

УДК 691.57

Тип статьи: научная статья

ГРНТИ 67.09.51

Научная специальность ВАК: 2.1.05. Строительные материалы и изделия

ФИБРОАРМИРОВАННАЯ ОДНОКОМПОНЕНТНАЯ ЦЕМЕНТНО-СИЛИКАТНАЯ КРАСКА

Яковлев Г.И.¹, Полянских И.С.¹, Пудов И.А.¹, Саидова З.С.¹, Бурьянов А.Ф.²

¹Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова

²Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет

АННОТАЦИЯ

В данном исследовании приведены результаты физико-химических методов анализа структуры и свойств однокомпонентной цементно-силикатной краски, модифицированной добавкой хризотилевых нановолокон на основе техногенных отходов Баженовского месторождения хризотила 7 сорта. Основная цель добавления волокон в состав краски сводится к повышению термостойкости и трещиностойкости наносимого покрытия на поверхность искусственных каменных материалов на силикатной основе. С использованием дифференциально-термического анализа показано, что хризотилевые волокна повышают термостойкость цементно-силикатной краски до 600°C, что предопределяется температурой деструкции вследствие дегидратации хризотилевых волокон при нагревании. При анализе микроструктуры затвердевшей краски с применением энерго-дисперсионного анализа показано, что вследствие химического сродства волокон с цементно-силикатной матрицей на межфазной поверхности волокон формируются аморфные и кристаллические фазы, обеспечивающие армирование цементно-силикатной матрицы, которые, являясь одновременно центрами кристаллизации, обеспечивают создание единого конгломерата, который повышает трещиностойкость покрытия. В процессе эксплуатации достигается одновременное улучшение свойств цементно-силикатной краски за счет продолжающейся гидратации минералов портландцемента, что обеспечивает уплотнение и адгезию краски к окрашиваемой поверхности. Это позволяет применять ее в обширном интервале температур без шелушения, трещинообразования и выделения нежелательных газообразных продуктов. ИК-спектральный показал, что поверхность цементно-силикатной краски дополнительно подвергается карбонизации под воздействием влаги и углекислого газа окружающей среды, что повышает водостойкость и долговечность покрытия. Формирование в процессе твердения пористой структуры цементно-силикатной краски обеспечивает паро- и массообмен, предотвращая деструкцию покрытия в процессе эксплуатации.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: цементно-силикатная краска, термостойкость, трещиностойкость, гидросиликат натрия, фосфат натрия, микроструктура, энергодисперсионный анализ.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Яковлев Г.И. Фиброармированная однокомпонентная цементно-силикатная краска / Яковлев Г.И., Полянских И.С., Пудов И.А., Саидова З.С., Бурьянов А.Ф. // Техника и технология силикатов. – 2024. – Т. 31, № 1. – С. 23-34.

Type of article - scientific article

OECD 2.05 Materials engineering

QG MATERIALS SCIENCE, COATINGS & FILMS

FIBER REINFORCED SINGLE-COMPONENT CEMENT-SILICATE PAINT

Yakovlev G.I.¹, Polyanskikh I.S.¹, Pudov I.A.¹, Saidova Z.S.¹, Buryanov A.F.²

¹Kalashnikov Izhevsk State Technical University

²Moscow State University of Civil Engineering (MGSU) National Research University.

ABSTRACT

This study presents the results of physicochemical methods of analysis of structure and properties of one-component cement-silicate paint modified by the addition of chrysotile nanofibers on the basis of technogenic wastes of Bazhenov chrysotile 7 grade. The main purpose of adding fibers to the paint composition is to increase the heat resistance and crack resistance of the applied coating on the surface of silicate-based artificial stone materials. Using differential-thermal analysis it is shown that chrysotile fibers increase the thermal resistance of cement-silicate paint up to 600°C, which is predetermined by the temperature of destruction due to dehydration of chrysotile fibers during heating. When analyzing the microstructure of cured paint using energy-dispersion analysis it is shown that due to chemical affinity of fibers with cement-silicate matrix on the interfacial surface of fibers the formation of amorphous and crystalline phases providing reinforcement of cement-silicate matrix is provided, which, being simultaneously the centers of crystallization, provide the creation of a single conglomerate, which increases the crack resistance of coating on the basis of cement-silicate paint. During operation, simultaneous improvement of properties of cement-silicate paint is achieved due to continued hydration of Portland cement minerals, which provides compaction and adhesion of paint to the painted surface. This allows its application in an extensive temperature range without flaking, cracking and release of undesirable gaseous products. IR-spectral showed that the surface of cement-silicate paint additionally undergoes carbonization under the influence of moisture and carbon dioxide in the environment, which increases the water resistance and durability of the coating. Formation of porous structure of cement-silicate paint in the process of hardening provides vapor and mass exchange, preventing the destruction of the coating in the process of operation.

KEY WORDS: cement silicate paint, heat resistance, crack resistance, sodium hydrosilicate, sodium phosphate, microstructure, energy dispersive analysis.

FOR CITATION: Yakovlev G.I. Fiber reinforced single-component cement-silicate paint / Yakovlev G.I., Polyanskikh I.S., Pudov I.A., Saidova Z.S., Buryanov A.F. // Technique and technology of silicates. – 2023. Vol. – 31, No1. – Pp. 23 – 34.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время используют технологии и составы, преимущественно на основе водных эмульсий акриловых полимеров. Подход имеет определенную степень технологичности, однако низкие массо- и паропроницаемость (менее 150 г/м²·сут) покрытия приводят к его отслоению от основания (в течение 3-5 лет после нанесения), что снижает долговечность покрытия [1]. Вследствие воздействия на окрашенную поверхность солнечной радиации, происходит деструкция полимерного связующего [2,3]. При окрашивании минеральных поверхностей (силикатные композиции, бетоны, растворы, керамический и силикатный кирпич) традиционными составами на полимерной основе, возникают дефекты в виде трещинообразования и шелушения. Подобные дефекты обусловлены значительной, иногда даже двукратной разницей в коэффициентах линейного расширения [4]. Кроме того, эмульсионные краски имеют низкую термостойкость, не превышающую 250 - 300 °С, что исключает их использование при окраске горячих поверхностей с температурами до 600 - 700 °С. В качестве альтернативы предлагаются фасадные краски на основе калиевого жидкого стекла и оксида цинка [5, 6], которые не имеют недостатков, присущих водоэмульсионным покрытиям, однако при их изготовлении используется оксид цинка и жидкое калиевое стекло, которые являются дорогостоящими компонентами. Таким образом, экономическая эффективность и долговечность используемых в настоящее время составов является неудовлетворительной.

Решением задачи по обеспечению долговечности и термостойкости окрасочных составов является использование неорганических покрытий на силикатной основе с тонкодисперсными волокнистыми добавками природного происхождения, повышающими трещиностойкость и термостойкость, а также имеющими химическое сродство с минеральными вяжущими и материалами на их основе. Применение подобных покрытий позволяет формировать армированную поризованную структуру, способствующую повышению трещиностойкости, термостойкости и обеспечивающую паро- и массообмен окрашиваемой поверхности. Повышенная паропроницаемость данных составов способствует быстрому высыханию краски, предотвращает развитие на поверхности микроорганизмов, плесени. Однако использование в качестве основного компонента жидкого калиевого стекла значительно сужает область применения, так как данный компонент является дорогостоящим.

Поэтому актуальна разработка покрытий на основе более дешевого растворимого натриевого стекла [7, 6], стоимость которого в 2,5-3 раза ниже, для коагуляции которого используется портландцемент, одновременно повышающий водостойкость и долговечность краски. Предлагается использовать наработки с созданием цементно-силикатной краски с использованием двухкомпонентной смеси, включающей растворимое натриево-стекло и портландцемент с замедлителем коагуляции на основе раствора фосфата натрия. При этом с целью создания однокомпонентной композиции вместо раствора жидкого натриевого стекла [9] будет использован сухой порошок гидросиликата натрия, а для придания повышенной трещиностойкости и термостойкости будет применен маловостребованный в промышленности хризотил 7 сорта [10]. Предполагается, что модифицирующая

INTRODUCTION

Currently, technologies and compositions are used, mainly based on aqueous emulsions of acrylic polymers. The approach has a certain degree of manufacturability, but the low mass and vapor permeability (less than 150 g/m²·day) of the coating leads to its delamination from the base (within 3-5 years after application), which reduces the durability of the coating [1]. Due to the impact of solar radiation on the painted surface, the polymer binder degrades [2,3]. When painting mineral surfaces (silicate compositions, concrete, mortars, ceramic and silicate bricks) with traditional polymer-based compositions, defects in the form of cracking and peeling occur. Such defects are caused by a significant, sometimes even twofold difference in the coefficients of linear expansion [4]. In addition, emulsion paints have low temperature resistance, not exceeding 250 - 300 °C, which excludes their use in painting hot surfaces with temperatures up to 600 - 700 °C. As an alternative, facade paints based on potassium liquid glass and zinc oxide [5, 6] are offered, which do not have the disadvantages inherent in water emulsion coatings, but in their manufacture zinc oxide and liquid potassium glass are used, which are expensive components. Thus, the economic efficiency and durability of the currently used compositions are unsatisfactory.

The solution to the problem of ensuring durability and heat resistance of paint compositions is the use of inorganic coatings on silicate base with fine fiber additives of natural origin, increasing crack resistance and heat resistance, as well as having chemical affinity with mineral binders and materials based on them. The use of such coatings allows to form a reinforced porous structure, contributing to the increase of crack resistance, heat resistance and providing vapor and mass exchange of the painted surface. Increased vapor permeability of these compositions promotes quick drying of paint, prevents the development of microorganisms and mold on the surface. However, the use of liquid potassium glass as the main component significantly narrows the area of application, as this component is expensive.

Therefore, it is relevant to develop coatings based on cheaper soluble sodium glass [7, 6], the cost of which is 2.5-3 times lower, for the coagulation of which Portland cement is used, simultaneously increasing the water resistance and durability of the paint. It is proposed to use the developments with the creation of cement-silicate paint using a two-component mixture including soluble sodium glass and portland cement with a coagulation retarder based on sodium phosphate solution. In this case, in order to create a one-component composition instead of the solution of liquid sodium glass [9] dry powder of sodium hydrosilicate will be used, and to give increased crack resistance and heat resistance will be used low-demand in the industry chrysotile 7 grade [10]. It is assumed that the modifying additive based on chrysotile will provide the possibility of operation of cement-silicate paint at temperatures on hot surfaces up to 600 °C without peeling and swelling of the coating [11, 12], in the absence of thermal degradation with the release of gaseous products that

добавка на основе хризотила обеспечит возможность работы цементно-силикатной краски при температурах на горячих поверхностях до 600 °С без отслоения и вспучивания покрытия [11, 12], при отсутствии термической деструкции с выделением газообразных продуктов, загрязняющих окружающее пространство. Базовый состав запатентованной двухкомпонентной цементно-силикатной краски, применяется в настоящее время при отделке зданий и сооружений в г. Ижевске, а также холдингом «СМВ-групп» в республике Египет, г. Каир.

2. Материалы и методы исследований

Одним из основных компонентов композиции является сухой порошок гидратированного силиката натрия компании ООО «Лайсан», выпущенный в соответствии с ТУ 20.13.62-060-00883732-2019, отвечающий требованиям ТУ 20.13.62-001-06051139-2020. Силикатный модуль продукта варьируется от 2,8 до 3,4. Массовая доля компонентов, согласно паспорту качества, составляет для оксида натрия (Na_2O) - 24,13% и диоксида кремния (SiO_2) - 70,83% (рис. 1а).

В качестве отвердителя растворимого стекла взамен традиционного дорогостоящего оксида цинка использовался белый портландцемент ПЦБ 1 500 Д0, и соответствующий ГОСТ 965-89. Портландцемент является эффективным отвердителем жидкого стекла, т.к. при переходе кальция в раствор происходит ранний набор прочности за счёт образования гидросиликатов кальция и коагуляции жидкого стекла. Быстрые коагуляция и отверждение системы связаны также с высокой поглощающей способностью частиц цемента, обезвоживающих жидкое стекло. Поэтому смесь растворимого натриевого стекла и портландцемента без использования замедлителей коагуляции технологически непригодна вследствие быстрого схватывания [13]. Для предотвращения мгновенного твердения системы вводился замедлитель – фосфат натрия Na_3PO_4 по ГОСТ 201-76 в количестве 4% от массы портландцемента. Фосфат натрия способствует временной блокировке гидратации портландцемента за счёт образования труднорастворимой оболочки фосфата кальция на поверхности частиц цемента [14].

В качестве функциональной добавки в состав цементно-силикатной краски использовали хризотилевые волокна 6-7 сорта, соответствующие ГОСТ 12871-2013 «Хризотил. Общие технические условия» (рис. 1б).

pollute the surrounding space. The basic composition of the patented two-component cement-silicate paint is currently used in the finishing of buildings and structures in Izhevsk, as well as by the holding company "CMB-group" in the Republic of Egypt, Cairo.

Materials and methods of research

One of the main components of the composition is dry powder of hydrated sodium silicate of the company "Laisan" Ltd, produced in accordance with TU 20.13.62-060-00883732-2019, meeting the requirements of TU 20.13.62-001-06051139-2020. The silicate modulus of the product varies from 2.8 to 3.4. The mass fraction of components, according to the quality data sheet, is for sodium oxide (Na_2O) - 24.13% and silicon dioxide (SiO_2) - 70.83% (Fig. 1a).

As a hardener of soluble glass instead of traditional expensive zinc oxide white Portland cement PCB 1 500 D0 was used, and corresponding to GOST 965-89. Portland cement is an effective hardener of liquid glass, because at the transition of calcium into the solution there is an early set of strength due to the formation of calcium hydrosilicates and coagulation of liquid glass. Rapid coagulation and curing of the system are also related to the high absorption capacity of cement particles dehydrating liquid glass. Therefore, a mixture of soluble sodium glass and Portland cement without the use of coagulation retarders is technologically unsuitable due to rapid setting [13]. To prevent instantaneous hardening of the system, a retarder was introduced - sodium phosphate Na_3PO_4 according to GOST 201-76 in the amount of 4% of the Portland cement weight. Sodium phosphate contributes to temporary blocking of Portland cement hydration due to the formation of a hard-to-soluble calcium phosphate shell on the surface of cement particles [14].

Chrysotile fibers of 6-7 grade corresponding to GOST 12871-2013 "Chrysotile. General technical conditions" (Fig. 1b).

РИСУНОК 1

МИКРОСТРУКТУРА:

а - гидросиликата натрия

$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,

б - волокон гидросиликата магния

$3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Figure 1

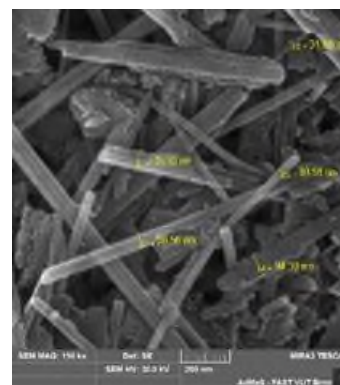
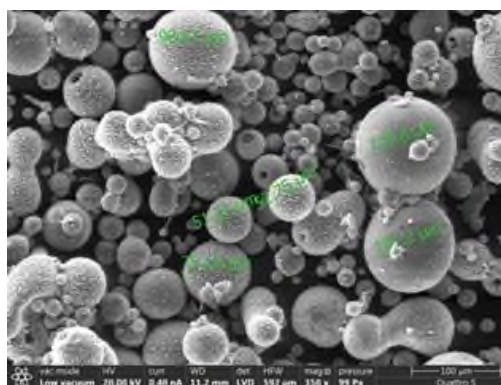
Microstructure:

a - Sodium hydrosilicate

$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,

b - fibers of magnesium hydrosilicate

$3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Выбор основных компонентов сухой смеси (растворимое натриевое стекло, портландцемент, фосфат натрия) проводился на основании справочных данных [15]. Оптимальный состав, имеющий необходимое сцепление с минеральной поверхностью, водостойкостью и отсутствием меления включал белый портландцемент 50 г, гидросиликат натрия - 40 г, микрокальцит - 7 г, гидроксид калия - 5 г, фосфат натрия - 25 г, хризотилевое волокно - 5 г. Смесь всех компонентов перетиралась в дисковом истирателе ИД-200 и затворялась водой с температурой 20 °С.

Для достижения однородности и дополнительного растирания крупных частиц растворимого стекла и хризотилового волокна сухая смесь пропускалась через дисковый истиратель ИД-200, обеспечивающий диспергацию составляющих не выше 100 мкм. Затворение производилось водой при В/Ц отношении 0,64. Свежеприготовленная краска через 20 минут после приготовления наносилась на стеклянные пластинки с помощью краскопульта (DECO DKSG55K1 HVLP) толщиной 150-200 мкм.

Комплексные физико-химические исследования составов было проведено с применением следующих методов: дифференциально-сканирующая калориметрия на дериватографе TGA/DSC1 Starsystem производства Mettler Toledo от 60°C до 1100°C со скоростью 30°C/мин; ИК-спектральный анализ на спектрометре IRAffinity-1 производства Shimadzu в области частот 400 – 4000 см⁻¹.

Исследования микроструктуры выполнялись методом сканирующей электронной микроскопии и энерго-дисперсионной рентгеновской спектроскопии на сканирующем электронном микроскопе Thermo Fisher Scientific Quattro S с приставкой энерго-дисперсионной рентгеновской спектроскопии EDAX Octane Elect Plus EDS System в Центре коллективного пользования «Поверхность и новые материалы» при УдмФИЦ УрО РАН.

Анализ микроструктуры хризотилевых волокон проводился на сканирующем электронном микроскопе MIRA3 TESCAN в Техническом университете г. Брно (Чехия)

3. Результаты и обсуждение

3.1. Дифференциально-сканирующая калориметрия модифицированной цементно-силикатной краски

Для реализации однокомпонентной цементно-силикатной краски был приготовлен состав на основе базового двухкомпонентного состава [16], в котором жидкое натриевое стекло заменялось сухим порошком гидросиликата натрия. Для достижения повышенной термостойкости и трещиностойкости использовали хризотилевые волокна 7 сорта с длиной до 200 мкм. Учитывая, что хризотилевые волокна обладают значительной термостойкостью, был проведен дифференциально-термический анализ образцов волокна 7 сорта с целью установления температуры дегидратации гидросиликата магния $3\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

На спектре ДСК хризотилового волокна (рис. 2а) отмечена незначительная потеря кристаллизационной воды при температуре 185 °С. Эндотермический эффект при температуре 722 °С связан с дегидратацией гидросиликата магния до форстерита $2\text{MgO}\cdot \text{SiO}_2$ и SiO_2 . Экзотермический эффект при температуре 830,5 °С связан с кристаллизацией силиката магния. Таким образом, дегидратация волокон хризотила с удалением основного объема воды наступает при температурах свыше 600 °С, следовательно, в составе цементно-силикатной краски хризотил способен работать при нагревании

The choice of the main components of the dry mixture (soluble sodium glass, Portland cement, sodium phosphate) was carried out on the basis of reference data [15]. The optimal composition, having the necessary adhesion to the mineral surface, water resistance and lack of chalking included white Portland cement 50 g, sodium hydrosilicate - 40 g, microcalcite - 7 g, potassium hydroxide - 5 g, sodium phosphate - 25 g, chrysotile fiber - 5 g. The mixture of all the components was grinded in a disk eraser ID-200 and mixed with water at a temperature of 20 °C.

To achieve homogeneity and additional rubbing of large particles of soluble glass and chrysotile fiber, the dry mixture was passed through a disk eraser ID-200, providing dispersion of components not exceeding 100 microns. Sealing was carried out with water at B/C ratio 0.64. Freshly prepared paint was applied to glass plates 20 minutes after preparation with a paint gun (DECO DKSG55K1 HVLP) with a thickness of 150-200 microns.

Complex physicochemical studies of the compositions were carried out using the following methods: differential scanning calorimetry on a TGA/DSC1 Starsystem derivatograph manufactured by Mettler Toledo from 60°C to 1100°C at a rate of 30°C/min; infrared spectral analysis on an IRAffinity-1 spectrometer manufactured by Shimadzu in the frequency range of 400 - 4000 cm⁻¹.

Microstructure studies were performed by scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy on a Thermo Fisher Scientific Quattro S scanning electron microscope with the EDAX Octane Elect Plus EDS System energy-dispersive X-ray spectroscopy attachment at the Center for Collective Use "Surface and New Materials" at the UdmFIC of the Ural RAS Department.

Microstructure analysis of chrysotile fibers was performed on a MIRA3 TESCAN scanning electron microscope at the Technical University of Brno (Czech Republic)

3. Results and discussion

3.1 Differential scanning calorimetry of modified cement-silicate paint

To realize a one-component cement-silicate paint, a composition based on the basic two-component composition was prepared [16], in which liquid sodium glass was replaced by dry sodium hydrosilicate powder. Chrysotile fibers of grade 7 with lengths up to 200 μm were used to achieve increased heat and crack resistance. Considering that chrysotile fibers have significant heat resistance, differential thermal analysis of the samples of grade 7 fibers was carried out to establish the dehydration temperature of magnesium hydrosilicate $3\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

The DSC spectrum of chrysotile fiber (Fig. 2a) shows a slight loss of crystallization water at a temperature of 185 °C. The endothermic effect at 722 °C is due to the dehydration of magnesium hydrosilicate to forsterite $2\text{MgO}\cdot \text{SiO}_2$ and SiO_2 . The exothermic effect at 830.5 °C is associated with the crystallization of magnesium silicate. Thus, dehydration of chrysotile fibers with removal of the basic volume of water comes at temperatures more than 600 °C, consequently, in structure of cement-silicate paint chrysotile is capable to work at heating without destruction of a paint covering. At the same time, intensive

без деструкции красочного покрытия. При этом интенсивная дегидратации цементно-силикатной матрицы наступает при температуре выше 600 °С, слабый эндотермический эффект отмечается при температуре 599,5 °С (рис. 2б).

dehydration of cement-silicate matrix occurs at temperatures above 600 °С, weak endothermic effect is noted at a temperature of 599.5 °С (Fig. 2b).

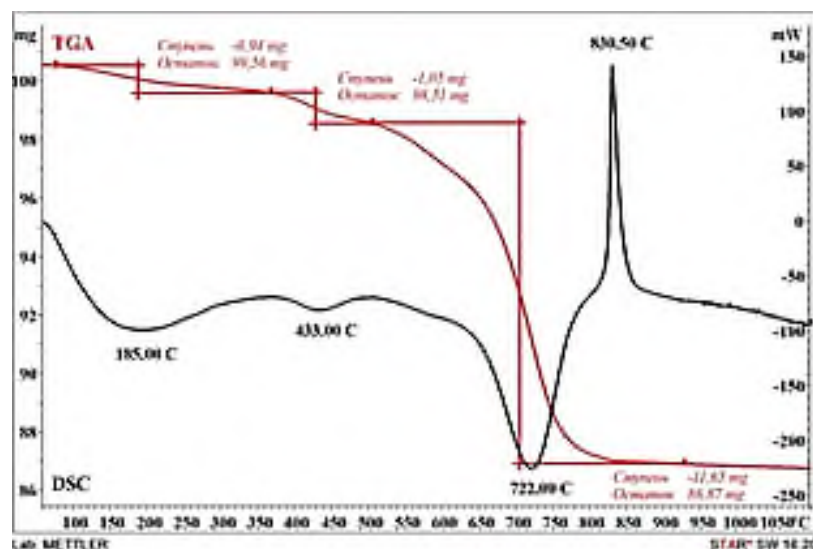
РИСУНОК 2

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ:

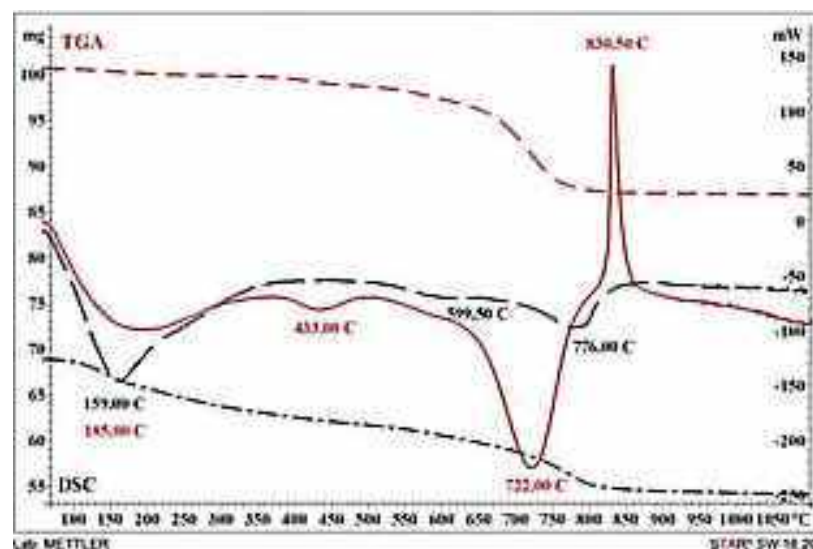
а – хризотилового волокна,
б – цементно-силикатной краски совместно с хризотилowym волокном при воздушном твердении

Figure 2

Differential-thermal analysis of:
a – chrysotile fiber,
b – cement-silicate paint together with chrysotile fiber during air curing



а (a)



б (b)

Анализ спектра дифференциально-термического анализа цементно-силикатной краски, твердевшей в воздушно-сухом состоянии (рис. 3а), показал интенсивную потерю кристаллизационной воды при температуре 159 °С. Эндотермический эффект при температуре 599,5 °С связан с дегидратацией фосфата натрия $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ до безводного фосфата натрия. При температуре 776 °С отмечается интенсивная дегидратации цементно-силикатной матрицы, сопровождаемая декарбонизацией карбоната кальция. В то же время, при твердении цементно-силикатной краски в воде (рис. 3б) наблюдается ярко выраженный эндотермический эффект при температуре 702 °С. При этом при анализе микроструктуры цементно-силикатной краски отмечены гидросиликаты кальция разной морфологии, которые, возможно, имеют

Analysis of the differential-thermal spectrum of cement-silicate paint cured in air-dry state (Fig. 3a) showed intensive loss of crystallization water at a temperature of 159 °С. The endothermic effect at 599.5 °С was related to the dehydration of sodium phosphate $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ to anhydrous sodium phosphate. At a temperature of 776 °С, intensive dehydration of cement-silicate matrix accompanied by decarbonization of calcium carbonate is observed. At the same time, during the hardening of cement-silicate paint in water (Fig. 3b), a pronounced endothermic effect is observed at a temperature of 702 °С. At the same time, when analyzing the microstructure of cement-silicate paint, calcium hydrosilicates of different morphologies were observed, which probably have different dehydration temperatures. In the case of curing paint in air-dry state due to incomplete dissolution of sodium

разные температуры дегидратации. В случае твердения краски в воздушно-сухом состоянии вследствие неполного растворения гидросиликата натрия гидросиликаты кальция формируются в меньшем объеме, что приводит к отсутствию эндотермического эффекта при более низких температурах.

hydrosilicate, calcium hydrosilicates are formed in a smaller volume, which leads to the absence of endothermic effect at lower temperatures.

РИСУНОК 3

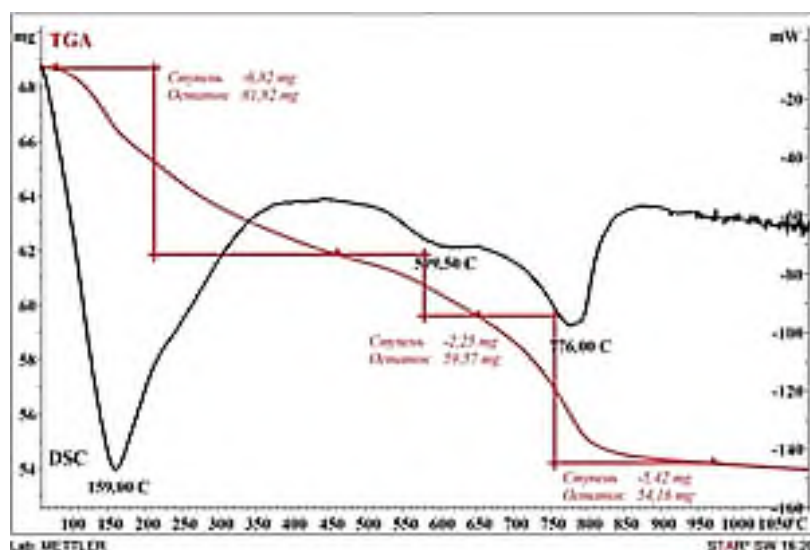
ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЦЕМЕНТНО-СИЛИКАТНОЙ КРАСКИ:

а – после нанесения при воздушном твердении,
б – при твердении в воде

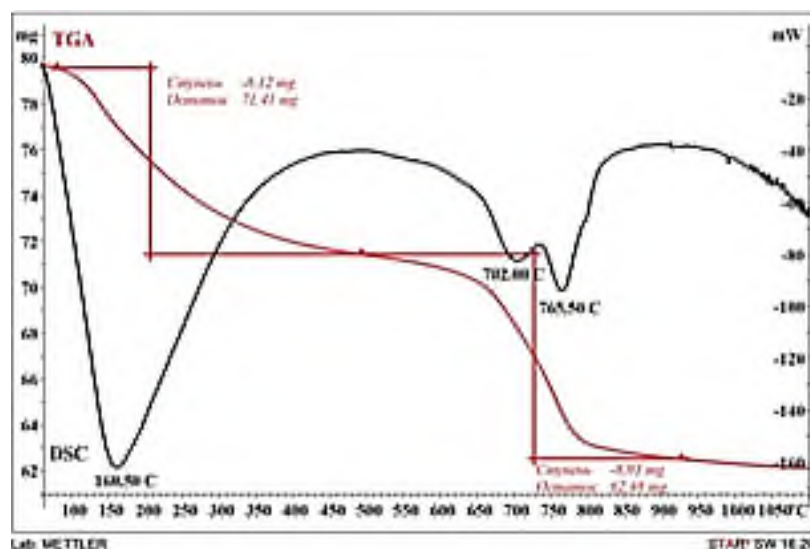
Figure 3

Differential thermal analysis of cement-silicate paint:

a - after application at air curing,
b - during curing in water



a (a)



б (b)

3.2 ИК-спектральный анализ

На ИК-спектрах цементно-силикатной краски до выдерживания в воде (рис. 4а) и после выдержки в воде в течение 24 часов (рис. 4б) отмечены выраженные широкие полосы в области частот 1064,71 – 1020,34 см⁻¹ соответствующие группировке -Si-O-Si- и подтверждающие формирование гидросиликатов кальция разной основности. При этом, до выдержки образцов краски в воде линии поглощения смещены в область более низких частот (с 1065 до 1020 см⁻¹), что позволяет утверждать о образовании тоберморитовых гелей (1075 – 1027 см⁻¹) [17], а после выдержки цементно-силикатной краски в воде формируются более стабильные двухкальциевые гидросиликаты типа C₂SH кристаллической структуры.

3.2 IR spectral analysis

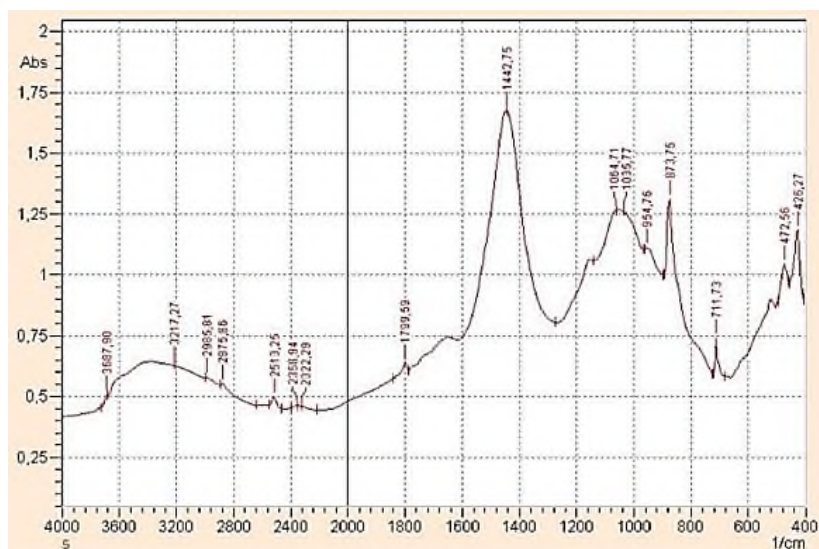
The IR spectra of cement-silicate paint before soaking in water (Fig. 4a) and after soaking in water for 24 hours (Fig. 4b) show pronounced broad bands in the frequency range 1064.71 - 1020.34 cm⁻¹ corresponding to the -Si-O-Si- grouping and confirming the formation of calcium hydrosilicates of different basicity. At the same time, before exposure of paint samples in water the absorption lines are shifted to the region of lower frequencies (from 1065 to 1020 cm⁻¹), which allows to assert the formation of tobermorite gels (1075 - 1027 cm⁻¹) [17], and after exposure of cement-silicate paint in water more stable two-calcium hydrosilicates of C₂SH type of crystalline structure are formed.

РИСУНОК 4

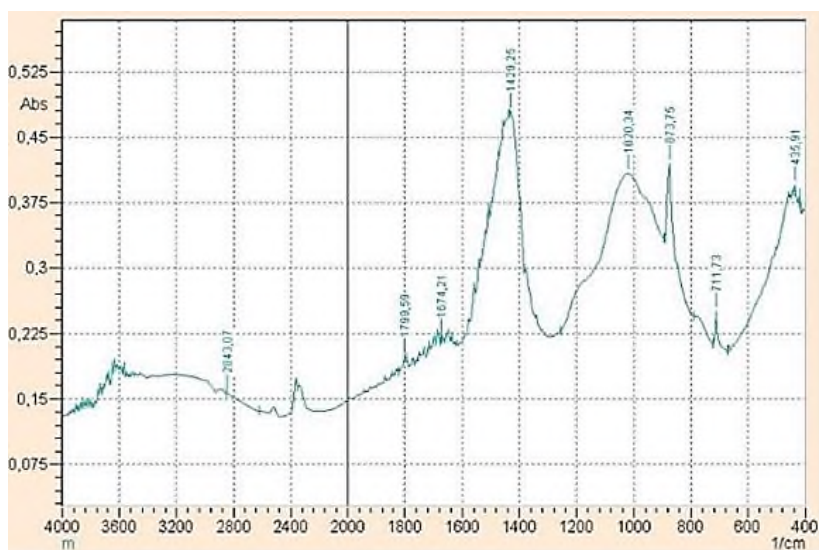
ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ЦЕМЕНТНО-СИЛИКАТНОЙ КРАСКИ:
а – после нанесения при воздушном твердении,
б – после выдерживания в воде

Figure 4

Infrared spectra of cement-silicate paint:
a - after application during air curing,
b - after incubation in water



a (a)



б (b)

Полосы $472,56\text{ см}^{-1}$, $426,27\text{ см}^{-1}$ связаны с деформационными колебаниями связей Me-O.

Полосы в области частот $1442,75 - 1429,25\text{ см}^{-1}$, соответствуют колебаниям группы CO_3^{2-} вследствие карбонизации гидросиликатов кальция. Следовательно, новообразования, формирующиеся в процессе твердения краски под воздействием паров воды и углекислого газа из окружающей среды, подвергаются карбонизации, повышая водостойкость и долговечность покрытия на основе цементно-силикатной краски. Широкие полосы $3687,90 - 2875,86\text{ см}^{-1}$ и $3297,03\text{ см}^{-1}$, соответствуют валентным колебаниям связи O-H связанной воды [18, 19]. Широкий характер полос свидетельствует об участии гидроксильной группы в образовании водородных связей.

3.3 Исследование микроструктуры и рентгеновский микроанализ модифицированной цементно-силикатной краски

Анализ микроструктуры проводился для образцов после выдержки при воздушном твердении и после выдержки в воде. Предварительно состав цементно-силикатной краски наносился краскопультом на стеклянные пластинки, возраст покрытия составил 14 суток.

The bands at 472.56 см^{-1} , 426.27 см^{-1} are related to deformation vibrations of Me-O bonds.

Bands in the frequency region $1442,75 - 1429,25\text{ см}^{-1}$, correspond to vibrations of CO_3^{2-} group due to carbonization of calcium hydrosilicates. Consequently, the new formations formed in the process of paint hardening under the influence of water vapor and carbon dioxide from the environment undergo carbonization, increasing the water resistance and durability of the coating based on cement-silicate paint. The broad bands $3687,90 - 2875,86\text{ см}^{-1}$ and $3297,03\text{ см}^{-1}$, correspond to the valence vibrations of the O-H bond of bound water [18, 19]. The broad character of the bands indicates the participation of the hydroxyl group in the formation of hydrogen bonds.

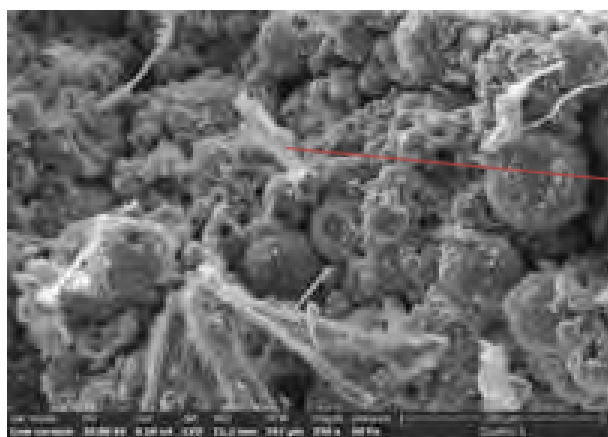
3.3 Microstructure study and X-ray microanalysis of modified cement-silicate paint

The microstructure was analyzed for samples after air curing and after curing in water. Preliminary composition of cement-silicate paint was sprayed on glass plates, the age of coating was 14 days.

The microstructure of cement-silicate paint cured in air-dry conditions is characterized by incomplete dissolution of

Микроструктура цементно-силикатной краски, твердевшей в воздушно сухих условиях, характеризуется неполным растворением гранул гидросиликата натрия вследствие недостатка влаги при твердении краски (рис. 5а). В тоже время поверхность хризотилых волокон покрыта новообразованиями, сочетающими аморфную (рис. 5б) и кристаллическую структуру (рис. 5в).

sodium hydrosilicate granules due to lack of moisture during curing (Fig. 5a). At the same time, the surface of chrysotile fibers is covered with new formations combining amorphous (Fig. 5b) and crystalline structure (Fig. 5c).



а (a)



б (b)



в (c)

РИСУНОК 5

МИКРОСТРУКТУРА ЦЕМЕНТНО-СИЛИКАТНОЙ КРАСКИ:

а – общий вид после воздушно сухого твердения;
 MORFOЛОГИЯ НОВООБРАЗОВАНИЙ ВЯЖУЩЕЙ МАТРИЦЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ХРИЗОТИЛОВЫХ ВОЛОКОН:

б – аморфной структуры,
 в – кристаллической структуры

Figure 5

Microstructure of cement-silicate paint:

а - general view after air-dry curing;
 Morphology of binder matrix neoplasms on the surface of chrysotile fibers:

б - amorphous structure,
 c - crystalline structure

Энергодисперсионный анализ (рис. 6) фрагментов новообразований аморфной структуры на поверхности волокон хризотила (рис. 6а) показал наличие атомов кислорода O (45 %), натрия Na (16,4 %), кремния Si (7,7 %), и кальция Ca (25,6 %), что позволяет говорить о наличии гидросиликатов кальция и силиката натрия.

Подтверждается совместная работа всех компонентов в составе цементно-силикатной краски в процессе коагуляции растворимого стекла и гидратации минералов портландцемента, которые покрывают поверхность хризотилых волокон (рис. 7а), образуя минеральный конгломерат, обеспечивающий формирование красочного покрытия.

Как видно из результатов обзорного картирования скола цементно-силикатной краски (рис. 7б), поверхность хризотилых волокон покрыта всеми химическими элементами, входящими в состав вяжущей цементно-силикатной матрицы, что подтверждает

Energy dispersive analysis (Fig. 6) of fragments of newly formed amorphous structure on the surface of chrysotile fibers (Fig. 6a) showed the presence of oxygen atoms O (45 %), sodium Na (16.4 %), silicon Si (7.7 %), and calcium Ca (25.6 %), which suggests the presence of calcium hydrosilicates and sodium silicate.

The joint work of all components in the composition of cement-silicate paint in the process of coagulation of soluble glass and hydration of Portland cement minerals, which cover the surface of chrysotile fibers (Fig. 7a), forming a mineral conglomerate that provides the formation of paint coating, is confirmed.

As can be seen from the results of the overview mapping of the cement-silicate paint chips (Fig. 7b), the surface of chrysotile fibers is covered with all chemical elements included in the binder cement-silicate matrix, which confirms the joint work of chrysotile fibers, which reinforce the paint

совместную работу хризотилowych волокон, которые армируют структуры краски, являясь одновременно центрами кристаллизации и формирования новообразований.

structures, being simultaneously the centers of crystallization and formation of neoplasms.

РИСУНОК 6.

ЦЕМЕНТНО-СИЛИКАТНАЯ КРАСКА, ТВЕРДЕЮЩАЯ В ВОЗДУШНО СУХИХ УСЛОВИЯХ:

- а – энерго-дисперсионный анализ аморфизированной фазы,
- б – микроструктура аморфизированной фазы в области анализа,
- в – энергодисперсионный анализ кристаллогидратной фазы,
- г – микроструктура кристаллогидратной фазы в области анализа

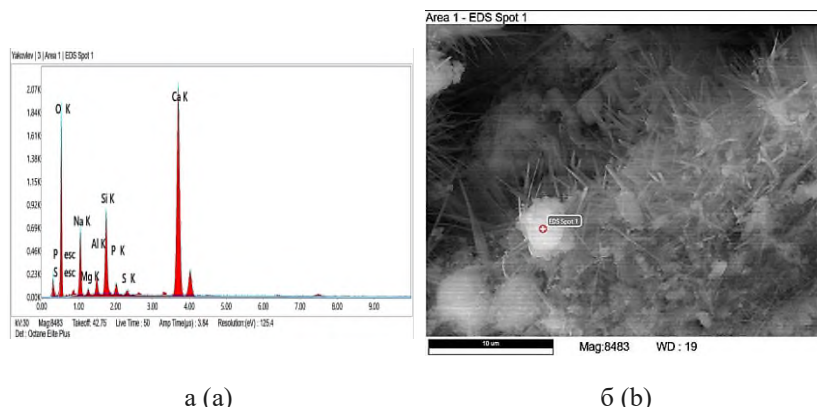


Figure 6.

Cement-silicate paint cured under air-dry conditions:

- a - energy-dispersion analysis of the amorphized phase,
- b - microstructure of the amorphized phase in the area of analysis,
- c - energy-dispersive analysis of crystalline hydrate phase,
- d - microstructure of crystalline hydrate phase in the area of analysis

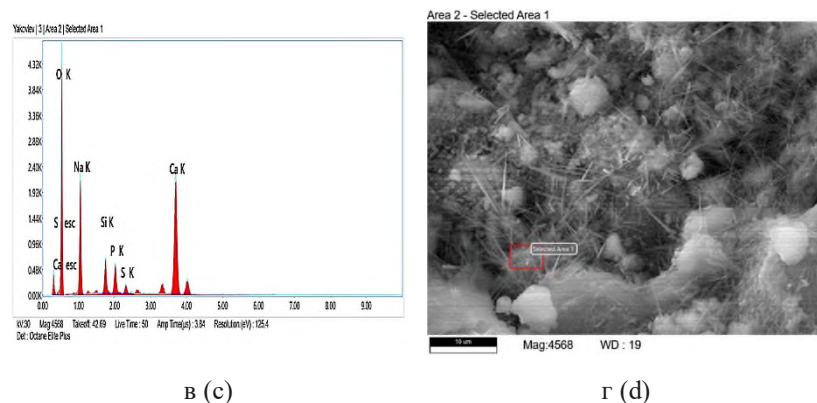
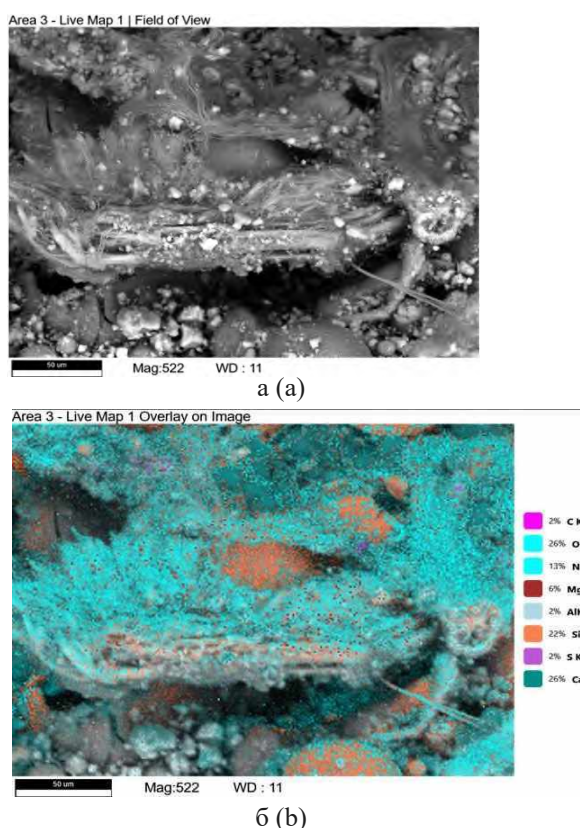


РИСУНОК 7

МИКРОСТРУКТУРА СКОЛА ЦЕМЕНТНО-СИЛИКАТНОЙ КРАСКИ (а), КАРТИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ СКОЛА КРАСКИ (б)

Figure 7

Microstructure of cement-silicate paint chipping (a), mapping of paint chipping surface (b)



Микроанализ структуры и морфологии новообразований показывает, что в процессе эксплуатации

Microanalysis of the structure and morphology of neoplasms shows that in the process of coating operation due to

покрытия за счет воздействия паров воды происходит полное растворение гранул гидросиликата натрия и продолжается гидратация минералов портландцемента. При этом, микроструктура цементно-силикатной краски, твердевшей в воде, показывает полное растворение гранул гидросиликата кальция и формирование аморфной структуры вяжущей матрицы (рис. 8а-в) в составе краски, что способствует улучшению адгезии ее к окрашиваемому основанию.

water vapor exposure there is a complete dissolution of sodium hydrosilicate granules and hydration of Portland cement minerals continue. At the same time, the microstructure of cement-silicate paint cured in water shows complete dissolution of calcium hydrosilicate granules and formation of amorphous structure of the binding matrix (Fig. 8a-c) in the paint, which contributes to improving its adhesion to the painted substrate.

РИСУНОК 8

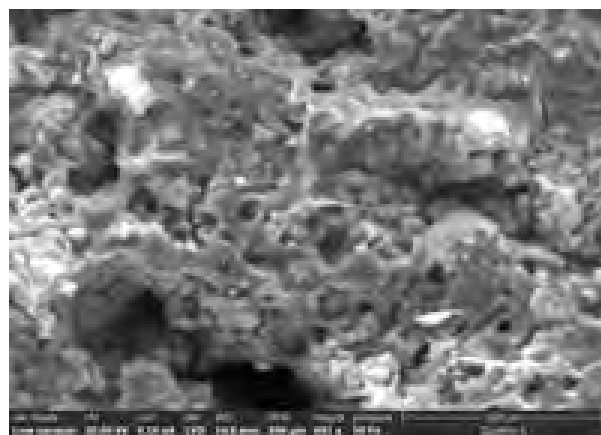
МИКРОСТРУКТУРА ЦЕМЕНТНО-СИЛИКАТНОЙ КРАСКИ:

- а – общий вид после твердения в воде,
- б – морфология новообразований вяжущей матрицы на поверхности хризотилowych волокон,
- в – фрагмент структуры с определением диаметра хризотилowych волокон

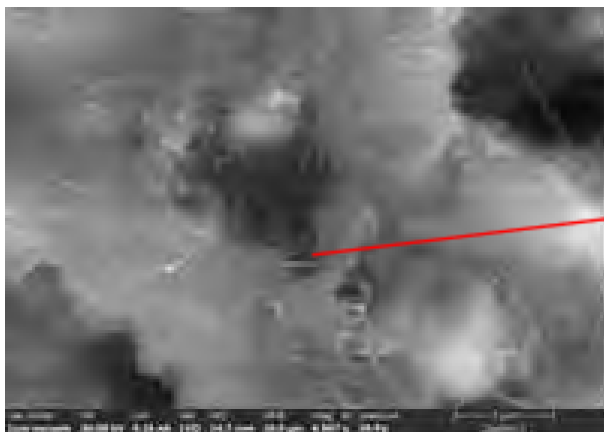
Figure 8

Microstructure of cement-silicate paint:

- a - general view after curing in water,
- b - morphology of new formations of binding matrix on the surface of chrysotile fibers,
- c - fragment of the structure with determination of the diameter of chrysotile fibers



a (a)



б (b)



в (c)

Параллельно, за счет углекислого газа в составе окружающего воздуха, достигается карбонизация новообразований в составе цементно-силикатной матрицы с образованием карбонатов кальция, что подтверждено ИК-спектральным анализом состава.

In parallel, due to carbon dioxide in the composition of ambient air, carbonization of neoplasms within the cement-silicate matrix with the formation of calcium carbonates is achieved, which was confirmed by infrared spectral analysis of the composition.

Выводы

Conclusions

Таким образом, проведенные исследования показали, что цементно-силикатная краска может выдерживать температуру на горячих поверхностях до 600 °С без деградации покрытия.

Thus, the conducted studies have shown that cement-silicate paint can withstand temperatures on hot surfaces up to 600 °C without coating degradation.

Микроанализ структуры и морфологии новообразований подтверждает совместную работу хризотилowych волокон, которые армируют структуру краски, являясь одновременно центрами кристаллизации и формирования новообразований.

Microanalysis of the structure and morphology of neoplasms confirms the joint work of chrysotile fibers, which reinforce the paint structure, being simultaneously the centers of crystallization and formation of neoplasms.

Для улучшения адгезии к окрашиваемой поверхности необходим индукционный период для полного

To improve adhesion to the surface to be painted, an induction period is required for complete dissolution of sodium hydrosilicate after mixing of dry one-component cement-silicate paint. In the process of paint operation, the hydration of

растворения гидросиликата натрия после замешивания сухой однокомпонентной цементно-силикатной краски. В процессе эксплуатации краски продолжается гидратация минералов портландцемента, повышая уплотнение и адгезию краски к окрашиваемой поверхности.

Установлено, что новообразования, формирующиеся в процессе твердения краски, подвергаются карбонизации, повышая водостойкость и долговечность покрытия на основе цементно-силикатной краски.

Литература:

1. Manohar S., Chockalingam N., Santhanam M. Experimental Comparison between Salt Weathering Testing Procedures on Different Types of Bricks. *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2021. Vol. 33 (11). DOI: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0003936.
2. Мяленко, Д. М. Влияние термического, радиационно-химического и фотометрического воздействия на деструкцию и "старение" полимерных материалов / Д. М. Мяленко // Актуальные вопросы молочной промышленности, межотраслевые технологии и системы управления качеством. – 2020. – Т. 1, № 1(1). – С. 406-411. – DOI 10.37442/978-5-6043854-1-8-2020-1-406-411.
3. Enrique M. Alonso-Villar, Teresa Rivas, José S. Pozo-Antonio, Sol-silicate versus organic paints: Durability after outdoor and ultraviolet radiation exposures, *Progress in Organic Coatings*, Volume 168, 2022, 106843, doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.106843
4. Саидов, М. С. Адгезионные характеристики полимерного покрытия / М. С. Саидов // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. – 2019. – № 2(46). – С. 60-64.
5. Соков В.Н., Баженова С.И., Петров М.А., Пепеляева А.Ю. Фасадная негорючая краска на основе калиевого жидкого стекла: особенности состава. *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова*, No. 1, 2019, Pp. 33-38.
6. Казьмина О.В., Лебедева Е.Ю. Композиционная одноупаковочная силикатная краска. Патент на изобретение RU RU2645502C2, 21.02.2021. Заявка № RU2016123676A от 14.06.2016.
7. Логанина В.И., Соколова Ю.Л. Силикатные краски для отделки фасадов зданий, *Региональная архитектура и строительство* № 4, 2023, с. 88-100, 10.54734/20722958_2023_4_88
8. Razgovorov P, Loginova S, Politaeva N, Velmozhina K, Shinkevich P. Modification of Liquid Glasses Is a Key Factor in the Technology of Obtaining Hybrid Compositions and Coatings with Anticorrosive Properties. *Coatings*. 2023; 13(6):974. <https://doi.org/10.3390/coatings13060974>
9. Шайбадуллина А.В., Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Полянский И.С., Огнев А.М., Алиев Э.В. Силикатное покрытие повышенной долговечности и способ его приготовления. Патент на изобретение RU 2669642 C2, 12.10.2018. Заявка № 2017115926 от 04.05.2017
10. Kazmina, O.; Lebedeva, E.; Mitina, N.; Kuzmenko, A. Fire-proof silicate coatings with magnesium-containing fire retardant. *J. Coat. Technol. Res.* 2018, 15, 543–554
11. Щеткова Е.А., and Севастьянов Р.В. "Хризотил как оптимальный армирующий агент для фибробетонов" *Construction and Geotechnics*, no. 2, 2015, pp. 174-191.
12. Ястребинский Р.Н. "Нанодисперсный хризотилловый наполнитель для термостойких радиационно-защитных композитов" *Международный научно-исследовательский журнал*, No. 8-3 (50), 2016, Pp. 123-129.
13. Лугинина И.Г., Путренко М.А. Гидратация цемента при добавках силиката и фосфата натрия. *Цемент*, № 1, 1987. – С. 16-17.
14. Ting Zhang, Baoguo Ma, Hongbo Tan, Huahui Qi, Tao Shi, Effect of sodium carbonate and sodium phosphate on hydration of

Portland cement minerals continues, improving the compaction and adhesion of the paint to the painted surface.

It is established that the new formations formed in the process of paint hardening undergo carbonization, increasing water resistance and durability of coating on the basis of cement-silicate paint.

References:

1. Manohar S., Chockalingam N., Santhanam M. Experimental Comparison between Salt Weathering Testing Procedures on Different Types of Bricks. *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2021. Vol. 33 (11). DOI: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0003936.
2. Myalenko, D. M. Influence of thermal, radiation-chemical and photometric effects on the destruction and "aging" of polymeric materials / D. M. Myalenko // Actual issues of the dairy industry, interbranch technologies and quality management systems. - 2020. - Т. 1, № 1(1). - С. 406-411. - DOI 10.37442/978-5-6043854-1-8-2020-1-406-411.
3. Enrique M. Alonso-Villar, Teresa Rivas, José S. Pozo-Antonio, Sol-silicate versus organic paints: Durability after out-door and ultraviolet radiation exposures, *Progress in Organic Coatings*, Volume 168, 2022, 106843, doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.106843
4. Saidov, M. S. Adhesion characteristics of polymer coating / M. S. Saidov // *Polytechnic Bulletin. Series: Engineering Research*. - 2019. - № 2(46). - С. 60-64.
5. Sokov V.N., Bazhenova S.I., Petrov M.A., Pepelyaeva A.Yu. Facade non-combustible paint on the basis of potassium liquid glass: peculiarities of composition. *Bulletin of Belgorod State Technological University named after V. G. Shukhov*, No. G. Shukhov, No. 1, 2019, Pp. 33-38.
6. Kazmina O.V., Lebedeva E.Yu. Composite one-pack silicate paint. Patent for invention RU RU2645502C2, 21.02.2021. Application No. RU2016123676A from 14.06.2016.
7. Logalina V.I., Sokolova Y.L. Silicate paints for finishing facades of buildings, *Regional Architecture and Construction* No. 4, 2023, pp. 88-100, 10.54734/20722958_2023_4_88
8. Razgovorov P, Loginova S, Politaeva N, Velmozhina K, Shinkevich P. Modification of Liquid Glasses Is a Key Factor in the Technology of Obtaining Hybrid Compositions and Coatings with Anticorrosive Properties. *Coatings*. 2023; 13(6):974. <https://doi.org/10.3390/coatings13060974>
9. Shaybadullina A.V., Yakovlev G.I., Pervushin G.N., Polyanskikh I.S., Ognev A.M., Aliev E.V. Silicate coating of increased durability and method of its preparation. Patent for invention RU 2669642 C2, 12.10.2018. Application No. 2017115926 dated 04.05.2017
10. Kazmina, O.; Lebedeva, E.; Mitina, N.; Kuzmenko, A. Fire-proof silicate coatings with magnesium-containing fire retardant. *J. Coat. Technol. Res.* 2018, 15, 543–554.
11. Shchetkova E.A., and Sevastyanov R.V. "Chrysotile as an optimal reinforcing agent for fiber concretes" *Construction and Geotechnics*, no. 2, 2015, pp. 174-191.
12. Yastrebinsky R.N. "Nanodisperse chrysotile filler for heat-resistant radiation-protective composites" *International Research Journal*, no. 8-3 (50), 2016, Pp. 123-129.
13. Luginina I.G., Putrenko M.A. Hydration of cement at additions of silicate and sodium phosphate. *Cement*, No. 1, 1987. - С. 16-17.
14. Ting Zhang, Baoguo Ma, Hongbo Tan, Huahui Qi, Tao Shi, Effect of sodium carbonate and sodium phosphate on hydration of cement paste, *Journal of Building Engineering*, Volume 45, 2022, 103577, <https://doi.org/10.1016/j.jobee.2021.103577>.
15. Muller B., Pot U. Paint and varnish materials and coatings. Principles of formulation - M.: "Paint-Media" Ltd. 2007.-237 с.

cement paste, Journal of Building Engineering, Volume 45, 2022, 103577, <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2021.103577>.

15. Мюллер Б., Пот У. Лакокрасочные материалы и покрытия. Принципы составления рецептур – М.: ООО «Пэинт-Медиа». 2007.-237 с.

16. Yakovlev G. I., Saidova Z., Ginchitskaia Yu., Kuzmina N., Trofimova D., Buryanov A. F., Elrefaei A. E. M. M. Dry Mix for Facade Self-Cleaning Silicate Paint. In Materials Science Forum (2023). Vol. 1089, pp. 123–133. Trans Tech Publications, Ltd. <https://doi.org/10.4028/p-23p5x9>

17. Горшков В.С., Савельев В.Г., Абакумов А.В. Вяжущие, керамика и стеклокристаллические материалы: Структура и свойства: Справочное пособие. М.: Стройиздат, 1994. - 584 с.

18. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. М.: Издательство Московского университета, 1976. 175 с.

19. Зинюк Р.Ю., Балыков А.Г., Гавриленко И.Б., Шевяков А.М. ИК-спектроскопия в неорганической технологии. Л.: Химия, 1983. 160 с.

16. Yakovlev G. I., Saidova Z., Ginchitskaia Yu., Kuzmina N., Trofimova D., Buryanov A. F., Elrefaei A. E. M. M. Dry Mix for Facade Self-Cleaning Silicate Paint. In Materials Science Forum (2023). Vol. 1089, pp. 123–133. Trans Tech Publications, Ltd. <https://doi.org/10.4028/p-23p5x9>

17. Gorshkov V.S., Savelyev V.G., Abakumov A.V. Binders, ceramics and glass-crystalline materials: Structure and properties: Reference manual. Moscow: Stroyizdat, 1994. - 584 с.

18. Plusnina I.I. Infrared spectra of minerals. Moscow: Moscow University Publishing House, 1976. 175 с.

19. Zinyuk R.Yu., Balykov A.G., Gavrilenko I.B., Shevyakov A.M. Infrared spectroscopy in inorganic technology. L.: Khimiya, 1983. 160 с.

Яковлев Григорий Иванович – заведующий кафедрой СММиГ, доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова», Email: gyakov@istu.ru

Полянских Ирина Сергеевна - кандидат технических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова»,

Email: irina_maeva@mail.ru

Пудов Игорь Александрович – кандидат технических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова», Email: pudovia@yandex.ru

Саидова Зарина Сироджиддиновна – кандидат технических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова»,

Email: zarinasaidova@mail.ru

Бурьянов Александр Федорович – доктор технических наук, ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет»,

Email: rga-service@mail.ru

Вклад авторов: *Яковлев Г.И.* - идея, научное руководство, научное редактирование статьи; *Полянских И.С.*, *Пудов И.А.* – разработка методик, обработка материала, написание статьи; *Саидова З.С.* – разработка методик, обработка материала, написание статьи; *Бурьянов А.Ф.* – идея, научное руководство, обработка материала, написание статьи.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Yakovlev Grigory Ivanovich - Head of Department, Doctor of Technical Sciences, Professor, Kalashnikov Izhevsk State Technical University, Email: gyakov@istu.ru

Polyanskikh Irina Sergeevna - Ass. Professor, Kalashnikov Izhevsk State Technical University, Email: irina_maeva@mail.ru

Pudov Igor Alexandrovich - Ass. Professor, Kalashnikov Izhevsk State Technical University,

Email: pudovia@yandex.ru

Saidova Zarina Sirodzhiddinovna – Ass. Professor, Kalashnikov Izhevsk State Technical University, Email: zarinasaidova@mail.ru

Buryanov Aleksandr Fedorovich - Doctor of Technical Sciences, National Research Moscow State University of Civil Engineering,

Email: rga-service@mail.ru

Contribution of the author: *Yakovlev G.I.*- idea, scientific leadership, scientific editing of the article; *Polyanskikh I.S.*, *Pudov I.A.* – development of methods, processing of material, writing an article; *Saidova Z.S.* – development of methods, processing of material, writing an article; *Burianov A.F.* – idea, scientific guidance, material processing, article writing.

The authors declare that there is no conflict of interest.