

УДК 666.963.3/4.669.15-198

*Дюжилова Н.О., асистент,
Київський національний університет
будівництва і архітектури, м. Київ*

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ГАЗОСИЛКАТНОЇ МАТРИЦІ В СИСТЕМІ “CaO – Al₂O₃ – Ca(OH)₂ – SiO₂ – Al – FeSi – H₂O”

Відомо, що газосилікатні матеріали (ніздрюваті силікати) характеризуються наявністю рівномірно розподілених пор ніздрюватого виду та відносяться до групи ефективних теплоізоляційних матеріалів [1].

Найважливішим компонентом газосилікатних мас є вапняно-кремнеземисте в'язуче, яке в процесі тепловологісної обробки активно сприяє синтезу низькоосновних гідросилікатів кальцію, які забезпечують будівельно-технологічні властивості. Для ніздрюватих матеріалів якість виробів визначається не тільки їх мінеральним складом, але й особливостями структури.

Структура газосилікатного виробу характеризується особливостями внутрішньої будови матеріалу, який складається з міжчарункових перегородок і порового простору. Структуру міжчарункових перегородок визначають: мінеральний склад, будова, ступінь кристалізації та дисперсність новоутворень гідротермального синтезу; структуру порового простору – кількість та якість мікро- та макропор, їх співвідношення [2].

Формування якісної структури міжчарункових перегородок в технологічному процесі залежить від ряду факторів: природи, особливості побудови та властивостей вихідних сировинних матеріалів, складу газосилікатної суміші, умов і режимів тепловологісної обробки.

Критеріями оцінки структури газосилікатного матеріалу є показники середньої густини, міцності, теплопровідності, усадки та довговічності. Отримання газосилікатних виробів, які суміщують низькі показники густини та теплопровідності та одночасово високі показники міцності та довговічності є складною задачею, яка може бути вирішена при використанні комплексу технологічних прийомів [3].

Метою даної роботи є вивчення впливу відходів дроблення феросиліцію на формування структури газосилікату до і за умов автоклавної обробки.

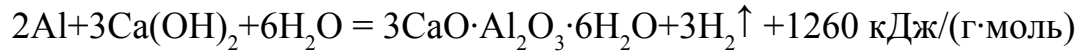
Сировинну суміш отримували шляхом спільного перемішування цементу, вапняно-кремнеземистого в'язучого, піщаного шламу, води, добавок феросплавного виробництва та водної суспензії алюмінієвої пасти (пудри). Вапняно-кремнеземисте в'язуче готували спільним помелом вапна та піску у співвідношенні 1:1,8 до питомої поверхні 550 м²/кг, активність в'язучого становила 44%.

У лабораторних умовах автоклавну обробку зразків матеріалу розмірами 10x10x10 см проводили при тиску 1,2 МПа при температурі 190°C по режиму 1-4-1,5 год.

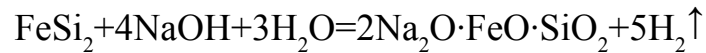
Дослідження фізико-хімічних особливостей процесів структуроутворення автоклавної газосилікатної матриці проводили з використанням рентенофазового, диференційно-термічного та мікроскопічного методів досліджень.

Дослідження тонкої кристалічної структури зразків проведено методом трансмісійної електронної мікроскопії на приладі TEM 125К. Отримані результати трактували згідно з даними, які наведені в [4] та прикладного програмного пакету diffracto-6.18/c.

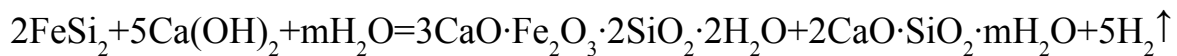
Традиційно в газосилікатних матеріалах процес газовиділення та початкового структуроутворення супроводжується виділенням тепла за рахунок протікання хімічної реакції поміж вапном та алюмінієм, а також за рахунок гідратації мінералів портландцементу [2]:



А у випадку використання сплаву феросиліцію (ФС-45) [5], реакція виділення водню проходить навіть при взаємодії розчину лугу невеликої концентрації. Ця реакція супроводжується виділенням тепла та протікає по наступній формулі:



Так як в роботі в якості феросиліцію використовувались відходи дроблення феросплаву марки ФС-65, то газовиділення в умовах водного розчину вапна можливо протікатиме по наступній реакції:



У результаті проходження даних хімічних реакцій виділяється водень та утворюються октаедричні кристали залізного гідрогранату $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ з основним дифракційним сплеском в діапазоні 0,277-0,280 нм та пластинчато-призматичні кристали двохкальцієвого гідросилікату $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ $d=0,426; 0,398; 0,354; 0,304; 0,290; 0,280; 0,277; 0,270; 0,260; 0,256; 0,252; 0,242; 0,231; 0,218; 0,210; 0,208; 0,206; 0,203; 0,202; 0,193; 0,189; 0,184; 0,182; 0,165; 0,157$ нм (рис. 1, кр. 2). Для першого характерна дегідратація при (-)450-580°C, для другого – (-)430-480°C з подальшою кристалізацією при температурі вище 600°C неорієнтованого $\beta\text{-C}_2\text{S}$ (рис. 2, кр. 2).

Також в продуктах гідратація фіксується досить значна кількість гідросилікатів і силікатів заліза виду чамозіту $\text{Fe}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ $d=0,71; 0,39; 0,355; 0,27; 0,252; 0,215; 0,155$ нм, чкоридоїту $\text{FeAl}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_2$ $d=0,476; 0,342; 0,308; 0,298; 0,291; 0,277; 0,270; 0,263; 0,249; 0,245; 0,236; 0,233; 0,193; 0,186$ нм, алюмінієвого фероантофіліту $\text{Fe}_5\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{22}(\text{OH})_{22}$ $d=0,388; 0,322; 0,304; 0,290; 0,284; 0,258; 0,256; 0,251; 0,233; 0,216; 0,213; 0,197; 0,187; 0,182$ нм і фаяліту FeSiO_4 $d=0,524; 0,39; 0,354; 0,305; 0,281; 0,263; 0,256; 0,249; 0,241; 0,231; 0,207; 0,184; 0,165; 0,163; 0,154$ нм. Серед новоутворень штучного каменю присутні фази, які характерні для кальцієво-алюмінієво-залізистих гідросилікатів: епідот $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe}) \text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ $d=0,708; 0,399; 0,349; 0,337; 0,319; 0,298; 0,281; 0,258; 0,252; 0,245; 0,239; 0,228; 0,216; 0,210; 0,206; 0,204; 0,202; 0,191; 0,166; 0,162; 0,157$ нм, ломбаардіт $\text{Ca}_{10}\text{Fe}_5\text{Al}_{27}\text{Si}_{18}\text{O}_{89}(\text{OH})_5$ $d=0,351; 0,324; 0,290; 0,284; 0,241; 0,215; 0,212; 0,187; 0,162; 0,155$ нм, маргарит $\text{CaAl}_2(\text{Al}_2\text{Si}_2)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ $d=0,482; 0,440; 0,426; 0,320; 0,277; 0,254; 0,251; 0,242; 0,233; 0,216; 0,208; 0,1914$ 0,167 нм, бабінгтоміт $\text{CaFe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{Si}_5\text{O}_{14}(\text{OH})$ $d=0,67; 0,44; 0,312; 0,263; 0,256; 0,233; 0,224; 0,220; 0,207; 0,202; 0,197; 0,181; 0,164$ нм, тунгусіт $\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2\cdot 2(\text{Fe}(\text{OH})_2)$ $d=0,55; 0,417; 0,36; 0,312; 0,301; 0,181; 0,161; 0,157$ нм, вайракіт $\text{CaAl}_2(\text{SiO}_3)_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $d=0,686; 0,56; 0,482; 0,342; 0,339; 0,324; 0,291; 0,277; 0,250; 0,242; 0,221; 0,209; 0,193; 0,188; 0,184$ нм, лавсоніт $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ $d=0,64; 0,48; 0,458; 0,417; 0,324; 0,291; 0,263; 0,239; 0,213; 0,189; 0,155$ нм (рис. 1, кр. 2).

Інші гідросилікатні фази аналогічні фазам контрольного складу - $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_2$, $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$, $\text{C}_4\text{S}_3\text{H}$, CSH_2 , $\text{CSH}(\text{B})$, $\text{C}_2\text{S}_3\text{H}_2$, $\text{C}_3\text{S}_6\text{H}_6$ і $\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_3$ (рис. 1 кр. 1). Слід зазначити, що добавка феросиліцію в кількості 5% від маси алюмінієвого газотворювача сприяє збільшенню кількості гілебрандиту, гіролітуафвіліту та ксонотліту та утворенню нових гідросилікатних фаз, таких як: некоїт $\text{C}_3\text{S}_6\text{H}_8$, представлений заплутано-волокнистими масами та кристалами у вигляді планок (рис. 3, поз. б, д, ж), $d=0,458; 0,416; 0,336; 0,304; 0,291; 0,281; 0,246; 0,2364; 0,228; 0,220; 0,210; 0,190; 0,165$ нм (рис. 1, кр.2), який дегідратує при (-)700-750°C з подальшою кристалізацією при (+)750-800°C з утворенням $\beta\text{-C}_2\text{S}$ і $\alpha'\text{-SiO}_2$; кальцієвий хондродит

C_5S_2H з подовженими призматичними кристалами (рис. 3, поз. ж) $d=0,546; 0,426; 0,398; 0,369; 0,331; 0,302; 0,291; 0,284; 0,277; 0,257; 0,254; 0,251; 0,249; 0,246; 0,236; 0,202; 0,190; 0,189; 0,184; 0,180; 0,165; 0,155$ нм (рис. 1, кр. 2) значна втрата маси в інтервалі температур $650-700^\circ C$ (рис. 2, кр. 2, крива ТГ); делаїт C_6S_3H $d=0,69; 0,47; 0,342; 0,334; 0,306; 0,298; 0,263; 0,258; 0,249; 0,229; 0,227; 0,224; 0,213; 0,200; 0,193; 0,163$ нм у вигляді пластинок та призм (рис. 3, поз. ж), який дегідратує при $(-)/980^\circ C$ з утворенням неорієнтованого $\beta-C_2S$ (рис. 2, кр. 2).

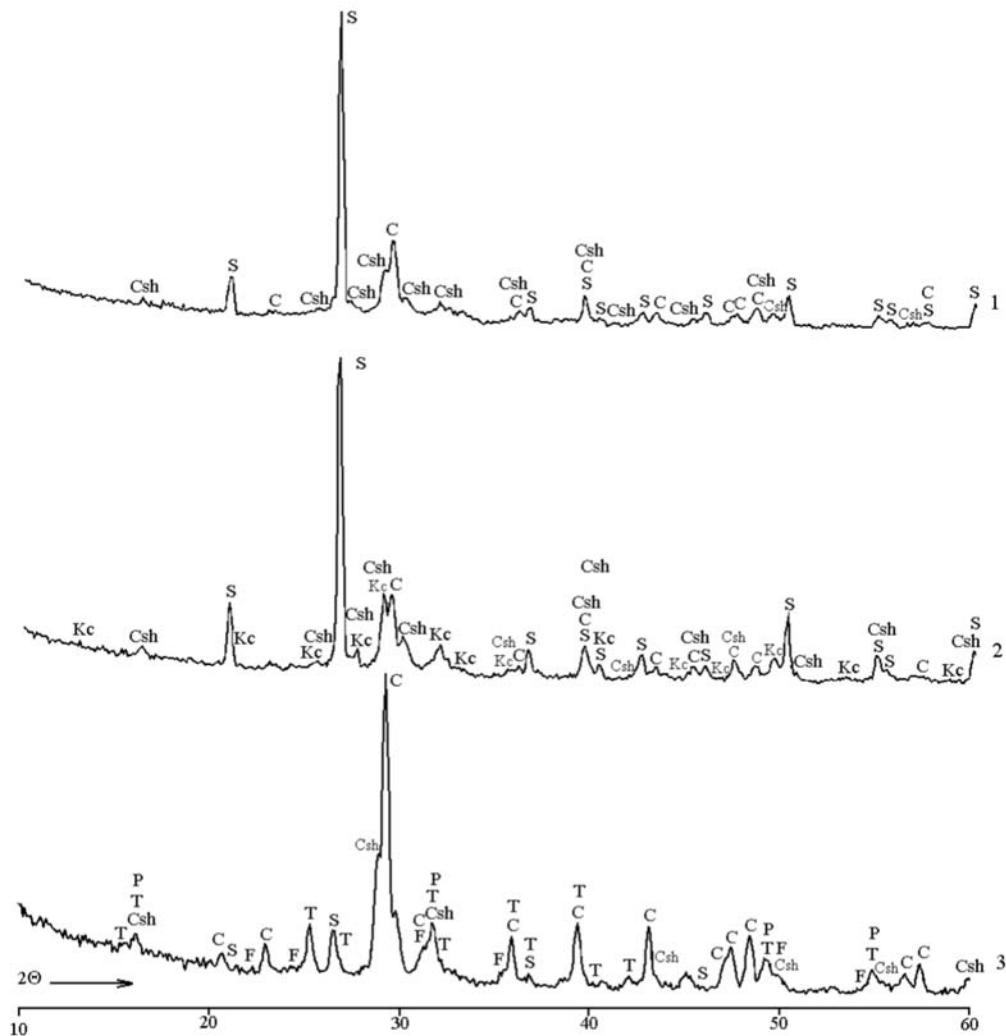


Рисунок 1 - Рентгенограми зразків пористого матеріалу в системі “ $CaO - Al_2O_3 - Ca(OH)_2 - SiO_2 - Al - FeSi - H_2O$ ” після автоклавної обробки:
 1 – контрольний склад; 2 – з добавкою FeSi в кількості 5% від маси алюмінієвої пасти;
 3 - з добавкою FeSi в кількості 10% від маси алюмінієвої пасти та пластифікатору в кількості 15%. Позначення: Q - $\beta-SiO_2$, C - $CaCO_3$, A - C_3AH_6 , G - $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot (6-2x)H_2O$, R - $C_5S_6H_3$, P - CSH_2 , Ng - $CSH(B)$, Gb - $C_2SH(A)$, Gr - $C_2S_3H_2$, Af - $C_3S_2H_2$, O - $C_3S_6H_6$, F - C_4S_3H

Добавка феросиліцію значно змінює макроструктуру матеріалу (рис. 3, поз. б) в порівнянні з макроструктурою матеріалу контрольного (рис. 3, поз. а). Відзначається збільшення середньої товщини міжчарункових перегородок від 0,33 до 0,667 мм, в яких знаходяться достатньо рівномірно розподілені замкнуті сфероїдальні чарунки з середнім діаметром від 0,1 до 0,267 мм. Середній діаметр сфероїдальних чарунок становить

величину від 0,417 до 0,633 мм (рис. 3, поз. а), які в структурі матеріалу розміщені досить нерівномірно. В макроструктурі матеріалу спостерігаються незначні ділянки з наскрізною пористістю з середнім діаметром 0,148-0,320 мм.

Незважаючи на деяку нерівномірність в розподіленні чарунок, даний тип структури значно підвищує міцнісні характеристики матеріалу на 94 %, зменшує середню густину на 8,83 % та водопоглинання на 14 % в порівнянні з параметрами контрольного складу. Наявність в міжчарункових перегородках приховано кристалічних мас, армованих подовженими кристалами як гідросилікатів кальцію, так і силікатів заліза підвищує міцність при стиску при 10% навантаженні, а також сприяє підвищенню міцності як при згині, так і при розтягу. Слід зазначити, що даний тип структури підвищує тріщиностійкість штучного конгломерату та зменшує усадочні деформації.

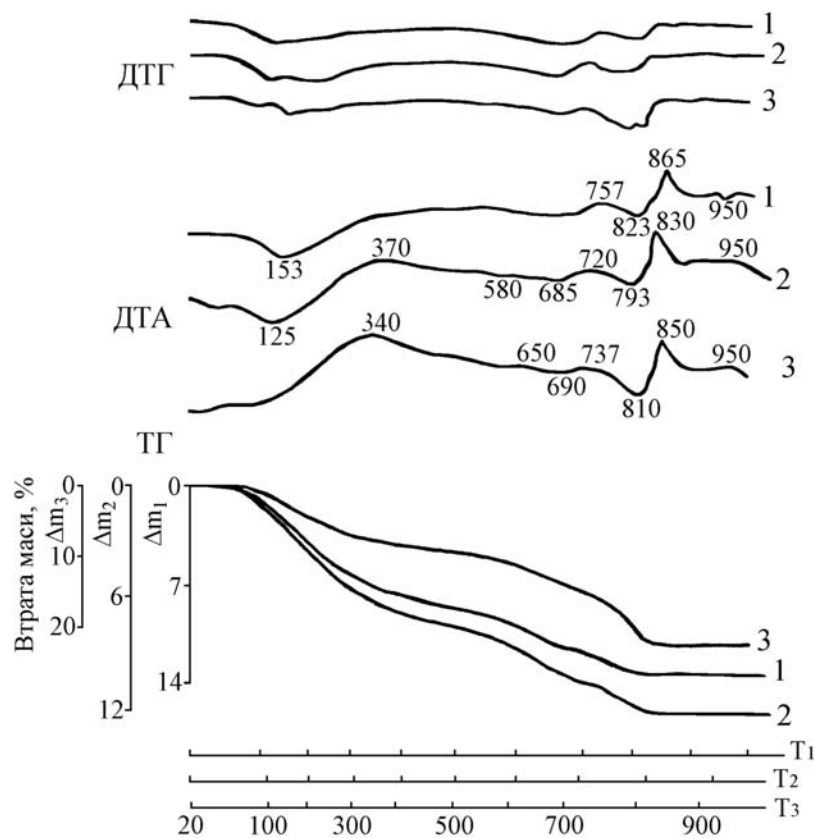


Рисунок 2 - Термограми зразків пористого матеріалу в системі “CaO – Al₂O₃ – Ca(OH)₂ - SiO₂ – Al – FeSi - H₂O” після автоклавної обробки:
1 – контрольний склад; 2 – з добавкою FeSi в кількості 5% від маси алюмінієвої пасти;
3 - з добавкою FeSi в кількості 10% від маси алюмінієвої пасти та пластифікатору в кількості 15%

Уведення в сировинну суміш 10% феросиліцію сумісно з 15% пластифікатору значно покращує як процес структуроутворення (рис. 1, рис. 2, кр. 3), так і утворення та розподілення чарунок у матеріалі в порівнянні з процесом структуроутворення суміші контрольного складу (рис. 3. поз. а). Середня товщина перегородок поміж чарунками сфероїдальної форми ($\varnothing_{\text{ср}}$ від 0,233 до 0,467 мм) становить величину 0,133-0,533 мм, в яких розміщуються сфероїдальні та еліпсоїдні чарунки с середнім розміром 0,002-0,233 мм). Внутрішня поверхня чарунок та перегородок пронизана продовженими призматичними кристалами гідросилікатних фаз, що, в свою чергу, значно підвищує міцнісні характеристики штучного каменю. Фазовий

склад даного штучного каменю складається, в основному, з превалюванням низькоосновних гідросилікатів кальцію виду $CSH(I)$ ($d=0,308; 0,281; 0,184$ нм), C_6S_6H ($d=0,307; 0,285; 0,185; 0,160$ нм), $C_2S_3H_2$ ($d=0,43; 0,387; 0,335; 0,209; 0,188$ нм), тобермориту $1,13$ нм ($d=0,5; 0,43; 0,394; 0,304; 0,285$ нм) над середньоосновними виду C_4S_3H ($d=0,335; 0,299; 0,248; 0,230$ нм) і $C_3S_2H_3$ ($d=0,55; 0,43; 0,39; 0,304; 0,285$ нм) (рис. 1, кр. 3), дегідратація яких фіксується при температурах (-)490, 580, 690 і 810°C з подальшою кристалізацією при температурах (+)650, 737, 850 і 950°C безводних фаз виду α -, β -CS, β - C_2Si і α' - SiO_2 . (рис. 3, поз. в, е, з), аналогічно вище наведеній мікроструктурі штучного каменю (рис. 3, поз. б, д, ж).

Серед алюмо-залізистих кальцієвих гідросилікатів на кривій РФА фіксуються $C_3AS_{1,6}H_{2,8}$ ($d=0,187; 0,162$ нм), $C_3FS_2H_2$ ($d=0,304; 0,250; 0,210; 0,201$ нм), $C_3F(SiO_2)_{0,24} \cdot 5,16H_2O$ ($d=0,50; 0,28; 0,228; 0,209$ нм), CAS_2H_4 ($d=0,299; 0,250; 0,240; 0,209; 0,188; 0,160$ нм), C_2FH_5 ($d=0,540; 0,286; 0,250$ нм), $Ca_2Al_2Si_3O_{10}(H_2O)$ ($d=540; 0,430; 0,350$ нм), $Ca_3(Al, Fe)_2(OH)_4(SiO_4)_3$ ($d=0,307; 0,220; 0,191; 0,167$ нм). Після дегідратації при температурах (-)490, 580, 690 і 810°C з подальшою кристалізацією при температурах (+)650, 737, 850 і 950°C безводних фаз виду $C_3AS_{1,6}$, C_3FS_2 , $C_3F(SiO_2)_{0,24}$, CAS_2 , C_2F , $Ca_2Al_2Si_3O_{10}$, $Ca_3(Al, Fe)_2(SiO_4)_3$.

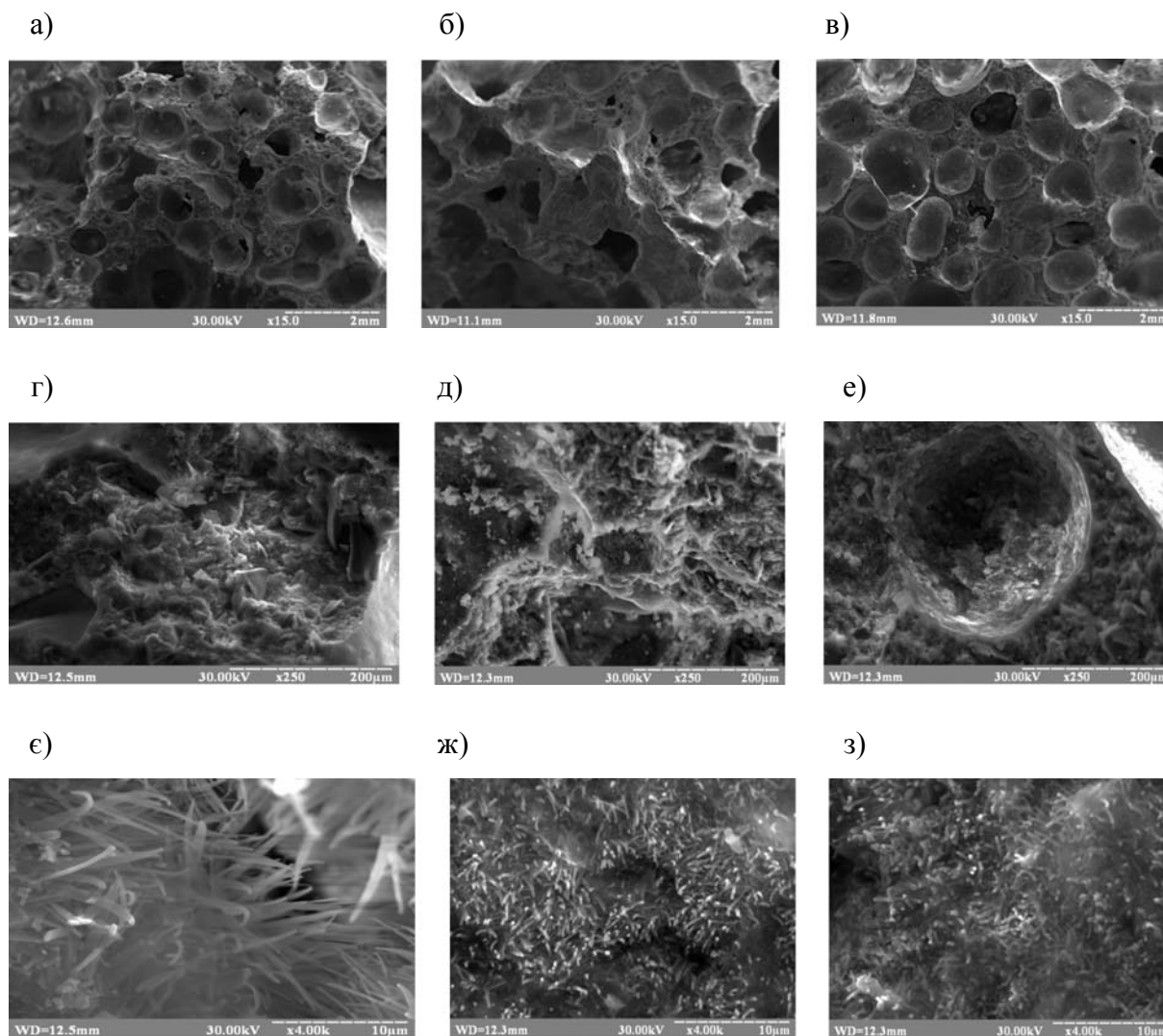


Рисунок 3 - Електронні мікрофотографії поверхні сколу зразка композиції системи “ $CaO - Al_2O_3 - Ca(OH)_2 - SiO_2 - Al - FeSi - H_2O$ ” після автоклавної обробки: а, г, є – контрольний склад; б, д, ж - з добавкою $FeSi$ в кількості 5% від маси алюмінієвої пасту; в, е, з - з добавкою $FeSi$ в кількості 10% від маси алюмінієвої пасту

Наявність в міжчарунковому просторі (рис. 3, поз. б, в, д, е, ж, з) вищезазначених фаз підтверджено даними ТЕМ (рис. 4 – рис. 5).

Нанокристали гідросилікатних фаз представлені голчатими монокристалічними продуктами гідратації C_2SH_2 , $C_2S_3H_2$ і C_6S_6H розмірами порядку 60-80 нм і пластинчатими гіроліту, C_2SH_2 і CSH_2 та призматичними нанокристалами $C_3S_2H_3$, C_2SH , $C_2SH(B)$ розмірами порядку 25-45 нм. Відповідні мікродифракційне та світлопольне зображення яких наведено на рис. 4. Сорбція пластифікатору на продуктах гідратації спостерігається у вигляді сфероїдних часток на рис. 4 б, в.

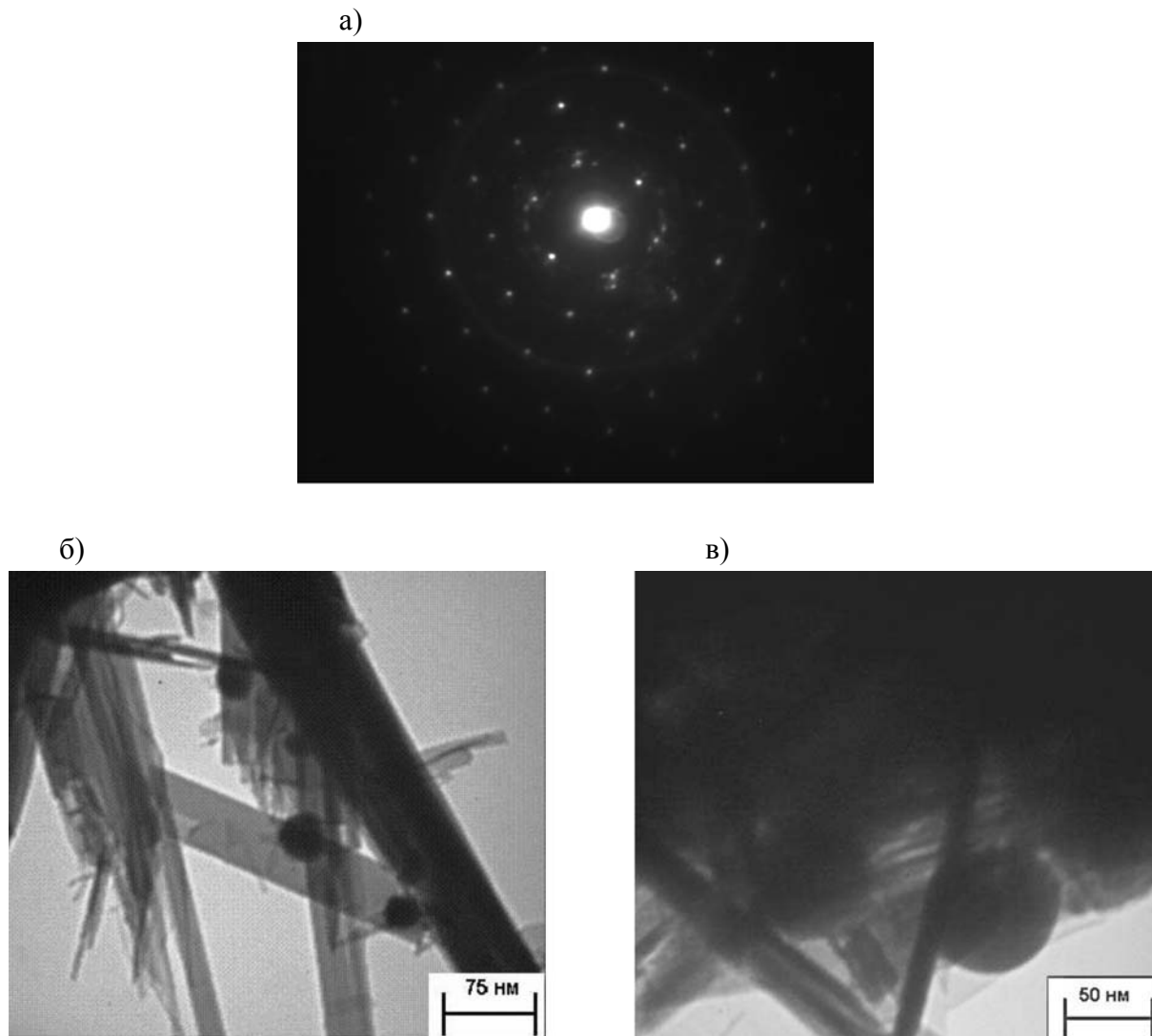


Рисунок 4 - Мікродифракція (а) від голчатих нанорозмірних кристалів гідросилікатних фаз та її світлопольне зображення (б, в)

Таким чином, узагальнюючи результати виконаних досліджень про роль відходів дроблення феросиліцію в формуванні структури газосилікату в розглянутій модельній системі “ $CaO - Al_2O_3 - Ca(OH)_2 - SiO_2 - Al - FeSi - H_2O$ ”, можна зробити наступні висновки:

- при введенні в сировинну суміш 5% феросиліцію утворення первинної порової структури проходить за рахунок виділення водню при хімічній взаємодії поміж вапном, алюмінієвою пастою та феросиліцієм, первинна міцність якої забезпечується за рахунок кристалізації кубічного шестиводного алюмінату кальцію, $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, $2CaO \cdot SiO_2 \cdot mH_2O$ та гідратації мінералів портландцементу;

БУДІВЕЛЬНІ МАТЕРІАЛИ, ВИРОБИ ТА САНІТАРНА ТЕХНІКА

- пори в структурі матеріалу розташовуються нерівномірно, середній діаметр сфероїдальних чарунок становить величину від 0,1 до 0,267 мм при товщині міжчарункових перегородок від 0,33 до 0,667 мм. В макроструктурі матеріалу спостерігаються незначні участки з наскрізною пористістю с середнім діаметром 0,148-0,320 мм. Незважаючи на деяку нерівномірність в розподіленні чарунок, даний тип структури значно підвищує міцносні характеристики матеріалу на 94 %, зменшує середню густину 8,83 % та водопоглинання 14 % в порівнянні з параметрами контрольного складу;

- утворення вторинної порової структури матеріалу відбувається в умовах автоклавної обробки за рахунок проходження хімічних реакцій поміж вапном та кремнеземистим наповнювачем з утворенням в міжчарункових перегородках волокнистих та голчатих кристалів низькоосновних гідросилікатів кальцію виду $C_2SH(A)$, $C_3S_6H_8$, C_5S_2H , $Fe_3Si_2O_5(OH)_4$, $FeAl_2SiO_5(OH)_2$, $Fe_5Al_4Si_6O_{22}(OH)_{22}$, Fe_2SiO_4 , $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, $Ca_2(Al, Fe)Al_2Si_3O_{12}(OH)$, $Ca_{10}Fe_5Al_{27}Si_{18}O_{89}(OH)_5$, $CaAl_2(Al_2Si_2)O_{10}(OH)_2$, $CaFe^{2+}Fe^{3+}Si_5O_{14}(OH)$, $Ca_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 2(Fe(OH)_2)CaAl_2(SiO_3)_4 \cdot 2H_2O$, армованих фазами від газоутворення;

- при введенні в сировинну суміш 10% феросиліцію з 15% пластифікатору утворення первинної порової структури проходить за рахунок виділення водню при хімічній взаємодії поміж вапном, алюмінієвою пастою та феросиліцієм, первинна міцність якої забезпечується за рахунок кристалізації кубічного шестиводного алюмінату кальцію, $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, $2CaO \cdot SiO_2 \cdot mH_2O$ та гідратації мінералів портландцементу;

- середня товщина перегородок поміж чарунками сфероїдальної форми ($\varnothing_{сеп}$ від 0,233 до 0,467 мм) становить величину 0,133-0,533 мм, в яких розміщуються сфероїдальні та еліпсоїдні чарунки с середнім розміром 0,002-0,233 мм); відмічено рівномірне розподілення чарунок у матеріалі в порівнянні з процесом пороутворення суміші контрольного складу та сумішей с добавками 5% феромарганцю та феросиліцію;

- утворення вторинної порової структури матеріалу відбувається в умовах автоклавної обробки за рахунок проходження хімічних реакцій поміж вапном та кремнеземистим наповнювачем з утворенням в міжчарункових перегородках волокнистих та голчатих кристалів низькоосновних гідросилікатів кальцію виду $CSH(I)$, C_6S_6H , $C_2S_3H_2$, тобермориту 1,13 нм, C_4S_3H , армованих алюмо-залізистими кальцієвими гідросилікатами виду $C_3AS_{1,6}H_{2,28}$, $C_3FS_2H_2$, $C_3F(SiO_2)_{0,24} \cdot 5,16H_2O$, C_2FH_5 , $Ca_2Al_2Si_3O_{10}(H_2O)$ і $Ca_3(Al, Fe)_2(OH)_4(SiO_4)_3$;

- за допомогою методу трансмісійної електронної мікроскопії в штучному камені на нанорівні встановлено два типи надструктур: перший тип представлений пластинчастими нанокристаллами гіроліту, C_2SH_2 і CSH_2 та призматичними нанокристаллами $C_3S_2H_3$, C_2SH , $C_2SH(B)$ розмірами порядку 25-45 нм; другий тип - монокристалічними продуктами гідратації $C_5S_6H_3$, C_2SH_2 , $C_2S_3H_2$ і C_6S_6H розмірами порядку 60-80 нм; на макрорівні – приховано кристалічними фазами гідросилікатів кальцію, армованих подовженими призматичними кристаллами $C_3S_2H_3$, C_2SH , $C_2SH(B)$, фаяліту, $C_3FS_2H_2$, C_2FH_5 , $Ca_3(Al, Fe)_2(OH)_4(SiO_4)_3$ розміром 1,5-3,5 мкм;

- встановлено, що введення 5-10 % відходів дроблення феросиліцію від маси алюмінієвої пасти, дозволяє отримати штучний камінь середньою густиною 540-580 кг/м³, міцністю при стиску 4,5-5,2 МПа та водопоглинанням 33-38,5%. При цьому відбувається зменшення середньої густини матеріалу на 8 % при збільшенні його міцності на 20% в порівнянні з контрольним складом.

ЛІТЕРАТУРА

1. С.А. Антипина Роль волластонита в формировании структуры газосиликата / С.А. Антипина, В.Н. Смирнская // Материалы III Всероссийской научной конференции “Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий”, 2-4 сентября 2004. – Томск: Изд-во ТПУ, 2004. – С. 6-8.
2. Обзор рынка изделий из ячеистого бетона (газобетона, газосиликата, пенобетона) в России / Демонстрационная версия, Москва, сентябрь, 2010 // www.infomine.ru
3. Захарченко П.В. Конструкционно-теплоизоляционный ячеистый бетон автоклавного твердения плотностью 300 кг/м³ / Захарченко П.В., Дюжилова Н.А, Рудченко Д.Г. // Науково-технічний збірник “Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка” – 2011. - №40 - С. 85-93.
4. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. Учебное пособие. – М.: Высшая школа, 1984. – 335 с.
5. Драгомирецкая Л.А. Вспучивание цементно-известково-песчаной композиции с помощью комплексного газообразователя на основе ферросилиция: Автореф. дис....канд.техн. наук: 05.17.11. – К.: НИИСМИ, 1984, - 21 с.