiriön eliminoimiseksi titaanidioksidilisäyksiä kokeiltiin myös valkosementtipastaan. Laastit valmistettiin ja tutkimukset tehtiin VTT:llä.

Kokeillut titaanidioksidit olivat FinnTi ANX Type N ja FinnTi ANX Type PRN. Titaanidioksidilisäykset olivat 0, 4, 8 ja 15 % sideaineen määrästä.

Tutkimuslaasteille tehtiin *ulkorakenteiden puhdistuvuuskoe*.

TiO₂ FINNTi ANX type N heikensi huomattavasti KS-laastin puhdistuvuutta eikä juurikaan vaikuttanut S-laastin puhdistuvuuteen. TiO₂ FINNTi ANX Type PRN heikensi huomattavasti sekä KS- että S-laastin pinnan puhdistuvuutta.

TiO₂ FINNTi ANX type N paransi huomattavasti valkosementtipastan puhdistuvuutta.

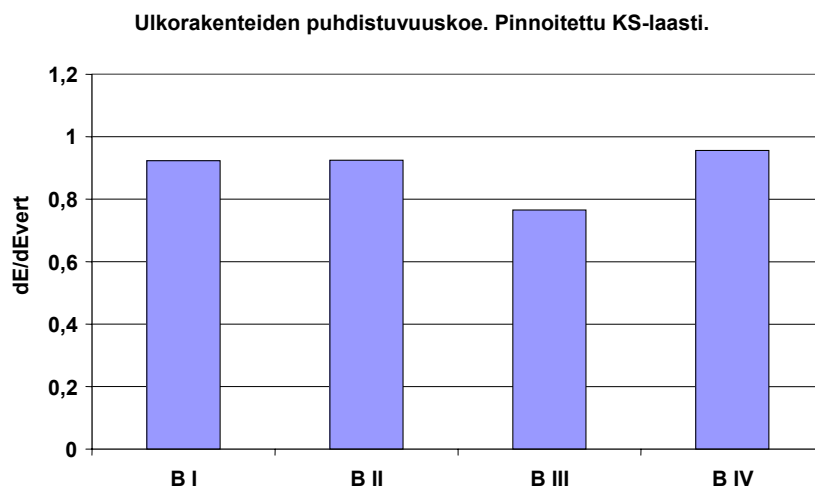
Vaikka kokeiltujen titaanidioksidien lisääminen sekä KS- että S-rappauslaastiin jopa huomattavasti heikensi pintojen puhdistuvuutta, valkosementtipastalla saavutettu huomattava puhdistuvuuden paraneminen osoittaa, että titaanidioksidi massaon lisättyinä on potentiaalinen vaihtoehto rappauslaastipintojen puhtaana pysymisen parantamiseksi.

4.4.2 Rappauslaastin fotokatalyyttiset pinnoitteet

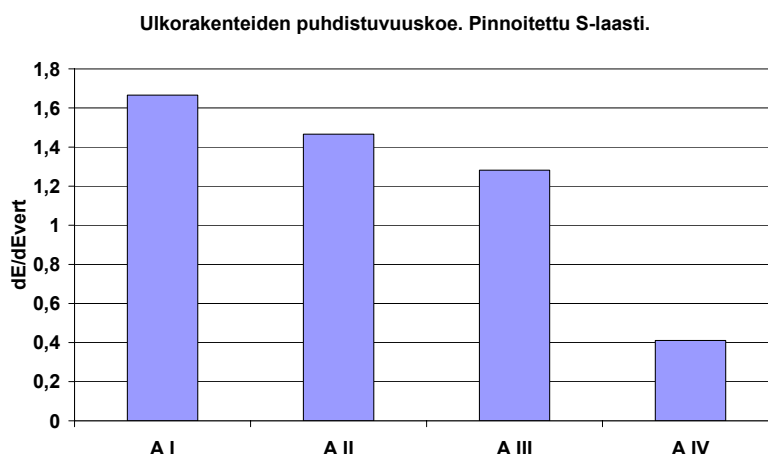
Kovettuneita KS- ja S-laastikappaleita pinnoitettiin neljällä erilaisella titaanidioksidia sisältävällä pinnoitteella. Fotokatalyyttisten pinnoitteiden kehittäminen ja koepinnoitukset sekä pinnoitettavien laastien tutkimukset tehtiin Tampereen teknillisessä yliopistossa (TTY). Pinnan tutkitut ominaisuudet olivat karheus, huokoisuus, mikrorakenne ja kemiallinen koostumus. TTY:ssä pinnoitteille annettiin tunnuksat A I, A II, A III ja A IV.

Pinnoitetuille koekappaleille tehtiin *ulkorakenteiden puhdistuvuuskoe* VTT:llä.

Kuvissa 16 ja 17 esitetään värin muutos *ulkorakenteiden puhdistuvuuskokeessa* alkupe räiseen puhtaaseen pintaan verrattuna suhteessa vertailupinnan värin muutokseen.



Kuva 16. Fotokatalyyttisillä titaanidioksidipinnoitteilla, B I–B IV, pinnoitettujen KS-laastinäytteiden värin muutos ulkorakenteiden puhdistuvuuskokeessa (15 sade- + UV-jaksoa) alkuperäiseen puhtaaseen pintaan verrattuna suhteessa pinnoittamattomien vertailukappaleiden vastaavaan arvoon.



Kuva 17. Fotokatalyyttisillä titaanidioksidipinnoitteilla, A I–A IV, pinnoitettujen S-laastinäytteiden värin muutos ulkorakenteiden puhdistuvuuskokeessa (15 sade- + UV-jaksoa) alkuperäiseen puhtaaseen pintaan verrattuna suhteessa pinnoittamattomien vertailukappaleiden vastaavaan arvoon.

Huokosanalyysissä todettiin, että betonin ja laastin pinnassa on huokosia, joiden koko on sopivalla alueella titaanidioksidin impregnoimiseksi. Laastin huokososuus oli selvästi suurempi, joten titaanidioksidimäärät pinta-alayksikköä kohden voivat olla suuremmat. Samoin huokoskokojakauma oli laajempi, joten erikokoisten titaanidioksidijauheiden impregnointi oli mahdollista (Maury Ramirez, 2005).

Puhdistuskokeissa tuloksena todettiin pinnoittamattomilla titaanidioksidijauheilla, Kemira ANX ja Degussa P25, käsiteltyjen näytteiden puhdistuvan altistusjaksolla selvästi referenssiä paremmin, Kemira ANX:llä käsitellyn jopa erinomaisesti. Syynä tähän voi olla pinnoittamattomien jauheiden korkeampi aktiivisuus tai pinnan suurempi titaanidioksidimäärä. Suurempaan titaanidioksidimäärään ja sen säilymiseen altistuksen aikana vaikuttaa alustan huokoskoko, ja betonin tapauksessa jauheen tulisi olla melko pientä, alle 1 µm, jotta jauhe tunkeutuisi alustaan ja lukittuisi huokosiin. Sekä Kemiran ANX että Degussa P25 ovat molemmat partikkelikooltaan pieniä, mikä selittäisi paremman puhdistuvuuden.

Laastipintojen puhdistuvuuskokeissa kalkkisementtilaastin tapauksessa selvästi referenssiä parempi puhdistuvuus saavutettiin apatiittipinnoitetulla titaanidioksidilla (Showa Denko) käsitellyillä näytteillä. Selityksenä voisi ajatella sementtilaastin pinnassa olevien huokosten sopivaa kokoa. Shiwa Denko -jauheen partikkelikoko on peräti 20 µm, joka on melko sopiva laastipinnan huokosiin. Oma merkityksensä saattaa myös olla pintakemialla. Apatiittipinnoitettu jauhe saattaa tarttua pintavoimilla paremmin laastipintaan verrattuna piidioksidipintaan (Taihei) tai puhtaaseen titaanidioksidipintaan (Kemira ja Degussa). Sementtilaastin tapauksessa selkeää eroa eri näytteiden välillä ei havaittu.

Betoni- ja laastipintojen käsittely titaanidioksidilla saattaisi tarjota potentiaalisen, likaantumattoman pinnan joihinkin sovellutuskohtiin. Pitkäaikaiskestävyys ja toimivuus vaatisivat vielä lisätutkimuksia, ja optimaalinen käsittelytekniikka tulisi selvittää sovel-luskohteittain.

5. Loppuyhteenveto

Sooli-geelitekniikkaan pohjautuvilla ohutpinnoitteilla voidaan räätälöidä ja parantaa rakennustuotteiden ja -materiaalien ominaisuuksia. Tässä tutkimuksessa selvitettiin kemialliselta koostumukseltaan poikkeavien sooli-geelipinnoitteiden vaikutusta puu-, teräs-, betoni- ja laastimateriaalien ominaisuuksiin, kuten naarmuuntumisen kestävyys, UV-kestävyys, korroosion estoon ja palonkestävyyteen. Passiivisesti toimivien sooli-geelipinnoitteiden lisäksi hankkeessa selvitettiin mahdollisuutta funktionalisoida pinnoitteita fotokatalyyttisen TiO_2 -lisäysten avulla. Fotokatalyyttisiä pinnoitteita valmistettiin kaikille tutkittaville perusmateriaalityypeille.

Tutkimuksessa käytetyt ohutpinnoitteet ovat alkoksisilaanipohjaisia, orgaanisesti modifioituja pinnoitteita. Pinnoitteiden orgaaninen osuus on akryylityyppisistä osittain oksastunutta suoraketjuista hiilivetyä, ja epäorgaaninen osuus muodostuu pääosin piihappiverkostosta. Hankkeessa vertailtiin pinnoitteiden orgaanisen ja keraamisen osuuden määrän vaikutusta pinnoitteiden ominaisuuksiin. Hankkeeseen sisällytettyjen perusmateriaalien sooli-geelipinnoittaminen onnistui hyvin, ja pinnoitteilla havaittiin pääsääntöisesti riittävä adheesio pinnoitettavaan materiaaliin. Etenkin puumateriaalin pinnoitettavuus ohutpinnoitteilla oli odotettua parempaa: pinnoitteet sitoutuivat lujasti puumateriaaliin. Myös kirjallisuudesta saatu tieto tuki tätä havaintoa.

Tutkimuksen tulokset osoittavat, että sooli-geelipinnoitteet parantavat puupintojen naarmuuntumisominaisuuksia. Ohutpinnoitusten vertailuina käytettiin kaupallisilla lakka- ja maalivalmisteilla pinnoitettuja puu- ja teräsmateriaaleja. Puumateriaalipinnan naarmuuntumista estettiin hankkeeseen sisällytettyjen keraamipitoisten ohutpinnoitteiden avulla. Varsinaista puun pintakovuutta ei kuitenkaan lisätä pelkkien ohutpinnoitteiden avulla. Pehmeänä materiaalina ohuen kovapinnoitteen alla oleva puu vaurioituu iskurasituksessa. Myös lakka- ja maalipinnoitetut pinnat ovat pinnoitettavissa ohutpinnoitteilla. Lisää pintakovuutta puumateriaalille voidaan saada esimerkiksi yhdistelmäkäsittelyillä, joissa ohutpinnoitus on liitetty lakkapinnoitukseen.

Lupaavia tuloksia saavutettiin myös puun kosteuskäyttäytymisen ja UV-kestävyyden osalta. Hankkeessa käytetty polymeeripitoinen ohutpinnoite muodosti tiiviin kalvomaisen rakenteen puuhun, mikä esti veden imeytymisen puumateriaaliin. Myös vesihöyryn läpäisy hidastui käytetyn ohutpinnoitteen orgaanisen osuuden kasvaessa. Lisäaineistetuilla ohutpinnoitteilla hidastettiin myös UV-valon aiheuttamia puumateriaalin värimuutoksia.

Ohutpinnoitteilla parannettiin myös teräsmateriaalien naarmuuntumisominaisuuksia ja estettiin korroosion muodostumista. Naarmuuntumisen kestävyttä aikaansaatiin hankkeeseen sisällytetyillä keraamipitoisilla pinnoitteilla. Keraamipitoisilla pinnoitteilla parannettiin myös teräksen pintakovuutta. Korroosionkestävyyttä lisättiin puolestaan polymeeripitoisilla pinnoitteilla.

Tutkittavia puu-, teräs-, betoni- ja laastimateriaaleja funktionalisoitiin fotokatalyyttisellä TiO₂:lla. Titaanidioksidin fotokatalyysiin perustuva pintojen homehtumisenesto ja puh-
taanapysyvyys saattaa olla tietyissä kohteissa mahdollista. Teräkselle tehdyt fotokata-
lyyttiset sooli-geelipinnoitteet hajottivat orgaanisia malliyhdisteitä transparenttinakin
mutta säilyttivät kuitenkin omat mekaaniset ominaisuutensa. Teräspintojen suojaamisen
todennäköisin menetelmä on yhdistää titaanidioksidi pintakäsittelyyn esim. sooli-
geelipinnoitteeseen tai seostaa pinnoite titaanidioksidille esim. kuumasinkitysvaiheessa.
Betoni- ja laastipintojen puhdistuvuus parani joillakin titaanidioksidi-alustayhdistelmillä.
Käsittelyn pitkäaikaiskestävyydestä ei kuitenkaan ole varmuutta. Titaanidioksidikäsittely
vaatii vielä lisäselvityksiä partikkelikoon ja alustan huokoisuuden sovittamiseksi. Myös
vanhojen betoni- tai laastipintojen käsittely voisi olla mahdollista titaanidioksidilla.

Tutkimukseen valitut sooli-geelipinnoitteet eivät kuitenkaan parantaneet puu- ja teräs-
materiaalien palonkestävyyttä hankkeeseen valituilla tutkimusmenetelmillä tutkittaessa.
Palonsuojauksessa ohutpinnoitteita voidaan kuitenkin hyödyntää esimerkiksi eristävinä
kalvoina, jotka sulkevat varsinaiset tehoaineet materiaalin sisälle ja estävät niiden huu-
toutumisen tai haihtumisen materiaalista (esimerkiksi boorikäsittelyt puulla).

Tutkimuksen tavoitteena oli tarkastella ohutpinnoitesovellusten toimivuutta perusmate-
riaalien ominaisuuksien muokkauksessa. Pinnoitteiden koostumusta ei optimoitu tai
räätälöity tulosten osoittamaan suuntaan hankkeen aikana. Käytetyillä pinnoitteilla ha-
vaittiin myös heikkouksia, jotka liittyivät mm. pinnoitteiden haurauteen ja pinnoitettu-
jen kappaleiden työstettävyyteen. Keraamipitoisilla pinnoitteilla on taipumusta halkeilla
UV-valoaltistuksen tai työstön aiheuttamien muutosten johdosta. Sooli-geelitekniikalle
tyypillinen lähtöaineiden molekyyli-tason seostaminen mahdollistaa kuitenkin useam-
man ominaisuuden aikaan saamisen samaan pinnoitteeseen. Jatkohankkeissa pinnoittei-
den kemiallista koostumusta räätälöidään suuntaan, jossa pinnoitteilla on riittävät jous-
tavuusominaisuudet yhdistettynä mekaaniseen kestävyys.

Lähdeluettelo

- Allen, N. (2002.) Behaviour of nanoparticle (ultrafine) titanium dioxide pigments and stabilisers on the photooxidative stability of water based acrylic and isocyanate based acrylic coatings. *Polymer Degradation and Stability*, 78, s. 467–478.
- Arkles, B. (2001.) Commercial applications of sol-gel derived hybrid materials. *MRS Bulletin*, May 2001, s. 402–408.
- Balasubramanian, G., Dionysiou, D. & Suidan, M. (2003.) Titania powder modified sol-gel process for photocatalytic applications. *Journal of Materials Science*, 38, s. 823–831.
- Benedix, R., Dehn, F., Quaas, J. & Orgass, M. (2000.) Application of titanium dioxide photocatalysis to create self-cleaning building materials. *Lacer*, No. 5, s. 157–167.
- Frazer, L. (2001.) Titanium dioxide: environmental white knight? *Environmental Health Perspectives*, 109, No. 4, s. 174–177.
- Fujishima, A., Hashimoto, K. & Watanabe, T. (1999.) *TiO₂ photocatalysis fundamentals and applications*. Tokyo, Japan: Bkc, Inc.
- ISO 5660-1. (2002.) Reaction-to-fire tests – Heat release, smoke production and mass loss rate – Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method). Geneve: International Organization for Standardization. 39 s.
- Kallio, M., Mannila, J., Siikonen, J. & Ruuskanen, P. (2002.) Älykkäät polymeerit rakentamisessa. Projektiraportti.
- Lackhoff, M. (2003.) Photocatalytic activity of semiconductor-modified cement – influence of semiconductor type and cement ageing. *Applied Catalysis B: Environmental*, 43, s. 205–216.
- Kolari, M. (1997.) Yhdistelmäateriaalien valmistus sooli-geelimenetelmällä. TTKK Materiaaliopin laitos, Raportti 13.
- Maury Ramirez, A. C. (2005.) TiO₂ impregnation of concrete and plaster surfaces. Diplomityö. Tampereen teknillinen yliopisto. 78 s. + liitt. 51 s.
- Nakajima, A., Hashimoto, K. & Watanabe, T. (2000.) Transparent superhydrophobic thin films with self-cleaning properties. *Langmuir*, Vol. 16, No. 17, s. 7044–7047.

Okawa, S. (2002.) Improvement of wood surface by inorganic modification. Transactions of the Materials Research Society of Japan, 27, 3, s. 637–640.

Paloposki, T. & Keski-Rahkonen, O. (2004.) Teräspinnan emissiivisyyden mittaus. Teräsrakenteiden tutkimus- ja kehityspäivät, 2.–3.9.2004, Seinäjoki.

Podgorski, L. (2002.) Modification of wood wettability by plasma and corona treatments. International Journal of Adhesion & Adhesives, 20, s. 103–111.

Rachel, A. (2002a.) Comparison of photocatalytic efficiencies of TiO₂ in suspended and immobilised form for the photocatalytic degradation of nitrobenzenesulfonic acids. Applied Catalysis B: Environmental, 37, s. 301–308.

Rachel, A. (2002b.) Use of porous lava as supports of photocatalysts. Catalysis Communications, 3, s. 165–171.

Ravaska, E. (2005.) Puupintojen funktionalisointi. Diplomityö. Tampereen teknillinen yliopisto. (Viimeistelyssä.)

Tshabalala, M. A. (2003a.) Surface chemistry and moisture sorption properties of wood coated with multifunctional alkoxy silanes by sol-gel-process. Journal of Applied Polymer Science, 88, s. 2828–2841.

Tshabalala, M. A. (2003b.) Accelerated weathering of wood surfaces coated with multifunctional alkoxy silanes by sol-gel deposition. Journal of Coatings Technology, 75, No. 943, s. 37–43.

Winfield, P. (2001.) The use of flame ionisation technology to improve the wettability and adhesion properties of wood. International Journal of Adhesion & Adhesives, 21, s. 107–114.

Tekijä(t) Ritschkoff, Anne-Christine, Mahlberg, Riitta, Hakkarainen, Tuula, Salparanta, Liisa, Mannila, Juha, Posti, Olli, Kallio, Marke, Vesa, Anne, Löija, Mia, Iitti, Hanna, Takala, Soili, Mäntylä, Tapio & Levänen, Erkki			
Nimeke Rakennustuotteiden funktionaaliset pinnat			
Tiivistelmä <p>Sooli-geelitekniikkaan pohjautuvilla ohutpinnoitteilla voidaan räätälöidä ja parantaa rakennustuotteiden ja -materiaalien ominaisuuksia. Tässä tutkimuksessa selvitettiin kemialliselta koostumukseltaan poikkeavien sooli-geelipinnoitteiden (alkoksisilaani-pohjaiset, orgaanisesti modifioidut pinnoitteet) vaikutusta puu-, teräs-, betoni- ja laastimateriaalien ominaisuuksiin, kuten naarmuuntumisen kestävyys- ja UV-kestävyyteen, korroosion estoon ja palonkestävyyteen. Passiivisesti toimivien sooli-geelipinnoitteiden lisäksi hankkeessa selvitettiin mahdollisuutta funktionalisoida pinnoitteita fotokatalyyttisten TiO₂-lisäysten avulla. Fotokatalyyttisiä pinnoitteita valmistettiin kaikille tutkittaville perusmateriaalityypeille.</p> <p>Tutkimuksen tulokset osoittavat, että sooli-geelipinnoitteet parantavat puupintojen naarmuuntumisominaisuuksia. Varsinaista puun pintakovuutta ei kuitenkaan lisätä pelkkien ohutpinnoitteiden avulla. Pehmeänä materiaalina ohuen kovapinnoitteen alla oleva puu vaurioituu iskurasiuksessa. Lupaavia tuloksia saavutettiin myös puun kosteuskäyttämisen ja UV-kestävyyden osalta. Lisäaineistetuilla ohutpinnoitteilla hidastettiin myös UV-valon aiheuttamia puumateriaalin värimuutoksia.</p> <p>Ohutpinnoitteilla parannettiin myös teräsmateriaalien naarmuuntumisominaisuuksia ja estettiin korroosion muodostumista. Keraamipitoisilla pinnoitteilla parannettiin myös teräksen pintakovuutta.</p> <p>Teräkselle tehdyt fotokatalyyttiset sooli-geelipinnoitteet hajottivat orgaanisia malliyhdisteitä transparenttinakin mutta säilyttivät kuitenkin omat mekaaniset ominaisuutensa. Betoni- ja laastipintojen puhdistuvuus parani joillakin titaanidioksidi-alusta-yhdistelmillä. Käsittelyn pitkäaikaiskestävyydestä ei kuitenkaan ole varmuutta.</p>			
Avainsanat building materials, sol-gel processes, hybrid thin coatings, photocatalytic substances, titanium dioxide, steels, concrete, wood, property enhancement, surface properties, corrosion			
Toimintayksikkö VTT Rakennus- ja yhdyskuntatekniikka, Betonimiehenkuja 5, PL 1806, 02044 VTT			
ISBN 951-38-6730-7 (URL: http://www.vtt.fi/inf/pdf/)			Projektinumero R3SU00027
Julkaisuaika Elokuu 2005	Kieli Suomi, engl. tiiv.	Sivuja 45 s.	Hinta
Projektin nimi FUT/MODIFUT		Toimeksiantaja(t) Tekes, Teollisuus, VTT	
Avainnimeke ja ISSN VTT Tiedotteita – Research Notes 1235-0605 (nid.) 1455-0865 (URL: http://www.vtt.fi/inf/pdf/)		VTT Tietopalvelu PL 2000, 02044 VTT Puh. 020 722 4404 Faksi 020 722 4374	

Author(s) Ritschkoff, Anne-Christine, Mahlberg, Riitta, Hakkarainen, Tuula, Salparanta, Liisa, Mannila, Juha, Posti, Olli, Kallio, Marke, Vesa, Anne, Löija, Mia, Iitti, Hanna, Takala, Soili, Mäntylä, Tapio & Levänen, Erkki			
Title Functionalization of building material surface properties			
Abstract <p>Properties of building materials and products can be tailored and enhanced by thin coatings based on sol-gel technique. In this study, the effect of different sol-gel hybrid coatings on the properties, such as on the scratch, UV, corrosion and fire resistance, of wood, steel, concrete and mortar materials was determined. Organically modified alkoxysilane-based thin coatings with different chemical composition were used. In addition to these coatings, functional thin coatings with photocatalytic TiO₂ were developed and the performance of the coatings on all the substrates mentioned above was studied.</p> <p>The results show that the sol-gel coatings improve the scratch resistance of wood surfaces. However, the surface hardness of wood can not be enhanced by means of thin coatings. Soft wood substrates under hard thin coatings will after all be damaged when subjected to impact. Promising results related to moisture behaviour and UV resistance of wood were also achieved. In addition, the thin coatings tailored with ingredients in view of UV resistance retarded color changes of wood when exposed to UV light.</p> <p>The thin coatings studied improved also the scratch and corrosion resistance of steel materials. The surface hardness of steel was improved by thin coatings containing ceramic components.</p> <p>The photocatalytic sol-gel coatings broke down the organic model compounds used in this project for evaluation of the photocatalytic activity of the coatings. Despite the photocatalytic efficacy, the mechanical properties of the coatings were not impaired. Certain concrete and mortar surfaces were easier to clean when coated with some of the photocatalytic coatings. However, the long term durability of the surface treatments was not verified.</p>			
Keywords building materials, sol-gel processes, hybrid thin coatings, photocatalytic substances, titanium dioxide, steels, concrete, wood, property enhancement, surface properties, corrosion			
Activity unit VTT Building and Transport, Betonimiehenkuja 5, P.O.Box 1806, FI-02044 VTT, Finland			
ISBN 951-38-6730-7 (URL: http://www.inf.vtt.fi/pdf/)		Project number R3SU00027	
Date August 2005	Language Finnish, Engl. abstr.	Pages 45 p.	Price
Name of project FUT/MODIFUT		Commissioned by Tekes, industry, VTT	
Series title and ISSN VTT Tiedotteita – Research Notes 1235-0605 (soft back edition) 1455-0865 (URL: http://www.vtt.fi/inf/pdf/)		VTT Information Service P.O.Box 2000, FI-02044 VTT, Finland Phone internat. +358 20 722 4404 Fax +358 20 722 4374	

VTT TIEDOTTEITA – RESEARCH NOTES

VTT RAKENNUS- JA YHDYSKUNTATEKNIikka –
VTT BYGG OCH TRANSPORT – VTT BUILDING AND TRANSPORT

- 2261 Leviäkangas, Pekka, Alaruikka, Anna-Maija & Mononen, Petri. PRO TELIO – Oulun seudun liikennejärjestelmä osana tietoyhteiskuntaa. Loppuraportti. 2004. 32 s. + liitt. 8 s. + CD-rom
- 2260 Koppinen, Tiina & Lahdenperä, Pertti. Road sector experiences on project delivery methods. 2004. 216 p. + app. 32 p.
- 2266 Tillander, Kati, Mangs, Johan & Paloposki, Tuomas. Tulipalojen ympäristövaikutukset. 2004. 72 s. + liitt. 16 s.
- 2268 Kurki, Timo, Spoof, Harri, Malmivuo, Mikko, Petäjä, Sami & Leinonen, Jarkko. Kunnossapitourakoiden toimivuusvaatimukset. 2004. 123 s. + liitt. 7 s.
- 2273 Pajari, Matti. Pure torsion tests on single hollow core slabs. 2004. 29 p. + app. 28 p.
- 2274 Pajari, Matti. Shear-torsion tests on 400 mm hollow core floor. 2004. 30 p. + app. 82 p.
- 2275 Pajari, Matti. Shear-torsion interaction tests on single hollow core slabs. 2004. 76 p. + app. 122 p.
- 2276 Pajari, Matti. Shear-torsion tests on 200 mm hollow core floor. 2004. 55 p. + app. 116 p.
- 2278 Talja, Asko. Suositus liikennetärinän mittaamisesta ja luokituksesta. 2004. 50 s. + liitt. 15 s.
- 2279 Yli-Koski, Rainer & Kevarinmäki, Ari. Ruostumattomien terästen mitoitusperusteet puurakenteiden liitoksissa. 2005. 102 s. + liitt. 26 s.
- 2281 Järnström, Helena & Saarela, Kristina. Sisäilman laatu ja rakenteiden emissiot uusissa asuinrakennuksissa. 2005. 82 s. + liitt. 18 s.
- 2282 Hiljanen, Harri, Sirkiä, Ari & Wuolijoki, Arja. Rakennustuoteteollisuuden tavara-liikenteen mallintaminen. 2005. 40 s. + liitt. 8 s.
- 2285 Hemmilä, Kari & Heimonen, Ismo. Suomalaisten ikkunoiden kestävyys. 2005. 59 s. + liitt. 14 s.
- 2290 Rinne, Tuomo & Vaari, Jukka. Uudet sammutteet ja sammutusteknologiat. Kirjallisuustutkimus. 2005. 160 s.
- 2293 Leviäkangas, Pekka, Lehtinen, Jarkko, Berg, Inna & Alaruikka, Anna-Maija. Pol-Corridor. Assessment of Demand for the Blue Shuttle Train's Services in North and South European Markets. 2005. 72 p.
- 2292 Pajari, Matti. Resistance of prestressed hollow core slabs against web shear failure. 2005. 49 p. + app. 15 p.
- 2295 Tarvainen, Veikko. Menetelmiä sahatavaran suoruuden parantamiseksi. 2005. 69 s.
- 2294 Ritschkoff, Anne-Christine, Mahlberg, Riitta, Hakkarainen, Tuula, Salparanta, Liisa, Mannila, Juha, Posti, Olli, Kallio, Marke, Vesa, Anne, Löjja, Mia, Iitti, Hanna, Takala, Soili, Mäntylä, Tapio & Levänen, Erkki. Rakennustuotteiden funktionaaliset pinnat. 2005. 45 s.
- 2296 Kuusela-Lahtinen, Auli & Vahanne, Pasi. The effect of soil heterogeneity on transport contaminants in risk assessment of polluted sites. 2005. 55 p. + app. 15 p.
- 2299 Paloposki, Tuomas & Liedquist, Leif. Steel emissivity at high temperatures. 2005. 81 p.
- 2302 Alaruikka, Anna-Maija, Leviäkangas, Pekka, Haajanen, Jyrki, Huotari, Jussi & Kanniainen, Jenni. Pol-Corridor – IT systems. 2005. 52 p. + app. 54 p.

VTT TIETOPALVELU
PL 2000
02044 VTT
Puh. 020 722 4404
Faksi 020 722 4374

VTT INFORMATIONSTJÄNST
PB 2000
02044 VTT
Tel. 020 722 4404
Fax 020 722 4374

VTT INFORMATION SERVICE
P.O.Box 2000
FI-02044 VTT, Finland
Phone internat. + 358 20 722 4404
Fax + 358 20 722 4374
