

ПОВЫШЕНИЕ НАДЕЖНОСТИ И ДОЛГОВЕЧНОСТИ КЕРАМИЧЕСКИХ СТЕНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ПУТЕМ ГИДРОФОБИЗАЦИИ ИХ ПОВЕРХНОСТИ

IMPROVEMENT OF RELIABILITY AND DURABILITY OF CERAMIC WALL MATERIALS BY WATER-REPELLENT SURFACE TREATMENT

Иван Владимирович ПИЩ,
доктор технических наук,
профессор кафедры технологии
стекла и керамики
Белорусского государственного
технологического университета

Анатолий Леонидович БЕЛАНОВИЧ,
кандидат химических наук,
ведущий научный сотрудник кафедры
неорганической химии
Белорусского
государственного университета

Светлана Евгеньевна БАРАНЦЕВА,
кандидат технических наук,
старший научный сотрудник
кафедры технологии стекла и керамики
Белорусского государственного
технологического университета

Юрий Александрович КЛИМОШ,
кандидат технических наук,
старший преподаватель
кафедры технологии стекла и керамики
Белорусского государственного
технологического университета

Сергей Александрович КАРПУШЕНКОВ,
научный сотрудник
кафедры неорганической химии
Белорусского
государственного университета

Валерий Геннадьевич ЛУГИН,
кандидат технических наук,
заведующий НИИ
физико-химических
методов исследования
Белорусского государственного
технологического университета

В статье представлены результаты исследования по разработке водноминерального раствора для гидрофобизации керамических стеновых материалов. Перспективность применения полученного раствора подтверждается не только его водоотталкивающей способностью, сравнительно невысокой стоимостью, но и возможностью импортозамещения зарубежных аналогов.

This article contains the results on development of water-mineral slurry used for rendering ceramic wall materials water repellent. The prospects of using the obtained slurry have been confirmed not only by its water-repelling properties and relatively low cost but also by possibility to substitute imported products.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время актуальной задачей при строительстве зданий является использование качественных керамических стеновых материалов, которые позволяют продлить долговечность, межремонтный период, улучшить комфорт и эстетичность сооружений. Отрицательное влияние на эксплуатационные показатели оказывают водорастворимые соли, которые в процессе эксплуатации проявляются на поверхности стеновых материалов, образуя белесые налеты.

Долговечность зданий и сооружений зависит от множества факторов, но наибольшее значение имеет уровень организации защиты строительных конструкций от агрессивного воздействия окружающей среды и, в первую очередь, влаги. На практике применяются два принципиально разных способа решения этой задачи: гидроизоляция и гидрофобизация.

Гидроизоляция предполагает создание на поверхности защищаемых конструкций слоя водо- и паронепроницаемого материала определенной толщины или пропитку строительных изделий из пористых материалов органическим вяжущим, закрывающим поры.

Гидрофобизация — резкое снижение способности изделий и материалов смачиваться водой и водными

растворами при сохранении паро- и газопроницаемости.

В качестве гидрофобизаторов применяют соли жирных кислот, некоторых металлов (медь, алюминий, цирконий и т. п.), поверхностно-активные вещества (ПАВ), низко- и высокомолекулярные кремнийорганические, а также фторорганические соединения. В практике строительства чаще всего используются силиконовые гидрофобизаторы (СГ) на основе алкилсиликонатов калия, алкоксисиланов, гидросодержащих силоксанов, гидроксилсодержащих силоксанов (каучуки).

Алкилсиликонатные гидрофобизаторы относятся к категории водорастворимых соединений. Следует учитывать, что они поставляются в виде высокощелочных ($\text{pH} = 14$) растворов и требуют соблюдения соответствующих мер предосторожности. Данный тип является самым дешевым и чаще всего применяемым для обычной гидрофобизации на стадии производства строительного материала (вводится вместе с водой затворения), но его использование для поверхностной гидрофобизации требует точного соблюдения рецептуры при разведении товарного продукта до рабочей концентрации (не более 5 % по основному веществу). В противном случае возможно появление высолов, обусловленное образованием на поверхности кирпича карбонатов и гидрокарбонатов.

ПОВЕРХНОСТНАЯ ОБРАБОТКА КЕРАМИЧЕСКИХ СТЕНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ КАК СПОСОБ УЛУЧШЕНИЯ ИХ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ

Все материалы, применяемые при возведении зданий и сооружений, за исключением металла, стекла и сплошных пластиков, обладают в большей или меньшей степени пористой структурой. Наличие пор и капилляров позволяет конструкции "дышать", обеспечивая поддержание микроклимата, благоприятного для здоровья человека.

Вместе с тем существование пор и капилляров ставит проектировщиков и строителей перед необходимостью гидрофобизации сооружения. В противном случае влага, попавшая в капиллярную сеть кирпича или бетона, начинает мигрировать по микропустотам. В конечном результате это не только мокрые стены, имеющие склонность к промерзанию (при увеличении влажности ограждающих конструкций зданий на 10%–20% их теплоизоляционная способность снижается на 50%), но и плесень, лужи в подвале и вынос растворимых солей на поверхность стен.

Соли, постоянно присутствующие в кирпиче или бетоне, сами по себе никакого вреда не причиняют. Вследствие движения воды в массиве стены и ее испарения с поверхности могут образовываться белесые либо цветные солевые разводы — высолы, появление которых говорит о начале коррозии строительного материала. Высолы могут иметь непредсказуемый химический состав и самое разнообразное происхождение, сопровождающееся весьма сложными физико-химическими процессами [1]. Устранение этого порока является весьма актуальной задачей, поскольку позволяет не только улучшить эксплуатационные характеристики кирпича (прочность, морозостойкость, коррозионную устойчивость), но и существенно облагородить поверхность, что особенно важно для облицовочной строительной керамики.

Причины появления высолов на керамическом кирпиче зависят от природных особенностей и химического состава используемых сырьевых материалов и компонентов масс, а также могут быть следствием использования топлива, содержащего сернистые соединения, или несовершенства работы сушильного и обжигового оборудования, приводящего к запариванию полуфабриката в зоне подогрева туннельной печи. Запаривание как результат конденсации водяных паров на поверхности сырца может происходить из-за несбалансированности аэродинамического режима работы печи [2].

В том случае, когда причиной появления высолов служат природные особенности сырьевых материалов, практика кирпичного производства имеет довольно богатый опыт борьбы с этим явлением [3].

Известны различные способы устранения сульфатных высолов, к которым относятся: нейтрализация действия растворимых солей за счет их объемного связывания и перевода в неактивное состояние, например, солями бария [4]; введение в сырьевую шихту цемента на основе глиноземистого клинкера [5]; создание по-

верхностных влагозадерживающих пленок на ложковых и тычковых гранях кирпича-сырца, ослабляющих чувствительность к сушке без изменения чувствительности к сушке самой глины [6].

В качестве компонентов таких влагоизолирующих составов используются жидкости, характеризующиеся низкой упругостью пара (глицерин и этиленгликоль, стабилизированные растворами извести), а также технические эмульсии и эмульсии-суспензии типа "вода в масле", в том числе со взвешенными минеральными частицами (нефтеизвестковая эмульсия-суспензия, мазутно-водная и битумная эмульсии, эмульгированные кубовые остатки синтетических жирных кислот), а также растворы полиакриламида, которые наносят на предварительно разрыхленную поверхность глиняного бруса с его последующим механическим уплотнением.

В настоящее время производство и потребление силиконовых гидрофобизаторов растет быстрыми темпами. На белорусский рынок поставляются как импортные составы (например, компаний Wacker, Daw Corning, Remmers), так и российских торговых марок, например, "Типром" (ЗАО "Сази", Москва), "Аквафин-СМК", "Аквастоп-К" и "Аквастоп-С", "Пента-820".

Технология гидрофобизации может быть применена на заводах-производителях строительных изделий и конструкций и предприятиях по их реализации, на строительных площадках, а также при ремонте и реконструкции старого жилого фонда. Нанесение гидрофобизирующего состава может производиться окунанием, механическим или электростатическим напылением, с помощью кистей, щеток или валиков.

В результате анализа вышеприведенных данных сделан вывод о том, что одним из лучших видов гидрофобизаторов являются кремнийорганические соединения — силиконы. Они наиболее удачно сочетают оптимальную гидролитическую стабильность, легкость фиксации молекул на поверхности материалов, длительность сохранения гидрофобного эффекта и его интенсивность. Крайне важно, что применение кремнийорганических гидрофобизаторов не препятствует нормальному воздухообмену, не изменяет внешнего вида, фактуры кирпича, способствует уменьшению загрязнения фасадов и повышению теплозащитной способности конструкций.

Использование неорганического вяжущего холодного отверждения в сочетании с силан-силоксановой эмульсией предполагает формирование гидрофобного слоя в порах и на поверхности керамических стеновых материалов, поэтому целью проводимого исследования являлась разработка состава водного минерального гидрофобизатора, способного не только модифицировать поверхность керамического кирпича, кольматировать (заполнять) поры, но и гидрофобизировать его поверхность.

ПРОВЕДЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

На первом этапе экспериментальных исследований предварительно был разработан опытный состав для

гидрофобизации керамических стеновых материалов. Использование в качестве гидрофобизирующего состава неорганического вяжущего холодного отверждения в сочетании с силан-силоксановой эмульсией позволило обеспечить формирование гидрофобного слоя в порах и на поверхности керамических стеновых материалов. Последнее явилось основой для проведения исследования свойств и последующей оптимизации разработанного предварительного гидрофобизирующего состава (мас. %): ортофосфорная кислота 29,4–69,9; оксид цинка 8,1–19,3; оксид кальция 2,0–4,7; борная кислота 0,4–0,9; силан-силоксановая эмульсия BS 1001 2,0–5,0; вода — остальная часть, индексированная как № 1.

Установлено, что применение данного состава придает керамическому материалу водоотталкивающие свойства и способствует уменьшению капиллярной адсорбции воды, но не блокирует его поры и капилляры, что позволяет керамическому материалу "дышать".

При исследовании гидрофобных свойств поверхности керамического материала важное значение имеет ее смачивание водой, которое зависит от соотношения между силами сцепления молекул жидкости с молекулами (или атомами) смачиваемого тела (адгезия) и силами взаимного сцепления молекул жидкости (когезия) [7].

Степень смачивания характеризуется краевым углом смачивания Θ , образованным касательными плоскостями к межфазным поверхностям, ограничивающим смачивающую жидкость, а вершина угла лежит на линии раздела трех фаз. Измеряют угол смачивания методом "лежащей капли", т. е. производят оптическое определение краевого угла с целью установления характеристик смачивания на локальном участке поверхности твердого тела.

На рис. 1 представлен типичный вид капли воды на обработанной гидрофобизатором поверхности керамического кирпича.

После определения линейных размеров капли (высоты h и ширины основания d) (см. рис. 1) по формулам (1) и (2) рассчитывался угол смачивания Θ :

$$\cos \Theta = \frac{\left(\frac{d}{2}\right)^2 - h^2}{\left(\frac{d}{2}\right)^2 + h^2}, \quad (1)$$

$$\Theta = \arccos \left[\frac{\left(\frac{d}{2}\right)^2 - h^2}{\left(\frac{d}{2}\right)^2 + h^2} \right]. \quad (2)$$

Установлено, что совместное использование с гидрофобизирующей эмульсией фосфатного связующего холодного отверждения на основе кальция, цинка, бора и фосфора дает синергетический эффект, который приводит к увеличению водоотталкивающих свойств обработанной поверхности кирпича (средний краевой угол смачивания достигает уже $114,5^\circ$), а благодаря взаимодействию компонентов связки с компонентами кирпича увеличивается поверхностная прочность кирпича. Уста-

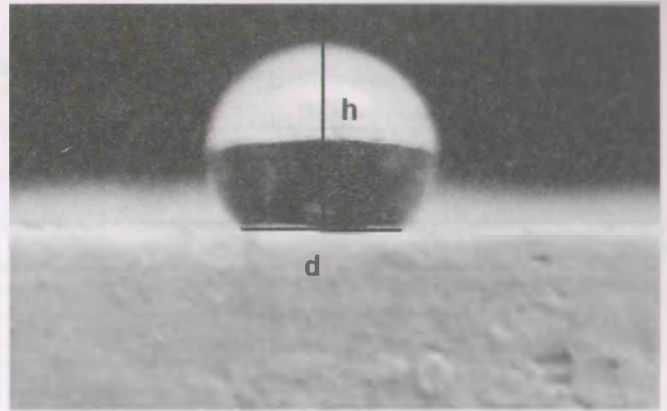


Рис. 1. Типичный вид капли воды на обработанной гидрофобизирующим составом поверхности керамического кирпича

новлено, что в присутствии фосфатной связки поверхность обработанного кирпича не имеет липкости и только при содержании эмульсии BS 1001 более 10 % она снова появляется.

Известно [8], что с помощью свежесажженного гидроксида алюминия, пептизированного азотной кислотой, представилось возможным получить из мелкодисперсных частиц мелкопористого силикагеля водоустойчивый гранулированный силикагель с достаточно высокой механической прочностью.

Введение в состав композиции, содержащей кальцийцинкборфосфатное связующее, силан-силоксановой эмульсии и азотнокислого алюминия позволило получить синергетический защитный эффект за счет комплексного связывания катионов металла, присутствующих в фосфатном связующем, с атомами азота и свободной фосфорной кислотой, а также химического взаимодействия полученного сложного комплекса с защищаемой подложкой (поверхностью кирпича).

Таким образом, авторами было установлено, что благодаря комплексному использованию в составе эмульсии BS 1001 кальцийцинкборфосфатного связующего и нитрата алюминия, достигается синергетический эффект по гидрофобным свойствам, что подтверждено увеличением краевого угла смачивания жидкостью обработанного керамического материала.

Дальнейшее исследование по оптимизации гидрофобизирующего состава для обработки стеновых керамических материалов и изучению его свойств состояло в замене силан-силоксановой эмульсии BS 1001 на гидрофобизирующую эмульсию Tego 6680, так как предполагалось улучшение водоотталкивающей способности, уменьшение капиллярной адсорбции воды за счет более высокого качества последней.

Приготовленные гидрофобизаторы № 1 и № 15, качественный компонентный состав которых приведен в таблице 1, изучались параллельно.

Эффективность гидрофобизирующего воздействия на поверхность образцов керамического кирпича, изготовленных в лабораторных условиях и обожженных при температуре 1000°C , изучалась визуально (впитываемость, адсорбция), а также электронно-микроскопическим исследованием состояния поверхности в комплексе

Таблица 1. Качественный состав гидрофобизаторов

Компоненты	Содержание компонентов, %	
	№ 1	№ 15
CaZnBP	+	+
$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	-	+
Tego 6600	-	+
BS 1001	+	-
H_2O	+	+

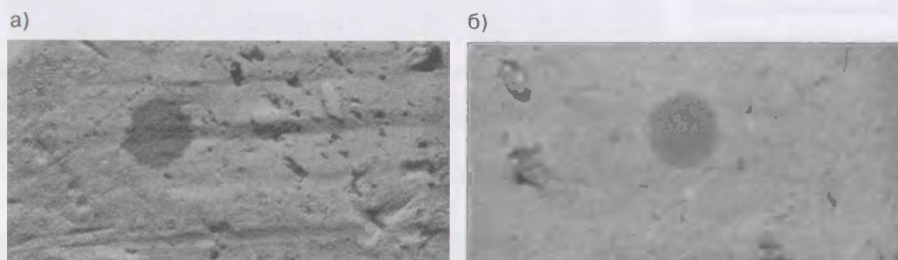


Рис. 2. Фотографии поверхности лабораторных образцов кирпича с впитанной окрашенной жидкостью (водой) после сушки (а) и после обжига (б)

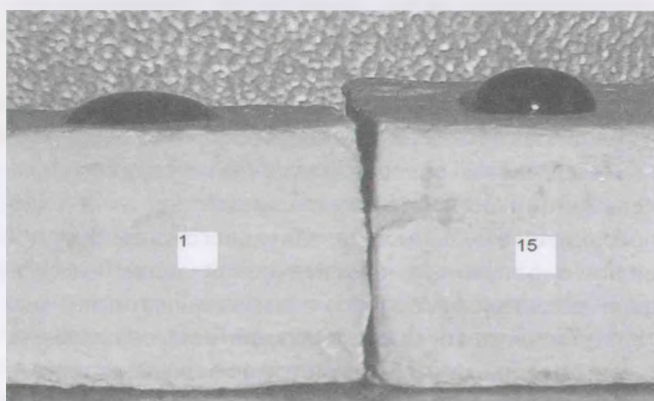


Рис. 3. Форма капли окрашенной жидкости (воды) на поверхности лабораторных образцов керамического кирпича, обработанных гидрофобизаторами № 1 и № 15

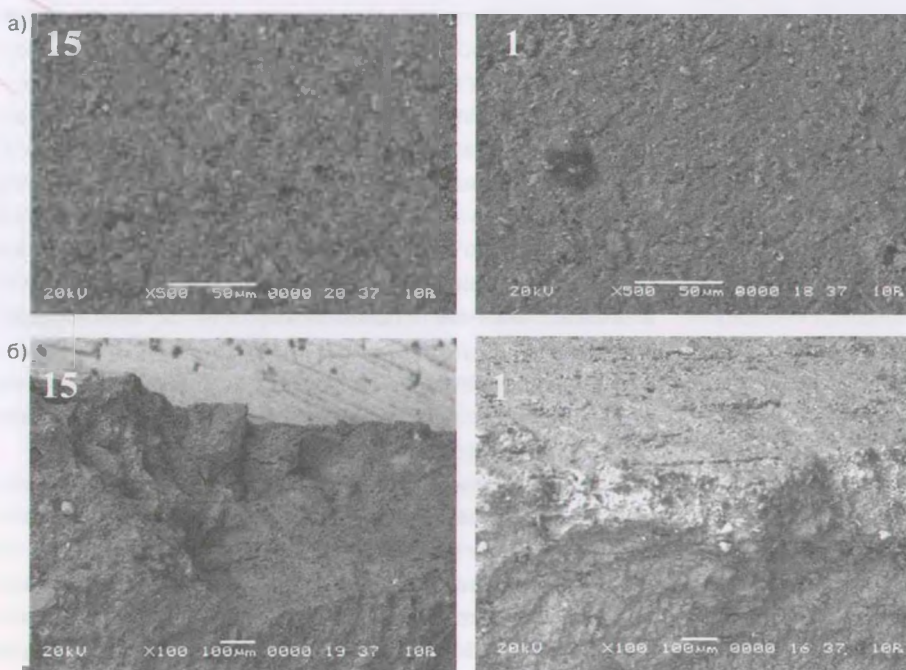


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение поверхности образцов, обработанных гидрофобизаторами составов № 15 и № 1 (а) и их свежих сколов (б)

с определением основных физико-химических свойств (водопоглощение, механическая прочность на сжатие, морозостойкость).

Керамическая масса состояла из 74 мас. % легкоплавкой глины месторождения "Гайдуковка" (Минская обл.), гранитных отсеков Микашевичского месторождения (Брестская обл.) и отходов формовочной смеси, суммарное количество которых составляло 26 мас. %.

На рис. 2 отчетливо видно полное впитывание капли жидкости объемом 2 мл в течение 5 мин поверхностью образцов кирпича, изготовленных в лабораторных условиях, как после сушки, так и после обжига.

Следует отметить, что при исследовании гидрофобизирующей способности поверхности образцов

в зависимости от температурно-временных параметров сушки (при комнатной температуре в течение 3, 6, 9 и 12 ч; при температуре 50 °С — 30 мин; 100 °С — 30 мин и 150 °С — 30 мин), она идентична, поэтому вполне оправданным с точки зрения энергосбережения и наиболее приемлемым является режим сушки при комнатной температуре, а временная экспозиция (3 ч) обеспечивает практически полное впитывание гидрофобизатора и кольматацию пор разной степени в зависимости от их размера.

На рис. 3 представлена фотография капли окрашенной воды на поверхности обожженных лабораторных образцов керамического кирпича, обработанной гидрофобизаторами № 1 и № 15. Отчетливо видно, что угол смачивания составляет в первом случае около 75°, а во втором — 110°, что свидетельствует о большей смачиваемости поверхности керамического образца, обработанной гидрофобизатором № 1.

На рис. 4 представлено электронно-микроскопическое изображение поверхности образцов, обработанных гидрофобизаторами составов № 15 и № 1 (рис. 4а) и свежих сколов (рис. 4б), на которых возможно исследование гидрофобизирующего слоя и самого "тела" образца.

При сравнении влияния этих гидрофобизаторов на фактуру поверхности сделан вывод о наибольшей эффективности состава № 15, по сравнению с составом № 1, что выражается в улучшенной однородности поверхностного слоя за счет большей кольматации пор, а также в большей глубине проник-

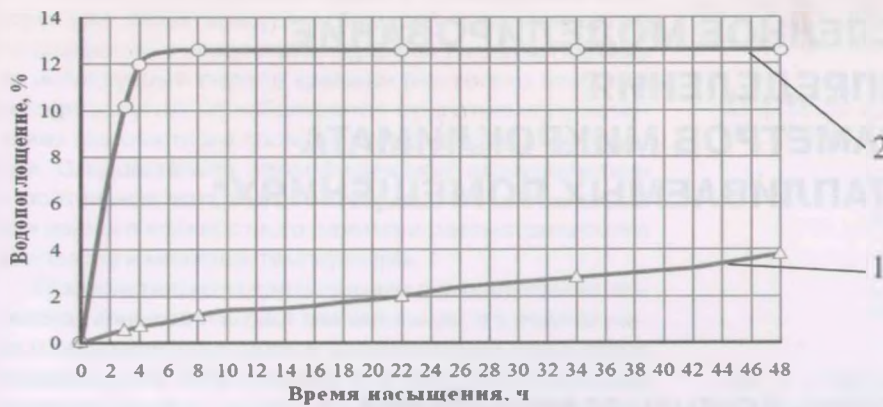


Рис. 5. Зависимость водопоглощения гидрофобизированных (1) и исходных (2) керамических образцов от времени насыщения

новения гидрофобизатора № 15 (~ 400 мкм) по сравнению с гидрофобизатором № 1 (~ 100 мкм).

Таким образом, преимущества состава гидрофобизатора № 15 вполне очевидны, что подтверждается ходом кривых изменения водопоглощения в зависимости от времени насыщения образцов, покрытых и непокрытых (исходных) гидрофобизирующим раствором, представленных на рис. 5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1 В результате проведенных исследований разработан новый состав водного гидрофобизирующего

нанесенные капли окрашенной жидкости имеют четкую сферическую форму без признаков ее впитывания. Значения водопоглощения керамических образцов не превышают 12 %, а по механической прочности и морозостойкости соответствуют требованиям нормативных документов для керамических стеновых изделий.

3 Перспективность применения разработанного гидрофобизирующего раствора подтверждается не только его водоотталкивающей способностью, сравнительно невысокой стоимостью, но и возможностью импортозамещения зарубежных аналогов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вакалова, Т. В. Причины образования и способы устранения высолов в технологии керамического кирпича / Т. В. Вакалова, В. М. Погребенков, И. Б. Рева // Строительные материалы. — 2004. — № 2. — С. 30, 31.
2. Перегудов, В. В. Тепловые процессы и установки в технологии строительных изделий и деталей / В. В. Перегудов, М. И. Роговой. — М.: Стройиздат, 1983. — 416 с.
3. Альперович, И. А. Способы предотвращения высолов на керамическом кирпиче: сб. науч. тр. / И. А. Альперович // НИИСтройкерамика. — М.: ВНИИЭСМ, 1993. — Вып. 1. — 71 с.
4. Альперович, И. А. Применение карбоната бария для производства лицевого глиняного кирпича: сб. науч. тр. / И. А. Альперович, Е. П. Лебедева // НИИСтройкерамика. — М.: ВНИИЭСМ, 1974. — Вып. 29. — 132 с.
5. Способ устранения сульфатных высолов на поверхности керамических облицовочных изделий: пат. 2161596 / Е. Г. Чулаченко, С. Н. Евстеев. — 2001. — № 1.
6. Хигерович, М. И. Производство глиняного кирпича / М. И. Хигерович, В. Е. Байер. — М.: Стройиздат, 1984. — 95 с.
7. Сумм, Б. Д. Гистерезис смачивания / Б. Д. Сумм // Соросовский образовательный журнал. — 1999. — № 7. — С. 98–102.
8. Белоцерковский, Г. М. Получение водостойчивого гранулированного силикагеля и изучение его свойств / Г. М. Белоцерковский [и др.] // Журнал прикладной химии. — 1969. — № 7. — С. 23–26.

Статья поступила в редакцию 26.10.2009.