



ARTYKUŁY – REPORTS

Joanna Babińska*

BADANIA IDENTYFIKACYJNE MATERIAŁÓW WIĄŻĄCYCH NA BAZIE CEMENTU

Badania identyfikacyjne są kluczowe w badaniach aprobowanych oraz w przypadku spraw spornych dotyczących jakości materiału budowlanego. Zalicza się do nich między innymi metody instrumentalne, obejmujące takie badania jak dyfrakcja rentgenowska, badania w podczerwieni oraz analiza termiczna. Metody instrumentalne stosowane kompleksowo pozwalają na pełne odwzorowanie składu fazowego badanych próbek, natomiast stosowane pojedynczo mogą pełnić rolę fingerprintu. Wybór metod identyfikacyjnych jest ściśle uzależniony od składu badanego materiału i celu badania, co zostało pokazane na przykładzie klejów cementowych stosowanych w systemach ociepleń.

1. Wstęp

Każdy dowolny materiał budowlany można scharakteryzować za pomocą właściwości przyjmowanych jako użytkowe oraz pewnych cech traktowanych jako identyfikacyjne. Dla użytkowników znaczenie mają zazwyczaj jedynie te pierwsze: wytrzymałość na ściskanie, na zginanie, czas zachowania właściwości roboczych, właściwości izolacyjne itp., przy czym wymagane charakterystyki są oczywiście zależne od rodzaju i zastosowania danego wyrobu budowlanego. Skład chemiczny, mineralny, straty prażenia czy gęstość objętościowa traktowane są jako drugorzędne. Przeprowadzanie badań identyfikacyjnych jest jednak konieczne. Główny powód ich wykonywania można znaleźć w definicji przytoczonej w normie PN-EN 1504-8 [1], dotyczącej wyrobów i systemów do ochrony i napraw konstrukcji betonowych. Według tej normy badanie identyfikacyjne jest to badanie przeprowadzane w celu sprawdzenia, czy deklarowany skład albo właściwości wyrobu lub systemu spełniają wymagania jednorodności produkcji oraz czy badany wyrób lub system odpowiada, w granicach dopuszczalnych tolerancji, wyrobowi lub systemowi, które poddano wstępnym badaniom typu.

* dr – Zakład Betonu ITB

Z definicji wynika jasno, że badania identyfikacyjne powinny być narzędziem zakładowej kontroli produkcji. Ich rola jest jednak nieco większa i obejmuje jeszcze dwa przypadki:

- badania na potrzeby procedury aprobowanej,
- badania eksperckie.

Szczególnym przypadkiem jest pierwszy z wymienionych. Aprobata zostaje każdorazowo wydana dla konkretnego wyrobu i często dotyczy materiałów nieznanymi wcześniej na rynku. Poprawne ustalenie wymagań pociąga za sobą konieczność poznania ich składu i niestety wiąże się z koniecznością weryfikacji deklaracji producenta. Bywa, że do badań przeprowadzanych w celu ustalenia wymagań są dostarczane próbki płytek betonowych bez kruszywa, zaprawy o spoiwie siarczanowo-cementowym zamiast deklarowanego cementowego z dodatkami, popiołu wapiennego zamiast krzemionkowego. Niekiedy w trakcie badań identyfikacyjnych wychodzi na światło dzienne brak zrozumienia specyfiki produkcji (przez jednostkę aprobującą), lub niezrozumienie procedury aprobowanej i tego, czym jest aprobata (ze strony producenta). Zdarzają się sytuacje, gdy producent wytwarzając swoje produkty w kilku asortymentach różniących się składem, nie deklaruje tego faktu i przesyła je do badań jako jeden materiał. Konsekwencją tego typu działań jest błędny opis przedmiotu aprobaty oraz niewłaściwie ustalone wymagania. Zdarza się także, że producent wykonuje badania aprobowane dla jednego produktu, w trakcie trwania ważności aprobaty zmienia niektóre składniki lub ich ilość i nie weryfikuje ustalonych parametrów fizyko mechanicznych. Przy badaniach kontrolnych, szczególnie wykonywanych przez jednostki nadzorujące, pojawia się wówczas problem zgodności z aprobatą i poprawności ustalonych wymagań. Badania identyfikacyjne mogą wówczas umożliwić jednoznaczne wskazanie przyczyny niezgodności.

Drugi przypadek obejmuje sytuację, gdy wyrób okazuje się nietrwały lub występują problemy z jego aplikacją i zaczyna się ustalanie powodu zaistnienia takiego stanu rzeczy. Często inwestorzy zadają pytanie, czy wadliwy materiał jest tym, który według projektu powinien być zastosowany. W wielu wypadkach jednoznaczna odpowiedź jest możliwa, ale jej warunkiem jest istnienie odpowiednich badań identyfikacyjnych.

2. Rodzaje badań identyfikacyjnych

Badania służące do identyfikacji materiałów wiążących na bazie cementu można podzielić na kilka grup:

- 1) badania organoleptyczne: barwa, zapach, wygląd,
- 2) badania podstawowych właściwości fizycznych i chemicznych, takich jak gęstość nasypowa, gęstość właściwa, straty prażenia, uziarnienie, części nierozpuszczalne,
- 3) badania instrumentalne, odzwierciedlające skład fazowy próbki: spektroskopia w podczerwieni, analiza termiczna, badanie składu fazowego metodą dyfrakcji rentgenowskiej, mikroskopia optyczna lub elektronowa,
- 4) badania zawartości pierwiastków głównych,

5) badania pojedynczych, specyficznych właściwości fizycznych lub mechanicznych (np. pojemność cieplna, lepkość, wytrzymałość na ściskanie).

Wybór metody identyfikacyjnej zależy od:

- rodzaju materiału,
- celu identyfikacji.

Poniżej podano krótką charakterystykę poszczególnych grup badań, z uwzględnieniem celu i zastosowania.

2.1. Badania organoleptyczne

Wygląd, zapach czy barwa to pierwsze cechy opisywane przy badaniu danego materiału, niezależnie od jego rodzaju. Zwracanie uwagi na wymienione właściwości przy każdym kontakcie z próbką powinno być nawykiem wszystkich pracowników laboratorium. To dzięki tym właściwościom można łatwo stwierdzić nieprawidłowości takie, jak na przykład brak grubego kruszywa w próbkach betonu czy zbyt duża zawartość niespalonego węgla w popiołach (na etapie pobierania próbki).

2.2. Badania podstawowych właściwości fizycznych i chemicznych

W przypadku badań bieżących wykonywanych w ramach zakładowej kontroli produkcji i w celu szybkiej weryfikacji materiału często wystarczające są badania prostych właściwości fizycznych. Badaniem identyfikacyjnym tego typu jest badanie strat prażenia lub gęstości nasypowej. Metody badań służące do określania tych cech charakteryzują się słabą selektywnością, ale umożliwiają wychwycenie znaczących zmian składu. Są proste, szybkie, nie wymagają skomplikowanego sprzętu, a ich wynik – specjalistycznej interpretacji.

2.3. Badania instrumentalne

Słaba selektywność metod drugiej grupy powoduje, że ich przydatność w procedurze aprobacyjnej i w sprawach spornych może być niewystarczająca. W takich przypadkach większą rolę powinny odgrywać badania instrumentalne. Wybór i przydatność konkretnej metody są jednak ściśle uwarunkowane rodzajem materiału, który podlega badaniu. Wyniki badań wymagają interpretacji opartej na znajomości materiału i podstaw fizykochemicznych metody lub są traktowane jako tzw. fingerprint. W tym drugim przypadku powinny być jasno zdefiniowane parametry, przy których wykonano dany pomiar, oraz sposób przygotowania próbki.

Do badań spoiw mineralnych i materiałów budowlanych wykonanych na ich bazie najczęściej stosowane są trzy metody instrumentalne:

- analiza termiczna,
- dyfrakcja rentgenowska,
- badania w podczerwieni,

dające wgląd w skład surowcowy i w procesy zachodzące podczas ich twardnienia/wiązania. Ze względu na koszty i czasochłonność, rzadziej jest wykorzystywana mikroskopia skaningowa z przystawką EDS.

Wymienione wyżej metody (analiza termiczna, dyfrakcja rentgenowska i badania w podczerwieni) są jednak przydatne tylko w pewnym zakresie:

- analiza termiczna (DSC, DTA, TG) dotyczy tych związków, które pod wpływem ogrzewania ulegają przemianom fazowym (utlenianiu, dehydroksylacji, dehydratacji, dekarbonatyzacji, przemianom polimorficznym, topnieniu, parowaniu),
- dyfrakcja rentgenowska pozwala na identyfikację substancji krystalicznych,
- spektroskopia w podczerwieni umożliwia zarejestrowanie widm absorpcyjnych charakterystycznych grup atomowych, na przykład OH^- , COO^- , SiO_4^{4-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , co powoduje, że jest szczególnie często wykorzystywana tam, gdzie w grę wchodzi substancje organiczne.

Analiza termiczna jest w praktyce jedyną metodą ilościową. Pozwala na śledzenie rozkładu termicznego próbki i określenie charakteru energetycznego reakcji przebiegających w trakcie jej ogrzewania. Pozostałe dwie metody traktuje się głównie jako jakościowe lub półilościowe. Badania ilościowe w ich przypadku wiążą się ze stosowaniem wzorców i z długotrwałymi pomiarami – są opłacalne przy zakładowej kontroli produkcji, w badaniach naukowych i w laboratoriach kryminalistycznych, ale już niekoniecznie w procedurze aprobacyjnej.

Metody instrumentalne są komplementarne względem siebie, interpretacja wyników badań i pełna identyfikacja składników wymaga zazwyczaj stosowania ich razem. Nie zawsze jest to jednak konieczne. Wynik badania każdej z nich może być traktowany jako fingerprint, czyli „odcisk palca” danego wyrobu, bez konieczności dokładnego wnikania w jego skład i interpretację poszczególnych pasm/pików/efektów termicznych.

2.4. Badania składu chemicznego – zawartość pierwiastków głównych

Określanie zawartości wszystkich pierwiastków głównych stosunkowo rzadko jest wykorzystywane w badaniach identyfikacyjnych wyrobów budowlanych. Wynika to głównie z niespecyficznego charakteru otrzymanej informacji. Dużo częściej w badaniach identyfikacyjnych stosuje się oznaczanie pojedynczych tlenków. Analiza składu chemicznego pozwala na określenie typu pewnych materiałów i jest podstawą niektórych klasyfikacji materiałów wiążących (systematyka popiołów, cementów, wapna, gipsów).

2.5. Badania specyficznych właściwości fizycznych lub mechanicznych

Badania specyficznych właściwości fizycznych lub mechanicznych nie pozwalają na ocenę składu całego materiału, ale są przydatne tam, gdzie dana właściwość jest cechą pochodną zawartości składnika decydującego o parametrach wyrobu.

3. Wymagania norm PN-EN i ETAG w zakresie badań identyfikacyjnych materiałów wiążących na bazie cementu

W normach PN-EN dotyczących materiałów wiążących na bazie cementu identyfikacja wyrobu opiera się głównie na badaniach podstawowych właściwości fizycznych i chemicznych oraz na badaniach zawartości wybranych pierwiastków. Rzadko znajdują się w tych normach wymagania obejmujące metody instrumentalne. Jednym z nielicznych wyjątków jest seria PN-EN 1504, w której występuje wymaganie badania termogravimetrycznego i/lub widma w podczerwieni, ale dedykowane są one wyłącznie materiałom polimerowym lub cementowo-polimerowym. W normach dotyczących cementów i spoiw hydraulicznych: PN-EN 197-1 [2], PN-EN 413-1 [3], PN-EN 15368 [4] jest wprawdzie zawarty obowiązek podawania składu spoiwa, ale nie ma sprecyzowanej metody jego badania.

Obowiązek deklarowania właściwości pozwalających na identyfikację składu fazowego wyrobu budowlanego można znaleźć także w wytycznych do Europejskich Aprobatach Technicznych (ETAG). Najczęściej jest on wyrażony w sposób bardzo ogólny, jak na przykład w ETAG 009 (*tam gdzie komponenty są nieobjęte normą zharmonizowaną, ich materiały powinny być jednoznacznie zidentyfikowane przez standardowe badania*), rzadziej przedstawiony w postaci kilku metod instrumentalnych do wyboru (np. ETAG 018-3) lub wymogu konkretnego badania (badań) z podanymi zasadniczymi parametrami pomiaru (jak w ETAG 018-2 lub w ETAG 022). Zestawienie ETAG wymagających instrumentalnych badań identyfikacyjnych (nie tylko dla materiałów na bazie cementu) podano w tablicy 1.

Tablica 1. Badania instrumentalne wymagane w ETAG
Table 1. Instrumental tests required in ETAG

ETAG	Tytuł	Wymagane badania instrumentalne
002	Systemy oszklenia ze spoiwem konstrukcyjnym	wymagania ogólne, opcjonalne – TG lub IR dla materiału podkładek termicznych
014	Łączniki tworzywowe do mocowania warstwy izolacyjnej ociepleń ścian zewnętrznych	wymaganie identyfikacji: skład chemiczny, fingerprint, DSC
016	Kompozytowe płyty warstwowe	w niektórych przypadkach należy oznaczyć skład chemiczny metodą analizy spektralnej
017	Zestawy „Veture” – prefabrykowane elementy izolacji cieplnej ścian zewnętrznych	dla mas i zapraw klejących – DTA, DTG

ETAG	Tytuł	Wymagane badania instrumentalne
018	Część 2: Wyroby ogniochronne – Powłoki reaktywne do zabezpieczeń elementów stalowych	identyfikacja powłok reaktywnych w postaci sumy dwóch badań: IR i TG (podane parametry badania)
	Część 3: Wyroby ogniochronne – Wyprawy	identyfikacja suchych mieszanek, spoiw, gruntów: IR, TG lub DTA (brak podanych parametrów badania)
	Część 4: Wyroby ogniochronne – Wyroby i zestawy z płyt i mat	jednostka aprobująca może wyznaczyć dodatkowe badania identyfikacyjne
022	Zestawy wodoszczelnych pokryć ścian i podłóg pomieszczeń mokrych	rozdział: Identyfikacja wyrobów konstrukcyjnych: płynne membrany (IR, TG); kleje (TG); grunty (IR) parametry pomiarów: IR: 400–4000 cm ⁻¹ ; TG: atmosfera powietrza 5°C/min, do 1000°C

4. Badania identyfikacyjne klejów cementowych

W skład klejów cementowych wchodzi zazwyczaj wypełniacz mineralny, cement i/lub wapno oraz dodatki organiczne. Ich twardnienie wiąże się z procesem hydratacji, w czasie którego poszczególne składniki przechodzą w formy uwodnione. Proces ten może być długotrwały, a struktura i produkty hydratacji oraz stopień karbonatyzacji są zależne od ilości dodanej wody i warunków wiązania. Wybór stanu materiału, na którym przeprowadzi się badanie pełniące rolę fingerprintu, jest więc istotny, biorąc pod uwagę możliwość jego wykorzystania w przyszłości.

Głównym badaniem identyfikacyjnym klejów cementowych, wykonywanym w trakcie badań aprobacyjnych (w stanie niezwiązanym), są straty prażenia i gęstość nasypowa. Wymagania znajdujące się w aprobach dopuszczają zazwyczaj 5% lub 10% odchylenia od podanej wartości. Różnice w stratach prażenia i w gęstości nasypowej między poszczególnymi klejami, z uwzględnieniem dopuszczalnych 10% tolerancji, nie są duże, kombinacja tych dwóch cech pozwala jednak na identyfikację konkretnych wyrobów. Problem zaczyna się w momencie, gdy klej był źle przechowywany lub znajduje się w stanie związanym – w tym układzie zarówno straty prażenia, jak i ustalona gęstość nasypowa stają się nieprzydatne do celów identyfikacyjnych – rozpoczynają się procesy hydratacji i karbonatyzacji spoiwa, a ich zaawansowanie jest zależne od warunków środowiskowych i zawartości wody. Straty prażenia nie wykażą także zamiany

jednego rodzaju dyspersji na inną, gdy ilość dodatku pozostaje taka sama. W tych wszystkich przypadkach proste badania fizykochemiczne przestają pełnić rolę identyfikującą wyrób i wówczas do identyfikacji klejów można wykorzystać badania instrumentalne.

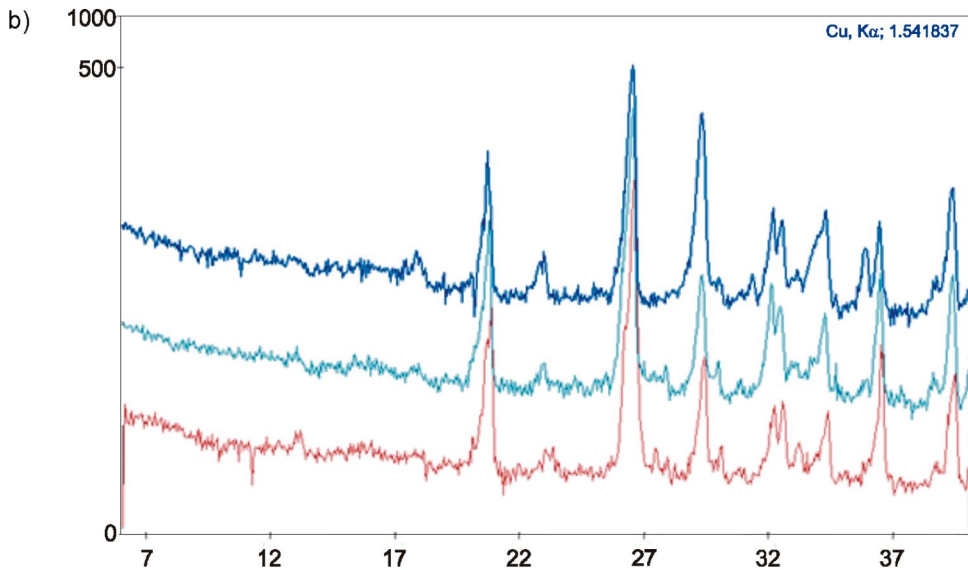
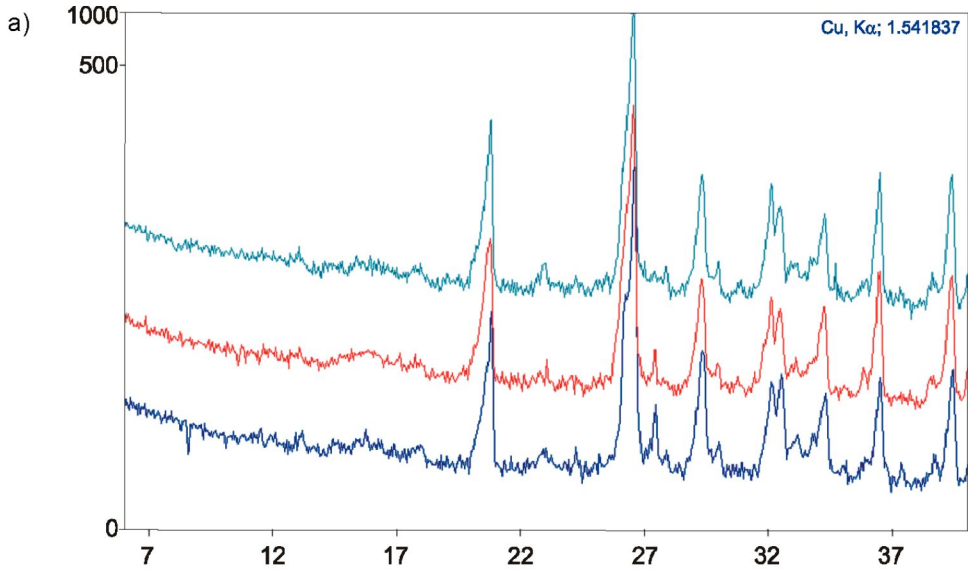
5. Przykłady zastosowania badań identyfikacyjnych klejów cementowych

Do badań identyfikacyjnych wybrano kleje cementowe stosowane w systemach ociepleń. Reprezentowały one zarówno różne wyroby, jak i różne partie tych samych wyrobów. Niektóre z badanych klejów spełniały wymagania aprobaty w zakresie przyczepności, inne były wadliwymi wyrobami niezgodnymi. Straty prażenia oceniono w nich dwa razy – bezpośrednio po dostarczeniu do laboratorium i po około 8 miesiącach przechowywania w pojemnikach (bez hermetycznego zamknięcia). Straty prażenia 13 przebadanych próbek (reprezentujących 6 różnych klejów, oznakowanych jako A_x , B_x , C_x , D_x , E, F, gdzie x oznacza numer partii) były zgodne z wymaganiami odpowiednich aprobat. Po 8-miesięcznym starzeniu różnica pomiędzy stratami prażenia różnych partii tych samych klejów (odpowiednio A_1 , A_2 , A_3 ; B_1 , B_2 , B_3 ; C_1 , C_2 ; D_1 , D_2) nie przekraczała wprawdzie 10%, ale nie mieściła się już w tolerancjach wymaganych aprobatą.

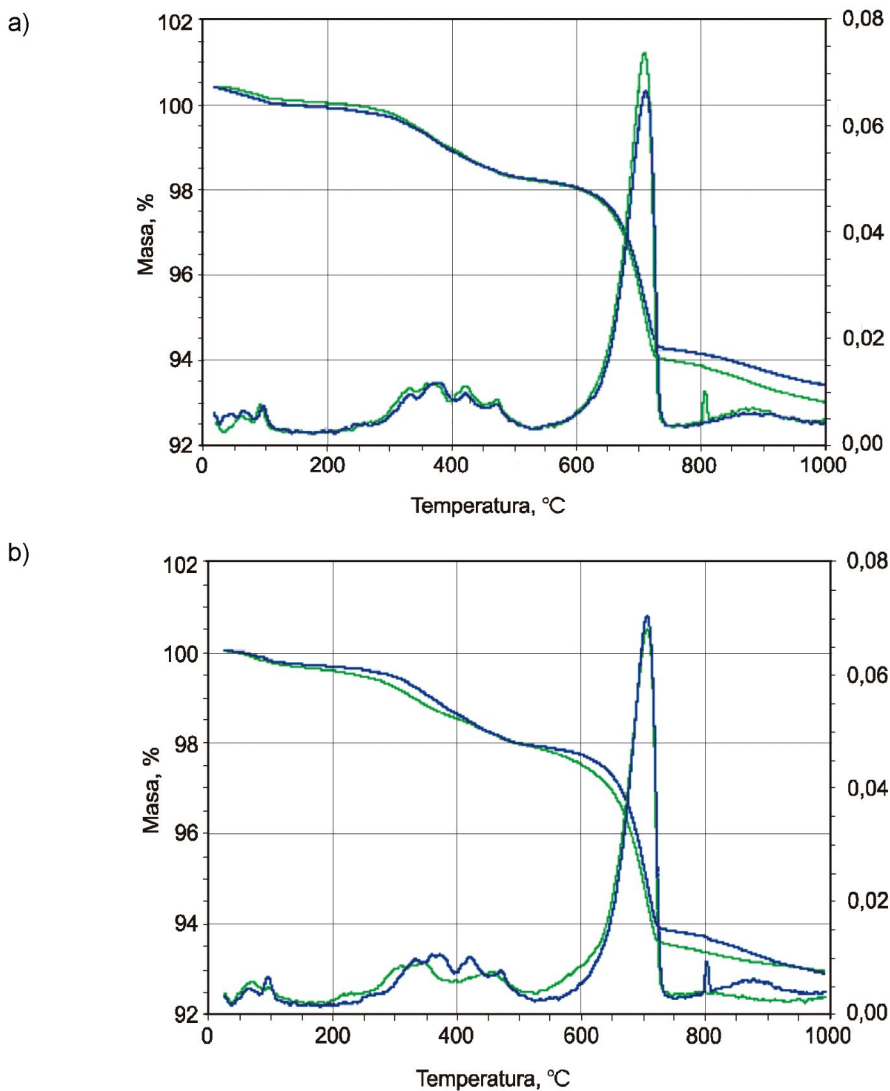
Jako fingerprint dla klejów cementowych postanowiono wykorzystać dwie metody instrumentalne. Badanie składu fazowego metodą dyfrakcji rentgenowskiej pozwalało na stwierdzenie rodzaju zastosowanego wypełniacza mineralnego, obecności cementu, wapna, popiołu, rodzaju zastosowanego regulatora czasu wiązania, obecności zhydratyzowanych faz mineralnych. Badanie składu fazowego metodą analizy termicznej umożliwiało identyfikację rodzaju oraz określenie ilości dodatków organicznych, zawartości portlandytu, ilości wody związanej w procesie hydratacji cementu/wapna. Na rysunkach 1–2 pokazano wyniki tych dwóch badań w postaci fingerprintu, w następujących kombinacjach:

- różne kleje (rys. 1b, 2c),
- ten sam klej, ale różne partie (rys. 1a, 2a, 2b),
- ten sam klej, ta sama partia, różny stan próbki (rys. 2d).

Wszystkie badania wykonano, zachowując te same warunki pomiaru, naważkę i przygotowanie próbek.

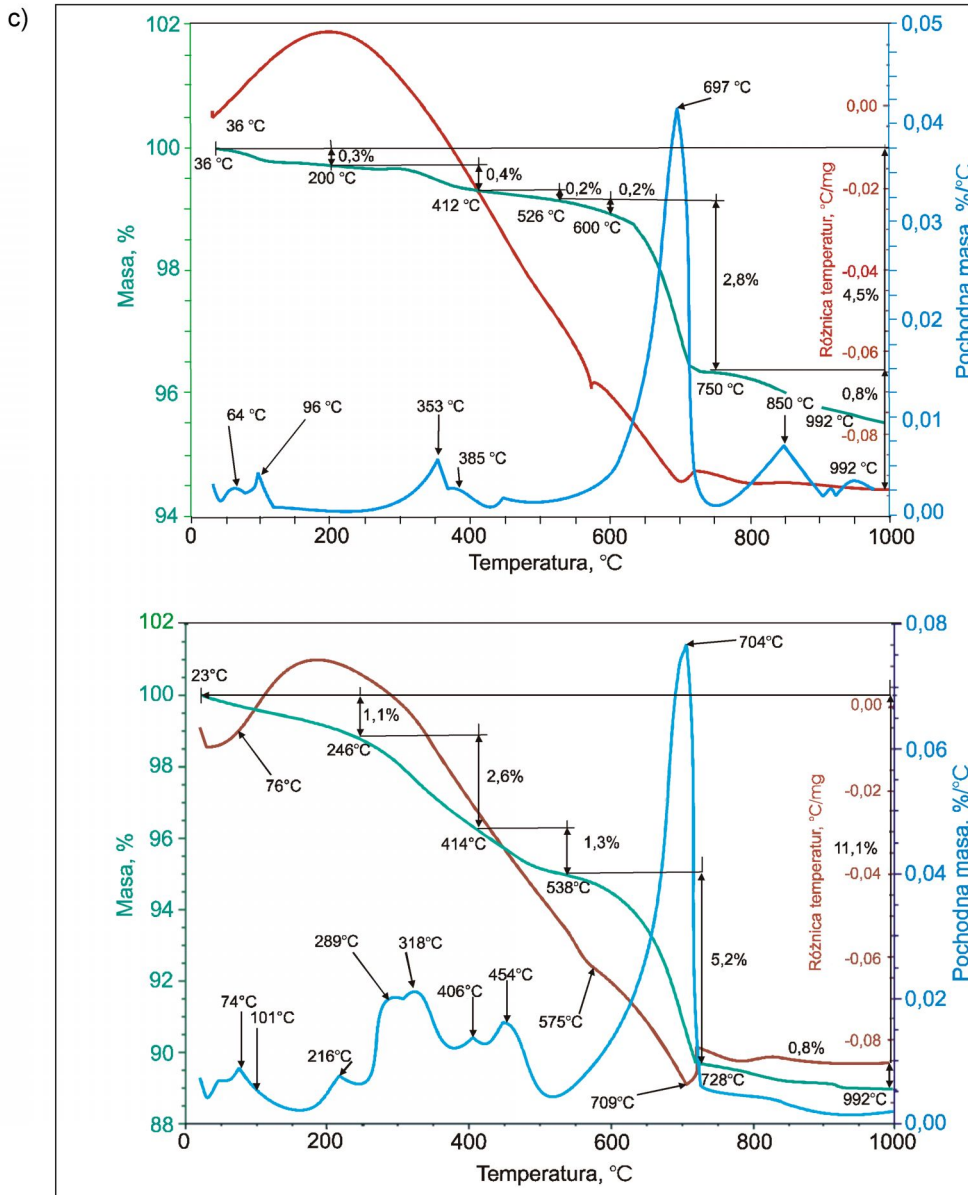


Rys. 1. Badania klejów cementowych metodą dyfrakcji rentgenowskiej – przykłady
 a – kleje z różnych partii, o tym samym pochodzeniu, b – kleje o różnym pochodzeniu
 Fig 1. X-ray diffraction of cement-based adhesives – examples
 a – adhesives of different production batches but of the same origin, b – adhesives
 of different origin



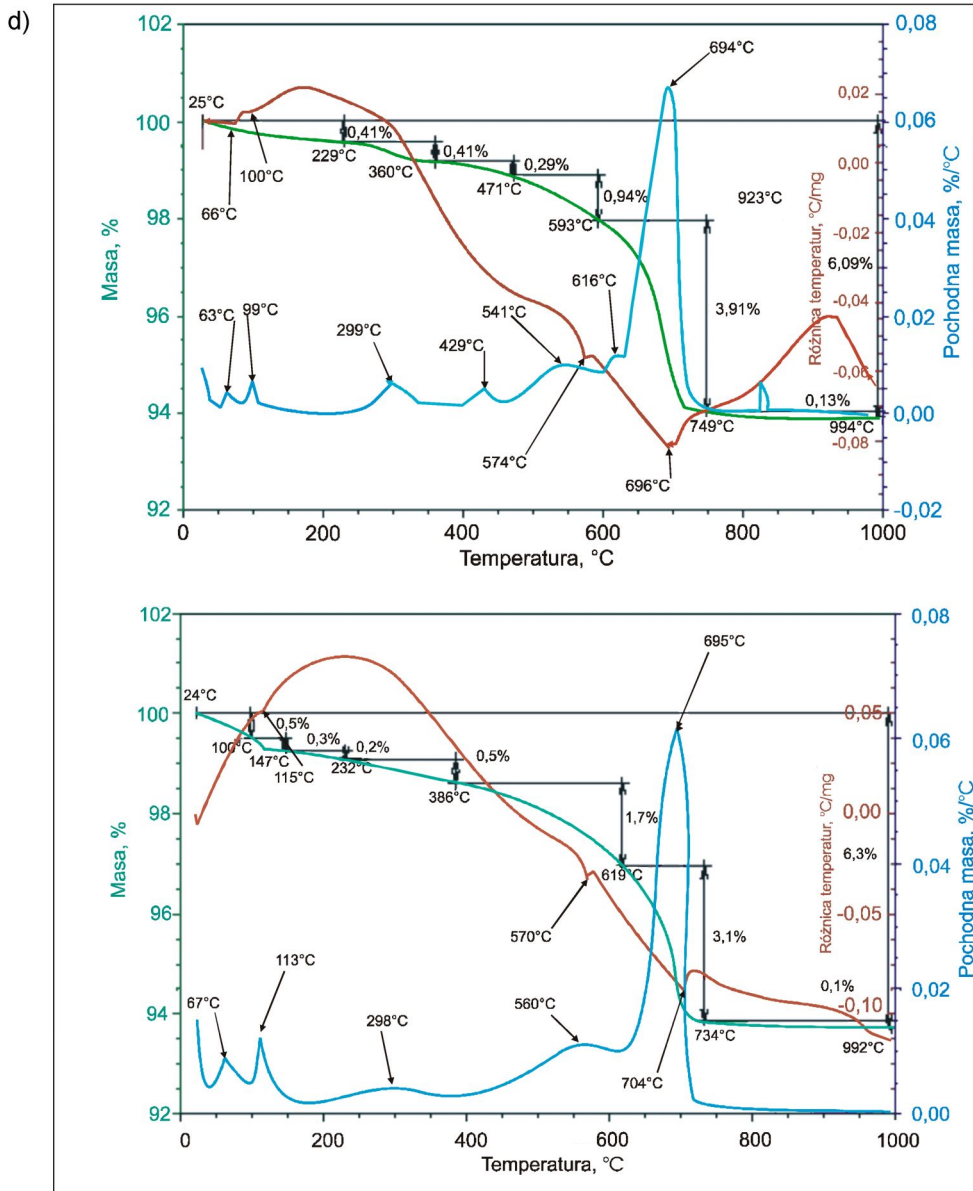
Rys. 2. Badania klejów cementowych metodą analizy termicznej – przykłady
 a – kleje cementowe jednego rodzaju, pobrane z różnych partii, spełniające wymagania aprobaty,
 b – kleje cementowe jednego rodzaju, pobrane z różnych partii, jeden z klejów spełniał wymagania aprobaty, drugi nie

Fig.2. Thermal analysis of cement-based adhesives – examples
 a – adhesives of different production batches but of the same origin - fulfilling the requirements for approval, b – adhesives of different production batches but of the same origin – one of the adhesives met the requirements for approval, the other did not



Rys. 2 cd. Badania klejów cementowych metodą analizy termicznej – przykłady c – dwa rodzaje klejów

Fig. 2 cont. Thermal analysis of cement-based adhesives – examples c – adhesives of different origin



Rys. 2 cd. Badania klejów cementowych metodą analizy termicznej – przykłady d – ten sam klej w stanie niezwiązanym (u góry) i po związaniu (na dole)
 Fig. 2 cont. Thermal analysis of cement-based adhesives – examples d – the same adhesives – dry mix (upper part) and after hydration (lower part)

Zarówno wyniki badań metodą dyfrakcji rentgenowskiej, jak i metodą analizy termicznej wskazywały na pewne różnice składu badanych klejów. Na podstawie wyników badań, pokazanych na rysunku 1–2, traktowanych jako fingerprint, można było stwierdzić:

- metodą dyfrakcji rentgenowskiej:
 - podobieństwo składu mineralogicznego klejów pochodzących z różnych partii tego samego wyrobu,
 - podobieństwo składu mineralogicznego dwóch różnych klejów i odmiennosc trzeciego;
- metodą analizy termicznej:
 - podobieństwo termogramów klejów pochodzących z różnych partii tego samego wyrobu, spełniających wymagania aprobaty,
 - odmienny charakter termogramów próbek klejów pochodzących z różnych partii tego samego wyrobu spełniających i niespełniających wymagania aprobaty,
 - odmienny charakter termogramów próbek różnych klejów,
 - odmienny charakter termogramów próbek klejów stwardniałych i niezwiązanych.

6. Podsumowanie

Badania gęstości nasypowej i strat prażenia jako badania identyfikacyjne klejów cementowych mogą sprawdzać się bardzo dobrze przy zakładowej kontroli produkcji. Pozwalają także na wychwycenie procesu starzenia się materiału cementowego. Stają się jednak nieprzydatne po związaniu kleju oraz w przypadkach sporów dotyczących jego jakości czy pochodzenia. Wówczas jedynymi badaniami, które mogą pomóc w identyfikacji, stają się badania oparte na metodach instrumentalnych.

Metodami instrumentalnymi można rozróżnić zarówno poszczególne typy klejów, jak i wyroby, które nie będą spełniały wymagań aprobaty. W przypadkach sporów konieczna jest jednak interpretacja badań w oparciu o znajomość procesów zachodzących w trakcie hydratacji i starzenia.

Badania instrumentalne powinny należeć do metod wykorzystywanych w trakcie procedury aprobowej, podczas wstępnych badań typu. W przypadku wyrobów na bazie cementu mogą one obejmować analizę termiczną oraz dyfrakcję rentgenowską, a jeżeli stosowane są większe ilości substancji organicznej – także badania w podczerwieni. Badania, które odgrywają rolę fingerprintu, muszą być jednak odpowiednio dobrane i powinny być wykonywane zarówno w stanie niezwiązanych, jak i po związaniu.

Normy przywołane

- [1] PN-EN 1504-8:2006 Wyroby i systemy do ochrony i napraw konstrukcji betonowych. Definicje, wymagania, sterowanie jakością i ocena zgodności. Część 8: Sterowanie jakością i ocena zgodności
- [2] PN-EN 197-1:2012 Cement. Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku

- [3] PN-EN 413-1:2011 Cement murarski. Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności
- [4] PN-EN 15368+A1:2010 Spoiwo hydrauliczne do zastosowań niekonstrukcyjnych. Definicje, wymagania i kryteria zgodności
- [5] ZUAT-15/V.03.2010 Zestawy wyrobów do wykonywania ociepleń ścian zewnętrznych z zastosowaniem styropianu jako materiału termoizolacyjnego i pocienionej wyprawy elewacyjnej (ETICS)

IDENTIFICATION TESTS OF CEMENT – BASED BINDERS

Summary

Identification tests depending on the type and application can be divided into several groups. Instrumental methods including the X-ray diffraction, infrared testing and thermal analysis are ones of them. They give relatively the most complete picture of the phase composition. The choice of identification method is strictly dependent on the composition of the material, as it was shown on the example of cement-based adhesives used in thermal insulation systems.

Praca wpłynęła do Redakcji 26 VI 2012 r.