

УДК 004.94:691.32

DOI:10.25729/ESI.2023.31.3.014

Экспериментально-теоретический подход к оценке параметров макрокинетики гидратации цементных систем

Когай Алина Дмитриевна, Дмитриева Мария Александровна

Балтийский федеральный университет им. И. Канта,

Россия, Калининград, *ad.kogai@yandex.ru*

Аннотация. В работе обсуждается предложенный экспериментально-теоретический подход к оценке параметров макрокинетики гидратации многокомпонентных бетонов с частичным замещением цемента микрокремнеземом и цеолитом. Параметры энергии активации необходимы для анализа реакционной способности используемых компонентов и моделирования процесса набора ранней прочности бетона с позиций модели связанных физико-химических процессов в реагирующих средах. Для определения макрокинетических параметров гидратации используется метод изотермической калориметрии. Результаты расчетов показали эффективность данного подхода для получения информации об активности исследуемых комплексных вяжущих.

Ключевые слова: компьютерное моделирование, гидратация цемента, мелкозернистый бетон, добавки, макрокинетика, энергия активации

Цитирование: Когай А.Д. Экспериментально-теоретический подход к оценке параметров макрокинетики гидратации цементных систем / А.Д. Когай, М.А. Дмитриева // Информационные и математические технологии в науке и управлении. – 2023. – № 3(31). – С.147-155. – DOI:10.25729/ESI.2023.31.3.014.

Введение. Бетон является представителем реакционных композиционных материалов, в основе структурообразования которого лежит реакция гидратации – процесс связывания воды и клинкерных минералов цемента в кристаллогидраты – основные носители прочностных характеристик бетона. Интенсивность, продолжительность и общий характер реакции определяют механизмы набора прочности бетона для достижения предъявляемых требований к физико-механическим характеристикам материала. Возможность регулирования и прогнозирования гидратационных процессов цементных систем в бетоне позволяет создавать современные строительные материалы с заданными свойствами.

Гидратационные процессы в бетоне, сопровождающие набор прочностных характеристик, являются сложными, многофазовыми и многостадийными, однако к настоящему времени известны основные и общепринятые механизмы структурообразования бетона [1]. Гидратация цемента начинается с гидролиза его составляющих сразу же после затворения смеси водой, при этом формируемая система является динамично развивающейся во времени, и все первоначальные характеристики структуры непрерывно изменяются. Поэтому гидратацию цемента принято рассматривать в совокупности отдельных периодов, каждый из которых характеризуется собственным спектром характеристик, отражающих интенсивность и скорость реакции. Как правило, выделяют пять периодов гидратации, а именно: начальный, индукционный, ускоренный, замедленный и период твердения (медленного взаимодействия) [2]. В течение начального периода трехкальциевый силикат C_3S активно вступает в реакцию с водой, что характеризуется резким скачком тепловыделения, после чего скорость реакции падает с образованием пленки вокруг первичных гидратированных частиц цемента, что, в свою очередь, определяет начало следующего периода. Индукционный период характеризуется низкой скоростью реакции и сохранением пластичности цементного теста. Многие авторы утверждают, что причина снижения интенсивности гидратации заключается в затратах энергии на разрушение защитного слоя вокруг зерен цемента в системе [3, 4]. Следующий этап определяется самоускорением и высокой интенсивностью реакции гидратации, что вызвано срастанием гидратированных частиц в единую систему. Далее скорость тепловыделения падает и к пятому периоду в течение окончания реакции выделяется небольшое количество теплоты.

Сложность описания многофазовых превращений способствует развитию модельных представлений о гидратации, позволяющих детально исследовать все основные механизмы реакции. При этом, учитывая, что прочность бетона первоначально зависит от прочности формируемого цементного камня, математическое моделирование ее набора сводится к определению прочности именно цементной фазы [5].

Многоступенчатый и многофазовый характер гидратации способствуют развитию множества подходов к изучению реакции, заложенных в основу модельных представлений о гидратации цемента. Многостороннее развитие подходов к моделированию необходимо для лучшего понимания механизмов гидратации и требует учета наиболее значимых факторов, влияющих на набор прочности материала, например, многокомпонентного состава и влияния добавок и наполнителей на свойства бетона. Простейшие модели позволяют описывать основные изменения на начальных этапах реакции [6], более сложные и комплексные используются для прогнозирования химических и физических явлений на поздних стадиях [7, 8].

Самые ранние простейшие модели гидратации цемента основывались на описании гидратации одной частицы, как правило, трехкальциевого силиката C_3S . Например, в модели Р.Кондо [9] описывается механика формирования защитного слоя на поверхности частицы цемента после контакта с водой и влияние его толщины на процесс растворения. В данной работе автор сделал предположение, что рост метастабильного слоя замедляет тепловыделение и объясняет наступление индукционного периода. Данная модель легла в основу работы Поммершайма, Клифтона и Фронсдоффа [10], в которой также описывается одночастичная гидратация, но более строго с математической точки зрения, описывая диффузию на границе двух фаз. Решение основано на балансе массы сокращающегося ядра C_3S и растущего слоя продукта гидратации. Однако эти модели не описывают кинетику реакции полидисперсных порошков с учетом межчастичного взаимодействия и эффекта гранулометрической картины системы.

Дальнейшее развитие моделей принимало во внимание гранулометрический эффект и различную удельную поверхность частиц, базируясь на значениях размерности частиц и показателе влажности системы. Так, в 1984 году был сформулирован ряд уравнений [8] для моделирования гидратации каждой клинкерной фазы (трехкальциевого силиката C_3S , двухкальциевого силиката C_2S , трехкальциевого алюмината C_3A и четырехкальциевого алюмоферрита C_4AF). Данная система уравнений является существенно модифицированной версией более ранних одночастичных моделей, применяемых к каждой фазе клинкера, но скорректированной с учетом глобальных микроструктурных эффектов. Важно отметить, что подобные модели могут адекватно спрогнозировать свойства только тех цементных смесей, параметры которых заложены в основу подгоночных коэффициентов, что осложняет их применение касательно смесей с иными параметрами.

Новое поколение имитационных моделей гидратации цемента зарождалось постепенно, так как нехватка вычислительных мощностей тормозила их развитие. В 1986 году была опубликована модель [11], частицы цемента в которой были представлены в виде сфер, помещенных в кубический объем пасты из воды и песка. В основе моделирования процесса гидратации лежал рост слоев продукта реакции на поверхности частиц, но с учетом их распределения по размерам и фазам, расположению ядер и общего объема. Однако, в предложенной модели отсутствовал учет химии порового пространства и фильтрации воды по твердофазному каркасу. Модель HYMOSTRUC [12], представленная в 1997 году, имела похожую концепцию и учитывала микроструктурные изменения растворения и осаждения отдельных фаз статическим образом, но, как и предыдущая, не учитывала химию раствора. Позже появилась ее более рас-

ширенная версия [13], позволяющая выполнять расчет усадки и анализ пор. Наиболее развитой является модель HydratiCA [14], основанная на принципах детального баланса и действия масс, которые используются для объединения всех кинетических процессов в единую структуру моделирования.

Составы современных бетонов проектируют с учетом наполняющих добавок различного спектра действия, используемых для придания определенных свойств композиту. Отдельные виды наполнителей, к которым можно отнести микрокремнезем, золу-уноса, известь, доменный шлак и т. д., могут выступать в качестве дополнительных вяжущих материалов. Замещающая часть вяжущего, добавки способствуют улучшению экологических и эксплуатационных характеристик материала [15], так как их использование ведет к минимизации энергопотребления и выбросов углекислого газа при производстве цемента [16]. Оказываемый эффект может быть оценен по изменению физико-механических характеристик бетонов, полученных на основе комплексных вяжущих с частичной заменой цемента добавкой, при этом может наблюдаться увеличение показателей качества материала в различные моменты твердения системы [17, 18]. Изменение гидратационных процессов и химического состава реагентов и продуктов реакции оказывает существенное влияние на свойства бетона, в связи с чем при прогнозировании и моделировании набора прочности бетона необходимо учитывать реакционную способность наполнителя и его свойства.

Начальное структурообразование реакционных композиционных материалов на основе цемента можно прогнозировать на базе модели связанных процессов в реагирующих средах [19]. Макрокинетический подход, лежащий в основе предложенной модели, позволяет описать активационную природу гидратации. Макрокинетика процессов гидратации цемента на начальных этапах удовлетворяет уравнению Аррениуса (1), устанавливающего зависимость константы скорости реакции от температуры:

$$k = A \cdot \exp(-E_a/RT), \quad (1)$$

где T – температура; R – универсальная газовая постоянная; E_a – энергия активации; A – предэкспоненциальный множитель.

Определение кажущейся энергии активации возможно с применением метода изотермической калориметрии путем фиксации температурного параметра. С учетом экзотермического характера гидратации цемента кинетика тепловыделения дает возможность оценить стадию завершенности процесса, тем самым позволяя установить связь между степенью гидратации и временем. Степень гидратации может быть определена по изменению теплоты реакции.

Помимо макрокинетики химических превращений в математическую модель входят нестационарные задачи теплового баланса и фильтрационные процессы [6, 19]. Исследуемый материал рассматривается как смесь реагентов с инертным наполнителем, однако, как обсуждалось ранее, современные бетоны характеризуются более сложным многокомпонентным составом, включающим различные модифицирующие добавки, применяемые для достижения требований к реологическим и прочностным характеристикам композита. В этой связи актуальным направлением исследования является развитие подходов определения параметров макрокинетики гидратации многокомпонентных цементных систем.

Материалы и методы. В качестве основного вяжущего компонента был выбран цемент марки М500, которой соответствует класс прочности I 42,5 производства ООО «Петербургцемент». В качестве модифицирующих компонентов были использованы активные минеральные добавки техногенного и природного происхождения. Среди материалов, получаемых в качестве отходов производства, можно выделить микрокремнезем, синтезируемый как побочный продукт выплавки ферросилиция. Благодаря наличию диоксида кремния аморфной модифи-

кации микрокремнезем активно участвует в процессах гидратации цемента, а ультрадисперсный характер частиц способствует уплотнению структуры бетона [20]. Применение природных материалов, таких, как цеолит, актуально для отдаленных регионов, в которых остро стоит вопрос нехватки местного сырья для производства строительных материалов. Цеолиты представляют собой минералы вулканическо-осадочного происхождения, реактивный кремнезем в составе которых вместе с оксидом алюминия способствует улучшению процессов структурообразования бетона [21,22].

Исследуемые составы формировались путем частичного замещения цемента минеральными наполнителями: состав №1 – базовый (контрольный), состав №2 – с 5% микрокремнезема (МКР5), состав №3 – с 10% микрокремнезема (МКР10), состав №4 – с 5% цеолита (ЦЕО5), состав №5 – с 10% цеолита (ЦЕО10).

Учет дополнительных компонентов в модели связанных физико-химических процессов в реагирующих средах требует установления механизмов действия добавок и их влияния на развитие реакционной активности системы. Последнее можно оценить по изменению тепловыделения комплексного вяжущего. Количественное определение параметров теплоты гидратации модифицированных цементных систем производилось методом изотермической калориметрии с использованием 8-канального калориметра ТАМ Air. В стеклянные ампулы объемом 20 мл помещалась навеска 6 г комплексного вяжущего, полученного путем замещения части цемента добавкой, которая затворялась 3 мл воды. Емкость герметизировалась крышкой и помещалась в соответствующий канал. В парное отделение помещалась ампула с эталонным инертным наполнителем – песком. Испытания проводились при обеспечении внутри каждого канала постоянной температуры 20, 30, 40 ($\pm 0,02$) °С.

Результаты и обсуждение. По итогам калориметрического анализа были получены значения теплового потока системы, отслеживаемого на протяжении всего испытания. Для анализа изменения гидратационной активности комплексных вяжущих на основе интегрирования теплового потока были построены графики зависимости суммарной тепловой энергии от времени по нормализованным значениям, приведенным к массе образцов (рис.1 и 2).

На представленных графиках отдельно выделен период гидратации, ограниченный 10 часами, так как в разрабатываемой модели связанных процессов в реагирующих средах в настоящее время особое внимание уделяется начальному структурообразованию бетонной смеси. Можно наблюдать, что с введением добавок суммарная тепловая энергия системы не претерпевает значительных изменений. Однако, отмечается следующая тенденция: при 20°С для всех составов характерно увеличение тепловыделения с ростом концентрации добавки, при 30°С графики практически накладываются друг на друга, при 40°С отмечается уменьшение тепловыделения с ростом концентрации модификатора.

Степень превращения можно определить по изменению теплоты гидратации в соответствии с формулой (2):

$$\frac{dz}{dt} = \frac{1}{Q_m} \frac{dQ}{dt}, \quad (2)$$

где: Q_m – максимальное значение суммарной тепловой энергии, Дж [23].

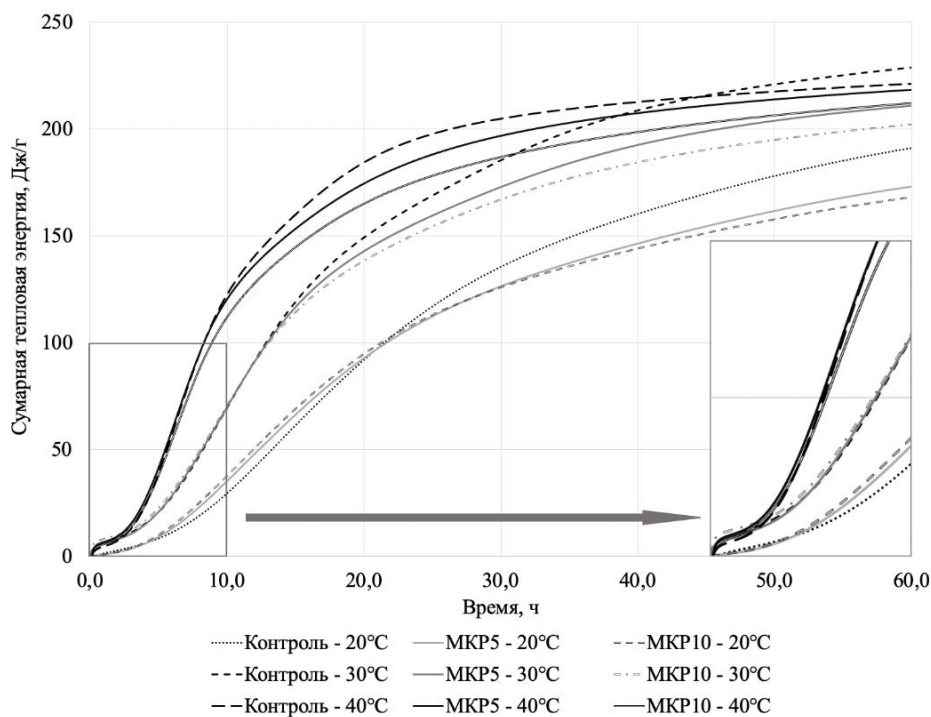


Рис.1. Графики суммарной тепловой энергии составов с введением микрокремнезема

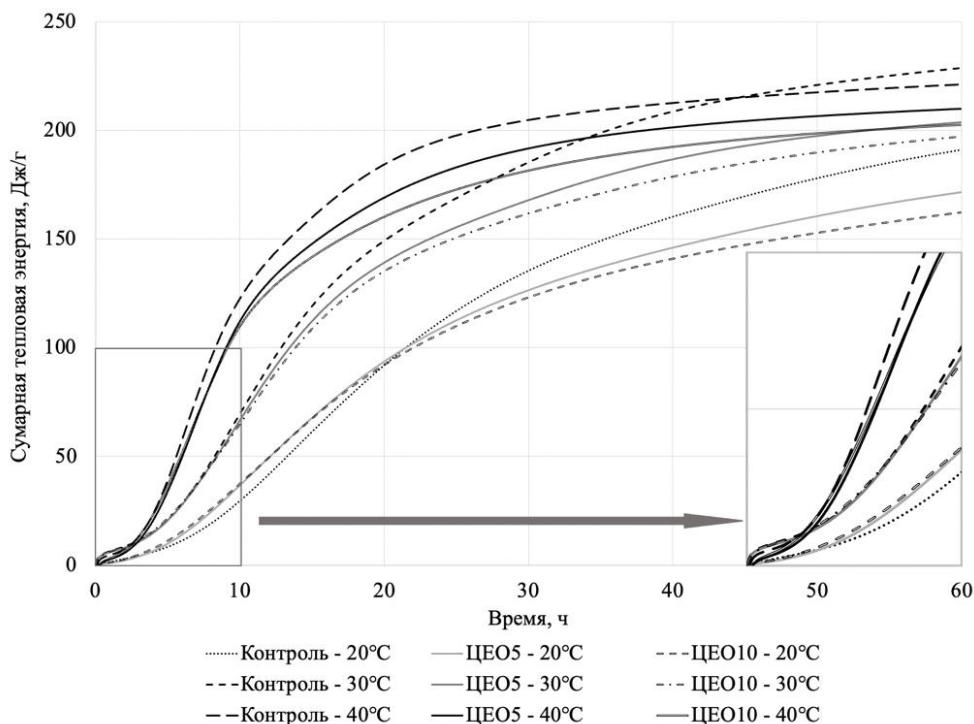


Рис.2. Графики суммарной тепловой энергии составов с введением цеолита

Оценить скорость реакции можно по интенсивности химических превращений одного из компонентов смеси. Так как в процессе гидратации наблюдаются транспортные процессы жидкой фазы в теле каркаса, что усложняет оценку ее превращения, необходимо рассматривать константу скорости реакции с учетом степени гидратации цемента: $k = \partial z / \partial t$. Принимая $k = \partial z / \partial t$ и прописываем уравнение (1) в логарифмической форме:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT} \quad (3)$$

Энергия активации для каждого исследуемого состава определяется из решения задачи оптимизации методом наименьших квадратов:

$$F(A, E_a) \rightarrow \min, \quad (4)$$

при условии $A = \text{const}$.

В качестве целевой функции принимается величина F , определяемая выражением (5):

$$F = \sum_{i=1}^n (\bar{x}_i - y_i)^2, \quad (5)$$

где: \bar{x}_i – среднее значение логарифма константы скорости реакции гидратации, определяемой по формуле (2) с использованием результатов, полученных экспериментально методом изотермической калориметрии при температуре T_i , ($i=1...n$); $y_i = \ln k$, определяемое по формуле (3).

В соответствии с полученными результатами можно заключить, что с увеличением дозировки, вводимой по массе цемента добавки, уменьшаются значения энергии активации, необходимой для инициирования реакции с водой. Следовательно, рассматриваемые добавки на начальных этапах структурообразования проявляют себя как активные компоненты, вступающие в химическую реакцию.

Результаты расчетов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Энергия активации исследуемых составов

Состав	Энергия активации E_a , кДж/моль
№1 (контрольный)	51,058
№2 (МКР5)	46,695
№3 (МКР10)	41,443
№4 (ЦЕО5)	43,331
№5 (ЦЕО10)	41,675

Проведенные расчеты показали, что исследуемые комплексные вяжущие обладают меньшими значениями энергии активации в сравнении с цементом.

Заключение. По результатам данной работы была показана эффективность предлагаемого подхода для определения макрокинетических параметров гидратации многокомпонентных цементных систем, модифицированных минеральными добавками, с применением метода изотермической калориметрии. Активационная природа гидратации позволяет применять закон Аррениуса для описания скорости химической реакции в зависимости от температуры в рамках моделирования процесса набора ранней прочности реакционных композиционных материалов на основе цемента. При моделировании гидратации исследуемых составов исследуемые добавки будут рассматриваться как реагенты.

Список источников

1. Лотов В.А. О взаимодействии частиц цемента с водой или вариант механизма процессов гидратации и твердения цемента / В.А. Лотов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов, 2018. – Т. 329. – № 1. – С. 99-110.
2. Вовк А.И. Гидратация C_3S и структура С-S-H-фазы: новые подходы, гипотезы и данные / А.И. Вовк // Цемент и его применение, 2012. – № 3. – С. 89-92.
3. Эльмурзаев М.Б. Механизм формирования на цементном зерне защитного слоя, определяющего продолжительность индукционного периода / М.Б. Эльмурзаев, В.Х. Межидов, С-А.Ю. Муртазаев // Вестник БГТУ им. В.Г.Шухова, 2015. – № 1. – С. 16-21.
4. Лотов В.А. Периодичность процессов гидратации и твердения цемента / В.А. Лотов // Строительные материалы, 2018. – № 7. – С. 55-59.
5. Федосов С.В. Моделирование набора прочности бетоном при гидратации цемента / С.В. Федосов, В.И. Бобылев, А.М. Ибрагимов и др. // Строительные материалы, 2011. – № 11. – С. 38-41.

6. Когай А.Д. Развитие модельных представлений о гидратации цемента / А.Д. Когай // VII Международный студенческий строительный форум - 2022: Сборник докладов VII Международного студенческого строительного форума, Белгород, 24 ноября 2022 года. – Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 2022. – С. 227-233.
7. Tomosawa F. Development of a kinetic model for hydration of cement. In: H. Justnes (Ed.). Proceedings of the tenth international congress on the chemistry of cement, Göteborg, Sweden, 1997, pp. 20-51.
8. Parrot L.J., Killoh D.C. Prediction of cement hydration. Proceedings of the British ceramic society, 1984, no.35, pp. 41-53.
9. Kondo R., Ueda S. Kinetics and mechanisms of the hydration of cements. Proceedings of the fifth international symposium on the chemistry of cement, Tokyo, 1968, pp. 203-248.
10. Pommersheim J.M., Clifton J.R., Frohnsdorff G. Mathematical modeling of tricalcium silicate hydration. Hydration submodels and the effect of model parameters. Cement and concrete research, 1982, no. 12, pp. 765-772.
11. Jennings H.M., Johnson S.K. Simulation of microstructure development during the hydration of a cement compound. Journal of the American Ceramic Society, 1986, no. 69, pp. 790-795.
12. Bentz D.P. Three-dimensional computer simulation of cement hydration and microstructure development. Journal of the American Ceramic Society, 1997, no. 80, pp. 3-21, DOI:10.1111/j.1151-2916.1997.tb02785.x.
13. Koenders E.A.B., Breugel K. Numerical modelling of autogenous shrinkage of hardening cement paste. Cement and concrete research, 1997, no. 27, pp. 1489-1499, DOI:10.1016/S0008-8846(97)00170-1.
14. 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, no. 15, pp. 711-738, DOI:10.1088/0965-0393/15/7/002.
15. Juenger M.C., Siddique R. Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete. Cement and concrete research, 2015, no. 78, pp. 71-80, DOI:10.1016/j.cemconres.2015.03.018.
16. Wang D., Zhou X., Meng Y., Chen Z. Durability of concrete containing fly ash and silica fume against combined freezing- thawing and sulfate attack. Construction and building materials, 2017, no. 147, pp. 398-406, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.04.172.
17. Lee B., Kim G., Nam J., Cho B., Nama Y., Kim R. Compressive strength, resistance to chloride-ion penetration and freezing/thawing of slag-replaced concrete and cementless slag concrete containing desulfurization slag activator. Construction and building materials, 2016, no.128, pp. 341-348, DOI:10.1016/j.conbuildmat.2016.10.075.
18. Yoo S.-W., Kwon S.-J. Effects of cold joint and loading conditions on chloride diffusion in concrete containing GGBFConstruction. Construction and building materials, 2016, no. 115, pp. 247-255, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.04.010.
19. Лейцин В.Н. Моделирование связанных процессов в реагирующих средах: монография / В.Н. Лейцин, М.А. Дмитриева. – Калининград: Изд-во БФУ им. И. Канта, 2012. – 240 с.
20. Бабков В.В. Аморфный микрокремнезем в процессах структурообразования и упрочнения цементного камня / В.В. Бабков, А.И. Габитов, Р.Р. Сахибгареев // Башкирский химический журнал, 2010. – Т. 17. – № 3. – С. 206-210.
21. Rahul P., Ravella D.P., Chandra Sekhara Rao P.V. Durability assessment of Self-Curing high performance concretes containing zeolite admixture. Materials Today: Proceedings, 2022, DOI:10.1016/j.matpr.2022.01.352.
22. Dabbaghi F., Sadeghi-Nik A., Ali Libre N., Nasrollahpour S. Characterizing fiber reinforced concrete incorporating zeolite and metakaolin as natural pozzolans. Structures, 2021, no. 34, pp. 2617-2627, DOI: 10.1016/j.istruc.2021.09.025.
23. Kada-Benameur H., Wirquin E., Duthoit B. Determination of apparent activation energy of concrete by isothermal calorimetry. Cement and concrete research, 2000, no. 30, pp. 301-305, DOI:10.1016/S0008-8846(99)00250-1.

Когай Алина Дмитриевна. Аспирант, ассистент ОНК «Институт высоких технологий» Балтийского федерального университета имени Иммануила Канта. Основное направление исследований: компьютерное моделирование процессов набора прочности бетонов, аддитивные технологии, современные строительные бетоны. Author ID: 1091769, SPIN: 3535-8391, ORCID: 0000-0002-1635-9371, ad.kogai@yandex.ru, Калининград, Александра Невского, 14.

Дмитриева Мария Александровна. Доктор физико-математических наук, профессор ОНК «Институт высоких технологий» Балтийского федерального университета имени Иммануила Канта. Основное направление исследований: компьютерное моделирование процессов синтеза материалов, механика многофазных сред, механохимия. Author ID 115921, SPIN 9582-8995, ORCID 0000-0002-9593-8653, admitrieva@kantiana.ru, Калининград, Александра Невского, 14.

Experimental-theoretical approach to estimating the parameters of the macrokinetics of cement systems hydration

Alina D. Kogai, Maria A. Dmitrieva

Immanuel Kant Baltic Federal University,
Russia, Kaliningrad, *ad.kogai@yandex.ru*

Abstract. The paper discusses the proposed experimental-theoretical approach for estimating the parameters of the macrokinetics of hydration of multicomponent cement systems with partial replacement of cement with silica fume and zeolite. Activation energy parameters are necessary to analyze the reactivity of the components used and to model the process of curing concrete from the standpoint of a model of related physical and chemical processes in reacting media. Isothermal calorimetry is used to determine the macrokinetic parameters of hydration. The calculation results showed the effectiveness of this approach for obtaining information about the activity of the investigated complex binders and their modeling.

Keywords: computer modeling, cement hydration, fine-grained concrete, additives, macrokinetics, activation energy

References

1. Lotov V.A. O vzaimodejstvii chastic cementa s vodoj ili variant mekhanizma processov gidratatsii i tverdeniya cementa [On the interaction of cement particles with water or a variant of the mechanism of the processes of hydration and hardening of cement]. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov* [Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Georesource engineering], 2018, vol. 329, no. 1, pp. 99-110.
2. Vovk A.I. Gidratatsiya C3S i struktura C-S-H-fazy: novye podhody, gipotezy i dannye [Hydration of C3S and the structure of the C-S-H phase: new approaches, hypotheses and data]. *Cement i ego primenenie* [Cement and its application], 2012, no. 3, pp. 89-92.
3. El'murzaev M.B., Mezhidov V.H., Murtazaev S-A.YU. Mekhanizm formirovaniya na cementnom zerne zashchitnogo sloya, opredelyayushchego prodolzhitel'nost' indukcionnogo perioda [The mechanism of formation of a protective layer on the cement grain, which determines the duration of the induction period]. *Vestnik BGTU im. V.G.SHuhova* [Vestnik BSTU im. V.G. Shukhova], 2015, no. 1, pp. 16-21.
4. Lotov V.A. Periodichnost' processov gidratatsii i tverdeniya cementa [Periodicity of the processes of hydration and hardening of cement]. *Stroitel'nye materialy* [Building materials], 2018, no.7, pp.55-59.
5. Fedosov S.V., Bobylev V.I., Ibragimov A.M., Kozlova V.K., Sokolov A.M. Modelirovanie nabora prochnosti betonom pri gidratatsii cementa [Simulation of concrete strength development during cement hydration]. *Stroitel'nye materialy* [Construction materials], 2011, no.11, pp. 38-41.
6. Kogai A.D. Razvitie model'nyh predstavlenij o gidratatsii cementa [Development of model ideas about cement hydration]. VII Mezhdunarodnyj studencheskij stroitel'nyj forum - 2022: Sbornik dokladov VII Mezhdunarodnogo studencheskogo stroitel'nogo foruma, Belgorod: Belgorodskij gosudarstvennyj tekhnologicheskij universitet im. V.G. SHuhova [VII International Student Building Forum - 2022: Collection of reports of the VII International Student Building Forum, Belgorod: Belgorod State Technological University. V.G. Shukhova], 2022, pp.227-233.
7. Tomosawa F. Development of a kinetic model for hydration of cement. In: H. Justnes (Ed.). *Proceedings of the tenth international congress on the chemistry of cement*, Göteborg, Sweden, 1997, pp. 20-51.
8. Parrot L.J., Killoh D.C. Prediction of cement hydration. *Proceedings of the British ceramic society*, 1984, no. 35, pp. 41-53.
9. Kondo R., Ueda S. Kinetics and mechanisms of the hydration of cements. *Proceedings of the fifth international symposium on the chemistry of cement*, Tokyo, 1968, pp. 203-248.
10. Pommersheim J.M., Clifton J.R., Frohnsdorff G. Mathematical modeling of tricalcium silicate hydration. Hydration submodels and the effect of model parameters. *Cement and concrete research*, 1982, no. 12, pp. 765-772.
11. Jennings H.M., Johnson S.K. Simulation of microstructure development during the hydration of a cement compound. *Journal of the American Ceramic Society*, 1986, no. 69, pp. 790-795.
12. Bentz D.P. Three-dimensional computer simulation of cement hydration and microstructure development. *Journal of the American Ceramic Society*, 1997, no. 80, pp. 3-21, DOI:10.1111/j.1151-2916.1997.tb02785.x.
13. Koenders E.A.B., Breugel K. Numerical modelling of autogenous shrinkage of hardening cement paste. *Cement and concrete research*, 1997, no. 27, pp. 1489-1499, DOI:10.1016/S0008-8846(97)00170-1.

14. 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, no. 15, pp. 711-738, DOI:10.1088/0965-0393/15/7/002.
15. Juenger M.C., Siddique R. Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete. Cement and concrete research, 2015, no. 78, pp. 71-80, DOI:10.1016/j.cemconres.2015.03.018.
16. Wang D., Zhou X., Meng Y., Chen Z. Durability of concrete containing fly ash and silica fume against combined freezing- thawing and sulfate attack. Construction and building materials, 2017, no. 147, pp. 398-406, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.04.172.
17. Lee B., Kim G., Nam J., Cho B., Hama Y., Kim R. Compressive strength, resistance to chloride-ion penetration and freezing/thawing of slag-replaced concrete and cementless slag concrete containing desulfurization slag activator. Construction and building materials, 2016, no. 128, pp. 341-348, DOI:10.1016/j.conbuildmat.2016.10.075.
18. Yoo S.-W., Kwon S.-J. Effects of cold joint and loading conditions on chloride diffusion in concrete containing GGBFConstruction. Construction and building materials, 2016, no. 115, pp. 247-255, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.04.010.
19. Lejcin V.N., Dmitrieva M.A. Modelirovanie svyazannyh processov v reagiruyushchih sredah [Modeling of coupled processes in reacting media]. Kaliningrad: Izd-vo BFU im. I. Kanta [Kaliningrad: Izd-vo IKBFU], 2012, 240 p.
20. Babkov V.V., Gabitov A.I., Sahibgareev R.R. Amorfnyj mikrokremnezem v processah strukturoobrazovaniya i uprochneniya cementnogo kamnya [Amorphous microsilica in the processes of structure formation and hardening of cement stone]. Bashkirskij himicheskij zhurnal [Bashkir Chemical Journal], 2010, vol. 17, no. 3, pp. 206-210.
21. Rahul P., Ravella D.P., Chandra Sekhara Rao P.V. Durability assessment of Self-Curing high performance concretes containing zeolite admixture. Materials Today: Proceedings, 2022, DOI: 10.1016/j.matpr.2022.01.352.
22. Dabbaghi F., Sadeghi-Nik A., Ali Libre N., Nasrollahpour S. Characterizing fiber reinforced concrete incorporating zeolite and metakaolin as natural pozzolans. Structures, 2021, no. 34, pp. 2617-2627. DOI: 10.1016/j.istruc.2021.09.025.
23. Kada-Benameur H., Wirquin E., Duthoit B. Determination of apparent activation energy of concrete by isothermal calorimetry. Cement and concrete research, 2000, no. 30, pp. 301-305.

Kogai Alina Dmitrievna. Post-graduate student, assistant at the Institute of High Technologies, Immanuel Kant Baltic Federal University. The main area of research: computer modeling of concrete strength curing processes, additive technologies, modern building concretes. Author ID: 1091769, SPIN: 3535-8391, ORCID: 0000-0002-1635-9371, ad.kogai@yandex.ru, Kaliningrad, Alexander Nevsky, 14.

Dmitrieva Maria Aleksandrovna. Doctor of physical and mathematical sciences, professor of the Institute of high technologies of the Baltic Federal University named after Immanuel Kant. Main area of research: computer simulation of materials synthesis processes, mechanics of multiphase media, mechanochemistry. Author ID: 115921, SPIN: 9582-8995, ORCID: 0000-0002-9593-8653, admitrieva@kantiana.ru, Kaliningrad, Alexander Nevsky, 14.

Статья поступила в редакцию 30.08.2023; одобрена после рецензирования 08.09.2023; принята к публикации 25.09.2023.

The article was submitted 08/30/2023; approved after reviewing 09/08/2023; accepted for publication 09/25/2023.