

УДК 691.32

Тип статьи: научная статья

ГРНТИ 67.09.33

Научная специальность ВАК: 2.1.05 Строительные материалы и изделия (технические науки)

EDN zaqlzo

DOI 10.62980/2076-0655-2024-313-322

## СТРУКТУРООБРАЗУЮЩАЯ РОЛЬ МИКРОКАЛЬЦИТА В ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ

Славчева Г.С.<sup>1</sup>, Солонина В.А.<sup>1</sup>, Панченко Ю.Ф.<sup>1</sup>, Орлов В.С.<sup>1</sup>, Филипенко П.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Тюменский индустриальный университет

### АННОТАЦИЯ

Рассмотрена актуальная для технологии строительной 3D-печати проблема структурообразования и твердения смесей. В качестве объектов исследования использованы системы твердения «цемент – микрокальцит – модифицирующие добавки». Цемент и микрокальцит, как основные компоненты систем твердения, характеризовались сходными размерно-геометрическими характеристиками. В составах смесей соблюдалось постоянство массового соотношения вяжущего и наполнителя, варьировался вид модификатора. В качестве модификаторов использованы комплексные добавки на основе наночастиц  $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ,  $SiO_2$ , пиррофосфата калия. Для исследования фазового состава, микроструктуры гидратных новообразований применялись методы рентгенофазового анализа. Кинетика твердения цементных композиций оценивалась по результатам испытаний образцов на сжатие в возрасте 1, 3, 7, 14, 28, 60 и 90 суток. Установлено, что эффективным является применение модифицирующих добавок на основе наночастиц  $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ,  $SiO_2$ , так как они способствуют за счет вовлечения микрокальцита в процессы структурообразования твердеющих систем. При этом обеспечивается изменение баланса между гидратными новообразованиями в структуре в сторону увеличения содержания CSH-фаз с величиной  $C/S=0,5$ . Наиболее высокими значениями предела прочности при сжатии как на начальном этапе твердения ( $R_{сж} = 25$  МПа в 1 сутки), так и в длительные сроки обладают цементные системы с микрокальцитом модифицированные добавкой на основе наночастиц  $Al_2O_3 \cdot SiO_2$  ( $R_{сж} = 58$  МПа в 90 суток). Системы с добавками модификаторов на основе  $SiO_2$  и пиррофосфата калия характеризуются невысокой прочностью на начальном этапе твердения ( $R_{сж} = 2 - 10$  МПа в 1 сутки); сходными ее значениями в длительные сроки ( $R_{сж} = 40 - 45$  МПа).

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** аддитивные технологии, смеси для 3D-печати, наполнители, структурообразование, прочность

**ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ:** Славчева Г.С. Солонина В.А., Панченко Ю.Ф., Орлов В.С., Филипенко П.В. Структурообразующая роль микрокальцита в цементных композициях для 3D-печати // Техника и технология силикатов. – 2024. – Т. 31, №4. – С. 313-322, DOI 10.62980/2076-0655-2024-313-322, EDN zaqlzo

Type of article - scientific article

OECD 2.01 Civil engineering

FA CONSTRUCTION & BUILDING TECHNOLOGY

EDN zaqlzo

DOI 10.62980/2076-0655-2024-313-322

## STRUCTURING ROLE OF MICROCALCITE IN 3D PRINTABLE CEMENT COMPOSITIONS

Slavcheva G.S.<sup>1</sup>, Solonina V.A.<sup>1</sup>, Panchenko Yu.F.<sup>1</sup>, Orlov V.S.<sup>1</sup>, Filipenko P.V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Industrial University of Tyumen

### ABSTRACT

The article deals with the current problem of structure formation and hardening of for 3D printable mixtures. The objects of the research are the hardening systems "cement - microcalcite - modifying additives". Cement and microcalcite, as the main components of hardening systems, were characterized by similar dimensional and geometric features. The mass ratio of binder and filler was constant in the composition of mixtures, but the modifier type was varied. Complex additives based on nanoparticles  $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ,  $SiO_2$ , potassium pyrophosphate were used as modifiers. X-ray method was applied to study the phase composition and microstructure of hydration products. The hardening kinetics of cement systems was evaluated according to the compression tests of samples at the age of 1, 3, 7, 14, 28, 60 and 90 days. It has been stated that the use of modifying additives with  $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ,  $SiO_2$  nanoparticles is effective, as they make microcalcite involved in the structure formation of hardening systems. Also, the balance between hydration products in the structure is shifted towards an increase in the content of CSH-phases with the value of  $C/S=0.5$ . The highest values of compressive strength both at the initial stage of hardening ( $R_c = 25$  MPa in 1 day) and in the long term are typical for cement systems with microcalcite modified by the additive based on nanoparticles  $Al_2O_3 \cdot SiO_2$  ( $R_c = 58$  MPa in 90 days). Systems with  $SiO_2$  and potassium pyrophosphate-based modifiers are characterized by low strength at the initial stage of hardening ( $R_c = 2 - 10$  MPa in 1 day); its values are similar in a long-term period ( $R_c = 40 - 45$  MPa).

**KEY WORDS:** additive technologies, mixtures for 3D printing, fillers, structure formation, strength

**FOR CITATION:** Slavcheva G.S., Solonina V.A., Panchenko Yu.F., Orlov V.S., Filipenko P.V. Structuring role of microcalcite in 3D printable cement compositions // Technique and technology of silicates. – 2024. – Vol. 31, No 4. – Pp. 313-322, DOI 10.62980/2076-0655-2024-313-322, EDN zaqlzo

## ВВЕДЕНИЕ

Одной из нерешенных проблем проектирования составов смесей для строительных аддитивных технологий (3D-печати) является высокое содержание цемента. Как отмечается в обзоре [1], для обеспечения необходимых для экструзионной технологии реологических свойств (текучести и пластичности) смесей расход цемента в типичных составах смесей составляет не менее 30–50 % от массы сухих компонентов. Это приводит к высокой стоимости смесей, с одной стороны, а также к развитию процессов трещинообразования в напечатанных объектах из-за повышенной усадки смесей. Выход из данной ситуации большинство исследователей связывают с заменой части цемента в составе смеси тонкодисперсными наполнителями, то есть с переходом от смесей на чистом портландцементе к смесям на композиционных вяжущих.

Однако зафиксировано противоречие между обеспечением необходимых для 3D-печати технологических свойств смесей и прочности печатных композитов. Наилучшие результаты с точки зрения достижения заданной пластичности и формоустойчивости достигаются при применении реологически активных, но реакционно-латентных наполнителей (по классификации В.И. Калашникова [2]), таких как известняковая мука [3,4], молотый песок [5-8] и др. [9-13]. Однако, закономерно, что введение таких наполнителей приводит к существенному снижению прочности композитов в связи с заменой гидросиликатной связки в объеме твердеющей системы на инертные частицы наполнителя.

Согласно подходам, разработанным С.С. Каприеловым и А.В. Шейнфельдом [14,15], данная проблема может быть решена за счет вовлечения микродисперсных наполнителей в процессы структурообразования твердеющих систем. При этом должно быть обеспечено изменение баланса между гидратными новообразованиями в структуре в сторону увеличения содержания более прочных и устойчивых вторичных низкоосновных гидратов типа CSH (I).

На основании ранее проведенных исследований [16,17] было выдвинуто предположение, что указанный эффект может быть достигнут за счет применения модифицирующих добавок на основе наночастиц  $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ,  $SiO_2$ , а также ускорителей твердения второго типа, механизм действия которых связан с активизацией поверхности, повышением растворимости исходных компонентов твердеющих систем

**Цель работы** – определить эффективность влияния модифицирующих добавок различного химического состава на повышение структурообразующей роли карбонатного наполнителя в цементных композициях для 3D-печати.

**Материалы и методы исследования**

Объект исследования – системы твердения «цемент – микрокальцит – модифицирующие добавки». Цемент и микрокальцит, как основные компоненты систем твердения характеризуются сходными размерно-геометрическими характеристиками (табл. 1). Отличие между системами заключалось в виде добавок модификаторов (табл. 2), отличающихся по составу и, соответственно, механизму регулирования процессов структурообразования цементных систем [16,17].

## INTRODUCTION

One of the unsolved problems in designing mixtures for additive construction technologies (3D printing) is high cement content. As noted in the review [1], in order to ensure the rheological properties (fluidity and plasticity) of mixtures required for extrusion technology, cement consumption in typical mixture compositions is at least 30-50% of the weight of dry components. This determines high cost of mixtures, on the one hand, and also causes cracking in printed objects due to increased shrinkage of mixtures. Most researchers propose to replace some amount of cement in the mixture with fine-dispersion fillers, i.e. to turn from pure Portland cement-based mixtures to mixtures based on composite binders.

However, there is a contradiction between the technological properties of mixtures and the strength of printed composites required for 3D printing. The best results in terms of achieving the desired plasticity and shape stability are achieved with the use of rheologically active, but reaction-latent fillers (according to the classification of V.I. Kalashnikov [2]), such as limestone powder [3,4], crushed sand [5-8] and others [9-13]. However, it is only natural that the use of such fillers causes a significant decrease in the strength of composites since the CSH-gel bond in the volume of the hardening system is replaced by inert filler particles.

According to S.S. Kapriellov and A.V. Sheinfeld [14,15], this problem can be solved by microdisperse fillers for structure formation of hardening systems. At the same time, there should be a shift in the balance between hydration products in the structure towards an increase in content of stronger and more stable secondary low-base hydrates of the CSH (I).

Previous studies [16,17] lay the ground for the supposition that this effect can be achieved through the use of modifying additives based on nanoparticles  $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ,  $SiO_2$ , as well as hardening agents of the second type. Their mechanism is associated with the activation of the surface, increasing the solubility of the initial components of hardening systems

**The purpose of the study:** to determine the effect of modifying additives with different chemical composition on increasing the structure-forming role of carbonate filler in cement compositions for 3D printing.

**Materials and methods of research**

The object of the study is hardening systems “cement - microcalcite - modifying additives”. Being the main components of hardening systems, cement and microcalcite are characterized by similar particle size distribution (Table 1). The systems differed in modifier additives (Table 2), which varied in composition and, accordingly, in the mechanism of regulation of structure forming processes in cement systems [16,17].

ТАБЛИЦА 1 ХАРАКТЕРИСТИКА ПОРТЛАНЦЕМЕНТА И МИКРОКАЛЬЦИТА  
Table 1 Characteristics of Portland cement and microcalcite

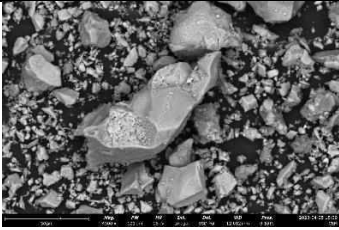
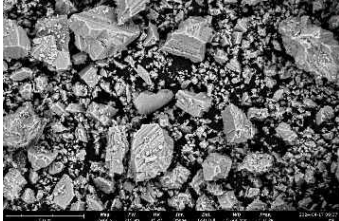
Наименование и идентификатор Name and ID	Состав Chemical composition	d <sub>c</sub> , мкм d <sub>c</sub> , μm	Характеристика дисперсности Particle size distribution		Микрофото SEM-photo	Производитель Brand
			d, мкм d, μm	ω, %		
Портландцемент ЦЕМ I 42.5Н (Ц) Portlandcement CEM I 42.5R (C)	C <sub>3</sub> S – 61,7 %, C <sub>2</sub> S – 14,9 %, C <sub>3</sub> A – 5,6 %, C <sub>4</sub> AF – 12,6 %	22,6	< 15	34,7		ООО «СЛК Цемент» “Sukholozhskcement branch of LLC SLK Cement”
			15-30	27,5		
			30-55	28,2		
			55-100	9,6		
Микрокальцит (МКЦ) Microcalcite (MC)	CaCO <sub>3</sub> – 98,07 %, SiO <sub>2</sub> <0,06 %, MgO <0,35 %, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <0,07 %	17,2	< 15	57,1		производитель ООО «Полевской Мрамор» «MP-2». “Polevskoy Marble”
			15-30	20,9		
			30-55	18,4		
			55-100	3,6		

ТАБЛИЦА 2 ХАРАКТЕРИСТИКА МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК  
Table 2 Modifier characteristics

Наименование и ID Name and ID	Состав Chemical composition	Характеристика дисперсности Particle size distribution		Производитель Brand
		ω, %	d, нм d, μm	
Метакаолин (МКЛ) «ВМК-45» Metakaolin (MKL) “VMK-45”	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 42 %, SiO <sub>2</sub> – 53 %	24	1000	ООО «Синерго» ООО “Sinergo”
		65	2000	
		7	4900	
«Камедь + жидкое стекло» (КМ+ЖС), соотношение по массе КМ : ЖС = 1 : 1 “Xanthan gum + silicate glass” (XG+ SG), mass ratio XG : SG = 1 : 1	SiO <sub>2</sub> – 33,76 %, Na <sub>2</sub> O – 10,63 %	31	25	«НПО «Силикат», “NPO Silikat”
		44	56	
		5	78	
«Камедь + пирофосфат калия» (КМ+ТКПФ), соотношение по массе КМ : ТКПФ = 1 : 1 “Xanthan gum + potassium pyrophosphate” (XG+ PP), mass ratio XG : PP = 1 : 1	K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> – 98 %	38	150	Sichuan Shifang Ylcheng Phosphate
		41	200	
		16	250	
Камедь FUFENG® (в составе модификаторов) (КМ) Xanthan gum FUFENG® (XG)	(C <sub>35</sub> H <sub>49</sub> O <sub>29</sub> ) <sub>n</sub> ~ 91%	41	180 000	Xinjiang Fufeng Bio- technologies Co.
		35	200 000	
		15	250 000	

Характеристика составов исследованных систем представлена в таблице 3. Дозировка модификаторов установлена на основании предыдущих исследований, как обеспечившая оптимум реотехнологических свойств смесей для 3D-печати [18], В/Ц-отношение подбиралось по критерию обеспечения постоянной консистенции смесей.

Оценка дисперсного состава исходных компонентов производилась методами: лазерной дифракции (анализатор размера частиц «Анализетте 22») – для цемента, микрокальцита и метакаолина, динамического светорассеяния (спектрометр Photocor Complex) – для жидкого стекла, тетракалий пирофосфата, камеди.

Смеси готовили в лопадном смесителе принудительного действия СЛ-5 (ГОСТ 30744-2001) при перемешивании сухих компонентов с раствором затворителя в течение 3 минут.

Composition characteristics of the studied systems are presented in Table 3. The proportion of modifiers was identified in accordance with the previous studies as providing optimum rheotechnological properties of 3D printable mixtures [18]. W/C-ratio was selected by the criterion of ensuring constant consistency of mixtures.

The particle size distribution of the initial components was assessed by the method of laser diffraction (particle size analyzer “Analyzette 22”) for cement, microcalcite and metakaolin; by the method of dynamic light scattering (spectrometer Photocor Complex) for liquid glass, tetrakali pyrophosphate and gum.

The mixtures were prepared in a forced-action agitator mixer SL-5 (GOST 30744-2001) by 3-minute stirring of dry components with the mortar solution.

ТАБЛИЦА 3 ХАРАКТЕРИСТИКА СОСТАВОВ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ  
Table 3 Mix composition

Идентификатор ID	Дозировка добавки-модификатора, % от массы цемента Modifier dosage, % mass cement			Соотношение по массе Ц : МКЦ mass ratio C : MC	В/Ц W/C
	МКЛ MKL	КМ + ТКПФ XG + PP	КМ + ЖС XG + PP		
Ц+МКЦ+МКЛ C+MC+MKL	2	-	-	1 : 1	0,4
Ц+МКЦ+(КМ+ТКПФ) C+MC+(XG+PP)	-	0,4	-		0,47
Ц+МКЦ+(КМ+ЖС) C+MC+(XG+SG)	-	-	0,4		0,45

Раствор затворителя предварительно готовили путем введения в воду модифицирующих добавок. Из единого объема смеси каждой серии формовались образцы и выдерживались до испытания на прочность в нормальных условиях. Кинетику набора прочности исследуемых цементных систем твердения определяли путем разрушения образцов-кубов размером  $5 \times 5 \times 5$  см на испытательной машине INSTRON. Испытания образцов проводились в возрасте 1, 3, 7, 14, 28 и 90 суток.

После испытаний на прочность из каждой серии образцов методом квартования отбирались пробы для физико-химических анализов. С целью предотвращения дальнейшей гидратации пробы обезвоживались и хранились в герметичной упаковке.

Для качественной оценки фазового состава затвердевших цементных систем применялся рентгенофазовый анализ (РФА), который выполнялся на порошковом рентгеновском дифрактометре D8 Advance (Bruker AXS, Германия). Расшифровка межплоскостных расстояний полученных эффектов производилась с помощью базы данных порошковых дифрактограмм ICDD PDF-4. Степень гидратации цементных систем рассчитывали по содержанию  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  ( $\text{C}_3\text{S}$ ) путем сравнения их дифрактограмм с дифрактограммой образца из цементного клинкера [19]:

$$C_r(C_3S) = (1 - I_{\text{мод}}/I_0) \times 100, \% \quad (1)$$

где  $I_{\text{мод}}$  – интенсивность дифракционного максимума при  $d = 2.75 \text{ \AA}$  фазы  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  гидратированных образцов;  $I_0$  – интенсивность дифракционного максимума при  $d = 2.75 \text{ \AA}$  фазы  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  исходного цемента.

#### Эксперименты и обсуждение результатов

**Фазовый состав исследованных систем.** По данным РФА во всех исследованных цементных системах доминирующей закономерно является фаза микрокальцита  $\text{CaCO}_3$  (рис. 1, табл.4, 5). Общим для всех систем является присутствие фаз  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , низкоосновных гидросиликатов кальция переменного состава ( $x\text{CaO} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ). Однако фазовый состав гидратных новообразований существенно отличаются для систем с различными модификаторами. Гидросиликаты в системе Ц+МКЦ+МКЛ на начальном этапе представлены тоберморитом с соотношением  $C/S=0,8$ , далее он переходит в модификацию Тоберморит-М с меньшей основностью ( $C/S=0,75$ ), к 90 суткам тоберморитовая фаза

The mortar solution was prepared beforehand by adding modifying additives to water. The whole volume of the mixture of each series was used to mold specimens. They were kept until strength testing in standardized environment. The structure kinetics of the tested cement systems was determined by destructing cube samples with the size of  $5 \times 5 \times 5$  cm on the INSTRON testing machine. The specimens were tested after 1, 3, 7, 14, 28 and 90 days of curing.

After strength tests, the quating method was used to take samples from each series for physicochemical analysis. In order to prevent further hydration, the samples were dehydrated and kept in hermetically sealed package.

Qualitative assessment of the phase composition of hardened cement systems was done by X-ray phase analysis (XRF), which was performed on a powder X-ray diffractometer D8 Advance (Bruker AXS, Germany). The interplanar distances of the obtained effects were interpreted with the ICDD PDF-4 powder diffractogram database. The rate of cement system hydration was calculated according to the content of  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  ( $\text{C}_3\text{S}$ ) by comparing their diffractograms with the diffractogram of a cement clinker sample [19]:

where:  $I_{\text{мод}}$  – intensity of diffraction maximum at  $d = 2.75 \text{ \AA}$  of  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  phase of hydrated samples;  $I_0$  – intensity of diffraction maximum at  $d = 2.75 \text{ \AA}$  of  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  phase of the base cement.

#### Experiments and discussion

**Phase composition of the studied systems.** According to XRD data, microcalcite  $\text{CaCO}_3$  phase is predominant in all tested cement systems (Fig. 1, Tables 4, 5).  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  phases, low-basic calcium hydrosilicates of variable composition ( $x\text{CaO} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ) are common for all systems. However, the phase composition of hydration products differs significantly for systems with different modifiers. At the initial stage, hydrosilicates in the system C+MC+MKL are represented by tobermorite with the ratio  $C/S=0.8$ . Further, it is modified into Tobermorite-M with a lower basicity ( $C/S=0.75$ ). By the 90<sup>th</sup> day, the tobermorite phase is recrystallized into okenite with  $C/S=0.5$ . In the system C+MC+(XG+SG) hydrosilicates have the lowest basicity.

перекристаллизовывается в окенит с  $C/S=0,5$ . В системе Ц+МКЦ+(КМ+ЖС) гидросиликаты имеют наиболее низкую основность, представлены преимущественно окенитом, тоберморитовая фаза с соотношением  $C/S=0,8$  фиксируется в 3 и 28 сутки твердения. В системе Ц+МКЦ+(КМ+ТКПФ) новообразования на протяжении всего срока твердения представлены преимущественно тоберморитовой с переменным соотношением  $C/S = 0,75-0,8$ ; фаза окенита не фиксируется.

They are represented mainly by okenite. The tobermoritic phase with the ratio  $C/S=0.8$  is fixed in 3 and 28 days of hardening. In the system C+MC+(XG+ PP) hydration products are represented mainly by tobermorite with variable  $C/S$  ratio = 0.75-0.8 throughout the whole period of hardening; the phase of okenite is not recorded.

РИСУНОК 1

РЕНТГЕНОГРАММЫ ИССЛЕДУЕМЫХ ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМ ТВЕРДЕНИЯ:

- а) Ц+МКЦ+МКЛ
- б) Ц+МКЦ+(КМ+ЖС)
- в) Ц+МКЦ+(КМ+ТКПФ)

Figure 1 X-ray diffraction patterns of cement systems

- а) C+MC+MKL
- б) C+MC+(XG+SG)
- в) C+MC+(XG+PP)

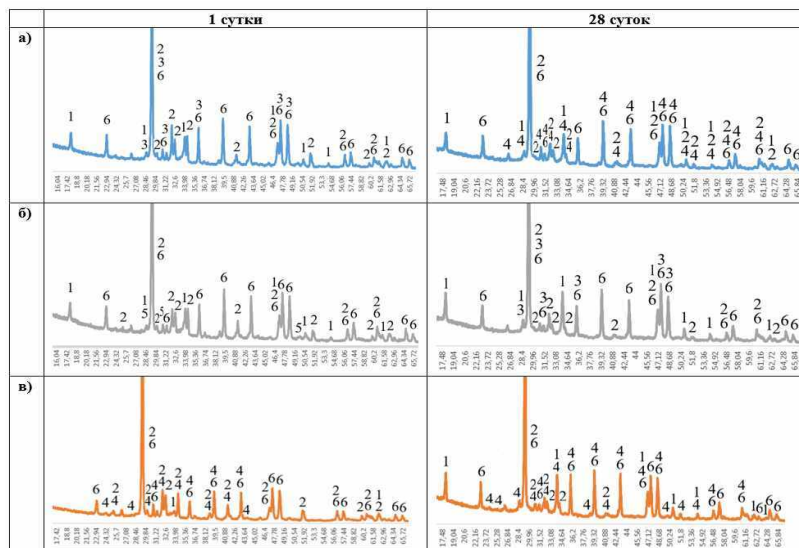


ТАБЛИЦА 4 ОБОЗНАЧЕНИЯ ПИКОВ НА РЕНТГЕНОГРАММЕ

Table 4 X-ray peak symbols

№ на рентгенограмме Number on X-ray	Минерал Mineral	Межплоскостные расстояния Interplanar distances
1	Ca(OH) <sub>2</sub>	4.95; 3.12; 2.64; 2.45; 1.93; 1.8; 1.69; 1.49; 1.45
2	C <sub>3</sub> S	3.5; 3.04; 2.97; 2.78; 2.75; 2.61; 2.19; 1.98; 1.77; 1.63; 1.54; 1.52; 1.49 1.45
3	4CaO·5SiO <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	3.12; 3.04; 2.84; 2.63; 2.5; 2.28; 2.09; 1.91; 1.875; 1.83
4	9CaO·12SiO <sub>2</sub> ·7H <sub>2</sub> O	4.74; 3.66; 3.5; 3.36; 3.12; 2.97; 2.89; 2.78; 2.6; 2.5; 2.32; 2.28; 2.19; 2.09; 2.04
5	CaO·2SiO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	3.57; 3.12; 2.97; 2.84; 2.74; 1.83
6	CaCO <sub>3</sub>	3.9; 3.04; 2.84; 2.49; 2.29; 2.09; 1.91; 1.87; 1.63; 1.6; 1.52; 1.49; 1.44; 1.42

Полученные данные позволяют предложить различие в механизме влияния модификаторов различного химического состава на структурообразование цементных систем с карбонатным наполнителем. Оксид кремния и алюмосиликатные фазы метакеолина имеют родственное кристаллохимическое строение как к гидратным фазам твердеющего цемента, так и к CaCO<sub>3</sub>. Это может облегчать образование зародышей кристаллизации не только в объеме твердеющей системы, но и на поверхности частиц микрокальцита, способствуя вовлечению его в процесс структурообразования. При этом эффективность модификатора повышается с уменьшением размера частиц, т.е. с увеличением их удельной поверхности. Поэтому в системе Ц+МКЦ+(КМ+ЖС) под воздействием активных наноразмерных частиц SiO<sub>2</sub> (d = 150-250 нм, см. табл. 1) происходит преимущественное формирование низкоосновных CSH-фаз с величиной  $C/S=0,5$ . В присутствии более крупных частиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub> (d = 1000-4900 нм, см. табл. 1) в системе Ц+МКЦ+МКЛ основность CSH-фаз снижается до  $C/S=0,5$  только к 90 суткам твердения.

The obtained data allow us to propose a difference in the mechanism of influence of different chemistry modifiers on the structure formation of cement systems with carbonate filler. Silicon oxide and aluminosilicate phases of metakaolin have a related crystallochemical structure to both hydrate phases of hardening cement and CaCO<sub>3</sub>. This can facilitate the formation of crystallization nuclei not only in the volume of the hardening system, but also on the surface of microcalcite particles, contributing to its involvement in the process of structure formation. At the same time, the efficiency of the modifier increases while particle size decreases, i.e. their specific surface area is extended. Therefore, the formation of low-basic CSH-phases with  $C/S=0.5$  is predominant in the system C+MC+(XG+SG); under the influence of active nano-sized SiO<sub>2</sub> particles (d = 150-250 nm, see Table 1.) With larger particles Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub> (d = 1000-4900 nm, see Table 1) in the system C+MC+MKL, basicity of CSH-phases decreases to  $C/S=0.5$  only by the 90<sup>th</sup> day of hardening.



Механизм влияния пиррофосфата калия связан с влиянием на дисперсионную среду системы. Пиррофосфат калия, являясь сильным электролитом, изменяет ионную силу раствора и повышает его пересыщение, поэтому может выступать как ускоритель процесса растворения клинкерных минералов. С другой стороны, в реакцию с образованием труднорастворимых продуктов вступает только анион добавки, а катион сохраняется в жидкой фазе твердеющей системы, соответственно, повышается рН среды. При этом недостающие для образования двойной соли ионы кальция могут дополнительно поставляться с поверхности частиц микрокальцита. В результате продукты гидратации системы Ц+МКЦ+(КМ+ТКПФ) в основном представлены CSH-фазой с более высоким значением C/S = 0,75-0,8 по сравнению с системами Ц+МКЦ+(КМ+ЖС) и Ц+МКЦ+МКЛ.

The mechanism of potassium pyrophosphate influence is related to the effect on the dispersion medium of the system. Being a strong electrolyte, potassium pyrophosphate changes the ionic strength of the solution and increases its supersaturation, so it can act as an intensifier of clinker minerals dissolution. On the other hand, only the reaction of the additive's anion results in the formation of insoluble products, and the cation keeps the liquid phase of the hardening system. Hence, the pH medium increases. In this case, calcium ions lacking in the formation of double salt can be additionally supplied from the surface of micro-calcite particles. As a result, the hydration products of the system C+MC+(XG+PP) are mainly represented by CSH-phase with a higher value of C/S = 0.75-0.8 in comparison with the systems C+MC+(XG+SG) and C+MC+MKL.

**ТАБЛИЦА 5 ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ ГИДРАТАЦИИ ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМ В РАЗЛИЧНЫЕ СРОКИ ТВЕРДЕНИЯ**

**Table 5 Phase composition of cement systems hydration products in different time hardening**

Срок твердения, сут Days	Фазовый состав Phase composition		
	Ц+МКЦ+МКЛ C+MC+MKL	Ц+МКЦ+(КМ+ЖС) C+MC+(XG+SG)	Ц+МКЦ+(КМ+ТКПФ) C+MC+(XG+PP)
1	CaCO <sub>3</sub> ; Ca(OH) <sub>2</sub> ; 4CaO·5SiO <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	CaCO <sub>3</sub> ; Ca(OH) <sub>2</sub> ; CaO·2SiO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	CaCO <sub>3</sub> ; Ca(OH) <sub>2</sub> ; 9CaO·12SiO <sub>2</sub> ·7H <sub>2</sub> O
3	CaCO <sub>3</sub> ; Ca(OH) <sub>2</sub> ; 4CaO·5SiO <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	CaCO <sub>3</sub> ; Ca(OH) <sub>2</sub> ; 4CaO·5SiO <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	CaCO <sub>3</sub> ; Ca(OH) <sub>2</sub> ; 4CaO·5SiO <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O
7	CaCO <sub>3</sub> ; Ca(OH) <sub>2</sub> ; 9CaO·12SiO <sub>2</sub> ·7H <sub>2</sub> O	CaCO <sub>3</sub> ; Ca(OH) <sub>2</sub> ; CaO·2SiO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	CaCO <sub>3</sub> ; Ca(OH) <sub>2</sub> ; 9CaO·12SiO <sub>2</sub> ·7H <sub>2</sub> O
14	CaCO <sub>3</sub> ; Ca(OH) <sub>2</sub> ; 9CaO·12SiO <sub>2</sub> ·7H <sub>2</sub> O	CaCO <sub>3</sub> ; Ca(OH) <sub>2</sub> ; CaO·2SiO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	CaCO <sub>3</sub> ; Ca(OH) <sub>2</sub> ; 4CaO·5SiO <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O
28	CaCO <sub>3</sub> ; Ca(OH) <sub>2</sub> ; 9CaO·12SiO <sub>2</sub> ·7H <sub>2</sub> O	CaCO <sub>3</sub> ; Ca(OH) <sub>2</sub> ; 4CaO·5SiO <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	CaCO <sub>3</sub> ; Ca(OH) <sub>2</sub> ; 9CaO·12SiO <sub>2</sub> ·7H <sub>2</sub> O
90	CaCO <sub>3</sub> ; Ca(OH) <sub>2</sub> ; CaO·2SiO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	CaCO <sub>3</sub> ; Ca(OH) <sub>2</sub> ; CaO·2SiO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	CaCO <sub>3</sub> ; Ca(OH) <sub>2</sub> ; 9CaO·12SiO <sub>2</sub> ·7H <sub>2</sub> O

**Кинетика гидратации и твердения.**

Согласно данным количественного РФА-анализа (рис. 2) система Ц+МКЦ+(КМ+ЖС) отличается максимальной скоростью и степенью гидратации в течение всего периода твердения. Система Ц+МКЦ+(КМ+ТКПФ) характеризуется самой низкой скоростью твердения на начальном этапе (до 3 суток), но к возрасту 7 суток степень гидратации достигает ее значений для системы Ц+МКЦ+МКЛ. К 90 суткам твердения для систем Ц+МКЦ+(КМ+ТКПФ) и Ц+МКЦ+(КМ+ЖС) значения степени гидратации достигают практически одинакового значения C<sub>r</sub> = 79 -80 %. Система Ц+МКЦ+МКЛ отличается высокой скоростью гидратации в период до 3 суток, в период 3-14 суток процесс гидратации существенно замедляется, в результате к 90 суткам данная система характеризуется наиболее низкими значениями C<sub>r</sub> = 74 %.

Зафиксированные отличия процессов гидратации исследованных систем закономерно связано с различиями в механизме воздействия модификаторов различной природы на развитие гетерогенных процессов фазообразования гидратных соединений. Для систем Ц+МКЦ+(КМ+ЖС) это связано с ролью наночастиц SiO<sub>2</sub>, которые интенсивно связывают катионы Ca<sup>2+</sup>, тем самым способствуя ускорению растворения клинкерных минералов. Для системы Ц+МКЦ+(КМ+ТКПФ) роль пиррофосфата калия как сильного электролита,

**Kinetics of hydration and hardening.**

According to the data of quantitative XRD analysis (Fig. 2), the system C+MC+(XG+SG) is characterized by the maximum speed and degree of hydration throughout the hardening period. The system C+MC+(XG+PP) is characterized by the lowest rate of hardening at the initial stage (up to 3 days), but by the age of 7 days the hydration degree reaches its values for the system C+MC+MKL. By 90 days of hardening, values of the hydration degree reach practically the same value C<sub>r</sub> = 79 -80 % for systems C+MC+(XG+PP) and C+MC+(XG+SG). The system C+MC+MKL is characterized by high rate of hydration in the period up to 3 days, within 3-14 days the hydration process is significantly slowed down. As a result, by 90 days this system is characterized by the lowest values of C<sub>r</sub> = 74 %.

The recorded dissimilarities in the hydration processes of the studied systems are naturally associated with differences in the mechanism of influence of variable chemistry modifiers upon the development of heterogeneous phase formation processes in hydrate compounds. As for the system C+MC+(XG+SG), it is connected with the role of SiO<sub>2</sub> nanoparticles, which intensively bind Ca<sup>2+</sup> cations, thus promoting acceleration of clinker minerals dissolution. As for the system C+MC+(XG+PP), the role of potassium pyrophosphate, as a strong electrolyte changing the ionic strength of the solution, is blocked by the presence of gum in the system at the initial stage of hydration. The gum's effect is

изменяющего ионную силу раствора, на начальном этапе гидратации блокируется наличием в системе камеди. Ее действие связано с тем, что, будучи химически инертной по отношению к минералам смеси, камедь одновременно повышает плотность и вязкость дисперсионной среды, поэтому и способствует замедлению процессов гидратации. Данный негативный эффект присутствия камеди в системе Ц+МКЦ+(КМ+ТКПФ) компенсируется только к 7 суткам гидратации, при этом не проявляется при в системе Ц+МКЦ+(КМ+ЖС) в присутствии активных наноразмерных частиц SiO<sub>2</sub>. В системе Ц+МКЦ+МКЛ в присутствии наночастиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub> отмечается замедление процесса гидратации в период 3 - 14 суток, что может быть обусловлено перекристаллизацией CSH-фаз (см. табл. 5).

explained by the fact that being chemically inert in regard to the minerals of the mixture, gum also increases the density and viscosity of the dispersion medium, thus it contributes to the slowdown in hydration processes. This negative effect of the presence of gum in the system C+MC+(XG+PP) is compensated only by 7 day of hydration, and it is not apparent in the system C+MC+(XG+SG) in the presence of active nano-sized particles SiO<sub>2</sub>. In the system C+MC+MKL the hydration process is slowed down in the presence of nanoparticles Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub> within 3 - 14 days. That can be caused by recrystallization of CSH-phases (see Table 5).

РИСУНОК 2

**КИНЕТИЧЕСКИЕ КРИВЫЕ ГИДРАТАЦИИ ТВЕРДЕЮЩИХ ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМ**

Figure 2  
Kinetic curves of hydration of cement systems

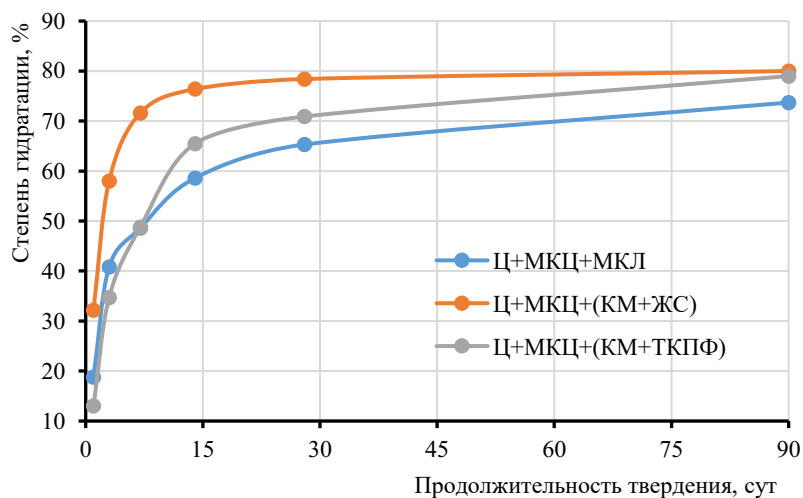
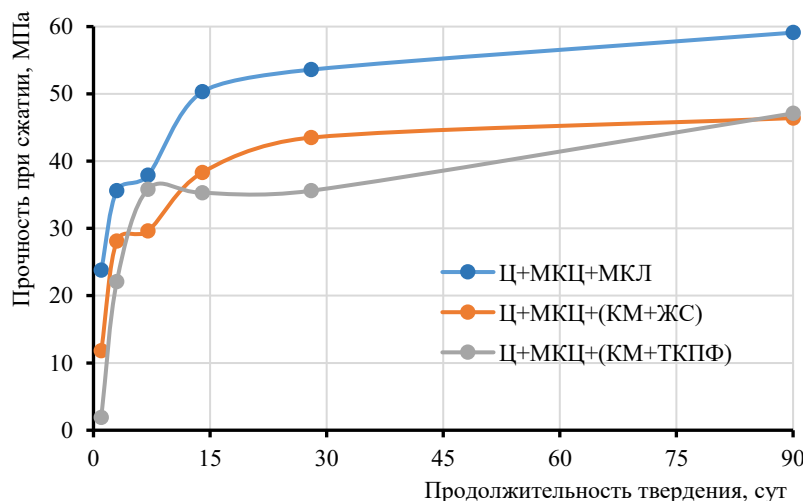


РИСУНОК 3

**КИНЕТИЧЕСКИЕ КРИВЫЕ НАБОРА ПРОЧНОСТИ ТВЕРДЕЮЩИХ ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМ**

Figure 3  
Kinetic curves of hardening of cement systems



Результатом реализации рассмотренных механизмов являются отличия в кинетике набора прочности цементных систем (рис. Ошибка! Источник ссылки не найден.3). В первые сутки твердения прочность при сжатии систем «цемент + микрокальцит» отличается наиболее значительно и находится в диапазоне 1,9 – 23,8 МПа. Наиболее низкой прочностью 1,9 МПа характеризуется система Ц+МКЦ+(КМ+ТКПФ). В длительные сроки твердения (90 суток) прочность систем Ц+МКЦ+(КМ+ТКПФ) и Ц+МКЦ+(КМ+ЖС) становится практически одинаковой и составляет ≈ 45 МПа.

The analysis of the considered mechanisms shows differences in the cement systems strength kinetics (Fig. 3). On the first day of hardening, the compressive strength of the systems “cement + microcalcite” differs most significantly and is in the range of 1.9 - 23.8 MPa. The lowest strength of 1.9 MPa is characteristic of the system C+MC+(XG+PP). Over long hardening periods (90 days) the strength of systems C+MC+(XG+PP) and C+MC+(XG+SG) practically equals and makes ≈ 45 MPa. The system C+MC+MKL is the strongest in all terms of hardening, by 90 days its value reaches ≈ 58 MPa. The hardening kinetics of the studied

Система Ц+МКЦ+МКЛ обладает наибольшей прочностью во все сроки твердения, к 90 суткам ее значение достигает  $\cong 58$  МПа. Кинетика твердения исследованных систем соотносится с кинетикой гидратации, а периоды замедления набора прочности совпадают с периодами активной перекристаллизации CSH-фаз.

### Заклучение

Кинетика процессов структурообразования и состав гидратных фаз систем «цемент + микрокальцит» определяется, главным образом видом добавки-модификатора. Наиболее эффективным является применение модифицирующих добавок на основе наночастиц  $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ,  $SiO_2$ , так как они способствуют вовлечению микрокальцита в процессы структурообразования твердеющих систем. При этом обеспечивается изменение баланса между гидратными новообразованиями в структуре в сторону увеличения содержания CSH-фаз с величиной  $C/S=0,5$ . Это обусловлено возможностью образования зародышей кристаллизации не только в объеме твердеющей системы, но и на поверхности частиц микрокальцита.

Наиболее высокими значениями предела прочности при сжатии как на начальном этапе твердения, так и в длительные сроки обладают цементные системы с микрокальцитом модифицированные метакаолином ( $R_{сж} = 58$  МПа в возрасте 90 суток). Системы с добавками комплексных модификаторов жидкое стекло + камедь, тетракалий пирофосфат + камедь характеризуются сходными значениями прочности в длительные сроки твердения ( $R_{сж} = 40 - 45$  МПа). Наиболее низкой прочностью в первые сутки твердения ( $R_{сж} = 1,9$  МПа) характеризуется система с добавкой тетракалий пирофосфат + камедь, так как роль пирофосфата калия как сильного электролита, повышающего растворимость исходных компонентов системы, на начальном этапе гидратации блокируется увеличением вязкости жидкой фазы из-за наличия в системе камеди.

Влияние рассмотренных модификаторов на кинетику твердения и прочность цементных композиций определяется конкурирующим влиянием количественного накопления объема новообразований за счет повышения степени гидратации и качественного состава гидратных новообразований. Снижение основности CSH-фаз в рассмотренных системах способствует повышению их прочности. Как показано в фундаментальной монографии [20], повышение прочности кристаллов гидросиликатов кальция при снижении их основности связан с повышением концентрации кремнийкислородных радикалов в кристаллической решетке. В результате в кристаллической решетке превалирует ковалентная связь Si-O, прочность которой в несколько раз выше, чем ионной Ca-O.

### Литература:

1. Saruhan V., Keskinates M. and Felekoğlu B. A comprehensive review on fresh state rheological properties of extrusion mortars designed for 3D printing applications. *Construction and Building Materials*. – 2022. Vol. 337. 127629.
2. Калашников В.И. Терминология науки о бетоне нового поколения бетонов // Строительные материалы – 2011, №3 – С. 103–106.
3. Tao Y., Lesage K., Van Tittelboom K., Yuan Y. and De Schutter G. Effect of limestone powder substitution on fresh and hardened properties of 3D printable mortar. In Second RILEM International

systems corresponds with the hydration kinetics, and the retardation periods coincide with the periods of active recrystallization of CSH-phases.

### Conclusion

The structure formation kinetics and the hydrate phases compositions of the systems “cement + microcalcite” are determined mainly by the type of modifier. The most effective are the nanoparticles  $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ,  $SiO_2$  - based modifying additives, as they facilitate microcalcite involvement in the processes of hardening systems structure formation. Additionally, the balance between hydration products in the structure is shifted towards increasing the content of CSH-phases with the value of  $C/S=0.5$ . This is due to the possibility of crystallization nuclei formation not only in the volume of the hardening system, but also on the surface of microcalcite particles.

The cement systems with microcalcite modified with metakaolin have the highest values of compressive strength both at the initial hardening stage and in the long-term period ( $R_{comp} = 58$  MPa at the age of 90 days). The systems with additives of complex modifiers “xanthan gum + silicate glass”, “xanthan gum + potassium pyrophosphate” are characterized by similar values of strength within long-term hardening ( $R_{comp} = 40 - 45$  MPa). The lowest strength in the first day of hardening ( $R_{comp} = 1.9$  MPa) is typical for the system with the “xanthan gum + potassium pyrophosphate” additive. Being a strong electrolyte, potassium pyrophosphate increases the solubility of the system’s initial components. At the beginning of hydration, potassium pyrophosphate activity is blocked by an increase in the viscosity of the liquid phase due to the presence of gum in the system.

The influence of the considered modifiers on the hardening kinetics and cement composition strength is determined by the competing influence of quantitative accumulation of the new formations due to increasing the hydration degree and the qualitative composition of hydrate new formations. Decrease of CSH-phases basicity in the considered systems stimulates their strength. As proven in the fundamental monograph [20], the increase in the strength of calcium hydrosilicate crystals with a decrease in their basicity is associated with an increase in the concentration of silicon-oxygen radicals in the crystalline lattice. This results in the covalent bond Si-O predominance in the crystal lattice. This bond’s strength is several times higher than that of the ionic bond Ca-O.

### References:

1. Saruhan V., Keskinates M. and Felekoğlu B. A comprehensive review on fresh state rheological properties of extrusion mortars designed for 3D printing applications. *Construction and Building Materials*. – 2022. Vol. 337. 127629.
2. Kalashnikov, V.I. Terminology of the new generation of concrete science // *Construction and Building Materials*. - 2011, No. 3 - Pp. 103-106 (in Russian).
3. Tao Y., Lesage K., Van Tittelboom K., Yuan Y. and De Schutter G. Effect of limestone powder substitution on fresh and hardened properties of 3D printable mortar. In Second RILEM



- Conference on Concrete and Digital Fabrication: Digital Concrete. – 2020. Vol. 2. Pp. 135–143.
4. Paul S.C., Tay Y.W.D., Panda B. et al. Fresh and hardened properties of 3D printable cementitious materials for building and construction. *Archives of civil and mechanical engineering*. – 2018. Vol. 18. Pp. 311–319.
  5. Manikandan K., Wi K., Zhang X. et al. Characterizing cement mixtures for concrete 3D printing. *Manufacturing Letters*. – 2020. Vol. 24. Pp. 33–37.
  6. Lee H., Kim J.H.J., Moon J.H., Kim W.W. and Seo E.A. Evaluation of the Mechanical Properties of a 3D-Printed Mortar. *Materials*. – 2019. Vol. 12 (24). 4104.
  7. Rahul A.V., Santhanam M., Meena H. and Ghani Z. 3D printable concrete: Mixture design and test methods. *Cement and Concrete Composites*. – 2019. Vol. 97. Pp.13–23.
  8. Ma G., Li Z., Wang L., Wang F. and Sanjayan J. Mechanical anisotropy of aligned fiber reinforced composite for extrusion-based 3D printing. *Construction and Building Materials*. – 2019. Vol. 202. Pp. 770–783.
  9. Rahul A.V. and Santhanam M. Evaluating the printability of concretes containing lightweight coarse aggregates. *Cement and Concrete Composites*. – 2020. Vol. 109. 103570.
  10. Manikandan K., Wi K., Zhang X., Wang K., and Qin H. Characterizing cement mixtures for concrete 3D printing. *Manufacturing Letters*. – 2020. Vol. 24. Pp. 33–37.
  11. Kazemian A., Yuan X., Cochran E., and Khoshnevis B. Cementitious materials for construction-scale 3D printing: Laboratory testing of fresh printing mixture. *Construction and Building Materials*. – 2017. Vol. 145. Pp. 639–647.
  12. Arunothayan R., Nematollahi B., Bong S. H., Ranade R. and Sanjayan J. Hardened properties of 3d printable ultra-high-performance fiber-reinforced concrete for digital construction applications. In *Rheology and Processing of Construction Materials: RheoCon2 & SCC9* – 2020. Vol. 2. Pp. 355-362.
  13. Zhang Y., Zhang Y., She W., Yang L., Liu G. and Yang Y. Rheological and harden properties of the high-thixotropy 3D printing concrete. *Construction and Building Materials*. – 2019. Vol. 201. Pp. 278–285.
  14. Шейнфельд А.В. Научные основы модифицирования бетонов комплексными органоминеральными добавками на основе техногенных пуццоланов и поверхностно-активных веществ: автореферат дис. доктора технических наук: 05.23.05 – Москва, 2015. – 40 с.
  15. Kaprielov S., Sheinfeld A. Influence of silica fume/fly ash/superplasticizer combinations in powder-like complex modifiers on cement paste porosity and concrete properties / В сборнике: American Concrete Institute, ACI Special Publication. 6. Сер. "6th CanMET/ACI Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete". – 2000. – С. 383–400.
  16. Славчева Г.С., Артамонова О.В., Бабенко Д.С., Шведова М.А. Исследование влияния модификаторов вязкости на структурообразование и твердение цементных композитов для 3D-печати // Конденсированные среды и межфазные границы – 2023, – Т. 25, №1 – С. 112–124.
  17. Slavcheva G.S., Artamonova O.V., Shvedova M.A., Britvina E.A. Effect of Viscosity Modifiers on Structure Formation in Cement Systems for Construction 3D Printing. *Inorganic Materials*. – 2021. Vol. 57. Pp. 94–100.
  18. Славчева Г.С., Солонина В.А., Панченко Ю.Ф., Орлов В.С., Филипенко П.В. Микрозернистые смеси для строительной 3d-печати на основе алевропелита // Известия вузов. Строительство – 2023, № 12 – С.37–51.
  19. Шпынова Л.Г. Чих В.И., Саницкий М.А. [и др.]. Физико-химические основы формирования структуры цементного камня. – Львов: Вища школа. – 1981. 156 с.
  20. Кузнецов В.А., Лобачев А.Н., Бакшутлов В.С. Гидросиликаты кальция. Синтез монокристаллов и кристаллохимия. – М.: Наука. 1979. – 184 с.
  - International Conference on Concrete and Digital Fabrication: Digital Concrete. – 2020. Vol. 2. Pp. 135–143.
  4. Paul S.C., Tay Y.W.D., Panda B. et al. Fresh and hardened properties of 3D printable cementitious materials for building and construction. *Archives of civil and mechanical engineering*. – 2018. Vol. 18. Pp. 311–319.
  5. Manikandan K., Wi K., Zhang X. et al. Characterizing cement mixtures for concrete 3D printing. *Manufacturing Letters*. – 2020. Vol. 24. Pp. 33–37.
  6. Lee H., Kim J.H.J., Moon J.H., Kim W.W. and Seo E.A. Evaluation of the Mechanical Properties of a 3D-Printed Mortar. *Materials*. – 2019. Vol. 12 (24). 4104.
  7. Rahul A.V., Santhanam M., Meena H. and Ghani Z. 3D printable concrete: Mixture design and test methods. *Cement and Concrete Composites*. – 2019. Vol. 97. Pp.13–23.
  8. Ma G., Li Z., Wang L., Wang F. and Sanjayan J. Mechanical anisotropy of aligned fiber reinforced composite for extrusion-based 3D printing. *Construction and Building Materials*. – 2019. Vol. 202. Pp. 770–783.
  9. Rahul A.V. and Santhanam M. Evaluating the printability of concretes containing lightweight coarse aggregates. *Cement and Concrete Composites*. – 2020. Vol. 109. 103570.
  10. Manikandan K., Wi K., Zhang X., Wang K., and Qin H. Characterizing cement mixtures for concrete 3D printing. *Manufacturing Letters*. – 2020. Vol. 24. Pp. 33–37.
  11. Kazemian A., Yuan X., Cochran E., and Khoshnevis B. Cementitious materials for construction-scale 3D printing: Laboratory testing of fresh printing mixture. *Construction and Building Materials*. – 2017. Vol. 145. Pp. 639–647.
  12. Arunothayan R., Nematollahi B., Bong S. H., Ranade R. and Sanjayan J. Hardened properties of 3d printable ultra-high-performance fiber-reinforced concrete for digital construction applications. In *Rheology and Processing of Construction Materials: RheoCon2 & SCC9* – 2020. Vol. 2. Pp. 355-362.
  13. Zhang Y., Zhang Y., She W., Yang L., Liu G. and Yang Y. Rheological and harden properties of the high-thixotropy 3D printing concrete. *Construction and Building Materials*. – 2019. Vol. 201. Pp. 278–285.
  14. Sheinfeld A.V. Scientific bases of concrete modification by complex organic-mineral additives with technogenic pozzolans and surface-active substances: abstract of Ph.D thesis : 05.23.05 - Moscow, 2015. - 40 p. (in Russian).
  15. Kaprielov S., Sheinfeld A. Influence of silica fume/fly ash/superplasticizer combinations in powder-like complex modifiers on cement paste porosity and concrete properties / В сборнике: American Concrete Institute, ACI Special Publication. 6. Сер. "6th CanMET/ACI Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete". – 2000. – С. 383–400.
  16. Slavcheva G.S., Artamonova O.V., Babenko D.S., Shvedova M.A. Investigation of the influence of viscosity modifiers on the structure formation and hardening of cement composites for 3D printing // *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy* - 2023, Vol. 25. No. 1. Pp. 112-124 (in Russian)
  17. Slavcheva G.S., Artamonova O.V., Shvedova M.A., Britvina E.A. Effect of Viscosity Modifiers on Structure Formation in Cement Systems for Construction 3D Printing. *Inorganic Materials*. – 2021. Vol. 57. Pp. 94–100.
  18. Slavcheva G.S., Solonina V.A., Panchenko Y.F., Orlov V.S., Filipenko P.V. Micrograin mixtures for construction 3D-printing on the basis of aleuropelite // *Izvestiya Vuzov. Stroitel'stvo* – 2023. No. 12. Pp.37-51 (in Russian).
  19. Shpynova L.G. Chikh V.I., Sanitsky M.A., et al. Physico-chemical bases of cement stone structure formation. - Lviv: Vishcha Shkola. - 1981. 156 p. (in Russian).
  20. Kuznetsov V.A., Lobachev A.N., Bakshutov V.S. Calcium hydrosilicates. Synthesis of single crystals and crystal chemistry. - Moscow: Nauka. 1979. - 184 p (in Russian).

*Работа представлена на II Международном научно-практическом симпозиуме «Будущее строительной отрасли: Вызовы и перспективы развития».*

*Работа выполнена в рамках реализации государственного задания Минобрнауки России в сфере науки на выполнение научных проектов, реализуемых коллективами научных лабораторий образовательных организаций высшего образования по проекту «Новые материалы и технологии возведения зданий, сооружений и их элементов с применением роботизированных аддитивных систем» (№ FEWN-2023-0004).*

*The work was carried out within the framework of the state assignment of the Ministry of Education and Science of Russia in the field of science for scientific projects implemented by teams of scientific laboratories of educational organizations of higher education under the project “New materials and technologies for the construction of buildings, structures and their elements using robotic additive systems” (№ FEWN-2023-0004).*

**Славчева Галина Станиславовна** – доктор технических наук, доцент, главный научный сотрудник, ФГБОУ ВО «Тюменский индустриальный университет» (ТИУ),  
E-mail: [gslavcheva@yandex.ru](mailto:gslavcheva@yandex.ru)

**Солонина Валентина Анатольевна** – кандидат технических наук, доцент, ведущий научный сотрудник, ФГБОУ ВО «Тюменский индустриальный университет» (ТИУ),  
E-mail: [soloninava@tyuiu.ru](mailto:soloninava@tyuiu.ru) (автор для связи)

**Панченко Юлия Федоровна** – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, ФГБОУ ВО «Тюменский индустриальный университет» (ТИУ), E-mail: [panchenkojf@tyuiu.ru](mailto:panchenkojf@tyuiu.ru)

**Орлов Виктор Сергеевич** – младший научный сотрудник, ФГБОУ ВО «Тюменский индустриальный университет» (ТИУ), E-mail: [orlovvs1@tyuiu.ru](mailto:orlovvs1@tyuiu.ru)

**Филипенко Павел Васильевич** – младший научный сотрудник, аспирант, ФГБОУ ВО «Тюменский индустриальный университет» (ТИУ), E-mail: [filipenkopv@tyuiu.ru](mailto:filipenkopv@tyuiu.ru)

**Вклад авторов:** Славчева Г.С. – научное руководство; аналитический обзор состояния вопроса; концепция исследования; научное редактирование статьи; Солонина В.А. – обработка данных, доработка текста; Панченко Ю.Ф. – сбор и обработка данных, лабораторные исследования; Орлов В.С. – лабораторные исследования; Филипенко П.В. – лабораторные исследования.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

**Slavcheva Galina Stanislavovna** – Doctor of Technical Sciences, Chief Researcher, Industrial University of Tyumen, Tyumen, Russia, E-mail: [gslavcheva@yandex.ru](mailto:gslavcheva@yandex.ru)

**Solonina Valentina Anatolievna** – Candidate of Technical Sciences, Leading Researcher, Industrial University of Tyumen, Tyumen, Russia, E-mail: [soloninava@tyuiu.ru](mailto:soloninava@tyuiu.ru) (author for communication)

**Panchenko Yulia Fedorovna** – Candidate of Technical Sciences, Leading Researcher, Industrial University of Tyumen, Tyumen, Russia, E-mail: [panchenkojf@tyuiu.ru](mailto:panchenkojf@tyuiu.ru)

**Orlov Victor Sergeevich** – junior researcher, Industrial University of Tyumen, Tyumen, Russia, E-mail: [filipenkopv@tyuiu.ru](mailto:filipenkopv@tyuiu.ru)

**Filipenko Pavel Vasilievich** – junior researcher, postgraduate student, Industrial University of Tyumen, Tyumen, Russia, E-mail: [filipenkopv@tyuiu.ru](mailto:filipenkopv@tyuiu.ru)

**Author contribution:** Slavcheva G.S. – scientific supervision; analytical state-of-the-art review; concept of the study; academic editing and proofreading of the paper; Solonina V.A. – data processing, text revision; Panchenko Yu. F. – data collection and processing, laboratory tests; Orlov V.S. – laboratory tests; Filipenko P.V. – laboratory tests.

The authors declare that there is no conflict of interest.