

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ / RESEARCH PAPER

УДК 691.3

DOI: 10.22227/1997-0935.2024.7.1125-1137

Применение цеолита в многокомпонентных мелкозернистых бетонах для строительной 3D-печати

Алина Дмитриевна Когай, Анастасия Вячеславовна Пузатова,
Мария Александровна Дмитриева, Владимир Нояхович Лейцин
*Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта (БФУ им. И. Канта);
г. Калининград, Россия*

АННОТАЦИЯ

Введение. Требования, предъявляемые к материалам для 3D-строительной печати, могут быть обеспечены на стадии проектирования состава мелкозернистого бетона за счет введения модифицирующих компонентов. Природные цеолиты возможно рассматривать как высокоэффективные тонкодисперсные добавки, регулирующие свойства бетонных смесей, которые особо актуальны для отдаленных районов строительства, являющихся месторождениями этого минерального сырья.

Материалы и методы. Приведен обзор научной литературы и экспериментальных данных по использованию цеолитов в строительстве в качестве минеральной добавки в бетоны с различной степенью замещения цемента в составе, оптимально отвечающем требованиям строительной 3D-печати. Определены сроки схватывания, густота и динамическое напряжение сдвига для бетонных смесей различных составов, а также плотность и пределы прочности при сжатии и изгибе для затвердевшего бетона. Оценена активность цеолита по результатам прочностных и калориметрических испытаний.

Результаты. Наилучшие показатели установлены у образцов с 5–15%-ным содержанием цеолита по массе цемента. Представлена информация по срокам достижения критической густоты бетонной смеси до уровня применимости смеси в 3D-принтере, которая для составов с 5–15%-ным цеолитом сокращается на 1 ч–1 ч 20 мин по сравнению с контрольным составом, причем промежуток времени применимости смеси может быть оптимизирован выбором концентрации цеолита. Начальная густота бетонной смеси, оцененная по глубине погружения пестика прибора Вика, не претерпевала значительных изменений при увеличении дозировки цеолита в составе.

Выводы. Цеолит способствует улучшению механических характеристик мелкозернистого бетона и регулированию сроков схватывания в зависимости от выбранной концентрации минерального наполнителя, что позволяет рассматривать его в качестве эффективного компонента бетонов, пригодных для реализации в аддитивных технологиях.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: цеолит, минеральная добавка, мелкозернистый бетон, прочность, сроки схватывания, изотермическая калориметрия, аддитивные технологии

Благодарности. Данное исследование поддержано из средств программы стратегического академического лидерства «Приоритет–2030» БФУ им. И. Канта.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Когай А.Д., Пузатова А.В., Дмитриева М.А., Лейцин В.Н. Применение цеолита в многокомпонентных мелкозернистых бетонах для строительной 3D-печати // Вестник МГСУ. 2024. Т. 19. Вып. 7. С. 1125–1137. DOI: 10.22227/1997-0935.2024.7.1125-1137

Автор, ответственный за переписку: Алина Дмитриевна Когай, ad.kogai@yandex.ru.

Adding zeolite to multi-component fine-grain concrete used for 3D construction printing

Alina D. Kogai, Anastasia V. Puzatova, Maria A. Dmitrieva, Vladimir N. Leitsin
Immanuel Kant Baltic Federal University; Kaliningrad, Russian Federation

ABSTRACT

Introduction. Requirements, applied to materials used for 3D construction printing, can be met by adding modifiers at the stage of designing fine-grained concrete compositions. Natural zeolites can be considered highly effective finely dispersed additives capable of adjusting properties of concrete mixtures, that are particularly relevant for remote development areas having deposits of this mineral raw material.

Materials and methods. Research works and experimental data are reviewed to analyze the use of zeolites as a mineral additive in construction. Zeolites can partially, to different extents, replace cement in concrete to optimally meet the requirements of construction 3D printing. The setting time, the density and the dynamic shear stress of various compositions of concrete mixtures, as well as the density, ultimate compressive and bending strength values were determined for mature concrete. Results of strength and calorimetric testing were used to evaluate the activity of zeolite.

Results. The best performance was demonstrated by the specimens with 5–15 % zeolite content by the cement weight. The information is provided about the time it takes for the density of concrete mixture to become critical to ensure its suit-

ability for a 3D printer, which is reduced by 60 to 80 minutes for compositions with the 5–15 % zeolite content compared to the controlling composition, provided that and the mixture suitability period can be optimized by choosing the concentration of zeolite. The initial density of the concrete mixture, evaluated using the Vicat cone penetrometer, did not demonstrate any great changes when the share of zeolite was increased.

Conclusions. Zeolite improves mechanical characteristics of fine-grained concrete and adjusts the setting time depending on the concentration of the mineral filler. Hence, zeolite can be considered as an effective component of concretes suitable for additive technologies.

KEYWORDS: zeolite, mineral additive, fine-grained concrete, strength, setting time, isothermal calorimetry, additive technologies

Acknowledgements. This research was funded by the Russian Federal Academic Leadership Program Priority–2030 at the Immanuel Kant Baltic Federal University.

FOR CITATION: Kogai A.D., Puzatova A.V., Dmitrieva M.A., Leitsin V.N. Adding zeolite to multi-component fine-grain concrete used for 3D construction printing. *Vestnik MGSU [Monthly Journal on Construction and Architecture]*. 2024; 19(7):1125-1137. DOI: 10.22227/1997-0935.2024.7.1125-1137 (rus.).

Corresponding author: Alina D. Kogai, ad.kogai@yandex.ru.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время развитие 3D-печати выходит на ведущие места во всех сферах науки и промышленности, включая строительную индустрию. Для аддитивных технологий (АТ) в данной отрасли ключевая задача — разработка состава печатающегося материала, изучение его свойств и характеристик.

Основу бетона для трехмерной печати составляет вяжущее (цемент, зола уноса [1], микрокремнезем [2], каолиновая глина [3] и т.д.), роль заполнителя выполняет песок различных фракций, а для создания внутреннего каркаса используется дисперсное армирование различными видами фиброволокна. Крупный заполнитель не применяется ввиду ограниченного диаметра сопла экструдера и необходимости соблюдения правильной геометрии экструдированного слоя. Важным фактором при проектировании состава бетона для АТ является введение различных модификаторов, придающих материалу свойства, необходимые для реализации печати (пластификаторы, ускорители или замедлители твердения, водоредуцирующие добавки и т.д.).

Правильный подбор состава способствует соответствию качества как бетонной смеси, так и затвердевшего камня предъявляемым требованиям, исходя из обеспечения особенностей технологического оборудования и режимов формования печатных конструкций. Анализ литературных данных [4] показал, что для получения материала с требуемыми характеристиками бетонная смесь должна обладать определенными свойствами, соответствующими АТ. На стадии экструзии можно выделить дисперсность, оптимальную формуемость, высокую пластическую прочность, возможность транспортировки по трубам, низкую усадку, высокую адгезию между слоями, равномерное и ускоренное схватывание смеси. После твердения готовое изделие должно иметь высокую прочность, однородность, адгезию и стабильность, низкую плотность и теплопроводность.

Требуемые характеристики бетонных смесей формируются на стадии разработки и обоснования состава бетонных смесей [5]. Использование тонкодисперсных добавок, какими могут быть цеолиты [6, 7], в бетонных смесях для АТ увеличивает прочность цементного камня на ранних сроках твердения, что служит определяющим фактором при формировании строительно-технических характеристик для технологии 3D-печати [5].

Цеолиты представляют собой большую группу близких по составу и свойствам минералов вулканическо-осадочного происхождения и водные алюмосиликаты кальция и натрия из подкласса каркасных силикатов со стеклянными или перламутровым блеском. Цеолиты имеют особую «пористую» структуру. Данные минералы обладают уникальными свойствами, например молекулярно-ситовым эффектом, высокими ионообменными, сорбционными и каталитическими свойствами, которые появляются за счет наличия в кристаллической решетке окон, полостей и каналов [8]. Эти свойства определяют широкий спектр областей использования цеолитов и обширное распространение в мире. Благодаря открытой каркасно-полостной структуре цеолиты нашли свое применение в промышленности [8].

Цеолиты подразделяются на природные и синтетические [9]. Природные цеолиты — более дешевый материал, важное значение приобретает разработка месторождений природных цеолитов, практическое применение которых определяется их ионообменными и адсорбционными свойствами, термической и химической стойкостью, механической прочностью, строением кристаллической решетки и катионным составом [10].

Объемы выработки природных цеолитов в мире составляют около 30 млн т и растут ежегодно до 25 %. Масштабы обуславливаются относительно низкой себестоимостью добычи и производства минералов, а следовательно, и невысокой рыночной стоимостью. Лидеры по экспорту природного цеолитового сырья — Китай, Япония и США. На территории стран СНГ изучено более 50 месторождений

цеолитовых пород с прогнозными запасами около 10 млрд т [10]. В России основные промышленно разработанные месторождения природного цеолита сосредоточены в районах Сибири и Дальнего Востока [11].

В вопросах анализа экономической эффективности природных материалов для использования в разных областях промышленности большую роль играет территориальный фактор, характеризующий дополнительные расходы для регионов на доставку и логистику. Особенно это актуально для отдаленных районов России, где внимание уделяется разработке сырья регионального значения. На территории Калининградской области располагается Прибалтийский цеолитоносный район (ПЦР), который входит в состав Восточно-Европейской цеолитоносной провинции. Наиболее высокие концентрации цеолитов были установлены в отложениях верхнего Оксфорда, что служит отличительной особенностью ПЦР [12]. В настоящее время цеолиты являются новым видом минерального сырья для Калининградской области, содержание на отдельных участках в породах которых достигает промышленно значимых объемов. На сегодняшний день в Калининградской области известно девять проявлений цеолитоносных пород с содержаниями цеолита от 20 до 55 %: Куршское, Новгородское, Холмогоровское, Усть-Неманское, Охотное, Калиновка, Междуречье, Бабушкино, Южное [13]. Прогнозные ресурсы цеолитоносных пород оценены на 400 млн т, при среднем содержании клиноптилолита в породах 30 % и мощности продуктивной пачки до 30 м. Максимальное содержание клиноптилолита в цеолитсодержащих породах отмечается в проявлении Междуречье на глубине залегания 321 м и составляет 45–50 % [13].

После 1970-х гг. минерал стал активно использоваться в составе пуццоланового и гидравлического цемента, строительного камня и теплоизоляционных материалов пониженной плотности благодаря стойкости к агрессивным химическим воздействиям среды [9]. Также известно, что цеолиты обладают пуццолановыми свойствами и относятся к числу природных пуццоланов из-за наличия в составе реактивного кремнезема (SiO_2) и оксида алюминия (Al_2O_3). Вступая в реакцию с портландитом во время гидратации, они превращают его в гели C-S-H, улучшая микроструктуру цементного камня, тем самым увеличивая долговечность бетона, водонепроницаемость и морозостойкость [14]. Введение природного цеолита снижает коррозионные процессы. Кроме того, цеолит связывает свободную гидроксид кальция, что способствует ускоренному структурообразованию [15].

Благодаря введению природного цеолита в рецептуру бетона можно существенно сократить содержание дорогостоящего клинкера без ухудшения свойств вяжущего [16–23]. Доказано, что введе-

ние цеолита в состав бетона в количестве 5 и 10 % от массы цемента помогает увеличению прочностных показателей на сжатие до 37 и 28 % соответственно [14]. В работе [24] прирост прочности при сжатии 28 % сохранился и для 17 % замещения цемента цеолитом.

Цеолиты используются в качестве наполнителя строительных материалов, имеющего способность поглощать излишнюю влагу в цементном растворе и постепенно ее отдавать по мере необходимости, тем самым содействуя полной гидратации цемента.

В исследовании [25] обнаружено, что оптимальная степень наполнения бетона цеолитом находится в интервале 20–25 % по массе цемента. Как отмечается в труде [26], введение в состав бетонной смеси цеолита не вызывает необходимости применения дополнительных модификаторов.

Благодаря улучшенным свойствам современные цементные бетоны с введением цеолита могут использоваться в различных областях стройиндустрии с повышенными требованиями к качеству бетона [27, 28], например в 3D-строительстве.

Цель исследования — изучение влияния цеолита на свойства мелкозернистой бетонной смеси, отвечающей требованиям трехмерной строительной печати, а также оценка реакционной способности многокомпонентной смеси по результатам прочностных и калориметрических испытаний.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для оценки перспективности разработки цеолитоносных месторождений и эффективности использования этого материала как добавки в бетон применялся цеолит вулканический по ТУ 08.11.12-003-00327325428–2019, производитель «Закарпатский цеолитовый завод». Свойства материала в соответствии с паспортом качества представлены в табл. 1.

Важным показателем качества цеолита является удельная поверхность материала, характеризующая суммарную поверхность всех частиц, отнесенную к массе дисперсного материала. Для испытания был использован прибор для измерения удельной поверхности цементов и аналогичных порошкообразных материалов типа Т-3. По результатам испытания определена удельная поверхность частиц цеолита, составившая $382 \text{ м}^2/\text{кг}$, что превышает значение аналогичного показателя для частиц цемента, применяемого в данном исследовании, — $347 \text{ м}^2/\text{кг}$. Снимки материала, полученные при помощи стереомикроскопа Olympus SZX16, приведены на рис. 1.

Исследовалось влияние цеолита на характеристики как свежей бетонной смеси, так и затвердевшего бетонного камня. Опытные образцы изготавливались на базе многокомпонентного состава [29], содержащего микрокремнезем и высокоактивный метакаолин, и оптимально отвечающего требо-

Табл. 1. Свойства цеолита

Table 1. Zeolite properties

Показатель Characteristic	Значение Value
Минеральный состав, %: Chemical composition, mass fraction, %:	
• клиноптилолит; clinoptilolite;	75
• рентгеноаморфная фаза; x-ray amorphous phase;	8
• кварц; quartz;	9
• плагиоклаз; plagioclase;	3
• доломит; dolomite;	1
• гидрослюда hydrated mica	4
Химический состав, массовая доля, %: Chemical composition, mass fraction, %:	
• SiO ₂ ;	71,4
• Al ₂ O ₃ ;	11,9
• CaO;	1,26
• K ₂ O;	3,02
• Fe ₂ O ₃ ;	1,14
• MgO;	0,45
• Na ₂ O;	2,086
• TiO ₂ ;	0,16
• MnO;	0,034
• P ₂ O ₅	0,02
Гранулометрический состав, мм Granulometric composition, mm	0–0,5
Внешний вид External view	Гранулы светло- серого цвета Light gray granules
Пористость, % Porosity, %	38–48
Плотность, кг/м ³ Density, kg/m ³	2200–2300
Твердость по Моосу Mohs hardness	3,5–4
Эффективный диаметр пор, нм Effective pore diameter, nm	0,4
pH	6,8–7,2
Адсорбционная емкость по воде, % Water adsorption capacity, %	34–38

ваниям АТ. Рассматривались составы с различной степенью замещения цемента цеолитом по массе:

- 0-й — контрольный (без цеолита);
- 1-й — 5 % цеолита;
- 2-й — 10 % цеолита;
- 3-й — 15 % цеолита;
- 4-й — 20 % цеолита;
- 5-й — 25 % цеолита;
- 6-й — 30 % цеолита.

Расход материалов на 1 м³ бетонной смеси представлен в табл. 2.

Использовались следующие материалы: цемент (М500, ЦЕМ I 42,5Н, ООО «Петербургцемент»); песок строительный (немытый, Калининградская область); микрокремнезем (отходы металлургической промышленности, Польша); метакаолин (высокоактивный ВМК-45, белый, ООО «СИНЕРГО», Челябинская область); гиперпластификатор Stachement 1267 (поликарбоксилатная основа, Stachema, Польша); цеолит (вулканический, «Закарпатский цеолитовый завод»).

Подготовленные сухие компоненты затворялись необходимым количеством воды для обеспечения одинаковой пластичности составов. Свежая бетонная смесь исследовалась на ряд реологических характеристик при температуре воздуха 20 ± 5 °С и влажности не менее 55 %. Густота полученных растворов на приборе Вика с пестиком, а также начало и конец схватывания на приборе Вика с иглой установлены по стандартным методикам ГОСТ 310.3–76 «Цементы. Методы определения нормальной густоты, сроков схватывания и равномерности изменения объема». По значениям глубины погружения пестика прибора Вика оценивалось динамическое напряжение сдвига, характеризующее начальную вязкость состава в соответствии с публикацией [30].

С целью выявления прочностных характеристик на сжатие и растяжение при изгибе формировались образцы-балочки размерами 40 × 40 × 160 мм в стальных формах, которые через сутки распалубливались, и образцы перемещались в камеру твердения для созревания при температуре 20 ± 2 °С и относительной влажности воздуха не менее 90 %. Проведение прочностных испытаний в возрасте



Рис. 1. Снимки цеолита при 10-кратном увеличении

Fig. 1. Zeolite photos, 10x power magnification

Табл. 2. Составы

Table 2. Compositions

Компонент Component	Номер состава Composition number						
	0	1	2	3	4	5	6
Цемент, кг Cement, kg	545,3	518,03	490,77	463,5	436,24	408,97	381,71
Песок, кг Sand, kg	1168	1168	1168	1168	1168	1168	1168
Микрокремнезем, кг Silica fume, kg	156	156	156	156	156	156	156
Метакаолин, кг Metakaolin, kg	78	78	78	78	78	78	78
Гиперпластификатор, л Hyper-plasticizer, l	11,7	11,7	11,7	11,7	11,7	11,7	11,7
Цеолит, кг Zeolite, kg	–	27,27	54,53	81,8	109,06	136,33	163,59
Вода, л Water, l	399,4	368,68	368,68	399,4	399,4	399,4	399,4

7 и 28 сут на испытательной машине ToniNORM и подготовка образцов производились в соответствии с ГОСТ 310.4–81 «Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии». Перед проведением испытаний образцы маркировались, измерялись и взвешивались для определения плотности бетона.

Прочностные испытания также позволяют оценить активность исследуемой добавки при выполнении эксперимента в соответствии с ГОСТ 25094–2015 «Добавки активные минеральные для цементов. Метод определения активности»¹. Следуя методике испытания, сравнивалась прочность специально подготовленного контрольного состава на измельченном песке (600 г цемента, 1400 г измельченного песка, 100 г гипса) и исследуемого (600 г цемента, 1400 г цеолита, 100 г гипса). Сухие компоненты затворялись необходимым количеством воды для обеспечения нормальной густоты состава (30,8 и 37 % соответственно). Отлитые образцы-балочки 40 × 40 × 160 мм испытывались на прочность при сжатии в возрасте 24 ч после указанного в работе¹ режима прогрева. Активность добавки определялась статистической оценкой значимости различий прочности на сжатие образцов из исследуемой смеси с добавкой и образцов из контрольной смеси с песком на основании расчета *t*-критерия при принятии гипотезы об однородности и симметричности распределения результатов установления прочности образцов.

Активность цеолитового наполнителя также оценивалась по результатам изотермической калориметрии цемента с частичным замещением цеолитом с применением 8-канального калориметра TAM Air

в соответствии с методикой ГОСТ 310.5–88 «Цементы. Метод определения тепловыделения»². Калориметрический метод испытаний основан на учете и анализе количества тепла, которое выделяется в процессе экзотермической реакции гидратации цемента [31–33]. Для его проведения в стеклянную ампулу объемом 20 мл помещалась 6-граммовая навеска цемента с различным процентом замещения цеолитовым наполнителем, которая затворялась 3 мл воды. Ампула закрывалась крышечкой с тефлоновой прокладкой и помещалась в один из двойных каналов калориметра с поддержанием постоянной температуры 20 ± 1 °С, в парное отделение перемещался инертный материал — песок.

Комплексный анализ активности цеолитового наполнителя в совокупности с оценкой кинетики набора прочности и сроков схватывания исследуемых составов позволяет сделать вывод об эффективности цеолита в качестве минеральной добавки, ее влиянии на свойства бетона и оптимальных дозировках для достижения требуемых показателей качества материала, применимого для 3D-строительной печати.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты определения густоты по глубине погружения пестика прибора Вика, динамического напряжения сдвига и сроков схватывания смеси, а также массы и плотности затвердевших образцов-балочек в возрасте 28 сут представлены в табл. 3.

Представленные экспериментальные результаты позволяют отметить, что изменение массы и плотности бетона имеет немонотонный характер и не отражает зависимости от степени наполнения состава цеолитом. Глубина погружения пестика при-

¹ ГОСТ 25094–2015. Добавки активные минеральные для цементов. Метод определения активности : введ. 01.01.2017. М. : Стандартинформ, 2016. 7 с.

² ГОСТ 310.5–88. Цементы. Метод определения тепловыделения : введ. 01.01.1989. М. : Издательство стандартов, 1988. 6 с.

Табл. 3. Реологические характеристики составов

Table 3. Rheological characteristics of compositions

Показатель Characteristic	Номер состава Composition number						
	0	1	2	3	4	5	6
Средняя масса образца, г Average specimen weight, g	505,6	513,9	512,5	520,3	512,63	516,27	501,22
Средняя плотность образца, кг/м ³ Average specimen density, kg/m ³	1975	2078	2001	2032	2002	2017	1958
Глубина погружения пестика прибора Вика, мм Vicat cone driving depth, mm	1,5	1,5	2	1,5	2	2	1,5
Динамическое напряжение сдвига, МПа Dynamic shear stress, MPa	0,064	0,064	0,048	0,064	0,048	0,048	0,064
Начало схватывания, ч-мин Initial setting, h-min	2,45	1,45	1,35	1,25	2,00	1,55	1,20
Конец схватывания, ч-мин Final setting, h-min	3,15	2,50	2,40	3,10	3,30	3,05	2,35

бора Вика и динамическое напряжение сдвига, характеризующие густоту и вязкость соответственно, практически не изменяются и остаются стабильными, при этом с ростом концентрации цеолита наблюдается существенное уменьшение сроков схватывания. Зависимость сокращения сроков схватывания от концентрации цеолита немонотонна, что свидетельствует о наличии оптимальной концентрации добавки. Происходит характерный перегиб кривых в точках, характеризующих начало и конец схватывания при введении 20 % цеолита, отмечаемый в работе [25], посвященной исследованию влияния цеолитов Амурской области на свойства бетона.

В настоящем исследовании оптимальной для 3D-печати концентрацией цеолита можно считать 5–15%-ное введение по массе цемента (составы № 1–3). Графическое представление изменения сроков схватывания бетонных смесей приведено на рис. 2.

Графические результаты прочностных испытаний на сжатие и растяжение при изгибе в возрасте 7 и 28 сут показаны на рис. 3 и 4 соответственно. Значения средней прочности образцов в серии, коэффициент вариации *V* и прирост прочности основных составов относительно контрольного представлены в табл. 4.

Результаты экспериментальных исследований позволяют отметить прирост прочности образцов, содержащих цеолит, в сравнении с контрольным составом. Наилучшие показатели отмечаются у составов с содержанием 5 % (состав № 1), 10 % (состав № 2) и 15 % (состав № 3) цеолита. Прирост прочности на растяжение при изгибе, рассчитанный в соответствии с публикацией³, в сравнении с кон-

³ ГОСТ 30459–2008. Добавки для бетонов и строительных растворов. Определение и оценка эффективности : введ. 01.01.2011. М. : Стандартинформ, 2010. 18 с.

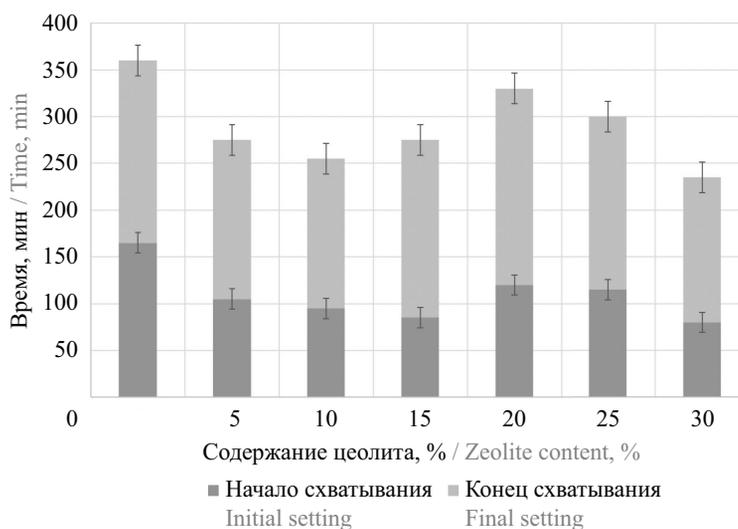


Рис. 2. Сроки схватывания

Fig. 2. Setting time

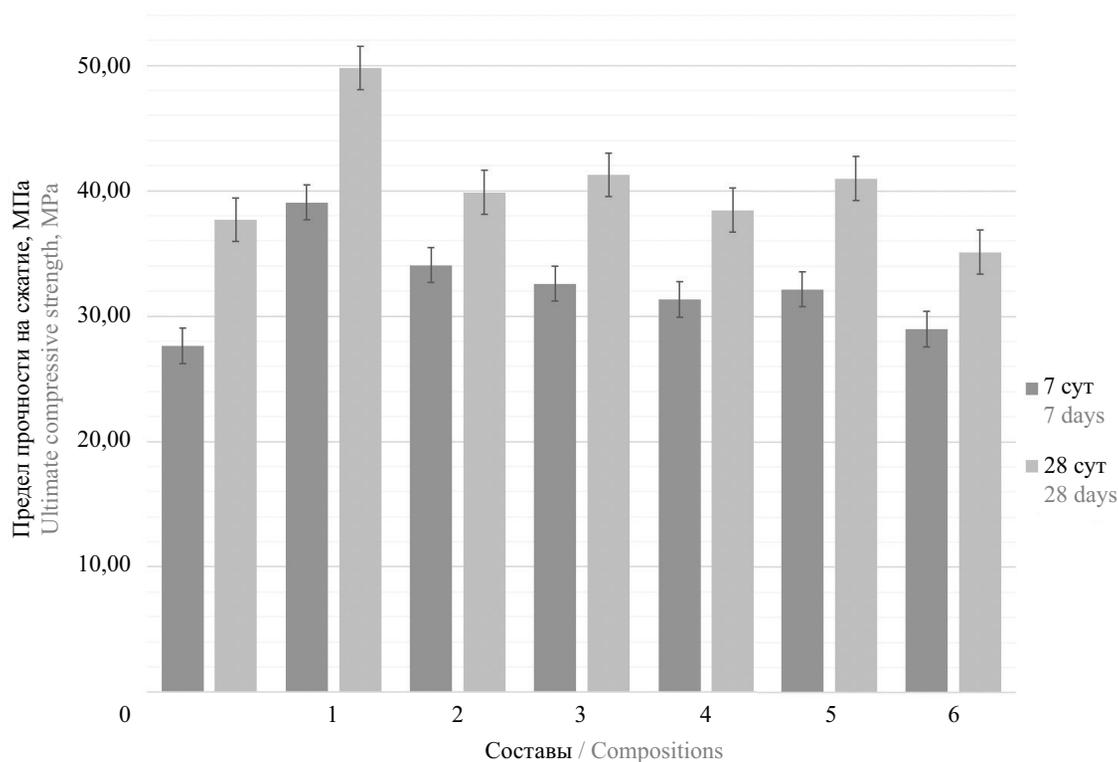


Рис. 3. Прочность на сжатие

Fig. 3. Compressive strength

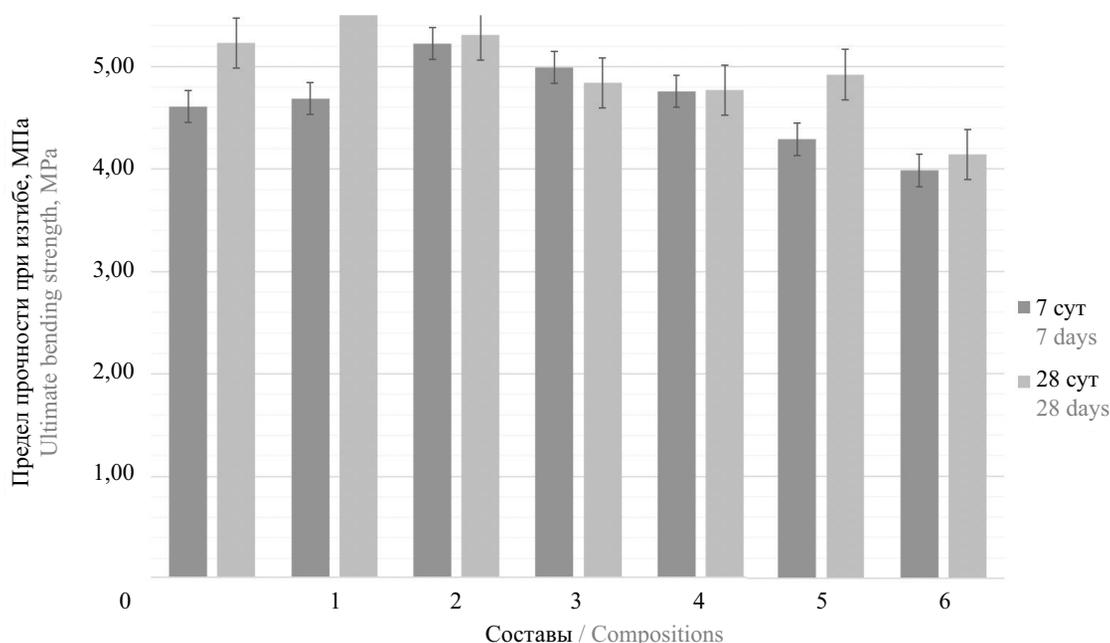


Рис. 4. Прочность на растяжение при изгибе

Fig. 4. Tensile strength in bending

трольным составом в возрасте 7 и 28 сут составил соответственно: 1,69 и 19,4 % для состава № 1; 13,56 и 1,49 % для состава № 2 и 8,47 и –7,46 % для состава № 3. Прирост прочности на сжатие в возрасте 7 и 28 сут составил соответственно: 41,38 и 32,31 % для состава № 1; 23,28 и 5,78 % для состава № 2

и 17,97 и 9,48 % для состава № 3. Результаты показывают, что наиболее интенсивный набор прочности модифицированных составов в сравнении с контрольным происходит в первые 7 сут, постепенно замедляясь к моменту набора проектной прочности. Данный факт подтверждает эффективность приме-

Табл. 4. Прочность образцов

Table 4. Strength of specimens

Номер состава Composition number	7 сут 7 days					
	Сжатие Compression			Изгиб Bending		
	Прочность, МПа Strength, MPa	V , %	Прирост, % Growth, %	Прочность, МПа Strength, MPa	V , %	Прирост, % Growth, %
0	27,63	1,87	–	4,61	2,94	–
1	39,06	4,92	41,38	4,69	10,0	1,69
2	34,06	2,43	23,28	5,23	5,17	13,56
3	32,58	4,85	17,97	4,99	5,41	8,47
4	31,33	2,14	13,39	4,76	2,84	3,39
5	32,15	5,17	16,48	4,29	8,33	–6,78
6	28,99	2,54	4,92	3,98	5,88	–13,56
28 сут 28 days						
0	37,7	4,68	–	5,23	5,17	–
1	49,8	3,51	32,31	6,25	7,81	19,40
2	39,88	3,65	5,78	5,31	5,09	1,49
3	41,27	1,01	9,48	4,84	5,59	–7,46
4	38,46	5,15	2,02	4,77	2,84	–8,96
5	40,99	2,12	8,74	4,92	4,76	–5,97
6	35,12	2,79	–6,76	4,13	6,54	–20,90

нения цеолитового наполнителя с целью управления ранним структурообразованием бетона, что играет большую роль в строительной трехмерной печати. При превышении дозировки цеолита более 15 % наблюдается спад эффективности добавки, однако в любой дозировке прочность на сжатие модифицированных составов выше, чем у контрольных. Исключением является состав с 30%-ным введением цеолита, что свидетельствует о существовании предельно допустимой концентрации добавки.

Таким образом, можно сделать вывод об эффективности использования цеолита для управления свойствами многокомпонентных мелкозернистых бетонов для 3D-печати, обеспечивающих ранний набор прочности. Оптимально введение 5–15 % цеолита по массе цемента, так как в этом диапазоне

достигается значительный прирост прочности и сокращение сроков схватывания. Выбор необходимой концентрации из данного диапазона должен быть осуществлен с учетом технологических требований к процессу трехмерной печати строительных элементов и технических особенностей 3D-принтера.

Результаты оценки активности цеолитового наполнителя, произведенные в соответствии с методикой², приведены в табл. 5.

По результатам расчета $S_1 \approx S_2 \leq 2$ МПа, при этом $S_1^2/S_2^2 = 1,8 \leq 2,82$, где 2,82 — табличное значение критерия Фишера при 5%-ном уровне значимости и 11 степенях свободы для обеих дисперсий, следовательно, гипотеза об однородности и симметричности распределения результатов определения прочности образцов верна, испытания

Табл. 5. Определение активности цеолита

Table 5. Zeolite activity determination

Название состава Composition	Средняя прочность на сжатие, МПа Average compressive strength, MPa	S^2	S	S_1^2/S_2^2	t -критерий t -criterion
Контрольный состав с измельченным песком Control composition with crushed sand	4,5	0,0638	0,2526	1,8	–21,14
Исследуемый состав с цеолитом Tested composition with zeolite	2,59	0,0363	0,1906		

Примечание: S — среднее квадратическое отклонение (standard deviation).

Note: S stands for the mean square deviation.

выполнены удовлетворительно. Оценка активности цеолитового наполнителя, произведенная в соответствии с методикой¹, указала на неактивный характер добавки, так как *t*-критерий, согласно расчетам, составил менее 15, что является критерием отсутствия активности исследуемого материала.

В ходе проведения калориметрического анализа получены результаты изменения тепловыделения гидратации для каждого состава в зависимости от времени. Полученные данные представлены на графиках нормированного теплового потока и суммарной тепловой энергии (рис. 5, 6).

В соответствии с полученными результатами заключено, что при введении цеолита в состав реакция гидратации наступает значительно раньше в сравнении с контрольным образцом бездобавоч-

ного цемента, что может быть объяснено связыванием свободной гидроокиси кальция. При увеличении концентрации цеолита более 5 % по массе цемента отмечается наличие двух основных пиков реакции вместо одного, наблюдаемого у состава № 1 и контрольного, что свидетельствует об изменении химического состава образцов и реакционной способности минеральных компонентов, либо изменении кинетики процессов гидратации вследствие освобождения связанной цеолитом воды. В каждый момент времени отчетливо виден спад тепловой энергии при увеличении концентрации цеолита — это указывает на меньшую реакционную активность цеолита в сравнении с цементом, что коррелирует с ранее полученными результатами по определению активности цеолита в соответствии с публикацией¹.

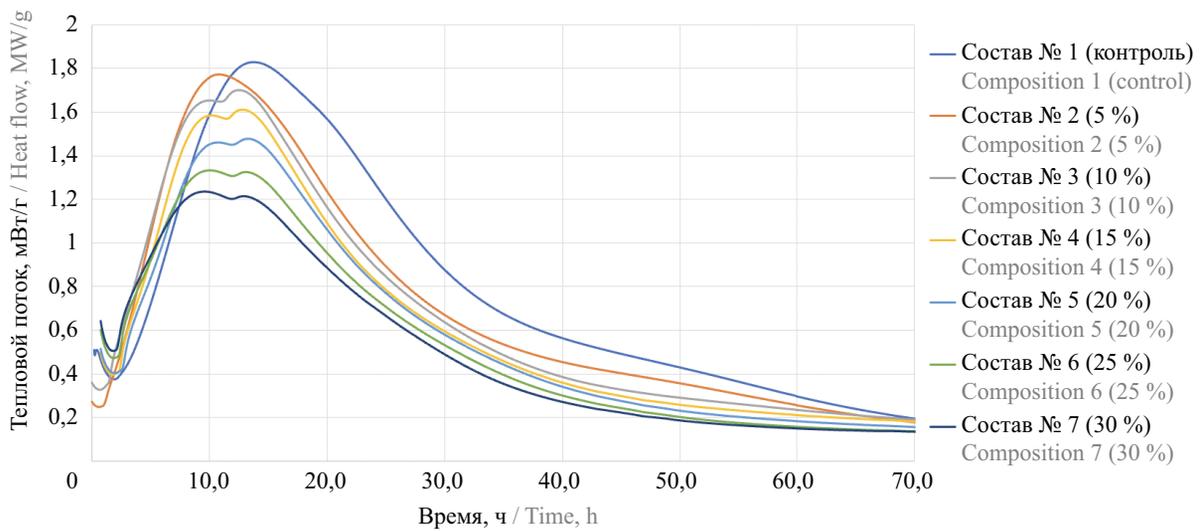


Рис. 5. Тепловой поток

Fig. 5. Heat flow

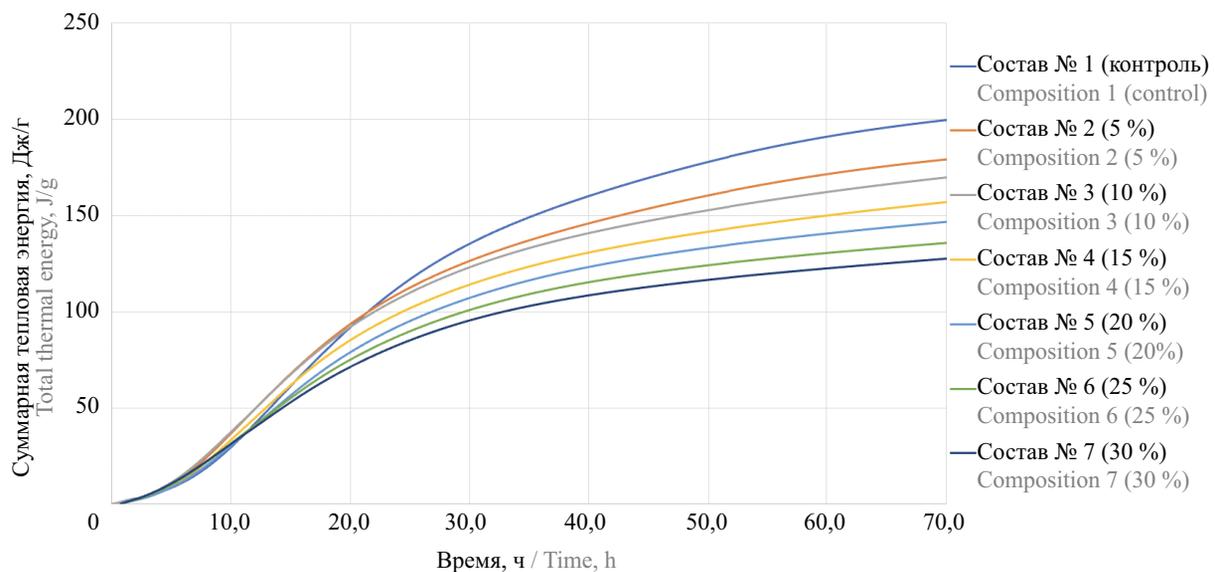


Рис. 6. Суммарная тепловая энергия

Fig. 6. Total thermal energy

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования была доказана эффективность применения цеолита при производстве многокомпонентных мелкозернистых бетонов, пригодных для реализации в строительной 3D-печати. На основании анализа опыта использования цеолитов в строительстве описана актуальность применения природных минералов в качестве сырьевого строительного материала в отдаленных районах строительства, являющихся месторождениями цеолитов. Выявлено, что зависимости показателей массы и плотности бетона, глубины погружения пестика прибора Вика в смесь и динамического напряжения сдвига от концентрации цеолита имеют немонотонный характер. Среди составов с различным процентом замещения портландцемента цеолитом от 5 до 30 % наиболее эффек-

тивными по результатам прочностных испытаний на сжатие и растяжение при изгибе были признаны дозировки 5–15 % по массе цемента. Наиболее интенсивный прирост прочности в 41,38 % зафиксирован для образцов состава № 1, испытываемых в раннем возрасте, что указывает на возможность регулирования начального структурообразования бетонов с применением цеолитов. Введение добавки также способствует значительному сокращению сроков начала схватывания (с 2 ч 45 мин до 1 ч 25 мин для состава № 3) с возможностью оптимизации промежутка времени до конца схватывания за счет выбора концентрации цеолита. Анализ реакционной способности многокомпонентной смеси по результатам calorиметрического и прочностного анализов указал на отсутствие активности цеолита, что в свою очередь приводит к изменению кинетики реакции гидратации при замене части цемента цеолитом.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. *Hadbaatar A., Mashkin N.A., Stenina N.G.* Study of ash-slag wastes of electric power plants of Mongolia applied to their utilization in road construction // *Procedia Engineering*. 2016. Vol. 150. Pp. 1558–1562. DOI: 10.1016/j.proeng.2016.07.111
2. *Tak S., Gupta P., Kumar A., Sofi A., Yun C.M.* Effect of using silica fume as a partial replacement of cement in concrete // *Materials Today: Proceedings*. 2023. DOI: 10.1016/j.matpr.2023.04.205
3. *Du H., Dai Pang S.* High-performance concrete incorporating calcined kaolin clay and limestone as cement substitute // *Construction and Building Materials*. 2020. Vol. 264. P. 120152. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.120152
4. *Канесса Э., Фонда К., Зеннаро Г.* Доступная 3D-печать для науки, образования и устойчивого развития. Международный центр теоретической физики Абдус Салам, 2013. 192 с.
5. *Демьяненко О.В., Копаница Н.О., Сорокина Е.А.* Влияние добавки термомодифицированного торфа на технологические свойства строительных смесей для 3D-печати // *Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета*. 2018. Т. 20. № 4. С. 122–134. DOI: 10.31675/1607-1859-2018-20-4-122-134. EDN XWCDCP.
6. *Panda B., Bhagath Singh G.V.P., Unluer C., Tan M.J.* Synthesis and characterization of one-part geopolymers for extrusion based 3D concrete printing // *Journal of Cleaner Production*. 2019. Vol. 220. Pp. 610–619. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.02.185
7. *Khan S.A., Koç M., Al-Ghamdi S.G.* Sustainability assessment, potentials and challenges of 3D printed concrete structures : a systematic review for built environmental applications // *Journal of Cleaner Production*. 2021. Vol. 303. P. 127027. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.127027
8. *Муминов С.З.* Исследования в области термодинамики и термохимии адсорбции на глинистых минералах. Ташкент : Фан, 1987. 144 с.
9. *Васильянова Л.С., Лазарева Е.А.* Цеолиты в экологии // *Новости науки Казахстана*. 2016. № 1 (127). С. 61–85. EDN XUOOGT.
10. *Тотурбиев Б.Д.* Природные цеолиты — эффективные минералы для изготовления строительных материалов // *Труды Института геологии Дагестанского научного центра РАН*. 2012. № 58. С. 47–51.
11. *Красный Л.И., Морозов А.Ф., Петров О.В.* Геология и полезные ископаемые России. СПб., 2000. Т. 1. 552 с.
12. *Побережный С.К., Комовников Б.К.* Доклад об экологической обстановке в Калининградской области в 2012 году. Калининград, 2013. 204 с.
13. *Лукьянова Н.В., Богданов Ю.Б., Васильева О.В., Варгин Г.П.* Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1 000 000 (третье поколение). Серия Центрально-Европейская. Лист N-(34). Калининград. Объяснительная записка. СПб. : Картфабрика ВСЕГЕИ, 2011. 226 с.
14. *Морозова Н.Н., Кайс Х.А.* О роли природного цеолита на прочность мелкозернистого бетона // *Вестник Технологического университета*. 2016. Т. 19. № 10. С. 64–68. EDN VXPEOR.
15. *Потанова Л.И., Кайс Х.А.* Защитные свойства бетона с природным цеолитом по отношению к стальной арматуре // *Инновационная наука*. 2016. № 6–2. С. 132–134. EDN WCFMGR.
16. *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. Vol. 60. Pp. 502–507. DOI: 10.1016/j.matpr.2022.01.352

17. Zheng X., Zhang J., Ding X., Chu H., Zhang J. Frost resistance of internal curing concrete with calcined natural zeolite particles // *Construction and Building Materials*. 2021. Vol. 288. P. 123062. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.123062
18. Dabbaghi F., Sadeghi-Nik A., Ali Libre N., Nasrollahpour S. Characterizing fiber reinforced concrete incorporating zeolite and metakaolin as natural pozzolans // *Structures*. 2021. Vol. 34. Pp. 2617–2627. DOI: 10.1016/j.istruc.2021.09.025
19. Das M., Adhikary S.K., Rudzionis Z. Effectiveness of fly ash, zeolite, and unburnt rice husk as a substitute of cement in concrete // *Materials Today: Proceedings*. 2022. Vol. 61. Pp. 237–242. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.09.005
20. Sai Teja G., Ravella D.P., Chandra Sekhara Rao P.V. Studies on self-curing self-compacting concretes containing zeolite admixture // *Materials Today: Proceedings*. 2021. Vol. 43. Pp. 2355–2360. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.01.682
21. Madhuri P.V., Kameswara Rao B., Chaitanya A. Improved performance of concrete incorporated with natural zeolite powder as supplementary cementitious material // *Materials Today: Proceedings*. 2021. Vol. 47. Pp. 5369–5378. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.06.089
22. Erfanimesh A., Sharbatdar M.K. Mechanical and microstructural characteristics of geopolymer paste, mortar, and concrete containing local zeolite and slag activated by sodium carbonate // *Journal of Building Engineering*. 2020. Vol. 32. P. 101781. DOI: 10.1016/j.jobe.2020.101781
23. Najimi M., Sobhani J., Ahmadi B., Shekar-chi M. An experimental study on durability properties of concrete containing zeolite as a highly reactive natural pozzolan // *Construction and Building Materials*. 2012. Vol. 35. Pp. 1023–1033. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2012.04.038
24. Макаров Ю.А., Терешкин И.П., Лукашина С.В. Возможность использования природных цеолитов в качестве минеральной добавки для бетона // *Научный альманах*. 2015. № 8 (10). С. 852–855. DOI: 10.17117/na.2015.08.852. EDN ULGTDF.
25. Ланкин С.В. Особенности прочности бетона, наполненного цеолитами // *Проблемы экологии Верхнего Приамурья*. 2014. Т. 16. С. 10–17. EDN SYQQKP.
26. Моргунов А.Н. Морозостойкость бетона, способы ее повышения // *Наука, техника и образование*. 2015. № 7 (13). С. 101–105.
27. Li J., Wu Z., Shi C., Yuan Q., Zhang Z. Durability of ultra-high performance concrete : a review // *Construction and Building Materials*. 2020. Vol. 255. P. 119296. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.119296
28. Kashani A., Ngo T. Production and placement of self-compacting concrete // *Self-Compacting Concrete: Materials, Properties and Applications*. 2020. Pp. 65–81. DOI: 10.1016/b978-0-12-817369-5.00003-9
29. Sharanova A., Dmitrieva M. Selection of compositions for additive technologies in construction // *E3S Web of Conferences*. 2019. Vol. 97. P. 06018. DOI: 10.1051/e3sconf/20199706018
30. Lootens D., Jousset P., Martinie L., Rousel N., Flatt R.J. Yield stress during setting of cement pastes from penetration tests // *Cement and Concrete Research*. 2009. Vol. 39. Issue 5. Pp. 401–408. DOI: 10.1016/j.cemconres.2009.01.012
31. Адамцевич А.О., Пашкевич С.А., Пустовгар А.П. Использование калориметрии для прогнозирования роста прочности цементных систем ускоренного твердения // *Инженерно-строительный журнал*. 2013. № 3 (38). С. 36–42. DOI: 10.5862/MCE.38.5. EDN PZETSX.
32. Sharanova A.V., Lenkova D.A., Panfilova A.D. Study of strength kinetics of sand concrete system of accelerated hardening // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2018. Vol. 347. P. 012014. DOI: 10.1088/1757-899X/347/1/012014
33. Linderoth O., Wadsö L., Jansen D. Long-term cement hydration studies with isothermal calorimetry // *Cement and Concrete Research*. 2021. Vol. 141. P. 106344. DOI: 10.1016/j.cemconres.2020.106344

Поступила в редакцию 16 ноября 2023 г.

Принята в доработанном виде 14 февраля 2024 г.

Одобрена для публикации 14 февраля 2024 г.

ОБ АВТОРАХ: **Алина Дмитриевна Когай** — аспирант, ассистент Образовательно-научного кластера «Институт высоких технологий»; **Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта (БФУ им. И. Канта)**; 236041, г. Калининград, ул. Александра Невского, д. 14; РИНЦ ID: 1091769, Scopus: 58567659200, ResearcherID: ABE-7359-2020, ORCID: 0000-0002-1635-9371; ad.kogai@yandex.ru;

Анастасия Вячеславовна Пузатова — заведующая лабораторией строительных материалов ЦВСО, старший преподаватель Образовательно-научного кластера «Институт высоких технологий»; **Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта (БФУ им. И. Канта)**; 236041, г. Калининград, ул. Александра Невского, д. 14; РИНЦ ID: 1004740, Scopus: 57935892600, ResearcherID: I-5329-2018, ORCID: 0000-0002-3798-4969; asharanova@kantiana.ru;

Мария Александровна Дмитриева — доктор физико-математических наук, профессор Образовательно-научного кластера «Институт высоких технологий»; **Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта (БФУ им. И. Канта)**; 236041, г. Калининград, ул. Александра Невского, д. 14; РИНЦ ID: 1091769, Scopus: 58567659200, ResearcherID: ABE-7359-2020, ORCID: 0000-0002-1635-9371; ad.kogai@yandex.ru;

нуила Канта (БФУ им. И. Канта); 236041, г. Калининград, ул. Александра Невского, д. 14; РИНЦ ID: 115921, Scopus: 16237921700, ResearcherID: C-7643-2014, ORCID: 0000-0002-9593-8653; admitrieva@kantiana.ru;

Владимир Нояхович Лейцин — доктор физико-математических наук, профессор Образовательно-научного кластера «Институт высоких технологий»; **Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта (БФУ им. И. Канта)**; 236041, г. Калининград, ул. Александра Невского, д. 14; РИНЦ ID: 11983, Scopus: 16239305000, ResearcherID: I-9610-2017, ORCID: 0000-0002-6140-256X; vleitsin@kantiana.ru.

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

REFERENCES

1. Hadbaatar A., Mashkin N.A., Stenina N.G. Study of ash-slag wastes of electric power plants of Mongolia applied to their utilization in road construction. *Procedia Engineering*. 2016; 150:1558-1562. DOI: 10.1016/j.proeng.2016.07.111
2. Tak S., Gupta P., Kumar A., Sofi A., Yun C.M. Effect of using silica fume as a partial replacement of cement in concrete. *Materials Today: Proceedings*. 2023. DOI: 10.1016/j.matpr.2023.04.205
3. Du H., Dai Pang S. High-performance concrete incorporating calcined kaolin clay and limestone as cement substitute. *Construction and Building Materials*. 2020; 264:120152. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.120152
4. Canessa E., Fonda K., Zennaro G. *Accessible 3D printing for science, education and sustainable development*. International Center for Theoretical Physics Abdus Salam, 2013; 192. (rus.)
5. Dem'yanenko O.V., Kopanitsa N.O., Sorokina E.A. Performance characteristics of 3D printing construction mixes depending on thermally-modified peat additive. *Journal of Construction and Architecture*. 2018; 20(4):122-134. DOI: 10.31675/1607-1859-2018-20-4-122-134. EDN XWCDCP. (rus.)
6. Panda B., Bhagath Singh G.V.P., Unluer C., Tan M.J. Synthesis and characterization of one-part geopolymers for extrusion based 3D concrete printing. *Journal of Cleaner Production*. 2019; 220:610-619. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.02.185
7. Khan S.A., Koç M., Al-Ghamdi S.G. Sustainability assessment, potentials and challenges of 3D printed concrete structures : a systematic review for built environmental applications. *Journal of Cleaner Production*. 2021; 303:127027. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.127027
8. Muminov S.Z. *Research in the field of thermodynamics and thermochemistry of adsorption on clay minerals*. Tashkent, Fan Publ., 1987; 144. (rus.)
9. Vasilyanova L.S., Lazareva E.A. Zeolites in ecology. *Science News of Kazakhstan*. 2016; 1(127):61-85. EDN XUOOGT. (rus.)
10. Toturbiev B.D. Natural zeolites — effective minerals for the manufacture of building materials. *Proceedings of the Institute of Geology of the Dagestan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*. 2012; 58:47-51. (rus.)
11. Krasny L.I., Morozov A.F., Petrov O.V. *Geology and minerals of Russia*. St. Petersburg, 2000; 1:552. (rus.)
12. Poberezhny S.K., Komovnikov B.K. *Report on the environmental situation in the Kaliningrad region in 2012*. Kaliningrad, 2013; 204. (rus.)
13. Lukyanova N.V., Bogdanov Yu.B., Vasilyeva O.V., Vargin G.P. *State geological map of the Russian Federation. Scale 1:1,000,000 (third generation). Series Central European. Sheet N-(34)*. St. Petersburg, VSEGEI Mapping Factory, 2011; 226. (rus.)
14. Morozova N.N., Kais H.A. On the role of natural zeolite on the strength of fine-grained concrete. *Bulletin of the Technological University*. 2016; 19(10):64-68. EDN VXPEOR. (rus.)
15. Potapova L.I., Kais Kh.A. Protective properties of concrete with natural zeolite in relation to steel reinforcement. *Innovation Science*. 2016; 6-2:132-134. EDN WCFMGR. (rus.)
16. 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; 60:502-507. DOI: 10.1016/j.matpr.2022.01.352
17. Zheng X., Zhang J., Ding X., Chu H., Zhang J. Frost resistance of internal curing concrete with calcined natural zeolite particles. *Construction and Building Materials*. 2021; 288:123062. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.123062
18. Dabbaghi F., Sadeghi-Nik A., Ali Libre N., Nasrollahpour S. Characterizing fiber reinforced concrete incorporating zeolite and metakaolin as natural pozzolans. *Structures*. 2021; 34:2617-2627. DOI: 10.1016/j.istruc.2021.09.025
19. Das M., Adhikary S.K., Rudzionis Z. Effectiveness of fly ash, zeolite, and unburnt rice husk as a substitute of cement in concrete. *Materials Today: Proceedings*. 2022; 61:237-242. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.09.005
20. Sai Teja G., Ravella D.P., Chandra Sekhara Rao P.V. Studies on self-curing self-compacting concretes containing zeolite admixture. *Materials Today: Proceedings*. 2021; 43:2355-2360. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.01.682

21. Madhuri P.V., Kameswara Rao B., Chaitanya A. Improved performance of concrete incorporated with natural zeolite powder as supplementary cementitious material. *Materials Today: Proceedings*. 2021; 47:5369-5378. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.06.089
22. Erfanimanesh A., Sharbatdar M.K. Mechanical and microstructural characteristics of geopolymers paste, mortar, and concrete containing local zeolite and slag activated by sodium carbonate. *Journal of Building Engineering*. 2020; 32:101781. DOI: 10.1016/j.job.2020.101781
23. Najimi M., Sobhani J., Ahmadi B., Shekarchi M. An experimental study on durability properties of concrete containing zeolite as a highly reactive natural pozzolan. *Construction and Building Materials*. 2012; 35:1023-1033. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2012.04.038
24. Makarov Yu.A., Tereshkin I.P., Lukashina S.V. Possibility of using natural zeolites as a mineral additive for concrete. *Science Almanac*. 2015; 8(10):852-855. DOI: 10.17117/na.2015.08.852. EDN ULGTDF. (rus.)
25. Lankin S.V. Features of the strength of concrete filled with zeolites. *Problems of ecology of the Upper Amur region*. 2014; 16:10-17. EDN SYQQKP. (rus.)
26. Morgun A.N. Frost resistance of concrete, ways to improve it. *Science, technology and education*. 2015; 7(13):101-105. (rus.)
27. Li J., Wu Z., Shi C., Yuan Q., Zhang Z. Durability of ultra-high performance concrete : a review. *Construction and Building Materials*. 2020; 255:119296. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.119296
28. Kashani A., Ngo T. Production and placement of self-compacting concrete. *Self-Compacting Concrete: Materials, Properties and Applications*. 2020; 65-81. DOI: 10.1016/b978-0-12-817369-5.00003-9
29. Sharanova A., Dmitrieva M. Selection of compositions for additive technologies in construction. *E3S Web of Conferences*. 2019; 97:06018. DOI: 10.1051/e3sconf/20199706018
30. Lootens D., Jousset P., Martinie L., Rousset N., Flatt R.J. Yield stress during setting of cement pastes from penetration tests. *Cement and Concrete Research*. 2009; 39(5):401-408. DOI: 10.1016/j.cemconres.2009.01.012
31. Adamtsevich A.O., Pashkevich S.A., Pustovgar A.P. The use of calorimetry to predict the growth of the strength of accelerated hardening cement systems. *Magazine of Civil Engineering*. 2013; 3(38):36-42. DOI: 10.5862/MCE.38.5. EDN PZETSX. (rus.)
32. Sharanova A.V., Lenkova D.A., Panfilova A.D. Study of strength kinetics of sand concrete system of accelerated hardening. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2018; 347:012014. DOI: 10.1088/1757-899X/347/1/012014
33. Linderoth O., Wadsö L., Jansen D. Long-term cement hydration studies with isothermal calorimetry. *Cement and Concrete Research*. 2021; 141:106344. DOI: 10.1016/j.cemconres.2020.106344

Received November 16, 2023.

Adopted in revised form on February 14, 2024.

Approved for publication on February 14, 2024.

B I O N O T E S : **Alina D. Kogai** — postgraduate student, assistant of the Educational and Scientific Cluster of “Institute of High Technologies”; **Immanuel Kant Baltic Federal University**; 14 Alexandr Nevsky st., Kaliningrad, 236041, Russian Federation; ID RSCI: 1091769, Scopus: 58567659200, ResearcherID: ABE-7359-2020, ORCID: 0000-0002-1635-9371; ad.kogai@yandex.ru;

Anastasia V. Puzatova — head of the laboratory of building materials CPCE, senior lecturer of the Educational and Scientific Cluster of “Institute of High Technologies”; **Immanuel Kant Baltic Federal University**; 14 Alexandr Nevsky st., Kaliningrad, 236041, Russian Federation; ID RSCI: 1004740, Scopus: 57935892600, ResearcherID: I-5329-2018, ORCID: 0000-0002-3798-4969;

Maria A. Dmitrieva — Doctor of Physics and Mathematics, Professor of the Educational and Scientific Cluster of “Institute of High Technologies”; **Immanuel Kant Baltic Federal University**; 14 Alexandr Nevsky st., Kaliningrad, 236041, Russian Federation; ID RSCI: 115921, Scopus: 16237921700, ResearcherID: C-7643-2014, ORCID: 0000-0002-9593-8653; admtrieva@kantiana.ru;

Vladimir N. Leitsin — Doctor of Physics and Mathematics, Professor of the Educational and Scientific Cluster of “Institute of High Technologies”; **Immanuel Kant Baltic Federal University**; 14 Alexandr Nevsky st., Kaliningrad, 236041, Russian Federation; ID RSCI: 11983, Scopus: 16239305000, ResearcherID: I-9610-2017, ORCID: 0000-0002-6140-256X; vleitsin@kantiana.ru.

*Contribution of the authors: all authors made an equivalent contribution to the preparation of the publication.
The authors declare no conflict of interest.*