

Pigmenty nieorganiczne do barwienia wyrobów wapienno-piaskowych

Inorganic pigments for colouring sand-lime products

1. Wstęp

Wyroby wapienno-piaskowe należą do materiałów budowlanych o dużej trwałości (1). Są one stosowane do wznoszenia nie tynkowanych ścian zewnętrznych, mają więc charakter wyrobów lico-nych. Prasowane na sucho, mają dobry wygląd zewnętrzny, posiadają kształt prawidłowego prostopadłościanu o równoległych krawędziach i kątach prostych, nie mają odkształceń ani innych większych wad powierzchniowych. W zależności od rodzaju zastosowanego piasku barwa wyrobów jest biała do jasnoszarej. Mamy więc do czynienia z monotonią barwy białej, która w procesie starzenia się wyrobów przybiera odcienie szarości, obniżając atrakcyjność elewacji. Spowodowane to jest właściwościami hydrofilowymi wyrobów i ich znaczną nasiąkliwością. Sposobem uatrakcyjnienia walorów użytkowych tych materiałów budowlanych jest ich barwienie. Nawet ograniczenie barwienia jedynie do materiałów przeznaczonych do wykonywania elewacji to skala wykorzystanych środków barwiących jest znaczna, toteż pigmenty przeznaczone do tego celu oprócz podstawowych właściwości użytkowych powinny mieć również niską cenę.

Ze znanych metod barwienia w przypadku wyrobów wapienno-piaskowych można zastosować następujące:

- barwienie „w masie”,
- barwienie przez nasączenie solami mineralnymi,
- barwienie powierzchniowe.

Barwienie „w masie” polega na dodaniu ustalonej doświadczonej ilości nieorganicznego pigmentu do zestawu surowcowego, na początku procesu produkcyjnego i poddaniu wraz ze wszystkimi składnikami masy pełnemu cyklowi technologicznemu. Musi być przy tym spełniony warunek dobrej jednorodności całej masy. Zaletą tej metody są małe nakłady inwestycyjne. Natomiast głównym warunkiem ekonomicznym jest niska cena stosowanego pigmentu, co jest szczególnie ważne wobec powszechności masowego stosowania tych wyrobów.

1. Introduction

Sand-lime products are among high-durability building materials (1). They are applied to erecting non-plastered external walls, therefore they have the character of facing materials. Dust-pressed, they have a good external appearance, they are shaped as rectangular prisms with parallel sides and right angles, as well as they are free of deformations and other major surface flaws. Depending on sand employed, the products are coloured from white to light grey. As a result of this, we deal with a monotony of white colour that in the process of ageing assumes a greyish tint, thus reducing the attractiveness of elevation. This fact results from hydrophilic properties of the products and their considerable absorbability. The attractiveness of the functional value of these building materials can be increased by their dyeing. Even if colouring is limited only to materials intended for elevations, the amount of colouring agents used is substantial and this is why the pigments employed to this purpose should be cheap, in addition to their basic functional properties.

From among known colouring methods, the following ones can be applied in the case of sand-lime products:

- colouring in the mass,
- colouring by soaking with mineral salts,
- surface colouring.

Colouring in the mass consists in adding experimentally established quantity of an inorganic pigment to a set of raw materials at the beginning of the production process and subjecting it, together with all components of the treated mass, to a full technological cycle. It is worth to add that the condition of a good homogeneity of the whole mass has to be met. The advantage of the above methods is a low investment cost. The main economic condition for the pigment employed is its low price, which is of importance due to the application of these products on a large scale.

Podstawowymi surowcami do produkcji wapienno-piaskowych materiałów budowlanych są: piasek kwarcowy, wapno niegaszone oraz woda. Proces autoklawizacji przebiega w temperaturze od 200 do 225°C i pod ciśnieniem 12÷16 MPa w ciągu 7÷8 godzin.

W czasie procesu autoklawizacji powstają uwodnione krzemiany wapieniowe, a proces ten przyspiesza temperatura i ciśnienie pary wodnej, zwłaszcza że rozpuszczalność krzemionki wzrasta w tych warunkach (2, 3). Obok tych czynników na szybkość powstawania uwodnionych krzemianów wapnia duży wpływ ma uziarnienie piasku. Szybkość powstawania nowych faz jest największa pomiędzy piątą a ósmą godziną autoklawizacji (4). Powierzchniowa rozpuszczalność ziaren piasku zwiększa się czterokrotnie podczas wzrostu temperatury autoklawizacji z 175°C do 225°C. Główny udział w powstających fazach mają C-S-H oraz tobermoryt ($C_5S_6H_6$), które decydująco wpływają na wytrzymałość wyrobów wapienno-piaskowych (2, 3, 5). Dyczek (5) wykazał, że najkorzystniejszy jest w wyrobach stosunek C-S-H do tobermorytu wynoszący 1,0.

Atrakcyjność wyrobów wapienno-piaskowych znacznie wzrasta w przypadku ich barwienia. Równocześnie zastosowane pigmenty nie mogą wpływać na pogorszenie właściwości elementów wapienno-piaskowych, w szczególności jej wytrzymałości i mrozoodporności. Ważnym czynnikiem jest również trwałość barwy (6, 7). W przypadku wyrobów budowlanych stosowanych do wykonywania elewacji występują cztery czynniki decydujące o trwałości koloru:

- warunki atmosferyczne,
- działanie światła,
- działanie środowiska alkalicznego,
- odporność na wymywanie pigmentu z zewnętrznej warstwy wyrobu.

Znane są barwniki, które zapewniają trwałość barwy materiałów budowlanych i oddziaływanie dwóch pierwszych czynników nie stanowi problemu. Natomiast znalezienie środków barwiących, odpornych na działanie zasadowego środowiska, zwłaszcza w warunkach autoklawizacji ($T = 225^\circ\text{C}$, $p = 16 \text{ MPa}$) stwarza pewne trudności. Na pewno nie spełnią tego warunku pigmenty organiczne (8).

Najkorzystniejsze warunki barwienia uzyskuje się w przypadku tworzenia roztworów stałych jonów zawartych w pigmentach lub wręcz tworząc w tych warunkach trwałe, nierozpuszczalne związki z fazami hydratów o słabej rozpuszczalności (2, 9). Z danych literaturowych wynika, że niektóre jony, na przykład: Cr^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} wbudowują się łatwo w strukturę C-S-H (9). Z tego względu pigmenty żelazowe są często stosowane w technologii barwienia betonu i zapraw tynkarskich (10–12).

W związku z tym w pracy przeprowadzono szereg doświadczeń z następującymi pigmentami: syntetycznym hematytem, goethytem, czarnym pigmentem ceramicznym (Cr-Fe) o strukturze hematytu i zielonym o strukturze mullitu. Zastosowano technikę barwienia, która zwykle zapewnia korzystne wyniki (13).

Basic raw materials for the manufacture of sand-lime products are quartz sand, burnt lime and water. The autoclaving process proceeds at the temperature of 200–225°C under the pressure of 12 – 16 MPa for 7 – 8 hours.

The above process results in the formation of hydrated calcium silicate and it is accelerated by increased temperature and water vapour pressure, particularly that the solubility of silica rises under these conditions (2, 3). In addition to the above factors, the rate of formation of hydrated calcium silicate is to a considerable extent influenced by the sand grain size. The rate of the formation of new phases is the highest between the fifth and eighth hour of autoclaving (4). The surface solubility of sand grains increases by a factor of four during the rise in autoclaving temperature from 175°C to 225°C. The main part in the phases formed belongs to C-S-H and tobermorite ($C_5S_6H_6$), the effect of which on the strength of sand-lime products is decisive (2, 3, 5). Dyczek (5) has proved that the most advantageous ratio of C-S-H to tobermorite in the above products is 1.0.

The attraction of lime-sand products increases in the case of their colouring. However, pigments applied should not deteriorate properties of sand-lime elements, particularly their strength and freeze-thaw resistance. A factor of importance is also colour fastness (6, 7). In the case of building materials applied to elevations, there are four factors that decide of the colour fastness:

- weather conditions,
- action of light,
- attack of alkaline medium,
- resistance to pigment leaching from the external layer of a product.

Pigments are known that meet the requirements of colour fastness of building materials and those of the action of the two former factors. However, finding colouring agents that are resistant to the attack of alkaline medium, particularly under conditions of autoclaving ($T = 225^\circ\text{C}$, $p = 16 \text{ MPa}$), creates some difficulties. Certainly, this requirement is not met by organic pigments (8). The most advantageous colouring conditions are obtained when solid solutions of ions present in pigments or durable insoluble compounds with hydrate phases of poor solubility are formed (2, 9). According to the literature data, some ions, e.g. Cr^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} are capable of easy incorporation into the C-S-H structure (9). For this reason iron pigments are often applied to the colouring of concrete and plaster (10–12).

This is why a number of experiments were carried out in this study using the following pigments: synthetic haematite, goethite, black ceramic pigment (Cr-Fe) having haematite structure, and green pigment having mullite structure. The colouring technique that gives advantageous results was applied (13).

2. Materials and methods

The study on sand-lime brick colouring was carried out using a commercial sand-lime mixture from Michałów-Reginów plant

2. Materiały i metody

Do badań barwienia cegły wapienno-piaskowej wykorzystano przemysłową mieszankę wapienno-piaskową stosowaną w Zakładzie Michałów-Reginów. Miała ona skład: piasek kwarcowy - 82%, wapno niegaszone - 8%. Do mieszanki dodawano wodę w ilości około 8,5%. Podczas badań laboratoryjnych temperaturę mieszanki utrzymywano na poziomie 50°C przez okres 4 godzin, co odpowiada warunkom przemysłowym.

Do mieszanki bazowej dodawano opracowane w Instytucie Szkła i Materiałów Budowlanych syntetyczne pigmenty nieorganiczne: czerwony (Fe_2O_3), żółty (FeOOH) i ich mieszaninę, ceramiczny pigment czarny o strukturze hematytu ($\text{Fe}\cdot\text{Cr}$) $_2\text{O}_3$ i zielony mullitowy ($\text{Al}_{6-x}\text{Cr}_x$) Si_2O_{13} , w ilości 1, 2 i 3% mas. (tablica 1). Zadbano o odpowiednie rozdrobnienie tych pigmentów.

Pigmenty dodawano do mieszanki surowcowej, dokładnie mieszano w celu uzyskania dobrej jednorodności, a z otrzymanej mieszanki formowano pod ciśnieniem 20 MPa kształtki do badań o wymiarach 18x18x80 mm. Z każdej masy z dodatkiem pigmentu wykonywano 12 kształtek oraz dla celów porównawczych tyle samo próbek z masy nie zawierającej barwnika. Kształtki poddano autoklawizacji jednocześnie z produkowanymi wyrobami podczas przemysłowego procesu autoklawizacji, w którym stosowano ciśnienie 16 MPa, temperaturę 220°C oraz czas wynoszący 8 godzin.

Dodatkowo zastosowano do barwienia tej samej mieszanki glinę czerwoną „Baranów”, znaną z dobrych właściwości barwiących. Uprzednio glinę prażono w temperaturze 950°C w ciągu 4 godzin i mielono na sucho do zerowej pozostałości na sicie 0,045 mm i dodawano do mieszanki w ilości 5 i 7% mas. Nie stosowano gliny nie wyprażonej, która w środowisku zasadowym o dużym stężeniu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pęcznieje pod wpływem wilgoci, powodując niekorzystne właściwości wyrobów wapienno-piaskowych. Próbkę z dodatkiem gliny przygotowano w tych samych warunkach jak kształtki barwione pigmentami.

Do oceny jakości otrzymanych kolorowych kształtek przeprowadzono następujące badania (tablica 2):

- makroskopową ocenę barwy i postaci fizycznej,
- nasiąkliwość wodą,

Tablica 1 / Table 1

WŁAŚCIWOŚCI PIGMENTÓW

PROPERTIES OF THE PIGMENTS

Oznaczenie pigmentu Pigment designation	Barwa Colour	Uziarnienie, Grain size, d_{50} , μm	Podstawowy skład chemiczny Basic chemical composition	Udział pigmentu w masie wapienno-piaskowej Pigment content in the sand-lime mass, %
1	czerwona/red	1,19	Fe_2O_3	1, 2, 3
2	żółta/yellow	2,44	FeOOH	1, 2, 3
3	brązowa/brown	1,71	Fe_2O_3 , FeOOH , FeO	1, 2, 3
4	czarna/black	6,11	$(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$	1, 2, 3
5	zielona/green	6,78	$(\text{Al}_{6-x}\text{Cr}_x)\text{Si}_2\text{O}_{13}$	1, 2, 3

consisting of quartz sand (82%) and burnt lime (8%). Water in the amount of about 8.5% was added to the mixture. During laboratory experiments the temperature of the mixture was maintained at about 50°C for 4 hours, which corresponds to industrial conditions.

Synthetic inorganic pigments, developed at the Institute of Glass and Building Materials, were added to the basic mixture, namely red pigment (Fe_2O_3), yellow pigment (FeOOH), as well as their mixture, black ceramic pigment having haematite structure ($\text{Fe}\cdot\text{Cr}$) $_2\text{O}_3$ and green mullite pigment ($\text{Al}_{6-x}\text{Cr}_x$) Si_2O_{13} , in the amount of 1, 2 and 3% mass (Table 1). The pigments were subjected to a suitable grinding.

Pigments were added to the raw mixture, precisely mixed in order to achieve a good homogeneity and the obtained mixture was shaped under pressure of 20 MPa into blocks of 18 mm x 18 mm x 80 mm in size. Twelve blocks were formed from each pigment-containing mixture and, for the sake of comparison, 12 additional blocks were prepared from the pigment-free mixture. The blocks were subjected to autoclaving together with those manufactured during the commercial process of autoclaving that proceeded under the pressure of 16 MPa at 220°C for 8 hours. Additionally, red clay “Baranów”, well-known for its good colouring properties, was employed for dyeing the same mixture. The clay was previously calcined at 950°C for 4 hours and dry-ground until zero residue on 0.045 mm sieve and then was added to the mixture in the amount of 5 and 7 mass %. Uncalcined clay has not been used, because it swells on contact with moisture in the alkaline medium of high $\text{Ca}(\text{OH})_2$ concentration and this results in disadvantageous properties of sand-lime products. The samples with added clay were prepared under the same conditions as those coloured with pigments.

3. Results and discussion

The following tests were performed to evaluate the quality of coloured blocks:

- macroscopic assessment of colour and physical form,
- water absorbability,
- compressive strength,
- freeze-thaw resistance (20 cycles at freezing point of -15°C).

Results of the tests were collected in Table 2.

Tablica 2 / Table 2

WYNIKI BADAŃ WŁAŚCIWOŚCI UŻYTKOWYCH KOLOROWYCH MAS WAPIENNO-PIASKOWYCH

RESULTS OF THE TEST OF SAND-LIME BLOCKS PROPERTIES

Oznaczenie pigmentu Pigment code	Zawartość pigmentu Pigment content %	Nasiąkliwość Absorbability %	Wytrzymałość na ściskanie Compressive strength MPa	Kształtki Shaped block	Odporność na działanie mrozu Freeze resistance
1	1	13,11±0,65	19,07±4,77	-	+
	2	14,00±0,84	17,00±4,76	+	+
	3	15,63±0,78	16,39±5,08	++ (czerwona, red)	+
2	1	14,52±0,87	18,06±5,96	-	+
	2	14,83±0,74	16,50±4,62	+	+
	3	15,18±0,83	15,20±4,56	+	+
3	1	13,85±0,83	18,38±6,06	niewielkie odbarwienia small decolourizations	+
	2	15,31±0,77	16,74±5,02	+	+
	3	15,41±0,77	16,31±4,73	+	+
4	1	11,78±0,65	nb	-	+
	2	12,17±0,62	nd	-	±
	3	12,74±0,74		±	±
5	1	14,03±0,70	16,69±5,50	+	+
	2	14,66±0,73	16,28±5,53	++	+
	3	15,33±0,77	15,14±4,39	++ (zielona, green)	+
Glina "Baranów" Clay "Baranów"	5 7	18,33±0,88 18,05±0,88	nb nd	- ±	- -
Próbka niebarwiona Undyed sample	-	13,16±0,72	24,33±7,79	biała white	+

¹⁾Uwagi: + wynik pozytywny, ++ wynik badania bardzo dobry, ± co najmniej jedna próbka wykazuje rysy, - wynik negatywny, nb – nie badano

²⁾Comments: + positive result, ++ very good result, ± at least one sample shows scratches, - negative result, n.d. – not determined

- wytrzymałość na ściskanie,
- odporność na działanie mrozu (20 cykli w temperaturze zamrażania -15°C).

Wyniki zebrano w tablicy 2.

Otrzymano kształtki o różnych barwach i intensywności wzrastającej wraz ze zwiększaniem się zawartości procentowej pigmentu. Jak wynika z obserwacji kształtek pigmenty dodane w ilości 1% nie dają zadowalającej barwy. Kształtki o zamierzonej kolorystyce i odpowiedniej intensywności barwy uzyskano dopiero przy ich wyższej (2÷3%) zawartości. Taki dodatek pigmentu nie wpływa na pogorszenie odporności materiału na działanie mrozu. Mniejsza jest natomiast odporność mechaniczna na ściskanie, co ma związek ze zwiększoną o około 2% nasiąkliwością kształtek.

Pigment brązowy mający w składzie tlenek żelaza II przy małym dodatku 1 i 2% wykazuje brak trwałości barwy w badanym tworzywie wapienno-piaskowym. Następuje zmniejszenie intensywności i zmiana barwy z brązowej na czerwono-brązową, co jest związane ze zwiększeniem stopnia utlenienia Fe²⁺ do Fe³⁺ w podwyższonej do 220°C temperaturze, podczas autoklawizacji kształtek. Właściwą barwę zapewnia dopiero dodatek pigmentu 3 w ilości 3%.

Barwa kształtek wapienno-piaskowych z dodatkiem pigmentu czarnego nie była zadowalająca, nawet przy dodatku 3%. Otrzy-

Blocks of different colours were obtained and colour intensity increased with the rise in pigment percentage. The observation of the blocks has shown that the addition of pigments in the amount of 1% did not result in a satisfactory colour. Blocks of intended colour scheme and appropriate colour intensity were obtained only at a higher content of pigments (2-3 mass %). Such an addition of pigments does not hinder the freeze-thaw resistance. However, the compressive strength decreases, which results from increased (by about 2%) water absorbability. Brown pigment, which contains iron(II) oxide, lacks colour fastness, if added in a small amount (1 and 2%) to a sand-lime product investigated. A reduction in intensity and a change in colour from brown to red-brown occurs, which is associated with increasing oxidation from Fe²⁺ to Fe³⁺ at temperature increased to 220°C during the autoclaving of blocks. The appropriate colour is achieved only after the addition of the pigment 3 in the amount of 3 mass %.

The colour of sand-lime blocks with the black pigment added has not been satisfactory even at the pigment addition in the amount of 3 wt. %. The obtained samples were characterised by different shades of unattractive greyness. Unfortunately, the pigment, known for its thermal stability in the glaze and in the mass up to 1280°C, has shown the lack of colour fastness in the alkaline medium. Moreover, it was lacking freeze-thaw resistance (Table 2).

mane próbki miały odcienie niezbyt atrakcyjnej szarości. Pigment o sprawdzonej odporności termicznej w szkliwie i w masie do temperatury 1280°C wykazał niestety brak trwałości barwy w środowisku zasadowym. Widoczny jest także brak odporności na mróz (tablica 2).

Pigment zielony (5) o strukturze mullitu daje dobrą barwę już przy dodatku 1%, a bardzo dobrą przy dodatku 2%. Właściwości fizyczne są podobne jak w przypadku kształtek barwionych pigmentami zawierającymi tlenki żelaza II i III. W odróżnieniu od innych pigmentów, zawartość jonów Ca^{2+} w mieszance surowcowej jest korzystna dla pigmentów chromowych (9). Istnieją wówczas dobre warunki do tworzenia trwałych chromianów wapnia o zabarwieniu zielonym (13).

Glina prażona nie jest dobrym materiałem barwiącym w przypadku wyrobów wapienno-piaskowych. Barwa otrzymanych wyrobów nie jest atrakcyjna, zwiększa się ich nasiąkliwość i znacznie zmniejsza się wytrzymałość mechaniczna. Rysy w kształtkach pojawiają się po 20 cyklach zamrażania co dyskwalifikuje glinę jako dodatek barwiący.

Z analizy przeprowadzonych badań wynika, że zastosowane nieorganiczne pigmenty zwłaszcza oparte na związkach żelaza są odporne na agresywne środowisko zasadowe i spełniają kryteria środków barwiących w przypadku elementów wapienno-piaskowych. Te właściwości pigmentów i podobny charakter środowiska chemicznego betonu sprawiają, że można je stosować do barwienia mas tynkarskich (10, 11) i wyrobów betonowych, na przykład kostki brukowej (2, 12).

3. Podsumowanie

Uzyskane w przeprowadzonych doświadczeniach wyniki można podsumować następująco:

- Pigmenty oparte na tlenkach żelaza II i III są odporne na działanie wodorotlenku wapnia w warunkach hydrotermalnych i mogą być stosowane do barwienia wyrobów wapienno-piaskowych „w masie”. Dobrą barwę wyrobów zapewnia dodatek tych pigmentów w ilości 2÷3% do mieszanki surowcowej na początku procesu produkcyjnego. Dodatek pigmentów nie zmienia niekorzystnie właściwości fizycznych wyrobów wapienno-piaskowych, a przede wszystkim wytrzymałości mechanicznej i odporności na mróz. Pigmenty zapewniają trwałą barwę wyrobów. Badane po okresie 9 miesięcy kształtki wystawione na działanie czynników atmosferycznych nie zmieniły barwy.
- Korzystne wyniki barwienia za pomocą pigmentu zielonego pozwalają na rozszerzenie kolorystyki dekorowanych powierzchni elewacyjnych.

The green pigment (5), having mullite structure, gives a good colour already at the addition of 1 mass %, and a very good one at the addition of 2 mass %. The physical properties are similar to those observed in the case of blocks coloured with pigments containing iron(II) and iron(III) oxides. Contrary to other pigments, the presence of Ca^{2+} ions in the raw mixture is advantageous in the case of chromium pigments (9), because it creates good conditions for the formation of stable calcium chromates with green colouring (13).

Calcined clay is not a good colouring agent in the case of sand-lime products. The colour of the products is unattractive, their water absorbability is increased and their mechanical strength is considerably reduced. Scratches appear on the blocks after 20 freezing-thawing cycles, which disqualifies clay as a colouring additive.

Analysis of the obtained results shows that the inorganic pigments employed in this study, particularly those based on iron oxides, are resistant to the aggressive alkaline medium and meet the criteria required for colouring agents used in the case of sand-lime products. These properties of the pigments and the character of chemical medium similar to that of concrete make that they can be applied to colouring of plastering mix (10, 11) and concrete products, e.g. paving sett (2, 12).

4. Summary

The results obtained in this study can be summed up as follows:

- Pigments based on iron(II) and iron(III) oxides are resistant to calcium hydroxide under hydrothermal conditions and can be applied to colouring of sand-lime products in the cake. Good colour of the products is ensured by the addition of these pigments in the amount of 2-3% to the raw material mixture at the beginning of the production process. The addition of the pigments does not have an adverse effect on physical properties of sand-lime products, first and foremost it does not affect mechanical strength and freeze-thaw resistance. The pigments ensure colour fastness of the products. The blocks exposed to atmospheric factors for 9 months did not change their colour.
- Good results of colouring with the green pigment permit to expand the colour scheme of decorated surfaces of building elevations.

Literatura / References

1. S. Wolfke, Technologia wyrobów wapienno-piaskowych, Arkady, Warszawa 1986.
2. W. Kurdowski, Chemia cementu i betonu, PWN Warszawa, SPC Kraków 2010.
3. H. W. F. Taylor, Cement Chemistry, Academic Press, London 1990.
4. R. S. Reyton, Chemistry and technology of lime and limestone. Wiley. New York 1980.
5. J. Dyczek, Zeszyty Naukowe AGH, Ceramika, 42, Kraków 1979.
6. C. Y. Lysnsdale, J. G. Cabrera, Coloured concrete: a state of the art review concrete, **23**, 1, 29-34, (1989).
7. A. M. Neville, Właściwości betonu, Polski Cement, Kraków 2000.
8. Prospekt techniczny f-my Bayer 1995. Barwienie betonu i silikatów.
9. W. Nocuń-Wczelik, Struktura i właściwości uwodnionych krzemianów wapniowych, Ceramika, 59, Prace Komisji Ceramicznych PAN, Kraków 1999.
10. J. Deja, J. Loręcki, J. Małolepszy, Cement Wapno Gips, **52**, 294-296 (1985).
11. W. Bielecki, S. Błociszewski, Faktury zewnętrzne prefabrykatów i betonu licowego. Arkady, Warszawa 1973.
12. Z. Jamroży, Beton i jego technologie, PWN Warszawa-Kraków 2000.
13. C. Dziubak, Szkło i Ceramika, **1**, 13-16, (1989).