فصلنامه‌ی علمی

علم و مهندسی سرامیک

دوره‌ی ۱۱، شماره‌ی ۳، پاییز ۱۴۰۱

بررسی اثر نوع عامل فسفاتی بر زمان گیرش، جریان‌یابی، هیدراته شدن و دی‌هیدراته شدن سیمان فسفات منیزیم

نوع مقاله: علمی پژوهشی

سید محسن سیدعاشور*، حسین سرپولکی

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

* Mohsen_seyedashor@yahoo.com

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۴ آبان ۱۴۰۰

پذیرش: ۴ مهر ۱۴۰۱

صفحه ۶۷ تا صفحه ۷۹

در دسترس در نشانی:
www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:
۲۷۸۳-۳۰۰۳

کلیدواژه:

منیزیا، سیمان فسفات منیزیم، استروویت، هیدراته شدن.

چکیده:

سیمان‌های فسفات منیزیم (MPC) توسعه یافته‌ترین نوع از سرامیک‌های با اتصال شیمیایی هستند که از طریق واکنش اکسید منیزیم با انواع نمک‌های فسفاتی محلول در آب تشکیل می‌شوند. لذا بررسی انواع سیستم های سیمان فسفات منیزیم با توجه به نوع عامل فسفاتی استفاده شده امری مهم تلقی می‌شود. در این پژوهش اثر سه نوع نمک مونوآمونیم فسفات (MAP)، دی‌آمونیم فسفات (DAP) و سدیم دی‌هیدروژن فسفات (MSP) بر خواص خمیر سیمان فسفات منیزیم شامل زمان گیرش، جریان‌یابی، دانسیته، تخلخل و pH بررسی شده است. نوع و مقدار فازهای هیدراته و نحوه دی‌هیدارته شدن سیمان نیز توسط آنالیز فازی (XRD) و آنالیز حرارتی همزمان (STA) مشخص شده است. نتایج به دست آمده نشان دادند که زمان گیرش و جریان یابی سیمان حاوی دی‌آمونیم فسفات نسبت به دو نوع دیگر بیش‌تر است. علاوه بر این نتایج حاصل از XRD بیانگر این بود که نوع فاز هیدراته برای نمک‌های فسفات آمونیم یکسان است در حالیکه استفاده از مونوسدیم فسفات بر خلاف دو عامل فسفاتی دیگر، منجر به تشکیل فاز هیدراته بلوری نخواهد شد.

کد DOR: 20.1001.1.23222352.1401.11.0.4.4

۱- مقدمه

سیمان‌های فسفات منیزیم[۱] در بین سرامیک‌های دارای اتصال شیمیایی، توسعه‌یافته‌ترین نوع هستند که در سال‌های گذشته کاربردهای تجاری زیادی را به خود اختصاص داده‌اند. تهیه‌ی مواد بر پایه‌ی فسفات منیزیم ابتدا بین سال‌های ۱۹۴۰ تا ۱۹۶۰ میلادی توسط پروسن[۲][۱] و اِرن‌شاو[۳][۲] جهت کاربرد در ریخته‌گری آلیاژها گزارش شدند. اتصال شیمیایی در این سیمان از طریق واکنش اسید- باز در یک محلول،

[۱] Magnesium Phosphate Cements (MPC)

[۲] Prosen

[۳] Earnshaw

بین منیزیا و یک عامل فسفاتی صورت می‌گیرد.

توسعه بیش‌تر سرامیک‌های دارای اتصال شیمیایی از نوع فسفاتی در ابتدا به دلیل نیاز داشتن به یک عامل اتصال تندگیر (زودگیر) برای ترمیم دندان و استخوان صورت گرفت [۳].

بررسی‌های بیش‌تر در طول سالیان گذشته نشان داده‌اند که این سیمان به عنوان یک ماده اتصال‌دهنده دارای خواص قابل توجهی در مقایسه با سیمان پرتلند است، مانند گیرش و سخت‌شدن سریع [۵-۳]، استحکام اولیه‌ی زیاد [۸-۵]، استحکام اتصال‌دهی قوی [۹، ۱۰]، انقباض خشک پایین و مقاومت به سایش مناسب [۲]. بنابراین سال‌هاست که از MPC به عنوان یک ماده تعمیراتی در زمینه مهندسی عمران استفاده شده است، همچنین اخیراً در سال‌های گذشته کاربردهای دیگری برای این سیمان به وجود آمده است که برخی از آن‌ها شامل تثبیت/پایدارسازی زباله‌های سمّی و رادیواکتیو، کاربردهای پزشکی و سرامیک‌های زیستی (بیوسرامیک‌ها)، مواد ساختمانی زیست‌سازگار، بتن‌های سبک و همچنین برخی دیرگدازها می‌باشد [۱۵-۱۲].

یکی از مشخصه‌های اصلی سیمان‌های فسفات منیزیم، باقی ماندن مقدار قابل توجهی از MgO در محصول نهایی است. اگرچه جهت تشکیل مقدار زیادی فاز هیدراته باید نسبت مولی منیزیا به فسفات حدود ۱ باشد، با این حال عملاً این حالت امکان‌پذیر نیست زیرا مغز ذرات و دانه‌های MgO در واکنش شرکت نخواهند کرد و در عمل این نسبت بالاتر از ۱ در نظر گرفته می‌شود. از طرف دیگر ذرات MgO واکنش نکرده مانند یک اسکلت ساختار اصلی سیمان را تشکیل داده و فازهای هیدراته در اثر شکل‌گیری در اطراف آن‌ها استحکام را افزایش می‌دهند [۱۶]. عواملی از قبیل نسبت منیزیا به فسفات، نوع و مقدار کندکننده، نوع و مشخصات فیزیکی منیزیا، افزودنی ها، مقدار آب و نوع عامل فسفاتی بر روی خواص اولیه و نهایی سیمان فسفات منیزیم اثر گذارند [۱۷]. در عمل برای ساخت MPC استفاده از نمک‌های فسفاتی با قدرت اسیدی کم‌تر به دلیل کنترل راحت‌تر گیرش، ترجیح داده می‌شوند [۱۸]. MPC معمولاً با استفاده از دی‌هیدروژن فسفات‌ها تهیه می‌شود زیرا دارای هیدروژن کافی هستند که پس از هیدرولیز عامل فسفاتی در تماس با آب، انحلال منیزیا از طریق افزایش غلظت یون H^+ تشویق خواهد شد [۱۹]. سیمان‌های تهیه شده با دی‌هیدروژن فسفات‌ها از استحکام بالایی برخوردارند، با این حال سرعت زیاد واکنش باعث دشواری فرایند ساخت، ناشی از کوتاه بودن زمان گیرش می‌شود [۱۶]. لی[۱] و همکاران برای تهیه‌ی MPC از دی‌پتاسیم هیدروژن فسفات (K_2HPO_4) به جای پتاسیم دی‌هیدروژن فسفات (KH_2PO_4) استفاده نمودند و گزارش کردند که با افزایش درصد جایگزینی دی‌پتاسیم هیدروژن فسفات، زمان گیرش افزایش ولی استحکام کاهش یافته است [۲۰]. بنابراین مشخص است علاوه بر توجه به مواردی مانند ویژگی‌های منیزیای مصرفی، نسبت منیزیا به فسفات، نسبت آب به جامد، نوع و مقدار کند کننده و دیگر افزودنی‌ها، دقت در انتخاب عامل فسفاتی نیز می‌تواند تأثیر بسزایی بر خواص سیمان داشته باشد که در مقاله حاضر اثر سه نوع عامل فسفاتی مونوآمونیم فسفات، دی آمونیم فسفات و مونوسدیم فسفات بر خواص سیمان فسفات منیزیم بررسی و بنابراین رفتار سیستم‌های سیمان فسفات

[۱] Li

سدیم منیزیم و سیمان فسفات آمونیم منیزیم باهم مقایسه شده‌اند.

۲- فعالیت‌های تجربی

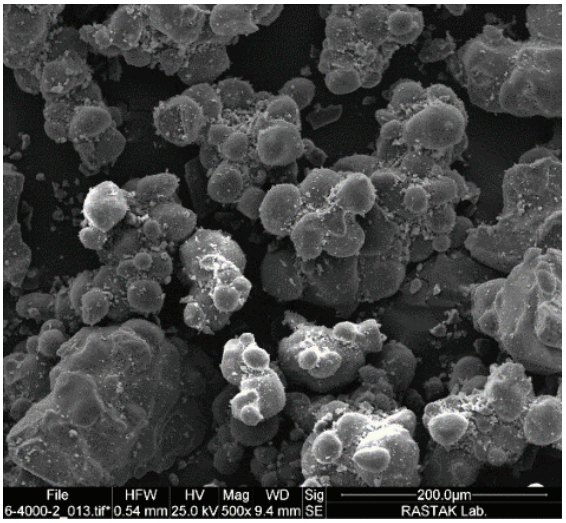
برای ساخت نمونه‌های خمیر سیمان فسفات منیزیم از منیزیای پایدار[۱] (IRP DBM 95M, IRREP Co., Iran) با خلوص ۹۵ درصد و میانگین اندازه ذرات ۱۰۸ میکرون، مونوآمونیم فسفات[۲]، دی‌آمونیم فسفات[۳]، مونو سدیم فسفات[۴] (نوع صنعتی) و آب شهری استفاده شد. همچنین از بوراکس (نوع صنعتی) و استیک اسید (نوع خوراکی) به عنوان عوامل کندکننده گیرش سیمان استفاده گردید. توپوگرافی سطحی مربوط به ذارت منیزیا توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری نشر میدانی (FESEM) و با استفاده از دستگاه FEI ESEM QUANTA 200 با ولتاژ ۲۵ kV، ساخت کشور آمریکا بررسی و در شکل ۱ نشان داده شده است. برای ساخت نمونه‌ها، نسبت وزنی منیزیا به فسفات (M/P)، بوراکس به منیزیا (B/M) و استیک اسید به منیزیا (A/M) ثابت در نظر گرفته شد که به ترتیب برابر با ۵، ۰/۰۵ و ۰/۰۲ هستند. ترکیب نمونه‌های تهیه شده و نحوه کدگذاری آن‌ها در جدول ۱ مشخص شده است. مقدار آب مصرفی برای ساخت خمیر سیمان به صورت نسبت آب به جامد (W/S) بیان شده است و منظور از جزء جامد، مجموع وزن منیزیا و عامل فسفاتی است. این نسبت برای هر یک از عوامل فسفاتی به گونه‌ای انتخاب شد که خمیر به دست آمده به کارپذیری تقریباً یکسانی برسد.

برای اندازه‌گیری چگالی کلی، درصد تخلخل ظاهری و درصد جذب آب، خمیرهای تهیه شده به درون قالب‌های پلی اتیلنِ استوانه‌ای شکل با قطر ۵ cm و ارتفاع ۲ cm ریخته و به مدت ۳۰ ثانیه بر روی میز ارتعاش قرار گرفتند. بعد از گذشت دو ساعت قالب‌ها باز شدند و نمونه‌ها در داخل اتاق رطوبت با رطوبت نسبی ۵٪ ± ۶۰ قرار داده شدند. از هر ترکیب دو نمونه تهیه شد که یک نمونه بعد از گذشت ۱ روز و نمونه دیگر بعد از گذشت ۲۸ روز عمل‌آوری، از اتاق رطوبت خارج شد. بعد از انجام عمل آوری به منظور توقف فرایند هیدراته شدن، نمونه ها به مدت ۳ ساعت در داخل اتانول با خلوص ۹۶٪ قرار گرفتند و سپس در دمای ۷۰°C به مدت ۷۲ ساعت خشک شدند. اندازه‌گیری خواص فیزیکی (چگالی کلی، درصد تخلخل ظاهری و جذب آب) نمونه‌های خشک شده با استفاده از روش ارشمیدس صورت گرفت و از الکل صنعتی به عنوان محیط مایع استفاده شد. زمان گیرش (به علت نزدیک بودن زمان گیرش اولیه و ثانویه، فقط زمان گیرش اولیه گزارش شده است) و جریان‌یابی سیمان‌های تهیه شده به ترتیب بر اساس استاندارد ASTM-C 191 و ASTM-C 1437 اندازه گیری شدند.

به منظور بررسی تغییرات pH با زمان از دستگاه همزن مغناطیسی و pHسنج مدل (Clean Instrument Co., LTD pH500) استفاده شد اجزای اصلی MPC شامل منیزیا و عامل فسفاتی به صورت مجزا و با نسبت M/P= ۵ توزین شدند به گونه‌ای که مقدار کل پودر ۱۰ گرم بود. ابتدا عامل فسفاتی در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر ریخته و پس از گذشت ۲ دقیقه همزدن، عدد

[۱] Dead Burned Mganesia (DBM)
[۲] Mono-Ammonium Phosphate (MAP)
[۳] Di-Ammonium Phosphate (DAP)
[۴] Mono-Sodium Phosphate (MSP)

pH ثبت شد، سپس استیک اسید با مقدار ۰/۰۲ =A/M به داخل محلول فوق تزریق و مجدداً بعد از گذشت ۲ دقیقه همزدن pH ثبت شد. بعد از آن بوراکس با مقدار ۰/۰۵ =B/M اضافه شد و pH در زمان ۶ دقیقه اندازه‌گیری شد. در آخر نیز منیزیا به داخل محلول فوق ریخته شد و عدد pH در زمان ۸ دقیقه و سپس هر دو دقیقه یکبار تا رسیدن به زمان ۱۰۰ دقیقه ثبت گردید.



شکل ۱- توپوگرافی سطحی ذارت منیزیای پایدار

بررسی نوع و مقدار فاز هیدراته پس از ۱روز عمل‌آوری صورت گرفت. برای توقف کامل فرایند هیدراته‌شدن و انجام آنالیز فازی، تکه‌های شکسته شده از MPC پس از عمل‌آوری، به مدت ۲۴ ساعت در ایزوپروپیل الکل (۹۹/۹٪، Merck) قرار گرفتند و پس از آن به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۵۰°C خشک شدند.

همچنین برای تعیین نحوه دی‌هیدراته شدن سیمان‌ها، نمونه هایی استوانه‌ای با وزن تقریبی ۱۰ گرم جهت حرارت‌دهی در دماهای ۲۵۰°C و ۷۰۰°C ساخته شدند. نمونه‌های فوق پس از یک روز عمل‌آوری درون کوره محفظه‌ای قرار گرفته و در دمای مورد نظر به مدت ۳ ساعت حرارت‌دهی شدند (سرعت گرمایش= ۱۰°C/min). در نهایت از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) برای شناسایی فازها استفاده شد. الگوی XRD نمونه ها توسط دستگاه Bourevestnik مدل Dron-8 با تابش تک رنگ CuKα، ولتاژ ۴۰ kV، جریان ۲۰ mA و سرعت آنالیز ۰/۰۴ به دست آمد. تحلیل طیف‌های به دست آمده توسط نرم‌افزار

Xpert HighScore Plus و آنالیز کمّی ریتولد نیز با این نرم افزار و از طریق بخش Analysis، گزینه‌ی Rietveld و سپس گزینه‌ی Start Rietveld Refinement صورت پذیرفت.لازم به ذکر است که در این روش پارامتری به نام کیفیت تطابق[۱] در نرم‌افزار وجود دارد که هر چقدر به ۱ نزدیک‌تر باشد، نتایج دقت بیش‌تری دارند. از آنالیز حرارتی همزمان (STA) و دستگاه STA504 نیز برای تحلیل بیش‌تر دی‌هیدراته شدن و رفتار حرارتی سیمان‌ها استفاده شد.

جدول ۱- کدگذاری و ترکیب نمونه‌های خمیر سیمان

کد نمونه	نوع عامل فسفاتی	M/P	B/M	A/M	W/S
M	مونوآمونیم فسفات	۵	۰/۰۵	۰/۰۲	۰/۱۲
D	دی‌آمونیم فسفات	۵	۰/۰۵	۰/۰۲	۰/۱۰
S	مونوسدیم فسفات	۵	۰/۰۵	۰/۰۲	۰/۱۴

[۱] Goodness of Fit (GOF)

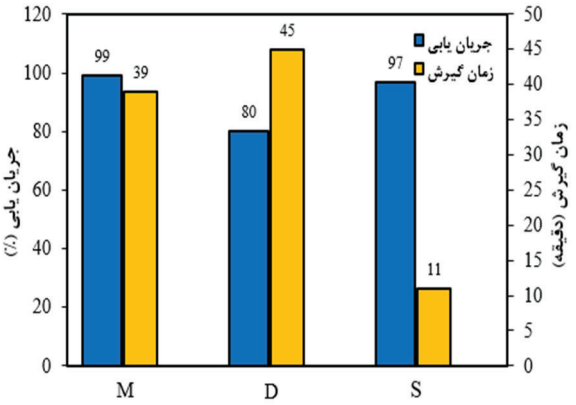
۳- نتایج و بحث

نتایج مربوط به خواص فیزیکی نمونه‌ها در جدول ۲ ارائه شده است. همانطور که مشاهده می‌شود با گذشت زمان از ۱ تا ۲۸ روز برای هر سه نمونه، دانسیته افزایش یافته و همچنین تخلخل و جذب آب کاهش یافته است. این امر به علت هیدراته‌شدن تدریجی سیمان با گذشت زمان است که منجر به افزایش مقدار فاز هیدراته و تراکم ریزساختاری و کاهش نفوذپذیری خواهد شد.

نمونه حاوی مونوسدیم فسفات در مقایسه با دو عامل فسفاتی دیگر خواص فیزیکی ضعیف‌تری داشته است که ناشی از مقدار آب بیش‌تری است که برای تهیه این نمونه مصرف شده است. علت مصرف شدن بیش‌تر آب برای ساخت این نمونه ناشی از طبیعت هایگروسکوپیک این نمک فسفاتی است.

از طرف دیگر ملاحظه می‌گردد که با وجود اینکه نمونه M نسبت به نمونه D مقدار آب بیش‌تری مصرف کرده است با این حال دانسیته بالاتر و تخلخل پایین‌تری دارد. این موضوع احتمالاً به علت بالاتر بودن دانسیته MAP در مقایسه با DAP است که باعث می‌شود خمیر حاوی MAP نسبت به خمیر حاوی DAP با وزن یکسان، حجم کم‌تر و دانسیته بیش‌تری داشته باشد.

زمان گیرش و جریان‌یابی نمونه‌ها در شکل ۲ مشخص شده و مشاهده می‌شود که زمان گیرش MPC می‌تواند با تغییر نوع عامل فسفاتی به طور قابل توجهی تغییر کند. مشخص شده است که مهم‌ترین مرحله کنترل کننده کینتیک گیرش MPC، مرحله انحلال منیزیا است [۱۹].



شکل ۲- زمان گیرش و جریان‌یابی نمونه‌های خمیر سیمان فسفات منیزیم

MAP در مقایسه با DAP با وجود مصرف آب بیش‌تر، گیرش نسبتاً تندتری نیز داشته است. این مورد ناشی از pH کم‌تر MAP در مقایسه با DAP است. در اثر انحلال MAP مقدار یون هیدروژن بیش‌تری وارد محلول می‌گردد که منجر به کاهش بیش‌تر pH و انحلال سریع‌تر منیزیا خواهد شد. زمان گیرش مونوسدیم فسفات در مقایسه با دو نمک دیگر به صورت قابل ملاحظه‌ای کم‌تر است که به خاطر pH پایین MSP و همچنین حلالیت سریع‌تر آن در مقایسه با MAP و DAP است.

جدول ۲- نتایج خواص فیزیکی نمونه‌ها

نمونه	چگالی کلی (g/cm^3)		تخلخل ظاهری (٪)		جذب آب (٪)	
	۱ روز	۲۸ روز	۱ روز	۲۸ روز	۱ روز	۲۸ روز
M	۲/۲۲	۲/۲۴	۸/۸	۸/۰۳	۳/۱۳	۲/۸۳
D	۲/۱۱	۲/۱۷	۱۶	۱۲/۷۲	۶	۴/۶۳
S	۲/۰۸	۲/۱۱	۲۲/۸۱	۲۰/۴۱	۸/۶۵	۷/۶۳

از طرف دیگر مِسترس[1] و همکاران [۲۱] بیان کرده‌اند که بازدهی بوراکس به عنوان عامل کندکننده گیرش، در سیستم Na-MPC کم‌تر است زیرا حضور یون‌های سدیم به واسطه مصرف MSP، انحلال بوراکس در آب را کندتر می‌کند و درنتیجه اثربخشی آن برای افزایش زمان گیرش کاهش خواهد یافت.

همانطور که گفته شد نسبت W/S در تهیه‌ی خمیرهای MPC به گونه‌ای در نظر گرفته شده که میزان کارپذیری و جریان یابی آن‌ها مشابه یکدیگر باشد (۱۰۰٪–۸۰). بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که برای دستیابی به جریان‌یابی مشابه، هرچقدر مقدار آب مصرفی کم‌تر باشد، میزان جریان‌یابی بیش‌تر خواهد بود. لذا با در نظر گفتن نسبت W/S یکسان، خمیر حاوی دی آمونیم فسفات بیش‌ترین جریان‌یابی را خواهد داشت. بالاتر بودن جریان‌یابی ترکیب D در مقایسه با M بدلیل حلالیت بیش‌تر DAP و بالاتر بودن جریان‌یابی آن در مقایسه با ترکیب S ناشی از طبیعت هایگروسکوپیک MSP است. علاوه بر این یَنگ[2] و همکارانش [۲۲] اظهار داشته‌اند که استفاده از بوراکس باعث افزایش جریان‌یابی می‌شود، در نتیجه کاهش سرعت انحلال بوراکس در Na-MPC نیز می‌تواند منجر به کاهش روانی خمیر گردد.

منحنی تغییرات pH با زمان برای هر یک از نمونه‌ها در شکل ۳ نمایش داده شده است. به طورکلی تغییرات pH برای این سه نمونه به سه مرحله تقسیم می‌شود. در مرحله اول با اضافه شدن عامل فسفاتی و استیک اسید، pH کاهش می‌یابد. انحلال عوامل فسفاتی باعث افزایش غلظت H^+ و درنتیجه کاهش pH خواهد شد. برای مثال انحلال دی‌هیدروژن فسفات‌ها مطابق با واکنش‌های زیر صورت می‌گیرد [۱۱].

$$MH_2PO_4g\ (aq) \leftrightarrow H_2PO_4^-\ (aq) + M^+\ (aq) \quad (۱)$$

$$H_2PO_4^-\ (aq) \leftrightarrow HPO_4^{2-}\ (aq) + H^+ \quad (۳)$$

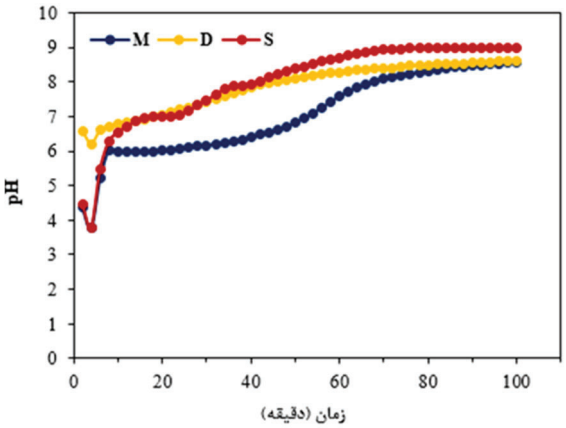
$$HPO_4^{2-} \leftrightarrow PO_4^{3-}\ (aq) + H^+\ (aq) \quad (۴)$$

در مرحله دوم pH با سرعت نسبتاً زیادی افزایش می‌یابد که ناشی از اضافه شدن بوراکس و انحلال آن در محلول است. در مرحله سوم در اثر اضافه شدن منیزیا، pH به آرامی به علت انحلال منیزیا افزایش می‌یابد. ذرات MgO مطابق با واکنش های ۳ تا ۶ تجزیه شده و باعث آزادسازی یون‌های Mg^{2+} و OH^- خواهند شد [۲۳].

$$MgO + H_2O \rightarrow MgOH^+ + OH^- \quad (۴)$$

$$MgOH^+ + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + H_3O^+ \quad (۵)$$

$$Mg(OH)_2 \rightarrow Mg_2^+ + OH^- \quad (۶)$$



شکل ۳- منحنی‌های تغییرات pH بر حسب زمان برای نمونه های M، D و S

در این حالت یون‌های فوق با یون‌های حاصل از تجزیه عامل فسفاتی واکنش داده و فاز هیدراته را در سطح ذرات منیزیا تشکیل می‌دهند. با مصرف شدن یون‌های PO_4^{2-}، OH^- و

[1] Mestres

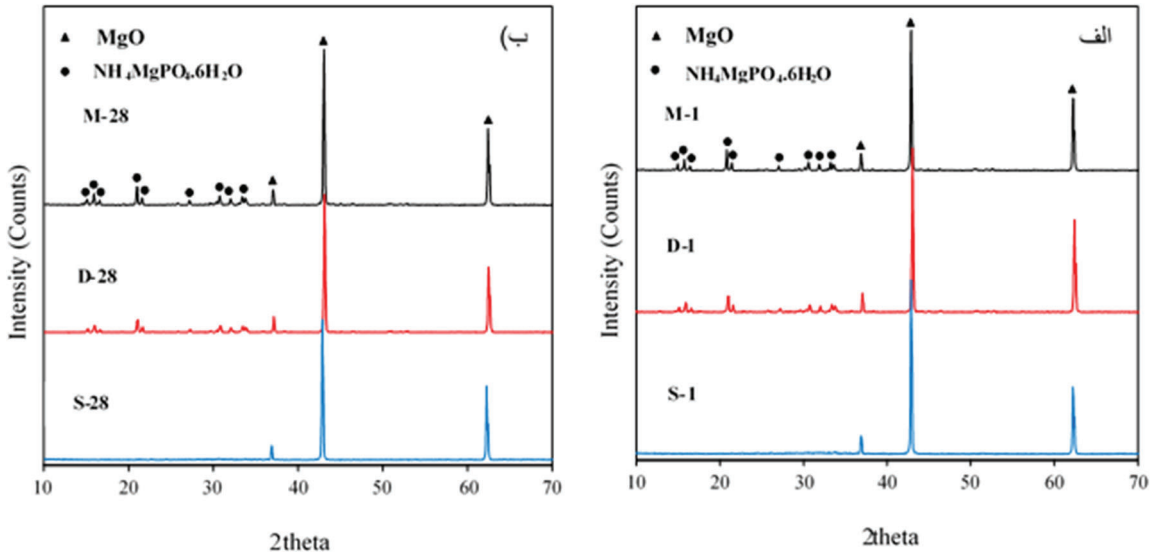
[2] Yang

Mg^{2+} سرعت افزایش pH کاهش می‌یابد تاجایی که در نهایت ثابت می‌شود. علاوه بر این مشاهده می‌شود که میزان کاهش pH در اثر انحلال MSP (نمونه S) و MAP (نمونه M) بیش تر از DAP (نمونه D) است که ناشی از غلظت بیش‌تر هیدروژن در این نمک‌ها می‌باشد. هرچقدر سرعت افزایش pH بعد از اضافه شدن منیزیا به محلول بیش‌تر، و ثابت شدن آن سریع‌تر باشد، نشان‌دهنده انحلال سریع‌تر ذرات MgO خواهد بود. بنابراین مشاهده می‌شود که سرعت افزایش pH بعد از اضافه شدن منیزیا (مرحله سوم) به محلول S نسبت به M و D بیش‌تر می‌باشد و همین موضوع باعث گیرش تندتر خمیر حاوی MSP می‌گردد. همچنین عدد pH برای این نمونه نسبت به دو نمونه دیگر در زمان کوتاه‌تری ثابت شده است. بالاتر بودن سرعت افزایش pH در محلول M نسبت به D نیز با نتایج مربوط به زمان گیرش مطابقت دارد.

نتایج آنالیز فازی پس از ۱ و ۲۸ روز عمل‌آوری (شکل ۴) بیانگر این است که در نمونه‌های M و D تنها فاز استروویت ($MgNH_4PO_4.6H_2O$) به عنوان فاز هیدراته در سیمان سخت شده وجود دارد که مطابق با واکنش ۷ تشکیل شده است. با این حال فاز اصلی موجود در سیمان منیزیای واکنش نکرده است، چراکه مغز ذرات و دانه‌های MgO توسط لایه‌ای از فاز هیدراته پوشیده شده‌اند.

$$MgO + NH_4H_2PO_4 + 5H_2O \rightarrow MgNH_4PO_4.6H_2O \quad (۷)$$

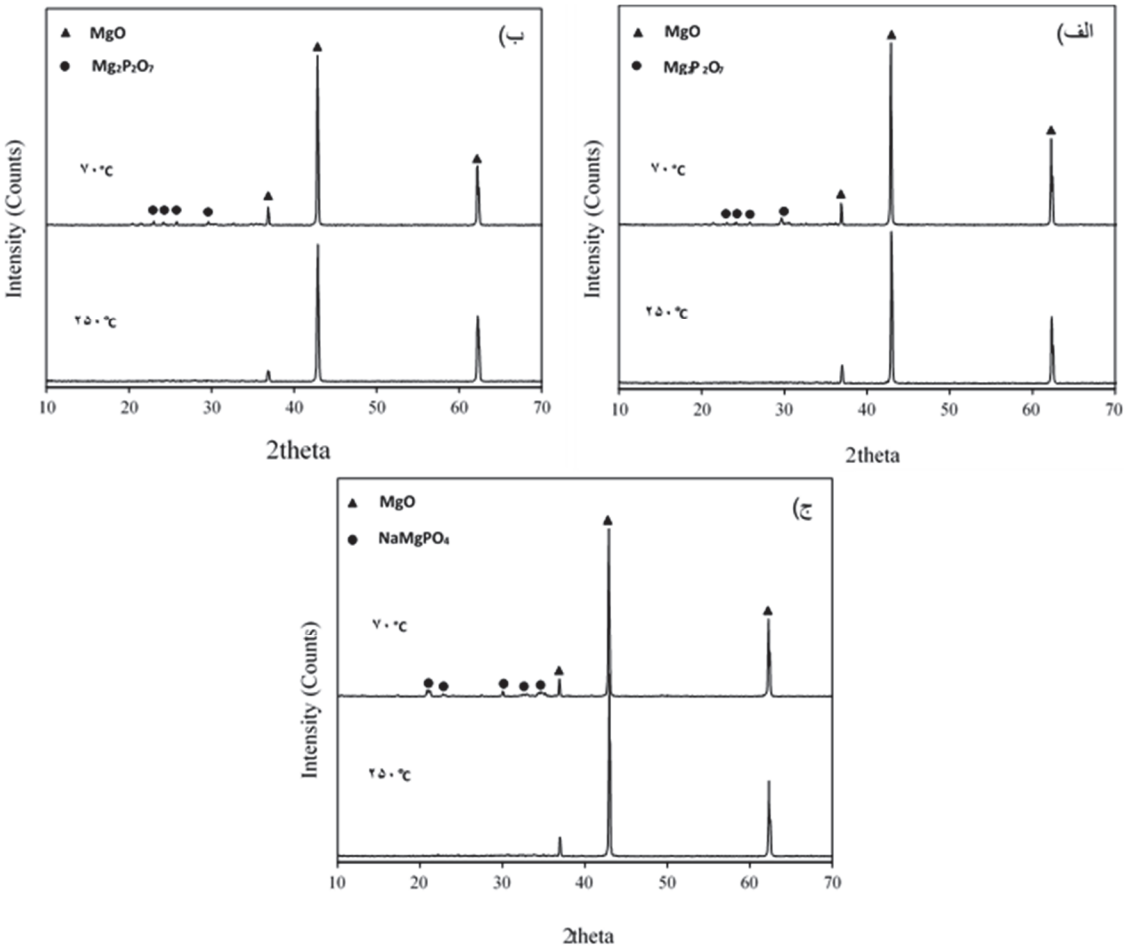
علاوه بر این فاز، برخی فازهای فرعی دیگر مانند اسکرتلیت[۱] ($Mg(NH_4)_2(HPO_4)_2.4H_2O$)، استرکوریت[۲] ($MgNH_4PO_4.4H_2O$) و دیتماریت[۳] ($MgNH_4PO_4.H_2O$) نیز در این سیستم سیمانی نیز گاهاً یافت شده‌اند. امّا به طورکلی ترکیب فازی پریکلاز و استروویت در این سیستم رایج بوده است[۱۷].



شکل ۴- آنالیز فازی نمونه‌های M و S و D (الف) پس از ۱روز و (ب) پس از ۲۸ روز عمل‌آوری

[۱] Schertelite
[۲] Stercorite
[۳] Dittmarite

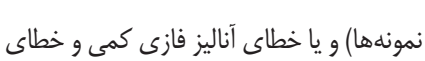
مقدار فاز استروویت توسط آنالیز کمّی ریتولد محاسبه شده که برای نمونه‌های M و D در زمان یک روز به ترتیب برابر با ۲۸٪ و ۲۶٪ و برای زمان ۲۸ روز به ترتیب برابر با ۳۱٪ و ۲۹٪ می‌باشد. بنابراین مشاهده می‌شود که مقدار فاز هیدراته در نمونه M بیش‌تر از D است. این موضوع به علت درجه هیدرولیز بالاتر منیزیا در این نمونه است چراکه pH پایین‌تر و غلظت بالاتر یون‌های H^+ باعث تجزیه‌ی بیش‌تر MgO و تشکیل استروویت بیش‌تر خواهد شد. در طیف‌های XRD نمونه‌ی S (۱ روز و ۲۸ روز) تنها فاز بلوری مشاهده شده پریکلاز است. بدین معنی که فاز هیدراته‌ای که منجر به گیرش و سخت شدن سیمان شده است آمورف بوده و یا از بلورینگی ناچیزی برخوردار می‌باشد به گونه‌ای که در طیف XRD مشخص نخواهد شد [۲۴]. هُیو[۱] [۲۵] تشکیل فاز Na^- استروویت را نشان داده و بیان کرده است که این فاز از درجه بلورینگی پایینی برخوردار است. در شکل ۵، نتایج آنالیز فازی نمونه‌ها پس از حرارت‌دهی در دماهای ۲۵۰°C و ۷۰۰°C نمایش داده شده است.



شکل ۵- آنالیز فازی نمونه‌های M (الف)، D (ب) و S (ج) در دماهای ۲۵۰°C و ۷۰۰°C

[۱] Hou

نتایج مربوط به نمونه‌های M و D نشان می‌دهند که در دمای ۲۵۰°C فاز استروویت وجود نداشته و فازی آمورف جایگزین آن شده است. فاز استروویت از دمای ۵۵°C شروع به تجزیه می‌کند و بسته به شرایط محیط (فشار، اتمسفر و ...) می‌تواند مسیرهای گوناگونی مانند تشکیل یا عدم تشکیل فاز میانیِ دیتماریت، را طی کند. با این حال در شرایط معمول، عموماً مولکول‌های H_2O و NH_3 به صورت همزمان از استروویت خارج شده و مطابق با واکنش زیر فاز آمورف $MgHPO_4$ را تشکیل می‌دهند [۲۶].



$$MgNH_4PO_4.6H_2O \rightarrow MgHPO_4 + NH_3 + 6H_2O \quad (۸)$$

در دمای ۷۰۰°C مشاهده می شود که علاوه بر MgO فاز پیروفسفات منیزیم ($Mg_2P_2O_7$) در نمونه‌های M و D تشکیل شده است. طبق واکنش (۹)، این فاز از تجزیه فاز آمورف فوق می‌تواند بوجود آید [۲۶، ۲۷].

$$MgHPO_4 \rightarrow \frac{1}{2}Mg_2P_2O_7 + \frac{1}{2} H_2O \quad (۹)$$

با حرارت دادن نمونه S در دمای ۲۵۰°C نیز همچنان پریکلاز تنها فازی بلوری موجود در سیستم است، در حالیکه پس از حرارت دادن در ۷۰۰°C فاز $NaMgPO_4$ به صورت یک فاز بلوری مشخص شده است. این فاز احتمالاً از طریق دهیدراته شدن کامل Na^- استروویت که فازی با بلورینگی خیلی کم محسوب می‌شود، مطابق با واکنش زیر تشکیل شده است [۲۸]:

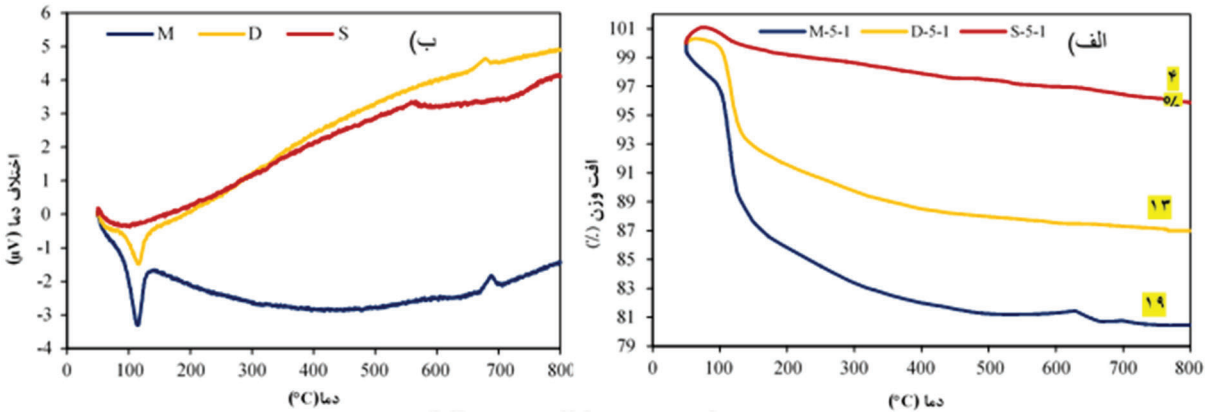
$$NaMgPO_4.7H_2O \rightarrow NaMgPO_4 + 7H_2O \quad (۱۰)$$

نتایج آنالیز توزین حرارتی (TG) نمونه‌ها در شکل ۶ (الف) نشان داده شده است. مطابق این شکل مشاهده می‌شود که برای نمونه‌های M و D، پس از دمای ۷۰۰°C–۶۰۰ افت وزن تقریباً به پایان رسیده است. علاوه بر این مشخص است که مقدار کاهش وزن برای نمونه M در مقایسه با D بالاتر است که ناشی از مقدار استروویت بیش‌تر در این نمونه می‌باشد. ۴۴٪ وزنی از فاز استروویت را آب تشکیل داده است. مقدار آب ساختاری خارج شده از نمونه D، در صورتیکه ۲۶٪ استروویت داشته باشد، حدود ۱۱٪ و مقدار آب ساختاری خارج شده از نمونه M در صورتیکه ۲۸٪ استروویت داشته باشد حدود ۱۲٪ خواهد بود.

با این حال مشاهده می‌شود که اختلاف افت وزنی در منحنی TG بین این دو نمونه بیش‌تر است که این اختلاف بیش‌تر می‌تواند مربوط به آب فیزیکی بیش‌تر (درصد آب مورد استفاده در تهیه نمونه‌ها) و یا خطای آنالیز فازی کمی و خطای دستگاهی باشد. در مورد نمونه S نیز مشاهده می‌شود که الگوی کاهش وزن تا دماهای بالا همچنان ادامه داشته است. این امر می‌تواند به خاطر آمورف بودن (نظم بلوری کم) فاز هیدراته در این نمونه باشد.

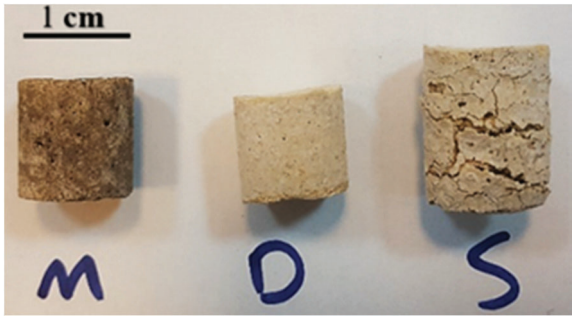
در شکل ۶ (ب) نیز منحنی‌های DTA هر سه نمونه نمایش داده شده و دیده می‌شود که برای نمونه‌های M و D یک پیک گرماگیر در محدوده ۱۰۰°C تا ۱۳۰°C وجود دارد که مربوط به واکنش ۸ است. همچنین بالاتر بودن شدت این پیک در مقایسه با نمونه D بیش‌تر بودن فاز استروویت را تأیید میکند. برای این دو نمونه در دمای ۶۰۰°C تا ۷۰۰°C یک پیک گرمازای کوچک نیز وجود دارد که به علت تشکیل پیروفسفات منیزیم مطابق با واکنش ۹ است [۲۷].

در منحنی مربوط به نمونه S یک پیک گرماگیر پهن بین ۸۰°C تا ۱۸۰°C مشاهده شده که مربوط به خروج آب ساختاری Na^- استروویت است [۲۸].



شکل ۶- نتایج آنالیز حرارتی TG (الف) و DTA (ب)

از آنجاییکه در نتایج XRD فاز $NaMgPO_4$ در دمای ۲۵۰°C مشخص نشده، می‌توان دریافت که دهیدراته شدن کامل Na-استروویت احتمالاً تا حوالی ۷۰۰°C – ۶۰۰ ادامه داشته است. از طرف دیگر، بررسی ماکروسکوپی نمونه‌های حرارت دیده در دمای ۷۰۰°C نیز این امر را می‌تواند تأیید کند (مطابق با شکل ۷). همانطور که مشاهده می‌شود نمونه‌ی S پس از حرارت‌دهی در ۷۰۰°C دارای ترک‌های بزرگ زیادی است که می‌تواند ناشی از ادامه داشتن دهیدراته شدن تا دماهای بالا باشد.



شکل ۷- تصویر نمونه‌های حرارت دیده در دمای ۷۰۰°C

۴- نتیجه‌گیری

در تحقیق حاضر مقایسه‌ای بین خواص، ترکیب فازی و رفتار حرارتی سه نوع سیمان فسفات منیزیم که حاوی عامل فسفاتی متفاوتی بودند صورت گرفت و نتایج زیر بدست آمد:

۱- نمونه حاوی مونوآمونیم فسفات بالاترین دانسیته و کم ترین درصد تخلخل را داشت در حالیکه نمونه حاوی مونوسدیم فسفات کم‌ترین دانسیته و بیش‌ترین درصد تخلخل را از خود نشان داد.

۲- دی‌هیدروژن فسفات‌ها به علت غلظت بالاتر H^+ و pH کم‌تر، باعث کاهش زمان گیرش شدند. در مورد مونوسدیم فسفات، زمان گیرش به طور قابل توجهی کم‌تر از مونوآمونیم فسفات و دی‌آمونیم فسفات بود.

۳- استفاده از دی‌آمونیم فسفات باعث کاهش مصرف آب در ساخت سیمان فسفات منیزیم و افزایش جریان‌یابی در مقدار آب یکسان می‌شود. با این حال مقدار فاز هیدراته تشکیل شده با استفاده از این عامل فسفاتی در مقایسه با مونوآمونیم فسفات کم‌تر است.

۴- فاز استروویت به صورت فاز هیدراته بلوری در ترکیب سیمان فسفات آمونیم منیزیم ظاهر شده در حالیکه Na-استروویت در سیمان فسفات سدیم منیزیم به صورت آمورف می‌باشد.

۵- با حرارت‌دهی سیمان‌های فسفات آمونیم منیزیم، فاز

استروویت در ۲۵۰°C به فاز آمورف و در ۷۰۰°C به پیروفسفات منیزیم تبدیل شده است. دهیدراته شدن Na-استروویت تا دماهای بالا ادامه داشت و درنهایت موجب ایجاد فاز $NaMgPO_4$ شد.

مراجع

[1] E. M. Prosen, Refractory material suitable for use in casting dental investments, models, etc., US Patent No. 2209404, 1941.

[2] Earnshaw, R. "Investments for casting cobalt-chromium alloys, part I." Br Dent J 108 (1960): 389-96.

[3] C. Chau, F. Qiao, Z. Li, Microstructure of magnesium potassium phosphate cement, Constr. Build. Mater. 25 (2011) 2911–2917.

[4] D. Hall, R. Stevens, Effect of water content on the structure and mechanical properties of magnesia–phosphate cement mortar, J. Am. Ceram. Soc. 81 (1998) 1550–1556.

[5] Q. Yang, X. Wu, Factors influencing properties of phosphate cement-based binder for rapid repair of concrete, Cem. Concr. Res. 29 (1999) 389–396.

[6] D. Hall, R. Stenvens, B. El-Jazairi, The effect of retarders on the microstructure and mechanical properties of magnesium–phosphate cement mortar, Cem. Concr. Res. 31 (2001) 455–465.

[7] Z. Ding, Z. Li, Effect of aggregates and water contents on the properties of magnesium phosphor-silicate cement, Cem. Concr. Compos. 27 (2005) 11–18.

[8] C. Qian, J. Yang, Effect of disodium hydrogen phosphate on hydration and hardening of magnesium potassium phosphate cement, J. Mater. Civ. Eng. 23 (2011) 1405–1411.

[9] Q. Yang, S. Zhang, X.Wu, Deicer-scaling resistance of phosphate cement-based binder for rapid repair of concrete, Cem. Concr. Res. 32 (2002) 165–168.

[10] F. Qiao, C. Chau, Z. Li, Property evaluation of magnesium phosphate cement mortar as patch repair material, Constr. Build. Mater. 24 (2010) 695–700.

[11] Yang, Nan, Caijun Shi, Jianming Yang, and Yuan Chang. "Research progresses in magnesium phosphate cement–based materials." Journal of Materials in Civil Engineering 26, no. 10 (2014): 04014071.

[12] Hipedinger, Nora E., Alberto N. Scian, and Esteban F. Aglietti. "Magnesia–ammonium phosphate-bonded cordierite refractory castables: phase evolution on heating and mechanical properties." Cement and concrete research 34, no. 1 (2004): 157-164.

[13] Ding, Zhu, Biqin Dong, Feng Xing, Ningxu Han, and Zongjin Li. "Cementing mechanism of potassium phosphate based magnesium phosphate cement." Ceramics international 38, no. 8 (2012): 6281-6288.

[14] Liu, Ning, and Bing Chen. "Experimental research on magnesium phosphate cements containing alumina." Construction and Building Materials 121 (2016): 354-360.

[15] Lu, Xuan, and Bing Chen. "Experimental study of magnesium phosphate cements modified by metakaolin." Construction and Building Materials 123 (2016): 719-726.

[16] Walling, Sam A., and John L. Provis. "Magnesia-based cements: a journey of 150 years, and cements for the future?." Chemical reviews 116, no. 7 (2016): 4170-4204.

[17] Shand, Mark, Abir Al-Tabbaa, Jueshi Qian, Liwu Mo, and Fei Jin. Magnesia Cements: From Formulation to Application. Newnes, 2020.

[18] Fan, Shijian, and Bing Chen. "Experimental study of phosphate salts influencing properties of magnesium phosphate cement." Construction and Building Materials 65 (2014): 480-486.

[19] E. Soude´ e, J. Pe´ ra, Influence of magnesia surface on the setting time of magnesia–phosphate cement, Cem. Concr. Res. 32 (1) (2002) 153–157.

[20] Y. Li, T. Shi, B. Chen, Experimental study of dipotassium hydrogen phosphate influencing properties of magnesium phosphate cement, J. Mater. Civ. Eng. 28(4) (2016).

[21] Mestres, Gemma, Fatima Sanchez Aguilera, Norbert Manzanares, Salvatore Sauro, Raquel Osorio, Manuel Toledano, and Maria-Pau Ginebra. "Magnesium phosphate cements for endodontic applications with improved long-term sealing ability." International endodontic journal 47, no. 2 (2014): 127-139.

[22] Yang, Jianming, and Chunxiang Qian. "Effect of borax on hydration and hardening properties of magnesium and pottassium phosphate cement pastes." Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed. 25,

no. 4 (2010): 613-618.
[23] Soudée, E., and J. Péra. "Mechanism of setting reaction in magnesia-phosphate cements." Cement and Concrete Research 30, no. 2 (2000): 315-321.
[24] Mestres, Gemma, and Maria-Pau Ginebra. "Novel magnesium phosphate cements with high early strength and antibacterial properties." Acta biomaterialia 7, no. 4 (2011): 1853-1861.
[25] Hou Dongshuai, Handong Yan, Jinrui Zhang, Penggang Wang, and Zongjin Li. "Experimental and computational investigation of magnesium phosphate cement mortar." Construction and Building Materials 112 (2016): 331-342.
[26] Sarkar, A. K. "Hydration/dehydration characteristics of struvite and dittmarite pertaining to magnesium ammonium phosphate cement systems." Journal of materials science 26, no. 9 (1991): 2514-2518.
[27] Ramlogan, Marlon V., and Ashaki A. Rouff. "An investigation of the thermal behavior of magnesium ammonium phosphate hexahydrate." Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 123, no. 1 (2016): 145-152.
[28] Chauhan, Chetan K., and Mihirkumar J. Joshi. "Growth and characterization of struvite-Na crystals." Journal of crystal growth 401 (2014): 221-226.

Iranian Journal of
Ceramic Science & Engineering
Vol. 11, No. 3, 2022

Investigation of the Effect of Phosphate Agent Type on Setting Time, Flowability, Hydration and Dehydration of Magnesium Phosphate Cement

Seyed Mohsen Seyedashour*, Hossein Sarpoolaky

Iran University of Science and Technology School of Metallurgy and Materials Engineering

* Mohsen_seyedashor@yahoo.com

Abstract: Magnesium phosphate cements (MPC) are the most developed kind of chemically bonded ceramics which form through the reaction of magnesium oxide and soluble phosphate salts. Therefore, study of different magnesium phosphate cement systems is considered important according to the type of phosphate agent used. In this study, effect of mono-ammonium phosphate (MAP), di-ammonium phosphate (DAP), and sodium dihydrogen phosphate (MSP) on the properties of magnesium phosphate cement paste including setting time, flowability, bulk density, apparent porosity, and pH were investigated. The type and amount of hydrated phases and how the cement is dehydrated are also determined by phase analysis (XRD) and Simultaneous thermal analysis (STA). The results showed that the setting time and flowability of cement containing di-ammonium phosphate is higher than the other two types. In addition, the XRD results indicated that the type of hydrated phase was the same for ammonium phosphate salts, while the use of monosodium phosphate would not lead to the formation of a crystalline hydrated phase.

Keywords: Magnesia, Magnesium phosphate cement, Struvite, Hydration.