



Коц Л.С.



Рищенко М.І.



Федоренко О.Ю.



Лісних Н.Ф.

**Коц Л.С., науковий співробітник¹,
Рищенко М.І., доктор технічних наук, професор²,
Федоренко О.Ю., доктор технічних наук, професор²,
Лісних Н.Ф., кандидат технічних наук, професор¹,
Висмарський університет прикладних наук, технології бізнесу і дизайну¹, Німеччина,
Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»², м. Харків, Україна**

БІОСТІЙКА БЕЗБІОЦИДНА ФАСАДНА КЕРАМІКА: ПРИНЦИПИ І ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ

На основі запропонованих критеріїв оцінки біостійкості фасадних матеріалів розроблені принципи отримання екологічно чистої біостійкої фасадної кераміки. Базуючись на теоретичних засадах низькотемпературного синтезу щільно спеченої кераміки, розроблені склади та технологічні параметри отримання фасадної керамічної плитки, стійкої до біоураження та біодеструкції.

В наш час для поліпшення енергозберігаючих функцій і довгострокового збереження естетичного виду житлових і промислових будівель широко застосовуються різні типи фасадних систем і матеріалів. При експлуатації в умовах вологого і холодного клімату вони зазнають поступової деструкції під впливом кліматичних і біологічних факторів. Біоорганізми (водорості, бактерії, цвіль і лишайники) і продукти їх метаболізму утворюють на стінах будинків біологічні забруднення, погіршують зовнішній вигляд споруд, викликають біокорозію фасадних матеріалів і конструкцій та становлять серйозну загрозу здоров'ю людей [1]. Збитки, що завдаються будівельним об'єктам в результаті біошкоджень, становлять десятки мільярдів доларів [2].

Аналіз чинників, що визначають вірогідність заселення та розмноження мікроорганізмів на поверхні будматеріалів, показав, що необхідною умовою для життєдіяльності мікроорганізмів є тривале перебування вологи на поверхні фасадного матеріалу. Очевидно, що одним з можливих шляхів підвищення біологічної стійкості фасадних матеріалів є прискорення видалення вологи з поверхні за рахунок регулювання пористості і структури матеріалу.

Існуючі способи захисту від біоураження фасадних матеріалів пов'язані переважно з використанням токсичних речовин (біоцидів), які запобігають або сповільнюють розвиток біоорганізмів. Істотними недоліками застосування таких речовин є їх висока вартість, короткостроковість ефективного впливу, а також велика шкода навколишньому середовищу внаслідок поступового вимивання [3]. У зв'язку з цим особливої актуальності набуває використання при будівництві безбіоцидних фасадних матеріалів, стійких до кліматичного і біологічного впливу навколишнього середовища.

Оскільки за відсутності біоцидів основним засобом профілактики біоураження фасадних матеріалів є властивості поверхні, що виключають довготривале перебування вологи в матеріалі, було зроблено припущення про те, що зменшення пористості матеріалу, за умови гідрофільності його поверхні дозволить прискорити видалення води з поверхні. Найбільш перспективним матеріалом у цьому сенсі є кераміка, технологія отримання якої дозволяє цілеспрямовано змінювати показники пористості, фазовий склад і структуру шляхом оптимізації сировинних композицій і технологічних параметрів синтезу.

Сучасні методи випробувань матеріалів на біостійкість базуються на візуальному спостереженні за зразками в ході тривалих випробувань (від 3 до 7 років) на полігонних стендах. В

даний час не існує методу прискореного тестування будівельних матеріалів для кількісної характеристики опису ймовірності біоураження і динаміки зростання біомаси.

Метою роботи є дослідження, спрямовані на встановлення критеріїв оцінки стійкості будівельних матеріалів до біоураження, створення методології їх діагностики, прогнозування поведінки в заданих умовах експлуатації та розробка біостійких екологічно чистих фасадних керамічних матеріалів за рахунок регулювання структури і властивостей їх поверхні шляхом оптимізації складу і режиму спікання.

Для кількісної характеристики біомаси на поверхні проб використовували прилад *Imaging-PAM (Pulse Amplitude Modulation, в подальшому PAM)*. Для дослідження біостійкості фасадних матеріалів відповідно до вимог європейського стандарту використовували водорості з колекції Інституту рослин, експериментальної мікології та водоростевих культур Геттінгенського університету [4]. Аналіз стану поверхні матеріалів проводили за даними вимірювання крайового кута змочування на приладі *OCA-20*. Дослідження топографії поверхні матеріалів проводили на скануючому лазерному 3D мікроскопі *KEYENCE VK-9700K*. Для вивчення властивостей керамічних зразків використовували стандартні методи відповідно до чинних стандартів (ДСТУ Б В.2.7 – 117:2002, ГОСТ 6787-2001, ISO 13006).

В роботі [5] детально представлено розроблений метод експрес-діагностики та прогнозування біологічної стійкості будівельних матеріалів, що дозволяє в найкоротший час (від 1 до 3 місяців) проводити достовірну оцінку поведінки фасадних продуктів при експлуатації в конкретних кліматичних умовах. Для проведення моделювання поведінки фасадних матеріалів при експлуатації в умовах вологого клімату створено випробувальний стенд, що дозволяє з високою точністю відтворювати природні кліматичні параметри, а також проводити штучне біологічне зараження зразків. Параметри кліматичного навантаження (кількість опадів, напрямки і сила вітру, добові коливання температури повітря, кількість циклів зміни заморозків відлигою та ін.) розраховували на основі статистичного аналізу метеоданих за 7-ми річний період.

Встановлення наявності на поверхні зразків водоростей і спостереження за динамікою їх розвитку здійснювалось методом *PAM*. Для кількісної оцінки біоураження матеріалів використовували показник середнього квантового виходу флуоресценції хлорофілу (F_F), величина якого пропорційна кількості біомаси на пробі (табл. 1).

Таблиця 1.

Оцінка інтенсивності біоураження
за даними РАМ-діагностики [6]

Категорія	Середній квантовий вихід флуоресценції $\Phi_F \cdot 10^{-2}$		Заселення водоростей	Візуально непомітне
	0	1,1 – 2,0		
1	≤ 1,0	відсутнє	Візуально непомітне	
2	1,1 – 2,0	дуже слабке		
3	2,1 – 4,0	слабке	Помітне	
4	4,1 – 8,0	середнє	візуально без допоміжних засобів	
5	8,1 – 16,0	сильне		
	> 16,1	дуже сильне		

Вивчення властивостей фасадних матеріалів, що характеризують зміну стану поверхні під дією кліматичних факторів, та аналіз їх кореляції зі ступенем біозараження дозволили обрати, як критерії біостійкості, наступні параметри:

1) показник стабільності крайового кута змочування

$$K_{St} = \bar{V}_{\Theta_{destr}} - \bar{V}_{\Theta_0}, \text{ град/с}$$

де $\bar{V}_{\Theta_{destr}}$ – середнє значення швидкості зміни кута змочування (град/с) для проб, що піддавались кліматичній деструкції; \bar{V}_{Θ_0} – середнє значення швидкості зміни кута змочування, град/с для еталонних проб;

2) топологічний параметр R_{max} (найбільша висота нерівностей профілю)

$$\Delta R_{max} = \frac{|R_{max0} - R_{maxn}|}{R_{max0}} \cdot 100\%$$

де ΔR_{max} – зміна найбільшої висоти нерівностей фіксованою поверхні після n років служби, %; R_{max0} – найбільша висота нерівностей цієї ж поверхні еталонної проби, мкм; R_{maxn} – найбільша висота нерівностей профілю після n років служби, мкм.

Дані, наведені на рис. 1, ілюструють чітку кореляцію з показниками середнього квантового виходу флуоресценції (Φ_F), який кількісно характеризує ступінь біоураження матеріалів. В результаті аналізу отриманих даних визначено граничні межі зміни обраних параметрів, що характеризують стабільність структури і властивостей поверхні фасадного матеріалу [7]. При дотриманні умови $\Delta R_{max} < 2\%$ або $K_{St} > -0,2$ град/с матеріали виявляють високу стійкість до біоураження. Надалі дані критерії використані при прогнозуванні біостійкості фасадних продуктів.

При вивченні поведінки фасадних матеріалів з різною відкритою поруватістю в умовах вологого клімату і наявності джерела біозараження відзначено, що розвитку мікроорганізмів і збільшенню біокорозії в більшій мірі сприяє пориста структура фасадного матеріалу (рис. 2).

Порівняльний аналіз обраних критеріїв біостійкості, які характеризують стабільність структури і властивостей поверхні зразків [7], показав (див. рис. 2), що пориста кераміка (зразок 1) за попередньою оцінкою не здатна протистояти біологічному ураженню, тоді як щільноспечена кераміка (зразок 2) має виявляти високу стійкість до ураження. Експериментальне визначення ступеня біоураження матеріалів підтвердило результати діагностики їх біостійкості. На підставі отриманих даних при створенні безбіоцидних фасадних матеріалів перевага віддана кераміці з високим ступенем спікання.

Розробка принципів отримання біостійкої безбіоцидної фасадної кераміки базувалася на аналізі теоретичних передумов низькотемпературного спікання і фазоутворення. На рис. 3 представлена область системи $Na_2O-K_2O-Al_2O_3-SiO_2$, обрана для розробки щільноспечених матеріалів з температурою формування до 1150 °С.

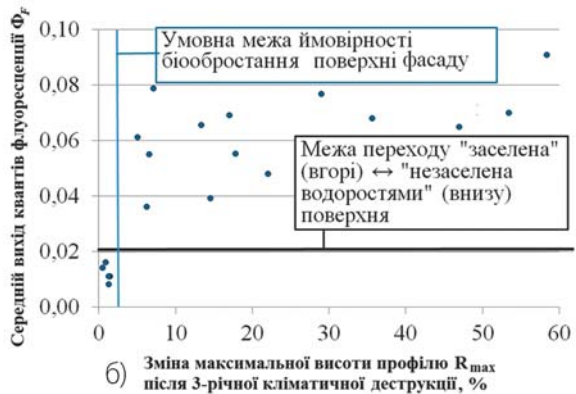


Рис. 1. Кореляція обраних параметрів K_{St} (а) і ΔR_{max} (б) із ступенем біоураження фасадних матеріалів (за Φ_F)

Результати термодинамічного аналізу реакцій утворення ряду хімічно стійких фаз свідчать про перевагу формування муліту і діопсиду при нагріванні в інтервалі температур 1000÷1200 °С композицій, що належать перетинам тетраедру $NAS_6-KAS_6-A_3S_2-S$ ($SiO_2 = 65, 70$ мас. %) при вмісті від 3 до 9 мас. % $Ca-Mg$ – вмісної добавки.

При розробці керамічних мас досліджена можливість використання лужних каолінів як комплексної сировини, альтернативної традиційним плавням. На основі оцінки флюсоуючої здатності лужних каолінів трьох родовищ зроблено висновок про переваги використання каоліну Майдан-Вільського родовища, як основної сировини при розробці керамічних мас. Порівняльний аналіз якісних і кількісних характеристик плавкості турецького польового шпату ($K_m = 0,4$) і майдан-вільського каоліну ($K_m = 1,85$) свідчить про необхідність інтенсифікації спікання мас на основі лужних каолінів. У складі комплексного інтенсифікатора спікання, здатного знизити температуру утворення розплаву і зменшити його в'язкість, використовували природні матеріали: доломіт і флюорит. Введення малих добавок (~3 %) цих речовин дозволяє знизити температуру плавлення лужного каоліну більш ніж на 100 °С. Для розробки мас обрана область складів, обмежена вмістом компонентів: лужний каолін (ЛК) майдан-вільський – 80÷100 %; доломіт (ДЛ) ямський – 0÷10 %, флюорит (ФЛ) бахтинський – 0÷10 %. Вибір оптимального складу сировинної суміші проводили з використанням плану Шефе (кубичної моделі неповного 3 порядку). Отримані рівняння регресії та їх графічна інтерпретація представлені на рис. 4.

На основі отриманих даних визначено оптимальну область складів, які забезпечують отримання при 1100 °С виробу з водопоглинанням $W = 0,1 \div 0,5$ %, $\sigma_{зр} \geq 30 \div 32$ МПа), що задовольняє вимоги ISO 13006:1998 до керамічних плиток класу *Bla*. Результати експрес-тестування отриманих матеріалів свідчать про їх високу стійкість до біоураження, оскільки середній квантовий вихід флуоресценції хлорофілу ($\Phi_F = 0,009 \div 0,01$) не перевищує критичних значень (табл. 1).

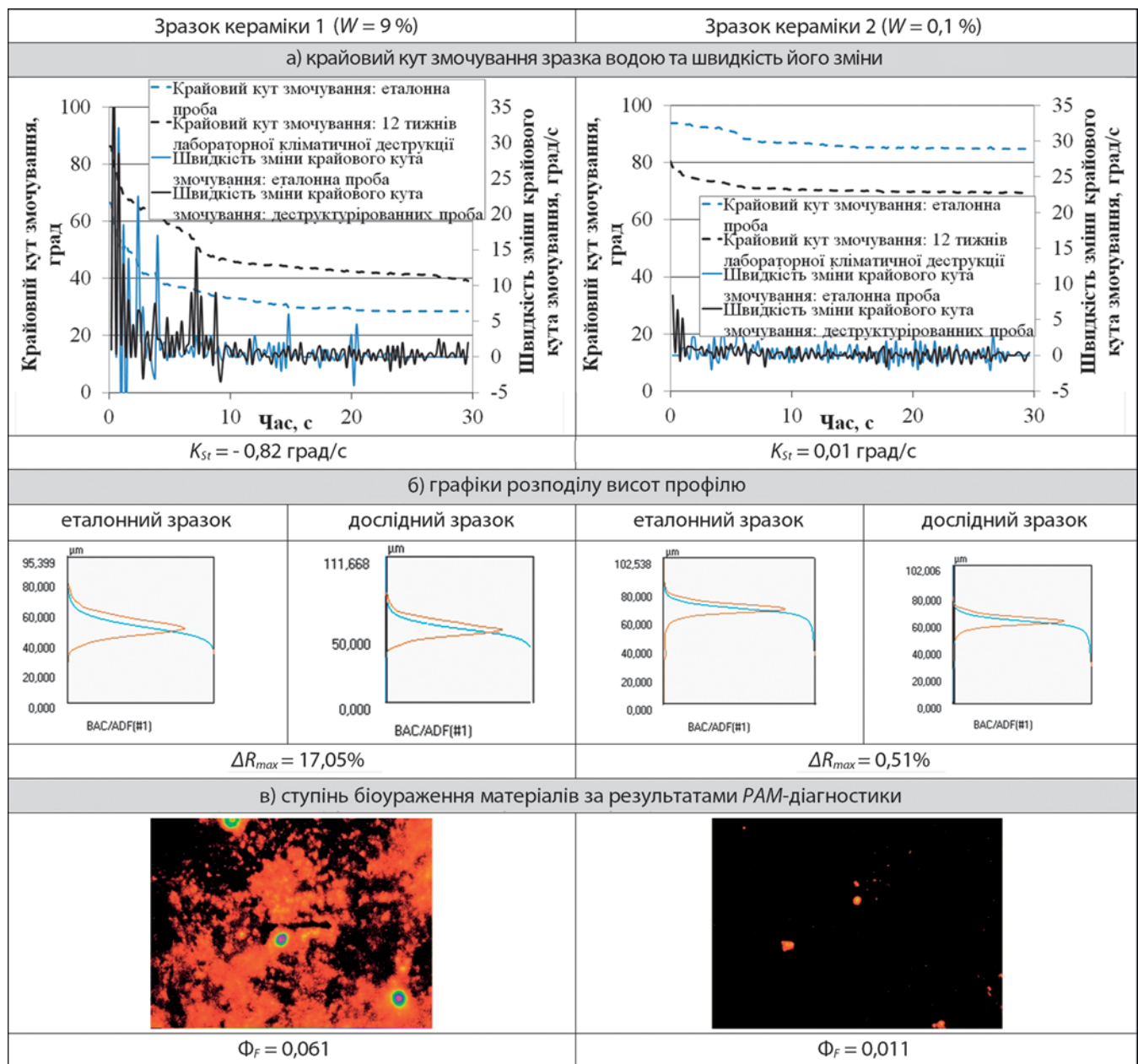


Рис. 2. Якісна і кількісна характеристика ступеня біоураження матеріалів



Рис. 3. Обрана область оксидних композицій для отримання щільноспеченої кераміки в умовах низькотемпературного швидкісного випалу

З використанням диференційно-термічного аналізу встановлено, що в інтервалі температур 960÷1000 °С відбувається утворення кристалічних фаз, які армують розплави. Дослідження фазового складу і структури оптимального зразка показало, що у складі матеріалу присутні дисперсні новоутворення муліту і діопсиду (0,5÷2,0 мкм), а також релікти кварцу і польових шпатів (рис. 5).

Присутність хімічно інертних фаз муліту і діопсиду обумовлюють, вірогідно, водостійкість матеріалу [8], що є однією з умов стабільності структури і властивостей поверхні, як головної ознаки стійкості матеріалу до біоураження.

Механізм біоредуцирування щільноспеченої фасадної кераміки полягає в тому, що низька відкрита пористість і гідрофільні властивості поверхні виключають поглинання во-

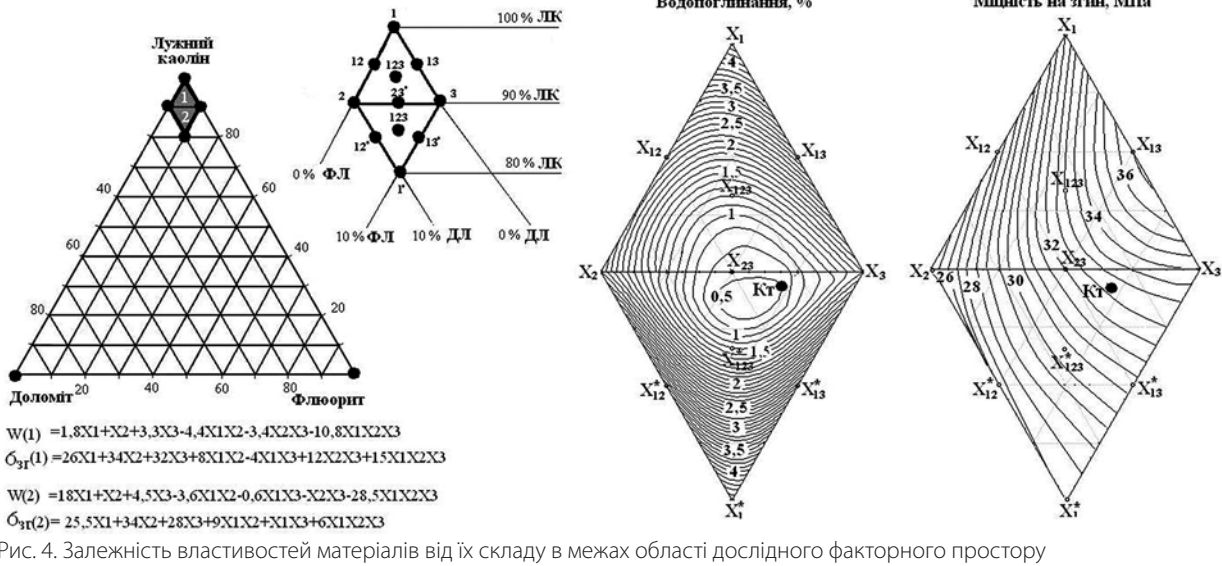


Рис. 4. Залежність властивостей матеріалів від їх складу в межах області дослідного факторного простору

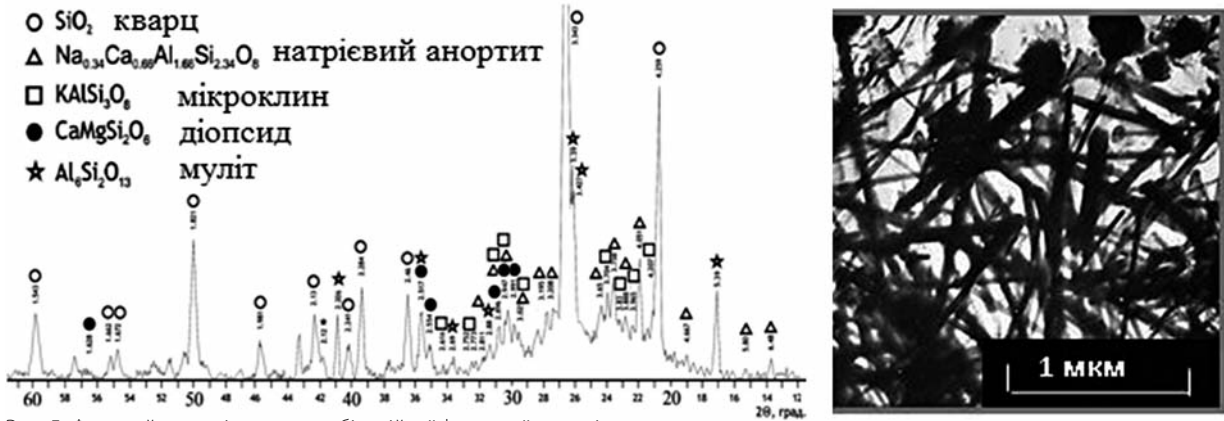


Рис. 5. Фазовий склад і структура біостійкої фасадної кераміки

Рис. 5. Фазовий склад і структура біостійкої фасадної кераміки

логи матеріалом і сприяють її розподілу у вигляді тонкої плівки, яка швидше видаляється з поверхні і не створює довготривалої вологості матеріалу, як фактора, сприятливого для розвитку найпростіших біоорганізмів.

На підставі проведених досліджень рекомендовані технологічні параметри отримання безбіоцидної біостійкої фасадної кераміки: вологість прес-порошку 5 %, тиск пресування 40 МПа, тривалість випалу 60 хв. з витримкою при максимальній температурі 1100 °C 15 хв.

Висновок.

На основі запропонованих теоретичних та технологічних принципів розроблено склади мас та технологічні параметри виготовлення біостійких екологічно чистих (безбіоцидних) керамічних плиток для личкування фасадів будівель.

Стійкість отриманих виробів до біоураження та впливу кліматичних факторів, а також підвищення їх довговічності при експлуатації в умовах високої вологості забезпечується за рахунок підвищення стабільності структури їх поверхні та спрямованого регулювання її властивостей завдяки формуванню щільноспеченого керамічного матеріалу із заданим фазовим складом.

Результати роботи доводять перспективність використання лужних каолінів в технології керамічних фасадних виробів. Визначені оптимальні співвідношення складових керамічних мас, які забезпечують отримання стійких до біоураження фасадних виробів з комплексом високих експлуатаційних властивостей. Встановлено закономірності формування розроблених матеріалів при низькотемпературному швидкісному випалі, які полягають в інтенсивному спіканні та фазоутворенні за участю

Література:

1. Wie lässt sich Pilzbewuchs am Haus verhindern? / Redaktion S. Rümmele // Informationen aus der Fördertätigkeit der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU aktuell). – 2005. – № 7–8. – С. 3.

2. Антонов В.Б. Влияние биоповреждений зданий и сооружений на здоровье человека / В.Б. Антонов // Материали 2-й Междунар. науч.-техн. конф. «Биоповреждения и биокоррозия в строительстве». – Саранск, 2006. – С. 238–242.

4. Батраков В.А. Модификаторы биоцидного действия против коррозии строительных материалов / В.А. Батраков // Строительная газета. – 2001. – С. 20.

4. Beschichtungsstoffe – Laborverfahren für die Prüfung der Wirksamkeit von Filmkonservierungsmitteln in einer Beschichtung gegen Algen : EN 15458:2007

deutsche Fassung. – Brüssel : Europäisches Komitee für Normung. – 2007. – 11 с.

5. Коц Л.С. Разработка методологии экспресс-тестирования и прогнозирования биологической стойкости фасадных материалов / Л.С. Коц, Н.Ф. Лесных, Е.Ю. Федоренко // Заводская лаборатория. – 2014. – № 1 – С. 38–43.

6. L. Koss, N. Lesnych und H. Venzmer, Witterungsstabile Fassadensind resistenter gegen Algenbesiedlungen, Europäischer Sanierungskalender 2010, Beuth Verlag, Berlin-Wien-Zürich, 2010. – С. 275 – 287.

7. Коц Л.С. Определение критериев биоустойчивости фасадных материалов / Л.С. Коц // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2012. – № 56. – С. 30–34.

8. Булах А.Г. Общая минералогия / А.Г. Булах. – СПб.: Изд-во С.–Петербур. ун-та. – 2002. – 356 с.