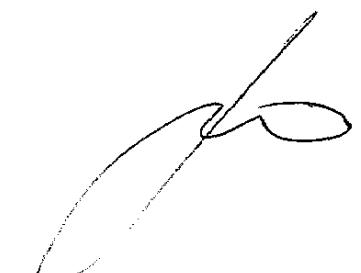


На правах рукописи



Лейдерман Леонид Петрович

СВОЙСТВА ДЕКОРАТИВНЫХ БЕТОНОВ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЖЕЛЕЗООКИСНЫХ ПИГМЕНТОВ
ЧЕЛЯБИНСКОГО ЗАВОДА ЖБИ-1

Специальность 05.23.05 – «Строительные материалы и изделия»

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Челябинск
2003

Работа выполнена на кафедре «Строительные материалы» Южно-Уральского государственного университета.

Научный руководитель – доктор технических наук, профессор, советник РААСН Трофимов Б.Я.

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор Гаркави М.С., кандидат технических наук Вахтомин В.Л.

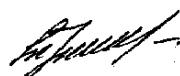
Ведущая организация – ОАО «УралНИИСтромпроект» (г.Челябинск).

Защита состоится 25 сентября 2003 года, в 14-00, на заседании диссертационного совета ДМ 212.298.08 Южно-Уральского государственного университета по адресу: г.Челябинск, пр.им.В.И.Ленина, 76, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке университета.

Автореферат разослан 21 августа 2003 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор технических наук, профессор

 Трофимов Б.Я.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Рыночные отношения требуют от промышленности строительных материалов перестройки и нового подхода к организации выпуска товарной продукции. Для снижения себестоимости и повышения конкурентоспособности широко внедряются местные строительные материалы, расширяется их номенклатура, снижаются трудо- и энергозатраты.

Одним из недостатков основного конструкционного материала – бетона является его естественный цвет – серый, скучный, тусклый, поэтому бетонные изделия и сооружения также невыразительны и малопривлекательны. Если природные каменные материалы окрашиваются благодаря различным примесям, главным образом, оксидов железа, то для получения декоративного бетона принимаются цветные цементы, или в состав бетона вводится окрашивающий компонент – пигмент. Природные железоокисные пигменты отличаются высокой стойкостью, но обладают неоднородностью по химическому составу, цвету и др. свойствам, поэтому на практике разработаны и широко применяются синтетические железоокисные пигменты. Их красящая способность значительно выше, цвета однороднее и в большинстве случаев намного ярче, чем у природных пигментов. Пигменты окрашивают цементный камень бетона, создавая при оптимальной дозировке достаточно плотный слой на поверхности цементных частиц, обеспечивающий максимальную насыщенность цвета.

В настоящее время производство железоокисных строительных пигментов сосредоточено главным образом в европейской части РФ (Ярославль, Журавск, Торжок, Ростов-на-Дону), поэтому предприятия Урала, Сибири вынуждены завозить эти пигменты, что значительно удорожает производство декоративных бетонов и растворов. Производство отделочных и дорожных материалов и изделий, изготовление сухих смесей сдерживается отсутствием качественных и недорогих отечественных пигментов. Применяемые зарубежные аналоги, в том числе фирмы Байер и др., ведут к удорожанию декоративных материалов.

На Челябинском заводе железобетонных изделий ЗАО «ЧелЖБИ-1» при участии автора организовано опытное производство искусственных железоокисных пигментов по простой технологии с использованием практически любого железосодержащего сырья. Пигменты выпускаются трех цветов: желтые, красные и черные с осаждением на специально приготовленных зародышах и на микрокремнеземе (МК).

Основным направлением современного развития бетоноведения является получение бетонов с высокими эксплуатационными свойствами (High Performance Concrete – HPC) с прочностью при сжатии не менее 50 МПа, с маркой по морозостойкости не менее F 300 и длительностью эксплуатации не менее 250 лет. Поэтому применение новых компонентов бетонов должно рассматриваться с позиций возможности получения HPC.

Цель настоящей диссертационной работы – получение эффективных декоративных бетонов с повышенными физико-механическими свойствами, эстетиче-

ской выразительностью на основе синтетических железоокисных пигментов производства ЗАО «ЧелЖБИ-1».

Для достижения намеченной цели ставились следующие задачи:

- исследовать структурные особенности железоокисных пигментов, их целочестостойкость в сравнении с пигментами фирмы Байер;
- выявить влияние местных железоокисных пигментов на свойства цемента и особенности структурообразования цементного камня;
- обосновать дозировки пигментов в бетоны с различными цементно-водными отношениями для обеспечения средней и высокой интенсивности окраски;
- выявить особенности поровой структуры, разработать мероприятия по повышению плотности, водонепроницаемости и прочности декоративных бетонов на пигментах ЗАО «ЧелЖБИ-1»;
- исследовать способы повышения морозо-, сульфато- и светостойкости декоративных бетонов на региональных пигментах;
- провести испытание склонности декоративных бетонов на пигментах ЗАО «ЧелЖБИ-1» к высолообразованию, выявить основные факторы, влияющие на интенсивность развития этого процесса;
- разработать рекомендации по технологии декоративных бетонов с высокими эксплуатационными свойствами.

Автор диссертации защищает:

- технологию изготовления железоокисных пигментов, в том числе с использованием микрокремнезема как затравки для кристаллизации пигментов;
- закономерности влияния пигментов ЗАО «ЧелЖБИ-1» на свойства цементов и процессы структурообразования цементного камня;
- влияние пигментов на свойства бетонной смеси,
- дозировки пигментов, обеспечивающие декоративные и прочностные свойства бетона,
- полученные математические модели влияния пигментов на прочностные свойства тяжелого бетона,
- способы повышения прочности и стойкости декоративных бетонов,
- способы повышения стойкости декоративных бетонов к высолообразованию и к воздействию погодных факторов.

Научная новизна работы

- показана возможность использования частиц микрокремнезема как затравок кристаллизации пигментов,
- определены структурные особенности пигментов, синтезируемых по предлагаемой технологии: полнота прохождения синтеза, наличие посторонних включений, размер формирующихся кристаллов пигментов и др.,
- установлены гидратные фазы цементного камня, формирующиеся при введении различных пигментов,
- выявлены закономерности формирования прочности бетона при сжатии и

- осевом растяжении в зависимости от вида цемента, водо-цементного отношения, дозировки пигмента и длительности твердения,
- доказана уплотняющая способность железоокисных пигментов по отношению к капиллярно-поровой структуре цементного камня и бетона, и установлены способы ее эффективного регулирования,
- исследованы способы изменения прочности, стойкости к высолообразованию, морозо-, сульфато- и погодостойкости декоративного бетона.

Практическая значимость работы

На основании полученных экспериментальных данных:

- определены оптимальные режимы синтеза железоокисных пигментов из железосодержащего сырья,
- из результатов сравнения свойств местных и байеровских пигментов показаны направления совершенствования производства железоокисных пигментов,
- установлены зависимости изменения свойств цементов от дозировки различных пигментов,
- определены способы управления физико-механическими свойствами декоративного бетона,
- показана возможность получения высококачественного декоративного бетона при использовании пигментов ЗАО «ЧелЖБИ-1»,
- определена экономическая эффективность применения местных пигментов.

Результаты работы внедрены в опытном производстве на Челябинском заводе железобетонных изделий № 1, экономический эффект от внедрения в 2001 году составил по факту 1112 тыс. рублей при годовом выпуске изделий из декоративного бетона в объеме 650 м³ камней бортовых и тротуарной плитки. В дальнейшем планируется расширение производства.

Апробация работы. Основные положения диссертации были доложены и обсуждены на XXV и XXVI Научных конференциях Южно-Уральского государственного университета, на 1-й Всероссийской конференции по проблемам бетона и железобетона.

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 8 статьях.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных выводов, списка использованной литературы, включающего 120 наименований и содержит 191 страницу машинописного текста, 50 таблиц и 72 рисунка.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, формулируются цель и задачи исследований, приводятся положения, выносимые на защиту.

В первой главе анализируется технология декоративных бетонов и железоокисных пигментов, перспективные пути формирования долговечной структуры пигментированных бетонов.

Отделочные работы в строительстве являются наиболее трудоемкими, составляют 25...30 % от общих трудовых затрат. Для уменьшения этих затрат необходимо выпускать индустриальные декоративные изделия повышенной долговечности. Совершенствование изделий, материалов и способов наружной отделки позволяет создавать здания и сооружения, отвечающие основным принципам архитектуры: целесообразность, долговечность, прочность и красота. На современном этапе в строительстве наиболее целесообразно применение декоративных бетонов и растворов, являющихся конструкционно-отделочными материалами.

Декоративный бетон – отделочный или облицовочный материал, который изготавливают с применением белого, цветных или обычных цементов, специальных заполнителей, пигментов и добавок, позволяющих получать цветные бетоны или бетоны, имитирующие фактуру природных каменных материалов.

Отделочные и облицовочные материалы для наружных частей зданий в процессе эксплуатации подвергаются агрессивным воздействиям:

- внешним – переменным температурам, циклическому замораживанию и оттаиванию, увлажнению и высушиванию, солнечной радиации, агрессивным кислым газам, высокая концентрация которых характерна для атмосферы промышленных городов, механическим и абразивным воздействиям; дорожные изделия дополнительно могут испытывать действие противогололедных препаратов;

- внутренним – изменение цвета в процессе гидратации цемента, образование высолов вследствие испарения влаги из материалов, насыщенных под влиянием атмосферных осадков или капиллярного всасывания грунтовых вод.

Вследствие этого отделочные и облицовочные материалы должны характеризоваться не только художественной и эстетической выразительностью, но и высокой плотностью, прочностью и стойкостью к внешним воздействиям и обеспечивать длительную эксплуатацию с минимальными затратами на ремонт и замену. Кроме того, для массовых изделий отделка должна быть недорогой.

Основной причиной относительно быстрого разрушения декоративных и обычных бетонов является наличие в них развитой сети открытых капиллярных пор и микротрещин, образовавшихся как в процессе изготовления изделий и конструкций, так и при их эксплуатации. Разрушение бетона обычно начинается с поверхности в виде шелушения, растрескивания, образования высолов.

В результате использования разнообразных приемов направленного структурообразования сегодня на практике удается получить высококачественный многокомпонентный цементный камень, модифицированный активными минеральными и пластифицирующими добавками, на основе которого при введении пигментов, наполнителей и заполнителей из отделочного камня могут создаваться архитектурно-декоративные бетоны, стойкие к морозной и другим видам агрессии.

Наиболее активные исследования декоративных бетонов относятся к середине 60-х годов XX столетия, к этому времени формируется и промышленность по производству минеральных пигментов. Важную роль в изучении процессов синтеза железоокисных пигментов, декоративных цементов и их влияния на свойства

бетона сыграли работы Беленьского Е.Ф., Боженова П.И., Буянова Р.А., Вадхавана С., Гайджурова П.П., Герасимова Л.Г., Гулямова М.Г., Домокеева А.Г., Криворучко О.П., Левита М., Мизавы Т., Наназашвили В.И., Петровского Н.В., Пискарева В.А., Рискина И.В., Холоповой Л.И., Хунда Ф., Чалого В.П. и др.

При создании цветных бетонов, окраска обеспечивается введением в их состав пигментов-красителей, называемых хромофорами. Имеются минералы, окраска которых обусловлена содержанием в виде изоморфной примеси иона хромофора. Хромофорами являются железо, кобальт, никель, марганец, титан, медь и др. Первое место среди них занимает железо в виде оксидов: Fe^{3+} придает цементу интенсивный красный, бурый, желтый цвета, Fe^{2+} придает черный, зеленоватый и голубоватый цвета. Минеральные синтетические и природные пигменты являются преимущественно железоокисными.

Пигменты, применяемые в технологии декоративных бетонов должны отвечать следующим требованиям: обладать свето-, кислото-, щелоче- и солестойкостью; характеризоваться равномерностью изменения объема; не содержать легко растворимых солей, способных образовывать высоловы 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; не содержать ядовитых и вредных соединений.

С этих позиций лучшими считаются природные или искусственные неорганические пигменты. К таким пигментам относятся: **желтые** – охра, крон свинцовий, гетит; **красные** – сурик железный, редоксайд, киноварь искусственная; **зеленые** – оксид хрома, свинцовая зелень; **синие** – ультрамарин, железная лазурь, синий кобальт; **черные** – пиролюзит, перекись марганца, углеродная сажа. В нашей стране и за рубежом для изготовления декоративных бетонов широко применяются искусственные железоокисные пигменты. Одним из признанных мировых лидеров по производству железоокисных пигментов является германская фирма Bayer.

Цвет материала определяется такими параметрами, как преобладающий цвет, интенсивность или глубина окраски и яркость пигmenta. Преобладающий цвет является мерой относительной интенсивности света, отраженного от поверхности окрашенного тела при различных длинах волн видимого спектра. Интенсивность характеризует яркость или затемненность окраски, глубина окраски определяет преобладающий цвет и отражает степень его отличия от серого или нейтрального цвета.

При изготовлении декоративной бетонной или растворной смеси необходимо строго придерживаться технологических правил, включающих: раздельное складирование заполнителей, предотвращение их загрязнения, увлажнения и замерзания; фракционирование заполнителей; весовое дозирование с погрешностью не более 2 % для заполнителей и 1 % для цемента, воды и добавок; учет влажности заполнителей; очистка транспорта для подачи материалов, дозаторов, бетоносмеси-

сителей; повышение продолжительности приготовления замеса по сравнению с обычной бетонной смесью. Готовая бетонная смесь должна перевозиться в очищенных емкостях, исключающих расслоение, замораживание, увлажнение или высушивание. Чтобы обеспечить постоянство окраски при выпуске готовых декоративных бетонных смесей нужно соблюдать одинаковую продолжительность приготовления отдельных замесов. На степень окрашивания оказывает влияние содержание цемента и мелких заполнителей, чем выше количество воды затворения, тем слабее окраска бетона.

Важной проблемой является сохранение цвета бетоном в процессе эксплуатации, которое значительно теряется при высолообразовании. Высолы появляются на бетонных и кирпичных поверхностях стен в виде тонких пленок, относительно прочно связанных с поверхностью, или в виде рыхлых кристаллических налетов. Они ухудшают внешний вид, изменяют цвет декоративных бетонов и растворов, могут вызвать возникновение напряжений из-за кристаллизации солей в порах материала и привести к его разрушению. Появление высолов связано с периодическим увлажнением и высушиванием участков стен, бордюров, тротуарных и др. изделий.

Основными причинами образования высолов на поверхности декоративных бетонов являются: наличие растворимых веществ в исходных материалах и в продуктах гидратации цемента; присутствие воды в бетоне или дополнительное увлажнение конструкций в процессе эксплуатации; температурно-влажностные условия эксплуатации, способствующие медленному и длительному испарению влаги; пониженная температура воздуха, благоприятная для образования кристаллогидратов.

Для предотвращения высолообразования необходимо ограничивать содержание растворимых солей в материалах, уменьшить интенсивность переноса влаги в материале и придать материалу гидрофобные свойства, что обеспечивается следующими наиболее эффективными мероприятиями:

- снижение концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в цементном камне введением активных минеральных добавок, связывающих гидроксид кальция, или использование для декоративного бетона шлакопортландцемента или пуццолановых портландцементов;
- пропитка и кальматация пор растворов и бетонов некоторыми органическими соединениями, например высыхающими растительными маслами, полимерами, прайфином, воском;
- повышение плотности и непроницаемости структуры бетонов и растворов за счет применения пластифицирующих и полимерных добавок.

Во второй главе представлены характеристики материалов и методов исследований, приведены результаты совершенствования технологии и исследования свойств желтого, красного и черного железоокисного пигментов.

Для проведения исследований применяли портландцементы ПЦ 500 Д-0, ПЦ 400 Д-20 и шлакопортландцемент ШПЦ 400 Коркинского цементного завода ЗАО «Уралцемент». Цементы изготовлены на основе среднеалюминатного клинкера

рядового минералогического состава и отвечают требованиям ГОСТ 10 178-85. В качестве крупного заполнителя для бетона применялся щебень Новосмольинского карьера фракций 5...20 и 20...40 мм. В качестве мелкого заполнителя для бетона применялся кварцевый песок Троицкого карьера Челябинской области.

На ЗАО «ЧелЖБИ-1» г. Челябинска разработана с участием автора технология получения железоокисных пигментов различной цветовой гаммы, при этом пигменты осаждались на специальных зародышах или на микрокремнеземе.

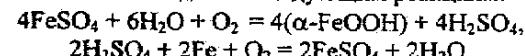
Технология железоокисных пигментов включает в себя следующие операции:

- подготовка сырья,
- приготовление раствора железного купороса,
- приготовление зародышей и синтез пигментов,
- фильтрация и отмывка пигментов,
- прокаливание и упаковка пигментов.

В качестве сырья использовались отходы промышленности: шлаки, железосодержащие шламы, железный купорос, отработанные травильные растворы в том числе гальванических производств, металлом низколегированных сталей и др.

Установлено, что роль зародышей может выполнять микрокремнезем – отход производства ферросилиция. Обладая высокой удельной поверхностью, микрокремнезем после гидротермальной обработки в растворе железного купороса при 60...70 °C формирует на своей поверхности большое количество центров кристаллизации, которые играют роль затравочных кристаллов. Таким образом, использование микрокремнезема в технологии пигментов позволяет отказаться от сложного процесса специального приготовления зародышей, что способствует экономии материальных, трудовых и энергетических ресурсов. При использовании в качестве зародышей микрокремнезема в реактор с раствором железного купороса загружают суспензию микрокремнезема из расчета 200...500 кг по сухому веществу. Суспензию нагревают до 70°C и при перемешивании циркуляционным насосом выдерживают 5...7 часов.

Синтез желтого пигmenta идет по следующим реакциям:



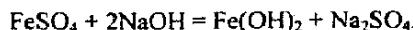
суммарная реакция:



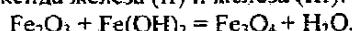
Переход желтого пигmenta в красный происходит в рамках токохимической реакции при прокаливании гидроксида железа в гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Этим методом при варьировании температуры и вводимых добавок можно получать разнообразные оттенки пигментов от светлых до темных, причем они обладают ярким и чистым цветом. Для получения красных пигментов пасту желтого пигmenta высушивают и прокаливают при температуре 850...920°C в течение 2...4 часов, после чего охлаждают, размалывают и затаривают.

Получение черного пигmenta происходит по следующим реакциям:

- а) взаимодействие двухвалентного сульфата железа со щелочью с образованием гидроксида железа:



б) взаимодействие трехвалентного оксида железа с гидроксидом железа (II) с образованием смешанного оксида железа (II) и железа (III):



Свойства чистых железоокисных (ЖО) пигментов и осажденных на микропрекомбинате (МК), выпускаемых ЗАО «ЧелЖБИ-1», приведены в табл.

В качестве методов испытаний пигментированных бетонов применялись стандартные методы испытания прочности при сжатии и растяжении, оценки по-ристости, водонепроницаемости, морозостойкости и сульфатостойкости, а также характеристики отражения. Для изучения фазового состава применялись рентгено-фазовый и дериватографический методы анализа пигментов и цементного камня.

С целью изучения особенностей фазового состава получаемых на ЗАО «ЧелЖБИ-1» пигментов в сравнении с пигментами фирмы «Байер» были проведены исследования фазового состава и степени закристаллизованности пигментов с помощью рентгенофазового и дериватографического анализов.

Обработка полученных результатов позволила выявить довольно существенные различия между исследуемыми пигментами, представляющими одну цветовую гамму.

Железоокисные пигменты фирмы «Байер» поставляются в виде гранул и содержат некоторое количество полимерного вещества-пластификатора типа ЛСТ.

Таблица

Технические свойства железоокисных пигментов

№ п/п	Наименование показателей	Вид пигмента				
		желтый ЖО	красный ЖО	черный ЖО	желтый на МК	красный на МК
1	Массовая доля железа в пересчете на Fe_2O_3 , %	85,1	94,0	95,0	57,0	60,0
2	Массовая доля растворимых в воде веществ, %, не более	0,30	0,30	0,20	0,25	0,25
3	Массовая доля воды и летучих веществ, %, не более	0,6	0,4	0,3	0,4	0,4
4	Остаток после мокрого рассева через сито 0,063, %, не более	0,20	0,20	0,18	0,60	0,60
5	Укрытийство, г/м ² , не менее	16,0	7,0	4,0	6,9	6,9
6	pH водной суспензии	6,5	6,0	6,9	5,8	5,6
7	Маслоемкость, г/100 г пигмента, не более	45	49	—	—	—
8	Диспергируемость за 30 мин, мкм	20	20	19	30	30
9	Относительная красящая способность, %	95	—	—	—	—

Желтый пигмент ЗАО «ЧелЖБИ-1» содержит хорошо закристаллизованный гематит ($\alpha\text{-FeOOH}$), в качестве примесей в нем присутствуют лепидокрите ($\gamma\text{-FeOOH}$), магнетит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и вестит FeO . Последние примеси относятся к неустойчивым формам оксидов железа, способным окисляться со временем и вступать в реакции со щелочами и кислотами, что может быть причиной изменения их цвета.

Желтый пигмент, осажденный на микропрекомбинате, содержит меньше закристаллизованного гематита, размеры кристаллов малы и несовершенны, что снижает красящую способность пигмента.

Красный железоокисный пигмент, выпускаемый ЗАО «ЧелЖБИ-1», отличается пониженной закристаллизованностью и содержит примеси магнетита и лепидокрите в больших количествах, по сравнению с байеровским красным пигментом. При осаждении красного пигмента на микропрекомбинате, наоборот, повышается количество хорошо закристаллизованного гематита и улучшается красящая способность пигмента.

Черный пигмент ЗАО «ЧелЖБИ-1» состоит в основном из хорошо закристаллизованного магнетита, но включает и некоторое количество магнетита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), отличающегося повышенной реакционной способностью. В байеровском черном пигменте содержится только хорошо закристаллизованный магнетит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

При постановке экспериментов применялось математическое планирование по 2-факторному плану «Хартли» с последующим расчетом на ЭВМ математических моделей исследуемых свойств, оценивались статистические характеристики достоверности.

В третьей главе исследовано влияние пигментов на свойства цемента и структуру цементного камня.

Применение железоокисных пигментов ЗАО «ЧелЖБИ-1» для получения декоративных цементов повышает водопотребность вяжущего, причем наибольшее увеличение характерно при использовании красного пигмента. Желтый и черный железоокисные пигменты меньше повышают водопотребность вяжущего. Байеровские пигменты обладают водоредуцирующим действием вследствие введения поверхностно-активных веществ (ПАВ) при их грануляции.

Пигменты, осажденные на микропрекомбинате, характеризуются меньшей собственной удельной водопотребностью по сравнению с чисто железоокисными и меньше повышают водопотребность вяжущего.

При использовании цементов с разным содержанием активной минеральной добавки удельная водопотребность пигментов чисто железоокисных и осажденных на микропрекомбинате уменьшается с увеличением содержания в цементе активных минеральных добавок (АМД). Как правило, удельная водопотребность пигментов минимальна при введении их в шлакопортландцемент и максимальна при использовании их совместно с портландцементом, в котором отсутствуют активные минеральные добавки. Это указывает на более интенсивную адсорбцию молекул воды активными минеральными добавками по сравнению с частицами пигмента.

Введение железоокисных пигментов в состав декоративного цемента удлиняет сроки схватывания. При дозировке пигмента 10...15 % от массы цемента сроки схватывания удлиняются на 60...90 минут для красного и черного ЖО пигментов и на 20...40 минут для желтого. При введении пигментов, осажденных на микрокремнеземе, сроки схватывания цементов удлиняются при дозировках 15...20% от массы цемента на 40...60 минут. Байеровские пигменты удлиняют сроки схватывания на 120...150 минут практически независимо от величины их дозировки, так как с увеличением дозы пигмента уменьшается водопотребность цемента, но вводится большее количество ПАВ.

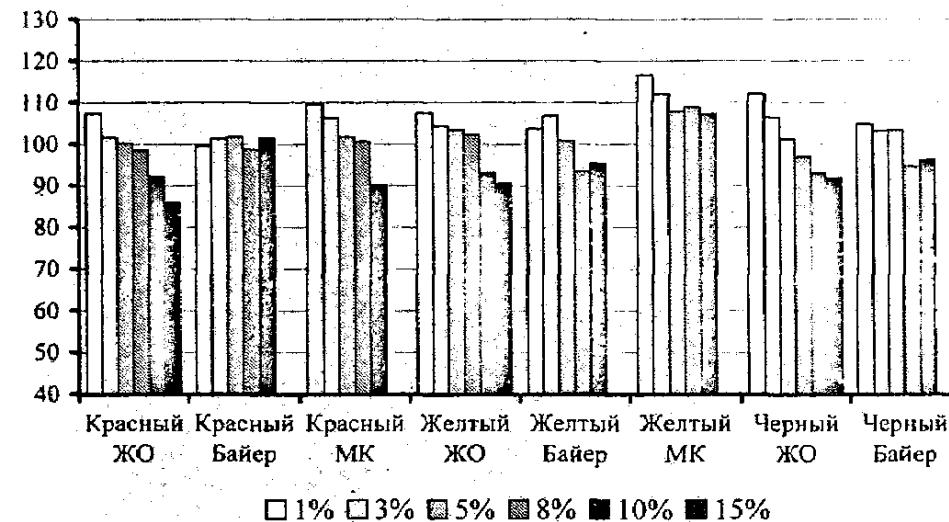
Плотность цементного камня изменяется неоднозначно с увеличением дозировки пигмента. Существует оптимальная дозировка пигмента (в пределах 5...8 % от массы цемента), при которой достигается максимальное значение плотности, дальнейшее увеличение дозировки пигмента вызывает снижение плотности цементного камня. Повышение плотности вследствие микронаполнения отмечается для всех разновидностей пигментов и для всех исследованных видов цемента.

Введение железоокисных пигментов в состав декоративного вяжущего на ШПЦ 400 вызывает снижение прочности цементного камня водного твердения (рис.1). Особенно интенсивное снижение прочности происходит в ранние сроки и под действием красного пигмента. При дозировках красного пигмента 8 % и более

прочность цементного камня снижается на 31...56 % в 1-суточном возрасте, на 18...38 % в 28 суточном возрасте, на 10...21 % в 180 суточном возрасте. При меньших дозировках пигмента прочность в марочном возрасте снижается не более чем на 6...8 % от прочности цементного камня без пигмента. Желтый и черный пигменты ЖО меньше влияют на прочность декоративного вяжущего даже при дозировках 8...15 % от массы цемента как в ранние, так и в поздние сроки твердения. Пигменты на микрокремнеземе меньше снижают прочность цементного камня, чем аналогичные по цвету железоокисные пигменты, причем с увеличением возраста твердения прочность меньше отличается от прочности эталонных образцов без пигмента.

Свойства декоративного цемента на основе ПЦ 400 Д-20 и ПЦ 500 Д-0 изменяются в меньших пределах, чем при использовании ШПЦ 400. Максимальное значение плотности цементного камня отмечается при дозировках пигментов 3...8 % от массы цемента. Прочность в первые сроки твердения выше, чем для образцов на основе ШПЦ 400 и при небольших дозировках пигмента может превышать прочность образцов без пигментов. С увеличением возраста водного твердения образцов отмечается тенденция приближения прочности образцов из декоративного цемента к прочности контрольных образцов. При дозировках ЖО пигментов до 8 % прочность декоративного цементного камня на ПЦ 400 Д-20 в марочном и более поздних возрастах не менее, чем у контрольных образцов, значительное снижение прочности отмечается только при введении 15 % пигментов – красного – на 37 %, желтого – на 26 %, черного – на 17 %. Прочность декоративного камня на ПЦ 500 Д-0 более чувствительна к введению пигментов группы

Зависимость прочности цементного камня (МПа) на ШПЦ 400 в 180 суток твердения от дозировок пигментов



Зависимость прочности цементного камня (МПа) на ПЦ 500 в 180 суток твердения от дозировок пигментов

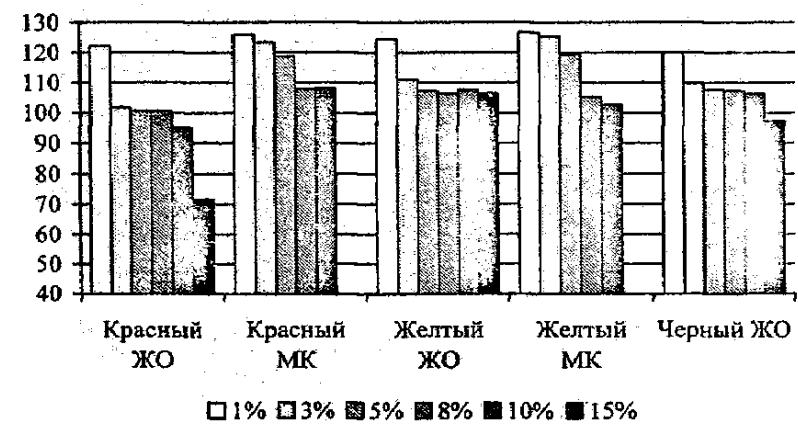


Рис.1

ЖО причем наибольшее снижение прочности наблюдается при введении красного пигмента, за ним следует черный, и наименьшее снижение прочности дает желтый ЖО пигмент. Для декоративного цементного камня на ПЦ 500 Д-0 менее значима тенденция уменьшения влияния пигментов на прочность при сжатии с возрастанием длительности водного твердения. Пигменты группы МК тормозят набор прочности цементного камня в ранние сроки твердения, а начиная с 28 суток при дозировках до 10...15 % они практически не снижают прочность цементного камня, существенное снижение прочности во все сроки твердения отмечается только при введении 20 % пигментов МК от массы цементного камня. Плотность цементного камня с байеровскими пигментами выше, чем с пигментами групп ЖО и МК, что является следствием проявления водорецирующего и микронаполнительного эффектов, прочность образцов с байеровскими пигментами практически не зависит от дозировки пигмента и совпадает с прочностью контрольных образцов цементного камня.

Получены адекватные математические модели изменения прочности цементного камня в зависимости от вида и дозировки пигмента, а также от длительности водного твердения при температуре $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$.

При оценке цветопередачи выявлено, что введение красного ЖО пигмента в количестве более 8 %, красного на микрокремнеземе более 10 %, и байеровского более 5 % от массы цемента обеспечивает практически постоянный цвет цементного камня. Желтые пигменты дают интенсивную окраску практически только при максимальных дозировках: 15 % – ЖО, 20 % – МК, 10 % – Б. Черных пигментов достаточно ввести 3...5 % от массы цемента, чтобы обеспечить постоянный цвет камня на всех опробованных разновидностях цементов и пигментов. Шлакопортландцемент позволяет получать более яркую окраску, т.е. наличие шлака в цементе оказывает отбеливающее действие.

По результатам физико-химических исследований выявлено, что желтый пигмент ЖО инертен по отношению к цементам и к гидратным продуктам цементного камня. Цементный камень с этим пигментом характеризуется повышенным содержанием химически связанной воды, что является следствием удаления гидратной воды из желтого пигмента. Черный и красный ЖО пигменты проявляют блокирующие свойства при кристаллизации гидроксида кальция в цементном камне.

Пигменты на микрокремнеземе характеризуются высокой гидравлической активностью, снижая в 2...2,5 раза содержание гидроксида кальция и образуя низкоосновные тоберморитоподобные гидросиликаты кальция.

Байеровские пигменты практически не оказывают влияния на фазовый состав гидратных соединений цементного камня.

Проведенные исследования показали пригодность и высокие красящие свойства пигментов ЗАО «ЧелЖБИ-1», изготовленных по осадочно-прокалочной технологии из промышленных железосодержащих отходов.

В четвертой главе исследовано влияние железоокисных пигментов на свойства бетонной смеси и бетона.

Введение пигментов повышает пропорционально водопотребность бетонной смеси, наибольшую водопотребность имеют бетонные смеси с красным ЖО пигментом, затем с желтым и черным. Пигменты на микрокремнеземе меньше повышают водопотребность бетонной смеси, чем их чисто железоокисные аналоги. Повышение водопотребности бетонной смеси с пигментами не ухудшает распластаваемость и сохраняемость свойств бетонной смеси.

При введении пигментов ЖО в количестве 3...5 % от массы цемента отмечается тенденция к повышению средней плотности бетонной смеси, при небольших концентрациях пигментов (до 6,5 %) отмечается увеличение степени уплотнения бетонной смеси. Можно предположить, что такие изменения свойств бетонной смеси связаны с проявлением тонкодисперсным пигментом функции микронаполнителя.

С увеличением дозировки пигмента снижается прочность пропаренного и нормально твердевшего бетона при сжатии, причем наибольшее снижение прочности отмечается в ранние сроки твердения. При введении красного и желтого МК пигментов в небольших количествах (3 %) прочность бетона при сжатии во все сроки твердения близка к исходной прочности бетона без пигмента или даже превышает ее, что является проявлением трех эффектов: микронаполнения, пущолизации и повышения водопотребности бетонной смеси. С увеличением дозировки МК пигмента прочность бетона в раннем и в марочном возрасте отстает от прочности образцов бетона без пигмента, тогда как в 90- и 300-сугочных возрасте прочность бетона с пигментами не менее прочности бездобавочного бетона. Для бетонов с желтым МК пигментом характерно более высокое значение прочности бетона по сравнению с бетоном, окрашенным красным МК пигментом.

При введении железоокисных пигментов ЗАО «ЧелЖБИ-1» отмечается монотонное снижение прочности пропаренного и нормально твердевшего бетона с увеличением дозировки пигмента. Можно отметить, что с увеличением возраста бетона степень снижения прочности бетона под влиянием пигментов уменьшается. Наибольшее снижение прочности до (20 %) отмечается при введении 10 % красного ЖО пигмента. Введение желтого ЖО пигмента в меньшей мере снижает прочность бетона, причем снижение прочности фактически постоянно во все сроки твердения и при дозировке 10 % не превышает, как правило, 15 % от прочности непигментированного бетона. Черный ЖО пигмент при дозировке 6,5 % не вызывает снижения прочности бетона во все сроки твердения и при всех опробованных Ц/В.

Наибольшее снижение прочности под влиянием добавок пигментов наблюдается для бетонов на шлакопортландцементе, для бетонов на портландцементах степень разбавления и снижения активности вяжущего в бетоне под влиянием пигментов уменьшается с понижением содержания в вяжущем активной минеральной добавки. Особенно эта тенденция четко проявляется при повышении цементно-водного отношения и в ранние сроки твердения. В 28 и более суток твердения характер влияния вида цемента на прочность нормально твердевшего бетона нивелируется. Для пропаренных бетонов на ШПЦ 400 и ПЦ 400 Д-20 харак-

терно большее снижение прочности под влиянием пигментов, чем для бетонов нормального твердения. Введение пигментов МК в бетоны на всех разновидностях цементов и во все сроки твердения значительно меньше снижает прочность бетона, чем введение пигментов ЖО, причем снижение отмечается только в ранние сроки твердения, а начиная с 90 суточного возраста значения прочности бетона с пигментами МК не меньше прочности контрольных непигментированных образцов бетона, что характерно и для бетонов с байеровскими пигментами.

Получены адекватные математические модели изменения прочности бетона при сжатии в зависимости от цементно-водного отношения, дозировки пигmenta и возраста бетона для разных условий твердения и различных разновидностей используемого цемента. Эти зависимости учитывают особенности влияния на прочность бетона пигментов различного вида и показывают, что пигменты, осажденные на микрокремнеземе, значительно меньше влияют на прочность бетона по сравнению с железоокисными пигментами.

Влияние пигментов на прочность бетона при раскалывании аналогично изменению прочности бетона при сжатии: более всего снижается прочность при раскалывании под влиянием красных ЖО пигментов причем для нормально твердевших бетонов это влияние более ощутимо, чем для пропаренных. Повышение цементно-водного отношения способствует уменьшению влияния инертного разбавителя-пигmenta на прочность бетона. Применение красного пигmenta МК уменьшает падение прочности при растяжении, по сравнению с прочностью декоративного бетона на ЖО пигmentах, а повышение Ц/В отношения вызывает превышение прочности пропаренных образцов декоративного бетона над прочностью непигментированных образцов. Это вызвано не только меньшей водопотребностью пигментов МК, но также тем, что микрокремнезем обеспечивает прохождение реакции пущоланизации, а в целом пигмент выполняет также роль микронаполнителя. Желтые ЖО пигменты снижают прочность бетона на растяжение тем больше, чем ниже Ц/В, а желтые МК пигменты не только не снижают, но даже способствуют повышению прочности бетона на растяжение при раскалывании.

Характеристики пористости и водонепроницаемости декоративного бетона зависят от водопотребности пигmenta и ухудшаются с увеличением дозировки пигmenta. При Ц/В не менее 2 под влиянием пигментов уменьшается радиус фильтрующих капилляров и повышается водонепроницаемость бетона на I-3 марки. Имеется оптимальное соотношение между водопотребностью и дисперсностью пигmenta, с превышением которого пигмент не оказывает уплотняющего действия на структуру бетона. Наиболее эффективны пигменты, осажденные на микрокремнеземе. Последние активно участвуют в структурообразовании декоративного бетона, способствует формированию повышенной плотности и водонепроницаемости.

Для декоративных бетонов на всех разновидностях пигментов характерно высоловообразование, наиболее интенсивно оно протекает на бездобавочном цементе при низких значениях Ц/В отношения. По химическому составу высоловы в

основном представляют собой сульфат и карбонат кальция, которые образуются вследствие выщелачивания извести. Применение шлакопортландцемента, а также пигментов МК практически полностью предотвращает высоловообразование, для пигментов ЖО требуется специальные мероприятия для предотвращения этого явления.

Цветопередача бетона на сером цементе обеспечивается при дозировке пигментов ЖО не менее 5 % от массы цемента, а для желтого – не менее 8 %, дальнейшее увеличение дозировки пигmenta не изменяет цвет бетона и при этом величина Ц/В практически не оказывает влияния на цвет декоративного бетона. Бетоны на шлакопортландцементе и ПЦ 400 Д-20 характеризуются более светлым оттенком соответствующего цвета, чем бетоны на ПЦ 500 Д-0. По своим спектральным характеристикам (рис. 2) ближе всего к эталонным байеровским пигментам находятся желтые ЖО и МК пигменты ЗАО «ЧелЖБИ-1».

Испытания погодостойкости декоративного бетона показали, что цвет пигментов не изменяется под действием ультрафиолетового облучения, изменения влажности и температуры. Вследствие высокой водопотребности бетонной смеси с пигментами декоративные бетоны склонны к высоловообразованию, особенно это характерно для окрашенных бетонов с МК пигментами. Введение пластификатора ЛСТ в количестве 0,25 % от массы цемента не всегда обеспечивает отсутствие высоловообразования, а при введении суперпластификатора С-3 в количестве 0,8 % от массы цемента, как правило, ликвидируется высоловообразование, при этом Ц/В должно быть не ниже 2,5. Не отмечается также высоловообразование и при изготовлении декоративного бетона на шлакопортландцементе. Декоративные бетоны нормального твердения и с добавкой суперпластификатора С-3 характеризуются более светлым оттенком.

Декоративные бетоны с железоокисными пигментами ЗАО «ЧелЖБИ-1» показывают более высокую сульфатостойкость при испытании в растворе сульфата натрия концентрацией 10 г/л по сравнению с бетоном без пигментов. Благодаря наличию пигментов уменьшаются размеры капиллярных пор и образующиеся на ранних этапах испытания сульфатостойкости продукты коррозии (этtringит и после 6 мес. испытания – двуводный гипс) практически кальмтируют их, выполняя функции ионного фильтра. С одной стороны они пропускают воду, что способствует продолжающейся гидратации цемента и подтверждается увеличивающимся количеством гидроксида кальция, который является продуктом гидратации силикатных минералов цемента, а с другой стороны, задерживают сульфат-ионы, что предотвращает развитие сульфатной коррозии вглубь.

Проведенные исследования способов регулирования морозостойкости декоративных бетонов с пигментами ЗАО «ЧелЖБИ-1» показали возможность получения дорожных бетонов с маркой по морозостойкости F 200 и F 300.

В пятой главе исследованы эксплуатационные свойства декоративных бетонов и описаны результаты их внедрения.

В ЗАО «ЧелЖБИ-1» г. Челябинска разработана и внедрена опытная технология железоокисных пигментов, годовая производительность участка по

Спектрограммы образцов бетона на различных цементах

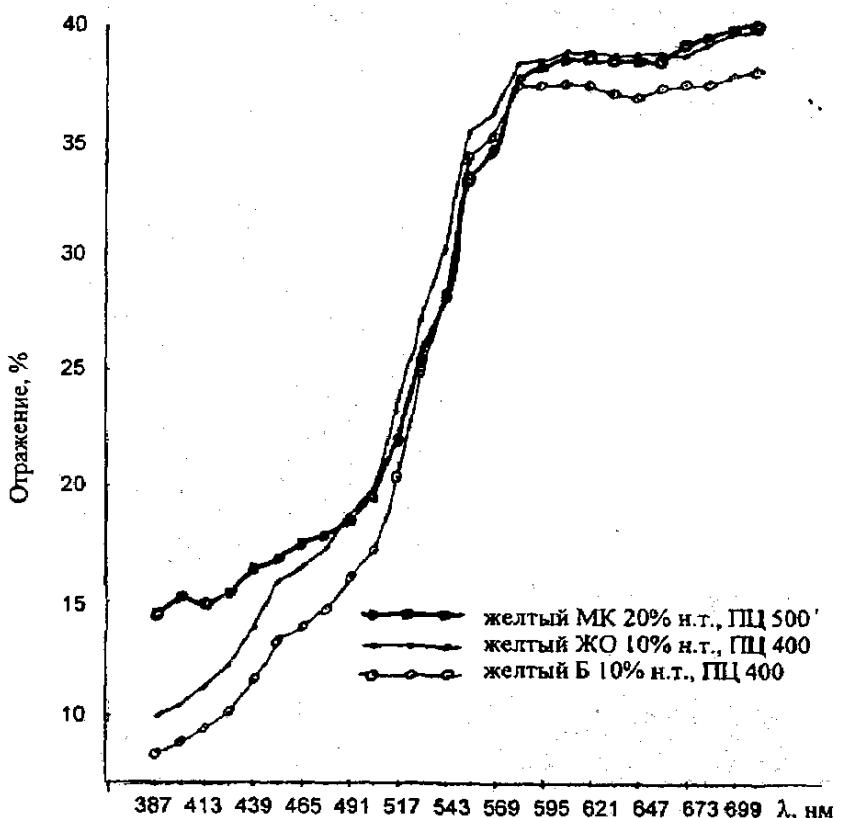


Рис. 2

выпуску пигментов, оснащенного необходимым технологическим оборудованием, контрольно-измерительными приборами, а также методами и средствами контроля качества, составляет 50...60 т. Выпускаются пигменты трех основных цветов: красного, желтого и черного, причем первые два пигмента могут осаждаться как на специальных центрах кристаллизации, так и на микрокремнеземе. Изготовление пигментов других цветов и оттенков может быть налажено по заявкам потребителей.

На ЗАО «ЧелЖБИ-1» г. Челябинска функционирует участок по изготовлению тротуарных изделий из декоративного бетона. В 2002 году выпущено 1 852 м³ окрашенной плитки, на которую израсходовано 53 708 кг пигментов собственного производства. Качество тротуарных плиток соответствует всем требованиям ГОСТ 17 608-91. Благодаря снижению стоимости пигментов получен экономический эффект 2 119 317,6 рублей.

Разработана технология облицовочной плитки для внутренней отделки помещений из бесцементного бетона на основе белой белитокремнеземистой композиции из отходов промышленности ДБКС-200. Выявлено влияние пигмента на плотность и прочность материала, получены математические зависимости изменения прочности и средней плотности от В/Т, а также прочности от средней плотности материала.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Для производства отделочных работ наиболее эффективно применение декоративных бетонов и растворов на основе портландцемента, из которых изготавливаются массовые отделочные и дорожные бетонные декоративные изделия. Введение железоокисных пигментов в бетон требует решения нескольких проблем – снижение водопотребности бетонной смеси, сохранение декоративных свойств в процессе эксплуатации вследствие склонности к высолообразованию, а также влияние пигментов на прочность.

2. На ЗАО «ЧелЖБИ-1» разработана простая технология получения из железосодержащего сырья железоокисных пигментов, которые в процессе синтеза оседают на специально создаваемых зародышах. Последние получаются в результате быстрого окисления кислородом воздуха осажденного гидраты закиси железа, образующегося при взаимодействии железного купороса и щелочи. Установлено, что роль зародышей может выполнять также микрокремнезем – отход производства ферросилиция на электрометаллургическом комбинате. Благодаря высокой дисперсности микрокремнезема после гидротермальной обработки в растворе железного купороса при 60...70 °C формирует на своей поверхности большое количество центров кристаллизации. Варьируя температурой и количеством вводимых добавок можно получать различные оттенки пигментов. Переход желтого пигмента в красный происходит в результате топохимической реакции при прокаливании гидроксида железа в гематит. Черный пигмент химически состоит в основном из хорошо закристаллизованного магнетита (α -Fe₂O₃). Желтый пигмент преимущественно состоит из гетита (α -FeOOH) различной степени закристаллизованности.

3. Исследование свойств цемента с добавлением пигментов показало, что высокая адсорбционная способность пигментов приводит к повышению водопотребности, блокированию процесса гидратации и затруднению процесса кристаллизации новообразований, сопровождающему замедлением схватывания и твердения

цемента. По мере повышения степени кристаллизации пигмента от красного к черному и количества минеральных добавок в цементе, конкурирующих за свободную поверхность, степень повышения водопотребности портландцемента снижается. Так, желтый и черный железоокисные пигменты, обладающие ромбической и кубической сингонией кристаллической решетки меньше повышают водопотребность вяжущего. Пигменты, осажденные на микрокремнеземе, характеризуются меньшей собственной удельной водопотребностью по сравнению с чисто железоокисными и меньше повышают водопотребность вяжущего. Существует оптимальная дозировка пигмента (в пределах 5...8 % от массы цемента), при которой достигается максимальное значение плотности, дальнейшее увеличение дозировки пигмента вызывает снижение плотности цементного камня. Особенно интенсивное снижение прочности цементного камня происходит в ранние сроки и под действием красного пигмента. Желтый и черный пигменты ЖО менее влияют на прочность декоративного вяжущего. Пигменты на микрокремнеземе меньше снижают прочность цементного камня, чем аналогичные по цвету железоокисные, причем с увеличением возраста твердения прочность меньше отличается от прочности эталонных образцов без пигмента. При оценке цветопередачи выявлено, что введение красного ЖО пигмента в количестве более 8 %, красного на микрокремнеземе более 10 % и байеровского более 5 % от массы цемента обеспечивает практически постоянный цвет цементного камня. Желтые пигменты дают интенсивную окраску практически только при максимальных дозировках: 15 % – ЖО, 20 % – МК, 10 % – Б. Черных пигментов достаточно ввести 3...5 % от массы цемента, чтобы обеспечить постоянный цвет камня на всех опробованных разновидностях цементов и пигментов. Наличие шлака в цементе оказывает отбеливающее действие и позволяет получать более яркую окраску. По результатам физико-химических исследований выявлено, что пигменты ЖО инертны по отношению к цементам и к гидратным продуктам цементного камня, однако они способны влиять на гидратационные процессы, экранируя фронт гидратации и снижая закристаллизованность ряда фаз, особенно гидроксида кальция. Особенно это свойственно для красного и черного пигментов. Пигменты на микрокремнеземе характеризуются высокой гидравлической активностью, снижая в 2...2,5 раза содержание гидроксида кальция и образуя низкоосновные тоберморитоподобные гидросиликаты кальция.

4. Удельная водопотребность пигментов в бетонных смесях выше, чем в цементном тесте, повышение водопотребности бетонной смеси с пигментами не ухудшает расслаиваемость и сохраняемость свойств бетонной смеси. При введении пигментов ЖО в количестве 3...5 % от массы цемента отмечается тенденция к повышению средней плотности бетонной смеси, при небольших концентрациях пигментов (до 6,5 %) отмечается увеличение степени уплотнения бетонной смеси, проявляется функция микронаполнителя. С увеличением дозировки пигмента снижается прочность пропаренного и нормально твердевшего бетона при сжатии в ранние сроки твердения. При введении красного и желтого МК пигментов в небольших количествах прочность бетона при сжатии во все сроки твердения близка

к исходной прочности бетона без пигмента или даже превышает ее, что является проявлением трех эффектов: микронаполнения, пущолизации и повышения водопотребности бетонной смеси. Степень разбавления и снижения активности вяжущего в бетоне под влиянием пигментов уменьшается с понижением содержания вяжущего активной минеральной добавки. В 28 и более суток твердения характер влияния вида цемента на прочность нормально твердевшего бетона нивелируется. Введение пигментов МК в бетоны на всех разновидностях цементов и во все сроки твердения значительно меньше снижает прочность бетона, чем введение пигментов ЖО. Причем снижение отмечается только в ранние сроки твердения, а начиная с 90-суточного возраста значения прочности бетона с пигментами МК как правило не меньше прочности контрольных непигментированных образцов бетона, что характерно и для бетонов с байеровскими пигментами. Влияние пигментов на прочность бетона при раскалывании аналогично изменению прочности бетона при сжатии.

5. Пигменты являются уплотняющими добавками. Характеристики пористости и водонепроницаемости декоративного бетона зависят от водопотребности пигмента и ухудшаются с увеличением дозировки пигмента. При Ц/В не менее 2 под влиянием пигментов уменьшается радиус фильтрующих капилляров и повышается водонепроницаемость бетона. Имеется оптимальное соотношение между водопотребностью и дисперсностью пигмента, с превышением которого пигмент не оказывает уплотняющего действия на структуру бетона. Наиболее эффективны пигменты, осажденные на микрокремнеземе, последний активно участвует в структурообразовании декоративного бетона, способствует формированию повышенной плотности и водонепроницаемости.

6. Для декоративных бетонов на всех разновидностях пигментов характерно высоловообразование, наиболее интенсивно оно протекает на бездобавочном цементе при низких значениях Ц/В отношения. По химическому составу высолы в основном представляют собой сульфат и карбонат кальция, которые образуются вследствие выщелачивания извести. Применение шлакопортландцемента и пигментов МК практически полностью предотвращает высоловообразование, для пигментов ЖО требуется специальные мероприятия для предотвращения этого явления. Цветопередача бетону на сером цементе обеспечивается при дозировке пигментов ЖО не менее 5 % от массы цемента, а для желтого – не менее 8 %, дальнейшее увеличение дозировки пигмента не изменяет цвет бетона и при этом величина Ц/В практически не оказывает влияния на цвет декоративного бетона. Дозировка пигментов МК как правило должна быть примерно в два раза больше, чем пигментов ЖО. Бетоны на шлакопортландцементе и ПЦ 400 Д-20 характеризуются более светлым оттенком соответствующего цвета, чем бетоны на ПЦ 500 Д-0. По своим спектральным характеристикам ближе всего к эталонным байеровским пигментам находятся желтые ЖО и МК пигменты ЗАО «ЧелЖБИ-1».

7. Испытания погодостойкости декоративного бетона показали, что цвет пигментов не изменяется под действием ультрафиолетового облучения, изменения влажности и температуры. Введение пластификатора ЛСТ в количестве 0,25 % от

массы цемента не всегда обеспечивает отсутствие высоловообразования, а при введении суперпластификатора С-3 в количестве 0,8 % от массы цемента, как правило, ликвидируется высоловообразование, при этом Ц/В должно быть не ниже 2,5.

8. Декоративные бетоны с железоокисными пигментами ЗАО «ЧелЖБИ-1» показывают более высокую сульфатостойкость при испытании в растворе сульфата натрия концентрацией 10 г/л по сравнению с бетоном без пигментов. Благодаря наличию пигментов уменьшаются размеры капиллярных пор и образующиеся на ранних этапах испытания сульфатостойкости продукты коррозии (этгрингит и после 6 мес. испытания – двуводный гипс) практически кальмарируют их, выполняя функции ионного фильтра. Проведены исследования способов регулирования морозостойкости декоративных бетонов с пигментами ЗАО «ЧелЖБИ-1», показана возможность получения декоративных дорожных изделий с маркой по морозостойкости F 300. В целом применение железоокисных пигментов ЗАО «ЧелЖБИ-1» для изготовления изделий из декоративного бетона показало возможность получения по существующей технологии изделий и конструкций с высокими эксплуатационными свойствами.

9. В ЗАО «ЧелЖБИ-1» г. Челябинска внедрена опытная технология железоокисных пигментов с годовой производительностью 50...60 т. Выпускаются пигменты трех основных цветов: красного, желтого и черного, причем первые два пигmenta могут осаждаться как на специальных центрах кристаллизации, так и на микрокремнеземе. На ЗАО «ЧелЖБИ-1» г. Челябинска функционирует участок по изготовлению тротуарных изделий из декоративного бетона. В 2002 году выпущено 1 852 м³ окрашенной плитки, на которую израсходовано 53 708 кг пигментов собственного производства. Качество тротуарных плиток соответствует всем требованиям ГОСТ 17 608-91. Благодаря снижению стоимости пигментов получен экономический эффект 2 119 317,6 рублей.

Основные положения диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Краснобай Н.Г., Лейдерман Л.П., Кожевников А.Ф. Производство железоокисных пигментов для строительства // Строительные материалы. – 2001. – №8. – С.19.

2. Лейдерман Л.П., Краснобай Н.Г., Кожевников А.Ф. Производство декоративных бетонных смесей для облицовочных изделий, модифицированных железоокисными пигментами собственного производства // Строитель Южного Урала. – 2001. – №2. – С. 33–34.

3. Лейдерман Л.П., Крамар Л.Я., Трофимов Б.Я. Особенности свойств цементов с железоокисными пигментами // Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура». Вып.1. – №5 (05). – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2001. – С. 17–20.

4. Лейдерман Л.П. Производство декоративных бетонных смесей для облицовочных изделий модифицированных железоокисными пигментами собственного производства // Бетон на рубеже третьего тысячелетия: Материалы 1-й Всероссийской конф. по проблемам бетона и железобетона. – М.: Ассоциация «Железобетон». – 2001г. – С. 1169–1171.

5. Кожевников А.Ф., Краснобай Н.Г., Лейдерман Л.П. Железная красота бетона // Новый уральский строитель. – 2001. – №5. – С. 12–13.

6. Крамар Л.Я., Лейдерман Л.П., Трофимов Б.Я. Влияние железоокисных пигментов на свойства и структуру цементного камня // Использование отходов и местного сырья в строительстве. – Новосибирск: НГАУ, 2001 – С. 39–42.

7. Лейдерман Л.П. Производство декоративных бетонных смесей, модифицированных железоокисными пигментами / Информационный листок Челябинского ЦНТИ №83-035-02.

8. Б.Я., А.С., Л.Я., Л.П. Самоуплотнение структуры цементного камня и бетона с добавками железоокисных пигментов/ Трофимов, Королев, Крамар, Лейдерман // 8-е Уральские академические чтения. РААСН. УРО. – Екатеринбург, 2003. – С.162–170.

Лейдерман Леонид Петрович

**СВОЙСТВА ДЕКОРАТИВНЫХ БЕТОНОВ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЖЕЛЕЗООКИСНЫХ ПИГМЕНТОВ
ЧЕЛЯБИНСКОГО ЗАВОДА ЖБИ-1**

Специальность 05.23.05 – «Строительные материалы и изделия»

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук.

Издательство Южно-Уральского государственного университета

ИД № 00200 от 28.09.99. Подписано в печать 09.07.2003. Формат 60×84 1/16.
Печать офсетная. Усл.печ. л.1,16. Уч.-изд. л. 1. Тираж 100 экз. Заказ 270/323.
УОП Издательства. 454080, г.Челябинск, пр. им.В.И.Ленина, 76.