

УДК 666.61; 620.193.21.8

Л.С. Коц^а, Е.Ю. Федоренко^б, Н.Ф. Лесных^а, М.И. Рыщенко^б, Т.Д. Рыщенко^в

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ДИАГНОСТИКИ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ ПОЛУЧЕНИЯ БИОСТОЙКИХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

^а Висмарский университет прикладных наук, технологий, бизнеса и дизайна, г. Висмар, Германия^б Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»^в Харьковский национальный университет городского хозяйства имени А.Н. Бекетова

В работе обоснована целесообразность разработки безбицидных фасадных материалов, устойчивых к биозаражению. Предложенная экспресс-методика, предполагает комплексные климатические и биологические испытания фасадных продуктов и позволяет ускорить тестирование их биостойкости. На основе анализа свойств поверхности материалов предложены критерии для оценки их биостойкости, характеризующие степень изменения шероховатости и смачиваемости поверхности после испытаний. Установлено, что вероятность поражения фасадных материалов биоагентами (водорослями, грибами, мхами) повышается при увеличении открытой пористости и шероховатости поверхности материалов. Для получения биостойкой фасадной керамики необходимо обеспечить при скоростном обжиге (температура до 1150°C) образование маловязкого расплава, способного к кристаллизации фаз муллита и диопсида, нерастворимых в воде. Разработаны составы масс и исследован процесс формирования биостойкой керамики. Керамические массы на основе щелочных каолинов, содержащие комплексный интенсификатор спекания (3 мас.% флюорита и 6 мас.% доломита), обеспечивают получение при температуре 1100°C плотноспеченных керамических панелей с водопоглощением до 0,07% и высокой биостойкостью (величина среднего квантового выхода флуоресценции 0,009).

Ключевые слова: биозаражение, биodeградация, фасадные материалы, экспресс-тестирование, свойства поверхности, технология.

Введение

Тема биостойчивости материалов и защиты от биокоррозии зданий и сооружений не нова и проистекает из проблемы их разрушения под воздействием микроорганизмов и продуктов их жизнедеятельности [1,2]. Биопоражению подвергается широкий спектр материалов: кирпич, цементно-волоконные плитки, асбестовые плиты, металлические элементы конструкций, штукатурки на минеральной либо полимерной основе, а также фасадные краски. Наиболее подвержены биопоражению фасады с теплоизоляционными системами, исключающими приток тепла из внутренней части здания [3].

Биопоражение выглядит как загрязнение поверхности, что не только ухудшает эстетический вид зданий, но и приводит к разрушению облицовки и необходимости дорогостоящего санирования фасадов [1,4]. В настоящее время

данная проблема стоит особенно остро и касается как жилых зданий, промышленных сооружений так и памятников истории и архитектуры.

Целью работы является разработка безбицидной фасадной керамики на основе установленных критериев биологической стойкости материалов, а также физико-химических принципов управления их структурой и фазовым составом.

Основная идея, положенная в основу разработки критериев биостойкости и создания экспресс-методики определения степени биопоражения, заключается в том, что эффективная диагностика биостойкости фасадных продуктов возможна посредством анализа параметров, характеризующих стабильность структуры поверхности материала, которые могут быть определены при моделировании воздействия природ-

ных факторов с учетом особенностей климата конкретного региона.

На сегодня традиционным способом тестирования фасадных материалов являются стендовые испытания с визуальным наблюдением динамики биопоражения образцов. Средняя продолжительность таких испытаний составляет 5 лет. Разработанная экспресс-методика предполагает ускоренное комплексное (климатическое и биологическое) тестирование материалов в лабораторной установке, имитирующей условия их службы с учетом особенностей конкретного региона. Продолжительность испытаний не превышает 3 месяцев.

Методика эксперимента

Аэробное заражение образцов производили на стенде, который включает климатическую камеру, имитирующую циклы замораживания-оттаивания, устройство, имитирующее дождевое воздействие, установку ультрафиолетового излучения. В качестве источника биозаражения в соответствии с требованиями европейского стандарта [5] использовали водорослевые культуры *Chlorella vulgaris*, широко распространенные во всех климатических регионах и отличающиеся высокой способностью выживать в неблагоприятных условиях. Степень биозаражения материалов определяли с использованием пульс-амплитудного флуориметра ImagingPAM. Для разработки составов биостойкой керамики применяли метод симплекс-решетчатого планирования. Процесс формирования керамических материалов исследовали с применением дилатометрического (высокотемпературный дилатометр DIL 402 C7G Netzsch) и рентгенофазового (рентгеновский дифрактометр ДРОН 3М) анализов. Анализ состояния поверхности фасадных материалов производили по данным измерения краевого угла смачивания (прибор ОСА-20) и результатам исследования топографии поверхности (лазерный сканирующий микроскоп KEYENCE VK-9700K). Микроструктуру разработанной биостойкой керамики изучали с применением растрового электронного микроскопа REMMA-101A.

Результаты и обсуждение

В основе метода Pulse Amplitude Modulation (далее по тексту PAM), использованного идентификации водорослевых культур на поверхности фасадных материалов и наблюдения за динамикой их развития, лежит феномен флуоресценции хлорофилла под воздействием ультрафиолетового излучения. Количественным параметром биозаражения служит средний кванто-

вый выход флуоресценции, величина которого пропорциональна количеству биомассы на пробе (табл. 1).

Таблица 1

Градация количественной оценки биопоражения

Категория биопоражения	Средний квантовый выход флуоресценции $\Phi_f \cdot 10^2$	Степень обрастания водорослями	
		нулевая	визуально не различима
0	$\leq 1,0$	очень низкая	
1	1,1–2,0	низкая	
2	2,1–4,0	средняя	
3	4,1–8,0	высокая	
4	8,1–16,0	очень высокая	
5	$> 16,1$		

На основании исследований свойств поверхности фасадных материалов разной природы в качестве критериев для оценки биоустойчивости предложены параметры, отражающие изменение состояния поверхности фасадного материала при воздействии природных климатических нагрузок или сымитированных в рамках стендовых испытаний с учетом климатических особенностей конкретного региона. Выбранные параметры, коррелирующие с данными количественных измерений биомассы методом PAM-флуориметрии, были приняты для количественной характеристики биоустойчивости материала:

– Параметр K_{st} , отражает степень изменения смачиваемости поверхности в процессе службы материала и определяется разностью скоростей изменения краевого угла смачивания до и после климатических испытаний:

$$K_{St} = \bar{v}_{\theta_{destr}} - \bar{v}_{\theta_0}, \quad (1)$$

где K_{St} – стабильность краевого угла смачивания, град/с; $\bar{v}_{\theta_{destr}}$ – среднее значение скорости изменения угла смачивания для проб, подвергшихся климатической деструкции, град/с; \bar{v}_{θ_0} – среднее значение скорости изменения угла смачивания для эталонных проб, град/с.

– Параметр ΔR_{max} , отображающий стабильность структуры поверхности, представляет относительное изменение максимальной высоты профиля поверхности материала в результате климатических испытаний:

$$\Delta R_{\max} = \frac{|R_{\max 0} - R_{\max n}|}{R_{\max 0}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где ΔR_{\max} – изменение наибольшей высоты неровностей поверхности после n лет службы, %; $R_{\max 0}$ – наибольшая высота неровностей этой же поверхности эталонной пробы, мкм; $R_{\max n}$ – наибольшая высота неровностей профиля после n лет службы мкм.

Многочисленными экспериментами установлено, что материалы $\Delta R_{\max} < 2\%$ или $K_{St} > -0,2$ град/с проявляют высокую устойчивость к биопоражению.

С использованием предложенных параметров разработана методика экспресс-тестирования, которая заключается в следующем. Выбор параметров для моделирования климатической деструкции материалов в лабораторных условиях происходит на основе статистического анализа данных о различных видах климатических нагрузок (температурных, дождевых, ветровых и др.) для конкретного региона. После проведения климатических испытаний в лабораторной установке, исследуемая проба подвергается аэробному биозаражению, после чего производится количественное определение степени биопоражения методом РАМ по величине среднего квантового выхода флуоресценции (Φ_F). Предложенная лабораторная экспресс-методика диагностики степени биопоражения, апробированная на более чем 100 образцах фасадных материалов разной природы, позволяет получить

десятикратный выигрыш по времени тестирования.

Алгоритм прогнозной оценки биостойкости включает исследование свойств поверхности испытуемого материала для двух проб: эталонной и прошедшей климатические испытания, определение параметров, отражающих изменение состояния поверхности в результате климатической деструкции (по степени изменения смачиваемости – K_{St} ; по показателям шероховатости поверхности – ΔR_{\max}) и прогнозирования биостойкости материала по величине указанных критериев. Базовые теоретические принципы и технологические нюансы реализации разработанной методики изложены в работе [6].

Основным фактором, определяющим вероятность и интенсивность биозаражения, является длительное присутствие влаги на поверхности фасада. В работе [3] показано, что любые приемы, ускоряющие испарение влаги с поверхности материала, позволяют значительно снизить степень его биозаражения и продлить сроки эффективной эксплуатации.

Данные, полученные с использованием методики экспресс-диагностики для разных видов фасадных материалов, свидетельствуют о том, что количество биомассы, зафиксированной на их поверхности, уменьшается при снижении открытой пористости (рис. 1).

С учетом этого факта к разрабатываемым безбиоцидным биостойким материалам предъявляются следующие требования:

– максимальная степень спекания (водо-

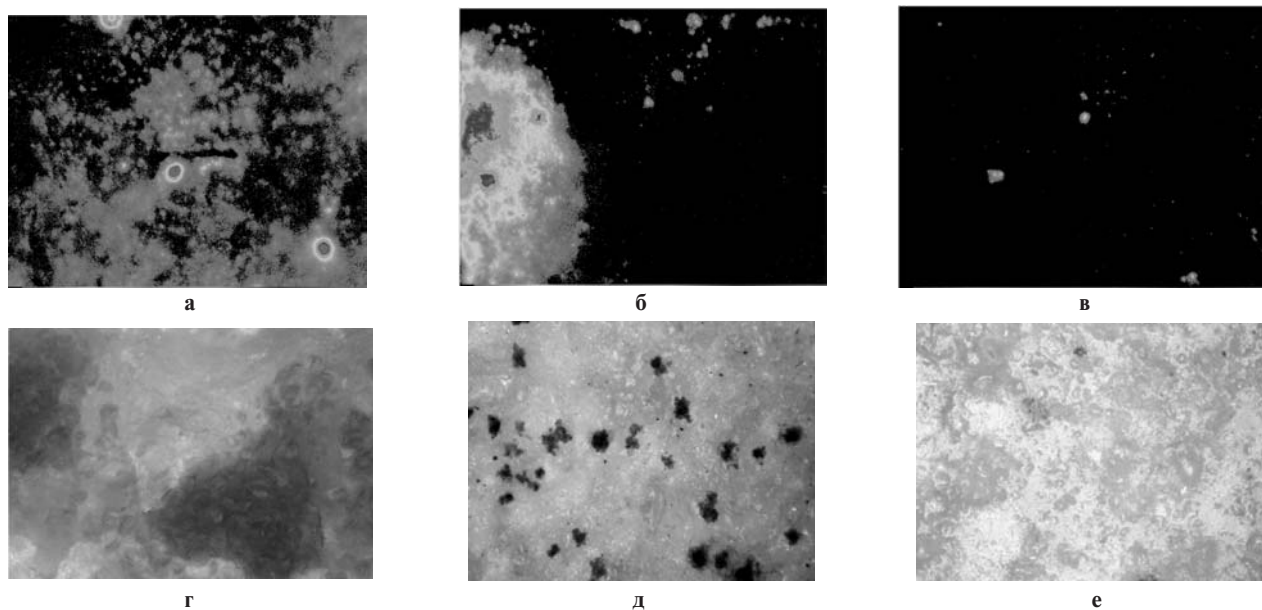


Рис. 1. Характеристика степени биопоражения керамических материалов: а – $\Phi_F=0,061$; б – $\Phi_F=0,069$; в – $\Phi_F=0,011$; г – образец керамики 1 ($\bar{W}=8,9\%$); д – образец керамики 2 ($\bar{W}=3,5\%$); е – образец керамики 3 ($\bar{W}=0,1\%$)

поглощение $W < 0,5\%$);

- минимальная шероховатость поверхности для повышения гидрофильности;
- высокая однородность структуры и фазового состава материала;
- водостойкость фазовых составляющих;
- устойчивость к действию агрессивных факторов окружающей среды (температурным, эрозионным, коррозионным).

Одновременно нужно учитывать объективную необходимость доступности сырьевых материалов, технологичности составов, простоты и экономичности производства. В связи с этим при разработке технологии керамических плит и тах-панелей использовали доступные природные сырьевые материалы.

В основу разработки безбиоцидной фасадной керамики положена рабочая гипотеза о возможности получения материалов, устойчивых к биопоражению, за счет обеспечения стабильности структуры и свойств их поверхности путем достижения максимальной степени спекания материала и синтеза водостойких кристаллических фаз. Регулирование свойств поверхности керамических материалов, определяющих их биостойкость, возможно за счет направленного формирования их структуры и фазового состава посредством оптимизации сырьевых композиций и технологических параметров получения изделий.

С позиций физической химии и технологии плотноспеченных керамических материалов разного функционального применения, для получения фасадных керамических панелей, отвечающих указанным выше требованиям, необходимо обеспечить интенсивное спекание и фазообразование материала в условиях скоростного обжига при максимальной температуре до 1150°C . Основным технологическим условием

реализации этой задачи является образование достаточного количества ($25\div 30\%$) расплава с вязкостью $\sim 10^{3,0+3,2}$ Па·с и поверхностным натяжением до $0,3$ Н/мм², способного к кристаллизации с образованием химически стойких фаз [7].

Разработка оксидных композиций проводилась с учетом сведений о строении многокомпонентной системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. По данным физико-химических расчетов область композиций системы, способных обеспечить максимальный уровень спекания при температуре до 1200°C , принадлежит тетраэдру $\text{NAS}_6-\text{KAS}_6-\text{A}_3\text{S}_2-\text{S}$ и характеризуется следующим содержанием оксидов, мас. %: $\text{SiO}_2 - 55\div 65$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 20\div 45$; $\text{K}_2\text{O} - 1\div 10$; $\text{Na}_2\text{O} - 1\div 5$. Термодинамическая оценка вероятности реакций фазообразования, проведенная с учетом содержания основных фазообразующих оксидов в композициях указанной области показала, что при обжиге масс в заданном температурном интервале ($1100-1150^{\circ}\text{C}$) вероятно образование муллита, диопсида и волластонита, представляющих интерес, как химически инертные фазы.

В качестве основного компонента при разработке масс использовали щелочные каолины Майдан-Вильского месторождения, выполняющие роль комплексного сырья благодаря содержанию каолинитовой и полевошпатовой составляющих [8]. В качестве добавок, интенсифицирующих спекание и фазообразование материалов на основе щелочного каолина, использовали ямской доломит (до 10%) и бахтинский флюорит (до 10%), как наиболее активные природные интенсификаторы спекания по данным исследований [9,10]. Разработку масс проводили с использованием двух смежных симплекс-планов неполного третьего порядка (рис. 2). Составы масс и свойства полученных материалов пред-

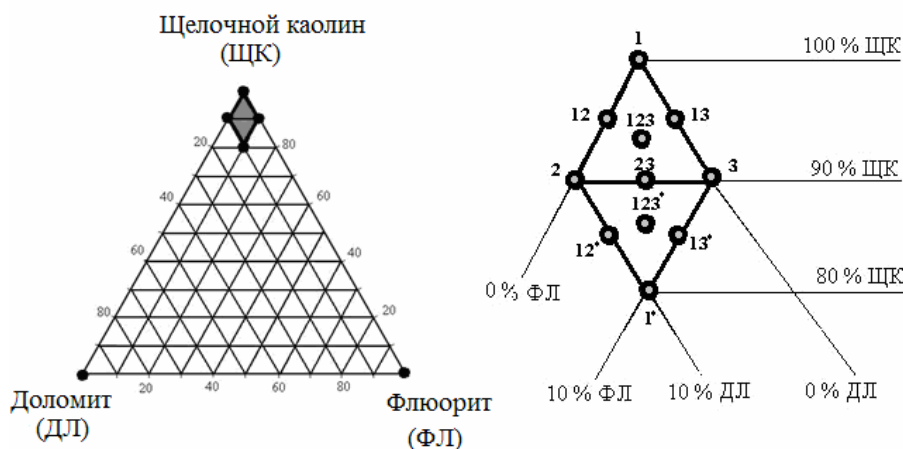


Рис. 2. Область исследуемого факторного пространства

Таблица 2

Составы сырьевых композиций и свойства полученных материалов

Номер точки на смежных симплекс-планах	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Содержание компонентов, мас.%											
Щелочной каолин	100	90	90	95	95	90	93,33	80	90	90	88,3
Доломит	–	–	10	–	5	5	3,33	10	10	5	5,85
Флюорит	–	10	–	5	–	5	3,33	10	0	5	5,85
Свойства (отклик)											
Водопоглощение, %	4,32	2,51	1,42	2,35	0,51	0,01	1,23	4,43	3,11	2,72	1,16
Предел прочности при изгибе, МПа	32,0	25,5	34,4	28,0	36,0	32,0	33,3	28,1	27,0	31,6	30,4

ставлены в табл. 2.

Образцы изготавливали методом полусухого прессования из пресс-порошков, полученных частичным обезвоживанием шликеров после мокрого совместного помола компонентов до остатка на сите № 0056 не более 1,5%. Скоростной обжиг осуществляли в лабораторной щелочной печи с изотермической выдержкой 15 мин при температуре 1100°C.

В результате математической обработки результатов эксперимента получены уравнения регрессии, адекватно описывающие зависимость свойств образцов от состава (ошибка не превышает 5%):

Для треугольника X1–X2–X3

$$W, \% = 1,8X_1 + X_2 + 3,3X_3 - 4,4X_1X_2 - 3,4X_2X_3 - 10,8X_1X_2X_3; \quad (3)$$

$$\sigma_{\text{изг}}, \text{ МПа} = 26X_1 + 34X_2 + 32X_3 + 8X_1X_2 - 4X_1X_3 + 12X_2X_3 + 15X_1X_2X_3. \quad (4)$$

Для треугольника X1*–X2–X3

$$W, \% = 1,8X_1 + X_2 + 4,5X_3 - 3,6X_1X_2 - 0,6X_1X_3 - X_2X_3 - 28,5X_1X_2X_3; \quad (5)$$

$$\sigma_{\text{изг}}, \text{ МПа} = 34X_1 + 26,5X_2 + 28X_3 + 7X_1X_2 - 10X_1X_3 + 15,68X_2X_3 + 11,64X_1X_2X_3. \quad (6)$$

В результате комплексного анализа свойств материалов, разработанных в пределах исследуемого факторного пространства, определена область оптимальных сырьевых композиций, мас. %: каолин майдан-вильский – 87±90; доломит ямской – 3±6; флюорит бахтинский – 4±7. Масса, содержащая 91 мас. % каолина, 6 мас. % доломита и 3 мас. % флюорита, обеспечивает получение при 1100°C плотноспеченного керамического материала с водопоглощением 0,07%, пределом прочности при изгибе 32 МПа и морозостойкостью более 150 циклов. Результаты экспресс-тестирования образцов ($K_{\text{ст}} = 0,12$ град/с; $\Delta R_{\text{max}} = 0,86\%$) позволяют предположить высокую

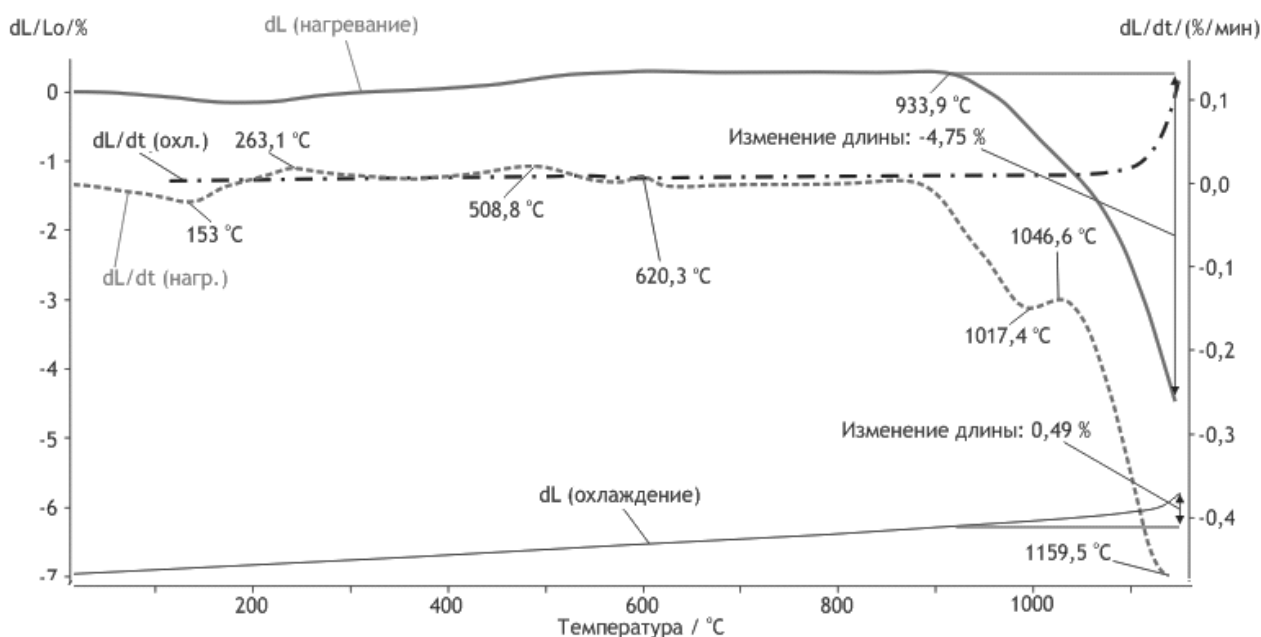


Рис. 3. Дилатогрaмма массы оптимального состава

устойчивость данного фасадного материала к биологическому поражению.

Результаты дилатометрических исследований иллюстрируют процесс формирования разработанной биостойкой керамики (рис. 3). Как видно, масса характеризуется пониженной температурой начала спекания ($\sim 930\text{--}935^\circ\text{C}$), а ее полное спекание до водопоглощения 0,07%, происходит при 1110°C . Кратковременное замедление спекания в интервале $1000\text{--}1050^\circ\text{C}$ связано с увеличением вязкости стеклофазы, вызванным кристаллизацией. На участке охлаждения дилатометрической кривой отсутствуют экстремумы, что свидетельствует о возможности быстрого снижения температуры при охлаждении изделий.

С учетом полученных данных разработаны технологические параметры энергосберегающего обжига биостойкой керамики. Рекомендованный режим предусматривает быстрый нагрев ($105^\circ\text{C}/\text{мин}$) до 850°C и замедленное ($65^\circ\text{C}/\text{мин}$) повышение температуры в интервале $850\text{--}1110^\circ\text{C}$ для полного удаления продуктов декарбонизации доломита и образования необходимого для спекания количества расплава. Изотермическая выдержка в течение 15 мин при температуре 1100°C , является достаточной для достижения максимального уровня спекания материала. Охлаждение изделий до температуры 900°C должно происходить с умеренной скоростью $65^\circ\text{C}/\text{мин}$, учитывая переход материала из пиропластического состояния в твердое. После этого возможно форсированное ($200^\circ\text{C}/\text{мин}$) охлаждение изделий до 600°C . На финальном этапе скорость

охлаждения не должно превышать $35^\circ\text{C}/\text{мин}$, особенно в тех случаях, если в состав массы входят щелочные каолины, содержащие значительное количество свободного кварца.

По данным рентгенофазового анализа (рис. 4) в разработанном материале идентифицированы кристаллические новообразования преимущественно в виде муллита ($d/n=0,2206; 0,2517; 0,269; 0,288; 0,339; 0,3427; 0,539$ нм) и диопсида ($d/n=0,2516; 0,2554; 0,2896; 0,2947; 0,2991$ нм). Присутствуют также реликты кварца ($d/n=0,1543; 0,1662; 0,1672; 0,1821; 0,1981; 0,213; 0,2241; 0,2284; 0,246; 0,3343; 0,4259$ нм) и полевых шпатов, представленные микроклином ($d/n=0,2616; 0,2752; 0,2898; 0,2948; 0,3021; 0,3704; 0,3830; 0,3965; 0,4207$ нм) и плагиоклазом ($d/n=0,2811; 0,2897; 0,2948; 0,3020; 0,3195; 0,3208; 0,3651; 0,3758; 0,40510,4667; 0,648$ нм). Наличие в материале химически инертных фаз муллита и диопсида обуславливают, по всей видимости, его водостойкость, что является одним из условий стабильности структуры и свойств поверхности, как главного показателя устойчивости материала к биопоражению [7].

Топографические исследования поверхности разработанного керамического материала (рис. 5,а) показали, что разница между высшей и низшей точками поверхности не превышает 14,4 мкм. Это свидетельствует об отсутствии в поверхностном слое крупных открытых пор, что является одним из условий обеспечения высокой стабильности свойств поверхности и морозостойкости фасадной керамики в целом.

Электронно-микроскопический снимок

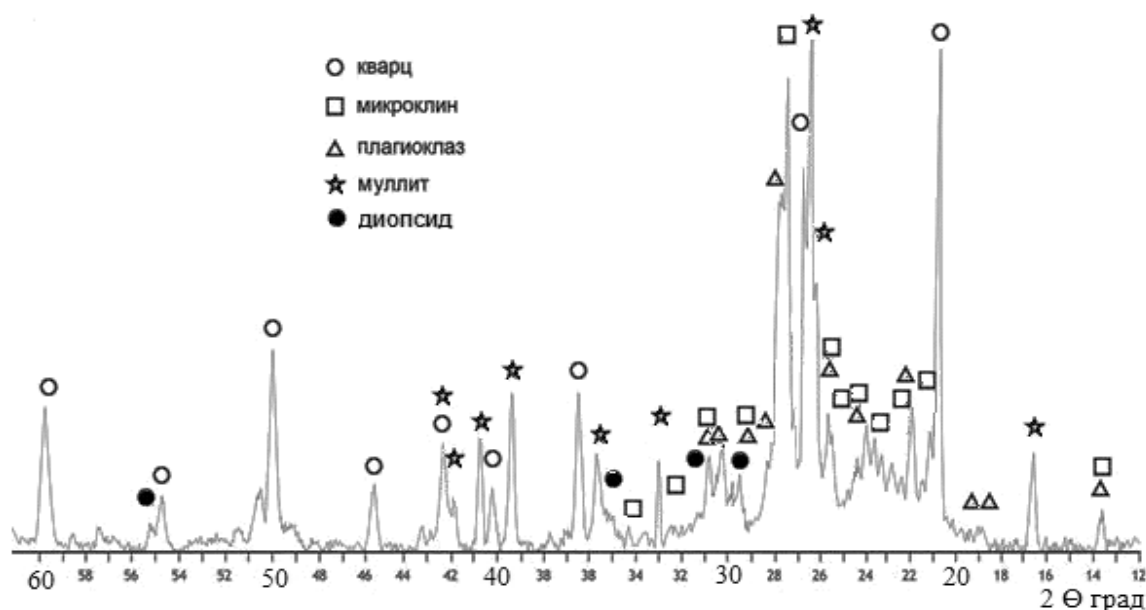


Рис. 4. Качественный фазовый состав биостойкой керамики по результатам РФА

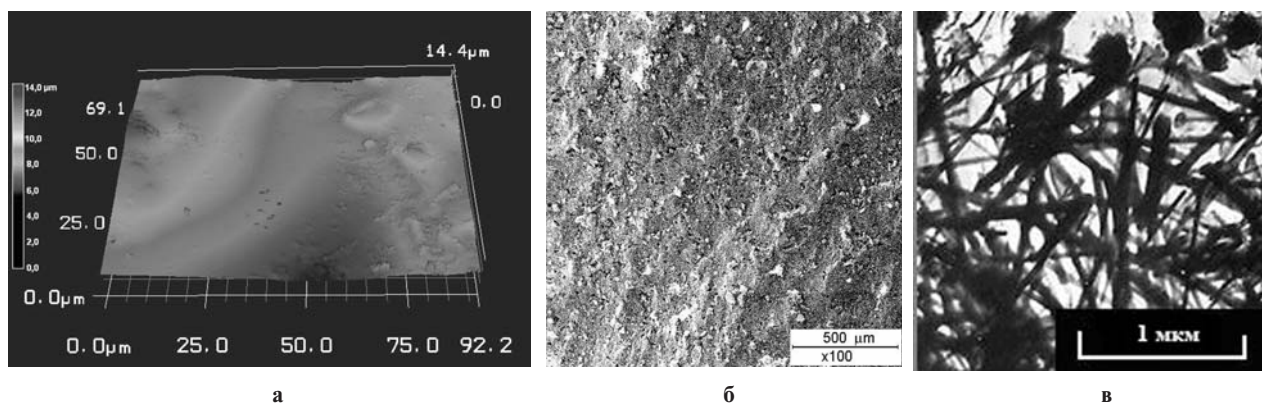


Рис. 5. Характеристика поверхности и микроструктуры биостойкой керамики: а) топографический снимок поверхности; б) микрофотография поверхности; в) микрофотография структуры

(рис. 5,б) иллюстрирует отсутствие крупных пор и неоднородностей поверхности образца, способных затруднить растекание воды и образование тонкой пленки, удаление которой происходит быстрее. Исследования микроструктуры биостойкой керамики проводили на образцах, из которых предварительно путем травления в 10% HF была извлечена стеклофаза (рис. 5,в). Установлено наличие игольчатых кристаллов муллита ($\sim 1\pm 3$ мкм) и кристаллов диопсида несовершенной формы ($\sim 0,2\pm 0,4$ мкм). Высокая дисперсность кристаллических фаз обусловлена незавершенностью процессов их формирования и роста в условиях низкотемпературного скоростного обжига. Переплетения игольчатых кристаллов муллита формируют спутанно-волоконистую структуру, армирующую и упрочняющую материал. Наличие дисперсных кристаллических фаз муллита и диопсида способствует повышению устойчивости материала к воздействию атмосферной влаги и кислых сред, повышает стабильность поверхности керамических панелей при воздействии агрессивных климатических факторов, что в конечном итоге обеспечит увеличение срока их эффективной эксплуатации.

Количественная оценка биопоражения с использованием РАМ-диагностики свидетельствует о том, что контрольные образцы оптимального состава после 3-х летней экспозиции в естественных условиях биозаражению не подвергаются: наличие водорослей визуально не фиксируется, а значение среднего квантового выхода флуоресценции, характеризующее количество биомассы, составляет $\Phi_F=0,009$.

Выводы

В результате проведенных исследований разработаны методики экспресс-тестирования и прогнозной оценки биостойкости материалов,

эффективность которых подтверждена результатами многочисленных исследований, в том числе продолжительных натуральных экспериментов. Показана возможность повышения биологической устойчивости фасадных материалов за счет ускорения удаления влаги с поверхности путем регулирования свойств поверхности материала (смачиваемости, шероховатости) при повышении степени спекания керамики.

С использованием доступных сырьевых материалов получен устойчивый к биопоражению безбиоцидный фасадный керамический материал, удовлетворяющий требованиям международного стандарта (Ceramic tiles - Definition, classification, characteristics and marking: ISO 13006: 1998) к керамическим плитам класса В1а. Преимуществами разработанного материала является длительный срок службы (по предварительным оценкам более 30 лет), низкая себестоимость благодаря энергосберегающему обжигу и использованию щелочных каолинов взамен турецких полевых шпатов, а также экологичность ввиду отсутствия токсичных биоцидов. По результатам промышленных испытаний разработанная керамическая масса рекомендована к внедрению на ЗАТ «Zeus Ceramic» для изготовления биостойких фасадных плит.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hladik M. Mikroorganismen an Fassaden. Was trocken bleibt, bleibt algenfrei // Schriftenreihe Altbaustandsetzung. – 2003. – No. 5/6. – P.95-106.
2. Румянцева Е.Е., Губернский Ю.Д., Кулакова Т.Ю. Экологическая безопасность строительных материалов, конструкций и изделий. – М.: Университетская книга, 2005. – 200 с.
3. Старцев С.А. Проблемы обследования строитель-

ных конструкций, имеющих признаки биоповреждения // Инженерно-строительный журнал. – 2010. – № 7. – С.41-46.

4. *Wirkstoffauswaschung* aus hydrophoben Fassadenbeschichtungen: verkapselte versus unverkapselte Biozidsysteme / K. Breuer, F. Mayer, C. Scherer etc. // *Bauphysik*. – 2012. – Vol.34. – No. 1. – P.19-23

5. *Beschichtungsstoffe* – Laborverfahren für die Prüfung der Wirksamkeit von Filmkonservierungsmitteln in einer Beschichtung gegen Algen: EN 15458:2007 deutsche Fassung. – Вгьssel: Europäisches Komitee für Normung, 2007. – 11 s.

6. Коц Л.С., Лесных Н.Ф., Федоренко Е.Ю. Методология экспресс-тестирования и прогнозирования биологической стойкости фасадных материалов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2014. – Т.80. – № 2. – С.38-43.

7. *Теоретические* предпосылки интенсификации спекания тонкокерамических материалов / М.И. Рищенко, Е.Ю. Федоренко, Е.Б. Дайнеко, М.Ю. Лисюткина // *Огнеупоры и техническая керамика*. – 2013. – № 11-12. – С.23-27.

8. Павлушенко Л.Е. Щелочные каолины Украины – комплексное сырье для керамической промышленности // *Стекло и керамика*. – 2010. – № 6. – С.27-29.

9. Никифорова Э.М. Минерализаторы в керамической промышленности. – Красноярск: ГУЦМиЗ, 2004. – 108 с.

10. *Possibility of obtaining ceramogranite using quartzfeldspar raw material from Ukraine* / M. Ryshchenko, L. Shchukina, E. Fedorenko, K. Firsov // *Glass and Ceramics*. – 2008. – Vol.65, No. 1-2. – P.23-26.

Поступила в редакцию 28.04.2017

СУЧАСНІ МЕТОДИ ДІАГНОСТИКИ ТА ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРИНЦИПИ ОДЕРЖАННЯ БІОСТІЙКИХ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

Коц Л.С., Федоренко О.Ю., Лесних Н.Ф., Рищенко М.І., Рищенко Т.Д.

У роботі обґрунтовано доцільність розробки безбіоцидних фасадних матеріалів, стійких до біозараження. Запропонована експрес-методика, передбачає комплексні кліматичні та біологічні випробування фасадних продуктів і дозволяє прискорити тестування їх біостійкості. На основі аналізу властивостей поверхні матеріалів запропоновані критерії для оцінювання їх біостійкості, які характеризують ступінь зміни шорсткості і змочування поверхні після випробувань. Встановлено, що ймовірність ураження фасадних матеріалів біоагентами (водоростями, грибами, мохом) підвищується при збільшенні відкритої пористості і шорсткості поверхні матеріалів. Для одержання біостійкої фасадної кераміки необхідно забезпечити при швидкісному випалі (температура до 1150°C) утворення малов'язкого розплаву, здатного до кристалізації нерозчинних у воді фаз муліту і діопсиду. Розроблено склади мас і досліджено процес формування біостійкої кераміки. Керамічні маси на основі лужних каолінів, що містять комплексний інтенсифікатор спікання (3 мас.% флюориту і 6 мас.% доломіту), забезпечують одержання при температурі 1100°C щільноспечених керамічних панелей з водопоглинанням до 0,07% і високою біостійкістю (величина середнього квантового виходу флуоресценції 0,009).

Ключові слова: біозараження, біодеградація, фасадні матеріали, експрес-тестування, властивості поверхні, технологія.

MODERN DIAGNOSTIC METHODS AND TECHNOLOGICAL PRINCIPLES OF FABRICATION OF BIORESISTANT CERAMIC MATERIALS

L.S. Koss ^a, E.Yu. Fedorenko ^b, N.F. Lesnyh ^a, M.I. Ryschenko ^b, T.D. Ryschenko ^c

^a The Wismar University of Applied Sciences: Technology, Business and Design, Wismar, Germany

^b National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Kharkiv, Ukraine

^c O.M. Beketov National University of Urban Economy in Kharkiv, Kharkiv, Ukraine

The expediency of the development of biocide-free and bioresistant facade materials is validated in the work. An express method has been proposed which implies complex climatic and biological tests of the facade products and allows accelerating the biostability testing. On the basis of the analysis of materials surface properties, criteria for estimating of their biostability have been suggested which characterize the change in the degree of the surface roughness and wettability after testing. The probability of the destruction of facade materials by bioagents (algae, fungi, mosses) was shown to increase with an increase in the materials open porosity and their surface roughness. To produce bioresistant facade ceramics, it is necessary to ensure the formation of a low-viscous melt, which is capable of crystallizing water-insoluble phases of mullite and diopside, and provide a rapid firing (at the temperature of up to 1150°C). The compositions of the masses have been developed and the process of the formation of biostable ceramics has been studied. The ceramic masses based on alkaline kaolins and containing a complex sintering intensifier (3 wt.% of fluorite and 6 wt.% of dolomite) ensure the fabrication of densely sintered ceramic panels at 1100°C, these products have a water absorption of up to 0.07% and a high biostability (the value of the average quantum yield of fluorescence is 0.009).

Keywords: bio-contamination; biodegradation; facade materials; rapid testing; surface properties; technology.

REFERENCES

- Hladik M. Mikroorganismen an Fassaden. Was trocken bleibt, bleibt algenfrei. *Schriftenreihe Altbauinstandsetzung*, 2003, no. 5/6, pp. 95-106. (in German).
- Rum'yantseva E.E., Gubernskii Yu.D., Kulakova T.Yu., *Ekologicheskaya bezopasnost' stroitel'nykh materialov, konstruktssii i izdelii* [Ecological safety of building materials, structures and products]. University Book Publishers, Moscow, 2005. 200 p. (in Russian).
- Starcev S.A. Problemy obsledovanija stroitel'nykh konstruktssii, imeyushchikh priznaki biopovrezhdeniya [About the survey of building structures with signs of biodeterioration]. *Magazine of Civil Engineering*, 2010, no. 7, pp. 41-46. (in Russian).
- Breuer K., Mayer F., Scherer C., Schwerd R., Sedlbauer K. *Wirkstoffauswaschung aus hydrophoben Fassadenbeschichtungen: verkapselte versus unverkapselte Biozidsysteme*. *Bauphysik*, 2012, vol. 34, no. 1, pp. 19-23. (in German).

5. *Beschichtungsstoffe—Laborverfahren für die Prüfung der Wirksamkeit von Filmkonservierungsmitteln in einer Beschichtung gegen Algen, EN 15458:2007 deutsche Fassung*. Europäisches Komitee für Normung, Brüssel, 2007. 11 p. (in German).

6. Kots L.S., Lesnyh N.F., Fedorenko E.Yu. Metodologiya ekspresstestirovaniya i prognozirovaniya biologicheskoi stoykosti fasadnykh materialov [Methodology of rapid testing and prediction of the biological resistance of facade materials]. *Industrial Laboratory. Materials Diagnostics*, 2014, vol. 2, no. 80, pp. 38-43. (in Russian).

7. Ryshchenko M.I., Fedorenko E.Yu., Daineko E.B., Lisyutkina M.Yu. Teoreticheskie predposylki intensivatsii spekaniya tonkokeramicheskikh materialov [Theoretical preconditions for sintering of thin-ceramic materials]. *Ogneupory i Tekhnicheskaya Keramika*, 2013, vol. 11-12, pp. 23-27. (in Russian).

8. Pavlunenko L.E. Shhelochnye kaoliny Ukrainy – kompleksnoe syr'e dl'ya keramicheskoi promyshlennosti [Alkaline kaolins of Ukraine as complex raw materials for the ceramic industry]. *Glass and Ceramics*, 2010, vol. 6, pp. 27-29. (in Russian).

9. Nikiforova Ye.M., *Mineralizatory v keramicheskoi promyshlennosti* [Mineralizers in the ceramic industry]. State University of Non-Ferrous Metals and Gold Publishers, Krasnoyarsk, 2004. 108 p. (in Russian).

10. Ryschenko M.I., Shchukina L.P., Fedorenko E.Yu., Firsov K.N. Possibility of obtaining ceramogranite using quartz-feldspar raw material from Ukraine. *Glass and Ceramics*, 2008, vol. 65, no. 1-2, pp. 23-26.