فصلنامه‌ی علمی

علم و مهندسی سرامیک

دوره‌ی ۱۰، شماره‌ی ۳، پاییز ۱۴۰۰

بررسی تأثیر فسفات بر خواص فیزیکی و ریزساختاری سیمان آلومینات کلسیم سنتزی

نوع مقاله: علمی پژوهشی

غزل قدسیه، رحیم نقی‌زاده*، سید محمد میرکاظمی، سید مرتضی مسعود پناه، جعفر جوادپور

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

*rnaghizadeh@iust.ac.ir

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۸ بهمن ۱۳۹۹

پذیرش: ۱۳ شهریور ۱۴۰۰

صفحه ۱ تا صفحه ۱۲

در دسترس در نشانی:

www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:

۲۷۸۳-۳۰۰۳

چکیده:

هدف از این پژوهش بررسی سنتز سیمان آلومینات کلسیم با و بدون افزودنی فسفات به روش سنتز احتراقی بود. پس از تهیه ژل از محلول حاوی نیترات‌های آلومینیوم و کلسیم و سوخت گلایسین و آمونیوم دی‌هیدروژن فسفات، احتراق آن در ۴۰۰°C انجام شد الگوی پراش اشعه x و آنالیز حرارتی نمونه احتراق یافته نشان داد که این نمونه حاوی فاز آمورف است و برای رسیدن به فازهای کریستالین نیاز به عملیات حرارتی دارد که در دماهای ۹۰۰°C و ۱۱۰۰°C، به مدت یک ساعت انجام شد. نتایج نشان داد که نمونه بدون افزودنی فسفر حاوی فاز اصلی $CaAl_2O_4$ بود و نمونه با افزودنی فسفر حاوی فازهای اصلی $CaO.2Al_2O_3$ و $Ca_3(PO_4)_2$ بودند. زمان گیرش نهایی نمونه‌های بدون افزودنی فسفر، ۲۴۲ دقیقه و با افزودنی فسفر ۶۷۲ دقیقه بود.

کلیدواژه:

سیمان آلومینات کلسیم، روش احتراقی، فاز $CaAl_2O_4$، فاز $CaAl_4O_7$.

کد DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.1.4

۱- مقدمه

سیمان آلومینا بالا یا آلومینات کلسیم در انگلستان در طی جنگ جهانی اول معرفی شد. مقدار آلومینا در این سیمان حدود ۳۲ تا ۴۵ درصد بود. این نام‌گذاری باعث تمایز سیمان آلومینات کلسیم از سیمان پرتلند شد، زیرا سیمان پرتلند حاوی مقادیر کم‌تری از آلومینا است. سپس سیمان‌های آلومینایی بیش‌تری با درصدهای بالاتری از آلومینا (۵۰ تا ۸۰ درصد) توسعه یافتند که به‌منظور کاربرد در صنعت دیرگداز در نظر گرفته شدند [۱]. سیمان آلومینات کلسیم جز

[Downloaded from ijcse.ir on 2024-10-12]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.1.4]

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 و غیره دارند. سیمان‌های آلومینات کلسیم در سیستم $CaO-Al_2O_3$ می باشند که برخلاف سیمان‌های پرتلند است که در سیستم $CaO-SiO_2$ یا به‌طور دقیق‌تر در سیستم $CaO-SiO_2-Fe_2O_3$ 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 $CaO.Al_2O_3(CA)$، $CaO.2Al_2O_3(CA_2)$، $3CaO.Al_2O_3(C_3A)$ و $12CaO.7Al_2O_3(C_{12}A_7)$ می باشند که چنانچه فاز CA وCA_2 در سیمان سنتزی زیاد باشد، سیمان کاربرد دیرگدازی نیز پیدا می‌کند. سه فاز CA، C_3A و $C_{12}A_7$ در کاربردهای زیست فعالی و زیست سازگاری 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 دیرگداز 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 تاثیر افزودنی های مختلف بر خواص فازهای آلومینات کلسیم دو روش کلی یعنی افزودن جداگانه آن‌ها به فازهای موجود سیمان و افزودن آن‌ها به مخلوط مواد اولیه مدنظر قرار گرفته است که روش دوم کم تر مورد استفاده قرار گرفته است. وایپینگ و همکارانش [۷] به منظور افزایش استحکام خمشی 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 دندان‌پزشکی، برای زیست‌فعالی کار شده است که تشکیل لایه‌های غنی از Ca-P روی سطوح ذرات سیمان مشاهده شده است و واکنش های التهابی رخ نداده است [۸]. لی و همکارانش [۹] روی دوپ کردن P_2O_5 و ZnO کار کرده‌اند. آن‌ها پس از افزودن مقادیر کم P_2O_5 از طریق اسید فسفریک به مواد نیترات آلومینیوم و کلسیم و از طریق روش سل-ژل و سپس پخت در ۱۴۵۰°C ادعا کردند که سیمان $CaAl_2O_4$ تشکیل داده اند که P به جای Al جایگزین شده است.

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

[Downloaded from ijcse.ir on 2024-10-12]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.1.4]

برای کاربرد این سـیمان 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 اسـت. برای تهیه $CaAl_2O_4$ با اسـتفاده از ضـرایب استوکیومتری محاسبات انجام شد. سوخت مورد استفاده در این پژوهش گلایسـین انتخاب شـد. برای تعیین نسـبت سوخت به اکسیدان با احتساب ظرفیت هر یک از عناصر می توان ظرفیت اکسیدان و یا کاهنده بودن هریک از مواد اولیه برای واکنش را حسـاب کرد که مجموع آلومینیوم‌نیترات و کلسـیم‌نیترات (با احتسـاب ضـرایب اسـتوکیومتری) ۴۰- و گلایسین ۹ به‌د ست آمد. حال با در نظر گرفتن این ظرفیت ها، می‌توان ضریب استوکیومتری گلایسین را بر حسب ϕ به‌دست آورد:

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

چنانچه ϕ=۱ در نظر گرفته شـود، ضـریب اسـتوکیومتری گلایسین $n = \frac{40}{9}$ می‌گردد:

$$Ca(NO_3)_2.4H_2O + 2Al(NO_3)_3.9H_2O + nC_2H_5NO_2 \rightarrow CaAl_2O_4 + CO_2 + H_2O + N_2 \quad (۱)$$

و به صورت رابطه زیر در می‌آید:

$$9(Ca(NO_3)_2.4H_2O)+18(2Al(NO_3)_3.9H_2O+40C_2H_5NO_2 \rightarrow 9CaAl_2O_4+80CO_2+298H_2O+56N_2 \quad (۲)$$

پس از توزین مواد برای رسیدن به یک گرم $CaAl_2O_4$، آن ها در ۵±۳۰ میلی‌لیتر آب حل گردید و روی همزن با دمای ۵±۸۰ سانتی‌گراد و دور ۲۵۰ rpm قرار داده شد (دمای محلول با دماسنج 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 داه 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 دماهای۹۰۰ و ۱۱۰۰ درجه

جدول ۱- مشخصات مواد اولیه

مواد اولیه	فرمول شیمیایی	دمای خروج آب مولکولی (°C)	دمای تجزیه (°C)	انحلال در آب (g/l) ۲۰°C	خلوص (٪)
نیترات کلسیم	$Ca(NO_3)_2.4H_2O$	۴۲	۵۶۱	۱۲۹۰	۹۸≤
نیترات آلومینیوم	$Al(NO_3)_3.9H_2O$	۷۳	۱۵۰	۷۳۹	۹۸≤
آمونیوم دی‌هیدروژن فسفات	$(NH_4)H_2PO_4$	—	۱۹۰	۳۶۸	۹۹≤
گلایسین	$C_2H_5NO_2$	—	۲۳۳	۲۵۰	۹۹/۷≤

[Downloaded from ijcse.ir on 2024-10-12]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.1.4]

سانتی‌گراد رسیدند و در این دماها 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 ۰/۴، ۰/۲، ۰/۰۵ قرار داده شد و مقدار هر افزودنی از روابط استوکیومتری برای یک گرم $CaAl_2O_4$ محاسبه شد.

$$Ca(NO_3)_2.4H_2O + (2-x)\ Al(NO_3)_3.9H_2O + 40/9C_2H_5NO_2 + X\ NH_4H_2PO_4 \rightarrow CaAl_{2-x}PxO_4 + nCO_2 + mH_2O + qN_2 \quad (۳)$$

۳- نتایج و بحث

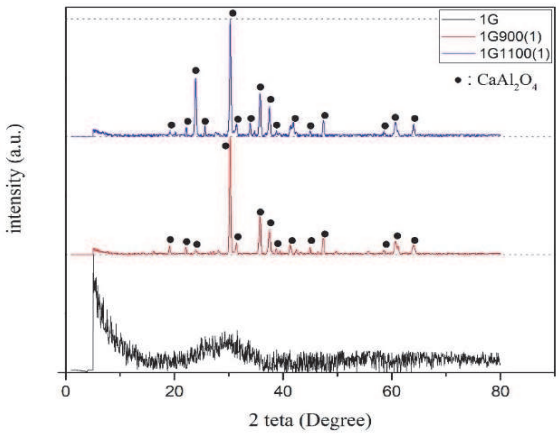
در این قسمت علاوه بر تاثیر افزودنی فسفر روی آنالیز فازی، زمان گیرش و دانه‌بندی سیمان آلومینات کلسیم و بررسی ریزساختاری نمونه‌ها مورد بحث قرار می‌گیرد.

۳-۱- مطالعات فازی و ریزساختاری

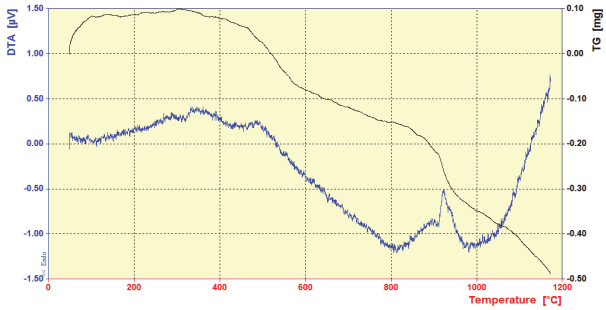
در شکل ۱، الگوی پراش اشعه x نمونه‌های بدون افزودنی پس از احتراق نمونه (1G)، و پس از عملیات حرارتی به مدت یک ساعت در ۹۰۰°C ((1G900(1)) و در ۱۱۰۰°C ((1G1100(1)) آورده شده است.

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 احتمالا حاوی مقداری کربن باقیمانده از سوخت، و مواد آمورف حاوی CaO و Al_2O_3 به‌صورت هموژن یا ناهمگن می‌باشد که تمام یا بخشی از ماده آمورف کلسیا می‌تواند در اتمسفر تبدیل به کربنات کلسیم $CaCO_3$ آمورف شده باشد. ابتدا در محدوده دمایی مابین ۵۰۰-۴۰۰ درجه سانتی‌گراد کربن باقیمانده می‌سوزد و نیترات‌ها نیز تجزیه می‌گردند و سپس در دمای حوالی ۸۰۰°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 ϕ=۱



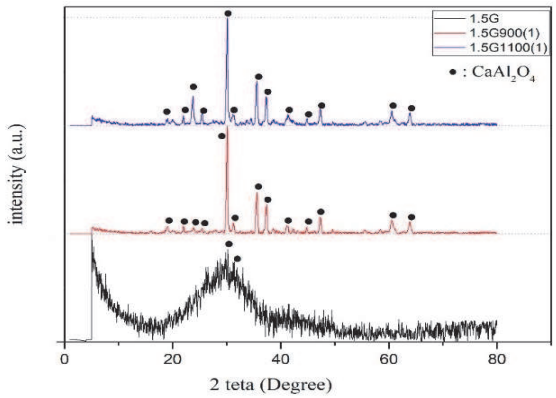
شکل ۲- آنالیز حرارتی (STA) نمونه 1G با سرعت گرم کردن ۱۰°C/min

در ادامه حرارت دادن فاز کروتیت $CaAl_2O_4$ یا از طریق واکنش مناطق آمورف غنی از CaO و غنی از Al_2O_3 حاصل می‌گردد یا اینکه از تبلور مستقیم فاز آمورف به‌دست می‌آید. یانوس [۴] نیز در روش احتراقی برای تهیه آلومینات کلسیم نیز ابتدا پودر آمورف به‌دست آورد. دماهای انتخابی برای کریستالیزاسیون فاز آمورف حاصل از احتراق مطابق STA می‌تواند بالای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد باشد که دو دمای ۹۰۰

[Downloaded from ijcse.ir on 2024-10-12]
[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.1.4]

و۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد انتخاب شد و به‌دلیل زمان دادن یک ساعت کریستالزاسیون تقریبا کامل انجام شد.

برای اینکه تاثیر میزان سوخت بر روی تشکیل فاز $CaAl_2O_4$ پس از احتراق معلوم گردد، نمونه احتراقی جدیدی با نسبت ϕ=۱/۵ تهیه شد. اکسیژن اضافی برای عمل احتراق در این حالت از هوای پیرامون جذب می‌گردد. نتایج افزایش میزان سوخت در شکل ۳ نشان می‌دهد که تغییر عمده‌ای در آنالیز فازی نمونه ها رخ نداده است و فقط کریستالیزاسیون جزیی در احتراق رخ داده است.

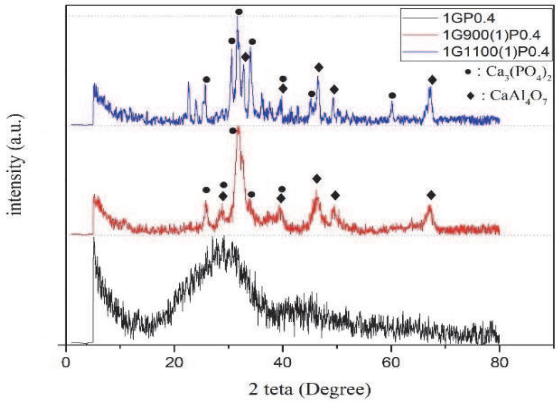


شکل ۳- الگوی پراش اشعه x نمونه احتراقی و نمونه‌های با عملیات حرارتی به مدت یک ساعت در دماهای مختلف با ϕ=۱/۵

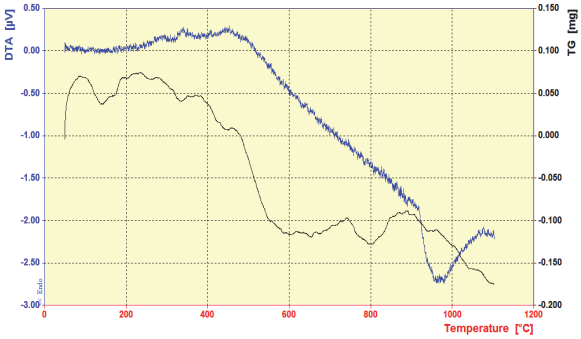
بورکس و همکارانش [۱۰] نشان دادند که دمای احتراق تا نسبت ϕ=۱/۵ در سوخت اوره افزایش می‌یابد و بعد از آن به دلیل نبودن اکسیژن کافی کاهش می‌یابد. در آزمایش آن‌ها شدت کریستالیزاسیون آلومینات کلسیم تغییر مهمی نکرده بود و لیکن شکل ذرات تا حدودی تغییر کرده بود.

تاثیر افزودنی فسفر به مواد پیش‌سازنده آلومینات کلسیم بررسی شد. نسبت سوخت استوکیومتری بود و فرض گردید که فسفر از ماده اولیه $NH_4H_2PO_4$ در حین احتراق وارد ساختمان آلومینات کلسیم خواهد شد و به جای Al^{3+} قرار خواهد گرفت بنابراین با در نظر گرفتن این موضوع محاسبات انجام گردید و به جای x در رابطه (۳)، مقادیر ۰/۰۵، ۰/۰۲ و ۰/۴ مول انتخاب گردید.

نتایج الگوی پراش اشعه x نمونه‌هایی حاوی x =۰/۴ به همراه آنالیز حرارتی نمونه احتراقی آن در شکل‌های ۴ و ۵ آورده شده است.



شکل ۴- الگوی پراش اشعه x نمونه احتراقی و عملیات حرارتی شده به مدت یک ساعت در دماهای مختلف حاوی ۰/۴ مول فسفر و ϕ=۱



شکل ۵- آنالیز حرارتی (STA) نمونه احتراقی حاوی ۰/۴ مول فسفر

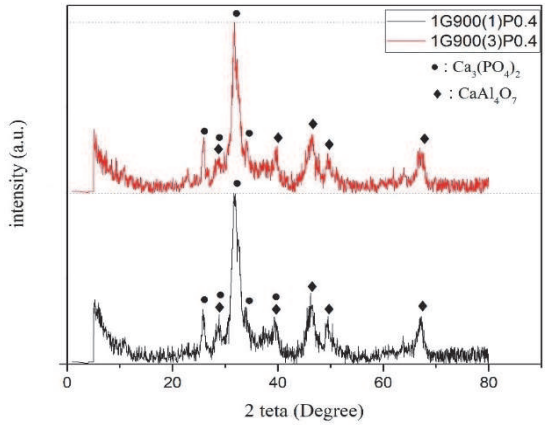
همان طور که الگوی پراش اشعه X و آنالیز حرارتی STA مطابق شکل‌های ۴ و ۵ نشان می‌دهد بعد از احتراق فاز

[Downloaded from ijcse.ir on 2024-10-12]
[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.1.4]

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 کریستالزاسیون دمای بالاتر فاز آمورف نشان می‌دهد احتمالا مناطق غنی از فسفر و غنی از آلومینا بوده است که نفوذ یون‌ها نیاز به دماهای بیش‌تری پیدا کرده است. مطابق با آنالیز حرارتی سوختن کربن باقیمانده و تجزیه نیترات ها احتمالا در محدوده ۳۰۰ تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام می‌شود و پیک گرماگیر زیر هزار درجه سانتی‌گراد که با افت وزنی همراه است مربوط به کربنات کلسیم آمورف حاصل از کربناته شدن کلسیای آمورف توسط CO_2 هوا می‌باشد. مطابق آنالیز حرارتی به نظر می‌رسد که با ورود فسفر به ژل حاوی کلسیم و آلومینیوم کریستالیزاسیون آلومینات کلسیم در دماهای بالاتری نسبت به نمونه‌های بدون فسفر رخ می‌دهد.

مطابق شکل۵ الگوی پراش اشعه X نیز نشان می‌دهد فازهای حاصله در نمونه‌های حاوی افزودنی فسفر به میزان ۰,۴ مول فازهای $CaAl_4O_7$ (گروسیت) و تری‌کلسیم فسفات بتا $Ca_3(PO_4)_2$ می‌باشد. همچنین الگوی پراش ایکس آشکار می‌کند که هنوز مقدار قابل توجهی فاز آمورف وجود دارد. این موضوع نشان می‌دهد که احتمالا فاز ژلی احتراق نیز همگن نیست و در مناطق غنی از فسفر تری کلسیم فسفات و در مناطق غنی از آلومینا به‌دلیل مصرف بخشی از کلسیم توسط فاز فسفاتی فاز گروسیت $CaO.2Al_2O_3$ به‌جای فاز کروتیت $CaO.Al_2O_3$ تشکیل شده است. اینکه آیا فاز آمورف باقیمانده غنی از کلسیم یا غنی از فسفر است و یا با حرارت دادن بیش‌تر می‌توان انتظار تشکیل فاز کروتیت را داشت در ادامه بررسی شده است .

به منظور کریستالیزاسیون فاز باقیمانده آمورف در نمونه‌های حاوی ۰/۴ مول فسفر، نمونه‌های احتراق یافته به مدت ۳ ساعت در دمای ۹۰۰ 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 ۱۱۰۰°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 $CaO-Al_2O_3-P_2O_5$ دماهای کریستالیزاسیون در این سیستم از ۹۰۰°C تا ۱۶۰۰°C می باشد [۱۱].

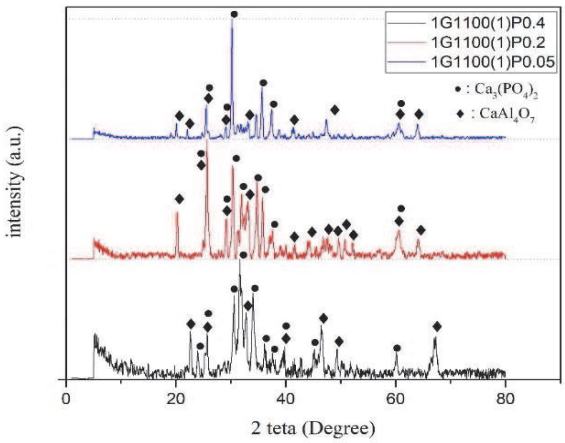


شکل ۶- اثر زمان عملیات حرارتی روی الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها با سوخت گلایسین و افزودنی حاوی ۰/۴ مول فسفر و ϕ=۱

به منظور کاهش و یا عدم تشکیل فاز تری‌کلسیم فسفات و ورود فسفر فقط به ساختار فازهای کریستالین آلومینات کلسیم تغییر در میزان فسفر مد نظر قرار گرفت و به جای x در رابطه (۳) x = ۰/۰۵ و x = ۰/۲ قرار گرفت و پس از

[Downloaded from ijcse.ir on 2024-10-12]
[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.1.4]

احتراق و عملیات حرارتی در ۱۱۰۰°C به مدت یک ساعت الگوی پراش اشعه X از نمونه ها تهیه شد که نتایج در شکل ۷ آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که باز هم فاز تری کلسیم فسفات حضور پر رنگ دارد و فاز CA باز تشکیل نشده است. این موضوع نشان می‌دهد که میزان فسفر بایستی بسیار کاهش یابد. سانجز و همکارانش [۸] در روش پچینی با استفاده از نیترات‌های آلومینیوم و کلسیم و اسید سیتریک و اتیلن گلیکول و افزودنی فسفر به میزان ۰/۰۲۴ مول پس از حرارت دادن در ۱۳۰۰°C به مدت ۱۰ ساعت به فاز $CaO.Al_2O_3$ رسیدند. این موضوع نشان می‌دهد که با افزودن فسفر هم‌دمای تشکیل و زمان حرارت دادن بایستی افزوده گردد.



شکل ۷- اثر میزان افزودنی P روی الگوی پراش پرتو x نمونه‌های عملیات حراتی شده به مدت یک ساعت در ۱۱۰۰°C با ϕ=۱

برای اینکه برآوردی از میزان کلسیم باقیمانده در فاز آمورف و احتمال واکنش ان در دماهای بالا با فاز CA_2 و تبدیل بخشی یا تمام آن به فاز CA داشته باشیم با توجه به معادله واکنش کلسیا با آلومینا و P_2O_5 به منظور تشکیل فازهای تری‌کلسیم فسفات (C_3P) و گروسیت (CA_2)، هم درصد فازهای ذکر شده و هم درصد کلسیای اضافی باقیمانده مصرف نشده توسط دو فاز C_3P و 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 ۰٫۴ مول فسفر امکان تبدیل فاز CA_2 به CA حتی با افزایش دما وجود ندارد ولی این احتمال در مورد نمونه های حاوی ۰٫۰۵ مول بدلیل میزان بالای باقیمانده کلسیا وجود دارد.

در شکل ۸ و ۹ ریزساختار نمونه‌های بدون افزودنی و با افزودنی P به میزان ۰/۲ پس از عملیات حرارتی در دمای ۱۱۰۰°C به مدت یک ساعت آورده شده است.

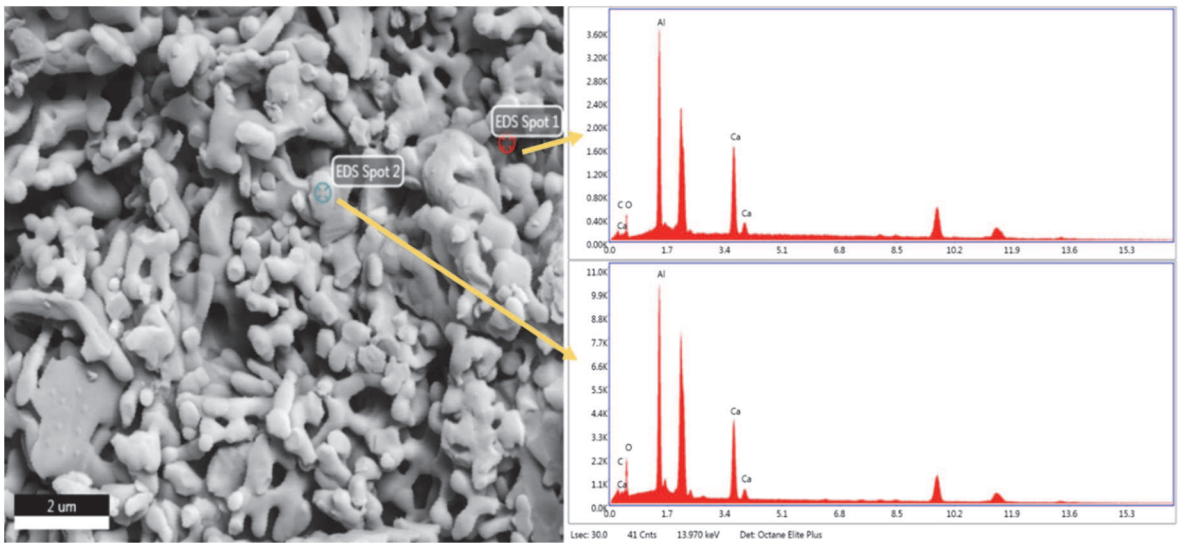
شکل ۸ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در بزرگ نمایی ۶۰ K را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشخص است برخی از ذرات در ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد بهم اتصال دارند و گردنه تشکیل داده‌اند. اندازه ذرات از ۵۰ نانومتر تا ۱ میکرومتر حدس زده می‌شود و شکل‌های مختلفی از جمله شبه‌کره، تخت و میله‌ای کوچک دارند.

در شکل ۹ تصویر ریز ساختاری نمونه G1100(1)P0.2 نمایش داده شده است. شکل نشان‌دهنده این است که با افزودن فسفر به نمونه احتمالاً دمای زینتر 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 EDS گرفته شد که نتایج آن در شکل ۹ نمایش داده شده است. طبق این الگوها (متوسط وزن اتمی) و با توجه به الگوی پراش اشعه x احتمالا فاز زمینه‌ای صفحه‌ای شکل $Ca_3(PO_4)_2$ و میله‌ای فاز CA_2 می‌باشد.

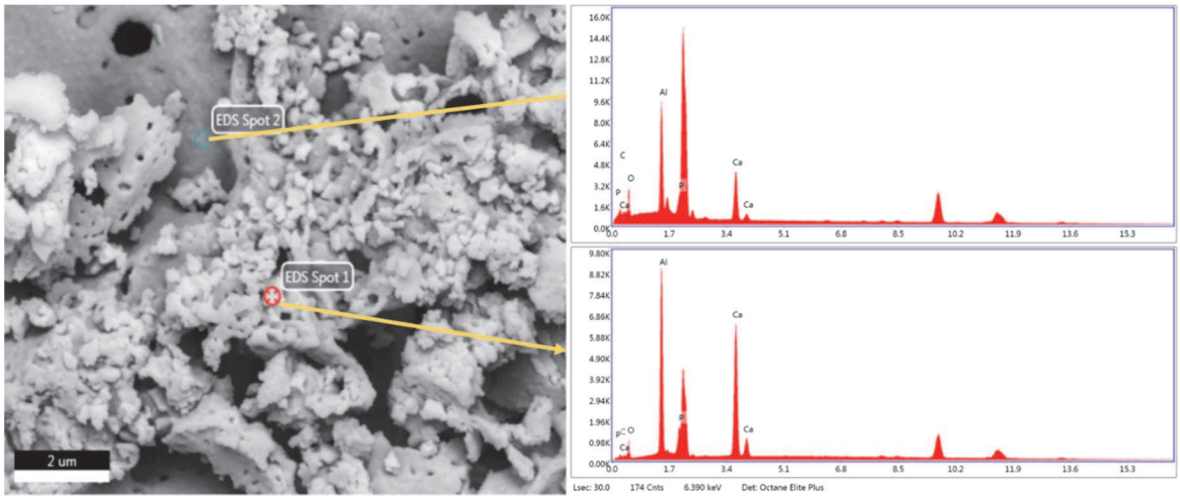
[Downloaded from ijcse.ir on 2024-10-12]
[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.1.4]

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

میزان CaO باقی‌مانده	میزان تئوری CA_2	میزان تئوری C_3P	P_2O_5	CaO	Al_2O_3	مول P
۰	۶۲/۶۷	۳۷/۳۳	۱۷/۱۰	۳۳/۷۵	۴۹/۱۵	۰/۴
۸/۷۱	۷۲/۲۱	۱۸/۹۳	۸/۷	۳۴/۴۶	۵۶/۶۶	۰/۲
۱۵/۳۵	۷۹/۷	۴/۹۵	۲/۲۷	۳۵/۲۲	۶۲/۵۴	۰/۰۵



شکل ۸- تصاویر FE-SEM و EDX نمونه بدون افزودنی G11001(1)



شکل ۹- تصاویر FE-SEM و EDX نمونه با افزودنی 1G1100(1)P0.2

[Downloaded from ijcse.ir on 2024-10-12]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.1.4]

۳-۲- طیف جذب اشعه مادون قرمز فوریه FTIR

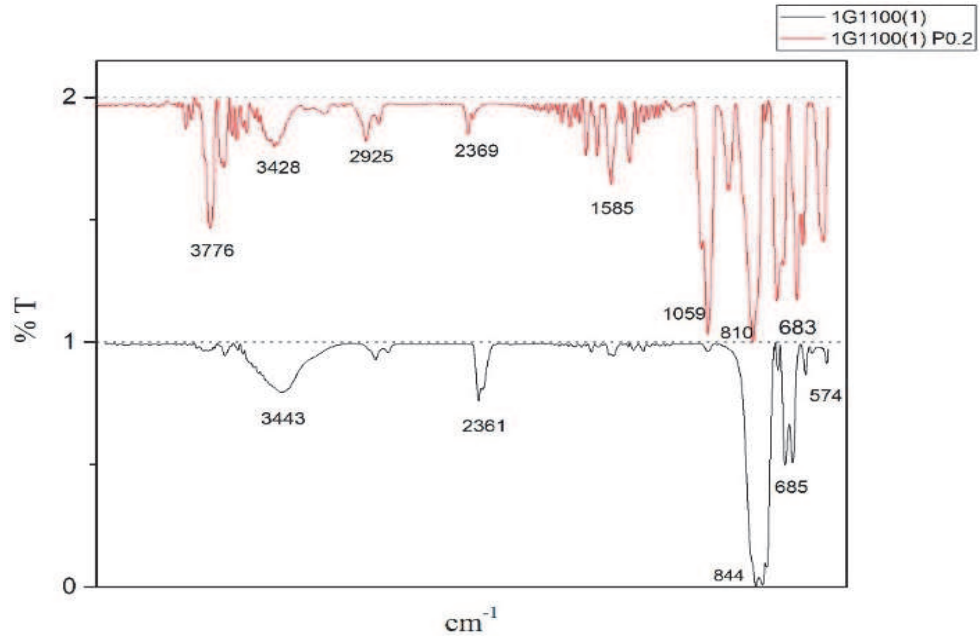
در شـــکل ۱۰، آنالیز FTIR نمونه‌های بدون افزودنی و با افزودن ۰/۰۲ مول فســـفر پس از عملیـات حرارتی در ۱۱۰۰°C به مدت یک ساعت آورده شده ا ست. بر ا ساس منابع می‌توان ارتعاش‌های زیر را در دو نمونه تشخیص داد.

۳-۳- زمان گیرش

جهت بررسـی زمان گیرش نمونه‌های عملیات حرارتی شـده در ۱۱۰۰°C به مدت یک ساعت شامل نمونه بدون افزودنی و نمونه حاوی افزودنی ۰/۲ مول فسفر انتخاب شدند. نمونه ها پس از آسیاب از الک مش ۲۳۰ عبور داده شدند.

جدول ۳- باند جذب طیف‌های حاصله از آنالیز FTIR

مرجع	جذب	عدد موج (cm^{-1})
۱۲	مربوط به تتراهدرال AlO_4 که به‌صورت انگشت است و انحلال P_2O_5 از حالت فوق درمی‌آید و کمی شیفت پیدا می‌کند.	۷۸۰-۸۶۹
۸و۱۳	باندهای AlO_4 ارتعاش‌های دیگری نیز دارند. (Al-O) می‌توانند ارتعاش‌های کششی و خمشی داشته باشند.	۶۵۰-۷۸۰
۸و۱۳	ارتعاش‌های گروه‌های AlO_6 که با انحلال تغییر مهمی نمی‌کند.	۴۰۰-۷۵۰
۸	ارتعاش P-O	۱۰۲۲-۱۰۲۷
۸	باند C-O	۱۴۲۲-۱۴۹۱



شکل ۱۰- طیف حاصل از انجام آنالیز FT-IR روی دو نمونه بدون افزودنی و نمونه با افزودنی حاوی ۰/۰۲ مول فسفر

[Downloaded from ijcse.ir on 2024-10-12]
[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.1.4]

باقیمانده روی الک نمونه‌ها نیزتعیین شـــد. آنگاه از نمونه‌ها مطـابق [EN 196-3:1987] [۱۴] زمـان گیرش نهـایی گرفته شد که نتایج در جدول ۴ آورده شده است.

زمان گیرش نهایی در منابع [۱۵، ۱۶] برای نمونه سنتز شده از روش پچینی بدون افزودنی فســفر ۲۰۱ دقیقه و حاوی افزودنی فسـفر ۱۸۰ دقیقه و پودر سـنتز شـده از حالت جامد دارای زمان گیرش نهایی ۲۵۴ دقیقه و حاوی افزودن فسـفر ۲۰۴ دقیقه بوده است. بنابراین سیمان 1G1100(1) سیمان مناسـبی از این نظر می‌باشـد. اینکه در نمونه حاوی فسـفر زمان گیرش بسیار زیاد به‌دست آمده است ناشی از فازهای موجود درآن می‌باشـــد. در این نمونه فازهای CA_2 و C_3P وجود دارد که فاز CA_2 در مقایسه با فاز CA (درنمونه بدون افزودنی فسفر) زمان گیرش بسیار کند دارد و فاز تری‌کلسیم فســـفات به‌دلیل انحلال بســـیار جزیی در آب قابلیت تاثیر گذاری در زمان گیرش یا pH آب موجود در پیرامون ذرات وتخلخل‌های مویین مابین ذرات را ندارد [۱۷].

جدول ۴- زمان گیرش نمونه‌های آزمایش

نمونه	مانده روی الک با مش ۲۳۰ (٪)	زمان گیرش نهایی (Min)
1G1100(1)	۶/۳۲	۲۴۲ Min
1G1100(1)P0.2	۱۱/۷	۶۷۳ Min

۴- نتیجه‌گیری

۱- ســـیمان آلومینات کلســـیم $CaO.Al_2O_3$ با روش دو مرحله‌ای احتراق محلول از سوخت گلایسین در ۴۰۰ درجه سـانتی‌گراد و کلسـیناسـیون آن در ۱۱۰۰- ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به صورت تقریباً تک فاز تهیه شده که در زمان گیرش نهایی آن ۲۴۲ دقیقه بود. رفتار حرارتی پودر حاصـل از احتراق، نشـان داد که تبلور در حوالی ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد رخ می‌دهد.

۲- افزودن P از طریق $(NH_4)H_2PO_4$ به میزان‌های ۰/۴، ۰/۲، ۰/۰۵ مول با سوخت گلایسین بررسی شد که نتایج نشان‌دهنده ایجاد فاز آمورف بعد از احتراق است که پس از کلســیناســیون در ۱۱۰۰ درجه ســانتی‌گراد تشـــکیل $Ca_3(PO_4)$ و $CaO.2Al_2O_3$ و احتمالاً فاز آمورف رخ می‌دهد. این نتایج به همراه زمان گیرش آن نشان می‌دهد که دمای کلسیناسیون کافی نبوده است.

۳- نتایج ســـاختارهای میکروســـکوپی نمونه‌های عملیات حرارتی شده در ۱۱۰۰°C به مدت یک ساعت نشان داد که در نمونه ســـیمان آلومینات کلســـیم ذرات ریز نانومتری تا چند میکرون حاصـل شـده اسـت ولی در نمونه‌های حاوی افزودنی P نقاط دارای حالت اتصال و ذوب شدگی بیش‌تر و نقاط آگلومره ذرات مشاهده می گردد.

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. Scrivenera, K. L., Cabironb, J. L., Letourneuxb, R., “High-performance concretes from calcium aluminate cements”, Cement and Concrete Research, vol. 29, pp. 1215-1223, 1999.

[Downloaded from ijcse.ir on 2024-10-12]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.1.4]

[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 $6Al_2O_3$ 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 $CaO—AI_2O_3—P_2O_5$." 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.

[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 dialuminate ($CaAl_4O_7$) refractory cement with lithium carbonate (Li_2CO_3) admixture. Journal of Asian Ceramic Societies, 8(2), pp.223-233.

[Downloaded from ijcse.ir on 2024-10-12]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.1.4]

Iranian Journal of
Ceramic Science & Engineering
Vol. 10, No. 3, 2021

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 $CaAl_2O_4$ and in the sample with phosphorus additive contained the main phases $CaO.2Al_2O_3$ and $Ca_3(PO_4)_2$. Final setting time of samples without phosphorus additive were 242 minutes and with phosphorus additive were 672 minutes.

Keywords: Calcium Aluminate Cement, Combustion synthesis, $CaAl_2O_4$ Phase, $CaAl_4O_7$ Phase.

[Downloaded from ijcse.ir on 2024-10-12]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.1.4]