
PRACE

**Instytutu Ceramiki
i Materiałów Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Ceramics
and Building Materials

Nr 23
(październik–grudzień)

Prace są indeksowane w BazTech i Index Copernicus

ISSN 1899-3230

Rok VIII

Warszawa–Opole 2015

KRZYSZTOF NOSAL*

MAŁGORZATA NIZIURSKA**

MICHAŁ WIECZOREK***

Wpływ zanieczyszczeń zawartych w wodzie przeznaczonej do sezonowania zapraw klejowych do płytek na ich przyczepność

Słowa kluczowe: kondycjonowanie, kleje do płytek, woda do kondycjonowania próbek.

Woda zastosowana do sezonowania ma bardzo duży wpływ na przyczepność zapraw klejących. Próbki przechowywane w wodzie destylowanej charakteryzują się większą przyczepnością niż przechowywane w wodzie wodociągowej czy zmiękczonej wodzie „kranowej”. W niektórych przypadkach różnica ta jest na tyle istotna, że decyduje o spełnieniu wymagań normowych. Badania mają na celu odzwierciedlenie rzeczywistych warunków stosowania, a brak precyzyjnego określenia sposobu sezonowania wpływa na jakość i powtarzalność wykonywanych badań w różnych jednostkach badawczych. Uzyskane wyniki mogą stanowić podstawę do wprowadzenia zmian w normie przedmiotowej, by ujednoczyć wymagania i zapewnić odtwarzalność uzyskiwanych wyników.

1. Wstęp

Cementowy klej do płytek jest materiałem budowlanym przeznaczonym do przyklejania okładzin ceramicznych na zewnątrz i wewnątrz budynków. Przepisy określające sposób wprowadzania materiałów budowlanych na rynek wymagają od producentów zadeklarowania właściwości użytkowych materiałów budowlanych. Podstawowym wymaganiem normowym kleju cementowego jest przy-

* Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie, k.nosal@icimb.pl

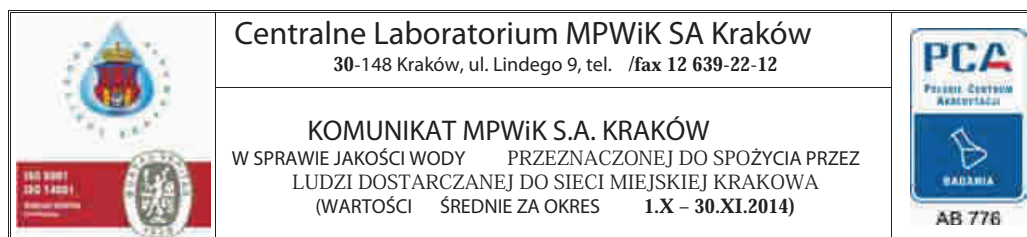
** Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie, m.niziurska@icimb.pl

*** Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie, m.wieczorek@icimb.pl

czepność do płytek ceramicznych w warunkach odzwierciedlających rzeczywiste warunki użytkowania zaprawy klejowej. Zgodnie z normą opisującą wymagania dla zapraw klejowych PN-EN 12004:2010 – Kleje do płytek. Definicje i wymagania – jedną z takich właściwości jest przyczepność po zanurzeniu w wodzie. Badanie wykonuje się na próbce przygotowanej zgodnie z wytycznymi normy, tj. do normowej płyty betonowej, za pomocą kleju cementowego, przyklejane są płytki ceramiczne o wymiarach 50 x 50 mm, typu V1 o nasiąkliwości wodnej $\leq 0,5\%$. Badanie polega na pomiarze przyczepności płytek, po sezonowaniu próbki przez 7 dni w warunkach laboratoryjnych, tj. $23 \pm 2^\circ\text{C}$ i RH $50 \pm 5\%$, a następnie przez 21 dni w wodzie o temperaturze $23 \pm 2^\circ\text{C}$. Badanie wykonuje się natychmiast po wyciągnięciu próbki z wody. Wiele metod badawczych w odniesieniu do zapraw budowlanych wymaga zastosowania wody jako medium do sezonowania próbek. W niektórych normach przedmiotowych lub wykonawczych określone są wymagania dla wody do zapraw określające na przykład, czy należy stosować wodę: wodociągową bądź destylowaną o określonej przewodności. W normie PN-EN 1348:2008 – Kleje do płytek. Oznaczanie przyczepności dla klejów cementowych – nie określono wymagań dotyczących rodzaju ani właściwości wody do badań. Określona jest jedynie temperatura wody do sezonowania prób, tj. $23 \pm 2^\circ\text{C}$. Podczas badań realizowanych w Zakładzie Gipsu i Chemii Budowlanej w Oddziale Szklą i Materiałów Budowlanych w Krakowie zaobserwowano jednak istotny wpływ wody, zastosowanej jako medium do sezonowania próbek, na przyczepność zapraw klejących do płytek ceramicznych po zanurzeniu w wodzie.

W Polsce woda kranowa w większości gospodarstw domowych spełnia kryteria dla wody pitnej. Jednak bardzo często jej smak, zapach i kolor wskazują na występowanie w niej zanieczyszczeń, które mogą się tu znaleźć w wyniku przepływu przez rury wodociągowe lub też stosowanych celowo preparatów do uzdatniania. Do przygotowania zaprawy może być jednak stosowana woda niebędąca wodą pitną, pochodząca z różnych źródeł. Wśród mogących występować w niej zanieczyszczeń możemy wymienić:

- zanieczyszczenia mechaniczne, tj. piasek, osady organiczne, rdza, które widoczne są gołym okiem i wpływają na barwę wody;
- związki chloru – składnik używany powszechnie do uzdatniania wody, który chociaż jest gwarantem jej bakteriologicznego bezpieczeństwa, nadaje jej specyficzny zapach, odbierany jako nieprzyjemny;
- związki wapnia i magnezu – od ich zawartości zależy twardość wody, w trakcie jej gotowania wytrącają się w postaci tzw. kamienia;
- ołów – szkodliwy dla zdrowia metal ciężki, który pojawia się w wodzie kranowej, jeśli miała ona kontakt z wykonaną z ołowiu instalacją wodociągową. Chociaż prawo większości krajów Unii Europejskiej już w latach siedemdziesiątych



Wskaźnik jakości wody	Jednostka	Zakład Uzdatniania Wody				NDS		
		RABA	RUDAWA	DŁUBNIA	BIELANY	PL ¹	UE ²	WHO ³
Barwa	mg/dm ³	2	1	2	2	BNZ(15)	BNZ	15
Mętność (A)	NTU	0,11	0,09	0,15	0,12	1	akcept	5
Odczyn (pH) (A)	-	7,8	7,71	7,78	7,50	6,5 - 9,5	6,5 - 9,5	-
Utlenialność z KMnO ₄ (A)	mg/dm ³	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	5	5	-
Chlorki (A)	mg/dm ³	18,1	34,0	23,8	46,5	250	250	250
Amonowy jon (A)	mg/dm ³	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	0,5	0,5	1,5
Azotyny (A)	mg/dm ³	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,5	0,5	3
Azotany (A)	mg/dm ³	4,3	15,7	19,7	23,9	50	50	50
Twardość ogólna (A)	mg/dm ³	141	286,5	289	287	60-500	-	-
Wapń (A)	mg/dm ³	38	83	87	87	-	-	-
Magnez (A)	mg/dm ³	5,3	9,8	8,6	9,2	125	-	-
Żelazo ogólne (A)	mg/dm ³	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025	0,2	0,2	0,3
Mangan (A)	mg/dm ³	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	0,05	0,05	0,5
Miedź (A)	mg/dm ³	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	2	2	2
Chrom (A)	mg/dm ³	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,05	0,05	0,05
Nikiel (A)	mg/dm ³	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006	0,020	0,020	0,020
Kadm (A)	mg/dm ³	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,005	0,005	0,003
SUMA 4 THM ³ (A)	g/dm ³	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	100	100	-
Chloroform (A)	g/dm ³	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	30	-	200
SUMA 4 WWA ⁴ (A)	g/dm ³	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	0,1	0,1	-
Benzo(a)piren (A)	g/dm ³	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	0,01	0,01	-
<i>Escherichia coli</i> (A)	jkt/100ml	0	0	0	0	0	0	0
Bakterie grupy coli (A)	jkt/100ml	0	0	0	0	0	0	0
Paciorkowce kałowe (A)	jkt/100ml	0	0	0	0	0	0	-
<i>Clostridium perfringens</i> (ze sporami) (A)	jkt/100ml	0	0	0	0	0	0	-
Ogólna liczba bakterii w 22°C po 72h (A)	jkt/ml	2	0	1	1	BNZ (100)	BNZ	-

Objaśnienia do tabeli:

(A) - Badania oznaczone przez A są akredytowane przez Polskie Centrum Akredytacji (zakres akredytacji PCA nr AB 776).

- 1) NDS PL – Najwyższe Dopuszczalne Stężenie wg Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 29.03.2007 r., w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz. U. 2007.61.417) oraz Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz. U. 2010.72.466).
- 2) NDS UE – Najwyższe Dopuszczalne Stężenie wg Dyrektywy Unii Europejskiej nr 98/83/EEC z dnia 3.XI.1998 r., o jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi.
- 3) NDS WHO – Najwyższe Dopuszczalne Stężenie wg Zaleceń Światowej Organizacji Zdrowia (WHO) dot. jakości wody przeznaczonej do spożycia (Guidelines for drinkingwater quality, Vol.1, Recommendations. – 3rd ed. 2008 r.)
- 4) jtk – jednostki tworzące kolonie
- 5) SUMA 4 THM – Suma stężeń 4 trójhalometanów: chloroformu, bromoformu, bromodichlorometanu i chlorodibromometanu, SUMA 4 WWA – Suma stężeń 4 wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych: benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu, benzo(g,h,i)perylenu oraz indeno(1,2,3-c,d)pirenu.
- 6) BNZ - bez nieprawidłowych zmian (w nawiasach podano wartości obowiązujące przed zmianą Rozporządzenia)

Źródło: http://www.mpwik.krakow.pl/upload/Subpages/komunikat%2030_XI_2014+WHO.pdf [dostęp: 15.11.2015].

Ryc. 1. Komunikat Miejskiego Przedsiębiorstwa Wodociągów i Kanalizacji w Krakowie w sprawie jakości wody w okresie wykonywania badań

siątych zabroniło stosowania ołowianych rur, w starszych budynkach mogą być one nadal w użyciu;

– mangan i żelazo – pojawiają się w wodzie zawsze razem. Problem zwiększonej zawartości tych pierwiastków występuje najczęściej w wodzie czerpanej z własnych ujęć z wód głębinowych. Można je też znaleźć w wodzie wodociągowej, która przepływa przez stare, ocynkowane rury;

– azotany i pestycydy – stosowane w rolnictwie związki chemiczne, które przenikają do wód powierzchniowych z pól.

Na rycinie 1 przedstawiono wyniki badań jakości wód dostarczanych w sieci wodociągowej w Krakowie. Instytut korzysta z wody dostarczanej z Zakładu Uzdatniania Wody Dłubnia.

2. Badania

W celu określenia wpływu zanieczyszczeń znajdujących się w wodzie przeznaczonej do sezonowania zapraw klejowych na przyczepność po zanurzeniu w wodzie przeprowadzono badania z zastosowaniem trzech rodzajów wody:

- destylowana,
- wodociągowa, przemysłowa, niespełniająca kryteriów dla wody pitnej,
- wodociągowa uzdatniona przez filtr mechaniczny i stację uzdatniania wody zmniejszającą zawartość soli wapnia i magnezu za pomocą tabletek solnych – chlorku sodu.

T a b e l a 1

Wyniki badań stężenia pierwiastków w wybranych wodach

Pierwiastek	Zawartość pierwiastka [mg/dm ³]		
	woda destylowana	woda wodociągowa	woda wodociągowa uzdatniona
As	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Cr	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Zn	< 0,01	0,014	0,048
Pb	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Cd	< 0,002	< 0,002	< 0,002
Co	0,01	0,01	0,01
Ni	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Mo	< 0,01	< 0,01	< 0,01
V	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Cu	< 0,01	0,014	0,047
Ba	0,020	0,104	0,025
Sr	< 0,005	0,364	0,048
Sn	< 0,06	< 0,06	< 0,06

cd. tab. 1

Pierwiastek	Zawartość pierwiastka [mg/dm ³]		
	woda destylowana	woda wodociągowa	woda wodociągowa uzdatniona
Se	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Sb	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Be	< 0,002	< 0,002	< 0,002
B	< 0,002	0,064	0,023
Hg	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Fe	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Ti	< 0,002	< 0,002	< 0,002
Al	< 0,01	0,105	0,097
Tl	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Ca	0,718	92,978	22,422
Mg	0,054	33,341	4,224
Cl	0,00	69,70	66,60
Na ₂ O	11,45	51,40	390,3
K ₂ O	0,04	5,56	14,49
<i>pH</i>	7,09	8,25	8,63
<i>Przewodność, [mS/cm]</i>	0,040	0,806	1,228

Ź r ó d ł o: Badania własne.

W badaniach wykorzystano odpowiednio zaprojektowane kleje do płytek ceramicznych o zróżnicowanych parametrach i składzie recepturowym:

- nr 1 – klej do płytek, którego przyczepność po różnych warunkach sezonowania w większości wypadków przekracza znacznie wymagania podstawowe, tj. 0,5 N/mm²;
- nr 2 – klej do płytek, którego przyczepność po różnych warunkach sezonowania w większości wypadków jest na granicy wymagań podstawowych;
- nr 3 – klej do płytek, którego przyczepność po zanurzeniu w wodzie jest poniżej wymagań podstawowych;
- nr 4 – klej do płytek z dodatkiem środka hydrofobowego, którego przyczepność po różnych warunkach sezonowania w większości wypadków jest powyżej wymagań podstawowych;
- nr 5 – klej do płytek ze zwiększonym dodatkiem środka hydrofobowego, którego przyczepność po różnych warunkach sezonowania w większości wypadków jest powyżej wymagań podstawowych;
- nr 6 – klej do płytek o podwyższonych parametrach, którego przyczepność po różnych warunkach sezonowania w większości wypadków jest powyżej 1,0 N/mm².

Przedstawione w tabeli 2 wyniki badań przyczepności po zanurzeniu w wodzie są wartościami średnimi z trzech prób. Każda próba jest średnią z 10 pojedynczych wyników po odrzuceniu tych odbiegających więcej niż $\pm 20\%$ od wartości średniej, zgodnie z wymaganiami normy.

T a b e l a 2

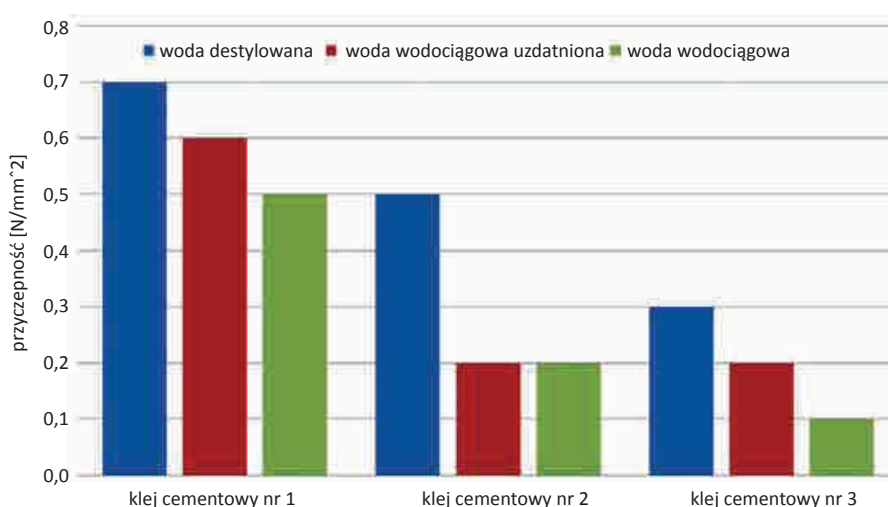
*Przyczepność po zanurzeniu w wodzie wytypowanych klejów cementowych do płytek ceramicznych**

Próbka	Przyczepność po zanurzeniu w wodzie [N/mm ²]		
	woda destylowana	woda wodociągowa uzdatniona	woda wodociągowa
Klej cementowy nr1	0,7	0,6	0,5
Klej cementowy nr 2	0,5	0,2	0,2
Klej cementowy nr 3	0,3	0,2	0,1
Klej cementowy nr 4	0,6	0,4	0,6
Klej cementowy nr 5	0,5	0,6	0,5
Klej cementowy nr 6	1,4	1,3	0,9

* We wszystkich przypadkach zniszczenie próbki następowało pomiędzy płytką a klejem.

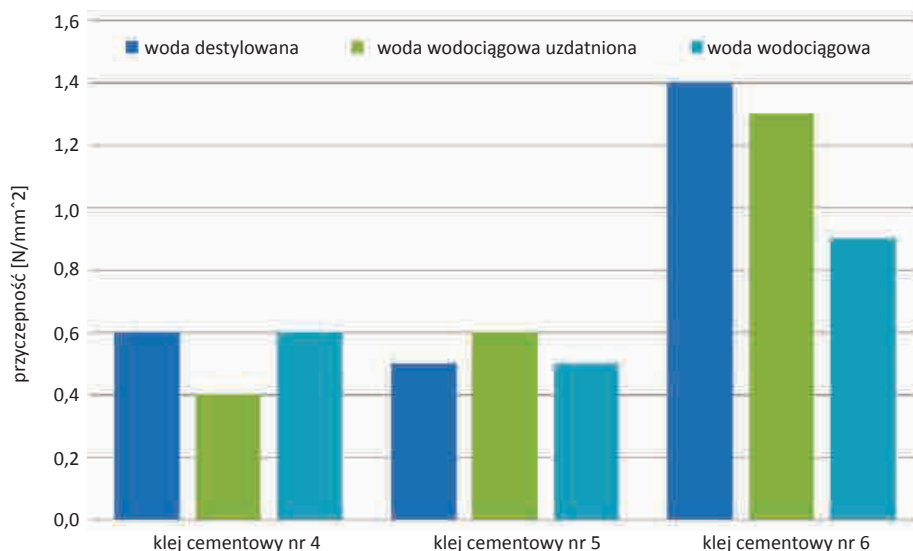
Ź r ó d ł o: Badania własne.

Na rycinie 2 przedstawiono zależność przyczepności klejów cementowych typu C1 o podstawowych parametrach od rodzaju wody zastosowanej do sezonowania próbek. W przypadku klejów cementowych typu C1 zaobserwowano znaczne różnice w otrzymanych wynikach. Natomiast na rycinie 3 zestawiono wyniki badań przyczepności klejów cementowych modyfikowanych dodatkiem hydrofobowym oraz kleju cementowego o podwyższonych parametrach typu C2, w przypadku których wpływ zastosowanej wody do sezonowania jest względnie mniejszy.



Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Ryc. 2. Wpływ wody zastosowanej jako medium do sezonowania próbek na przyczepność standardowych zapraw klejących po zanurzeniu w wodzie



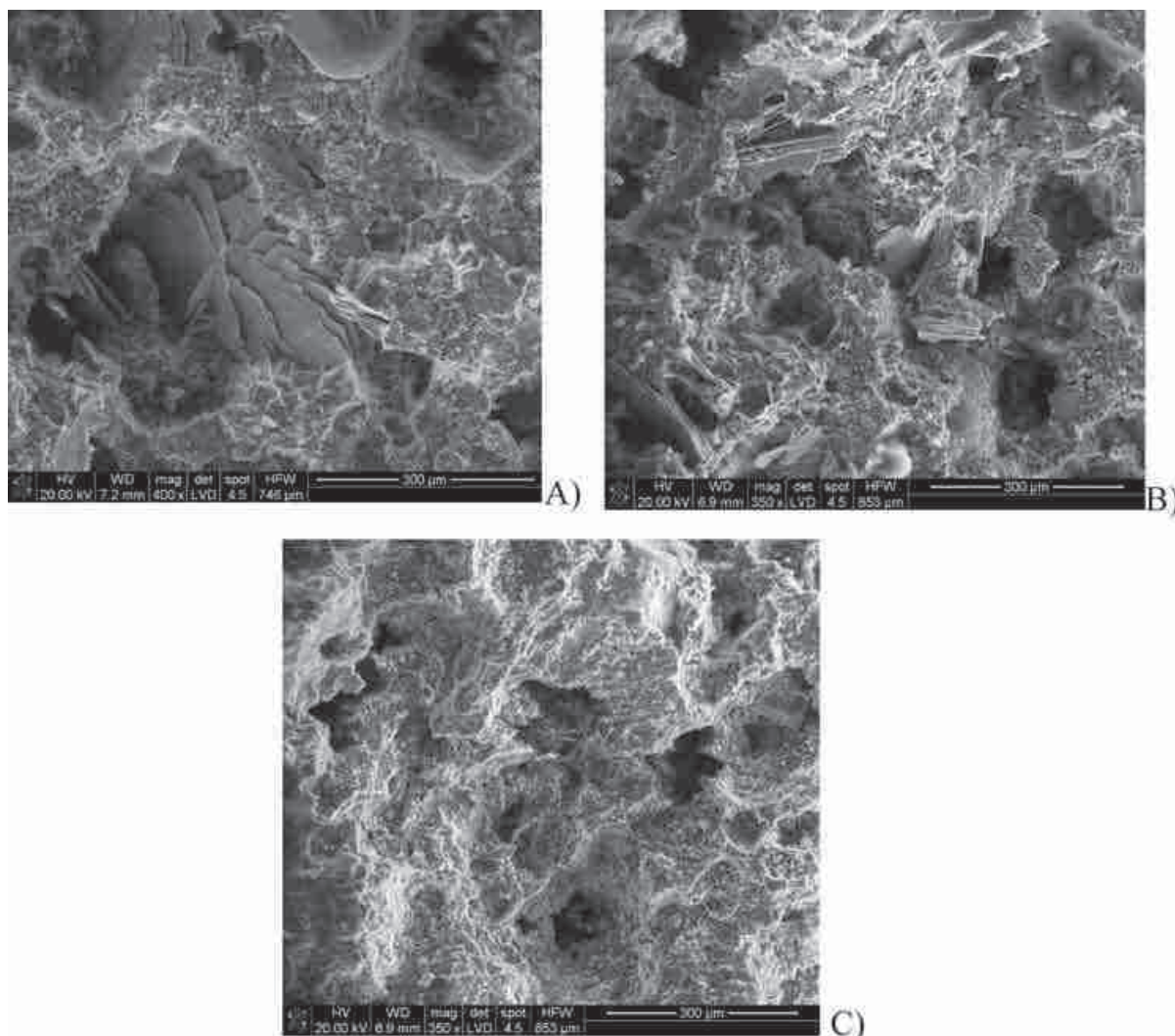
Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 3. Wpływ wody zastosowanej jako medium do sezonowania próbek na przyczepność po zanurzeniu w wodzie zapraw klejących z dodatkiem środka hydrofobowego oraz zaprawy o podwyższonych parametrach

Wpływ zanieczyszczenia wody stosowanej do sezonowania zaprawy jest szczególnie widoczny w przypadku zapraw o podwyższonych parametrach. W niektórych przypadkach stwierdzono ponad 50% spadek wytrzymałości po przechowywaniu w wodzie o dużej zawartości zanieczyszczeń. Dla zapraw modyfikowanych domieszkami hydrofobizującymi potwierdzono znikomy wpływ rodzaju wody na przyczepność zaprawy do płytek.

Próbka zaprawy klejowej nr 1 po sezonowaniu w wodzie została oceniona pod względem mikrostruktury przy pomocy mikroskopu skaningowego. Zdjęcia mikrostruktury w zależności od rodzaju wody do sezonowania pokazano na rycinach 4–5.

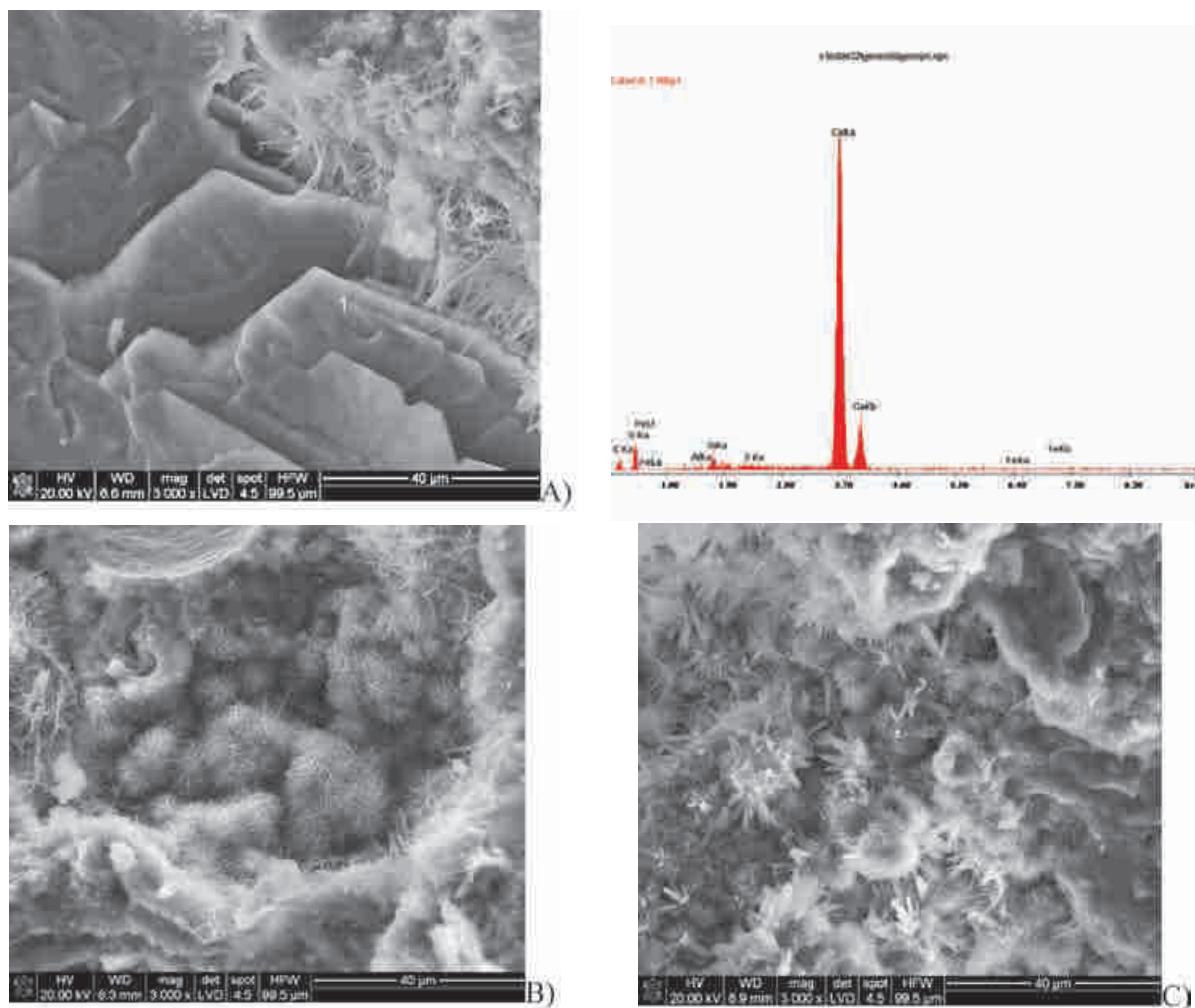
Na podstawie przeprowadzonych obserwacji można stwierdzić, że w zależności od rodzaju wody zastosowanej do sezonowania próbek zmienia się mikrostruktura zapraw. Na zdjęciu mikrostruktury stwardniałej zaprawy klejowej sezonowanej w wodzie destylowanej (ryc. 4 A), widać dobrze wykształcone kryształy portlandytu oraz słabiej wykształcony ettringit. W przypadku próbek zapraw klejowych sezonowanych w wodzie o większej zawartości zanieczyszczeń (woda wodociągowa przemysłowa – ryc. 4 C) nie udało się zaobserwować tak dobrze wykształconych kryształów portlandytu, jak w przypadku próbki przechowywanej w wodzie destylowanej. Dobrze wykształcone, ale mniejsze kryształy portlandytu widoczne są na obrazie mikrostruktury zaprawy sezonowanej w wodzie wodociągowej uzdatnionej.



Ź r ó d ł o: Badania własne.

Ryc. 4. Obraz mikrostruktury zapraw klejowych w zależności od rodzaju wody do sezonowania przy powiększeniu 350 x: A – woda destylowana, B – woda wodociągowa uzdatniona, C – woda wodociągowa przemysłowa

Na rycinie 5 przedstawiono mikrostrukturę zaprawy klejowej w zależności od rodzaju wody wykorzystanej do sezonowania, przy powiększeniu 3000 x. W przypadku zaprawy sezonowanej w wodzie destylowanej (ryc. 5 A) widoczne są bardzo dobrze wykształcone kryształy portlandytu oraz słabiej wykształcony ettringit. W przypadku zastosowania wody o większej zawartości zanieczyszczeń (woda wodociągowa przemysłowa – nieuzdatniona oraz woda wodociągowa uzdatniona) można zaobserwować większą ilość iglastych kryształów ettringitu, przy czym w przypadku wody nieuzdatnionej widoczne są bardzo dobrze wykształcone grube kryształy (ryc. 5 C).



Ź r ó d ł o: Badania własne.

Ryc. 5. Obraz mikrostruktury zapraw klejowych w zależności od rodzaju wody do sezonowania przy powiększeniu 3000 x

3. Omówienie wyników badań i wnioski

Na podstawie dotychczas przeprowadzonych badań można stwierdzić, że pochodzenie i rodzaj wody zastosowanej do sezonowania próbek ma bardzo duży wpływ na przyczepność zapraw klejących. Próbki przechowywane w wodzie destylowanej charakteryzują się większą przyczepnością niż przechowywane w wodzie wodociągowej czy zmiękczonej wodzie wodociągowej. W niektórych przypadkach różnica ta jest na tyle istotna, że decyduje o spełnieniu wymagań normowych.

Na podstawie przedstawionych wyników badań dwóch próbek z dodatkiem hydrofobowym można przypuszczać, że istnieje możliwość ograniczenia wpływu wody na przyczepność klejów do płytek.

Należy jednak wziąć pod uwagę fakt, że badania mają na celu odzwierciedlenie rzeczywistych warunków stosowania, a brak precyzyjnego określenia wymagań

w dokumencie odniesienia wpływa na jakość i powtarzalność wykonywanych badań w różnych jednostkach badawczych.

Uzyskane wyniki mogą być więc podstawą do wprowadzenia zmian w normie przedmiotowej, aby ujednoczyć wymagania i zapewnić odtwarzalność uzyskiwanych wyników w różnych laboratoriach badawczych. Ułatwi to i przyczyni się do poprawy jakości w ocenie właściwości użytkowych wyrobów budowlanych*.

Literatura

[1] PN EN 12004+A1:2010 – Kleje do płytek. Definicje i wymagania.

[2] PN EN 1348:2008 – Kleje do płytek. Oznaczanie przyczepności dla klejów cementowych.

[3] Komunikat Miejskiego Przedsiębiorstwa Wodociągów i Kanalizacji w Krakowie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi dostarczanej do sieci miejskiej Krakowa, http://www.mpwik.krakow.pl/upload/Subpages/komunikat%2030_XI_2014+WHO.pdf [dostęp: 15.11.2015].

*KRZYSZTOF NOSAL
MAŁGORZATA NIZIURSKA
MICHAŁ WIECZOREK*

INFLUENCE OF POLLUTIONS CONTAINED IN WATER DESTINED FOR CONDITIONING OF CEMENTITIOUS ADHESIVES

Keywords: conditioning, adhesives for tiles, water for samples conditioning.

Type of water used for conditioning samples, has a very strong influence of tensile adhesion strength for cementitious adhesives. The samples stored in distilled water have more adhesion than stored in tap water or softened water. In some cases, the difference is so significant that it decides whether standard requirements are met.

* Praca została sfinansowana ze środków na działalność statutową Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych.