

Uwarunkowania adhezji w złączach budowlanych

Factors affecting adhesion in building joints

1. Wstęp

Adhezyjne połączenia materiałowe mają duże znaczenie w wielu realizacjach technicznych związanych między innymi z wytwarzaniem materiałów kompozytowych, materiałów wielowarstwowych typu „sandwich”, nakładaniem powłok malarskich, powłok ochronnych oraz przeprowadzaniem napraw konstrukcji. Adhezja z definicji jest zjawiskiem polegającym na przywieraniu (przyleganiu) różnych materiałów do siebie. Jest to wynik działania sił przyciągania pomiędzy cząsteczkami przylegających do siebie materiałów znajdującymi się na ich powierzchni. Oddziaływania te mają najczęściej charakter wiązań chemicznych drugiego rzędu (np. wodorowe, van der Waalsa) (1). Ponadto, wielkość siły adhezji może wynikać z wielu innych czynników towarzyszących. Uwzględnia się tu najczęściej:

- powstawanie wiązań chemicznych pierwszego rzędu (adsorpcja chemiczna),
- mechaniczne zakotwienia na chropowatej powierzchni podłoża.

W trakcie niszczenia połączenia chropowatość powierzchni uważa się za czynnik zwiększający energię nieodwracalnie rozproszoną w odkształceniach lepkosprężystych lub plastycznych w materiale. Wartość tej energii przyjmuje się, obok pracy adhezji, za główny czynnik kształtujący „siłę adhezji” i propagację rysy w obszarze kontaktu materiałów (2).

W odniesieniu do materiałów polimerowych w obszarze kontaktu dwóch faz rozważa się obecność fazy przejściowej pomiędzy materiałami. Uważa się, że w obszarze tym tworzy się bardzo cienka warstwa przejściowa, której właściwości różnią się (np. zmieniona orientacja i mobilności makrocząsteczek) od właściwości łączonych materiałów. Rozkład naprężeń w tej warstwie ma decydujący wpływ na odporność połączenia na zniszczenie (3).

Makroskopową miarą adhezji jest wielkość oporu, jaki należy pokonać, aby rozdzielić połączone materiały. Opór ten mierzy się za pomocą naprężenia niszczącego. W praktyce budowlanej przedmiotem pomiarów inżynierskich jest najczęściej przyczepność. Jeżeli założymy, że w próbie przyczepności, przeprowadzonej jedną z wielu stosowanych metod, zniszczenie przebiega w złączu, to wartość naprężenia niszczącego odpowiada wartości adhezji. Jednakże taki wyidealizowany model jest trudny do realizacji w praktyce. W szczególności trudne do uniknięcia jest zniszczenie kohezji w jednym z materiałów na poziomie submikroskopowym (rysunek 1).

W budownictwie można wyróżnić szereg rodzajów połączeń adhezyjnych:

1. Introduction

Adhesive joints of the materials are important in many technical implementations resulting in production of composite materials, multilayered sandwiches, application of paint layers and protective coatings, caring out of construction repairs. Adhesion is defined as adherence of two materials in contact. It is the result of intermolecular attraction forces appearing at the interface of the adhering materials. Their nature is often of the second order chemical bonds (hydrogen, van der Waals) (1). Moreover, the adhesion strength can result from other accompanying phenomena. The following phenomena are usually considered:

- primary bonds formation (chemisorptions),
- mechanical interlocking on the rough surface of substrate.

The roughness of the substrate is considered as a factor, which increases the energy dissipated viscoelastically or plastically in the material during joint failure. This energy loss, in addition to the work of adhesion, is believed to be the main factor contributing to the "strength of adhesion" and crack propagation in the contacting zone of materials (2).

The materials made of polymers the presence of interphase, which is formed between adhered phases are considered. It is thought that in the interfacial zone a thin, transition layer, exhibiting properties that differ from those of the bulk materials (e.g. changed orientation and mobility of macromolecules) is formed. The stress distribution in this boundary layer is the main factor in determining the joint resistance to failure (3).

A macroscopic measure of the adhesion is a scale of resistance which should be overcome to separate the joint materials. In the construction practice a failure stress of the joint is also called adhesion and from that point of view the term adhesion is ambiguous. Assuming that in the measurement implemented using one of the applied methods the failure occurs in the joint, the value of the failure stress is equal to the value of adhesion. However, such an ideal model is difficult to be found in practice. Especially at a submicroscopic level it is difficult to avoid failure of cohesion in one of the materials (Fig. 1).

A number of adhesion type joints can be distinguished in construction:

- bonding of a new concrete with an old concrete, bonding of pre-cast elements, bonding of steel with concrete,
- sealed joints, e.g. dilatation (putties),
- joints which are formed during protection of the concrete surface by coatings or impregnation,

- połączenia betonu nowego z betonem starym, połączenia pomiędzy elementami prefabrykowanymi oraz stali z betonem,
- uszczelnione złącza, np. dylatacje (kity),
- połączenia powstałe przy ochronie powierzchniowej betonu za pomocą powłok i impregnacji,
- naprawy i wzmacniania konstrukcji, na przykład uzupełnianie ubytków, iniekcje rys, wzmacnienia taśmami.

W ujęciu inżynierskim można przyjąć, że adhezję materiału do podłoża betonowego kształtują jego właściwości reologiczne w stanie nie związanym i cechy mechaniczne po utwardzeniu oraz charakterystyka obszaru przejściowego w obrębie połączenia (4, 5). Wśród czynników wpływających na siły adhezji można wymienić:

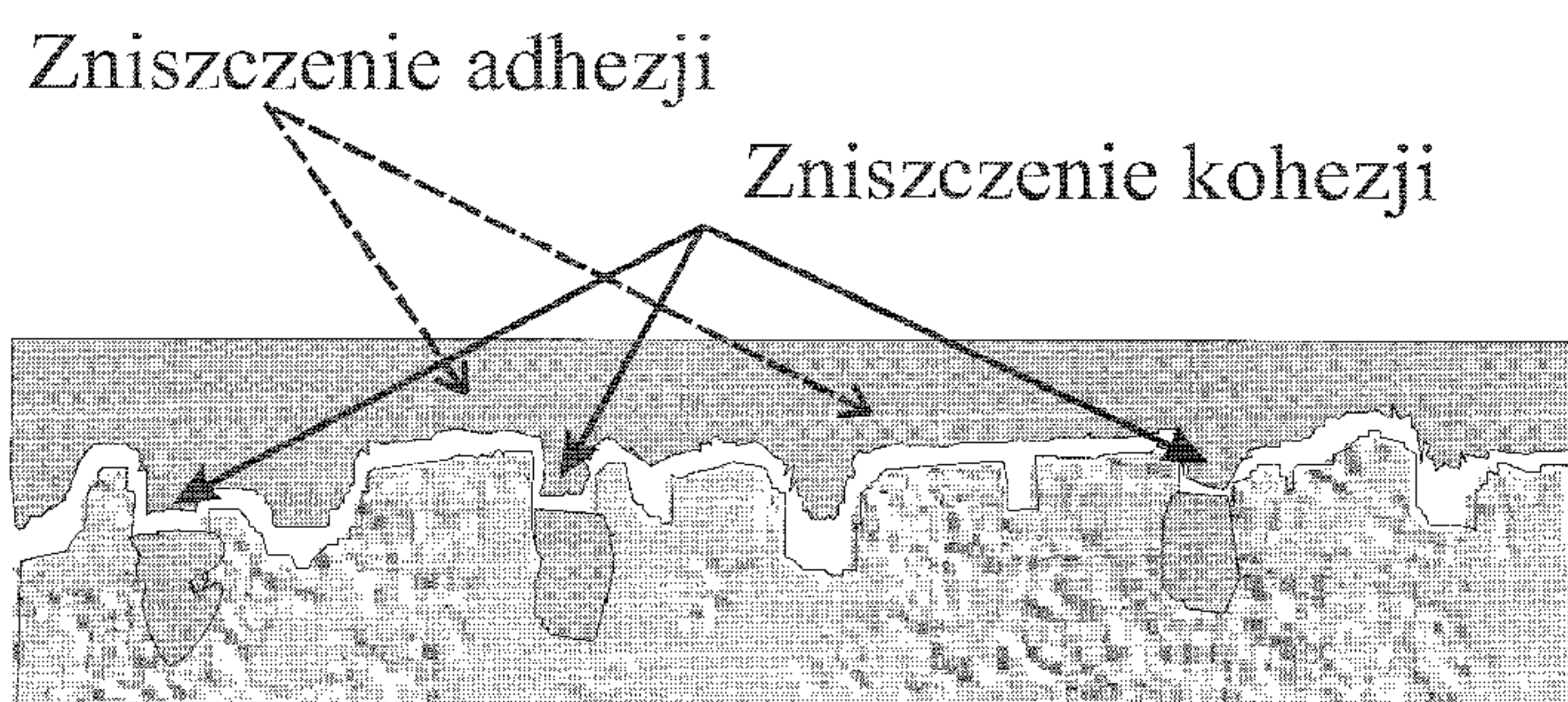
- wytrzymałość mechaniczną i rozwinięcie powierzchni podłoża,
- mikrorysy, porowatość podłoża i zawartość w nim wilgoci i zanieczyszczeń,
- właściwości fizyczne łączonych materiałów, a mianowicie:
 - lepkość, zwilżalność (napięcie powierzchniowe), skurcz wiązania,
 - rozszerzalność cieplną, moduł sprężystości, pełzanie,
- niejednorodność materiałów, defekty wewnętrzne,
- mechanizmy transportu w obszarze warstwy przejściowej (osmoza, dyfuzja),
- fluktuacje temperatury wywołujące zmiany właściwości materiałów i powodujące powstawanie naprężeń w obszarze przejściowym pomiędzy warstwami,
- zjawiska związane z destrukcją materiałów, np. starzenie powłok, zmydlanie polimerów.

2. Wpływ powierzchni podłoża betonowego

Eksperyment Ohamy i współpracowników (6) wykazał duży wpływ rozwinięcia powierzchni podłoża na poziom przyczepności (tablica 1). Największą przyczepność uzyskano przy nakładaniu mieszanki betonowej na powierzchnię zaprawy z polimetakrylanu metylu (PMMA) po 10 min od rozpoczęcia polimeryzacji, a więc na nie w pełni spolimeryzowany materiał podłoża. Uzyskano w ten sposób pewien rodzaj szorstkości powierzchniowej, która umożliwiła mechaniczne zakotwienie się nakładanej mieszanki betonowej. Rozwinięcie powierzchni zwiększyło też rzeczywistą powierzchnię fizykochemicznych oddziaływań i zmieniło warunki propagacji mikrospeków podczas niszczenia.

Znaczenie chropowatości powierzchni podłoża w kształtowaniu przyczepności jest rozpatrywane zazwyczaj na poziomie mikrometrycznym. Podkreśla się jednak również rolę chropowatości na poziomie nanometrycznym, gdy np. wymiary i budowa łańcuchów polimerów wpływają na wielkość powierzchni kontaktu polimeru z podłożem (7).

W praktyce budowlanej stosuje się wiele metod przygotowania podłoża betonowego takich jak szlifowanie, piaskowanie, śrutowanie, frezowanie, młotkowanie, szczotkowanie, wypalanie, trawienie chemiczne, działanie wody, pary lub suchego lodu pod ciśnieniem. Mają one dwojaki cel, obok zwiększenia szorstkości powierzchni również jej oczyszczenie. Zabieg ten zapobiega łatwemu zniszczeniu połączenia w powierzchniowej, cienkiej warstwie betonu, która często ma małą wytrzymałość. Przyczyną zmniejszenia wytrzymałości warstwy wierzchniej jest segregacja betonu przed związaniem, zanieczyszczenie chemiczne lub me-



Rys. 1. Submikroskopowy udział zniszczeń kohezji w zniszczeniu złącza adhezyjnego.

Fig. 1. Impact of the cohesion break-up (submicroscopic) on the failure of the adhesive joint.

- repairs and strengthening of constructions for example: filling of losses, cracks injections, strengthening with tapes.

From the engineering point of view, the adhesion of the material to the concrete substrate is the result of rheological properties of uncured material and its mechanical properties after curing as well as the characteristic of the interfacial transition zone (4, 5). Among factors influencing the strength of adhesion we can mention the following:

- mechanical strength and surface roughness of the substrate,
- microcracks, humidity and porosity of the substrate, an impurities content,
- physical properties of bonding materials as:
 - viscosity, wetting (surface tension), setting shrinkage,
 - thermal expansion, elastic modulus, creep,
- materials heterogeneity, internal defects,
- transportation phenomena in the interfacial transition zone (diffusion, osmosis),
- temperature fluctuations causing changes of the materials properties and inducing stresses in the interfacial zone,
- phenomena involved with destruction of the materials for examples: aging of coating, polymers saponification.

2. Influence of surface of cement concrete substrate

The experiment by Ohama and others proved strong interdependence between the roughness of the cement concrete substrate and the level of the adhesion (table 1) (6). The highest adhesion strength was achieved when concrete mixture was placed on the surface of PMMA (polymethylmethacrylate) mortar 10 minutes after a polymerisation had started, i.e. on not fully cured material of the substrate. The type of surface roughness obtained this way allowed for mechanical interlocking of the cement concrete layer. It also caused an increase of a real surface of the physicochemical interactions and changed the conditions of the microcracks propagation during failure.

Significance of substrate's surface roughness for creation of the adhesion is usually considered on a micrometric level. However, the significance of roughness on a nanometric level is also stressed, when, for example, the dimensions and structure of polymers' macromolecules influence the size of the area which contacted with the substrate (7).

Tablica 1 / Table 1

ZALEŻNOŚĆ PRZYCZEPNOŚCI OD CZASU POMIĘDZY ROZPOCZĘCIEM UKŁADANIA ZAPRAWY Z PMMA A ZAKOŃCZENIEM NAKŁADANIA MIESZANKI BETONOWEJ (6)

DEPENDENCE OF PULL-OFF STRENGTH ON THE TIME BETWEEN STARTING PLACING OF PMMA MORTAR AND THE FINISHING TIME OF PLACING THE CEMENT CONCRETE MIXTURE OVER IT (6)

Czas, min	Model strefy kontaktu	Przyczepność, MPa
10		5
20		3,8
30		2,5

chaniczne uszkodzenie (w postaci mikrospeknięć).

Badanie wpływu zastosowanej metody obróbki powierzchni na jej mikrostrukturę prowadzi się wieloma metodami. Wskaźnik SRI (surface roughness index) wyznaczany według PN-EN 1766, wyróżnia zwiększoną szorstkość szlifowanej powierzchni betonu (210 mm), w porównaniu z betonem poddanym piaskowaniu (135 mm) lub bez obróbki (195 mm) (8). Inne metody, jak analiza stereologiczna lub profilometryczna, w sposób bardziej szczegółowy opisują zróżnicowanie geometrii powierzchni. Jednakże korelacja tak otrzymanych parametrów powierzchni z przyczepnością materiału naprawczego, mierzona np. testem pull-off, nie jest jednoznaczna. Wyniki badań nieoczekiwanie (rysunek 2) wskazują na wystąpienie tendencji do spadku przyczepności wraz ze wzrostem chropowatości powierzchni (9, 11). Natomiast Silfwerbrand (10) w swoich badaniach stwierdził, iż przy zbliżonym poziomie naprężeń zniszczenie w obszarze złącza występowało częściej, gdy powierzchnia betonu była piaskowana, a więc gładka (38% przypadków), niż gdy czyszczenie podłoża wykonano za pomocą strumienia wody pod ciśnieniem (7% przypadków) - powierzchnia bardziej chropowata. W tym drugim przypadku zniszczenie występowało głównie w podłożu, tak więc złącze było lepsze.

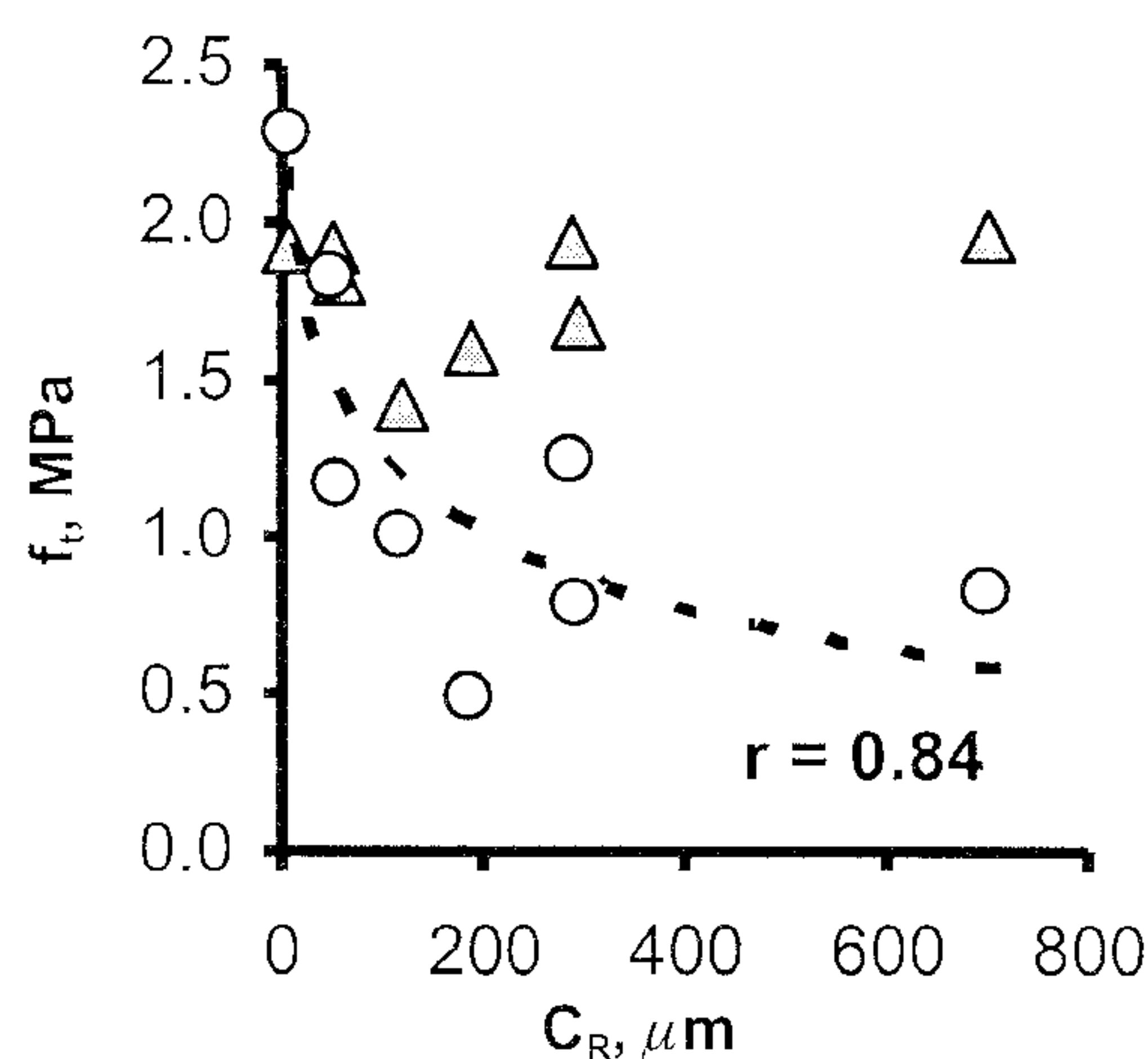
W badaniach, w których wpływ segregacji w wierzchniej warstwie podłoża betonowego został znacznie zmniejszony (11), największe naprężenie odrywające występowało w przypadku podłoża, którego nie poddano obróbce mechanicznej, a mniejsze dla podłoża piaskowanego i szlifowanego (rysunek 3). Największy wpływ można więc prawdopodobnie przypisać mikrorysom powstającym w procesie obróbki powierzchni. Tak więc przygotowanie podłoża powinno uwzględniać wybór metody, która zmniejsza do minimum prawdopodobieństwo powstawania rys. Z tego punktu widzenia istotne znaczenie mają także jakość stosowanego sprzętu i umiejętności pracowników. Wykazano to porównując jakość prac wykonywanych metodą hydrodynamiczną przez pięciu wykonawców (12). Zadanie polegało na oczyszczeniu zbrojonych płyt z betonu B40 z ułożonego na nim betonu B20. Wyniki potwierdziły znaczne zróżnicowanie jakości uzyskanych powierzchni w zależności od użytego sprzętu i umiejętności pracowników.

Cechą podłoża betonowego, która ma duży wpływ na jakość połączenia z układanym materiałem, jest porowatość warstwy powierzchniowej. Metodą przydatną do oceny tej porowatości jest pomiar ilości wody zaabsorbowanej w wyniku podciągania kapilarnego, analizowany w czasie (13). Szybkość podciągania kapi-

In the practice of building construction many methods of the concrete substrate preparation are used, such as polishing, sandblasting, shot-blasting, milling, brushing, burning, chemical etching, water jetting, impact of steam or dry ice under pressure. Their aims are two-fold: on one hand they increase roughness, on the other, they result in their purification. This procedure prevents easy destruction of the bonding in the superficial, thin layer of the concrete which is usually low strength. The reason for lower mechanical strength of that layer is segregation of concrete before setting, chemical contamination or mechanical damages (microcracks).

Many techniques are used to investigate the influence of the type of concrete surface preparation on the microstructure of the surface. The surface roughness index (SRI) measured according to PN-EN 1766 standard, is characterized by heightened roughness of polished surface of the concrete (210 mm) in comparison to sandblasted concrete (135 mm) and the concrete without treatment (195 mm) (8). Other methods, such as a stereological or profilometry analysis, describe the diversity of the surface geometry in a more detailed way. However, a correlation between the surface parameters and adhesion of repair materials, measured for example in a pull-off test, is not univocal. Unexpectedly the results of investigations indicate a tendency to decrease the strength of the adhesion with increased the surface roughness (9, 11). On the other hand, Silfwerbrand (10) stated in his research that at the same level of stresses, the interfacial failure of joint occurred more often when the surface was sandblasted, thus smoother (38% of cases) than when the substrate was treated by waterjetting (7% of cases) – a rougher surface. In the latter case the damage occurred mainly in the substrate, so the joint was stronger.

In the experiments, in which the influence of segregation in the surface layer of concrete substrate was decreased (11), the hi-



Rys. 2. Zależność wytrzymałości na rozciąganie (ft) złącza beton-zaprawa PCC, mierzonej metodą pull-off, od jakości powierzchni podłoża betonowego zróżnicowanej rodzajem obróbki mechanicznej; CR – względna wysokość pików profilu powierzchni; trójkąty dotyczą naprawy z warstwą szcpepną, a koła naprawy bez warstwy szcpepną (9).

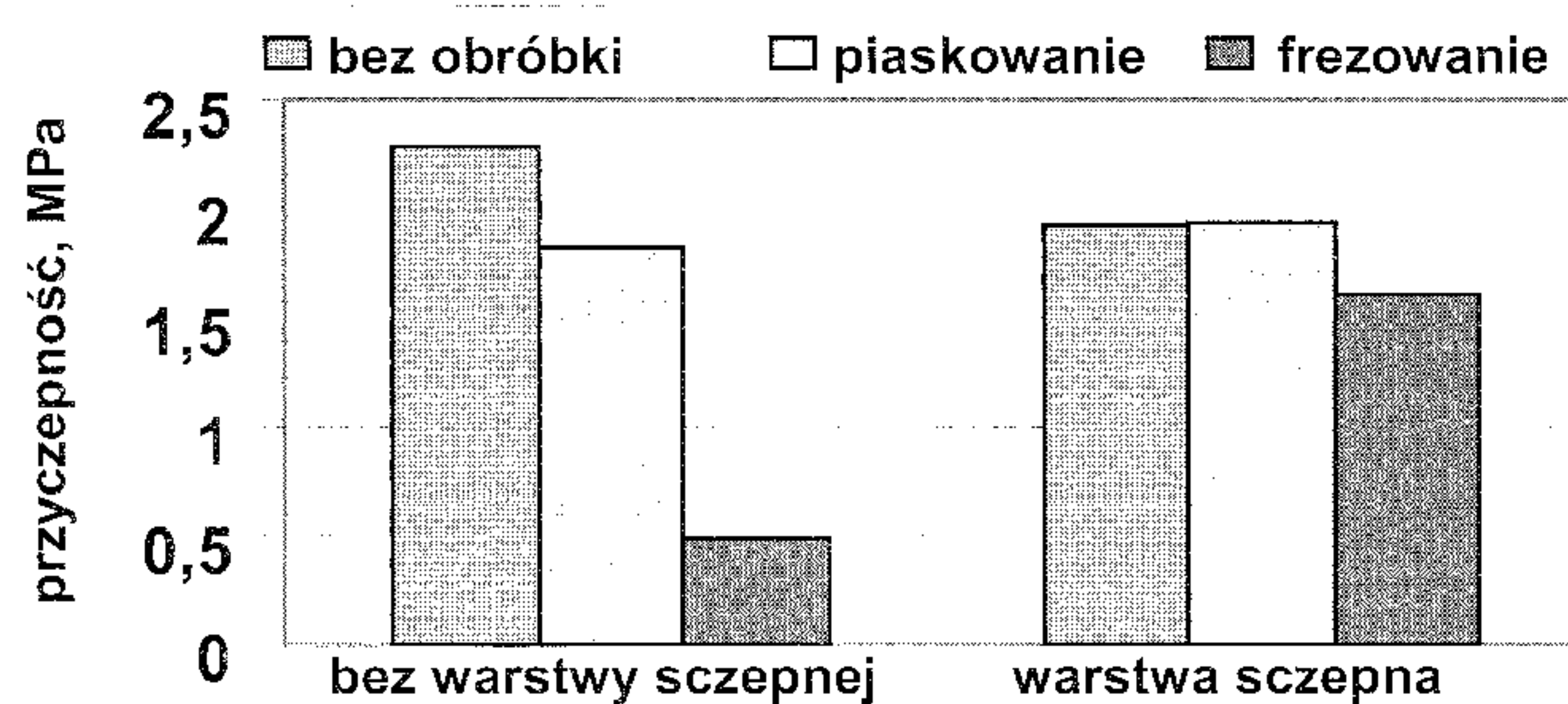
Fig. 2. The relationship between tensile strength (ft) of the joint cement concrete/PCC mortar measured in the pull-off test and the concrete surface quality diversified by the method of mechanical treatment; CR – relative peak height of the surface profile; triangles refer to the repair with primer and circles the repair without it (9).

larnego, jego głębokość i ilość zaadsorbowanej cieczy zależy od średnicy i kształtu porów, lepkości i napięcia powierzchniowego cieczy, a także zanieczyszczeń podłoża. Badanie to pozwala w pewnym stopniu na prognozowanie przyczepności układanej mieszanki do podłoża. Porowatość ma szczególne znaczenie w początkowym etapie powstawania złącza, gdy układany materiał ma małą lepkość. Woda z mieszanki zaprawy wypełnia kapilary i pory w podłożu, wypychając z nich pęcherzyki powietrza, które migrując do mieszanki zaprawy mogą zwiększać porowatość obszaru złącza. Pory mogą też nie zostać całkowicie wypełnione. Zastosowanie gruntującej warstwy polimerowej w dużej mierze ogranicza to niekorzystne zjawisko (rysunek 4) (14). Ponadto, warstwa taka może związać luźne fragmenty powierzchni podłoża, mostkować rysy podłoża i ujednolicić właściwości powierzchni, co powoduje wyrównanie poziomu adhezji w całym złączu (rysunek 2) (9). W praktyce jako warstwy gruntujące, stosuje się najczęściej żywice epoksydowe, lateksy lub kompozyty polimerowo-cementowe. Często są jednakże opinie (15), że należy unikać takich rozwiązań gdyż w miejsce jednej strefy kontaktowej wprowadza-

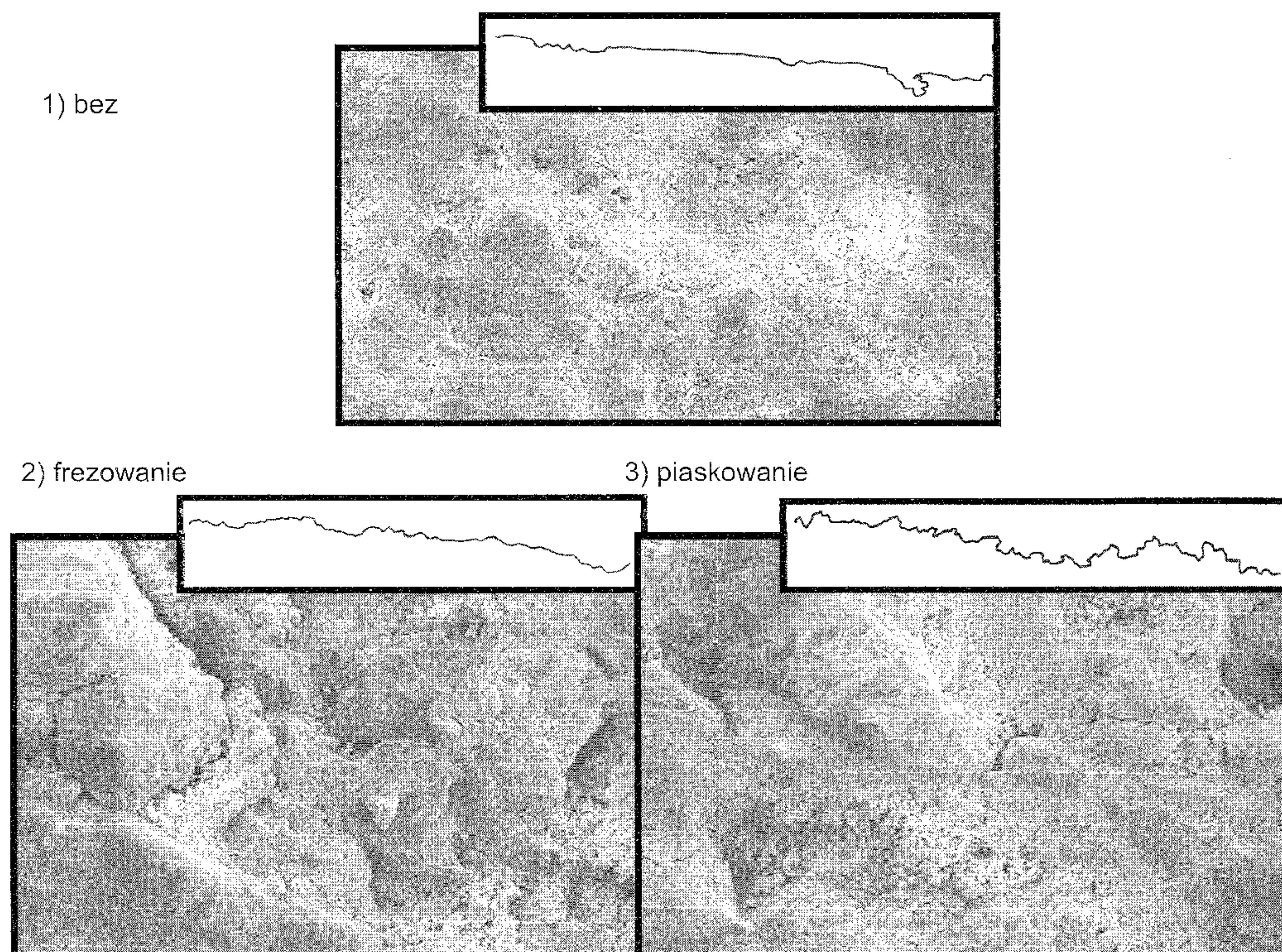
ghest pull-off strength occurred for substrate without mechanical treatment as compared with the substrate after sandblasting or polishing (Fig. 3). So the dominant effect can be probably attributed to the micro cracks which are formed during surface treatment. Thus, the preparation of the substrate should take into account a selection of the method which minimises a probability of crack formation. The qualities of the equipment as well as an operator's qualifications are also very important. It was shown by comparing the workmanship of hydrodynamic performed by five contractors (12). The tests consisted in cleaning the slabs made of B40 cement reinforced concrete from placed on them B20 cement concrete. The results confirmed significant diversification of the quality of the surfaces depending on the type of equipment and qualification of workers.

The surface porosity of the concrete substrate strongly influences the bonding with a placed material. A method which is useful for quantitative evaluation of that porosity is a measurement (with time) of the amount of water absorbed due to a capillary suction

a)



b)



Rys. 3. Wpływ sposobu przygotowania powierzchni podłoża na przyczepność (a) i mikrostrukturę powierzchni (b); w prawym górnym rogu zdjęć widoczne profile powierzchni (11).

Fig. 3. The influence of the type of substrate surface treatment on the adhesion strength of the repair material (a) and microstructure of the substrate surface (b); profiles of surfaces are seen in the upper right corner of the photo (11).

dzane są dwie, przez co zwiększa się prawdopodobieństwo osłabienia połączenia. Szczególnie w przypadku stosowania zapraw cementowych o zwiększonym w/c istnieje duże ryzyko osłabienia kohezji w warstwie gruntującej.

3. Znaczenie napięcia powierzchniowego cieczy

Podczas układania materiałów ciekłych na podłoża mineralne istotne z punktu widzenia uzyskania dobrej przyczepności jest stosowanie materiałów dobrze zwilżających podłoże. Właściwość ta zależy przede wszystkim od napięcia powierzchniowego cieczy i jest odzwierciedleniem fizykochemicznych oddziaływań pomiędzy powierzchniami obu materiałów. Kąt zwilżania (θ) jest równy zero gdy ciecz dobrze zwilża podłoże (rysunek 5), rozlewa się na jego powierzchni i wnika w pory z prędkością zależną od jej lepkości i wymiarów porów. W przypadku jednorodnego podłoża kąt θ jest dobrą miarą zwilżalności, przy czym musi być spełniona zależność (rysunek 5):

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta$$

Na zwilżalność duży wpływ ma stopień zanieczyszczenia powierzchni, szczególnie jej pokrycie warstewkami innych cieczy. Dla większości cieczy $\theta < 90^\circ$, a w takim przypadku, według Wenzela (16), także wzrost porów kapilarnych w podłożu wpływa na zmniejszenie kąta zwilżania.

Praca pokonania sił adhezji cieczy do ciała stałego (W_a) może być wyrażona wzorem:

$$W_a = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL}$$

Porównując oba powyższe wzory można określić kryterium osiągnięcia najlepszej zwilżalności podłoża i adhezji przy połączeniu dwóch substancji:

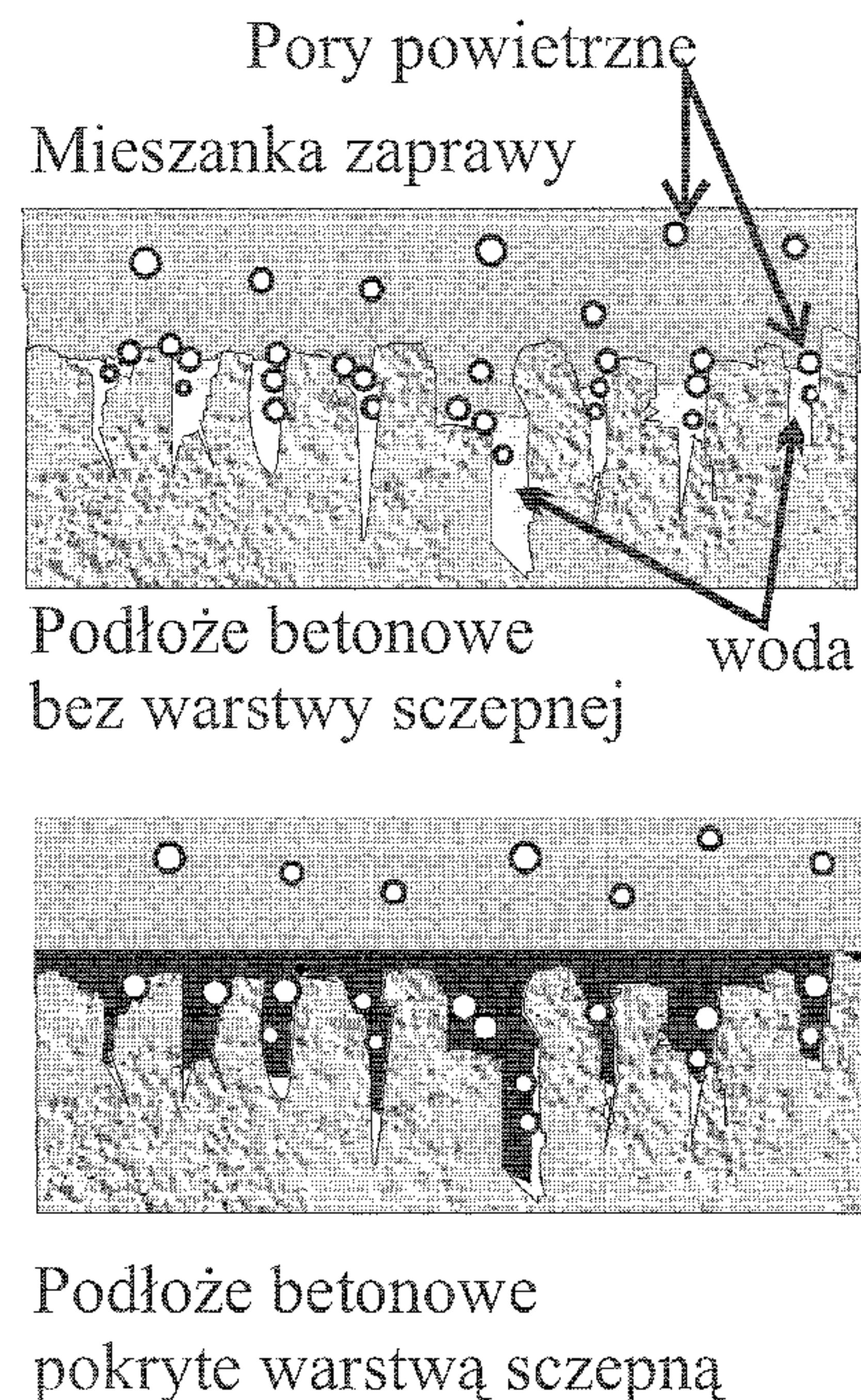
$$W_a = \gamma_{LV}(1 + \cos \theta)$$

Siła adhezji jest tym większa, im mniejszy jest kąt zwilżania i im większe napięcie powierzchniowe cieczy. Ponieważ czynniki te mają przeciwny wpływ na zwilżalność, konieczne jest poszukiwanie pewnego optimum.

Jako kryterium zwilżalności przyjmuje się także współczynnik zwilżania S , definiowany przez Harkinsa jako różnica pracy na pokonanie sił adhezji podłoże/ciecz (W_a) i pokonanie sił kohezji w cieczy (W_c): $S = W_a - W_c$. Praca na pokonanie sił kohezji odpowiada spójności cieczy: $W_c = 2\gamma_{LV}$. Podłoże jest zwilżane wówczas, jeśli $S > 0$.

Zisman, podzielił powierzchnie ciał stałych na powierzchnie o małej i o dużej energii (16). Energia powierzchniowa tworzyw sztucznych jest niska i z reguły nie przekracza 100 mN/m, podczas gdy energia powierzchniowa materiałów twardych, do których należy szkło i metale może być od kilku do kilkudziesięciu razy większa. Ciecze organiczne i większość nieorganicznych charakteryzują się natomiast małą energią powierzchniową, do około 100 mN/m (dla wody 72,75 mN/m (17)). Ciała stałe o większej energii powierzchniowej przyciągają cząsteczki cieczy o mniejszej energii z większą siłą niż przyciągają się one między sobą. Sprzyja to zwilżaniu powierzchni, ciecz się rozplywa. Zaproponowaną przez Zismana wielkością charakteryzującą podłoże jest krytyczne napięcie powierzchniowe (γ_c). Jest to maksymalne napięcie powierzchniowe cieczy, przy którym uzyskuje się na badanej powierzchni kąt zwilżania θ równy zero. Wartość γ_c szacuje się przez ekstrapolację danych doświadczalnych (rysunek 6).

Ciecze o małym napięciu powierzchniowym zwilżają ciała o dużej energii powierzchniowej. Mogą tu jednakże zachodzić szczególne przypadki. Jeśli warstewka zaadsorbowanej cieczy (ewentual-



Rys. 4. Budowa warstw kontaktowych pomiędzy zaprawą a podłożem betonowym, układaną na podłożu pokrytym i nie pokrytym warstwą gruntującą (9).

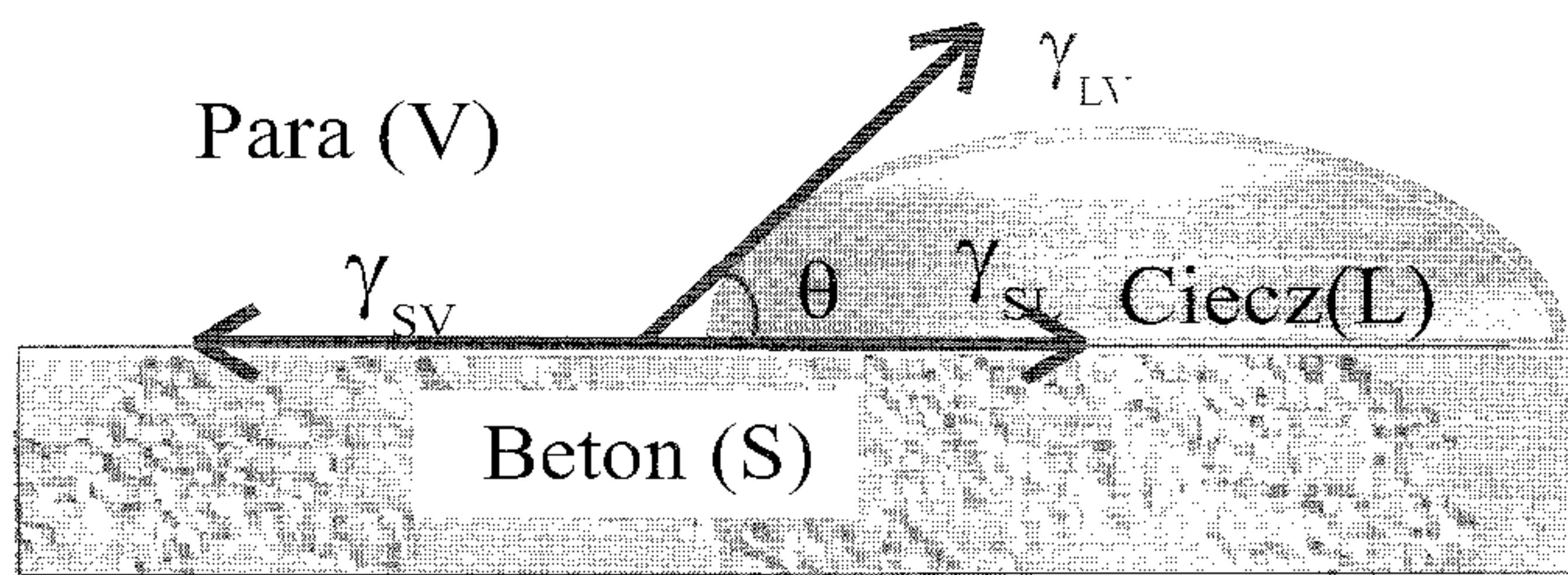
Fig. 4. Structure of the interfacial zones between the mortar and the concrete substrate with and without primer (9).

(13). The speed of capillary suction, its depth and the amount of absorbed liquid depend on the diameter and shape of pores, viscosity and surface tension of the liquid, and also on contamination of the substrate. This test, in some way allows the adhesion strength to be forecast. The porosity is important at the initial step of formation of the joint when the placed mixture has low viscosity. Water from the mixture fills the capillaries and the pores of the concrete substrate. The air bubbles which are pushed out from the pores migrate to the repair mortar and can result in the increase of porosity in the interfacial zone. The pores cannot be filled totally, either. The application of the polymer primer greatly limits this undesirable effect (Fig. 4). Moreover, such a layer can bind the loose parts of the substrate surface which results in unification of the level of the adhesion in the joint (Fig. 2) (9). In practice, epoxy resins, latexes or polymer-cement composites are usually used as primers. However, it is not uncommon to think (15) that such solutions should be avoided because in place of one interfacial zone two are introduced which results in higher probability of weakening of the bonding. Especially, in the case of cement mortars with heighten water/cement ratio, there is a high risk of failure of cohesion of the primer bonding layer.

3. Significance of the liquid surface tension

When placing liquid materials on the mineral substrate, it is important, from the point of view of good adhesion, to apply the materials which wet the substrate well. This property depends mainly on the surface tension of the liquid and reflects the activity of physicochemical interactions between materials surfaces. Wetting angle (θ) is equal to zero when the liquid wets the substrate well (Fig. 5), spreads on the surface and penetrates the pores. The wetting angle for a given homogenous substrate is a good measure of wettability and the following relationship should be fulfilled:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta$$



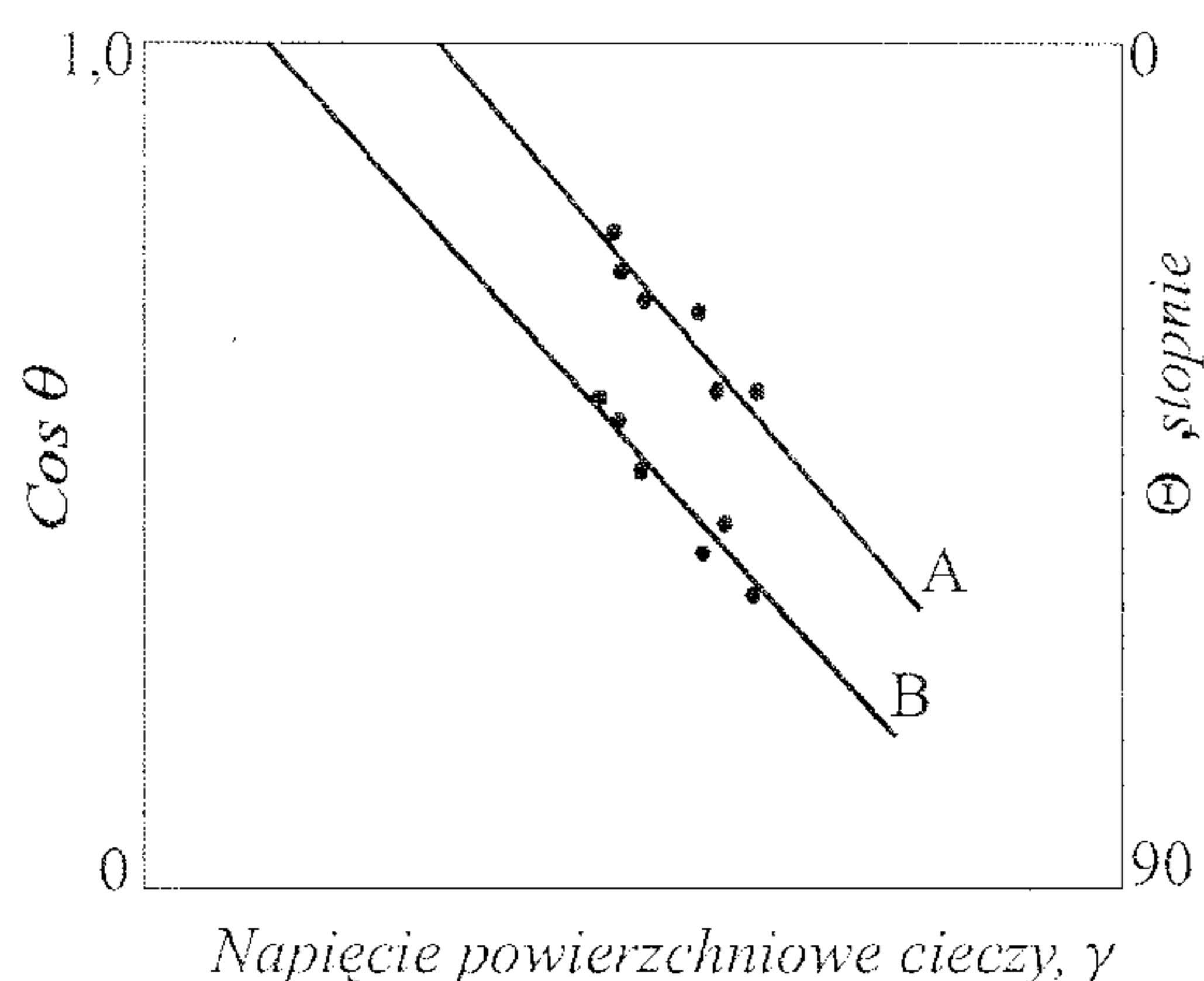
Rys. 5. Równowaga sił prowadząca do powstania kąta θ ; γ – napięcie powierzchniowe na granicy faz odpowiednio: SV – ciało stałe/para, SL – ciało stałe/ciecz, LV – ciecz/para.

Fig. 5. Equilibrium of the forces which leads to creation of the θ angle; γ – surface tension at the interphase respectively: SV – solid/vapour, SL – solid/liquid, LV – liquid/vapour.

nie produktu rozkładu cieczy, hydrolizy itp.) zmniejsza energię powierzchniową, a przez to wartość γ_c , pociąga to za sobą zmniejszenie zdolności zwilżania powierzchni przez tę ciecz. Zjawisko takie zachodzi w przypadku cieczy autofobowych: nie zwilżają one całkowicie własnej monowarstwy zaadsorbowanej i przestrzenie zorientowanej na powierzchni podłoża. Odwrotnie w przypadku polidimetylosiloksanu, warstwa cieczy zaadsorbowana na podłożu ma większą wartość parametru γ_c niż ciecz i dlatego ciecz zawsze zwilża podłoże pokryte jej filmem.

Według oszacowań (tablica 2) (18), wartość napięcia powierzchniowego betonu (γ_s) wynosi około 48 mN/m, a nie związanego zaczynu cementowego od 42 do 71 mN/m, w zależności od rodzaju dodanej domieszki. W efekcie pracę na pokonanie sił adhezji nie związanego zaczynu do podłoża betonowego oszacowano na około 100 mN/m, a napięcie powierzchniowe na granicy faz beton/zaczyn cementowy (γ_{SL}) na około kilkanaście mN/m. Warstwa kontaktowa posiada więc małą energię, co zgodnie z zasadami termodynamiki wskazuje na trwałość powstałego połączenia.

Adsorpcję fizyczną uważa się za wystarczającą do utworzenia wytrzymałego połączenia dwóch materiałów. Powstawanie wiązań chemicznych pierwszego rzędu (kowalencyjne, jonowe) sprzyja wzrostowi odporności na pęknięcie i trwałości połączenia. Substancjami mającymi zdolność do tworzenia takich wiązań, zarówno z podłożem mineralnym jak i układanym materiałem żywicznym, są na przykład silanowe środki sprzęgające (19).



Rys. 6. Zależność kąta zwilżania (θ) i $\cos\theta$ od napięcia powierzchniowego cieczy dla dwóch rodzajów podłoża A i B; proste wyznaczają krytyczne wartości napięcia powierzchniowego γ_c^A i γ_c^B (16).

Fig. 6. Relationship between the wetting angle (θ) and $\cos\theta$ and the surface tension of the liquids for two types of substrate A and B; the lines determine the critical surface tensions γ_c^A and γ_c^B (16).

The wettability is strongly influenced by the presence of the contaminations on the surface, especially the presence of thin layers of other liquids. For most of the liquids $\alpha < 90^\circ$, and in such a case, according to the relationship found by Wenzel, the an increase of the capillary pores in the substrate leads to the decrease of the wetting angle (16).

The action of adhesion (to overcome the forces) of liquid to the substrate (W_a) can be expressed by the equation:

$$W_a = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL}$$

The comparison of the above equations enables a criterion to be established for the best wettability of the substrate and adhesion of two bonding materials.

$$W_a = \gamma_{LV}(1 + \cos\theta)$$

The strength of adhesion is the higher the lower the wetting angle and the higher the surface tension of the liquid. Because these two factors are in some contradiction there is a need to look for some optimum.

Wettability index (S) is also accepted as a criterion of wettability. The index is defined by Harkins as a result of subtraction of the action of adhesion substrate/liquid (W_a) and the action of cohesion (W_c): $S = W_a - W_c$. The action of cohesion relates to cohesion forces of the liquid: $W_c = 2\gamma_{LV}$. The substrate is wetted when $S > 0$.

Zissman classified solids' surfaces as surfaces of low and high surface energy (16). Surface energy of plastics is low and generally does not exceed 100 mN/m, whereas the surface energy of hard materials, such as glass, and metals, is a few or several times higher. Organic and most of inorganic liquids have low surface energy, not more than 100 mN/m (for water 72,75 mN/m (17)). Solids with higher surface energy attract molecules of the low surface energy liquids with higher force than they attract each other. It favours wetting of the surface- the liquid spreads. The quantity, proposed by Zissman to characterise the substrate surface, is a critical surface tension (γ_c). It is a maximal surface tension of the liquid for which, at the given substrate's surface, the wetting angle θ is equal to zero. The value of γ_c is estimated by an extrapolation of experimental data (Fig. 6).

The liquids of low surface tension wetted the solids with the high surface energy. However, there are several special cases. If the layer of the adsorbed liquid (possibly also products of a decomposition of the liquid, hydrolysis and so on) decreases the surface energy and, consequently, the γ_c of the surface, it leads to lowering of the ability of the liquid to wet the surface. This phenomenon arises for autophobobic liquids; they do not wet their own monolayer which is adsorbed and three-dimensionally oriented on the substrate surface. Contrary to that, in the case when polydimethylsiloxane is adsorbed at the substrate, the critical tension γ_c of the surface is higher than the surface tension of the liquid. That liquid always wets the substrate covered by its own film.

The value of the surface tension (γ_s) of the concrete is assessed (18) (Table 2) on 48 mN/m, and the cement slurry in the range 42–71 mN/m, depending on the type of admixture used. As a result the work of adhesion of cement slurry to concrete substrate was evaluated on about 100 mN/m, and a surface tension at the concrete/cement slurry interface (γ_{SL}) from ten to twenty mN/m. So the interfacial layer obtains a minimum energy which indicates durability of the bonding from a thermodynamical point of view.

Physical adsorption is considered to be enough to form the strength bonding of two materials. Chemical bonds formation (covalent, ionic) favours the increase of the mechanical toughness and the

