

УДК [679.8:622.02:504](043.3)

Камських О. В., к.т.н., доцент (Житомирський державний технологічний університет)

ДОСЛІДЖЕННЯ ТА РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЙ ЗМЕНШЕННЯ НЕГАТИВНОГО ВПЛИВУ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА НА ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ЛАБРАДОРИТІВ

Встановлено вплив напрямків дощових вітрів і фізико-механічних властивостей декоративного каменю на інтенсивність корозійних процесів. Досліджено зміну декоративності виробів із лабрадоритів унаслідок корозійних процесів у різних агресивних середовищах, встановлена залежність між швидкістю корозії й межею міцності на стиск декоративного каменю, між водопоглинанням і швидкістю корозії. Доведено наявність тісного зв'язку між межею міцності декоративного каменю на стиск і відносною площею корозійного руйнування поверхні лабрадоритів.

Ключові слова: лабрадорит, корозійні процеси, агресивні середовища.

Актуальність питання. Природний декоративно-облицювальний камінь широко застосовується для внутрішнього і зовнішнього облицювання будівель та споруд, виготовлення кам'яної дорожньо-будівельної продукції, ритуальних та архітектурно-будівельних виробів різного призначення. Зовнішнє облицювання споруд виконують, головним чином, природною кам'яною продукцією з високоміцних гірських порід, таких як граніти, гранодіорити, лабрадорити, габро, анортозити, діорити, габронорити та ін. З цих же каменів виготовляють архітектурно-будівельну продукцію, яка монтується й експлуатується під відкритим небом, а також значну кількість монументальної продукції (п'єдестали, стилобати, колони) та ритуальні вироби. Кам'яні вироби з габроїдних порід є найменш стійкими до агресивних чинників зовнішнього середовища порівняно з іншими високоміцними породами, які використовуються для зовнішнього облицювання будівлі, споруд. На кам'яні вироби, що експлуатуються під відкритим небом, впливають метеоролого-кліматичні фактори, чинники механічного й хімічного впливу. З урахуванням того, що атмосферне повітря та атмосферні води з кожним роком стають все агресивнішими за рахунок надходження до них оксидів Сульфуру, Нітрогену, Карбону та інших ін-

гредієнтів, то й кам'яні вироби піддаються корозії, в окремих випадках – значній. Тому вивчення питання обробки виробів із природного каменю з метою підвищення його довговічності має досить актуальне значення.

Постановка завдання. Встановлення закономірностей корозійного руйнування декоративного каменю під дією агресивних агентів зовнішнього середовища, розробка методів зниження негативної дії зазначеного чинника.

Викладення основного матеріалу. Дослідженням корозійної стійкості виробів з природного каменю в різний час займалися такі вчені, як Малин В.І. [1, 2], Вікторов А.М., Вікторова Л.О. [2], Ковельман І.О. [3], Герасименко О.О. [4], Митрохин О.В. [5]. У більшості праць були розглянуті лише загальні аспекти корозійної стійкості декоративного каменю.

Запаси лабрадоритів складають близько 40% загальних запасів габроїдних порід Житомирської області. У сучасному стані каменедобувної галузі показано, що порівняно великі запаси лабрадоритів та унікальні декоративні властивості зумовили широке його використання для виготовлення різних виробів, у тому числі – для зовнішнього оздоблення будівель і споруд.

Значний об'єм виробів зазнає постійного впливу зовнішнього середовища (65%), що призводить до певних пошкоджень, які проявляються у зміні декоративних і технологічних властивостей декоративного каменю. Особливо це стосується виробів із лабрадоритів, що використовуються в умовах сучасного агресивного міського середовища. Корозія кам'яних виробів у зовнішньому облицюванні споруд залежить від вмісту в оточуючому середовищі агресивних речовин техногенного та природного походження, хімічних і петрографічних особливостей каменю, від часу експлуатації кам'яного виробу, ступеня його полірування, а також від погодно-кліматичних умов. Вивчення закономірностей хімічного вивітрювання дає змогу варіювати видами каменю для зовнішнього облицювання в умовах різних кліматичних зон, забезпечувати певний рівень відповідного виду полірування каменю.

У результаті вивчення механізму руйнування структури породоутворюючих мінералів під час корозії було встановлено, що дослідження характеру руйнування окремих мінералів не дозволить отримати абсолютно точне уявлення про механізм корозії декоративного каменю, оскільки на руйнування одного мінералу впливає корозія механохімічних складових інших мінералів, тобто взаємодія проявляється не тільки на іонному й молекулярному, але й на фізико-механічному і мінеральному рівнях.

Доведено, що дослідження механізму механо-хімічної корозії декоративного каменю повинно включати вивчення його стійкості до впливу сульфатної кислоти й гідроксиду натрію як агентів техногенно-природного характеру, що найбільш інтенсивно сприяють руйнуванню декоративного каменю.

Встановлено, що на механо-хімічні властивості каменю значною мірою впливають метеоролого-кліматичні умови експлуатації, зокрема, переважні напрями дощових вітрів. Декоративний камінь на монументі Слави (м. Житомир), який облицьовано Головинським лабрадоритом (рис. 1), має найбільшу площу порушення поверхні для азимутів $40\text{--}100^\circ$ і $160\text{--}220^\circ$.

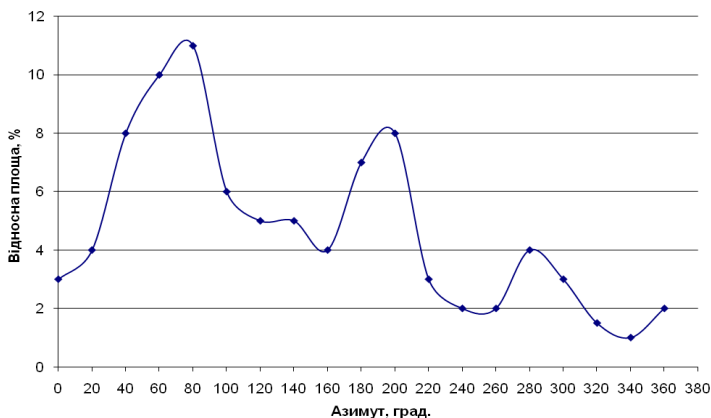


Рис. 1. Залежність відносної площі порушення поверхні декоративного каменю від азимуту

Проведений порівняльний аналіз способів оцінки корозійної стійкості декоративного каменю показав, що більшість критеріїв, які використовуються для оцінки цієї властивості, ґрунтуються на різних фізичних і хімічних характеристиках. Загальним їх недоліком є те, що вони оцінюють стійкість декоративного каменю тільки до дії одного з чинників, у той час, як природний камінь зазнає, як правило, комплексно впливу декількох факторів.

У зв'язку із цим показником механо-хімічної стійкості лабрадориту при дослідженні його корозійного руйнування з точки зору експлуатації виробів може виступати швидкість корозії, тобто показник, який показує, наскільки на одиниці площі зразка зміниться його властивість за час дії шкідливого фактора. З урахуванням усіх вищенаведених міркувань пропонується швидкість корозії визначати як втрату ваги зразка

з одиниці площі за певний проміжок часу:

$$k = \frac{m_0 - m_n}{F \cdot n}, \quad (1)$$

де k – швидкість корозії, $(\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год.}))$; m_0 – вага зразка до випробувань, г ; m_n – вага зразка після випробувань, г ; F – площа поверхні зразка, м^2 ; n – тривалість випробувань, год.

Дослідження корозійної стійкості декоративного каменю в кислотному середовищі виявило, що втрата ваги зразків лабрадоритів становить 0,3–3,7% від початкової ваги. Крім того, спостерігається доволі значне збільшення втрати ваги (майже у 12 разів) унаслідок кислотної корозії зразків зі збільшенням тривалості впливу.

Результати проведених експериментів показали, що швидкість корозії лабрадоритів значно вища в кислотному середовищі (приблизно в 21,4 рази). Швидкість корозії впродовж дослідження як у лужному, так і в кислому середовищі, збільшувалась (рис. 2, а, б), що свідчить про хімічні реакції між хімічними елементами, що входять до складу породи, та йонами H^+ і OH^- .

Інтенсивність корозії в лужному середовищі менша, ніж у кислотному (в середньому на 12 %). У загальному вигляді корозія може бути спрогнозованою поліномом другого порядку:

$$y = -ax^2 + bx + c, \quad (2)$$

де $a = 7 \cdot 10^{-7}$; $b = 0,0019$; $c = 0,2651$ – корозія під дією сульфатної кислоти ($r=0,92$);

$a = 0,1 \cdot 10^{-7}$; $b = 4 \cdot 10^{-5}$; $c = 0,0371$ – корозія під дією гідроксиду натрію ($r=0,87$).

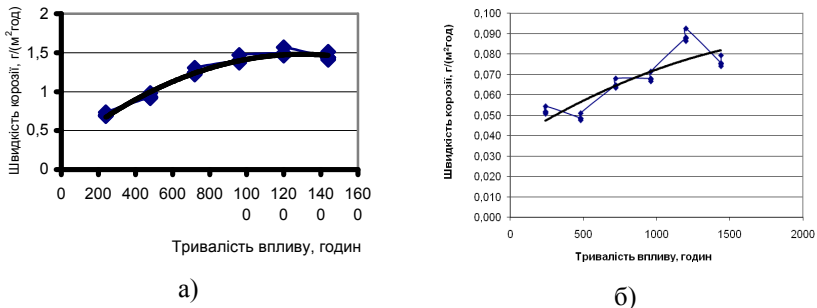


Рис. 2. Залежність швидкості корозії лабрадоритів від тривалості дії:
а – сульфатної кислоти і б – гідроксиду натрію

Вплив корозійних процесів на властивості декоративного каменю, що полягало у визначенні кольорових координат зразка до корозії і після по 9 зонах. Встановлено, що зміна всіх трьох кольорових коорди-

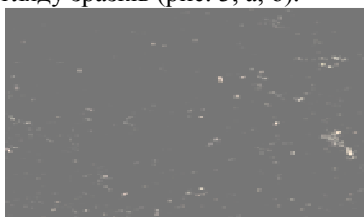
нат відбулась у двох зонах: зоні № 7 і № 9, різниця між кольоровими координатами становила 4–12%, причому значно більша різниця координат була виявлена в зоні № 9 (табл. 1).

Таблиця 1

Кольорові координати зразка лабрадориту до і після впливу агресивного середовища

Кольорові координати	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
№ зони	Зона № 1			Зона № 2			Зона № 3		
До впливу	31	57	60	17	31	31	8	15	14
Після впливу	31	57	60	17	31	31	8	15	14
№ зони	Зона № 4			Зона № 5			Зона № 6		
До впливу	23	43	43	16	30	30	10	17	16
Після впливу	23	43	43	16	30	30	11	19	17
№ зони	Зона № 7			Зона № 8			Зона № 9		
До впливу	14	25	25	11	20	20	8	15	14
Після впливу	15	27	26	11	20	20	9	15	14

Отримані результати достовірно збігаються з даними візуального огляду зразків (рис. 3, а, б).



а) До впливу агресивного середовища



б) Після впливу агресивного середовища

Рис. 3. Зони, де відбуваються корозійні процеси

Отже, у результаті проведеного дослідження була встановлена адекватність комп'ютерної оцінки зміни декоративності внаслідок впливу агресивного середовища й розроблено спосіб оцінки площі, порушеної корозійними процесами.

Не менш важливим показником якості декоративного каменю є його фізико-технічні характеристики, які визначають можливість його використання для виготовлення виробів: межа міцності на стиск, водопоглинання й морозостійкість.

Встановлення взаємозв'язку між зміною межі міцності на стиск і інтенсивністю корозії за загальноприйнятою методикою показало, що

між швидкістю корозії й межею міцності на стискання існує обернена залежність, яка характеризується досить тісним зв'язком параметрів, що досліджуються, і яку можна показати поліномом другого порядку:

$$y = -56,071x^2 + 56,428x + 171,45.$$

Залежність між швидкістю корозії й межею міцності на стискання наведено на рис. 4. За початкове значення межі міцності на стиск прийнято паспортне значення для породи, що досліджується (для Головинського лабрадориту $\sigma_{cm} = 186,6$ МПа).

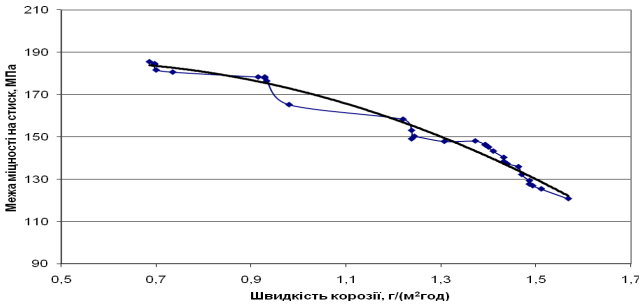


Рис. 4. Графічна залежність взаємозв'язку між швидкістю корозії і межею міцності на стискання

Аналогічно, у результаті виконаних досліджень було встановлено, що для Головинського лабрадориту є характерною наявність прямопропорційної залежності між водопоглинанням і швидкістю корозії (рис. 5), яка описується поліномом другого порядку:

$$y = 0,4393x^2 - 0,7953x + 0,477.$$

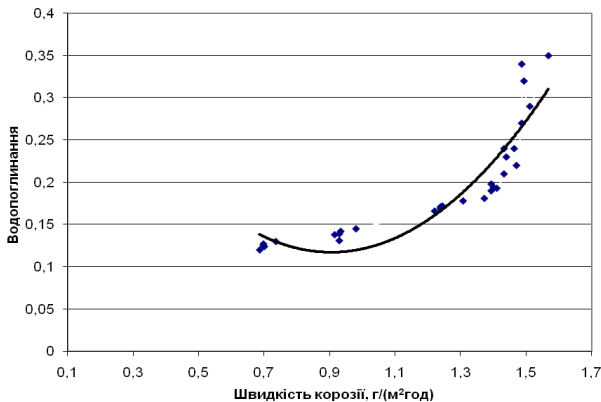


Рис. 5. Залежність водопоглинання від швидкості корозії

Також встановлено, що між межею міцності каменю на стиск і відносною площею корозійного руйнування поверхні лабрадоритів існує експоненційна залежність $y = 0,0448e^{0,1067x}$ ($r = 0,78$) (рис. 6).

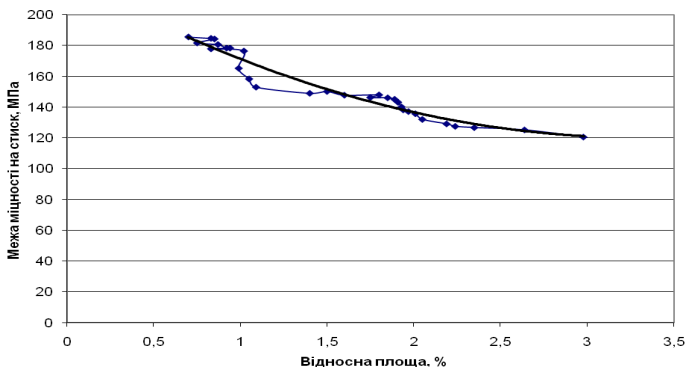


Рис. 6. Залежність межі міцності каменю на стиск від площі порушення поверхні зразка

Це дозволило створити експрес-методику дистанційної оцінки міцності виробів із декоративного каменю, використання якої надасть змогу збільшити термін використання виробів із декоративного каменю.

Були розроблені рекомендації для захисту виробів із каменю від корозійного руйнування твердіючими композиціями. Дослідженнями доведено, що основною складовою для підвищення корозійної стійкості високоміцного декоративного каменю доцільно використовувати клей БФ-2 на основі фенолформальдегідних олігомерів, модифікованих полівінілацетатами.

Встановлено, що при гранично допустимій температурі нагрівання мікротвердість твердіючої клейової композиції на 15–23 % нижча максимальної мікротвердості при рекомендованих оптимальних температурах затвердіння (рис. 7).

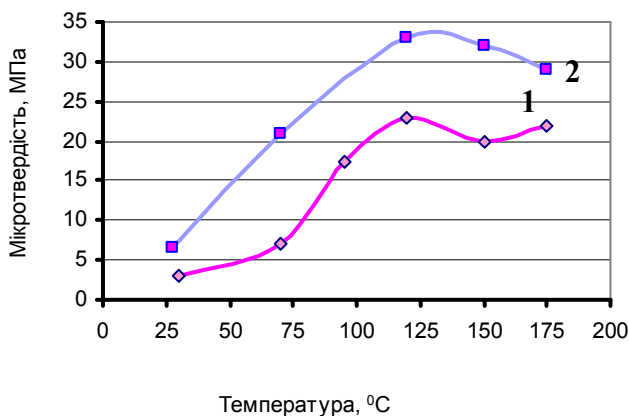


Рис. 7. Залежність зміни мікротвердості фенолформальдегідної композиції від температури при товщині плівки, мкм: ряд 1 – 60; ряд 2 – 120

При цьому менше значення зниження твердості відповідає меншій товщині клейової композиції, а товщина шару затверділої клейової композиції суттєво впливає на ступінь полімеризації. Збільшення товщини шару в 2 рази призводить до зниження мікротвердості в середньому в 2,6 рази (рис. 8).

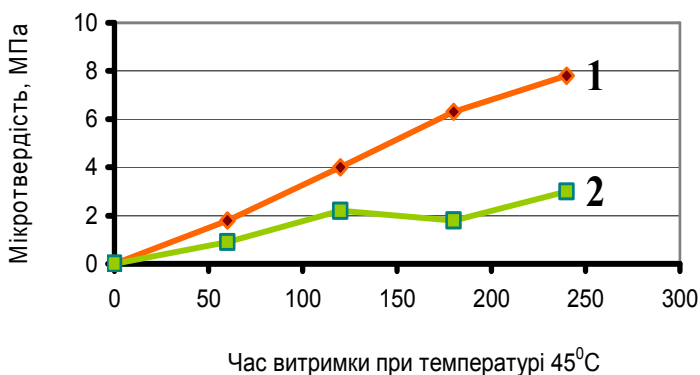


Рис. 8. Залежність зміни мікротвердості фенолформальдегідної композиції від тривалості витримки при товщині плівки, мкм (температура 45°C): ряд 1 – 60; ряд 2 – 120

За умови повного просочення поверхні твердіючою композицією з наступним її монолітним затвердінням в устях мікротріщин і на "дні" порового простору відкрита пористість зменшується тільки на 11,2% при щільності сполуки $0,865 \text{ г/см}^3$, і на 4,4% – при щільності сполуки $0,834 \text{ г/см}^3$. Доведено, що проведення однократного просочення призводить до зниження відкритої пористості й водопоглинання в середньому на 23%, при трикратному просоченні – на 46% і шестикратному – на 60%.

Зниження пористості після першого просочення менше ніж на 11,2% може бути пояснено зміною характеру заповнення порового простору твердіючою композицією. Таким чином більш ефективно забезпечується захист поверхні декоративного каменю: в кислому середовищі швидкість корозії зменшилась на 35–40%, у лужному – на 15–20%.

Висновки: у результаті виконаних досліджень вперше встановлено вплив напрямків дощових вітрів і фізико-механічних властивостей декоративного каменю на інтенсивність корозійних процесів. Досліджено зміну декоративності виробів із лабрадоритів унаслідок корозійних процесів у різних агресивних середовищах, встановлена залежність між швидкістю корозії й межею міцності на стиск декоративного каменю, між водопоглинанням і швидкістю корозії. Доведено наявність тісного зв'язку між межею міцності декоративного каменю на стиск і відносною площею корозійного руйнування поверхні лабрадоритів.

На основі наявності зв'язку між зміною декоративності і експлуатаційними властивостями виробів з декоративного каменю створено експрес-методи дистанційної оцінки міцності виробів.

Для захисту від корозії декоративного каменю створено захисну композицію на основі фенолформалдегідних олігомерів, модифікованих полівінілацетатами. Запропонований засіб більш ефективно забезпечує захист поверхні декоративного каменю. В кислому середовищі швидкість корозії зменшилась на 35–40%, порівняно із лужним 15–20%. Швидкість корозії на поверхнях зразків декоративного каменю, які були оброблені створеним розчином, на 23–60% нижча, ніж до обробки.

Встановлено, що за умови повного просочення поверхні твердіючою композицією з наступним її монолітним затвердінням в устях мікротріщин і на "дні" порового простору відкрита пористість може зменшитися тільки на 11,2%, при щільності сполуки $0,865 \text{ г/см}^3$, і на 4,4%, при щільності сполуки $0,834 \text{ г/см}^3$.

1. Малин В. И. Облицовка поверхностей природным камнем [учеб. для сред. проф.-тех.уч-щ] / В. И. Малин. – М. : Высшая школа, 1981. – 304 с. 2. Викторов А. М. Природный камень в архитектуре / А. М. Викторов, Л. А. Викторова. – М. : Стройиздат, 1983. – 189 с. 3. Ковельман И. А. Коррозия и разрушение каменных сооружений / И. А. Ковельман. – М., 1938. – 112 с. 4. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений: справочник: в 2 т. / под ред. О. О. Герасименко. – М. : Машиностроение, 1987. – Т. 2. – 784 с. 5. Митрохин О. В. Вікові співвідношення основних порід Коростенського плутону / О. В. Митрохин // Вісник Київ. університету. – 2000. – Вип. 16. – 15-20 с. 6. Малин В. И. Наружная и внутренняя облицовка зданий природным камнем [учеб. для проф.-тех. уч-щ] / В. И. Малин, В. И. Дамьё-Вульфсон. – М. : Высшая школа, 1981. – 304 с.

Рецензент: д.г.-м.н., професор Підвисоцький В. Т. (Житомирський державний технологічний університет)

Kamskykh A. V., Candidate of Engineering, Associate Professor
(Zhytomyr State Technological University)

RESEARCH AND DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY TO MINIMIZE NEGATIVE ENVIRONMENTAL INFLUENCE ON THE OPERATING PROPERTIES OF LABRADORITE

The impact of rain winds directions and physico-mechanical properties of the decorative stone on the intensity of corrosion processes are set. The change of labradorite decorative products due to corrosion processes in various aggressive environments is investigated; the dependence between the speed of corrosion and ultimate strength at compression of the decorative stone, between absorption and corrosion rate is set. The existence of close links between the ultimate strength of the decorative stone on the compression and the relative area of corrosion destruction of the surface of labradorites is proved.

Keywords: labradorite, corrosion processes, harsh environment.

Камских А. В., к.т.н., доцент (Житомирский государственный технологический университет)

ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ УМЕНЬШЕНИЯ НЕГАТИВНОГО ВЛИЯНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ

СРЕДЫ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЛАБРАДОРИТА

Установлено влияние направлений дождевых ветров и физико-механических свойств декоративного камня на интенсивность коррозионных процессов. Исследовано изменение декоративности изделий из лабрадоритов вследствие коррозионных процессов в различных агрессивных средах, установлена зависимость между скоростью коррозии и пределом прочности на сжатие декоративного камня, между водопоглощением и скоростью коррозии. Доказано наличие тесной связи между пределом прочности декоративного камня на сжатие и относительной площадью коррозионного разрушения поверхности лабрадоритов.

Ключевые слова: лабрадорит, коррозионные процессы, агрессивные среды.
