

ЗАВЕН А.АЦАГОРЦЯН

доктор технических наук, профессор  
Институт камня и силикатов, Ереван, СССР

## ВОЗМОЖНОСТЬ ПОВЫШЕНИЯ ДОЛГОВЕЧНОСТИ КАМНЯ ПУТЕМ ИЗМЕНЕНИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ

I. На международном конгрессе по выветриванию и консервации камня (Лозанна, 1985 г.) нами был представлен анализ влияния параметров пористой структуры камня на его стойкость при воздействии различных факторов физического выветривания.

I.\* Рассмотрены три основные попеременные воздействия: водонасыщение и высушивание, замораживание и оттаивание, проникновение солевых растворов и образование кристаллогидратов.

Теоретическое осмысление результатов многолетних экспериментальных работ показало явную зависимость стойкости камня от тех или других параметров его пористой структуры. При этом подчеркивается важность именно структуры пор, понимая под ней распределение пор по размерам. У нас много примеров, когда камень большой пористости, но с благоприятной структурой пор, оказывается более долговечным, чем плотный камень аналогичной породы с неподходящей структурой пор.

Интересно отметить, что параметры структуры пор по-разному влияют на долговечность камня в зависимости от характера внешних воздействий. Так, например, наличие значительного количества ультрамикропор с радиусом сечения менее 0,1 мкм является опасным для долговечности камня, а с точки зрения его морозостойкости в средних климатических условиях такие поры, наоборот, безопасны, поскольку вода в них не замерзает при температуре минус 15-20°С, т.е. при температуре замораживания, официально принятой в большинстве стран для испытаний на морозостойкость.

Следовательно, при желании установить оптимальные параметры пористой структуры, соответствующие долговечному камню, необходимо рассматривать их отдельно для каждой из основных видов внешних воздействий, а затем обобщать полученные результаты.

I.I. Многократное водонасыщение и высушивание камня является на наш взгляд одним из важных факторов выветривания, особенно в условиях континентального климата. При этом прочность камня неминуемо снижается, что объясняется расклинивающим действием адсорбированных пленок воды в тонких капиллярах и знакопеременными деформациями, т.е. набуханием и усадкой камня, наблюдаемыми в экспериментах. Это и расширяет структуру, приводит к разрушению камня.

Чем меньше средний диаметр капилляров, тем сильнее воздействие попеременного водонасыщения и высушивания вследствие более высокого капиллярного давления. Это доказано нами экспериментально: после 100 циклов испытаний динамический модуль упругости туфов со средним диаметром капилляров  $\lambda_p = 13$  мкм

снижается на 10 %, при  $d_{cp} = 8$  мкм снижение 38%, при  $d_{cp} = 4$  мкм - 54 % / 2 /.

Средний диаметр капилляров определялся по формуле:

$$d_{cp} = \frac{5\rho}{S}, \quad (1)$$

где  $\rho$  - объем пор камня,

$S$  - удельная поверхность единицы объема камня.

Цифровой коэффициент 5 учитывает форму капилляров (принята средняя цифра из величин, соответствующих цилиндру и шару).

К сожалению, до настоящего времени в нормативах по облицовочному камню воздействие воды оценивается лишь результатом однократного насыщения камня, что далеко не отражает действительную картину службы камня в сооружениях. На наш взгляд следует включить в нормативы испытание на попеременное водонасыщение и высушивание с количеством циклов и с допускаемым снижением прочности не менее, чем установленные для испытаний на морозостойкость.

1.2. П о п е р е м е н н о е з а м о р а ж и в а н и е и о т т а и в а н и е камня является общепринятым методом установления долговечности. Мы считаем его лишь одним из факторов физического выветривания. Морозостойкость камня также тесно связана со структурой пор, поскольку от последней зависит степень водонасыщения камня в атмосферных условиях. С точки зрения морозостойкости поры можно подразделять на три вида: о п а с н ы е п о р ы, которые заполняются водой и вода в них замерзает, б е з о п а с н ы е п о р ы, которые, как указано было выше, хоть и заполняются водой, но вода в них не замерзает и, наконец, р е з е р в н ы е п о р ы, не заполняемые водой и служащие буферным пространством для размещения увеличивающегося объема образованного в камне льда.

Если обозначить  $V_1$  - объем резервных пор,  $V_2$  - объем опасных пор,  $u$  - объем безопасных пор (т.е. объем ультрамикropор),  $\alpha$  - коэффициент расширения воды при ее превращении в лед ( $\alpha = 0,09$ ), то за критерий морозостойкости камня ( $K_1$ ) по параметрам пористой структуры может быть принята величина:

$$K_1 = \frac{V_1}{\alpha V_2} \geq 1. \quad (2)$$

Значение  $K = 1$  соответствует условию равенства объема резервных пор увеличению объема льда по сравнению с водой.

Значение резервных и опасных пор могут быть вычислены по выражениям:

$$V_1 = W_e - W_c, \quad (3)$$

$$V_2 = W_c - u, \quad (4)$$

где  $W_e$  - водопоглощение камня при вакууме, в % по объему,

$W_c$  - стандартное водопоглощение камня, в % по объему.

Подставкой этих выражений в ф-лу (2) получим:

$$K_1 = \frac{W_c - W_e}{\alpha (W_c - u)} \geq 1$$

Определение водопоглощения при вакууме ( $W_e$ ) и по стандарту ( $W_c$ ) (погружением в воду на 48 часов по стандарту СССР) не представляет затруднений. Что касается содержания ультрамикропор ( $u$ ), то оно может быть измерено как ртутной парометрией или традиционным калориметрическим методом, так и предложенным нами физическим методом прямого определения количества незамерзшей воды в камне при заданной температуре /3, 4/.

Как видно из ф-лы (5), при наличии ультрамикропор ( $u$ ) критерий морозостойкости увеличивается, т.е. становится более благоприятным. Однако в условиях Севера, когда зимняя температура снижается до минус 50-60°C, вода замерзает во всех порах, включая тончайшие, следовательно в этих условиях наличие ультрамикропор уже нельзя рассматривать как положительный фактор с точки зрения морозостойкости.

1.3. Изучение влияния пористой структуры камня на его стойкость при попеременном промывании солевых растворов (в данном случае насыщенного раствора сернокислого натрия) и обводнения кристаллогидратов показало, что при этом решающим фактором является содержание ультрамикропор в камне. С увеличением относительного объема ультрамикропор ( $\frac{u}{P}$ ) резко снижается солестойкость камня. Обработка результатов экспериментов, выполненных на горных породах с различным содержанием ультрамикропор позволила установить следующий критерий солестойкости ( $K_2$ ) в зависимости от  $\frac{u}{P}$ :

$$K_2 = \frac{1}{16 \left(\frac{u}{P}\right)^2 + 0,4 \frac{u}{P}} \geq 1. \quad (6)$$

Из ф-лы (6) вытекает, что с точки зрения допустимой солестойкости содержание ультрамикропор в камне не должно быть более 1/3 общей пористости.

2. Исходя из изложенных экспериментально-теоретических положений, можно заключить, что имеется возможность существенно повысить долговечность камня путем изменения его пористой структуры, а именно заполнением ультрамикропор каким-либо нейтральным веществом для прекращения доступа к этим порам воды и водных растворов солей.

Такое мероприятие приведет одновременно к увеличению среднего диаметра открытых пор, что необходимо для водостойкости камня по ф-ле (1), к повышению критерия морозостойкости по ф-ле (5) при особо низких зимних температурах и к повышению критерия солестойкости по ф-ле (6).

Следует отметить, что заполнение ультрамикропор существенно уменьшит внутреннюю поверхность камня, что безусловно повысит его стойкость также против агрессивных действий атмосферы (кислотные дожди и др.), т.е. кислотостойкость или вообще химическую стойкость. С другой стороны, вследствие малого

объема ультрамикропор, частичное и даже полное заполнение этих пор нейтральным веществом мало изменит общий объем пор камня, следовательно сохранится достаточная воздухо- и паропроницаемость стен, что важно с точки зрения нормального функционирования каменных конструкций.

2.1. При разработке технологии заполнения ультрамикропор можно воспользоваться капиллярными свойствами камня. Ведь известно — чем тоньше поры, тем больше капиллярное давление, поэтому при капиллярном подсосе ограниченного объема меловязкого жидкого вещества в первую очередь будут заполнены ультрамикропоры, способные отсосать жидкость из крупных капилляров, по которым однако жидкость передвигается быстрее (согласно формулы Пуазеля).

Если при этом какая-то небольшая часть капилляров с радиусом сечения более 0,1 мкм будет заполнена, то это вовсе не будет вредным, а с точки зрения морозостойкости будет очень полезным, поскольку при этом закроется часть опасных пор.

Следовательно, скрупулезное заполнение только ультрамикропор не обязательно. Следует контролировать лишь достаточную воздухо- и паропроницаемость камня.

2.2. В лаборатории природного камня Института камня и силикатов (Ереван, Армянская ССР) были проведены первые опыты по заполнению ультрамикропор камня. Для этой цели были выбраны вулканические туфы браканского и фельзитового типов, содержащих значительный объем ультрамикропор. В качестве пропитывающей жидкости использованы 3 композиции: этилсиликат с добавкой отвердителя (1); этилсиликат с растворителем и отвердителем (2); поливиниловый спирт с добавками кислот (3).

Пропитка производилась капиллярным подсосом образцов — кубов до примерно 1/3 их высоты, после чего они снимались с подпитки. В последующем тонкие капилляры вытягивали выше пропитанную в камень жидкость, доводя ее уровень почти до полной высоты образцов. После отверждения жидкостей в течение 2 недель при комнатной температуре пропитанные образцы, а также эталонные образцы без пропитки, испытаны на капиллярное водопоглощение и на солестойкость.

Результаты определений капиллярного водопоглощения за 1 час, 24 часа и 48 часов приводятся в табл.1.

Анализ данных табл.1 показывает, что пропитка жидкостью первой композиции (этилсиликат без разбавления) дает наибольшее снижение капиллярного водопоглощения при всех сроках выдержки образцов над водой. Вторая композиция (разбавленный этилсиликат) показал меньшее снижение водопоглощения, чем первая, но все же существенное снижение по сравнению с эталоном без пропитки. Третья жидкость на основе поливинилового спирта принес малое снижение водопоглощения.

Испытание на солестойкость образцов проводилось путем капиллярной пропитки насыщенным раствором сернокислого натрия и сушки при температуре 60°C. Взвешивания образцов проводились после 10-15 циклов испытаний. Результаты приводятся в табл.2.



Таблица 1.

Результаты определений капиллярного  
водопоглощения каменных образцов во  
времени

№№ пп	Композиция пропиточной жидкости	Капиллярное водопоглощение по массе в %, в течение		
		1 часа	24 часов	48 часов
I	2	3	4	5
1.	Этилсиликат с отвердителем	1,6	4,5	5,1
2.	Этилсиликат с растворителем и отвердителем	5,6	8,8	9,6
3.	Поливиниловый спирт с добав- кой кислот	9,3	10,1	12,1
4.	Без пропитки	11,3	12,1	12,6

Таблица 2.

Результаты испытаний каменных образцов  
на солестойкость

№№ пп	Композиция пропиточной жидкости	Потеря массы образцов в % после испытаний на солестойкость			
		для туфа бора- канского типа		для туфа фельзи- тового типа	
		за 10 цикл.	за 15 цикл.	за 10 цикл.	за 15 цикл.
I	2	3	4	5	6
1.	Этилсиликат с отвердите- лем	2,0	9,3	1,2	2,3
2.	Этилсиликат с раство- рителем и отвердителем	1,7	4,4	1,0	1,6
3.	Поливиниловый спирт с добавкой кислот	5,7	18,8	3,5	6,6
4.	Без пропитки	7,3	полное разруше- ние	3,7	14,7

Рассмотрение полученных результатов испытаний на соле-стойкость (табл.2) в сопоставлении с данными капиллярного во-допоглощения (табл.1) свидетельствует о том, что лучшую стой-кость приобретают образцы камня, пропитанные разбавленным этилсиликатом, несмотря на их большее водопоглощение. О при-чине такого результата нетрудно догадаться. Разбавленный этил-силикат благодаря меньшей вязкости лучше пропитывается в ка-мень и хорошо заполняет ультрамикропоры, ответственные за низ-кую солеустойчивость камня, чем не разбавленный этилсиликат. Пос-ледний сильнее снижает водопоглощение, по-видимому, из-за час-тичной задержки более вязкой пропиточной жидкости в сравнитель-но крупных капиллярах, а это снижает эффект повышения стойкос-ти. При этом небезынтересно отметить, что расход этилсиликата при пропитке в неразбавленном виде значительно больше, чем при разбавленном.

Таким образом, одним из условий заполнения ультрамикро-пор является достаточно низкая вязкость пропиточной жидкости.

2.3. Проведенные опыты показали принципиальную возмож-ность существенного повышения долговечности камней с помощью заполнения ультрамикропор.

В настоящее время ведутся поиски для изыскания более простых и дешевых веществ для заполнения тончайших пор камня при несложных технологических операциях, обеспечивающих тот же эффект. Однако это не мешает практическому применению ис-следованных композиций уже сегодня.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Hatsagortsian Z. "Principes experimentaux et theori-ques pour l'evaluation de durabilite de la pierre. Ve Congrès International sur l'Alteration et la Conservation de la Pierre. Actes, v.1, p.p. 195-202, Lausanne, 25 - 27.9.1985. Presses Po-lytechniques Romandes.

2. АЦАГОРЦЯН З.А. Изучение влияния некоторых атмосферных воздействий на свойства вулканических туфов. Труды Армянского института строительных материалов и сооружений, вып.1, стр.77-106, Ереван, 1959.

3. АЦАГОРЦЯН З.А., БАРТАНЯН Ф.М. "Новый метод определения количества незамерзшей воды и льда в каменных материалах", журнал "Строительные материалы", № 2, стр.27, 1987.

4. Авторское свидетельство СССР № 1158895 "Способ опреде-ления физических характеристик мерзлых грунтов". Открытия, изоб-ретения, № 20, 1985.

Zaven A. Hatsagortsian  
Doctor of Technical Sciences, Professor  
Institute of Stone and Silicates,  
Yerevan, USSR

Possibility of Increasing the  
Durability of Stone by Changing its Porous Structure  
(Summary of the report on the subtheme

2. Technology, techniques and training in preservation  
and conservation of monuments).

The investigations have shown considerable significance of the stone porous structures for its durability. It has been proved, that the influence of porous structure is not unambiguous and depends upon the type of external action on the stone. The parameters of porous structure have been analyzed influencing behaviour of the stone when testing its water, frost, salt and acid resistance. The particular criteria of durability have been formulated for each type of external action separately according to the parameters of porous structure. It has been revealed that the most harmful parameter of the porous structure, having negative effect on the stone durability, is the presence of ultramicropores with a radius less than 0,1  $\mu$ m in section. The base has been found for suggesting changes in stone structure as a means for increasing the stone durability. It has been stated that even the partial filling in of the micropores with neutral matter may yield considerable effect as it reduces sharply the reactivable surface and prevents the possibility of salt crystalline hydrates accumulation. The parallel filling in of the part of the larger capillaries according to the theory also could result in the prolonged durability, particularly in the stone frost-resistance.

The tests have been carried out on filling in the ultramicropores of stone with neutral matter for lessening the access of water, water solutions of salts and acids with simultaneous preservation of air and vapour permeability. By capillary saturation of limited volume of low-viscous hardening liquids it has been made possible to fill in the ultramicropores of stone due to the suction of liquid by thin capillaries out of larger pores after the replenishment has been discontinued. As a result, considerable increase of stone durability takes place, expressed in multi-decreased loss of stone weight during the tests. Thus, for example, the volcanic tuff of Byurakan type without saturation have been completely destroyed after 15 cycles of testing in saturated solution of sodium sulphate. The same tuff, after its ultramicropores have been filled in with diluted solution of ethyl silicate, have stood tests with only 4,4% loss of weight.

ЗАВЕН А. АЦАГОРЦЯН

доктор технических наук, профессор  
Институт камня и силикатов, Ереван, СССР  
ВОЗМОЖНОСТЬ ПОВЫШЕНИЯ ДОЛГОВЕЧНОСТИ КАМНЯ  
ПУТЕМ ИЗМЕНЕНИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ

(резюме доклада по подтеме 2. Технология,  
методика и обучение сохранению памятников)

Исследования показали существенное значение пористой структуры камня для его долговечности. Доказано, что влияние структуры пор не однозначно и зависит от вида внешних воздействий на камень. Проанализированы параметры пористой структуры, влияющие на поведение камня при его испытании на водостойкость, морозостойкость, солестойкость и кислотостойкость. По параметрам пористой структуры сформулированы частные критерии долговечности в отдельности для каждого вида внешних воздействий. Найдено, что наиболее вредным параметром пористой структуры, отрицательно влияющим на его долговечность является наличие ультрамикропор с радиусом сечения менее 0,1 мкм.

Обосновано предложение об изменении пористой структуры камня в качестве средства для повышения долговечности. Отмечено, что даже частичное заполнение ультрамикропор нейтральным веществом может дать значительный эффект, поскольку оно резко уменьшает внутреннюю реакционноспособную поверхность и исключает возможность скопления кристаллогидратов солей. Попутное заполнение некоторой части более крупных капилляров по теории тоже может способствовать повышению долговечности, в частности морозостойкости камня.

Проведены опыты по заполнению ультрамикропор камня нейтральным веществом для уменьшения доступа к ним воды, водных растворов солей и кислот при одновременном сохранении воздухо- и паропроницаемости камня. Путем капиллярной пропитки ограниченного объема маловязких твердующих жидкостей удалось заполнить ультрамикропоры камня — благодаря отсосу жидкости тонкими капиллярами из более крупных пор после прекращения подпитки. В результате имеет место существенное повышение долговечности, выраженное в многократном уменьшении потери массы камня при испытании. Так, например, вулканический туф бюрканского типа без пропитки полностью разрушился после 15 циклов испытаний в насыщенном растворе сернокислого натрия, а тот же туф после заполнения ультрамикропор разбавленным раствором этилсиликата выдержал испытание с потерей массы лишь на 4,4 %.