

## ЖЕЛЕЗООКИСНЫЕ ПИГМЕНТЫ МЕСТНОГО ПРОИЗВОДСТВА ДЛЯ ДЕКОРАТИВНЫХ БЕТОНОВ

*Л.Я. Крамар, Б.Я. Трофимов, И.П. Добровольский*

## IRON OXIDE PIGMENTS OF LOCAL PRODUCTION FOR ORNAMENTAL CONCRETE

*L.Y. Kramar, B.Y. Trofimov, I.P. Dobrovolskiy*

**Приведены результаты изучения состава и эффективности железо-окисных пигментов, рассмотрена возможность получения с их применением долговечных цветных бетонов.**

*Ключевые слова: цветные бетоны, пигменты, железоокисные пигменты, цементное тесто, бетон.*

**The results of the structure and efficiency of iron oxide pigments are given; the possibility of obtaining durable integrally colored concrete using these pigments is considered.**

*Keywords: integrally colored concrete, pigments, iron oxide pigments, cement-water paste, concrete.*

В современном строительстве жилых и общественных зданий и сооружений большое значение уделяют отделке фасадов. Для этого применяются специальные цветные сухие строительные штукатурные смеси, но наиболее эффективной отделкой являются готовые цветные стеновые изделия, панели, блоки, другие штучные материалы и конструкционные вставки [1–3]. Бетоны различной окраски можно получать применением специальных цветных цементов или введением красителей в состав бетонов на обычных цементах [4–7]. Так как бетоны на портландцементе представляют собой щелочную среду, то вводимые в них пигменты должны быть обязательно щелочестойкими. Кроме этого, пигменты должны иметь высокую кроющую способность, не снижать прочностных характеристик бетона, не приводить к повышению расхода вяжущего и т. д. [8].

Чаще всего для получения цветных изделий из бетона применяют железоокисные пигменты желтого, красного, коричневого и черного цветов. Такого рода пигменты могут быть природными и искусственными. Природные пигменты редко используют для производства бетонных изделий, так как они малоэффективны из-за высокой водопотребности, малой выразительности и непостоянного качества.

В настоящее время для получения цветных бетонов чаще всего применяют специально изготавливаемые пигменты. Их красящая способность значительно выше, чем у природных, они однородны и расход таких пигментов на кубический метр бетона значительно снижается, они обеспечивают однородную цветовую гамму. Расход пигмента на окрашивание бетона зависит от его каче-

ства, однородности, дисперсности и других характеристик. За рубежом особенной популярностью пользуются пигменты фирмы «Байер», это продукция высокого качества, но довольно дорогая. Применение таких пигментов в массовом строительстве способствует значительному удорожанию декоративных материалов и изделий.

Учитывая сказанное, на Челябинском заводе ЖБИ-1 было организовано производство искусственных железоокисных пигментов на основе различных видов железосодержащего сырья.

Цель работы – изучить состав и свойства выпускаемых пигментов и получить эффективные декоративные бетоны с применением этих пигментов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- исследовать структурные особенности полученных пигментов и сравнить их с пигментами фирмы «Байер»;
- изучить влияние пигментов на свойства цементного теста и структуру камня;
- исследовать влияние пигментов на свойства бетонных смесей и бетонов.

Для проведения исследований использовали: цемент ЗАО «Уралцемент» – ПЦ 400-Д20 (проверку полученных результатов проводили на ЩПЦ 400), щебень Новосмолинского карьера; кварцевый песок Троицкого карьера Челябинской области.

В качестве пигментов использовали железоокисные продукты фирмы «Байер» и производства ЖБИ-1 желтого, красного и черного цветов.

Для проведения исследований применяли стандартные методы испытания, фазовый состав исследуемых материалов изучали с помощью де-

риватографического и рентгенофазового методов анализа.

Исследования структуры и свойств пигментов, предлагаемых ЖБИ-1, в сравнении с байеровскими показали следующее.

*Желтые железистоокисные пигменты.* Продукт фирмы «Байер» представляет собой гранулированные порошки, включающие пластификатор типа ЛСТ. Пигмент состоит из хорошо закристаллизованного гетита ( $\alpha$ -FeOOH), что подтверждают его рентгенограммы, дающие четкие отражения с  $d/n = 5,0; 4,18; 3,36; 2,69; 2,57; 2,47; 2,45; 2,18; 1,80; 1,72; 1,68; 1,56 \text{ \AA}$  и малоинтенсивные отражения с  $d/n = 6,26; 3,29; 2,47; 1,94 \text{ \AA}$ , принадлежащие лепидокрокиту ( $\beta$ -FeOOH). Из данных потерь массы на дериватограммах при температуре 300–420 °С следует, что примерно на 90 % пигмент состоит из гетита, содержание  $\beta$ -FeOOH не превышает 2 %. Поставляемый продукт не меняет химический состав и цвет.

Пигмент производства ЖБИ-1 содержит гетита значительно меньше, около 60–70 %, при этом он слабо закристаллизован, так как отражения основных пиков этой фазы на рентгенограммах имеют меньшую интенсивность. Остальную часть пигмента составляют лепидокрокит, в пределах 10 %, маггемит ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и вюстит (FeO). Вюстит и маггемит относят к неустойчивым формам оксида железа, которые со временем окисляются и могут вступать в реакцию в щелочной и кислой средах. Все это указывает на пониженное качество получаемого продукта в сравнении с байеровским.

Изучение *красных пигментов* позволило установить, что пигмент фирмы «Байер» в основном представлен хорошо закристаллизованным гематитом ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), что подтверждается на рентгенограммах интенсивными межплоскостными расстояниями с  $d/n = 3,65; 2,69; 2,51; 2,43; 1,84; 1,69; 1,48 \text{ \AA}$ , содержание которого достигает 94 %. В качестве основной примеси пигмент содержит незначительное количество лепидокрокита, что подтверждается присутствием на рентгенограммах слабых отражений с  $d/n = 6,26; 3,29; 2,47; 1,94; 1,73 \text{ \AA}$ . Пигмент поставляется в гранулированном виде, включает пластификатор и некоторое количество неопознанных примесей и устойчив к воздействию щелочной среды.

Пигмент ЖБИ-1 отличается от байеровского пониженной степенью закристаллизованности, что подтверждается низкой интенсивностью и размытостью отражений гематита на рентгенограммах, и содержит в значительном количестве примеси магнетита и лепидокрокита. Содержание гематита ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в этом пигменте составляет лишь 80–85 %, в то время как в байеровском достигает 94 %.

*Черные пигменты*, как байеровский, так и производства ЖБИ-1, в основном состоят из хорошо закристаллизованного магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> с  $d/n = 2,98; 2,54; 2,42; 2,08; 1,71; 1,62; 1,48 \text{ \AA}$ . Но байеровский пигмент содержит пластификатор,

а предлагаемый ЖБИ-1 включает некоторое количество маггемита ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) с  $d/n = 2,95; 2,15; 1,52; 1,30 \text{ \AA}$ . Маггемит отличается повышенной реакционной способностью и будет способствовать снижению качества пигмента, т. е. его устойчивости в щелочной среде.

Испытание изучаемых пигментов на стойкость к щелочной среде показало, что все исследуемые пигменты стойки к действию щелочей.

Изучение влияния исследуемых пигментов на цементные тесты и структуру цементного камня проводили на ПЦ 400-Д20.

Исследование влияния пигментов на свойства цементного теста (табл. 1) показало, что при введении в цемент пигментов производства ЖБИ-1 однозначно повышается его нормальная густота и удельная водопотребность пигмента (Вп), существенно увеличивая В/Ц отношение. Это объясняется высокой дисперсностью и, соответственно, водопотребностью изучаемых пигментов. Наибольшую водопотребность проявляет красный пигмент, вероятно, это связано с его слабой закристаллизованностью, а значит и повышенной дисперсностью, что было отмечено ранее. Желтый и особенно черный пигменты в меньшей степени увеличивают водопотребность цемента. Естественно, что повышение водопотребности цемента с пигментом приводит к удлинению сроков схватывания. В большей степени оказывает влияние на сроки схватывания цемента красный пигмент, что, вероятно, связано с вступлением примесей активного оксида железа в обменные реакции с алюминатными фазами. Конец схватывания цемента с добавкой пигмента ЖБИ-1 до 8 % даже ускоряется до 1 часа.

Сравнение влияния железистоокисных пигментов ЖБИ-1 на свойства цементного теста с байеровскими, во-первых, подтвердило присутствие в пигментах фирмы «Байер» пластификатора, что приводит к снижению нормальной густоты цемента при увеличении дозировки добавок. Причем красный пигмент наиболее эффективно снижает нормальную густоту цемента. В то же время желтый и черный пигменты при всех дозировках способствуют некоторому повышению нормальной густоты и водопотребности. По влиянию на сроки схватывания красный байеровский пигмент практически не отличается от исследуемого. Желтый и особенно черный пигменты способствуют увеличению как начала, так и конца схватывания при максимальных дозировках до 2 часов. Это связано с присутствием в этих пигментах ПАВ (табл. 2).

Для изучения влияния количества вводимых пигментов на прочность цементного камня из теста нормальной густоты были изготовлены образцы-кубики с ребром 20 мм. Образцы изготавливали с пигментами производства ЖБИ-1 и фирмы «Байер», твердение проводили при 100 %-ной влажности и температуре (20 ± 5) °С. Прочность определяли по истечению следующих сроков: 1, 3,

Таблица 1

Влияние добавок железоокисных пигментов на свойства ПЦ 400-Д20

№ п/п	Маркировка	Пигменты, % по массе	Нормальная густота, %	Вп, см <sup>3</sup> /г	Срок схватывания, ч-мин	
					Начало	Конец
1	1	Без пигмента	23,75	–	2-46	5-06
2	1к	Красный, 1	24,40	0,89	3-53	4-43
3	2к	Красный, 3	25,40	0,80	3-53	4-48
4	3к	Красный, 5	26,80	0,88	4-00	4-47
5	4к	Красный, 8	28,00	0,81	4-22	4-55
6	5к	Красный, 10	29,50	0,87	4-43	5-18
7	6к	Красный, 15	31,92	0,86	4-35	5-06
8	1ж	Желтый, 1	24,12	0,61	3-36	4-21
9	2ж	Желтый, 3	24,82	0,60	3-40	4-10
10	3ж	Желтый, 5	25,44	0,59	3-44	4-22
11	4ж	Желтый, 8	27,01	0,68	3,29	4-37
12	5ж	Желтый, 10	27,63	0,66	3-30	4-15
13	6ж	Желтый, 15	29,40	0,67	3-45	4-05
14	1ч	Черный, 1	24,03	0,52	4-04	4-44
15	2ч	Черный, 3	24,58	0,52	3-45	4-33
16	3ч	Черный, 5	25,08	0,52	3-40	3-57
17	4ч	Черный, 8	25,70	0,53	3-24	4-32
18	5ч	Черный, 10	26,41	0,53	3-34	5-05
19	6ч	Черный, 15	27,12	0,50	3-31	5-11

Таблица 2

Изменение свойств добавок железоокисных пигментов фирмы «Байер» на свойства ПЦ 400-Д20

№ п/п	Маркировка	Пигменты, % по массе	Нормальная густота, %	Вп, см <sup>3</sup> /г	Срок схватывания, ч-мин	
					Начало	Конец
1	1	Без пигмента	23,75	–	2-46	5-06
2	1к	Красный, 1	24,50	0,99	3-57	4-42
3	2к	Красный, 3	24,10	0,36	4-12	4-49
4	3к	Красный, 5	23,80	0,25	4-44	5-18
5	4к	Красный, 8	23,30	0,18	4-43	5-30
6	5к	Красный, 10	22,70	0,12	4-56	5-33
7	1ж	Желтый, 1	25,20	1,70	4-36	5-24
8	2ж	Желтый, 3	25,00	0,67	4-57	5-57
9	3ж	Желтый, 5	24,70	0,44	4-50	5-38
10	4ж	Желтый, 8	24,30	0,31	5-00	5-40
11	5ж	Желтый, 10	23,90	0,25	5-16	5-54
12	1ч	Черный, 1	25,40	1,90	5-11	6-11
13	2ч	Черный, 3	25,20	0,74	5-08	6-23
14	3ч	Черный, 5	24,90	0,48	5-38	6-40
15	4ч	Черный, 8	24,40	0,32	6-10	7-01
16	5ч	Черный, 10	24,10	0,28	5-47	7-12

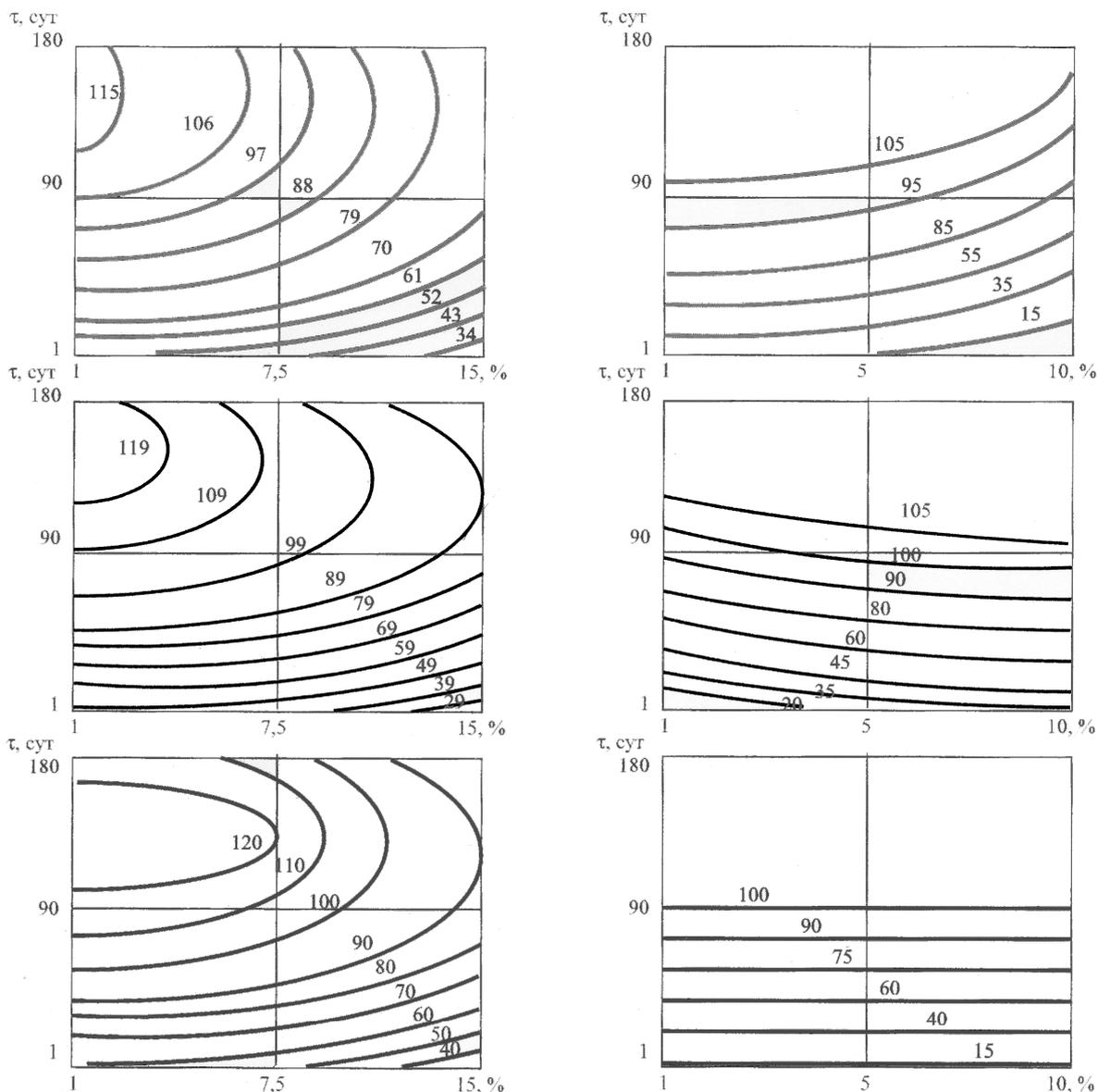
7, 28, 90 и 180 суток. Результаты исследования влияния пигментов на прочность цементного камня представлены на рисунке. Из полученных зависимостей влияния пигментов производства ЖБИ-1 разного цвета и их количества на прочность камня следует, что:

– введение пигментов в количестве 8–10 % от массы цемента может вызвать снижение прироста прочности после 28 суток твердения для черного пигмента не более 5 %, для желтого – до 8 %, а

красный пигмент при этих дозировках снижает прочность камня максимум на 15 %;

– все пигменты фирмы «Байер» при введении их до 10 % от массы цемента практически не оказывают существенного влияния на прочностные характеристики цементного камня.

При выявлении оптимального количества пигментов производства ЖБИ-1 для получения стойкого цвета было установлено, что для окрашивания в красный цвет требуется от 8 до 10 %, черно-



**Изменение прочности цементного камня (МПа) на ПЦ 400-Д20 в зависимости от времени и дозировки железокислых пигментов ЗАО «ЖБИ-1»; снизу вверх – черный, желтый и красный**

го достаточно 5 %, а желтого требуется до 15 % от массы цемента. Расход пигментов фирмы «Байер» красного и черного не превышает 5 %, а желтого составляет 10 % от массы цемента. Учитывая, что стоимость байеровских пигментов более чем в 10 раз превышает стоимость местных, то в производстве массовых изделий применение пигментов ЖБИ-1, без сомнения, эффективно.

Далее на ПЦ 400-Д20 и ШПЦ 400 были получены цветные бетоны классов В20–В35. При получении бетонов применяли пластификаторы ЛСТ и СП-1, что позволило снизить В/Ц до 0,4–0,45 и получить бетоны повышенной сульфатостойкости и с морозостойкостью 200–300 циклов, при этом бетоны сохраняют окраску. Использование для получения цветных бетонов ПЦ 500 приводит к выщелачиванию гидроксида кальция из бетона и

изменению цвета, следовательно, применение в производстве цветных бетонов высокомарочных и бездобавочных цемента нецелесообразно.

В результате проведенных исследований установлено следующее.

1. Полученные по упрощенной технологии железокислые пигменты на ЖБИ-1 отличаются от байеровских меньшей закристаллизованностью основных минералов и присутствием посторонних фаз, что несколько снижает их качество. Это требует повышенного расхода пигмента для обеспечения требуемой цветовой гаммы примерно в 1,5 раза. Но упрощенная технология и низкая стоимость обеспечивают этим пигментам значительную эффективность по сравнению с байеровскими.

2. Все пигменты повышают водопотребность цемента и замедляют начало схватывания цемента

до 1,5 часов, а черный пигмент замедляет существенно и конец схватывания.

3. При введении оптимального количества пигментов прочность цементного камня снижается незначительно – на 5 и 8 % при введении черного и красного соответственно и на 15–20 % – желтого.

4. Выявлено, что при изготовлении цветных бетонов применение пластификаторов ЛСТ и СП-1 не изменяет цвета.

5. На ПЦ 400-Д20 и ШПЦ 400 получены цветные бетоны классов В20–В35 с морозостойкостью F200–F300, стойкие к выщелачиванию и воздействию сульфатов.

#### **Литература**

1. Декоративные бетоны с использованием местных материалов и отходов промышленности для малых архитектурных форм / Н.И. Слесарева, Г.Д. Коваленко, В.А. Краснюк и др. // *Обзорная информация Минжилкомхоза*. – М., 1986. – Вып 3. – 51 с.

2. Хлопова, Л.И. Декоративный искусственный камень и его применение в строительстве / Л.И. Хлопова. – Л.: СИ, 1988. – 156 с.

3. Опыт получения декоративных бетонов на основе обычных цементов и рядовых заполнителей / Г.А. Франк, Р.Г. Амбарцумян, Э.М. Геллер и др. // *Технология декоративных цементов и бетонов*. – Новочеркасск, 1977. – С. 62–63.

4. Наназашвили, В.И. Декоративные вяжущие низкой водопотребности и изделия на их основе / В.И. Наназашвили // *Цемент*. – 1990. – № 9. – С. 11–13.

5. Белан, В.И. Цветные цементы и их производство в Новосибирской области / В.И. Белан // *Экология и ресурсосбережение в материаловедении*. – Новосибирск, 2000. – С. 8–10.

6. Кузьмина, В.П. Пигменты для лакокрасочной промышленности / В.П. Кузьмина // *Строительные материалы*. – 2000. – № 10. – С. 46–47.

7. Кузьмина, В.П. Применение пигментов и цветных цементов в технологии производства сухих декоративных строительных смесей / В.П. Кузьмина // *Строительные материалы*. – 2000. – № 5. – С. 15–17.

8. ГОСТ 16872–78 Пигменты неорганические. Методы определения относительной красящей способности.

*Поступила в редакцию 9 марта 2012 г.*