

## بررسی تأثیر فسفات بر خواص فیزیکی و ریزساختاری سیمان آلمینیات کلسیم سنتزی

نوع مقاله: علمی پژوهشی

غزل قدسیه، رحیم نقی‌زاده<sup>\*</sup>، سید محمد میرکاظمی، سید مرتضی مسعود پناه، جعفر جوادپور

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

<sup>\*</sup>[rнaghizadeh@iust.ac.ir](mailto:rнaghizadeh@iust.ac.ir)

## چکیده:

هدف از این پژوهش بررسی سنتز سیمان آلمینیات کلسیم با و بدون افزودنی فسفات به روش سنتز احتراقی بود. پس از تهیه ژل از محلول حاوی نیترات‌های آلمینیوم و کلسیم و سوخت گلاسین و آمونیوم دی‌هیدروژن فسفات، احتراق آن در  $400^{\circ}\text{C}$  انجام شد الگوی پراش اشعه X و آنالیز حرارتی نمونه احتراق یافته نشان داد که این نمونه حاوی فاز آمروف است و برای رسیدن به فازهای کریستالین نیاز به عملیات حرارتی دارد که در دماهای  $900^{\circ}\text{C}$  و  $1100^{\circ}\text{C}$ ، به مدت یک ساعت انجام شد. نتایج نشان داد که نمونه بدون افزودنی فسفر حاوی فاز اصلی  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  بود و نمونه با افزودنی فسفر حاوی فازهای اصلی  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  بودند. زمان گیرش نهایی نمونه‌های بدون افزودنی فسفر، ۲۶۲ دقیقه و با افزودنی فسفر ۶۷۳ دقیقه بود.

## اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۸ بهمن ۱۳۹۹

پذیرش: ۱۳ شهریور ۱۴۰۰

صفحه ۱ تا صفحه ۱۲

در دسترس در نشانی:

[www.ijcse.ir](http://www.ijcse.ir)

زبان نشریه: فارسی

شماره: ۲۳۲۲-۲۳۵۲

شاپا الکترونیکی:

۰۰۳-۳۷۸۳

## کلیدواژه:

سیمان آلمینیات کلسیم، روش

احتراقی، فاز  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ، فاز $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ 

کد DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.1.4

آلومینات کلسیم از سیمان پرتلند شد، زیرا سیمان پرتلند حاوی مقادیر کمتری از آلمینیا است. سپس سیمان‌های آلمینیابی بیشتری با درصدهای بالاتری از آلمینیا (۵۰ تا ۸۰ درصد) توسعه یافتند که به منظور کاربرد در صنعت دیرگداز در نظر گرفته شدند [۱]. سیمان آلمینیات کلسیم جز

## ۱ - مقدمه

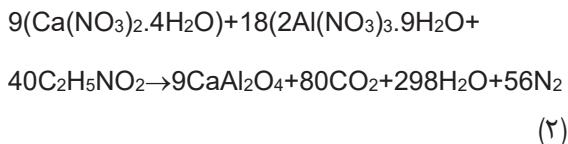
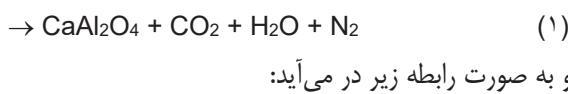
سیمان آلمینیا بالا یا آلمینات کلاسیم در انگلستان در طی جنگ جهانی اول معرفی شد. مقدار آلمینیا در این سیمان حدود ۳۲ تا ۴۵ درصد بود. این نام‌گذاری باعث تمایز سیمان



است [۳]. بررسی سنتز احتراق محلولی فازهای مختلف سیمان آلومینات کلسیم توسط محققین مختلف گزارش شده است [۴، ۵، ۶]. یانوس [۴] از روش تک سوخت و دو سوخت استفاده کرده است. به نظر آن‌ها سوخت اوره بیشتر با نیترات آلومینیوم و گلایسین بیشتر با نیترات کلسیم همخوانی دارد. در بررسی تأثیر افزودنی‌های مختلف بر خواص فازهای آلومینات کلسیم دو روش کلی یعنی افزودن جدآگاهه آن‌ها به فازهای موجود سیمان و افزودن آن‌ها به مخلوط مواد اولیه مدنظر قرار گرفته است که روش دوم کمتر مورد استفاده قرار گرفته است. واپینگ و همکارانش [۷] به منظور افزایش استحکام خمی و ضربهای سیمان آلومینا بالا از افزودن فسفات‌های سدیم به سیمان آلومینات کلسیم دارای ۷۰٪ آلومینا استفاده کرده‌اند. در تحقیق دیگر برروی کاربردهای سیمان آلومینا بالا به جز دندان‌پیشکی، برای Ca-<sub>2</sub>O زیست‌فعالی کار شده است که تشکیل لایه‌های غنی از P روی سطوح ذرات سیمان مشاهده شده است و واکنش های التهابی رخ نداده است [۸]. لی و همکارانش [۹] روی ZnO و P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> کار کرده‌اند. آن‌ها پس از افزودن مقادیر کم P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> از طریق اسید فسفریک به مواد نیترات آلومینیوم و کلسیم و از طریق روش سل-ژل و سپس پخت در ۱۴۵°C ادعا کردند که سیمان CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> تشکیل داده اند که P به جای Al جایگزین شده است.

هدف از انجام این تحقیق بررسی تأثیر افزودنی‌های حاوی فسفات در پیش‌ماده‌های سازنده ژل و سپس احتراق آن و عملیات حرارتی در دمای بالای ۹۰۰°C به منظور بررسی تأثیر فسفات بر روی آنالیز فازی و همچنین خواص آن می‌باشد. این کار به منظور جست‌وجوی راه حل‌های جدیدی

دسته چسب‌های هیدرولیک است که خاصیت چسبندگی آن‌ها پس از واکنش با آب (هیدراته شدن) ظاهر می‌شود و همچنین آن‌ها زیر آب، نیز به افزایش استحکام و گیرش ادامه می‌دهند. چسب‌های هیدرولیک انواع مختلفی از قبیل سیمان‌های پرتلند، سیمان‌های مخلوط (پرتلند+پوزولان)، سیمان آلومینات کلسیم، سیمان آلومینات باریم وغیره دارند. سیمان‌های آلومینات کلسیم در سیستم CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> می‌باشد که برخلاف سیمان‌های پرتلند است که در سیستم CaO-SiO<sub>2</sub> یا به‌طور دقیق‌تر در سیستم CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> می‌باشند. تاریخچه این سیمان‌ها پس از سیمان‌های پرتلند است و تولید و کاربردهای خیلی محدودتری نسبت به سیمان پرتلند دارند. فازهای هیدرولیک در این سیستم CaO.2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(CA<sub>2</sub>)، CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(CA) و 3CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(C<sub>3</sub>A) باشند که چنانچه فاز CA<sub>2</sub> و CA در سیمان سنتزی زیاد باشد، سیمان کاربرد دیرگذاری نیز پیدا می‌کند. سه فاز CA و C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> در کاربردهای زیست‌فعالی و زیست‌سازگاری نیز در حال ارزیابی هستند [۲]. تولید سالیانه سیمان آلومینات کلسیمی در مقایسه با سیمان پرتلند بسیار کمتر است. همچنین سیمان‌های کلسیم آلومیناتی به طور قابل توجهی گران‌تر هستند؛ به همین علت این سیمان در کاربردهای روزمره قابلیت رقابت با سیمان پرتلند را ندارند. این در حالی است که این سیمان به دلیل خواص منحصر به فرد خود، موجب شده تا در کاربردهای خاصی مورد استفاده قرار گیرند به‌گونه‌ای که عملکرد سیمان پرتلند در این کاربردها مورد قبول نیست. امروزه بیشترین میزان کاربرد سیمان آلومینات کلسیمی به‌طور وسیع در بتنهای دیرگذاز



پس از توزیع مواد برای رسیدن به یک گرم  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ , آن ها در  $30 \pm 5$  میلی‌لیتر آب حل گردید و روی همزن با دمای  $80 \pm 5$  سانتی‌گراد و دور rpm ۲۵۰ قرار داده شد (دمای محلول با دماستن بررسی می‌شد). با تبخیر آب درون بشر، فرآیند ژل شدن آغاز می‌شود و محلول شروع به سفت شدن می‌کند. پس از اتمام این فرآیند، ژل درون ظرفی ریخته و روی شعله قرار داده شد. پس از رسیدن به دمای کافی، احتراق انجام می‌شود و پس از سوختن کامل ژل، توده تیره رنگی به دست می‌آید. پس از مشخص شدن نتایج XRD، نمونه‌ها در دو دمای مختلف برای کریستالیزاسیون کامل فاز مورد نظر حرارت داده شدند. پودرهای به دست آمده درون بوته‌های سرامیکی آلومینایی ریخته شد و در کوره الکتریکی آزمایشگاهی آذر مدل (F11L 1320) با سرعت گرمایش ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه به دمای ۹۰۰ و ۱۱۰۰ درجه

برای کاربرد این سیمان در بیومواد و حبس آب‌های آلوده حاوی یون‌های رادیواکتیو صورت گرفته است.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

مشخصات مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش در جدول ۱ آمده است. برای تهیه  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  با استفاده از ضرایب استوکیومتری محاسبات انجام شد. سوخت مورد استفاده در این پژوهش گلایسین انتخاب شد. برای تعیین نسبت سوخت به اکسیدان با احتساب ظرفیت هر یک از عناصر می‌توان ظرفیت اکسیدان و یا کاهنده بودن هریک از مواد اولیه برای واکنش را حساب کرد که مجموع آلومینیوم‌نیترات و کلسیم‌نیترات (با احتساب ضرایب استوکیومتری)  $= 40$  و گلایسین  $= 9$  بهدست آمد. حال با در نظر گرفتن این ظرفیت‌ها، می‌توان ضریب استوکیومتری گلایسین را بر حسب  $\phi$  بهدست آورد:

$$\phi = \frac{\text{سوخت}}{\text{اکسیدان}} = \frac{9n}{40} \rightarrow n = \frac{40}{9} \phi$$

چنانچه  $\phi = 1$  در نظر گرفته شود، ضریب استوکیومتری گلایسین  $n = \frac{40}{9}$  می‌گردد:

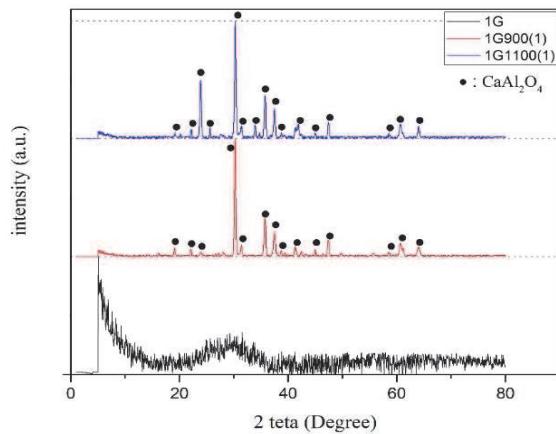


جدول ۱- مشخصات مواد اولیه

مواد اولیه	فرمول شیمیایی	آب مولکولی (°C)	دمای خروج آب (°C)	دماهای تجزیه (°C)	انحلال در آب (g/l) ۲۰°C	خلوص (%)
نیترات کلسیم	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	۴۲	۵۶۱	۱۲۹۰	۹۸≤	۹۸≤
نیترات آلومینیوم	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	۷۳	۱۵۰	۷۳۹	۹۸≤	۹۹≤
آمونیوم دی‌هیدروژن فسفات	$(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$	—	۱۹۰	۳۶۸	۲۵۰	۹۹/۷≤
گلایسین	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	—	۲۲۳	۱۴۰۰	شماره‌ی ۱۰ پاییز	۳



سوزد و نیترات‌ها نیز تجزیه می‌گردند و سپس در دمایی  
حوالی  $800^{\circ}\text{C}$  تجزیه کربنات کلسیم آمورف رخ می‌دهد.



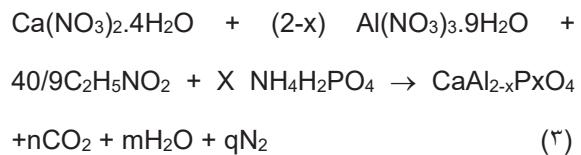
شکل ۱- الگوی پراش اشعه X نمونه احتراقی و نمونه‌هایی با عملیات حرارتی به مدت یک ساعت در دماهای مختلف با  $\phi=1$



شکل ۲- آنالیز حرارتی (STA) نمونه 1G با سرعت گرم کردن  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

در ادامه حرارت دادن فاز کروتوپیت  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  یا از طریق واکنش مناطق آمورف غنی از  $\text{CaO}$  و غنی از  $\text{Al}_2\text{O}_3$  حاصل می‌گردد یا اینکه از تبلور مستقیم فاز آمورف بدست می‌آید. یانوس [۴] نیز در روش احتراقی برای تهییه آلمینات کلسیم نیز ابتدا پودر آمورف بدست آورد. دماهای انتخابی برای STA کریستالیزا سیون فاز آمورف حاصل از احتراق مطابق  $\text{CaCO}_3$  می‌تواند بالای  $900$  درجه سانتی‌گراد باشد که دو دمایی  $400-500$  درجه سانتی‌گراد کربن باقیمانده می

سانتی‌گراد رسیدند و در این دمایا یک ساعت نگهداری شدند و سپس کوره خاموش شد و نمونه‌ها در درون کوره سرد شدند. برای تعیین میزان افزودنی فسفر طبق واکنش ۳ به جای X مقادیر  $0/05$ ،  $0/2$ ،  $0/4$  قرار داده شد و مقدار هر افزودنی از روابط استوکیومتری برای یک گرم  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  محاسبه شد.



### ۳- نتایج و بحث

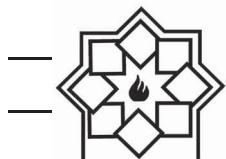
در این قسمت علاوه بر تاثیر افزودنی فسفر روی آنالیز فازی، زمان گیرش و دانه‌بندی سیمان آلمینات کلسیم و بررسی ریزساختاری نمونه‌ها مورد بحث قرار می‌گیرد.

#### ۱-۳- مطالعات فازی و ریزساختاری

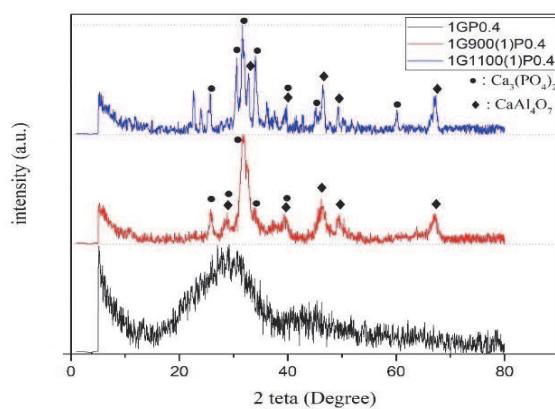
در شکل ۱، الگوی پراش اشعه X نمونه‌های بدون افزودنی پس از احتراق نمونه (1G)، و پس از عملیات حرارتی به مدت یک ساعت در  $900^{\circ}\text{C}$  (1G900(1)) و در  $1100^{\circ}\text{C}$  (1G1100(1)) آورده شده است.

برای توضیح فرآیند انجام شده در حین عملیات حرارتی از نمونه احتراقی، STA گرفته شد که در شکل ۲ آورده شده است.

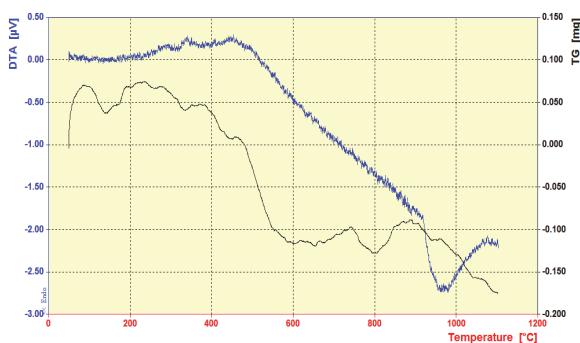
چنانچه شکل آنالیز حرارتی (STA) و الگوی پراش اشعه X شکل یک نشان می‌دهد ماده احتراق احتمالاً حاوی مقداری کربن باقیمانده از سوخت، و مواد آمورف حاوی  $\text{CaO}$  و  $\text{Al}_2\text{O}_3$  به صورت هموژن یا ناهمگن می‌باشد که تمام یا بخشی از ماده آمورف کلسیا می‌تواند در اتمسفر تبدیل به کربنات کلسیم  $\text{CaCO}_3$  آمورف شده باشد. ابتدا در محدوده دمایی مابین  $400-500$  درجه سانتی‌گراد کربن باقیمانده می



ساختمان آلومینات کلسیم خواهد شد و به جای  $\text{Al}^{3+}$  قرار خواهد گرفت بنابراین با در نظر گرفتن این موضوع محاسبات انجام گردید و به جای  $\text{X}$  در رابطه (۳)، مقادیر  $0.02$ ،  $0.05$  و  $0.04$  مول انتخاب گردید. نتایج الگوی پراش اشعه  $\text{X}$  نمونه هایی حاوی  $\text{X}$  به همراه آنالیز حرارتی نمونه احتراقی آن در شکل های ۴ و ۵ آورده شده است.



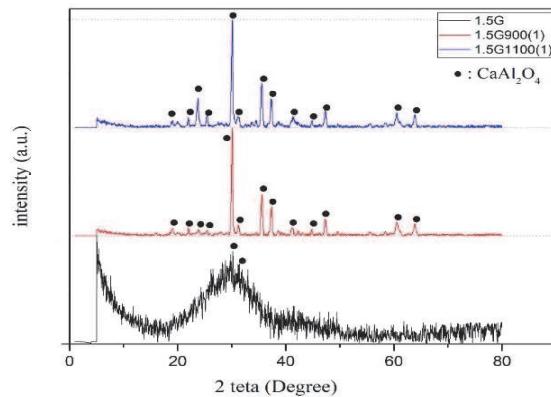
شکل ۴- الگوی پراش اشعه  $\text{X}$  نمونه احتراقی و عملیات حرارتی شده به مدت یک ساعت در دماهای مختلف حاوی  $\phi = 1/4$  مول فسفر و  $0.05$  مول فسفر و  $0.04$



شکل ۵- آنالیز حرارتی (STA) نمونه احتراقی حاوی  $0.04$  مول فسفر

همان طور که الگوی پراش اشعه  $\text{X}$  و آنالیز حرارتی STA مطابق شکل های ۴ و ۵ نشان می دهد بعد از احتراق فاز

و  $1100$  درجه سانتی گراد انتخاب شد و بدليل زمان دادن یک ساعت کریستالزاسیون تقریبا کامل انجام شد. برای اینکه تاثیر میزان سوخت بر روی تشکیل فاز  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  پس از احتراق معلوم گردد، نمونه احتراقی جدیدی با نسبت  $\phi = 1/5$  تهیه شد. اکسیژن اضافی برای عمل احتراق در این حالت از هوای پیرامون جذب می گردد. نتایج افزایش میزان سوخت در شکل ۳ نشان می دهد که تغییر عمدہ ای در آنالیز فازی نمونه ها رخ نداده است و فقط کریستالزاسیون جزیی در احتراق رخ داده است.



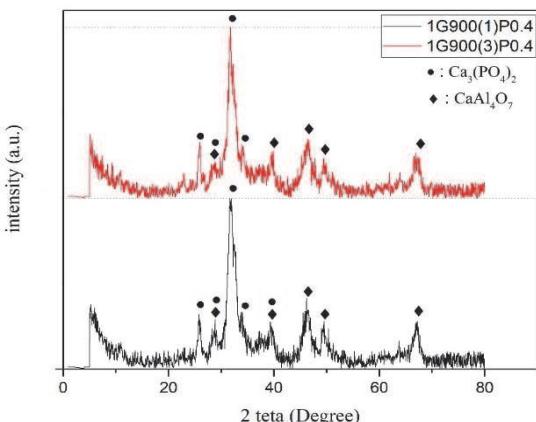
شکل ۳- الگوی پراش اشعه  $\text{X}$  نمونه احتراقی و نمونه های با عملیات حرارتی به مدت یک ساعت در دماهای مختلف با  $\phi = 1/5$

بورکس و همکارانش [۱۰] نشان دادند که دمای احتراق تا نسبت  $\phi = 1/5$  در سوخت اوره افزایش می یابد و بعد از آن به دلیل نبودن اکسیژن کافی کاهش می یابد. در آزمایش آنها شدت کریستالیزا سیون آلومینات کلسیم تغییر مهمی نکرده بود و لیکن شکل ذرات تا حدودی تغییر کرده بود.

تأثیر افزودنی فسفر به مواد پیش سازنده آلومینات کلسیم بررسی شد. نسبت سوخت استوکیومتری بود و فرض گردید که فسفر از ماده اولیه  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  در حین احتراق وارد



تشکیل فاز کروتیت را داشت در ادامه بررسی شده است. به منظور کریستالیزاسیون فاز باقیمانده آمورف در نمونه‌های حاوی  $\frac{1}{4}$  مول فسفر، نمونه‌های احتراق یافته به مدت ۳ ساعت در دمای  $900^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی‌گراد نیز حرارت دیدند که در شکل ۶ نتایج آن آورده شده است. این شکل نیز نشان می‌دهد که تبلور کامل فازها نیاز به دماهای بالاتر از  $1100^{\circ}\text{C}$  دارد و افزایش زمان تاثیر چندانی بر آن ندارد. البته درست است که ما در نمردار آنالیز حرارتی پیک تشکیل فاز در زیر دمای هزار درجه سانتی‌گراد مشاهده نکردیم ولی با توجه به دیاگرام  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$  دماهای کریستالیزاسیون در این سیستم از  $900^{\circ}\text{C}$  تا  $1600^{\circ}\text{C}$  می‌باشد [۱۱].



شکل ۶- اثر زمان عملیات حرارتی روی الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها با سوخت گلایسین و افزودنی حاوی  $\frac{1}{4}$  مول فسفر و  $\phi = 1$

به منظور کاهش و یا عدم تشکیل فاز تری کلسیم فسفات و ورود فسفر فقط به ساختار فازهای کریستالین آلمینات کلسیم تغییر در میزان فسفر مد نظر قرار گرفت و به جای  $\text{x}$  در رابطه  $(3) = \frac{1}{2} + 0.05$  قرار گرفت و پس از

آمورف حاصل شده است و مقداری کربن باقیمانده نیز در نمونه با توجه به رگه‌های بسیار جزئی سیاه رنگ مشاهده شده با چشم وجود دارد. فاز آمورف می‌تواند مناطق ناهمگن و یا همگن باشد که کریستالیزاسیون دمای بالاتر فاز آمورف نشان می‌دهد احتمالاً مناطق غنی از فسفر و غنی از آلمینیا بوده است که نفوذ یون‌ها نیاز به دماهای بیشتری پیدا کرده است. مطابق با آنالیز حرارتی سوختن کربن باقیمانده و تجزیه نیترات‌ها احتمالاً در محدوده  $300$  تا  $500$  درجه سانتی‌گراد انجام می‌شود و پیک گرمایشی زیر هزار درجه سانتی‌گراد که با افت وزنی همراه است مربوط به کربنات کلسیم آمورف حاصل از کربناته شدن کلسیای آمورف توسط  $\text{CO}_2$  هوا می‌باشد. مطابق آنالیز حرارتی به نظر می‌رسد که با ورود فسفر به ژل حاوی کلسیم و آلمینیوم کریستالیزاسیون آلمینات کلسیم در دماهای بالاتری نسبت به نمونه‌های بدون فسفر رخ می‌دهد.

مطابق شکل ۵ الگوی پراش اشعه X نیز نشان می‌دهد فازهای حاصله در نمونه‌های حاوی افزودنی فسفر به میزان  $\frac{1}{4}$  مول فازهای  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  (گروسیت) و تری کلسیم فسفات بتا  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  می‌باشد. همچنین الگوی پراش ایکس آشکار می‌کند که هنوز مقدار قابل توجهی فاز آمورف وجود دارد. این موضوع نشان می‌دهد که احتمالاً فاز ژلی احتراق نیز همگن نیست و در مناطق غنی از فسفر تری کلسیم فسفات و در مناطق غنی از آلمینیا به دلیل مصرف بخشی از کلسیم توسط فاز فسفاتی فاز گروسیت  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  به جای فاز کروتیت  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  تشکیل شده است. اینکه آیا فاز آمورف باقیمانده غنی از کلسیم یا غنی از فسفر است و یا با حرارت دادن بیشتر می‌توان انتظار

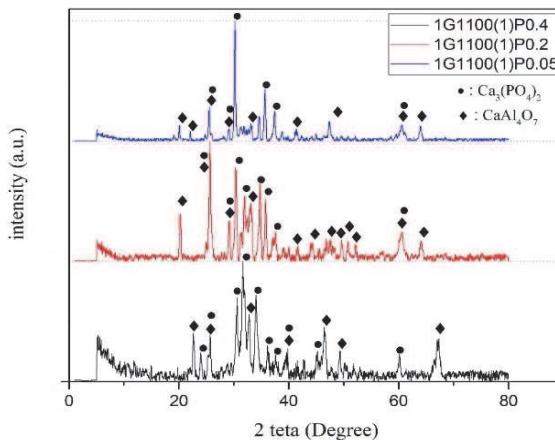


فسفات ( $\text{Ca}_3\text{P}$ ) و گروسویت ( $\text{CA}_2$ ), هم در صد فازهای ذکر شده و هم در صد کلسیای اضافی باقیمانده مصرف نشده توسط دو فاز  $\text{C}_3\text{P}$  و  $\text{CA}_2$  برای در صدهای مولی مختلف فسفر استفاده شده محاسبه گردید که نتایج در جدول ۲ آورده شده است. نتایج جدول ۲ نشان می‌دهد که در نمونه‌های حاوی ۴٪ مول فسفر امکان تبدیل فاز  $\text{CA}_2$  به  $\text{CA}$  حتی با افزایش دما وجود ندارد ولی این احتمال در مورد نمونه‌های حاوی ۰٪ مول بدلیل میزان بالای باقیمانده کلسیا وجود دارد.

در شکل ۸ و ۹ ریزساختار نمونه‌های بدون افزودنی و با افزودنی  $\text{P}$  به میزان ۰٪ پس از عملیات حرارتی در دمای  $1100^{\circ}\text{C}$  به مدت یک ساعت آورده شده است.

شکل ۸ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در بزرگ نمایی  $K$  را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشخص است برخی از ذرات در  $1100^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی‌گراد بهم اتصال دارند و گردنه تشکیل داده‌اند. اندازه ذرات از ۵۰ نانومتر تا ۱ میکرومتر حدس زده می‌شود و شکل‌های مختلفی از جمله شبکه‌کره، تخت و میله‌ای کوچک دارند. در شکل ۹ تصویر ریزساختاری نمونه G1100(1)P0.2 نمایش داده شده است. شکل نشان‌دهنده این است که با افزودن فسفر به نمونه احتمالاً دمای زیترن نیز کاهش یافته است و قطعه حالت اتصال بیشتری دارد و یک پارچه‌تر است. به منظور بررسی بیشتر، از دو ناحیه مختلف با مورفولوژی صفحه‌ای و مورفولوژی میله‌ای، الگوی گرفته شد که نتایج آن در شکل ۹ نمایش داده شده است. طبق این الگوها (متوازن اتمی) و با توجه به الگوی پراش اشعه  $X$  احتمالاً فاز زمینه‌ای صفحه‌ای شکل  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  و میله‌ای فاز  $\text{CA}_2$  می‌باشد.

احتراق و عملیات حرارتی در  $1100^{\circ}\text{C}$  به مدت یک ساعت الگوی پراش اشعه  $X$  از نمونه‌ها تهیه شد که نتایج در شکل ۷ آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که باز هم فاز تری کلسیم فسفرات  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  پر رنگ دارد و فاز  $\text{CA}$  باز تشکیل نشده است. این موضوع نشان می‌دهد که میزان فسفر باقیمانده بسیار کاهش یابد. سانجز و همکارانش [۸] در روش پچینی با استفاده از نیترات‌های آلمینیوم و کلسیم و سیدیتیریک و اتیلن گلیکول و افزودنی فسفر به میزان ۰٪ /۰۲۴ مول پس از حرارت دادن در  $1300^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱۰ ساعت به فاز  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  رسیدند. این موضوع نشان می‌دهد که با افزودن فسفر هم‌دمای تشکیل و زمان حرارت دادن باقیمانده افزوده گردد.



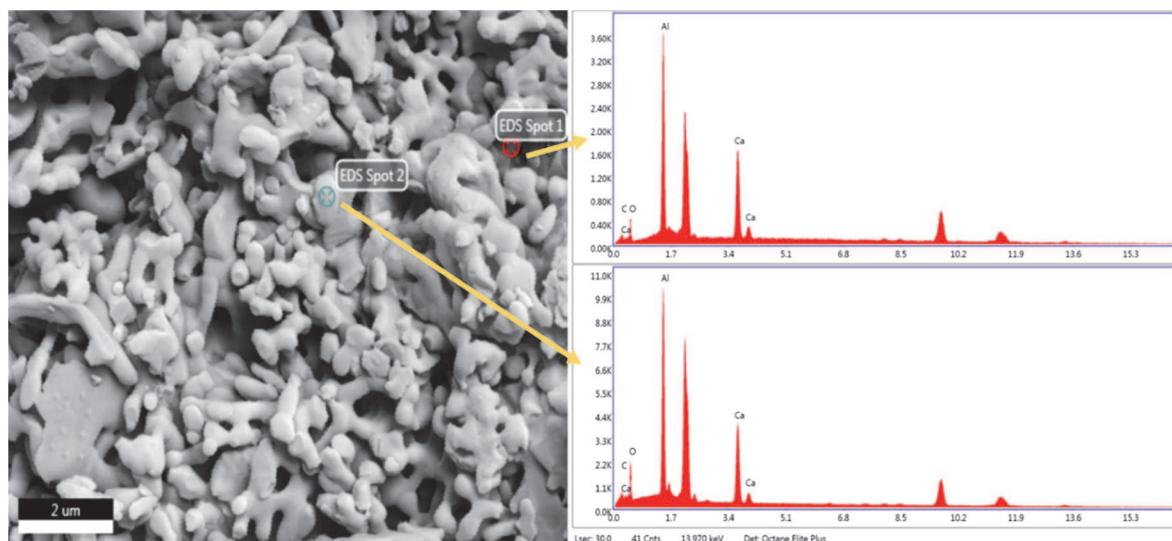
شکل ۷- اثر میزان افزودنی  $\text{P}$  روی الگوی پراش پرتو  $X$  نمونه‌های عملیات حرارتی شده به مدت یک ساعت در  $\phi = 1$  با  $1100^{\circ}\text{C}$

برای اینکه برآورده از میزان کلسیم باقیمانده در فاز آمورف و احتمال واکنش آن در دمایهای بالا با فاز  $\text{CA}_2$  و تبدیل بخشی یا تمام آن به فاز  $\text{CA}$  داشته باشیم با توجه به معادله واکنش کلسیم با آلمینا و  $\text{P}_2\text{O}_5$  به منظور تشکیل فازهای تری کلسیم

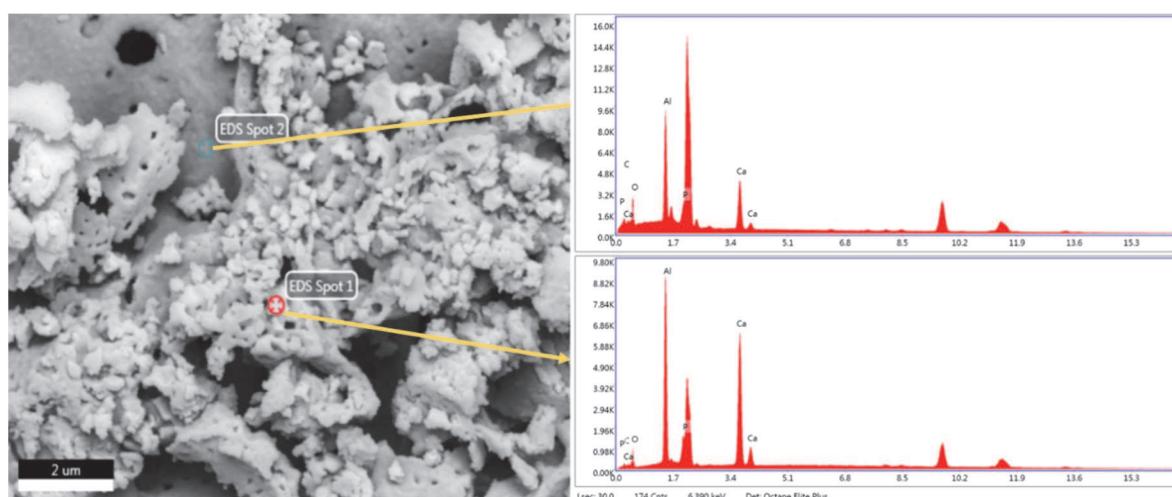


جدول ۲- میزان تئوری فازهای تشکیل شده با میزان P های مختلف

P مول	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	میزان تئوری C <sub>3</sub> P	میزان تئوری CA <sub>2</sub>	میزان CaO باقیمانده
۰/۴	۴۹/۱۵	۳۳/۷۵	۱۷/۱۰	۳۷/۳۳	۶۲/۶۷	۰
۰/۲	۵۶/۶۶	۳۴/۴۶	۸/۷	۱۸/۹۳	۷۲/۲۱	۸/۷۱
۰/۰۵	۶۲/۵۴	۳۵/۲۲	۲/۲۷	۴/۹۵	۷۹/۷	۱۵/۳۵



شکل ۸- تصاویر EDX و FE-SEM نمونه بدون افزودنی (۱)



شکل ۹- تصاویر EDX و FE-SEM نمونه با افزودنی (P0.2)





### ۳-۳- زمان گیرش

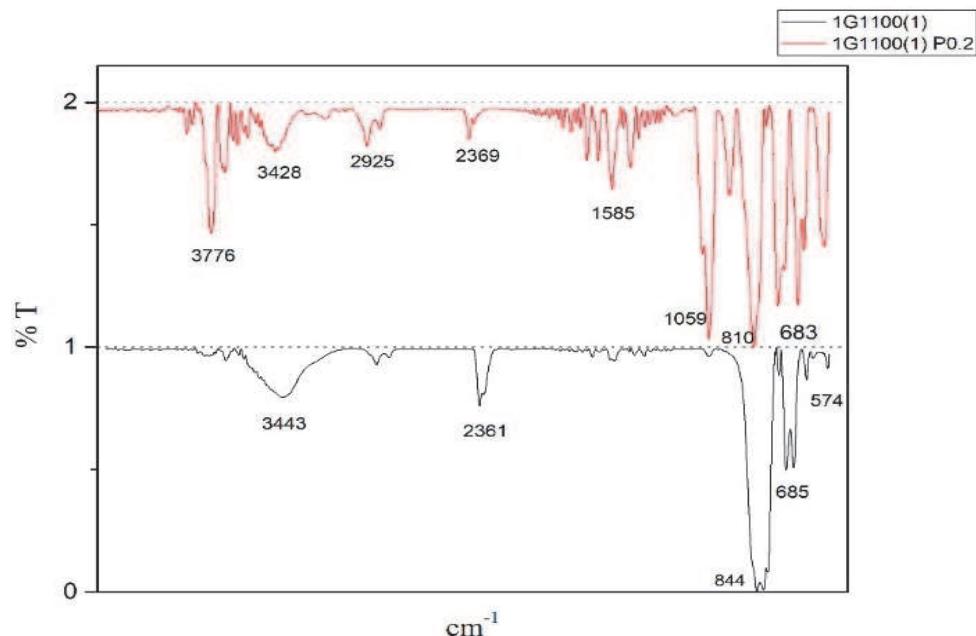
جهت بررسی زمان گیرش نمونه‌های عملیات حرارتی شده در  $1100^{\circ}\text{C}$  به مدت یک ساعت شامل نمونه بدون افزودنی و نمونه حاوی افزودنی  $\text{P}_2\text{O}_5$  مول فسفر انتخاب شدند. نمونه‌ها پس از آسیاب از الک مش  $230^{\circ}$  عبور داده شدند.

### ۴-۳- طیف جذب اشعه مادون قرمز فوریه FTIR

در شکل ۱۰، آنالیز FTIR نمونه‌های بدون افزودنی و با افزودن  $\text{P}_2\text{O}_5$  مول فسفر پس از عملیات حرارتی در  $1100^{\circ}\text{C}$  به مدت یک ساعت آورده شده است. بر اساس منابع می‌توان ارتعاش‌های زیر را در دو نمونه تشخیص داد.

جدول ۳- باند جذب طیف‌های حاصله از آنالیز FTIR

مرجع	جذب	عدد موج ( $\text{cm}^{-1}$ )
۱۲	مربوط به تتراهرال $\text{AlO}_4$ که به صورت انگشت است و انحلال $\text{P}_2\text{O}_5$ از حالت فوق درمی‌آید و کمی شیفت پیدا می‌کند.	۷۸۰-۸۶۹
۸ و ۱۳	باندهای $\text{AlO}_4$ ارتعاش‌های دیگری نیز دارند. (Al-O) می‌توانند ارتعاش‌های کششی و خمی داشته باشند.	۶۵۰-۷۸۰
۸ و ۱۳	ارتعاش‌های گروه‌های $\text{AlO}_6$ که با انحلال تغییر مهمی نمی‌کند.	۴۰۰-۷۵۰
۸	P-O ارتعاش	۱۰۲۲-۱۰۲۷
۸	C-O باند	۱۴۲۲-۱۴۹۱



شکل ۱۰- طیف حاصل از انجام آنالیز FT-IR روی دو نمونه بدون افزودنی و نمونه با افزودنی حاوی  $\text{P}_2\text{O}_5$  مول فسفر



درجه سانتی گراد به صورت تقریباً تک فاز تهیه شده که در زمان گیرش نهایی آن ۲۴۲ دقیقه بود. رفتار حرارتی پودر حاصل از احتراق، نشان داد که تبلور در حوالی ۹۰۰ درجه سانتی گراد رخ می‌دهد.

- ۲ افزودن P از طریق  $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$  به میزان های ۰/۰۰۰، ۰/۰۵ مول با سوخت گلایسین بررسی شد که نتایج نشان دهنده ایجاد فاز آمورف بعد از احتراق است که پس از کلسیناسیون در ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد تشکیل  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  و  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  و احتمالاً فاز آمورف رخ می‌دهد. این نتایج به همراه زمان گیرش آن نشان می‌دهد که دمای کلسیناسیون کافی نبوده است.
- ۳ نتایج ساختارهای میکروسکوپی نمونه‌های عملیات حرارتی شده در ۱۱۰۰°C به مدت یک ساعت نشان داد که در نمونه سیمان آلمینات کلسیم ذرات ریز نانومتری تا چند میکرون حاصل شده است ولی در نمونه‌های حاوی افزودنی P نقاط دارای حالت اتصال و ذوب شدگی بیشتر و نقاط آگلومره ذرات مشاهده می‌گردد.

## مراجع

- [1] Hewlett, p., "Lea's Chemistry of Cement and Concrete", Elsevier Science & Technology Books, pp. 713- 775, 2004.
- [2] Mohammadi, Hossein, Mohammad Reza Nilforoushan, and Morteza Tayebi. "Effect of nanosilica addition on bioactivity and in vivo properties of calcium aluminate cement." Ceramics International 46.4 (2020): 4335-4343.
- [3] Karen L. Scrivener, K. L., Cabironb, J. L., Letourneuxb, R., "High-performance concretes from calcium aluminate cements", Cement and Concrete Research, vol. 29, pp. 1215-1223, 1999.

باقیمانده روی الک نمونه‌ها نیز تعیین شد. آنگاه از نمونه‌ها مطابق [EN 196-3:1987] زمان گیرش نهایی گرفته شد که نتایج در جدول ۴ آورده شده است.

زمان گیرش نهایی در منابع [۱۵] برای نمونه سنتز شده از روش پچینی بدون افزودنی فسفر ۲۰۱ دقیقه و حاوی افزودنی فسفر ۱۸۰ دقیقه و پودر سنتز شده از حالت جامد دارای زمان گیرش نهایی ۲۵۴ دقیقه و حاوی افزودن فسفر ۲۰۴ دقیقه بوده است. بنابراین سیمان (1) 1G1100 سیمان مناسبی از این نظر می‌باشد. اینکه در نمونه حاوی فسفر زمان گیرش بسیار زیاد به دست آمده است ناشی از فازهای  $\text{C}_3\text{P}$  و  $\text{CA}_2$  موجود در آن می‌باشد. در این نمونه فازهای  $\text{CA}_2$  و  $\text{CA}$  (در نمونه بدون افزودنی فسفر) زمان گیرش بسیار کند دارد و فاز تری کلسیم فسفات به دلیل انحلال بسیار جزیی در آب قابلیت تاثیر گذاری در زمان گیرش یا pH آب موجود در پیرامون ذرات و تخلخلهای موین مایبن ذرات را ندارد [۱۷].

جدول ۴- زمان گیرش نمونه‌های آزمایش

زمان گیرش نهایی (Min)	مانده روی الک با مش (%)	نمونه
۲۴۲ Min	۶/۳۲	1G1100(1)
۶۷۳ Min	۱۱/۷	1G1100(1)P0.2

## ۴- نتیجه‌گیری

- ۱- سیمان آلمینات کلسیم  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  با روش دو مرحله‌ای احتراق محلول از سوخت گلایسین در ۴۰۰ درجه سانتی گراد و کلسیناسیون آن در ۹۰۰- ۱۱۰۰-



- Innovations 13.1 (2009): 35-40.
- [13] Naskar, Milan Kanti, and Minati Chatterjee. "A novel process for the synthesis of cordierite ( $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ ) powders from rice husk ash and other sources of silica and their comparative study." *Journal of the European Ceramic Society* 24.13 (2004): 3499-3508.
- [14] EN 196-3:1987. Methods of testing cement - Determination of setting time and soundness. 1987.
- [15] Ukrainczyk, Neven, and Tomislav Matusinović. "Thermal properties of hydrating calcium aluminate cement pastes." *Cement and Concrete Research* 40.1 (2010): 128-136.
- [16] Singh, V.K., Ali, M.M. and Mandal, U.K., 1993. Calcium aluminate cement and refractory castable. *Transactions of the Indian Ceramic Society*, 52(4), pp.146-149.
- [17] Tchamba, A.B., Mbessa, M., Langollo Yannick, T., Waida, S., Elimbi, A., Melo, U.C. and Bier, T.A., 2020. Reactivity of calcium dialuminite ( $CaAl_4O_7$ ) refractory cement with lithium carbonate ( $Li_2CO_3$ ) admixture. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 8(2), pp.223-233.
- [4] Ianoş, R., 2018. Key-role of the recipe formulation in the solution combustion synthesis of monocalcium aluminate,  $CaAl_2O_4$ . *Ceramics International*, 44(17), pp.21908-21913.
- [5] Ianoş, R., Lazău, I., Păcurariu, C., & Barvinschi, P. "Fuel mixture approach for solution combustion synthesis of  $Ca_3Al_2O_6$  powders." *Cement and concrete research* 39.7 (2009): 566-572.
- [6] Ianoş, R., Lazău, I., Păcurariu, C., & Barvinschi, P. "Peculiarities of  $CaO\cdot 6Al_2O_3$  Formation by using Low-Temperature Combustion Synthesis." *European Journal of Inorganic Chemistry* 2008.6 (2008): 925-930.
- [7] Ma, Weiping, and Paul W. Brown. "Mechanical behavior and microstructural development in phosphate modified high alumina cement." *Cement and concrete research* 22.6 (1992): 1192-1200.
- [8] Sánchez-Escobedo, B. A., Escobedo-Bocardo, J. C., Cortés-Hernández, D. A., Almanza-Robles, J. M., & García-Álvarez, G. "Effect of the phosphorous content and synthesis method on the in vitro bioactivity and mechanical properties of calcium aluminate cements." *Ceramics International* 43.16 (2017): 13592-13601.
- [9] Li, S. Q., J. H. Hu, and B. Liu. "Characterisation of modified hydraulic calcium aluminate." *Materials Research Innovations* 13.1 (2009): 35-40.
- [10] Burkes\*, Douglas E., and John J. Moore. "Auto-ignition combustion synthesis of calcium aluminate ceramic powders." *Combustion science and technology* 180.1 (2007): 143-155.
- [11] Stone, Philip E., EDWARD P. EGAN JR, and James R. Lehr. "Phase Relationships in the System  $CaO-Al_2O_3-P_2O_5$ ." *Journal of the American Ceramic Society* 39.3 (1956): 89-98.
- [12] Li, S. Q., J. H. Hu, and B. Liu. "Characterisation of modified hydraulic calcium aluminate." *Materials Research Innovations* 13.1 (2009): 35-40.

# Investigation of the Effect of Phosphate on the Physical and Microstructural Properties of Synthetic Calcium Aluminate Cement

G.Ghodsiyeh, R.Naghizadeh\*, S.M.Mirkazemi, S.M Masoudpanah, J.Javapour

School of Metallurgy and Materials Engineering, iust

\* rnaghizadeh@iust.ac.ir

**Abstract:** The aim of this study was to investigate the synthesis of calcium aluminate cement with and without phosphate additive by combustion synthesis. After preparing the gel from a solution containing aluminum and calcium nitrates and glycine fuel and ammonium dihydrogen Phosphate, its combustion was performed at 400°C. X-ray diffraction pattern and thermal analysis of the combustion sample showed that the sample contains an amorphous phase and requires heat treatment at temperatures to reach the crystalline phases. Calcination were performed at 900°C and 1100°C for one hour. The results showed that the sample without phosphorus additive contained the main phase CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and in the sample with phosphorus additive contained the main phases CaO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Final setting time of samples without phosphorus additive were 242 minutes and with phosphorus additive were 672 minutes.

**Keywords:** Calcium Aluminate Cement, Combustion synthesis, CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Phase, CaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub> Phase.