

Ćwiczenie 3.

Kompozyty ceramiczno-polimerowe. Gipsy zbrojone materiałami włóknistymi

Gips jest jednym z najwcześniej wytwarzanych budowlanych materiałów ceramicznych. Surowcem do produkcji gipsu jest kamień gipsowy, który zawiera gips w postaci $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oraz pewną ilość domieszek, jak glina czy kalcyt. Obecnie gips wytwarzany jest także z produktu ubocznego procesu odsiarczania spalin w energetyce i ciepłownictwie jako gips syntetyczny (regips). Tradycyjnie gips powstaje w procesie wypalania kamienia gipsowego, który w temperaturze 150 C- 190 C przemienia się w gips półwodny $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$. Po zmieleniu na proszek otrzymujemy gips budowlany. Gips budowlany jest przykładem spoiwa, czyli materiału sproszkowanego, zazwyczaj pochodzenia mineralnego, które po zmieszaniu z wodą lub innym roztworem tężeją i twardnieją nabierając cech ciała stałego. Właściwość ta spowodowała, iż spoiwa zaliczamy do podstawowych materiałów wiążących stosowanych w budownictwie. Ze względu na sposób twardnienia spoiwa dzielimy na:

- hydrauliczne - twardniejące i wiążące na powietrzu i w wodzie: cement portlandzki, cementy hutnicze i wapno hydrauliczne,
- powietrzne - twardniejące i wiążące tylko na powietrzu, a po stwardnieniu odporne na działanie wody: wapno zwykłe i gips.

Ze względu na uziarnienie rozróżniamy dwie odmiany gipsu: GB-G gips budowlany grubo mielony, GB-D gips budowlany drobno mielony. Ze względu na wytrzymałość na ściskanie po wysuszeniu rozróżniamy dwa gatunki: gips budowlany 6, gips budowlany 8. Produkuje się dwa rodzaje spoiw gipsowych: zwykłe i specjalne. Gips budowlany zwykły stosuje się do tynków dekoracyjnych i do pomocniczych prac budowlanych. Do spoiw gipsowych specjalnych zaliczamy: klej gipsowy, gips szpachlowy i gips tynkarski. Stosuje się je do klejenia prefabrykatów gipsowych, szpachlowania elementów gipsowych (np. płyt gipsowo-kartonowych lub gipsowych), sporządzania zapraw i tynków wewnętrznych.

Podczas opracowywania receptur suchych mieszanek gipsowych, takich jak tynki, gładzie, szpachle, kleje czy zaprawy na podkłady podłogowe, należy uwzględnić dodatki i domieszki modyfikujące. Materiały te dodawane są w niewielkich ilościach, nieprzekraczających z reguły 1% masy suchej mieszanki. Właściwie dobrana kompozycja pozwala na modyfikację właściwości spoiwa gipsowego, czego wymiernym efektem są odpowiednie właściwości robocze i czas wiązania mieszanki po zarobieniu wodą oraz korzystne parametry mechaniczne stwardniałego tworzywa. W recepturach suchych mieszanek gipsowych stosowane są następujące dodatki i domieszki:

- opóźniające wiązanie,
- aktywatory wiązania i twardnienia,
- zwiększające retencję wody w zaprawie,
- uplastyczniające (plastyfikatory) i upłynniające (superplastyfikatory),
- napowietrzające,
- zagęszczające,
- hydrofobowe,
- włókna - mikrobrojenie.

Regulatory wiązania

Domieszki regulujące czas wiązania spoiw gipsowych można podzielić na dwie zasadnicze grupy: opóźniające wiązanie lub przyspieszające wiązanie.

Domieszki zwiększające rozpuszczalność gipsu półwodnego przyspieszają jego wiązanie, natomiast domieszki obniżające rozpuszczalność opóźniają ten proces. Domieszki te,

niezależnie od charakteru działania, z reguły wpływają negatywnie na końcową wytrzymałość spoiwa po stwardnieniu. Jednakże dodatek niewielkich ilości substancji powierzchniowo czynnych sprzyja podwyższeniu wytrzymałości, nie tylko w wyniku działania plastyfikującego na zaczyn, lecz także z uwagi na modyfikację pokroju kryształów.

Należy podkreślić, że zastosowanie wybranego dodatku niekoniecznie będzie miało ten sam charakter oddziaływania w przypadku spoiwa w postaci gipsu półwodnego, jak i w przypadku anhydrytu. Przykładowo: chlorki magnezu czy amonu przyspieszające wiązanie półwodzianu opóźniają proces wiązania anhydrytu.

Gips budowlany jest spoiwem szybko wiążącym. Proces wiązania gipsu półwodnego jest bardzo szybki, wręcz gwałtowny. Oznaczany normowo początek wiązania gipsu następuje już po kilku minutach od zarobienia spoiwa wodą, koniec wiązania natomiast nie przekracza z reguły dwudziestu minut. Gips półwodny osiąga maksimum wytrzymałości już po 1 dniu hydratacji. Gwałtowny proces hydratacji niekorzystnie wpływa na mikrostrukturę tworzywa gipsowego. Takie właściwości spoiwa gipsowego utrudniają jego wykorzystanie w budownictwie. Dlatego w celu zapewnienia właściwej pracy z mieszanką na spoiwie gipsowym niezbędne jest stosowanie opóźniaczy wiązania. Popularnym dodatkiem opóźniającym wiązanie gipsu jest kwas winowy. Jego działanie opóźniające polega na zmniejszeniu szybkości rozpuszczania się gipsu budowlanego w wodzie. Stosowane są również inne domieszki opóźniające wiązanie, np. polimery organiczne i nieorganiczne w kombinacji z tradycyjnymi dodatkami. Związki polimerów stanowią dodatkowe zbrojenie w strukturze związanego zaczynu, co zwiększa jego wytrzymałość mechaniczną.

Środki zwiększające retencję wody

Zdolność do utrzymywania wody jest podstawowym parametrem decydującym o przydatności mieszanki gipsowej do stosowania w wewnętrznych pracach wykończeniowych. Takie właściwości mieszanek gipsowych uzyskuje się poprzez dodatek eterów celulozy. Związki te stosowane są najczęściej w postaci metylocelulozy (MC), hydroksymetylocelulozy (HMEC), hydroksyetylocelulozy (HEC) oraz metylohydroksypropylocelulozy (MHPC). Dostępne są związki o różnym stopniu modyfikacji, lepkości i uziarnienia. Zdolność zatrzymywania wody pozwala na wydłużenie czasu oddawania wody przez zaprawę, co zapewnia pełną hydratację spoiwa gipsowego. Tym samym domieszki te wydatnie przyczyniają się do poprawy przyczepności zaprawy do podłoża o różnej chłonności wody. Dodatek eterów celulozy pozwala ponadto na ustalenie odpowiedniej konsystencji oraz reologii zaprawy. Związki te zapewniają właściwą urabialność i plastyczność oraz prawidłową obróbkę zaprawy.

Domieszki obniżające wodożądność

Spojwa gipsowe wykazują stosunkowo dużą wodożądność, ok. 60% masy. Obniżenie wodożądności mieszanek gipsowych uzyskuje się poprzez zastosowanie domieszek uplastyczniających (plastyfikatory) lub upłynniających (superplastyfikatory). Różnica pomiędzy plastyfikatorami a superplastyfikatorami polega na efektywności działania. Domieszki pozwalające na stosunkowo nieduże obniżenie ilości wody (5-12%) przy zachowaniu stałej konsystencji zaprawy określane są jako uplastyczniające. Natomiast domieszki znacznie obniżające wodożądność zaprawy (powyżej 12%) przy zachowaniu stałej konsystencji określane są jako upłynniające. Domieszki uplastyczniające i upłynniające stanowią związki powierzchniowo czynne o działaniu hydrofilowym lub inne związki wielkocząsteczkowe, mające działanie dyspergujące lub zmniejszające napięcie powierzchniowe wody. Domieszki obniżające wodożądność mieszanek gipsowych stosowane są głównie przy produkcji zapraw na podkłady podłogowe. Grupa domieszek uplastyczniających obejmuje (tzw I grupa domieszek):

- sole kwasów sulfonowych (lignosulfoniowy),
- kwas hydrokarboksylowy,
- polimery hydroksylowe,
- nonylofenyle oksyetylowe.

Skuteczność ich działania badaną na podstawie redukcji wody ocenia się na poziomie 5-15%. Drugą grupę domieszek redukujących wodożądność stanowią:

- sulfonowane kondensaty melaminowo-formaldehadowe (SMF),

- sulfonowane kondensaty naftalenowo-formaldehadowe (SMF),
- modyfikowane lignosulfoniany,
- etery kwasu sulfonowego i węglowodorów.

Skuteczność ich działania szacowaną na podstawie redukcji wody ocenia się na poziomie 10-25%. W ostatnich latach wprowadzono domieszki tzw. III generacji (KAE) na bazie:

- polikarboksylianów (akrylany),
- eteru karboksylowego.

W przypadku mieszanek gipsowych stosowane są domieszki I i II generacji. Mechanizm działania domieszek uplastyczniających polega na deflokulacji cząsteczek w zaczynie gipsowym. Uplynnacze różnią się od środków uplastyczniających wyższym stopniem polimeryzacji cząsteczek i innym rozkładem grup funkcyjnych, co powoduje większy wpływ powierzchniowych części hydrofilowych.

Zastosowanie domieszek uplastyczniających i upłynniających pozwala na osiągnięcie odpowiedniego stopnia ciekłości zaprawy, szczególnie istotnego w przypadku wylewek samopoziomujących. Ponadto domieszki te przyczyniają się do lepszego zagęszczenia mieszanki, co skutkuje znacznym zwiększeniem wytrzymałości zaprawy po stwardnieniu.

Domieszki napowietrzające

Środki napowietrzające mieszankę gipsową wprowadzają do zaprawy gipsowej podczas mieszania dużą ilość drobnych pęcherzyków powietrznych. Domieszki napowietrzające przyczyniają się do lepszej urabialności i większej wydajności zaprawy oraz zapobiegają tworzeniu się rys skurczowych przy wysychaniu tworzywa gipsowego. Związki te uzupełniają dyspergujące działanie eterów celulozy.

Proszki dyspersyjne

Częstym dodatkiem przy produkcji suchych mieszanek gipsowych są redyspergowalne żywice proszkowe. Są to kopolimery octanu winylu, kopolimery styrenowo-akrylowe lub styrenowo-butadienowe. Charakter ich działania w mieszance gipsowej jest bardzo złożony. Dodatek żywicy proszkowej przyczynia się do zwiększenia retencji wody w zaprawie, zwiększenia odporności na ścieranie oraz przyczepności zaprawy do różnych podłoży budowlanych.

Środki zagęszczające

Etery skrobi mają właściwości zagęszczające. Dodatek eterów skrobi wyraźnie polepsza konsystencję i urabialność oraz obniża tendencje zaprawy do zbrylania. Zagęstniki te przyczyniają się do uzyskania gładkiej powierzchni zaprawy podczas jej obróbki.

Środki hydrofobowe

Zaczyn gipsowy w celu uzyskania plastycznej masy o dobrej urabialności wymaga znacznie większej ilości, niż jest potrzebna do jego całkowitej hydratacji. Tworzywo gipsowe po stwardnieniu i odparowaniu wody wykazuje, więc dużą porowatość z przewagą porów kapilarnych decydujących o migracji wody w zaczynie. Dlatego też zasadniczą wadą spoiw gipsowych jest duża nasiąkliwość wahająca się od 25% aż do 40% masy spoiwa. Rozpatrywanie przyczyn niskiej odporności tworzyw gipsowych na działanie wody wykazuje, że zmiana ich charakteru z hydrofilowego na hydrofobowy jest bardzo trudna. Stosowanie zaczynów o możliwie niskim współczynniku wodno-spoiwowym połączone z mechanicznym zagęszczaniem prowadzi do uzyskania tworzyw gipsowych o dużej gęstości objętościowej i obniżonej nasiąkliwości. Dalsze zmniejszenie nasiąkliwości można osiągnąć przez wprowadzenie do zaczynu środków hydrofobowych, co wiąże się z ogólnym zwiększeniem odporności tworzywa gipsowego na działanie wody. Praktykuje się:

- zagęszczanie struktury - poprzez wprowadzenie dodatków upłynniających lub poprzez zabiegi mechaniczne (np. wibracja, prasowanie),
- uodpornianie powierzchniowe - poprzez stosowanie powłok ochronnych lub impregnatów powierzchniowych,
- uodpornianie w całej masie - poprzez wprowadzenie do zaczynu dodatków zwiększających odporność na działanie wody.

Szpecially dobre wyniki uzyskuje się w przypadku impregnacji (zarówno wgłębnej, jak i powierzchniowej) tworzywa gipsowego roztworami żywic silikonowych.

Mikrobrojenie

Dodatek włókien do mieszanek gipsowych pozwala na uzyskanie wielu wymiernych korzyści technologicznych. Włókna rozproszone w zaprawie gipsowej tworzą trójwymiarową sieć, wiążącą substancje znajdujące się w zaprawie i zagęszczającą cały układ. Stanowią one mikrobrojenie wyprawy, przez co przyczyniają się do zwiększenia wytrzymałości mechanicznej tworzywa gipsowego i przyczepności do podłoża. Spośród dostępnych na rynku wyrobów należy polecić:

- włókna celulozowe - do gładzi, szpachli i tynków,
- włókna polipropylenowe lub szklane - do zapraw na podkłady podłogowe.

Włókna celulozowe w przeciwieństwie do eterów celulozy nie są rozpuszczalne w wodzie, lecz wykazują podobne działanie - zwiększające retencję wody w zaprawie. Włókna celulozowe wyróżniają się wysokim stopniem białości. Produkowane włókna mają różną długość, z reguły od 0,01 do 2,0 mm. Włókna polipropylenowe i szklane wykazują wyższe parametry mechaniczne, dlatego polecane są do wzmacniania wyrobów budowlanych o dużej wytrzymałości, szczególnie w zakresie wytrzymałości na zginanie i rozciąganie. Dodatki włókien przyczyniają się również do poprawy urabialności zaprawy, a ponadto obniżają tendencję do powstawania rys skurczowych podczas wysychania. Szczególnie korzystne rezultaty uzyskuje się w przypadku stosowania włókien o długości do 0,5 mm. Włókna z uwagi na bardzo dobre właściwości izolacyjne stosowane są ponadto do produkcji wyrobów przeznaczonych do izolacji cieplnej i akustycznej.

Wykonanie ćwiczenia

1. Oznaczenia uziarnienia spoiw gipsowych

Oznaczenie stopnia zmielenia spoiw gipsowych przeprowadzamy przy użyciu kompleksu sit o wymiarach oczek 1;0,75;0,5 i 0,2mm. Przed przesiewaniem próbkę spoiwa należy wysuszyć w temperaturze 500C i wykonać dwie naważki po 50g. Pozostałości na poszczególnych sitach zważyć.

2. Oznaczenie czasu wiązania gipsu.

Oznaczenie czasu wiązania gipsu budowlanego wykonujemy przy użyciu zaczynu o konsystencji normowej – do ustalonej ilości wody dodaje się gips, dokładnie miesza i wypełnia pierścień aparatu Vickat'a.

Początek wiązania określamy liczbą minut, liczonych od chwili rozpoczęcia dodawania gipsu do wody, aż do chwili, gdy swobodnie opuszczona igła (o przekroju 1mm² i masie części ruchomej 300g) po zanurzeniu w pierścieniu po raz pierwszy nie dochodzi do dna na odległość 2mm. Koniec wiązania określa się liczbą minut liczonych od chwili rozpoczęcia dodawania gipsu do wody, aż do chwili, gdy swobodnie opuszczona igła zanurzy się w zaczynie nie głębiej niż 1mm.

Jako wynik pomiaru czasu wiązania przyjmuje się średnią z dwóch oznaczeń.

3. Oznaczenie normalnej konsystencji zaczynu gipsowego.

Dla uzyskania normowej konsystencji przyrządzamy zaczyn gipsowy, wsypując 300g gipsu do 180ml wody i dokładnie go mieszamy zgodnie z normą. Tak przygotowany zaczyn wlewamy do formy stalowej (i kilkakrotnie wstrząsamy, aby usunąć pęcherzyki powietrza), uprzednio przetartej olejem, o średnicy 50mm i umieszczamy na tarczy, również przetartej olejem, po czym szybkim ruchem ją podnosimy. Jeśli konsystencja jest normowa, to średnica placka z zaczynu gipsowego powinna wynieść ok. 183mm.

4. Otrzymywanie kompozytów ceramiczno-polimerowych

Włókna pociąć na kawałki długości ok. 5mm. Przygotować zaczyn gipsowy (proponowany stosunek: 600g gipsu na 300 ml wody). Rozrobiony gips podzielić na dwie części, do jednej dodać 0.5, 1, 1.5 lub 2g włókien; drugą część wylać do formy uprzednio wysmarowanej olejem. Gips i kompozyt gipsowo włóknisty pozostawić do związania i kolejnego etapu badań - badań mechanicznych.

5. Badania mechaniczne belek gipsowych i gipsowo-włóknistych

- Próbkę w postaci beleczek z materiałów wskazanych przez prowadzącego zmierzyć używając suwmiarki.
- Na maszynie wytrzymałościowej Zwick 1435 przeprowadzić próby trójpunktowego zginania beleczek.
Dla każdej próbki zmierzyć siłę maksymalną i odkształcenie przy zginaniu.
- Z zależności siła-odkształcenie odczytać poszczególne wielkości i podstawić do odpowiednich wzorów.
- Obliczyć wartości średnie wytrzymałości, modułu Younga i energii pęknięcia oraz przedziały ufności dla tych wielkości na poziomie istotności $\alpha = 0,05$ zgodnie z zależnościami:

$$\sigma_z = \sigma_z \pm \Delta$$

$$\gamma = \gamma \pm \Delta$$

$$E = E \pm \Delta$$

Wartości Δ obliczać wg zależności:

$$\Delta = t_{n-1,\alpha} \cdot s(\bar{x})$$

gdzie:

$t_{n-1,\alpha}$ — wartość krytyczna $t_{r,\alpha}$ rozkładu Studenta,

$s(\bar{x})$ — odchylenie standardowe średniej,

n — liczba pomiarów,

\bar{x} — średnia arytmetyczna gęstości rzeczywistej

$$s(\bar{x}) = \left[\frac{1}{n(n-1)} \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \right]^{0,5}$$

- Wyznaczyć energię pęknięcia materiałów z zależności siła-odkształcenie (miarą energii pęknięcia jest pole pod krzywą siła-odkształcenie)

Opracowanie wyników

1. Sprawozdanie powinno zawierać: cel ćwiczenia, krótki opis przebiegu pracy (z szczególnym uwzględnieniem udziału wagowego fazy włóknistej wykorzystanej w trakcie przygotowania kompozytu).

2. Odpowiedź na pytanie co to są klasy gipsów budowlanych i od czego zależy ich skala – wyjaśnij i odnieś się do wyników z gipsu wykorzystanego w trakcie ćwiczenia.

3. Zestawienie wyników z oznaczania uziarnienia gipsu (tabela 1), ustalania czasu wiązania i normowej konsystencji gipsu.

4. Wyniki pomiarów próbek przygotowanych do badań mechanicznych, obliczenia wykonane na podstawie badań mechanicznych i obliczenia statystyczne (tabela 2).

5. Wnioski i podsumowanie wyników.

Tabela 1. Tabela zbiorcza badań nad zaczynem gipsowym

Uziarnienie	Wielkość cząstek	Masa [g]	Procent wag.
Fracja 1			
Fracja 2			
Fracja 3			
Fracja 4			
Przepad			

Tabela 2. Tabela zbiorcza wyników badań mechanicznych

	Gips			Kompozyt: gips z włóknami		
	Próbka 1	Próbka 2	Próbka 3	Próbka 1	Próbka 2	Próbka 3
Wymiary						
Rozstaw podpór l [mm]						
Różnica pomiędzy dolną a górną wartością siły ΔF						
Różnica pomiędzy odkształceniem dla granicznych wartości sił Δs						
Wytrzymałość na zginanie [MPa] $\sigma_{zg} = 3F_{max}l / 2bh^2$						
Wartość średnia						
Moduł Younga [GPa] $E = (l^3 / 4bh^3)(\Delta F / \Delta s)$						
Wartość średnia						
Odkształcenie maksymalne [mm]						
Energia pękania [J/m ²]						
Wartość średnia						

Oznaczenia we wzorach:

σ_{zg} – wytrzymałość na zginanie [MPa]

F_{max} – siła maksymalna [N]

b – szerokość próbki [mm]

h – wysokość próbki [mm]

l – rozstaw podpór [mm]

E – moduł Younga [GPa]

ΔF – różnica między F_1 i F_2

Δs - różnica pomiędzy strzałkami ugięcia dla granicznych wartości sił