

УДК: 691.542:666.972.16

DOI: 10.48612/NewsKSUAE/76.2

EDN: BHJGMO



Моделирование активации цементного вяжущего ультрадисперсными микродобавками

С.А. Шахов¹

¹Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет
г. Новосибирск, Российская Федерация

Аннотация. *Постановка задачи.* Метод компьютерного моделирования является одним из инструментов установления механизмов активации гидратации и твердения цемента, обусловленных особенностями образования структуры при использовании субмикронных модифицирующих добавок. Известные модели являются достаточно эффективным инструментом исследования цементных систем, однако каждая из них имеет ряд ограничений и допущений, ограничивающих универсальность их применения и обуславливающих необходимость адаптации их под конкретную задачу.

Цель работы: посредством компьютерного моделирования оценить влияние размера и количества частиц модифицирующей добавки на прочность цементного камня, процессы гидратации и твердения. Задачами исследования являлась разработка модели полифракционной цементной системы с микродобавкой структурно-активного типа на основе системы параметризованных по размеру и количеству частиц уравнений и численное моделирование процессов, протекающих при гидратации и твердении цементных систем, модифицированных с разным размером и количеством частиц микродобавки структурно-активного типа.

Результаты. Разработана параметрическая модель полифракционной цементной системы, предназначенная для прогноза влияния ультрадисперсных минеральных добавок структурно-активного типа на кинетику гидратации, тепловыделение и развитие прочности цементного камня. Модель основана на кинетике Джонсона-Меля-Аврами и параметризована по доле частиц размером менее 1 мкм, определяющей плотность центров гетерогенной нуклеации гидратных фаз. Численное моделирование позволило по заданным структурным характеристикам добавки прогнозировать степень гидратации, и относительный прирост прочности. Выделены пять групп факторов, которые определяют нуклеирующую способность минеральной добавки. Установлено, что максимальный эффект достигается при медианном размере частиц $d_{50} \approx 0,1-0,5$ мкм и доле субмикронной фракции $f < 1$ мкм порядка 0,5–0,8. Показано наличие оптимальной области параметров, за пределами которой эффективность активации снижается вследствие агрегации частиц.

Выводы. Практическая значимость работы заключается в возможности предварительного подбора дисперсности и доли активной фракции минеральной добавки для проектирования цементных систем с заданными кинетическими и прочностными характеристиками без проведения полного цикла экспериментальных испытаний.

Ключевые слова: гидратация цемента, ультрадисперсная добавка, нуклеация, математическое моделирование, прогноз свойств

Для цитирования: Шахов С.А. Моделирование активации цементного вяжущего ультрадисперсными микродобавками структурно-активного типа // Известия КГАСУ, 2026, № 2 (76), с. 23-33, DOI: 10.48612/NewsKSUAE/76.2, EDN: BHJGMO

Modeling the Activation of Cement Binder by Ultrafine Micro-additives of a Structural-Active Type

S.A. Shakhov¹

¹Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering
Novosibirsk, Russian Federation

Abstract. *Problem statement.* Computer modeling is one of the tools for establishing the mechanisms of cement hydration and hardening activation, conditioned by the specific features of structure formation using submicron modifying additives. While existing models are quite effective in studying cement systems, each has a number of limitations and assumptions that restrict their versatility and necessitate their adaptation to specific problems.

Study objective: by using computer modeling to evaluate the effect of modifying additive particle size and quantity on the strength of cement stone, hydration and hardening processes. The tasks of the study were to develop a model of a polyfractional cement system with a micro-additive of a structurally active type based on a system of equations parameterized by the size and number of particles and numerical modeling of the processes occurring during the hydration and hardening of cement systems modified with different sizes and numbers of particles of a micro-additive of a structurally active type.

Results. A parametric model of a polyfractional cement system was developed to predict the effect of ultrafine structurally active mineral additives on hydration kinetics, heat generation, and strength development of hardened cement paste. The model is based on Johnson-Mehl-Avrami kinetics and is parameterized by the fraction of particles smaller than 1 μm , which determines the density of heterogeneous nucleation centers of hydrate phases. Numerical modeling enabled us to predict the degree of hydration and the relative strength gain based on the specified structural characteristics of the additive. Five groups of factors that determine the nucleating ability of the mineral additive were identified. It was found that the maximum effect is achieved with a median particle size of $d_{50} \approx 0.1\text{-}0.5 \mu\text{m}$ and a proportion of the submicron fraction of $f < 1 \mu\text{m}$ of the order of $0.5\text{-}0.8 \mu\text{m}$. An optimal parameter range was demonstrated, beyond which activation efficiency decreases due to particle reaggregation.

Conclusions. The practical significance of this study lies in the possibility of pre-selecting the dispersion and active fraction of the mineral additive for the design of cement systems with specified kinetic and strength characteristics without conducting a full cycle of experimental testing.

Keywords: cement hydration, ultrafine additive, nucleation, mathematical modeling, property prediction.

For citation: Shakhov S.A. Modeling the activation of cement binder by ultrafine micro-additives of a structurally active type // News of KSUAE, 2026, № 2 (76), p. 23-33, DOI: 10.48612/NewsKSUAE/76.2, EDN: BHJGMO

1. Введение

Перспективным способом улучшения свойств цементных композитов, является использование высокодисперсных минеральных и наноструктурированных модификаторов различного генезиса и морфологии [1–3]. Такие добавки, к числу которых относят как природные минеральные материалы (волластонит, диопсид, кальцит и др.), так и техногенные отходы (золы, шлаки) и наноструктурированные оксиды (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3), в зависимости от химико-минералогической природы могут проявлять определенную пуццолановую активность либо преимущественно оказывать физическое структурирующее действие. В последнем случае высокодисперсные частицы способны выполнять функцию дополнительных центров гетерогенной нуклеации гидратных новообразований, изменять условия формирования пространственной структуры цементного камня и способствовать уплотнению его порового пространства [4–6].

Положительный эффект от применения такого рода модификаторов в значительной степени связывают с природой и размером их частиц. Отмечается, что при одинаковом содержании минеральных добавок, прочность цементов изменяется обратно пропорционально среднему диаметру их частиц [2,7]. Вместе с тем сведения о состоянии добавок в активированных растворах, о влиянии их дисперсности на кинетику гидратации, структуру и прочностные характеристики цементного камня крайне ограничены, что затрудняет разработку научно обоснованных подходов к достижению целевых эффектов улучшения физико-механических свойств бетонных изделий. В этой связи выявление механизмов активации гидратации и твердения цемента, обусловленных особенностями образования структуры при использовании субмикронных модифицирующих добавок, является актуальной задачей, представляющей научный и практический интерес для развития методов управления процессами создания цементного камня с заданными свойствами формирующих основу концепции реакционно-активных цементов.

Одним из эффективных инструментов решения такой задачи является прогнозирование изменений структурно-механических свойств цементного камня методом компьютерного моделирования, достоинство которого заключается в численной имитации отклика структуры на различные процессы и явления. Данный метод позволяет посредством анализа эволюции характеристик цементного камня и моделирования физических процессов, сопровождающих химические реакции в процессе гидратации и твердения, в динамике оценивать развитие структуры вяжущего и бетона, а также исследовать факторы, влияющие на скорость и глубину имеющих место физико-химических превращений [8-10].

Известен целый ряд математических моделей, описывающих процессы, протекающие при затворении цементного вяжущего водой, в одних моделях [11-13], эволюция цементной системы отслеживается по изменениям сопровождающим гидратацию трехкальциевого силиката. В других о свойствах и динамике физико-химических процессов судят по диффузионным процессам, протекающим при контакте клинкерных частиц с водой [14-16], либо по кинетике зародышеобразования [17-19]. Последнее поколение моделей, разработанных в 2000-х годах с учетом достижений химии цементов [20-22], способны учитывать гранулометрический состав и удельную поверхность частиц цемента влажность, водоцементное отношение, а также множество других факторов. Однако несмотря на то, что известные модели являются достаточно эффективным инструментом исследования цементных систем, необходимо отметить, что каждая из них имеет ряд ограничений и допущений, ограничивающих универсальность их применения и обуславливающих необходимость адаптации их под конкретную задачу.

Цель исследования: посредством компьютерного моделирования оценить влияние размера и количества частиц модифицирующей добавки на прочность цементного камня, процессы гидратации и твердения.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Разработана модель полифракционной цементной системы с микродобавкой структурно-активного типа на основе системы параметризованных по размеру и количеству частиц уравнений.
2. Выполнено численное моделирование процессов, протекающих при гидратации и твердении цементных систем, модифицированных с разным размером и количеством частиц микродобавки структурно-активного типа.

2. Материалы и методы

2.1 Исходная рабочая гипотеза

Мелкие (< 1 мкм) частицы (обозначено $f_{(<1\text{мкм})}$) действуют как дополнительные центры нуклеации С-С-Н. Чем выше доля таких частиц $f_{(<1\text{мкм})}$, тем больше общая площадь активных центров.

2.2 Концепция модели

Модель реализована в виде системы уравнений кинетики Джонсона-Меля-Аврами (JMA), скорости и суммарного тепловыделения и прочности цементного камня, параметризованных по $f_{(<1\text{мкм})}$.

2.2.1 Кинетика гидратации (модель Джонсона-Меля-Аврами)

Эта математическая модель, описывающая эволюцию гидратации цемента во времени через параметры скорости (K), механизма (n) и предельной степени гидратации (α_∞). Она позволяет количественно оценивать влияние различных факторов — температуры, добавок, активации — на кинетику твердения и прочностное развитие.

$$\alpha(t) = \alpha_\infty [1 - e^{-(Kt)^n}] \quad (1)$$

где $\alpha(t)$ — степень гидратации во времени; α_∞ — предельная степень гидратации; K — константа скорости гидратации (комплексная характеристика кинетики растворения и нуклеации);

n — показатель Аврамы (учитывает характер механизма роста гидратных фаз);

t — время реакции (часы).

2.2.2 Скорость и суммарное тепловыделение

Из уравнения (1) можно вывести:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha_\infty n K^n t^{n-1} e^{-(Kt)^n}. \quad (2)$$

Тогда

$$q(t) = \frac{d\alpha}{dt} H_{tot}, Q(t) = H_{tot} \alpha(t) \quad (3)$$

где $H_{tot} = 350$ Дж/г цемента — полная теплота гидратации портландцемента;

$q(t)$ мгновенная скорость тепловыделения, Дж/(г·ч) отражает мгновенную активность реакции (калориметрический пик),

$Q(t)$ — интегральное тепловыделение Дж/г (совокупная энергия гидратации во времени).

2.2.3 Прочность цементного камня

$$R(t) = R_\infty \frac{\alpha(t)}{\alpha(t) + \beta} \quad (4)$$

где $R(t)$ — прочность на сжатие во времени (МПа); R_∞ — предельная прочность при полном твердении (МПа); β — параметр формы, характеризующий темп набора прочности (чем меньше тем быстрее раннее твердение).

2.3 Параметризация модели по доле частиц < 1 мкм

Каждый параметр (K , n , α_∞ , R_∞ , β) зависит от $f_{(<1\text{мкм})}$ через эффективный масштабный фактор поверхности (S_{eff}):

$$S_{eff} = \left(\frac{f_{(<1\text{мкм})}}{f_{ref}} \right)^b, \quad (5)$$

где S_{eff} — эффективный масштабный фактор поверхности, выражает эффект нарастания активной поверхности и нуклеационных центров при увеличении доли субмикронных частиц;

$f_{(<1\text{мкм})}$ — доля частиц добавки размером < 1 мкм, характеризует степень дисперсности и структурную активность добавки; При $f_{(<1\text{мкм})} > 0,85$ вводится коэффициент, учитывающий агломерацию.

f_{ref} — эталонная доля субмикронных частиц добавки ($f_{ref} = 0,5$), характеризует точку нормализации активности поверхности;

b — показатель степени масштабирования поверхности ($b = 0,6$), отражает характер насыщения эффекта при росте $f_{(<1\text{мкм})}$,

2.3.1 Функции связи параметров с $f_{(<1\text{мкм})}$:

№ п/п	Параметр	Формула зависимости	Физический смысл
1	K	$K = K_0 [1 + (K_{max}/K_0 - 1) S_{eff}] \cdot P_K$	Рост скорости гидратации при увеличении числа активных центров
2	n	$n = n_0 [1 + n_{gain} S_{eff}] \cdot P_n$	Переход к более диффузионно-контролируемому режиму
3	α_∞	$\alpha_\infty = \alpha_0 + \alpha_{gain} S_{eff} \cdot P_\alpha$	Повышение полноты гидратации за счёт микрозаполнения и редокс-активации
4	R_∞	$R_\infty = R_0 + R_{gain} S_{eff} \cdot P_R$	Рост потенциальной прочности вследствие уплотнения структуры
5	β	$\beta = \beta_0 - \beta_{drop} S_{eff} \cdot P_\beta$	Ускоренный набор прочности при снижении β

Примечание: R_k , R_n , R_a - коэффициенты штрафа, корректируют эффект при избыточной доле субмикронных частиц (реагрегация).

2.4 Блок-схема компьютерного моделирования

Разработанная модель носит предсказательный характер и позволяет по заданным структурным параметрам минеральной добавки (доля частиц < 1 мкм, медианный размер, дозировка) прогнозировать:

- кинетику степени гидратации $\alpha(t)$;
- форму и интенсивность калориметрической кривой $q(t)$;
- время достижения заданной степени гидратации (t_{50} , t_{90});
- относительный прирост прочности на ранних и нормативных сроках твердения.

Алгоритм решения задачи (рис.1) прогнозной оценки динамики гидратации и твердения модифицированной ультрадисперсной добавкой цементной полифракционной системы включает исследование макрокинетических процессов, составляющих основу разработанной компьютерной модели.

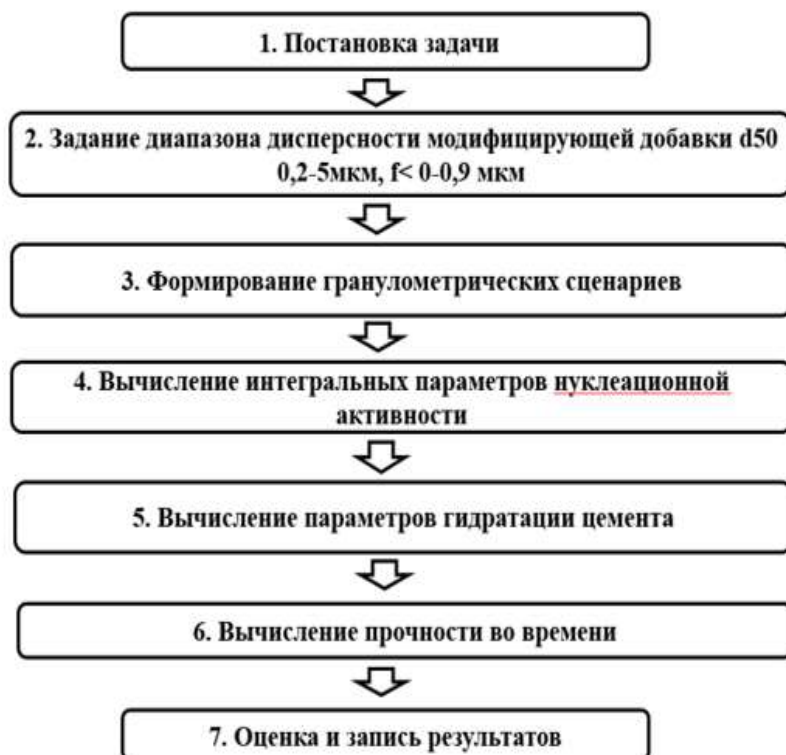


Рис. 1 Блок-схема алгоритма моделирования (иллюстрация авторов)

Fig. Block diagram of the modeling algorithm (illustration by the authors)

3. Результаты и обсуждение

Известно, что интенсивность эффекта определяется долей частиц размером менее 1 мкм и доступной активной поверхностью, при избыточной дисперсности ограничивается реагрегацией [23-25]. При этом роль частиц-нуклеаторов заключается в уменьшении критического размера зародыша (энергия поверхности ниже за счёт хорошего контакта с твёрдой фазой) и энергетический барьер нуклеации (ΔG^*) посредством создания в цементной системе дополнительных поверхностей, на которых могут зародиться гидраты клинкерных минералов, прежде всего C-S-H.

В рамках численного эксперимента выполнено моделирование кинетики гидратации, тепловыделения и развития прочности цементного камня, модифицированного ультрадисперсной минеральной добавкой структурно-активного типа. Расчёты выполнялись в режиме прямого прогноза: параметры модели задавались исходя из структурных характеристик добавки (медианный размер частиц, доля фракции меньше 1 мкм, дозировка), без апостериорной подгонки под прочностные или калориметрические данные.

Базой сравнения служил условный портландцемент без добавки с нормативными показателями прочности ($R_1 = 20$ МПа; $R_3 = 35$ МПа; $R_{28} = 50$ МПа). Для различных сценариев дисперсности и доли субмикронной фракции оценивались прогнозируемые изменения степени гидратации $\alpha(t)$, мгновенной и интегральной теплоты гидратации $q(t)$, $Q(t)$, а также прочности цементного камня $R(t)$. Результаты моделирования представлены в таблицах 1-3.

Таблица 1

Прогнозируемые показатели динамики гидратации и твердения цемента с добавкой (0,6% мас) разной дисперсности

№	Медиан-ный диаметр частиц d_{50} , мкм	Возраст сут	Степень гидратации α	Мгновенная скорость тепловыделения q , Дж/(г·ч)	Интегральное тепловыделение Q , Дж/г	Прочность на сжатие R , МПа
1	5,0	1	0,26	0,80	90	19
2		3	0,41	0,55	140	30
3		7	0,56	0,28	200	40
4		28	0,78	0,06	275	50
5	0,5	1	0,41	1,10	115	28
6		3	0,61	0,75	185	42
7		7	0,75	0,35	240	52
8		28	0,84	0,08	295	60
9	0,1	1	0,47	1,20	125	32
10		3	0,67	0,82	200	46
11		7	0,79	0,36	250	54
12		28	0,84	0,08	300	60

Таблица 2

Прогнозируемые показатели динамики гидратации и твердения цемента при разном количестве частиц менее 1 мкм в добавке

№	Доля частиц $f < 1$ мкм	Возраст, сут	Степень гидратации α	Мгновенная скорость тепловыделения q , Дж/(г·ч)	Интегральное тепловыделение Q , Дж/г	Прочность на сжатие R , МПа
1	0,10	1	0,30	0,90	100	21
2		3	0,48	0,60	150	34
3		7	0,62	0,32	210	44
4		28	0,83	0,07	285	55
5	0,50	1	0,41	1,10	115	28
6		3	0,61	0,75	185	42
7		7	0,75	0,35	240	52
8		28	0,84	0,08	295	60
9	0,90	1	0,44	1,15	120	30
10		3	0,64	0,78	190	44
11		7	0,77	0,33	245	53
12		28	0,84	0,08	296	60

Анализ представленных в табл.1-3, результатов проведенных вычислительных экспериментов, позволяет заключить следующее:

1. уменьшение размера частиц до $d_{50} = 0,1-0,5$ мкм (табл. 1) приводит к ускорению гидратации и повышению интенсивности тепловыделения на ранних стадиях твердения. Модель прогнозирует увеличение ранней прочности (1–3 сут) на 30–50 % и конечной прочности (28 сут) на 10–20 % по сравнению с немодифицированной системой. При дальнейшем уменьшении размера частиц ($d_{50} < 0,1$ мкм) наблюдается тенденция к избыточному росту пика тепловыделения, что интерпретируется как следствие агрегации частиц и снижения доли доступной активной поверхности. В диапазоне $d_{50} > 1-2$ мкм эффект добавки носит преимущественно филлерный характер и практически не влияет на кинетику гидратации. Таким образом, модель предсказывает оптимальную зону дисперсности добавки ($d_{50} \approx 0,1-0,5$ мкм), обеспечивающую баланс между реакционной способностью, стабильностью структуры и технологичностью цементной системы.

2. численные эксперименты показывают, что увеличение доли частиц размером менее 1 мкм (табл.2) приводит к росту плотности центров гетерогенной нуклеации C–S–H и, как следствие, к ускорению гидратации цемента. При увеличении $f < 1$ мкм от 0,05 до 0,75 прогнозируется рост степени гидратации на ранних стадиях на 30-40 %, сопровождающийся увеличением ранней прочности на 30-50 %. При этом прирост прочности на 28 суток составляет 10-20 %, что связано с более полной гидратацией и уплотнением микроструктуры цементного камня. При отсутствии субмикронной фракции эффект модификации ограничивается 5-10 % прироста прочности и обусловлен преимущественно микрозаполняющим действием добавки. При $f < 1$ мкм $\geq 0,9$ модель фиксирует снижение эффективности нуклеационного механизма, связанное с агрегацией частиц и экранированием активных поверхностей, что приводит к насыщению или ослаблению положительного эффекта.

3. увеличение доли субмикронных частиц ($f < 1$ мкм) при фиксированной дозировке 0,6% (табл.3) приводит к росту относительной константы скорости гидратации K и интенсивности пика тепловыделения q_{peak} , а также к сокращению времени достижения 50 % степени гидратации (t_{50}) на 30-50 %. Максимальный совокупный эффект достигается при $f < 1$ мкм $\approx 0,5-0,8$. В этом диапазоне модель прогнозирует:

- сокращение t_{50} на 40-50 %;
- увеличение q_{peak} на 25-40 %;
- рост ранней прочности (1-3 сут) на 30-50 %;
- рост прочности на 28 суток на 10-20 %.

Таблица 3

Прогнозируемые относительные показатели динамики гидратации и твердения цемента при разном значении доли фракции < 1 мкм в добавке

№	Доля фракции < 1 мкм в добавке, d	Коэффициент эффективности добавки $F(d) = R_{28}/R_0^*$		Относительная константа скорости гидратации $K_r = K_d/K_0^{**}$		Относительное время достижения 50 % степени гидратации $t_{50r} = t_{50d}/t_{50}^{***}$		Относительная мгновенная скорость тепловыделения $q = q_d/q_0^{****}$	
		d= 0,5	d= 0	d= 0,5	d= 0	d= 0,5	d= 0	d= 0,5	d= 0
1	0,1	1,085	1,007	1,13	1,011	0,88	0,989	1,17	1,015
2	0,2	1,17	1,012	1,27	1,019	0,79	0,981	1,33	1,025
3	0,4	1,34	1,024	1,53	1,039	0,65	0,962	1,67	1,048
4	0,6	1,51	1,036	1,80	1,058	0,56	0,945	2,00	1,072
6	0,8	1,48	1,048	1,75	1,076	0,57	0,929	1,93	1,095
8	1,0	1,45	1,060	1,70	1,093	0,59	0,915	1,87	1,120
9	2,0	1,32	1,094	1,50	1,151	0,67	0,869	1,62	1,188
10	4,0	1,16	1,168	1,25	1,268	0,80	0,789	1,32	1,336
11	6,0	1,08	1,213	1,13	1,341	0,89	0,746	1,16	1,426
12	8,0	1,04	1,235	1,06	1,376	0,94	0,726	1,08	1,469

Примечание к табл.3.

* R_{28} - прочность образца с добавкой или после МАА через 28 суток;

R_0 - прочность контрольного состава без добавки и без МАА.

** K_d - константа скорости гидратации для состава с добавкой, МАА или другим воздействием;

K_0 - константа скорости гидратации контрольного состава.

*** t_{50d} - время достижения 50 % степени гидратации или 50 % предельного значения прочности, тепловыделения и т.д. для состава с добавкой или МАА;

t_{50} - аналогичное время для контрольного состава.

**** q_d — мгновенная скорость тепловыделения исследуемого состава;

q_0 - мгновенная скорость тепловыделения контрольного состава.

Таким образом, анализ результатов численного моделирования показывает, что с уменьшением размера частиц изначально химически не активный минеральный наполнитель превращается в нуклеирующий модификатор, что позволяет добиться при небольшом количестве добавки (менее 1%) более значимого ускорения гидратации и роста прочности цементного камня.

В табл.4 приведены расчетные данные по числу частиц < 1 мкм в 1 г и 1 см³ минеральной добавки которые можно интерпретировать как порядок числа нуклеационных центров C–S–H, если считать, что каждая субмикронная частица (или её поверхность) реально работает как центр нуклеации.

Таблица 4

Расчетное число частиц менее 1 мкм минеральной добавки

№	Массовая доля субмикрона $f < 1$ мкм	Число частиц < 1 мкм, частиц/г	Число частиц < 1 мкм, частиц/см ³	Число частиц < 1 мкм, частиц/см ³ цементного теста
1	0,10	$\approx 5,3 \times 10^{11}$	$\approx 1,5 \times 10^{12}$	$\approx 4,7 \times 10^9$
2	0,20	$\approx 1,1 \times 10^{12}$	$\approx 3,0 \times 10^{12}$	$\approx 9,5 \times 10^9$
3	0,50	$\approx 2,6 \times 10^{12}$	$\approx 7,6 \times 10^{12}$	$\approx 2,4 \times 10^{10}$

Чем больше частиц субмикронного размера, тем больше точек роста. Поэтому, для активации нуклеирующей способности минеральной добавки необходимо технологически создать и контролировать долю субмикронных частиц в минеральной добавке. Добиться последнего можно либо посредством использования специально приготовленных минеральных нанодобавок, либо за счет выбора % подготовленной добавки с учетом фактической доли в ней частиц меньше 1 мкм.

Наличие в добавке ультрадисперсных частиц позволяет задействовать нуклеационный механизм активации процессов гидратации цемента, который можно представить в виде следующей последовательности физико-химических процессов. При затворении цемента водой частицы клинкера начинают медленно растворяться в воде. В растворе накапливаются: ионы Ca^{2+} , кремний в виде $\text{Si}(\text{OH})_4$ и других гидроксокомплексов, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (от C_3A), Fe-содержащие комплексы (от C_4AF). В тонком приграничном слое около поверхности этих частиц образуется локальная область повышенной концентрации Ca^{2+} (из растворения $\text{C}_3\text{S}/\text{C}_2\text{S}$) и $\text{Si}(\text{OH})_4$ (из поверхностного гидролиза клинкера). В результате чего локальная пересыщенность по C–S–H вблизи частицы добавки наступает раньше, чем в объёме раствора и в этих местах начинают образовываться первые Ca–O–Si-фрагменты. На их основе сначала формируются кластеры-зародыши: $(\text{Ca–O–Si–OH})_n$. Если таких единиц 2-3, кластер ещё неустойчив (может «раствориться» обратно). Когда размер кластера достигает критического (n молекул — десятки или сотни), он становится термодинамически устойчивым и это уже зародыш C–S–H.

Зародыш C–S–H, после того как сформирован, начинает расти, потребляя Ca^{2+} и $\text{Si}(\text{OH})_4$ из раствора. Вокруг частиц нуклеатора образуются оболочки из C–S–H, как «шуба» вокруг ядра. Эти оболочки начинают перекрываться, формируя непрерывный, связанный C–S–H-скелет. Таким образом, ультрадисперсные частицы минеральной добавки выступают в роли гетерогенных центров нуклеации C–S–H, снижая энергетический барьер зародышеобразования и уменьшая критический размер зародыша. Это приводит к увеличению плотности нуклеационных событий на ранних стадиях гидратации, ускорению формирования связанного C–S–H-каркаса и, как следствие, к росту ранней прочности цементного камня. Данные представления согласуются с современными коллоидными и многостадийными моделями формирования C–S–H [26-28].

По итогам проведенных вычислительных экспериментов можно заключить, что разработанная модель полифракционной цементной системы позволяет в режиме прогноза оценивать влияние дисперсности и доли субмикронной фракции минеральной добавки структурно-активного типа на кинетику гидратации, тепловыделение и развитие прочности цементного камня. При этом с учетом полученных результатов и ориентируясь на посвященные нуклеационной тематике работы [29-31], можно выделить следующие группы факторов, которые будут определять нуклеирующую способность минеральной добавки:

I. Геометрия и размер:

1. доля частиц < 1 мкм;
2. удельная поверхность;

3. агрегация/доступная поверхность;
- II. Структура и дефектность:
4. дефекты: вакансии, Si^{3+} , Fe^{2+} ;
5. аморфность и растворимость;
6. ζ -потенциал и заряд поверхности;
- III. Химия поверхности:
7. Ca/Mg/Fe ионообмен;
8. растворимость и переотложение;
9. редокс-активность;
- IV. Морфология и структура контакта:
10. форма частиц;
11. гидрофильность;
- V. Совместимость и взаимодействие с клинкером:
12. совместимость с $\text{C}_3\text{S}/\text{C}_2\text{S}$;
13. совместимость с $\text{C}_3\text{A}/\text{C}_4\text{AF}$.

4. Заключение

1. В работе разработана параметрическая модель полифракционной цементной системы, позволяющая в режиме прямого прогноза оценивать влияние дисперсности и доли субмикронной фракции минеральной добавки структурно-активного типа на кинетику гидратации, тепловыделение и развитие прочности цементного камня.

2. Вновь разработанная на основе кинетики Джонсона–Мея–Аврами модель, параметризованная по доле частиц размером менее 1 мкм, адекватно воспроизводит известные закономерности ускорения гидратации и роста прочности цементных систем при введении ультрадисперсных добавок и может использоваться как инструмент количественного прогноза при проектировании составов.

3. Установлено, что уменьшение медианного размера частиц добавки до $d_{50} \approx 0,1\text{--}0,5$ мкм и увеличение доли субмикронной фракции до $f < 1$ мкм $\approx 0,5\text{--}0,8$ обеспечивает максимальный совокупный эффект нуклеационной активации, выражающийся в сокращении времени достижения заданной степени гидратации, росте интенсивности тепловыделения и увеличении ранней прочности цементного камня на 30–50 % при умеренном приросте нормативной прочности (10–20 %).

4. Показано, что при отсутствии субмикронной фракции эффект добавки ограничивается микрозаполняющим действием, тогда как при её избыточном содержании ($f < 1$ мкм $\geq 0,9$) эффективность активации снижается вследствие агрегации частиц и экранирования активных поверхностей. Это определяет наличие оптимальной области структурных параметров добавки, которую возможно прогнозировать с использованием предложенной модели.

5. Практическая значимость работы заключается в возможности предварительного подбора рациональной дисперсности и доли активной фракции минеральной добавки для достижения целевых показателей ранней и нормативной прочности, а также для управления тепловыделением цементных систем без проведения полного цикла экспериментальных исследований.

6. Перспективы дальнейших исследований связаны с расширением модели на многокомпонентные цементные системы с учётом влияния химического состава добавок, реологических характеристик цементного теста и условий твердения, а также с экспериментальной валидацией прогнозов на реальных композициях.

Список литературы / References

1. Батраков, В.Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика – М. 1998. – 768 с. Batrakov V.G. Modified Concretes. Theory and Practice - Moscow, 1998. - 768 p.
2. Овчаренко Г.И., Аввакумов Е.Г., Песоцкий А.В. Влияние вида тонкоизмельченных минеральных добавок на прочность цементного камня // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2014. № 12 (672). С. 19–24. Ovcharenko G.I., Avvakumov E.G., Pesotsky A.V. Influence of the type of finely ground mineral additives on the strength of cement stone // News of higher educational institutions. Construction. 2014. No. 12 (672). P. 19–24.

3. Scrivener K.L., Nonat A. Hydration of cementitious materials – present and future // Cement and Concrete Research. 2011. v.41. issue 7. P. 641-650.
4. Mindess S., Young J.F., Darwin D. Concrete. – 2nd ed. – Upper Saddle River: Prentice Hall, 2003. – 644 p.
5. Баженов Ю. М., Алимов Л. А., Воронин В. В. Структура и свойства бетонов с наномодификаторами на основе техногенных отходов: монография – Москва: МГСУ, 2013. – 204с. – ISBN 978-5-7264-0735-7.
Bazhenov Yu. M., Alimov L. A., Voronin V. V. Structure and properties of concrete with nanomodifiers based on technogenic waste: monograph – Moscow: MGSU, 2013. – 204 p. – ISBN 978-5-7264-0735-7.
6. Хузин А. Ф., Рахимов Р. З. Влияние многослойных углеродных нанотрубок на пористость цементного камня // Известия КГАСУ. 2016. № 3(37). С. 231–236.
Khuzin A. F., Rakhimov R. Z. Influence of multiwall carbon nanotubes on the porosity of cement stone // News of KSUAE. 2016. No. 3(37). P. 231–236.
7. Scrivener K.L., Juilland P., Monteiro P.J.M. Advances in cement hydration // Cement and Concrete Research. 2015. Vol. 78. P. 38–56. DOI: 10.1016/j.cemconres.2015.05.025
8. Дмитриева М.А., Лейцин В.Н., Когай А.Д., Товпинец А.О. Моделирование связанных процессов, сопровождающих набор ранней прочности цементной полифракционной системой. Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Калининград, Российская Федерация. Вычислительная механика сплошных сред. 2024. Т. 17, № 3. С. 347–361 ISSN: 1999-6691.
Dmitrieva M. A., Leitsin V. N., Kogay A. D., Tovpinets A. O. Modeling of coupled processes accompanying the gain of early strength of a cement polyfractional system. Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, Russian Federation. Computational Continuum Mechanics. 2024. Vol. 17, No. 3, P. 347–361 ISSN: 1999-6691.
9. Garrault S., Nonat A. Hydrated layer formation on tricalcium and dicalcium silicate surfaces: experimental study and numerical simulations // Langmuir. 2001. Vol. 17, No. 26. P. 8131–8138.
10. Харитонов А.М. Принципы прогнозирования свойств цементных композиционных материалов на основе структурноимитационного моделирования // Известия Петербургского университета путей сообщения. 2009. № 1. С. 141–152.
Kharitonov A.M. Principles of predicting the properties of cementitious composite materials based on structural simulation modeling // Bulletin of the St. Petersburg University of Railway Engineering. 2009. No. 1, P. 141–152.
11. Livingston R.A. Fractal nucleation and growth model for the hydration of tricalcium silicate // Cement and Concrete Research. 2000. Vol. 30. P. 1853–1860. DOI: 10.1016/S0008-8846(00)00457-9
12. Kondo R., Ueda S. Kinetics and mechanisms of the hydration of cements // Fifth International Symposium on the Chemistry of Cement. Tokyo, 1968. P. 203–248.
13. Pommersheim J.M., Clifton J.R. Mathematical modeling of tricalcium silicate hydration. II. Hydration sub-models and the effect of model parameters // Cement and Concrete Research. 1982. Vol. 12. P. 765–772. DOI: 10.1016/0008-8846(82)90040-0
14. Bishnoi S., Scrivener K.L. μ ic modeling platform // Cement and Concrete Research. 2009. Vol. 39. P. 266–274. DOI: 10.1016/j.cemconres.2008.12.012
15. Maekawa K., Ishida T., Kishi T. Multi-scale modeling of concrete. – CRC Press, 2009. – 464 p.
16. Tomosawa D.C. Development of a kinetic model for hydration of cement // Proceedings of the Tenth International Congress Chemistry of Cement. Göteborg, Sweden, 1997. P. 20–51.
17. Avrami M. Kinetics of Phase Change. I General Theory // The Journal of Chemical Physics. 1939. Vol. 7. P. 1103–1112. DOI: 10.1063/1.1750380
18. Thomas J.J. A New Approach to Modeling the Nucleation and Growth Kinetics of Tricalcium Silicate Hydration // Journal of the American Ceramic Society. 2007. Vol. 90. P. 3282–3288. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2007.01858.x

19. Jennings H.M., Johnson S.K. Simulation of Microstructure Development During the Hydration of a Cement Compound // Journal of the American Ceramic Society. 1986. Vol. 69. P. 790–795. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1986.tb07361.x
20. Bentz D.P. Three-Dimensional Computer Simulation of Portland Cement Hydration and Microstructure Development // Journal of the American Ceramic Society. 1997. Vol. 80. P. 3–21. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1997.tb02785.x
21. Ибрагимов Р.А., Королев Е.В. Модель определения количества активированного вещества при механомагнитной активации // Известия КГАСУ. 2025. №1(71). С.67–76. DOI 10.48612/NewsKSUAE/71.6
Ibragimov R.A., Korolev E.V. Model for determining the amount of activated substance during mechanical and magnetic activation // News of KSUAE. 2025. No. 1 (71). P. 67–76. DOI 10.48612/NewsKSUAE/71.6
22. Bullard J.W. A three-dimensional microstructural model of reactions and transport in aqueous mineral systems // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. 2007. Vol. 15. P. 711–738. DOI: 10.1088/0965-0393/15/7/002
23. Berodier E., Scrivener K. Understanding the filler effect on the nucleation and growth of C-S-H // Journal of the American Ceramic Society. 2014. Vol. 97, № 12. P. 3764–3773.
24. Ouyang X., Koleva D.A., Ye G., van Breugel K. Insights into the mechanisms of nucleation and growth of C–S–H on fillers // Materials and Structures. 2017. Vol. 50, No. 5. Art. 213.
25. Lothenbach B., Scrivener K., Hooton R.D. Supplementary cementitious materials // Cement and Concrete Research. 2011. Vol. 41. P. 1244–1256. DOI: 10.1016/j.cemconres.2010.12.001
26. Thomas J.J., Jennings H.M. Chemical aging of C–S–H // J. Am. Ceram. Soc. 2006. Vol. 89. P. 2671–2677. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2006.01189.x
27. Jennings H.M. CM-II model of C–S–H // Cement and Concrete Research. 2008. Vol. 38. P. 275–289. DOI: 10.1016/j.cemconres.2007.10.006
28. Aretxabaleta X.M., López-Zorrilla J., Etxebarria I., Manzano H. Multi-step nucleation pathway of C-S-H during cement hydration from atomistic simulations // Nature Communications. 2023. Vol. 14, No. 1. Article 7979.
29. Scherer G.W., Zhang J., Thomas J.J. Nucleation and growth models for hydration of cement // Cement and Concrete Research. 2012. Vol. 42, No. 7. P. 982–993.
30. Шахов С.А. Влияние механоакустической активации волластонита на структуру и прочность цементного камня // Известия КГАСУ, 2024, № 4(70), с. 8-18, DOI: 10.48612/NewsKSUAE/70.1, EDN: BKAWQL
Shakhov S.A. The influence of mechanical and acoustic activation of wollastonite on the structure and strength of cement stone // News of KSUAE, 2024, No. 4 (70), P. 8-18, DOI: 10.48612/NewsKSUAE/70.1, EDN: BKAWQL
31. Thomas J.J., Jennings H.M., Allen A.J. The influence of nucleation seeding on the hydration of tricalcium silicate // Journal of Physical Chemistry C. 2009. Vol. 113, No. 11. P. 4327–4334.

Информация об авторах

Шахов Сергей Александрович, доктор технических наук, доцент, Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет, г. Новосибирск, Российская Федерация

Email sashakhov@mail.ru; ORCID: 0000-0003-4981-8359

Information about the authors

Sergey A. Shakhov, Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering, Novosibirsk, Russian Federation

Email: sashakhov@mail.ru; ORCID: 0000-0003-4981-8359

Дата поступления: 28.04.2026

Дата принятия: 30.09.2026