

Міністерство освіти і науки України
Київський національний університет будівництва і архітектури

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ТЕРЕЩЕНКО ЛАРИСА ВАСИЛІВНА

УДК [691.54:620.3] + 691.53 : 620.1 (043.3)

ДИСЕРТАЦІЯ

**НАНОМОДИФІКОВАНІ КОЛЬОРОВІ ЦЕМЕНТИ ТА ОЗДОБЛЮВАЛЬНІ
БУДІВЕЛЬНІ РОЗЧИНИ НА ЇХ ОСНОВІ З ПОКРАЩЕНИМИ
ЕКСПЛУАТАЦІЙНИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ**

19 – Архітектура та будівництво
192 – Будівництво та цивільна інженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело
Лариса ТЕРЕЩЕНКО

Науковий керівник: Пушкарьова Катерина Костянтинівна, доктор технічних наук, професор

Київ – 2026

АНОТАЦІЯ

Терещенко Л.В. Наномодифіковані кольорові цементи та оздоблювальні будівельні розчини на їх основі з покращеними експлуатаційними характеристиками – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії зі спеціальності 192 – Будівництво та цивільна інженерія. Київський національний університет будівництва і архітектури, м. Київ, 2026.

Дисертаційне дослідження присвячене розробці та оптимізації складів оздоблювальних будівельних розчинів на основі кольорових цементів, модифікованих нанокарбонатними добавками, що відрізнятимуться покращеними фізико-механічними та спеціальними характеристиками і можуть бути використані для виготовлення архітектурних конструкцій необхідного кольору і поверхні, здатної до самоочищення. Досягнення поставленої мети передбачає виконання таких задач:

- встановити механізм впливу на пігментовані цементні системи полікарбоксилатної та нанокарбонатної добавки, дослідивши процеси структуроутворення штучного каменю, а також фізико-хімічні закономірності процесів гідратації модифікованих систем як на ранніх, так і на пізніх етапах твердіння;

- розглянути критерії вибору пігментів за характером взаємодії системи «мінеральний пігмент-білий цемент-комплексна добавка», оцінити властивості наномодифікованої пігментованої цементної системи (рівномірність зафарбовування продуктів гідратації, інтенсивність кольору, світлостійкість, атмосферостійкість), вплив на терміни тужавіння та рівномірність зміни об'єму, попередження зменшення міцності при введенні пігментів;

- підібрати оптимальне співвідношення полікарбоксилатної, нанокарбонатної добавки та пігментів мінерального походження при гідратації кольорового цементу для отримання оздоблювальних розчинів з покращеними експлуатаційними характеристиками;

- дослідити можливість підвищення щільності структури цементного каменю, стійкості до карбонізації, стійкості кольору декоративного розчину у часі;
- оптимізувати склади розчинів на основі кольорових модифікованих цементів та визначити технологічні і фізико-механічні характеристики розроблених систем;
- дослідити можливість отримання оздоблювальних розчинів здатних до самоочищення.

Актуальність дослідження полягає в тому, що на сьогодні одним із основних напрямків технологічного розвитку в будівництві є використання конструкцій і виробів до яких висуваються підвищені естетичні вимоги, в тому числі й до колористичного оформлення будівель. При цьому, декоративні матеріали що використовуються повинні відповідати високим вимогам щодо міцності й стабільності кольору. При використанні бетонів на основі кольорових цементів існують певні обмеження у їх застосуванні через відомі недоліки таких систем (спад міцності таких бетонів у часі, нестабільність кольору, висолоутворення, підвищена усадка). Дослідження властивостей та вивчення характеристик модифікованих кольорових цементів та забезпечення їх високих експлуатаційних властивостей обумовлює актуальність даної роботи.

Проведений аналіз інформаційних джерел в галузі отримання оздоблювальних будівельних розчинів на основі модифікованих кольорових цементів, дозволяє висунути гіпотезу про можливість отримання матеріалів з покращеними експлуатаційними характеристиками для архітектурного декору, що відрізняються стабільністю кольору у часі, здатністю до самоочищення, високою морозостійкістю та стабільністю міцності у часі за рахунок модифікування їх структури нанокарбонатними добавками, що співпрацюють з полікарбоксилатними пластифікаторами та забезпечують направлений синтез низькоосновних гідросилікатів, а на мезорівні - шляхом регулювання гранулометричного складу дрібного заповнювача у напрямку зменшення його пустотності, для підвищення щільності отриманих розчинів.

На першому етапі досліджень проводилось порівняння зміни міцності цементних зразків на основі білого цементу різних виробників з різним вмістом мінералів C_3A та C_3S без введення добавок. Всі цементи показали стабільний набір міцності у часі, причому цемент з низьким вмістом C_3A має вищі показники ніж з високим. Слід зазначити, що на будівельному ринку сьогодні переважають більш дешеві цементи з високим вмістом C_3A , оскільки, отримання білого цементу з пониженим цього мінералу потребує додаткових технологічних прийомів, що значно збільшує затрати на його виробництво. Враховуючи особливості будівельного ринку, для досліджень були вибрані цементы як з мінімальною кількістю C_3A , так і з максимальною.

При додаванні до білого портландцементу з низьким рівнем C_3A , полікарбоксилатних суперпластифікаторів підтверджено ефективність полікарбоксилатних суперпластифікаторів. Але на ранніх етапах твердіння (3 доба) найбільша міцність цементного каменю досягається при використанні суперпластифікаторів з довгими гідрофобними боковими ланцюгами та високою й середньою щільністю заряду, відповідно в кількості 1...1,5% від маси цементу. У більш пізні терміни твердіння пластифікатор Melflux 5581 F у кількості 1,5%, підвищує міцність в 1,5 рази у порівнянні з контрольними зразками.

При введенні суперпластифікатора у кількості до 1% до білого цементу з високим вмістом C_3A спостерігаємо спад міцності до 15% у віці 28 діб. Це пояснюється тим, що при введенні пластифікуючої добавки до цементу з високим вмістом C_3A вона абсорбується на його поверхні і її залишку недостатньо для диспергування силікатних фаз і зниження в'язкості в системі. При додаванні більшої кількості пластифікуючої добавки явища спаду міцності немає.

Введення пластифікуючої добавки до цементної системи з низьким вмістом C_3A більш ефективно і при меншому дозуванні.

Модифікація цементних систем нанокarbonатними добавками сприяє стабілізації фазового складу новоутворень та гарантує довговічність отриманого цементного каменю, оскільки змінює склад новоутворень у напрямку формування більш термодинамічно стабільних сполук, що нівелює спад міцності в білих

цементів з підвищеним вмістом C_3A . Це підтверджується результатами дослідження мікроструктури цементного каменю, де можемо спостерігати заростання пор при додаванні нанокарбонатної добавки. Можливість протікання такого процесу також підтверджується кристалохімічною подібністю нанокарбонатної добавки, карбонатного еtringіту та тобермориту та можливістю їх зрощення по кристалографічним площинам, що проходять по прошарку CaO .

На наступному етапі досліджень вивчали роль окремих мінералів C_3A та C_3S в синтезі міцності штучного каменю на основі модифікованого білого портландцементу. Для цього були використані синтезовані мінерали C_3S і C_3A . Для досліджень використовували композиції на основі цих синтезованих мінералів, приготовлених у вигляді суспензій, зміни в складі яких на ранніх термінах гідратації, зафіксовані за допомогою оптичного мікроскопа зі збільшенням у 400 разів.

Одразу після замішування композиції на основі мінералу C_3A , пластифікатора та нанокарбонатної добавки, суміш виглядає однорідною. Після 10 хвилин гідратації починається процес структуроутворення і спостерігається формування центрів кристалізації новоутворень. Через 2 та 3 години від початку замішування, кількість центрів кристалізації новоутворень зростає.

За даними мікроскопії після 7 діб твердіння фазовий склад продуктів гідратації представлений переважно аморфізованою глобулярною масою, і тільки при збільшенні до 10000 разів деякі новоутворення можна ідентифікувати як гексагональні пластинки гідроалюмінатів та гідрокарбоалюмінатів кальцію.

Це підтверджується й результатами рентенофазового аналізу. Можемо припустити, що нанокарбонатні добавки відіграють роль кристалохімічних підложок і сприяють прискоренню процесу кристалізації гідратних новоутворень подібних до карбонатного еtringіту.

Аналогічні дослідження було проведено з мінералом C_3S . Аналіз наведених даних дозволяє зафіксувати збільшення кількості бугорків росту (внаслідок початку гідратації мінералу C_3S) та відмітити, що при гідратації мінералу в

присутності тільки пластифікатора має місце деяке гальмування процесу структуроутворення.

Процес гідратації C_3S в присутності нанокарбонатної добавки прискорюється за рахунок скорочення індукційного періоду. Це відбувається внаслідок внаслідок кристалохімічної подібності гідросилікатних сполук та нанокарбонатної добавки яка виступає як «підкладка» для кристалізації гідросилікату кальцію, сприяє проявленню ефекту нуклеації, забезпечуючи додаткові центри зародкоутворення.

Слід зазначити, що при введенні нанокарбонатної добавки структура є більш щільною порівняно з структурою без нанокарбонатної добавки.

Зміна механізму гідратації мінералу C_3S в присутності нанокарбонатної добавки підтверджується результатами рентгенофазового аналізу, на рентгенограмі ідентифіковані дифракційні відображення не тільки портландиту але й тобермориту та скоутиту, що свідчить про хімічну взаємодію гідросилікатної фази з карбонатною складовою.

На наступному етапі досліджено зміну міцності зразків на основі білого цементу з різними пластифікаторами у кількості 1,5% з додаванням неорганічних пігментів зеленого, синього та червоного кольорів. Пігменти вводили в кількості 3, 6 та 9% від кількості цементу. Зі збільшенням кількості пігментів міцність зразків зменшується. При цьому, найбільше зменшення міцності спостерігається на зразках, забарвлених червоним пігментом – міцність зменшується на 20%

На фотографіях мікроструктури сколу цементного каменю на основі білого портландцементу та неорганічних пігментів різного кольору можемо спостерігати наявність розвиненої порової структури. Хоча характер пор схожий при додаванні пігментів різного кольору, але при введенні пігменту червоного кольору, утворюються пори більшого розміру. Ознак наявності процесів заростання пор не спостерігається, що пояснює спад міцності цементного каменю.

З метою підтвердження впливу нанокарбонатних добавок на процеси формування кристалічних новоутворень було досліджено мікроструктуру трьох зразків цементного каменю різного складу у більш пізньому віці (90 діб). Структура цементного каменю без додавання пігменту більш однорідна, а при

додаванні червоного пігменту утворюються мікротріщини. При введенні нанокарбонатної добавки, можемо спостерігати досить однорідну структуру, зарощення тріщин та пор, що утворились внаслідок додавання пігменту.

В результаті проведених досліджень на зразках цементного каменю у формі кілець виявлено, що введення до пластифікованої цементної системи пігменту зменшує час до появи тріщин на 0,5 години. Додавання нанокарбонатної добавки збільшує час до появи тріщин пропорційно кількості добавки.

На наступному етапі досліджень було визначено вплив неорганічних пігментів на водопотребу цементних систем. на основі білого портландцементу без пластифікатора та з додаванням пластифікатора у кількості 1,5%. Збільшення кількості пігменту, незалежно від його кольору, призводить до збільшення водопотреби цементної системи, однак, при введенні пластифікатора вплив пігмента не є таким чуттєвим. Слід зазначити, що при введенні нанокарбонатної добавки водопотреба цементних систем знижується в середньому на 5 %. Консистенція цементного тіста при цьому стає більш еластичною.

Визначення впливу пігментів на терміни тужавіння цементних систем на основі білого портландцементу без добавок та на цементних системах на основі білого портландцементу, модифікованого полікарбоксилатним суперпластифікатором Melflux 1641 F у кількості 1,5% від маси цементу. При цьому, пігменти, залежно від їх кольору та дозування, чинять різний вплив як на терміни початку, так і на терміни кінця тужавіння. Початок тужавіння цементної системи без пластифікатора при введенні пігментів скорочується, за виключенням пігментів синього кольору, які збільшують час початку тужавіння. Зі збільшенням вмісту пігменту, час кінця тужавіння збільшується, за виключенням пігменту жовтого кольору, який, навпаки, скорочує його. Введення пластифікатора збільшує час початку тужавіння непігментованої цементної системи на 24%, а кінець – на 113% порівняно з цементом без введення пластифікатора. При цьому введення пігментів до пластифікованих цементних систем збільшує і час початку і час кінця тужавіння.

Для оцінки впливу нанокарбонатної добавки на терміни тужавіння цементних систем було порівняно раніше отримані результати з термінами тужавіння пластифікованої цементної системи з вмістом червоного пігменту 6 % та додаванням до них нанокарбонатної добавки у кількості 2,5...4,5 %. Зі збільшенням кількості введеної нанокарбонатної добавки пропорційно скорочуються терміни початку та кінця тужавіння. Дослідження зміни температури розігріву цементного тіста, термоізолюваного від навколишнього середовища, в перші 20 годин гідратації підтверджує вплив нанокарбонатної добавки на терміни тужавлення.

На наступному етапі досліджували вплив нанокарбонатної добавки на здатність цементної системи до самоочищення та проводили оцінку висолоутворення отриманих кольорових цементів. Додавання нанокарбонатної добавки, хоч і не забезпечує виконання вимог, що висувуються до фотокаталітично активних в'язучих, але збільшує здатність системи до самоочищення. Введення нанокарбонатної добавки до цементних систем на основі фотокаталітично активних в'язучих дозволяє зменшити кількість напівпровідникового фотокаталізатора вдвічі. Ущільнення цементної системи лише нанокарбонатною добавкою не здатне зупинити процес висолоутворення. Оптимальним рішенням є використання в складі кольорового цементу комплексної добавки, що містить 4,5 % нанокарбонатної добавки та 15 % мікрокремнему.

Проектування складу сухих будівельних сумішей зводиться до визначення оптимального зернового складу дрібного заповнювача (для оптимізації мезорівня), вмісту наповнювача у вигляді мармурового борошна (для оптимізації мікрорівня) та цементно-піщаного відношення. Підбір зернового складу дрібного заповнювача проводиться методом чергових наближень (ітерації), який полягає в почерговому змішуванні крупних та дрібних фракцій піску в різних пропорціях та визначенні кожен раз насипної густини. Найбільша густина суміші досягається при використанні фракцій (1...2 мм) та (0,1...0,4 мм) у кількості 65% та 35%, відповідно. Оптимізація складу модифікованого будівельного розчину було проведено з застосуванням двохфакторного методу планування експерименту, в

якому як змінні фактори обрано вміст мармурового борошна (5...15мас.%) від маси дрібного заповнювача та цементно-піщане відношення (1:2,5...1:3,5). Функцією відгуку обрано міцність розчину при стиску у віці 3, 7 та 28 діб.

На основі проведеного двофакторного експерименту та аналізу побудованих поверхонь відгуку, запроектовано склад декоративного розчину із застосуванням двофакторного методу планування експерименту та встановлено, що використання мармурового борошна у кількості 15% від маси дрібного заповнювача забезпечує ефект «щільної упаковки» зерен, що дозволяє досягти міцності на 28-му добу на рівні 9,6 МПа. Це значно перевищує стандартні вимоги до декоративних розчинів. Окрім того, високий вміст мармурового борошна надає розчину необхідної пластичності, що критично важливо для нанесення тонким шаром. Це мінімізує водопоглинання основи та запобігає появі усадкових тріщин. Прийняте цементно-піщане відношення 1:3,0 гарантує високу ранню міцність на 3-тю добу (3,33 МПа).

Наукова новизна:

- досліджені процеси структуроутворення цементної матриці не тільки на мезо-, але й на мікро- та нанорівнях, в результаті чого синтезуються низькоосновні волокнисті гідросилікатні фази, що гарантує стабільність фізико-механічних характеристик цементного каменю у часі;
- з використанням комплексу фізико-хімічних методів дослідження проаналізовано зміну фазового складу новоутворень цементного каменю при введенні нанокарбонатних добавок та показано, що при використанні нанокарбонатної дисперсії має місце не тільки проявлення нуклеаційного ефекту, але й збільшується швидкість зв'язування вільного портландиту в низькосновні гідросилікати кальцію. Також вірогідно утворення гідросилікатних фаз, подібних до скоутиту, що зв'язують карбонатну складову в термодинамічно стабільні сполуки;
- визначено синергетичний вплив сумісної дії нанокарбонатної добавки разом з полікарбоксилатною пластифікуючою добавкою внаслідок чого виникає можливість стабілізації новоутворень та фізико-механічних характеристик

штучного каменю, що дозволяє ефективно використовувати білі цементи з підвищеним вмістом C_3A як основи для отримання оздоблювальних матеріалів;

- показано, що введення до складу пігментованої цементної системи нанокарбонатної добавки у вигляді суспензії, сприяє формуванню більш досконалої щільної та однорідної структури цементного каменю та забезпечує набір міцності цементних систем у часі, нівелюючи негативний вплив пігментів на міцнісні характеристики;

- експериментально доведено, що при введенні до фотокаталітично активних в'язучих систем нанокарбонатної добавки, остання дозволяє вдвічі зменшити кількість напівпровідникового фотокаталізатора;

- показані шляхи боротьби з висолоутворенням за рахунок введення кремнеземистої складової, що сприяє збільшенню кількості гелевидної фази у вигляді низькоосновних гідросилікатів, які підвищують стійкість до висолоутворення.

Практична цінність роботи підтверджена впровадженнями її результатів в умовах МП «Силікат» де здійснено випуск дослідної партії сухої будівельної суміші для декоративного штукатурення та виконано впровадження шляхом оздоблення фасаду складської будівлі. Здійснено огляд декоративного штукатурного шару через 10 місяців після нанесення та підтверджено його задовільний стан (акт про впровадження №1607/25-1, від 16.07.2025 р.)

Ключові слова: цементні системи, білий цемент, декоративний цемент, кольоровий цемент, полікарбоксилатні пластифікатори, меламінформальдегідні пластифікатори, неорганічні пігменти, наномодифікація, наномодифіковані системи, мінерал C_3A , нано- $CaCO_3$, нанокарбонатні добавки, технологічні властивості, терміни тужавіння, водопотреба, міцність, мікроструктура, процеси гідратації, процеси структуроутворення, вуглецеві нанотрубки, епітексіальні нарощування, декоративні розчини, оздоблювальні розчини

ABSTRACT

Tereshchenko L.V. Nano-modified colored cements and finishing construction mortars based on them with improved operational characteristics – Qualification scientific work on the rights of a manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in the specialty 192 – Building and Civil Engineering. Kyiv National University of Construction and Architecture, Kyiv, 2026.

The dissertation research is devoted to the development and optimization of the compositions of finishing construction mortars based on colored cements modified with nanocarbonate additives, which will be distinguished by improved physical-mechanical and special characteristics and can be used for manufacturing architectural structures of the required color and a surface capable of self-cleaning. Achieving the set goal involves fulfilling the following tasks:

- to establish the mechanism of the influence of polycarboxylate and nanocarbonate additives on pigmented cement systems by investigating the structure-formation processes of artificial stone, as well as the physical-chemical regularities of the hydration processes of modified systems at both early and late stages of hardening;
- to consider the criteria for selecting pigments based on the nature of the interaction of the "mineral pigment – white cement – complex additive" system, to evaluate the properties of the nano-modified pigmented cement system (uniformity of coloration of hydration products, color intensity, lightfastness, weather resistance), the influence on setting times and uniformity of volume change, and the prevention of strength reduction during the introduction of pigments;
- to select the optimal ratio of polycarboxylate and nanocarbonate additives and mineral-based pigments during the hydration of colored cement to obtain finishing mortars with improved operational characteristics;
- to investigate the possibility of increasing the density of the cement stone structure, carbonation resistance, and color stability of the decorative mortar over time;

- to optimize the compositions of mortars based on colored modified cements and determine the technological and physical-mechanical characteristics of the developed systems;
- to investigate the possibility of obtaining finishing mortars capable of self-cleaning.

The relevance of the research lies in the fact that today one of the main directions of technological development in construction is the use of structures and products to which increased aesthetic requirements are imposed, including the color design of buildings. At the same time, the decorative materials used must meet high requirements for strength and color stability. When using concrete based on colored cements, there are certain limitations in their application due to the known disadvantages of such systems (strength loss of such concrete over time, color instability, efflorescence, increased shrinkage). Investigating the properties and studying the characteristics of modified colored cements and ensuring their high operational properties determine the relevance of this work.

The analysis of information sources in the field of obtaining finishing construction mortars based on modified colored cements allows us to hypothesize the possibility of producing materials with improved performance characteristics for architectural decoration, distinguished by long-term color stability, self-cleaning ability, high frost resistance, and long-term strength stability. This is achieved by modifying their structure with nanocarbonate additives that work in synergy with polycarboxylate superplasticizers, ensuring the directed synthesis of low-basic hydrosilicates, and at the meso-level - by regulating the particle size distribution of fine aggregates to reduce void content, thereby increasing the density of the resulting mortars.

At the first stage of the research, a comparison was made of the strength development of cement samples based on white cement from different manufacturers with varying contents of C_3A and C_3S minerals without additives. All cements showed stable strength gain over time, with the cement containing low C_3A levels exhibiting higher values than those with high levels. It should be noted that cheaper cements with high C_3A content currently dominate the construction market, as producing white cement

with a reduced content of this mineral requires additional technological measures that significantly increase production costs. Considering the specifics of the construction market, cements with both minimal and maximal C_3A content were selected for the study.

The kinetics of strength gain for cement compositions based on white Portland cement with low C_3A content, modified with polycarboxylate superplasticizers and obtained at the same cement paste consistency, is presented on the slide.

The effectiveness of polycarboxylate superplasticizers was confirmed when added to white Portland cement with low C_3A levels. However, at early stages of hardening (3 days), the highest strength of the cement stone is achieved using superplasticizers with long hydrophobic side chains and high or medium charge density, in quantities of 1...1.5% by weight of cement. At later stages of hardening, the Melflux 5581 F superplasticizer at 1.5% dosage increases strength 1.5 times compared to control samples.

When adding superplasticizer in amounts up to 1% to white cement with a high C_3A content, a strength decrease of up to 15% is observed at the age of 28 days. This is explained by the fact that when the plasticizing additive is introduced to cement with high C_3A content, it is adsorbed on its surface, and the remaining amount is insufficient to disperse the silicate phases and reduce the viscosity of the system. There is no strength decrease when a larger amount of plasticizing additive is added.

The introduction of a plasticizing additive into a cement system with a low C_3A content is more effective even at lower dosages.

The modification of cement systems with nanocarbonate additives promotes the stabilization of the phase composition of newly formed products and ensures the durability of the resulting cement stone, as it alters the composition of the new formations towards the synthesis of more thermodynamically stable compounds, thereby neutralizing strength loss in white cements with high C_3A content. This is confirmed by microstructural studies of the cement stone, where pore closure is observed upon the addition of nanocarbonate additives. The possibility of such a process is also supported by the crystallochemical similarity between the nanocarbonate additive, carbonate ettringite, and tobermorite, as well as the possibility of their intergrowth along crystallographic planes passing through the CaO layer.

In the next stage of research, the role of individual C_3A and C_3S minerals in the synthesis of artificial stone strength based on modified white Portland cement was studied using synthesized mineral suspensions. Changes in the composition during early hydration stages were recorded using an optical microscope at 400x magnification. Immediately after mixing the composition based on the C_3A mineral, plasticizer, and nanocarbonate additive, the mixture appears homogeneous. After 10 minutes of hydration, structure formation begins, and the formation of crystallization centers of new products is observed. After 2 and 3 hours, the number of these centers increases. According to microscopy data after 7 days of hardening, the phase composition of hydration products is represented mainly by an amorphized globular mass; only at 10,000x magnification can some new formations be identified as hexagonal plates of calcium hydroaluminates and hydrocarboaluminates. This is also confirmed by X-ray phase analysis results. We can assume that nanocarbonate additives act as crystallochemical substrates, accelerating the crystallization of hydrate products similar to carbonate ettringite.

Analogous studies were conducted with the C_3S mineral. Analysis of the data reveals an increase in the number of growth tubercles (due to the onset of C_3S hydration). It was noted that when the mineral hydrates in the presence of only a plasticizer, there is some inhibition of the structure formation process. The hydration of C_3S in the presence of a nanocarbonate additive is accelerated due to the shortening of the induction period. This occurs because of the crystallochemical similarity between hydrosilicate compounds and the nanocarbonate additive, which acts as a "substrate" for calcium hydrosilicate crystallization, promoting a nucleation effect and providing additional crystallization centers. It should be noted that with the introduction of the nanocarbonate additive, the structure is denser compared to the structure without it. The change in the C_3S hydration mechanism is confirmed by X-ray phase analysis, where diffraction reflections of not only portlandite but also tobermorite and scawtite were identified, indicating a chemical interaction between the hydrosilicate phase and the carbonate component.

The next stage examined the strength of white cement samples with different plasticizers (1.5% dosage) and inorganic pigments (green, blue, red) introduced at 3, 6,

and 9% by weight of cement. Strength decreases with increasing pigment content, with the most significant reduction (up to 20%) observed in red-pigmented samples. Microstructure images of the cement stone reveal a developed pore structure; although the pore nature is similar across pigments, red pigment leads to larger pores, explaining the strength decline. To confirm the influence of nanocarbonate additives, three cement stone samples were studied at 90 days. The structure without pigment is homogeneous, while the addition of red pigment causes microcracks. With the nanocarbonate additive, a highly homogeneous structure is observed, with the healing of cracks and pores caused by the pigment. Furthermore, tests on ring-shaped cement stone specimens showed that adding pigment to a plasticized system reduces the time to crack appearance by 0.5 hours, whereas the nanocarbonate additive increases this time proportionally to its dosage.

Regarding water demand, increasing pigment content increases water requirements for white Portland cement systems, although the plasticizer dampens this effect. The nanocarbonate additive reduces water demand by an average of 5%, making the cement paste consistency more elastic. The influence of pigments on setting times varies by color and dosage; generally, pigments (except blue) shorten the initial set time of unplasticized cement. The introduction of a plasticizer increases the initial set time of non-pigmented cement by 24% and the final set time by 113%. Adding pigments to plasticized systems further increases both initial and final set times. Increasing the nanocarbonate additive dosage proportionally shortens both initial and final setting times, confirmed by temperature monitoring during the first 20 hours of hydration.

Finally, the nanocarbonate additive was shown to increase the self-cleaning capacity of the cement system. While it does not fully meet requirements for photocatalytically active binders, it allows the amount of semiconductor photocatalyst to be halved. Since nanocarbonate additives alone cannot stop efflorescence, the optimal solution for colored cement is a complex additive containing 4.5% nanocarbonate additive and 15% microsilica. The design of dry building mixtures involves optimizing the grain size of fine aggregate (for meso-level optimization) and the marble dust content (for micro-level optimization). The optimal density was achieved using a 65:35 ratio of (1–2 mm) and (0.1–0.4 mm) fractions. Using 15% marble dust by weight of fine aggregate

ensures a "dense packing" effect, reaching a 28-day strength of 9.6 MPa, providing the plasticity necessary for thin-layer application, and minimizing water absorption and shrinkage cracking, while a 1:3.0 cement-sand ratio ensures high early strength (3.33 MPa at 3 days).

Scientific novelty:

- the processes of structure formation of the cement matrix were investigated not only at the meso-, but also at the micro- and nano-levels, resulting in the synthesis of low-basic fibrous hydrosilicate phases, which guarantees the long-term stability of the physical and mechanical characteristics of the cement stone;
- using a complex of physical-chemical research methods, the change in the phase composition of the cement stone's new formations upon the introduction of nanocarbonate additives was analyzed; it was shown that the use of a nanocarbonate dispersion not only exhibits a nucleation effect but also increases the rate of binding of free portlandite into low-basic calcium hydrosilicates. The formation of hydrosilicate phases similar to scawtite, which bind the carbonate component into thermodynamically stable compounds, is also probable;
- the synergistic effect of the joint action of a nanocarbonate additive and a polycarboxylate plasticizing additive was determined, which results in the possibility of stabilizing the new formations and the physical-mechanical characteristics of the artificial stone, allowing for the effective use of white cements with an increased C_3A content as a base for obtaining finishing materials;
- it was shown that the introduction of a nanocarbonate additive in the form of a suspension into the composition of a pigmented cement system contributes to the formation of a more perfect, dense, and homogeneous structure of the cement stone and ensures strength gain of cement systems over time, neutralizing the negative impact of pigments on strength characteristics;
- it was experimentally proven that when a nanocarbonate additive is introduced into photocatalytically active binder systems, it allows for reducing the amount of the semiconductor photocatalyst by half;

– ways to combat efflorescence by introducing a silica component were shown, which contributes to an increase in the amount of gel-like phase in the form of low-basic hydrosilicates, which increase resistance to efflorescence.

Practical value:

The practical value of the work is confirmed by the implementation of its results at the MP "Silicat" enterprise, where an experimental batch of dry building mixture for decorative plastering was produced and implemented by finishing the facade of a warehouse building. An inspection of the decorative plaster layer was carried out 10 months after application, and its satisfactory condition was confirmed (Implementation Act No. 1607/25-1, dated July 16, 2025).

Keywords: cement systems, white cement, decorative cement, colored cement, polycarboxylate plasticizers, melamine-formaldehyde plasticizers, inorganic pigments, nano-modification, nano-modified systems, C_3A mineral, nano- $CaCO_3$, nanocarbonate additives, technological properties, setting times, water demand, strength, microstructure, hydration processes, structure formation processes, carbon nanotubes, epitaxial growth, decorative mortars, finishing mortars.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у наукових періодичних виданнях, включених до переліку наукових фахових видань України:

1. Пушкарьова К.К., Терещенко Л.В. Оцінка впливу неорганічних пігментів на технологічні властивості декоративних цементів. *Міжвідомчий науково-технічний збірник «Будівельне виробництво – Київ, ДП «НДІБВ», 2023. №76. – С. 37-42. <https://doi.org/10.36750/2524-2555.76.37-42> Особистий внесок здобувача: встановлено, що введення неорганічних пігментів до складу цементних систем чинить вплив на технологічні властивості цементів, що призводить і до погіршення їх міцнісних характеристик.*

2. Пушкарьова К.К., Терещенко Л.В. Дослідження сумісного впливу неорганічних пігментів та нанокарбонатних добавок на синтез міцності декоративних цементів. *Збірник наукових праць «Ресурсоекономні матеріали,*

конструкції, будівлі та споруди». – Рівне: НУВГП, 2024. Вип. 45. – С. 68-75. <https://doi.org/10.31713/budres.v0i45.08> *Особистий внесок здобувача: досліджено сумісного впливу неорганічних пігментів та нанокарбонатних добавок на синтез міцності декоративних цементів.*

3. Пушкарьова К.К., Терещенко Л.В. Фізико-хімічні особливості процесів гідратації модифікованого кольорового портландцементу. *Міжвідомчий науково-технічний збірник «Будівельне виробництво – Київ, ДП «НДІБВ», 2024. №78. – С. 51-56. <https://doi.org/10.36750/2524-2555.78.51-56> Особистий внесок здобувачки: показано можливість отримати стійку до появи мікротріщин цементну систему з меншою пористістю шляхом введення нанокарбонатних добавок.*

4. Пушкарьова К.К., Терещенко Л.В. Наномодифікація цементних систем як ефективний спосіб підвищення якості будівельних розчинів спеціального призначення. *Збірник наукових праць «Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди». – Рівне: НУВГП, 2025. Вип. 47. – С. 202-210. <https://doi.org/10.31713/budres.v0i47.23> Особистий внесок здобувача: встановлено, що додаткове введення до складу розчинових сумішей мікрокремнезему та фракціонованого кварцового піску впливає на регулювання процесів на мікро- та мезорівні, забезпечуючи не тільки стабільний набір міцності в часі, підвищення щільності каменю, але й відсутність процесів висолоутворення, що є особливо важливим для декоративних розчинів.*

Статті у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у базах даних Scopus

1. Pushkarova, K., Kushnierova, L., & Tereshchenko, L. Devising approaches to adjusting a strength gain by modified white cements with different C_3A content. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2024, 6 (12(132), 44–52. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2024.317201> *Особистий внесок здобувачки: встановлено, що введення комплексної нанокарбонатної та пластифікуючої добавки забезпечує стабілізацію новоутворень, внаслідок чого, покращуються міцнісні показники цементних систем на основі білих цементів з підвищеним вмістом C_3A .*

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації: тези доповідей на конференціях:

1. К.К. Пушкарьова, Л.В. Терещенко. Вплив нанокарбонатних добавок на властивості кольорових цементів, «Build-Master-Class-2022» *Proceedings of International Scientific – Practical Conference of Young Scientists* (30.11-02.12.2022 In Kyiv National University of Construction and Architecture, Kyiv, Ukraine), Pp. 141-142 https://drive.google.com/file/d/1bdS399kcf280b39UYVG3xFQlbPHy5Ht_/view

Особистий внесок здобувача: показано, що при введенні пігменту до складу цементної системи, збільшується її пористість.

2. Пушкарьова К.К., Терещенко Л.В. Цементні системи, здатні до самоочищення. *Актуальні питання науки, освіти та технологій в умовах сучасних викликів: збірник тез доповідей міжнародної науково-практичної конференції* (Кременчук, 9 травня 2023 р.): у 2 ч. Кременчук: ЦФЕНД, 2023. Ч. 2. С. 64 <https://www.economics.in.ua/2023/05/9-1.html> *Особистий внесок здобувача: досліджено можливості оптимізації складу цементних систем, здатних до самоочищення*

3. Pushkarova K., Tereshchenko L. Photoactivation as one of self-cleaning processes in cement systems. *Proceedings of XI international scientific and practical conference*, July 13-15, London 2023, p. 81 <https://sci-conf.com.ua/xi-mizhnarodna-naukovo-praktichna-konferentsiya-science-and-innovation-of-modern-world-13-15-07-2023-london-velikobritaniya-arhiv/> *Особистий внесок здобувача: досліджено можливість отримати цементні системи, здатні до самоочищення за рахунок ущільнення системи шляхом введення нанодобавок.*

4. К.К. Пушкарьова, Л.В. Терещенко. Процеси самоочищення та фотоактивації в цементних системах, «Build-Master-Class-2023» *Proceedings of International Scientific – Practical Conference of Young Scientists* (29.11-01.12.2023 In Kyiv National University of Construction and Architecture, Kyiv, Ukraine), Pp. 195-196 https://drive.google.com/file/d/1UTz7ErwYUJnzZZ_N1TxB1cuqTCIR_mJc/view

Особистий внесок здобувача: досліджено можливість використання в цементних системах наноматеріалів, для отримання будівельних матеріалів, здатних до

самоочищення завдяки формуванню електрогетерогенних контактів, що сприяє отриманню цементних систем з покращеними експлуатаційними властивостями.

5. К.К. Пушкарьова, М.О. Кочевих, Л.О. Кушнерова, Л.В. Терещенко Вплив мінералогічного складу на процеси структуроутворення наномодифікованого білого портландцементу. *Тези доповідей 10-ї Міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд і будівель на залізничному транспорті» 20-22 листопада 2024 року, м. Харків* <https://kart.edu.ua/wp-content/uploads/2024/09/tezi-transbud-2024-1.pdf> *Особистий внесок здобувача: показано можливість регулювання міцнісних характеристик цементних систем на основі білих цементів з підвищеним вмістом C_3A та зниженим вмістом C_3S .*

Статті у наукових періодичних виданнях, не включених до переліку наукових фахових видань України:

1. Пушкарьова К.К., Терещенко Л.В. Оцінка впливу нанокарбонатних добавок на здатність цементних систем до самоочищення. Будівельні матеріали та виробы, № 1-2 (103)- 2023.- Київ.- с. 26-29 https://www.researchgate.net/publication/376494259_Ocenka_vliania_nanokarbonatnyh_dobavok_na_sposobnost_cementnyh_sistem_k_samoocistke. *Особистий внесок здобувача: проаналізовано процеси самоочищення цементних систем, в тому числі й процеси фотокаталізу, що виникають при потраплянні світла на поверхні матеріалів, що містять фотокаталізатори.*

ЗМІСТ

ВСТУП	24
РОЗДІЛ 1 СТАН ПИТАННЯ ТА ТЕОРЕТИЧНІ ПЕРЕДУМОВИ ДОСЛІДЖЕНЬ	28
1.1 Білі та кольорові цементи. Аналіз національної та зарубіжної нормативної бази	28
1.2 Використання наповнювачів, нанодобавок та пластифікуючих добавок для регулювання властивостей портландцементних в'язучих систем	32
1.3 Оцінка впливу нанокарбонатних добавок на здатність цементних систем до самоочищення	48
1.4 Теоретичні передумови досліджень та наукова гіпотеза	54
РОЗДІЛ 2 ХАРАКТЕРИСТИКА СИРОВИННИХ МАТЕРІАЛІВ ТА МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕНЬ	57
2.1 Сировинні матеріали	57
2.2 Методи досліджень	67
РОЗДІЛ 3 ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ГІДРАТАЦІЇ БІЛОГО ПОРТЛАНДЦЕМЕНТУ.....	71
3.1 Дослідження процесів гідратації білого портландцементу в присутності полікарбоксилатних та нанокарбонатних добавок	71
3.1.1 Особливості гідратації білого портландцементу, пластифікованого полікарбоксилатними добавками	73
3.1.2 Оцінка впливу нанокарбонатних добавок на процеси гідратації пластифікованих білих портландцементів	75
3.1.3 Роль окремих мінералів в синтезі міцності штучного каменю на основі модифікованого білого портландцементу	80
3.1.4 Вплив нанокарбонатних добавок на зміну міцності штучного каменю на основі білого портландцементу	89

3.2 Дослідження процесів гідратації та структуроутворення модифікованого кольорового портландцементу	93
3.3 Висновки до розділу 3	103
РОЗДІЛ 4 ОЦІНКА ВПЛИВУ ПІГМЕНТІВ НА ТЕХНОЛОГІЧНІ ТА СПЕЦІАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОМОДИФІКОВАНИХ КОЛЬОРОВИХ ЦЕМЕНТІВ	106
4.1 Вплив нанокарбонатних добавок на водоцементне відношення, швидкість тужавіння та інтенсивність забарвлення при використанні різних пігментів	106
4.2 Вплив нанокарбонатних добавок на здатність до самоочищення модифікованого кольорового цементу	112
4.3 Оцінка висолоутворення кольорових цементів	114
4.4 Висновки до розділу 4	117
РОЗДІЛ 5 РОЗРОБКА ПРИНЦИПІВ КОМПОЗИЦІЙНОЇ ПОБУДОВИ СУХИХ БУДІВЕЛЬНИХ СУМІШЕЙ НА ОСНОВІ НАНОМОДИФІКОВАНИХ КОЛЬОРОВИХ ЦЕМЕНТІВ	119
5.1 Проектування складу сухих будівельних сумішей на основі наномодифікованих кольорових цементів	119
5.2 Визначення експлуатаційних властивостей модифікованих декоративних будівельних розчинів	125
5.3 Висновки до розділу 5	128
РОЗДІЛ 6 ДОСЛІДНО-ПРОМИСЛОВЕ ВПРОВАДЖЕННЯ СУХИХ БУДІВЕЛЬНИХ СУМІШЕЙ ДЛЯ ОТРИМАННЯ МОДИФІКОВАНИХ БУДІВЕЛЬНИХ РОЗЧИНІВ	129
6.1 Апробація виготовлення у виробничих умовах сухих будівельних сумішей на основі наномодифікованих кольорових цементів	129
6.2 Влаштування декоративного покриття на основі розробленого складу для оздоблення фасаду складської будівлі	130
6.3 Висновки до розділу 6	131

ВИСНОВКИ	132
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	135
ДОДАТКИ	149

ВСТУП

Актуальність роботи. Одним із основних напрямків технологічного розвитку в будівництві є використання конструкцій і виробів до яких висуваються підвищені естетичні вимоги, в тому числі й до колористичного оформлення будівель. При цьому, декоративні матеріали що використовуються повинні відповідати високим вимогам щодо міцності й стабільності кольору.

На сьогодні при використанні бетонів на основі кольорових цементів існують певні обмеження у їх застосуванні через відомі недоліки таких систем (спад міцності таких бетонів у часі, нестабільність кольору, висолоутворення, підвищена усадка).

Дослідження властивостей та вивчення характеристик модифікованих кольорових цементів та забезпечення їх високих експлуатаційних властивостей обумовлює актуальність даної роботи.

Мета роботи і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є розробка та оптимізація складів оздоблювальних будівельних розчинів на основі кольорових цементів, модифікованих нанокарбонатними добавками, що відрізнятимуться покращеними фізико-механічними та спеціальними характеристиками і можуть бути використані для виготовлення архітектурних конструкцій необхідного кольору і заданої фактури поверхні, здатної до самоочищення.

Основні завдання:

- встановити механізм впливу на пігментовані цементні системи полікарбонксилатної та нанокарбонатної добавки, дослідивши процеси структуроутворення штучного каменю, а також фізико-хімічні закономірності процесів гідратації модифікованих систем як на ранніх, так і на пізніх етапах твердіння;
- розглянути критерії вибору пігментів за характером взаємодії системи «мінеральний пігмент-білий цемент-комплексна добавка», оцінити властивості наномодифікованої пігментованої цементної системи (рівномірність зафарбовування продуктів гідратації, інтенсивність кольору, світлостійкість,

атмосферостійкість), вплив на терміни тужавіння та рівномірність зміни об'єму, попередження зменшення міцності при введенні пігментів;

- підібрати оптимальне співвідношення полікарбоксилатної, нанокарбонатної добавки та пігментів мінерального походження при гідратації кольорового цементу для отримання оздоблювальних розчинів з покращеними експлуатаційними характеристиками;

- дослідити можливість підвищення щільності структури цементного каменю, стійкості до карбонізації, стійкості кольору декоративного розчину у часі;

- оптимізувати склади розчинів на основі кольорових модифікованих цементів та визначити технологічні і фізико-механічні характеристики розроблених систем;

- дослідити можливість отримання оздоблювальних розчинів здатних до самоочищення.

Об'єкт дослідження – кольорові цементи та оздоблювальні розчини на їх основі.

Предмет дослідження – процеси направленого структуроутворення штучного каменю на основі наномодифікованих кольорових цементів, а також формування його нано-, мікро- та макроструктури з метою покращення експлуатаційних характеристик.

Методи досліджень. Дослідження фізико-механічних властивостей проводили відповідно до стандартизованих методик. Експериментальні дослідження виконано з використанням методів фізико-хімічного аналізу та електронної растрової мікроскопії. Оптимізацію складів оздоблювального розчину виконано з використанням методів планування експерименту.

Наукова новизна отриманих результатів:

- досліджені процеси структуроутворення цементної матриці не тільки на мезо-, але й на мікро- та нанорівнях, в результаті чого синтезуються низькоосновні волокнисті гідросилікатні фази, що гарантує стабільність фізико-механічних характеристик цементного каменю у часі.

- з використанням комплексу фізико-хімічних методів дослідження проаналізовано зміну фазового складу новоутворень цементного каменю при введенні нанокарбонатних добавок та показано, що при використанні нанокарбонатної дисперсії має місце не тільки проявлення нуклеаційного ефекту, але й збільшується швидкість зв'язування вільного портландиту в низькосновні гідросилікати кальцію. Також вірогідно утворення гідросилікатних фаз, подібних до скоутиту, що зв'язують карбонатну складову в термодинамічно стабільні сполуки.

- визначено синергетичний вплив сумісної дії нанокарбонатної добавки разом з полікарбоксилатною пластифікуючою добавкою внаслідок чого виникає можливість стабілізації новоутворень та фізико-механічних характеристик штучного каменю, що дозволяє ефективно використовувати білі цементи з підвищеним вмістом C_3A як основи для отримання оздоблювальних матеріалів.

- показано, що введення до складу пігментованої цементної системи нанокарбонатної добавки у вигляді суспензії, сприяє формуванню більш досконалої щільної та однорідної структури цементного каменю та забезпечує набір міцності цементних систем у часі, нівелюючи негативний вплив пігментів на міцнісні характеристики.

- експериментально доведено, що при введенні до фотокаталітично активних в'язучих систем нанокарбонатної добавки, остання дозволяє вдвічі зменшити кількість напівпровідникового фотокаталізатора.

- показані шляхи боротьби з висолоутворенням за рахунок введення кремнеземистої складової, що сприяє збільшенню кількості гелевидної фази у вигляді низькоосновних гідросилікатів які підвищують стійкість до висолоутворення.

Практичне значення отриманих результатів:

- можливість використання білих цементів з підвищеним рівнем C_3A з високим вмістом пігменту без спаду міцності в часі за рахунок модифікування нанокарбонатними добавками;

- можливість створення матеріалів спеціального призначення, в тому числі, здатних до самоочищення та стійких до висолоутворення;
- розроблені склади оздоблювальних будівельних розчинів з покращеними експлуатаційними властивостями.

Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробці отриманих результатів та впровадженні розроблених матеріалів у виробництво.

Апробація результатів дисертації. Основні положення висвітлені на міжнародних науково-практичних конференціях «Build-Master-Class-2022» (Київ, 2022), «Build-Master-Class-2023» (Київ, 2023), «Актуальні питання науки, освіти та технологій в умовах сучасних викликів» (Кременчук, 2023), «Proceedings of XI international scientific and practical conference» (Лондон, 2023), «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд і будівель на залізничному транспорті» (Харків, 2024).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 11 наукових праць, з них 4 – у наукових фахових виданнях України, 1 - у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у базах даних Scopus, 5 – у матеріалах доповідей міжнародних конференцій, 1 – у наукових не фахових виданнях України.

Структура і обсяг дисертаційної роботи. Дисертаційна робота складається із анотації, вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Загальний обсяг дисертації складає 153 сторінки друкованого тексту, з яких обсяг основного тексту – 107 сторінок, які містять 44 рисунки та 15 таблиць. Список використаних джерел із 122 найменувань розміщено на 14 сторінках, 2 додатки викладено на 5 сторінках.

РОЗДІЛ 1

СТАН ПИТАННЯ ТА ТЕОРЕТИЧНІ ПЕРЕДУМОВИ ДОСЛІДЖЕНЬ

1.1. Білі та кольорові цементи. Аналіз національної та зарубіжної нормативної бази

Останні тенденції розвитку будівельного матеріалознавства характеризуються переходом від забезпечення суто конструкційної надійності до створення багатофункціональних матеріалів, що поєднують у собі високі фізико-механічні показники, естетичну виразність та екологічну стабільність. У цьому контексті особливе місце посідають спеціальні види в'язучих речовин, зокрема білі та кольорові портландцементи, які є основою для оздоблювальних матеріалів, в тому числі, сухих будівельних сумішей та декоративного бетону.

В ході критичного аналізу нормативного забезпечення встановлено фундаментальну різницю в підходах до ідентифікації білого портландцементу в світовій практиці.

ДСТУ EN 197-1:2015 (гармонізований з європейським стандартом EN 197-1:2011) [1] базується на принципі «технологічної нейтральності». Стандарт класифікує цементи виключно за їхнім мінералогічним складом та фізико-механічними характеристиками. Оскільки білий цемент за своєю хімічною природою відповідає типу CEM I (або рідше CEM II), він не виділяється в окрему категорію. Параметри оптичних властивостей (білизни) залишаються поза межами прямого регулювання стандарту, що перекладає відповідальність за колірні показники на виробника, який розробляє та затверджує певні технічні умови та добровільну сертифікацію.

На противагу цьому, американський стандарт ASTM C150 (Standard Specification for Portland Cement) [2], хоча також включає білий цемент до загального переліку портландцементів, накладає на нього специфічні хімічні обмеження, які є де-факто стандартом якості для світового ринку (табл. 1.1).

Китайський підхід виділяє білий цемент в окремий стандарт GB/T 2015-2017 [3], в якому білизна є визначальною технічною характеристикою.

Системне порівняння міжнародних нормативів свідчить про те, що обов'язковий в Україні ДСТУ EN 197-1 забезпечує необхідний мінімум конструкційної надійності, проте не враховує світові тенденції щодо регулювання оптичних та екологічних параметрів в'язучих речовин.

Таблиця 1.1 – Порівняння вимог нормативних документів різних країн до основних характеристик білих цементів

Параметри порівняння	Нормативні документи		
	ДСТУ EN 197-1:2015 (Україна / ЄС)	ASTM C150 (США)	GB/T 2015-2017 (Китай)
Нормативний статус	Державний стандарт	Національний добровільний стандарт	Спеціалізований державний стандарт на білий цемент
Основний акцент	Міцність та стабільність об'єму	Хімічна чистота сировини	Оптичні характеристики (білизна).
Класифікація за білизою	Відсутня	Вказана як ідентифікаційна ознака	Поділ на 4 ступені білизни
Обмеження вмісту Fe_2O_3	Специфічні обмеження відсутні	$\leq 0,5\%$.	$\leq 0,5\%$.

Ключовими відмінностями в підходах цих нормативних документів є класифікація за білизою та обмеження вмісту оксиду заліза (Fe_2O_3), що фактично змінює фазовий склад клінкеру в бік збільшення вмісту трикальцієвого алюмінату C_3A . Цементи з підвищеним вмістом мінералу C_3A відрізняються нижчою собівартістю, але вони характеризуються низькими експлуатаційними властивостями, в тому числі невисокою морозостійкістю та здатністю до тріщиноутворення. В той же час зменшення частки C_3A в складі білого цементу супроводжується зростанням вмісту C_3S при зниженні частки складової C_2S , що зумовлює погіршення показників довговічності, а саме створює проблему

зниження клінкерного фонду цементу, що є причиною періодичних спадів міцності і негативно впливає на формування структури штучного каменю в часі.

Таким чином, для вирішення проблеми нейтралізації негативного впливу C_3A , а також дотримання певного співвідношення мінералів C_3S та C_2S в складі портландцементного клінкеру білого цементу, необхідним є введення модифікуючих добавок, які визначають умови тривалого набору міцності штучного каменю в часі. Це є важливим при отриманні декоративних тонкошарових виробів, в тому числі декоративних штукатурних сумішей і покриттів на їх основі.

Характерною рисою більшості розвинених систем стандартизації (України, ЄС, США) є відсутність кольорового цементу як самостійного об'єкта технічного регулювання. Натомість він розглядається як композиційна система, якість якої детермінується сукупністю характеристик її базових компонентів.

У межах європейського та гармонізованого з ним вітчизняного законодавчого поля (ДСТУ EN 197-1), кольоровий цемент позиціонується не як окремий тип в'язучої речовини, а як продукт змішування білого портландцементу (тип СЕМ I або СЕМ II з позначенням White) та мінеральних або органічних пігментів. Останні мають відповідати вимогам EN 12878 [4], що регламентує їхню хімічну інертність та стійкість у лужному середовищі цементної матриці. Такий підхід перекладає відповідальність за стабільність колірних та фізико-механічних показників на кінцевого виробника сухих будівельних сумішей, створюючи науковий дефіцит у питанні прогнозування довговічності таких систем.

В американській практиці (система ASTM) спостерігається аналогічна тенденція, проте з більш глибокою деталізацією впливу пігментів на кінетику структуроутворення. Комбіноване застосування ASTM C150 (для білого цементу) та ASTM C979 [5] дозволяє частково контролювати зміну термінів тужавлення та міцності композиту при введенні барвників. Проте і ця модель не враховує складних інтерфейсних взаємодій на межі розділу фаз «продукти гідратації цементу – нанорозмірні частинки пігменту», що є критичним для забезпечення експлуатаційної надійності матеріалу.

Окреме місце посідає китайська модель стандартизації (GB/T 2015), де декоративні властивості в'язучих речовин піддаються суворій кількісній оцінці за ступенями білизни. Це створює передумови для об'єктивного контролю якості, проте також не вирішує проблему деструктивних процесів у кольоровій матриці під впливом карбонізації та циклічного заморожування.

Аналіз наведених даних свідчить про наявність світового нормативного вакууму щодо інтегрального оцінювання якості кольорових цементів як гетерогенних наноструктурованих систем. Чинні стандарти зорієнтовані переважно на макроскопічні показники (міцність, час тужавлення), ігноруючи мікро- та наномасштабні чинники деградації кольору. При цьому, європейський стандарт EN 12878, чинний в Україні, висуває більш жорсткі вимоги до кінетики твердіння та міцнісних показників кольорових систем порівняно з американським ASTM C979. Це створює значні технологічні виклики при проектуванні складів сухих будівельних сумішей, оскільки введення пігментів у концентраціях, достатніх для досягнення інтенсивного забарвлення, часто призводить до виходу за межі допустимого 8%-го зниження міцності для армованих систем (для неармованих цей показник регламентується виробником).

На сьогодні дослідженням білих, кольорових цементів та декоративних розчинів, в тому числі, вивченням впливу пігментів на міцність отриманого штучного каменю займається досить широке коло науковців [6 - 12]. Наявні літературні дані також дають підстави стверджувати, що при досягненні насиченого забарвлення (введення пігменту понад 5% від маси цементу) спостерігається зниження міцності на 12–15% внаслідок екранування зерен цементу частинками барвника. Це створює об'єктивну необхідність впровадження наномодифікуючих добавок, здатних ініціювати додаткове утворення гідросилікатів кальцію та компенсувати зазначений дефіцит міцності.

1.2. Використання наповнювачів, нанодобавок та пластифікуючих добавок для регулювання властивостей портландцементних в'язучих систем

Бетони та розчини – типові приклади композиційних будівельних матеріалів на основі портландцементних в'язучих систем, властивості яких добре вивчені на макро- та мезоструктурних рівнях, але, враховуючи багатокomпонентність та залежність процесу твердіння як від прогнозованих, так і від непрогнозованих факторів, існує певна непередбачуваність, а іноді і повна відсутність можливості керування властивостями цементних матеріалів на мікро- та нанорівнях. Швидкий розвиток нових технологій дає можливість регулювати процеси структуроутворення цементних матриць на мікро- та наномасштабному рівнях, що може допомогти поліпшити властивості бетону і значно підвищити його міцність та інші експлуатаційні властивості. Очікується, що міцність і довговічність цементних систем можна підвищити, якщо загальна пористість і розміри капілярних пор у цементній пасті будуть зменшуватися або можливо знизити дифузію порового розчину та певних агресивних хімічних речовин при введенні деяких добавок з подібним діапазоном коливання розмірів пористої структури матриці [13].

Успішна імітація природного процесу структуроутворення «знизу вгору» – один із найбільш перспективних напрямків сучасного бетонознавства [14]. Причому цей принцип працює як при використанні мікро-, так і нанодобавок. Мікро- та наноінженерія включає прийоми направленої керування структурою на мікро- та нанорівнях для розробки нового покоління багатофункціональних цементних композитів з високими фізико-механічними характеристиками і довговічністю.

Включення мікро- та нанодобавок у матрицю для поліпшення фізико-механічних властивостей штучного каменю стало можливим, оскільки вони характеризуються високим співвідношенням площі поверхні до об'єму і тому мають високу реакційну здатність [15].

Застосування продуктів на основі нанотехнології дозволить подолати деякі загальні проблеми, в тому числі:

- підвищити тріщиностійкість шляхом наноармування, що буде сприяти поліпшенню пластичності та перетворенню бетону у деформаційно-пластичний матеріал за допомогою використання нановолокон нового покоління [16];
- зменшити усадку за рахунок використання мікро- та нанодобавок і нанотехнології для регулювання пористості бетону, що буде сприяти підвищенню його якості та довговічності.

Як показали результати експериментальних досліджень, мікро- та нанотехнології бетону можна застосовувати в одному або декількох напрямках, так, наприклад, можливе модифікування цементної матриці, контактної зони на мезо- та макрорівнях, а також можлива зміна складу розчину у порах (тобто модифікування рідкої фази) [17, 18].

Відомо, що головну функцію у формуванні властивостей бетону виконує цементуюча матриця, що утворюється за рахунок процесів конденсації мінеральних дисперсних систем різної хімічної природи. Цементуюча матриця є складною, частково наномасштабною структурою, що складається з гідратованих цементних фаз, хімічних добавок, заповнювачів і мікронаповнювачів, причому регулювання та контроль властивостей якої здійснюється, починаючи з нанорівня [19].

Згідно загальноприйнятого визначення, матриця в бетоні визначається як суміш, що складається з вільної води, добавок і всіх сипких твердих речовин, розмір частинок яких менше 0,125 мм. Сюди входять цемент, пуцоланові матеріали та наповнювачі і заповнювачі. Отже, матриця складається як з хімічно активних, так і з хімічно інертних речовин, причому використання мікро- та нанодобавок відкриває нові можливості значного покращення як міцності, так і інших властивостей бетону.

За даними О.В. Ушєрова-Маршака [20], дисперсні мінеральні добавки (мікронаповнювачі) є невід'ємним компонентом сучасних бетонів, оскільки їх використання дозволяє знизити витрату цементу, підвищити густину, міцність,

стійкість бетону у агресивних середовищах, а отже гарантувати їх довговічність. До позитивних результатів, які досягаються при введенні активних мінеральних добавок, також відносять зв'язування портландиту, формування низькоосновних гідросилікатів, наприклад, CSH-фази, зменшення співвідношення капілярних і гелевих мікропор у структурі бетону, інтенсифікацію процесів гідратації, регулювання температурних і об'ємних деформацій цементних композицій.

За результатами дослідження наукових шкіл різних країн світу [21, 22] останнім часом з'являється інформація щодо отримання цементів з використанням мікро- та нанорозмірних частинок. Заміна невеликої частки звичайного цементу наноцементами впливає на швидкість реакції гідратації цементу і скорочує період індукції. Додаткова вигода від введення наноцементу – це створення більш щільної мікроструктури, яка сприяє підвищенню міцності на стиск та згин. Зниження проникності за рахунок поліпшення контактної зони, як очікується, є потенційною причиною додавання наноцементів до складу реакційно-порошкових бетонів, при цьому підвищення міцності не супроводжується збільшенням модуля пружності.

Аналіз наукових досліджень [23 - 25], що тонкодисперсні мінеральні добавки, які використовуються в складі високофункціональних бетонів та розчинів, виконують такі основні функції:

- забезпечують заповнення порожнин між зернами цементу та дрібного заповнювача;
- сприяють покращенню реологічних властивостей внаслідок ефекту змащування, що виникає через сферичну форму зерен;
- за рахунок підвищеної реакційної здатності приймають участь в процесах гідратації та структуроутворення, що забезпечує зв'язування портландиту у низькоосновні гідросилікати кальцію;
- наявність тонкодисперсних мінеральних добавок впливає на ефективність дії суперпластифікаторів та на оптимальну кількість їх дозування.

Відомо, що майже третина цементу, який застосовується у бетоні, залишається невикористаною (клінкерний фонд), оскільки більш дрібні частинки цементу при взаємодії з водою підлягають гідратації, а відносно крупні –

гідратуються тільки по поверхні. Великі частинки цементу залишаються не змоченими водою і вбудовуються у фазу CSH як мікронаповнювач [26].

Під час використання мікро- та нанорозмірних частинок у цементуючій системі з'являється значна площа розділу фаз, яка є на порядок вище, ніж площа поверхні частинок цементу [27]. Внаслідок цього присутність у системі мінеральних добавок у вигляді мікро- та наночастинок буде змінювати процеси структуроутворення цементуючих систем, особливо при мінімальній витраті води, тобто процеси гідратації відбуваються в стислих умовах і це може впливати не тільки на габітус кристалів гідратних новоутворень, але і на зміну їх мінералогічного складу та структури.

Практичний досвід використання нанодобавок та вивчення механізму їх дії дає оптимістичні підстави щодо ефективності їх використання в бетонах, особливо коли має місце дотримання певних технологій їх введення як до складу цементу, так і до бетонних сумішей [28].

У комплексі досліджень колективу авторів [29 - 31] розглядається ефективність створення низьковуглецевих, високофункціональних бетонів та бетонів із заповнювачами рециклінгу за рахунок синергетичного поєднання наномодифікації та застосування сучасних суперпластифікаторів. Наномодифікація цементуючої матриці досягається шляхом введення механічно активованих мікро- та ультрадисперсних мінеральних добавок, зокрема мікрокремнезему, ультрадисперсної золи-винесення та кварцового піску. Завдяки високій питомій поверхні та надлишку вільної поверхневої енергії, такі частинки виконують роль центрів кристалізації, прискорюють пуцоланові реакції та максимально ущільнюють структуру цементного каменю і контактну зону із заповнювачем. Вирішальним фактором у цьому процесі є застосування полікарбоксилатних суперпластифікаторів (у тому числі з нанорозмірними молекулярними ланцюгами), які ефективно диспергують цементні системи з високою питомою поверхнею, суттєво знижують водопотребу та регулюють реологічні властивості сумішей, забезпечуючи їх високу рухливість. У результаті такого комплексного підходу забезпечується інтенсивне раннє

структурування, що дозволяє отримувати швидкотверднучі бетони з високою ранньою міцністю, покращеною довговічністю і значно зниженим вуглецевим слідом.

Дослідження [32 - 35] підтверджують, що модифікація структури цементних систем базується на синергії механохімічної активації та введенні поліфункціональних модифікаторів (суперпластифікаторів у поєднанні з ефірами целюлози). Як зазначено у даних роботах, дисперсні добавки (бетонний порошок) діють як центри кристалізації, прискорюючи структурування, проте вимагають регулювання водопотреби. Використання комплексних добавок дозволяє оптимізувати реологічні властивості (в'язкість, нормальну густоту) та забезпечити стабільність структури, що є критично важливим для формування щільної матриці модифікованих цементних композицій. Цей підхід дозволяє оптимізувати склади для забезпечення високої технологічності та міцності, що дає можливість ефективно інтегрувати функціональні добавки без втрати експлуатаційних характеристик матеріалу.

Відомо, що в складі портландцементних в'язучих систем використовується зазвичай два типи високодисперсних добавок, а саме силікатні (мікро- та нанокремнезем) та карбонатні (мікро- та нанокарбонати кальцію) [36 - 38].

Практика використання кремнеземистих добавок в складі портландцементних в'язучих систем базується на роботах вчених Норвежського технічного університету [39], які знайшли продовження в дослідженнях сучасних вчених, пов'язаних з модифікуванням структури цементного каменю шляхом введення до складу сировинних сумішей мікр кремнезему, окремі фракції якого можуть бути класифіковані як наночастинки. За даними [40] використання нанодисперсного кремнезему з розміром зерен від 1 до 10 нм, особливо у поєднанні з мікр кремнеземом, дозволяє в умовах застосування добавок разом з суперпластифікатором істотно прискорювати процеси гідратації і твердіння цементу, забезпечувати високу швидкість нарощування міцності, яка на 28 добу досягає 115...150 МПа, підвищуючи міцність штучного каменю практично у 2,5 рази.

Дослідження Н. Лі та ін. [41] показали, що міцність на стиск та згин цементних розчинів з додаванням наночастинок SiO_2 і Fe_2O_3 були вищими, ніж при випробуванні звичайних цементних розчинів. Результати експериментів показують, що міцність на стиск після 7 та 28 діб твердіння розчинів з нанокремнеземом була вищою, ніж розчинів, що містять класичний мікрокремнезем.

Електронно-мікроскопічні дослідження мікроструктури зразків розчину з наночастинок та без них розкрили механізм підвищення якості матеріалу з наносилікатними добавками. Коли невелика кількість наночастинок рівномірно диспергується в цементній пасти, продукти гідратації цементу відкладаються на наночастинках завдяки їх великій поверхневій енергії, тобто ці частинки виступають як ділянки нуклеації (зародкоутворення). Зародження продуктів гідратації на поверхні наночастинок додатково сприяє прискоренню процесу гідратації цементу [42]. Додавання колоїдного кремнезему привело до прискорення розчинення C_3S та сприяло швидкому утворенню фази C-S-H у цементній пасти [43].

Інші механізми покращення якості структури цементної пасти – це заповнення наночастинками пор цементної пасти, де нанокремнезем реагує з $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (тобто, відбувається пуцоланова реакція) і генерує утворення додаткової кількості C-S-H [44]. На обидва процеси впливають розмір частинок і правильна диспергація наночастинок всередині цементної пасти (тобто рівномірність розміщення наночастинок в об'ємі цементної пасти). Потрібно підкреслити технологічну особливість приготування таких сумішей, а саме те, що введення колоїдних дисперсій є більш ефективним, ніж нанодобавок у вигляді порошку [45].

За результатами дослідження цементних зразків з використанням методів фізико-хімічного аналізу, в тому числі рентгенофазового та ДТА, М. Tang та ін. [46] було помічено, що в результаті додавання нано- SiO_2 має місце зниження в складі продуктів гідратації цементу вмісту $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та збільшення кількості фази C-S-H.

Також за даними [47] при введенні до складу цементних композицій нано- SiO_2 , має місце значне поліпшення структури контактної зони каменю в ранньому віці, особливо щодо ступеня орієнтації кристалів і скорочення кількості та зменшення розмірів кристалів портландиту. Підвищення кількості хімічно зв'язаної води та зниження вмісту портландиту в присутності нанодобавки SiO_2 у вигляді порошку відмічали в своїх дослідженнях Лі та ін. [41]. Дослідження мікроструктури цементної матриці з використанням таких методів як ЯМР і BET вказують на те, що портландцементний композит з наносилікатною добавкою є більш міцним та щільним за рахунок зміни складу продуктів гідратації та морфології новоутворень. В іншому дослідженні [28], повідомляється, що підвищення міцності при введенні наносилікатної добавки не є результатом дії тільки пуцоланової реакції, а пов'язане з утворенням більш щільної мікроструктури за рахунок росту кремнеземних ланцюжків у структурі C-S-H фази.

Сукупний ефект дії вищевказаних механізмів дозволяє створити рівномірну щільну мікроструктуру не тільки цементної пасти, але і контактної зони бетону. Ефективна диспергація наночастинок є ключовою для досягнення всіх переваг при додаванні наночастинок до цементу. На жаль, самоагрегація, особливо при високому дозуванні наночастинок, як відмічають С. Ozyildirim та С. Zegetosky [48], є загальною проблемою, яка іноді призводить до отримання неоднорідної мікроструктури та низької якості матеріалу.

При введенні до цементної пасти частинок нанокремнезему у вигляді дисперсії І. Flores та ін. [49] показали, що важливим є застосування відповідних суперпластифікаторів та швидкісна диспергація частинок всієї в'язучої композиції. Для ретельного змішування з мінімальними скупченнями наночастинок корисним є застосуванням змішувача високої інтенсивності [48].

Введення добавок наносилікату (аморфної кремнієвої кислоти з середнім розмір частинок до 15 нм) сприяло зменшенню водо-, газопроникності та дифузійної проникності [50]. Тест на водопроникність показав, що бетон з nano-SiO_2 має кращу водонепроникність, ніж звичайний бетон. Дослідженнями Р.

Mondal та ін. [47] встановлено, що об'ємна частка гелю високої жорсткості C-S-H значно збільшується з додаванням нано-кремнезему. Об'ємні частки фракції високої жорсткості в складі фази C-S-H склали 38% і 50% для зразків з 6% і 18% нано-SiO₂ відповідно. Gaitero J.J. та ін. [45] повідомили, що C-S-H фаза, яка містить кальційсилікатні ланцюжки високої жорсткості, є більш стійкою до вилугування кальцію і тому цей показник має певне значення для оцінки довговічності бетону.

Крім мікро- та нанокремнезему для модифікування цементної матриці використовують мікро- та наночастинки карбонату кальцію, які позитивно впливають як на технологічні властивості бетонної суміші, так і на функціональні властивості високоміцного бетону [51, 52].

Кількість публікацій щодо використання вапняку, а також інших карбонатних добавок в бетоні за останні 20 років збільшилася майже у 6 разів і це підтверджує актуальність питань, що розглядаються в цій роботі [53].

Відомо, що карбонат кальцію не має пуцоланової активності і не може вступати в реакцію з лужними речовинами, такими як Ca(OH)₂, але його введення до складу цементу може мати як фізичний, так і хімічний вплив на процес гідратації, на реологічні характеристики свіжої бетонної суміші та на фізико-механічні властивості затверділого цементного каменю.

Ще у 1938 році при додаванні тонкомеленого карбонату кальцію до цементу було встановлено, що в процесі гідратації має місце утворення гідрокарбоалюмінату кальцію; подібні результати були отримані в пізніших дослідженнях [54].

Зараз прийнято вважати, що щільність цементної матриці може бути підвищена за рахунок введення добавки мікрорівня, тобто тонкомеленого карбонату кальцію, коли він виконує роль наповнювача (розмір його частинок є порівнювальним з розміром частинок цементу), а також роль хімічного реагента (коли приймає участь у процесі гідратації і цей процес може бути прискореним через виникнення ефектів нуклеації) [55].

Однак ці ефекти не є незалежними і часто визначаються кількістю карбонатної добавки, розміром зерен та їх морфологією. Таким чином, не можна розглядати тонкомелений вапняк (мікрокарбонатну добавку) як інертний наповнювач, особливо коли розмір його частинок менше розміру частинок портландцементу або якщо він використовується в суміші з такими добавками як зола виносення або метакаолін; у таких ситуаціях мікрокарбонат кальцію може брати участь у процесах гідратації цементу та впливати на такі фактори як кінетика процесу гідратації та мікроструктура продуктів гідратації [56]. Нарешті, він також буде впливати на фізико-механічні властивості та довговічність бетону.

К. Vance та ін. [57] в своїх дослідженнях використовували три порошки вапняку різної тонкості помолу (до 0,7; 3 та 15 мкм) та визначали вплив розміру частинок на процеси гідратації цементу. Найдрібніший порошок вапняку (середній розмір частинок до 0,7 мкм) значно прискорює процес гідратації силікату кальцію і збільшує пік тепловиділення при гідратації цементу, оскільки така добавка має більшу питому площу і поверхневу енергію та забезпечує додаткові зони зародження для утворення та розвитку кристалів гідросилікатів кальцію (CSH). Це явище відоме як ефект нуклеації. Крім того на кривій тепловиділення виникає другий пік, пов'язаний з гідратацією алюмінату кальцію і його значне збільшення при введенні порошку вапняку з розміром зерен до 0,7 мкм, пов'язане з утворенням нових продуктів гідратації, таких як гемікарбоалюмінат ($C_3A \cdot 0,5CaCO_3 \cdot 12H_2O$) та монокарбоалюмінат ($C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$).

Синтез карбоалюмінатів також було підтверджено багатьма іншими дослідниками [58]. В той же час, гемікарбоалюмінат не є термостабільним і перекристалізовується у монокарбоалюмінат. Утворення карбоалюмінату залежить від багатьох факторів, в тому числі від кінетики синтезу гемі- та монокарбоалюмінату, а розчинення карбонату кальцію є нижчим в умовах зростання величини рН, що обумовлює той факт, що кількість реакційноздатного карбонату кальцію, який бере участь у формуванні карбоалюмінату, є набагато меншою ніж вміст вапнякового порошку [59].

Вапнякові порошки з різною кристалічною структурою можуть мати різний вплив на процеси гідратації цементу. Авторами роботи [58] досліджено вплив арагоніту та кальциту на гідратацію цементу і показано, що кальцит може значно прискорити процес гідратації порівняно з арагонітом, що пов'язано з їх структурою [60], а саме, конфігурація кальциту складається з атомів Са та О, розташування яких подібно до структури Са-О шарів у гелі С-S-H. В структурі арагоніту атоми Са виявляються лише в поверхневому шарі.

Легкоукладальність свіжої бетонної суміші, що містить порошок вапняку, головним чином залежить від розміру частинок, вмісту та морфології мінералів, що входять до складу добавки. В'язкість суміші збільшується зі зменшенням розміру частинок вапнякового порошку, особливо коли розмір частинок може бути порівняний або менший, ніж розмір цементних зерен, що пояснюються ефектом заповнення пустот та більшою питомою площею порошку вапняку [59]. Отже, не дивно, що високофункціональний бетон, в тому числі бетон, здатний до самоущільнення (SCC), приготований з додаванням дрібнодисперсного вапнякового порошку (середній розмір частинок <20 мкм [61]), зазвичай має високу легкоукладальність та стійкість до розшарування (сегрегації).

Авторами робіт [61, 62] показано, що при постійному вмісті тонкомеленого вапнякового порошку, міцність на стиск у ранньому віці (до 7 діб) збільшується зі зменшенням розміру частинок карбонатної добавки. В більш пізні терміни твердіння, введення тонкомолотого вапняку іноді може негативно впливати на міцність цементних композицій, що може бути пов'язано з тим, що фізичний ефект від заповнення пустот буде переважати над хімічним.

Також є доведеним той факт, що зі збільшенням вмісту тонкомеленого вапняку (мається на увазі кількість, що перевищує оптимальну) міцнісні показники бетону на стиску та згині зменшуються [61, 62]. З одного боку, високий вміст використаної добавки зменшує кількість цементу, а це негативно впливає на розвиток міцності, оскільки вапняковий порошок не є гідравлічною добавкою і не має потрібної «цементуючої» здатності. З іншого боку, при введенні більшої кількості карбонатної добавки підвищується водопотреба бетонної суміші, що, як

правило, зменшує міцність бетону. Авторами робіт [62] відмічається позитивний вплив вапнякової добавки на стійкість бетону до дії кислот, що пов'язують зі зв'язуванням вільного портландиту та формуванням більш щільної цементної матриці.

Таким чином, мікрокарбонатна добавка може впливати на процес гідратації цементу не тільки за рахунок розріджувального ефекту, але й нуклеаційного, а також входити до складу продуктів гідратації штучного каменю.

Останнім часом з'явилися публікації щодо використання в якості карбонатної добавки – нанокарбонатів у вигляді високодисперсного порошку. Наночастинки карбонату кальцію зазвичай визначають як частинки з розміром менше 100 нм [63]. Вони можуть внести значні зміни у властивості бетонів та інших штучних матеріалів. Включення наночастинок у цементні композити може покращити їх фізико-механічні властивості та довговічність. Порівняно з мікрокарбонатом, нанокарбонат кальцію є більш високодисперсним і має більшу питому поверхню, і, таким чином, повинен мати більш значний вплив на процеси гідратації, легкоукладальність бетонної суміші, а також на фізико-механічні властивості та довговічність цементних композитів.

По аналогії з мікрокарбонатною добавкою, вплив нанокарбонату кальцію на процес гідратації цементу залежить від його вмісту, розміру частинок та структури кристалів. Т. Sato та ін. [51, 64] вивчали вплив вмісту та розміру частинок нанокарбонату кальцію на гідратацію цементу. Нанокарбонат (50...120 нм) дуже ефективний для прискорення гідратації цементу, особливо в період індукції трикальцієвого силікату (C_3S) через проявлення нуклеаційного ефекту [51]. Більше того, зі збільшенням вмісту карбонату кальцію все більш виражений прискорювальний ефект нанокарбонатної добавки, а пік гідратації трикальцієвого алюмінату (C_3A) та алюмоферриту (C_4AF) також стає все більш помітним.

За даними калориметричних досліджень процесу гідратації цементу при введенні нанокарбонатної добавки скорочується як індукційний період (спокою), так і поява другого піку гідратації (пов'язаного з гідратацією C_3A та C_4AF). Причини полягають у тому, що іони кальцію можуть поглинатися поверхнею

нанокарбонатної добавки, коли C_3S розчиняється у воді через високу поверхневу енергію нанокарбонату, і тим самим викликає зниження концентрації іонів кальцію навколо C_3S . Це сприяє прискоренню реакції C_3S . Крім того, розчинені іони нанокарбонату можуть вступати в реакцію з C_3A , утворюючи гемі- та монокарбоалюмінати [65]. Однак нанокарбонат кальцію також може реагувати з C_3S , утворюючи C-S-H гель і $Ca(OH)_2$, і це також може бути причиною виділення при гідратації більшої кількості тепла в більш ранні терміни.

Кристалічна структура нанокарбонату кальцію також може впливати на процес гідратації цементу, як і при використанні мікрокарбонатної добавки. Досліджено вплив нанокарбонатних добавок кальцитового та арагонітового складів на властивості бетону, здатного до самоущільнення і показано що введення кальцитової добавки є більш ефективним ніж арагонітової, оскільки саме кальцит прискорює синтез гідросилікатних фаз C-S-H [66].

Фізико-механічні властивості цементних композитів, що містять нанокарбонатні добавки, в основному залежать від їх вмісту, а саме при збільшенні вмісту добавки до певної (оптимальної) кількості показники міцності спочатку збільшуються, а потім, при використанні надмірної кількості нанокарбонату зменшуються [67].

Причини полягають у тому, що, з одного боку, нанокарбонат може прискорити процес гідратації та реагувати з C_3S та C_3A , утворюючи C-S-H та карбоалюмінати, і цей ефект є більш вагомим при певній кількості добавки. Зі збільшенням кількості добавки може проявлятися ефект «розрідження структури матриці» і міцність композиту зменшується.

Також можлива агломерація нанокарбонатних частинок, що може призвести до втрати як фізичної, так і хімічної активності [62]. Крім того, більш щільна матриця, утворена за рахунок додавання нанокарбонату, не може забезпечити утворення достатньої кількості продуктів гідратації гідросилікатного складу [65]. Взагалі, більшість вчених притримуються такої думки, що включення нанокарбонату кальцію в цементні композити може покращити міцність у ранньому віці, а введення до складу бетону тонкомеленого вапняку

(мікрокарбонату) може бути корисним для довгострокової міцності, тому гібридне використання нанокarbonатних та мікрокарбонатних добавок може мати синергічну дію як в ранньому віці, так і в довгострокові терміни.

Таким чином, як показали результати вищенаведених досліджень, на мікро- та нанорівнях підвищення міцності досягається за рахунок застосування наповнювачів, які максимально ущільнюють цементну матрицю, та використання суперпластифікуючих добавок, що знижують водоцементне відношення.

Причина, з яких суперпластифікатори є набагато важливішими, ніж будь-які інші хімічні добавки – це значне покращення як технологічних, так і функціональних властивостей бетону, які можуть бути досягнуті при їх використанні [68].

На рис. 1.1 схематично показані всі переваги, що досягаються при використанні таких добавок. Коли суперпластифікатор використовується як водоредукуюча добавка (напряв I на рис. 1.1) це покращує властивості затверділого бетону і, зокрема, збільшує міцність і довговічність у зв'язку зі зменшенням капілярної пористості і водопроникності. Як правило, обидва ці показники пов'язані з досягненням більш низького водоцементного відношення (W/C). Інший спосіб використання суперпластифікатора передбачає скорочення витрати води і цементу, так що легкоукладальність і міцність бетону будуть такі самі, як і бетону без добавок (напряв II на рис. 1.1). Суперпластифікатор в даному випадку зменшує кількість цементу, що сприяє зниженню тепловиділення при гідратації, та є корисним для бетонування масивних конструкцій або в умовах спекотного клімату. Дія пластифікатора також сприятливо позначається на зменшенні усадки і повзучості за рахунок підвищення співвідношення «заповнювач:цемент», що пов'язано зі скороченням витрати цементу та води.



Рисунок 1.1 – Схема зміни властивостей бетону при введенні пластифікуючих добавок [68]

Нарешті, якщо суперпластифікатори додають без зміни складу суміші, тобто кількості води і цементу, то має місце покращення легкоукладальності бетонної суміші (напряв III на рис. 1.1). Це, мабуть, найбільш корисне використання суперпластифікатора для бетонування конструкцій з високим вмістом арматурної сталі, що вимагає застосування більш рухомої бетонної суміші.

Відомо, що протягом останніх десятиліть основними інгредієнтами суперпластифікаторів були синтетичні водорозчинні полімери, такі як формальдегід сульфований меламін (SMF) конденсат, сульфований формальдегід нафталіну (SNF) конденсат і модифіковані без вмісту цукру лігносульфонати (MLS).

Як водоредукуючі добавки першого покоління, слід згадати лігносульфонати (LS), які можуть знижувати вміст води приблизно на 10% [69]. Полімеламін сульфонат (ПМС) та сульфований мелаїноформальдегідний конденсат (SMF) випускаються як диспергатор або водоредукуючі добавки другого покоління з 1960-х років, а їх здатність до зменшення необхідної кількості води становить приблизно 20...30%.

У 1980-х роках, як нове покоління добавок, були розроблені полікарбоксилатні суперпластифікатори на основі ефірів (PCE), які дозволяють зменшити кількість води до 40% [70].

Відомо, що рухомість бетонної суміші при введенні пластифікаторів покращується завдяки ефекту диспергації. Останнім часом ефект диспергації приписували виключно електричному відштовхуванню частинок, яке виникало внаслідок наявності одного і того ж електростатичного (від'ємного) заряду на цементних частинках [71]. Електричне відштовхування частинок цементу, визначене шляхом вимірювання Дзета-потенціалу, слугувало мірою ефективності дії пластифікатора.

З іншого боку, наявні експериментальні результати не підтверджували цього механізму дії при використанні акрилових пластифікаторів.

За даними [72, 73] механізм диспергування цементу в присутності полікарбоксилатного суперпластифікатора може бути пов'язаний з іншим, так званим, стеричним ефектом, що проявляється за рахунок наявності нейтральної сторони довгих прищеплених ланцюгів до основного остова полімеру. Іншими словами, прищеплений ланцюг молекули полімера на поверхні цементної частинки перешкоджає флокуляції частинок цементної матриці у більші агрегатні структури.

Найбільш повна інформація щодо номенклатури пластифікуючих добавок на будівельному ринку, їх складу та механізму дії була висвітлена на Міжнародних конференціях CANMET-ACI, що присвячені особливостям використання суперпластифікаторів та інші хімічних добавок в бетонах [74].

Там вперше були представлені результати використання нового виду полікарбоксилатних пластифікаторів, отриманих на основі аллілового ефіру. Було встановлено, що полікарбоксилати на основі ефіру метакрилату та аллілового ефіру демонструють різну ефективність диспергування цементу та мікрокремнезему.

Авторами дослідження [75] доведено, що полікарбоксилатні пластифікатори, введені до складу бетонної суміші, адсорбуються переважно на поверхні мікрокремнезему, а потім цементу. Іншими словами, ефективно

диспергування мікрокремнезему, а не цементу, необхідне для досягнення високої текучості сумішей при отриманні високофункціональних бетонів.

Полікарбоксилати на основі метакрилату в основному краще диспергують цемент, тоді як пластифікатори на основі аллілового ефіру більш ефективні при використанні мікрокремнезему, присутнього в складі високофункціональних бетонів. З цієї причини суміші полімерів, що складаються з полікарбоксилатів на основі метакрилату та аллілового ефірів найкраще працюють при пластифікації бетонних сумішей.

Однак систематичні дослідження щодо впливу полікарбоксилатних добавок на поведінку високофункціональних бетонів в ранньому віці відсутні і є дуже потрібними, оскільки відсутні конкретні дані щодо впливу як хімічного складу, так і структури полімерних добавок, включаючи довжину основного ланцюга, кількість і довжину бічних ланцюгів, кількість аніонних та іонних груп, тип зв'язку між основним ланцюгом та побічними ланцюгами, а також загальну зміну густини. В той же час більшість досліджень орієнтовані лише на вивчення впливу пластифікаторів на цементну пасту або на бетонну суміш, що самоущільнюється при відносно високому співвідношенні «вода-порошок».

З іншого боку, коли в складі бетонної суміші присутні різні мінеральні добавки, комбінації суперпластифікаторів потрібно підбирати з урахуванням їх “молекулярної архітектури”.

Оптимізована взаємодія з різними типами поверхонь в'язучої речовини досягається за допомогою молекул полікарбоксилатного пластифікатора, що мають специфічну стереохімію, яка забезпечує максимальну координацію з атомами або іонами, присутніми на поверхні мінералів портландцементу.

Ця концепція зазвичай може застосовуватися для змішаних цементів, що містять золи, доменний шлак, вапняковий порошок або інші мінеральні добавки [76, 77]. Абсолютне значення позитивного поверхневого заряду та величина питомої площі поверхні визначатимуть вплив добавок на легкоукладальність бетону і наскільки вони можуть конкурувати з цементом при адсорбції на їх поверхні суперпластифікаторів.

Таким чином, узагальнюючи вищенаведену інформацію можна зазначити, що тонкомелений вапняк (мікокарбонат кальцію) має як фізичний вплив (наповнюючий ефект, розріджувальний ефект), так і хімічний вплив на цементні композити. Процес гідратації цементу залежить від розміру частинок, вмісту і кристалічної структури карбонатної добавки. Зі збільшенням ступеня дисперсності добавки збільшується ефект прискорення процесу гідратації. З усіх відомих модифікацій карбонату кальцію найкращий вплив на властивості цементу має кальцит.

Нанокарбонат кальцію може мати як фізичний, так і хімічний вплив на цементні композити, і цей вплив є більш ефективним, порівняно з впливом мікрокарбонатної добавки. Зниження ефективності введення нанокарбонату може бути пов'язано з його агломерацією. Включення нанокарбонатної добавки в цементні композити може покращити міцність бетону у ранньому віці при використанні оптимальної кількості. Гібридне використання нано- та мікрокарбонатних добавок може мати синергетичний ефект і впливати як на підвищення ранньої міцності, так і міцності в довготривалі терміни.

1.3. Оцінка впливу нанокарбонатних добавок на здатність цементних систем до самоочищення

Основним чинником доцільності застосування білого портландцементу є високий ступінь чистоти вихідної сировини. Мінімальний вміст оксидів перехідних металів (Fe_2O_3 , $\text{Mn}_2\text{O}_3 < 0,5\%$) забезпечує стабільно високий коефіцієнт дифузного відбиття світла, що дозволяє отримувати композити з індексом білизни понад 85–90%. Це створює оптимальну колористичну базу для введення пігментів, забезпечуючи максимальну чистоту спектральних відтінків та мінімізуючи небажану хроматичну аберацію, характерну для систем на основі сірого цементу.

З позицій енергоефективності, білі цементні системи характеризуються високим індексом сонячного відбиття (Solar Reflectance Index, SRI). За даними [78] коефіцієнт відбиття сонячного випромінювання для звичайного сірого цементу

становить від 0,36 до 0,47, а для білого цементу цей показник становить 0,87 (рис. 1.2). Це сприяє суттєвому зниженню термічного навантаження на огорожувальні конструкції в літній період.

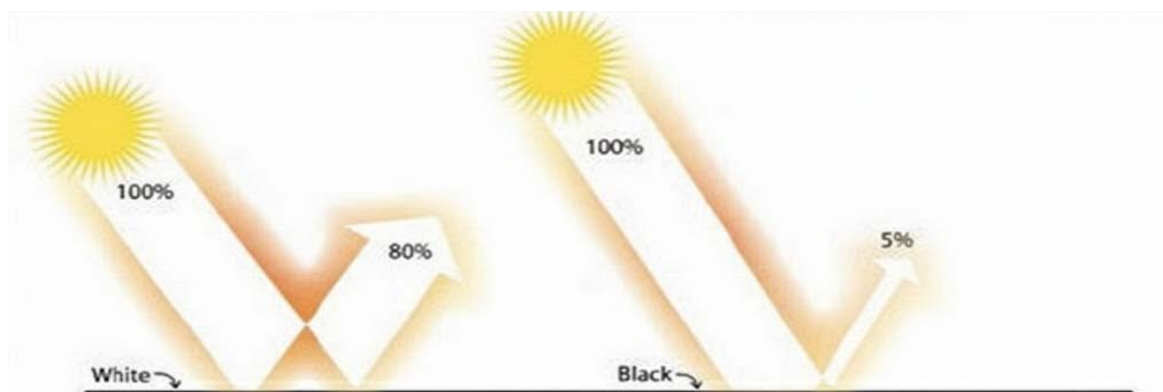


Рисунок 1.2 – Залежність кількості відбитого сонячного випромінювання від кольору поверхні

Але, коли ми говоримо не тільки про конструкційні чи захисні функції цементних систем (бетонів чи розчинів), а і про естетичні якості, то виникає проблема збереження зовнішнього вигляду поверхонь конструкцій в умовах забрудненого середовища.

Зміна кольору будівельних матеріалів на основі білого чи кольорового цементу переважно відбувається через накопичення на поверхні цих матеріалів пилу, бруду та органічних речовин, що мають забарвлення.

Саме фотохімічні реакції в будівельних матеріалах можуть забезпечити отримання цементних систем, здатних до самоочищення [79]. Як підтвердив практичний досвід, при використанні таких цементних систем в якості оздоблювальних матеріалів, значно зменшуються затрати при експлуатації будинків та споруд, що пов'язані з очищенням фасадів.

Яскравим підтвердженням ефективності впровадження нанотехнологій у сучасне будівництво є збудований у 2003 році римський храм Dives in Misericordia [80]. Автором цієї постмодерністської концепції виступив архітектор зі США Річард Мейєр, а матеріалознавча реалізація здійснювалася спільно з фахівцями дослідницького центру Centro Tecnico di Gruppo. Просторова структура храму

утворена трьома криволінійними залізобетонними оболонками, що візуально нагадують вітрила, поєднаними зі скляними площинами.

Оскільки ключовою ідеєю зодчого було збереження бездоганної білизни фасадів протягом тривалого часу експлуатації, виникла потреба в нестандартних підходах. Відповіддю на цей виклик стало використання інноваційного цементного в'язучого, модифікованого нанорозмірними частинками діоксиду титану (TiO_2). Інтеграція даного нанокompонента забезпечила ефект фотокаталітичного самоочищення штучного каменю. Фізико-хімічний механізм цього явища базується на тому, що під дією сонячної інсоляції TiO_2 виконує функцію каталізатора, інтенсифікуючи окисно-відновні процеси на поверхні. Як наслідок, осілі на стінах органічні забруднювачі та біоураження (пліснява, бактеріальні спори тощо) піддаються деструкції, трансформуючись у прості та екологічно безпечні компоненти: воду, розчинні солі та кисень.

Також вченими доведено ефективність використання у будівельних облицювальних матеріалах діоксиду кремнію, наночастки якого вступають в реакцію з молекулами основного матеріалу, внаслідок чого пил та бруд не накопичуються на поверхні, а відштовхуються від неї й змиваються водою, тобто поверхня самоочищується [81].

Дослідження, що були проведені в приміщеннях, говорять про те, що, і непряме сонячне світло активує процес фотокаталізу [82]. Але питання безпечності застосування фотокаталітичних матеріалів всередині приміщення не має однозначної відповіді через ризик можливого впливу на здоров'я людей побічних продуктів, що утворюються в результаті неповного фотоокислення [83]

Гетерогенний фотокаталіз заснований на опроміненні напівпровідникового фотокаталізатора в контакт з рідким або газоподібним середовищем. При цьому часто в якості напівпровідників застосовуються такі напівпровідники як: TiO_2 , ZnO та CdS . Структура напівпровідників характеризується заповненою зоною провідності та порожньою валентною зоною, що розділені забороненою зоною енергії. Поглинання фотону з енергією, що дорівнює або перевищує енергію забороненої зони, переміщує електрон із валентної зони в зону провідності,

залишаючи дірку в валентній зоні. Дірка у валентній зоні може окислювати молекули-донори електронів, адсорбовані на поверхні, тоді як електрон у зоні провідності може відновлювати молекули-акцептори. (рис. 1.3) [84].

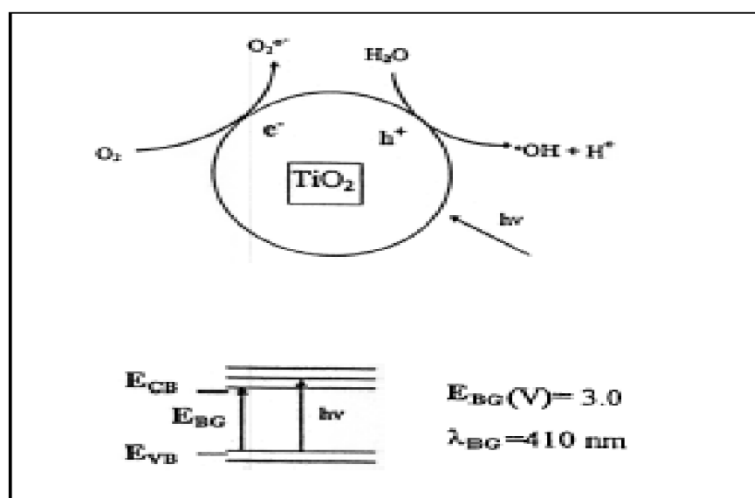


Рисунок 1.3 – Схема процесу фотоактивації TiO_2

Італійський вчений Луіджі Кассар проводив дослідження ефективності цього методу для цементних систем шляхом додавання відповідної кількості TiO_2 до систем на основі білого цементу, щоб надати цементному каменю фотокаталітичних властивостей. Для дослідження можливості самоочищення, отримані зразки просочували розчином фенантрохінону і в результаті отримували однорідні жовті поверхні. Після впливу УФ-опромінення на поверхні зразків стало можливим швидке очищення поверхні. В рамках європейського проекту PICADA було проведено дослідження двох цементних систем – штукатурки на основі цементу, вапна та піску та мінеральної фарби на основі цементу та наповнювачів. До складу обох систем було введено нанорозмірні частинки TiO_2 . Ефект самоочищення визначали шляхом спостереження за швидкістю фотокаталітичного розкладання органічного барвника родаміну В за допомогою калориметричних вимірювань. В результаті виявилось, що під дією штучного світла протягом доби зразки відновили своє забарвлення на 65% [85, 86].

В більшості проведених досліджень для створення фотокаталітичного ефекту в якості фотокаталізатора найчастіше використовують саме діоксид титану (TiO_2)

який має три поліморфні модифікації, а відповідно може існувати у вигляді анатазу, рутила і брукіту. Тип анатазу ширше використовується, оскільки є більш фотокаталітично активним ніж інші модифікації TiO_2 . В якості переваг TiO_2 можна розглядати хімічну стабільність, високу активність порівняно з іншими металооксидними фотокаталізаторами, сумісність з мінеральними в'язучими речовинами, ефективність при слабкому зовнішньому опромінюванні [87].

В якості фотокаталізаторів можливе застосування й інших напівпровідникових матеріалів, таких як SiC , WO_3 , Fe_2O_3 , GaP , GaAs , CdSe , CdS , але, незважаючи на їх меншу заборонену зону, їх фотокаталітична активність менша.

У випадку, коли TiO_2 використовують разом з інертними підкладками, наприклад цеолітом, діоксидом кремнію, активованим вуглецем, за рахунок збільшеної активної поверхні та рівномірного розподілу TiO_2 , швидкість самоочищення збільшується. Групою вчених проведено дослідження, які показали, що оксихлорид вісмуту (BiOCl) має кращі фотокаталітичні властивості, ніж TiO_2 . Це підтвердили й інші науковці, які встановили, що BiOCl демонструє швидку фотоактивну реакцію на видиме світло. Для підтвердження можливості застосування BiOCl у складі будівельних матеріалів, були проведені дослідження на композитних гранулах BiOCl (рис. 1.4) [88].

Однією з проблем при використанні фотокаталітичних систем, здатних до самоочищення, є збереження їх властивостей впродовж тривалого часу експлуатації [89]. Для збереження фотокаталітичних властивостей та зниження вилугування цементних систем, в їх складі має бути обмежено вміст органічних домішок. Окрім того, у відкритих порах бетону може накопичуватись бруд, що заважатиме проходженню процесів фотокаталізу. В той же час, на сьогодні є дослідження [90], відповідно до яких діоксид титану визнано шкідливою добавкою яка накопичується в людському організмі при її вдиханні та не виводиться з нього.

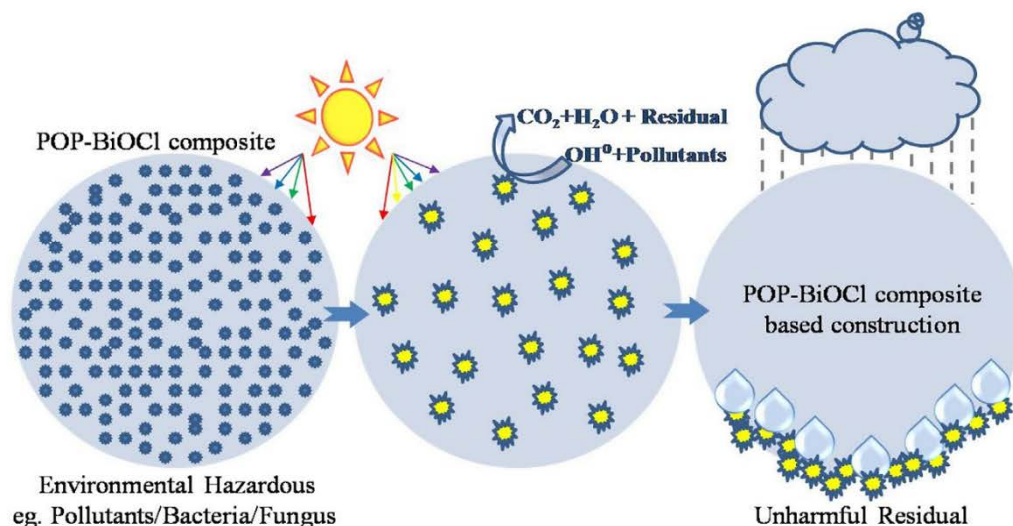


Рисунок 1.4 – Процес самоочищення за допомогою композитних гранул BiOCl

Підвищення щільності цементного каменю є ще одним шляхом до отримання цементних систем, здатних до самоочищення. Аналіз існуючих досліджень показав ефективність застосування тонкодисперсних мінеральних добавок, при цьому найбільша ефективність спостерігається при використанні вискодисперсних карбонатних добавок [91].

При дослідженні впливу розміру частинок карбонатних добавок на процеси гідратації було встановлено, що дрібніші розміри частинок мають більшу поверхневу енергію, що забезпечує додаткові зони зародження для утворення та розвитку гідросилікатів кальцію, тобто проявляється ефект нуклеації [92]. Використання нанокарбонатної добавки з питомою поверхнею, більшою від цементу, призводить до зростання поверхні всієї системи з відповідним збільшенням об'єму фізично зв'язаної води в суміші, що сприяє покращенню її реологічних властивостей та ущільненню затверділої цементної системи. Завдяки цьому зменшується об'єм пористості між зернами клінкеру. При твердненні такої системи, карбонат кальцію активізує реакції гідратації з утворенням гідрокарбоалюмінатів кальцію і еtringіту, що утворюється внаслідок протікання топомічних реакцій та прискорення

пуцоланової реакції в неклінкерній частині, внаслідок чого отримуємо цементні системи з покращеними експлуатаційними властивостями [93].

В продуктах гідратації цементних систем з нанокарбонатною добавкою утворюються електрогетерогенні контакти між позитивно і негативно зарядженими поверхнями дисперсних частинок, що сприяє підвищенню щільності таких цементних систем. При підвищенні щільності зменшується й кількість поверхневих пор, в яких накопичується бруд в процесі експлуатації. Разом з цим, карбонатні добавки утворюють активні центри у вигляді зосереджених електричних зарядів на поверхні – основні і кислотні центри Льюїса і Брестенда, на яких при взаємодії поверхні з водним середовищем або з повітряним з природною вологістю, іони водню зв'язуються з поверхнею слабо і легко можуть бути відірвані від неї разом з часточками бруду та пилу, що осіли на поверхні [94].

Таким чином, використання в цементних системах нанокарбонатних матеріалів дозволяє отримати будівельні матеріали, здатні до самоочищення, завдяки формуванню щільної структури та активних центрів, що сприяє отриманню цементних систем з покращеними експлуатаційними властивостями, зокрема, здатністю до самоочищення [95]. Хоча залишається відкритим питання сумісної дії нанокарбонатних добавок та пігментів в складі кольорових цементів, а також з різними видами полікарбоксилатних добавок.

1.4. Теоретичні передумови досліджень та наукова гіпотеза

Отримання оздоблювальних розчинів з високими фізико-механічними та експлуатаційними характеристиками можливо шляхом модифікування цементної матриці, тобто керуванням процесами структуроутворення не тільки на мезо-, але й на мікро- та нанорівнях.

Аналіз відомих інформаційних джерел щодо застосування добавок різної природи для модифікації оздоблювальних розчинів з високими фізико-механічними та експлуатаційними характеристиками дає можливість сформулювати наступні

теоретичні передумови досліджень:

1. Покращення фізико-механічних та експлуатаційних характеристик досягається за рахунок керування структурою на різних рівнях – на макро- та мезорівні шляхом підбору гранулометричного складу крупного та дрібного заповнювача, на мікро- та нанорівні за рахунок використання модифікуючих комплексних добавок та зміни фазового складу новоутворень і їх морфології.

2. Підбір комплексної добавки слід здійснювати з урахуванням сумісності дії окремих її компонентів між собою та з мінеральним пігментом та величини синергетичного ефекту, який при цьому досягається.

3. Використання нанокарбонатної добавки разом з полікарбоксилатною добавкою повинно впливати не тільки на зміну фазового складу новоутворень, що приводить до зміцнення цементної матриці, але й на підвищення щільності структури цементного каменю та можливість отримання оздоблювальних розчинів здатних до самоочищення.

Проведений аналіз інформаційних джерел в галузі отримання оздоблювальних будівельних розчинів на основі модифікованих кольорових цементів, дозволяє висунути гіпотезу про можливість отримання матеріалів з покращеними експлуатаційними характеристиками для архітектурного декору, що відрізняються стабільністю кольору у часі, здатністю до самоочищення, високою морозостійкістю та стабільністю міцності у часі за рахунок модифікування їх структури нанокарбонатними добавками, що співпрацюють з полікарбоксилатними пластифікаторами та забезпечують направлений синтез низькоосновних гідросилікатів, а на мезорівні - шляхом регулювання гранулометричного складу дрібного заповнювача у напрямку зменшення його пустотності, для підвищення щільності отриманих розчинів.

Метою даної дисертаційної роботи є розробка та оптимізація складів оздоблювальних будівельних розчинів на основі кольорових цементів, модифікованих нанокарбонатними добавками, що відрізнятимуться покращеними фізико-механічними та спеціальними характеристиками і можуть бути використані для виготовлення архітектурних конструкцій необхідного кольору і заданої фактури поверхні, здатної до самоочищення.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі:

- встановити механізм впливу на пігментовані цементні системи полікарбоксилатної та нанокарбонатної добавки, дослідивши процеси структуроутворення штучного каменю, а також фізико-хімічні закономірності процесів гідратації модифікованих систем як на ранніх, так і на пізніх етапах твердіння;
- розглянути критерії вибору пігментів за характером взаємодії системи «мінеральний пігмент – білий цемент – комплексна добавка», оцінити властивості наномодифікованої пігментованої цементної системи (рівномірність зафарбовування продуктів гідратації, інтенсивність кольору, світлостійкість, атмосферостійкість), вплив на терміни тужавіння та рівномірність зміни об'єму, попередження зменшення міцності при введенні пігментів;
- підібрати оптимальне співвідношення полікарбоксилатної, нанокарбонатної добавки та пігментів мінерального походження при гідратації кольорового цементу для отримання оздоблювальних розчинів з покращеними експлуатаційними характеристиками;
- дослідити можливість підвищення щільності структури цементного каменю, стійкості до карбонізації, стійкості кольору декоративного розчину у часі;
- оптимізувати склади розчинів на основі кольорових модифікованих цементів та визначити технологічні і фізико-механічні характеристики розроблених систем;
- дослідити можливість отримання оздоблювальних розчинів здатних до самоочищення.

РОЗДІЛ 2

ХАРАКТЕРИСТИКА СИРОВИННИХ МАТЕРІАЛІВ ТА МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Сировинні матеріали

В дослідженнях використовували білий портландцемент СЕМ І 52.5 декількох іноземних виробників. Дані білі портландцементи мають стабільний та однорідний мінералогічний склад, котрий наведено у табл. 2.1.

Таблиця 2.1 - Мінералогічний склад білого портландцементу різних виробників

Мінерали	Вміст мінералів в складі білих цементів різних виробників, мас. %		
	Cimsa (Туреччина)	Adana (Туреччина)	Danusem (Словаччина)
C_3S	55,8	73,0	69,0
C_2S	25,0	7,0	21,0
C_3A	11,5	3,0	8,5
C_4AF	0,6	1,0	1,5

В якості пластифікуючих добавок були використані пластифікатори німецького виробництва BASF Constraction Polymers (Trostberg, Німеччина) Melflux 1641F, Melflux 2651 і Melflux 5581, які є новими розробками полікарбоксилатних порошків з відмінними експлуатаційними показниками – сильною розріджуючою та водоредукуючою дією. Механізм дії залежить від хімічної природи та просторової структури полімеру. Полікарбоксилатні ефіри мають структуру прищепленого сополімеру (рис. 2.1), що має основний ланцюг та нанизані на нього бокові відгалудження.

Дія таких пластифікаторів базується на проявленні електростатичного і стеричного (просторового) ефектів. Стеричний ефект досягається за рахунок бокових гідрофобних поліефірних ланцюгів молекули полікарбоксилатного ефіру.

Завдяки проявленню подвійного механізму диспергування, дані пластифікатори досить ефективні порівняно з пластифікаторами інших типів [96].

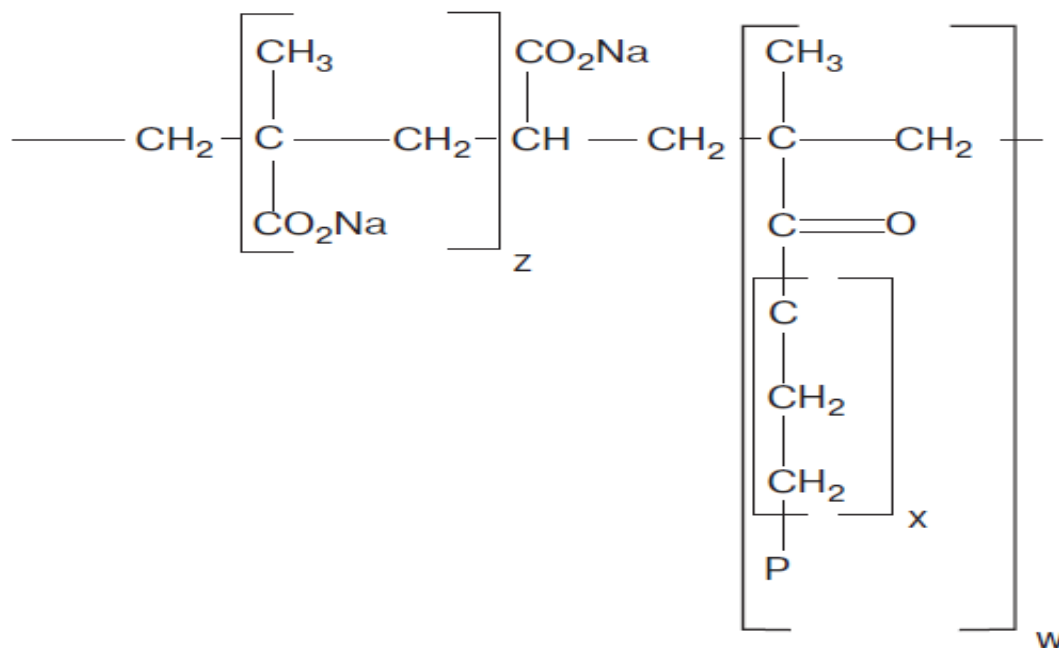


Рисунок 2.1 – Структурна формула полікарбоксилатного ефіру, що є основою полікарбоксилатних пластифікаторів

Різні умови синтезу дозволяють отримати пластифікатори, з різною довжиною бокових поліефірних ланцюгів і різною густиною зарядів, що дозволяє врахувати особливості їх взаємодії з цементними системами різного мінералогічного складу, оскільки сильно заряджені аніони SO_4^{2-} , SO_3^{2-} і PO_4^{3-} перешкоджають адсорбції полікарбоксилатів з малою аніонною щільністю заряду в основному ланцюгу і таким чином негативно впливають на ефект диспергування, тобто пластифікатор починає працювати після зв'язування більш сильно заряджених частинок. Збільшення довжини бокових ланцюгів і зменшення основного призводить до зменшення щільності адсорбції ПАВ на поверхні зерен в'язучого.

Melflux 1641F – порошковий продукт, отриманий методом аерозольного сушіння, на основі модифікованого поліефіркарбоксилату. Продукт сульфонатної поліконденсації меламіну, містить певні бокові ланцюги на основі поліетиленгліколю та короткі бокові гідрофобні ланцюги та має низьку щільність

розподілу заряду. Насипна густина - 400–600 г/м³; втрати при прокалюванні - максимум 2,0 % за масою; 20% розчин при 20 С° має рН = 6,5–8,5.

Даний диспергатор складається з двох ланцюгів, що повторюються – вінілового ефіру та вінілового складного ефіру (рис. 2.2).

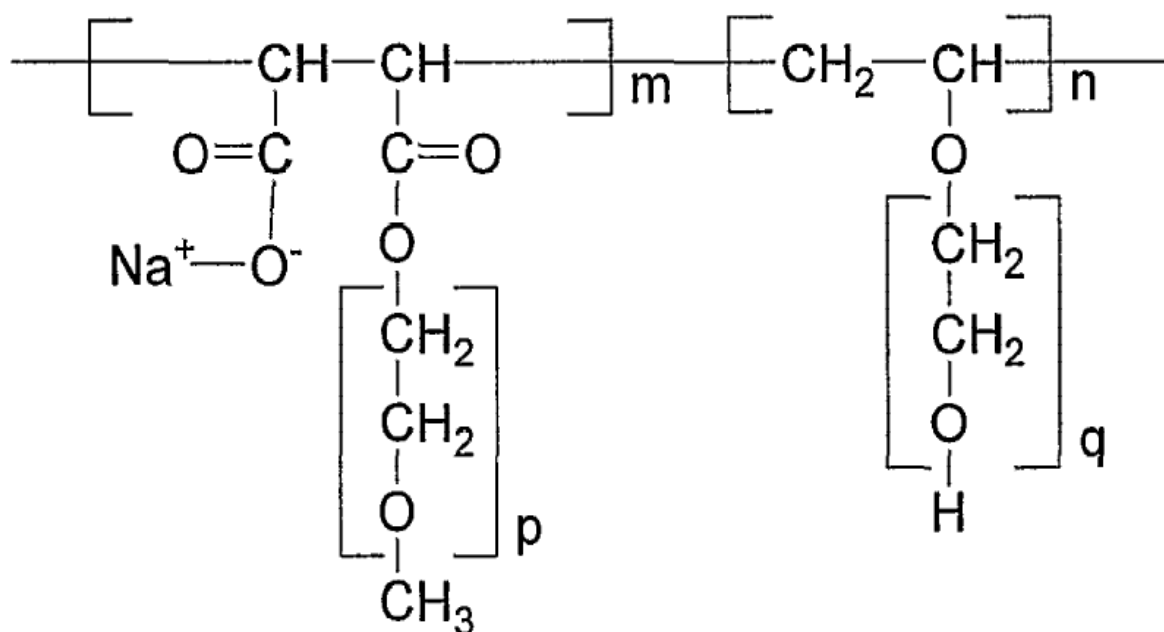


Рисунок 2.2 – Структурна формула пластифікатора Melflux 1641F

В даній формулі m і n являються мольними відношеннями компонентів ланцюгів, що повторюються, котрі можуть бути випадково розташовані вздовж полімерного ланцюга.

Melflux 2651 F та Melflux 5581 F - порошкові продукти, отримані методом аерозольного сушіння, на основі модифікованого поліефіркарбоксилату. Ці продукти містять довгі бокові гідрофобні ланцюги і мають високу й середню щільність розподілу заряду, відповідно.

Дані пластифікатори включають, щонайменше три ланцюги, що повторюються (рис. 2.3). Співвідношення кількості повторюваних кислотовмісних ланцюгів до кількості поліефірмісних повторюваних ланцюгів впливає на щільність заряду.

В даному випадку присутні ланцюги, що повторюються як акрилової, так і малеїнової кислот, що дає більш високе відношення кількості кислотних груп до кількості груп вінілового ефіру.

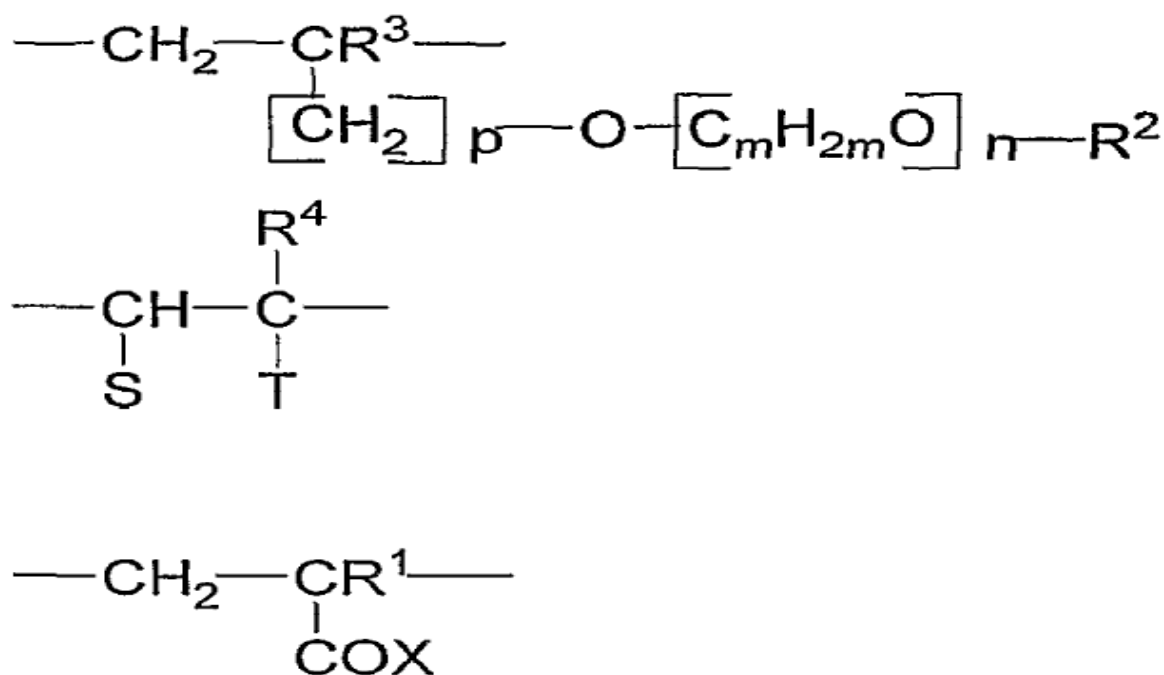
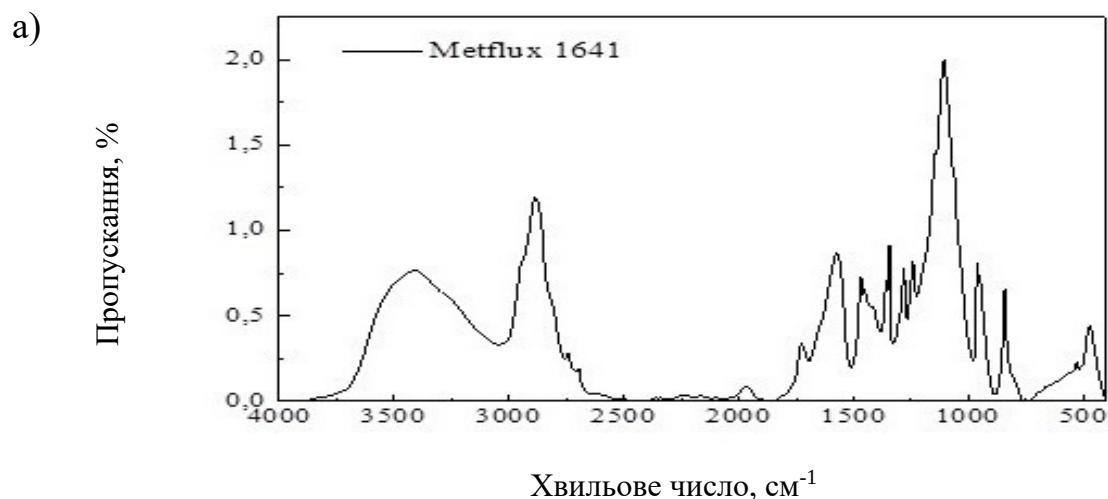


Рисунок 2.3 – Структурна формула пластифікаторів Melflux 2651F та Melflux 5581 F

Радикал R^1 являє собою атом водню або аліфатичний вуглецевий радикал, що має від 1 до 20 атомів вуглецю. Радикал R^2 може бути воднем, аліфатичним вуглецевим радикалом, що має від 6 до 14 атомів вуглецю, який може бути заміщеним. Радикал R^3 являється воднем чи аліфатичним вуглецевим радикалом, що має від 1 до 5 атомів вуглецю, котрий необов'язково являється лінійним або розгалуженим, насиченим або ненасиченим. Радикал R^4 являється воднем або метильною групою залежно від того, чи являються ланцюги, що повторюються акриловими чи метакриловими. Величина індекса p може бути від 0 до 3. Індекс m являється цілим числом від 2 до 4 включно, а індекс n - цілим числом від 0 до 200 включно.

ІЧ-спектри даних пластифікаторів (рис. 2.4) характеризуються приблизно однаковим характером, але різною інтенсивністю смуг. Розташування та інтенсивність смуг ІЧ-спектру даних суперпластифікаторів характерні для

полікарбоксилатних суперпластифікаторів – піки поглинання знаходяться в діапазоні від 700 до 3700 cm^{-1} з певною концентрацією в області 700 і 1750 cm^{-1} . Смуга, що спостерігається при 3250-3500 cm^{-1} відповідає валентним коливанням О – Н. Характерні піки поглинання оксіетиленових груп поліетиленгліколю $(\text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{O})_n$ відповідають хвильовому числу 2950 і 2890 cm^{-1} (аліфатичні асиметричні і симетричні розтягуючі коливання С – Н, відповідно), 1470 і 1352 cm^{-1} (валентні коливання С – Н) та валентні коливання С – О і С – С на 955 і 849 cm^{-1} . Піки поглинання на 1250 і 1125 cm^{-1} пояснюються деформаційними коливаннями С - О в структурі С – О – С, які є типовими піками поглинання ефіру. Валентні коливання С = О у складному ефірі спостерігаються при значенні хвильового числа 1740 cm^{-1} .



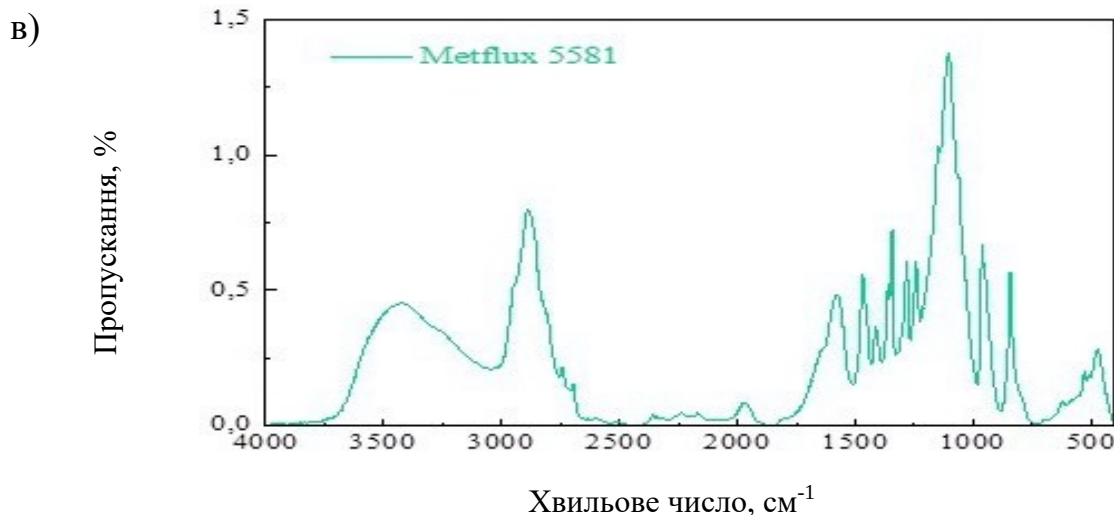


Рисунок 2.4 - Інфрачервоні спектри полікарбоксилатних пластифікаторів Melflux 1641F (а), Melflux 2651 (б) та Melflux 5581 (в)

Для модифікації цементних систем на основі пластифікованого білого портландцементу на нанорівні використовували нанокарбонатну добавку, представлену дисперсією «Enrich C 50» з вмістом сухої речовини 50%, середньою густиною $1,45 \text{ г/см}^3$, рівнем рН – 7-9 виробництва Nordcalk (Норвегія). Рентгенограму нанокарбонатної добавки представлено на рис. 2.5. Ідентифікація дифракційних відображень вихідних матеріалів повністю відповідає дифракційним відображенням мінералу кальциту CaCO_3 ($d = 0,386; 0,303; 0,249; 0,228; 0,209; 0,191; 0,187; 0,161; 0,152; 0,144; 0,13; 0,118; 0,115; 0,104$ нм).

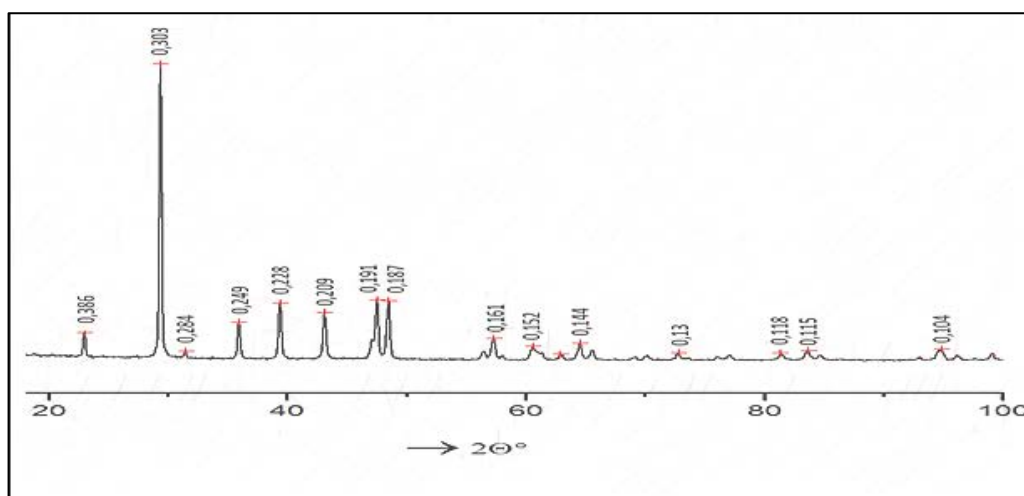


Рисунок 2.5 - Рентгенограма нанокарбонату кальцію у вигляді дисперсії «Enrich C 50» виробництва Nordcalk (Норвегія)

Для розкриття механізму взаємодії білих цементів з нанокарбонатними та пластифікуючими добавками було синтезовано мінерали C_3S та C_3A .

Хімічний склад вихідних компонентів для синтезу C_3A та C_3S представлено в табл. 2.2 та 2.3, відповідно.

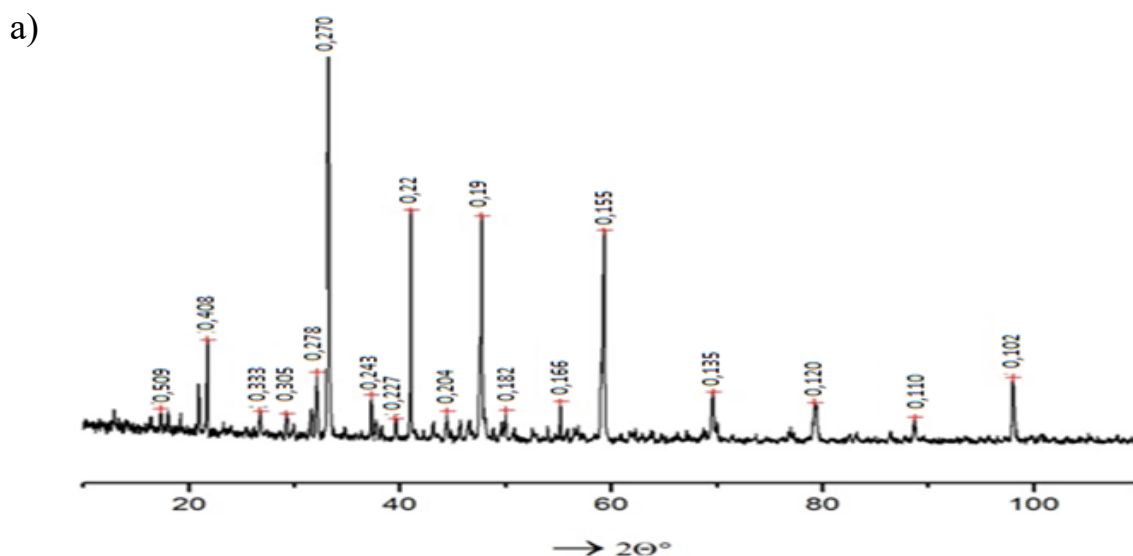
Таблиця 2.2 - Хімічний склад реакційної суміші для отримання мінералу C_3A

Найменування оксидів	CaO	Al ₂ O ₃
Вміст оксидів, мас.%	62,2	37,8

Таблиця 2.3 - Хімічний склад реакційної суміші для отримання мінералу C_3S

Найменування оксидів	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO
Вміст оксидів, мас.%	71,9	0,6	25,7	1,8

Рентгенограми синтезованих продуктів наведено на рис. 2.6. Ідентифікація дифракційних відображень відповідає дифракційним відображенням мінералу C_3A ($d = 0,408; 0,278; 0,270; 0,243; 0,22; 0,19; 0,155; 0,135$ нм) та C_3S ($d = 0,302; 0,277; 0,261; 0,232; 0,218; 0,193; 0,177; 0,163; 0,155; 0,149$ нм).



б)

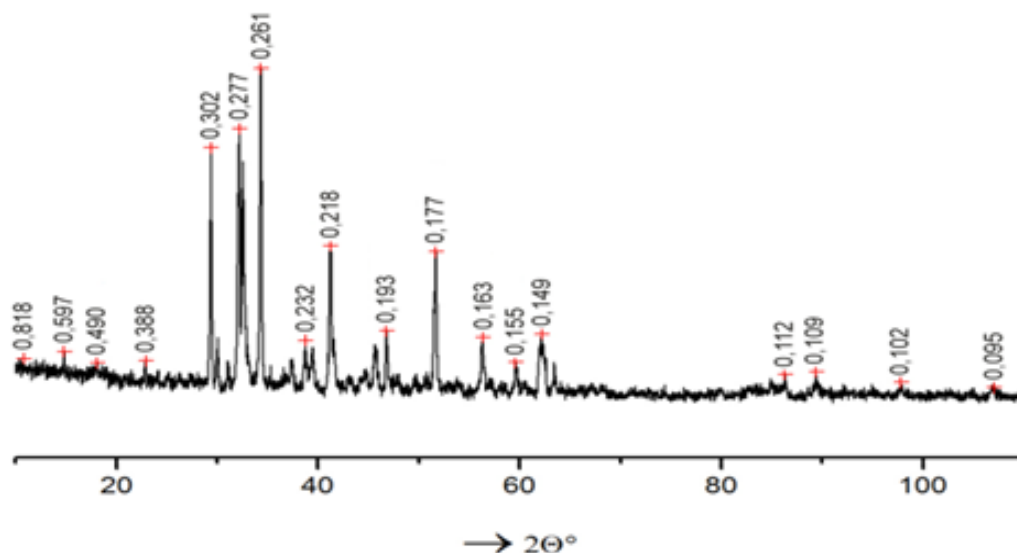


Рисунок 2.6 - Рентгенограми синтезованих мінералів портландцементного клінкеру: C_3A (а) та C_3S (б)

Для покращення експлуатаційних властивостей на мікрорівні, до цементної системи вводили тонкодисперсну активну мінеральну добавку на основі мікрокремнезему. Мікрокремнезем являє собою ультрадисперсний матеріал, що складається з частинок сферичної форми середнім діаметром 150 нм. Основним компонентом матеріалу є діоксид кремнію аморфної модифікації (табл. 2.4).

Таблиця 2.4 – Загальна характеристика мікрокремнеземистої добавки

Технічна характеристика	Одиниця вимірювання	Показники
Вміст SiO_2	%	> 90
Вміст води	%	< 1
Втрати при прожарюванні	%	< 3
Насипна щільність	кг/м ³	200-350

Хімічний склад кремнеземистої добавки представлено у табл. 2.5.

Фазовий склад кремнеземистих добавок визначений за допомогою рентгенофазового аналізу, результати якого наведено на рис. 2.7.

Таблиця 2.5 – Хімічний склад мікрокремнеземистої добавки

Найменування	Вміст оксидів, мас. %					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	Інші
Мікрокремнезем	93,8	-	0,86	-	0,27	2,84

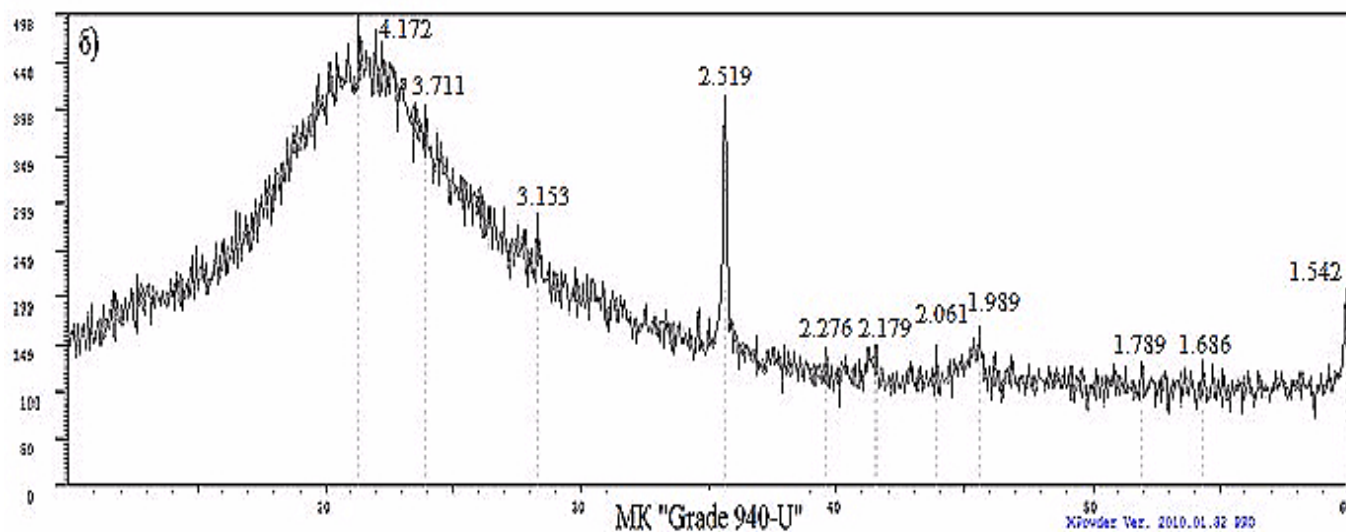


Рисунок 2.7 – Рентгенограми кремнеземистої добавки microsilica «Grade 940-U»

За даними РФА мікрокремнезем (рис.2.7) містить аморфізовану фазу, що має мікрористалічні включення α -кристобаліту ($d = 0,416; 0,315; 0,252; 0,199$ нм) і залишки β -кварцу ($d = 0,335; 0,198; 0,154$ нм).

В якості пігментів використовували неорганічні пігменти жовтого, синього, зеленого та червоного кольорів виробництва Multichem (Чернівці, Україна). Колір та склад пігментів наведено в табл. 2.6.

Таблиця 2.6 – Колір та склад неорганічних пігментів

Колір	жовтий	зелений	синій	червоний
				
Склад	метагідро- ксид заліза $\text{FeO}(\text{OH})$	суміш 90% жовтого і 10% блакитного фталоціанінового	кобальтоалю- мінат оксид $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	оксид заліза Fe_2O_3

Для визначення фотокаталітичних властивостей отриманого модифікованого кольорового цементу, в якості органічного барвника використовували флуоресцентну форму барвника родамін Б (CAS № 81-88-9), розчинений у воді в концентрації $0,1 \text{ г/л} \pm 0,005 \text{ г/л}$. Родамін Б має форму червоно-фіолетових кристалів і має молекулярну формулу $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$. Структурна формула родаміну Б представлена на рис. 2.8.

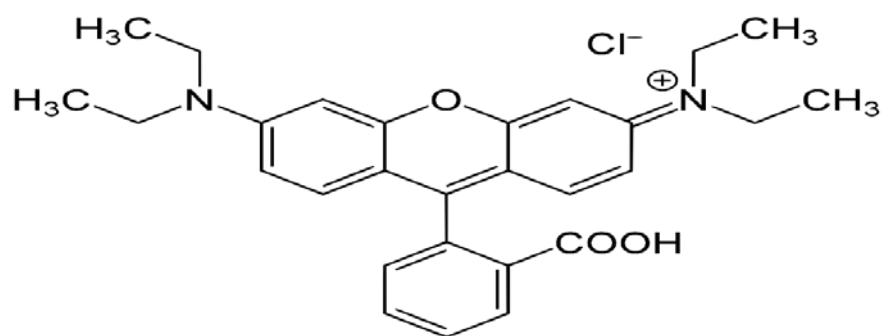


Рисунок 2.8 – Структурна формула родаміну Б

2.2 Методи досліджень

Склад пластифікуючих добавок визначали методом інфрачервоної спектроскопії на спектографі Tensor-37 фірми Bruker.

Дослідження проводили на цементних системах з вмістом води, що відповідає консистенції тіста нормальної густоти. Для приготування таких цементних систем спочатку перемішували сухі компоненти, до яких потім додавали воду. При веденні нанокарбонатної добавки у вигляді суспензії, її попередньо змішували з водою замішування.

Фізико-механічні характеристики цементних систем визначали на зразках розміром 2х2х2 см, які тверділи за нормальних умов.

Для ідентифікації новоутворень в гідратованих в'язучих системах використовували рентгенофазовий аналіз та електронну растрову мікроскопію. Рентгенофазовий аналіз проводили за порошковим методом на дифрактометрі ДРОН-3М з мідною трубкою при напрузі 30 кВ, силі струму 10...20 мА та діапазоні кутів $2\Theta = 10...100^\circ$ при швидкості обертання лічильника 2° на хвилину. Ідентифікацію новоутворень проводили на основі даних, наведених у [97].

Електронно-мікроскопічні дослідження мікроструктури отриманого штучного каменю проводили на мікроскопі РЕММА-102-02. Ідентифікацію новоутворень проводили на основі даних, наведених у [98]. Визначення хімічного складу отриманого цементного каменю виконували методом рентгенометричного локального електронно-зондового мікроаналізу.

Мінерал C_3A було синтезовано шляхом постадійного випалювання пресованих зразків з реакційної суміші при $T = 800^\circ C$ – одну годину; при $T = 1000^\circ C$ – 2 години і при $T = 1350^\circ C$ – 19 годин.

Мінерал C_3S було синтезовано в лабораторних умовах шляхом випалювання пресованих зразків з реакційної суміші при температурі $1500^\circ C$ протягом 16 годин. Після термічної обробки зразки були подрібнені в кульовому млині (питома поверхня за Блейном становила $3400 \text{ см}^2/\text{г}$).

Особливості гідратації мінералів C_3A та C_3S в присутності

полікарбосилатних пластифікаторів та нанокарбонатних добавок досліджували шляхом вивчення процесів в дисперсному середовищі на ранніх термінах твердіння.

Композиції на основі мінералів C_3A та C_3S готували у вигляді суспензій. Дослідження змін в складі таких композицій проводили за допомогою оптичного мікроскопа МИН-4 та обмежили ранніми стадіями гідратації, а саме через 10 хвилин та 3 години. Отримані результати, вважаються повністю достатніми для оцінки змін у складі, без додаткових методів аналізу. Водотверде відношення при отриманні суспензії становило 1,5 (враховуючи короткий час тужавіння мінералу C_3A).

Тріщиностійкість цементного каменю визначали на зразках-кільцях висотою 40 мм та внутрішнім і зовнішнім діаметром 90 мм та 127 мм, відповідно. Сталеve осердя, що було розміщено в середині кільця перешкоджав вільній усадці цементного каменю. Зразок твердів в нормальних умовах протягом 1 доби. Після цього зовнішню частину форми знімали й залишали зразок в повітряно-сухих умовах. Схильність зразків до утворення тріщин визначали за часом від моменту зняття зовнішнього кільця до моменту появи тріщин.

Фотокаталітичні властивості наномодифікованого кольорового цементу визначали колориметричним методом на основі італійського стандарту UNI 11259:2016 [99]. Метод випробування полягає в моніторингу зміни колориметричних показників зразків цементного каменю, поверхня яких була оброблена органічним барвником, під впливом ультрафіолетового випромінювання протягом 24 годин.

В якості органічного барвника використовують родамін Б, який наноситься на поверхню зразків в заданій концентрації.

Для випробування використовується колориметр, що працює за системою CIE $L^*a^*b^*$, освітлювач D65/10° з геометрією сфери 8°. У цій системі L^* вказує на яскравість, тоді як a^* і b^* є колориметричними координатами, які представляють розмір колірного тону в двовимірній площині. Оскільки в цьому методі

використовується родамін Б, який має червоний колір, необхідно враховувати лише колориметричну координату a^* .

В якості джерела ультрафіолетового випромінювання використовували люмінесцентні лампи УФ-А, що гарантують рівень опромінення на поверхні зразків в діапазоні $3,75 \pm 0,25$ Вт/м².

Дане дослідження проводили на зразках розміром 10x10x1 см, які тверділи за нормальних умов.

Модифікований кольоровий цемент вважається фотокаталітичним по відношенню до родаміну за умови дотримання наступних вимог:

$R_4 > 20\%$, а $R_{24} > 50\%$, де:

$$R_4 = \frac{a^*(0h) - a^*(4h)}{a^*(0h)} \times 100 \quad (2.1)$$

$$R_{24} = \frac{a^*(0h) - a^*(24h)}{a^*(0h)} \times 100 \quad (2.2)$$

де:

$a^*(0h)$ – значення a^* в нульовий момент часу;

$a^*(4h)$ – значення a^* через 4 години опромінення;

$a^*(24h)$ – значення a^* через 24 години опромінення.

Випробування стійкості кольору отриманого модифікованого кольорового цементу проводили на 6 зразках-плескачиках з цементного тіста нормальної густоти. Два зразки являються контрольними й зберігаються на повітрі, два зразки піддаються тепловологій обробці, а два – ультрафіолетовому опроміненню. Опромінення проводили за допомогою ртутно-кварцевої лампи потужністю 240 ± 20 Вт протягом 48 годин. Стійкість кольору визначали візуально порівнянням кольору зразків-плескачиків, що піддавались тепловологій обробці та ультрафіолетовому опроміненню з контрольними зразками.

Підбір зернового складу заповнювача проводили шляхом почергового змішування двох фракцій піску в різних пропорціях та визначенні кожного разу насипної густини та пустотності отриманої суміші. Оптимальним співвідношенням

вважається таке, при якому суміш заповнювача є найбільш щільною, що гарантує мінімальну пустотність, а відповідно, і найбільшу щільність затверділого розчину.

Дослідження експлуатаційних властивостей виконували шляхом дослідження атмосферостійкості, морозостійкості та тріщиностійкості розроблених складів розчинів на основі сухих будівельних сумішей.

Атмосферостійкість визначали на зразках розміром 16x4x4 см на основі методу поперемінного зволоження та висушування зразків розчину. Дослідження проводились після тверднення зразків розчину в нормальних умовах протягом 28 діб. Для кожного циклу випробувань зразки насичували водою протягом 15 хв та висушували протягом 45 хв при температурі 120°C. Перед початком випробувань та кожні 25 циклів визначали границю міцності зразків при згині та при стиску.

Морозостійкість визначали відповідно до методики згідно ДСТУ Б В.2.7-126:2011 [100] за прискореним методом.

Тріщиностійкість отриманого розчину визначали за допомогою зразків, які отримують нанесенням розчинової суміші на основу з обмеженим водопоглинанням за рамкою, відповідно до ДСТУ Б В.2.7-126:2011 [100] шаром перемінного перерізу.

РОЗДІЛ 3

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ГІДРАТАЦІЇ БІЛОГО ПОРТЛАНДЦЕМЕНТУ

3.1 Дослідження процесів гідратації білого портландцементу в присутності полікарбоксилатних та нанокарбонатних добавок

Процеси гідратації білого портландцементу, завдяки своєму мінералогічному та хімічному складу, мають певні особливості порівняно зі звичайним портландцементом. Підвищений вміст трикальцієвого алюмінату ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) може призвести до незворотних процесів. Так як реакція гідратації $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ проходить з великим виділенням тепла, то вона зазвичай протікає повністю протягом відносно невеликого часу якщо для реакції є достатня кількість води. В цьому випадку система твердне швидко, але продукт реакції виходить пухким і неміцним. Якщо ж в системі трикальцієвого алюмінату і води недостатньо, твердіння йде ще швидше, продукт реакції виходить відносно міцним, так як в подальшому залишаються негідратовані частинки $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, які при сприятливих умовах можуть гідратувати, тоді затверділа система значно знижує свою міцність і навіть руйнується.

Підвищений вміст в цементі C_3A при інших рівних умовах, буде приводити до збільшення вмісту первинних кристалів еtringіту і до більшого прояву ефекту старіння цементного каменю і зниження морозостійкості бетонів. При цьому зазначений ефект буде проявляти в більшій мірі у бетонів та розчинів, приготованих на цементах тонкого помелу, так як, у цих цементів активніше протікають процеси старіння кристалічного зростка цементного каменю.

Фазовий склад клінкеру білого портландцементу характеризується відсутністю залізовмісних фаз типу CF , C_2F , C_4AF . В складі білого цементу переважають мінерали C_3S та C_2S , також можлива наявність майєніта C_{12}A_7 та геленіту C_2AS [101, 102], хоча мінералогічний склад цементів залежить від країни

виробника, оскільки сировинні матеріали відрізняються, і тому, кінцевий продукт буде мати різний хіміко-мінералогічний склад.

Силікати, C_3S і C_2S , відіграють домінуючу роль у розвитку міцності портландцементу. Загальний відсотковий вміст силікатів складає 71% в сірому цементі і 79% в білому цементі. Крім того, в білому цементі значно вище процентний вміст C_2S , ніж в сірому цементі (30,5% порівняно з 18,8%). Тому очікується, що бетони, виготовлені з використанням білого цементу, будуть мати більш високу міцність в пізньому віці.

При проведенні досліджень [103] проводилось порівняння зміни міцності цементних зразків на основі білого цементу різних виробників без введення добавок (рис. 3.1).

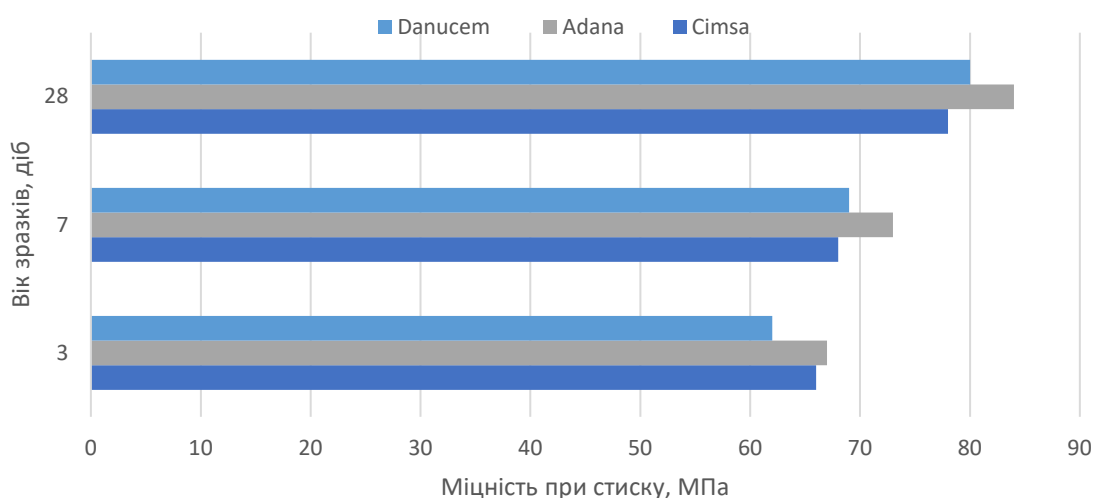


Рисунок 3.1 – Зміна міцності цементних зразків з використанням цементів різних виробників без введення добавок

Аналіз отриманих результатів дозволяє констатувати стабільний набір міцності у часі, причому цемент з низьким вмістом C_3A має на 7...8% вищі показники ніж цемент з високим вмістом C_3A . Мінералогічний склад даного цементу виробництва Adana характеризується оптимальним співвідношенням між основними мінералами, а саме, максимальним вмістом C_3S , що гарантує міцність

цементного каменю на ранніх термінах твердіння та мінімальним вмістом C_3A , що сприяє стабільності властивостей у часі. В той же час, в такому цементі має місце певна диспропорція між силікатними мінералами C_3S та C_2S . Низький вміст C_2S (7%) свідчить про недостатній клінкерний фонд, що призводить до обмеженої здатності нарощувати міцність утвореного штучного каменю в пізні терміни твердіння (через 1 рік та більше).

Оцінюючи сучасну кон'юнктуру будівельного ринку (зокрема, в Україні), слід відмітити масове поширення доступніших за ціною цементів із підвищеною часткою C_3A . Синтез білих цементів з мінімізованим вмістом алюмінатів вимагає ускладнених технологічних рішень, що закономірно призводить до подорожчання кінцевого продукту. Відштовхуючись від цих економіко-технологічних реалій, до експериментальної програми було свідомо залучено обидва типи в'язучих – із гранично низьким та високим вмістом C_3A .

3.1.1 Особливості гідратації білого портландцементу, пластифікованого полікарбоксилатними добавками

Загальновідомо, що використання полікарбоксилатних пластифікуючих добавок в цементних системах дозволяє зменшити водопотребу суміші та підвищити міцність штучного каменю на всіх етапах тверднення. Ефективність суперпластифікаторів залежить від тонини помелу цементу і вмісту в ньому окремих мінералів.

З метою оцінки впливу пластифікуючих добавок на процеси структуроутворення були досліджені в'язучі композиції на основі білого портландцементу Adana (Туреччина), модифіковані полікарбоксилатними пластифікаторами німецького виробництва BASF Constraction Polymers (Trostberg, Німеччина): суперпластифікатор Melflux 1641 F та гіперпластифікатори Melflux 2651 F і Melflux 5581 F [103].

Дослідження міцності цементного каменю проводили з використанням зразків-кубів $2 \times 2 \times 2$ см, які випробували після твердіння у стандартних умовах на

гідравлічному пресі. Кінетику нарощування міцності на стиск розглянутих композицій, що отримані при однаковій густині цементного тіста, представлено у табл. 3.1.

Таблиця 3.1. – Кінетика нарощування міцності зразків цементного каменю, модифікованого полікарбоксилатними добавками

Склад цементної системи	Зміна міцності зразків цементного каменю, МПа, після твердіння протягом, діб		
	3	7	28
П/ц + вода + Melflux 1641 F			
Melflux 1641 F 0,5 %	78	98	108
Melflux 1641 F 1 %	84	102	118
Melflux 1641 F 1,5 %	89	110	126
П/ц + вода + Melflux 2651 F			
Melflux 2651F 0,5 %	80	102	121
Melflux 2651 F 1 %	85	104	122
Melflux 2651 F 1,5 %	91	108	125
П/ц + вода + Melflux 5581 F			
Melflux 5581F 0,5 %	86	104	119
Melflux 5581 F 1 %	90	106	123
Melflux 5581F 1,5 %	88	114	129

Аналіз отриманих даних дозволяє зазначити, що на ранніх етапах твердіння (3 доба) найбільший ефект досягається при використанні гіперпластифікаторів Melflux 2651 F та Melflux 5581 F в кількості 1...1,5% від маси цементу, при цьому міцність при стиску досягає 91 МПа, що в 1,36 рази більше міцності контрольних зразків.

На 7 та 28 добу найбільш ефективною є добавка гіперпластифікатора Melflux 5581 F у кількості 1,5% від маси цементу, використання якого дозволяє підвищити міцність при стиску на 28 добу до 129 МПа, що в 1,54 рази перевищує міцність контрольних зразків.

Аналіз вищенаведеного свідчить про те, що добавка полікарбоксилатних

суперпластифікаторів сприяє отриманню портландцементного каменя з покращеними реологічними властивостями та підвищеними фізико-механічними властивостями.

3.1.2 Оцінка впливу нанокарбонатних добавок на процеси гідратації пластифікованих білих портландцементів

Введення нанокарбонатної добавки є доцільним для модифікації білих цементів, оскільки за даними виробника та раніше проведених досліджень [23, 104 – 107] ця добавка сприяє стабілізації фазового складу новоутворень та гарантує довговічність отриманого цементного каменю. При цьому змінюється фазовий склад новоутворень у напрямку формування більш термодинамічно стабільних сполук.

Дані рентгенофазового аналізу після 28 діб твердіння пластифікованого білого цементу (що відрізняється підвищеним вмістом алюмінату кальцію) з додаванням нанокарбонатної добавки зображено на рис. 3.2.

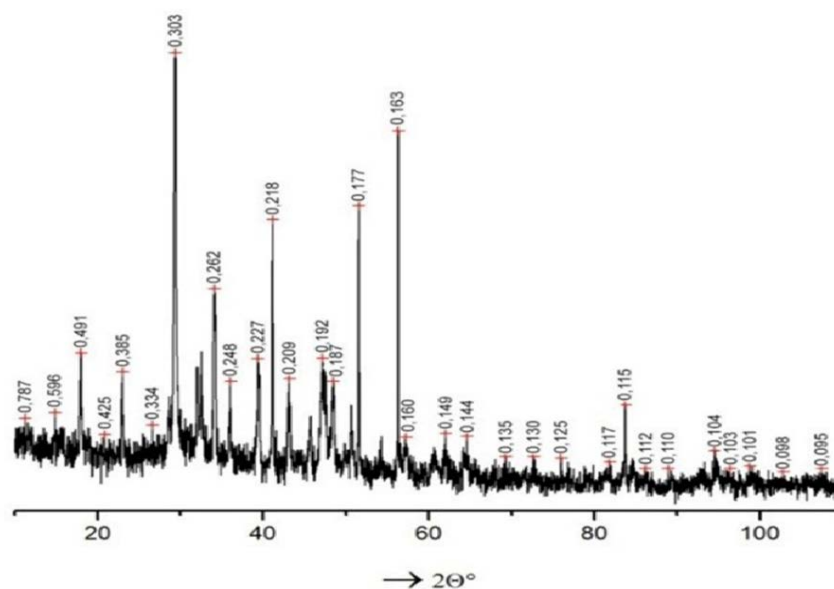


Рис. 3.2. – Рентгенограма продуктів гідратації системи на основі білого портландцементу, що містить 1 мас.% полікарбоксилатного пластифікатора та 3,5 мас.% нанокарбонатної дисперсії після 28 діб твердіння

При додаванні нанокарбонатної добавки до пластифікованого білого цементу відбувається її взаємодія з мінералом C_3A . Це призводить до можливості утворення карбонатного еtringіту $C_3A \cdot 3CaCO_3 \cdot 32H_2O$ ($d=0,38; 0,2773; 0,269; 0,243; 0,203; 0,194; 0,175$ нм), який служить підкладкою для направленого синтезу тоберморитоподібних гідросилікатів кальцію ($d=0,307; 0,228; 0,207; 0,183; 0,161$ нм). Окрім того, є ймовірність утворення скоутиту $Ca_7Si_6O_{18}CO_3 \cdot 2H_2O$ ($d=0,303; 0,227; 0,207; 0,193; 0,176; 0,163; 0,148$ нм).

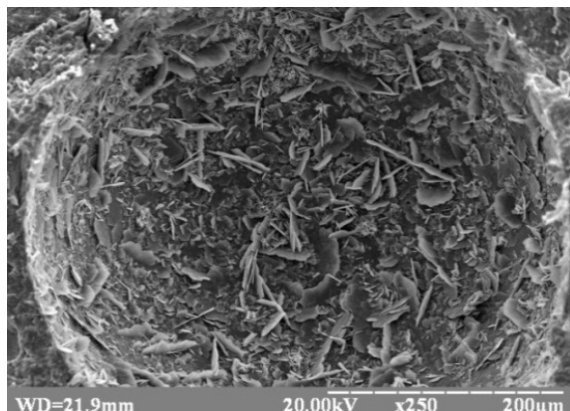
Утворення карбонатного еtringіту $C_3A \cdot 3CaCO_3 \cdot 32H_2O$ при гідратації пластифікованого білого цементу з додаванням нанокарбонатної добавки сприяє направленому синтезу низькоосновних волокнистих гідросилікатних фаз, в тому числі тобермориту та скоутиту. Це перешкоджає конверсії гідроалюмінатних фаз, що нівелює спад міцності в білих цементах з підвищеним вмістом C_3A .

Можливість протікання такого процесу також підтверджується існуючими дослідженнями [108 - 111] та кристалохімічною подібністю цих сполук та можливістю їх зрощення.

Досліджуючи процес взаємодії цементних паст із карбонатними добавками, можна виділити дві основні стадії. Перша стадія пов'язана з прискореним утворенням карбонат-алюмінатних гідратів, а друга стадія обумовлена їх взаємодією із C–S–H фазами тоберморитового типу. Це призводить до синтезу термодинамічно стабільних гідратних фаз, що також підтверджується іншими дослідженнями [112, 113].

Результати рентгенофазового аналізу збігаються з результатами електронної мікроскопії (рис.3.3 та 3.4).

а)



б)

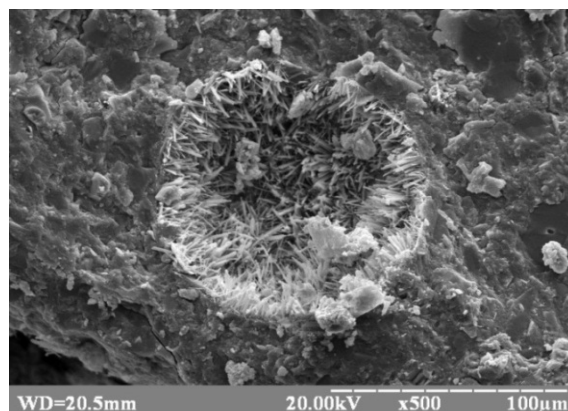
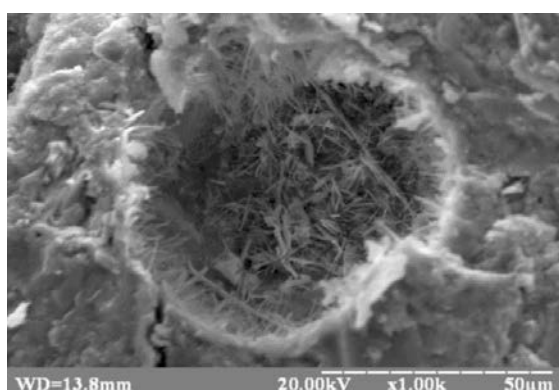
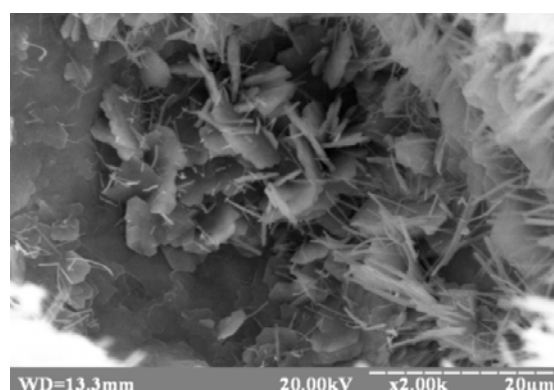


Рисунок 3.3 - Порівняння характеру зарощення пор в мікроструктурах цементного каменю, отриманого на основі білого портландцементу з додаванням 1% пластифікатора (а) та 2,5% нанокарбонатної дисперсії (б) після 28 діб твердіння: збільшення : х збільшення 250 (а) та 500 (б)

а)



б)



в)

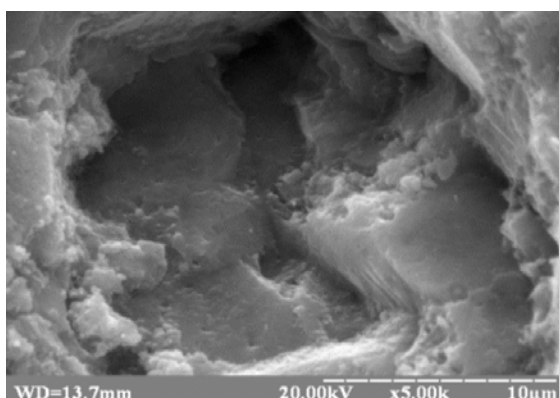


Рисунок 3.4 - Мікроструктура цементного каменю, отриманого на основі білого портландцементу з додаванням 1% пластифікатора та 3.5% нанокарбонатної добавки у вигляді порошку після 90 діб твердіння

Кристалічну структуру елементарної комірки кальциту, карбонатного еtringіту та кристалографічної площини прошарку хімічного зв'язку Са – О в кальциті та карбонатному еtringіті показано на рис. 3.5. Структуру елементарної комірки тобермориту та кристалографічну площину прошарку хімічного зв'язку Са – О в тобермориті відображено на рис. 3.6.

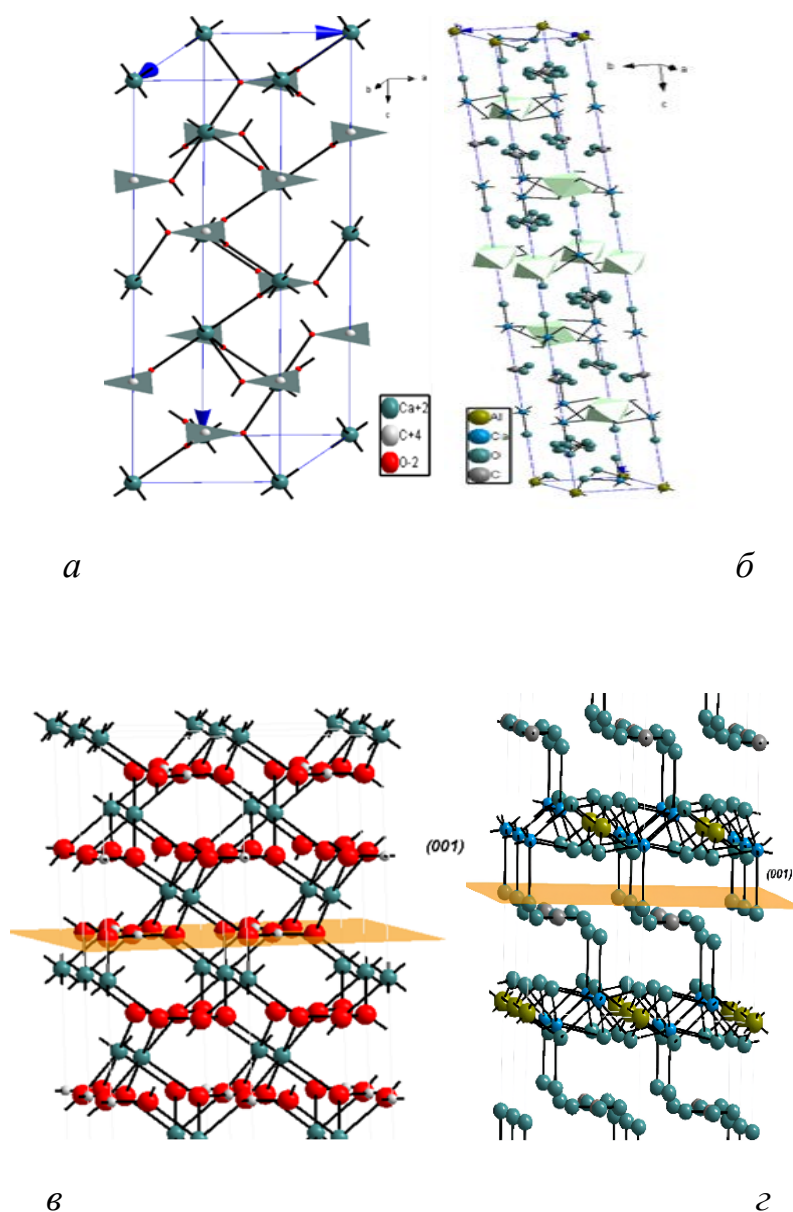


Рис. 3.5. Кристалічна структура: *а* – елементарної комірки кальциту; *б* – елементарної комірки карбонатного еtringіту; *в* – кристалографічної площини прошарку хімічного зв'язку Са–О в кальциті; *г* – кристалографічної площини прошарку хімічного зв'язку Са–О в карбонатному еtringіті

Кальцит (рис. 3.5, *a*), що входить до складу нанокарбонатної добавки, є підкладкою для кристалізації карбонатного еtringіту (рис. 3.5, *б*) за рахунок подібності кристалічних решіток, в яких є прошарок, що складається з атомів СаО. Довжина зв'язків Са–О становить 2,35 А для кальциту та 2,43–2,61 А для карбонатного еtringіту.

Направлена кристалізація можлива по кристалографічним площинам, що проходять по прошарку СаО та відповідають кристалографічним площинам (001) для кальциту (рис. 3.5, *в*) та (001) для карбонатного еtringіту (рис. 3.5, *г*).

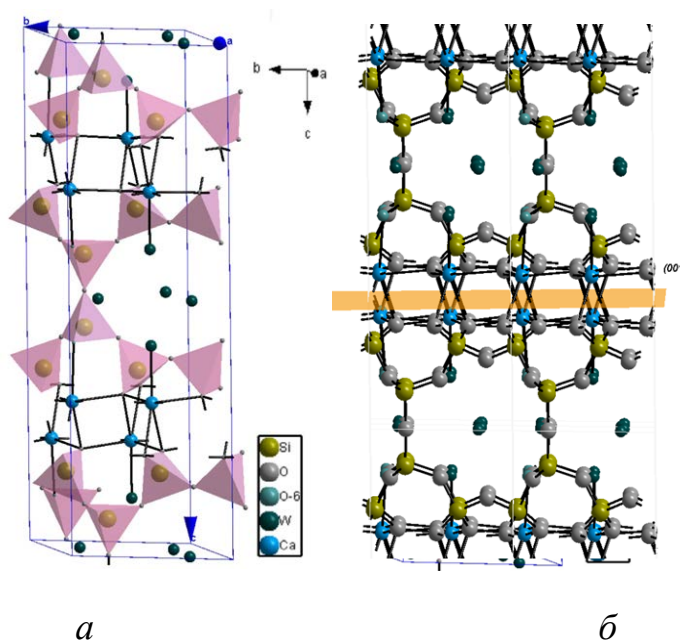


Рис. 3.6. Кристалічна структура: *a* – елементарної комірки тобермориту; *б* – прошарку хімічного зв'язку Са–О

В свою чергу, карбонатний еtringіт є підложкою для кристалізації тоберморитоподібних гідросилікатів (рис. 3.6, *a*), що обумовлено наявністю прошарку зв'язку Са–О (довжина 2,4–2,52 А для тобермориту), який забезпечує утворення контакту в зоні, яка розташована по кристалографічним площинам (001) (рис. 3.6, *б*).

Отже, саме модифікація пластифікованого білого портландцементу з високим вмістом C_3A нанокарбонатними добавками дозволить вирішити питання, пов'язані з нестабільним набором міцності таких цементних систем в часі.

3.1.3 Роль окремих мінералів в синтезі міцності штучного каменю на основі модифікованого білого портландцементу

Аналіз результатів проведених фізико-механічних випробувань цементних композицій, модифікованих нанокарбонатними добавками (таб. 3.2) дозволяє зафіксувати різний механізм взаємодії їх з мінералами C_3S та C_3A , причому зміна складу та морфології новоутворень впливає не тільки на міцнісні та реологічні характеристики, але й на довговічність отриманого штучного каменю.

Для проведення досліджень були використані синтезовані мінерали C_3S і C_3A та досліджено особливості процесів їх структуроутворення в присутності полікарбоксилатної добавки, з наступним додаванням оптимальної кількості нанокарбонатної дисперсії [114].

Особливості процесів гідратації мінералів C_3A та C_3S в присутності полікарбоксилатних пластифікаторів (1%) та карбонатних добавок досліджували шляхом вивчення процесів в дисперсному середовищі на ранніх термінах твердіння на предметному склі під звичайним оптичним мікроскопом (збільшення у 400 разів) через кожні 10 хвилин протягом першої години і через кожні 30 хвилин протягом 3-х годин від початку замішування суміші. Також фазовий склад новоутворень визначали шляхом аналізу продуктів твердіння тіста нормальної густоти після 7 та 28 діб з використанням традиційних фізико-хімічних методів аналізу, включаючи РФА та растрову електронну мікроскопію.

Нижче представлені результати дослідження композицій на основі мінералу C_3A , приготовлених у вигляді суспензій, зміни в складі яких на ранніх термінах гідратації, а саме через 10 хвилин та 2 години, зафіксовані за допомогою оптичного мікроскопа МИН-4 (рис. 3.7 та 3.8).

При гідратації C_3A в присутності полікарбоксилатного пластифікатора має місце утворення гідроалюмінатів кальцію C_3AH_6 . Одразу після замішування композиції на основі мінералу C_3A , пластифікатора та нанокарбонатної добавки, суміш виглядає однорідною. Після 10 хвилин гідратації починається процес структуроутворення і навіть при збільшенні у 400 разів (мікроскоп МИН-4) видно

формування агрегованих комплексів, що з'єднуються в певні ланцюгові структури.

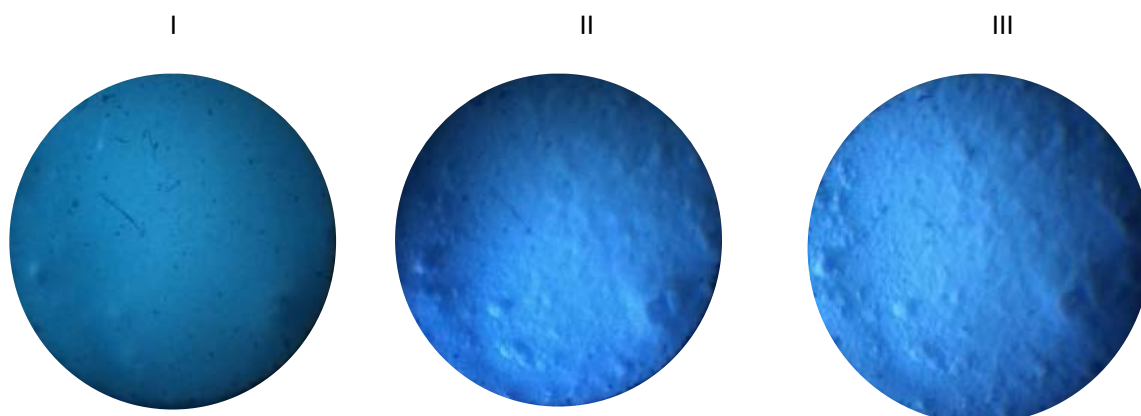


Рис. 3.7. Фотографії дисперсних систем у вигляді суспензії відразу після замішування (I) та через 10 хвилин (II), 30 хвилин (III) після початку гідратації досліджених композицій: мінерал C_3A + 1% пластифікатора + вода + 2,5% нанокарбонатної добавки

Через 2 години від початку замішування, кількість центрів кристалізації новоутворень при введенні нанодобавки зростає. Така ж тенденція зберігається і через 3 години під початку гідратації.

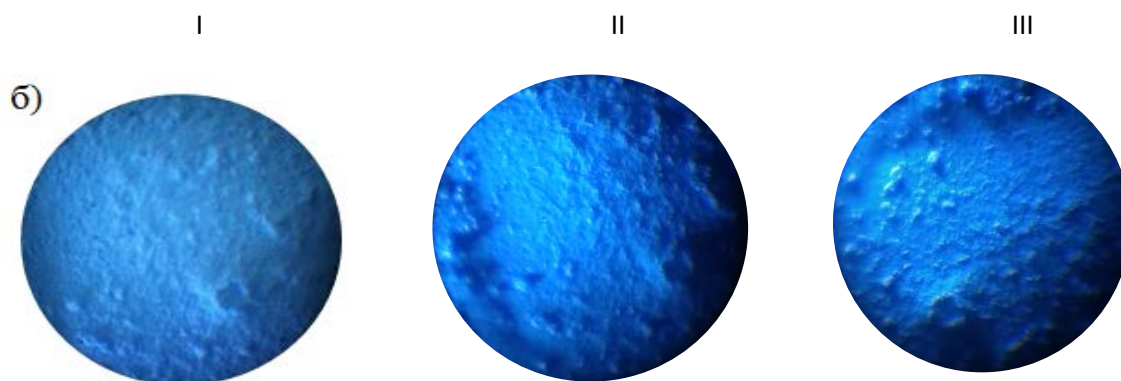


Рис. 3.8. Фотографії дисперсних систем у вигляді суспензії через 1 (I), 2 (II) та 3 години (III) після початку гідратації досліджених композицій: мінерал C_3A + 1% пластифікатора + вода + 2,5% нанокарбонатної добавки

При гідратації мінералу C_3A в присутності пластифікатора та нанокарбонатної добавки має місце процес адсорбції іонів Ca^{2+} на активні нанокарбонатні центри, що призводить до значного підвищення швидкості

гідратації та збільшення рН порового розчину і створює умови для стабільного існування карбонатного еtringіту та C_3AH_6 .

За даними електронної растрової мікроскопії після 7 діб твердіння фазовий склад продуктів гідратації мінералу C_3A в присутності нанокарбонатної добавки представлений переважно аморфізованою глобулярною масою, що складається з C_3AH_6 та карбонатного еtringіту навіть при збільшенні до 2500...5000 разів (рис. 3.9, б, в) і тільки при збільшенні до 10000 разів деякі новоутворення можна ідентифікувати як гексагональні пластинки гідроалюмінатів та гідрокарбоалюмінатів кальцію, що утворюються як результат перекристалізації вищенаведених фаз за рахунок поступового зв'язування вільного CaO в гідратні сполуки та відповідного зменшення величини рН порового розчину (рис. 3.9, г).

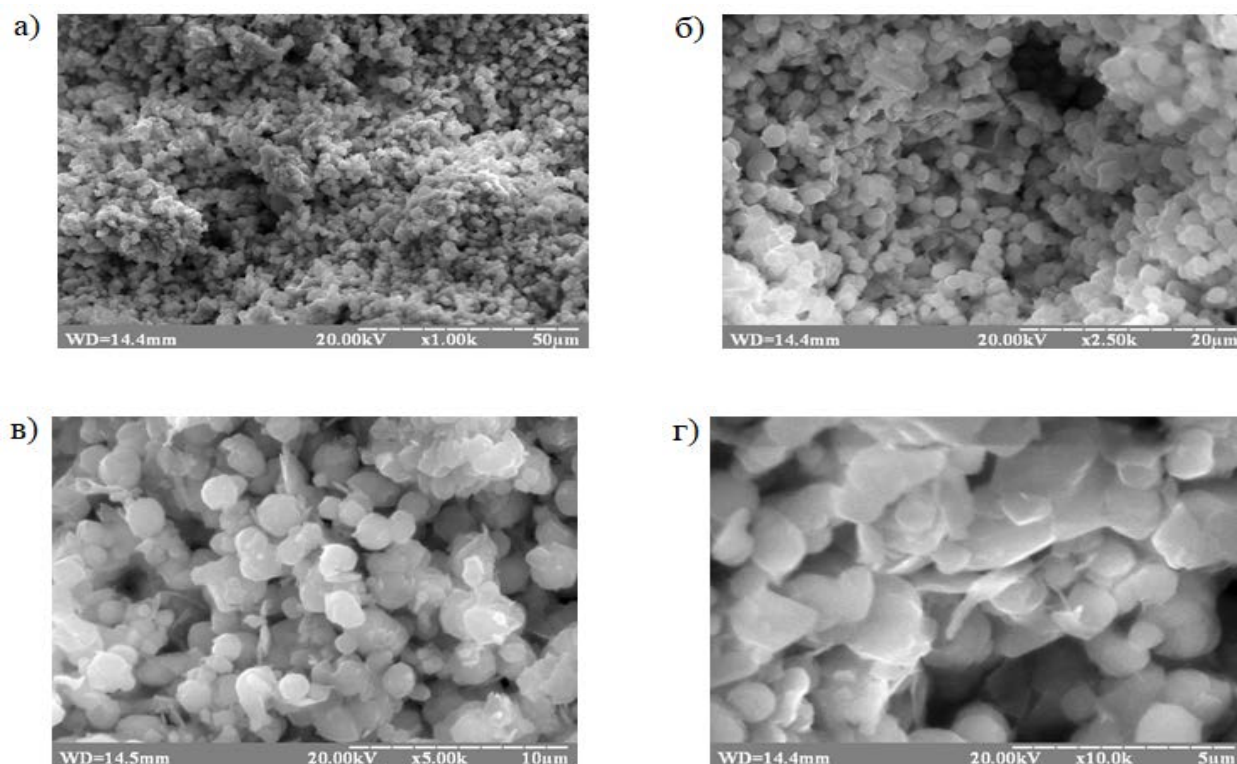


Рис. 3.9. Мікроструктура цементного каменю, отриманого після 7 діб твердіння композицій на основі мінералу C_3A в присутності 1% пластифікатора та 2,5% нанокарбонатної добавки : збільшення x1000 (а); x2500 (б), x5000 (в) x10000 (г)

За даними рентгенофазового аналізу після 7 діб твердіння продукти гідратації C_3A в присутності пластифікатора та нанокарбонатної добавки має місце утворення C_3AH_6 , а інтенсивність основних дифракційних відображень ($d = 0,445$;

0,337; 0,315; 0,182; 0,175 нм) свідчить про прискорення кристалізації термодинамічно стабільних гідроалюмінатних фаз, можливо нанокарбонатні добавки відіграють роль кристалохімічних підложок і сприяють прискоренню процесу кристалізації гідратних новоутворень подібних до карбонатного еtringіту $C_3A \cdot 3CaCO_3 \cdot 32 H_2O$ (0,38; 0,2773; 0,269; 0,243; 0,203; 0,194; 0,175 нм) (рис.3.10).

В складі новоутворень також фіксуються гідрокарбоалюмінати $C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 12H_2O$, як результат часткової перекристалізації карбонатного еtringіту.

Аналіз вищенаведених результатів дослідження дозволяє констатувати, що при гідратації C_3A внаслідок адсорбції іонів кальцію поверхнею нанокарбонатної добавки, прискорюється процес гідратації мінералу, відбувається пришвидшення кристалізації термодинамічно стабільних гідроалюмінатів кальцію C_3AH_6 , крім того нанодобавка виступає як «підложка» для направленої кристалізації трикарбоалюмінатних фаз, подібних до еtringіту, які надалі можуть відігравати позитивну роль у процесах структуроутворення на ранніх стадіях гідратації цементного каменю.

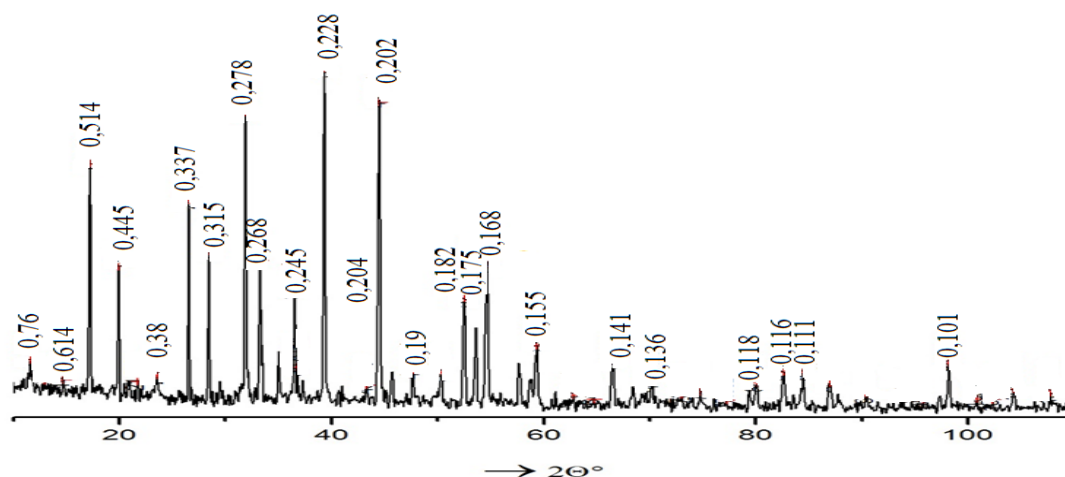


Рис. 3.10. Рентгенограми фазового складу новоутворень після 7 діб гідратації композицій на основі мінералу C_3A , 1 мас.% полікарбоксилатного пластифікатора та 2,5 мас.% нанокарбонатної дисперсії

Нижче представлені результати дослідження композицій на основі мінералу C_3S , приготовлених у вигляді суспензій, зміни в складі яких на ранніх термінах

гідратації, а саме через 10 хвилин та 2 години, зафіксовані за допомогою оптичного мікроскопа МИН-4. Проміжки часу для дослідження (10 хв та 2 години) вибрані вибірково, враховуючи суттєві зміни, які відбувалися в модифікованих композиціях (рис. 3.11).

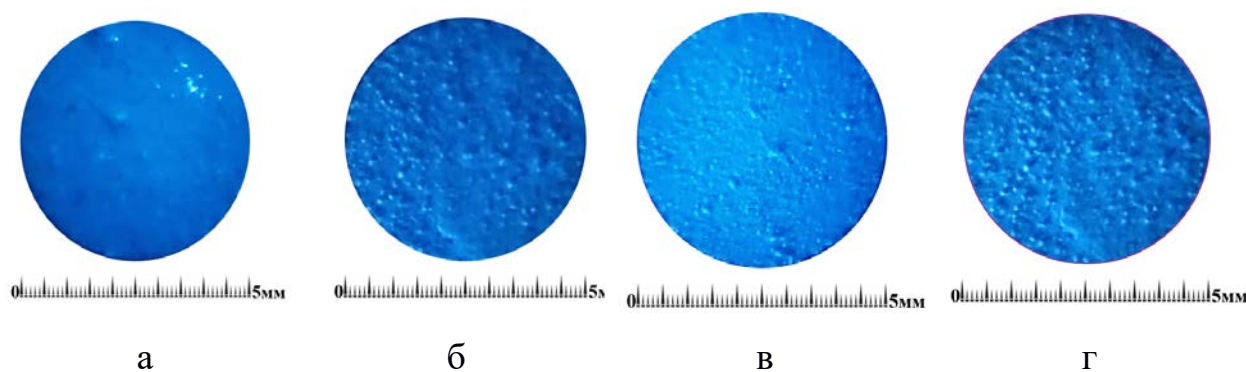


Рисунок 3.11 – Фотографії дисперсних систем у вигляді суспензії: мінерал C_3S +1% пластифікатора через 10 хвилин після початку гідратації (а) та через 2 години після початку гідратації досліджених композицій (в); мінерал C_3S +1% пластифікатора + 2,5% нанокарбонатної добавки через 10 хвилин після початку гідратації (б) та через 2 години після початку гідратації досліджених композицій (г)

Аналіз наведених даних дозволяє зафіксувати зміну кількості бугорків росту (внаслідок початку гідратації мінералу C_3S) на 1 см^2 та відмітити, що при гідратації мінералу в присутності тільки пластифікатора має місце деяке гальмування процесу структуроутворення, оскільки полікарбоксилатна добавка адсорбується на частинках клінкерного мінералу та гальмує процес виникнення зародків кристалізації, знижує швидкість гідратації та твердіння цементу.

Після 10 хвилин гідратації утворюються високодисперсні структури з невеликою кількістю зародків розміром 0,1мм та більше (рис. 3.11, а), а через 2 години кількість зародків збільшується майже у 3 рази, їх розмір становить менше 0,1мм (рис. 3.11, в).

Відомо, що мінеральні добавки у вигляді карбонату кальцію мають певний фізичний та хімічний вплив на процес гідратації, але кількість гідратних

новоутворень залежить від розмірів частинок наповнювача, тобто від ступеня його дисперсності, який визначає реакційну здатність добавки на нанорівні.. При введенні нанокарбонатної добавки має місце стрімке утворення високодисперсних структур, що містять певну кількість зародків нових фаз розміром 0,1 мкм та більше (рис. 3.11, б та 3.11, г).

Нанокарбонатна добавка значно прискорює процес гідратації силікату кальцію, оскільки має більшу питому поверхню і забезпечує додаткові центри зародкоутворення кристалогідратів [115]. Саме цим можна пояснити той факт, що кількість зародків (до 0,1 мкм) при гідратації системи з нанодобавкою значно більше, ніж без неї. Це свідчить про синтез гідросилікатів кальцію, як за рахунок зовнішнього надходження іонів кальцію з розчину, так і за рахунок дифузії іонів кальцію з вихідного зерна мінералу C_3S [64].

Вірогідно, що процес гідратації C_3S в присутності нано- $CaCO_3$ прискорюється внаслідок скорочення індукційного періоду, який має місце внаслідок утворення захисного шару, що значно гальмує процес гідратації. Наявність частинок нано- $CaCO_3$ поблизу поверхні C_3S ослаблює захисний шар і в місцях ослаблення підвищується проникність та відкривається доступ до поверхні частинки C_3S розчину з високою концентрацією Ca^{2+} , що приводить до прискорення процесу гідратації (рис. 3.12).

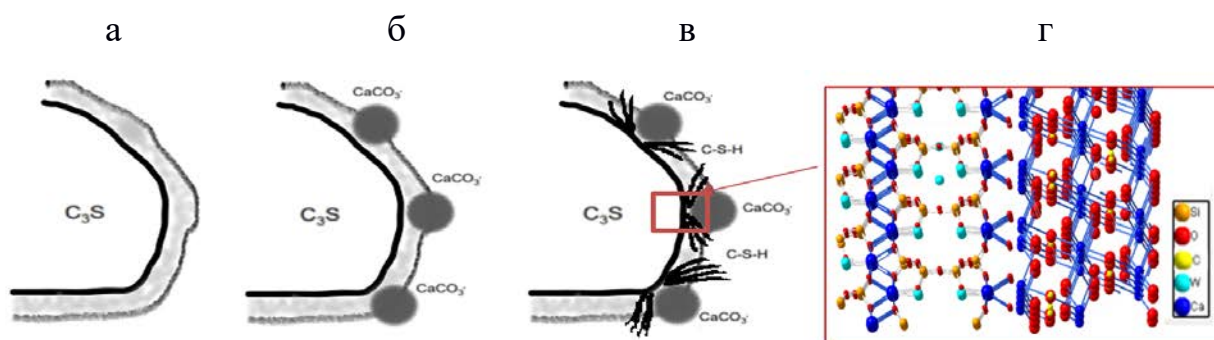


Рисунок 3.12 - Схема механізму гідратації C_3S в індукційному періоді в присутності нанокарбонатної добавки

Таким чином, з одного боку нанодобавка адсорбує на своїй поверхні іони кальцію, що пришвидшує процес гідратації C_3S , а з іншого боку, нанодобавка

внаслідок кристалохімічної подібності до гідросилікатних сполук виступає як «підкладка» для кристалізації C-S-H, сприяє проявленню ефекту нуклеації, забезпечуючи додаткові центри зародкоутворення (рис. 3.13).

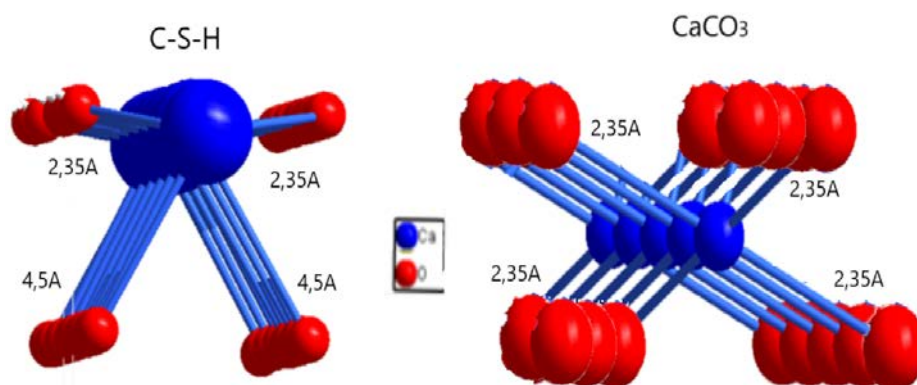


Рисунок 3.13 - Довжина зв'язків Ca-O в кристалічних решітках C-S-H та CaCO₃

Відмічені особливості процесів гідратації мінералу в присутності карбонатних добавок на 7 добу, що впливають на формування мікроструктури цементного каменю, представлені на рис. 3.14.

Слід зауважити, що якість структури каменю може бути оцінена не тільки співвідношенням аморфної та кристалічної фаз та характером зрощення гідратних новоутворень, а також і структурою пор. Аналіз характеру порової структури каменю з пластифікатором (збільшення у 500 разів) дозволяє зазначити, що наявність останнього трохи гальмує процеси гідратації. Структура штучного каменю, отриманого на основі мінералу C₃S, гідратація якого відбувалася в присутності полікарбоксилатного пластифікатора, представлена переважно аморфними гелеподібними скупченнями з включеннями зародків портландиту та гідросилікатних фаз розміром від 1 до 3,5 мкм (рис. 3.14, а).

Нанокарбонатна добавка прискорює процес гідратації, виконуючі дві функції: як наповнювач міжзернового простору між частинками цементного клінкеру і як «підложка» для синтезу нових гідратних фаз. Враховуючи однакове збільшення досліджених зразків (x500разів) слід зазначити, що при введенні

нанокарбонатної добавки структура (рис. 3.14, б) є більш щільною порівняно з аналогічною вищерозглянутою структурою (рис. 3.14, а). Початкові зерна C_3S зменшуються, а кількість гелеподібної маси навколо зерен збільшується. На її фоні з'являються зародки кристалогідратів розміром біля 2мкм.

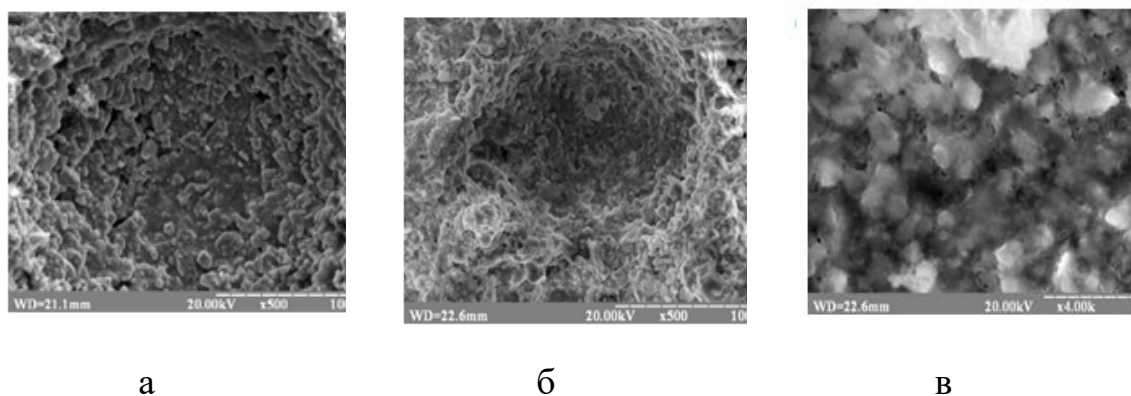


Рисунок 3.14 – Мікроструктура цементного каменю після 7 діб твердіння композицій на основі мінералу C_3S в присутності пластифікатора : збільшення $\times 500$ (а) та мінералу C_3S в присутності пластифікатора та нанокарбонатної дисперсії: збільшення $\times 500$ (б); $\times 4000$ разів (в)

При введенні до складу цементу нанокарбонатної добавки помітно збільшилась кількість тонкозернистої маси з розміром новоутворень $0,6 \dots 1,3$ мкм, а також спостерігається паралельне нашарування лускатих полікристалів (базальних пластин портландиту) розміром $2 - 5$ мкм (рис. 3.14, в). Введення нанокарбонатної добавки підвищує ступінь гідратації силікатів кальцію, в тому числі аліту, що приводить до збільшення кількості портландиту в складі продуктів твердіння.

Подібність кристалічних решіток C-S-H і $\text{нано-}CaCO_3$ є основою для епітаксiального нарощування гідросилікатних фаз на нанокарбонатні частинки. Як схематично наведено на Рисунку 3.13, у кристалічній решітці $\text{нано-}CaCO_3$ є шар, який складається з атомів Ca-O, що подібний до шару Ca-O в складі C-S-H.

Зміна механізму гідратації мінералу C_3S в присутності нанокарбонатної добавки підтверджується результатами рентгенофазового аналізу, на

рентгенограмі (рис. 3.15) ідентифіковані дифракційні відображення не тільки портландиту ($d = 0,493; 0,263; 0,179$ нм), але й тобермориту 11,3А ($d = 0,307; 0,297; 0,228; 0,215; 0,207; 0,193; 0,176$ нм) та скоутиту $\text{Ca}_7(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{CO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($d = 0,303; 0,301; 0,277; 0,227; 0,207; 0,193; 0,176; 0,163; 0,148$ нм), що свідчить про хімічну взаємодію гідросилікатної фази з карбонатною складовою. Результати наведених досліджень щодо можливості утворення скоутиту збігаються з результатами робіт [116].

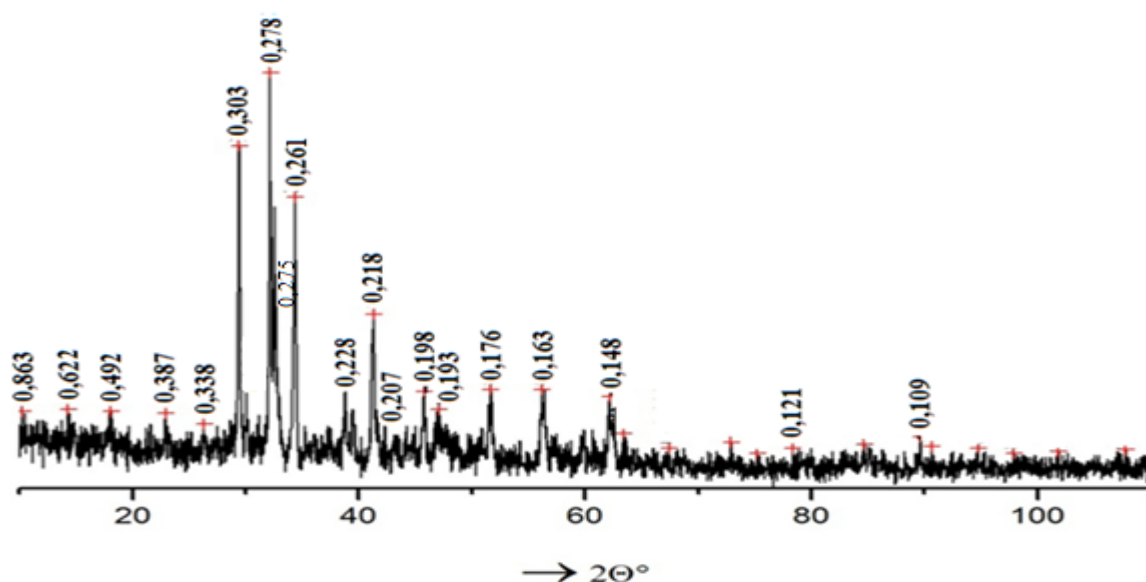


Рисунок 3.15 - Рентгенограма продуктів гідратації композиції на основі мінералу C_3S в присутності полікарбоксилатного пластифікатора та нанокарбонатної дисперсії після 28 діб твердіння

На 28 добу відмічається початок кристалізації гідросилікатних сполук (рис. 3.16), причому тоберморит може виступати підкладкою для кристалізації скоутиту

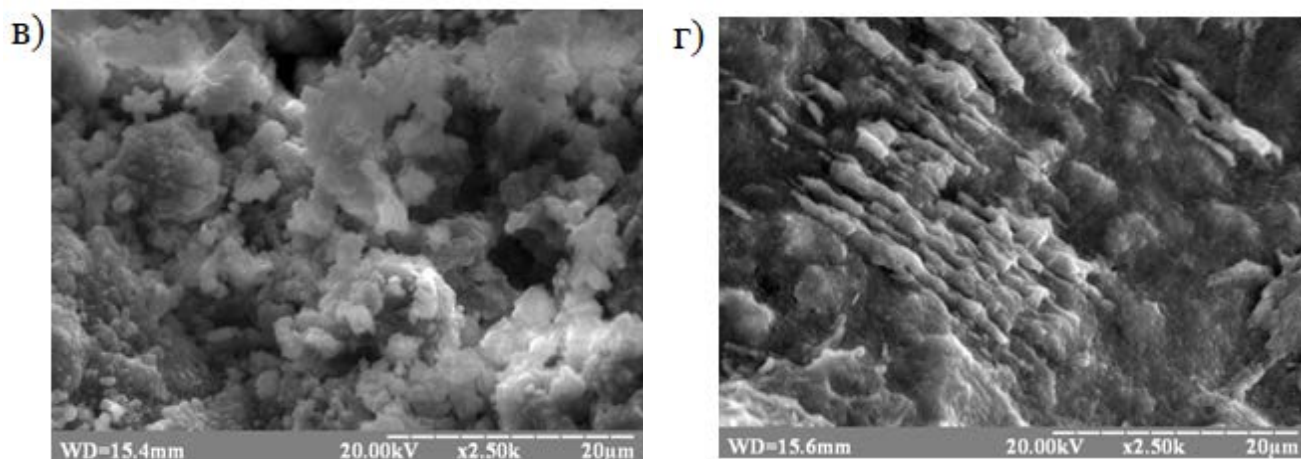


Рис. 3.16. Мікроструктура цементного каменю, отриманого після 28 діб твердіння композицій на основі мінералу C_3S в присутності пластифікатора та нанокарбонатної дисперсії (в, г) : збільшення $\times 25000$ разів

Таким чином, досліджені особливості процесу гідратації мінералу C_3S в присутності нанокарбонатних добавок. Встановлено, що при гідратації C_3S внаслідок адсорбції іонів кальцію поверхнею нанокарбонатної добавки, прискорюється процес гідратації мінералу, відбувається пришвидшення кристалізації портландиту, крім того нанодобавка виступає як «підложка» для направленої кристалізації гідросилікатних фаз, що дозволяє констатувати проявлення нуклеаційного ефекту.

3.1.4 Вплив нанокарбонатних добавок на зміну міцності штучного каменю на основі білого портландцементу

При реакції карбонату кальцію з C_3A утворюються гідрокарбоалюмінати. За умови підвищеного рівня алюмінатної фази в цементі, збільшується вплив карбонату кальцію на властивості матриці, в тому числі, спостерігається підвищення ранньої міцності. Окрім того, $CaCO_3$ сприяє утворенню монокарбонату ($C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 12H_2O$) і стабільного гідрату (C_3AH_6), що підвищує міцність системи. Пришвидження реакцій при введенні карбонату кальцію та кристалізацію монокарбонату замість моносольфату виявлено й в дослідженні [117]. Це сприяє

збільшенню кількості еtringіту та, відповідно, збільшенню загального об'єму гідратної фази і зменшенню пористості.

В роботі [51] наведено результати досліджень щодо впливу як тонкодисперсного вапняного порошку, так і звичайного вапняного наповнювача на експлуатаційні характеристики бетону. Доведено, що карбонати кальцію доцільно використовувати для підвищення експлуатаційних характеристик бетонних конструкцій. Ефективність введення карбонату кальцію до цементних систем може бути підвищена при зменшенні розміру його частинок до нанорівня, що підтверджується проведеними дослідженнями [64, 118]. В даних роботах встановлено, що тонина помелу вапняку впливає на його ефективність в процесі гідратації та сприяє скороченню термінів тужавлення.

Хоча в результаті даних досліджень встановлено підвищення щільності та міцності отриманого штучного каменю за рахунок зміни мінералогічного складу новоутворень, але дані дослідження стосуються декількох типів цементів, серед яких не було білих портландцементів.

В той же час, гіпотеза, що висувається в даному дослідженні щодо зменшення негативного впливу мінералу C_3A за рахунок введення нанокарбонатних добавок з метою стабілізації міцності, може спрацювати і в майбутньому для пігментованих систем. Так, в роботі [119] досліджено вплив наноматеріалів на пігменти, в результаті чого встановлено, що нанокарбонат кальцію працює як наповнювач у структурі червоного та чорного пігменту.

Все це дає підстави стверджувати, що доцільним є дослідження сумісної роботи нанокарбонатних добавок з білими цементами з різним вмістом C_3A в присутності пластифікуючих добавок. Це може слугувати основою для отримання оздоблювальних матеріалів і, відповідно, потребує проведення додаткових досліджень.

Результати фізико-механічних випробувань таких зразків наведено в табл. 3.2 та рис. 3.17.

При введенні пластифікуючої добавки має місце різна поведінка білих цементів залежно від вмісту в них мінералу C_3A .

Таблиця 3.2 - Результати фізико-механічних випробувань досліджених композицій на основі білих портландцементів з різним вмістом C_3A , модифікованих як пластифікуючою добавкою, так і комплексною, що містить крім пластифікуючої - нанокарбонатну добавку в кількості 2,5...4,5%.

Склад в'язучої речовини	Границя міцності при стиску, МПа, у віці, діб					
	C_3A 11,5%			C_3A 3%		
	3	7	28	3	7	28
БПц	64	77	82	67	73	84
БПц+Пл 0,5%	78	99	70	78	84	89
БПц+Пл 1%	80	104	80	98	102	118
БПц+Пл 1,5%	87	110	116	89	110	126
БПц+Пл 1,0%+НК 2,5%	86	96	112	96	106	120
БПц+Пл 1,0%+НК 3,5%	94	108	116	98	114	123
БПц+Пл 1,0%+НК 4,5%	94	110	124	100	116	128

Так, в цементних системах на основі білого цементу з вмістом мінералу C_3A - 11,5% при введенні пластифікуючої добавки у кількості 0,5% та 1% спостерігаємо спад міцності до 15% у віці 28 діб. Це підтверджується й дослідженнями індійських вчених [120]. Такий результат вони пояснюють особливостями хімічної структури пластифікуючої добавки та її взаємодією з C_3A та продуктами його гідратації. Тобто, має місце поверхнева хемосорбція або хімічна взаємодія між C_3A або сумішшю C_3A та гіпсу і пластифікуючою добавкою.

При введенні пластифікуючої добавки до цементу з високим вмістом C_3A вона абсорбується на його поверхні і її залишку недостатньо для диспергування силікатних фаз і зниження в'язкості в системі. В подальшому це призводить до спаду міцності.

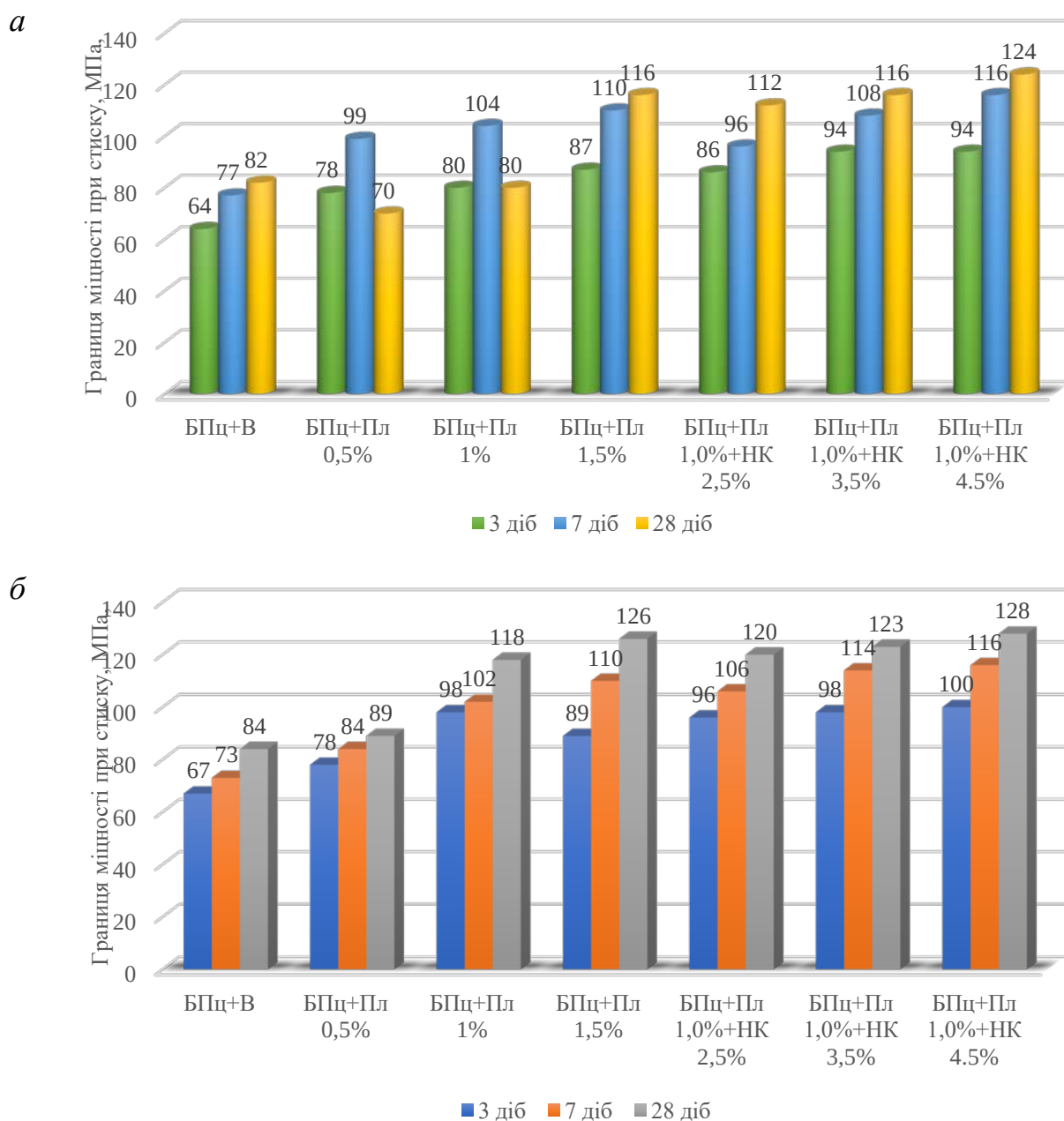


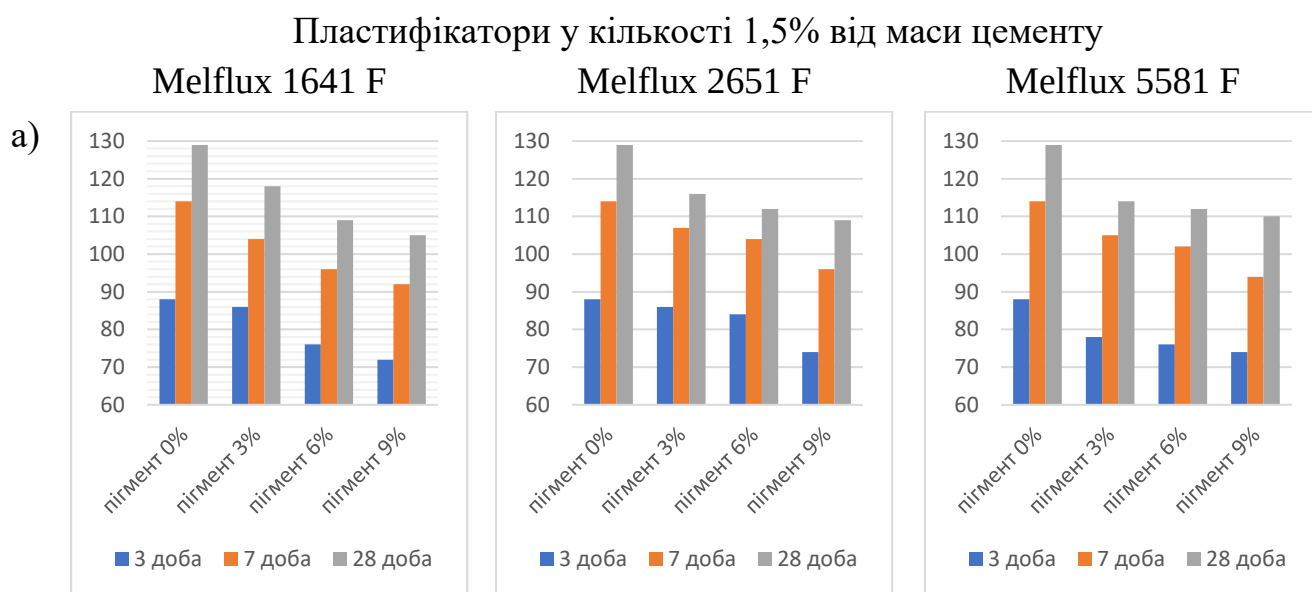
Рис. 3.17. Зміна міцності цементних зразків на основі білого цементу з вмістом мінералу C_3A 11,5% (а) та 3% (б)

При додаванні більшої кількості пластифікуючої добавки (у кількості 1,5 % від маси цементу) явища спаду міцності немає, оскільки, збільшується її кількість в рідкій фазі після адсорбції на поверхні мінералу C_3A .

Виходячи з цього, введення пластифікуючої добавки до цементної системи з низьким вмістом мінералу C_3A виявляється більш ефективним і при меншому дозуванні та забезпечує більш стабільну зміну показників міцності в часі.

3.2 Дослідження процесів гідратації та структуроутворення модифікованого кольорового портландцементу

Досліджено зміну міцності зразків на основі білого цементу з пластифікаторами у кількості 1,5% з додаванням неорганічних пігментів зеленого, синього та червоного кольорів [121]. Пігменти вводили в кількості 3, 6 та 9% від кількості цементу. Зі збільшенням кількості пігментів міцність зразків зменшується. При цьому, синій і зелений кольори менше впливають на міцність цементної системи, а найбільше зменшення міцності спостерігається на зразках, забарвлених червоним пігментом (рис. 3.18).



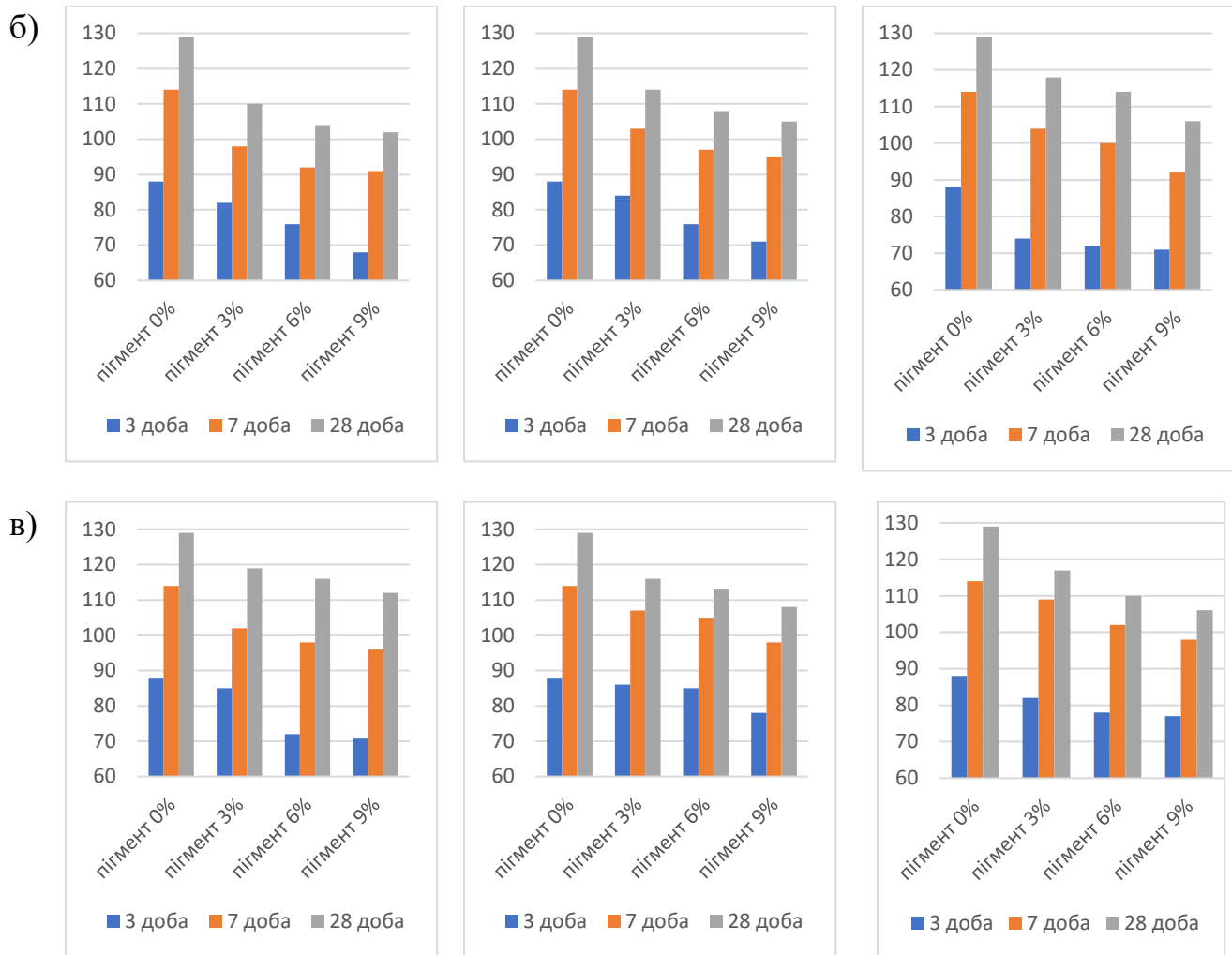


Рисунок 3.18 - Порівняння зміни міцності цементних композицій, модифікованих полікарбоксилатними пластифікаторами та забарвлених пігментами зеленого (а), червоного (б), та синього (в) кольорів

При дозуванні червоного пігмента 9%, міцність цементної системи зменшується на 5...16% у віці 3 доби, на 9...14% у віці 7 діб та на 18...21 % у віці 28 діб. В системі, пластифікованій гіперпластифікатором Melflux 5581 F, при дозуванні червоного пігменту у кількості 3 та 6% відбувається спад ранньої міцності у віці 3 діб порівняно з іншими системами. Слід також зазначити, що при введенні пігментів водопотреба цементних систем збільшується прямопропорційно збільшенню вмісту пігмента в системі.

На фотографіях мікроструктури сколу цементного каменю на основі білого портландцементу та неорганічних пігментів різного кольору (рис. 3.19) можемо спостерігати наявність розвиненої порової структури. Хоча характер пор схожий при

додаванні пігментів різного кольору, але при введенні пігменту червоного кольору, утворюються пори більшого розміру (рис. 3.19 в, г). Ознак наявності процесів заростання пор не спостерігається, що пояснює спад міцності цементного каменю.

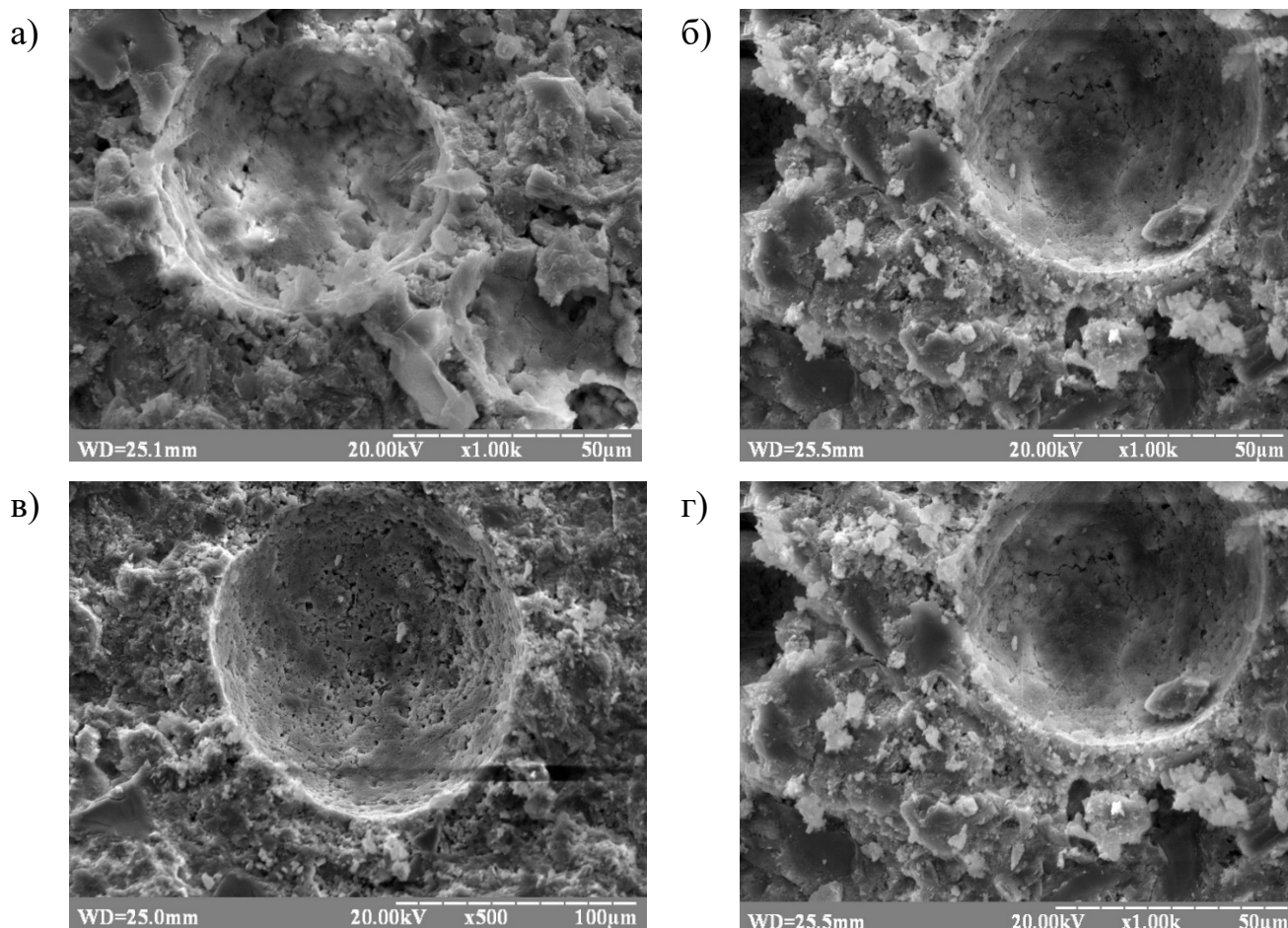


Рисунок 3.19 - Мікроструктура цементного каменю, отриманого на основі білого портландцементу з додаванням пластифікатора у кількості 1,5% та неорганічних пігментів синього (а), зеленого (б) та червоного кольору (в) у кількості 6% після 28 діб твердіння: збільшення x1000 (а, б, г) та x500 (в)

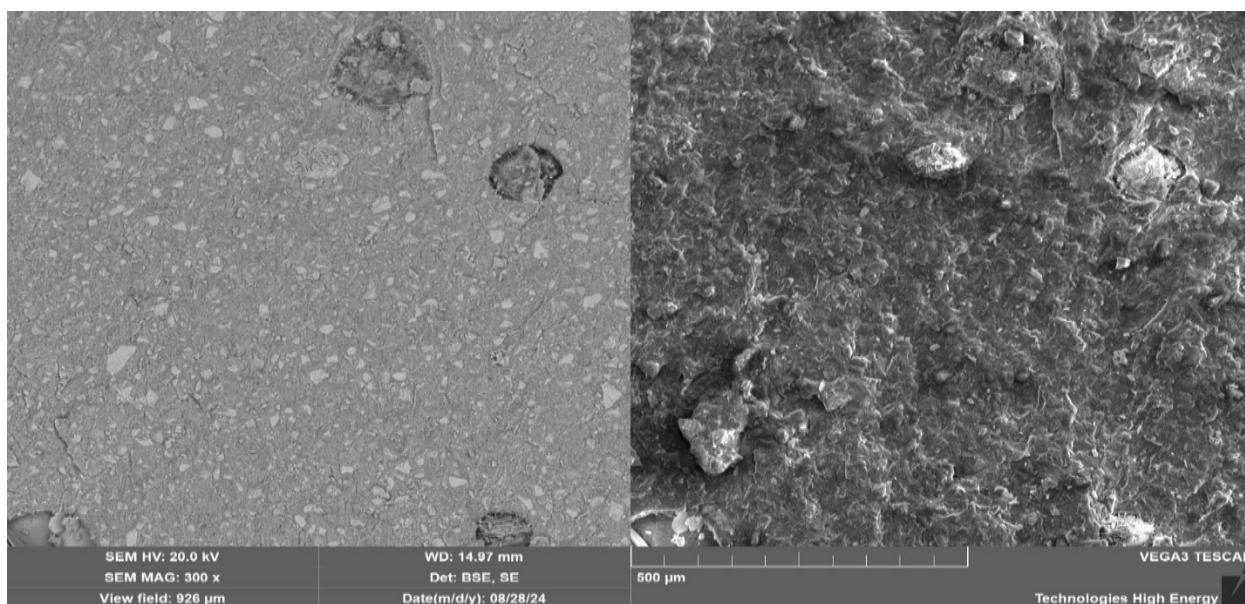
З метою підтвердження впливу нанокарбонатних добавок на процеси формування кристалічних новоутворень було досліджено три різні зразки цементного каменю різного складу у більш пізньому віці (90 діб) з використанням растрового мікроскопу. Результати досліджень представлено на рис. 3.19, 3.20 та 3.21. Склад досліджуваних цементних систем наведено в табл. 3.3. В даному дослідженні використано пігмент червоного кольору, введення якого в цементну систему демонструє найбільший спад міцності цементного каменю

Таблиця 3.3 - Склад досліджених зразків

№ п/п	Вміст основних компонентів			
	Білий портландцемент CEM I 52.5	Полікарбоксилатний пластифікатор Melflux 5581 F, (1,5 %)	Червоний пігмент -оксид заліза Fe_2O_3 , (6%)	Нанокарбонатна добавка у вигляді дисперсії, (2,5%)
1	+	+	-	-
2	+	+	+	-
3	+	+	+	+

Порівняння отриманих фотографій мікроструктури цементного каменю (рис. 3.20 та 3.21) показало, що зразки на основі пігментованого білого цементу та зразки, що не містять пігменту у своєму складі, мають різну структуру.

а)



б)

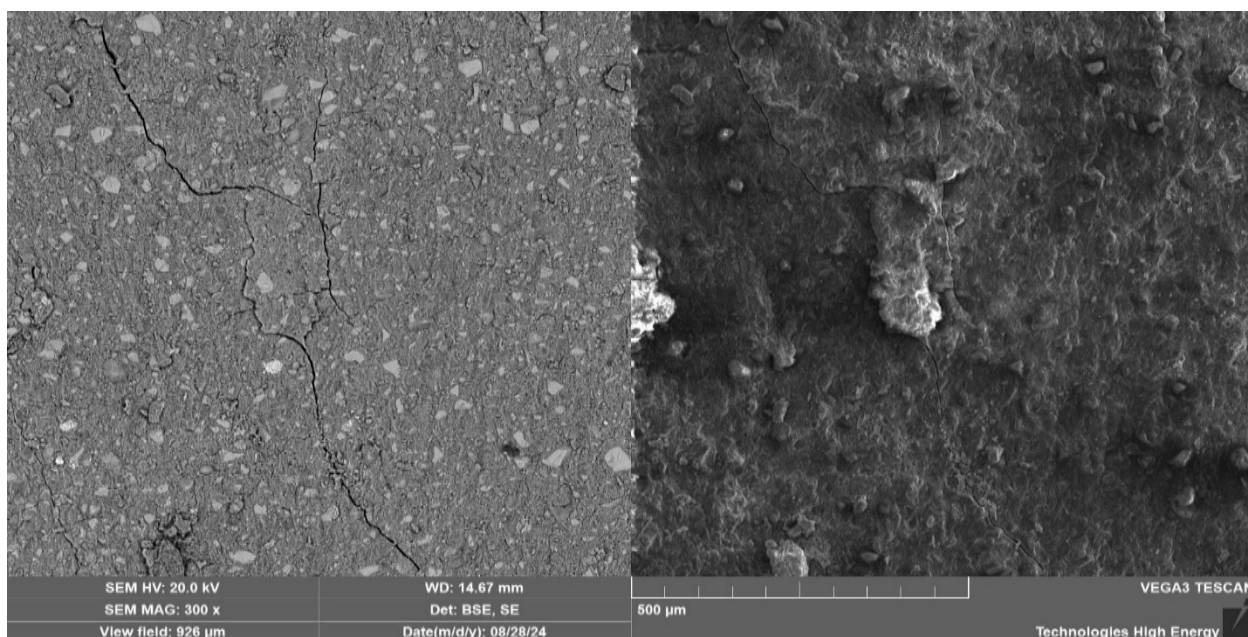
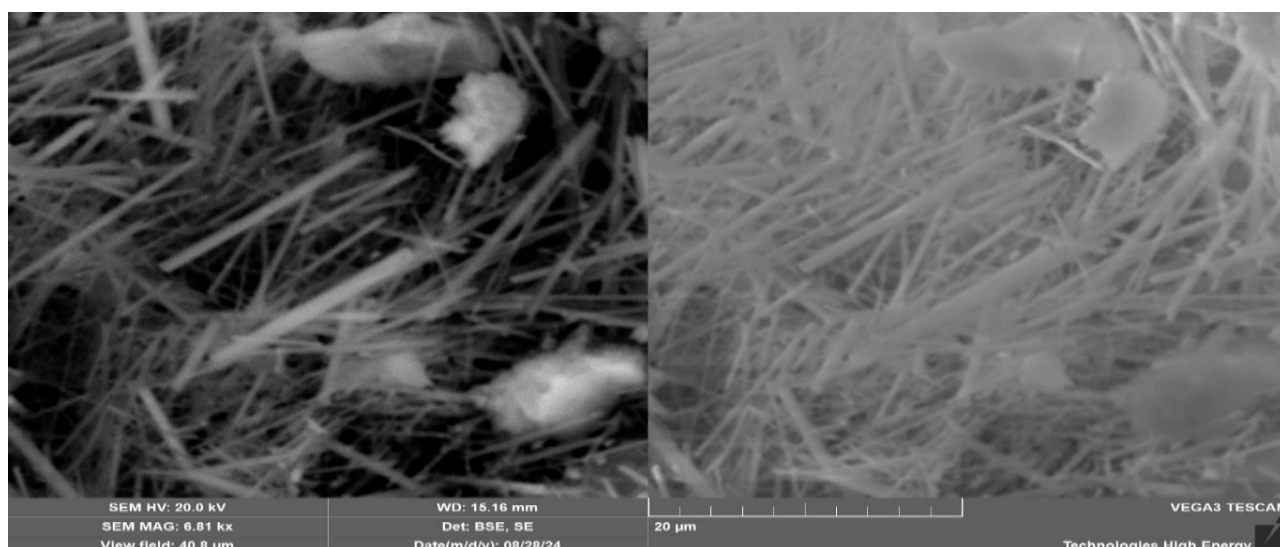


Рисунок 3.20 - Мікроструктура цементного каменю, отриманого на основі білого портландцементу з додаванням пластифікатора без пігменту (а) та з пігментом у вигляді порошку (б) після 90 діб твердіння: збільшення x300

Структура цементного каменю без додавання пігменту більш однорідна, а при додаванні пігменту за рахунок внутрішніх напружень, що виникають в контактній зоні, утворюються мікротріщини.

а)



б)

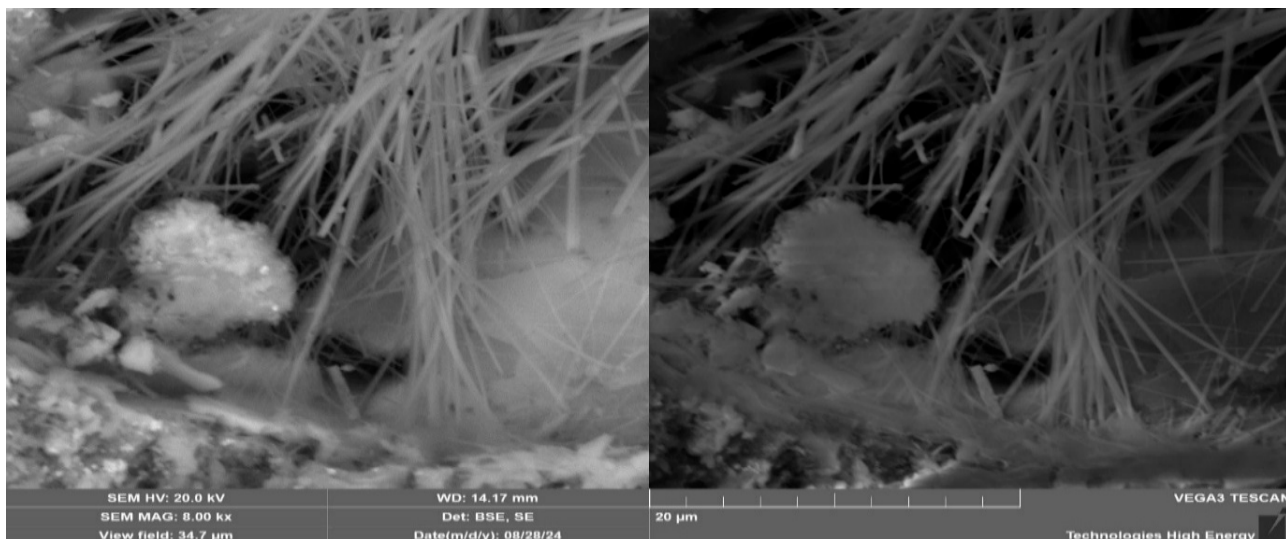


Рисунок 3.21 - Мікроструктура цементного каменю, отриманого на основі білого портландцементу з додаванням пластифікатора без пігменту (а: збільшення $\times 6810$) та з пігментом у вигляді порошку (б: збільшення $\times 8000$) після 90 діб твердіння

Аналізуючи результати растрової мікроскопії цементного каменю на основі пігментованого білого портландцементу з додаванням пластифікатора та модифікованого нанокарбонатною добавкою, при збільшенні в 300 разів можемо спостерігати зарощення тріщин, що утворились внаслідок додавання пігменту (рис. 3.22 а). Така ж ситуація фіксується й при збільшенні у 3000 та 5000 разів – має місце утворення досить однорідної структури (рис. 3.22 б) та зарощування пор (рис. 3.22 в).

При додаванні нанокарбонатної добавки у вигляді дисперсії відбувається зменшення інтенсивності процесу перекристалізації еtringіту в моносольфатну форму та можливого утворення карбонатного еtringіту, який в подальшому являється підкладкою для направленої кристалізації волокнистих гідросилікатів кальцію. Також має місце новоутворення типу скоутиту, що зв'язують карбонатну складову в термодинамічно стабільні сполуки. За рахунок цього, забезпечується набір міцності штучного каменю у часі, оскільки волокнисті гідросилікати кальцію сприяють мікроармуванню цементної матриці.

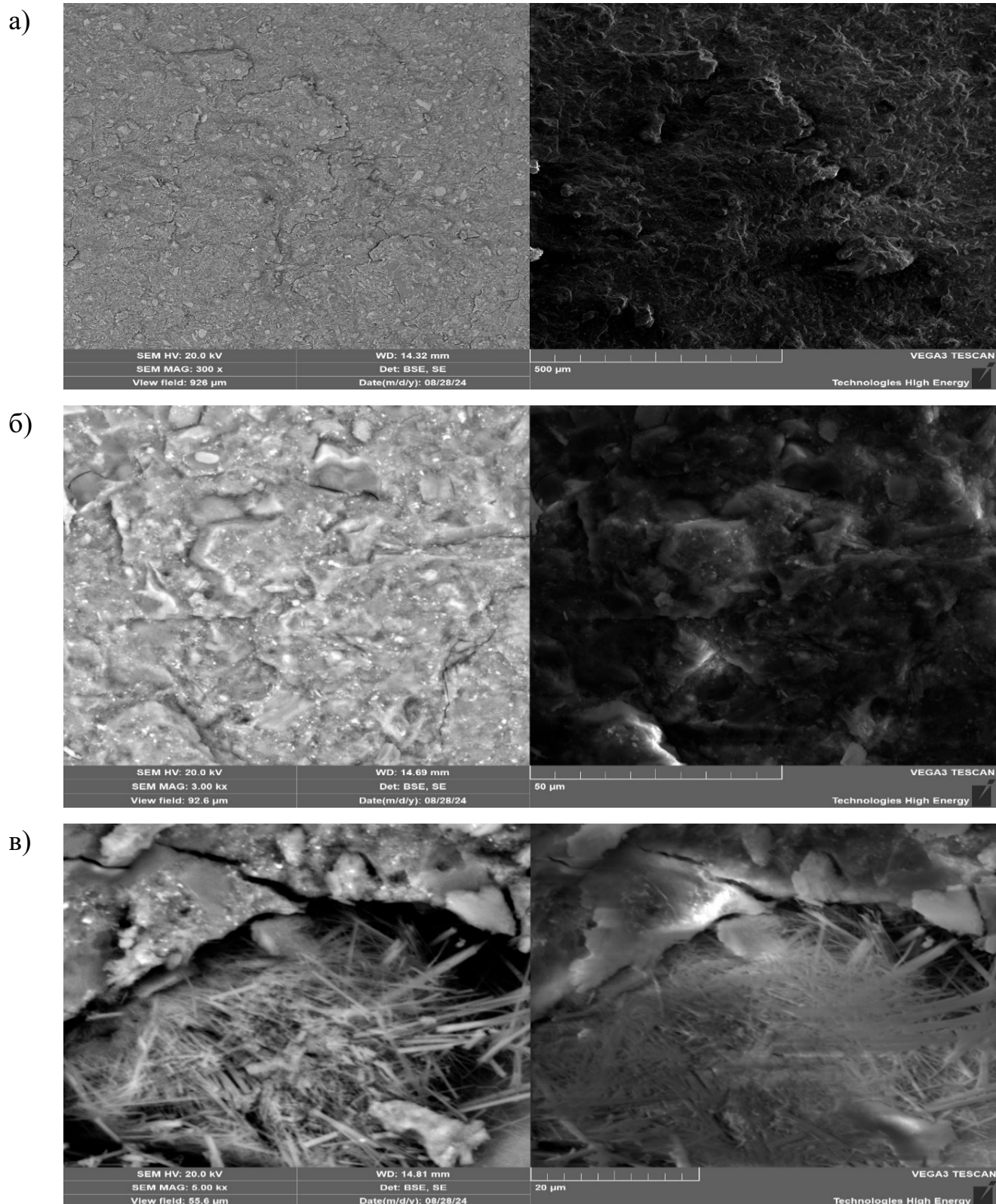


Рисунок 3.22 - Мікроструктура цементного каменю, отриманого на основі білого портландцементу з додаванням пластифікатора, пігменту та нанокарбонатної добавки після 90 діб твердіння: збільшення $\times 300$ (а), $\times 3000$ (б), $\times 5000$ (в)

Результати дослідження структури зразків методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX) (рис. 3.23) підтвердили, що основними елементами, що присутні в цементному камені білого портландцементу є O, Ca, Si, Al. Вміст Fe низький, що характерно для білих цементів. Ідентифікація додаткових елементів включає S, Na, Mg, K - складових цементного клінкеру. При додаванні пігменту вміст Fe підвищується, що пояснюється природою використаних пігментів. Одночасно збільшується вміст лужних елементів Na і K, що може свідчити про їх вміст в складі пігментів. Разом з цим, відсотковий вміст Ca та Si зменшується, що може призвести до сповільнення реакцій гідратації білого портландцементу в присутності пігментів. Підвищений вміст лужних елементів негативно впливає на гідратацію цементної системи, оскільки призводить до «хибного тужавлення», утворення недосконалої структури цементного каменю, зниження довговічності та руйнування цементних систем. При додаванні нанокарбонатної добавки спостерігаємо зменшення відсоткового вмісту лужних елементів, що може бути пояснено їх взаємодією. Окрім того, в результаті аналізу відсоткового вмісту елементів в цементному камені (а саме, вмісту сірки) з додаванням нанокарбонатної добавки можемо зробити висновок про вірогідну кристалізацію монокарбонату замість моносольфату, що сприяє збільшенню кількості еtringіту і як наслідок – зменшенню пористості. Але слід зазначити, що даний метод дослідження дає досить високу похибку та дає лиш загальний відсоток вмісту елементів в цементній системі без віднесення їх до певних новоутворень.

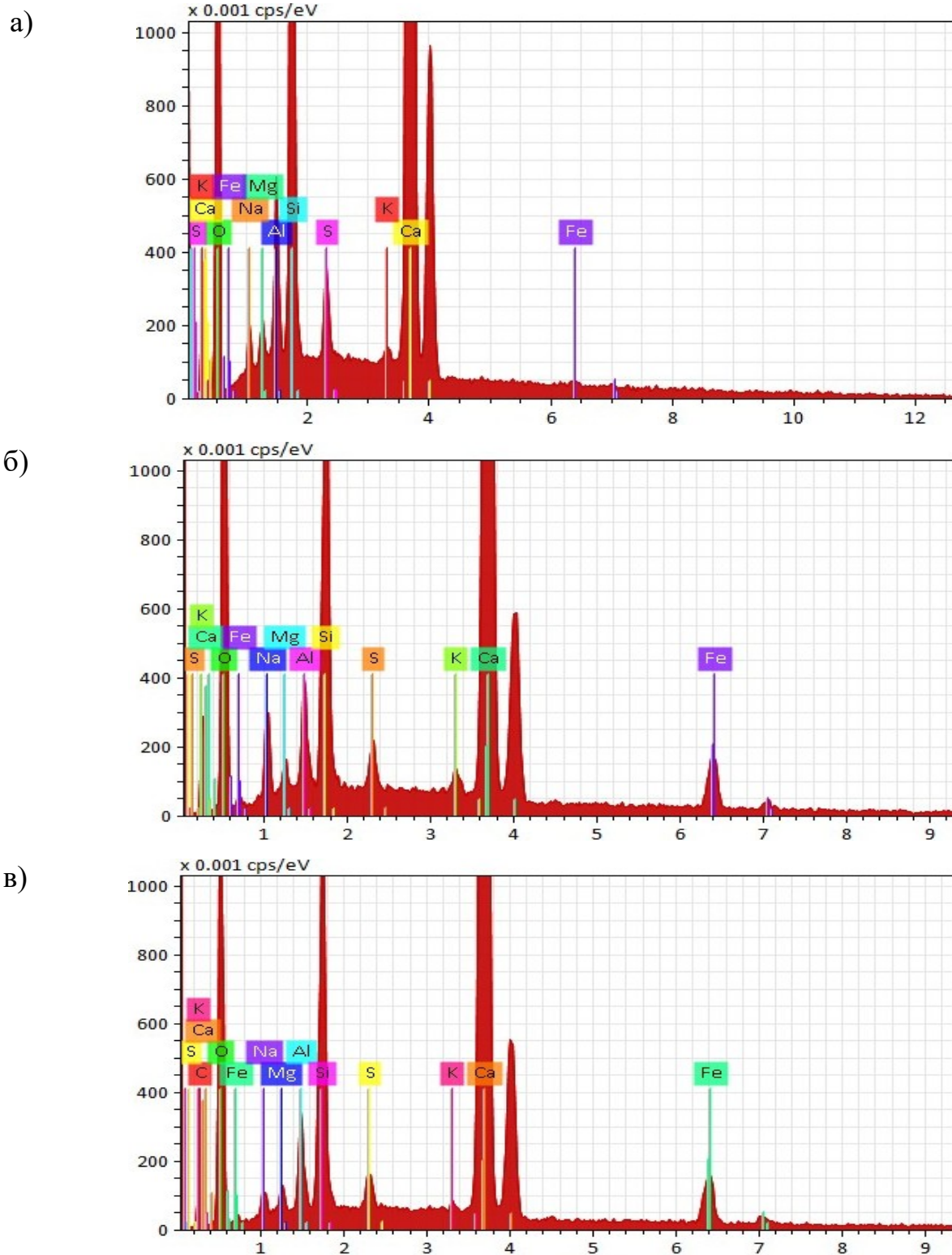


Рисунок 3.25 - Дані енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX) цементного каменю, отриманого на основі пластифікованого білого портландцементу без пігменту (а), з пігментом (б) та з пігментом і нанокарбонатною добавкою (в) після 90 діб твердіння

Мікроструктуру сколу цементного каменю та характер розподілу елементів в цементному камені з додаванням пігменту та без нього зображено на рис. 3.25.

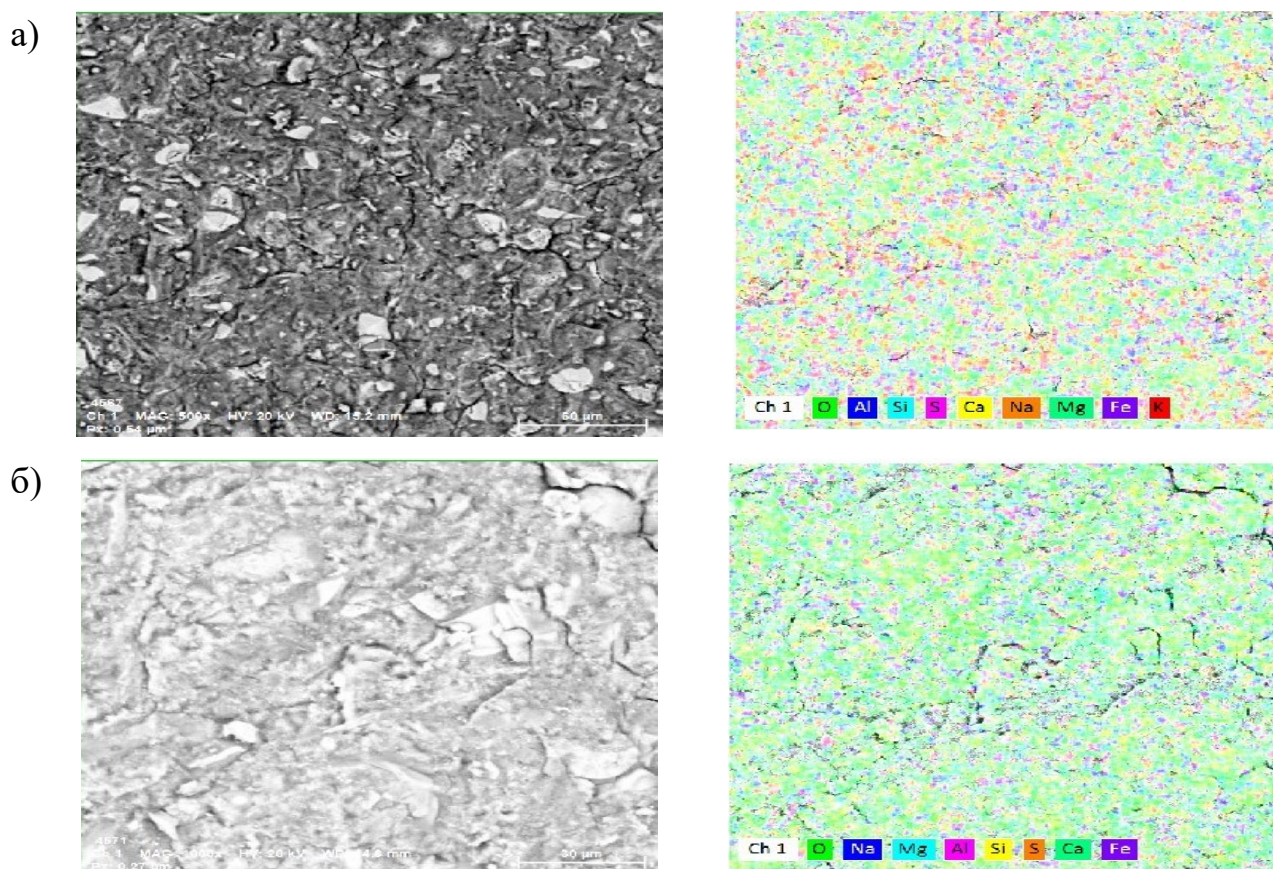


Рисунок 3.25 - Мікроструктура та розподіл елементів цементного каменю, отриманого на основі білого портландцементу з додаванням пластифікатора без пігменту (а: збільшення x500) та з пігментом (б: збільшення x1000) після 90 діб твердіння

Позитивний вплив введення нанокарбонатної добавки у вигляді дисперсії на тріщиностійкість цементного каменю підтверджуються даними випробувань, проведених на зразках цементного каменю у формі кілець (рис. 3.26). В результаті проведених досліджень виявлено, що введення до пластифікованої пігментованої цементної системи пігменту зменшує час до появи тріщин на 0,5 години. При введенні нанокарбонатної добавки час до появи тріщин збільшується зі збільшенням кількості нанокарбонатної добавки.

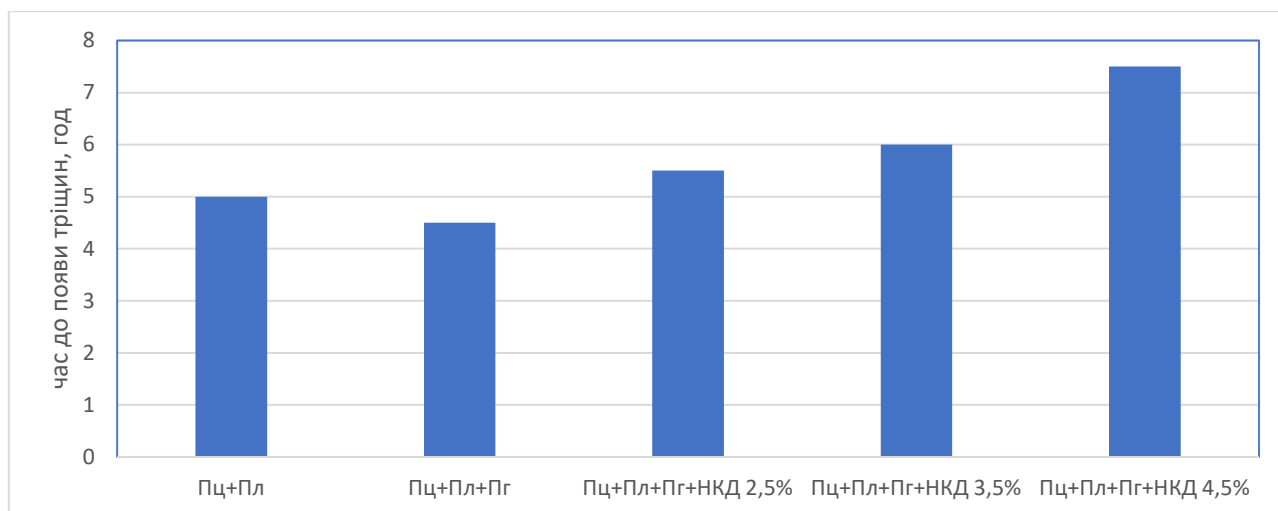


Рисунок 3.26 - Вплив нанокарбонатної добавки на тріщиностійкість при усадці цементного каменю на основі модифікованого білого портландцементу

Отже, введення нанокарбонатної добавки у вигляді дисперсії до пігментованої цементної системи сприяє формуванню більш досконалої щільної та однорідної структури цементного каменю. В результаті отримуємо цементну систему стійку до появи мікротріщин, з меншою пористістю, що покращить експлуатаційні характеристики цементних систем на основі кольорових цементів.

3.3 Висновки до розділу 3

1. Досліджено особливості модифікації білих портландцементів з різним вмістом C_3A полікарбоксилатними добавками та доведено, що пластифікатори з короткими боковими гідрофобними ланцюгами та низькою щільністю розподілу заряду виявляються менш ефективними при додаванні до цементних систем ніж пластифікатори, які мають довгі бокові гідрофобні ланцюги та високу й середню щільність розподілу заряду. Це пов'язано з тим, що збільшення довжини бокових ланцюгів і зменшення основного призводить до зменшення щільності адсорбції ПАВ на поверхні зерен в'язучого.

2. Білі цементи з низьким вмістом мінералу C_3A (до 3%) потребують меншої кількості пластифікуючих добавок і мають більш стабільні показники

міцності, ніж білі цементи з високим вмістом C_3A . Окрім того, білі цементи з високим вмістом C_3A мають нестабільний набір міцності, спад міцності при введенні пігментів, гіршу морозостійкість та ряд інших експлуатаційних показників.

3. Досліджено особливості впливу нанокарбонатних добавок на процеси гідратації білого портландцементу та встановлено, що при використанні нанодобавки в кількості (2,5...4,5) мас.% міцність цементного каменю зростає на 3, 7, 28 добу на (55...67) % порівняно з міцністю немодифікованого каменю, та на (10...32)% порівняно з міцністю каменю, модифікованого полікарбоксилатною добавкою.

4. Для розкриття механізму взаємодії білого цементу з вищевказаними добавками синтезовано мінерали C_3S та C_3A і досліджено їх взаємодію з нанокарбонатними добавками.

При додаванні нанокарбонатної добавки до пластифікованого білого цементу відбувається її взаємодія з мінералом C_3A , внаслідок якої виникає можливість утворення карбонатного еtringіту $C_3A \cdot 3CaCO_3 \cdot 32H_2O$, який сприяє направленому синтезу низькоосновних волокнистих гідросилікатних фаз, в тому числі тобермориту та перешкоджає переходу гексагональних гідроалюмінатів (C_2AH_8 - C_4AH_{13}) в кубічні C_3AH_6 , що нівелює спад міцності в білих цементах з підвищеним вмістом C_3A .

При взаємодії C_3S з нанокарбонатною добавкою має місце проявлення нуклеаційного ефекту і наночастинки $CaCO_3$ виступають як затравки для направленої кристалізації низькоосновних гідросилікатів, які в свою чергу можуть виступати як підкладки для направленного синтезу скоутиту, що забезпечує зв'язування карбонатної добавки в стабільні сполуки та гарантує стабільність фізико-механічних характеристик цементного каменю у часі.

5. При введенні до білого цементу нанокарбонатної добавки разом з пластифікуючою добавкою виникає можливість стабілізації новоутворень та фізико-механічних характеристик штучного каменю, що дозволяє ефективно

використовувати білі цементи з підвищеним вмістом C_3A як основи для отримання оздоблювальних матеріалів.

6. Введення пігментів до цементних систем, модифікованих полікарбоксилатними пластифікаторами призводить до спаду міцності цементних систем. Найбільший спад міцності спостерігається при введенні червоного пігменту. Введення до складу пігментованої цементної системи нанокарбонатної добавки у вигляді суспензії, частинки якої виконують роль центрів кристалізації, забезпечує набір міцності цементних систем у часі.

7. З використанням комплексу фізико-хімічних методів дослідження проаналізовано зміну фазового складу новоутворень цементного каменю при введенні нанокарбонатних добавок та показано, що при використанні нанокарбонатної дисперсії має місце не тільки проявлення нуклеаційного ефекту, але й збільшується швидкість зв'язування вільного портландиту в низькосновні гідросилікати кальцію. Також вірогідно утворення гідросилікатних фаз, подібних до скоутиту, що зв'язують карбонатну складову в термодинамічно стабільні сполуки.

8. Введення нанокарбонатної добавки у вигляді дисперсії до пігментованої цементної системи сприяє формуванню більш досконалої щільної та однорідної структури цементного каменю. В результаті можна отримати цементну систему стійку до появи мікротріщин, з меншою пористістю, що покращить експлуатаційні характеристики штукатурних сумішей на основі кольорових цементів.

РОЗДІЛ 4

ОЦІНКА ВПЛИВУ ПІГМЕНТІВ І НАНОКАРБОНАТНИХ ДОБАВОК НА ТЕХНОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДЕКОРАТИВНИХ ЦЕМЕНТІВ

4.1 Вплив пігментів та нанокarbonатних добавок на водоцементне відношення, швидкість тужавіння та інтенсивність забарвлення кольорових цементів при використанні різних пігментів

Для визначення впливу неорганічних пігментів на водопотребу цементних систем, дослідження [121] проводили на цементних системах на основі білого портландцементу з низьким вмістом C_3A (3%) без добавок та на цементних системах на основі білого портландцементу, модифікованого полікарбоксилатним суперпластифікатором Melflux 1641 F у кількості 1,5% від маси цементу (рис. 4.1).

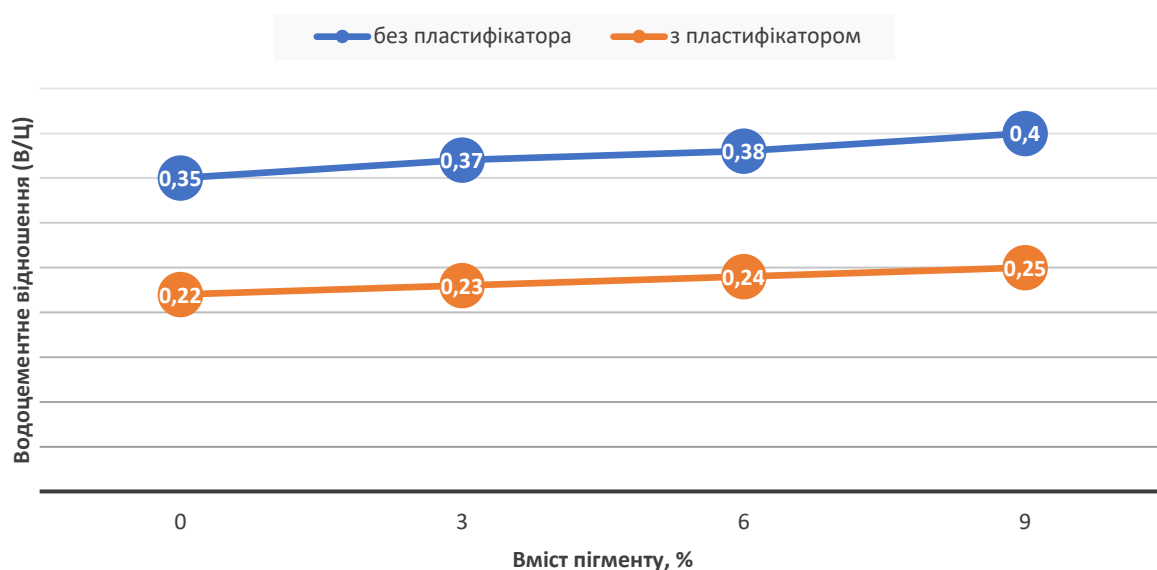


Рисунок 4.1 – Зміна водоцементного відношення цементного тіста нормальної густоти на основі білого портландцементу без пластифікатора та модифікованого полікарбоксилатним суперпластифікатором Melflux 1641F у кількості 1,5% від маси цементу при введенні неорганічних пігментів у кількості 3...9%

Збільшення кількості пігменту, незалежно від його кольору, призводить до збільшення водопотреби цементної системи, однак, при введенні

суперпластифікатора вплив пігмента не є таким чуттєвим. Це відбувається за рахунок того, що пігменти представлені дрібнодисперсним порошком, нерозчинним у воді, який є наповнювачем у цементній системі. При цьому, введення суперпластифікатора зменшує водопотребу білого цементу без введення пігментів в середньому на 37...40%.

При введенні нанокарбонатної добавки у вигляді дисперсії у кількості 2,5...4,5 % водопотреба цементних систем знижується в середньому на 3...5 %. Консистенція цементного тіста в присутності нанокарбонатної добавки стає більш еластичною.

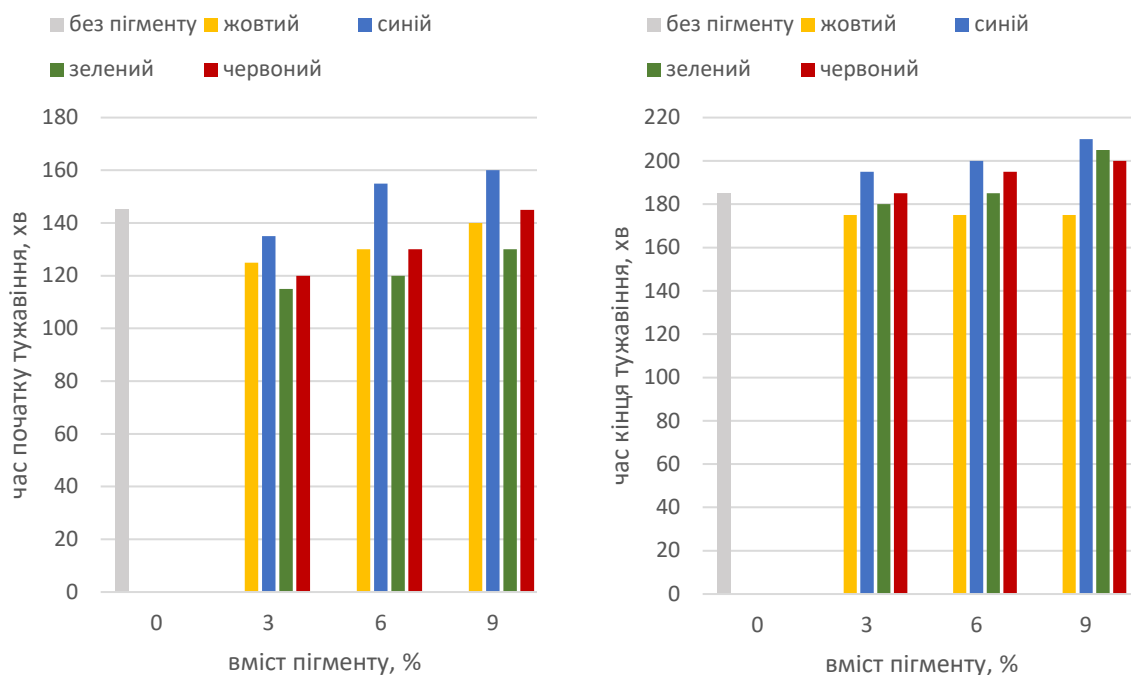
Визначення впливу пігментів на терміни тужавіння цементних систем на основі білого портландцементу без добавок та на цементних системах на основі білого портландцементу, модифікованого полікарбоксилатним суперпластифікатором Melflux 1641 F у кількості 1,5% від маси цементу проводили за стандартною методикою. Встановлено, що введення пігментів впливає на терміни тужавіння цементних систем. При цьому, пігменти, залежно від їх кольору та дозування, чинять різний вплив як на терміни початку, так і на терміни кінця тужавіння (рис. 4.2).

Початок тужавіння цементної системи без пластифікатора при введенні пігментів скорочується, за виключенням пігментів синього кольору, які збільшують час початку тужавіння на 7...10% та червоного кольору у кількості 9%, введення якого майже не впливає на час початку тужавіння.

Зі збільшенням вмісту пігменту, час кінця тужавіння збільшується. Введення зеленого пігменту у кількості 3% від маси цементу та жовтого пігменту скорочує час кінця тужавіння, а введення червоного пігменту у кількості 3% та зеленого у кількості 6% - не впливає на нього порівняно зі зразками без пігменту. Всі інші пігменти збільшують час кінця тужавіння на 5-14%.

Найбільший вплив на кінець тужавіння має введення до системи синього пігменту. Введення пластифікатора збільшує час початку тужавіння непігментованої цементної системи на 24%, а кінець – на 113% порівняно з цементом без введення пластифікатора.

а)



б)

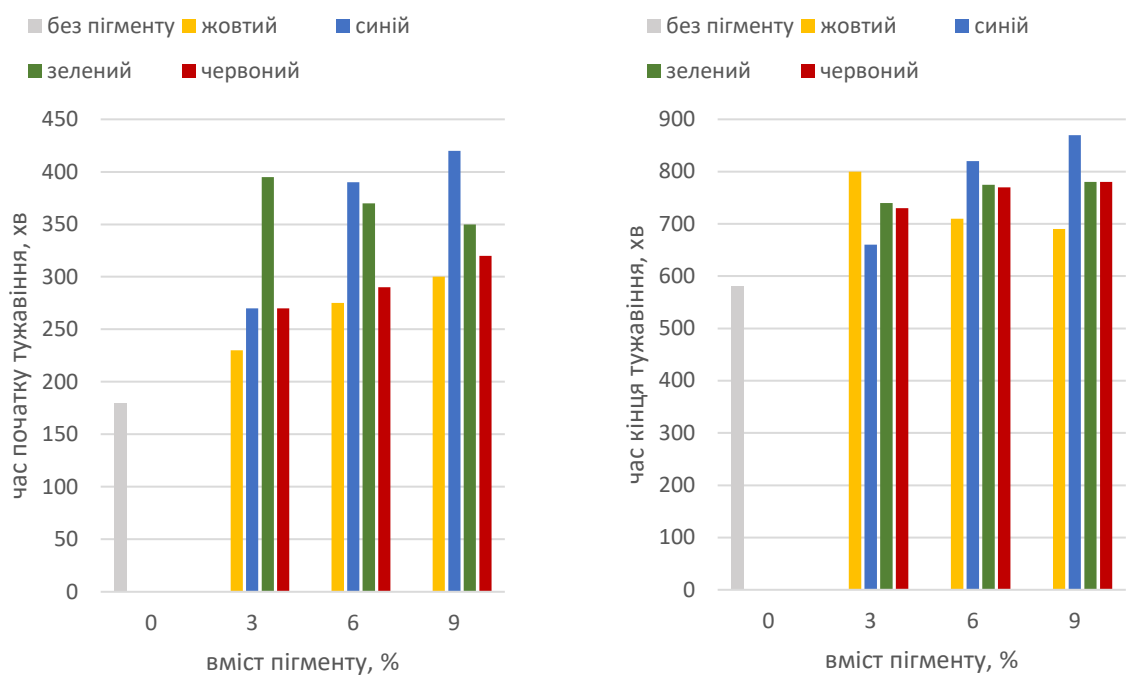


Рисунок 4.2 – Зміна термінів тужавіння цементного тіста нормальної густини на основі білого портландцементу без пластифікатора (а) та модифікованого полікарбоксилатним суперпластифікатором Melflux 1641 F у кількості 1,5% від маси цементу (б) при введенні неорганічних пігментів різного кольору

При цьому введення пігментів до пластифікованих цементних систем збільшує і час початку і час кінця тужавіння. Зі збільшенням вмісту пігменту, час

початку тужавіння цементної системи збільшується; виключення становлять системи до яких введено зелений пігмент, при цьому збільшення кількості його знижує час початку тужавіння. Кінець тужавіння також збільшується при збільшенні кількості пігменту, окрім жовтого пігменту, який як і в непластифікованій цементній системі, призводить до скорочення часу кінця тужавіння при збільшенні його вмісту в системі.

Для оцінки впливу нанокарбонатної добавки на терміни тужавіння цементних систем було порівняно раніше отримані результати з термінами тужавіння цементної системи з вмістом пластифікатору та червоного пігменту у кількості 6 % з додаванням до них нанокарбонатної добавки у кількості 2,5...4,5 %.

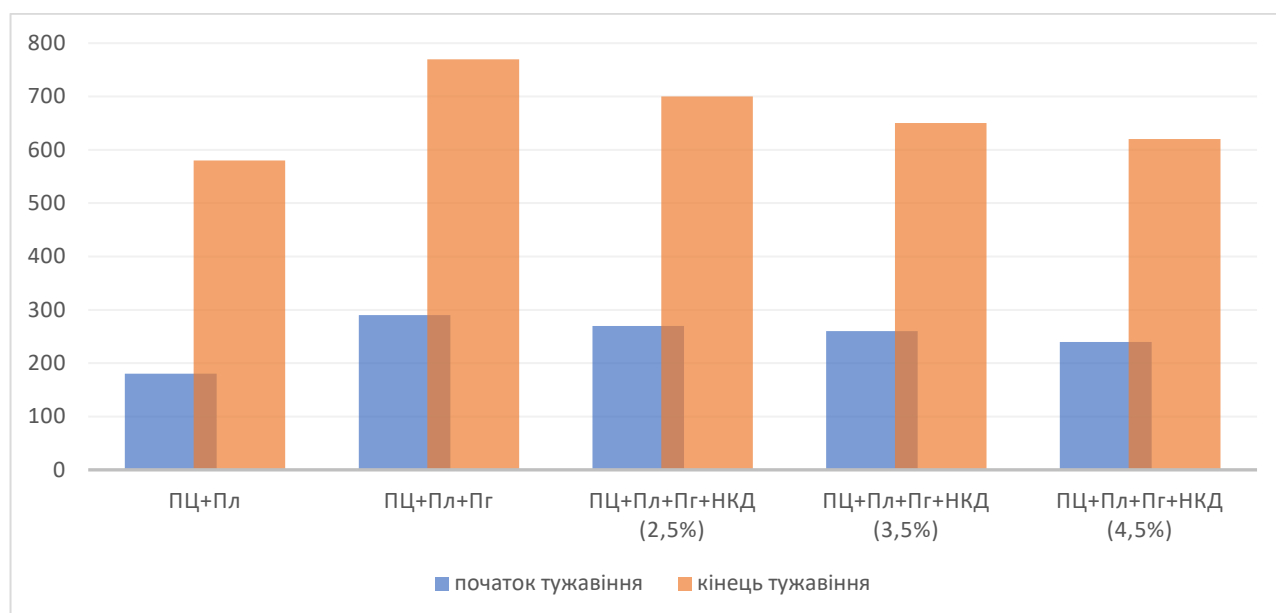


Рисунок 4.3 – Вплив нанокарбонатної добавки на терміни тужавіння пластифікованого цементу з додаванням червоного пігменту у кількості 6 % від маси цементу

Аналізуючи отримані дані, можемо зробити висновок про те, що вплив нанокарбонатної добавки на терміни тужавіння цементу залежить від кількості такої добавки. Зі збільшенням кількості введеної нанокарбонатної добавки пропорційно скорочуються і терміни початку тужавіння і терміни кінця тужавіння.

При цьому, терміни початку тужавіння скорочуються на 6...15 %, а кінць тужівання – на 9...20 % залежно від кількості введеної добавки (рис. 4.3).

Для підтвердження впливу нанокарбонатної добавки на терміни тужавлення було досліджено зміну температури розігріву цементного тіста внаслідок екзотермічної реакції гідратації основних мінералів цементу. Для цього зразки цементного тіста нормальної густоти було термоізолювано від зовнішнього середовища, а в середину зразків було вставлено термопари за допомогою яких фіксували зміну температури зразків. Зміна температури розігріву цементного тіста з різними добавками впродовж перших 20 годин гідратації представлена на рис. 4.4.

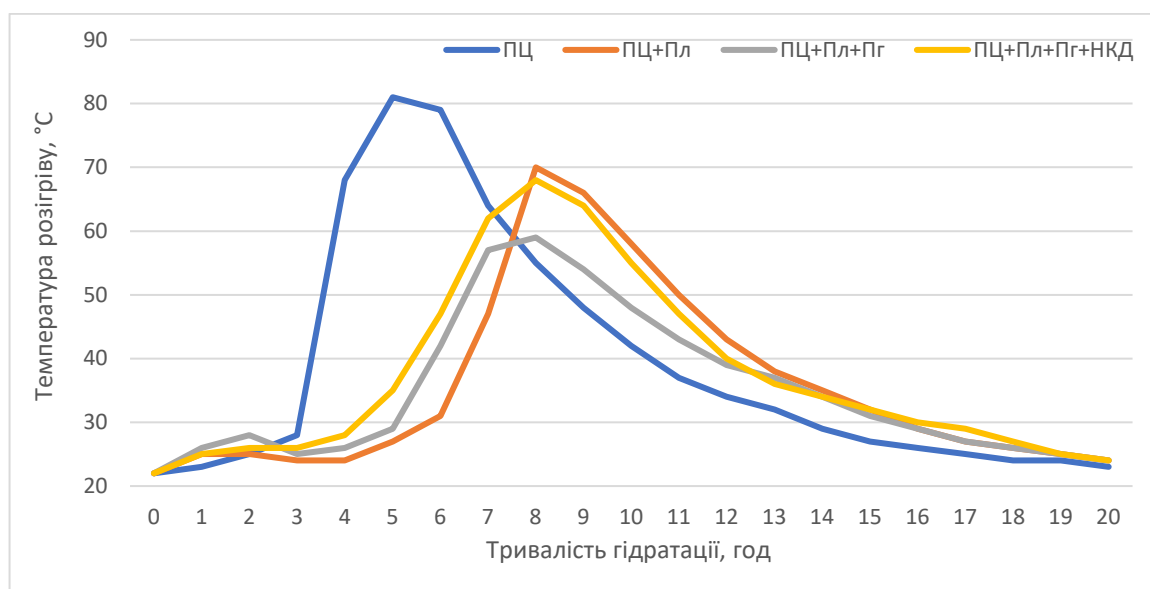


Рисунок 4.4 – Температурні криві розігріву цементного тіста на початкових етапах гідратації

Отримані залежності демонструють збільшення терміну індукційного періоду та зменшення максимальної температури розігріву цементного тіста при додаванні до білого цементу полікарбоксилатного пластифікатора, підтверджує попередні результати щодо того, що введення полікарбоксилатного пластифікатора сповільнює гідратацію цементу. При введенні пігменту, швидкість розігріву дещо збільшується. Це може бути обумовлено збільшенням кількості води замішування. Але максимальна температура розігріву при цьому зменшується на 15%, що може

бути пов'язано зі зменшенням клінкерної складової в цементній системі при додаванні пігменту, який відіграє роль наповнювача. Введення нанокарбонатної добавки до системи пришвидшує розігрів цементного тіста та збільшує максимум температури розігріву практично до рівня без вмісту цементу, що свідчить про пришвидшення гідратації цементу. Причиною такого ефекту є те, що при введенні нанокарбонатної добавки, знижується концентрація іонів кальцію навколо мінералу, знижується концентрація іонів кальцію навколо мінералу C_3S , що прискорює його гідратацію. До того ж, нанокарбонатна добавка реагує з C_3S з утворенням гелю гідросилікату кальцію та гідроксиду кальцію, що спричинює вищу температуру гідратації.

Дослідження щодо залежності кольору цементного тіста від вмісту неорганічних пігментів проводили при вмісті пігментів у кількості 3...9% (рис. 4.5).

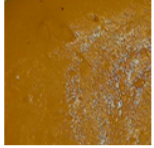
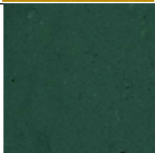
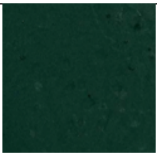
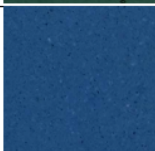
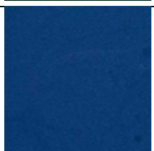
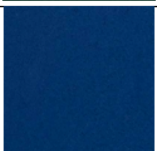
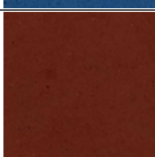
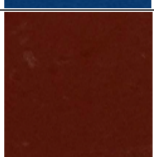
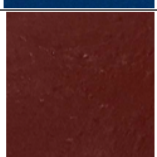
Пігмент		Вміст пігменту, %		
Колір		3	6	9
жовтий				
зелений				
синій				
червоний				

Рисунок 4.5 - Залежність кольору цементного тіста від вмісту неорганічних пігментів

Отримані результати вказують на те, що, незалежно від кольору пігменту, зі збільшенням його кількості в системі, отримуємо більш насичений та яскравий колір цементного каменю, але при цьому має місце негативний вплив пігментів та технологічні та фізико-механічні властивості штучного каменю.

В той же час слід зазначити, що введення нанокарбонатних добавок не впливає на інтенсивність забарвлення цементного тіста.

4.2 Вплив нанокарбонатних добавок на здатність до самоочищення модифікованого кольорового цементу

Для визначення здатності модифікованого кольорового цементу до самоочищення було виготовлено цементні зразки розміром 10x10x1 см. Зразки було витримано протягом перших 7 днів у воді та протягом наступних 7 днів – при кімнатній температурі. Після цього, на зразки наносили розчин родаміну Б та визначали початкове значення параметру $a^*(0h)$. Наступні вимірювання проводили через 4 та через 24 години опромінення зразків лампою.

Результати досліджень та складові композицій наведено в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 – Склад досліджених цементних систем

№ складу	Витрата компонентів, %					Фотокаталітична активність	
	Білий цемент СЕМ І 52.5	Пластифікатор Melflux 1641 F, %	Пігмент зелений, %	Нанокарбонатна добавка, %	TiO ₂ , %	R ₄ , %	R ₂₄ , %
1	+	1,5	6	-	-	3,45	8,49
2	+	1,5	6	4,5	-	4,27	12,16
3	+	1,5	6	-	0,5	11,54	22,08
4	+	1,5	6	4,5	0,5	16,82	30,52
5	+	1,5	6	-	1,0	20,20	46,18
6	+	1,5	6	4,5	1,0	31,13	68,19
7	+	1,5	6	-	2,0	27,97	66,22
8	+	1,5	6	4,5	2,0	49,82	91,85

Аналіз отриманих даних показує кінетику деградації барвника на поверхні кольорових цементних систем та дозволяє комплексно оцінити вплив складових цементних композицій на фотокаталітичні властивості матеріалу.

Склади 1 та 2, які не містять діоксиду титану, демонструють очікувано низькі показники фотокаталітичної активності. Через 24 години параметр R_{24} становлять 8,49 % для немодифікованої цементної системи та 12,16 % для систем з нанокарбонатною добавкою. Навіть за відсутності фотокаталізатора введення нанокарбонатної добавки забезпечує значне зростання фотокаталітичної активності, що підтверджує поверхневий ефект ущільнення цементної системи, яке перешкоджає глибокій міграції барвника в системі капілярних пор і концентрує його в зоні прямого опромінення.

Введення діоксиду титану запускає повноцінні фотокаталітичні процеси, інтенсивність яких є прямо пропорційною дозуванням активного компонента. Для базових складів без нанокарбонатної добавки підвищення вмісту TiO_2 від 0,5 % до 2,0 % призводить до пропорційного зростання показника R_{24} з 22,08 % до 66,22 %. При цьому склад 5 із вмістом 1,0 % TiO_2 досягає значення 46,18 %, що є недостатнім для подолання нормативного п'ятдесятивідсоткового бар'єру відповідно до критеріїв стандарту UNI 11259. Це свідчить про те, що в макropористій немодифікованій структурі значна частина напівпровідникових центрів залишається ізольованою від молекул забруднювача.

В цементних системах з додаванням нанокарбонатної добавки суттєво інтенсифікуються процеси поверхневого фотокаталізу. Найбільш показовим є порівняння складів із дозуванням TiO_2 у кількості 1,0 %. Якщо базовий склад № 5 не забезпечує нормативної самоочисної здатності, то його модифікація нанокарбонатною добавкою (склад № 6) викликає різкий стрибок параметра R_{24} до 68,19 %, що гарантовано переводить матеріал у категорію фотокаталітично активних в'язучих. Максимальна функціональна ефективність спостерігається у складі № 8 (2,0 % TiO_2 та 4,5 % нанокарбонатної добавки), де показник фотокаталітичної активності сягає 91,85 %, наближаючись до теоретичної межі повного розщеплення органічного індикатора.

Отримані дані доводять, що модифікація цементного каменю нанокарбонатними добавками сприяє перебігу фотохімічних реакцій. Ефект фізичної кольматації поверхневих дефектів дозволяє максимально раціонально використовувати потенціал активних центрів діоксиду титану. З практичної точки зору це дає можливість майже вдвічі зменшити витрати дороговартісного фотокаталізатора (з 2,0 % до 1,0 %) що забезпечує значний економічний ефект при проектуванні декоративних розчинів з підвищеною здатністю до самоочищення.

4.3 Оцінка висолоутворення кольорових цементів

Схильність цементних систем до утворення висолів визначали на зразках цементного каменю розміром 2х2х2 см. Зразки після 28 діб тверднення у стандартних умовах занурювали у воду на половину висоти. Після витримування протягом 7 діб, наявність висолів визначали візуально.

Результати досліджень та складові цементних композицій наведено в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2 – Склад досліджених цементних систем

№ скла ду	Витрата компонентів, %					Наявність висолів
	Білий цемент CEM I 52.5	Пластифі катор Melflux 1641 F, %	Пігмент червоний, %	Нанокарбо- натна добавка, %	Мікрокрем неземиста добавка, %	
1	+	1,5	-	-	-	значні
2	+	1,5	-	4,5	-	значні
3	+	1,5	-	4,5	10	незначні
4	+	1,5	-	4,5	15	відсутні
5	+	1,5	6	4,5	-	значні
6	+	1,5	6	4,5	10	незначні
7	+	1,5	6	4,5	15	відсутні

Дані результатів досліджень показують пряму залежність між складом суміші та інтенсивністю висолоутворення.

Контрольний склад № 1 не містить додаткових наповнювачів. На ньому утворюються значні висоли. Це типове явище для класичних цементних розчинів. Під час гідратації цементу виділяється багато вільного гідроксиду кальцію, який мігрує на поверхню разом із вологою.

Введення в систему нанокарбонатної добавки з вмістом 4,5 % (склади № 2 та № 5) не вирішує проблему. Як на білих, так і на забарвлених пігментом зразках висоли залишаються значними. Нанокарбонатна добавка ущільнює мікроструктуру, але є не здатною вступити в реакцію з вільним вапном та зупинити його міграцію.

Додавання мікрокремнеземистої добавки кардинально змінює фізико-хімічні процеси в цементному камені. Цей матеріал відрізняється високою пуцолановою активністю. Він хімічно зв'язує вільний гідроксид кальцію ще на етапі твердіння розчину.

При дозуванні мікрокремнеземистої добавки у кількості 10% від маси цементу, інтенсивність висолоутворення різко знижується. На поверхні зразків фіксуються лише незначні висоли. При підвищенні дозування мікрокремнеземистої добавки до 15%, висоли на поверхні зразків зовсім не спостерігаються.

Дія мікрокремнезему базується на його високій пуцолановій активності. Добавка складається переважно з аморфного діоксиду кремнію SiO_2 , який здатний вступати в хімічну взаємодію з вільним гідроксидом кальцію при твердінні системи. У результаті цієї пуцоланової реакції портландит, який є головним чинником висолоутворення, хімічно зв'язується з утворенням низькоосновних гідросилікатів кальцію (C-S-H гелю). Цей процес кардинально знижує концентрацію водорозчинних солей у порових рідинах. Таким чином, мікрокремнезем ліквідує саму хімічну першопричину появи висолів, не залишаючи вільного вапна, здатного до міграції та подальшої карбонізації на поверхні кольорової матриці.

Паралельно з пуцолановою реакцією мікрокремнезем ущільнює структуру цементного каменю. Завдяки розміру частинок, мікрокремнезем ефективно заповнює пустоти в цементній матриці та дефекти в контактній зоні між в'язучим і пігментом або заповнювачем. Це призводить до радикальної зміни характеру пористості: відбувається інтенсивна колюматація великих магістральних капілярів та їх перетворення на замкнені або субкапілярні пори. Відсутність безперервної відкритої капілярної мережі блокує фізичний механізм масопереносу. Крім того, за умови регулярного зволоження поверхні атмосферними опадами, вода втрачає здатність глибоко проникати в матеріал та виносити назовні залишкові розчинні сполуки.

Для кольорових декоративних цементів така комплексна фізико-хімічна модифікація означає повну зупинку міграційних процесів висолоутворення, забезпечення незмінної інтенсивності відтінку пігменту та значного подовження естетичної та конструкційної довговічності матеріалу в умовах зовнішньої експлуатації.

4.4 Висновки до розділу 4

1. Встановлено, що збільшення кількості пігменту, незалежно від його кольору, призводить до збільшення водопотреби цементної системи, однак, при введенні суперпластифікатора вплив пігмента не є таким чуттєвим. Це відбувається за рахунок того, що пігменти представлені дрібнодисперсним порошком, нерозчинним у воді, який є наповнювачем у цементній системі. При введенні нанокарбонатної добавки у вигляді дисперсії у кількості 2,5...4,5 % водопотреба цементних систем знижується в середньому на 3...5 %. Консистенція цементного тіста в присутності нанокарбонатної добавки стає більш еластичною.

2. Підтверджено, що введення пігментів впливає на терміни тужавіння цементних систем. При цьому, пігменти, залежно від їх кольору та дозування, чинять різний вплив як на терміни початку, так і на терміни кінця тужавіння. Введення пігментів до пластифікованих цементних систем збільшує і час початку і час кінця тужавіння. Зі збільшенням вмісту пігменту, час початку тужавіння цементної системи, як правило, збільшується.

3. При додаванні до білого цементу полікарбоксилатного пластифікатора отримані дані, що демонструють збільшення терміну індукційного періоду та зменшення максимальної температури розігріву цементного тіста. Це підтверджує отримані експериментальні результати, щодо сповільнення гідратації цементу при введенні полікарбоксилатного пластифікатора.

4. При введенні пігменту до пластифікованого білого цементу, швидкість розігріву цементної системи дещо зменшується (максимальна величина становить 15%). І це може бути пов'язано зі зменшенням клінкерної складової в цементній системі при додаванні пігменту, який відіграє роль наповнювача. Введення нанокарбонатної добавки до системи пришвидшує розігрів цементного тіста та збільшує максимум температури розігріву практично до рівня, що досягається при гідратації цементу без додавання пігментів. Причиною такого ефекту є те, що при введенні нанокарбонатної добавки, знижується концентрація іонів кальцію навколо мінералу C_3S , що прискорює його гідратацію. До того ж, нанокарбонатна добавка

реагує з C_3S з утворенням гелю гідросилікату кальцію та гідроксиду кальцію, що спричинює вищу температуру гідратації.

5. Введення нанокарбонатної добавки до цементних систем на основі фотокаталітично активних в'язучих дозволяє зменшити кількість напівпровідникового фотокаталізатора вдвічі. У випадку, коли в цементній системі відсутній напівпровідниковий каталізатор, додавання нанокарбонатної добавки, хоч і не забезпечує виконання вимог, що висувуються до фотокаталітично активних в'язучих, але, за рахунок ущільнення цементного каменю, збільшує здатність системи до самоочищення.

6. Результати експерименту доводять, що ущільнення цементної системи лише нанокарбонатною добавкою не здатне зупинити процес висолоутворення. Для повного та гарантованого усунення висолів на кольорових декоративних поверхнях необхідна хімічна модифікація в'язучої системи. Оптимальним рішенням є використання в складі кольорового цементу комплексної добавки, що містить 4,5 % нанокарбонатної добавки та 15 % мікрокремнему.

РОЗДІЛ 5

РОЗРОБКА ПРИНЦИПУ КОМПОЗИЦІЙНОЇ ПОБУДОВИ СУХИХ СУМІШЕЙ НА ОСНОВІ НАНОМОДИФІКОВАНИХ КОЛЬОРОВИХ ЦЕМЕНТІВ

5.1 Проектування складу сухих будівельних сумішей на основі наномодифікованих кольорових цементів

Проведеними дослідженнями встановлено оптимальний склад наномодифікованого кольорового цементу (на основі білого портландцементу, неорганічного пігменту, полікарбоксилатного пластифікатора, нанокарбонатної добавки та мікрокремнеземистої добавки. Тому проектування складу сухих будівельних сумішей зводиться до визначення оптимального зернового складу дрібного заповнювача (для оптимізації мезорівня), вмісту наповнювача у вигляді мармурового борошна (для оптимізації мікрорівня) та цементно-піщаного відношення.

Підбір зернового складу дрібного заповнювача (піску) проводиться методом чергових наближень (ітерації), який полягає в почерговому змішуванні крупних та дрібних фракцій в різних пропорціях та визначенні кожен раз насипної густини. Оптимальним співвідношенням (за масою) крупної та дрібної фракції піску є таке, при якому суміш заповнювача є найбільш щільною та містить мінімальну кількість дрібної фракції, що гарантує мінімальну пустотність, а відповідно і найбільшу щільність затверділого розчину.

При проведенні дослідження визначено насипну густину суміші дрібного заповнювача відповідно у насипному ρ_n та в ущільненому $\rho_n^{ущ}$ станах, оскільки в розчині пустотність упаковки заповнювачів має проміжне значення, а оптимальне співвідношення фракцій (крупна-дрібна) в насипному та в ущільненому станах можуть не співпадати.

Суміш двох фракцій піску, що міститься в циліндрі ємністю 1 л, ущільнювали вручну легким постукуванням країв дна циліндра об тверду поверхню з одночасним обертанням циліндра навколо вертикальної осі.

Експериментальні дані визначення насипної густини та пористості суміші фракцій дрібного заповнювача в насипному та ущільненому стані залежно від співвідношення у суміші дрібної та крупної фракцій піску представлені на рис. 5.1 та 5.2.

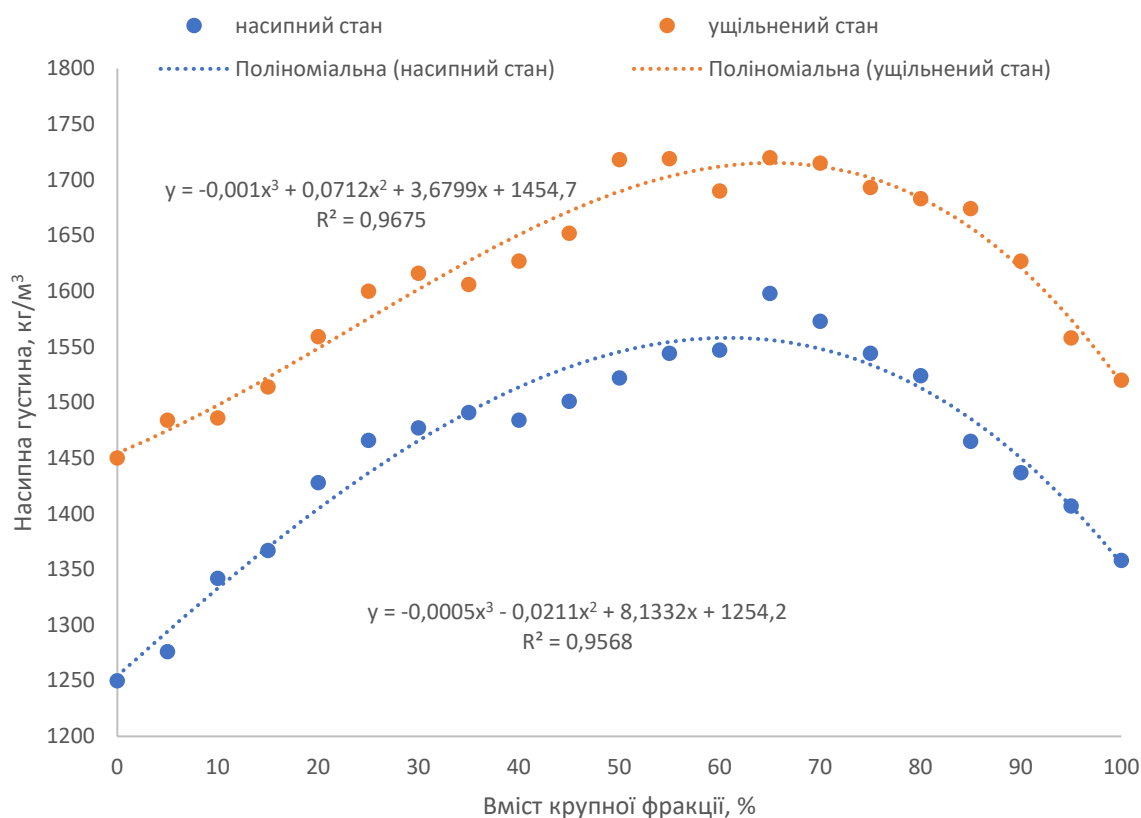


Рисунок 5.1 – Залежність насипної густини від вмісту крупної фракції у суміші дрібної та крупної фракцій піску

Аналіз графічних залежностей дозволяє встановити оптимальне співвідношення між дрібною та крупною фракцією піску (фракції 0,1...0,4 мм та 1...2 мм). На графіках спостерігається нелінійна залежність насипної густини та пористості досліджених сумішей з вираженим екстремумом у діапазоні вмісту крупної фракції 60...65%. В оптимальному діапазоні насипна густина є

максимальною, а пустотність - мінімальною за рахунок геометричного вписування дрібних зерен у міжзернові пустоти зерен крупної фракції.

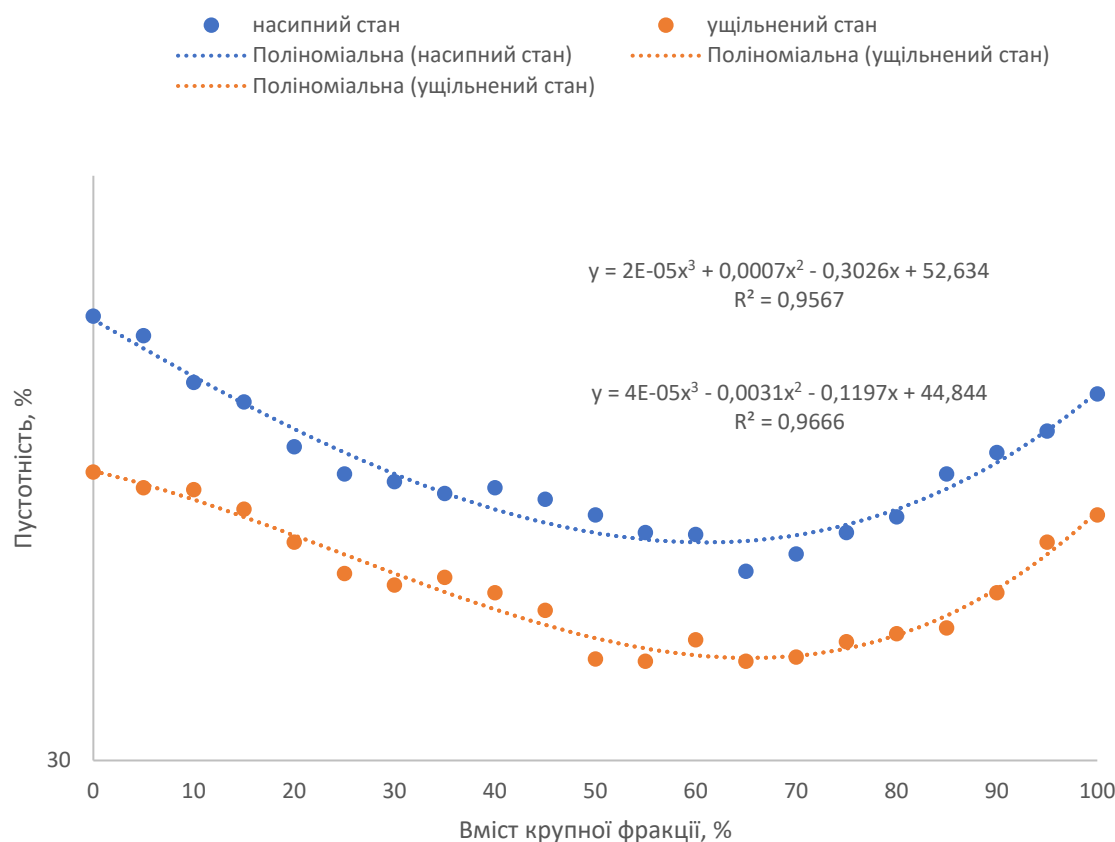


Рисунок 5.2 – Залежність пустотності від вмісту крупної фракції у суміші дрібної та крупної фракцій піску

Порівняльний аналіз двох кривих, що відповідають насипному та ущільненому стану суміші, показує, що механічне ущільнення зсуває криву насипної густини вгору (а криву пустотності, відповідно, вниз), проте характерна точка оптимального значення залишається стабільною, що підтверджує залежність цих характеристик від гранулометричного складу, незалежно від способу укладання. Ідентичний характер кривих зміни насипної густини у насипному та в ущільненому станах дозволяє відмітити, що найменша пустотність суміші, яка представлена різними фракціями дрібного заповнювача, досягається при використанні фракцій (1...2 мм) та (0,1...0,4 мм) у кількості 65% та 35%, відповідно.

Отримані дані описуються кубічним рівнянням регресії з високим коефіцієнтом детермінації, що дозволяє прогнозувати властивості суміші при будь-якому співвідношенні фракцій у межах обраного діапазону.

Оптимізація складу модифікованого будівельного розчину, до складу якого в якості наповнювача входить мармурове борошно було проведено з застосуванням двохфакторного методу планування експерименту, в якому як змінні фактори обрано вміст мармурового борошна (5...15мас.%) від маси дрібного заповнювача та цементно-піщане відношення (1:2,5...1:3,5). Функцією відгуку обрано міцність розчину при стиску у віці 3, 7 та 28 діб.

Вихідні дані для проведення експерименту наведено в табл. 5.1.

Таблиця 5.1 – Інтервали варіювання і значення змінних факторів при оптимізації складу модифікованих декоративних розчинів

Фактори (найменування)	Код	Рівні варіювання			Інтервал варіювання
		-1	0	+1	
Мармурове борошно (мас.%)	X1	5	10	15	5
Цементно-піщане відношення (Ц:П)	X2	0,28 (1:2,5)	0,34 (1:3)	0,4 (1:3,5)	0,06 (1:0,5)

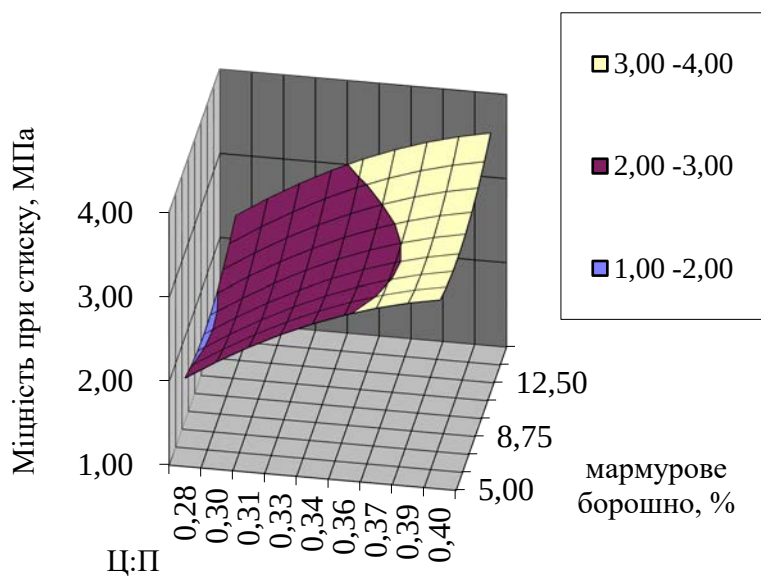
В результаті математичної обробки експериментальних даних двофакторного експерименту отримані рівняння регресії, що відображають вплив досліджуваних даних на значення міцності розчину при стиску (формули 5.1 – 5.3).

$$y^3 = 2,743 + 0,123 \cdot X_1 + 0,612 \cdot X_2 + 0,214 \cdot X_1^2 - 0,181 \cdot X_2^2 + 0,013 \cdot X_1 \cdot X_2 \quad (5.1)$$

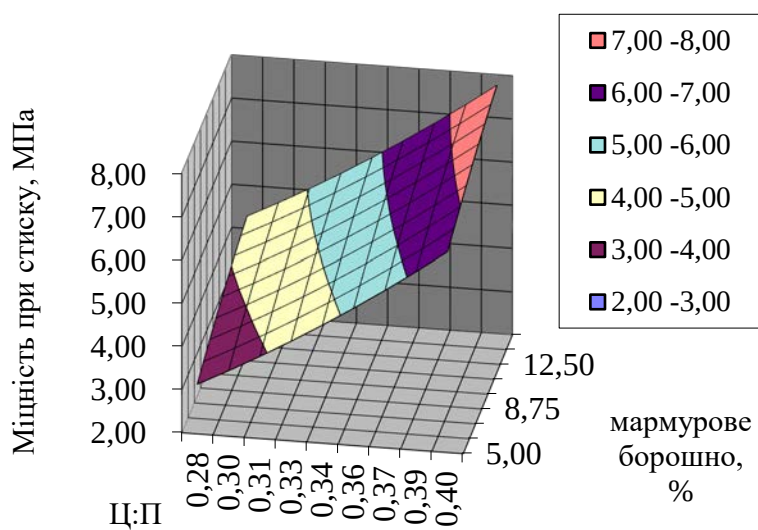
$$y^7 = 5,382 + 0,557 \cdot X_1 + 1,742 \cdot X_2 - 0,083 \cdot X_1^2 + 0,162 \cdot X_2^2 - 0,007 \cdot X_1 \cdot X_2 \quad (5.2)$$

$$y^{28} = 8,614 + 0,848 \cdot X_1 + 2,665 \cdot X_2 + 0,048 \cdot X_1^2 + 0,158 \cdot X_2^2 + 0,017 \cdot X_1 \cdot X_2 \quad (5.3)$$

а)



б)



в)

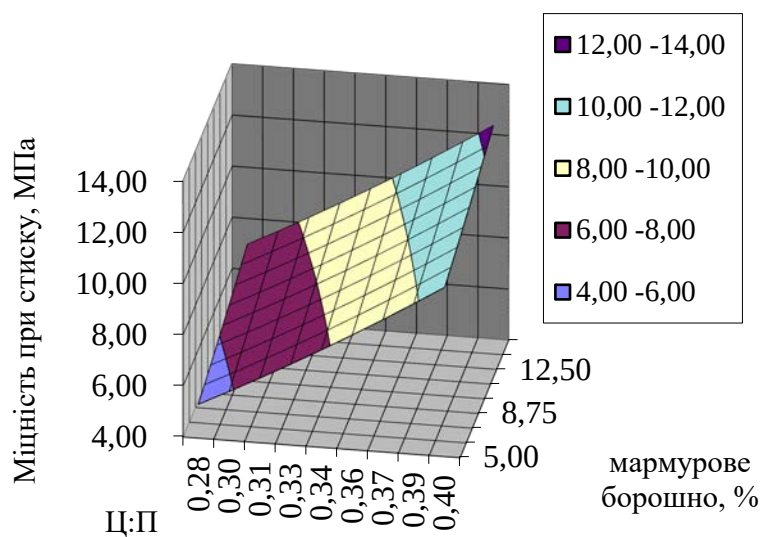


Рисунок 5.1 – Ізотермічні діаграми зміни міцності при стиску модифікованого декоративного розчину після твердіння: 3 (а), 7 (б) та 28 (в) діб

Результати проведеного двофакторного експерименту свідчать про те, що міцність модифікованого декоративного розчину визначається синергетичним впливом вмісту мармурового борошна та величиною цементно-піщаного відношення, при цьому домінуючим фактором на всіх етапах твердіння залишається частка в'язучої речовини. Математичний аналіз отриманих поверхонь відгуку підтверджує, що найбільший приріст міцності досягається при переході до цементно-піщаного відношення 1:2,5, де показники на 28-му добу сягають максимальних значень у межах 10,6 ... 12,3 МПа. Введення мармурового борошна як наповнювача у кількості від 5% до 15% від маси дрібного заповнювача забезпечує стабільне ущільнення структури цементного каменю, що виражається у додатковому зростанні міцності на 2 ... 3 МПа незалежно від базового вмісту цементу.

На основі проведеного двофакторного експерименту та аналізу побудованих поверхонь відгуку, як оптимальний визначено склад із вмістом мармурового борошна 15% ($X_1 = +1$) та цементно-піщаним відношенням 1:3,0 ($X_2 = 0$).

Використання мармурового борошна (до 15% від маси дрібного заповнювача) забезпечує ефект «щільної упаковки» зерен, що дозволяє досягти міцності декоративного розчину на 28-му добу на рівні 9,6 МПа. Це значно перевищує стандартні вимоги до декоративних розчинів (максимальна категорія штукатурного розчину (CS IV) повинна мати значення міцності на стиск у віці 28 діб більше 6 МПа [122]). Окрім того, високий вміст мармурового борошна надає розчину необхідної пластичності, що критично важливо для нанесення тонким шаром. Це мінімізує водопоглинання основи та запобігає появі усадкових тріщин. Прийняте цементно-піщане відношення 1:3,0 є «золотою серединою», яка дозволяє уникнути перевитрати наномодифікованого цементу (що спостерігається при 1:2,5), але при цьому гарантує високу ранню міцність на 3-тю добу (3,33 МПа).

Таким чином забезпечується найкращий баланс між високою експлуатаційною надійністю та оптимальною собівартістю готової продукції.

5.2 Визначення експлуатаційних властивостей модифікованих декоративних будівельних розчинів

Для дослідження експлуатаційних властивостей модифікованих будівельних розчинів використовували склади розчинів, зазначені в таблиці 5.2.

Таблиця 5.2 – Склад досліджених декоративних розчинів

№ складу	Витрата компонентів, %						
	Білий цемент СЕМ І 52.5	Пластифікатор Melflux 1641 F	Нано-карбонатна добавка	Пігмент	Мікро-кремнезем «Grade 940-U»	Мармурове борошно	Фракціонований пісок (суміш двох фракцій)
1	19,68	0,3	0,89	1,18	2,95	9,78	65,22
2	23,26	0,34	-	1,4	-	-	75
3	Еталонний розчин – Ceresit СТ 34						

Морозостійкість даних розчинів визначали за II прискореним методом на зразках розміром 4x4x16 см, які було виготовлено на основі наведених складів. Відповідно до вимог нормативних документів, втрата міцності зразків при витримуванні певну кількість циклів наперемінного заморожування – відтавання не повинна перевищувати 5%.

Для еталонного зразка комерційної суміші Ceresit СТ 34 марка за морозостійкістю прогнозується на рівні F75. Даний показник забезпечується оптимізованим складом заводської рецептури.

Морозостійкість складу № 2 складає 50 циклів. Достатньо низький результат пояснюється відсутністю модифікуючих добавок для оптимізації нано-, мікро-, та мезорівня. Відсутність перехідної фракції між дисперсністю цементу та зернами піску не дозволяє досягти максимальної щільності упаковки частинок. Як наслідок, на межі поділу фази «цементний камінь – заповнювач» формуються макродефекти та збільшується обсяг відкритої капілярної пористості. Наявність пігменту додатково підвищує водопотребу системи, що зменшує стійкість розчину до впливу перемінних температур.

Модифікація складу розчину нанокарбонатною та мікрокремнеземистою добавкою, а також введення мармурового борошна до складу заповнювача призводить до підвищення морозостійкості, яка для складу № 1 становить 150 циклів. Суттєве підвищення експлуатаційних характеристик зумовлене синергетичним ефектом комплексної модифікації штучного каменю. В результаті формується щільна структура, в якій відсутні шляхи міграції капілярної вологи, що забезпечує максимальну стійкість матеріалу до деструктивної дії багаторазових циклів заморожування та відтавання.

Тріщиностійкість декоративних розчинів визначали за допомогою зразків, які отримали нанесенням розчинової суміші на основу з водопоглинанням не більше 3% шаром перемінного перерізу від 0 до 30 мм, довжиною 150 мм та шириною 80 мм. Позитивною оцінкою тріщиностійкості є відсутність тріщин на зразках після їх твердіння протягом 24 годин у повітряно-сухих умовах.

При проведенні досліджень встановлено, що склад № 2 є нетріщиностійким, оскільки при твердненні в повітряно-сухих умовах на поверхні утворились тріщини. Еталонний зразок та модифікований склад № 1 виявились тріщиностійкими, на їх поверхні тріщини не спостерігаються, завдяки оптимізації нано- та мікроструктури та раціонально підібраним гранулометричним складом дрібного заповнювача.

Результати досліджень атмосферостійкості декоративних розчинів наведено в таблиці 5.3.

Таблиця 5.3 – Атмосферостійкість досліджених декоративних розчинів

№ складу	Міцність при стиску, МПа						
	Міцність при згині, МПа						
	контро льних зразків	після зволоження – висушування зразків, циклів					
		50	75	100	125	150	175
1	<u>9,6</u> 1,0	<u>9,6</u> 1,0	<u>9,5</u> 1,0	<u>9,3</u> 0,9	<u>9,2</u> 0,9	<u>9,1</u> 0,9	<u>9,0</u> 0,9
2	<u>2,2</u> 0,18	<u>2,1</u> 0,18	<u>2,0</u> 0,17	<u>2,0</u> 0,16	<u>1,9</u> 0,16	<u>1,8</u> 0,15	<u>1,7</u> 0,14
3	<u>4,5</u> 0,48	<u>4,5</u> 0,48	<u>4,5</u> 0,47	<u>4,4</u> 0,47	<u>4,4</u> 0,47	<u>4,3</u> 0,46	<u>4,2</u> 0,45

Аналіз результатів циклічних випробувань на поперемінне зволоження та висушування засвідчив високу стабільність показників модифікованого складу № 1 та еталонного заводського розчину. Після проходження 175 циклів втрата міцності для них становить близько 6%. Такі показники свідчать про високу атмосферостійкість вказаних складів.

Натомість, спад міцності складу № 2 за аналогічні 175 циклів становить до 23% від початкової міцності. Причиною цього є високопориста структура даного розчину. При кожному циклі зволоження вода безперешкодно насичувала систему відкритих пор розчину, а в процесі висушування чинила високий внутрішній капілярний тиск. Багаторазова циклічність цих процесів призвела до розвитку мікротріщин у контактних зонах.

5.3 Висновки до розділу 5

1. Оптимізовано зерновий склад дрібного заповнювача (для отримання високоякісного мезорівня розчину) методом ітерацій (чергових наближень), що дозволило встановити оптимальні співвідношення між різними фракціями для досягнення мінімальної пустотності. Найменша пустотність суміші, яка представлена різними фракціями дрібного заповнювача, досягається при використанні фракцій (1-2 мм) та (0,1-0,4 мм) відповідно у кількості 65% та 35%, відповідно.

2. Запроектовано склад декоративного розчину із застосуванням двофакторного методу планування експерименту та встановлено, що використання мармурового борошна у кількості 15% від маси дрібного заповнювача забезпечує ефект «щільної упаковки» зерен, що дозволяє досягти міцності на 28-му добу на рівні 9,6 МПа. Це значно перевищує стандартні вимоги до декоративних розчинів. Окрім того, високий вміст мармурового борошна надає розчину необхідної пластичності, що критично важливо для нанесення тонким шаром. Це мінімізує водопоглинання основи та запобігає появі усадкових тріщин. Прийняте цементно-піщане відношення 1:3,0 гарантує високу ранню міцність на 3-тю добу (3,33 МПа).

3. Досліджено експлуатаційні властивості розробленого складу декоративного розчину, отримані значення яких відповідають вимогам нормативних документів:

- міцність на стиск на 3 добу твердіння становить 3,33 МПа, а у віці 28 діб – 9,6 МПа;
- морозостійкість – F150;
- тріщиностійкість – відповідає вимогам стандарту;
- атмосферостійкість – 175 циклів.

4. Розроблений склад декоративного розчину доцільно використовувати як кольоровий розчин для зовнішнього штукатурення

РОЗДІЛ 6

ДОСЛІДНО-ПРОМИСЛОВЕ ВПРОВАДЖЕННЯ СУХИХ БУДІВЕЛЬНИХ СУМІШЕЙ ДЛЯ ОТРИМАННЯ МОДИФІКОВАНИХ БУДІВЕЛЬНИХ РОЗЧИНІВ

6.1 Апробація виготовлення у виробничих умовах сухих будівельних сумішей на основі наномодифікованих кольорових цементів

Для реалізації технології отримання наномодифікованих кольорових цементів та оздоблювальних будівельних розчинів на їх основі з покращеними експлуатаційними характеристиками у період з 07.04.2025 р. по 11.04.2025 р. на базі МП «Силікат» було випущено дослідну партію сухої будівельної суміші на основі рекомендованої у Розділі 5 рецептури.

Приготування сухої суміші здійснювали шляхом змішування вихідних компонентів у горизонтальному відцентровому змішувачі. Попередньо зважені вихідні компоненти завантажуються через отвори, перемішуються протягом 10 хв та вивантажуються через отвір у корпусі змішувача. При приготуванні використовували ручне дозування та ручне пакування.

Розроблений декоративний розчин є багатокомпонентною системою із максимально щільною упаковкою частинок. Завдяки оптимізованому складу заповнювача та наномодифікуючим та мікрокремнеземистим добавкам мінімізується загальна пустотність системи, що суттєво знижує усадку та підвищує тріщиностійкість покриття. Комплексна дія добавок оптимізує процеси гідратації: нанокарбонати діють як центри кристалізації для швидкого набору ранньої міцності, а мікрокремнезем через пуцоланову реакцію хімічно зв'язує вільне вапно. Це повністю усуває ризик утворення висолів, що є критично важливим для збереження естетики фасаду.

Таким чином знижується водопоглинання, забезпечується висока морозостійкість, стійкість до агресивних середовищ та надійна фіксація пігменту

від вимивання і вигорання. З технологічної точки зору, використання полікарбосилатного пластифікатора забезпечує високу легкоукладальність суміші при зниженому водоцементному відношенні, забезпечуючи високу адгезію до основи та формування однорідної декоративної фактури з покращеними експлуатаційними характеристиками.

6.2 Влаштування декоративного покриття на основі розробленого складу для оздоблення фасаду складської будівлі

Дослідно-промислове впровадження оздоблювального будівельного розчину на основі наномодифікованого кольорового цементу було здійснено шляхом штукатурення фасаду складського приміщення, що належить МП «Силікат». Дані роботи було виконано в травні 2025 року.

Витрата штукатурного розчину на 1 м² поштукатуреної поверхні становить 4,0 кг. Розчинову суміш готували шляхом змішування сухої будівельної суміші з водою й перемішували електродрилем зі спеціальною насадкою протягом 5 хв.

Штукатурний розчин наносили на поверхню шпателем в один шар на попередньо підготовлену основу шаром товщиною 2-3 мм. Через 10 місяців після нанесення декоративного штукатурного шару провели обстеження стану поверхні. За даний період видимих руйнувань та висолоутворень не виявлено. Заплановані подальші спостереження за станом штукатурного оздоблювального шару протягом наступних 4 років.

6.3 Висновки до розділу 6

1. Проведено дослідну апробацію виготовлення сухих будівельних сумішей для отримання оздоблювальних розчинів на основі наномодифікованих кольорових цементів.
2. На основі виготовленої дослідної партії отримано розчинову суміш яку використано для оздоблювального шару фасаду складського приміщення. За 10 місяців експлуатації дефектів поверхні не виявлено. Заплановано подальші спостереження за станом поверхні фасаду протягом наступних 4 років.

ВИСНОВКИ

1. Теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено можливість отримання кольорових оздоблювальних розчинів на основі білого портландцементу з високими фізико-механічними та експлуатаційними характеристиками шляхом модифікування цементної матриці, тобто керування процесами структуроутворення не тільки на мезо-, але й на мікро- та нанорівнях, в результаті чого синтезуються низькоосновні волокнисті гідросилікатні фази, що гарантує стабільність фізико-механічних характеристик цементного каменю у часі.

2. З використанням комплексу фізико-хімічних методів дослідження проаналізовано зміну фазового складу новоутворень цементного каменю при введенні нанокарбонатних добавок та показано, що при використанні нанокарбонатної дисперсії має місце не тільки проявлення нуклеаційного ефекту, але й збільшується швидкість зв'язування вільного портландиту в низькосновні гідросилікати кальцію. Також вірогідно утворення гідросилікатних фаз, подібних до скоутиту, що зв'язують карбонатну складову в термодинамічно стабільні сполуки.

3. Визначено синергетичний вплив сумісної дії нанокарбонатної добавки разом з полікарбоксилатною пластифікуючою добавкою внаслідок чого виникає можливість стабілізації новоутворень та фізико-механічних характеристик штучного каменю, що дозволяє ефективно використовувати білі цементи з підвищеним вмістом C_3A як основи для отримання оздоблювальних матеріалів.

4. Встановлено, що введення пігментів до складу білого портландцементу, модифікованого полікарбоксилатними пластифікаторами призводить до спаду міцності отриманого штучного каменю. Введення до складу пігментованої цементної системи нанокарбонатної добавки у вигляді суспензії, частинки якої виконують роль центрів кристалізації, сприяє формуванню більш досконалої щільної та однорідної структури цементного каменю та забезпечує набір міцності цементних систем у часі. В результаті можна отримати цементну

систему стійку до появи мікротріщин, з меншою пористістю, що покращить експлуатаційні характеристики штукатурних сумішей на основі кольорових цементів.

5. Експериментально доведено, що введення нанокарбонатної добавки до цементних систем на основі фотокаталітично активних в'язучих дозволяє зменшити кількість напівпровідникового фотокаталізатора вдвічі.

6. Встановлено, що ущільнення цементної системи лише нанокарбонатною добавкою не здатне зупинити висолоутворення. Для повного та гарантованого усунення висолів на кольорових декоративних поверхнях необхідне комплексне використання 4,5 % нанокарбонатної добавки та 15 % мікрокремнему.

7. З використанням експериментально-статистичних методів планування експерименту оптимізовано склад декоративного оздоблювального розчину, що містить 25% модифікованої в'язучої речовини, 75% дрібного заповнювача фракцій 1-2 мм та 0,1-0,4 мм та мармурового борошна у кількості 15% від маси дрібного заповнювача. В'язуча речовина включає білий портландцемент з вмістом C_3A 11,5%, 1,5% полікарбоксилатного пластифікатора, 6% пігменту, 4,5% нанокарбонатної добавки та 15% мікрокремнезему.

В перерахунку на 100% оздоблювальний кольоровий розчин містить:

білий портландцемент – 19,68%;

полікарбоксилатний пластифікатор – 0,30%;

пігмент – 1,18%;

нанокарбонатна добавка – 0,89%

мікрокремнезем – 2,95%

дрібний заповнювач фракції 1 – 2 мм – 42,39%

фракції 0,1 – 0,4 мм – 22,83%

мармурове борошно – 9,78%

8. Досліджено експлуатаційні властивості розробленого складу декоративного розчину, отримані значення яких відповідають вимогам нормативних документів:

- міцність на стиск на 3 добу твердіння становить 3,33 МПа, а у віці 28 діб – 9,6 МПа;
- морозостійкість – F150;
- тріщиностійкість – відповідає вимогам стандарту;
- атмосферостійкість – 175 циклів.

9. В умовах МП «Силікат» здійснено випуск дослідної партії сухої будівельної суміші для декоративного штукатурення та виконано впровадження шляхом оздоблення фасаду складської будівлі. Здійснено огляд декоративного штукатурного шару через 10 місяців після нанесення та підтверджено його задовільний стан.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. ДСТУ Б EN 197-1:2015 Цемент. Частина 1. Склад, технічні умови та критерії відповідності для звичайних цементів (EN 197-1:2011, IDT). [Чинний від 01.07.2016]. Вид. офіц. Київ : Мінрегіон України, 2016.
2. Standard Specification for Portland Cement : ASTM C150/C150M-22. – [Reapproved 2022] . – West Conshohocken, PA : ASTM International, 2022. (American National Standard).
3. White Portland Cement (Білий портландцемент) : GB/T 2015-2017. – [Введений в дію 2017-11-01]. – Beijing : Standards Press of China, 2017. (National Standard of the People's Republic of China)
4. ДСТУ EN 12878:2024 Пігменти для забарвлення будівельних матеріалів на основі цементу та/або вапна. Технічні умови та методи випробування (EN 12878:2014, IDT). [Чинний від 01.01.2025]. Вид. офіц. Київ : ДП «УкрНДНЦ», 2024.
5. Standard Specification for Pigments for Integrally Colored Concrete : ASTM C979/C979M-16. – [Reapproved 2016]. – West Conshohocken, PA: ASTM International, 2016. (American National Standard).
6. Гоц В.І., Гелевера О.Г., Рогозіна Н.В., Смешко В.В. Дослідження стабільності декоративних властивостей кольорових шлаколуужних бетонів і розчинів. Bulletin of Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture, 2022, no 87, P.47-56
7. Кривенко П., Гоц В., Гелевера О., Рогозіна Н. Експлуатаційні характеристики шлаколуужних декоративних цементів і розчинів. Будівельні конструкції. Теорія і практика. Випуск 10, 2022, С. 124-135
8. Krivenko P., Puertas F., Gots V., Gelevera A., Rogozina N. Influence of whitening additives on the properties of decorative slag-alkaline cements. *Materiales de Construcción*. 2023. Vol. 73, No. 350. P. 311. DOI: 10.3989/mc.2023.3196.22.

9. Krivenko P., Helevera O., Rudenko I., Rohozina N. Structure formation and optimization of compositions of decorative alkali-activated slag cements. *AIP Conference Proceedings*. 2023. Vol. 2684. P. 040012. DOI: 10.1063/5.0120046.
10. Mehreen Z. Heerah, Isaac Galobardes, Graham Dawson. Characterisation and control of cementitious mixes with colour pigment admixtures. *Case Studies in Construction Materials* 15 (2021)
11. V. Corinaldesi et al. Influence of inorganic pigments addition on the performance of coloured SCC. *Construction and Building Materials* 30 (2012) P.289-293
12. Amr Maher El Nemr, Maha Ahmed Shawky, Mahmoud El Khafif. The effect of mineral pigments on mechanical properties of concrete. *Journal of civil engineering and construction*, Vol. 11 (3), (2022), P.139-15
13. Richard P., Cheyrezy M. H. Reactive powder concretes with high ductility and 200–800 MPa compressive strength. *ACI Symposium Publication*. 1994. Vol. 144. P. 507–518.
14. Саницький М. А., Позняк О. Р., Кіракевич І. І., Топилко Н. І. Сучасні бетони на основі комплексних модифікаторів нової генерації. *Будівельні матеріали, виробу та санітарна техніка* : наук.-техн. зб. Київ : Знання України, 2008. № 2 (29). С. 98–102
15. Sanytsky M., Kropyvnytska T., Rusyn B., Geviuk I. Multimodal composite Portland-cements, modified with ultrafine mineral additives. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Теорія і практика будівництва*. 2014. № 781. С. 158–162
16. Bartos P. J. M. Nanotechnology in construction: A roadmap for development. *Proceedings of the 2nd International Symposium on Nanotechnology in Construction*, Bilbao, Spain, November 13–16, 2005. P. 27–36
17. Garboczi E. J. Concrete nanoscience and nanotechnology: Definitions and applications. *Proceedings of the NICOM3, Nanotechnology in construction, 3rd International Symposium on Nanotechnology in Construction*, Prague, Czech Republic, 2009. P. 81–88

18. Campillo I., Guerrero A., Dolado J. S., Porro A., Ibanez J. A., Goni S. Improvement of initial mechanical strength by nanoalumina in belite cements. *Materials Letters*. 2007. Vol. 61, No. 8–9. P. 1889–1892
19. Pushkarova K., Gonchar O., Kaverin K. The role of the crystallo-chemical factor in the evaluation and improvement of the nanomodification efficiency of mortar and concrete. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019. Vol. 708. P. 012102. DOI: 10.1088/1757-899X/708/1/012102
20. Ушеров-Маршак О. В. Хімічні і мінеральні добавки в бетон. Харків : Колорит, 2005. 280 с.
21. Sanchez F., Sobolev K. Nanotechnology in concrete – a review. *Construction and Building Materials*. 2010. Vol. 24, No. 11. P. 2060–2071.
22. Long G., Shi Y., Ma K., Xie Y. Reactive powder concrete reinforced by nanoparticles. *Advances in Cement Research*. 2016. Vol. 28, No. 2. P. 99–109
23. Pushkarova K., Kochevykh M., Honchar O., Hadaichuk D. Features of hardening and utilization of modern cement compositions with nanomodifying additives for repair and restoration works. *International Journal of Conservation Science*. 2024. Vol. 15, Special Issue 1. P. 157–168. DOI: 10.36868/IJCS.2024.si.13.
24. Pushkarova K., Hadaichuk D., Honchar O., Mazyr M. Hydration process and structure forming of white Portland cement with carbonate additives of different dispersion and different physical state. *AIP Conference Proceedings*. 2023. Vol. 2684. P. 040021-1–040021-8. DOI: 10.1063/5.0121714.
25. Pushkarova K., Sheinich L., Hadaichuk D., Honchar O., Kaveryn K., Ionov D. Evaluation of the influence of micro- and nanocarbonate additives on the strength and rheological characteristics of Portland cement compositions. *AIP Conference Proceedings*. 2023. Vol. 2490. P. 050002. DOI: 10.1063/5.0124358.
26. Sanytsky M., Pozniak O., Rusyn B., Szymanek A., Szymanska J. Concrete based on modified cementitious systems with fine ground mineral additives. *Proceedings of the 4th International Conference: Non-Traditional Cement and Concrete*, June 27–30, 2011. P. 85–92

27. Дворкін Л. Й., Соломатов В. І., Вировий В. М., Чудновський С. М. Цементні бетони з мінеральними наповнювачами. Київ : Будівельник, 1991. 137 с.
28. Ghafari E., Arezoumandi M., Costa H., Julio E. Influence of nano-silica addition on durability of UHPC. *Construction and Building Materials*. 2015. Vol. 94. P. 181–188
29. Саницький М. А., Русин Б. Г., Кропивницький Т. С., Трефлер Р. Ю. Низьковуглецеві наномодифіковані швидкотверднучі високоефективні бетони. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2025. Т. 61, № 1. С. 25–29. DOI: 10.15407/psmm2025.01.025
30. Kropyvnytska T., Sanytsky M., Rykhlitska O. The effect of pozzolanic additives on the performance of the cementitious matrix of recycled aggregate concrete // *Chemistry & Chemical Technology*. – 2024. – Vol. 18, № 4. – P. 592–600.
31. Русин Б. Г., Саницький М. А., Гоголь М. М., Кропивницький Т. С. Вплив ультрадисперсних мінеральних добавок на властивості низьковуглецевих високофункціональних бетонів. *Вісник НУВГП. Серія «Технічні науки»*. 2023. Вип. 4(104). С. 66–75. DOI: 10.31713/vt420236
32. Дворкін Л. Й., Марчук В. В., Лащівський В. В. Сухі будівельні суміші для наливних підлог на основі реакційно-порошкових бетонів. *Збірник наукових праць «Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди»*. – Рівне: НУВГП, 2022. Вип. 42. С. 10-17.
33. Марчук В. В., Дворкін Л. Й., Макаренко Р. М. Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди». – Рівне: НУВГП. 2022. Вип. 42. С. 45-52.
34. Марчук В. В., Дворкін Л. Й., Макаренко Р. М. Реологічні властивості цементних паст з введенням дисперсної фракції бетонного брухту. *Збірник наукових праць «Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди»*. Рівне: НУВГП. 2025. Вип. 48. С. 77-83.
35. Marchuk V., Makarenko R., Dvorkin L., Ribakov Y. Modifying the Properties of Construction Mixtures Containing Crushed Concrete Waste for 3D Printing. *Materials*. 2026. Vol. 19, Iss. 5. 877. DOI: 10.3390/ma19050877.

36. Chan Y., Chu S. Effect of silica fume on steel fibre bond characteristics in reactive powder concrete. *Cement and Concrete Research*. 2004. Vol. 34, No. 7. P. 1167–1172.
37. Korpa A., Trettin R. Nanoscale pozzolans for improving ultra-high performance cementitious binders. *Cement International*. 2007. Vol. 5, No. 1. P. 74–83.
38. Li W., Huang Z., Zu T., Shi C., Duan W., Shah S. Influence of nanolimestone on the hydration, mechanical strength, and autogenous shrinkage of ultrahigh-performance concrete. *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2015. Vol. 28, No. 1. P. 1–9.
39. Fidjestøl P., Dåstøl M. The History of Silica Fume in Concrete from Novelty to Key Ingredient in High Performance Concrete. *Elkem Materials, Norway* https://ibracon.org.br/eventos/50cbc/plenarias/PER_FIDJESTOL.pdf
40. Yu R., Spiesz P., Brouwers H. J. H. Effect of nano-silica on the hydration and microstructure development of Ultra-High Performance Concrete (UHPC) with a low binder amount. *Construction and Building Materials*. 2014. Vol. 65. P. 140–150.
41. Li H., Xiao H.-g., Ou J.-p. A study on mechanical and pressure-sensitive properties of cement mortar with nanophase materials. *Cement and Concrete Research*. 2004. Vol. 34. P. 435–438
42. Lin K. L., Chang W. C., Lin D. F., Luo H. L., Tsai M. C. Effects of nano-SiO₂ and different ash particle sizes on sludge ash-cement mortar. *Journal of Environmental Management*. 2008. Vol. 88, No. 4. P. 708–714
43. Bjornstrom J., Martinelli A., Matic A., Borjesson L., Panas I. Accelerating effects of colloidal nanosilica for beneficial calcium-silicate-hydrate formation in cement. *Chemical Physics Letters*. 2004. Vol. 392, No. 1–3. P. 242–248
44. Ji T. Preliminary study on the water permeability and microstructure of concrete incorporating nano-SiO₂. *Cement and Concrete Research*. 2005. Vol. 35, No. 10. P. 1943–1947.
45. Gaitero J. J., Campillo I., Mondal P., Shah S. P. Small changes can make a great difference. *Journal of Transportation Research Record*. 2010. Vol. 1, No. 2141. P. 1–5

46. Tang M., Ba H., Li Y. Study on compound effect of silica fume and nano-SiO₂ for cementing composite materials. *Guisuanyan Xuebao*. 2003. Vol. 31, No. 5. P. 523–527. (in Chinese)
47. Mondal P., Shah S. P., Marks L. D., Gaitero J. J. Comparative study of the effects of microsilica and nanosilica in concrete. *Journal of Transportation Research Record*. 2010. Vol. 1, No. 2141. P. 6–9.
48. Ozyildirim C., Zegetosky C. Exploratory Investigation of Nanomaterials to Improve Strength and Permeability of Concrete. *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*. 2010. Vol. 2142. P. 1–8. DOI: 10.3141/2142-01
49. Flores I., Sobolev K., Torres-Martinez L. M., Cuellar E. L., Valdez P. L., Zarazua E. Performance of cement systems with Nano-SiO₂ particles produced by using the sol-gel method. *Journal of Transportation Research Record*. 2010. Vol. 1, No. 2141. P. 10–14
50. Wagner J.-P., Hauck H. G. Nanosilica – an additive for High-strength Concrete. *Wissenschaftliche Zeitschrift – Hochschule fuer Architektur und Bauwesen Weimar – Universitaet*. 1994. Vol. 40, No. 5–7. P. 183–187. (in German)
51. Sato T., Diallo F. Seeding effect of nano-CaCO₃ on the hydration of tricalcium silicate. *Journal of Transportation Research Record*. 2010. Vol. 1, No. 2141. P. 61–67.
52. Cervellati G., Rosa R. Use of calcium carbonate particles with high surface area in production of plaster, cement, mortar and concrete. *PCT Int. Appl.* WO 2006134080. 2006. 40 p
53. Cao M., Ming X., He K., Shen S. Effect of Macro-, Micro- and Nano-Calcium Carbonate on Properties of Cementitious Composites – A Review. *Materials*. 2019. Vol. 12, No. 5. P. 781. DOI: 10.3390/ma12050781
54. Wang D., Shi C., Farzadnia N., Shi Z., Jia H., Ou Z. A review on use of limestone powder in cement-based materials: Mechanism, hydration and microstructures. *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 181. P. 659–672

55. Camiletti J., Soliman A. M., Nehdi M. L. Effects of nano- and micro-limestone addition on early-age properties of ultra-high-performance concrete. *Materials and Structures*. 2013. Vol. 46. P. 881–898.
56. Wang X. Analysis of hydration and strength optimization of cement-fly ash-limestone ternary blended concrete. *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 166. P. 130–140
57. Vance K., Aguayo M., Oey T., Sant G., Neithalath N. Hydration and strength development in ternary Portland cement blends containing limestone and fly ash or metakaolin. *Cement and Concrete Composites*. 2013. Vol. 39. P. 93–103
58. Bentz D. P., Ardani A., Barrett T., Jones S. Z., Lootens D., Peltz M. A., Sato T., Stutzman P. E., Tanesi J., Weiss W. J. Multi-scale investigation of the performance of limestone in concrete. *Construction and Building Materials*. 2015. Vol. 75. P. 1–10
59. Zajac M., Rossberg A., Le Saout G., Lothenbach B. Influence of limestone and anhydrite on the hydration of Portland cements. *Cement and Concrete Composites*. 2014. Vol. 46. P. 99–108
60. Bentz D. P., Ferraris C. F., Jones S. Z., Lootens D., Zunino F. Limestone and silica powder replacements for cement: Early-age performance. *Cement and Concrete Composites*. 2017. Vol. 78. P. 43–56
61. Kenai S., Soboyejo W., Soboyejo A. Some engineering properties of limestone concrete. *Materials and Manufacturing Processes*. 2004. Vol. 19, No. 5. P. 949–961
62. Lertwattanaruk P., Sua-iam G., Makul N. Effects of calcium carbonate powder on the fresh and hardened properties of self-consolidating concrete incorporating untreated rice husk ash. *Journal of Cleaner Production*. 2018. Vol. 172. P. 3265–3278
63. Silvestre, J.; Silvestre, N.; de Brito, J. Review on concrete nanotechnology. *Eur. J. Environ. Civ. Eng.* **2016**, *20*, 455–485
64. Sato T., Beaudoin J. J. Effect of nano-CaCO₃ on hydration of cement containing supplementary cementitious materials. *Advances in Cement Research*. 2011. Vol. 23. P. 33–43.

65. Wu, Z.; Shi, C.; Khayat, K.H.; Wan, S. Effects of different nanomaterials on hardening and performance of ultra-high strength concrete (UHSC). *Cem. Concr. Compos.* 2016, 70, 24–34
66. Yesilmen S., Al-Najjar Y., Balav M. H., Sahmaran M., Yildirim G., Lachemi M. Nano-modification to improve the ductility of cementitious composites. *Cement and Concrete Research*. 2015. Vol. 76. P. 170–179.
67. Wu Z., Shi C., Khayat K. H. Multi-scale investigation of microstructure, fiber pullout behavior, and mechanical properties of ultra-high performance concrete with nano-CaCO₃ particles. *Cement and Concrete Composites*. 2018. Vol. 86. P. 255–265
68. Collepardi M. The new concrete. Castrette di Villorba : Grafiche Tintoretto, 2006. 421 p.
69. Flatt R. J., Schober I. Superplasticizers and rheology of concrete. Cambridge : Woodhead Publishing Limited, 2011
70. Li C. Z., Feng N. Q., Li Y. De, Chen R. J. Effects of polyethylene oxide chains on the performance of polycarboxylate-type water-reducers. *Cement and Concrete Research*. 2005. Vol. 35. P. 867–873
71. V.S. Ramachandran, V. Mohan Malhotra (1996). 7 – Superplasticizers. *Concrete Admixtures Handbook (Second Edition)*, William Andrew Publishing, 410-517
72. Zhang Y., Kong X. Correlations of the dispersing capability of NSF and PCE types of superplasticizer and their impacts on cement hydration with the adsorption in fresh cement pastes. *Cement and Concrete Research*. 2015. Vol. 69. P. 1–9.
73. 8th CANMET-ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete (Sorrento, Italy, October 29 – November 1, 2006)
74. Plank J., Schroefl C., Gruber M., Lesti M., Sieber R. Effectiveness of Polycarboxylate Superplasticizer in Ultra-High Strength Concrete: The Importance of PCE Compatibility with Silica Fume. *Journal of Advanced Concrete Technology*. 2009. Vol. 7, No. 1. P. 5–12
75. Winnefeld F., Becker S., Pakusch J., Götz T. Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems. *Cement and Concrete Composites*. 2007. Vol. 29. P. 251–262

76. Соболь Х. С., Марків Т. Є., Саницький М. А., Коуч Г. В. Вплив активних мінеральних додатків на властивості композиційних цементів. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Хімія, технологія та їх застосування*. 2003. № 488. С. 274–278.
77. Саницький М. А., Соболь Х. С., Марків Т. Є. Модифіковані композиційні цементы : навч. посіб. Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2010. 132 с.
78. Marceau, Medgar L. and VanGeem, Martha G., Solar Reflectance of Concretes for LEED Sustainable Site Credit: Heat Island Effect, SN2982, Portland Cement Association, Skokie, Illinois, USA, 2007, 94 pages
79. L. Cassar, A. Beeldens, N. Pimpinelli, G. L. Guerrini. Photocatalysis of cementitious materials. International RILEM Symposium on Photocatalysis, Environment and Construction Materials 8-9 October 2007, Florence, Italy.
80. Маланок В.Я. Особливості використання нанотехнологій у дизайні середовища. The world of science and innovation. Abstracts of I International Scientific and Practical Conference London, United Kingdom, 2020, P. 335-342
81. Сігова В.І., Крот Г.В. Нанотехнології у будівництві та архітектурі. Науковий часопис НПУ імені М.П. Драгоманова. Педагогічні науки: реалії та перспективи. Випуск 31, 2012 р., С. 245-249
82. Leone MF (2011) Nanotechnology for Architecture. Innovation and Eco-Efficiency of Nanostructured Cement-Based Materials. J Architect Eng Technol 1:101. doi:10.4172/2168-9717.1000102
83. Auvinen J, Wirtanen L. The influence of photocatalytic interior paints on indoor air quality. Atmospheric Environment 2008;42(18) P. 4101–12
84. Luigi Cassar Cementitious materials and photocatalysis. Prague; 2008. P. 1–7
85. Cassar L. Photocatalysis of cementitious materials: clean buildings and clear air. MRS Bulletin 2004; 29(5) P. 328–31
86. Vallee F, Ruot B, Bonafous L, Guillot L, Pimpinelli N, Cassar L, et-al. Cementitious materials for self-cleaning and depolluting facade surfaces. In: Kashino N,

Ohama Y, eds. RILEM Int. Symp. On environment-conscious materials and systems for sustainable developments. Japan; 2004. P. 245–354

87. Jun Chen, Chi-sun Poon. Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to applications / *Building and Environment* 44 (2009) P. 1899–1906

88. V.P. Singh, Deepika Mishra, E.N. Kabachkov, Yu.M. Shul'ga, Rahul Vaish. The characteristics of BiOCl/Plaster of Paris composites and their photocatalytic performance under visible light illumination for self-cleaning. *Materials Science for Energy Technologies*. 2020. P. 299-307

89. Motohashi K, Inukai T. Self-cleaning performance evaluation of commercial photocatalyst coating materials through 5 years outdoor exposure. In: Baglioni P, Cassar L, eds. RILEM Int. Symp. On photocatalysis, environment and construction materials. Italy; 2007. P. 307–313

90. Carbon Black, Titanium Dioxide, and Talc. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Vol. 93. Lyon, France : International Agency for Research on Cancer, 2010. 352 p. URL: <https://monographs.iarc.who.int/wp-content/uploads/2018/06/mono93.pdf>

91. Штарк Й., Бернд В. Цемент та вапно / Пер. з нім. А. Тулаганова під ред. П. Кривенко. – К.: Оранта, 2008. – 480 с

92. Пушкарьова К.К., Гадайчук Д.Р., Кушнієрова Л.О., Мазур В.О., Іонов Д.С. Кристалохімічні аспекти процесу гідратації мінералу С3S в присутності нанокарбонатних добавок// Зб. Наук.праць «Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка», № 60.- (ISSN 2413-7693) 2019.- Київ.- С. 34-44

93. Конструкційні матеріали нового покоління та технології їх впровадження в будівництво / [Р.Ф. Рунова, В.І. Гоц, М.А. Саницький та ін.] – К.: “ЕксОб”, 2008. – 360 с.

94. Пługін А.А. Гідроізоляційні цементні композити проникної дії / А.А. Пługін, Т.О. Костюк, О.Ю. Прошин, Д.О. Бондаренко, О.А. Пługін, О.С. Борзяк, В.А. Артюнов – Харків: Колегіум, 2018. – 268 с

95. Sanytsky M., Kropyvnytska T., Hohol M., Kotiv R. Nanomodified cementing composites for self-cleaning building materials // *Budownictwo o zoptymalizowanym potencjale energetycznym*. 2020. Vol. 9. № 1/2020. P. 7-14
96. Кривенко П.В., Рунова Р.Ф., Руденко І.І. Пластифіковані бетони і розчини на основі цементів системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$: монографія. – Київ: Видавництво Ліра-К, 2022. 392 с. ISBN 978-617-520-334-7
97. Index (inorganic) to the Powder Diffraction File, 1969/ - ASTM Publication PD IS – 19, American Society for Testing and Materials, York, Pennsylvania, 1969. – 253 p.
98. Reed S. J. B. *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology*. 2nd ed. Cambridge : Cambridge University Press, 2005. 206 p.
99. UNI 11259:2016. Photocatalysis – Determination of the photocatalytic activity of hydraulic binders – Rodamina test method. Milano : Ente Nazionale Italiano di Unificazione, 2016
100. ДСТУ Б В.2.7-126:2011 Будівельні матеріали. Суміші будівельні сухі модифіковані. Загальні технічні умови
101. Boysen, H. Structure and oxygen mobility in mayenite ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$): a hightemperature neutron powder diffraction study [Text] / H. Boysen, M. Lerch, A. Stys, A. Senyshyn // *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*. – 2007. – Vol. 63. – P. 675–682. doi: 10.1107/s0108768107030005
102. Пушкарьова К.К., Гончар О.А., Кочевих М.О., Мазур В.О., Особливості структуроутворення білого портландцементу в присутності карбонатних добавок, *Збірник наукових праць «Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди»*. – Рівне: НУВГП, 2022. – Вип. 41. – С. 57-69 **DOI:** <https://doi.org/10.31713/budres.v0i41.007>
103. Пушкарьова К.К., Терещенко Л.В. Дослідження сумісного впливу неорганічних пігментів та нанокарбонатних добавок на синтез міцності декоративних цементів. *Збірник наукових праць «Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди»*. – Рівне: НУВГП, 2024. Вип. 45. – С. 68-75. <https://doi.org/10.31713/budres.v0i45.08>

104. Т. П. Кропивницька, М. А. Саницький, І. М. Гев'юк (2013). Вплив карбонатних добавок на властивості портландцементу композиційного. Вісник Національного університету "Львівська політехніка" Теорія і практика будівництва, 755, 214–220.

105. Sharma, H., Ashish, D. K. (2023). Nano CaCO_3 for enhancing properties of cement-based materials: comprehensive review. *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*, 12 (12), 1475–1494. <https://doi.org/10.1080/21650373.2023.2233512>

106. Wu, Z., Khayat, K.H., Shi, C., Tutikian, B.F., Chen, Q. (2021). Mechanisms underlying the strength enhancement of UHPC modified with nano- SiO_2 and nano- CaCO_3 . *Cement and Concrete Composites* 119 (2), 103992. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.103992>

107. Shen D., Kang J., Shao H., Li M., Chen X. (2023). Cracking failure behavior of high strength concrete containing nano- CaCO_3 at early age *Cement and Concrete Composites*, 139, 104996. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2023.104996>

108. G Kakali, S Tsivilis, E Aggeli, M Bati (2000). Hydration products of C3A, C3S and Portland cement in the presence of CaCO_3 , *Cement and Concrete Research*, Volume 30, Issue 7, 1073-1077, ISSN 0008-8846. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00292-1](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00292-1)

109. FELDMAN, R.F., RAMACHANDRAN, V.S. and SEREDA, P.J. (1965). Influence of CaCO_3 on the Hydration of $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. *Journal of the American Ceramic Society*, 48: 25-30. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1965.tb11787>

110. Runčevski, T., Dinnebier, R.E., Magdysyuk, O.V., Pöllmann, H. (2012). Crystal structures of calcium hemicarboaluminate and carbonated calcium hemicarboaluminate from synchrotron powder diffraction data. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 68 (5), 493-500. doi: 10.1107/S010876811203042X

111. Guangxiang Ji, Huihai Chi, Keke Sun, Xiaoqin Peng, Yamei Cai, (2024). Effect of limestone waste on the hydration and microstructural properties of cement-based materials, *Construction and Building Materials*, Volume 443, 137784, ISSN 0950-0618. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.137784>

112. Janotka, I., Mojumdar, S.C. (2007). Degree of hydration in cement paste and C3A-sodium carbonate-water systems. *J Therm Anal Calorim* 90, 645–652. <https://doi.org/10.1007/s10973-007-8517-6>
113. Cristina Ruiz-Agudo and Helmut Cölfen (2024). Exploring the Potential of Nonclassical Crystallization Pathways to Advance Cementitious Materials. *Chemical Reviews*, 124 (12), 7538-7618. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.3c00259>
114. Pushkarova, K., Kushnierova, L., & Tereshchenko, L. Devising approaches to adjusting a strength gain by modified white cements with different C₃A content. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2024, 6 (12(132)), 44–52. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2024.317201>
115. Anne-Mieke Poppe, Geert De Schutter, Cement hydration in the presence of high filler contents, *Cement and Concrete Research*, Volume 35, Issue 12, 2005, Pages 2290-2299, ISSN 0008-8846, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.03.008>
116. Pushkarova, K., Sheinich, L., Gadaichuk, D., Kushnierova, L., & Mazur, V. (2021). Кристалохімічні аспекти процесів структуроутворення білого портландцементу в присутності нанокарбонатних добавок. *Наука та будівництво*, 30(4), 36-45. <https://doi.org/10.33644/2313-6679-15-2021-4>
117. Barbara Lothenbach, Gwenn Le Saout, Emmanuel Gallucci, Karen Scrivener (2008). Influence of limestone on the hydration of Portland cements. *Cement and Concrete Research*, 38 (6), 848-860. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.01.002>
118. Y. Zhu, B. Ma, H. Zhao, H. Tan Influence of nano-CaCO₃ on hydration and hardening characteristics of sulphotoaluminatecement. *Gongneng Cailiao/Journal of Functional Materials*. 49(8):08131-08135 and 08142
119. Kholod K. Salama, Mona F. Ali, Said M. El-Sheikh, The different influence of nano materials on pigments. *Scientific culture*, Vol. 3, (2018), P.1-7
120. M. Ghosal, A. Kumar Chakraborty (2022). Superplasticizer compatibility with cement properties - A study. *Materials Today: Proceedings*, 56 (1), 568-573. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.02386>
121. Пушкарьова К.К., Терещенко Л.В. Оцінка впливу неорганічних пігментів на технологічні властивості декоративних цементів. *Міжвідомчий*

науково-технічний збірник «Будівельне виробництво – Київ, ДП «НДІБВ», 2023. №76. – С. 37-42. <https://doi.org/10.36750/2524-2555.76.37-42>

122. ДСТУ EN 998-1:2023 Технічні умови розчину для кладки. Частина 1. Розчин для зовнішнього та внутрішнього штукатурення (EN 998-1:2016, IDT)

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ
Статті у наукових періодичних виданнях, включених до переліку наукових фахових видань України:

1. Пушкарьова К.К., Терещенко Л.В. Оцінка впливу неорганічних пігментів на технологічні властивості декоративних цементів. *Міжвідомчий науково-технічний збірник «Будівельне виробництво – Київ, ДП «НДІБВ», 2023. №76. – С. 37-42. <https://doi.org/10.36750/2524-2555.76.37-42> Особистий внесок здобувача: встановлено, що введення неорганічних пігментів до складу цементних систем чинить вплив на технологічні властивості цементів, що призводить і до погіршення їх міцнісних характеристик.*

2. Пушкарьова К.К., Терещенко Л.В. Дослідження сумісного впливу неорганічних пігментів та нанокарбонатних добавок на синтез міцності декоративних цементів. *Збірник наукових праць «Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди». – Рівне: НУВГП, 2024. Вип. 45. – С. 68-75. <https://doi.org/10.31713/budres.v0i45.08> Особистий внесок здобувача: досліджено сумісного впливу неорганічних пігментів та нанокарбонатних добавок на синтез міцності декоративних цементів.*

3. Пушкарьова К.К., Терещенко Л.В. Фізико-хімічні особливості процесів гідратації модифікованого кольорового портландцементу. *Міжвідомчий науково-технічний збірник «Будівельне виробництво – Київ, ДП «НДІБВ», 2024. №78. – С. 51-56. <https://doi.org/10.36750/2524-2555.78.51-56> Особистий внесок здобувачки: показано можливість отримати стійку до появи мікротріщин цементну систему з меншою пористістю шляхом введення нанокарбонатних добавок.*

4. Пушкарьова К.К., Терещенко Л.В. Наномодифікація цементних систем як ефективний спосіб підвищення якості будівельних розчинів спеціального призначення. *Збірник наукових праць «Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди». – Рівне: НУВГП, 2025. Вип. 47. – С. 202-210. <https://doi.org/10.31713/budres.v0i47.23> Особистий внесок здобувача: встановлено,*

що додаткове введення до складу розчинових сумішей мікрокремнезему та фракціонованого кварцового піску впливає на регулювання процесів на мікро- та мезорівні, забезпечуючи не тільки стабільний набір міцності в часі, підвищення щільності каменю, але й відсутність процесів висолоутворення, що є особливо важливим для декоративних розчинів.

Статті у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у базах даних Scopus

1. Pushkarova, K., Kushnierova, L., & Tereshchenko, L. Devising approaches to adjusting a strength gain by modified white cements with different C_3A content. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2024, 6 (12(132), 44–52. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2024.317201> Особистий внесок здобувачки: встановлено, що введення комплексної нанокарбонатної та пластифікуючої добавки забезпечує стабілізацію новоутворень, внаслідок чого, покращуються міцнісні показники цементних систем на основі білих цементів з підвищеним вмістом C_3A .

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації: тези доповідей на конференціях:

1. К.К. Пушкарьова, Л.В. Терещенко. Вплив нанокарбонатних добавок на властивості кольорових цементів, «Build-Master-Class-2022» *Proceedings of International Scientific – Practical Conference of Young Scientists* (30.11-02.12.2022 In Kyiv National University of Construction and Architecture, Kyiv, Ukraine), Pp. 141-142 https://drive.google.com/file/d/1bdS399kcf280b39UYVG3xFQlbPHy5Ht_/view

Особистий внесок здобувача: показано, що при введенні пігменту до складу цементної системи, збільшується її пористість.

2. Пушкарьова К.К., Терещенко Л.В. Цементні системи, здатні до самоочищення. *Актуальні питання науки, освіти та технологій в умовах сучасних викликів: збірник тез доповідей міжнародної науково-практичної конференції* (Кременчук, 9 травня 2023 р.): у 2 ч. Кременчук: ЦФЕНД, 2023. Ч. 2. С. 64 <https://www.economics.in.ua/2023/05/9-1.html> Особистий внесок здобувача:

досліджено можливості оптимізації складу цементних систем, здатних до самоочищення

3. Pushkarova K., Tereshchenko L. Photoactivation as one of self-cleaning processes in cement systems. Proceedings of XI international scientific and practical conference, July 13-15, London 2023, p. 81 <https://sci-conf.com.ua/xi-mizhnarodna-naukovo-praktichna-konferentsiya-science-and-innovation-of-modern-world-13-15-07-2023-london-velikobritaniya-arhiv/> *Особистий внесок здобувача: досліджено можливість отримати цементні системи, здатні до самоочищення за рахунок ущільнення системи шляхом введення нанодобавок.*

4. К.К. Пушкарьова, Л.В. Терещенко. Процеси самоочищення та фотоактивації в цементних системах, «Build-Master-Class-2023» *Proceedings of International Scientific – Practical Conference of Young Scientists* (29.11-01.12.2023 In Kyiv National University of Construction and Architecture, Kyiv, Ukraine), Pp. 195-196 https://drive.google.com/file/d/1UTz7ErwYUJnzZZ_N1TxB1cuqTCIR_mJc/view *Особистий внесок здобувача: досліджено можливість використання в цементних системах наноматеріалів, для отримання будівельних матеріалів, здатних до самоочищення завдяки формуванню електрогетерогенних контактів, що сприяє отриманню цементних систем з покращеними експлуатаційними властивостями.*

5. К.К. Пушкарьова, М.О. Кочевих, Л.О. Кушнірова, Л.В. Терещенко Вплив мінералогічного складу на процеси структуроутворення наномодифікованого білого портландцементу. *Тези доповідей 10-ї Міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд і будівель на залізничному транспорті»* 20-22 листопада 2024 року, м. Харків <https://kart.edu.ua/wp-content/uploads/2024/09/tezi-transbud-2024-1.pdf> *Особистий внесок здобувача: показано можливість регулювання міцнісних характеристик цементних систем на основі білих цементів з підвищеним вмістом C_3A та зниженим вмістом C_3S .*

Статті у наукових періодичних виданнях, не включених до переліку наукових фахових видань України:

1. Пушкарьова К.К., Терещенко Л.В. Оцінка впливу нанокarbonатних

добавок на здатність цементних систем до самоочищення. Будівельні матеріали та вироби, № 1-2 (103) - 2023. - Київ. - с. 26-29
https://www.researchgate.net/publication/376494259_Ocenka_vliania_nanokarbonatnyh_dobavok_na_sposobnost_cementnyh_sistem_k_samoocistke. *Особистий внесок здобувача: проаналізовано процеси самоочищення цементних систем, в тому числі й процеси фотокаталізу, що виникають при потраплянні світла на поверхні матеріалів, що містять фотокаталізатори.*

**АКТ № 1607/25-1**

випуск дослідної партії сухої будівельної суміші для декоративного
штукатурення

Ми, що підписалися нижче, представник МП «Силікат» директор Редькін Ю.О. та представник Київського національного університету будівництва та архітектури асистент кафедри будівельних матеріалів, аспірант Терещенко Л.В. склали цей акт про те, що у період з 07.04.2025 р. по 11.04.2025 р. на базі МП «Силікат» було випущено дослідну партію сухої будівельної суміші для декоративного штукатурення. Склад суміші, наданої для апробації, розроблено в межах дисертаційного дослідження аспірантки Терещенко Л.В.

Отриману суху будівельну суміш використано для приготування оздоблювального будівельного розчину для штукатурення, фасаду складського приміщення, що належить МП «Силікат». Штукатурні роботи з використанням цього розчину було виконано в травні 2025 р.

Контрольний огляд стану штукатурного шару має бути проведений через 10-12 місяців від дати нанесення.

КНУБА:

Асистент кафедри будівельних
матеріалів, аспірант

Терещенко Л.В.

МП «Силікат»:

Директор

Редькін Ю. О.