

*Д-р техн. наук С. Ю. Саенко,
канд. физ.-мат. наук В. А. Шкуропатенко, Р. В. Тарасов,
Е. А. Улыбкина, Л. М. Литвиненко, А. Г. Миронова, И. В. Колодий
(ННЦ «Харьковский физико-технический институт»,
г. Харьков, Украина)*

Упрочнение калий-магний-фосфатного цемента путем введения добавок волластонита и шлаков металлургических комбинатов

Введение

По сравнению с обычным портландцементом калий-магний-фосфатный цемент (КМФЦ) имеет следующие преимущества: почти нейтральный pH, низкая усадка при твердении и высокая начальная прочность при сжатии [1, 2]. Эти свойства позволяют использовать КМФЦ для быстрого ремонта поврежденных дорог, мостов и взлетно-посадочных полос, при кондиционировании различных видов радиоактивных отходов, для создания радиационно-защитных материалов и стоматологических форм с антибактериальными свойствами [3—6]. Лучшие результаты при применении КМФЦ достигаются при использовании упрочняющих добавок. При этом используются как природные упрочняющие добавки, например волластонит, так и добавки, представляющие собой отходы металлургического, химического производства и других видов хозяйственной деятельности (зола от сжигания топлива, шлаки, шламы и др.).

Волластонит как упрочняющий материал выгодно отличается от других природных аналогов благодаря игольчатой форме кристаллов, сохраняющейся при измельчении. Волластонит широко применяется в толстослойных строительных системах для обеспечения механической прочности и стабильности.

При практическом применении КМФЦ часто смешивают (до 50 мас. %) с летучей золой от сжигания угля с целью уменьшения себестоимости, снижения количества воды для образования пасты и увеличения механической прочности полученных композитов. По мнению авторов статьи [7], добавка летучей золы в КМФЦ способствует повышению механической прочности благодаря формированию вторичной фазы, характеризующейся кремний-фосфатными связями.

Хорошо известно, что шлаки, шламы и другие отходы металлургического производства являются хорошими сорбентами как тяжелых металлов, так и радионуклидов [8]. Таким образом, включение шлаков металлургических комбинатов может привести к увеличению плотности и механической прочности КМФЦ, а также увеличит их сорбционную способность, что очень важно в случае применения таких материалов для иммобилизации радиоактивных отходов.

В данной работе ставится цель исследовать механическую прочность при сжатии, структуру и фазовый состав калий-магний-фосфатного цемента с различным количеством добавок волластонита и шлаков Мариупольского металлургического комбината, завода «Запорожсталь» и Днепропетровского металлургического комбината.

Экспериментальная часть

С целью приготовления КМФЦ образцов с добавками волластонита и шлаков использовали следующие компоненты: термообработанный при температуре 1300 °С оксид магния MgO (марка ч), дигидрофосфат калия $\text{KН}_2\text{PО}_4$ (марка ч), дистиллированная вода, микроволластонит CaSiO_3 (ТУ 5777-006-40705684-2003, МИВОЛЛ 10-97, ЗАО «ГЕОКОМ», Россия) и измельченные шлаки металлургических заводов. КМФЦ, который образуется в этом процессе, основан на реакции:



Таким образом, исходные компоненты брались в пропорции: MgO : вода : $\text{KН}_2\text{PО}_4 = 1 : 2 : 3$. Для получения образцов состава КМФЦ + 10, 15, 20 мас. % CaSiO_3 и КМФЦ + 10, 15, 20 мас. % шлака необходимые количества MgO, $\text{KН}_2\text{PО}_4$, волластонита и шлаков предварительно перемешивали, а затем добавляли воду. Полученную массу перемешивали в течение 5—10 мин до пастообразного состояния и помещали в форму в виде куба с ребром 50 мм для дальнейшего твердения. Температура пасты поднималась до 43 °С, а затем опускалась до комнатной. Образцы выдерживали в формах в течение 28 суток при комнатной температуре.

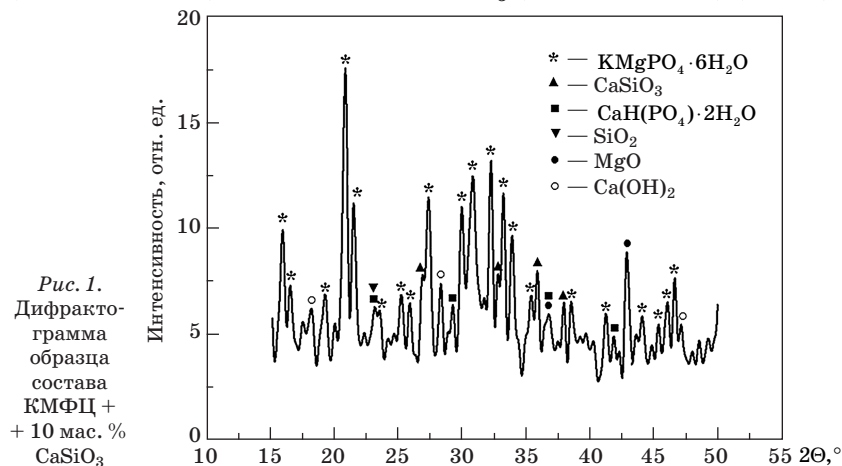
Для измельчения шлаков до 40—60 мкм использовали планетарную мономельницу «Pulverisette 6» (Германия). Фазовый состав КМФЦ материалов исследовали методом рентгенофазового анализа (ДРОН-4-07 в медном CuK_α излучении с примени-

ем Ni селективно поглощающего фильтра). Для идентификации фаз использовали базу дифракционных данных ASTM. Исследование микроструктуры образцов проводили на растровом (сканирующем) электронном микроскопе JSM-7001F (JEOL, Япония), оборудованном термополовой электронной пушкой. Для определения химической неоднородности и топографии поверхности использовали датчик отраженных электронов. Дополнительно изображения исследовали в суммарном режиме вторичных и отраженных электронов. Элементный анализ проведено методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа с помощью анализатора INCA Penta FETx3 (Oxford Instruments, Великобритания). Кажущуюся плотность КМФЦ образцов определяли гидростатически по ГОСТ 2409—95. Испытания КМФЦ образцов на механическую прочность при одноосевом сжатии проводили на испытательной машине Р-10 в соответствии со стандартом ASTM C109/C109M-07, Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2-in. or [50 mm] Cube Specimens), который предусматривает использование образцов в виде кубов размером 50 × 50 × 50 мм [9].

Результаты и их обсуждение

Добавка волластонита

С помощью рентгенофазового анализа (РФА) установлено, что в состав композитного материала КМФЦ + волластонит входит главным образом калий-магниевый фосфат $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ASTM 35-0812) и волластонит CaSiO_3 (ASTM 45-0156) (рис. 1).



Кроме того, в меньшем количестве наблюдаются такие соединения, как исходный оксид магния MgO (ASTM 45-0946), а также брусит $CaH(PO_4) \cdot 2H_2O$ (ASTM 04-0740), оксид кремния SiO_2 (ASTM 46-1045) и гидроксид кальция $Ca(OH)_2$ (ASTM 44-1418), которые образовались в ходе возможного гидролиза волластонита и реакции с KH_2PO_4 :



На рис. 2 показано СЭМ изображение микроструктуры КМФЦ и КМФЦ + 10 мас. % волластонита. В отличие от КМФЦ

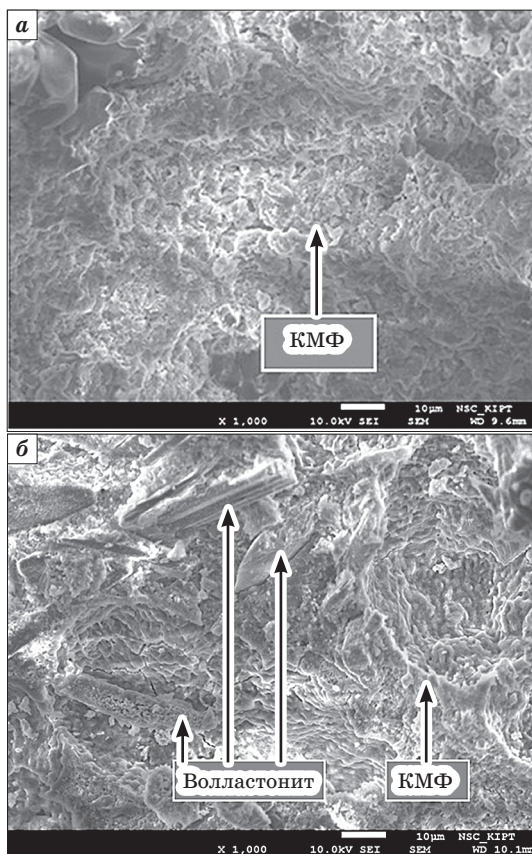


Рис. 2. СЭМ изображение микроструктуры КМФЦ образцов:

- a* — без волластонита,
- б* — с добавкой 10 мас. % волластонита

образцов с достаточно однородной структурой (рис. 2, *a*), образцы КМФЦ + 10 мас. % волластонита представляют собой калий-магниевую фосфатную матрицу с включенными кристаллами волластонита (рис. 2, *б*). Также для образцов КМФЦ + 10 мас. % волластонита характерно появление микротрещин, особенно в местах нахождения кристаллов волластонита. Появление микротрещин связано с процессом сушки в присутствии избытка воды. В процессе сушки происходит усадка, появляются и растут микротрещины. В результате межфазные трещины появляются между фосфатом и волластонитом. Однако большинство этих

микротрещин распространяется в матрице калий-магниевого фосфата до тех пор, пока они не останавливаются частицами волластонита. То есть волластонит выступает в качестве второй фазы, которая упрочняет калий-магний-фосфатную матрицу.

Результаты механических испытаний КМФЦ образцов с добавкой волластонита при сжатии приведены в табл. 1. Испытания проводили на образцах после 28 суток твердения. В процессе испытаний наблюдался хрупкий характер разрушения образцов состава КМФЦ + 10, 15, 20 мас. % CaSiO_3 . Образцы раскалывались на три—пять частей.

Таблица 1

Результаты испытаний на сжатие КМФЦ образцов с волластонитом

Состав	Добавки, %	Предел прочности при сжатии, Н/мм ²
КМФЦ	—	8,6
КМФЦ + волластонит	10	14,7
	15	17,5
	20	23,2

Как видно из табл. 1, наблюдается тенденция повышения предела прочности при сжатии с увеличением количества введенного волластонита.

Добавка шлаков металлургических комбинатов

Состав доменного шлака, его свойства и выход зависят от химического и минералогического состава пустой породы железных руд, золы кокса, содержания серы в шихте, характера процесса восстановления и теплового состояния печи, а также от марки выплавляемого чугуна. Основу доменных шлаков составляют оксиды CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO и FeO . Для большинства шлаков массовая доля первых четырех оксидов CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO составляет около 90 % [11].

На рис. 3 приведены дифрактограммы шлаков Мариупольского металлургического комбината, завода «Запорожсталь» и Днепропетровского металлургического комбината. Как видно, шлак Мариупольского комбината значительно отличается по фазовому составу от шлаков завода «Запорожсталь» и Днепропетровского металлургического комбината. Для шлака Мариупольского комбината характерно наличие следующих основных фаз: геленит $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (ASTM 35-0755), окерманит $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (ASTM 35-0592), а также волластонит $\beta\text{-CaSiO}_3$ и двухкальциевый силикат Ca_2SiO_4 (ASTM 36-0642). В меньшей

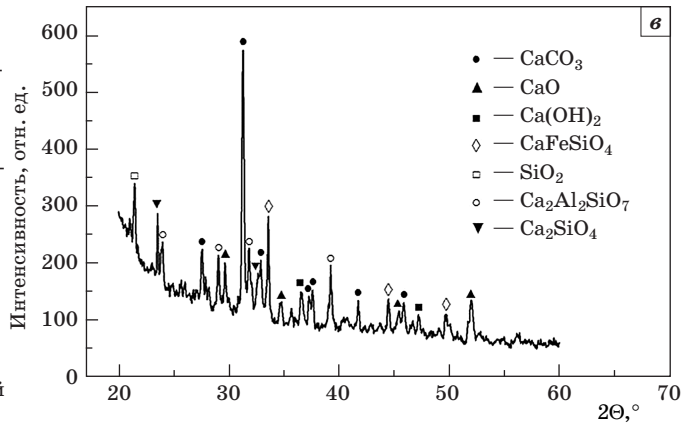
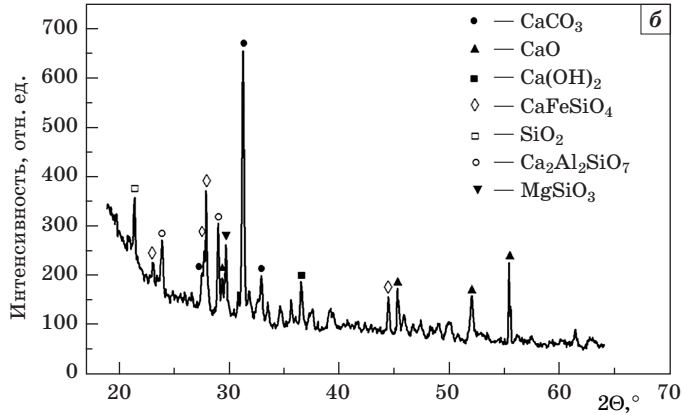
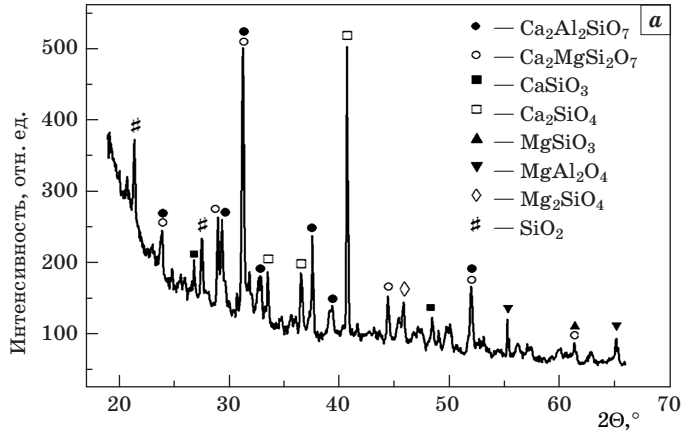


Рис. 3. Дифрактограммы образцов шлаков:
 а — Мариупольский металлургический комбинат,
 б — завод «Запорожсталь»,
 в — Днепропетровский металлургический комбинат

степени наблюдаются магнийсодержащие соединения: метасиликат магния $MgSiO_3$ (ASTM 39-0300), магний-алюминиевая шпинель $MgAl_2O_4$ (ASTM 21-1152) и форстерит Mg_2SiO_4 (ASTM 34-0556), оксид кремния SiO_2 (рис. 3, а).

В отличие от шлака Мариупольского металлургического комбината шлаки завода «Запорожсталь» и Днепропетровского металлургического комбината содержат основную фазу — карбонат кальция $CaCO_3$, которая образуется при взаимодействии оксида CaO и гидроксида кальция $Ca(OH)_2$ с CO_2 . Видны также пики, характерные для остатков $Ca(OH)_2$, CaO и сложного феросиликата кальция состава $CaFeSiO_4$. Кроме того, наблюдаются характерные для всех трех рассмотренных шлаков металлургических комбинатов соединения геленита $Ca_2Al_2SiO_7$ и оксида кремния SiO_2 . Фазовый состав этих двух шлаков отличается тем, что в шлаке завода «Запорожсталь» обнаружен метасиликат магния $MgSiO_3$, в то время как в шлаке Днепропетровского металлургического комбината присутствует двухкальциевый силикат Ca_2SiO_4 (рис. 3, б, в). На рис. 4 приведены дифрактограммы образцов КМФЦ с 15 мас. % шлаков.

Как видно из рис. 4, основной фазой образцов КМФЦ + 15 мас. % шлаков Мариупольского металлургического комбината, завода «Запорожсталь» и Днепропетровского металлургического комбината является калий-магний фосфат $KMgPO_4 \cdot 6H_2O$ со структурой К-струвита, который выполняет роль матрицы и обеспечивает целостность материала. Кроме основной фазы в образце КМФЦ + 15 мас. % шлака Мариупольского металлургического комбината были идентифицированы (рис. 4, а): геленит $Ca_2Al_2SiO_7$, окерманит $Ca_2MgSi_2O_7$, двухкальциевый силикат Ca_2SiO_4 и оксид магния MgO . Отсутствие волластонита β - $CaSiO_3$, оксида кремния SiO_2 , метасиликата магния $MgSiO_3$, магний-алюминиевой шпинели $MgAl_2O_4$ и форстерита Mg_2SiO_4 можно объяснить тем, что имеет место химическое взаимодействие в водной среде между этими соединениями и исходным компонентом для синтеза калий-магниевый фосфата — дигидрофосфатом калия KH_2PO_4 . Следует отметить, что в отличие от образцов КМФЦ + 10 мас. % волластонита, в которых волластонит присутствовал в достаточном количестве, в шлаке Мариупольского металлургического комбината его количество незначительно и после его гидролиза и реакции с KH_2PO_4 следов β - $CaSiO_3$ в образцах КМФЦ + 15 мас. % шлака Мариупольского металлургического комбината не наблюдается. Также не обнаружены кристаллы волластонита на микрофотографиях

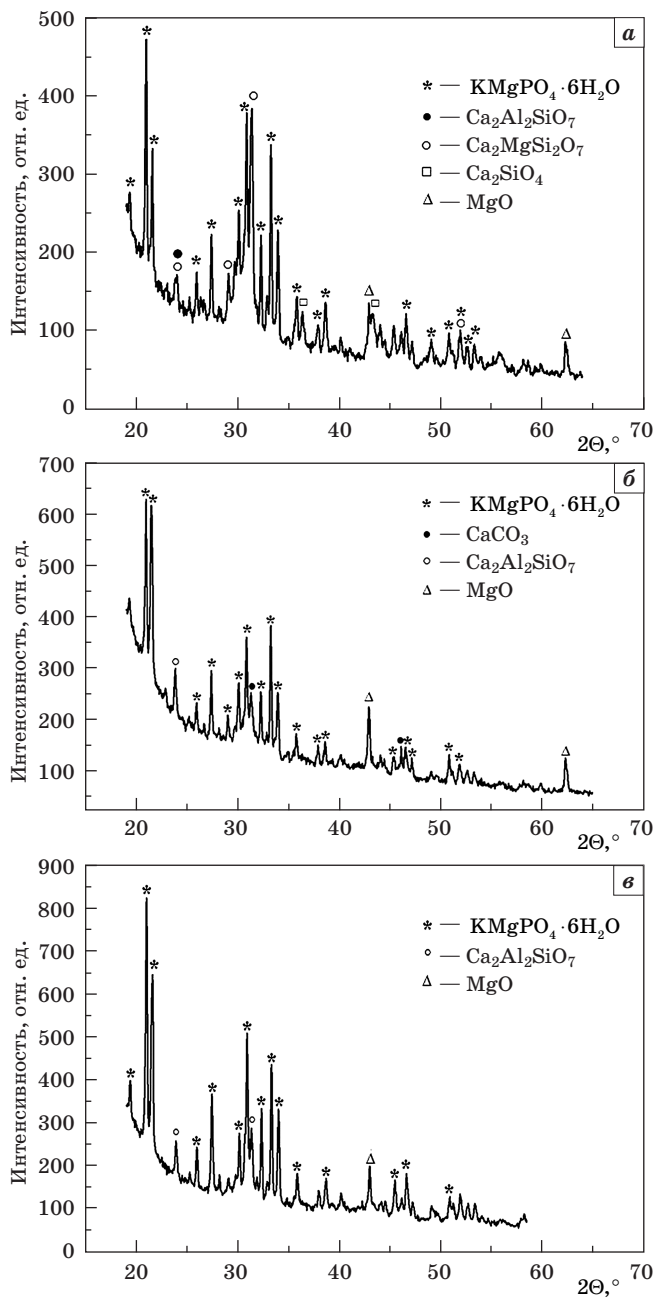


Рис. 4. Дифрактограммы образцов КМФЦ+15 мас. % шлаков:
 а — Мариупольский металлургический комбинат,
 б — завод «Запорожсталь»,
 в — Днепропетровский металлургический комбинат

микроструктуры образцов КМФЦ + 15 мас. % шлака Мариупольского металлургического комбината (рис. 5, а).

Данные РФА образца состава КМФЦ + 15 мас. % шлака Днепропетровского металлургического комбината свидетельствуют о том, что в ходе реакции синтеза калий-магниевого фосфата, вероятно, как и в случае со шлаком завода «Запорожсталь» (рис. 4, б), происходит полное растворение всех соединений, кроме геленита $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$. Таким образом, в состав образца КМФЦ + 15 мас. % шлака Днепропетровского металлургического комбината входит в основном калий-магний фосфат, не прореагировавший оксид магния и в небольшом количестве геленит

(рис. 4, в). Из данных РФА КМФЦ + 15 мас. % шлаков видно, что непрореагировавший оксид магния не гидратируется (рис. 4), что, возможно, связано с длительностью реакции (~ 20 мин) при получении КМФЦ.

Электронно-микроскопические снимки образца состава КМФЦ + 15 мас. % шлака Мариупольского металлургического комбината представлены на рис. 5. Полученный материал представлен калий-магний-фосфатной матрицей с достаточно равномерно распределенными включениями сферической формы с различными диаметрами от 40 до 200 мкм (рис. 5, а). Большая часть из

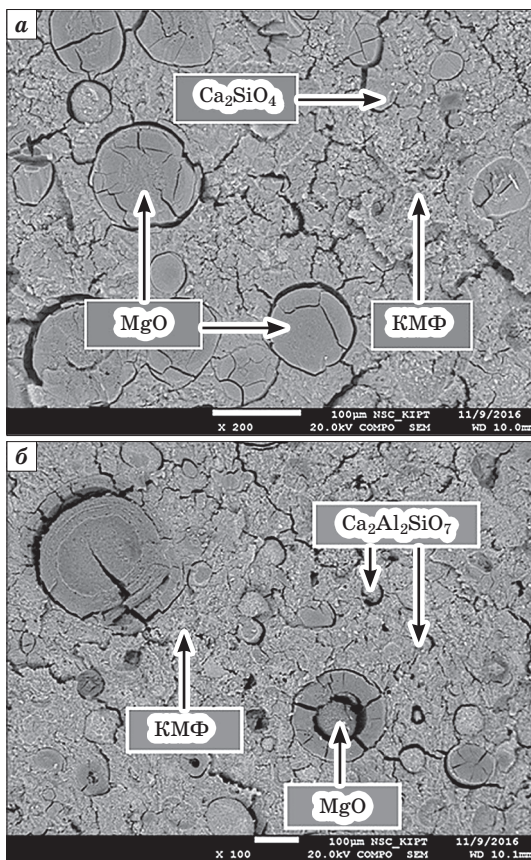


Рис. 5. Микроструктура образца состава КМФЦ + 15 мас. % шлака Мариупольского металлургического комбината

них представлена оксидом магния, не вступившим в реакцию. Каждое отдельное включение состоит из сферической центральной части и поверхностной оболочки, которая или отделилась, или соединена с центральной частью (рис. 5, б). Как показал химический анализ, чем ближе к центру такого включения, тем количество магния увеличивается, а количество калия и фосфора уменьшается. Это говорит о том, что в первую очередь участвовали в реакции синтеза калий-магниевого фосфата частицы порошка оксида магния, расположенные на поверхности таких включений. Наличие большого количества непрореагировавшего MgO возникло еще и благодаря тому, что шлак Мариупольского металлургического комбината

содержит значительное количество магнийсодержащих соединений, которые могут участвовать в химических реакциях и конкурировать с магнием исходного MgO.

Это подтверждается тем, что при исследовании микроструктуры образца КМФЦ + 15 мас. % шлака завода «Запорожсталь» не наблюдается такого большого количества частиц MgO, которые не прореагировали, по сравнению с образцом КМФЦ + 15 мас. % шлака Мариупольского металлургического комбината (рис. 6, а, б). Причина в том, что шлак завода «Запорожсталь» содержит

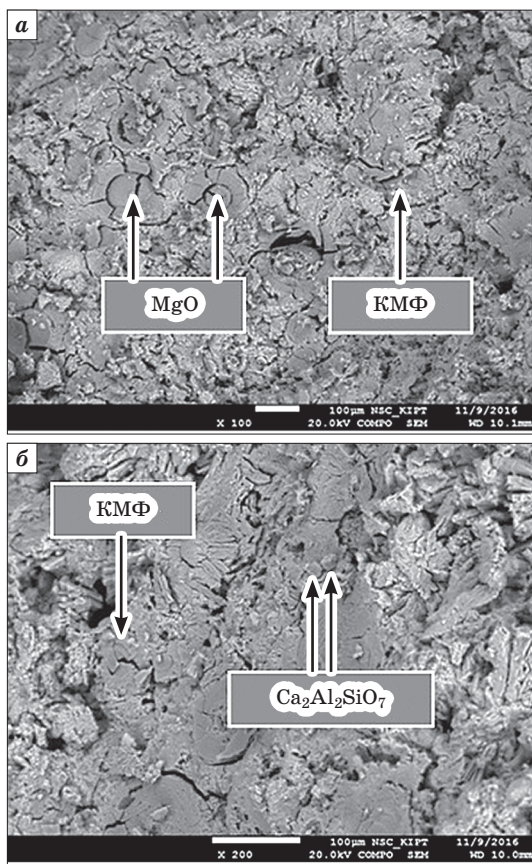


Рис. 6. Микроструктура образца состава КМФЦ+15 мас. % шлака завода «Запорожсталь»

меньше магнийсодержащих фаз. Частицы оксида магния в большинстве случаев также имеют сферическую форму и состоят из центральной части и поверхностной оболочки. С помощью энергодисперсионного рентгеновского микроанализа установлено, что в составе КМФЦ матрицы наблюдается наличие кремния, кальция и алюминия.

В табл. 2 приведены данные кажущейся и пикнометрической плотности, а также предела прочности при сжатии образцов калий-магниевого-фосфатного цемента с добавками 10, 15 и 20 мас. % шлаков металлургических комбинатов. Из сопоставления этих данных видно, что образцы КМФЦ + 20 мас. % шлака Мариупольского металлургического комбината характеризуются максимальным пределом прочности при сжатии по сравнению с образцами других составов. Наличие большого количества магнийсодержащих фаз и стабильных тройных оксидов в составе шлака Мариупольского металлургического комбината, вероятно, приводит к формированию достаточного количества упрочняющих частиц в КМФЦ матрице, что и обеспечивает максимальное значение предела прочности при сжатии.

Таблица 2

Кажущаяся и пикнометрическая плотность, а также предел прочности при сжатии образцов состава КМФЦ + 10, 15, 20 мас. % шлаков металлургических комбинатов

Состав	Добавки, %	$\rho_{\text{каж.}}, \text{г/см}^3$	$\rho_{\text{пик.}}, \text{г/см}^3$	Предел прочности при сжатии, Н/мм ²
КМФЦ + шлак Мариупольского металлургического комбината	10	1,3504	2,0134	19,2
	15	1,3781	2,0149	27,1
	20	1,5447	2,0217	31,6
КМФЦ + шлак завода «Запорожсталь»	10	1,4163	1,9568	18,8
	15	1,4745	1,9928	21,1
	20	1,5214	2,0823	24,2
КМФЦ + шлак Днепропетровского металлургического комбината	10	1,4784	1,9345	10,6
	15	1,6476	1,9851	14,2
	20	1,7734	2,0156	16,4

Выводы

При введении волластонита в КМФЦ происходит упрочнение материала и наблюдается тенденция к увеличению предела

прочности при сжатии до 23 Н/мм² с ростом количества введенного волластонита до 20 мас. %.

Наличие большого количества магнийсодержащих фаз и стабильных тройных оксидов в составе шлака Мариупольского металлургического комбината обеспечивает максимальное значение предела прочности при сжатии образцов с добавками шлака Мариупольского металлургического комбината по сравнению с КМФЦ образцами с добавками шлаков Днепропетровского металлургического комбината и завода «Запорожсталь».

Полученные композиты КМФЦ + волластонит и КМФЦ + + шлаки металлургических заводов имеют более высокие значения предела прочности при сжатии по сравнению с КМФЦ образцами без добавок.

Библиографический список

1. Characterization of magnesium potassium cement blended with fly ash and ground granulated blast furnace slag / Gardner L. J., Bernal S. A., Walling S. A., Corkhill C. L., Provis J. L., Hyatt N. C. // *Cem. Concr. Res.* 2015. Vol. 74, no. 8, pp. 78—87.

2. *Chemically Bonded Phosphate Ceramics, Twenty-First Century Materials with Diverse Applications*. Second Edition / A. S. Wagh. Elsevier, 2016, 400 p.

3. Durability and shielding performance of borated Ceramicrete coatings in beta and gamma radiation fields / Wagh A. S., Sayenko S. Yu., Dovbnya A. N., Shkuropatenko V. A., Tarasov R. V., Rybka A. V., Zakharchenko A. A. // *J. Nucl. Mater.* 2015. Vol. 462, no. 7, pp. 165—172.

4. Cesium immobilization in struvite structures / Wagh A. S., Sayenko S. Yu., Shkuropatenko V. A., Tarasov R. V., Dykiy M. P., Svitlychniy Ye. O., Virych V. D., Ulybkina E. A. // *J. Hazard. Mater.* 2016. Vol. 302, no. 1, pp. 241—249.

5. Property evaluation of magnesium phosphate cement mortar as patch repair material / Qiao F., Chau C. K., and Li Z. // *Constr. Build. Mater.* 2010. Vol. 24, no. 5, pp. 695—700.

6. Novel magnesium phosphate cements with high early strength and antibacterial properties / Mestres G., Ginebra M.-P. // *Acta Biomaterialia*. 2011. Vol. 7, iss. 4, pp. 1853—1861.

7. High strength phosphate cement using industrial byproducts ashes / Wagh A. S., Jeong S. Y., Singh D. // *Proc. of the 1st Int. Conf. on High Strength Concrete* (July 13—18, 1997, Kona, Hawaii). A. Azizinamini, D. Darwin, and C. French, eds. The American Society of Civil Engineers, 1997. pp. 542—553.

8. Новые неорганические сорбенты радионуклидов и тяжелых металлов. Разработка технологии синтеза из металлургических отходов / Барышева Н. М., Поляков Е. В., Швейкин Г. П., Михайлов Г. Г., Пашкеев И. Ю. // *Сотрудничество для решения проблемы отходов*: матер. 6-й Междунар. конф., 8—9 апр. 2009, Харьков, Украина. URL: <http://waste.ua/eco/2009/> (дата обращения 04.07.2017).

9. ASTM C 109/C 109M-07. Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2-in. or [50-mm] Cube Specimens). *Annual Book of ASTM Standards*, 2008. 9 p.

10. *Краткий курс физической химии* / В. А. Киреев. М. : Химия, 1970. 640 с.

11. Радиационно-химическое обоснование использования твердых промышленных отходов в качестве технических материалов / Э. Б. Хоботова, М. И. Уханева, И. В. Грайворонская, Ю. С. Калмыкова. Х. : ХНАДУ, 2012. 260 с.

References (transliterated)

1. Gardner L. J., Bernal S. A., Walling S. A., Corkhill C. L., Provis J. L., Hyatt N. C. Characterization of magnesium potassium cement blended with fly ash and ground granulated blast furnace slag. *Cem. Concr. Res.*, 2015, vol. 74, no. 8, pp. 78–87.

2. Wagh A. S. *Chemically Bonded Phosphate Ceramics, Twenty-First Century Materials with Diverse Applications*. Second Edition. Elsevier, 2016, 400 p.

3. Wagh A. S., Sayenko S. Yu., Dovbnaya A. N., Shkuropatenko V. A., Tarasov R. V., Rybka A. V., Zakharchenko A. A. Durability and shielding performance of borated Ceramicrete coatings in beta and gamma radiation fields. *J. Nucl. Mater.*, 2015, vol. 462, no. 7, pp. 165–172.

4. Wagh A. S., Sayenko S. Yu., Shkuropatenko V. A., Tarasov R. V., Dykiy M. P., Svitlychniy Ye. O., Virych V. D., Ulybkina E. A. Cesium immobilization in struvite structures. *J. Hazard. Mater.*, 2016, vol. 302, no. 1, pp. 241–249.

5. Qiao F., Chau C. K., and Li Z. Property evaluation of magnesium phosphate cement mortar as patch repair material. *Constr. Build. Mater.*, 2010, vol. 24, no. 5, pp. 695–700.

6. Mestres G., Ginebra M.-P. Novel magnesium phosphate cements with high early strength and antibacterial properties. *Acta Biomaterialia*, 2011, vol. 7, iss. 4, pp. 1853–1861.

7. Wagh A. S., Jeong S. Y., Singh D. High strength phosphate cement using industrial byproducts ashes. *Proc. of the 1st Int. Conf. on High Strength Concrete* (July 13–18, 1997, Kona, Hawaii). A. Azizinamini, D. Darwin, and C. French, eds. The American Society of Civil Engineers, 1997, pp. 542–553.

8. Barysheva N. M., Polyakov E. V., Shveikin G. P., Mikhaylov G. G., Pashkeev I. Yu. New Nonorganic Sorbents of Radionuclides and Heavy Metals. Development of Synthesis Technology from Metallurgical Waste. *Cooperation for Waste Issues*. Proc. 6th Int. Conf., 8–9 Apr. 2009, Kharkov, Ukraine. Available at: <http://waste.ua/eco/2009/> (accessed 04.07.2017) (in Russian).

9. ASTM C 109/C 109M-07. Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2-in. or [50-mm] Cube Specimens). *Annual Book of ASTM Standards*, 2008. 9 p.

10. Kireyev V. A. *Kratiy kurs fizicheskoy khimii* [A short course of physical chemistry] Moscow: Khimiya Publ., 1970. 640 p. (in Russian).

11. Khabotova E. B., Ukhaneva M. I., Grayvoronskaya I. V., Kalmykova Yu. S. *Radiatsionno-khimicheskoye obosnovaniye ispol'zovaniya tverdykh promyshlennykh otkhodov v kachestve tekhnicheskikh materialov* [Radiation-chemical justification for the use of solid industrial wastes as technical materials]. Kharkov: KHNADU Publ., 2012. 260 p. (in Russian).