

УДК

А.Ф. БУРЬЯНОВ, д-р техн. наук (rga-servis@mail.ru); В.В. КРИВЕНКО, инженер;
А.Д. ЖУКОВ, канд. техн. наук; М.О. АСАМАТДИНОВ, инженер

Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет
(129337, Москва, Ярославское ш., 26)

Имитация мрамора

Имитации мрамора – это материалы, получаемые модификацией воздушных вяжущих (гипса и извести). Развитие технологии модифицированного гипса и извести происходит в направлении достижения конечной прочности изделий, сравнимой с натуральным камнем и повышения их водостойкости. Базой новых методов стали отечественные разработки, основанные на технологии искусственного водостойкого «камня» для фасадных работ. В частности, была создана группа материалов на основе гипса – полимергипсовые отделочные материалы. Эти материалы изготавливаются либо по литьевой, либо по прессовой технологиям.

Ключевые слова: мрамор, структура, декоративность, гажа, оселковый мрамор, известь, гипс

A.F. BUR'YANOV, Doctor of Sciences (Engineering), (rga-servis@mail.ru); V.V. KRIVENKO, Engineer;
A.D. ZHUKOV, Candidate of Sciences (Engineering); M.O. ASAMATDINOV, Engineer
Moscow state university of civil engineering (National Research University) (26, Yaroslavl Highway, Moscow, 129337, Russian Federation)

Marble Imitation

Imitations of marble are materials obtained by the modification of air binders (gypsum and lime). The development of technology of modified gypsum and lime is aimed at achieving the final strength of products comparable with natural stone and at improving their water resistance. Domestic developments on the basis of the technology of artificial water resistant "stone" for façade works became the base of new methods. For example, a group of materials on the basis of gypsum has been created – polymer-gypsum finishing materials. These materials are manufactured either by molding or by press technology.

Keywords: marble, structure, decorativeness, carbonic calcium gypsum, artificial marble, lime, gypsum.

Декоративность мрамора определяется прежде всего четырьмя его свойствами: цветом, рисунком, зернистостью и прозрачностью поверхностного слоя. Именно декоративность, а также высокие (для многих видов) прочностные характеристики материала стали причиной широкого использования в скульптуре, архитектуре и отделке с древнейших времен и до наших дней. К концу XVIII в. доступные месторождения мрамора стали иссякать, что предопределило расширенное использование его ближайших аналогов или материалов-заменителей и в частности гажи и оселкового мрамора (штюка). Этот материал использовался, как правило, при внутренней отделке «элитных» для того времени помещений [1, 2].

В России техника штюка появилась в XVIII в. благодаря итальянским архитекторам, прежде всего А. Кваренги. С тех пор оселковый мрамор повсеместно используется в интерьерах российских и советских жилых и общественных зданий, при выполнении скульптурных и архитектурных форм.

Русский штюк характеризуют две особенности. Во-первых, он не привязан (за исключением раннего периода) к именам мастеров и, во-вторых, создание скульптурных форм не получило сколько нибудь видимого развития. В СССР оселковый мрамор был официальным отделочным материалом: на него существовали СНиПы, а в ПТУ готовили штукатуров-мраморщиков. Этот период закончился с момента выхода постановления ЦК КПСС от 04. 11.1955 года «Об устранении излишеств в проектировании и строительстве», где оселковый мрамор был упомянут в числе дорогостоящих отделочных материалов.

Развитие технологий производства строительных материалов в XX в. позволило создать группу отделочных (облицовочных) материалов, по внешним характеристикам близким к природным мраморам или оселковому мрамору [3, 4]. Основой этих материалов стал гипс, модифицированный специальными добавками и содержащий красители, причем изделия формовались при значительных давлениях.

Гипс (от греч. *gypsos* — мел, известь) — минерал, водная сернокислая соль кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Встречается преимущественно в виде сплошных зернистых (алебастр) и во-

локнистых (селенит) масс, а также различных кристаллических групп (гипсовые цветы и пр.). Гипс выпадает при относительно небольшой солёности, при ее повышении вместо гипса начинает выпадать безводный сернокислый кальций — ангидрит, а затем соли. Вследствие этого гипс часто встречается совместно с ангидритом, реже с галитом и др. солями. Многие месторождения образовались при гидратации ангидрита. Основные месторождения гипса относятся к осадочному типу и широко распространены в отложениях различного возраста.

Гипсовое вяжущее можно получить из природного двухводного гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), называемого гипсовым камнем, природного ангидрида CaSO_4 и некоторых отходов промышленности (фосфогипса, сульфата кальция, образующегося при химической очистке дымовых газов от оксидов серы с использованием известняка). Известны также технологии получения термических ангидритов из двухводного гипса [5, 6]. В зависимости от температуры тепловой обработки сырья гипсовые вяжущие разделяют на две группы: низкообжиговые (до 250°C) и высокообжиговые — свыше 450°C. К низкообжиговым гипсовым вяжущим относятся строительный, высокопрочный и формовочный гипс.

Изделия из гипса, изготовленные стандартными методами, неводостойки: коэффициент размягчения колеблется в пределах 0,3–0,45 и зависит в основном от плотности изделий, обуславливающей пористость. Водостойкость и прочность связываются коэффициентом размягчения, равно отношению прочности образца в водонасыщенном и высушенном состоянии.

При обычном водогипсовом отношении 0,6–0,7 пористость составляет 45–55 % по объему. Поры большого (до 5 мм) размера сообщаются друг с другом, что обеспечивает быстрое поглощение влаги. Вода, удерживаемая физико-механическими силами, состоит из капиллярной и поровой влаги, а также адсорбционных пленок воды. Эту влагу можно удалить при небольших энергозатратах в процессе сушки при 60°C. Отчетливое повышение прочности наблюдается при влажности 2–3% по массе, а изделия с влажностью 1% в два-три раза увеличивают проч-

В/Г	Средняя плотность, кг/м ³	Объем твердой фазы, V _т	Объем жидкой фазы V _ж	Размер грани, b	Площадь грани, b ²	Прирост объема твердой фазы, ΔV	Количество контактов, ΔN
0,8	1000	0,34	0,66	0,684	0,468	0,108	1,45
0,41	1500	0,48	0,52	0,785	0,615	0,162	2,43
0,32	1700	0,54	0,46	0,814	0,663	0,182	2,95
0,26	1850	0,59	0,41	0,85	0,704	0,199	3,5
0,23	1950	0,62	0,38	0,855	0,728	0,209	3,9
0,19	2100	0,67	0,32	0,875	0,766	0,226	4,72
0,15	2350	0,74	0,26	0,905	0,819	0,249	6,4

ность при сжатии в сравнении с влажными образцами. При низкой влажности намокание изделий имеет критическое значение: при влажности 1% по массе увеличение ее на 0,1% приводит к снижению прочности искусственного камня на 8%.

Однако уже в Древнем мире гипс умели делать прочным. Технология прочных гипсовых полов стартует с VII в. до н. э. (раскопки в Израиле южнее озера Тибериас). При раскопках катакомб Парижа часто обнаруживают искусственно выполненные высокопрочные саркофаги из гипса, наиболее древние из которых датируются эпохой Меровингов (VI в.). В Саксен-Анхальте обнаружены остатки полов XI в., прочность которых сравнима с бетоном. Для их изготовления использовали вязущее очень тонкого помола, а водогипсовое отношение было не более 0,4, что позволило уменьшить пористость и увеличить плотность примерно до 2 г/см³. Другим секретом этих полов является использование наполнителя из гипсового камня, измельченного до круглых зерен, не заостренных и не пластинчатых.

С физической точки зрения прочность пространственных структур равна произведению числа контактов между частицами (N) на прочность каждого контакта (P_к):

$$P = N \cdot P_k.$$

С практической точки зрения это означает, что чем больше кристаллов гипса образуется во время твердения, чем мельче они будут, чем плотнее будут контактировать, тем больше будет число контактов и, как следствие, тем выше будет конечная прочность.

Довольно наглядно это можно наблюдать на примере регенерации кристаллической структуры природного гипсового камня. При обжиге природного гипсового камня с образованием β-полугидрата и последующей его гидратацией происходит перекристаллизация, сопровождающаяся увеличением прочности в сравнении с исходным природным камнем. Это является следствием уменьшения размеров кристаллов и формирования новой пространственной структуры, в которой площадь кристаллизационных контактов больше, чем в природном камне.

$$\Delta V = 0,337V_t; N = \frac{\Delta V}{b^2((1-b)/2)}.$$

Низкая прочность искусственного камня — это следствие добавления большого количества воды, что приводит к большой пористости и неразвитой системе кристаллических контактов. При уменьшении воды затворения получается более прочный камень: плотный, сложенный из мелких кристаллов, с развитой площадью кристаллических контактов (табл. 1).

Однако снижение водогипсового отношения, уменьшение пористости и способствование увеличению межкристаллизационных контактов приводят также к увеличению объемного расширения твердой фазы искусственного камня, повышению внутрикристаллического давления и, как следствие, к микрорастрескиванию материала и снижению его прочности.

Величина кристаллизационного давления, возникающего в результате объемного расширения пространствен-

ной структуры искусственного камня, в интервале плотности 1100—1900 г/см³ составляет 0,25—2,18 МПа. Это приводит к растрескиванию и снижению прочности до 49%. Для ликвидации объемного расширения нужно прилагать соответствующее усилие, равное внутрикристаллическому, либо проводить твердение в замкнутом объеме (табл. 2)

В последнем случае компенсация кристаллического давления происходит за счет прорастания кристаллов внутрь порового пространства. В таком сценарии критическим параметром прочности становится плотность искусственного камня. При увеличении плотности выше оптимальной происходит падение прочности. При достижении плотности 2460 г/см³ объем порового пространства критически уменьшается, гидратация достигает значения 52% и ее продолжение может происходить только при увеличении объема системы (табл. 3).

Исторически улучшение качества оселкового мрамора прошло несколько этапов. *Первый этап* был связан с разработкой и применением в архитектуре гипсовых вяжущих все более и более высокой сортности. Сравнение характеристик образцов оселкового мрамора домов Петербурга XVIII и XIX вв. показало постоянное увеличение прочностных характеристик [7, 8]. Это закономерное следствие развития технологии производства гипсового вяжущего, в частности применения термических ангидритов гипса типа белого цемента Кина [5]. Искусственный мрамор из гипсового вяжущего, изготовленный по классическим технологиям, обладает прочностью 1,2—1,6 МПа и средней плотностью 1100—1300 кг/м³.

М.П. Элинзон, получив задание разработать искусственный мрамор для отделки Дворца Советов, начал работу именно с создания технологии получения термического ангидрита — высокопрочного гипса ЛОР [1, 6]. В классической технологии возникала необходимость многоэтапной обработки. Технология изготовления искусственного мрамора состояла из следующих основных операций: очистка и промывка водой облицовываемой поверхности; нанесение грунта; накладывание на высохший грунт лицевого слоя гипсового оселкового мрамора; обработка для придания декоративности.

Этап, связанный с применением высокопрочных гипсов в виде ангидритов, продолжался до 70-х гг. XX в. В настоящее время α-полугидрат является основным в декоративно-прикладных работах.

Второй этап, решивший более сложную проблему, состоял в том, что изменилась композиция воды затворения вяжущего, которая была крайне не технологична. Получающийся камень был низкой прочности (из-за добавки замедлителя — мездрового клея и высокого водогипсового отношения), трескался, деформировался, с трудом поддавался обработке [9, 10]. Основы революционных изменений в этом направлении возникли при возрастающем использовании гипса в строительстве: возникла целая индустрия добавок в сухие смеси и воду затворения, которые делают гипсовое тесто предсказуемым и послушным, а изделия прочными. Этот этап начался в 50-х гг. XX в. и продолжается до наших дней. Конечной целью этих разрабо-

Таблица 2

Давление обжатия, МПа	Время выдержки в пресс-форме, мин							
	0		15		30		45	
	Прочность при сжатии, МПа							
	после расформовки	сухих	после расформовки	сухих	после расформовки	сухих	после расформовки	сухих
15	2,2	3,2	5,8	50	8,9	56	11,8	63
20	2,5	40	9	60	14	70	17,3	75
40	4,6	52	13	70	18,5	80	24	86

Таблица 2

ток является получение гипсовых изделий повышенной прочности и эксплуатационных характеристик путем введения в систему принципиально новых замедлителей, пластификаторов, гидрофобизаторов, а также увеличения плотности материала с помощью различных механических приемов.

Таким образом, имеется возможность получать из гипсового вяжущего изделия, по физико-механическим характеристикам (прочности и водостойкости) превышающие природный гипсовый камень, и сопоставимые с камнями средней прочности, прежде всего с мрамором. Низкая же прочность декоративных изделий из гипса объясняется механическим перемещением строительных

Средняя плотность, кг/м ³	Прочность при сжатии, МПа	Степень гидратации вяжущего, %
1900	68,5	98,6
2020	82,3	99,2
2250	120	96,4
2460	102,8	81,9

приемов составления гипсового теста в область декоративно-прикладного искусства. При таком подходе задачи производства решаются только частично: изделия остаются непрочными.

Список литературы

- Кривенко В.В., Овчинский Д.В., Вайнштейн М.М., Бурьянов А.Ф., Гончаров Ю.А. Оселковый мрамор: древние традиции и современные технологии // *Строительные материалы*. 2008. № 8. С. 16–18.
- Бурьянов А.Ф., Кривенко В.В., Жуков А.Д. Мраморный мир // *Технологии интеллектуального строительства*. 2014. № 4. С. 54–59.
- Орешкин Д.В., Семенов В.С. Современные материалы и системы в строительстве – перспективное направление обучения студентов строительных специальностей // *Строительные материалы*. 2014. № 7. С. 92–94.
- Жуков А.Д., Коровяков В.Ф., Наумова Т.А., Асаматдинов М.О. Штукатурные смеси на основе глиногипса // *Научное обозрение*. 2015. № 10. С. 98–101.
- Коровяков В.Ф. Перспективы применения водостойких гипсовых вяжущих в современном строительстве // *Материалы Всероссийского семинара «Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий»*. Москва. 2002. С. 51–56.
- Румянцев Б.М., Жуков А.Д. Принципы создания новых строительных материалов // *Интернет-Вестник ВолгГАСУ*. Серия Политематическая. 2012. Вып. 3. [http://vestnik.vgasu.ru/attachments/RumyantsevZhukov-2012_3\(23\).pdf](http://vestnik.vgasu.ru/attachments/RumyantsevZhukov-2012_3(23).pdf). (дата обращения 06.04.2016).
- Соков В.Н., Бегляров А.Э., Жабин Д.В., Землянушнов Д.Ю. О возможности создания эффективных теплоизоляционных материалов методом комплексного воздействия на активные подвижные массы гидротеплового поля // *Промышленное и гражданское строительство*. 2012. № 9. С. 17–19.
- Бессонов И.В. Гипсовые материалы нового поколения для отделки фасадов зданий // *Материалы Всероссийского семинара «Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий»*. М.: РААСН. 2002. С. 82–87.
- Жуков А.Д., Орлова А.М., Наумова Т.А., Никушкина Т.П., Майорова А.А. Экологические аспекты формирования изоляционной оболочки зданий // *Научное обозрение*. 2015. № 7. С. 209–212.
- Бурьянов А.Ф., Кривенко В.В., Жуков А.Д. Физико-химическая природа декоративности мрамора // *Строительные материалы*. 2015. № 11. С. 78–81

References

- Krivenko V.V., Ovchinskii D.V., Vainshtein M.M., Bur'yanov A.F., Goncharov Yu.A. Physical-Chemical Nature of Marble Decorativeness. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2008. No. 8, pp. 16–18. (In Russian).
- Bur'yanov A.F., Krivenko V.V., Zhukov A.D. Marble world. *Tekhnologii intellektual'nogo stroitel'stva*. 2014. No. 4, pp. 54–59. (In Russian).
- Oreshkin D.V., Semenov V.S. Modern Materials And Systems In The Construction Are Perspective Direction Of Teaching Of Construction Specialties. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2014. No. 7, pp. 92–94. (In Russian).
- Zhukov A.D., Korovyakov V.F., Naumova T.A., Asamatdinov M.O. Plaster mixes on the basis of a glinogips. *Nauchnoe obozrenie*. 2015. No. 10, pp. 98–101. (In Russian).
- Korovyakov V.F. Prospects of application waterproof plaster knitting in modern construction. *Materials of the All-Russian seminar "Increase of production efficiency and use of plaster materials and products"*. Moscow. 2002, pp. 51–56. (In Russian).
- Rumyantsev B.M., Zhukov A.D. Principles of creation of new construction materials. *Internet-Vestnik VolgGASU. Seriya Politematicheskaya*. Iss. 3. [http://vestnik.vgasu.ru/attachments/RumyantsevZhukov-2012_3\(23\).pdf](http://vestnik.vgasu.ru/attachments/RumyantsevZhukov-2012_3(23).pdf). (date of access 06.04.2016). (In Russian).
- Sokov V.N., Beglyarov A.E., Zhabin D.V., Zemlyanushnov D.Yu. About opportunities of creation of effective heat-insulating materials by method of complex impact on active mobile masses hydroheatforce field. *Promyshlennoe i grazhdanskoe stroitel'stvo*. 2012. No. 9, pp. 17–19. (In Russian).
- Bessonov I.V. Plaster materials of new generation for finishing of facades of buildings. *Materials of the All-Russian seminar "Increase of production efficiency and use of plaster materials and products"*. Moscow: RAASN. 2002, pp. 82–87. (In Russian).
- Zhukov A.D., Orlova A.M., Naumova T.A., Nikushkina T.P., Maiorova A.A. Ecological aspects of formation of an insulating cover of buildings. *Nauchnoe obozrenie*. 2015. No. 7, pp. 209–212. (In Russian).
- Bur'yanov A.F., Krivenko V.V., Zhukov A.D. Physical-Chemical Nature of Marble Decorativeness. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2015. No. 11, pp. 78–81. (In Russian).