



Получена: 03.01.2023 г.

Приета: 24.02.2023 г.

ПРИЛОЖЕНИЕ НА КАПИЛЯРНАТА ВОДОПОПИВАЕМОСТ ЗА ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА ПОРОВАТА СТРУКТУРА НА РЕСТАВРАЦИОННИ И КОНСЕРВАЦИОННИ РАЗТВОРИ

Ф. Маринова¹, Д. Бошнаков²

Ключови думи: капилярна водопопиваемост, разтвори, античност, реставрация

РЕЗЮМЕ

Настоящото изследване е част от работата по реставрационни и консервационни разтвори (КРР) за приложение в каменна зидария при обекти от римския период (I – V век). Необходимо е КРР да отговарят на съвременните принципи, отнасящи се до опазването на паметниците на културата. Изследвани са няколко групи КРР, със състав, близък до този на античните разтвори, но с използване на естествени и изкуствени модификатори за постигане на желани свойства. Обемът на порите и поровата структура, включително изменението ѝ във времето, са определящи за якостта, водоустойчивостта и дълготрайността на тези разтвори. Подборът на сравнително бързи и прости методи на характеризирание е от ключово значение за адекватния подбор на КРР. Такъв метод е капилярната водопопиваемост, която дава възможност да се характеризира както обемът на едрите пори, така и коефициентът на попиваемост, представителен за капилярните пори. Установено е, че този метод позволява да се открие ролята на модификатрите и да се проектира и адаптира съставът на КРР към конкретния обект и приложение.

¹ Фани Маринова, д-р инж., Софийска гимназия по строителство, архитектура и геодезия „Христо Ботев“, бул. „Евлоги и Христо Георгиеви“ № 34, 1000 София, e-mail: fani.oncheva@gmail.com

² Димитър Бошнаков, доц. д-р инж., кат. „Строителни материали и изолации“, УАСГ, бул. „Хр. Смирненски“ № 1, 1046 София, e-mail: dimbosh@abv.bg

1. Въведение

На територията на България има редица паметници на културата от Римския период (I – V век), които са обект на реставрация и консервация. Настоящото изследване е част от работата по реставрационни и консервационни разтвори (КРР) за приложение в каменна зидария. Античните градове Рациария, Ескус, Нове и Дуросторум представляват особен интерес, защото са били с високо ниво на развитие, социален живот и строителство, дължащо се на лагеруването в тях на римски легиони. Конструкциите винаги са били солидни и добре планирани. Често са били украсявани със стенописи. За строителството на крепости и фортове римската армия е използвала местни материали: камъни, торф, глина, дървесина. Произвеждани са различни видове печени и непечени (сушени) тухли, керемиди и вар.

Представител на значимите археологични и архитектурни паметници по Дунавския лимес е Улпия Ескус. Той е един от най-големите антични градове в Долнодунавския регион през римската епоха (I – V век). Ранноримският военен лагер Ескус е съществувал до началото на II в. сл. Хр. За издигането му е използван теренът на изоставения военен лагер. Градът е основан през 106 г. сл. Хр. Градоустройствената система на града е повтаряла приблизително тази на военния лагер [1]. Центърът на града (форумът) е мястото, където са разположени основните административни и религиозни сгради. През II – III в. Улпия Ескус се разраства и превръща в икономически и културен център на цялата провинция Долна Мизия. Построени са храмове, обществени бани, големите улици са добре павирани с плочи, а тротоарите им са били покрити [2].

Българската археологическа наука изучава античните структури в Ескус от 1905 [3], а през 1985 г. Улпия Ескус е обявен за паметник на културата от Национално значение [4]. Идентифицирани са два строителни периода, и двата датиращи от късноримско време, на сграда Преториум [2].

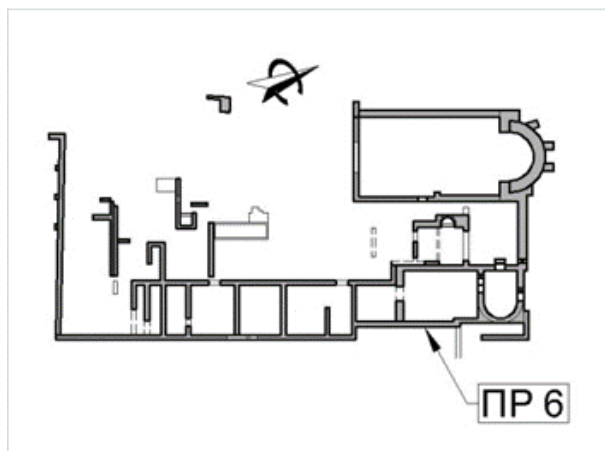
Необходимо е КРР за изпълнение на работите да отговарят на съвременните принципи, отнасящи се до опазването на паметниците на културата. Настоящото изследване се основава на установената теоретична и методологична основа на реставрационната дейност в България в годините след Втората световна война и на поредицата от международни документи като Венецианска харта – 1964 г., Парижка конвенция – 1972 г., Флорентинска харта – 1981 г., Вашингтонска харта – 1987 г., Документ от Нара за автентичността – 1994 г., Харта на ИКОМОС от Виктория Фалс – 2003 г. и др. [5].

Изследвани са няколко групи КРР, със състав, близък до този на античните разтвори, но с използване на естествени и изкуствени модификатори за постигане на желани свойства.

2. Цел и методика на изследването

Целта на изследването е да се охарактеризира поровата структура на КРР посредством макропараметри, както е капилярната водопопиваемост, като алтернатива на микроскопските и други аналитични методи. Определянето на капилярната водопопиваемост дава възможност за бърза оценка, няма нужда от сложна лабораторна техника и най-главното, преодолява проблема с представителността на пробите при микроструктурните изследвания.

Изследваният античен разтвор е екстрация от каменен зид на външната стена на Преториума (фиг. 1). Датиран е в късноримския период III – IV сл. Хр.



Фиг. 1. План на Преториума с означение на екстрацията на античния разтвор [6]

Античният разтвор е светлобежов на цвят, без видими пукнатини и дефекти. На макроскопско ниво се наблюдава пореста структура (фиг. 2). Добавъчният материал е представени главно от натрошена червена груба (строителна) керамика с ръбеста, преобладаващо изометрична форма на зърната. Влаганият пясък е с преобладаващо кварцов състав. Дребнозърнестата и праховидната керамична фракция са диспергирани сред основното варово свързващо вещество [6].



Фиг. 2. Снимка на античния разтвор от преториума [6]

Установени са някои основни свойства на античния разтвор след temperирането на пробите в лабораторни условия (температура 20 ± 3 °C и относителна влажност на въздуха 60 ± 5 %) (табл. 1).

Таблица. 1. Основни свойства на античния разтвор

	Коефициент на водонасищане	Обемна плътност	Специфична плътност	Якост на натиск
Означение	K_n	ρ_o	ρ_c	f_c
Мерна единица	–	g/cm ³	g/cm ³	N/mm ²
Античен разтвор	0,92	1,54	2,310	7,62

При проектирането на КРР са приети предпоставки, които се основават на състава, качествата и приложението на античния разтвор от преториума [6].

Изследвани са няколко вида КРР на основата на хидратна вар, като за модифициране на КРР фокусът попада върху възможностите за използване на естествена минерална добавка, изкуствена минерална добавка и изкуствени полимерни модификатори. За еталонен (контролен) е избран състав на КРР без модификатори, който наподобява по състав античния разтвор, взет от Преториума. За удобство ще се означава с „Ет“. Разтворът еталон е модифициран с изкуствени модификатори (полимер и акрилатна дисперсия), изкуствена минерална добавка (керамична пудра) и с естествена минерална добавка (смян трас). Означенията на модифицираните КРР са както следва: с полимер – „Ет +П“, с акрилатна дисперсия „Ет + АД“, с трас и акрилатна дисперсия „Ет+Т+АД“ и с керамична пудра и акрилатна дисперсия „Ет+К+АД“.

Отношението между вложената вода и свързващото вещество е 1,50, а за разтворите с минерална керамична добавка – 1,70. Отношението между свързващо вещество и пълнител за всички КРР е 2,56. Керамичният пълнител и пясъкът са разпределени процентно, съгласно състава на античния разтвор. При влагане на минерални добавки същите заместват количествено основното свързващо вещество (хидратна вар) и са дозирани като равни обемни части.

Подбраната естествена минерална добавка за модифициране на КРР е трас, като единствена с вулканичен произход и хидравлични свойства, на територията на античната провинция Долна Мизия. За модифициране с изкуствена минерална добавка е използвана керамична пудра въз основа на данни за състава и структурата на античния разтвор, както и на исторически данни за строителните техники в Римската империя. Основните физични свойства (обемна и специфична плътност) и реакцията с вар на добавките са лабораторно установени при предишни наши изследвания [5, 6] и са представени в табл. 2. Естествената и изкуствената минерална добавка заместват количествено основното свързващо вещество и са дозирани като равни обемни части. Съотношението между свързващото вещество и минералната добавка е 1:1.

Таблица. 2. Основни свойства на минералните добавки [5, 6]

Вид на минералната добавка	Обемна плътност	Специфична плътност	Реакция с вар	Степен на активност според теста за реакция с вар
	ρ_0	ρ_c	–	
	g/cm ³	g/cm ³	mg CaO/g	
Трас	0,714	2,293	179,63	висока
Керамична пудра	0,482	2,640	117,36	висока

Подборът на изкуствените полимерни модификатори е продиктуван от възможността за влагане на съвременни строителни продукти в КРР, без това да доведе до изменения на свойствата на античните разтвори.

Използваните изкуствени модификатори са редиспергируема латексова пудра и акрилатна дисперсия. Полимерната латексова пудра е с бял цвят, получена на базата на винил ацетат-етиленов кополимер. Обемната ѝ плътност е $\rho_0 = 0,400$ g/ml и има кисела до неутрална реакция (pH = 5,5 – 7,5). Акрилатната дисперсия представлява 50 % разтвор на полимер до емулсия с pH = 9 – 10 и специфична плътност $\rho_c = 1,05$ g/cm³.

Изкуствените модификатори са дозирани в КРР като процент от свързващото вещество – латексовата полимерна пудра е с дозировка 5 %, а акрилатната дисперсия – 10 %.

Съгласно приетите предпоставки са изготвени пробни образци – призми с размери 4/4/16 cm, по две серии от по три броя пробни тела от всеки тип КРР. Първата серия е изпитана на 3-месечна възраст след отлежаване във въздушно-суха среда (температура 20±3 °C и относителна влажност на въздуха 60±5 %), а втората серия служи за образци, подложени допълнително на ускорена карбонизация до пълното им карбонизиране [9]. Степента на карбонизация е определена по колориметричен метод с фенолфталеин [10]. Определени са обемната и специфичната плътност на КРР и якостта им на натиск при всяка възраст и третиране и резултатите са посочени в таблици 3 и 4 [6].

Таблица. 3. Основни свойства на КРР след 3-месечно отлежаване във въздушно суха среда [6]

	Степен на карбонизация	Обемна плътност	Специфична плътност	Якост на натиск
Означение	–	ρ_0	ρ_c	f_c
Мерна единица	mm	g/cm ³	g/cm ³	N/mm ²
Ет	3,8	1,578	2,022	1,76
Ет + П	5,1	1,551	1,853	1,97
Ет + АД	6,5	1,584	1,893	2,15
Ет+Г+АД	2,2	1,553	1,765	2,85
Ет+К+АД	11,5	1,585	1,869	3,20

Таблица. 4. Основни свойства на КРР след пълна карбонизация [6]

	Възраст	Обемна плътност	Специфична плътност	Якост на натиск
Означение	–	ρ_0	ρ_c	f_c
Мерна единица	месец	g/cm ³	g/cm ³	N/mm ²
Ет	9	1,612	2,462	2,542
Ет + П	9	1,572	2,230	2,292
Ет + АД	9	1,597	2,578	3,521
Ет+Г+АД	9	1,554	2,351	3,531
Ет+К+АД	9	1,604	2,263	3,760

Капилярната водопопиваемост на КРР е определена с призматични пробни тела с размери 4/4/16 cm. Пробите се изсушават до постоянна маса и се претеглят на везни, след което се поставят във вана върху скара така, че дълбочината на потапянето да бъде 1 cm. Във ваната се пуска да тече вода, като излишъкът от нея се излива през преливник, с което се осигурява постоянна дълбочина на потапянето (1 cm) – фиг. 3.



Фиг. 3. Снимка на опитната постановка за изследване на капилярна водопопиваемост [6]

Приложен е модел съгласно [11], при който се измерва масата на поетата по капилярен път вода от единица площ от напречното сечение на пробното тяло в зависимост от времето на потапяне. Капилярната водопопиваемост може да се опише със следната зависимост:

$$W = A + S\sqrt{t}, \quad (1)$$

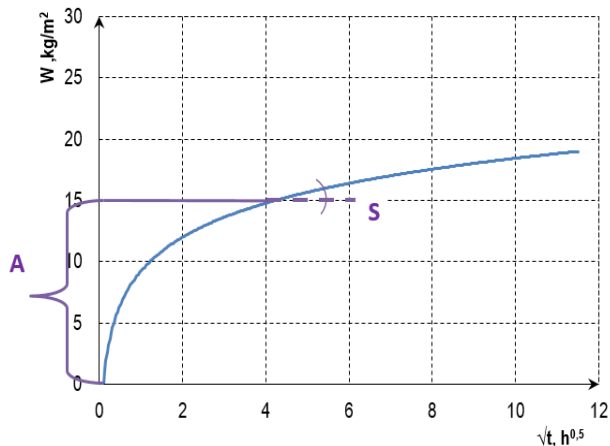
където W е масата на водата, поета по капилярен път от единица площ, kg/m^2 ;

S – абсорбиционната (сорбционната) способност, $\text{kg/m}^2 \cdot \text{h}^{0.5}$;

A – началната абсорбция, kg/m^2 ;

t – времето, h.

Процесът на капилярна водопопиваемост съгласно модела е илюстриран на фиг. 4 – в началото процесът на водопоглъщане е много интензивен, а след това се стабилизира и става пропорционален на корен квадратен от времето на потапяне. Този модел дава възможност да бъдат разграничени едрокапилярната порестост на КРР, описвана с началната абсорбция (A) и финокапилярните пори, за които е представителна сорбционната способност (S).



Фиг. 4. Илюстрация на процеса на капилярна водопопиваемост

3. Резултати от изследванията

Установено е, че началната абсорбция на разтворите на 3-месечна възраст е значителна, т.е. те се характеризират с множество едри пори. Тя е най-висока при немодифицираните разтвори – табл. 5.

Таблица. 5. Параметри на капилярната водопопиваемост на ККР след различно третиране

Наименование на състав	На 3-месечна възраст		След карбонизация	
	A , kg/m ²	S , kg/h ^{0.5} .m ²	A , kg/m ²	S , kg/h ^{0.5} .m ²
Et	22,23	3,99	16,43	7,95
Et+AD	13,92	4,51	6,21	7,41
Et+T+AD	16,83	3,69	5,00	16,32
Et+K+AD	15,82	4,05	11,18	4,89
Et+P	20,92	3,66	3,06	7,89
Античен разтвор	–	–	29,05	4,31

Добавянето на малки количества фин полимерен пълнител не може да модифицира едрокапилярната порестост (стойностите на параметъра A) за „Et“ и „Et+P“ са много близки. Акрилатната дисперсия води до значително намаление на едрите пори (състав Et+AD). Добавянето на фини порести пълнители като стрита тухла и трас води до намаляване на положителния ефект на акрилатната дисперсия, но като цяло съставите „Et+T+AD“ и „Et+K+AD“ остават с по-ниска начална абсорбция. Характерна особеност на ККР е, че сорбционната способност (параметърът S) може да бъде определена едва след 4-ия час от началото на изпитването, докато при по-финопорестите циментови разтвори обикновено 1 час е достатъчен за стабилизиране на процеса на абсорбция [9].

Избраните модификатори на практика не променят осезаемо количеството и разпределението на финокапилярните пори и параметърът S остава в рамките на $4 \pm 0,5$ kg/h^{0.5}.m². Образованите калциеви хидросиликати (C-H-S) от взаимодействието на SiO₂ (от стритата тухла и траса) и Ca(OH)₂ допринасят за повишаване на водоплътността на разтвора, но се характеризират с преобладаваща нанопорестост и влиянието им върху капилярната водопопиваемост не може да бъде ясно открито.

След пълното карбонизиране на разтворите поровото им пространство се променя съществено – намалява едрата порестост, вследствие на превръщането на Ca(OH)₂ в CaCO₃, който се характеризира с по-плътна структура. В същото време, едрата порестост на античния разтвор е много по-висока от тази на ККР. Това може да се дължи на дефекти в самия образец – пукнатини в резултат на съсъхването, съпровождащо процеса на карбонизация. Ускорената карбонизация не води до образуване на пукнатини в образците, тъй като се извършва при свободното им деформиране. Разтвор „Et“, който по състав е най-близък до античния разтвор, също запазва сравнително висока едра порестост – най-висока сред изследваните ККР. Ефектът на акрилатната дисперсия за намаляване на капилярната порестост се запазва и след карбонизация („Et+AD“ и „Et+T+AD“). Въвеждането на стритата тухла към разтворите, модифицирани с акрилатна дисперсия, отново частично компенсира положителния ефект на акрилатната добавка.

Фината капилярна порестост на КРР се повишава след карбонизация – параметърът S е системно по-висок при тези разтвори, в сравнение с разтворите на 3-месечна възраст. Следователно, трансформацията на поровото пространство в резултат на карбонизацията – от по-едра към по-фина порестост, намира количествено отражение в избраните макропараметри A и S . Най-голяма е тази трансформация при разтворите, модифицирани с трас. Вероятната причина е възможността за по-пълноценна реакция на активния SiO_2 на траса с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, тъй като карбонизацията води до отделяне на вода, която способства за по-пълноценна реакция [12]. И при разтворите със стрита тухла се наблюдава подобна тенденция – намаляване на A и нарастване на S , но много по-слабо изразена, поради по-ниската пуцоланова активност на керамичната пудра [6].

Резултатите от изследване на капилярната водопопиваемост се съгласуват отлично с други макро-параметри на КРР, определени при предшествващи изследвания [9] – обемната плътност нараства при употребата на активни естествени и изкуствени минерални добавки поради намаляване на порестостта и това води до повишаване на якостните показатели на тези КРР. Ефектът след пълната карбонизация на КРР е още по-силно изразен.

4. Изводи

Изследването на капилярната водопопиваемост се очертава като подходящ подход за охарактеризиране на поровата структура на варовите разтвори, подобно на приложението ѝ при изследвания върху бетони и разтвори на циментова основа, както и да се проследи изменението на тази структура във времето в резултат на процесите на карбонизация. Необходимо е да се верифицира този подход и при приложение на методи *in situ* за измерване на капилярната водопопиваемост, което би помогнало за бързо охарактеризиране и на исторически разтвори.

Началната абсорбция и сорбционната способност са макропараметри, позволяващи да се оцени действието на модифициращите добавки при КРР. Акрилатната дисперсия и полимерът на прах намаляват общата порестост посредством колматирание на порите и това се отразява в понижена начална абсорбция. Модифицирането на КРР с акрилатна дисперсия е достатъчно, за да се намали едрата капилярна порестост и да се повиши дълготрайността на КРР. Модифицирането с полимер също намалява началната водопопиваемост, т.е. едрите пори, но увеличава дела на фината порестост.

Модифицирането с керамична пудра води до нарастване на капилярните пори, което се дължи на керамичната пудра, тъй като тя самата е капилярно пореста. При модифицирането с трас се наблюдава по-голямо количество фини капилярни пори, което вероятно се дължи на новообразуваната гелна маса от С-S-H съединения.

Установено е, че КРР, модифицирани с керамична пудра и трас, които имат повишени механични показатели, е целесъобразно да бъдат комбинирани с акрилатна дисперсия, която води до значително намаление на едрата капилярна порестост.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Kabakchieva, G. OESCUS. Castra Oscensia. The early Roman military camp at the mouth of Iskar. // Studia Archaeologica Universitatis Serdicensis. Supplement (2000), Sofia, p. 193, 2000.*

2. *Kabakchieva, G.* Praetorium and residence – the large architectural ensemble with the "Achaean" mosaic in Ulpia Escus. Post-excavation research in 2013 – 2014. // *Studia Archaeologica Universitatis Serdicensis*. Supplement VI (2018). *Stephanos archaeologicos an 80 annuum professoris Lujdmili Getov*, pp. 467-478, 2018, Sofia.

3. *Kabakchieva, G.* Oescus under Emperor Trajan's Rule – from legionary Camp to Roman Colony. // *Trajan und Seine Stadte* (ed. J. Pizo). Cluj – Napoca, pp. 181 – 193, 2014.

4. State Gazette issue No 88/1965, official publication of the Republic of Bulgaria.

5. *Kandulkova, J.* Preservation of cultural heritage in Bulgaria – the beginning. *Avangard Prima*, 2021, ISBN 978-619-239-654-1.

6. *Marinova, F.* Modified lime mortars for the conservation and restoration of stone masonry from the Roman period (I-V c). *Disertation*, 2023.

7. BDS 2762:1983 Construction soils. Method for laboratory determination of grain size composition.

8. BDS 16720:1987 Active mineral additives of natural origin for cement. Technical requirements. Test methods.

9. CEN/TS 12390-12:2010 – Testing hardened concrete – Part 12: Determination of the potential carbonation resistance of concrete: Accelerated carbonation method.

10. BDS EN 14630:2007 Products and systems for the protection and restoration of concrete structures. Test methods. Determination of carbonation depth of hardened concrete by phenolphthalein method.

11. ASTM C 642–82. Test method for specific gravity, absorption and voids in hardened concrete. // *Annual book of ASTM standards*, Vol. 04.02, 1995.

12. *Bratov, Br.* Changing the properties of cement composites by adding active mineral additives based on different types of baked aluminosilicates. *Disertation*, 2016.

APPLICATION OF CAPILLARY WATER ABSORPTION FOR CHARACTERIZING THE PORE STRUCTURE OF RESTORATION AND CONSERVATION MORTARS

F. Marinova¹, D. Boshnakov²

Keywords: *capillary water absorption, mortars, antiquity, restoration*

ABSTRACT

The present study is part of the work focused on restoration and conservation mortars for application in stone masonry from the Roman period (1st-5th century). Restoration and

¹ Fani Marinova, Dr. Eng., Sofia High School of Construction, Architecture and Geodesy "Hristo Botev", 34 Evlogi and Hristo Georgievi Blvd., Sofia 1000, e-mail: fani.oncheva@gmail.com

² Dimitar Boshnakov, Assoc. Prof. Dr. Eng., Dept. "Building Materials and Insulations", UACEG, 1 H. Smirnski Blvd., Sofia 1046, e-mail: dimbosh@abv.bg

conservation mortars have to comply with modern principles relating to the preservation of cultural monuments. Several groups of restoration mortars have been studied, with a composition similar to antique mortars composition, but with the use of natural and artificial modifiers to achieve the desired properties. The pore volume and pore structure, including its change over time, determine the strength, water resistance and durability of these mortars. The selection of relatively fast and simple characterization methods is of key importance for the adequate choice of restorative solutions. One such method is capillary water absorption, which makes it possible to characterize both the large pore volume and the absorption coefficient which is representative of capillary pores. It has been established that the described method allows to highlight the role of modifiers and to design and adapt the composition of restorative mortars to the specific project and application.