

**ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ БІЛОГО
ПОРТЛАНДЦЕМЕНТУ В ПРИСУТНОСТІ КАРБОНАТНИХ ДОБАВОК**

**FEATURES OF WHITE PORTLAND CEMENT STRUCTURE
FORMATION IN THE PRESENCE OF CARBONATE ADDITIVES**

Пушкарьова К.К., д.т.н., професор, ORCID:0000-0001-7640-8625; Гончар О.А., к.т.н., доцент, ORCID:0000-0002-1071-7553; Кочевих М.О., к.т.н., доцент, ORCID:0000-0002-6201-3507; Мазур В.О., студент, ORCID:0000-0001-7211-4451 (Київський національний університет будівництва і архітектури, м. Київ)

Pushkarova K., Doctor of Technical Sciences, Professor, ORCID, ORCID: 0000-0001-7640-8625; Honchar O., PhD, Associate Professor, ORCID:0000-0002-1071-7553; Kochevykh M., PhD, Associate Professor, ORCID, ORCID:0000-0002-6201-3507; Mazur V., student, ORCID, ORCID:0000-0001-7211-4451 (Kyiv National University of Construction and Architecture, Kyiv)

В роботі розглянуто особливості процесу структуроутворення білого портландцементу при модифікації його карбонатними добавками різної дисперсності (мікро- та нанорівня) у присутності полікарбоксилатного пластифікатора та встановлено доцільності їх введення для забезпечення найкращих умов синтезу міцності штучного каменю та збереження її у часі.

The mineralogical and chemical composition of raw materials (white Portland cement, nano-CaCO₃ dispersion, finely ground limestone) and features of structure formation processes of investigated compositions by means of physicochemical test methods, which included X-ray phase analysis and electron scanning microscopy, were also determined. Mechanical characteristics of the original white cement and compositions based on it with the addition of various types of carbonate additives to the composition when mixed with water together with polycarboxylate plasticizer. The paper considers the peculiarities of the process of structure formation of white Portland cement modified with carbonate additives of different dispersion (micro- and nanolevel) in the presence of polycarboxylate plasticizer and established the feasibility of their addition to ensure the best conditions of artificial stone strength synthesis and saving it in a long time. The introduction of white Portland cement nanocarbonate additives, both in powder and dispersion, in the late stages of curing leads to their binding into thermodynamically stable compounds such as scoutite, which will ensure

stability over time, not only strength but also other performance properties obtained materials based on them. Given the peculiarities of the technology of introduction of additives, the modification of white cement with nanocarbonate dispersion can be used in the manufacture of decorative mortars and concretes, and the modification of the nanoadditives in powder form is better suited for dry construction mixtures.

Ключові слова:

Структурування, білий цемент, карбонатні добавки
Structure formation, white portland cement, carbonate additives.

Вступ. Сучасне промислове, цивільне та індивідуальне будівництво характеризується високими вимогами як до дизайну всіх інтер'єрів, так і до зовнішнього архітектурного і колористичного оформлення будівель, споруд і будівельних комплексів. Вирішення цієї важливої проблеми будівництва можливо тільки при використанні ефективних оздоблювальних будівельних матеріалів, в тому числі декоративних, які повинні мати необхідний комплекс будівельно-технічних і декоративних властивостей, особливо в умовах сучасного швидкісного індустріального високоповерхового будівництва.

Огляд останніх досліджень та публікацій. Декоративні будівельні матеріали, що використовуються в дизайні архітектурного середовища, повинні відповідати жорстким вимогам щодо міцності, атмосферо-, корозійно- і морозостійкості (особливо в північних широтах), забезпечувати можливість створення широкої кольорової гами, бути стабільними в різних кліматичних умовах [1].

До таких декоративних будівельних матеріалів належить білий портландцемент (БПЦ) та кольорові цементі на його основі. Ці цементі дозволяють отримувати декоративні бетони і розчини, а також сухі суміші широкого асортименту - як для зовнішнього, так і внутрішнього облаштування будівель і інтер'єрів [2].

Білий цемент - це портландцемент, виготовлений відповідно до стандарту ДСТУ Б В.2.7-257:2011. Білий колір досягається шляхом ретельного відбору сировини, що містить незначну кількість оксидів заліза (не більше 0,25% за масою), марганцю (до 0,03%) та хрому, тобто тих речовин, які надають цементу сірий колір [3]. Застосування дефіцитних матеріалів та спеціальних технологій відбілювання портландцементного клінкеру обумовлює високу вартість білих цементів.

Фазовий склад клінкеру сірого портландцементу характеризується істотною кількістю залізовмісних фаз, а в білому портландцементі ці фази або знаходяться у незначній кількості, або переведені у форми з мінімальним забарвленням шляхом відбілювання. Переважають мінерали C_3S , $\beta-C_2S$, C_3A (табл. 1), також можлива наявність майєніту $C_{12}A_7$ та геленіту C_2AS [4,5]. Іноді білий портландцемент може мати понижену морозо- та корозійну

стійкість внаслідок високого вмісту мінералу C_3A , наприклад, білий цемент, що випускається Щурівським цементним заводом (Росія) має вміст C_3A до 15%, в цементах інших зарубіжних виробників також відмічається підвищений вміст C_3A , наприклад, Holcim White, Cimsa (табл. 2). Крім того, білий цемент характеризується більш інтенсивним набором міцності, що обумовлено підвищеним вмістом C_3S та C_3A , а також підвищеною дисперсністю (4000...4500 cm^2/g), яка в свою чергу може обумовлювати зростання показника водопотреби до 27-28%. Високий вміст C_3A , крім інтенсивного набору міцності, може також призвести до її спаду - за рахунок перекристалізації продуктів синтезу, представлених гідроалюмінатами, у термодинамічно стабільні фази. Технології отримання клінкеру для білого цементу з мінімальним вмістом C_3A є досить складними і потребують використання мінералізаторів, які є токсичними і мають негативний вплив на екологію навколишнього середовища. Нівелювати негативний вплив підвищеного вмісту C_3A в складі клінкеру для білого цементу, вірогідно, можливо за рахунок використання карбонатних добавок, в тому числі тонкомеленого вапняку [6] та наномодифікуючих карбонатних добавок і усунення, таким чином, головної причини спаду міцності – «конверсії» (перетворення) гексагональних гідроалюмінатів (C_2AH_8 - C_4AH_{13}) в кубічні C_3AH_6 .

Таблиця 1.

Порівняння мінералогічних складів звичайного та білого портландцементів

Мінерали, що входять до складу клінкеру	Абревіатура	Вміст, мас. %	
		Звичайний портландцемент	Білий портландцемент
$CaO \cdot SiO_2$	C_3S	37-60	54-73
$\beta\text{-}2CaO \cdot SiO_2$	C_2S	15-37	16-28
$3CaO \cdot Al_2O_3$	C_3A	5-15	4-12
$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	C_4AF	10-18	0,5-2

Таблиця 2.

Мінералогічний склад білих портландцементів різних виробників

Торгова марка виробників цементу	Тип цементу	Мінералогічний склад клінкеру			
		C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
Alborg Portland	CEM I 52,5N	73,0	16,0	4,6	1,0
Holcim White	CEM I 52,5N	73,0	8,0	12,0	1,0
Cisma	CEM I 52,5N	55,8	25,0	11,8	0,6

Мета і задачі досліджень. Метою даної роботи є дослідження особливостей процесу структуроутворення при додаванні до білого портландцементу карбонатних добавок різної дисперсності (мікро- та

нанорівня) при наявності полікарбоксилатного пластифікатора та встановлення доцільності їх введення для забезпечення найкращих умов синтезу міцності штучного каменю.

Для досягнення поставленої мети потрібно було вирішити наступні задачі:

- визначити мінералогічний і хімічний склад вихідної сировини (білий портландцемент, дисперсія нано- CaCO_3 , тонкомелений вапняк);
- дослідити зміну фізико-механічних характеристик вихідного білого цементу та композицій на його основі з додаванням різних типів карбонатних добавок до складу при замішуванні водою разом з полікарбоксилатним пластифікатором;
- визначити особливості процесів структуроутворення досліджених композицій за допомогою фізико-хімічних методів випробувань, що включали рентгенофазовий аналіз та електронну растрову мікроскопію.

Матеріали і методи досліджень. Дослідження проводилось з використанням білого портландцементу (країна походження: Турція) Cimsa EN197-1 I 42.5R з питомою поверхнею $4900 \text{ см}^2/\text{г}$ (за Блейном).

За даними рентгенофазового аналізу фазовий склад цементу включає наступні мінерали: C_3S ($d= 0,303; 0,277; 0,274; 0,261; 0,218; 0,198; 0,149 \text{ нм}$); C_{12}A_7 : ($d= 0,490; 0,380; 0,218; 0,160; 0,149; 0,114; 0,109 \text{ нм}$); $\beta\text{-C}_2\text{S}$: ($d= 0,279; 0,275; 0,261; 0,228; 0,196; 0,179 \text{ нм}$) та C_3A ($0,68; 0,38; 0,35; 0,305; 0,278; 0,27; 0,227; 0,177 \text{ нм}$) (рис. 1).

Для поліпшення формування структури штучного каменю та його фізико-механічних характеристик було застосовано пластифікатор на основі полікарбоксилатів MC PowerFlow 3100) з молекулярною масою ПЕГ біля 3000 од.

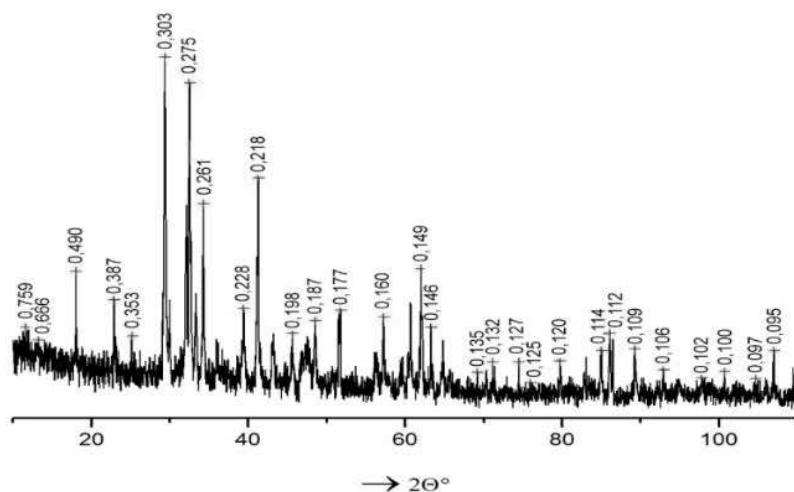


Рис. 1 Рентгенограма білого портландцементу

Як нанокарбонатну складову використано технічний продукт Норвежської фірми «Nordcalk» у вигляді порошку (розмір частинок 25...50 мкм) та дисперсії «Enrich C 50», основні характеристики якої наступні: середня густина – 1,45 г/см³; рН в дисперсії – 7...9; розмір частинок в дисперсії d50% –130 нм; d90% – 300 нм. Мінералогічний склад добавки, що представлена кальцитом, підтверджений результатами рентгенофазового аналізу. Для порівняння ефективності дії введеної дисперсії, як мікрокарбонатну добавку використано тонкомелений вапняк Гуменецького родовища Хмельницької області, хімічний та мінералогічний склад якого наведено у таблиці 3. Питома поверхня карбонатного наповнювача становила 15000 см²/г. Фотографії мікроструктури карбонатних добавок різного ступеня дисперсності наведені на рис. 2.

Таблиця 3

Хімічний та мінералогічний склад тонкомеленого вапняку (мікрокарбонатної добавки)

Вміст оксидів, мас. %					
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	в.п.п.
1,59	0,49	0,44	0,51	53,89	42,94
Вміст мінералів, мас.%					
CaCO ₃		MgCO ₃		глинисті мінерали	
96,16		1,26		2,27	

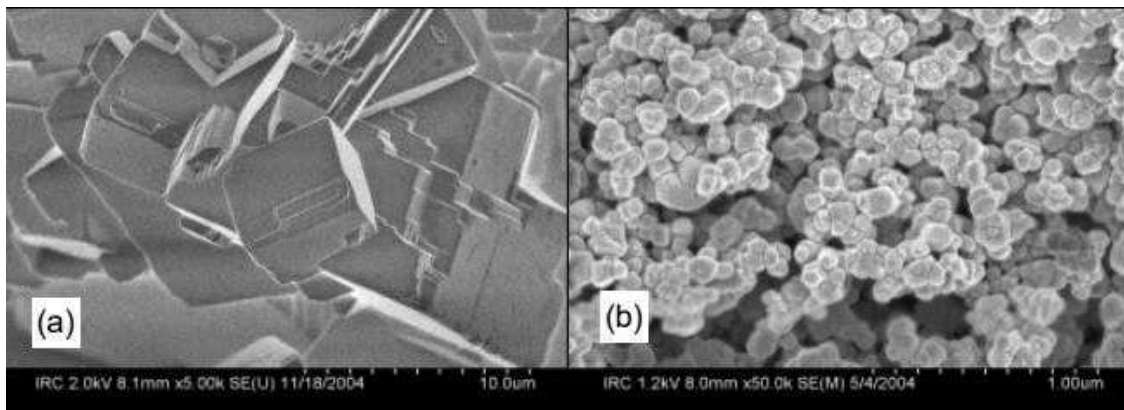


Рис. 2. Фото мікроструктури вихідних добавок: мікро-СаСО₃ (а) та нано- СаСО₃ (б), отримані з використанням растрової електронної мікроскопії

Результати досліджень. Нижче представлені результати фізико-механічного дослідження композицій, отриманих на основі вихідного білого портландцементу та з додаванням карбонатних добавок з різним ступенем дисперсності, в тому числі мікронаповнювача у вигляді тонкомеленого вапняку та нанокарбонатної добавки різного агрегатного стану (порошок,

дисперсія). Всі дослідження виконані з використанням цементного тіста нормальної густоти. Зразки-кубики розміром 2x2x2, що тверділи у воді протягом 3,7 та 28 діб були випробувані на стиск, результати випробування представлені у табл. 4.

Зазвичай продукти гідратації білого цементу представлені: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{CSH}(\text{II})$, $\text{CSH}(\text{I})$, а також гідроалюмінатами та гідросульфалюмінатами кальцію.

При введенні пластифікатора в кількості (0,5...1%) від маси цементу на 3 добу має місце зниження міцності порівняно міцністю каменю, отриманого при звичайній гідратації білого цементу, що пов'язано з гальмуванням процесу гідратації (табл. 4) і тільки при введенні пластифікатора в кількості до 1,5% від маси цементу має місце зростання ранньої міцності цементних композицій.

Таблиця 4.

Результати фізико-механічних випробувань досліджених композицій

Склад в'язучої речовини	Границя міцності при стиску, МПа, у віці, діб		
	3 доба	7 доба	28 доба
БПц	80,2	87,1	106,2
БПц+Пл 0,5%	69,9	80,7	87,0
БПц+Пл 1%	70,2	87,0	87,3
БПц+Пл 1,5%	85,2	110,3	110,7
БПц+Пл 1%+Н 2.5% (Дисп.)	70,7	88,8	129,9
БПц+Пл 1%+Н 3.5% (Дисп.)	84,9	89,7	127,3
БПц+Пл 1%+Н 4.5% (Дисп.)	75,7	92,5	118,6
БПц+Пл 1%+Н 2.5% (Порош.)	86,2	90,8	107,5
БПц+Пл 1%+Н 3.5% (Порош.)	87,1	90,8	122,8
БПц+Пл 1%+Н 4.5% (Порош.)	80,2	89,7	107,2
БПц+Пл 1%+ Вапняк 10%	77,3	91,8	103,1
БПц+Пл 1%+ Вапняк 12,5%	51,2	81,5	98,3
БПц+Пл 1%+ Вапняк 15%	56,3	70,3	92,9

За даними рентгенофазового аналізу (рис. 3) в фазовому складі продуктів гідратації дослідженої композиції можуть бути ідентифіковані $\text{Ca}(\text{OH})_2$: ($d=0,493; 0,263; 0,193; 0,179; 0,169; 0,149; 0,145; 0,131; 0,114; 0,106; 0,104; 0,101$ нм); $\text{CSH}(\text{II})$: ($d=0,490; 0,307; 0,240; 0,20; 0,110; 0,104; 0,101$ нм); $\text{CSH}(\text{I})$: ($d=0,53; 0,307; 0,280; 0,21; 0,153; 0,110$ нм); $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($d=0,488; 0,273; 0,245; 0,225; 0,206; 0,19; 0,187; 0,144$ нм); C_4AH_{13} ($d=0,79; 0,54; 0,263; 0,227; 0,217; 0,205; 0,192; 0,188; 0,177; 0,169$ нм); та C_3AH_6 ($d=0,45; 0,337; 0,239; 0,168$ нм).

Саме утворення C_3AH_6 як результат поступової перекристалізації гексагональних гідроалюмінатів кальцію C_4AH_{13} може бути причиною тимчасового спаду міцності утвореного штучного каменю на пізніх термінах твердіння [2, 6]. Отримані дані підтверджуються результатами електронної растрової мікроскопії (рис. 4).

В складі новоутворень присутні гексагональні пластинки гідрокарбоалюмінатів та гідроалюмінатів кальцію (рис.4,а,б), а також має місце певне гальмування процесів структуроутворення гідросилікатних фаз (рис.4 в,г), що може бути також поясненням зниження міцності штучного каменю на 28 добу в присутності 0,5...1% полікарбоксилатного пластифікатора (порівняно з міцністю штучного каменю без добавок)(табл.4).

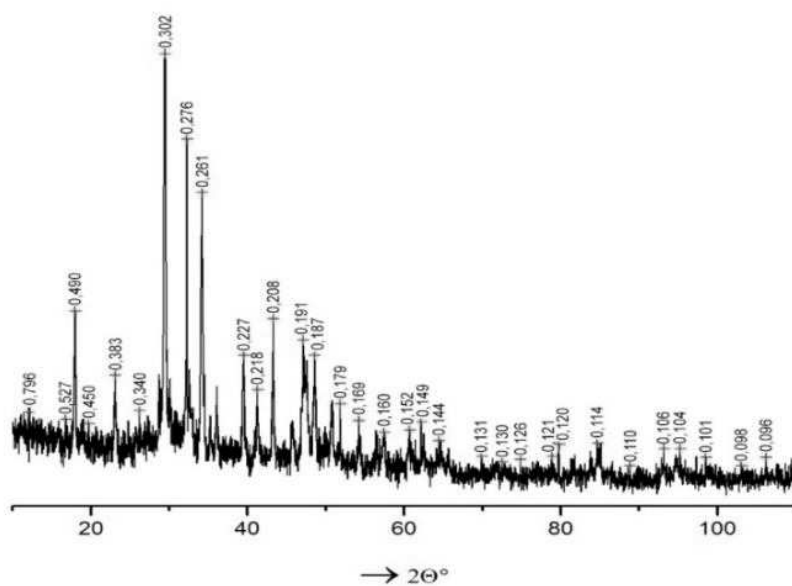


Рис. 3. Рентгенограма продуктів гідратації композиції на основі білого портландцементу, що містить 1% полікарбоксилатного пластифікатора після 28 діб твердіння

Враховуючи економічний фактор та незначний технічний ефект від збільшення кількості пластифікуючої добавки, для подальших досліджень, що передбачали введення карбонатних добавок різного ступеня дисперсності, вибрали дозування пластифікатора, що становило 1% .

При введенні до складу пластифікованого білого цементу тонкомеленого вапняку в кількості 10...15% має місце спад міцності на 3 добу (порівняно з аналогом без добавок) та відчутне зростання міцності (до 10%) на 7 добу (табл.4). Оптимальна кількість введення вапняку до складу цементу становить 10%, однак зростання міцності має тільки в ранні терміни, а на 28 добу досягнений ефект майже нівелюється (порівняно з аналогом без добавок). За даними [7,8] тонкодисперсні карбонатні частинки, внаслідок проявлення «ефекту дрібних порошків» і хімічної взаємодії з продуктами

гідратації алюмовмісних сполук із утворенням структурно-активних гексагональних AF_m фаз, сприяють синтезу міцності цементного каменю.

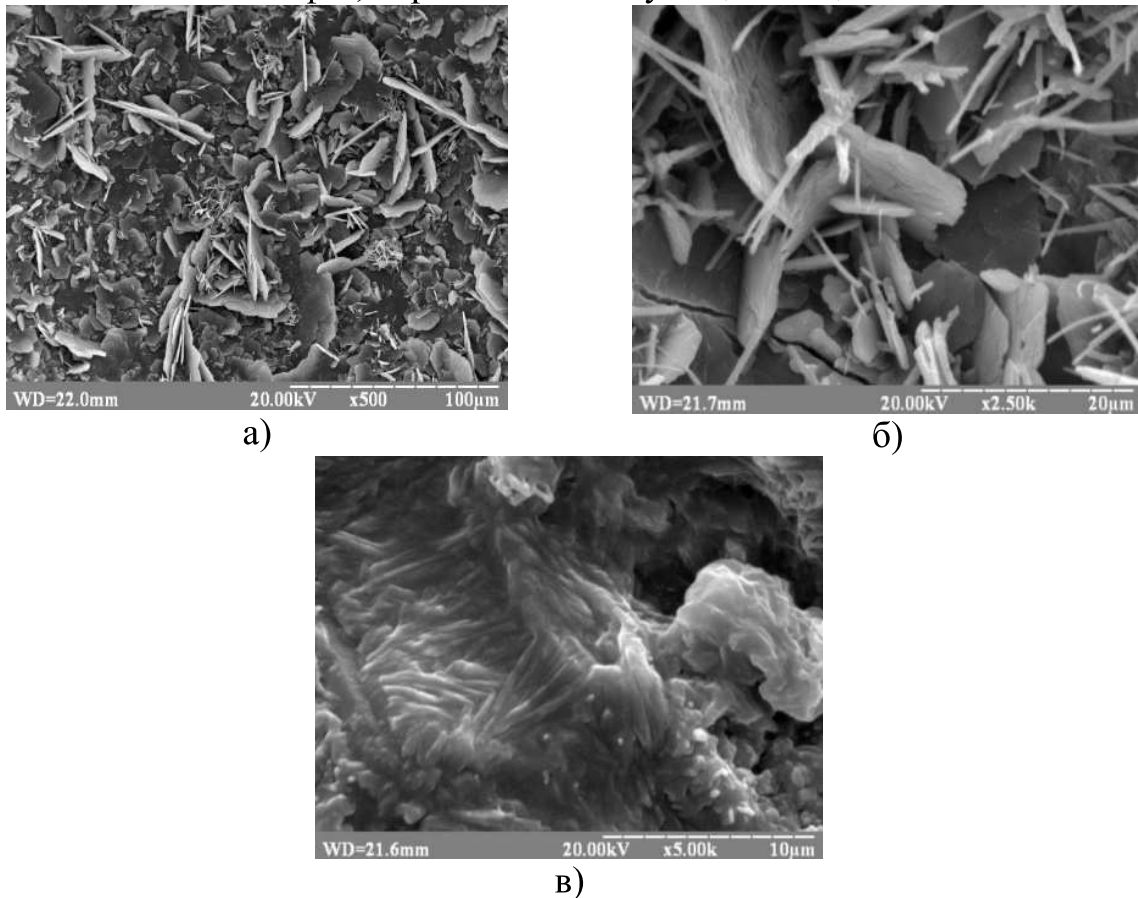


Рис.4. Мікроструктура цементного каменю, отриманого на основі білого портландцементу з додаванням 1% пластифікатора після 28діб твердіння: збільшення x500 (а); x2500 (б); та 5000 (в)

В той же час слід зазначити, що при введенні до складу білого портландцементу комплексної добавки, що містить полікарбоксилатний пластифікатор та тонкомелений вапняк, має місце деяке гальмування процесу перекристалізації гексагональних гідроалюмінатів в кубічні [9] і зразки відрізняються відносно стабільним набором міцності у часі, особливо в пізні терміни твердіння (28...90 діб).

При введенні до пластифікованої цементної композиції нанокарбонатних добавок різного агрегатного стану можна зазначити, що на ранніх термінах твердіння трохи краще працює добавка у вигляді порошку, наприклад: на 3-ю добу міцність таких зразків на 2...17 % перевищує міцність зразків, модифікованих нанокарбонатною дисперсією; на 7 добу показники міцності зразків при введенні нанокарбонатної добавки різного агрегатного стану майже не відрізняються, а на 28 добу найбільш міцними є зразки, що модифіковані нанокарбонатною дисперсією в кількості 2,5%. Ефект підвищення міцності порівняно з бездобавочною композицією становить майже 22%. При збільшенні кількості цієї добавки відповідно до 3,5 та 4,5% міцність зразків знижується на 2 % та 8,6% відповідно, в той час як при

використанні нанопорошку на 28 добу маємо дещо кращі результати при дозуванні 3,5%, а відхилення від вказаної кількості в один чи інший бік приводить до зниження міцності зразків на 12,5%.

Ефективність дії нанокарбонатної добавки як у вигляді дисперсії, так і порошку, може бути пов'язана з фазовим складом продуктів гідратації дослідженої композиції, в складі якої після 28 діб твердіння за даними рентгенофазового аналізу можуть бути ідентифіковані (рис.5,а,б): $\text{Ca}(\text{OH})_2$: ($d= 0,493; 0,263; 0,193; 0,130$ нм); $\text{CSH}(\text{I})$: ($d= 0,307; 0,21; 0,183; 0,15; 0,112$ нм); $\text{CSH}(\text{II})$: ($d= 0,490; 0,493; 0,307; 0,280; 0,162; 0,115; 0,109; 0,104; 0,102$ нм); тоберморит 11,3А ($d = 0,56; 0,307; 0,270; 0,248; 0,228; 0,207; 0,176; 0,153; 0,143$ нм), а також ймовірно за рахунок переважання в мінералогічному складі цементу аліту в продуктах гідратації може бути присутній аналог природного мінералу - скоутит $\text{Ca}_7(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{CO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($d=0,303; 0,301; 0,277; 0,227; 0,207; 0,193; 0,176; 0,163; 0,148$ нм), що свідчить про хімічну взаємодію гідросилікатної фази з карбонатною складовою. Результати наведених досліджень щодо можливості утворення скоутиту збігаються з результатами [10].

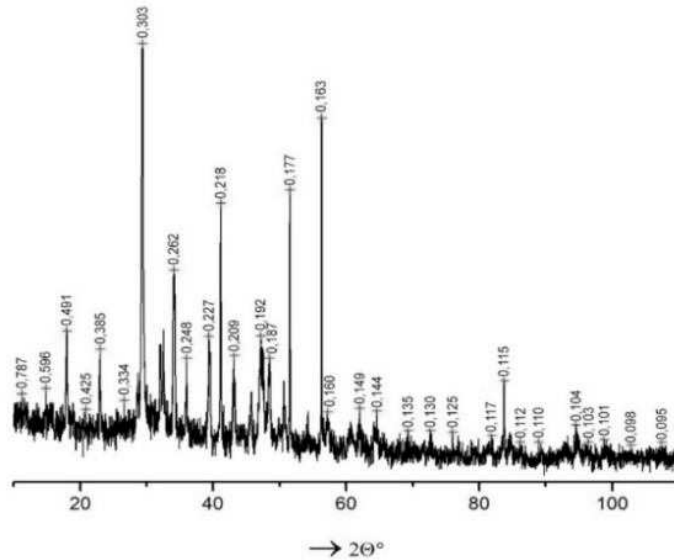
Порівняння рентгенограм (рис.5, а,б) дозволяє зазначити, що в разі використання нанокарбонатної дисперсії інтенсивність основних дифракційних відображень скоутиту ($d = 0,277; 0,207; 0,176; 0,163$ нм) значно більша, ніж при введенні нанодобавки у вигляді порошку. Зв'язування карбонатної складової в гідросилікатні фази типу скоутиту є гарантією довговічності синтезованого штучного каменю.

Слід зазначити, що в присутності нанокарбонатних добавок, особливо у вигляді дисперсії, затримується перекристалізація еtringіту (рис.5) ($d = 0,388; 0,302; 0,271; 0,261; 0,248; 0,22; 0,208; 0,189$ нм) у моносольфатну форму $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ($d= 0,488; 0,273; 0,245; 0,225; 0,19; 0,187; 0,144$ нм), що підтверджує результати про конкурентність сульфатних та карбонатних добавок відносно взаємодії з мінералами портландцементного клінкеру [11].

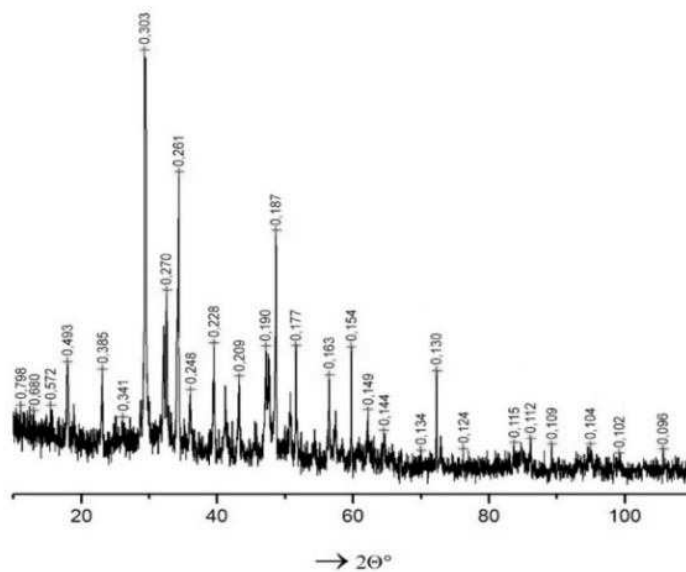
Порівняння фазового складу продуктів заростання пор штучного каменю свідчить про інтенсивність кристалізації волокнистих гідросилікатів кальцію, чому сприяє гальмування процесу перекристалізації еtringіту та можливе утворення карбонатного еtringіту [12, 13], що так чи інакше буде слугувати підкладкою для кристалізації гідросилікатних фаз.

Переважає в складі гідратних новоутворень волокнистих гідросилікатних фаз сприяє мікроармуванню цементної матриці, а отже і стабільному зростанню міцності штучного каменю у часі. Відмічене зв'язування карбонат-аніонів у скоутит забезпечує стабільність складу новоутворень у часі і є гарантією довговічності наномодифікованих матеріалів, які можуть бути представлені як декоративними бетонами, так і сухими будівельними сумішами.

Саме затримання процесу перекристалізації еtringіту в моносульфатну форму [14] сприяє інтенсифікації процесу утворення волокнистих гідросилікатних фаз, що підтверджується результатами електронної растрової мікроскопії (рис. 6).



а)



б)

✓ Рис. 5. Рентгенограми продуктів гідратації композиції на основі білого портландцементу, що містить пластифікатор 1% та 3.5% нано- CaCO_3 (у вигляді дисперсії (а) та порошку) (б) після 28 діб твердіння

Висновки. Введення до складу білого портландцементу карбонатних добавок різного ступеня дисперсності сприяє стабілізації міцності у часі

отриманого штучного каменю не тільки за рахунок зміни складу новоутворень, але й їх габітусу, що має визначальний вплив на особливості мікроармування матриці композиційного матеріалу.

Показано, що при додаванні тонкомеленого вапняку в кількості 10...15% має місце спад міцності на 3 добу (порівняно з аналогом без добавок) та відчутне зростання міцності (до 10%) на 7 добу. Оптимальна кількість введення вапняку до складу білого цементу становить 10%, однак зростання міцності має місце тільки в ранні терміни, а на 28 добу досягнений ефект майже нівелюється (порівняно з аналогом без добавок).

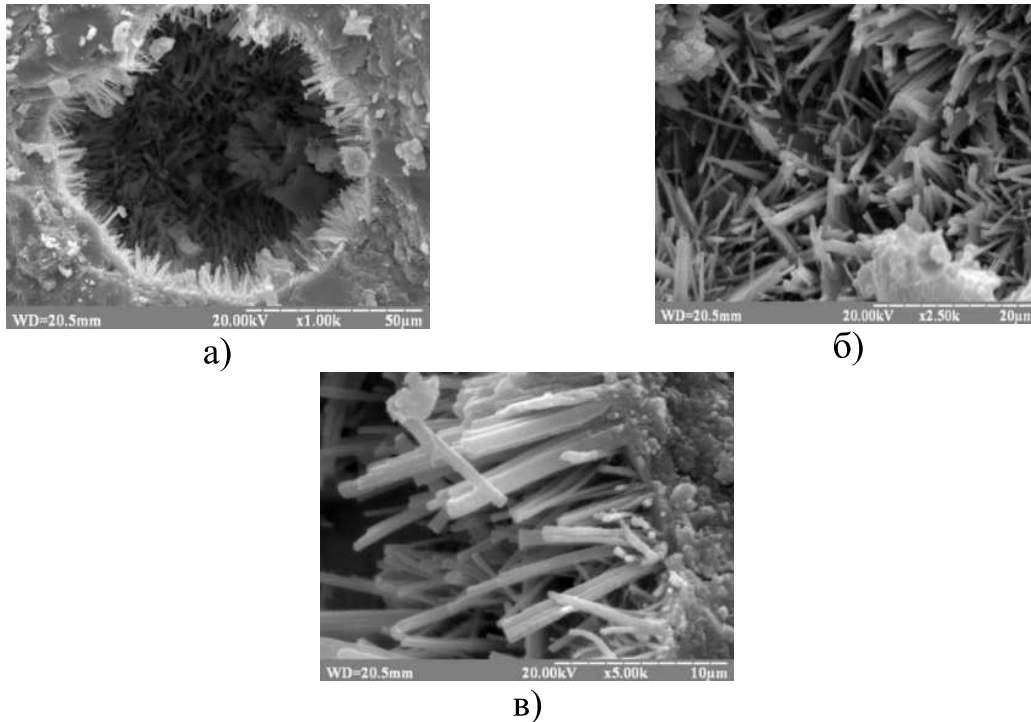


Рис.6. Мікроструктура цементного каменю, отриманого на основі білого портландцементу з додаванням 1% пластифікатора та 2.5% нанокарбонатної дисперсії після 28діб твердіння: збільшення x1000 (а), x2500 (б); x 5000 (в)

При введенні до пластифікованої цементної композиції нанокарбонатних добавок різного агрегатного стану на ранніх термінах твердіння трохи краще працює добавка у вигляді порошку: на 3-ю добу міцність таких зразків на 5...17 % перевищує міцність зразків, модифікованих нанокарбонатною дисперсією; на 7 добу показники міцності зразків при використанні нанокарбонатних добавок різного агрегатного стану майже не відрізняються, а на 28 добу найбільш міцними є зразки, що модифіковані нанокарбонатною дисперсією в кількості 2,5%. Ефект підвищення міцності порівняно з бездобавочною композицією становить майже 22%.

При використанні в якості карбонатної добавки дисперсії з розміром зерен (до 300 нм) має місце гальмування процесу перекристалізації еtringіту в моносульфатну форму та направлене утворення карбонатного еtringіту, що

надалі виступає як підкладка для направленої кристалізації волокнистих гідросилікатів кальцію.

При додаванні до складу білого портландцементу нанокарбонатних добавок, як у вигляді порошку, так і дисперсії, в пізні терміни твердіння (після 28 діб) має місце їх зв'язування у термодинамічно стабільні сполуки типу скоутиту, що будуть гарантувати стабільність у часі не тільки міцності, але й інших експлуатаційних властивостей отриманих матеріалів на їх основі.

Враховуючи особливості технології введення добавок у будівельній галузі, модифікація білого цементу нанокарбонатною дисперсією може бути використана при виготовленні декоративних будівельних розчинів та бетонів, а модифікація нанодобавкою у вигляді порошку краще підійде при отриманні сухих будівельних сумішей.

1. Белый портландцемент/ Зубехин А.П., Голованова С.П., Кирсанова П.В. под ред А.П.Зубехина.- Ростов на дону, 2004.- 263 с.

Белый portlandtsement/ Zubekhyn A.P., Holovanova S.P., Kyrzanova P.V. pod red A.P.Zubekhyna.- Rostov na donu, 2004.- 263 s.

2. Кузнецова Т.В., Сычев М.М., Осокин А.П., Корнеев В.Й., Судакас Л.Г. Специальные цементы: учебное пособие для вузов.- СПб:Стройиздат, 1997.- 313 с. Kuznetsova T.V., Sychev M.M., Osokyn A.P., Korneev V.I., Sudakas L.H. Spetsyalnye tsementy: uchebnoe posobyе dlia vuzov.- SPb:Stroiizdat, 1997.- 313 s.

3. Зубехин А.П., Голованова С.П., Кирсанова П.В. Супербелый портландцемент. Фазовый состав и технологи. Известия вузов, №1, 2004.- с. 41-43.

Zubekhyn A.P., Holovanova S.P., Kyrzanova P.V. Superbeliy portlandshchtsement. Fazovyyi sostav y tekhnolohy. Yzvestyia vuzov, №1, 2004.- s. 41-43.

4. Boysen, H. Structure and oxygen mobility in mayenite (Ca₁₂Al₁₄O₃₃): a high-temperature 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.

5. Толкачева, А. С. Фазовые переходы в майените Ca₁₂Al₁₄O₃₃ [Текст] / А. С. Толкачева, С. Н. Шкерин, И. В. Корзун, С. В. Плаксин, В. Р. Хрустов, Д. П. Ординарцев // Журнал Неорганической химии. – 2012. – Т. 57, № 7. – С. 1089–1093.

Tolkacheva, A. S. Fazovye perekhody v maienyte Ca₁₂Al₁₄O₃₃ [Tekst] / A. S. Tolkacheva, S. N. Shkeryn, Y. V. Korzun, S. V. Plaksyn, V. R. Khrustov, D. P. Ordynartsev // Zhurnal Neorhanycheskoi khymyy. – 2012. – Т. 57, № 7. – С. 1089–1093.

6. Кузнецова Т.В. Алюминатные и сульфоалюминатные цементы.- М.: Стройиздат, 1086.- 208 с.

Kuznetsova T.V. Alumynatnye y sulfoalumynatnye tsementy.- M.: Stroiizdat, 1086.- 208 s.

7. Саницький М.А., Соболев Х.С., Марків Т.Є. Модифіковані композиційні цементы: навч. посібник. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2010. – 132 с.

Sanytskyi M.A., Sobol Kh.S., Markiv T.Ie. Modyfikovani kompozytsiini tsementy: navch. posibnyk. – Lviv: Vydavnytstvo Lvivskoi politekhniky, 2010. – 132 s.

8. Кропивницька Т. П. Вплив карбонатних добавок на властивості портландцементу композиційного / Т. П. Кропивницька, М. А. Саницький, І. М. Гев'юк // Вісник Національного університету "Львівська політехніка" : Теорія і практика будівництва. – 2013. – № 755. – С. 214–220. – ISSN 0321-0499.

Kropyvnytska T. P. Vplyv karbonatnykh dobavok na vlastyvoli portlandtsementu kompozytsiinoho / T. P. Kropyvnytska, M. A. Sanytskyi, I. M. Hev`iuk // Visnyk Natsionalnoho universytetu "Lvivska politekhnika" : Teoriia i praktyka budivnytstva. – 2013. – № 755. – S. 214–220. – ISSN 0321-0499.

9. Пушкарьова К.К. Особливості модифікації портландцементу карбонатними добавками різного ступення диспергації / Пушкарьова К.К., Каверин К.О., Гайдачук Д.Р. // Зб. наук. праць «Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка» № 60 (ISSN 2413-7693) – 2019. Київ – с. 28-33.

Pushkarova K.K. Osoblyvosti modyfikatsii portlandtsementu karbonatnymy dobavkamy riznogo stupennia dysperhatsii / Pushkarova K.K., Kaveryn K.O., Haidachuk D.R. // Zb. nauk. prats «Budivelni materialy, vyroby ta sanitarna tekhnika» № 60 (ISSN 2413-7693) – 2019. Kyiv – s. 28-33.

10. Бенштейн, Ю. И. Кристаллизация гидратных новообразований цементного камня накарбонатной подложке [Текст] / Ю. И. Бенштейн // Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева. – М.: МГУ, 1974. – Вып. 68. – С. 16–22.

. Benshtein, Yu. Y. Krystallyzatsyia hydratnykh novoobrazovanyi tsementnoho kamnia nakarbonatnoi podlozhke [Tekst] / Yu. Y. Benshtein // Trudy MKhTY um. D.Y. Mendeleeva. – М.: МНУ, 1974. – Вып. 68. – С. 16–22.

11. G.Kakali, S. Tsivilis, E. Aggeli, M.Bati, Hydration products of C₃A, C₃S and Portland cement in the presence of CaCO₃ // Cement and Concrete Research, 30, 2000, p.1073-1077.

11. G.Kakali, S. Tsivilis, E. Aggeli, M.Bati, Hydration products of C₃A, C₃S and Portland cement in the presence of CaCO₃ // Cement and Concrete Research, 30, 2000, p.1073-1077.

12. Пушкарьова К.К., Гадайчук Д.Р., Кушнерова Л.О., Мазур В.О., Іонов Д.С. Особливості процесу гідратації мінералу C₃A в присутності нанокарбонатних добавок//«Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка» № 64 (ISSN 2413-7693) – 2021. Київ – с. 28-33.

Pushkarova K.K., Hadaichuk D.R., Kushnierova L.O., Mazur V.O., Ionov D.S. Osoblyvosti protsesu hidratatsii mineralu C₃A v prysutnosti nanokarbonatnykh dobavok//«Budivelni materialy, vyroby ta sanitarna tekhnika» № 64 (ISSN 2413-7693) – 2021. Kyiv – s. 28-33.

13. Elmer T. Carlson and Horace A. Berman /Some Observations on the Calcium Aluminate Carbonate Hydrates// J Res Natl Bur Stand A Phys Chem. 1960 Jul-Aug; 64A(4): 333–341, published online 1960 Aug 1. doi: [10.6028/jres.064A.032](https://doi.org/10.6028/jres.064A.032)

14. Mingli Cao, Xing Ming, Kaiyu He, Li Li and Shirley Shen "Effect of Macro-, Micro- and Nano-Calcium Carbonate on Properties of Cementitious Composites. - Materials 2019, 12, 781. <https://doi.org/10.3390/ma12050781>