

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
**«Владимирский государственный университет имени Александра
Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»**

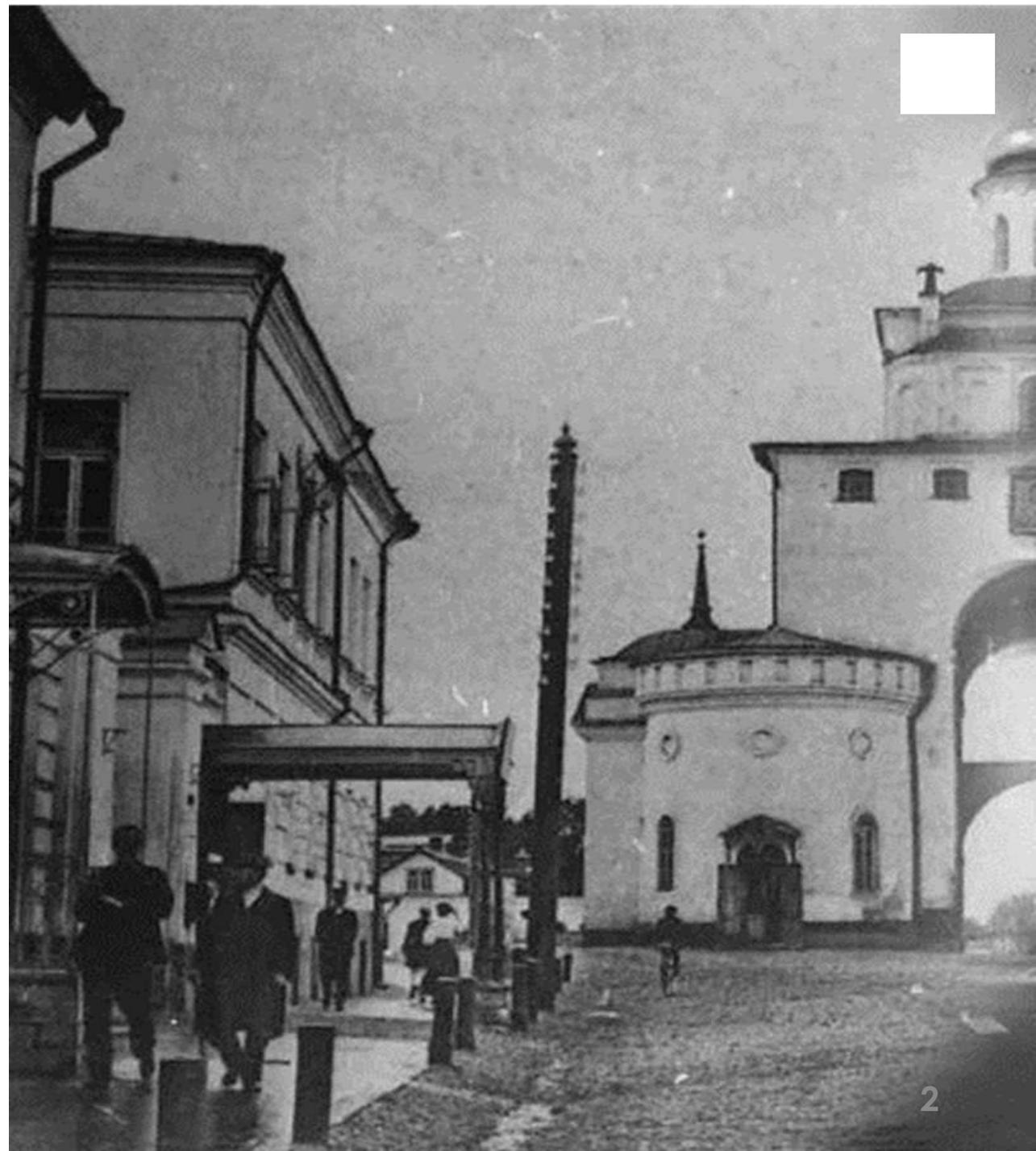


**«Бесцементные реставрационные составы
с противогрибковыми пластификаторами»**

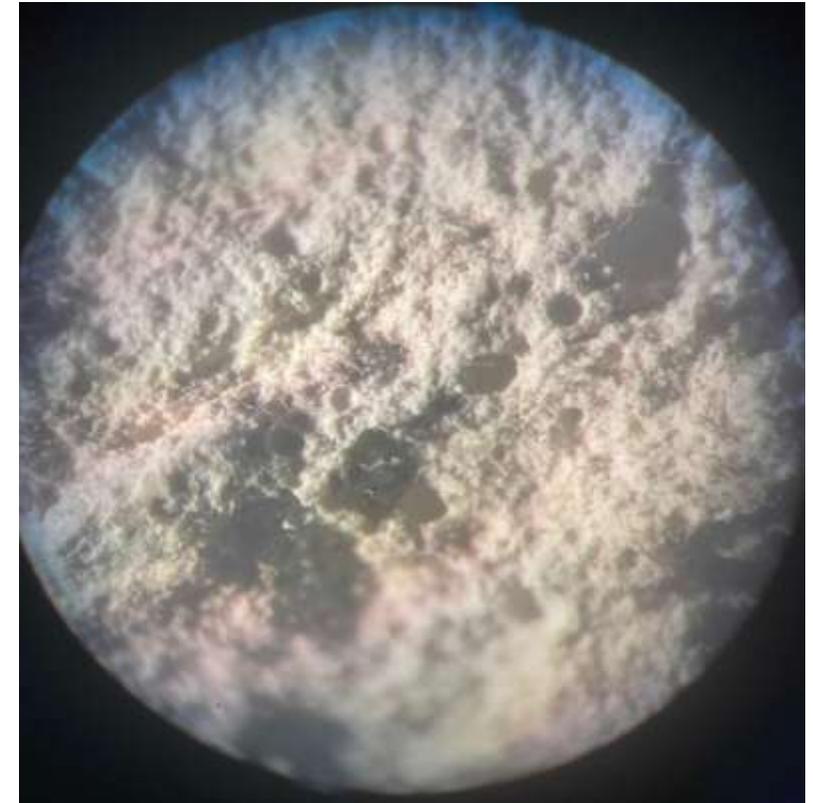
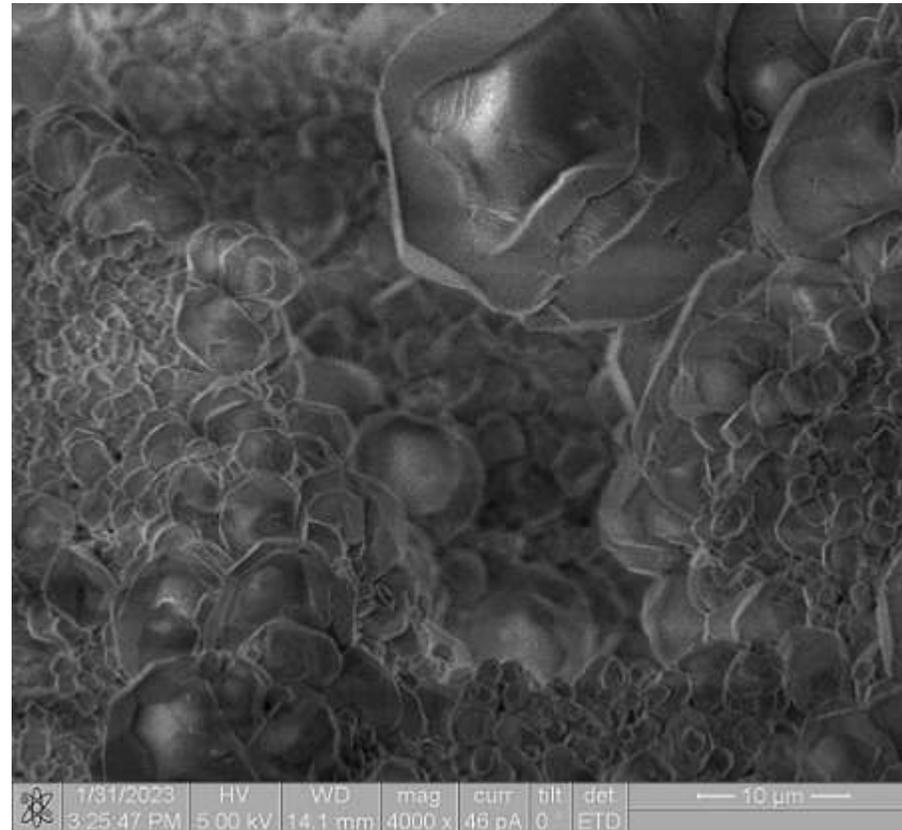


Существует значительное количество причин изменения облика белого камня в условиях неблагоприятной городской среды. Страдает не только внешний вид, но и структура камня за счет химического и микологического воздействия.

С этой целью были разработаны бесцементные составы для докомпоновки и замены древних кладочных материалов с учетом экономического аспекта использования сырья и научного подхода оптимизации составов.

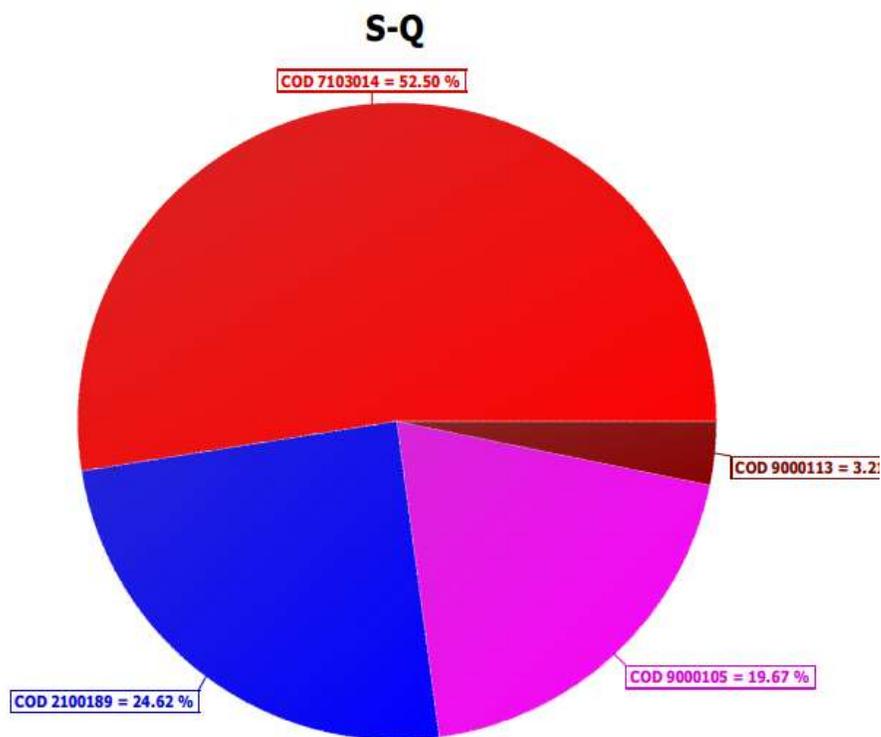


Во Владимирском регионе памятники белокаменного зодчества сложены из тесаного известняка. Это мелкокристаллический камень теплых тонов, мягкий в обработке. Микроструктура представлена на слайде:

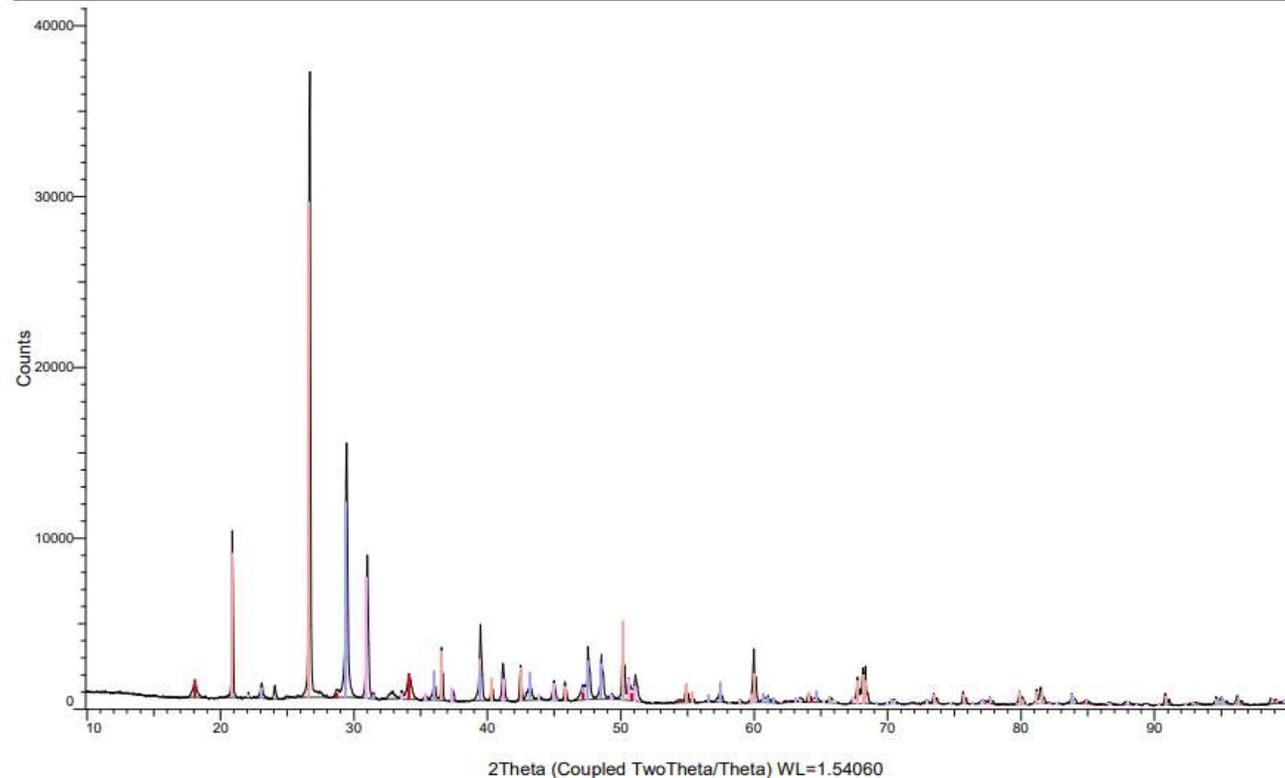


Результаты изучения микроструктуры белого камня, использованного в строительстве XII-XIII веков, представленного на слайде свидетельствуют о том, что его кристаллическая фаза состоит из известняка, доломита, гидратной извести и кварца.

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



Show	Icon	Color	Index	Name	Parent	Scan	Pattern #
Yes			1	COD 7103014	Pattern List #3	lzvestnyak.brml (X-Offset) #1	COD 7103014
Yes			2	COD 2100189	Pattern List #3	lzvestnyak.brml (X-Offset) #1	COD 2100189
Yes			3	COD 9000105	Pattern List #3	lzvestnyak.brml (X-Offset) #1	COD 9000105
Yes			4	COD 9000113	Pattern List #3	lzvestnyak.brml (X-Offset) #1	COD 9000113

Мы придерживаемся мнения, что одним из лучших способов продления жизни исторических объектов является – воссоздание идентичных составов древних кладочных материалов, для чего благоразумнее использовать в качестве главного составляющего-известь.

С научной точки зрения главным аргументом выбора известковых составов является различие коэффициентов температурного расширения (α), который у цементных почти в два раза больше, что приводит к быстрому рассогласованию докомпоновочного состава с реставрируемым .



В настоящее время разработано достаточное количество долговечных и качественных материалов на цементовязущей основе, отвечающих требованиям по физико-механическим свойствам, но имеющих разную природу с известковым материалом.

В связи с этим возникает потребность в композите сродном с древним кладочным материалом, с максимальным уровнем адгезии, формирующего контактный слой между старым и новым составом.

Цель работы заключалась в формировании максимально родственных структур на основе известкового вяжущего с различными химическими добавками, работающие на улучшение качества реставрационного состава, а также для продления срока службы эксплуатации памятников архитектуры.



Для создания долговечного и прочного состава целесообразно использовать родственные материалы с белым камнем, добавляя различные химические добавки.

Поэтому при подборе состава были использованы следующие материалы: известь, белая сажа, казеинат натрия, калиевое стекло, диапеновые микрогранулы, кварцевая мука, доломит, пластификатор.

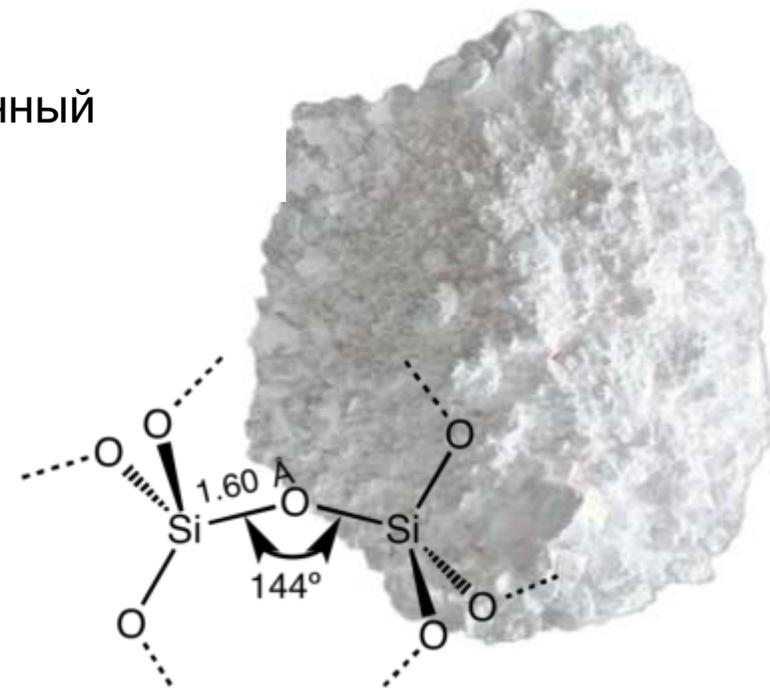


Декоративный элемент
до реставрации



Декоративный элемент
после реставрации

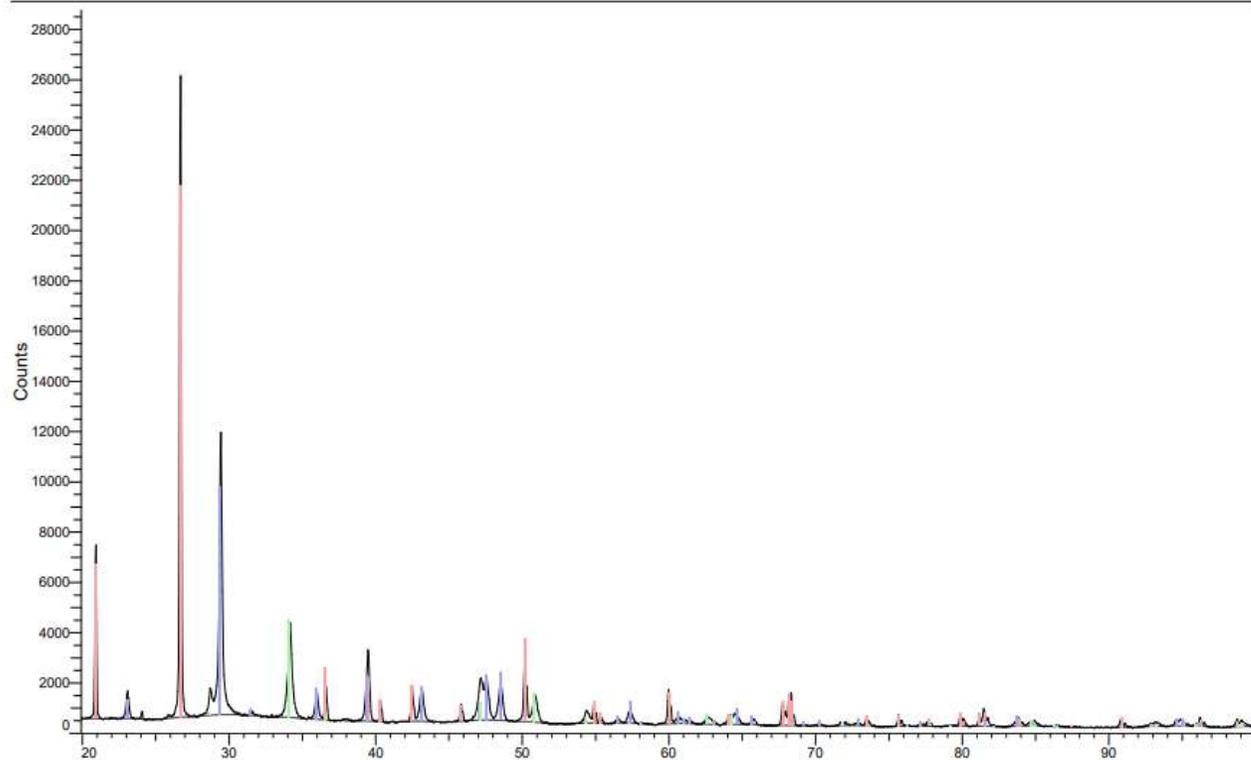
Основным составляющим для развития пуццолановой активности является гидратированный диоксид кремния, то есть белая сажа.



Аморфный кремнезем вступая в реакцию с известью позволяет улучшить механические характеристики реставрационного состава. У реставрационных материалов повышается огнестойкость и теплостойкость.

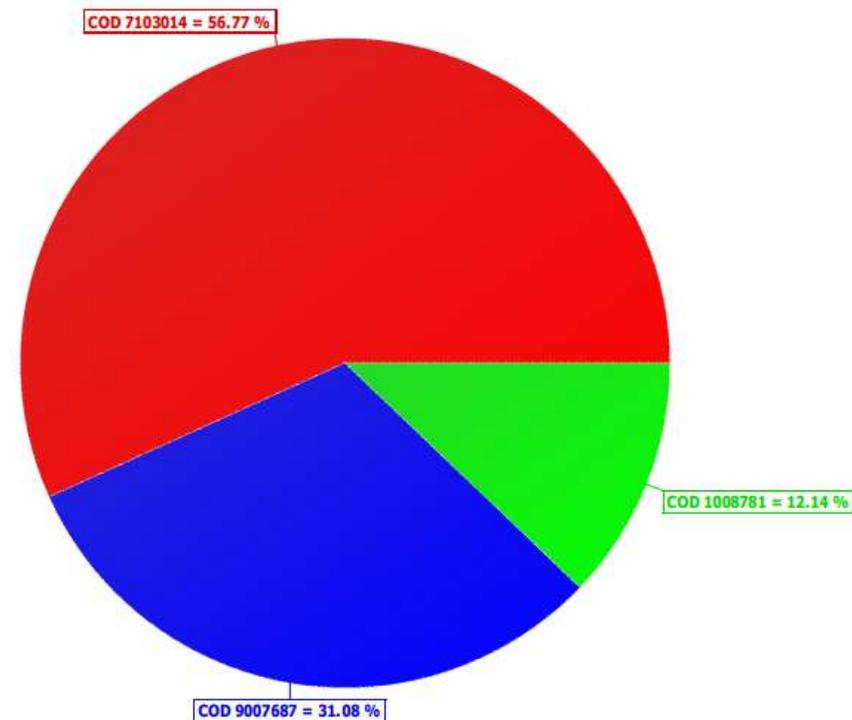
Сравнение результатов микроструктуры композитов на основе белой сажи и известкового вяжущего показали сродный химический состав с составом реставрируемого белого камня. Разница в соотношениях кристаллической (83%) и аморфной (17%) фаз составляет 1.8%, что является подтверждением сродства структур.

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



2Theta (Coupled TwoTheta/Theta) WL=1.54060

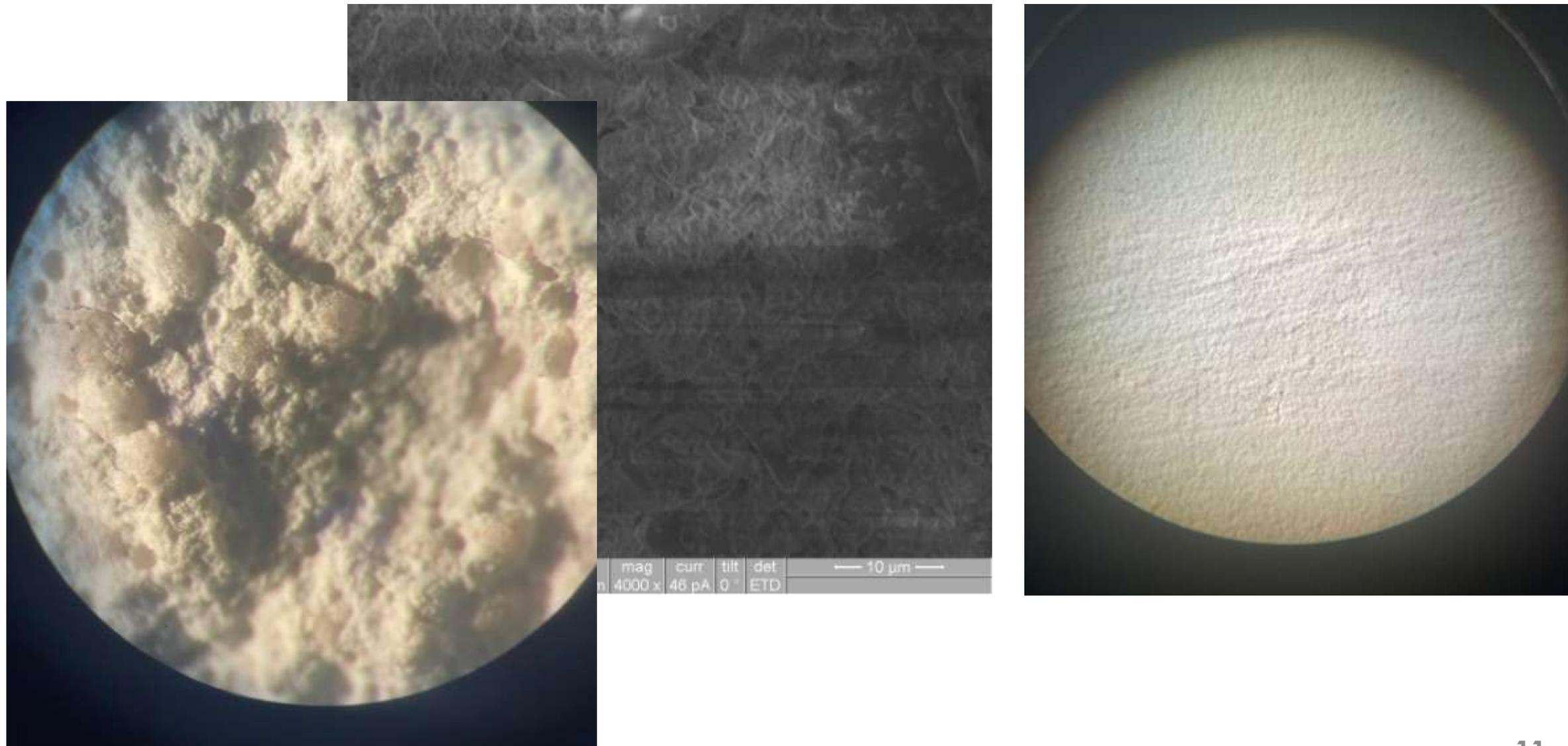
S-Q



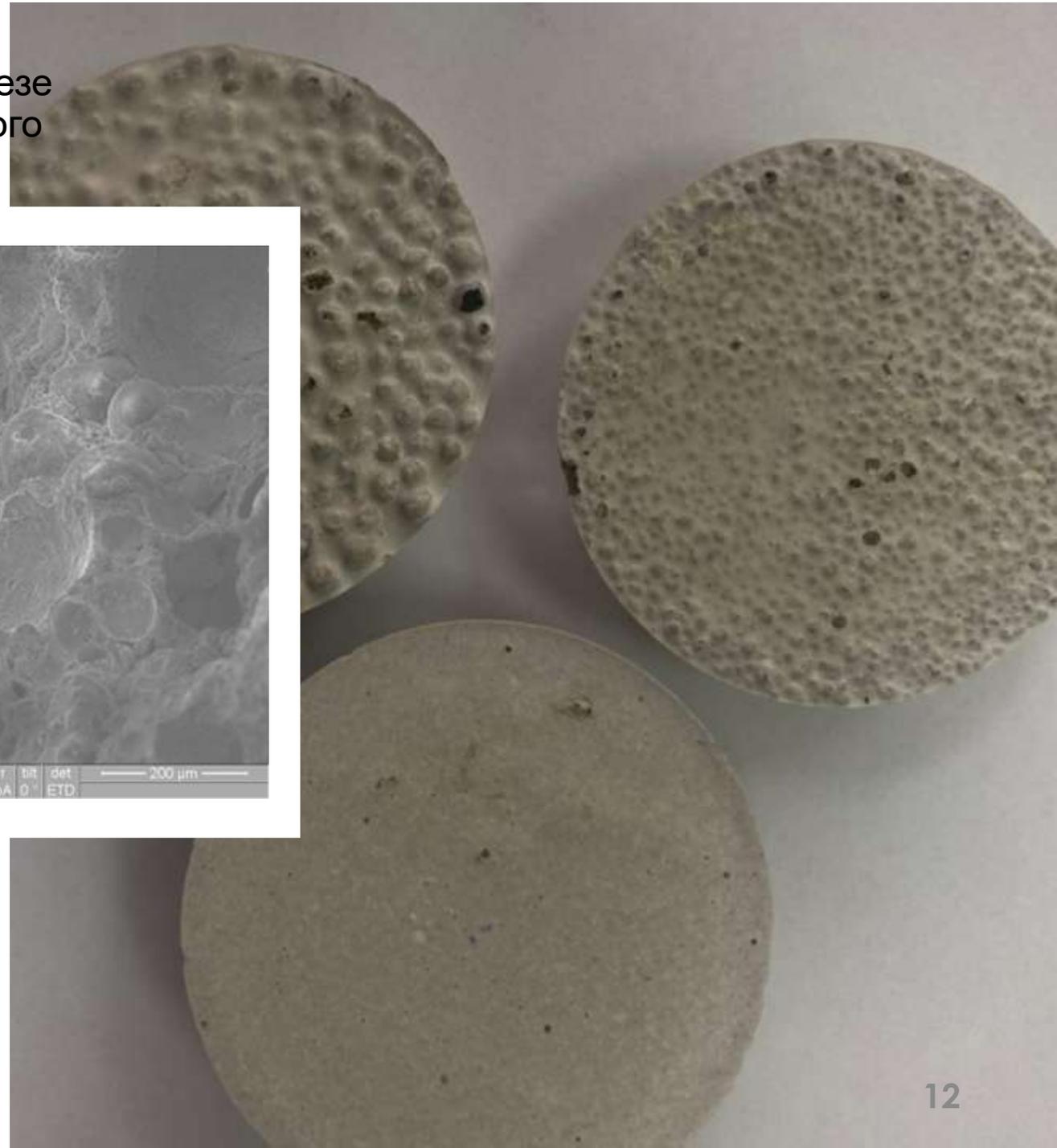
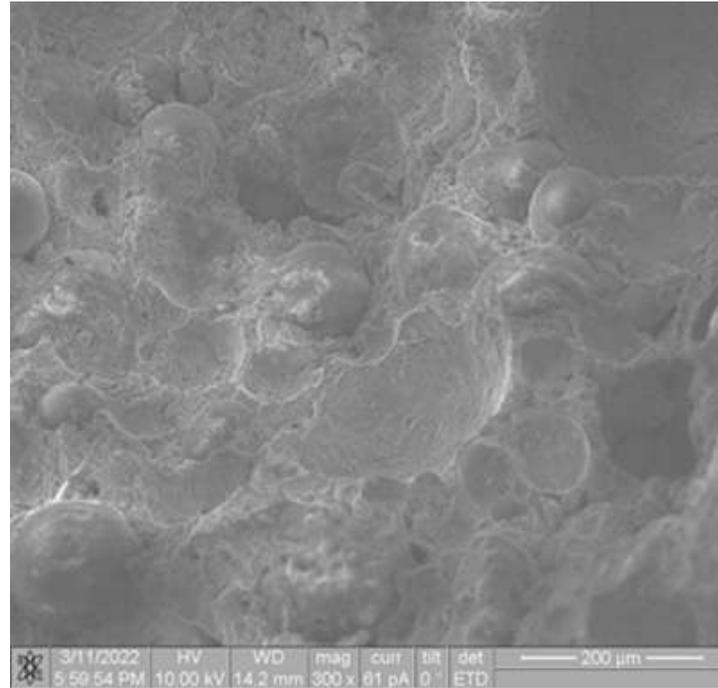
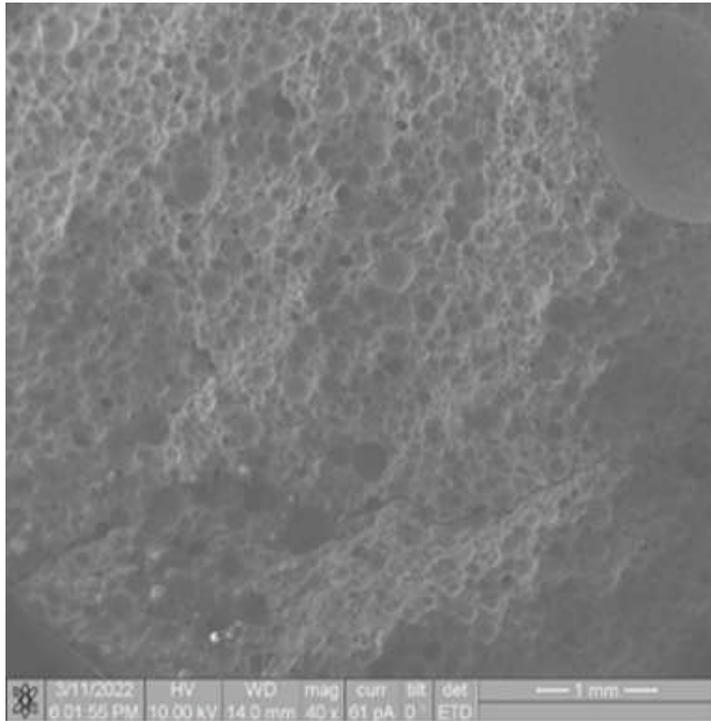
Show	Icon	Color	Index	Name	Parent	Scan	Pattern #
Yes			1	COD 7103014	Pattern List #3	Saga.brml (X-Offset) #1	COD 7103014
Yes			2	COD 9007687	Pattern List #3	Saga.brml (X-Offset) #1	COD 9007687
Yes			3	COD 1008781	Pattern List #3	Saga.brml (X-Offset) #1	COD 1008781

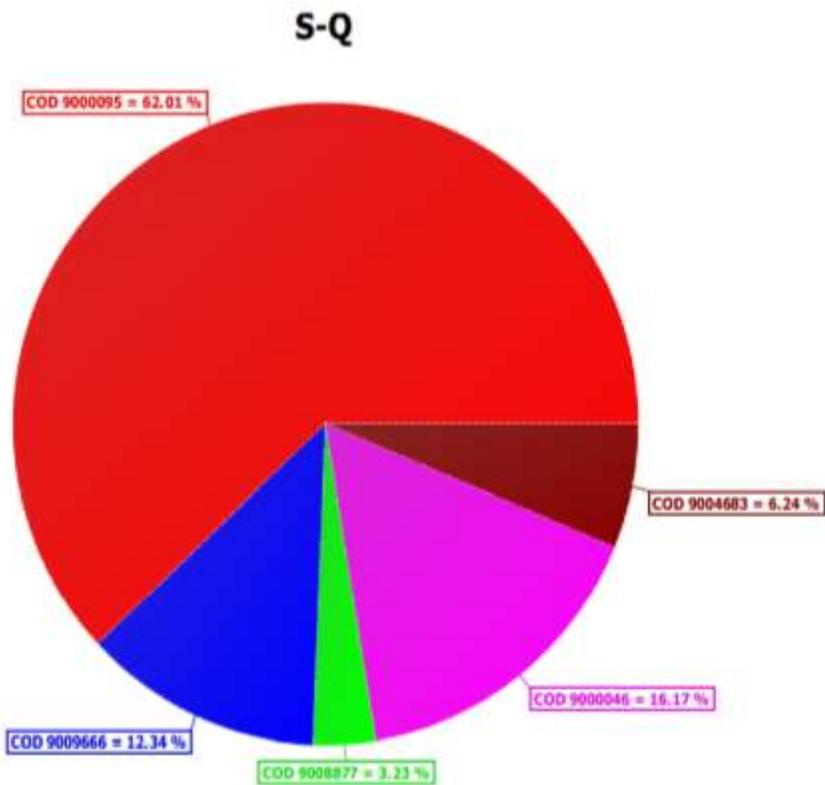
Compound Name	Formula	Y-Scale	I/Ic DB	I/Ic User	S-Q	Added Reference	d x by	Scan WL
	O2 Si	82.9084 %	4.450		56.77 %		1.0000	Yes
Calcite	C Ca O3	35.5997 %	3.490		31.08 %		1.0000	Yes
Portlandite	Ca H2 O2	15.3003 %	3.840		12.14 %		1.0000	Yes

На данном слайде представлено изучение микроструктуры полученного образца. По снимкам видна однородная структура без трещин, пор и пустот на поверхности, а также похожая структура композита с реставрируемым белым камнем:

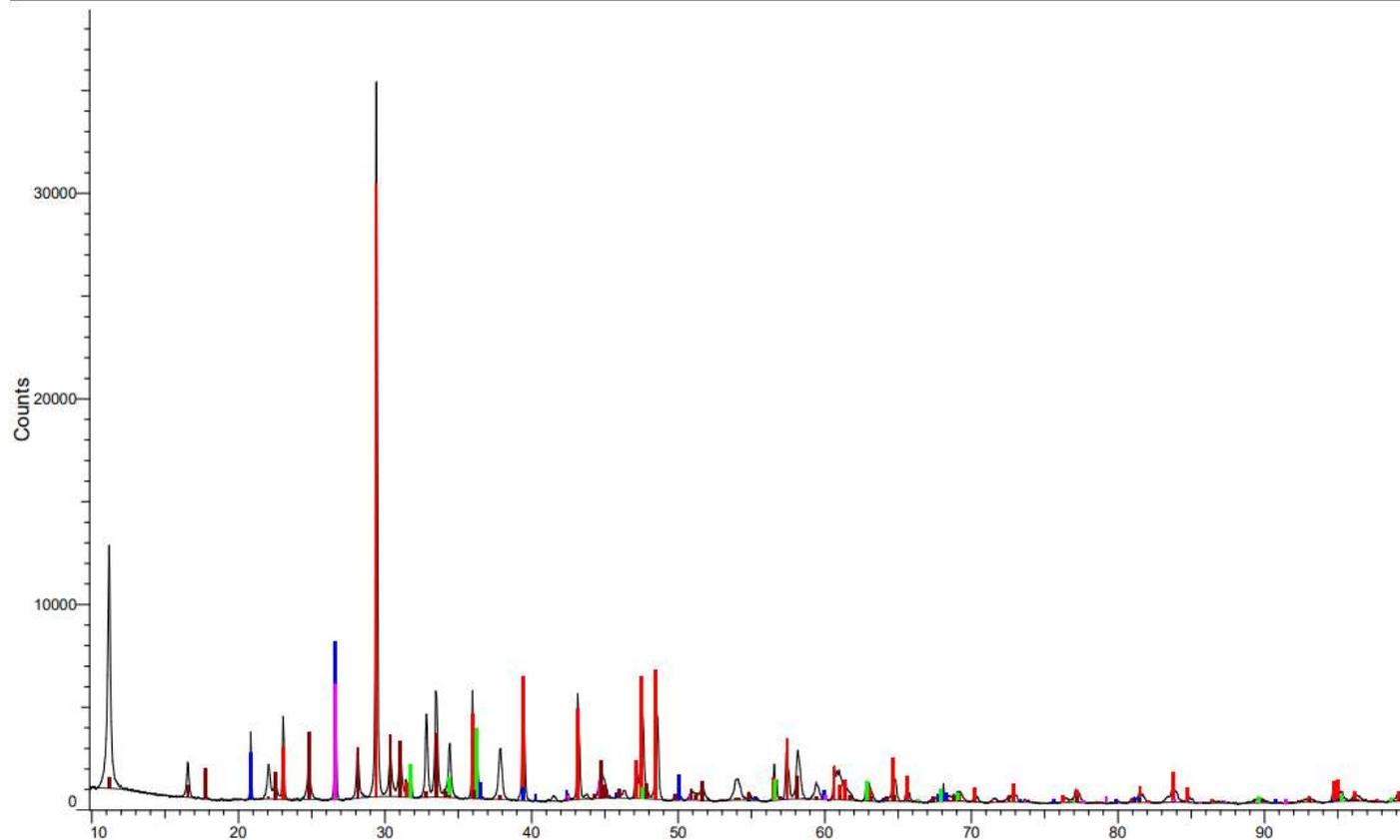


Впечатляющие результаты были получены при синтезе реставрационных составов на основе полубоженного доломита и микростеклокерамических гранул. Данные составы отличаются по прочностным характеристикам и высокой биологической стойкостью.





Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



Компоненты, масс %

Полубоженный доломит (MgO*CaCO ₃)	Раствор Бишофита	Каменная мука (SiO ₂)	Стекло-фибра	Пластификатор	K ₂ HPO ₄ (NH ₄) ₃ PO ₄	Пеностеклокерамические микрогранулы
---	------------------	-----------------------------------	--------------	---------------	--	-------------------------------------

В таблице 1 представлены результаты исследования физико-механических свойств, разработанных составов и природного белого камня.

Таблица 1

Марка состава	Наименование свойств						
	Коэфф. морозостойкости К _{мрз} 60 циклов	Предел прочности при сжатии, R _{сж} , МПа	Пористость, %	Водопоглощение, %	Твердость по Моосу	Коэфф. размягчения, Кр	Плотность, г/см ³
Природный камень	0,6-0,75	6-36	4-26	5-15	1-2	0,7	1850-2200
Изв-50	0,85	18	3	3	4	0,78	900
Изв-45	0,75	15	8	4	3	0,75	1100
Д.Г-40	0,83	21	7	3	4	0,83	1465

Все синтезируемые составы по своим физико-механическим свойствам превосходят белый камень и могут быть рекомендованы для реставрации памятников архитектуры.

На данном слайде представлено изучение микроструктуры разработанного бесцементного отделочного состава в сравнении с известняком.



Образец известняка



Образец разработанного состава



На данном слайде представлена таблица № 2, отражающая технологические и эксплуатационные свойства разработанного состава и покрытий на его основе в сравнении с прототипами.

Таблица № 2

Название состава / Свойства	Разработанная рецептура	РЕНОАРТ	БИРСС	Holvi	ROCKGIDRO
Прочность при сжатии, МПа	1,5	2,0	2,5	-	4
Прочность сцепления, МПа	1,2	0,6	0,6	0,8-1,0	0,3
Когезионная прочность, МПа	0,8	-	-	1,5-1,7	-
Морозостойкость, марка	F35	F25	F25	F25	F35
Удобнонаносимость	хорошая	хорошая	хорошая	хорошая	хорошая
Наличие трещин вследствие усадки	нет	нет	нет	нет	нет
Коэффициент паропроницаемости, мг/(м-ч-Па)	0,063	0,100	0,047	0,051	0,063
Водоудерживающая способность, %	98	96	96	98	97
Жизнеспособность, час	5-7	1	5	6-8	4
Стойкость к статическому воздействию воды при (20±2) °С, час	более 24	24	24	24	24



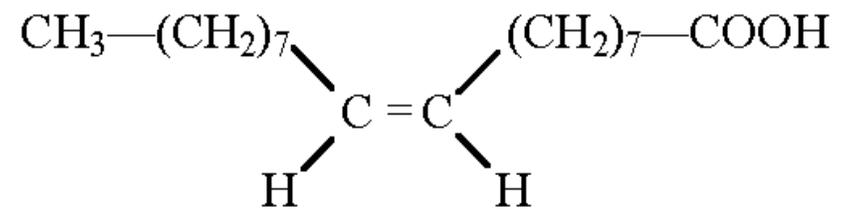
Так как известняк относится к разновидности осадочных карбонатных пород, то он подвержен биоповреждениям. Чем выше пористость, тем больше известняк накапливает влагу в себе, которая способствует развитию разрушений.

Известняк подвергается эрозии по реакции с карбоновыми кислотами, с образованием вторичных минералов, таких как вевелит и ведделит, либо глушинскит ($\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Есть ещё множество видов разрушений, которые ухудшают состояние памятников. Но самыми опасными для известняка являются: грибной мицелий и гипсовая корка, которая образуется при воздействии на CaCO_3 серной кислоты (H_2SO_4) из атмосферы. Они значительно ослабляют прочностные способности материалов кладки, разрушают структуру изнутри и искажают эстетическую целостность сооружения.

На основе одной из основных проблем разрушающих эстетический вид памятников архитектуры, строится гипотеза решения и формирования в составе биоПАВ.

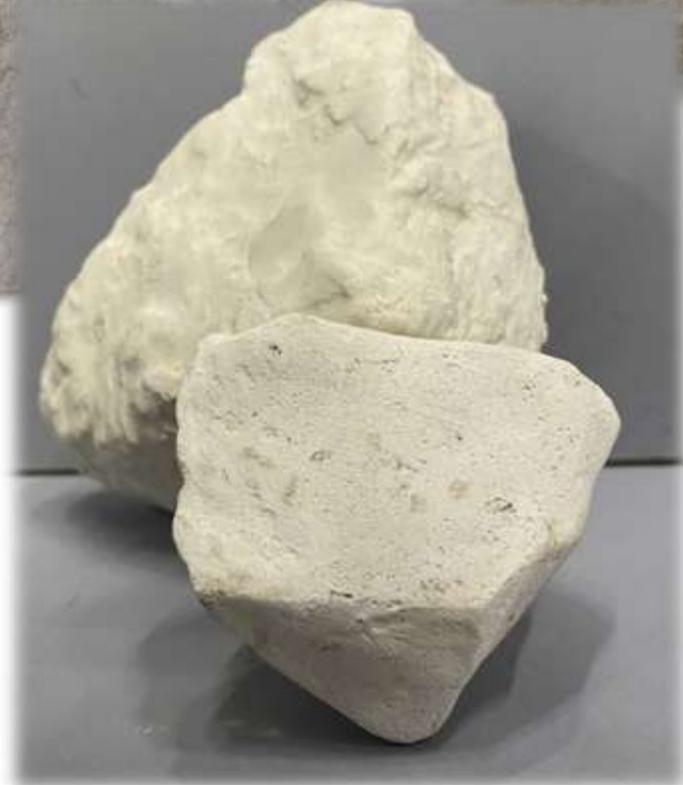
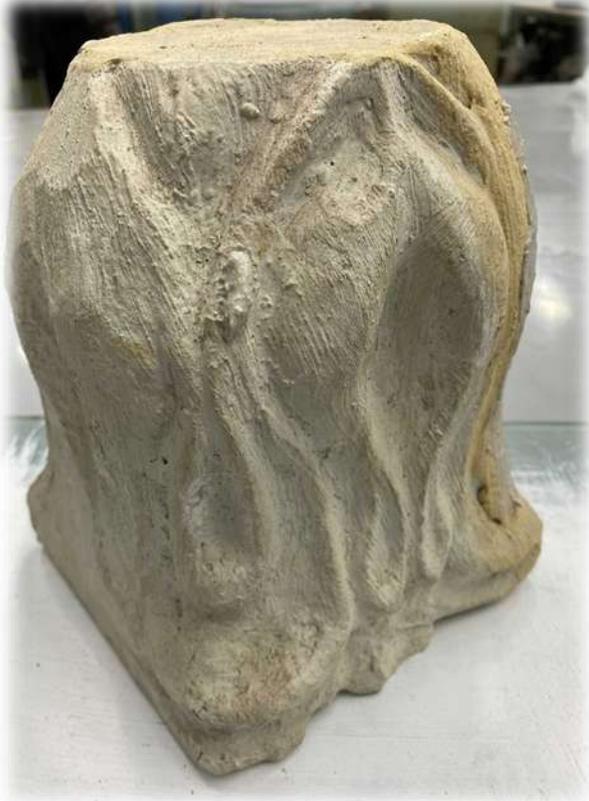
Микологические исследования обнаруживают большое количество грибного мицелия в структуре камня, для нейтрализации негативного воздействия этого фактора на реставрируемый материал. В состав композита вводится олеиновая кислота, способная с ферментами грибных поражений оказывать пластифицирующее воздействие на реставрационный раствор.

Наиболее активное участие в превращениях жиров принимает *Pseudomonas fluorescens* и другие аэробные бактерии *Pseudomonas pyocyanea*, *Chromobacterium prodigiosum*, а также плесневые грибы – *Oidiumlactis* (молочная плесень), *Aspergillus*, *Penicillium*. За счет данного взаимодействия снижается риск поражения грибом и плесенью памятников архитектуры, происходит «лечение» древнего кладочного состава.



**Владимирский
Государственный
Университет**

Результаты реставрации декоративных элементов с использованием разработанных составов



Нами были разработаны бесцементные докомпоновочные составы для реставрации белого камня, идентичные по физико-механическим свойствам, а также по структуре. Исследования показали, что использование извести в качестве основного компонента позволяет достичь максимального уровня сцепления с сохранившимися участками древней кладки. За счет добавления в состав химических добавок, таких как казинат натрия, пластификатор, жидкое каливое стекло значительно усиливаются химические связи, благодаря которым повышается механическая прочность и плотность материала для реставрации белого камня памятников архитектуры. Полученные реставрационные составы с эстетической точки зрения не позволят потерять естественность и живописность облика памятника, сумеют сохранить «патину времени» и показать высокое строительное качество.