

УДК 72.025.4:691

## УСКОРЕНИЕ ПРОЦЕССА ТВЕРДЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ РЕСТАВРАЦИОННЫХ РАБОТ В БЕЛОКАМЕННОМ ЗОДЧЕСТВЕ

*Л.В. Закревская, Е.А. Репина*

Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича  
и Николая Григорьевича Столетовых, Российская Федерация  
e-mail: elizavetarepina64@gmail.com, lvzak@mail.ru

*Синтезированы и исследованы композитные материалы на основе известково - гипсового вяжущего с химическими добавками, которые увеличивают адгезионную способность и прочностные характеристики материала при оптимальных сроках твердения.*

**Ключевые слова:** *известково-гипсовое вяжущее, реставрация, керамические гранулы, диоксид кремния.*

## ACCELERATION OF THE HARDENING PROCESS OF CEMENT-FREE COMPOSITIONS FOR THE RESTORATION OF WHITE STONE

*L. Zakrevskaya, E. Repina*

Vladimir State University named after Alexander Grigoryevich  
and Nikolai Grigoryevich Stoletov, Russian Federation  
e-mail: elizavetarepina64@gmail.com, lvzak@mail.ru

*Composite materials based on lime-gypsum binder with chemical additives that increase the adhesive ability and strength characteristics of the material at optimal hardening times have been synthesized and studied.*

**Keywords:** *lime-gypsum binder, restoration, ceramic granules, silicon dioxide.*

**Введение.** Известь – одно из первых, используемых в строительстве, вяжущих веществ наряду с необожжённой глиной. Впервые известь стали широко применять в Греции [1]. В Микенский период (XVI–XI в. до н.э.) известь начали применять для штукатурных работ, а также в качестве грунта для настенной живописи. На Руси известь впервые была применена при строительстве Десятинной церкви в Киеве в 990 г. [2]. И только в период белокаменного зодчества XII–XV вв. на Руси появились многочисленные сооружения из белого камня, большая часть которых не сохранилась до наших дней. Одной из основных причин этого является использование древесины в качестве каркаса сооружений, но таким же важным фактором является изменение окружающей среды, увеличение выделения углекислого газа в атмосферу, тепловое, ультрафиолетовое воздействие, влажные и воздушные массы, которые пагубно влияют на белый камень. Множество храмов за столетия были перестроены и отреставрированы, но, в этой связи, происходило искажение их первоначального облика, использование неправильно подобранных материалов ухудшало не только эстетический вид сооружений, но и физико-технические свойства ограждающих конструкций, например, паропроницаемость, вследствие чего происходило закупоривание пор материала и формировалась благоприятная среда для грибного мицелия на памятниках архитектуры [2].

На рубеже VII–VIII столетиях одними из самых распространённых материалов в строительстве становятся гипсовые вяжущие вещества и композиты на их основе, которые до сих пор актуальны в использовании. Строительный гипс в сочетании с известью и различными

минеральными добавками стал популярен в эпоху средневековья и возрождения, вплоть до XX века и использовался в качестве кладочных, штукатурных и отделочных растворов. Несмотря на то, что применение гипса в строительстве было забыто в начале нашей эры после распада Римской империи, в дальнейшем применение этого материала пережило период возрождения не только в Европе, но и во всем мире [3].

Гипс и известь не так часто пересекались в своем использовании на протяжении истории, чаще всего известь применялась в качестве добавки для улучшения прочностных характеристик гипса. Основной целью данной работы является оценка опыта прошлого и создание композиционного материала для реставрации белого камня на основе известково - гипсового вяжущего с химическими добавками, которые увеличивают адгезионную способность и прочностные характеристики материала с оптимальным сроком твердения состава.

По данным Минкультуры РФ, в Российской Федерации насчитывается 155387 объектов культурного наследия. Данные объекты с течением времени из-за агрессивного воздействия окружающей среды, механических повреждений и других причин находятся в несоответствующем своему статусу состоянии [4]. Поэтому основной задачей является сохранение нашего культурного наследия с использованием современных технологий, разработки качественных составов для докомпоновки утраченных фрагментов кладки и декора.

Учитывая, что данные объекты имеют уникальную архитектуру, необходимо сохранить их первозданный вид. Одной из важнейших характеристик для восприятия облика здания, является материал, который использовался при его строительстве [5]. Чтобы восстановить исторически достоверный внешний вид здания разрабатываются специальные реставрационные составы, которые создаются по принципу сродства структур. Для получения долговечного и качественного материала проводится исследование и изучение подлинных материалов с памятников архитектуры. В основе принципа сродства структур лежит теория минимизации структурных и физико-механических различий с реставрируемой поверхностью [4].

Исходя из вышесказанного, с научной точки зрения, для создания аутентичного композита с древним кладочным раствором в качестве главного компонента стоит использовать гидратную известь, которая позволяет сформировать нужное соотношение кристаллической и аморфной фаз. Но основным минусом воздушной извести является срок набора прочности и твердения вяжущего, которое может достигать нескольких лет [5].

В качестве скелета раствора целесообразнее всего использовать кварцевый песок, который препятствует усадочным деформациям, а также сводит к минимуму объем пустот, чем достигается максимальная плотность упаковки синтезируемого материала [6].



Так как гашенная известь имеет медленный темп набора прочности, то в качестве инертной добавки целесообразно добавить гипс, который в свою очередь ускоряет данный процесс. При этом не будет наблюдаться значительное изменение структуры.

Определяющим моментом при подборе материала для реставрации является совместимость его с разрушенным кладочным материалом и высокой степенью адгезии между ними [6].

**Экспериментальная часть.** Особое внимание уделяется выбору компонентов, которые позволят сформировать механическое зацепление коллоидно-дисперсных частиц на границе материалов. Используемое сырье выбирается в зависимости от его химической природы и физико-механических свойств, которые позволят получить наилучшую совместимость составов, не нарушить целостность внешнего вида памятника архитектуры и защитить сохранившуюся часть кладки. [7] Поэтому в качестве компонентов целесообразно использовать гидратную известь, мраморную крошку МК500, белую сажу БС120, кварцевый песок, а также различные химиче-

ские добавки, которые улучшают технологические качества раствора, такие как пластификатор (поликарбоксилат), гипс Г22, калиевое стекло Hisol, стеклокерамические микрогранулы.

Основными компонентами для формирования кристаллической решетки являются кварцевый песок и мраморная крошка, которые формируют скелет состава, пластификатор, благодаря которому появляется возможность управлять кристаллизационными процессами при наборе прочности, с его помощью улучшается пластичность и уменьшается усадка, стеклокерамических микрогранул, которые уменьшают плотность смеси и увеличивают ее прочность [8]. В качестве компонента для запуска пуццолановой реакции и повышения огнестойкости и теплостойкости, что делает состав более устойчивым к внешним факторам, используется белая сажа (диоксид кремния) [9]. В таблице 1 представлены экспериментальные составы для реставрации белокаменной кладки.

Таблица 1. – Бесцементные составы для реставрации белокаменной кладки

| Марка состава | Компоненты, масс %        |                      |                       |                        |                    |                            |   |                      |          |
|---------------|---------------------------|----------------------|-----------------------|------------------------|--------------------|----------------------------|---|----------------------|----------|
|               | Гидратная известь Ca(OH)2 | Гипс Г22 CaSO4·2 H2O | Калиевое стекло Hisol | Мраморная крошка МК500 | Пластификатор П-17 | Белая сажа BC120 SiO · H2O | Стеклокерамические микрогранулы d=0,3-0,6мм | Кварцевый песок SiO2 | Вода H2O |
| ИГ-12.1       | 25,6                      | 0                    | 4,3                   | 11,4                   | 0,28               | 8,5                        | 6,9   | 8                    | 35,02    |
| ИГ-12.2       | 25,2                      | 3,5                  | 3,9                   | 11                     | 0,26               | 8,1                        | 6,5   | 7,5                  | 34,04    |
| ИГ-12.3       | 24,8                      | 6,5                  | 3,5                   | 10,6                   | 0,23               | 7,7                        | 6,1   | 7,2                  | 33,37    |

В таблицах 2 и 3 представлены результаты исследования свойств синтезированных композитов.

Таблица 2. – Физические свойства образцов синтезированных реставрационных композитов

| Марка состава | Названия свойств  |                              |                    |                            |                                       |                    |
|---------------|---|------------------------------|--------------------|----------------------------|---------------------------------------|--------------------|
|               | Коэффициент морозостойкости, K <sub>мрз</sub> 60 циклов | Плотность, кг/м <sup>3</sup> | Твердость по Моосу | Водопоглощение, % по массе | Коэффициент теплопроводности, Вт/м*°С | Усадка, % по массе |
| ИГ-12.1       | 0,85  | 1490                         | 3-4                | 7,8                        | 0,47                                  | 2,8                |
| ИГ-12.2       | 0,85  | 1650                         | 4-5                | 10,2                       | 0,43                                  | 2                  |
| ИГ-12.3       | 0,65  | 1700                         | 4-5                | 17,3                       | 0,45                                  | 2,5                |

Таблица 3. – Механические свойства образцов синтезированных реставрационных композитов

| Марка состава | Названия свойств |  |        |   |                            |   |
|---------------|------------------|--|--------|---|----------------------------|---|
|               | Пористость, %    | Предел прочности образцов на 28 сутки, МПа |        | Коэффициент размягчение, K <sub>p</sub> | Адгезионная прочность, МПа | Группа, соответствующая классу качества |
|               |                  | Изгиб                                      | Сжатие |   |                            |   |
| ИГ-12.1       | 0,52             | 6,3  | 5,6    | 0,825                                   | 0,64                       | I                                       |
| ИГ-12.2       | 0,50             | 7,5  | 11,5   | 0,812                                   | 0,7                        | I                                       |
| ИГ-12.3       | 0,54             | 7,16                                       | 14,6   | 0,78                                    | 0,75                       | II                                      |

В ходе работы был определен оптимальный состав, который усовершенствован благодаря содержанию в нем гипсового вяжущего, за счет которого идет ускорение процесса твердения и набора прочности композита, также оптимальная дозировка не изменяет водопоглощение и процесс кристаллизации, что позволяет использовать состав не только для реставрации внутренних элементов, но и для наружных работ.

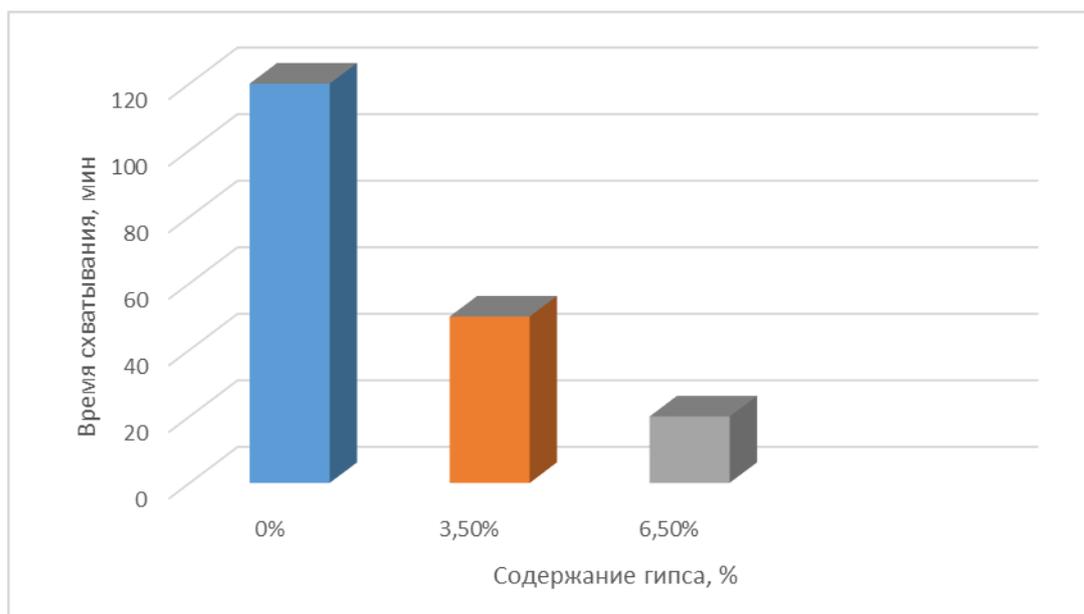


Рисунок 1. – Влияние содержания гипса на время схватывания

Оптимальное время схватывания состава для проведения реставрационных работ варьируются в районе часа, поэтому добавление гипса в дозировке 3,5%, позволяет добиться оптимальных сроков твердения вяжущего.

В таблице 4 представлены физико-механические свойства известняка, из которого выполнены исторические памятники XII–XVII веков и предлагаемого состава.

Таблица 4. – Физико-механические свойства исходного Мячковского известняка и полученного реставрационного состава

| Материалы  | Названия свойств                 |   |                            |                    |                              |
|--|----------------------------------|---|----------------------------|--------------------|------------------------------|
|  | Предел прочности при сжатии, МПа | Коэффициент морозостойкости, Кмрз 60 циклов | Водопоглощение, % по массе | Твердость по Моосу | Плотность, кг/м <sup>3</sup> |
| Известняк (CaCO <sub>3</sub> )                     | 6-36                             | 0,6-0,75                                    | 5-15                       | 1-2                | 1,85-2,2                     |
| Синтезированный реставрационный композит (ИГ-12.2) | 11,5                             | 0,75  | 13                         | 2-3                | 1,05-1,96                    |

Полученный состав по своим характеристикам аутентичен белому камню, использованному при строительстве на рубеже XII–XV вв. Аналогичен по цветовому решению и микро-

структуре, что позволяет использовать его в качестве докомпоновочного состава. Коэффициент размягчения равен 0,78-0,83 и соответствует коэффициенту размягчения белого камня (Мячковского известняка) [10].

В результате сравнения данных изучения при помощи рентгенофазового анализа (РФА) известняка Мячковского месторождения и разработанного композита на основе известково-гипсового вяжущего прослеживается сходство соотношения кристаллической и аморфной фаз, что является важным моментом для обеспечения адгезионной прочности и формирования контактной зоны.

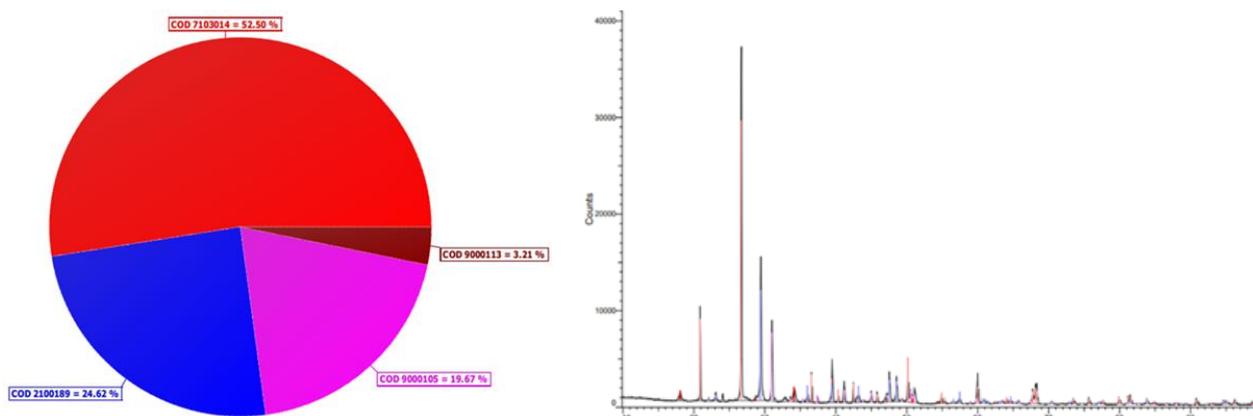


Рисунок 2. – Рентгенофазовый анализ (РФА) известняка Мячковского месторождения

По данным рентгенофазового анализа наблюдается преимущество кристаллической (82.33%) над аморфной (17.67%) фазой.

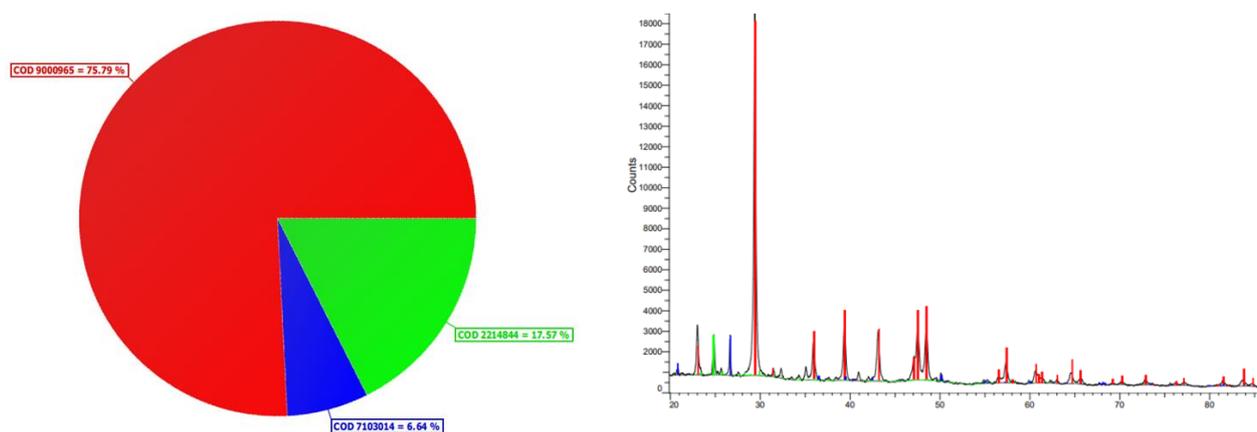


Рисунок 3. – Рентгенофазовый анализ (РФА) разработанного бесцементного реставрационного состава

В результате сравнения полученных данных можно сделать вывод об идентичности структуры и химического состава, что свидетельствует о возможности докомпоновки известняка синтезированным композитом.

Полученный реставрационный состав с эстетической точки зрения позволяет сохранить первозданность и естественность памятнику архитектуры в течении долгих лет.

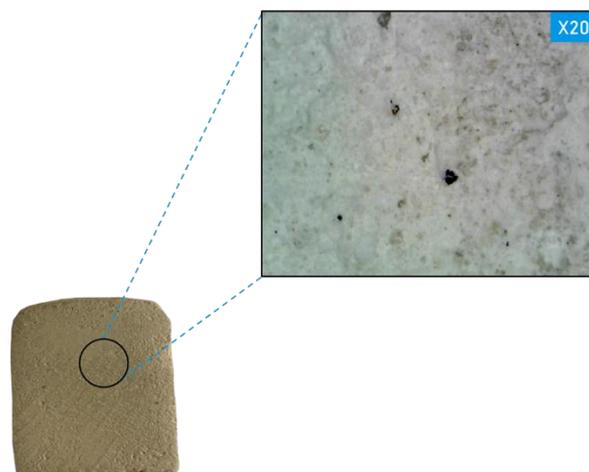


Рисунок 4. – Докомпоновка известняка Мячковского месторождения разработанным бесцементным составом (иллюстрация авторов)

По итогам проделанной работы прослеживается положительная тенденция использования для реставрации белого камня состава на основе известково-гипсового вяжущего. Одним из преимуществ данного состава являются сроки схватывания, так как в предложенной дозировке достигается оптимальное время для нанесения композита. Разработанные составы отличаются достаточно быстрым набором прочности, что является важной характеристикой реставрационных составов. Результатом данной работы было создание композита, полностью соответствующего, использованному при возведении на Руси храмов в период белокаменного зодчества, не отличающегося по структуре и внешнему виду от материала памятников архитектуры [11].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пашенко А.А. Вяжущие материалы / А.А. Пашенко, В.П. Сербин, Е.А. Старчевская, 2-е изд. // К.: Вища шк., Головное изд-во, 1985. – 440 с.
2. Волженский, А.В. Минеральные вяжущие вещества (технология и свойства) / А.В. Волженский, Ю.С. Буров, В.С. Колокольников – 3-е изд., перераб. и доп. // М.: Стройиздат, 1979. – 476 с.
3. Значко-Яворский, И.Л. Очерки истории вяжущих веществ от древнейших времен до середины XIX века / И.Л. Значко-Яворский. – М. : Изд-во АН СССР, 1963. – 496 с.
4. Рахимов Р.З. «Гипс в строительстве с древних веков до современности» // Academia. Архитектура и строительство. – 2021. – № 4. – С. 120–124.
5. Акимова Т.Н. Минеральные вяжущие вещества: Учебное пособие / МАДИ (ГТУ). – М., 2007. – 98 с.
6. В.И. Логанина Известковые сухие строительные смеси для реставрации и отделки зданий и сооружений. – Пенза: ПГУАС, 2015. – 320 с.
7. Логанина В.И. Известково-диатомитовый раствор для отделки стен зданий // Нанотехнологии в строительстве. – 2022. – Т. 14, № 2. – С. 96–104.
8. Zemanová L., Pokorný J., Pavlíková M., Pavlík Z. Properties of modified lime-based plasters for renewal of historical buildings exposed to accelerated carbonation test. Materials Science Forum. 2017; 909: 286–290.
9. Velosa A.L., Cachim P.B. Hydraulic-lime based concrete: Strength development using a pozzolanic addition and different curing conditions. Construction and Building Materials. 2009; 23(5): 2107–2111.
10. Королева Т.В. Система обследования, мониторинг и диагностика состояния памятников белокаменного зодчества г. Москвы (на примере памятника XVII в. "Белые Палаты" на Пречистенке). Материалы заочного научно-технического симпозиума "Экологическая безопасность в строительстве". – М.: МГСУ, 1998.
11. Потапова, Е.Н. История развития вяжущих материалов: Учебное пособие для вузов / Е.Н. Потапова. – СПб : Лань, 2016. – 151 с.