

ПРИМЕНЕНИЕ БАЗОВЫХ ЖЕЛЕЗООКСИДНЫХ ПИГМЕНТОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ШИРОКОГО РЯДА ОТТЕНКОВ ДЕКОРАТИВНЫХ БЕТОНОВ

А.А. Рузавин

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

В данной статье изложено эмпирическое исследование по смешиванию пигментов и изменению их дозировки в разные стороны с целью получения большой номенклатуры расцветок декоративного бетона. Подобное исследование будет полезным руководством для лабораторий различных предприятий по производству железобетонных изделий и конструкций, желающих или уже всю применяющих пигменты базовых цветов. В ходе изыскания найдены сочетания цветов пигментов для замены коммерческих смесей пигментов (оранжевого, светло-коричневого, темно-коричневого), получены различные оттенки декоративного бетона заданного состава, проверены некоторые свойства бетонной смеси с железоксидными пигментами в ее составе, а также прочностные характеристики и параметры долговечности декоративного бетона, извлечен положительный экономический эффект при отказе от коммерческих продуктов и дополнительного оборудования для их хранения, подачи, дозирования и т. п.

Ключевые слова: железоксидные пигменты, декоративный бетон, белый портландцемент, окрашивание, цветовые оттенки.

Творческая составляющая – неперенный атрибут не только деятелей искусства и кино, но и инженеров и ученых. Именно благодаря ей последним удастся совершенствовать и внедрять новые технологии в промышленное производство, вносить свежие идеи и необычные решения в уже, казалось бы, привычные вещи. К таким вещам относится бетон – наиболее распространенный и универсальный строительный материал на планете. Однако при всех своих преимуществах он имеет слабые эстетические характеристики, то есть плохой внешний вид, связанный с использованием обычного портландцемента, обладающего скучным монотонным серым цветом. Поэтому для устранения данного недостатка было разработано техническое решение по окрашиванию бетонов с помощью особых пигментов, придающих различную цветовую палитру бетону, а также для получения ярких и насыщенных цветов – использование белого портландцемента. Но колерный ряд пигментов не так обширен, как хотелось бы, ввиду чего промышленное производство декоративных бетонов опять сталкивается с проблемой: стереотипизацией выпускаемой продукции, но теперь уже из окрашенного бетона. Для ее решения необходимы изобретательность и умение по работе с пигментами.

Декоративные бетоны, как правило, готовят на базе белого или обычного портландцементов с добавлением пигментов-красителей с чистыми, промытыми заполнителями и химическими добав-

ками. При необходимости лицевая поверхность бетона подвергается специальным видам обработки: обнажением заполнителя, отпечатыванием рисунка и т. д. – для получения ее выразительной или рельефной декоративной фактуры, имитации природных каменных материалов. Наиболее широкую палитру цветов как ярких, так и тусклых, декоративных бетонов возможно получить только при применении белого портландцемента [1, 2].

Белый портландцемент должен производиться из светлого сырья (каолинит, известняк, чистые разновидности гипса, мел, светлые туфогенные породы, кварцевый песок) с минимальным содержанием Fe_2O_3 и Mn_2O_3 , так как ионы Fe^{3+} и Mn^{3+} оказывают очень сильное окрашивающее действие на клинкер, придавая ему тот известный серый цвет, характерный для обычного портландцемента. Также нежелательно содержание кобальта и хрома, снижающих белизну из-за того, что они поглощают свет сильнее даже, чем ионы железа (III). Для отбеливания цемента применяются следующие технологические способы:

1) перевод железа в менее закисную форму – замена C_4AF на C_6AF_2 , клинкер должен обжигаться в более или менее восстановительной среде;

2) добавление флюорита CaF_2 вызывает снижение содержание хрома в ортосиликатных фазах; кроме этого, флюорит сублимирует часть железа и увеличивает содержание фазы C_6AF_2 за счет C_4AF ;

3) введение TiO_2 – ионы Ti^{4+} замещают Fe^{3+} в тетраэдрических позициях, заставляя последних

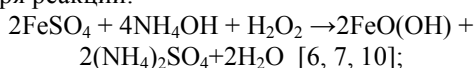
занимать позиции с октаэдрической координацией; подобное положительно действие оказывает ванадий.

У белых портландцементов регламентируется степень белизны, которая должна превышать 80 % по отношению к новому стандарту – MgO – взамен старому BaSO₄. Минералогический состав изменяется в пределах: C₃S – 40–65 %, C₂S – 15–40 %, C₃A – 5–16 %, C₄AF – 0,6–1,5 %; содержание свободной извести выше, чем у обычных портландцементов и составляет 2–3 % [2–5].

Пигменты – неорганические или органические (природного или искусственного происхождения) красители, которые после их диспергирования в подходящей среде (вяжущем) способны придавать ей определенные и стойкие цвета. Пигменты, применяемые в декоративных бетонах, должны обладать высокими показателями по свето-, атмосферо- и щелочестойкости, характеризоваться равномерностью изменения объема, не содержать легко растворимых солей, способных образовывать высолы и пятна, не ослаблять свой цвет при смешивании с цементом и в бетоне при тепловлажностной обработке, хорошо смачиваться и не комковаться при перемешивании бетонной смеси, иметь оптимальную дисперсность и минимально повышать водопотребность бетонной смеси, иметь близкую к цементу плотность, не отделяться из бетонной смеси и не содержать ядовитых и вредных соединений [1, 2, 6–9].

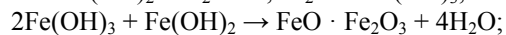
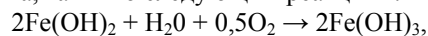
Наибольшее распространение получили синтетические неорганические пигменты. По химическому составу эти пигменты представляют собой в основном оксиды металлов. Они более стойкие к свету и химической агрессии, а также долговечнее, чем органические пигменты. Костяк этой группы составляют синтетические железоксидные пигменты, образующие цветовой базис пигментов. Таковыми являются:

1) желтый железоксидный пигмент, представляющий собой кристаллический моногидрат оксида железа α-FeO(OH) или Fe₂O₃·H₂O, образует фундамент производства железоксидных пигментов, так как из него получают красный и черный пигменты, кроме того, обладает высокими показателями долговечности; получают благодаря реакции:



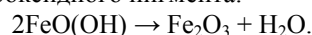
2) черный железоксидный пигмент представляет собой черный оксид железа Fe₃O₄. Теоретическое содержание оксида железа (II) в этом

пигменте 29 %, а практическое 18–26 %, что обусловлено примесью небольшого количества свободного оксида железа (III); известна масса способов производства этого пигмента, как из желтого пигмента, так и по следующим реакциям:



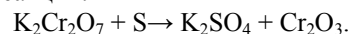
может служить сырьем для производства красного пигмента путем прокаливания при высоких температурах;

3) красный железоксидный пигмент представляет собой оксид железа Fe₂O₃, его синтезируют прокаливанием гидрата оксида железа – желтого железоксидного пигмента:



Такой способ производства достаточно дорогой, но окупается качеством получаемого красного пигмента (дисперсностью и др.).

Другой вид пигмента – оксид хрома Cr₂O₃ – можно также отнести к базисным, имеет зеленую окраску; получают из бихромата калия по следующей реакции:



Данные цветные пигменты могут поставляться в трех видах: порошкообразном, гранулированном или жидком [6–9].

На мировом рынке наибольшую известность получили синтетические железоксидные пигменты и оксид хрома немецкого производства марки Bayferrox.

Цель работы: провести исследование, в котором при помощи базовых пигментов расширяется цветовой ряд бетона заданного состава.

Задачи: совместить степень окрашивания с комбинированием различных пигментов, оценив их действие на свойства бетонной смеси и бетона.

Материалы:

– вяжущее: портландцемент белый СЕМІ 52,5N производства компании СЕМЕТІR, соответствующий стандарту EN 197-1 и ГОСТ 965-89 (табл. 1);

– крупный заполнитель: щебень фракции 5–20 мм, месторождения «Казанцевский гранитный карьер» г. Челябинска, соответствует ГОСТ 8267-93;

– мелкий заполнитель: песок кварцевый, M_к = 2,3, месторождения «Легион» г. Челябинска, соответствует ГОСТ 8736-2014;

– химические добавки: гиперпластифицирующая Glenium 430 и стабилизирующая MasterGlenium 100 фирмы BASF, Германия;

– пигменты: черный – Bayferrox 330, красный – Bayferrox 130, желтый – Bayferrox 920, зеленый –

Таблица 1

Некоторые характеристики белого портландцемента СЕМІ 52,5N

Удельная поверхность, см ² /г	Потери при прокаливании, %	Содержание свободной извести, %	Степень белизны, %	Прочность, МПа	
				в 2 сут.	в 28 сут.
4200	3,6	3,1	87,5	30,9	68

Некоторые характеристики пигментов Bayferrox

Пигмент	Химический состав	Минерал	Насыпная плотность $\rho_{нас}, \text{кг/м}^3$	Истинная плотность $\rho_{ист}, \text{кг/м}^3$
Bayferrox 330	Fe_3O_4	Магнетит	800–1200	4600
Bayferrox 130	Fe_2O_3	Гематит	700–1100	5000
Bayferrox 920	$\alpha\text{-FeO(OH)}$	Гетит	200–600	4000
Synthetic Chrome Oxide	Cr_2O_3	Эсколайт	1100	5200

Bayferrox Synthetic Chrome Oxide фирмы Lanxess, Германия (табл. 2);

– вода техническая, соответствующая ГОСТ 23732-2011.

Состав бетонной смеси на 1 м³: цемент – 460, песок – 871, щебень – 820, вода – 163, Глениум 430 – 0,65 % от массы цемента,

Мастер Глениум 100 – 0,15 % от массы цемента (В/Ц=0,35); класс бетона В25.

Приготовление бетонной смеси производилось в лабораторном лопастном смесителе Beckel. Инертные материалы находились в состоянии естественной влажности. Загрузка и перемешивание материалов в смесителе проходила по следующей схеме: инертные материалы + пигмент → цемент → вода + хим. добавки. Время перемешивания составляло 2–3 минуты. Готовая бетонная смесь укладывалась в опалубку из ламинированной фанеры с матрицами фирмы Reskli из двухкомпонентной резины, имитирующими поверхность дерева (рис. 1), для создания образцов – плиток размерами 250×250×60 мм (для оценки внешнего вида), и металлические формы для изготовления образцов – кубов с размером ребра 100 и 150 мм (для оценки показателей качества затвердевшего бетона). Формы покрывались смазкой MasterFinish 98 фирмы BASF. Все образцы твердели в естественных условиях.



Рис. 1. Образец лицевой поверхности плитки из декоративного бетона, заформованной с использованием матрицы из двухкомпонентной резины

Показатели качества бетонной смеси определялись по ГОСТ 10181–2000, бетона – по ГОСТ

10180–2012. После распалубки часть образцов кубов испытывалась на сжатие на прессе Controls 50-S13C02, другая часть отправлялась в камеру естественного твердения при температуре 20±5 °С по ГОСТ 24211–2008, ГОСТ 10060.0–2012 еще на 27 суток для последующей оценки прочности. Испытания на морозостойкость велись по третьему ускоренному методу ГОСТ 10060–2012, на водонепроницаемость при помощи прибора «Агама-2РМ».

Результаты исследования

В первую очередь путем смешивания базовых пигментов решалась задача получения трех цветов: темно-коричневого, светло-коричневого и оранжевого, так как данные цветные пигменты являются коммерческими продуктами компании Lanxess, реализуемыми также на нашем рынке. В связи с этим использование отдельно как производственных материалов вышеперечисленных цветов вызывает увеличение дополнительных площадей хранения материалов, установку лишних дозаторов и бункеров; возможна и увеличенная стоимость названных пигментов. Поэтому, смешав в необходимой пропорции базовые пигменты, получаем рецепты коммерческих пигментов. Пропорции следующие:

– для получения светло-коричневого – 65 % желтого пигмента, 25% красного и 10 % черного (взятых по массе);

– для получения темно-коричневого – 70 % черного и 30 % красного;

– для получения оранжевого – 70 % желтого и 30 % красного.

То есть если мы хотим получить темно-коричневый оттенок у бетона заданного нами состава, например при 4 % пигментирования от массы цемента в 460 кг, то общая масса пигмента будет составлять 18,4 кг, учитывая пропорции, нам понадобится 12,88 кг черного и 5,52 кг красного пигментов. Такие смеси пигментов ничем не отличаются от готовых аналогов – Bayferrox 960, Bayferrox 610, Bayferrox 686 – тех же расцветок (здесь и далее в качестве поверхности для оценки эстетических свойств пигментов в бетонах будет представлена сторона, противоположная лицевой, так как средства фотосъемки обладают слабой цветопередачей декоративных бетонов) (рис. 2).



Рис. 2. Оттенки декоративного бетона – светло-коричневый, темно-коричневый, оранжевый (4% пигментирование)

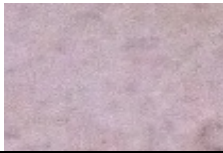

Далее, играя с дозировкой пигментов и их соотношениями, мы имеем следующие расцветки (табл. 3).

Подвижность приготовленных бетонных смесей, измеренная осадкой конуса, составляла во всех случаях, за исключением тех бетонных смесей, в которых преобладал желтый пигмент, 13–14 см (10–12 см при высоком содержании желтого), соответствует марке по подвижности П2-П3; средняя плотность бетонной смеси составляла $\rho_{cp} = 2388,9 \text{ кг/м}^3$. Средняя прочность на сжатие окрашенных образцов-кубов составила $R_{сж}^1 = 42 \pm 1,9 \text{ МПа}$ через 24 часа и $R_{сж}^{28} = 74 \pm 2,8 \text{ МПа}$ через 28 суток. Качество поверхностей бетона: А1 – лицевой, А3 – противо-

положной лицевой. Испытания на морозостойкость показали удовлетворительный результат, и данному типу бетона присвоена марка по морозостойкости F₁200. Испытания на водонепроницаемость образцов-кубов также оказались положительными, выдержав давление в 10 атм, поэтому бетону присвоена марка по водонепроницаемости W10. Можно сделать заключение, что декоративный бетон заданного состава продемонстрировал хорошие физико-механические показатели, свидетельствующие о его достаточно высокой долговечности, вследствие чего его можно порекомендовать для производства наружных стеновых панелей, цоколей, экранов лоджий и т. д.

Таблица 3

Образцы оттенков декоративного бетона, полученные при смешивании пигментов

Оттенок бетона	Комбинация пигментов	Оттенок бетона	Комбинация пигментов
	Оливковый (пигментирование 5 %, смесь желтого 50 % и зеленого 50 % пигментов)		Бежевый (пигментирование 0,5 %, смесь желтого 50 %, красного 15 % и черного 35 % пигментов)
	Розовый (пигментирование 0,5 %, 100 % красный пигмент)		Умбра – пигментирование 4 %, смесь зеленого 50 %, черного 35 % и красного 15 % пигментов
	Лимонный (пигментирование 2 %, смесь желтого 60 % и зеленого 40 % пигментов)		Хаки (пигментирование 4 %, смесь зеленого 34 %, черного 33 % и желтого 33 % пигментов)
	Терракотовый – пигментирование 4 %, смесь желтого 50 % и красного 50 % пигментов		Песочный (пигментирование 2 %, смесь желтого 82,5 %, красного 12,5 % и черного 5 % пигментов)
	Ярко-оранжевый (пигментирование 4 %, смесь желтого 85 % и красного 15 % пигментов)		Красный бархат (пигментирование 4 %, смесь красного 70 % и желтого 30 % пигментов)

Выводы

1. Возможность смешивания различных базовых пигментов позволила получить аналогичные коммерческим продуктам смеси пигментов, что, в свою очередь, нашло выгоду в экономии пространства для складирования материалов и лишнего оборудования.

2. Достигнут положительный экономический эффект от смешивания базовых пигментов в сравнении с аналогами (соотнесение цен на базовые пигменты и коммерческие продукты Waufergox 960 оранжевого, Waufergox 610 светло-коричневого и Waufergox 686 темно-коричневого цветов у российских поставщиков пигментов выявило, что отказ от последних принесет экономию в 11 % для светло-коричневого, 2 % – для темно-коричневого и 7 % для оранжевого пигментов);

3. Варьируя степень пигментации, а также соотношение пигментов, можно расширить цветовую номенклатуру изделий из декоративных бетонов на предприятиях сборного железобетона;

4. Отрицательного воздействия синтетических железоокисных пигментов немецкого производства на параметры долговечности декоративного бетона не обнаружено.

Литература

1. Баженов, Ю.М. *Технология бетона: учебник для вузов* / Ю.М. Баженов. – М.: АСВ, 2011. – 528 с.
2. Бутт, Ю.М. *Справочник по химии цемента: Справочник* / Ю.М. Бутт. – Л.: Стройиздат, 1980. – 224 с.
3. Hewlett, P.C. *Lea's chemistry of cement and concrete* / P.C. Hewlett. – Scientific book; Elsevier Science

and Technology Books, London, UK, 2004. – 1057 p.

4. Kurdowski, W. *Cement and concrete chemistry* / W. Kurdowski. – Scientific book; Springer Science + Business Media B.V., Krakow, Poland, 2014. – 700 p.

5. Hong-seok Jang, Hye-seon Kang, Seung-young So. *Color expression characteristics and physical properties of colored mortar using ground granulated blast furnace slag and white Portland cement* // *KSCE Journal of Civil Engineering*. – 2014. – Vol. 18. – P. 1125–1132. – DOI: 10.1007/s12205-014-0452-z.

6. Бельский, Е.Ф. *Химия и технология пигментов: справочник* / Е.Ф. Бельский, И.В. Пускин. – Л.: Химия, 1974. – 520 с.

7. Бочарова, А.М. *Лабораторный практикум по химии и технологии пигментов: справочник* / А.М. Бочарова, В.Д. Суворова. – Л.: Химия, 1978. – 378 с.

8. Hospodarova, V. *Color pigments in concrete and their properties* / V. Hospodarova, J. Junak, N. Stevulova // *Pollack Periodical*. – 2015. – Vol. 10, iss. 3. – P. 143–151. DOI: 10.1556/606.2015.10.3.15

9. Sadik Alper Yildizel, Gökhan Kaplan, Ali Uğur Öztürk. *Cost optimization of mortars containing different pigments and their freeze-thaw resistance properties*. // *Advances in materials Science and Engineering*. – 2016. – Vol. 53. – P. 1–6. Article ID 5346213. DOI: 10.1155/2016/5346213

10. Zhang, Xu. *Production of yellow iron oxide pigments by integration of air oxidation process with bipolar membrane electrodialysis* / Xu Zhang, Xiaolin Wang, Yaoming Wang, Xu Tongwen // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2014. – Vol. 53. – P. 1580–1587. DOI: 10.1021/ie403847a

Рузавин Андрей Андреевич, аспирант кафедры «Строительные материалы и изделия», Южно-Уральский государственный университет (Челябинск), rag89@rambler.ru

Поступила в редакцию 7 декабря 2018 г.

DOI: 10.14529/build190207

THE USE OF BASIC IRON-OXIDE PIGMENTS FOR OBTAINMENT OF A WIDE COLOR RANGE OF DECORATIVE CONCRETES

A.A. Ruzavin, rag89@rambler.ru
South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

This article presents an empirical study on mixing of pigments and alternating their dosage in different ways in order to obtain a wide range of colors of decorative concrete. This study will be a useful guide for laboratories at various plants which produce reinforced concrete products and structures and which would like or are already using pigments of the basic colors. During the research, combinations of pigment colors for replacement of commercial mixtures of pigments (orange, light brown, dark brown) have been determined; different shades of decorative concrete with given

composition have been obtained; some properties of concrete mixture containing iron-oxide pigments have been tested together with strength characteristics and durability parameters of decorative concrete; a positive economic effect has been obtained after refusing to use commercial products and additional equipment for their storage, supply, dosing, etc.

Keywords: iron-oxide pigments, decorative concrete, white Portland cement, coloration, color shades.

References

1. Bazhenov Yu.M. *Tekhnologiya betona* [Concrete Technology]. Moscow, ASV Publ., 2011. 528 p.
2. Butt Yu.M. *Spravochnik po khimii tsementa* [Handbook of Cement Chemistry], Leningrad, Stroyizdat Publ., 1980. 224 p.
3. Peter C. Hewlett. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. Scientific book. Elsevier Science and Technology Books. London, UK, 2004. 1057 p.
4. Wieslaw Kurdowski. *Cement and Concrete Chemistry*. Scientific book. Springer Science + Business Media B.V. Krakow, Poland, 2014. 700 p.
5. Hong-seok Jang, Hye-seon Kang, Seung-young So. Color Expression Characteristics and Physical Properties of Colored Mortar Using Ground Granulated Blast Furnace Slag and White Portland Cement. *KSCE Journal of Civil Engineering*, 2014, no. 18(4). pp. 1125–1132. DOI: 10.1007/s12205-014-0452-z.
6. Belen'kiy E.F., Riskin I.V. *Khimiya i tekhnologiya pigmentov: Spravochnik* [Chemistry and Technology of Pigments: a Handbook]. Leningrad, Khimiya Publ., 1974. 520 p.
7. Bocharova A.M., Suvorova V.D. *Laboratornyy praktikum po khimii i tekhnologii pigmentov: Spravochnik* [Laboratory Workshop on Chemistry and Technology of Pigments: a Handbook]. Leningrad, Khimiya Publ., 1978. 378 p.
8. Viola Hospodarova, Josef Junak, Nadezda Stevulova. [Color Pigments in Concrete and Their Properties]. [International Journal for Engineering and Information Sciences]. *Pollack Periodica*, 2015, no. 10(3), pp. 143–151. DOI: 10.1556/606.2015.10.3.15
9. Sadik Alper Yildizel, Gökhan Kaplan, Ali Uğur Öztürk. Cost Optimization of Mortars Containing Different Pigments and their Freeze-Thaw Resistance Properties. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2016, vol. 53, pp. 1–6. Article ID 5346213. DOI: 10.1155/2016/5346213
10. Xu Zhang, Xiaolin Wang, Yaoming Wang, Chuanrun Li, Hongyan Feng, Tongwen Xu. Production of Yellow Iron Oxide Pigments of the Air Oxidation Process with Bipolar Membrane Electrodialysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2014, vol. 53, pp. 1580–1587. DOI: 10.1021/ie403847a

Received 7 December 2019

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Рузавин, А.А. Применение базовых железоксидных пигментов для получения широкого ряда оттенков декоративных бетонов / А.В. Рузавин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура». – 2019. – Т. 19, № 2. – С. 44–49. DOI: 10.14529/build190207

FOR CITATION

Ruzavin A.A. The Use of Basic Iron-Oxide Pigments for Obtainment of a Wide Color Range of Decorative Concretes. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Construction Engineering and Architecture*. 2019, vol. 19, no. 2, pp. 44–49. (in Russ.). DOI: 10.14529/build190207