УДК 691
(075.8)

В.А. Тюльнин

ДЕКОРАТИВНЫЕ КАМНИ-КОМПОЗИТЫ НА МАГНЕЗИАЛЬНОЙ ОСНОВЕ И ЦВЕТНОКАМЕННЫЕ ВЫСОКО АДГЕЗИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ АРХИТЕКТУРНО-СТРОИТЕЛЬНОГО ДИЗАЙНА

Разработаны составы и технология получения декоративных магнезиальных камней-композитов и цветнокаменных высокоадгезионных покрытий на их основе. В качестве наполнителей и заполнителей композитов использовались цветные высокопрочные горные породы различной дисперсности. Показано, что магнезиальные декоративные материалы по целому ряду свойств превосходят аналогичные материалы на традиционных цементных вяжущих. Путем модифицирования высокодисперсных магнезиальных систем поверхностно-активными веществами (ПАВ) получены смеси, обладающие при их затворении высокой подвижностью массы и способностью растекаться по большой поверхности с последующим самовыравниванием. При отверждении массы образуется прочное (R-сжатия до 40 МПа) каменное покрытие с адгезией к поверхности 2–8 МПа. Толщину покрытия можно менять от 2 до 10 мм. Получено и запатентовано много новых декоративных композитов и защитных цветнокаменных покрытий для использования в архитектурном и строительном дизайне. Кратко изложены технологические аспекты получения композиций и нанесения покрытий на различные строительные материалы.

Ключевые слова: декоративные магнезиальные композиты, цветнокаменные покрытия, свойства композиций, технология.

Магнезиальное вяжущее (цемент Сореля) – высокоактивный мелкокристаллический MgO, получаемый путем умеренного обжига магнезита, брусита или доломита, относится к первому классу вяжущих [1]. В отличие от традиционных цементов, твердеющих за счет гидратационных процессов при взаимодействии с водой исходных дисперсных веществ с последующим образованием кристаллогидратов, в цементе Сореля происходят интенсивные межфазовые взаимодействия в системах $MgO – MgCl_2(MgSO_4) – H_2O$ или $MgO – MgCl_2(FeSO_4) –$

ISSN 0236-1493. Горный информационно-аналитический бюллетень. 2016. № 10. С. 222–224.

H_2O с образованием спутанно-волокнистой полимероподобной структуры, состоящей из гидроксохлоридов магния (или железа). Цемент Сореля превосходит портландцемент по ряду свойств: он образует более эластичные материалы с повышенной прочностью при изгибе и растяжении (при равной прочности на сжатие), более высокую износостойкость, устойчивость к действию нефтепродуктов и органических растворителей, солей, щелочей; материалы не требуют влажного хранения при отверждении. Характерной особенностью магнезиального цемента является совместимость его не только с неорганическими, но и со многими органическими веществами, что позволяет использовать широкий ассортимент наполнителей и модифицирующих добавок при создании новых материалов. Материалы на его основе имеют, как правило, яркую цветовую окраску, беспыльны и трещиноустойчивы.

В Горном институте Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» автором настоящей работы на протяжении последних 15 лет проводились разработки декоративных материалов и цветных самовыравнивающихся высокоадгезионных композиций на магнезиальной основе для архитектурного и строительного дизайна.

В качестве наполнителей и заполнителей, созданных композиционных материалов использовались преимущественно цветные высокопрочные горные породы различных регионов: граниты и гранито-гнейсы (Украина, Архангельская и Ленинградская области), кварцит, шунгит (Карелия), известняк, доломит (Подмосковье), диорит (Челябинская область), волластонит (Алтай), серпентинит (Карачаево-Черкесия), очищенный кварцевый песок и кварцевая мука Раменского ГОК (Московская область). Породы, используемые в качестве заполнителя, измельчались до размеров 1,0–10,0 мм, а наполнители подвергались тонкому диспергированию от 1000 мкм до размеров частиц субнано-диапазона (десятых долей мкм). Наполнение магнезиальных композиций производилось полидисперсными фракциями: 0,1–1,0; 5,0–30; 200–1000 мкм, взятыми в заданных количественных соотношениях.

Диспергирование минеральных веществ осуществлялось с использованием ударно-центробежной, воздухоструйной мельниц и электромагнитного аппарата, позволяющего измельчать твердое вещество до размеров нано-диапазона (менее 100 нм). Распределение частиц по размерам определялось с помощью лазерного анализатора Fritsch Analysette 22 Nanotech.

Цветовая гамма материалов обеспечивалась как материнской окраской используемых горных пород, так и пигментированием различными светостойкими красителями производства Lanxess, Bayer (Германия) и ряда отечественных фирм.

Цветные бетоны (агломераты) и агломерированные облицовочные материалы

Разработаны рецептуры агломератов с использованием в качестве заполнителей цветных горных пород фракций 1,0–10 мм. Определены оптимальные соотношения между связующим, наполнителем и заполнителем, а также величины водотвердых отношений (В/Т), обеспечивающие получение удобоукладываемых масс при затворении смесей и минимальную пористость отвержденного материала.

На рис. 1 представлены фотографии некоторых образцов цветных агломерированных материалов.

Прочность агломератов зависит от ряда факторов: от величины В/Т, вида наполнителя и заполнителя, плотности растворно-затворителя, вида и концентрации пластифицирующей добавки. Установлено, что оптимальная плотность затворителя составляет 1,19–1,25 г $\cdot$ см$^{-3}$, а величина водотвердого отношения В/Т = 0,40–0,50.

При правильно выбранном суперпластификаторе и оптимальных значениях В/Т и плотности затворителя прочность об-

Рис. 1. Фотографии образцов некоторых цветных агломерированных материалов

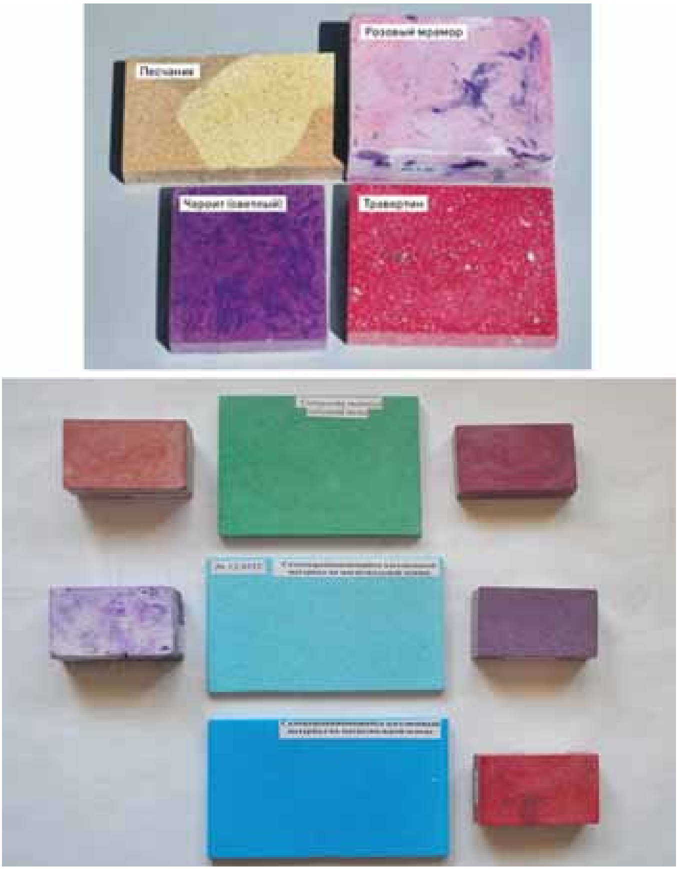

Рис. 2. Фотографии образцов декоративных композитов

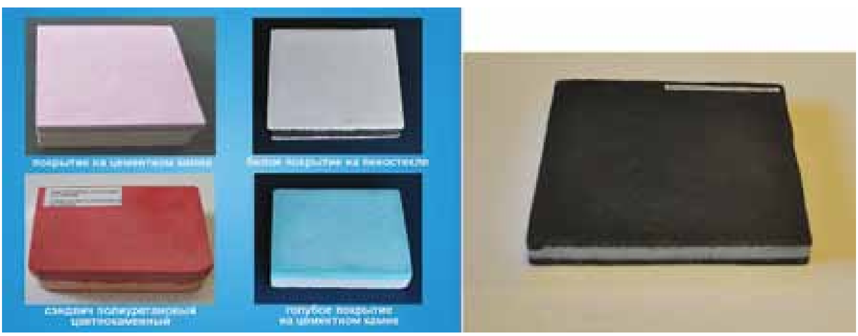

Рис. 3. Фотографии цветнокаменных самонивелирующихся покрытий, нанесенных на поверхности разной природы

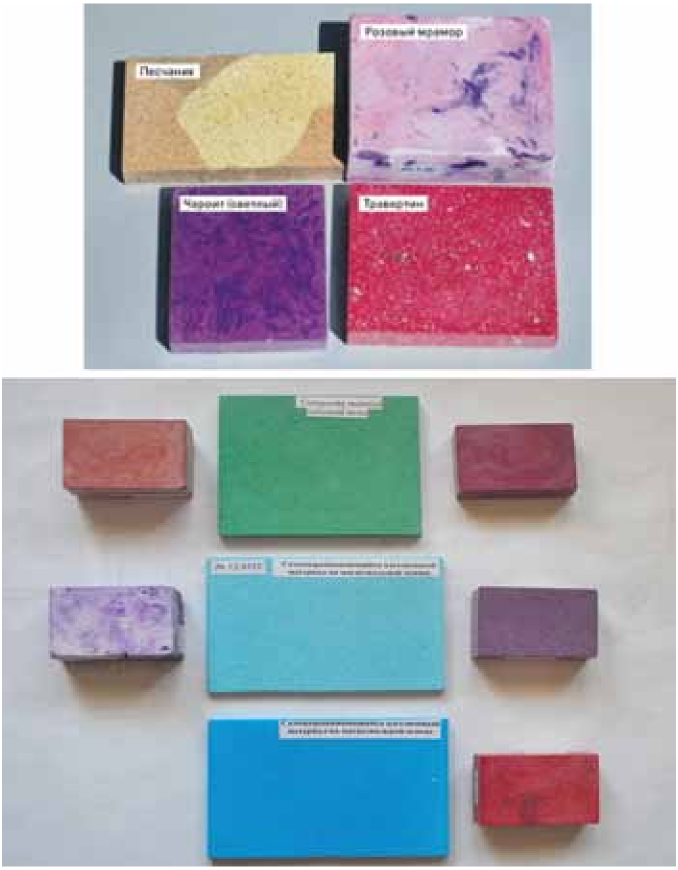

Рис. 2. Фотографии образцов декоративных композитов

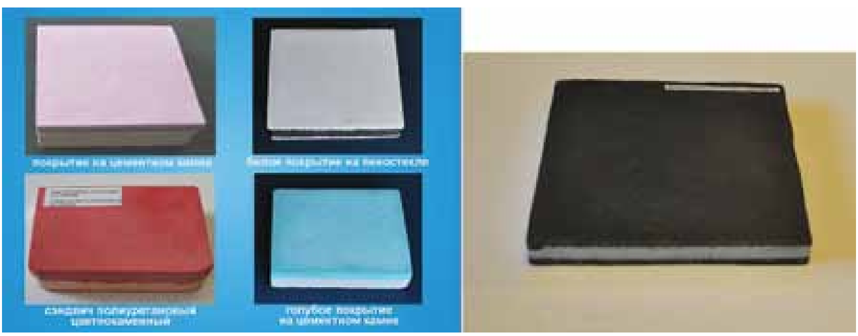

Рис. 3. Фотографии цветнокаменных самонивелирующихся покрытий, нанесенных на поверхности разной природы

композитов с различной яркостью цветов и оттенков на основе систем с тонкодисперсными ингредиентами (магнезиальным вяжущим, минеральными наполнителями, пигментирующими и модифицирующими поверхностно-активными веществами). Кроме того, на основе таких тонкодисперсных систем можно получать высокоподвижные самовыравнивающиеся цветные композиции с высокой адгезией к поверхностям разной природы. Это позволяет наносить цветнокаменные покрытия различной толщины (от 2 до 10 мм) на различные строительные и архитектурные изделия и конструкции.

Автором разработаны и запатентованы [2–6] составы и технологии получения камней-композитов с различной цветовой гаммой и композиций с самовыравнивающейся поверхностью для цветнокаменных покрытий.

На рис. 2 и 3 представлены фотографии некоторых декоративных камней-композитов и цветнокаменных покрытий на поверхностях различных строительных материалов.

Свойства самовыравнивающихся композиций:

- время жизнеспособности в высокоподвижном текучем состоянии массы от 1 до 4,5 ч;
- самовыравнивание и самоформирование гладкой эстетичной поверхности;
- широкая цветовая гамма цветнокаменных материалов;
- прочность при сжатии 32–40 МПа, прочность при изгибе 9,5–16 МПа;
- истираемость 0,20–0,25 г $\cdot$ см$^{-2}$;
- температурный диапазон эксплуатации –50 +50 °С;
- негорючесть;
- водопоглощение по массе 2–3,5%;
- адгезия к поверхностям разной природы (бетону, природному камню, стеклу, керамике, черным металлам, полиуретану) 2,0–8,0 МПа;
- устойчивость к действию масел, нефтепродуктов;
- беспыльность;
- антистатичность;
- биоцидность и биостойкость (устойчивость к образованию грибка).

Особый интерес представляет нанокомпозит «Шунгилит» [5, 6], наполнителем которого является тонкодисперсный природный шунгит. Высокоадгезионное шунгилитие покрытие на органический теплозвукоизоляционный материал представлено на рис. 3, справа («сэндвич»). Шунгилит обладает как всеми перечисленными выше свойствами, присущими магнезиальным самовыравнивающимся композициям, так и свойствами, характерными для материнского шунгита [7]: композит электропроводен, имеет черный цвет с эстетичной поверхностью, ослабляет радиоизлучения с частотами более 30 МГц. Как известно, природный шунгит обладает также лечебно-оздоровительными свойствами [7, 8], что подтверждено клинически [9]. Можно полагать, что сочетание шунгитовой породы в Шунгилите с магнезиальным затворителем $MgCl_2$, представляющим собой основу морской соли, не только сохраняет, но и усиливает благотворное влияние на здоровье человека.

Технология изготовления самовыравнивающихся композиций и нанесения покрытий

Сухая смесь заданного состава с тонкодисперсными ингредиентами затворяется при комнатной температуре на растворе бишофита ($MgCl_2$) плотностью 1,17...1,30 кг/л до образования высокоподвижной растекающейся консистенции (расплыв пятна по Сутторду 23...27 см), самовыравнивающейся под действием сил гравитации. Полученная масса далее наносится на горизонтальную поверхность изделия или конструкции (плита, блок, панель и др.) путем разлива или распыления. Минимальная толщина покрытия определяется подвижностью затворенной массы, состоянием поверхности, на которую она наносится и составляет 1–4 мм. Используя ограничители площади растекания, толщину покрытия можно увеличивать до 10 мм и более.

Отверждение цветного покрытия происходит при комнатной температуре на воздухе. Цветнокаменные композиции являются быстротвердеющими, их полное отверждение происходит за 6–8 часов, а за сутки они набирают до 50% от нормированной прочности (28 суток). Все созданные композиции обладают высокой адгезией к различным материалам и при нанесении на поверхность они самопроизвольно формируют ровные, гладкие покрытия (рис. 3).

Важную роль в технологии цветных самовыравнивающихся композиций с высокой адгезионной способностью играют органические поверхностно-активные вещества (ПАВ), супер- и гиперпластификаторы. Вид и концентрация ПАВ определяются их функциональной ролью, составом микрогетерогенной системы с учетом особенностей строения и механизма отверждения затворенной магнезиальной массы. Пластифицирующие ПАВ (такие как саполимеры винил-ацетат – версатат, метилацетат-акрилат, поликарбоксилаты и др.) выполняют, как правило, многофункциональную роль:

• при адсорбции ПАВ на частицах наполнителя возникает одноименный заряд, препятствующий слипании частиц; это снижает трение между частицами суспензий затворенных масс;

• при определенных концентрациях ПАВ образуют органические пленки, препятствующие диффузии ионов (возникающих при диссоциации карбонатов и сульфатов) на поверхность композиций и возникновению на них «высолов». Кроме того, пленки препятствуют проникновению влаги в объем материала.

• взаимодействие ПАВ с высокодисперсными частицами наполнителя и вяжущего оказывает, как правило, решающее влияние на процесс отверждения массы. Взаимодействие частиц приводит к появлению органоминеральных новообразований и снижению поверхностного натяжения на границе раздела фаз «твердое тело – жидкость», в результате чего интенсифицируются процессы формирования новообразований с последующей кристаллизацией.

Практическое использование

Созданные декоративные камни-композиты на магнезиальной основе и цветнокаменные самовыравнивающиеся композиции с уникальным сочетанием свойств предназначены для дизайнерских работ в архитектурно-строительном комплексе:

• изготовление методом литья декоративных изделий и конструкций практически любых форм и размеров без использования дорогостоящих систем вибро-вакуумного прессования;

• нанесение цветнокаменных защитных покрытий различной толщины на строительные изделия и конструкции (бетонные, шлакобетонные плиты, блоки, панели, межкомнатные перегородки и т.д.);

• изготовление цветных бесшовных, беспыльных наливных полов, подоконных плит, лестничных ступеней;

• обогревательные безожоговые магнезиально-шунгитовые покрытия (стены, полы лечебно-оздоровительных учреждений (больницы, санатории, дома отдыха), атомных электростанций, подземных сооружений; создание спелеокамер, гротов из магнезиально-шунгитовых композитов (лечение бронхиальных и легочных заболеваний);

• реставрационные работы, тампонирование трещин разрушающихся зданий и сооружений. Укрепление слабых пластов горных пород, в том числе угольных.

Цветные стеклокристалиты

Разработаны и синтезированы высокодекоративные стеклокристаллические материалы [10, 11] по цветовой гамме и текстуре которые подразделены на две группы: материалы с цветовой гаммой природных поделочных и ювелирно-поделочных камней и материалы, не имеющие природных аналогов. Синтез материалов осуществляется по высокотемпературной технологии путем управляемого формирования структуры медленно охлаждаемого сложного силикатного расплава заданного состава, содержащего красящие ионы ζ- или f-элементов [10].

На рис. 4 представлены фотографии некоторых разновидностей полученных материалов.

Из цветных стеклокристалитов можно изготовлять декоративно-художественные изделия сложных конфигураций методом литья (из расплава). Изготовление таких изделий из природного камня представляет собой трудоемкий процесс. Перспективны стеклокристалиты для получения многоцветных орнаментов, художественных панно и составлении античных мозаик [11]. Часто используемая в этих целях цветная керамика не обладает достаточной яркостью, насыщенностью и игрой цветов, а ограниченность цветов и оттенков у набора природных камней не дает возможности точно выразить художественный замысел.

Свойства:

- высокая механическая прочность ($\sigma_{сжатия} > 100$ МПа);
- плотность 2,45–2,75 г · см$^{-3}$;
- твердость по шкале Мооса 5,0–6,5;
- температура начала деформации ($t_{размягчения} \geq 600$ °C);
- неограниченная возможность вариации цветовых оттенков, насыщенности цветов, текстур материалов;
- атмосферо- и водостойкость.

Стеклокристалитами можно инкрустировать высокоадгезионные поверхности цветных магнезиальных композиций, что позволяет усилить декоративные свойства последних и расширить диапазон возможных декораций.

Цветные стеклокристалиты и инкрустированные ими магнезиальные композиции могут быть использованы при отделке и реставрации храмов, церквей, музеев, станций метро, торговых и выставочных залов, ресторанов, баров и других элитных помещений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Каминскас А.Ю.* Технология строительных материалов на магнезиальном сырье. — Вильнюс: Мокслас, 1987. — 344 с.
2. *Тюльнин В.А.*, *Чумак В.Г.* Патент РФ № 2378218. Сырьевая композиция для изготовления строительных материалов и изделий. — 2010.
3. *Тюльнин В.А.* Патент РФ № 2415099. Композиционный материал на магнезиальной основе. — 2011.
4. *Тюльнин В.А.* Патент РФ № 2453516. Самовыравнивающаяся магнезиальная композиция. — 2012.
5. *Тюльнин В.А.*, *Резниченко С.С.*, *Тюльнин Д.В.* Сухая композиция на основе шунгита для получения материалов с уникальным сочетанием свойств (Шунгилит). Патент РФ № 2540747. — 2014.
6. *Тюльнин В.А.* Композиционные материалы на основе высокодисперсных шунгитовых пород // Известия вузов. Горный журнал. — 2015. — № 2. — С. 72—74.
7. *Филлипов М.М.* Шунгитоносные породы Онежской структуры. — Петрозаводск, 2002. — 280 с.
8. *Рысьев О.А.* Шунгит — вечный хранитель здоровья. — М.–СПб.: Изд-во «Диля», 2001.
9. *Пирятинская В.А.*, *Грибанова Т.В.*, *Лалиева А.М. и др.* Клиническая оценка эффективности шунгитовой наружной терапии в практике дерматологии / Материалы научно-практической конференции «Опыт применения материала шунгит в курортологии» СПб., Государственная медицинская академия им. И.И. Мечникова. — СПб.,1998.
10. *Тюльнин В.А.* Окрашивающие центры в цветных стеклокристалитах // Горный вестник. — 1998. — № 6.
11. *Тюльнин В.А.* Разработка новых технологий и материалов с использованием отходов горных предприятий и создание на их базе высокоэффективных вспомогательных производств // Известия вузов. Горный журнал. — 1998. — № 9/10. — С. 129—123. ГИАБ

КОРОТКО ОБ АВТОРЕ

Тюльнин Валентин Александрович — доктор химических наук, профессор, НИТУ «МИСиС»,
e-mail: ud@msmu.ru.

Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten'. 2016. No. 10, pp. 222–224.

UDC 691 (075.8)

V.A. Tyul'nin

MAGNESIAN-COMPOSITE DECORATIVE STONES AND HIGH-ANCHOR COLOR STONE COATS FOR ARCHITECTURAL DESIGN

There have been developed compositions and the methods of getting decorative magnesium stones-(composites), and on their basis decorative high adhesive coating. As fillings of composites we have used high-strength colour rocks of different dispersity.

It is shown that magnesium decorative materials are superior, in many ways, to similar conventional materials based on cement adhesives: magnesium base allowes to get a wide-range of colour intensity, brightness materials; materials are more elastic, and more resistant to cracks, and wear; magnesium based composites compared to portland type cement material have the strength which is 2–2,5 times higher at bending and axis tension; they have high adhesive properties to both non-organic and many organic matter; magnesium- based composites are dust-free, antistatic and bioresistant; they are chemically resistant to oil and petroleum products actions, as well as (salt) nitrite solutions, acids, alkaline, spirits, acetone and other solvents.

By modifying high dispersive magnesium systems with the help of surface-active substances we have received solutions having high-motion mass capacity at shutting. They are aslo capable of scattering across large surface with subsequent self-levelling. As a result of mass hardening strong stone coating (R compression up to 40 MPa) with adhesive to surface 2…8 MPa has been formed. Surface brightness can be varied ranging from 2–10 mm.

Many new decorative composites and protective colour-stone surfaces to be used in architect and construction design have been made and patented.

There is a brief outline of technological aspects to make composites and coatings for different construction materials.

Key words: decorative magnesia composites, cvetochnye coating properties of the compositions, technology.

AUTHOR

Tyul'nin V.A., Doctor of Chemical Sciences, Professor,
National University of Science and Technology «MISiS»,
119049, Moscow, Russia, e-mail: ud@msmu.ru.

REFERENCES

1. Kaminskas A. Yu. *Tekhnologiya stroitel'nykh materialov na magnezial'nom syr'e* (Technology of building materials based on magnesian crude products), Vil'nyus, Mokslas, 1987, 344 p.

2. Tyul'nin V. A., Chumak V. G. *Patent RU 2378218*, 2010.

3. Tyul'nin V. A. *Patent RU 2415099*, 2011.

4. Tyul'nin V. A. *Patent RU 2453516*, 2012.

5. Tyul'nin V. A., Reznichenko S. S., Tyul'nin D. V. *Patent RU 2540747*, 2014.

6. Tyul'nin V. A. *Izvestiya vuzov. Gornyy zhurnal*. 2015, no 2, pp. 72–74.

7. Fillipov M. M. *Shungitonosnye porody Onezhskoy struktury* (Shungite-bearing rocks of the Onega structure), Petrozavodsk, 2002, 280 p.

8. Rys'ev O. A. *Shungit vechnyy khranitel' zdorov'ya* (Shungite—Eternal health keeper), Moscow–Saint-Petersburg, Izd-vo «Dilya», 2001.

9. Piryatinskaya V. A., Gribanova T. V., Lalieva A. M. *Materialy nauchno-prakticheskoy konferentsii «Opyt primeneniya materiala shungit v kurortologii»* (Experience of Shungite Application in Balneology: Scientific–Practical Conference Proceedings), Saint-Petersburg, 1998.

10. Tyul'nin V. A. *Gornyy vestnik*. 1998, no 6.

11. Tyul'nin V. A. *Izvestiya vuzov. Gornyy zhurnal*. 1998, no 9/10, pp. 129–123.