

О.В. Камських, к.т.н., доц.
А.В. Панасюк, к.т.н., доц.
А.М. Махно, асист.

Житомирський державний технологічний університет

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ЗАХИСТУ ВИРОБІВ З ПРИРОДНОГО КАМЕНЮ ТВЕРДІЮЧИМИ КОМПОЗИЦІЯМИ

Розглянуто основні параметри твердіючих композицій, які впливають на підвищення корозійної стійкості виробів із лабрадориту, а також проведено дослідження впливу розчинів на експлуатаційні характеристики лабрадориту.

Вступ. Актуальність питання. Природний декоративно-облицювальний камінь широко застосовується для внутрішнього й зовнішнього облицювання будівель і споруд, виготовлення кам'яної дорожньобудівельної 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. 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.

Звичайно, до переліченої продукції висуваються досить жорсткі вимоги стосовно довговічності та стійкості в агресивних середовищах. 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 інгредієнтів, то й кам'яні вироби піддаються корозії, в окремих випадках – значній.

Таким чином, розробка методів зниження негативної дії зазначеного чинника має досить актуальне значення.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Дослідженням корозійної стійкості декоративного каменю в різний час займалися: М.Т. Бакка [1, 2], І.В. Ільченко [2], В.І. Малин [4, 5], А.М. Вікторов, Л.О. Вікторова [5], І.О. Ковельман [6], І.І. Ключко [7], О.О. Герасименко [8]. У більшості праць були розглянуто лише загальні аспекти корозійної стійкості декоративного каменю. Але ніхто з названих авторів не займався дослідженням впливу агресивного кислотного середовища на корозійну стійкість декоративного каменю, особливо лабрадориту.

Проблемам моделювання корозійних процесів природного мінерального каменю, що експлуатується в агресивних середовищах, останніми десятиріччями приділяється значна увага [9, 10]. Але вони далекі від свого завершення та не отримали достатнього висвітлення. Традиційні підходи розв'язання задачі довговічності виробів із декоративного каменю мають низку суттєвих недоліків.

Викладення основного матеріалу. Підвищення довговічності виробів із декоративного каменю можливе не тільки на етапі проектування за рахунок правильного вибору кам'яного матеріалу для заготівки з урахуванням його фізико-механічних властивостей, але й після виготовлення виробу відповідною обробкою його поверхні твердіючою композицією. Від обробки поверхні кам'яних деталей твердіючою композицією варто очікувати не тільки зниження показника інтенсивності зношування, але й зменшення відкритої пористості поверхні, зниження водопоглинання, підвищення міцнісних показників і корозійної стійкості. Зміна мікро- і макрогеометрії трибоповерхні виробів із декоративного каменю в процесі експлуатації припускає використання двох основних типів твердіючих композицій [11].

Перший може бути використаний для заліковування й профілактики розвитку мікротріщин, що мають природне й технологічне походження. Другий має ремонтний ухил і припускає використання для закладання раковин, великих тріщин, відколів та відновлення форми поверхні деталі й удосконалення конструкцій деталей. Як правило, більшість виробів із декоративного каменю мають величину розкриття мікротріщин і розмірів відкритих пор менше 1 мм, тому в подальшій роботі досліджувалася можливість підвищення зносостійкості при використанні композицій першого типу.

Базова полімерна композиція для обробки поверхні деталей з природного каменю повинна відповідати вимогам, зумовленим специфічними особливостями об'єкта обробки [6, 12]. Основними з них є: матеріалознавчі, експлуатаційні й конструктивні. Обов'язковими для всіх груп виробів із природного каменю є матеріалознавчі характеристики. На перше місце висувається вимога високих адгезійних властивостей сполуки, що застосовується до гірської породи.

Для обробки лабрадоритів необхідно використовувати такі сполуки, які характеризувалися б більшою адгезією до структурних елементів поверхні. Особливості будови й складу габроїдних порід вказують на

те, що висока адгезія до лабрадоритів властива полімерам, що містять полярні групи, здатні до дисоціації – гідроксильну, карбоксильну, аміно, епоксидну, ізоціанідну, – причому, для заповнення тріщин і пор із малим розкриттям просочувальна сполука повинна мати досить низьку в'язкість. При цьому зміна в'язкості композиції не повинна істотно впливати на зменшення міцності.

Важливим обмеженням під час вибору полімерної композиції є температура затвердіння. При температурах 105–110 °С із порід видаляється хімічно зв'язана вода, втрата її призводить до руйнування гірських порід. Тому температура затвердіння полімерної композиції, що застосовується, не повинна перевищувати 105 °С.

Подальші вимоги до композиції зумовлені умовами експлуатації виробів із лабрадориту й специфічними вимогами до їхньої поверхні. Умови експлуатації виробів із лабрадориту досить часто вимагають збереження відкритої пористості. Її збереження може бути досягнуто при використанні полімерних твердіючих композицій зі значною усадкою. При цьому затвердіння композиції в тріщинах і порах не повинно супроводжуватися виникненням значних внутрішніх напружень, які призводять до зміни профілю поверхні.

Отже основними вимогами до композиції для обробки виробів із лабрадориту, що враховують умови експлуатації, є: водостійкість, нейтральність до дії агресивних середовищ, затвердіння композиції повинно протікати зі значною усадкою та не має викликати значних внутрішніх напружень.

Композиції, що відповідають цим вимогам, є універсальними й можуть бути використані для обробки всіх видів декоративного каменю. При цьому не виключається можливість застосування інших композицій, що відповідають матеріалознавчим обмеженням і не відповідають усьому комплексу експлуатаційних обмежень, названих вище й не потрібних для окремих типів декоративного каменю.

Аналіз фізико-механічних властивостей існуючих клейових композицій показав, що переліченим вимогам найбільш повно відповідають клеї на основі фенолформальдегідних олігомерів, модифікованих полівінілацетатами.

Високі адгезійні властивості, особливо до поверхні неметалів, мають композиції на основі епоксидних смол: ЕД-16, ЕД-20, ЕД-22. Однак вони мають істотний недолік – високу в'язкість, що не дозволяє композиції проникати в мікротріщини й пори поверхні. Високою адгезією до поверхні природного каменю володіють композиції на основі рідкого скла, у тому числі алюмосилікати, однак низька водостійкість є їх істотним недоліком. Дане зауваження стосується й клею Ціакрин-ЕО, що широко використовується для склеювання гірських порід.

Фенолформальдегідні клеї є розчинами фенолформальдегідних смол, сполучених з ацетатами полівінілового спирту в загальному розчиннику. Сполуки на основі клею БФ-2 мають задовільну водостійкість. При дії води протягом 30 діб має місце деяке зниження міцності, а потім, протягом 7 місяців, вона практично не змінюється. Дослідження тривалої міцності показали, що міцність клейових сполук в атмосферних умовах за 7 років знижується на 60 %. Клейові сполуки стійкі до дії бензину, масла й антифризів, задовільно витримують охолодження до температури рідкого гелію [11].

Основними компонентами клею є резольний олігомер (1 мас. ч.), полівінілбутираль (1 мас. ч.), етиловий спирт. Ґрунтуючись на рівнянні збереження маси розчину, неважко одержати рівняння для щільності сполуки:

$$\rho_0 = \frac{\rho_k + \alpha\rho_c}{1 + \alpha}, \quad (1)$$

де ρ_0 , ρ_k , ρ_c – відповідно щільності сполуки, клею й спирту, г/см³; α – відношення об'єму спирту до об'єму клею в частках одиниці.

При щільності клею й спирту відповідно 0,865 і 0,819 г/см³, змінюючи α від 0 до 1, можна змінити щільність композиції від 0,865 до 0,842 г/см³.

Аналіз властивостей клею БФ-2 показує, що оптимальна температура затвердіння при 140–170 °С перевищує допустиму для лабрадориту температуру нагрівання поверхні при 105 °С. У зв'язку з цим досліджувався вплив температури на ступінь затвердіння клею БФ-2 при щільності 0,842 г/см³.

Для уникнення інтенсивного закипання полімеру, нанесеного на поверхню зразків, нагрівання до заданої температури виконувалось разом з піччю при швидкості нагрівання 2–3 ° на хвилину. Застигання зразків здійснювалось також разом з піччю. При вимірюванні мікротвердості враховувалась умова, що товщина плівки не повинна бути меншою за 1,6 довжини діагоналі відбитку від алмазної піраміди, що вдавлюється.

Товщина плівки на зразку визначалась як різниця значення між товщиною пластинки з плівкою й самою пластинкою вимірюваних мікрометром після затвердіння. Результати вимірювань мікротвердості плівок, які затверділи за різних температур, наведено на рисунку 1.

Аналіз отриманих результатів показав, що при гранично допустимій температурі нагрівання мікротвердість затверділої клейової композиції на 15–23 % нижча за максимальну мікротвердість за

рекомендованих оптимальних температур затвердіння. Доведено, що менше значення зниження твердості відповідає меншій товщині клейової композиції.

Далі було проведено дослідження можливості отримання найбільшої твердості клейової композиції при більш низьких температурах за рахунок збільшення тривалості витримки при цих температурах.

На рисунку 2 наведено залежності зміни мікротвердості клейових плівок від тривалості витримки при температурі 45 °С.

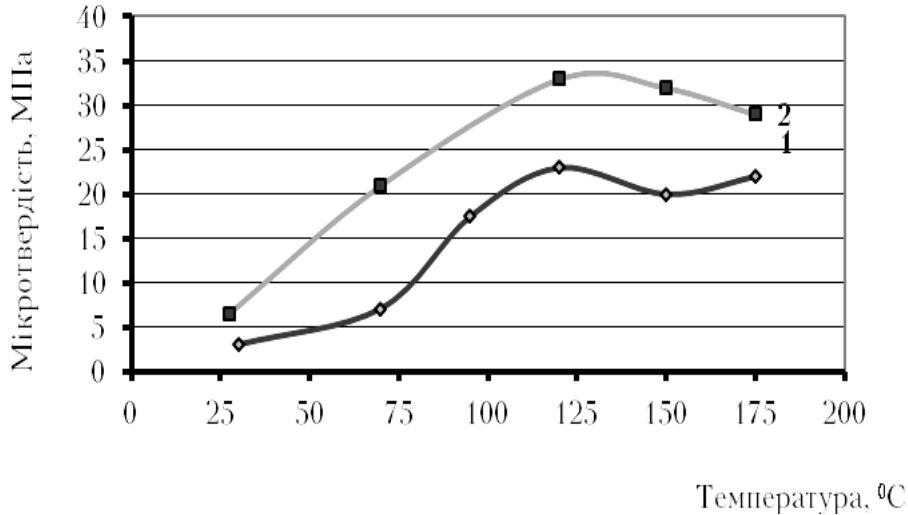


Рис. 1. Залежність зміни мікротвердості фенолформальдегідної композиції від температури при товщині плівки:
1 – 60 мкм; 2 – 120 мкм

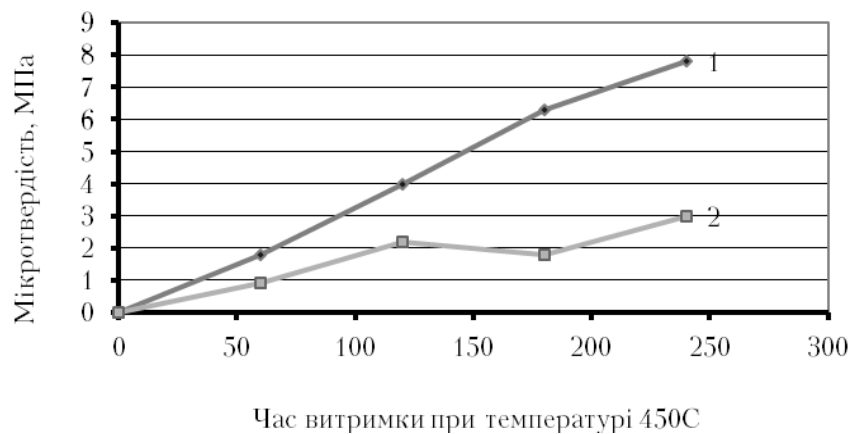


Рис. 2. Залежність зміни мікротвердості фенолформальдегідної композиції від тривалості витримки при температурі 45 °С та товщині плівки:
1 – 60 мкм; 2 – 120 мкм

З отриманих залежностей видно, що 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.

Найбільший ефект від просочення поверхні природного каменю твердіючою композицією досягається при максимальному ступені заповнення нею порового простору. Для найбільш глибокого проникнення композиції в поверхню каменю її щільність повинна бути мінімальною. Зменшення щільності сполуки призводить до збільшення усадки при затвердінні та, як наслідок, до зниження ступеня заповнення порового простору затверділою композицією. Масова усадка g композиції при затвердінні може бути визначена за формулою:

$$g = m_s/m_l \quad (2)$$

де m_s , m_l – відповідно маса композиції в твердому й рідкому стані.

При регулюванні щільності композиції додаванням до неї розчинника (в цьому випадку етилового спирту) масова усадка g_o отриманої композиції може бути визначена через раніше визначену масову усадку вихідної композиції (в цьому випадку клею БФ-2) за залежністю:

$$g_o = g_k \left(1 + \alpha \frac{\rho_c}{\rho_k} \right), \quad (3)$$

де g_k – масова усадка вихідної клейової композиції; ρ_k, ρ_c – відповідно щільності клею й спирту; α – відношення об'єму спирту до об'єму клею в частках одиниці.

Об'ємна усадка v_o розглянутої композиції може бути визначена за залежністю:

$$v_o = \frac{V_s}{V_l} = \frac{g_o \rho_o}{\rho_s}, \quad (4)$$

де V_s, V_l – відповідно об'єми, які займає композиція в твердому й рідкому стані; ρ_s – щільність затверділої композиції.

Підставляючи у вираз (4) значення ρ_o і g_o , визначені відповідно за виразами (1) і (3), одержимо такі вирази для знаходження об'ємної усадки:

$$v = \frac{g_k \rho_k}{\rho_s (1 + \alpha)}. \quad (5)$$

Для перевірки отриманих залежностей були виконані експериментальні дослідження усадки обраної фенолформальдегідної композиції. Відповідно до методики дослідження, композиції різної щільності наносилися на алюмінієві пластини. Пластина з клеєм зважувалась на аналітичних вагах. Затвердіння клею відбувалося при нормальних умовах. Порівняння фактичних значень масової й об'ємної усадки з розрахунковими, визначені за залежностями (3) і (5), вказують на придатність зазначених залежностей для визначення величини усадки клею (рис. 3).

Аналіз результатів досліджень об'ємної усадки сполуки показує, що за умови повного просочування 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 $0,834 \text{ г/см}^3$.

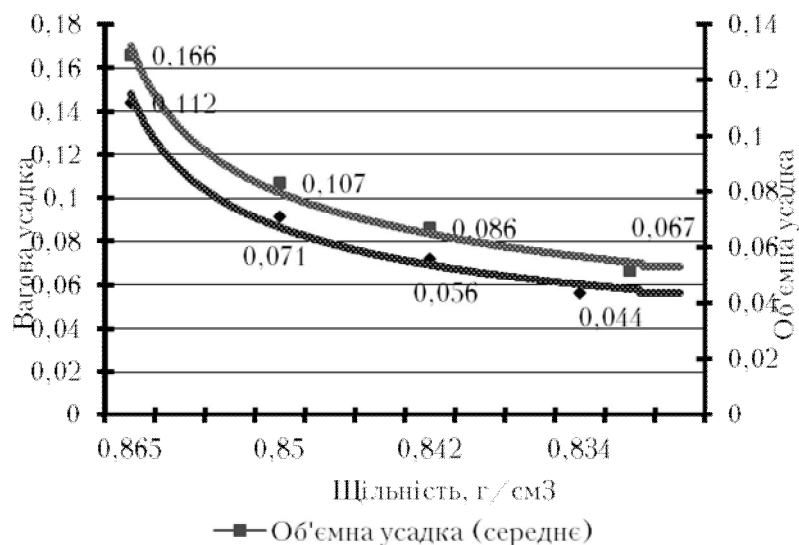


Рис. 3. Зміна вагової та об'ємної усадки від щільності полімерної композиції

З метою перевірки отриманого результату були проведені дослідження ступеня зниження відкритої пористості й водопоглинання зразків лабрадориту, оброблених сполукою щільністю $0,865 \text{ г/см}^3$. Просочування поверхні зразків сполукою виконувалось при тих же режимах, що були використані для примусового насичення поверхні каменю водою при визначенні відкритої пористості. Затвердіння просочувальної сполуки виконувалось при температурі $105 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом двох годин.

Аналіз отриманих значень показує, що проведення однократного просочування призводить до зниження відкритої пористості й водопоглинання в середньому на 23 %, при трикратному просочуванні – на 46 % і шестикратному – на 60 %.

Підвищене зниження пористості після першого просочування, замість очікуваного зниження на 11,2 %, може бути пояснено зміною характеру затвердіння композиції в поровому просторі.

Для досліджень використовуємо розчин фенолформальдегідних олігомерів модифікованих полівінілацетатами щільністю 0,842 г/см³. У лабораторних умовах була досліджена ефективність запропонованої композиції. Методика досліджень полягала в такому: зразки лабрадориту Головинського родовища з такими геометричними розмірами: довжина – 10 см, ширина – 10 см, товщина – 2 см (5 покритих розробленим засобом і 5 без покриття), занурювались на 1440 годин в агресивні середовища – розчин сульфатної кислоти й гідроксиду натрію з концентрацією 100 г/л. Перед занурюванням в агресивне середовище зразки знежирювались спиртом, а ви́няті з розчину після випробувань ретельно промивались дистильованою водою. Перед зважуванням зразки витримувались в ексикаторі з силікагелем протягом 24 годин. Зважування здійснювалось через кожні 10 діб. Швидкість корозії визначалась зі співвідношення (6):

$$k = \frac{m_o - m_n}{F \cdot n} \quad (6)$$

Результати проведених дослідів наведено відповідно для розчинів сульфатної кислоти й гідроксиду натрію на рисунках 4, 5.

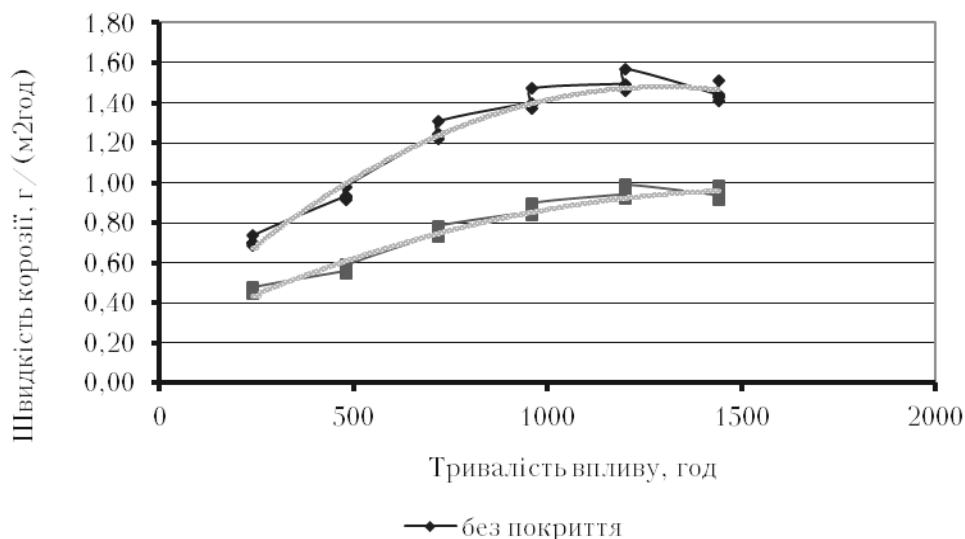


Рис. 4. Швидкість корозії зразків лабрадориту під дією розчину H₂SO₄, покритих і непокритих фенолформальдегідною композицією

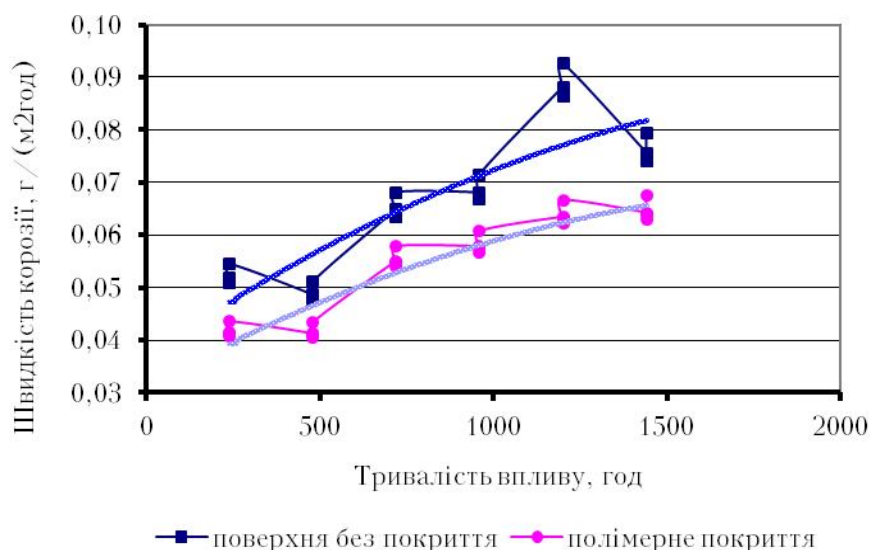


Рис. 5. Швидкість корозії зразків лабрадориту під дією розчину NaOH, покритих і непокритих фенолформальдегідною композицією

Висновки. Аналіз отриманих результатів показав, що запропонована композиція дозволяє в двох розглянутих агресивних середовищах зменшити швидкість корозії. Причому дане покриття більш ефективно забезпечує захист поверхні декоративного каменю в кислотному середовищі (швидкість корозії зменшилась на 35–40 %), ніж у лужному (15–20 %).

Список використаної літератури:

1. *Бакка Н.Т.* Основные направления развития камнедобычи и камнеобработки Украины / *Н.Т. Бакка* // Горный журнал. – 2004. – № 1. – С. 35–37.
2. *Бакка Н.Т.* Облицовочный камень. Геолого-промышленная и технологическая оценка месторождений : справочник / *Н.Т. Бакка, И.В. Ильченко*. – М. : Недра, 1992. – 303 с.
3. *Малин В.И.* Наружная и внутренняя облицовка зданий природным камнем : учебник / *В.И. Малин, В.И. Дамье-Вульфсон*. – М. : Высшая школа, 1981. – 304 с.
4. *Малин В.И.* Облицовка поверхностей природным камнем : учебник / *В.И. Малин*. – М. : Высшая школа, 1981. – 304 с.
5. *Викторов А.М.* Природный камень в архитектуре / *А.М. Викторов, Л.А. Викторова*. – М. : Стройиздат, 1983. – 189 с.
6. *Ковельман И.А.* Коррозия и разрушение каменных сооружений / *И.А. Ковельман*. – М., 1938. – 112 с.
7. *Клочко И.И.* Влияние поверхностной трещиноватости на эффект разрушения модельных блоков / *И.И. Клочко* // Вісті Донецького гірничого інституту. – Донецьк : ДВНЗ «ДонНТУ», 2008. – № 1. – С. 32–34.
8. 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.
9. *Штовба С.Д.* Введение в теорию нечетких множеств и нечеткую логику / *С.Д. Штовба*. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://matlab.exponenta.ru/fuzzylogic/book2/index.php>.
10. *Камських О.В.* Дослідження корозійної стійкості декоративного каменю в лужному середовищі / *О.В. Камських, С.О. Жуков* // матеріали Міжнар. наук.-техн. конф. «Сталий розвиток гірничо-металургійної промисловості – 2007». Додатковий випуск. – Кривий Ріг : КТУ, 2007. – С. 43–47.
11. *Камських О.В.* Хімічне вивітрювання високоміцних декоративних гірських порід в облицюванні споруд / *О.В. Камських* // Вісник ЖДТУ / Технічні науки. – 2004. – № 4 (31). – С. 216–218.
12. Визначення показників іризації декоративного каменю / *М.Т. Бакка, А.О. Криворучко, Є.С. Купкін та ін.* // Геолого-мінералогічний вісник Криворізького технічного університету. – 2004. – № 1 (11). – С. 19–25.

КАМСЬКИХ Олександр Валерійович – кандидат технічних наук, доцент кафедри геотехнологій ім. проф. М.Т. Бакка Житомирського державного технологічного університету.

Наукові інтереси:

- геотехнічна і гірнична механіка;
- гірництво.

ПАНАСЮК Андрій Вікторович – кандидат технічних наук, доцент кафедри маркшейдерії Житомирського державного технологічного університету.

Наукові інтереси:

- гірництво;
- маркшейдерія;
- математичне моделювання.

МАХНО Артур Миколайович – асистент кафедри геотехнологій ім. проф. М.Т. Бакка Житомирського державного технологічного університету.

Наукові інтереси:

- геотехнічна і гірнична механіка;
- математичне моделювання.

Стаття надійшла до редакції 28.05.2012