

APARATURA BADAWCZA I DYDAKTYCZNA

Stanowisko do badań derywatograficznych zapraw i betonów stosowanych w budynkach inwentarskich

DOROTA DWORZAŃCZYK

POLITECHNIKA BIAŁOSTOCKA, WYDZIAŁ BUDOWNICTWA I INŻYNIERII ŚRODOWISKA

STRESZCZENIE

W pracy zaprezentowano stanowisko do badań derywatograficznych zapraw i betonów cementowych. Omówiono korozję w budynkach inwentarskich oraz przedstawiono aparaturę badawczą i jej specyfikację techniczną oraz omówiono możliwości badawcze stanowiska. Zamieszczono przykładowe badania zapraw i betonów cementowych na kruszywie z recyklingu z możliwością zastosowania ich na posadzki w budynkach inwentarskich.

Stand for thermogravimetric examinations of mortars and concrete used in livestock buildings

ABSTRACT

The paper presents a stand for thermogravimetric examinations of cement mortars and concretes. Corrosion in livestock buildings is discussed. The paper presents testing equipment, its technical specification and possibilities of the research stand. Exemplary test results of cement mortars and concretes with recycled aggregate are presented with the possibility of applying them floors in the livestock buildings.

1. BUDYNKI INWENTARSKIE

Decyzja o inwestycji budowlanej w produkcji zwierzęcej należy do bardzo kosztownych a jest utrudniona z uwagi na to, że wszystkie roboty budowlane czy to związane z nową inwestycją, modernizacją czy adaptacją planowane są na okres użytkowania co najmniej kilkudziesięciu lat. Ponadto obiekty takie muszą spełniać odpowiednie wymagania techniczne i technologiczne związane z hodowlą zwierząt. Należą tu np. system utrzymania zwierząt, system transportu, żywienia czy usuwania odchodów. W zależności od stosowania technologii produkcji trzody chlewnej dzielimy je na dwa podstawowe rodzaje:

- ściółkowe tj. o podłogach betonowych wyścielanych słomą, o posadzkach samooczyszczających się, o dużym 8-10% kącie nachylenia,
- bez ściółkowe tj. o podłogach szczelinowych lub częściowo szczelinowych. W przypadku utrzymania trzody bez ściółki wymagana jest odpowiednia szerokość otworów i beleczek w podłodze.

Utrzymanie prawidłowego mikroklimatu w budynkach inwentarskich jest jednym z podstawowych warunków właściwego chowu i hodowli bydła, na który składa się: temperatura, wilgotność względna powietrza, wentylacja i prędkość powietrza, koncentracja gazów, stopień zapylenia. Optymalna wilgotność względna powietrza w budynkach i pomieszczeniach inwentarskich powinna wynosić 60-80%.

Prawo budowlane zawiera ogólne wytyczne związane z usytuowaniem budowli rolniczych i projektu zagospodarowania działki lub terenu, które powinny być zgodne z decyzją o warunkach zabudowy i zagospodarowania terenu. Szerokość zorganizowanych ciągów dojazdowych do budowli rolniczych powinna wynosić co najmniej 3 m. Budynki inwentarskie nie mogą (w myśl przepisów) bezpośrednio sąsiadować z budynkami mieszkalnymi, należy zachować odległość minimum 4 m od granicy działki, a w przypadku gdy budynek jest wyposażony w dach mogący rozprzestrzeniać ogień odległość ta powinna wynieść minimum 12 m. Budynki inwentarskie powinny zapewniać zwierzętom odpowiednią ochronę przed niekorzystnymi warunkami atmosferycznymi, być łatwe w czyszczeniu i dezynfekcji. Jednym z najtrudniejszych problemów do rozwiązania przy produkcji zwierzęcej jest usuwanie obornika.

2. KOROZJA WYWOŁANA OBORNIKIEM

Skład chemiczny obornika stanowi niezwykle duże zagrożenie dla trwałości konstrukcji budowlanej. W skład gnojowicy wchodzi m.in.: amoniak (zawar-

tość od 250 mg/dm³ do 4100 mg/dm³), siarczany (150-940 mg/dm³), chlorki (550-1030 mg/dm³) oraz agresywny dwutlenek węgla (2860-5000 mg/dm³), jej poziom pH waha się między 6,8 a 8,1. Proces korozji przyspiesza również temperatura towarzysząca zakwaszaniu, osiągająca wartość od 50°C do 70°C. Takie warunki są przede wszystkim niebezpieczne dla betonu cementowego, będąc przyczyną niszczenia jego struktury. Najbardziej wrażliwy na niszczenie jest zaczyn cementowy, z uwagi na swój skład mineralogiczny. Podczas przepływu przez beton cieczy agresywnych przemiany destrukcyjne zachodzą w wyniku reakcji składników zaczynu: wodorotlenku wapnia i glinianów wapniowych, a następnie krzemianów wapniowych. Powolne wymywanie z nich wapnia prowadzi do całkowitego zniszczenia struktury zaczynu. Wiele niebezpieczeństw grozi również powierzchniom betonowym i stalowym w magazynach nawozów mineralnych. Sól Candlotá, powoduje korozję rozsadzającą, elektrolity powstałe w roztworach wodnych, które przyspieszają korozję elektrochemiczną metali. Części betonowe konstrukcji budynków inwentarskich oraz budowli im towarzyszących zagrożone są szybko postępującą korozją. Dla betonów w budownictwie rolniczym należy, zatem przyjmować klasę ekspozycji XA2 lub XA3 (agresja chemiczna) oraz XF3 (agresywne oddziaływanie zamarzania/odmarzania). Dla tak zdefiniowanego zagrożenia określone są skład oraz właściwości betonu. Minimalna klasa betonu, to dla ekspozycji XA2 i XF3 jest C30/37, a dla XA3 – C35/45. Ponadto dla zbiorników i płyt obornikowych wymaga się wysokiej wodoszczelności W6 lub W8.

3. ANALIZA TERMICZNA: DTG, DTA, TG

Badania strukturalne materiałów wykorzystywanych w budynkach inwentarskich mają duże znaczenie ze względu na to, że mogą dać wskazówki pozwalające określić stan pogorszenia jakości materiału i ewentualne zagrożenia konstrukcji np. w przypadku starzenia, czy pracy w agresywnym środowisku. Badania strukturalne, do których należą badania derywatograficzne (analiza termiczna) mogą dać wskazówki, co do „stanu zdrowia” betonu czy zapraw np. w przypadku destrukcji posadzek w budynkach inwentarskich. Instrukcja 363/99 Instytutu Techniki Budowlanej określa przykładowo oznaczenia struktury stwardniałych podkładów podłogowych na podstawie badań instrumentalnych [5]. Terminem analiza termiczna - określa się w zasadzie grupę dwóch metod, umożliwiających badanie zależności właściwości fizycznych substancji od temperatury

(analizę różnicową i analizę termogravimetryczną). Analiza termiczna umożliwia częściowo także jakościową analizę składu zaczynu wyseparowanego z betonu, szczególnie w zakresie oznaczeń wodorotlenku wapnia, kalcytu i dolomitu. W stwardniałej zaprawie cementowej i zaczynie wyseparowanym z betonu można wyróżnić [2]:

- I – składniki materiałów wyjściowych: wodę niezwiązaną, relikty nieuwodnionego klinkieru (alit, belit, celit, żelazoglinian czterowapniowy, gips, dodatki w postaci: żużla, popiołu lotnego, różnego rodzaju mączek mineralnych, a także produkty przedwczesnej hydratacji i karbonatyzacji składników cementu, głównie w postaci wodorotlenku i węglanu wapnia).
- II – produkty hydratacji i hydrolizy: uwodnione krzemiany wapnia, uwodnione gliniany i glinosiarczan wapnia, wodorotlenek wapnia.

Wzajemne proporcje ilościowe między składnikami w zaczynie są funkcją składu mineralnego i granulometrycznego cementu wyjściowego, wartości współczynnika W/C, zastosowanej aktywacji w trakcie wykonywania betonu oraz czasu i warunków twardnienia. Na obecnym etapie badań przy zastosowaniu analizy termicznej (DTG, DTA, TG) w zaprawie zazwyczaj określa się: zawartość wody związanej w produktach hydratacji, hydrolizy oraz zawartość wodorotlenku i węglanu wapnia.

Zawartość wody związanej oblicza się jako sumę ubytków masy próbki rejestrowanej na krzywej TG w zakresie temperatur od 20°C do około 580°C, w którym występują następujące efekty termiczne:

- złożony efekt endotermiczny w zakresie temperatur od około 50°C do około 350°C – może on być związany z odwodnieniem krzemianów typu C-S-H, uwodnionych glinianów i glinosiarczanów wapnia oraz rozkładem gipsu.
- efekt endotermiczny w zakresie temperatur od około 400°C do około 410°C przypisywany rozkładowi C_2SH powstaje on głównie w próbkach poddawanych obróbce hydrotermicznej,
- efekt endotermiczny w zakresie temperatur od około 490°C do około 510°C przypisywany dehydroksylacji $Ca(OH)_2$,
- efekt endotermiczny w zakresie temperatur od około 795°C do około 815°C przypisywany rozkładowi $CaCO_3$.

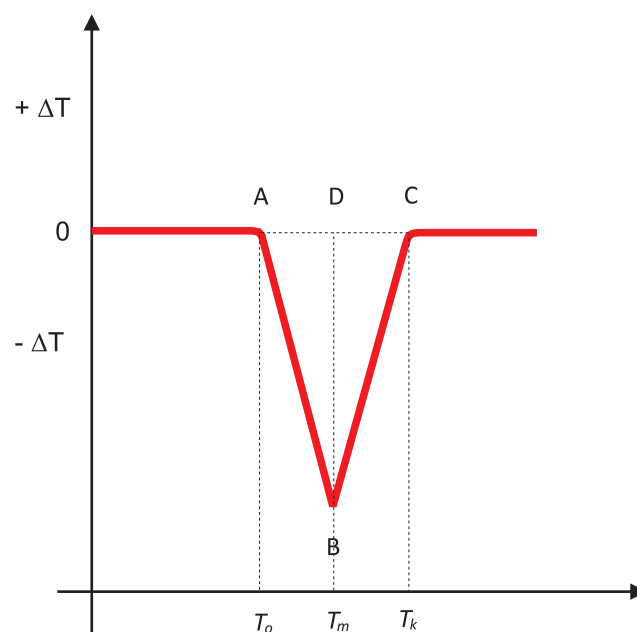
3.1. Termiczna analiza różnicowa DTA

W metodzie DTA rejestruje się różnicę ΔT między temperaturą próbki badanej T_p a temperaturą próbki wzorcowej T_s w czasie ich ogrzewania lub studzenia

odbywającego się z określoną, stałą szybkością. Substancja wzorcowa w badanym zakresie temperatur musi być termicznie inerta a jej właściwości fizyczne w szczególności przewodnictwo cieplne i gęstość powinny być możliwie zbliżone do odpowiednich właściwości badanej próbki. Najczęściej stosowanymi substancjami wzorcowymi są: Al_2O_3 , MgO i prażony kaolinit. W urządzeniach do analizy termicznej DTA pomiary wykonuje się przy szybkości wzrostu temperatury 10°C/min, stosując próbki do badań o masie od kilku do nawet 1 mg. Krzywa DTA w zależności od przyjętego systemu rejestracji, przedstawia różnicę temperatur między próbką badaną a wzorcową. Krzywa ta może być podana jako funkcja czasu $\Delta T = f(T_s)$, lub jako funkcja temperatury badanej próbki $\Delta T = f(T_p)$. Na Rysunku 1 przedstawiono krzywą DTA, na której można wyróżnić odcinki poziome, równoległe do osi czasu lub temperatury, odpowiadające przedziałom, w których w badanej próbce nie zachodzą reakcje związane z wydzielaniem lub pochłanianiem ciepła i zaznaczają się efekty w postaci pików związane z reakcją endo- lub egzotermiczną. Zgodnie z powszechnie przyjętą zasadą piki towarzyszące efektom egzotermicznym na krzywych DTA są skierowane w górę, endotermicznych w dół.

Położenie, nachylenie, wysokość oraz powierzchnia każdego pików na krzywej DTA charakteryzują przemiany fazowe lub reakcje chemiczne. Elementy pików, które nazywają się także jego charakterystykami są następujące:

- temperatura początku pików T_o ,
- temperatura punktu ekstremalnego pików T_m ,
- amplituda pików w punkcie ekstremalnym ΔT_m ,
- powierzchnia w punkcie BCA (Δs).



Rysunek 1. Krzywa termiczna analizy różnicowej DTA [1]

Na kształt krzywych DTA wywierają wpływ różne czynniki, począwszy od czynników aparaturowych związanych z konstrukcją aparatu, poprzez warunki prowadzenia pomiaru a skończywszy na sposobach przygotowania próbek do badań. Dlatego też w celu umożliwienia prowadzenia badań porównawczych metodą analizy termicznej wszystkie te czynniki muszą być wzięte pod uwagę.

3.2. Analiza termogravimetryczna TG

Analiza TG polega na rejestrowaniu zmian masy substancji podczas jej ogrzania lub studzenia. Na krzywej termogravimetrycznej notuje się zmiany masy próbki w miligramach w sposób ciągły jako funkcję temperatury (T) lub czasu (t).

Podobnie jak w analizie różnicowej DTA kształt krzywych TG jest zależny od warunków pomiaru: szybkości ogrzania, masy próbki, kształtu próbki, jakości atmosfery gazowej w piecu.

Stopnie lub przegięcia na krzywej TG są często trudne do rozróżnienia i dlatego stosuje się jej różniczkowanie. Po zróżniczkowaniu krzywej TG otrzymuje się krzywą DTG – pierwszą pochodną krzywej zmiany masy, która w zestawieniu z krzywymi DTA i TG ułatwia rozróżnienie i rozdzielanie nakładających się na siebie pików odpowiadającym efektom termicznym na krzywej DTA i towarzyszącym im ubytkom masy na krzywej TG [1].

4. STANOWISKO DO BADAŃ DERYWATOGRAFICZNYCH

Na Politechnice Białostockiej zorganizowano pracownię badań strukturalnych wyposażoną w stanowisko do badań derywatograficznych, które składa się z następujących elementów (Rys. 2.):

I – Część pomiarowa:

- jednostka pomiarowa STA 409 LUXX wraz z: piecem, mikrowagą, kompensacją elektromagnetyczną obciążenia, zintegrowanym wstępnym wzmacniaczem (system ważący ma wbudowany automatyczny układ kalibracji),
- zintegrowany, wysokotemperaturowy piec rurowy z elementem grzejnym SiC, termoparą kontrolną typu S, temperaturą pracy 25 -1550°C (max 1600°C), zasilany 75V,
- TG-DTA system podnośnikowy próbki z izolacją przed promieniowaniem i czujnikiem typu S,
- termostat obiegowy z pompą ciśnieniową (15l/min) o wydajności grzania 2000W z wyświetlaczem cyfrowym,

II – Regulacja, pomiary, zbierania danych:

- system sterowania TASC 414/4 przeznaczony do regulacji temperatury i zbierania danych,
- układ zasilania pieca 2,0 kVA z obudową i transformatorem wyjściowym.



Rysunek 2. Stanowisko do badań derywatograficznych (1 – piec, 2 – jednostka sterująca, 3 – termostat, 4 – butla z N₂, 5 – układ zasilania, 6 – stanowisko z oprogramowaniem do zbierania danych)

III – Oprogramowanie:

- oprogramowanie Proteus dla STA 409 do zbierania danych, ich archiwizacji i obróbki w środowisku WINDOWS ,
- karta IEEE do wejścia ISA.

4.1. Sposoby oznaczenia zawartości wybranych składników w zaprawie cementowej i zaczynie wyseparowanym z betonu

Oznaczenie zawartości wody związanej (H_{zw}) metodą analizy termicznej w cemencie i zaczynie cementowym oparte jest na założeniu, że całość wody związanej we wszystkich produktach uwodnienia cementu i zaczynu cementowego zostaje usunięta do temperatury 580°C. Wodę związaną oznacza się najpierw jako zawartą w produktach hydratacji (uwodnionych krzemianach, glinosiarczanach, glinianach i glińożelazianach wapnia) w zakresie temperatur od 20 do 480°C - oznacza się ją symbolem H_p , a następnie dodaje się wodę związaną z wodorotlenku wapnia, w zakresie temperatur od 480 do 580°C, oznaczając ją symbolem H_{CH} . Ubytki masy towarzyszące efektem termicznym w wymienionych zakresach temperatur stanowią zawartość wody związanej w cemencie i zaczynie cementowym.

Oznaczenie zawartości $Ca(OH)_2$ metodą analizy termicznej oparte jest na założeniu, że cały $Ca(OH)_2$ w cemencie i zaczynie cementowym ulega rozkładowi w zakresie temperatur od 480 do 580°C zgodnie z reakcją:



Ubytek masy spowodowany dehydroksylacją $Ca(OH)_2$, po pomnożeniu przez odpowiedni współczynnik (4,11), będzie oznaczać zawartość $Ca(OH)_2$ w badanej próbce według wzoru:

$$Ca(OH)_2\% = 4,11 \times H_{CH}$$

gdzie:

H_{CH} – ubytek masy na krzywej TG spowodowany rozkładem $Ca(OH)_2$ w [%].

Oznaczenie zawartości węgla wapnia oparte jest na założeniu, że cały $CaCO_3$ w cemencie i zaprawie cementowej ulega rozkładowi w zakresie temperatur od 580 do 1000°C.



Ubytek masy spowodowany rozkładem węgla po pomnożeniu przez odpowiedni współczynnik (2,27) będzie oznaczać zawartość $CaCO_3$ w badanej próbce według wzoru:

$$CaCO_3\% = 2,27 \times \bar{C}$$

gdzie:

$CaCO_3\%$ – zawartość węgla wapnia w % masy,
 \bar{C} – ubytek masy na krzywej TG spowodowany rozkładem $CaCO_3$ w [%].

4.2. Warunki pomiarów

Badania zapraw cementowych i zaczynów wyseparowanych z betonów cementowych na kruszywie z recyklingu zostały przeprowadzone na 2 próbkach. W celu uzyskania dokładnych wyników przestrzegano następujących warunków pomiarów:

- czułość DTA, DTG i TG jest dobierana automatycznie w trakcie wykonywanego badania przez derywatograf,
- naważka dla cementów, zapraw i separatów –100 mg,
- atmosfera pieca – powietrze,
- atmosfera mikrowagi – azot N_2 ,
- szybkość nagrzewu – 10°C/min,
- zakres temperatur – 20-1000°C,
- substancja wzorcowa – Al_2O_3 (korund) w ilości 100mg dla cementów, zapraw i separatów.

4.3. Wyniki badań wybranych zapraw cementowych i zaczynów wyseparowanych z betonu

Zakres badań przeprowadzonych w pracowni, obejmował badania normowe oraz badania własne. Próbkę zapraw cementowych wykonano z zastosowaniem cementu CEM II A-V 42,5N i piasku zwykłego. Cementy z zawartością pucolan dają wzrost wytrzymałości w dłuższym okresie dojrzewania. Badania własne przeprowadzone na zaprawach cementowych dotyczyły określenia wpływu domieszki upłynniającej na wybrane cechy fizyczne i mechaniczne. Zastosowana domieszka jest roztworem kompozycji na bazie modyfikowanej siarczanowanej żywicy melaminowo-formaldehydowej, stosowana w ilościach od 0,5% do 3% w stosunku do masy cementu. Zastosowanie domieszek upłynniających pozwala zmniejszyć zużycie cementu o 10÷20%, przy zachowaniu początkowej wytrzymałości betonu. W efekcie stosowania domieszki następuje zwiększenie szczelności tworzywa, zmniejszenie porowatości i w konsekwencji poprawienie odporności na działanie substancji agresywnych, lepsza mrozoodporność i odporność na środki odladzające, poprawa odporności na ścieranie, lepsza przyczepność betonu nowego do starego. Dodatkowo wykonano dwa składy mieszanek betonowych o różnej zawartości kruszywa z recyklingu (0%, 50%). Skład zaprojektowano metodą tradycyjną przy zachowaniu stałej konsystencji i stałej ilości cementu [3, 4].

W Tabelach 1 i 2 przedstawiono udział procentowy wybranych składników cementów portlandzkich oraz zapraw cementowych. Natomiast Rysunki 3 i 4 przedstawiają derywatogramy przykładowych badań zaprawy cementowej na cemencie CEM IIAV 42,5N oraz zaczynu cementowego w betonie na kruszywie z recyklingu.

Tabela 1. Udział wybranych składników w badanych cementach

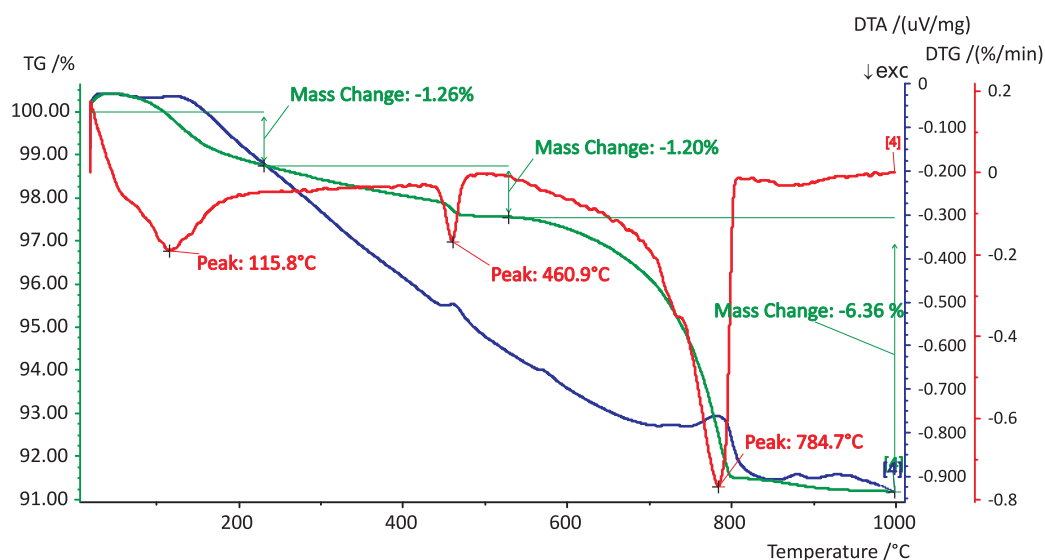
Rodzaj cementu	Składniki cementu [%]					
	woda związana			Ca(OH) ₂	CaCO ₃	straty prażenia
	H _I	H _{CH}	Σ			
CEM I 32,5R	0,39	0,28	0,67	1,15	2,18	1,16
CEM II A-V 42,5N	0,63	0,78	1,41	3,20	4,83	3,54

Tabela 2. Udział wybranych składników w badanych zaprawach cementowych

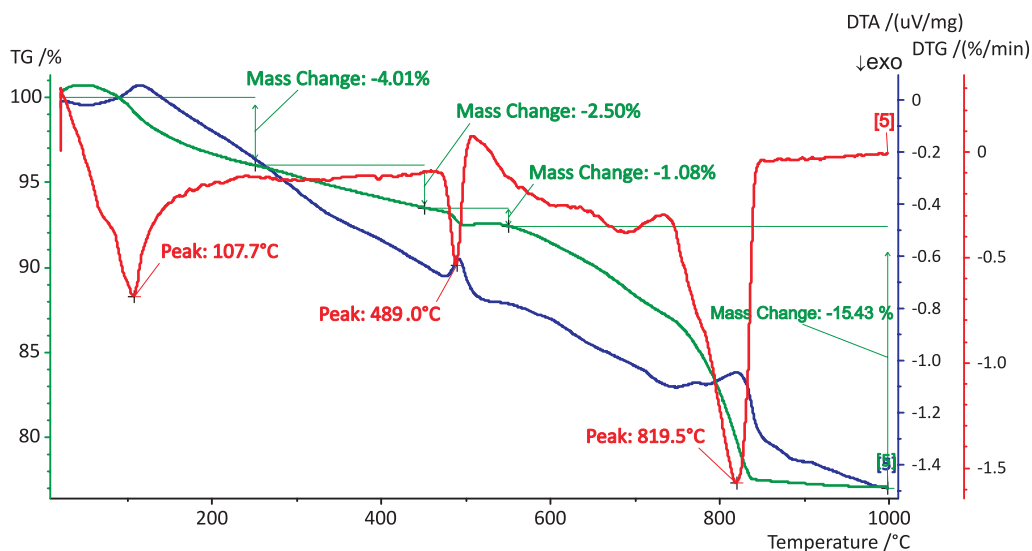
Rodzaj cementu	Składniki zaprawy [%]				
	woda związana			Ca(OH) ₂	straty prażenia
	H _I	H _{CH}	Σ		
CEM II A-V 42,5N bez domieszki	1,26	1,20	2,46	4,93	8,82
CEM II A-V 42,5N z domieszką	2,03	1,23	3,26	5,05	9,75

Tabela 3. Zawartość wybranych składników w zaczynach cementowych wyseparowanych z kruszywa wtórnego oraz z betonu na kruszywie wtórnym

Nazwa	w/c	Składniki zaczynu [%]				
		woda związana			Ca(OH) ₂	CaCO ₃
		H _I	H _{CH}	Σ		
Separat zaczynu cementowego	Nieznany	4,31	2,99	7,03	30	29,90
Separat zaczynu cementowego z betonu na kruszywie wtórnym	0,52	4,47	1,87	6,34	26,08	16,65



Rysunek 3. Derywatogram zaprawy cementowej na cemencie CEM IIAV 42,5N [4]



Rysunek 4. Derywatogram zaczynu cementowego w betonie na kruszywie z recyklingu [3]

5. PODSUMOWANIE

Zaprezentowane przykładowe wyniki badań termogravimetrycznych pozwalają wnioskować, że betony na kruszywie z recyklingu betonowego pod względem wytrzymałości spełniają wymagania klas C 30/37 i C 35/45, a zatem pod tym względem z powodzeniem mogłyby być zastosowane na posadzki w budynkach inwentarskich, lecz wykazana znaczna ilość wodorotlenku wapnia i węglanu wapnia, wskazuje na wysoką karbonatyzację betonu.

Również badana nasiąkliwość jest znacznie podwyższona w stosunku do betonów na kruszywie otoczkowym. Zastosowane do betonu kruszywo wtórne posiada o 20% niższą gęstość pozorną niż kruszywo naturalne. Jego porowatość jest 14-krotnie większa a nasiąkliwość 5-krotnie większa w stosunku do kruszywa naturalnego. Natomiast badane zaprawy cementowe uzyskały wyniki wytrzymałościowe od-

powiadające marce M20, niska zawartość składników $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i CaCO_3 daje możliwości uzyskania wysokiej szczelności posadzek, którą można dodatkowo podnieść stosując preparaty hydrofobizujące. Zastosowanie domieszki upłynniającej do betonu poprawi jego porowatość, uszczelni mieszankę a przez to uzyska się dobry materiał na posadzki w budynkach narażonych na działania agresywnego środowiska.

6. DANE TECHNICZNE

Aparat do wykonywania analizy termicznej materiałów budowlanych z piecem SiC w zakresie temperatury 25-1550°C, sensory TG-DSC; TG-DTA; TG; ciężar próbki do 18g (wraz z tygłem), czułość 2 µg, zasilanie pieca max. 75V, termostat o wydajności 15l/min, temperatura grzania 2000W; zasilanie 230 V; 50 Hz, < 1000 W.

LITERATURA

- [1] Jarmontowicz A. (red.) Metody kompleksowych badań laboratoryjnych betonów lekkich, ITB, Warszawa 1983 r.
- [2] Instrukcja ITB 375/98 Badania składu fazowego betonu, Warszawa 1998 r.
- [3] Bołtryk M., Pawluczuk E., Dworzańczyk D. Kruszywo wtórne – właściwości i zastosowanie do betonów zwykłych. Problemy naukowo-badawcze budownictwa. Tom III. Materiały, technologie i organizacja w budownictwie. PAN. Białystok 2007.
- [4] Dworzańczyk D. Analiza wpływu domieszki upłynniającej na wybrane cechy zapraw cementowych. Zeszyty Naukowe Politechniki Białostockiej. Budownictwo Zeszyt 27. Białystok 2006.
- [5] Instrukcja ITB 363/99 Oznaczanie składu i struktury stwardniałych podkładów podłogowych, Warszawa 1999 r.