

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 (α -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 (β -FeOOH). Из данных потерь массы на дериватограммах при температуре 300–420 °C следует, что примерно на 90 % пигмент состоит из гетита, содержание β -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 (γ -Fe₂O₃) 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 (α -Fe₂O₃), 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 (α -Fe₂O₃) 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 Fe₃O₄ 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 (γ -Fe₂O₃) 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 цементное тесто 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) °C. 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 ³ /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 ³ /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

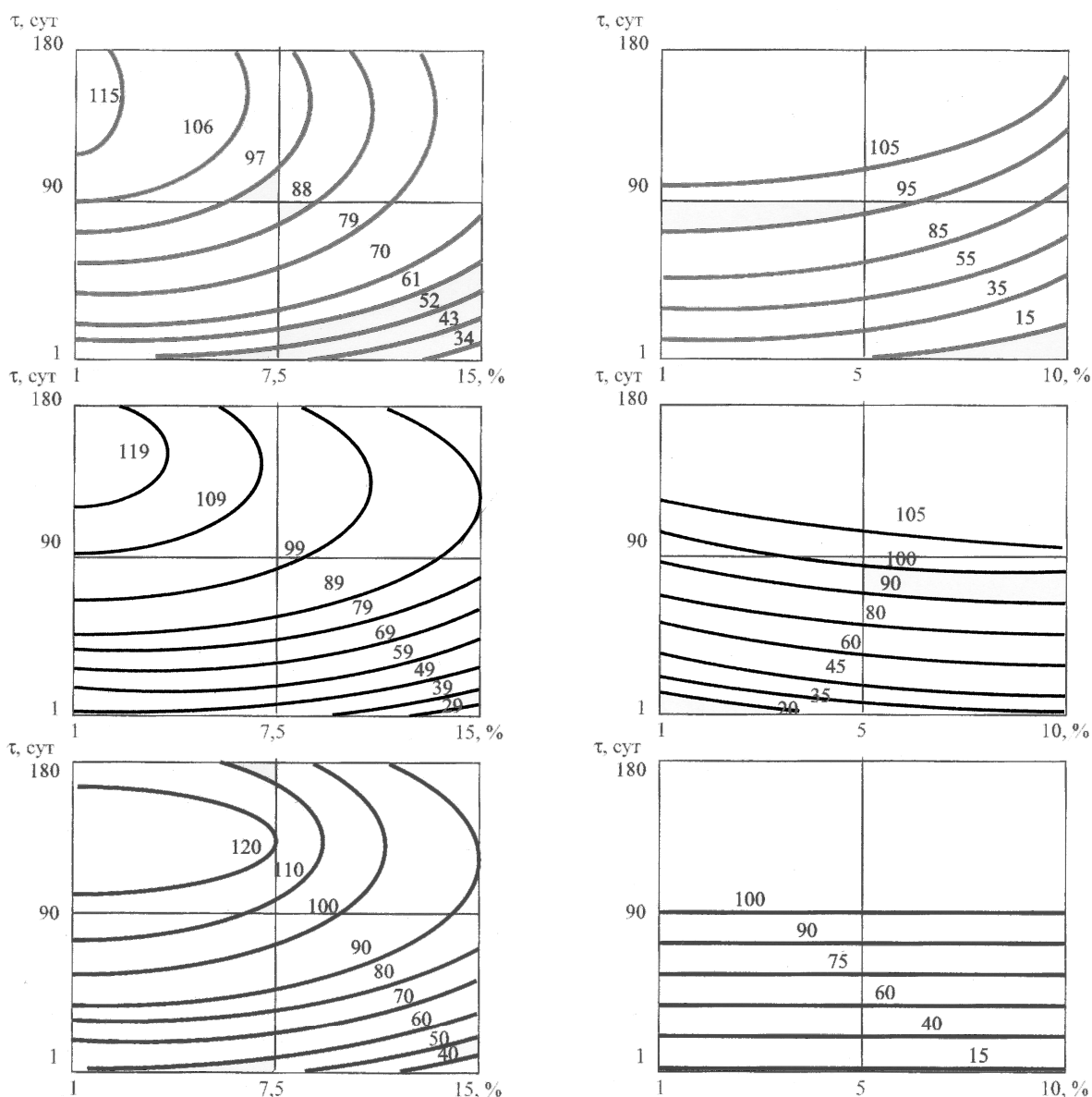
7, 28, 90 и 180 суток. Результаты исследования влияния пигментов на прочность цементного камня представлены на рисунке. Из полученных зависимостей влияния пигментов производства ЖБИ-1 разного цвета и их количества на прочность камня следует, что:

– 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.