

УДК (UDC) 691.3

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ВВЕДЕНИЯ  
МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ В ЦЕМЕНТНЫЕ КОМПОЗИТЫFORECASTING THE EFFICIENCY OF INTRODUCTION  
OF MINERAL FILLERS IN CEMENT COMPOSITESАдилходжаев А.И., Махаматалиев И.М., Цой В.М., Шаумаров С.С.  
Adilhodjaev A.I., Mahamataliev I.M., Tsoy V.M., Shaumarov S.S.Ташкентский институт инженеров железнодорожного транспорта (Ташкент, Узбекистан)  
Tashkent institute of railway transport engineers (Tashkent, Uzbekistan)

**Аннотация.** Рассмотрен вопрос разработки методики прогнозирования свойств многокомпонентных высококачественных бетонов с учетом поверхностных свойств минеральных наполнителей. Приведены результаты экспериментальных исследований поверхностно-активных свойств минеральных наполнителей природного и техногенного происхождения Республики Узбекистан.

**Ключевые слова:** многокомпонентные высококачественные бетоны, поверхностные свойства, минеральные наполнители.

**Дата принятия к публикации:** 21.01.2019  
**Дата публикации:** 25.03.2019

**Сведения об авторах:**

**Адилходжаев Анвар Ишанович** – доктор технических наук, профессор, проректор по научной работе Ташкентского института инженеров железнодорожного транспорта, [anvar\\_1950@mail.ru](mailto:anvar_1950@mail.ru).

**Махаматалиев Иркин Муминович** - кандидат технических наук, профессор кафедры «Строительство зданий и промышленных сооружений» Ташкентского института инженеров железнодорожного транспорта, [erkinmah@mail.com](mailto:erkinmah@mail.com).

**Цой Владимир Михайлович** – доктор технических наук, доцент кафедры «Строительство зданий и промышленных сооружений» Ташкентского института инженеров железнодорожного транспорта, [volodya\\_tsoy@inbox.ru](mailto:volodya_tsoy@inbox.ru).

**Шаумаров Саид Санатович** – кандидат технических наук, доцент кафедры «Строительство зданий и промышленных сооружений» Ташкентского института инженеров железнодорожного транспорта, [shoumarovss@gmail.com](mailto:shoumarovss@gmail.com).

**Abstract.** The issue of developing a technique for predicting the properties of multicomponent high-quality concretes taking into account the surface properties of mineral fillers is considered, as well as the results of experimental studies of the surface-active properties of mineral fillers of natural and technogenic origin of the Republic of Uzbekistan.

**Keywords:** multicomponent high-quality concretes, surface properties, mineral fillers.

**Date of acceptance for publication:** 21.01.2019  
**Date of publication:** 25.03.2019

**Authors' information:**

**Anvar I. Adilkhodjaev** - Doctor of Technical Sciences, Professor, Vice-rector for scientific work of the Tashkent Institute of Railway Transport Engineers, [anvar\\_1950@mail.ru](mailto:anvar_1950@mail.ru).

**Irkin M. Mahamataliev** - Candidate of Technical Sciences, Professor of the Department "Construction of buildings and industrial structures" at the Tashkent Institute of Railway Transport Engineers, [erkinmah@mail.com](mailto:erkinmah@mail.com).

**Vladimir M. Tsoy** - Doctor of Technical Sciences, Associate professor of the Department "Construction buildings and industrial structures" at Tashkent Institute of Railway Transport Engineers, [volodya\\_tsoy@inbox.ru](mailto:volodya_tsoy@inbox.ru).

**Said S. Shaumarov** – Ph.D. (Eng.), Associate Professor of the Department "Construction buildings and structures" at Tashkent institute of railway engineers, [shoumarovss@gmail.com](mailto:shoumarovss@gmail.com).

**1. Введение**

В настоящее время многочисленными исследователями доказано, что введение минеральных наполнителей в качестве самостоятельной составляющей бетонных и растворо-

ных смесей является одним из существенных резервов повышения экономичности композиций без снижения, а в некоторых случаях значительного улучшения их строительно-технических свойств.

Среди ученых и специалистов нет единого мнения о механизме влияния дисперсных минеральных наполнителей на формирование структуры цементного камня и бетона. Также в настоящее время отсутствует объемлющая методика прогнозирования действия минеральных порошков различной природы на всех стадиях формирования цементных композитов.

Согласно [3] к минеральным наполнителям для цементных бетонов и растворов относятся природные и техногенные вещества в дисперсном состоянии, преимущественно неорганического состава, не растворимые в воде и характеризующиеся крупностью зерен менее 0,16 мм. Обычно в качестве наполнителей используют побочные продукты различных производств, а также минеральные вещества природного происхождения.

По мнению [5, 11-14] в основе «эффекта наполнения» лежат свойства тонкодисперсных наполнителей выполнять роль центров кристаллизации.

Так, исследованиями Ж.А. Ларби и Ж.М. Буже, проведенными на цементном тесте с добавкой отходов производства ферросилиция, показано, что микронаполнитель ускоряет гидратацию портландцемента и шлакопортландцемента уже в первые часы после затворения вяжущего водой.

Работами В.И. Соломатова и В.А. Вырвого [5] установлено, что поверхностная активность частиц наполнителя на начальных стадиях структурообразования может быть больше, меньше или равна поверхностной активности элементарных структурных элементов цемента, т.е. частицы наполнителя могут быть как активными центрами, вокруг которых группируются структурные элементы цемента, образуя кластеры смешанного типа «вяжущее-наполнитель», так и самостоятельными источниками образования собственных кластеров. Авторами делается заключение о том, что методику прогнозирования эффективности минеральных наполнителей в цементных системах, основанную на учете их поверхностных свойств, можно считать обоснованной.

Впервые зависимости между особенностями поверхности наполнителей и свойства-

ми формируемых композиционных материалов получены для полимерных композитов: полимербетонов и бетонов с полимерными добавками.

Учитывать взаимодействия и превращения, протекающие в системе «цемент-наполнитель» предложено В.И. Соломатовым [6] и его научной школой. Заслуживают особого внимания проведенные впервые работы по исследованию кислотно-основных свойств наполнителей различных по природе в полимерцементных бетонах. М. Тахирова [7], исходя из представлений о структурообразовании связующих в таких бетонах, сделала предположение о том, что межфазное взаимодействие в системе «полимер-наполнитель» носит кислотно-основной характер. С учетом возможных топомимических реакций, кислотно-основных взаимодействий на поверхности дисперсных частиц и на границе раздела фаз в работе сделано предположение о нецелесообразности совместного измельчения цементного клинкера с минеральными веществами при получении смешанных вяжущих и недостаточной эффективности использования высокодисперсных наполнителей и получено экспериментальное подтверждение. В работе был использован метод электронной спектроскопии адсорбированных молекул индикаторов. Определена сила и концентрация кислотных и основных центров на поверхности дисперсных веществ. Установлено, что поверхность частиц портландцемента в естественном состоянии характеризуется преобладающим наличием основных центров и в качестве критерия активности поверхности дисперсных веществ предложена безразмерная величина  $n$ , представляющая собой отношение суммы концентраций кислотных центров к сумме концентраций основных центров ( $C_K/C_0$ ).

Такие же выводы были сделаны при разработке теоретических основ технологии приготовления бетонной смеси [1]. Показано, что интенсивное перемешивание цементноводной системы при оптимальных скоростях вращения рабочего органа смесителя способствует повышению основности среды и обеспечивает благоприятные условия гидратации цемента.

## 2. Прогнозирование эффективности введения минеральных наполнителей в цементные композиты

Согласно современным представлениям, поверхность твердого вещества состоит из центров Льюиса и Бренстеда как кислотного, так и основного типа. Принадлежность центров к льюисовскому (апротонному) типу определяется наличием акцепторного или донорного поверхностного состояния, локализованного на неполностью координированных атомах элементов вещества на его поверхности, которому следует относить соответствующее положение на шкале энергий. Льюисовские кислотные центры характеризуют собой вакантный уровень атома металла ( $\text{Э}^+$ ), способный акцептировать электронную пару. Основные центры Льюиса образованы двухэлектронными орбитами атома кислорода на поверхности ( $\text{ЭО:}$ ) и вступают в химическое взаимодействие с передачей электронов на энергетический уровень адсорбированной молекулы. Кислоты и основания Бренстеда образуются в результате адсорбции молекул воды и ее фрагментов на соответствующих центрах Льюиса. На поверхности твердого оксида могут быть представлены гидроксильными группами трех типов:  $\text{ОН}^-$ ,  $\text{ОН}$ ,  $\text{ОН}^+$ , а также в, разной мере, депротанированными молекулами воды, связанными с основными и кислотными центрами Льюиса. Изучение свойств и строения кислотно-основных индикаторов в водных растворах показали, что несмотря на сложность процессов, определяющих изменение окраски, их можно описать с помощью классического уравнения кислотно-основного равновесия и охарактеризовать через соответствующее значение  $pK_a$  [9].

При использовании большого количества (14-18 и более) различных индикаторов можно получить полный спектр распределения содержания поверхностно-активных центров по величине распределения центров адсорбции (спектры распределения адсорбции).

В экспериментальных исследованиях по изучению поверхностно-активных свойств дисперсных минеральных наполнителей хорошо зарекомендовал себя метод определения распределения центров адсорбции [4]. Он

имеет ряд преимуществ по сравнению с другими известными методами:

- позволяет оценить не только кислотность или основность поверхности, но и установить принадлежность к льюисовскому (апротонному) или бренстедовскому типу, а также установить влияние поверхностных показателей на ход течения возникающих взаимодействий в среде;

- установить уровень энергии поверхности, так как значения силы кислоты или основания имеют энергетическое содержание, поскольку отражают энергию химической связи, выраженную через величину соответствующих констант диссоциаций;

- параметры позволяют определить отражающие кислотно-основную и энергетическую природу поверхности и установить взаимосвязь гидратационной активности цемента с эксплуатационными свойствами бетонной смеси и бетона.

Кроме того, применение метода определения распределения центров адсорбции позволяет обоснованно прогнозировать эффективность различных по природе минеральных наполнителей в цементных системах.

В табл.1 и на рис. 1-4 приведены результаты определения распределения центров адсорбции на поверхности принятых к исследованию минеральных наполнителей.

Кривые распределения центров адсорбции поверхности минеральных наполнителей построены в координатах:

$$g_{pK_a}^x = F(pK_a^x),$$

где  $g_{pK_a}^x$  - содержание активных центров, эквивалентное количеству адсорбированного индикатора данной кислотной среды  $pK_a^x$ , приведена на рис. 1-4.

Для анализа полученных результатов использованы данные табл. 1, в которой представлена суммарная активность центров в определенной области распределения.

В работе [9] сформулирована гипотеза о том, что минеральные наполнители, имеющие центры адсорбции достаточной интенсивности в области  $pK_a$  от -4 до 7 и более 13 способны каталитически активировать гидратацию цемента.

Таблица 1

Содержание центров адсорбции поверхности минеральных наполнителей

№ п/п	Наименование минерального наполнителя	Количество центров, $10^3$ мг-экв/м <sup>2</sup>				Общее кол-во центров
		-4...0	0...7	7...12,8	>12,8	
		$P_{ol}$	$P_{kb}$	$P_{ob}$	$P_{kl}$	
1.	Песок кварцевый	8,04	9,11	8,75	1,88	27,78
2.	Песок барханный	4,12	7,08	9,95	1,07	22,22
3.	Глиеж	13,22	16,47	10,08	2,87	42,64
4.	Базальт	23,41	22,15	11,16	1,96	58,68
5.	Отходы электроплавильного производства	41,18	5,48	9,34	1,14	57,14
6.	Отходы медеплавильного производства	6,61	23,88	16,37	4,32	51,18
7.	Зола-унос ТЭС	43,14	27,61	11,77	5,32	87,84
8.	Цеолитсодержащая порода	102,08	24,88	12,62	2,14	141,72

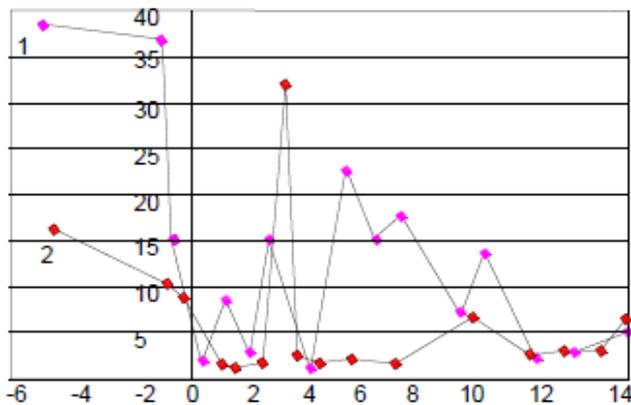


Рис. 1. Распределение центров адсорбции на поверхности: 1- базальтового наполнителя; 2- золы-уноса ТЭС

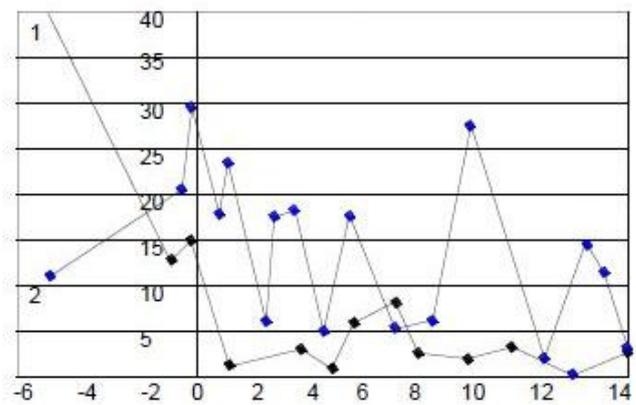


Рис. 3. Распределение центров адсорбции на поверхности: 1- цеолитсодержащей породы; 2- кварцевого песка

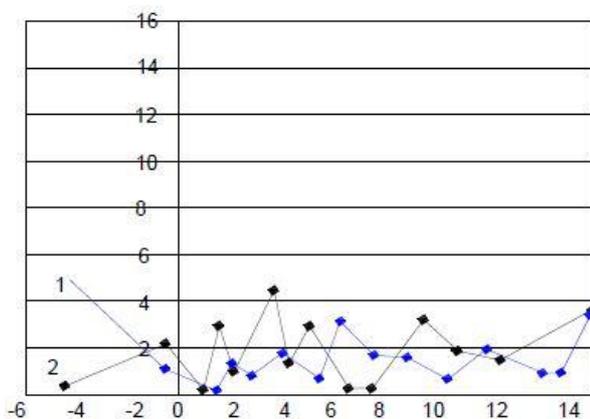


Рис. 2. Распределение центров адсорбции на поверхности: 1- глиежа; 2- отвального шлака электроплавильного производства

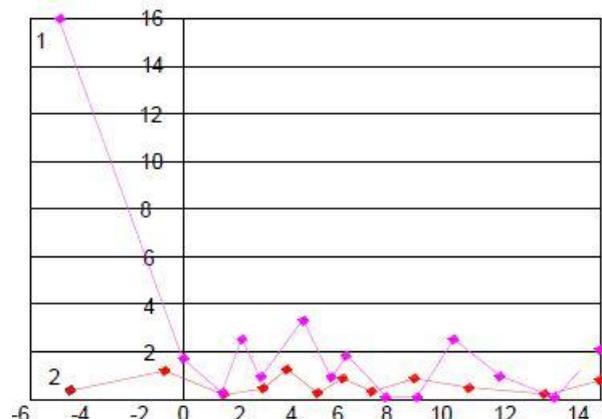


Рис. 4. Распределение центров адсорбции на поверхности: 1- отвального шлака медеплавильного производства; 2- барханного песка

В результате проведенных исследований было установлено, что если наличие центров адсорбции на поверхности минеральных наполнителей в области  $pKa$  от 0 до 7 и более 13 являются определяющими, то присутствие центров адсорбции в областях  $pKa$  от 4 до 0 практически не оказывают существенного влияния на процессы интенсификации гидратации цемента. Как показано в [2], оптимальное содержание центров адсорбции в области  $pKa$  от 0 до 7 и от 4 до 0 отличаются между собой приблизительно в три раза. Это позволяет предположить, что степень влияния этих адсорбционных центров на процессы гидратации цемента так же будет отличаться в таком же соотношении.

В результате проведенных исследований было установлено, что если наличие центров адсорбции на поверхности минеральных наполнителей в области  $pKa$  от 0 до 7 и более 13 являются определяющими, то присутствие центров адсорбции в областях  $pKa$  от 4 до 0 практически не оказывают существенного влияния на процессы интенсификации гидратации цемента. Как показано в [2], оптимальное содержание центров адсорбции в области  $pKa$  от 0 до 7 и от 4 до 0 отличаются между собой приблизительно в три раза. Это позволяет предположить, что степень влияния этих адсорбционных центров на процессы гидратации цемента так же будет отличаться в таком же соотношении.

Активные центры на поверхности минеральных наполнителей в указанной области  $pKa$  за счёт ускоренного адсорбирования молекул воды из цементного теста, по-видимому, «отвлекают» их от участия в химических взаимодействиях с вяжущим и тем самым способствуют снижению интенсивности гидратационных процессов цементного вяжущего.

Степень влияния активных центров поверхности минеральных наполнителей в области  $pKa$  от 7 до 13,0 на замедление гидратационных процессов цементного вяжущего можно также оценить путем сравнения с их оптимальными значениями. В работе [9] показано, что соотношение между оптимальными значениями интенсивности активных центров в областях  $pKa$  от 0 до 7 и от 7 до

13,0 равны приблизительно 1:10. Учитывая это, а также принимая равнозначными величины интенсивностей центров адсорбции в области  $pKa$  от 0 до 7 и  $pKa$  свыше 13,0, предполагается возможным разработать критерий, позволяющий оценивать поверхностно-активные свойства наполнителей как с точки зрения их эффективности, так и приоритетности и значимости. Этот критерий нами назван показателем приведённой гидратационной активности  $P_{pga}$ . Данный показатель подсчитывается на основании результатов полученных после исследования донорно-акцепторных свойств поверхностей минеральных наполнителей с использованием индикаторного метода определения распределения центров адсорбции по способу [9]. Как было указано ранее, полное описание кислотно-основных свойств поверхности минеральных наполнителей подразумевает определение концентрации и силы активных центров по Льюису и Бренстаду.

Имея результаты распределения центров адсорбции на поверхности минеральных наполнителей, достаточно легко критерий  $P_{pga}$  подсчитывается по формуле:

$$P_{pga} = P_{кв} + P_{кл} + 0.33P_{ол} - 0.1P_{об},$$

где  $P_{кв}$ ,  $P_{кл}$ ,  $P_{ол}$ ,  $P_{об}$  – количество центров адсорбции в областях  $0 < pKa < 7$ ;  $pKa > 13,0$ ;  $-4 < pKa < 0$ ;  $7 < pKa < 13,0$  в  $10^{-3}$  мг-экв/г соответственно.

По результатам обработки большого массива материалов с применением данного критерия (табл. 2) предлагается следующая классификация минеральных наполнителей (табл. 3).

Анализ результатов подсчёта критерия  $P_{pga}$  (табл. 2) показывает, что согласно предложенной классификации принятые к исследованию местные минеральные наполнители относятся к следующим видам:

- песок барханный – слабо активный;
- песок кварцевый, глиеж, отходы электроплавильного производства – средне активные;
- базальт, отходы медеплавильного производства, зола-уноса ТЭС – сильно активные;
- цеолитсодержащая порода – супер активная.

Таблица 2

Подсчёт критерия  $P_{pga}$  в табличной форме

№ п/п	Наименование минерального наполнителя	Исходные данные				Преобразованные данные		Величина критерия $P_{pga}$ .
		-4...0	0...7	7...13,0	>13,0	$0,33P_{ob}$	$0,1P_{ol}$	
		$P_{ol}$	$P_{kb}$	$P_{ob}$	$P_{kl}$			
1.	Песок кварцевый	8,04	9,11	8,75	1,88	2,65	0,87	12,77
2.	Песок барханный	4,12	7,08	9,95	1,07	1,36	0,99	8,52
3.	Глиеж	13,22	16,47	10,08	2,87	4,36	1,01	22,39
4.	Базальт	23,41	22,15	11,16	1,96	7,72	1,12	30,71
5.	Отходы электро- плавильного производства	41,18	5,48	9,34	1,14	13,59	0,93	19,28
6.	Отходы медепла- вильного произ- водства	6,61	23,88	16,37	4,32	2,18	1,64	28,74
7.	Зола-унос ТЭС	43,14	27,61	11,77	5,32	14,23	1,18	46,68
8.	Цеолитсодержа- щая порода	102,0 8	24,88	12,62	2,14	33,68	1,26	59,44

Таблица 3

Классификация минеральных наполнителей по показателю приведенной гидратационной активности  $P_{pga}$ 

№ п/п	Вид минерального наполнителя	Значение критерия $P_{pga}$	Потенциальная эффективность в цементных системах, экономия цемента в %
1.	Слабо активные	От 0 до 10 вкл.	До 10%
2.	Средне активные	Св. 10 до 25 вкл.	10-20%
3.	Сильно активные	Св. 25 до 50 вкл.	20-30%
4.	Супер активные	Св. 50	До 50%

В целях изучения корректности и степени обоснованности получаемых результатов при использовании в качестве критерия  $P_{pga}$  были обработаны результаты исследований, полученные другими учёными и специалистами [8-14].

### 3. Заключение

Анализ исследований показал, что предложенный критерий оценки поверхностно-

активных свойств минеральных наполнителей по показателю приведенной гидратационной активности ( $P_{pga}$ ) корректно и объективно отражает потенциальную реакционную способность конкретного вида наполнителя, позволяет прогнозировать вклад минерального наполнителя в формировании структуры цементного камня и проектируемого бетона с комплексом наперед заданных свойств.

## Список литературы

1. Адилходжаев, А.И. Основы интенсивной раздельной технологии бетона / А.И. Адилходжаев, В.И. Соломатов. – Ташкент: Изд-во ФАН АН РУзб., 1993. – 214 с.
2. Адилходжаев, А.И. Теоретические аспекты структурно-имитационного моделирования макроструктуры композиционных строительных материалов / А.И. Адилходжаев, И.М. Махаматалиев, С.С. Шаумаров // Научно-технический вестник Брянского государственного университета. 2018. - № 3. С. 312-320.
3. Высоцкий, С.А. Минеральные добавки для бетонов / С.А. Высоцкий // Бетон и железобетон. - 1994. - № 2. - С. 7-10.
4. Нечипоренко, А.П. Донорно-акцепторные свойства поверхности твердых оксидов и халькогенидов: дис. ... доктора техн. наук / А.П. Нечипоренко. - Л, 1995. - 523 с.
5. Соломатов, В.И. Полиструктурная теория композиционных строительных материалов / В.И. Соломатов, М.К. Тахиров. – Ташкент: Изд-во ФАН АН РУзб., 1991. - 345 с.
6. Соломатов, В.И. Интенсивная технология бетонов / В.И. Соломатов, М.К. Тахиров, Шах Тахер Мд. - М.: Стройиздат, 1989. - 289 с.
7. Тахиров, М.К. О природе межфазных взаимодействий поликарбоксилотного суперпластификатора и базальтового наполнителя с цементом / М.К. Тахиров, В.М. Цой // Ресурсосберегающие технологии в строительстве. Межв. сб. научн.тр., вып. 4. – Ташкент: ТашИИТ, 2009. - С. 3-12.
8. Харитонов, А.М. Модификация структуры и регулирование свойств цементных бетонов на основе использования отходов и попутных продуктов промышленности дальнего востока: автореф. дис. ... канд. техн. наук / А.М. Харитонов. - Х., 2001. - 25 с.
9. Шангина, Н.Н. Прогнозирование физико-механических характеристик с учетом донорно-акцепторных свойств поверхности наполнителей и заполнителей: автореф. дис. ... доктора техн. наук / Н.Н. Шангина. - СПб., 1998. - 25 с.

## References

1. Adylkhodjaev A.I., Solomatov V.I. Fundamentals of intensive separate concrete technology. Tashkent, Publishing house "Fan" Acad. Science Republic of Uzbekistan, 1993. 214 p. (In Russian)
2. Adilkhodjaev A.I., Mahamataliev I.M., Shaumarov S.S. Theoretical aspects of the structural-imitation modeling of the macrostructure of composite building materials. *Nauchno-tekhnicheskii vestnik Bryanskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2018, No.3, pp. 312-320. (In Russian)
3. Vysotsky S.A. Mineral additives for concrete. *Concrete and reinforced concrete*, 1994, No. 2, pp. 7-10. (In Russian)
4. Nechiporenko A.P. Donor-acceptor properties of the surface of solid oxides and chalcogenides. Diss. Doct. Sci. (Eng). Leningrad. 1995. 523 p. (In Russian)
5. Solomatov V.I., Takhirov M.K. et al. Polystructural Theory of Composite Building Materials. Tashkent, Publishing house "Fan" Acad. Science Republic of Uzbekistan, 1991. - 345 p. (In Russian)
6. Solomatov V.I., Takhirov M.K., Shah Taher Md. Intensive technology of concrete. Moscow, Stroyizdat, 1989. 289 p. (In Russian)
7. Takhirov M.K., Tsoi V.M. About the nature of the interfacial interactions of the idicarboxylic superplasticizer and basalt filler with cement. In: *Resursosberegayushchie tekhnologii v stroitelstve. Mezhv. sb. Nauchn .tr., issue No.4*. Tashkent, TashIIT, 2009, pp. 3-12. (In Russian)
8. Kharitonov A.M. Modification of the structure and regulation of the properties of cement concrete based on the use of waste and associated products of the industry of the Far East. Diss. Cand. Sci. (Eng). H. 2001. 25 p. (In Russian)
9. Shangina N.N. Prediction of physico-mechanical characteristics, taking into account the donor-acceptor properties of the surface of fillers and fillers. Diss. Doct. Sci. (Eng). Saint-Petersburg. 1998. 25 p. (In Russian)
10. Shaumarov S.S. Modeling the process of formation of the temperature field of the external fencing of buildings on the railway transport. *Nauchno-tekhnicheskii vestnik*

