

Интернет-журнал «Транспортные сооружения» / Russian Journal of Transport Engineering <https://t-s.today>

2023, Том 10, № 4 / 2023, Vol. 10, Iss. 4 <https://t-s.today/issue-4-2023.html>

URL: <https://t-s.today/PDF/20SATS423.pdf>

DOI: 10.15862/20SATS423 (<https://doi.org/10.15862/20SATS423>)

2.1.5. Строительные материалы и изделия (технические науки)

Научные основы повышения долговечности стеклокомпозитов

¹Ерофеев В.Т., ²Мешалкин В.П., ³Митина Е.А., ³Афонин В.В., ⁴Санягина Я.А.

¹ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский
Московский государственный строительный университет», Москва, Россия

²ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева», Москва, Россия

³ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский
государственный университет имени Н.П. Огарева», Саранск, Россия

⁴ФГБУ «Научно-исследовательский институт строительной физики
Российской академии архитектуры и строительных наук», Москва, Россия

Автор, ответственный за переписку: Ерофеев Владимир Трофимович, e-mail: erofeevvt@bk.ru

Аннотация. Композиционные материалы на основе цементных вяжущих являются в настоящее время одними из широко применяемых для строительства транспортных сооружений. В соответствии с нормативными требованиями, бетоны для транспортного строительства должны обладать улучшенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами. Одним из направлений, позволяющих получать материалы с улучшенными свойствами, является применение различных наполнителей, в том числе и отходов промышленных предприятий. Среди многообразия техногенных отходов, значительная часть приходится на бой стекла, который является эффективным вторичным ресурсом и может быть использован в строительной индустрии при получении связующих, заполнителей, композитов и конструкций на их основе.

В статье представлены результаты исследований, направленные на повышение долговечности композиционных материалов на основе цементных связующих, наполненных стеклобоем. Предложены эффективные добавки для снижения реакционной способности боя стекла с вяжущими веществами.

Обработка экспериментальных данных осуществлялась методами планирования эксперимента. Исследование плана эксперимента показало, что возможно сокращение числа факторов, предварительно участвующих в формировании экспериментальной матрицы планирования. При этом установлено, что сокращение числа факторов выполняется с доверительной вероятностью не менее 0,95. Проведены экспериментальные исследования биологического сопротивления композитов, наполненных боем стекла и их компонентов в условиях воздействия мицелиальных грибов. Установлено, что предварительная обработка поверхности наполнителя 1, 3, 5 % раствором перманганата калия способствует приданию грибоустойчивых свойств композитам, а обработка 7,5 % раствором позволяет получать наполненные материалы, обладающие фунгицидными свойствами.

Ключевые слова: композиционные материалы; бетон; цементное вяжущее; наполнители; стеклокомпозиты; стеклобой; структурообразование; биологическое сопротивление; грибоустойчивость; фунгицидность; планирование эксперимента

Increased durability of glass composites

¹Vladimir T. Erofeev, ²Valery P. Meshalkin,
³Elena A. Mitina, ³Victor V. Afonin, ⁴Yana A. Sanyagina

¹Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia

²D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow, Russia

³National Research Ogarev Mordovia State University, Saransk, Russia

⁴Research Institute of Construction Physics of the Russian
Academy of Architecture and Building Sciences, Moscow, Russia

Corresponding author: Vladimir T. Erofeev, e-mail: erofeevvt@bk.ru

Abstract. Composite materials based on cement binders are currently among the widely used for the construction of transport structures. In accordance with regulatory requirements, concrete for transport construction must have improved physical, mechanical and operational properties. One of the areas that makes it possible to obtain materials with improved properties is the use of various fillers, including waste from industrial enterprises. Among the variety of man-made waste, a significant part is broken glass, which is an effective secondary resource and can be used in the construction industry to produce binders, fillers, composites and structures based on them.

The article presents the results of research aimed at increasing the durability of composite materials based on cement binders filled with cullet. Effective additives have been proposed to reduce the reactivity of broken glass with binders. Processing of experimental data was carried

out using experimental planning methods. The study of the experimental design showed that it is possible to reduce the number of factors previously involved in the formation of the experimental planning matrix. It was established that the reduction in the number of factors is carried out with a confidence probability of at least 0,95. Experimental studies were carried out on the biological resistance of composites filled with broken glass and their components under the influence of filamentous fungi. It has been established that pre-treatment of the filler surface with a 1, 3, 5 % solution of potassium permanganate helps impart fungicidal properties to the composites, and treatment with a 7,5 % solution makes it possible to obtain filled materials with fungicidal properties.

Keywords: composite materials; concrete; cement binder; fillers; glass composites; cullet; structure formation; biological resistance; fungal resistance; fungicide; experimental planning

Данная статья доступна по лицензии Creative Commons “Attribution” («Атрибуция») 4.0 Всемирная

This article is available under the Creative Commons “Attribution” 4.0 Global License



Введение

Introduction

В настоящее время одними из самых широко применяемых материалов для строительства транспортных сооружений являются композиционные материалы на основе цементных вяжущих. Бетоны для транспортного строительства представляют собой обособленный вид материалов, которые существенно отличаются от обычных по физико-механическим и эксплуатационным показателям. В соответствии с требованиями нормативных документов, бетоны для транспортного строительства должны обладать улучшенными показателями прочности при сжатии, морозостойкости, устойчивости к истиранию, воздействию динамических нагрузок, стойкости в химически агрессивных средах. В этой связи создание новых композиционных материалов, обеспечивающих улучшение их эксплуатационных показателей, повышение эффективности, снижение материалоемкости и трудоемкости изготовления является важнейшей задачей в области материаловедения.

Одним из направлений в индустрии строительных материалов, позволяющих получать материалы с улучшенными свойствами, является применение различных химических добавок и минеральных наполнителей.

В последние десятилетия в результате урбанизации и интенсивного процесса индустриализации территория Республики Мордовия получила значительную антропогенную нагрузку, результатом которой стали экологические проблемы различного характера. Наиболее остро из них на сегодняшний день стоит проблема хранения, обезвреживания и утилизации отходов производства. Путем разрешения проблемы промышленных отходов является применения их в качестве сырьевых материалов для различных производств, одним из которых является индустрия строительных материалов. Бой стекла является одним из основных отходов технологического процесса предприятий светотехнической промышленности, а также промышленности строительных материалов, медицинской промышленности сферы потребления. На сегодняшний день сформировался ряд направлений по вопросу утилизации стеклобоя. Его применяют в производстве стекломозаичной плитки, кровельных материалов, плиток для полов, искусственного шифера, композитов повышенной плотности, пено-, газо- и поризованных стеклобетонов, асфальтобетонов [1–6]. В работах [7; 8] показано, что стеклянный порошок может эффективно заменить цемент на 50 % без значительной потери прочности. Установлено, что при замене кварцевого стекла стеклопорошком повышается прочность композитов. При этом стеклянный порошок в стеклокомпозите оказывает минимальное воздействие на окружающую

среду и в этой связи будет способствовать уменьшению углеродного следа.

Однако, применение в композитах на цементных вяжущих порошка стеклобоя может привести к внутренней коррозии бетонов в результате взаимодействия щелочей, содержащихся в стекле и реакционно-способного заполнителя. В этой связи исследования, направленные на разработку методов снижения реакционной способности компонентов стеклобоя в композиционных материалах на основе цементных связующих, является актуальными.

Одной из причин обрушения мостовых сооружений является коррозионное разрушение строительных конструкций, которое в водной среде часто усугубляется биообрастанием [9–11].

Предотвращение биообрастания подводных бетонных и железобетонных конструкций до настоящего времени проводилось в основном за счет обработки поверхностей биоцидами для уничтожения или предотвращения оседания потенциальных загрязняющих веществ, экологическая безопасность которых вызывает серьезные опасения [11]. В этой связи разработка методов защиты от биоповреждений конструкционных материалов для транспортных сооружений является актуальной.

Материалы и методы исследований

Materials and research methods

Для оптимизации технологического процесса обработки стеклобоя были использованы методы математического планирования эксперимента [12; 13].

С целью уменьшения реакционной способности компонентов стеклобоя были разработаны и оптимизированы методы модифицирования его поверхности. В качестве веществ для модификации применялись: алюминий сернокислый 18-ти водный, медь сернокислая, фосфорная кислота и смесь минеральных кислот — отход производства стекольной промышленности. Смесь минеральных кислот в своем составе содержит следующие компоненты: серная кислота — 75 %, плавиковая кислота — 6 %, вода — остальное. Обработку поверхности боя стекла осуществляли растворами химических веществ. После обработки наполнитель высушивался до постоянной массы в сушильном шкафу и после этого вводился в композиты. Для оптимизации технологического процесса обработки стеклобоя был использован план эксперимента в виде дробной реплики 2^{5-1} , совмещенной с одним латинским квадратом. В таблице 1 приведены факторы и уровни их варьирования.

Таблица 1 / Table 1

Факторы и уровни варьирования
Factors and levels of variation

Факторы Factors	Обозначение Designation	Уровни факторов Factor levels	
		+1	-1
Содержание стеклобоя, % / Cullet content, %	X ₁	30	10
Фракция стеклобоя, мм / Fraction of cullet, mm	X ₂	0,315	0,08
Время перемешивания смеси, мин / Mixture mixing time, min	X ₃	6,0	3,0
Концентрация раствора, % / Solution concentration, %	X ₄	15	10
Время обработки стеклобоя, мин / Processing time for cullet, min	X ₅	10	0
Вид вещества / Type of substance	X ₆		
Смесь минеральных кислот / Mixture of mineral acids	A		
Фосфорная кислота / Phosphoric acid	B		
Алюминий сернокислый / Aluminum sulfate	C		
Медь сернокислая / Copper sulfate	D		

Составлено авторами / Compiled by the authors

В процессе изучения влияния стеклобоя на свойства композиционных материалов была сформирована матрица планирования многофакторного эксперимента, вид которой представлен в таблице 2.

Таблица 2 / Table 2

Матрица планирования эксперимента
Experiment planning matrix

№ опыта Experience no.	X ₀	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆
1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	A
2	+1	+1	-1	-1	-1	+1	B
3	+1	-1	+1	-1	-1	+1	C
4	+1	+1	+1	-1	-1	-1	D
5	+1	-1	-1	+1	-1	+1	B
6	+1	+1	-1	+1	-1	-1	A
7	+1	-1	+1	+1	-1	-1	D
8	+1	+1	+1	+1	-1	+1	C
9	+1	-1	-1	-1	+1	-1	C
10	+1	+1	-1	-1	+1	+1	D
11	+1	-1	+1	-1	+1	+1	A
12	+1	+1	+1	-1	+1	-1	B
13	+1	-1	-1	+1	+1	+1	D
14	+1	+1	-1	+1	+1	-1	C
15	+1	-1	+1	+1	+1	-1	B
16	+1	+1	+1	+1	+1	+1	A

Составлено авторами / Compiled by the authors

Для установления влияния каждого фактора был проведен факторный анализ и статистическая обработка полученных результатов [12; 13].

Испытания материалов на грибостойкость и фунгицидные свойства проводились в соответствии с ГОСТ 9.049-91. В качестве тест-организмов использовались следующие виды микромицетов: *Aspergillus oryzae* (Ahlburg) Cohn; *Aspergillus niger* vgn Tieghem; *Aspergillus terreus* Thom;

Chaetomium globosum Kunze; *Paecilomyces varioti* Bainier; *Penicillium cyclopium* Westling; *Penicillium funiculosum* Thom; *Penicillium chrysogenum* Thom; *Trichoderma viride*. Испытания проводились двумя методами — без дополнительных источников питания (метод 1) и на твердой питательной среде Чапека-Докса (метод 3). Их сущность заключалась в выдерживании материалов, зараженных спорами плесневых грибов, в оптимальных для их развития условиях с последующей оценкой грибостойкости и фунгицидности образцов. Методом 1 устанавливалось, является ли материал питательной средой для микромицетов. Методом 3 определялись наличие у материала фунгицидных свойств и влияние внешних загрязнений на его грибостойкость. Твердая питательная среда состояла из следующих компонентов: NaNO_3 — 2,0 г; KCl — 0,5 г; MgSO_4 — 0,5 г; KH_2PO_4 — 0,3 г; FeSO_4 — 0,01 г; сахара — 30 г; агар — 20 г; вода дистиллированная — 1 л. Образцы размером 1×1×3 см выдерживались в стерильных чашках Петри в течение трех месяцев. В каждую чашку помещалось по одному образцу, причем все варианты исследовались на пяти образцах. Их поверхность заражалась водной суспензией тест-грибов путем равномерного ее нанесения с помощью пульверизатора, после чего образцы помещали в чашки Петри и загружали в специальные камеры, работающие в режиме температуры $(29 \pm 2)^\circ\text{C}$ при влажности свыше 90 %. В качестве характеристики для оценки микробиологической стойкости материалов рассматривалась обрастаемость их грибами, которую определяли после 14 суток с момента установления режима. Оценку грибостойкости проводили по пятибалльной шкале: ноль — при осмотре под микроскопом рост плесневых грибов не виден; один — при осмотре под микроскопом видны проросшие споры и незначительно развитый мицелий в виде неветвящихся гиф; два — при осмотре под микроскопом виден мицелий в виде ветвящихся гиф, возможно спороношение; три — при осмотре невооруженным глазом рост грибов едва заметен, но отчетливо виден под микроскопом; четыре — при осмотре невооруженным глазом рост грибов отчетливо виден и покрывает до 25 % поверхности испытуемого образца; пять — при осмотре невооруженным глазом отчетливо виден рост грибов, покрывающий более 25 % поверхности.

Материал считается грибостойким, если он получает оценку от нуля до двух по методу 1. Он обладает фунгицидными свойствами, если на поверхности и на краях образцов наблюдается рост грибов, оцениваемый в 0 и 1 балл.¹

¹ Сураева Екатерина Николаевна. Разработка сухих строительных смесей с биоцидными свойствами: диссертация ... кандидата технических наук: 05.23.05 / Сураева Екатерина Николаевна; [Место защиты: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Пензенский государственный университет архитектуры и строительства"]. — Пенза, 2015. — 170 с.

Результаты исследований

Research results

В качестве параметра оптимизации (функции отклика) при проведении исследований влияния обработки поверхности стеклопорошка выступала прочность композиционного материала при сжатии. Результаты экспериментальных исследований, представлены в таблице 3.

Таблица 3 / Table 3

Результаты эксперимента

Experiment results

№ опыта Experience no.	X ₀	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	Прочность при сжатии, МПа Compressive strength, MPa
1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	A	70,9
2	+1	+1	-1	-1	-1	+1	B	42,3
3	+1	-1	+1	-1	-1	+1	C	61,8
4	+1	+1	+1	-1	-1	-1	D	44,0
5	+1	-1	-1	+1	-1	+1	B	52,8
6	+1	+1	-1	+1	-1	-1	A	39,3
7	+1	-1	+1	+1	-1	-1	D	43,8
8	+1	+1	+1	+1	-1	+1	C	45,0
9	+1	-1	-1	-1	+1	-1	C	44,5
10	+1	+1	-1	-1	+1	+1	D	12,1
11	+1	-1	+1	-1	+1	+1	A	49,3
12	+1	+1	+1	-1	+1	-1	B	23,1
13	+1	-1	-1	+1	+1	+1	D	55,6
14	+1	+1	-1	+1	+1	-1	C	29,6
15	+1	-1	+1	+1	+1	-1	B	37,9
16	+1	+1	+1	+1	+1	+1	A	28,8

Составлено авторами / Compiled by the authors

После статистической обработки были получены следующие коэффициенты уравнения множественной регрессии:

$$b_0 = 42,5500;$$

$$b_1 = -9,5249;$$

$$b_2 = -0,8375;$$

$$b_3 = 0,9500;$$

$$b_4 = -7,4375;$$

$$b_5 = 0,9125.$$

Соответственно, общее уравнение регрессии — функции отклика Y представляется в виде:

$$Y = b_0 \cdot X_0 + b_1 \cdot X_1 + b_2 \cdot X_2 + b_3 \cdot X_3 + b_4 \cdot X_4 + b_5 \cdot X_5.$$

Сравнительный графический анализ значений функции отклика эксперимента (эксперимент) из таблицы 3 и значений уравнения

многофакторной регрессии — функции отклика Y (аппроксимация) показан на рисунке 1.

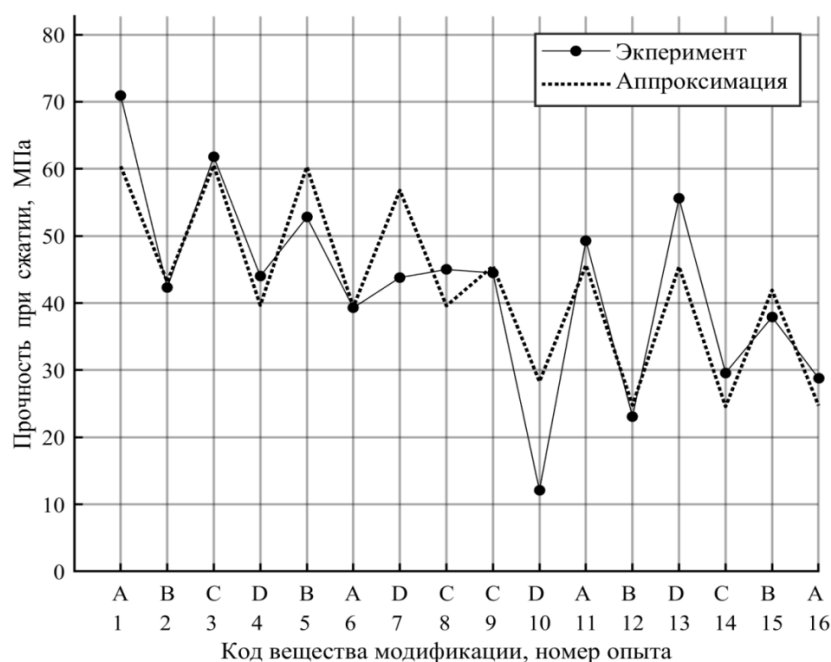


Рисунок 1. Графики эксперимента и аппроксимации (составлено авторами)

Figure 1. Experiment and approximation graphs (compiled by the authors)

Анализ рисунка 1 дает основания предполагать, что не все факторы имеют значимые влияния. Для определения значимости факторов следует определить величину доверительного интервала, например, для процентиля t распределения Стьюдента равного 0,95 с 11 степенями свободы, считая, что число проведенных опытов равно 16, а количество факторов равно 5. В данном случае расчетное значение t распределения Стьюдента равно 1,795885. В соответствии с данными прочности при сжатии (функции отклика) таблице 2 расчетное значение дисперсии воспроизводимости равно 213,546667. Соответственно, дисперсия коэффициентов регрессии как отношение дисперсии воспроизводимости к числу опытов будет равна 13,346667. Ошибка коэффициентов множественной регрессии как корень квадратный из дисперсии коэффициентов регрессии равна 3,653309. В результате умножения расчетного t распределения Стьюдента на ошибку коэффициентов регрессии получим следующую величину доверительного интервала: 6,560922. Сравнивая абсолютные значения коэффициентов множественной регрессии с полученной величиной доверительного интервала, получаем, что наиболее значимые коэффициенты уравнения регрессии являются b_0 , b_1 и b_4 . Это означает, что модельное уравнение регрессии Y_m можно зависать в сокращенном виде:

$$Y_m = b_0 \cdot X_0 + b_1 \cdot X_1 + b_4 \cdot X_4.$$

Учет модельного уравнения регрессии (Модельная аппроксимация) показан на рисунке 2.

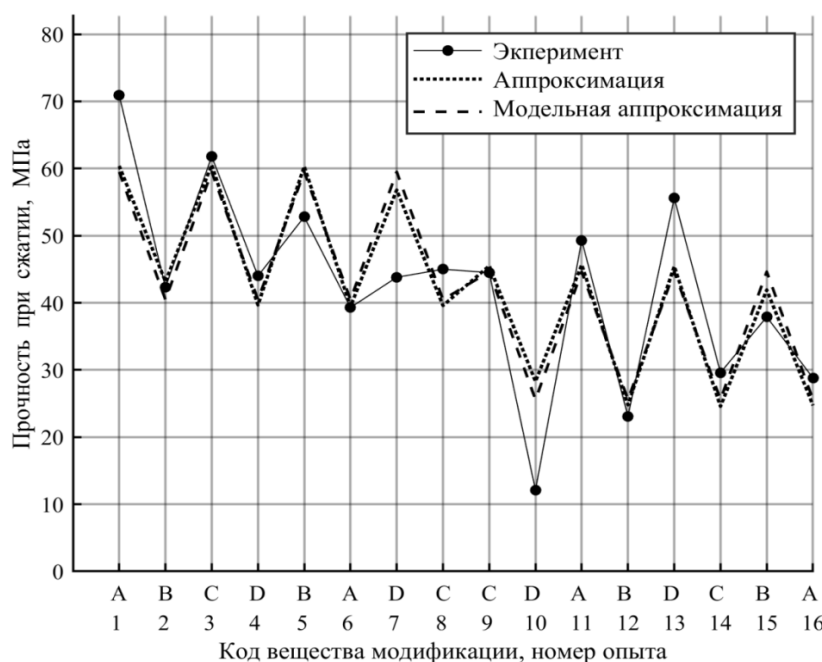


Рисунок 2. Графики эксперимента, аппроксимации, модельной аппроксимации (составлено авторами)

Figure 2. Graphs of experiment, approximation, model approximation (compiled by the authors)

Из рисунка 2 видно, что графики аппроксимации и модельной аппроксимации достаточно близки.

Проведенные расчеты и графики на рисунке 2 позволяют определить номер опыта код вещества модификации, когда абсолютная разность между функцией отклика эксперимента и модельной кривой минимальна. Это будет опыт под номером 9, соответственно код вещества модификации «С» или «Алюминий серноокислый».

В результате проведенных исследований и статистической обработки результатов эксперимента было выявлено, что наибольшее влияние на прочностные свойства отвердевшего камня с добавкой модифицированного боя стекла оказывают концентрация химического раствора, применяемого для обработки поверхности добавки, и количественное содержание вводимого в смесь наполнителя. Оценка влияния модифицирующего соединения на выходной параметр проводилась сравнением по модулю коэффициентов влияния добавок. После проведения вычислений были получены следующие значения коэффициентов влияния для каждого типа модифицирующего соединения: смесь минеральных кислот — 47,075; фосфорная кислота — 39,025; алюминий серноокислый — 45,225; медь сернокислая — 38,875.

Полученные данные свидетельствуют о том, что наиболее эффективным для обработки поверхности стеклобоя является алюминий сернокислый 18 водный и смесь минеральных кислот. При модифицировании поверхности наполнителя водными растворами данных веществ прочность композитов повышается более чем на 20 %.

С целью установления структурных изменений, происходящих в бое стекла и наполненных обработанным наполнителем композитах, были проведены рентгеноструктурные исследования. Эксперимент показал, что обработка поверхности стеклобоя водными растворами алюминия сернокислого 18-ти водного и смеси минеральных кислот приводит к изменению фазового состава наполнителя. Для наполнителей данного типа также отчетливо видно гало в том же интервале углов, что и для необработанного наполнителя. Однако, для боя, обработанного $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ $d = 0,1908$ нм исчезает и в области малых углов появляются пики $d = 0,466$; $0,478$; $0,514$; $0,586$ нм, а для боя, обработанного смесью минеральных кислот, интенсивность основных пиков резко падает.

Применение модифицированного стеклобоя не приводит к фазовым изменениям в композитах. Они характеризуются такими же межплоскостными расстояниями, что и композиты на обычном наполнителе. Обработанный стеклопорошок уменьшает интенсивность пиков, а также способствует повышению степени гидратации приблизительно на 20 % для составов со стеклобоем, обработанным $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и на 25 % — для составов с боем стекла, обработанного смесью минеральных кислот.

Таким образом, на основе проведенного рентгеноструктурного анализа можно сделать вывод о том, что повышение прочности композитов связано с улучшением адгезии между наполнителем с обработанной поверхностью и цементным камнем, а также за счет нейтрализации вредного воздействия щелочных оксидов стеклобоя растворами данных веществ.

Стойкость стеклоцементных композитов в условиях воздействия биологических сред во многом определяется пористостью материала. При ее увеличении повышается проницаемость строительных материалов для микроорганизмов. Одним из путей повышения плотности композитов является применение тонкомолотых добавок-наполнителей. Однако использование тонкомолотых наполнителей делает еще более неоднородным строение композита и усложняет механизм биodeградации. В этой связи как отмечается в [14; 15] при выборе наполнителя для получения биостойкого бетона необходимо учитывать, не только влияние наполнителя на пористость композитов, но и интенсивность взаимодействия в системе «цемент-наполнитель» и собственную биостойкость наполнителя.

Нами были проведены исследования биостойкости стеклоцементных композитов с добавкой стеклобоя. Степень наполнения композитов составляла 20 % от массы вяжущего. Гранулометрический состав наполнителя варьировался на 3 трех уровнях: фр. 0,315–0,14 мм; фр. 0,14–0,08 мм и фр. менее 0,08 мм.

Проведенные исследования свидетельствуют о том, что применение стеклобоя не снижает биологическую стойкость наполненных композитов по сравнению с бездобавочными. Было также установлено, что биостойкость наполненных цементных систем зависит от фракционного состава наполнителя. Лучшие результаты получены для композитов с добавкой стеклобоя фр. 0,315–0,14 мм. Добавка стеклобоя указанного фракционного состава оказывает благоприятное влияние структуру цементного камня. Её введение приводит к снижению водоцементного отношения композита, снижению пористости и как, следствие, повышению биостойкости. Результаты исследований степени обрастания грибами компонентов, входящих в состав композиций и непосредственно самих цементных композитов приведены в таблицах 4 и 5.

Таблица 4 / Table 4

Результаты исследования грибостойкости компонентов

Results of the study of fungal resistance of components

Наименование материала <i>Name of material</i>	Степень роста грибов в баллах <i>Mushroom growth rate in points</i>		Характеристика по ГОСТ <i>Characteristics According to GOST</i>
	метод 1 <i>method 1</i>	метод 2 <i>method 2</i>	
Портландцемент <i>Portland cement</i>	4	5	Негрибостоек <i>Negribostоек</i>
Порошок стекла <i>glass powder</i>	1	5	Грибостоек <i>Mushroom resistant</i>

Составлено авторами / Compiled by the authors

Таблица 5 / Table 5

**Устойчивость цементных и
стеклоцементных композитов к действию микромицетов**

Resistance of cement and glass cement composites to the action of micromycetes

Состав цементных композитов <i>Composition of cement composites</i>	Степень роста грибов в баллах <i>Mushroom growth rate in points</i>		Характеристика по ГОСТ <i>Characteristics According to GOST</i>
	метод 1 <i>method 1</i>	метод 2 <i>method 2</i>	
Портландцемент — 100, вода — 25 <i>Portland cement — 100, water — 25</i>	1	3	Грибостоек <i>Mushroom resistant</i>
Портландцемент — 80, вода — 23, стеклобой — 20 <i>Portland cement — 80, water — 23, cullet — 20</i>	2	4	Грибостоек <i>Mushroom resistant</i>

Составлено авторами / Compiled by the authors

Как показывают результаты исследований, компоненты композиций не обладают фунгицидными свойствами, однако стекlobой является грибостойким. Композиционные материалы на основе портландцемента с добавкой стекlobой также не обладают фунгицидными свойствами, но являются грибостойкими.

Как было отмечено выше, биостойкость наполненных композитов во многом определяется и характером взаимодействия в системе «цемент-наполнитель». Целенаправленно регулировать процессы, происходящие в контакте цементный камень-наполнитель можно за счет модифицирования поверхности тонкодисперсных добавок. С этой целью нами проведены исследования влияния обработки поверхности наполнителей на биологическую стойкость цементных композитов, наполненных порошком стекlobой. Обработку поверхности осуществляли водным раствором перманганата калия. Концентрация раствора составляла 1, 3, 5 и 7,5 %. После обработки наполнитель высушивался до постоянной массы в сушильном шкафу и вводился в композиты. Результаты исследования степени обрастания грибами обработанного наполнителя и наполненного им цементных композитов приведены в таблице 6.

Таблица 6 / Table 6

Результаты исследования грибостойкости
Fungal resistance research results

Материал	Степень роста грибов в баллах <i>Mushroom growth rate in points</i>		Характеристика по ГОСТ <i>Characteristics According to GOST</i>
	метод 1 <i>method 1</i>	метод 2 <i>method 2</i>	
Порошок стекла необработанный стекlobой, обработанный <i>Glass powder, raw cullet, processed</i>	1	5	Грибостоек <i>Mushroom resistant</i>
1 % раствором KMnO_4 <i>1% KMnO_4 solution</i>	1	5	Грибостоек <i>Mushroom resistant</i>
То же 3 % раствором <i>The same with 3 % solution</i>	1	5	Грибостоек <i>Mushroom resistant</i>
То же 5 % раствором <i>The same with 5 % solution</i>	0	4	Грибостоек <i>Mushroom resistant</i>
То же 7,5 % раствором <i>The same 7,5 % solution</i>	0	4	Грибостоек <i>Mushroom resistant</i>
Стеклоцементный композит с необработанным стекlobоем с добавкой стекlobой, обработанного <i>Glass-cement composite with untreated cullet with the addition of treated cullet</i>	2	4	Грибостоек <i>Mushroom resistant</i>
1 % раствором KMnO_4 <i>1 % KMnO_4 solution</i>	0	4	Грибостоек <i>Mushroom resistant</i>
То же 3 % раствором <i>The same with 3 % solution</i>	0	3	Грибостоек <i>Mushroom resistant</i>
То же 5 % раствором <i>The same with 5 % solution</i>	0	2	Грибостоек <i>Mushroom resistant</i>
То же 7,5 % раствором <i>The same 7,5 % solution</i>	0	1	Фунгициден <i>Fungicidal</i>

Составлено авторами / Compiled by the authors

Из приведенных данных следует, что применение модифицированных наполнителей в стеклоцементных композитах позволяет повысить грибостойкость материалов по отношению к действию микроскопических грибов. При этом особенное значение играет концентрация применяемого раствора. Наилучшие результаты характерны для композитов с наполнителями, обработанными раствором перманганата калия 7,5 % концентрации, которые способствуют получению материалов, обладающих фунгицидными свойствами.

Заключение

Conclusion

В результате проведенных исследований разработаны методы повышения долговечности композиционных строительных материалов, наполненных боем стекла. Методом математического планирования эксперимента установлено, что перспективными направлениями повышения физико-механических свойств наполненных композитов является модификация поверхности боя стекла химическим способом. Увеличение прочностных показателей при этом вызвано улучшением адгезии между обработанным наполнителем и цементным камнем, а также за счет изменения фазового состава наполнителя и нейтрализации вредного воздействия щелочных оксидов стеклобоя растворами алюминия сернокислого 18-ти водного и смеси минеральных кислот. Проведенные расчеты позволили дать оценку значимости каждого из факторов, входящих в экспериментальную матрицу планирования многофакторного эксперимента. Последнее эмпирическое утверждение дает возможность на основе меньшего количества факторов как независимых переменных, влияющих на функцию отклика, определять прочность исследуемых строительных материалов на сжатие с доверительной вероятности не менее 0,95 (95 %). Дополнительно получен результат эффективности факторов эксперимента. Применение t-критерия Стьюдента позволил сократить число значимых факторов.

Проведены экспериментальные исследования биологического сопротивления композитов, наполненных боем стекла и их компонентов в условиях воздействия мицелиальных грибов.

Проведенные исследования показали необходимость последовательного анализа проводимых экспериментов с целью выявления грибостойкости композиционных материалов с добавкой стеклобоя, выдержанных в агрессивной среде. Установлено, что предварительная обработка поверхности наполнителей раствором перманганата калия способствует приданию грибостойких и фунгицидных свойств наполненным материалам.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Erofeev, V.** Getting Fired Material with Vitreous Binder Using Frame Technology / V. Erofeev, S. Korotaev, A. Bulgakov, I. Tretiakov, A. Rodin. — DOI <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.11.606> // Procedia Engineering. — 2016. — Т 164. — С. 166–171. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1877705816339479>. (дата обращения: 01.11.2023).
2. Патент № 2168480 С2 Российская Федерация, МПК С04В 28/24. вяжущее: № 98102320/03: заявл. 27.01.1998: опубл. 10.06.2001 / В.Т. Ерофеев, В.Д. Черкасов, В.И. Соломатов [и др.]; заявитель Открытое акционерное общество ОАО "Лисма". — EDN STSNWA.
3. Безусадочный облицовочный материал на основе стеклобоя и колеманита / Е.С. Дорохова, Ф.Е. Жерновой, Н.Ф. Жерновая [и др.] // Стекло и керамика. — 2016. — № 3. — С. 34–37. — URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=27811603>. — EDN ХКРQGJ. (дата обращения: 01.11.2023).
4. **Павлушкина, Т.К.** Использование стеклобоя в производстве строительных материалов / Т.К. Павлушкина, Н.Г. Кисиленко // Стекло и керамика. — 2011. — № 5. — С. 27–34. — URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=16462418>. — EDN NWGKXF. (дата обращения: 01.11.2023).
5. **Кетов, А.А.** Стеклобой как сырье для получения теплоизоляционного материала / А.А. Кетов, Г.Б. Кетова, А.И. Пузанов [и др.] // Экология и промышленность России. — 2002. — № 8. — С. 17–20.
6. **Bulgakov A.** Innovative production technology of binding and building composite materials on the basis of glass wastes / A. Bulgakov, V. Erofeev, A. Bogatov [и др.]. — DOI <https://doi.org/10.1201/9781315641645> // Insights and Innovations in Structural Engineering, Mechanics and Computation. Proceedings of the Sixth International Conference on Structural Engineering, Mechanics and Computation, Cape Town, South Africa, 5–7 September 2016. / Под ред. Alphose Zingoni. Лондон: CRC Press, 2016. — URL: <https://www.taylorfrancis.com/chapters/mono/10.1201/9781315641645-281/innovative-production-technology-binding-building-composite-materials-basis-glass-wastes-bulgakov-erofeev-bogatov-smirnov-schach?context=ubx&refId=88819ca3-cbac-4907-886b-666ff95d21ee>. (дата обращения: 01.11.2023).
7. **Kushartomo, W.** Mechanical Behavior of Reactive Powder Concrete with Glass Powder Substitute / W. Kushartomo, I. Bali, B. Sulaiman. — DOI <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.11.082> // Procedia Engineering. — 2015. — Т 125. — С. 617–622. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1877705815033998>. (дата обращения: 01.11.2023).
8. **Soliman, N.A.** Development of ultra-high-performance concrete using glass powder — Towards ecofriendly concrete / N.A. Soliman, A. Tagnit-Hamou. — DOI <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.08.073> // Construction and Building Materials. — 2016. — Т 125. — С. 600–612. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0950061816313368>. (дата обращения: 04.11.2023).
9. **Овчинников, И.Г.** Аварии и разрушения мостовых сооружений, анализ их причин. Часть 2 / И.Г. Овчинников, И.И. Овчинников, И.Ю. Майстренко [и др.]. — DOI <https://doi.org/10.15862/14TS417> // Транспортные сооружения. — 2017. — Т 4. — № 4. — С. 14TS417. — URL: <https://t-s.today/14TS417.html>. — EDN YPUCTS. (дата обращения: 04.11.2023).
10. **Логинова, С.А.** К вопросу о повышении биостойкости бетонных и железобетонных мостовых опор / С.А. Логинова, И.Н. Гоглев. — DOI [https://doi.org/10.37538/2224-9494-2022-1\(32\)-115-127](https://doi.org/10.37538/2224-9494-2022-1(32)-115-127) // Вестник НИЦ Строительство. — 2022. — № 1. — С. 115–127. — URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=48393352>. — EDN HWEHLN. (дата обращения: 04.11.2023).
11. Патент № 2755246 С1 Российская Федерация, МПК G01N 33/38. Способ определения долговечности железобетонных конструкций: № 2020127659: заявл. 19.08.2020: опубл. 14.09.2021 / Д.С. Рыбнов, И.Н. Гоглев, К.Ю. Соколов; заявитель Акционерное общество "Конструкторско-технологическое бюро бетона и железобетона". — EDN QMYNDO.
12. **Тихомиров, В.Б.** Планирование и анализ эксперимента (при проведении исследований в легкой и текстильной промышленности) / В.Б. Тихомиров. — Москва: Легкая индустрия, 1974. — 263 с.
13. Планирование эксперимента в исследовании технологических процессов / К. Хартман, Э. Лецкий, В. Шефер и коллект. авт. — Пер. с нем. Г.А. Фомина и Н.С. Лецкой; Под ред. канд. техн. наук Э.К. Лецкого. — Москва: Мир, 1977. — 552 с.

14. Erofeev, V. Biological Resistance of Cement Composites Filled with Limestone Powders / V. Erofeev, V. Kalashnikov, D. Emelyanov [и др.]. — DOI <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.871.22> // Materials Science Forum. — 2016. — Т 871. — С. 22–27. — URL: <https://www.scientific.net/MSF.871.22>. (дата обращения: 04.11.2023).
15. Ерофеев, В.Т. Повышение коррозионной стойкости цементных композитов активными добавками / В.Т. Ерофеев, А.П. Федорцов, В.А. Федорцов. — DOI <https://doi.org/10.33979/2073-7416-2020-88-2-51-60> // Строительство и реконструкция. — 2020. — № 2. — С. 51–60. — URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=42772332>. — EDN YWSDFP. (дата обращения: 04.11.2023).

Сведения об авторах:

Ерофеев Владимир Трофимович — доктор технических наук, профессор, академик РААСН, профессор кафедры «Строительного материаловедения», ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет», Москва, Россия, e-mail: erofeevvt@bk.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8407-8144>

РИНЦ: https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=161483

WoS: <https://www.webofscience.com/wos/author/rid/A-7827-2017>

SCOPUS: <https://www.scopus.com/authid/detail.url?authorId=56662851300>

Мешалкин Валерий Павлович — доктор технических наук, профессор, академик РАН, директор Международного института логистики и ресурсосбережения и технологической инноватики, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Москва, Россия, e-mail: vpmeshalkin@gmail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6956-6705>

РИНЦ: https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=8548

Митина Елена Александровна — кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры «Зданий сооружений и автомобильных дорог», ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет имени Н.П. Огарева», Саранск, Россия, e-mail: mitinaea@list.ru

РИНЦ: https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=8229

Афонин Виктор Васильевич — кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры «Автоматизированных систем обработки информации и управления», ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет имени Н.П. Огарева», Саранск, Россия, e-mail: vvafonin53@yandex.ru

РИНЦ: https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=101166

Санягина Яна Андреевна — соискатель, ФГБУ «Научно-исследовательский институт строительной физики Российской академии архитектуры и строительных наук», Москва, Россия, e-mail: sanyagina@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0969-5297>

Статья получена: 03.12.2023. Принята к публикации: 16.02.2024. Опубликовано онлайн: 14.03.2024.

Тема 3.1.8.1. «Фундаментальные научные исследования высокопрочных легких бетонов для 3D-принтерной технологии на безобжиговом зольном гравии с обеспечением экологически чистой и ресурсосберегающей энергетики», входящая в тематическое направление научных исследований РААСН — 3.1 Развитие теоретических основ строительных наук (Раздел 3.1.8. Развитие строительного материаловедения и механики на основе полной переработки техногенных отходов)

REFERENCES

1. Erofeev V., Korotaev S., Bulgakov A., Tretiakov I., Rodin A. Getting Fired Material with Vitreous Binder Using Frame Technology. *Procedia Engineering*. 2016; 164: 166–171. (In Eng.) DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.11.606>.
2. Erofeev V.T., Cherkasov V.D., Solomatov V.I. et al. *Binder*. RU2168480C2 (Patent) 2001. (accessed 01st November 2023).

3. Dorokhova E.S., Zhernovoi F.E., Zhernovaya N.F. et al. Shrink-Free Face Material Based on Cullet and Colemanite. *Glass and Ceramics*. 2016; 73(3-4): 103–106. (In Eng.) DOI: <https://doi.org/10.1007/s10717-016-9835-6>.
4. Pavlushkina T.K., Kisilenko N.G. [Use of broken glass in the production of building materials]. *Glass and Ceramics*. 2011; (5): 27–34. Available at: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=16462418> (accessed 01st November 2023). (In Russ.).
5. Ketov A.A., Ketova G.B., Puzanov A.I. et al. Stekloboy kak syr'ye dlya polucheniya teploizolyatsionnogo materiala [Cullet as a raw material for the production of thermal insulation material]. *Ecology and Industry of Russia*. 2002; (8): 17–20. (In Russ.).
6. Bulgakov A., Erofeev V., Bogatov A. et al. Innovative production technology of binding and building composite materials on the basis of glass wastes. In: Alphose Zingoni ed. *Insights and Innovations in Structural Engineering, Mechanics and Computation. Proceedings of the Sixth International Conference on Structural Engineering, Mechanics and Computation, Cape Town, South Africa, 5–7 September 2016*. London: CRC Press; 2016. Available at: <https://www.taylorfrancis.com/chapters/mono/10.1201/9781315641645-281/innovative-production-technology-binding-building-composite-materials-basis-glass-wastes-bulgakov-erofeev-bogatov-smirnov-schach?context=ubx&refId=88819ca3-cbac-4907-886b-666ff95d21ee>. (accessed 01st November 2023). (In Eng.). DOI: <https://doi.org/10.1201/9781315641645>.
7. Kushartomo W., Bali I., Sulaiman B. Mechanical Behavior of Reactive Powder Concrete with Glass Powder Substitute. *Procedia Engineering*. 2015; 125: 617–622. (In Eng.) DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.11.082>.
8. Soliman N.A., Tagnit-Hamou A. Development of ultra-high-performance concrete using glass powder — Towards ecofriendly concrete. *Construction and Building Materials*. 2016; 125: 600–612. (In Eng.) DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.08.073>.
9. Ovchinnikov I.G., Ovchinnikov I.I., Maystrenko I.Y., Kokodeev A.V. Failures and collapses of bridge constructions, analysis of their causes. Part 2. *Russian Journal of Transport Engineering*. 2017; 4(4): 14TS417. (In Russ., abstract in Eng.) DOI: <https://doi.org/10.15862/14TS417>.
10. Loginova S.A., Goglev I.N. Improving the Biostability of Concrete and Reinforced Concrete Bridge Supports. *Bulletin of Science and Research Center of Construction*. 2022; (1): 115–127. (In Russ., abstract in Eng.) DOI: [https://doi.org/10.37538/2224-9494-2022-1\(32\)-115-127](https://doi.org/10.37538/2224-9494-2022-1(32)-115-127).
11. Rybnov D.S., Goglev I.N., Sokolov K.Yu. *Method for Determining Durability of Reinforced Concrete Structures*. RU2755246C1 (Patent) 2021. (accessed 01st November 2023).
12. Tikhomirov V.B. Planirovaniye i analiz eksperimenta (pri provedenii issledovaniy v legkoy i tekstil'noy promyshlennosti) [Planning and analysis of an experiment (when conducting research in the light and textile industries)]. Moscow: Legkaya industriya; 1974. (In Russ.).
13. Hartmann K., Leski E., Schafer W. Statistische Versuchsplanung und -auswertung in der Stoffwirtschaft [Statistical test planning and evaluation in materials management]. Stuttgart: Deutscher Verl für Grundstoffindustrie; 1974. (In German).
14. Erofeev V., Kalashnikov V., Emelyanov D. et al. Biological Resistance of Cement Composites Filled with Limestone Powders. *Materials Science Forum*. 2016; 871: 22–27. (In Eng.) DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.871.22>.
15. Erofeev V.T., Fedortsov A.P., Fedortsov V.A. The Increasing of Corrosive Resistance of Cement Composites by Active Additives. *Building and reconstruction*. 2020; (2): 51–60. (In Russ., abstract in Eng.) DOI: <https://doi.org/10.33979/2073-7416-2020-88-2-51-60>.

Information about the authors:

Vladimir T. Erofeev — Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia,
e-mail: erofeevvt@bk.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8407-8144>
RSCI: https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=161483
WoS: <https://www.webofscience.com/wos/author/rid/A-7827-2017>
SCOPUS: <https://www.scopus.com/authid/detail.url?authorId=56662851300>

Valery P. Meshalkin — D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow, Russia,
e-mail: vpmeshalkin@gmail.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6956-6705>
RSCI: https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=8548

Elena A. Mitina — National Research Ogarev Mordovia State University, Saransk, Russia,
e-mail: mitinaea@list.ru
RSCI: https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=8229

Victor V. Afonin — National Research Ogarev Mordovia State University, Saransk, Russia,
e-mail: vvafonin53@yandex.ru
RSCI: https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=101166

Yana A. Sanyagina — Research Institute of Construction Physics of the Russian Academy of Architecture and Building Sciences, Moscow, Russia, e-mail: sanyagina@mail.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0969-5297>

Submitted: 3rd December 2024. Revised: 16st February 2024. Published online: 14th March 2024.

Topic 3.1.8.1. «Fundamental scientific research of high-strength lightweight concrete for 3D printing technology on non-firing ash gravel with the provision of environmentally friendly and resource-saving energy», included in the thematic direction of scientific research of RAASN — 3.1 Development of the theoretical foundations of construction sciences (Section 3.1.8. Development of building materials science and mechanics based on complete recycling of technogenic waste)