УДК 666.71

DOI 10.23968/1999-5571-2021-18-1-103-108

© В. В. Инчик, д-р техн. наук, профессор

© V. V. Inchik, Dr. Sci. Tech., Professor

© А. А. Царенко, аспирант

© A. A. Tsarenko, post-graduate student

(Санкт-Петербургский государственный

(Saint Petersburg State University

архитектурно-строительный университет,

of Architecture and Civil Engineering,

Санкт-Петербург, Россия)

St. Petersburg, Russia)

E-mail: lira45@list.ru, Annatsarenko1@yandex.ru

E-mail: lira45@list.ru, Annatsarenko1@yandex.ru

КАПИЛЛЯРНЫЙ ПОДСОС СТЕНОВОГО КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПОРОВОЙ СТРУКТУРЫ КИРПИЧА

CAPILLARY SUCTION OF THE WALL CERAMIC MATERIAL DEPENDING ON THE BRICK PORE STRUCTURE

Методом ртутной порометрии изучена поровая структура керамических образцов, отформованных в заводских условиях, полученных способом пластического формования и полусухого прессования, а также образцов кирпича, отобранного из сооружений, построенных в XIX веке. Показано, что материалы, имеющие больший объем открытых крупных пор, обладают повышенной морозостойкостью. Установлена зависимость капиллярного подсоса керамических материалов от размера их пор с учетом проникновения в кирпичную кладку растворов солей — нитратов, сульфатов, хлоридов и карбонатов. Изучена эффективность и целесообразность введения микрокремнезема (трепела) в глиномассу с точки зрения влияния на поровую структуру и прочность керамического материала. Результаты исследований способствуют разработке эффективных методов, связанных с профилактикой образования солевых налетов (высолов), нарушающих эстетику фасадов кирпичных зданий, и способов по восстановлению кирпичных конструкций, разрушенных в результате эрозии, солевой коррозии и биодеструкции.

Ключевые слова: кирпич-сырец, пластическое формование, сухое прессование, порометрия, объем открытых пор, эффективные радиусы пор, высолы, капиллярный подсос, микрокремнезем.

The article presents the results of the study by the method of mercury porosimetry of pore structure of ceramic samples formed in the factory, obtained by plastic molding and semi-dry pressing, as well as samples of bricks selected from structures built in the XIX century. It is shown that materials with a larger volume of open large pores have increased frost resistance. There has been established dependence of the capillary suction of ceramic materials on the size of the pores, taking into account the penetration of salt solutions (nitrates, sulfates, chlorides and carbonates) into the brickwork. There has been studied the efficiency and expediency of the introduction of microsilica (terra silicea) into the clay mass from the point of view of the possible effect on the pore structure and strength of the ceramic material. The results of the research will certainly contribute to the development of effective methods related to the preventing the formation of salt deposits (salt efflorescence) violating the aesthetics of the brick building facades, and will allow developing the methods for the restoration of brick structures destroyed as a result of erosion, salt corrosion and biodegradation.

Keywords: raw brick, plastic molding, dry pressing, porometry, open pore volume, effective pore radii, salt efflorescence, capillary suction, microsilica.

С каждым годом увеличивается количество возводимых кирпичных малоэтажных зданий (до двух этажей) и зданий средней этажности (пять этажей), по этой причине строительство из

стенного керамического материала в настоящее время весьма актуально. Поэтому вопросы, связанные с изучением свойств стеновой керамики, сохранностью и защитой кирпичных сооруже-

ний, остаются в центре внимания строителей и ответственных за эксплуатацию сооружений. К актуальным вопросам относится изучение поровой структуры керамического материала, которая существенно влияет на прочность, морозостойкость, водопроницаемость, среднюю плотность и связь материала с кладочным раствором.

Эти аспекты послужили основанием для исследования поровой структуры керамических образцов, изготовленных методами пластического формования (ПФ) и полусухого прессования (ПСП).

Из кирпича-сырца, полученного в заводских условиях, выпиливались образцы размером $65 \times 60 \times 25$ мм, которые обжигались при температурах 700, 800, 900, 1000 °С в муфельной электропечи.

Исследование поровой структуры обожженных образцов проводилось на ртутном порометре типа ПА-3М по методике, разработанной на кафедре технологии катализаторов Санкт-Петербургского государственного технологического института¹.

Метод ртутной порометрии заключается в последовательном нагнетании ртути под давлением в пористый материал, что позволяет по объему ртути, заполнившей поры, определить объем открытых пор и размеры эффективных радиусов пор.

Результаты исследования (табл. 1) показали, что у образцов ПФ наибольший суммарный объем открытых пор ($1,16 \cdot 10^{-4}$ м³/кг) при 800 °С обжига. С повышением температуры до 1000 °С объем открытых пор снижается до $0,73 \cdot 10^{-4}$ м³/кг (на 37 %). У образцов ПСП наибольший суммарный объем открытых пор ($1,28 \cdot 10^{-4}$ м³/кг) при 900 °С. При нагревании до 1000 °С суммарный объем открытых пор снижается до $1,20 \cdot 10^{-4}$ м³/кг (на 6 %).

У образцов ПФ химически связанная вода удаляется из изделий при 1073 °С, а дальнейшее повышение температуры обжига способствует закрытию пор. У образцов ПСП удаление химически связанной воды происходит при температуре около 900 °С, при дальнейшем повышении

температуры обжига открытая пористость также снижается.

Порометрические испытания показывают, что у образцов ПФ, обожженных при температуре 800 °С, преобладают поры (79 %), имеющие размеры от 100 до 1000 нм; у образцов ПСП преобладают поры таких же размеров (50 %), которые образуются при более высокой температуре обжига — 900 °С.

Обсуждая результаты порометрии с точки зрения возможности образования высолов на кирпичной кладке и сравнивая диаметры открытых пор (от 10 до 10 000 нм) с диаметром ионов и молекул солей, которые могут проникать в кирпичную кладку из грунтовых вод и других источников, можно отметить следующее. Диаметр молекул воды равен 0,227 нм, диаметр ионов CO_3^{2-} и SO_3^{2-} — соответственно 0,37 и 0,52 нм, ионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} соответственно 0,196; 0,266; 0,212 нм [1]. Из этого следует, что диаметры пор керамического черепка, полученного по любой технологии, велики по сравнению с размерами ионов и молекул, мигрирующих в поровой системе строительного материала, что и приводит при испарении влаги к образованию солей в водной и безводной формах как внутри пор (криптокристаллизация), так и на открытой поверхности кирпичной кладки (эффлюoresценция).

Для испытаний обожженных керамических образцов на высолообразование одна из партий керамических образцов как ПФ, так и ПСП была поставлена на тычок в воду. Процесс проводился в аппарате искусственного климата при температуре (22 ± 3) °С и влажности 70 % в течение 30 сут.

Результаты испытаний, приведенные в табл. 1, показывают, что после испытания на подсос влаги образуются высолы различной интенсивности на всех образцах. Однако наиболее интенсивная кристаллизация солей, обнаруженная на углах и ребрах черепков, была зафиксирована как на образцах ПФ, так и на образцах ПСП, которые имели наибольший объем открытых пор — соответственно $1,16 \cdot 10^{-4}$ и $1,28 \cdot 10^{-4}$ м³/кг.

Однако на гранях некоторых образцов было обнаружено даже локальное образование высолов. Именно такая картина была характерна для образцов ПФ, имеющих наибольшее количество ($0,20 \cdot 10^{-4}$ м³/кг) открытых тонких пор

¹ Методы исследования пористой структуры катализаторов. Методические указания к лабораторным работам. Л., 1981.

Таблица 1

Результаты исследования поровой структуры керамических образцов-брусков, изготовленных по различной технологии [2]

Метод изготовления керамических образцов-брусков	Температура обжига, °С	Суммарный объем открытых пор, м ³ /(кг · 10 ⁻⁴) (100 %)	Распределение объема открытых пор с указанием эффективных радиусов, нм								Образование высолов после подсоса воды образцами
			1–100		100–1000		1000–10 000		10 000		
			м ³ /(кг · 10 ⁻⁴)	%	м ³ /(кг · 10 ⁻⁴)	%	м ³ /(кг · 10 ⁻⁴)	%	м ³ /(кг · 10 ⁻⁴)	%	
Пластическое формование (ПФ)	700	1,03	0,20	19	0,78	76	0,05	5	0	0	ВМ
	800	1,16	0,20	17	0,92	79	0,04	4	0	0	ВМ
	900	0,87	0,11	13	0,64	73	0,12	14	0	0	ВЕ
	1000	0,73	0,08	9	0,51	72	0,14	19	0	0	ВМ
Полусухое прессование (ПСП)	700	1,17	0,33	28	0,59	51	0,24	21	0,01	1	ВМ
	800	1,22	0,17	15	0,59	53	0,46	32	0	0	ВМ
	900	1,28	0,24	19	0,64	50	0,40	31	0	0	ВМ
	1000	1,02	0,08	15	0,02	19	0,90	64	0,02	2	ВЕ

Условные обозначения: ВМ — высолов много, ВЕ — высолы есть.

(10–100 нм), которое составляло до 19 %, а для образцов ПСП количество открытых тонких пор ($0,33 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{кг}$) было равно 28 % от общего объема открытых пор при температуре обжига 700 °С.

На основании проведенных исследований установлено, что суммарный объем открытых пор керамических черепков и размеры их эффективных радиусов имеют тесную связь с процессом высолообразования.

Что касается морозостойкости исследованных керамических материалов, можно отметить, что керамические образцы, полученные методом ПСП при обжиге 1000 °С, имеющие большой объем открытых пор (64 %), более морозостойки, чем образцы, полученные методом ПФ при обжиге в тех же условиях и имеющие объем открытых пор 19 %.

Это объясняется тем, что крупные поры при погружении керамического материала в воду полностью заполняются. Однако при извлечении материалов из воды она не задерживается в порах, а свободно вытекает вследствие незначительных капиллярных сил. В отличие от крупных пор, тонкие поры прочно удерживают воду, которая становится опасна при замерзании [3].

Порометрическим испытаниям подвергались керамические образцы, полученные с добавкой

в глиномассу микрокремнезема (SiO_2 — трепел), так как целесообразность введения такой добавки определялась взаимодействием микрокремнезема с сульфатом и карбонатом кальция при обжиге [4] с образованием силиката кальция (волластонита), придающего керамическому материалу повышенную прочность и способствующего выделению сернистого газа по реакциям:

Актуальность введения микрокремнезема в керамическую шихту подтверждена в заводских условиях на кирпичном заводе в г. Североуральске, где был получен лицевой кирпич без солевых налетов после обжига, соответствующий марке М100.

Порометрические испытания опытного керамического материала показали, что добавка трепела позволяет получить строительный материал, в котором преобладают поры с эффективным радиусом от 10 000 до 100 000 нм, что с точки зрения морозостойкости кирпича является более предпочтительным (табл. 2).

Также изучалась влажность кирпичных сооружений [5, 6], которая обуславливается капиллярным подсосом влаги пористыми строитель-

ными материалами. Движение жидкостей в капиллярах прямо пропорционально поверхностному натяжению на границе «жидкость–газ», косинусу краевого угла смачивания и обратно пропорционально радиусу капилляра. Эта зависимость выражается уравнением [8, 9]

$$h = \frac{2\sigma \cdot \cos \theta}{\rho g r}, \quad (1)$$

где h — уровень поднятия жидкости в капилляре над уровнем жидкости в широком сосуде с плоским зеркалом поверхности, м; σ — поверхностное натяжение, Н/м; $\cos \theta$ — косинус краевого угла смачивания; ρ — плотность жидкости, кг/м³; g — ускорение силы тяжести, м/с²; r — радиус капилляра, м.

Учитывая, что для воды при 20 °С $\sigma = 72,75 \cdot 10^{-3}$ Н/м, $\rho = 0,998 \cdot 10^{-3}$ кг/м³, $g = 981,919 \cdot 10^{-2}$ м/с², уровень поднятия жидкости можно рассчитать по формуле

$$h = 0,148 \cdot 10^{-4} \cos \theta / r. \quad (2)$$

Косинус краевого угла может быть найден через коэффициенты поверхностного натяжения на границах «кирпичная стена–воздух» ($\sigma_{\text{тг}}$), «кирпичная стена–вода» ($\sigma_{\text{тж}}$) и «воздух–вода» ($\sigma_{\text{жг}}$) по формуле

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{\text{тг}} - \sigma_{\text{тж}}}{\sigma_{\text{жг}}}. \quad (3)$$

Поскольку для обычно рассматриваемых стеновых материалов

$$\sigma_{\text{тг}} - \sigma_{\text{тж}} \approx \sigma_{\text{жг}}, \quad (4)$$

то $\cos \theta$ принимает значение, равное единице. Тогда уровень поднятия жидкости в капиллярной системе можно рассчитать так:

$$h = \frac{0,148 \cdot 10^{-4}}{r} \approx \frac{0,15 \cdot 10^{-4}}{r}. \quad (5)$$

Ввиду того что в керамическом стеновом материале преобладают радиусы капилляров, равные 10^{-7} и 10^{-6} м, уровни поднятия жидкости в таких капиллярах будут соответственно:

$$h_1 = \frac{0,15 \cdot 10^{-4}}{10^{-7}} = 150 \text{ м}; \quad (6)$$

$$h_1 = \frac{0,15 \cdot 10^{-4}}{10^{-6}} = 15 \text{ м}. \quad (7)$$

Однако, как показывают наблюдения, грунтовые воды поднимаются по кирпичным стенам зданий на высоту 5–7 м, а по другим источникам — не более чем на 2 м [10, 11]. Это объясняется тем, что капилляры стеновых керамических материалов не представляют собой сплошные системы: кирпичи или крупноформатные керамические камни отделены друг от друга затвердевшим кладочным раствором (швом), что увеличивает число обрывов капилляров. А с точки зрения образования высолов и солевой корро-

Таблица 2

Результаты исследования влияния добавок в шихту на пористую структуру и физико-механические характеристики керамических образцов [7]

Наименование добавки	Добавка, %	Объем открытых пор, м ³ /(кг · 10 ⁻⁴)	Распределение объема по размерам их эффективных радиусов						Физико-механические характеристики образцов				Испытание на высолы
			От 100 до 1000		От 1000 до 10 000		От 10 000 до 100 000		После обжига		После испытаний в 5 %-ном растворе Na ₂ SO ₄		
			м ³ /(кг · 10 ⁻⁴)	%	м ³ /(кг · 10 ⁻⁴)	%	м ³ /(кг · 10 ⁻⁴)	%	Водопоглощение, %	Сопротивление сжатию, МПа	Водопоглощение, %	Сопротивление сжатию, МПа	
Без добавки	0	0,075	0,009	13	0,031	38	0,035	49	7,2	18,0	7,8	14,2	BE
Трепел	1	0,068	0,012	18	0,020	23	0,036	59	7,6	16,0	8,1	12,2	BH
	5	0,108	0,010	12	0,038	35	0,060	53	8,0	15,8	8,3	10,8	BH
	9	0,181	0,038	19	0,037	20	0,106	61	10,2	14,6	8,6	8,4	BH

Условные обозначения: ВЕ — высолы есть, ВН — высолов нет.

зии важно отметить, что практически по капиллярам керамического материала поднимаются растворы солей, а не чистый растворитель, так как коэффициент поверхностного натяжения ($\sigma_{\text{раств}}$) больше, чем чистой воды ($\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$), что видно из уравнения:

$$\sigma_{\text{раств}} = \sigma_{\text{H}_2\text{O}} + n\Delta\sigma, \quad (8)$$

где n — эквивалентная концентрация раствора солей (нормальность раствора); $\Delta\sigma$ — парциальное поверхностное натяжение, отнесенное к одному эквиваленту вещества в литре раствора (Н/м).

Рассматривая приведенное уравнение, следует учитывать значения σ (Н/м) для солей: сульфата натрия — 2,7; нитрата натрия — 1,2; карбоната натрия — 2,4; хлорида натрия — 1,6; хлорида калия — 1,4.

Для 1 н. раствора сульфата натрия: $\sigma = 72,75 \cdot 10^3 + 2,7 \cdot 10^3 = 75,45 \cdot 10^3 \text{ Па} \cdot \text{м}$ [1]. Эти значения больше, чем для чистой воды, на 3,7 %, поэтому можно считать, что 1 н. раствор солей поднимается по капиллярам на такую же высоту, как и чистый растворитель (вода).

С учетом отмеченных явлений и расчетных данных уровень поднятия солевых растворов по капиллярной системе кирпичной кладки может быть рассчитан по формуле

$$h = \frac{0,15 \cdot 10^{-4}}{r \cdot k}, \quad (9)$$

где r — радиус капилляра, м; k — поправочный коэффициент, принимающий значение от 5 до 10 в зависимости от размеров радиусов капилляров.

Обсуждая результаты порометрии, можно отметить, что в большей мере склонны к высолу образованию кирпичи ПСП, имеющие объем открытых пор $1,02 \text{ м}^3/(\text{кг} \cdot 10^{-4})$. При этом в процессе высолообразования главную роль играют поры средней величины, объем которых составляет $0,90 \text{ м}^3/(\text{кг} \cdot 10^{-4})$ (64 % от общего объема открытых пор при температуре обжига 1000°C).

Порометрические испытания образцов с добавкой микрокремнезема показывают преимущественное распределение крупных пор в материале, что повышает морозостойкость стенового керамического материала.

Изложенные результаты исследования исключительно актуальны при изучении эрозии, солевой коррозии и биодеструкции кирпичной

кладки, приводящих к разрушению строительных сооружений, а также при рассмотрении физико-химических явлений, связанных с образованием высолов на кирпичных стенах.

Библиографический список

1. Ефимов А. И., Белорукова Л. П., Василькова И. В., Чечев В. П. Свойства неорганических соединений: справочник / под общ. ред. В. А. Рабиновича. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1983. 389 с.
2. Крылов В. Н., Инчик В. В. Влияние пористости строительных материалов на образование высолов // Актуальные проблемы технологии строительных материалов: межвузовский тематический сб. тр. Л., 1988. С. 90–94.
3. Будников П. П. Неорганические материалы. М.: Наука, 1968. 420 с.
4. Лугинина И. Г., Афонина И. Н. Влияние добавок на высолообразование // Цемент и его применение. 2008. № 4. С. 116–117.
5. Сенченко Н. М. Сырость в жилых зданиях, ее источники и борьба с ней. М.: Стройиздат, 1967. 258 с.
6. Лент Л. Б. Кирпич и кирпичная кладка в США. М.; Л.: ОНТИ. Глав. ред. строит. лит-ры, 1937. 123 с.
7. Инчик В. В. Влияние некоторых добавок в шихту на свойства керамических строительных материалов // Актуальные вопросы технологии строительных материалов: межвузовский тематический сб. тр. Л., 1978. С. 7–10.
8. Комохов П. Г., Беленцов Ю. А. Высолы на поверхности сооружений из цементных материалов как явление внутреннего осмоса // Цемент и его применение. 2005. № 3. С. 68–69.
9. Ребиндер П. А. Физико-химическая механика. М.: Знание, 1953. 64 с.
10. Инчик В. В. Высолы и солевая коррозия кирпичных стен. СПб.: СПбГАСУ, 1998. 324 с.
11. Вакалова Т. В., Погребенков В. М., Ревва И. Б. Причины образования и способы устранения высолов в технологии керамического кирпича // Строительные материалы. 2004. № 2. С. 30–31.

References

1. Efimov A. I., Belorukova L. P., Vasil'kova I. V., Chechev V. P. *Svoystva neorganicheskikh soedineniy: spravochnik* [Properties of inorganic compounds. Reference book]. Ed. by Rabinovich V. A. Leningrad, Khimiya Publ., 1983, 389 p.
2. Krylov V. N., Inchik V. V. *Vliyanie poristosti stroitel'nykh materialov na obrazovanie vysolov* [Influence of porosity of building materials on the formation of salt

efflorescence]. *Mezhvuzovskiy tematicheskii sb. trudov «Aktual'nye problemy tekhnologii stroitel'nykh materialov»* [Inter-university thematic collection of sci. works "Actual problems of construction materials technology"]. Leningrad, 1988, pp. 90–94.

3. Budnikov P. P. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic materials]. Moscow, Nauka Publ., 1968, 420 p.

4. Luginina I. G., Afonina I. N. *Vliyanie dobavok na vysoloobrazovanie* [Influence of additives on salt efflorescence formation]. *Tsement i ego primeneniye – Cement and its application*, 2008, no. 4, pp. 116–117.

5. Senchenok N. M. *Syrost' v zhilykh zdaniyakh, ee istochniki i bor'ba s ney* [Dampness in residential buildings, its sources and its control]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1967, 258 p.

6. Lent L. B. *Kirpich i kirpichnaya kladka v SShA* [Brick and brickwork in the USA]. Moscow, Leningrad, ONTI Glav. red. stroit. lit-ry Publ., 1937, 123 p.

7. Inchik V. V. *Vliyanie nekotorykh dobavok v shikhtu na svoystva keramicheskikh stroitel'nykh materialov* [Influence of some additives into the batch mixture on the properties of ceramic building materials]. *Mezhvuzovskiy tematicheskii sb. trudov «Aktual'nye voprosy tekhnologii*

stroitel'nykh materialov» [Interuniversity thematic collection of sci. works "Topical issues of construction materials technology"]. Leningrad, 1978, pp. 7–10.

8. Komokhov P. G., Belentsov Yu. A. *Vysoly na poverkhnosti sooruzheniy iz tsementnykh materialov kak yavlenie vnutrennego osmosa* [Salt efflorescence on the surface of structures made of cement materials as a phenomenon of internal osmosis]. *Tsement i ego primeneniye – Cement and its application*, 2005, no. 3, pp. 68–69.

9. Rebinder P. A. *Fiziko-khimicheskaya mekhanika* [Physico-chemical mechanics]. Moscow Znanie, 1953, 64 p.

10. Inchik V. V. *Vysoly i solevaya korroziya kirpichnykh sten* [Salt efflorescence and saline corrosion of brick walls]. St. Petersburg, SPbGASU Publ., 1998, 324 p.

11. Vakalova T. V., Pogrebenkov V. M., Revva I. B. *Prichiny obrazovaniya i sposoby ustraneniya vysolov v tekhnologii keramicheskogo kirpicha* [Causes for the formation and ways to eliminate salt efflorescence in the technology of ceramic bricks]. *Stroitel'nye materialy – Building Materials*, 2004, no. 2, pp. 30–31.