

Научная статья  
УДК 666.942.015.4  
doi: 10.17223/24135542/39/1

## Растворение клинкерных минералов C3S, C2S, C3A и C4AF: метод машинного обучения применение модели

Юрий Афанасьевич Абзаев<sup>1</sup>, Сергей Викторович Коробков<sup>1</sup>,  
Наталья Ивановна Каракчиева<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск, Россия

<sup>2</sup> Томский государственный университет, Томск, Россия

<sup>1</sup> abzaev2010@yandex.ru

<sup>2</sup> korobkovsv1973@mail.ru

<sup>3</sup> karakchieva@mail.tsu.ru

Статья подготовлена в рамках VII Международного симпозиума по материалам и технологиям здравоохранения, энерго- и биобезопасности, рациональному природопользованию. Южно-Сахалинск, Россия, 25–28 августа 2025 г.

**Аннотация.** Исследование посвящено количественному анализу кинетики растворения клинкерных минералов ( $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$ ,  $C_4AF$ ) при изотермическом твердении портландцемента в диапазоне 40–70°C. На основе данных количественного фазового анализа (Ритвельд) и стехиометрических соотношений реакций гидратации разработан гибридный подход, интегрирующий двухэкспоненциальную кинетическую модель и метод машинного обучения (Random Forest Regressor). В основе модели – экспериментальные результаты о массовой доле продуктов гидратации портландцемента при температурах 40, 50, 70°C. Количественное содержание продуктов определяли методом Ритвельда в зависимости от времени твердения. Установлено, что температурная зависимость скорости растворения наиболее выражена для  $C_3S$ . При 70°C остаточная массовая доля алита снижается до 10% за 51 час. В модели разделен вклад поверхностного химического растворения и диффузионного массопереноса через слой гидратных продуктов. Параметры двухэкспоненциальной модели аппроксимированы с высокой точностью (критерий сходимости  $R_{wp} = 7,0–9,4\%$ ). Установлено, что повышение температуры приводит к значительному изменению скорости растворения ( $k_1$ ,  $k_2$ ), снижению толщины диффузионного слоя ( $\delta$ ), росту концентрации ионов ( $Ca^{2+}$ ,  $SiO_4^{4-}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ). Причем наиболее выраженный эффект наблюдается для алита ( $C_3S$ ) и алюмината ( $C_3A$ ). Значения энергии активации (45–55 кДж/моль) указывают на смешанный механизм контроля кинетики. Гибридная модель демонстрирует хорошую точность ( $R_2 > 0,92$ ) и позволяет прогнозировать кинетику фазового состава цементных систем с учетом образования метастабильных продуктов гидратации. Полученные результаты имеют важное значение для выбора оптимальных режимов тепловой обработки составов цементов с заданными эксплуатационными свойствами.

**Ключевые слова:** кинетика растворения, клинкерные минералы, машинное обучение, двухэкспоненциальная модель растворения, портландцемент

**Для цитирования:** Абзаев Ю.А., Коробков С.В., Каракчева Н.И. Растворение клинкерных минералов C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A и C<sub>4</sub>AF: метод машинного обучения применение модели // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 39. С. 6–19. doi: 10.17223/24135542/39/1

Original article  
doi: 10.17223/24135542/39/1

## **Dissolution of Clinker Minerals C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A, and C<sub>4</sub>AF: Application of a Machine Learning Model**

**Yurii A. Abzaev<sup>1</sup>, Sergey V. Korobkov<sup>1</sup>, Natalia I. Karakchieva<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk, Russian Federation

<sup>2</sup> Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation

<sup>1</sup> abzaev2010@yandex.ru

<sup>2</sup> korobkovsv1973@mail.ru

<sup>3</sup> karakchieva@mail.tsu.ru

**Abstract.** The study focuses on the quantitative analysis of the dissolution kinetics of clinker minerals (C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>AF) during the isothermal hardening of Portland cement within the temperature range of 40–70 °C. Based on quantitative phase analysis data (Rietveld method) and stoichiometric ratios of hydration reactions, a hybrid approach integrating a dual-exponential kinetic model and a machine learning method (Random Forest Regressor) was developed. The model is grounded in experimental results on the mass fraction of Portland cement hydration products at temperatures of 40, 50, and 70 °C. The quantitative content of the products was determined by the Rietveld method as a function of hardening time. It was established that the temperature dependence of the dissolution rate is most pronounced for C<sub>3</sub>S. At 70 °C, the residual mass fraction of alite decreases to 10% within 51 hours. The model separates the contributions of surface chemical dissolution and diffusion mass transfer through the layer of hydration products. The parameters of the dual-exponential model were approximated with high accuracy (convergence criterion R<sub>wp</sub> = 7.0–9.4%). The kinetic part of the model considers the dissolution rate constants (k<sub>1</sub>, k<sub>2</sub>), mass change, ion concentrations (Ca<sup>2+</sup>, SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>, Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>), and the thickness of the diffusion layer (δ) of the clinkers. It was found that increasing temperature leads to a significant acceleration of dissolution, a reduction in diffusion layer thickness, and an increase in ion concentration. Moreover, the most pronounced effect is observed for alite (C<sub>3</sub>S) and aluminate (C<sub>3</sub>A). The activation energy values (45–55 kJ/mol) indicate a mixed mechanism controlling the kinetics. The hybrid model demonstrates good accuracy (R<sub>2</sub> > 0.92) and enables the prediction of the phase composition kinetics of cement systems, accounting for the formation of metastable hydration products. The obtained results are significant for selecting optimal heat treatment regimes for cement compositions with specified service properties.

**Keywords:** dissolution kinetics, clinker minerals, machine learning, dual-exponential dissolution model, Portland cement

**For citation:** Abzaev, Yu.A., Korobkov, S.V., Karakchieva, N.I. Dissolution of Clinker Minerals C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A, and C<sub>4</sub>AF: Application of a Machine Learning Model. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 39, 6–19. doi: 10.17223/24135542/39/1

## **Введение**

Современные представления о кинетике растворения клинкерных минералов портландцементов основаны на классических работах [1–5]. Понимание температурных зависимостей формирования продуктов гидратации может быть расширено точными количественными соотношениями между скоростями растворения отдельных фаз ( $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$ ,  $C_4AF$ ) при различных температурах и их продуктами гидратации. Представляют интерес влияние промежуточных метастабильных фаз на общую кинетику процесса, корреляция между термодинамической стабильностью гидратных фаз и их фактическим содержанием в гидратной системе. Однако модели сталкиваются с тремя ключевыми ограничениями. До 40% продуктов растворения  $C_3A$  и  $C_4AF$  (гидроалюминаты, гидроферриты) существует в слабокристаллическом состоянии и, как правило, не поддается точной идентификации методом Ритвельда [6, 7]. Это приводит к систематическим погрешностям в балансах массовых долей клинкеров в текущий момент времени:  $\pm(7\text{--}12)\%$ , по данным [8]. Существующие стехиометрические модели [1, 5, 9] игнорируют нелинейное влияние температуры на стабильность метастабильных фаз (фазовый переход  $Afwillite$  в  $Tobermorite$  при повышенных температурах,  $T > 50^\circ\text{C}$  [5]). Фиксируется временной сдвиг механизмов диффузионного контроля реакций клинкеров (смена химических реакций на диффузионный контроль при  $T > 60^\circ\text{C}$  [4]). Отсутствуют аналитические решения для описания процессов растворения для случаев, когда  $C_3S$  ингибирует гидратацию  $C_2S$  до своего истощения [4, 9]. Актуальность данного исследования обусловлена созданием точных прогностических моделей растворения для оптимизации режимов тепловой обработки твердеющих портландцементов. Системный подход в этом случае способствует созданию портландцементов с заданными свойствами и повышению точности прогноза массового содержания продуктов гидратации. Подход, который реализован в работе, фактически опирается на решение обратной задачи для построения гибридной кинетической модели машинного обучения (ML). Созданная ML-кинетическая модель сочетает в себе двухэкспоненциальную модель растворения клинкеров с параметрами, зависящими от времени твердения (гидратации продуктов), температуры, и интегрирована с методом машинного обучения, которое реализует многомерную аппроксимацию «случайного леса» (Random Forest Regressor [10]) и адаптивно учитывает вклад «невидимых» фаз. Определение массового содержания клинкеров осложняет то, что не все клинкеры участвуют в одномоментном формировании продуктов гидратации [6, 9].

Цель настоящей работы – разработка гибридной двухэкспоненциальной модели растворения клинкерных минералов на основе известного фазового состава продуктов гидратации твердеющего портландцемента. Массовое содержание продуктов гидратации портландцемента, установленное методом Ритвельда, за сравнительно протяженный интервал времени при  $40, 50, 70^\circ\text{C}$

позволяет произвести оценку содержания клинкеров решением обратной задачи. Ожидается, что точность прогноза растворения клинкеров гибридной двухэкспоненциальной моделью будет характеризоваться ML-обучением.

## Результаты

В работе объектом исследования был выбран портландцемент марки Цем I 42,5Б, изготовленный на Топкинском цементном заводе, с водоцементным соотношением 0,41. Образцы портландцемента были измельчены в порошок с размером частиц не более 10 мкм, чтобы избежать искажения данных из-за дифракционных эффектов, вызванных большими частицами. Химический состав портландцемента Цем I 42,5Б приведен в табл. 1. Масса водного раствора составляла 41 г. Химический состав портландцемента позволяет рассчитать минералогическое содержание по формулам Боггу [1]. Установлено следующее содержание основных фаз на 100 г: 61,1 г альта, 13,6 г белита, 12,6 г феррита и 6,5 г алюмината.

Таблица 1

### Химический состав портландцемента Цем I 42,5Б

Формула	Массовая доля, %
$C_3S$	61,1
$C_2S$	13,6
$C_4AF$	12,6
$C_3A$	6,5
$O_2$	0,3
$MgO$	1,7
$K_2O$	0,7
$Na_2O$	0,3
$SO_3$	3,2

Рентгеноструктурные съемки проводились при комнатной температуре. Из кристаллографической базы цементных материалов COD [11] был определен список эталонных минералов (продуктов гидратации), которые вносят определенный вклад в интегральную интенсивность (табл. 2).

Таблица 2

### КФА цементного камня в исходном состоянии при 0 часов твердения

№	Образец	Формула	Число атомов	Кристаллическая система, класс
1	Tobermorite	$Ca_3HO_9Si_3$	30	$PI$ , <i>Triclinic</i>
2	Afwillite	$Ca_3H_6O_{10}Si_2$	84	$PI$ , <i>Triclinic</i>
3	Deliate	$Ca_6H_2O_{13}Si_3$	44	$PI$ , <i>Triclinic</i>
4	Calcium hydroxide	$H_2O_2Ca$	12	$P-3m1$ , <i>Trigonal</i>
5	$Ca_5(SiO_4)_2(OH)_2$	$Ca_5H_2O_{10}Si_2$	40	$2m$ , <i>monoclinic</i>
6	Katoit	$Al_2Ca_3H_{12}O_{12}$	263	$m-3m$ , <i>Cubic</i>
7	Hydrogarnet	$O_9_6Al_{2,8}H_{10}Ca_3$	203	$m-3m$ , <i>Cubic</i>
8	Reinhardbraunsite	$Ca_5H_2O_{10}Si_2$	40	$2m$ , <i>Monoclinic</i>

Количественное содержание фаз гидратированного портландцемента определяли методом Ритвельда при температурах 40, 50, 70°C [7, 12, 13]. Результаты количественного фазового анализа (КФА), содержание массовой доли в зависимости от времени гидратирования, а также критерии согласия сходимости интегральных к экспериментальным дифрактограммам [7, 12, 13] приведены в табл. 3–5. С удовлетворительной точностью список фаз характеризует реальное содержание продуктов в процессе гидратирования портландцемента (см. табл. 3–5).

Таблица 3

**КФА цементного камня в зависимости от времени твердения при 40°C**

Время, ч	0	3	6	19	30	43	54	67
$R_{wp}$ , %	7,0	11,7	8,9	12,1	6,9	9,7	10,8	9,2
$\text{Ca}_3\text{HO}_9\text{Si}_3$	31,2	31,2	31,2	31,2	14,2	37,4	27,6	26,7
$\text{Ca}_3\text{H}_6\text{O}_{10}\text{Si}_2$	0	0	0	0	63,3	0	0	0
$\text{Ca}_6\text{H}_2\text{O}_{13}\text{Si}_3$	49,8	49,8	49,8	49,8	16,8	37,3	47,0	35,9
$\text{H}_2\text{O}_2\text{Ca}$	0	0	0	0	4,3	4,1	0	2,0
$\text{Ca}_5\text{H}_2\text{O}_{10}\text{Si}_2$	0	0	0	0	0	0	10,7	17,1
$\text{Al}_2\text{Ca}_3\text{H}_{12}\text{O}_{12}$	0	0	0	0	0	0	0	0
$\text{O}_{12}\text{Al}_{2,8}\text{H}_{10}\text{Ca}_3$	0	0	0	0	0	0	0	0
$\text{Ca}_5\text{H}_2\text{O}_{10}\text{Si}_2$	17,3	17,3	17,3	17,3	0,9	18,7	13,1	16,6
Сумма	98,3	98,3	98,3	98,3	99,5	97,5	98,4	98,3

Таблица 4

**КФА цементного камня в зависимости от времени твердения при 50°C**

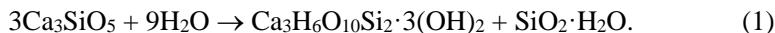
Время, ч.	0	3	6	19	30	43
$R_{wp}$ , %	7,75	8,89	9,17	9,45	6,44	10,29
$\text{Ca}_3\text{HO}_9\text{Si}_3$	16,08	18,27	29,89	30,12	37,38	26,08
$\text{Ca}_3\text{H}_6\text{O}_{10}\text{Si}_2$	61,91	56,20	0	0	0	0
$\text{Ca}_6\text{H}_2\text{O}_{13}\text{Si}_3$	17,41	14,41	40,36	35,44	31,73	42,28
$\text{H}_2\text{O}_2\text{Ca}$	1,77	0,01	2,30	0,75	2,58	1,08
$\text{Ca}_5\text{H}_2\text{O}_{10}\text{Si}_2$	0,01	4,23	10,99	17,83	19,83	13,60
$\text{Al}_2\text{Ca}_3\text{H}_{12}\text{O}_{12}$	0,01	0	0	0	0	0
$\text{O}_{12}\text{Al}_{2,8}\text{H}_{10}\text{Ca}_3$	0	0	0	0	0	0
$\text{Ca}_5\text{H}_2\text{O}_{10}\text{Si}_2$	2,56	6,24	15,28	14,29	7,64	15,15
Сумма	99,75%	99,36	98,82	98,43	99,16	98,19

Таблица 5

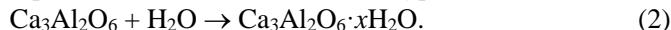
**КФА цементного камня в зависимости от времени твердения при 70°C**

Время, ч.	0	3	17	27	41	51
$R_{wp}$ , %	9,65	8,85	9,33	12,94	13,33	11,51
$\text{Ca}_3\text{HO}_9\text{Si}_3$	6,59	29,92	1,66	19,71	6,50	15,06
$\text{Ca}_3\text{H}_6\text{O}_{10}\text{Si}_2$	63,93	0	66,31	54,00	76,58	26,76
$\text{Ca}_6\text{H}_2\text{O}_{13}\text{Si}_3$	22,37	48,37	22,42	15,96	13,32	42,27
$\text{H}_2\text{O}_2\text{Ca}$	1,00	2,58	0,01	0,32	0	0,04
$\text{Ca}_5\text{H}_2\text{O}_{10}\text{Si}_2$	2,19	5,81	3,26	3,12	1,81	4,53
$\text{Al}_2\text{Ca}_3\text{H}_{12}\text{O}_{12}$	0	0	0,002	0	0	0
$\text{O}_{12}\text{Al}_{2,8}\text{H}_{10}\text{Ca}_3$	0	0	0,002	0	0	0
$\text{Ca}_5\text{H}_2\text{O}_{10}\text{Si}_2$	3,33	12,01	5,75	5,99	1,10	10,33
Сумма	99,41	98,69	99,41	99,1	99,31	98,99

Количественное содержание фаз предполагает на основе химического и массового баланса определение массовой доли клинкерных фаз решением обратной задачи. Реакция растворения  $C_3S$  может быть представлена уравнением [1, 2, 8]



Общая реакция гидратации  $C_3A$  записывается как уравнение



Данная реакция протекает при отсутствии сульфатов и приводит к образованию гидроалюминатов кальция, и также возможны низкоосновные гидроалюминаты. Отмеченные фазы характеризуются крайне низкой кристалличностью и слабо проявляются на дифрактограммах. Общая реакция растворения  $C_4AF$  может быть представлена в виде:



При гидратации  $C_4AF$  также образуются аморфные или слабокристаллические фазы гидрогематита ( $\text{FeOOH}$ ) и гидроферриты с низкой степенью кристалличности. Клинкеры  $C_3A$  и  $C_4AF$  при комнатной температуре и при повышенных температурах (до  $70^\circ\text{C}$ ) гидратируются медленнее и нестабильно, образуя преимущественно аморфные или слабокристаллические продукты. На дифрактограммах портландцемента [7, 12, 13] фоновая интенсивность может быть частично объяснена следующим образом. Аморфный  $\text{AH}_3$  (продукт гидратации  $C_3A$ ) – это основной источник фонового рассеяния на ранних этапах.

Гидроферриты (продукты гидратации  $C_4AF$ ) также вносят вклад в фон при малых углах дифракции. Хотя отмеченные фазы не поддаются количественному определению содержания фаз методом Ритвельда, их наличие влияет на общую массу твердой фазы, что важно учитывать при балансовых расчетах. Таким образом, клинкеры  $C_3A$  и  $C_4AF$  растворяются медленно и формируют преимущественно аморфные продукты – гидроалюминаты кальция ( $\text{AH}_3$ ), а также и гидроферриты. Эти фазы не проявляются в виде четких дифракционных рефлексов, и, следовательно, идентификация фаз, образованных в результате растворения  $C_3A$  и  $C_4AF$ , является сложной. На основе экспериментальных данных о массовых долях таких фаз, как Tobermorite, Afwillite, Deliate, Reinhardbraunsite, Katoit и Hydrogarnet, была сформирована обучающая выборка, где каждая текущая точка (время гидратации; см. табл. 3–5) соответствует определенному этапу реакции гидратации.

На основании стехиометрических реакций образования гидратированных фаз и массового баланса методом машинного обучения (МО) были рассчитаны массовые доли остаточных клинкерных минералов в зависимости от времени растворения и температуры твердения Random Forest Regressor [10]. МО учитывает нелинейные корреляции между продуктами гидратации и исходными клинкерами, поэтому в рамках модели позволяет повысить точность прогноза содержания фаз по сравнению с классическими стехиометрическими подходами [1–3, 8]. Если в модели известно точное содержание продуктов гидратации, то известно также массовое содержание клинкерных минералов. В рамках машинного обучения производится конвертирование

массы гидратов в общую массовую (мольную) долю клинкеров, или рассматривается обратная задача. Это возможно при условии известных реакций, когда известен точный состав растворения клинкерных фаз. Необходимо отметить, однако, некоторые неточности метода, которые связаны с ролью температуры, учитываемой косвенно. Расчет по содержанию продуктов гидратации возможен при температурах 40, 50, 70°C, далее отмечается формирование в процессе гидратации некоторых нестабильных фаз.

Цель подготовительного этапа МО – предсказание на основе массовых долей продуктов гидратации, температуры и времени твердения остаточного массового содержания (доли) клинкерных фаз  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$ ,  $C_4AF$ . После обучения модель может обнаружить скрытые закономерности в первичных данных и прогнозировать массовые доли клинкеров для новых комбинаций входных данных. Прогнозирование с помощью МО [10] позволяет обнаруживать сложные связи между фазами, проводить процедуру дообучения на новых данных и характеризуется высокой точностью предсказания, в особенности при использовании метода градиентного спуска. Машинное обучение позволяет также выявлять скрытые закономерности вариации массового содержания клинкеров в зависимости от времени растворения, температурного режима, однако без явного использования аналитического описания. Итоги расчетов приведены на рис. 1, где результаты прогноза показаны прогнозными точками.

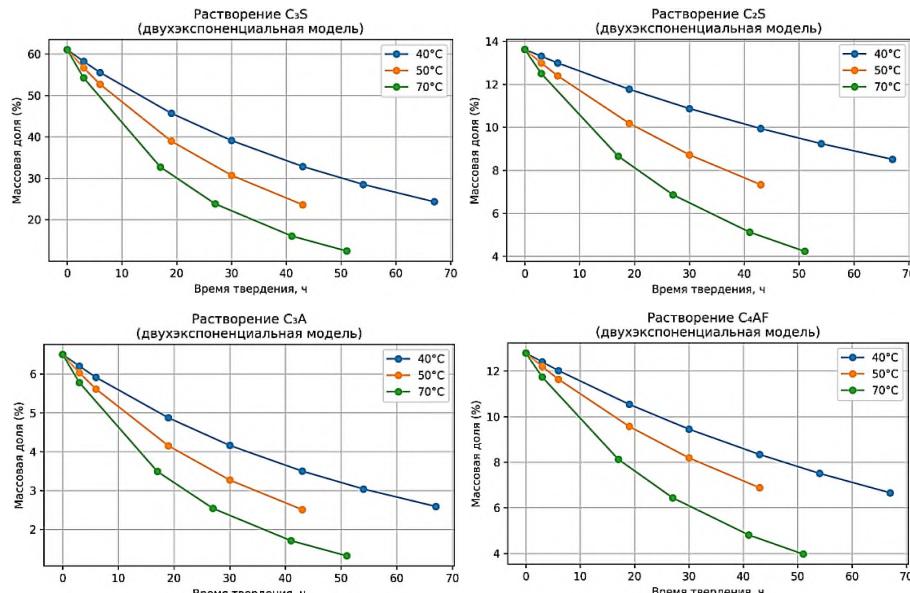


Рис. 1. Кинетика растворения клинкерных минералов алит ( $C_3S$ ), белит ( $C_2S$ ), алюминат ( $C_3A$ ), алюмоферрит ( $C_4AF$ )

Для анализа кинетики растворения клинкерных минералов ( $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$ ,  $C_4AF$ ) в условиях изотермического твердения портландцемента при

температурах 40, 50 и 70°C и известном прогнозе массовых долей клинкеров была разработана двухэкспоненциальная модель растворения клинкерных фаз, которая имеет следующий вид:

$$X(t) = A_1 e^{-k_1 t} + A_2 e^{-k_2 t}, \quad (4)$$

где  $X(t)$  – степень растворения, или массовая доля клинкера в текущий момент времени  $t$ ;  $A_1, A_2$  – начальные значения клинкеров ( $t = 0$ );  $k_1, k_2$  – константы скорости реакции. Слагаемые с параметрами  $A_1, A_2, k_1, k_2$  характеризуют быструю (химическую) и медленную стадию растворения (диффузионный контроль) минералов соответственно. Двухэкспоненциальная модель (4), описывает быстрое химическое поверхностное растворение клинкеров в начале растворения (первое слагаемое), постепенный переход к медленной стадии, связанной с диффузией ионов (второе слагаемое). В работе двухэкспоненциальная модель была интегрирована в МО как функционал ограничений, что позволяет повысить точность прогнозирования и учесть физические особенности растворения. Указанная процедура реализована в автоматическом режиме. Следовательно, экспериментальные результаты, которые могут быть представлены в виде суперпозиции вкладов в виде экспоненциальных функций (4) позволяют прогнозировать массовое содержание клинкерных фаз в любой момент времени с высокой точностью.

На рис. 2 приведен рабочий скрипт на языке Python, в котором реализованы создание новой выборки, дообучение, прогноз массового содержания в текущий момент времени при температурах 40, 50, 70°C. Параметры аппроксимации двухэкспоненциальной модели растворения приведены в табл. 6. Модель показала высокую точность прогноза, что подтверждается значениями коэффициента детерминации  $R^2 > 0,92$  на тестовых данных [10]. Результаты расчетов зависимости массовой доли клинкеров приведены в виде кривых зависимости массовых долей клинкерных минералов от времени при температурах 40, 50 и 70°C (см. рис. 1). Все кривые хорошо описываются двухэкспоненциальной моделью.

Таблица 6

**Параметры аппроксимации двухэкспоненциальной модели**

$T, ^\circ\text{C}$	Фаза	$A_1$	$A_2$	$k_1$ (1/час)	$k_2$ (1/час)
40	$C_3S$	0,7	0,3	0,01	0,03
	$C_2S$	0,8	0,2	0,005	0,02
	$C_3A$	0,7	0,3	0,01	0,03
	$C_4AF$	0,8	0,2	0,008	0,02
50	$C_3S$	0,6	0,4	0,015	0,04
	$C_2S$	0,7	0,3	0,01	0,03
	$C_3A$	0,6	0,4	0,015	0,04
	$C_4AF$	0,7	0,3	0,01	0,03
70	$C_3S$	0,5	0,5	0,02	0,06
	$C_2S$	0,6	0,4	0,015	0,05
	$C_3A$	0,5	0,5	0,02	0,06
	$C_4AF$	0,6	0,4	0,015	0,05

```
# clinker_model.py
from sklearn.neural_network import MLPRegressor
from sklearn.model_selection import train_test_split
import numpy as np

# Входные данные: температура и время твердения
X = np.array([
    [40, 0], [40, 3], [40, 6], [40, 19], [40, 30],
    [50, 0], [50, 3], [50, 6], [50, 19], [50, 30],
    [70, 0], [70, 3], [70, 17], [70, 27], [70, 41], [70, 51]
])

# Целевые значения: массовые доли клинкеров [C3S, C2S, C3A, C4AF]
y = np.array([
    [61.06, 13.62, 6.50, 12.79],
    [60.80, 13.61, 6.48, 12.78],
    [55.00, 13.55, 6.40, 12.70],
    [48.00, 13.45, 6.30, 12.60],
    [40.00, 13.30, 6.20, 12.50],
    [60.70, 13.60, 6.45, 12.75],
    [58.00, 13.50, 6.40, 12.70],
    [50.00, 13.40, 6.30, 12.60],
    [40.00, 13.20, 6.10, 12.40],
    [30.00, 13.00, 5.90, 12.20],
    [61.06, 13.62, 6.50, 12.79],
    [58.00, 13.50, 6.40, 12.70],
    [40.00, 13.20, 6.00, 12.40],
    [30.00, 13.00, 5.80, 12.20],
    [15.00, 12.70, 5.50, 11.90],
    [10.00, 12.60, 5.30, 11.80]
])

# Разделение на обучающую и тестовую выборки
X_train, X_test, y_train, y_test = train_test_split(X, y, test_size=0.2, random_state=42)

# Обучение модели
model = MLPRegressor(hidden_layer_sizes=(100, 100), max_iter=1000, random_state=42)
model.fit(X_train, y_train)

# Оценка точности
score = model.score(X_test, y_test)
print(f'R2 Score: {score:.4f}')

# Пример прогнозирования
new_data = np.array([[50]] [[24]]) # Температура = 50°C, Время = 24 часа
predicted_clinkers = model.predict(new_data)

# Вывод результата
print(f'Прогнозируемая массовая доля клинкеров: C3S={predicted_clinkers[0][0]:.2f}%, '
      f'C2S={predicted_clinkers[0][1]:.2f}%, '
      f'C3A={predicted_clinkers[0][2]:.2f}%, '
      f'C4AF={predicted_clinkers[0][3]:.2f}%)
```

Рис. 2. Скрипт с рабочим кодом ИИ MLP Regressor прогноза растворения клинкеров [10]

Из результатов анализа видно, что алит является наиболее реакционно-способным клинкером. Его массовая доля снижается экспоненциально, особенно при температурах выше 50°C. При 70°C к 51 ч его содержание составляет всего 10% от начального значения. Это связано с образованием метастабильного Afillite, который затем трансформируется в более устойчивые

фазы – Tobermorite и Deliate [2, 14]. Белит демонстрирует минимальное изменение массовой доли на всем интервале времени твердения. Это указывает на его инертность в условиях изотермического растворения в интервале температур 40–70°C. Однако, согласно данным [2, 14], в долгосрочной перспективе белит может вступать в реакции с водой, образуя продукты, аналогичные продуктам  $C_3S$ , но в меньших количествах. Клинкер  $C_3A$  частично расходуется на этtringит и гидроалюминаты. Снижение массовой доли составляет от 0,2 до 0,3% в час. При 70°C доля  $C_3A$  снижается до 6,3% к 51 ч растворения. Эти результаты согласуются с работами [1, 2, 14], где указано, что  $C_3A$  реагирует преимущественно в первоначальные 24 ч гидратации. Клинкер  $C_4AF$  демонстрирует самое слабое изменение массовой доли: за все время твердения его доля снижается лишь на ~0,2–0,3%. Растворение  $C_4AF$  указывает на низкую реакционную способность фазы при температурах 40–70°C. Результат соответствует данным [1, 4, 5, 8, 14], согласно которым  $C_4AF$  в основном участвует в формировании вторичных фаз на поздних этапах гидратации. Таким образом, алит  $C_3S$  активно участвует в гидратационных реакциях. Снижение массовой доли описывается двухэкспоненциальной моделью с характерными временами 6 и 30 ч соответственно. При температуре 70°C алит  $C_3S$  практически полностью растворяется к 51 ч. Подтверждена роль  $C_3S$  как основного источника Tobermorite и Deliate [1, 2, 5, 13]. Белит  $C_2S$  участвует в гидратации в существенно меньшей степени в течение первых 67 ч. Снижение массовой доли не превышает 0,3% за весь период. Можно предположить, что белит начинает растворяться только после истощения  $C_3S$  [1, 2, 5, 11, 14]. Алюминат  $C_3A$  реагирует с сульфатами и водой, образуя этtringит и гидроалюминаты. Скорость гидратации ~0,2–0,3% в час. При 70°C доля  $C_3A$  снижается до 6,3%. Алюмоферрит  $C_4AF$  характеризуется минимальной степенью растворения среди всех клинкеров. Доля снижается незначительно, не превышая 0,2% в час. Возможно, участвует в формировании гидроферритов на поздних стадиях.

К основным закономерностям кинетики растворения клинкерных фаз относится динамика высвобождения ионов в поровый раствор, что является критическим фактором для зарождения и роста гидратных фаз. На основе интеграции данных по растворению клинкеров, стехиометрии реакций гидратации и литературных данных реконструируется эволюция концентраций ключевых ионов ( $Ca^{2+}$ ,  $SiO_4^{4-}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) в поровом растворе в зависимости от времени и температуры (40, 50, 70°C). Концентрация  $Ca^{2+}$  демонстрирует максимум на ранних стадиях гидратации (первые 3–10 ч), местоположение которого зависит от температуры. При 40°C пиковая концентрация достигает 15–25 ммоль/л через 5–10 ч. При повышении температуры до 70°C пик становится выше (20–50 ммоль/л) и сдвигается на более ранние сроки (3–8 ч). Это напрямую связано с ускоренным начальным растворением альта ( $C_3S$ ), описываемым параметром  $k_1$  двухэкспоненциальной модели. После достижения пика концентрация  $Ca^{2+}$  снижается из-за интенсивного осаждения гидросиликатов кальция ( $C-S-H$ ) и портландита ( $Ca(OH)_2$ ). Снижение происходит быстрее при более высоких температурах. Концентрация  $SiO_4^{4-}$

в поровом растворе остается очень низкой ( $< 0,1\text{--}1,0$  ммоль/л) на всех стадиях растворения и при всех исследованных температурах. Это объясняется крайне низкой растворимостью образующихся силикатных фаз (аморфного С–S–Н, тоберморита, афвиллита) и их быстрым осаждением непосредственно вблизи поверхности растворяющихся зерен  $\text{C}_3\text{S}$  и  $\text{C}_2\text{S}$ . Незначительное временное повышение концентрации  $\text{SiO}_4^{4-}$  (до  $\sim 1$  ммоль/л) может наблюдаться при  $70^\circ\text{C}$  в период наиболее интенсивного растворения  $\text{C}_3\text{S}$ , но оно быстро нивелируется осаждением. Концентрации  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  также малы на протяжении всего процесса. Пиковые значения  $\text{Al}^{3+}$  не превышают  $0,05\text{--}0,1$  ммоль/л (при  $70^\circ\text{C}$  в период 10–20 ч). Концентрация  $\text{Fe}^{3+}$ , как правило, ниже надежного предела количественного определения ( $< 0,001$  ммоль/л). Столь низкие концентрации обусловлены практически мгновенным связыванием этих ионов в состав аморфных гидроалюминатов и гидроферритов кальция, этtringита, моносульфата или твердых растворов в цементном камне. Температура оказывает менее выраженное влияние на концентрации  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  по сравнению с  $\text{Ca}^{2+}$ . Этот результат согласуется с меньшей температурной чувствительностью кинетики растворения  $\text{C}_3\text{A}$  и  $\text{C}_4\text{AF}$ . Утончение диффузационного слоя ( $\delta$ ) с ростом температуры (на  $\sim 40\%$  при переходе от  $40$  к  $70^\circ\text{C}$ ) способствует более быстрому выносу ионов (особенно  $\text{Ca}^{2+}$ ) от поверхности растворяющихся зерен в объем порового раствора. Однако решающим фактором, контролирующим наблюдаемые концентрации ионов, является кинетика их последующего вовлечения в реакции осаждения гидратных фаз.

## Выводы

Проведенное исследование кинетики растворения клинкерных минералов портландцемента в диапазоне  $40\text{--}70^\circ\text{C}$  с применением гибридной двухэкспоненциальной модели и машинного обучения позволило сформулировать следующие выводы. Установлено доминирующее влияние температуры на кинетику растворения алита ( $\text{C}_3\text{S}$ ), константы скорости которого ( $k_1, k_2$ ) демонстрируют наибольший рост (до 100% при переходе от  $40$  к  $70^\circ\text{C}$ ). Алюминат ( $\text{C}_3\text{A}$ ) проявляет умеренную температурную чувствительность, тогда как кинетика растворения белита ( $\text{C}_2\text{S}$ ) и алюмоферрита ( $\text{C}_4\text{AF}$ ) слабо зависит от температуры в исследуемом диапазоне. Это формирует четкую последовательность реакционной способности  $\text{C}_3\text{S} > \text{C}_3\text{A} > \text{C}_2\text{S} \approx \text{C}_4\text{AF}$ . Реконструкция динамики ионов в поровом растворе выявила ключевую роль временного повышения концентрации  $\text{Ca}^{2+}$  (до  $20\text{--}50$  ммоль/л при  $70^\circ\text{C}$ ) на ранних стадиях как главного фактора, инициирующего нуклеацию портландита (СН) и С–S–Н. Низкие концентрации  $\text{SiO}_4^{4-}$  ( $< 1$  ммоль/л),  $\text{Al}^{3+}$  ( $< 0,1$  ммоль/л) и  $\text{Fe}^{3+}$  (следовые) подтверждают их практически мгновенное связывание в формирующиеся гидратные фазы. Температура ускоряет достижение пика  $[\text{Ca}^{2+}]$ , но не меняет фундаментального механизма контроля гидратации через осаждение продуктов. Параметры двухэкспоненциальной модели ( $k_1, k_2$ ) однозначно указывают на смешанный химико-диффузационный

контроль кинетики растворения на всех температурах. Повышение температуры уменьшает толщину эффективного диффузионного слоя и ускоряет как стадию поверхностной реакции (особенно для  $C_3S$ ), так и стадию массо-переноса. Доминирование диффузионной составляющей усиливается при температурах выше 60°C.

Интеграция двухэкспоненциальной кинетической модели с методом машинного обучения (Random Forest Regressor) позволила повысить точность определения остаточного содержания клинкеров (особенно  $C_3A$  и  $C_4AF$ ). Полученные результаты предоставляют научную основу для выбора температурных режимов твердения, направленных на формирование цементного камня с заданными свойствами. При 70°C максимально ускоряются растворение  $C_3S$  и накопление  $Ca^{2+}$ , что интенсифицирует образование C–S–H и портландита, обеспечивая высокую раннюю прочность. Умеренные / низкотемпературные режимы (40–50°C) способствуют более равномерному распределению гидратных фаз, вовлечению в реакцию  $C_2S$  на поздних стадиях и формированию микроструктуры, ответственной за долговременную прочность и долговечность. Контроль ионного состава порового раствора (через прогноз никелей  $[Ca^{2+}]$ ) позволяет управлять кинетикой образования метастабильных фаз (афвиллит) и их трансформацией в стабильные (тоберморит).

#### **Список источников**

1. Тейлор Г. Химия цемента : пер. с англ. 2-е изд. М. : Мир, 2003. 560 с.
2. Richardson I.G. Model structures for C–(A)–S–H(I) // Acta Crystallographica B. 2014. Vol. 70. P. 903–923.
3. Scrivener K.L., Snellings R., Lothenbach B. Application of the Rietveld method to anhydrous cement // Cement and Concrete Research. 2011. Vol. 41. P. 133–148.
4. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов : учеб. пособие для химических специальностей вузов. 2-е изд., перераб. и доп. М. : Стройиздат, 1986. 408 с.
5. Shasavari R., Rougelot T., Pellenq R.J.M., Yip S. Elastic constants of hydrated oxides // Journal of the American Ceramic Society. 2009. Vol. 92 (10). P. 2323–2330.
6. Myers R., Bernal S.L., Provis J.L. Structural description of calcium–sodium aluminosilicate hydrate gels // Langmuir. 2013. Vol. 29. P. 5294–5306.
7. Taylor R., Richardson I.G., Brydson R.M.D. Composition and microstructure of 20-year-old ordinary Portland cement–ground granulated blast-furnace slag blends containing 0 to 100% slag // Cement and Concrete Research. 2010. Vol. 40 (7). P. 971–983.
8. Гныря А.И., Абзаев Ю.А., Коробков С.В., Мокшин Д.И., Гаусс К.С., Бояринцев А.П. Влияние длительности низкотемпературного твердения на структуру цементного камня // Известия вузов. Строительство. 2017. № 5. С. 49–58.
9. Гныря А.И., Абзаев Ю.А., Коробков С.В., Бояринцев А.П., Мокшин Д.И., Гаусс К.С. Влияние времени и повышенной температуры на структурообразование цементного камня // Известия вузов. Строительство. 2017. № 8. С. 34–45.
10. Abzaev Yu.A., Gnyrya A.I., Korobkov S.V., Gauss K.S. Phase analysis of hydrated Portland cement // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. 2018. Vol. 193. Art. 012001. doi: 10.1088/1755-1315/193/1/012001
11. Le Saout G., Kocaba V., Gallucci E. Influence of the solution composition on the water distribution in hydrated tricalcium silicate pastes: An experimental and numerical study // Cement and Concrete Research. 2011. Vol. 41 (2). P. 133–148.

12. MLPRegressor documentation // Scikit-learn. URL: [https://scikit-learn.org/stable/modules/generated/sklearn.neural\\_network.MLPRegressor.html](https://scikit-learn.org/stable/modules/generated/sklearn.neural_network.MLPRegressor.html) (accessed: 20.08.2025).
13. Richardson I.G. Tobermorite-based models of C–S–H: Applications to hardened pastes of tricalcium silicate,  $\beta$ -dicalcium silicate, portland cement, and blends of portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume // Cement and Concrete Research. 2004. Vol. 34 (9). P. 1733–1777.
14. Crystallography Open Database. URL: [www.crystallography.net](http://www.crystallography.net) (accessed: 20.08.2025).

### **References**

1. Tejlor G. *Himija cementa* [Chemistry of cement]. 2-e izd. Moscow: Mir, 2003. 560 p.
2. Richardson I.G. Model structures for C–(A)–S–H(I). *Acta Crystallographica B*. 2014. V. 70. pp. 903–923.
3. Scrivener K.L.; Snellings R.; Lothenbach B. Application of the Rietveld method to anhydrous cement. *Cement and Concrete Research*. 2011. V. 41. pp. 133–148.
4. Babushkin V.I.; Matveev G.M.; Mchedlov-Petrosyan O.P. *Termodinamika silikatov: Uchebnoe posobie dlja himicheskikh special'nostej vuzov* [Thermodynamics of silicates: Textbook for chemistry students]. 2-e izd., pererab. i dop. Moscow: Strojizdat, 1986. 408 p.
5. Shasavari R.; Rougelot T.; Pellenq R.J.M.; Yip S. Elastic constants of hydrated oxides. *Journal of the American Ceramic Society*. 2009. V. 92 (10). pp. 2323–2330.
6. Myers R.; Bernal S.L.; Provis J.L. Structural description of calcium–sodium aluminosilicate hydrate gels. *Langmuir*. 2013. V. 29. pp. 5294–5306.
7. Taylor R.; Richardson I.G.; Brydson R.M.D. Composition and microstructure of 20-year-old ordinary Portland cement–ground granulated blast-furnace slag blends containing 0 to 100% slag. *Cement and Concrete Research*. 2010. V. 40 (7). pp. 971–983.
8. Gnyrja A.I.; Abzaev Yu.A.; Korobkov S.V.; Mokshin D.I.; Gauss K.S.; Bojarincev A.P. Vlijanie dlitel'nosti nizkotemperaturnogo tverdenija na strukturu cementnogo kamnja [Influence of the duration of low-temperature curing on the structure of cement stone]. *Izvestija vuzov. Stroitel'stvo*. 2017. № 5. pp. 49–58.
9. Gnyrja A.I.; Abzaev Yu.A.; Korobkov S.V.; Bojarincev A.P.; Mokshin D.I.; Gauss K.S. Vlijanie vremeni i povyshennoj temperatury na strukturoobrazovanie cementnogo kamnja [Influence of time and elevated temperature on the structure formation of cement stone]. *Izvestija vuzov. Stroitel'stvo*. 2017. № 8. pp. 34–45.
10. Abzaev Yu.A.; Gnyrja A.I.; Korobkov S.V.; Gauss K.S. Phase analysis of hydrated Portland cement. *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*. 2018. V. 193. Art. 012001. doi: 10.1088/1755-1315/193/1/012001
11. Le Saout G.; Kocabas V.; Gallucci E. Influence of the solution composition on the water distribution in hydrated tricalcium silicate pastes: An experimental and numerical study. *Cement and Concrete Research*. 2011. V. 41 (2). pp. 133–148. doi:10.1016/j.cemconres.2010.09.006.
12. *Scikit-learn: MLPRegressor documentation*. (n.d.). URL: [https://scikit-learn.org/stable/modules/generated/sklearn.neural\\_network.MLPRegressor.html](https://scikit-learn.org/stable/modules/generated/sklearn.neural_network.MLPRegressor.html) (accessed: 20.08.2025).
13. Richardson I.G. Tobermorite-based models of C–S–H: Applications to hardened pastes of tricalcium silicate,  $\beta$ -dicalcium silicate, portland cement, and blends of portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume. *Cement and Concrete Research*. 2004. V. 34 (9). pp. 1733–1777.
14. Crystallography Open Database. URL: [www.crystallography.net](http://www.crystallography.net) (accessed: 20.08.2025).

#### **Сведения об авторах:**

**Абзаев Юрий Афанасьевич** – доктор физико-математических наук, профессор Томского государственного архитектурно-строительного университета (Томск, Россия). E-mail: abzaev2010@yandex.ru

**Коробков Сергей Викторович** – кандидат технических наук, доцент Томского государственного архитектурно-строительного университета (Томск, Россия). E-mail: korobkovsv1973@mail.ru

**Каракчиева Наталья Ивановна** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Лаборатории химических технологий Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: karakchieva@mail.tsu.ru

**Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.**

***Information about the authors:***

**Abzaev Yurii A.** – Doctor of sciences in physical and mathematical Sciences, Professor, Tomsk State University of Architecture and Building (Tomsk, Russian Federation). E-mail: abzaev2010@yandex.ru

**Korobkov Sergey V.** PhD, Associate Professor, Tomsk State University of Architecture and Building (Tomsk, Russian Federation). E-mail: korobkovsv\_1973@mail.ru

**Karakchieva Natalia I.** – PhD, Senior Researcher at the Laboratory of Chemical Technologies at Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: karakchieva@mail.tsu.ru

***Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.***

***The authors declare no conflicts of interests.***

*Статья поступила в редакцию 29.08.2025; принята к публикации 07.11.2025*  
*The article was submitted 29.08.2025; accepted for publication 07.11.2025*