

بررسی اثر افزودن نانو کریستال هیدروکسی آپاتیت طبیعی بر روی خواص مکانیکی و ریز ساختاری سیمان سورل

فاطمه رعیت رکن آبادی^{۱*}، احمد منشی^۲، فاطمه میر جلیلی^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، اصفهان، ایران

۲- استاد، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، اصفهان، ایران

۳- استادیار، گروه مهندسی مواد، واحد میبد، دانشگاه آزاد اسلامی، میبد، یزد، ایران

*rayat_2020@smt.iaun.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۹۲/۰۱/۲۷، تاریخ پذیرش: ۹۲/۰۴/۱۷)

چکیده

در این پژوهش تلاش شده است تا تاثیر استفاده از نانو کریستال هیدروکسی آپاتیت طبیعی بر ریزساختار و خواص مکانیکی سیمان سورل مورد مطالعه قرار گیرد. برای مطالعه و بررسی مورفولوژی و ریزساختار سیمان حاوی نانو کریستال هیدروکسی آپاتیت، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بهره گرفته شد. آنالیز فازی نمونه‌ها با تکنیک XRD ارزیابی شد و حضور فاز هیدروکسی آپاتیت را در زمینه سیمان سورل تأیید نمود. در نهایت از آزمون استحکام فشاری، به منظور سنجش و تعیین استحکام فشاری نمونه‌ها استفاده شد. نتایج حاصل نشان داد که افزودن نانو کریستال هیدروکسی آپاتیت در مقادیر ۱۵ درصد وزنی باعث افزایش استحکام فشاری سیمان سورل می‌شود.

واژه‌های کلیدی:

استحکام فشاری، سیمان سورل، هیدروکسی آپاتیت، میکروسکوپ الکترونی.

۱- مقدمه

سازي‌های صنعتی، ابزارهای سایشی و چرخ‌های ساینده به‌ویژه سنگ ساب‌ها استفاده شده است [۳]. برتری این سیمان نسبت به سیمان پرتلند شامل استحکام بالا، چسبندگی مناسب، قابلیت آسان شکل گرفتن، ضد حریق بودن، مقاوم بودن در دماهای بالا، مقاوم بودن در برابر سایش [۴]، هدایت حرارتی پایین، قابلیت اتصال به مقادیر مختلفی از فیلرهای آلی و معدنی می‌باشد [۵]. ناپایداری در برابر CO₂ موجود در هوا و مقاومت ضعیف در برابر آب از جمله محدودیت‌های استفاده سیمان سورل محسوب

سیمان اکسی کلرید منیزیم^۱، برای اولین بار توسط سورل^۲ در سال ۱۸۶۷ کشف شد. این نوع سیمان به عنوان عامل اتصال در اوایل قرن ۲۰ بسیار مورد استفاده قرار گرفت [۱]. این سیمان محصول واکنش پیچیده منیزیم اکسید، منیزیم کلرید و آب با نسبت‌های معینی است که در زمان مشخصی گیرش پیدا می‌کند و تحت عنوان سیمان منیزیتی، سیمان سورل یا فرانسوی نام‌گذاری شده است [۲]. سیمان اکسی کلرید منیزیم در چند دهه اخیر به طور گسترده در کاربردهای چون ضد حریق، کف

اولیه، به منظور تهیه نانو کریستال هیدروکسی آپاتیت، استخوان ران گاو بالغ به مدت ۹۰ دقیقه در آب جوشانده، تا چربی‌های آن کاملاً جدا شود. سپس به مدت ۲۴ ساعت استخوان‌ها در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد تا رطوبت آن کاملاً خشک شد. استخوان‌ها به مدت ۲ ساعت به وسیله مشعل‌های گازی در هوای آزاد سوزانده تا ترکیبات آلی آن کاملاً تجزیه گردد، ماده حاصله از این فرایند، خاکستر سیاه رنگ استخوان می‌باشد که برای تولید نانو کریستال هیدروکسی آپاتیت مورد استفاده قرار گرفت. پس از این فرایند، برای تولید نانو کریستال هیدروکسی آپاتیت، خاکستر سیاه رنگ استخوان در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۹۰ دقیقه حرارت داده شد. ماده حاصله از این فرایند پودر سفید رنگ هیدروکسی آپاتیت می‌باشد که به مدت ۳ ساعت آسیاب شد و از الک مش ۳۲۵ مش عبور داده شد. پودر خاکستر سیاه رنگ و پودر سفید رنگ هیدروکسی آپاتیت برای بررسی آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) آماده شد. نمونه بدون افزودنی به عنوان نمونه شاهد و نمونه‌های با درصد مختلف نانو کریستال هیدروکسی آپاتیت مطابق با جدول (۱) جایگزین سیمان سورل شد که با نمونه شاهد مقایسه شده است.

جدول (۱): طرح اختلاط نهایی

نمونه	مخلوط	درصد منیزیم اکسید	درصد کلرید منیزیم آبلداز	درصد آب	درصد نانو کریستال هیدروکسی آپاتیت
نمونه شاهد	MOC	۵۰/۱۴	۲۹/۱۸	۲۰/۶۸	۰
خمیر سیمان	M5H	۵۰/۱۴	۲۹/۱۸	۲۰/۶۸	۵
سیمان سورل + نانو کریستال	M10H	۵۰/۱۴	۲۹/۱۸	۲۰/۶۸	۱۰
	M15H	۵۰/۱۴	۲۹/۱۸	۲۰/۶۸	۱۵
	M20H	۵۰/۱۴	۲۹/۱۸	۲۰/۶۸	۲۰

می‌شود. پیوند دهنده اکسی کلرید منیزیم که تحت عنوان تجاری سیمان سورل می‌باشد از استحکام نسبتاً مناسبی برخوردار است [۵-۶] ولی برای کاربردهای مهندسی نیاز به افزایش استحکام می‌باشد. فازهای کریستالی سیمان حاصل از واکنش منیزیم اکسید با محلول منیزیم کلرید عبارتند از:

فاز ۲	$2Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 4H_2O$
فاز ۳	$3Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$
فاز ۵	$5Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$
فاز ۹	$9Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 5H_2O$

تحقیقات بسیاری نشان داده است که فازهای کریستالی ۳ و ۵ به صورت ترمودینامیکی و شیمیایی در دمای اتاق پایدار بوده و فازهای کریستالی ۲ و ۹ در دمای بالای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد پایدار هستند [۷-۸].

فازهای کریستالی ۳ و ۵ در سیمان، به صورت کریستال‌های سوزنی شکل بوده و کریستال‌های فاز ۵ در مقایسه با کریستال‌های فاز ۳، همگن‌تر، متراکم‌تر و مستحکم‌تر هستند. دلیل اصلی بالا بودن استحکام سیمان سورل، قفل شدن مکانیکی و میکروساختار متراکم ناشی از رشد داخلی این کریستال‌های سوزنی است.

هدف از این پژوهش، سنتز سیمان سورل و بررسی تأثیر نانو کریستال هیدروکسی آپاتیت بر خواص مکانیکی سیمان می‌باشد. نانو کریستال هیدروکسی آپاتیت استفاده شده در این پژوهش در اثر سوزاندن استخوان طبیعی تهیه شد. خواص فیزیکی و مکانیکی سیمان سورل و سیمان سورل حاوی نانو کریستال هیدروکسی آپاتیت نیز مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت.

۲- مواد و روش تحقیق

مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش شامل منیزیم اکسید، ساخت شرکت منیزیت ایران با خلوص ۹۶٪، نمک منیزیم کلرید، ساخت هند با خلوص ۹۷٪ می‌باشد. پس از انتخاب ماده

$$M_0 = \text{وزن قطعه در هوای آزاد}$$

$$M_w = \text{وزن قطعه غوطه ور در آب}$$

$$M_c = \text{وزن قطعه در حالت اشباع}$$

برای تعیین زمان گیرش از دستگاهی متشکل از یک پایه، میله متحرک به وزن ۳۰۰ گرم که به انتهای میله دیگری متصل شده، استفاده می‌شود که این میله می‌تواند تا ارتفاع ۵۰ میلی متر جابه جا شود. سوزنی به قطر ۱ میلی متر و به طول ۵۰ میلی متر در قسمت پایین میله متحرک متصل است. خمیر در داخل قالب مخروطی از جنس کائوچو به قطر ۶۰ و ۷۰ میلی متر و ارتفاع ۴۰ میلی متر ریخته می‌شود گیرش اولیه زمانی است که سوزن به کمتر از ۲۵ میلی متر فرو رود (نفوذ کند). گیرش نهایی زمانی صورت می‌گیرد که سوزن مربوطه نتواند در خمیر فرو رود. جهت تعیین فازهای تشکیل شده آنالیز پراش پرتو ایکس توسط دستگاه XRD (Philips Xpert-MPD) با اشعه CuK α و سرعت اسکن ۰/۰۵ درجه بر دقیقه در محدوده زوایای ۲۰ بین ۸۰-۱۰ درجه انجام شد. سپس شناسایی پیک ها از روی کارت های PDF مورد بررسی قرار گرفت.

تصاویر ریز ساختمانی حاصل از سطح شکست آزمون استحکام فشاری نمونه‌ها به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از نوع Philips مدل XL30-Series توسط الکترون‌های ثانویه تهیه شد.

اندازه متوسط کریستال‌ها با استفاده از فرمول شرر اصلاح شده دکتر منشی برمبنای روابط (۳ و ۴) و رسم نمودار $\ln\beta$ برحسب $\ln(1/\cos\theta)$ به روش کمترین مربعات خطا و استفاده از عرض از مبدا این نمودار (بر اساس معادله شرر) تعیین شد [۹-۱۰].

$$\beta = \frac{K\lambda}{L \cos \theta} = \left(\frac{K\lambda}{L}\right) \left(\frac{1}{\cos \theta}\right) \quad (3)$$

$$Y = ax \pm b$$

$$\ln \beta = \ln \left(\frac{K\lambda}{L}\right) + \ln \left(\frac{1}{\cos \theta}\right) \quad (4)$$

به منظور آماده سازی نمونه‌ها مطابق با جدول (۱)، ابتدا نمک منیزیم کلرید در آب حل و بهم زده شد، سپس به آرامی و پیوسته اکسید منیزیم به آن اضافه شد و به مدت ۳ دقیقه مخلوط شد. عملیات همزدن آنقدر ادامه پیدا می‌کند تا یک ماده کاملاً همگن بدست آید. مخلوط همگن بدست آمده قبل از اینکه - کاملاً سفت شود در قالب‌های مکعبی ریخته می‌شود. قالبها از جنس فولاد و در ابعاد ۵۰×۵۰×۵۰ میلیمتری می باشند. قالبها در حین پر کردن در دستگاه ویبره قرار داده و دستگاه ۶۰ ویبره در حین پر کردن به قالب وارد می‌کند (به دلیل گرمای ایجاد شده روی نمونه‌ها با یک فیلم نازک پوشانده شد تا ترک نخورد). پس از ۲۴ ساعت نمونه‌ها از قالب خارج شد و بعد از ۱۳ روزنگه داری در دمای اتاق مورد تست استحکام فشاری قرار گرفتند همچنین در زمانهای ۱۰، ۲۰ و ۳۰ روزه و در دمای محیط عمل آوری صورت گرفت.

استحکام فشاری سرد (CCS) نمونه‌های سیمان طبق استاندارد ASTM C0133-97R03 توسط دستگاه TONi TECHNiK مدل ۴۰۴۰ ساخت کشور آلمان با ظرفیت ۳۵۰ تن نیرو انجام شد.

خواص فیزیکی (درصد جذب آب و تخلخل) نمونه‌ها طبق استاندارد ASTM C0020-00R05 اندازه گیری شد. درصد انحلال در آب، برای نمونه‌های سیمانی به صورت معادله (۱) محاسبه شد.

$$\text{درصد انحلال در آب} = \frac{W_2 - W_1}{W_1} * 100 \quad (1)$$

W_1 : وزن خشک سیمان قبل از قرار گرفتن در آب

W_2 : وزن سیمان بعد از قرار گرفتن در آب به مدت ۱۰ روز

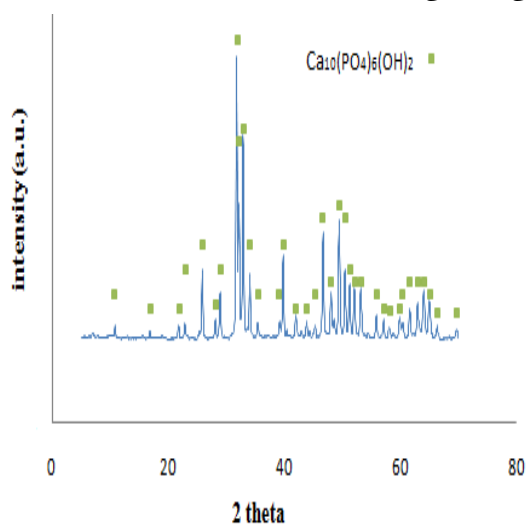
جهت بدست آوردن دانسیته بالک از تکه های شکسته شده استحکام فشاری استفاده شد. دانسیته بالک به صورت معادله (۲) محاسبه شد:

$$D_b = M_0 / (M_c - M_w) \quad (2)$$

شدت بالاتری آشکار می‌شوند که این نشان دهنده افزایش بلورهای هیدروکسی آپاتیت با افزایش دما می‌باشد [۱۱].

شکل (۲) الگوی پراش اشعه ایکس پودر خاکستر استخوان است که در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد عملیات حرارتی شده است را نشان می‌دهد.

پیک‌های تیز، باریک و واضح مربوط به خاکستر استخوان حرارت داده شده در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد کاملاً مربوط به هیدروکسی آپاتیت می‌باشد و نشان دهنده خلوص و بلوری شدن بالای هیدروکسی آپاتیت تولید شده در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد می‌باشد.



شکل (۲): طیف آنالیز پراش پرتو ایکس هیدروکسی آپاتیت عملیات حرارتی شده در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۹۰ دقیقه

تخمین ابعاد بلورک‌های پودر هیدروکسی آپاتیت سنتز شده در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد بر مبنای الگوی پراش پرتو ایکس آن و بر مبنای فرمول شرر اصلاح شده دکتر منشی صورت پذیرفته است.

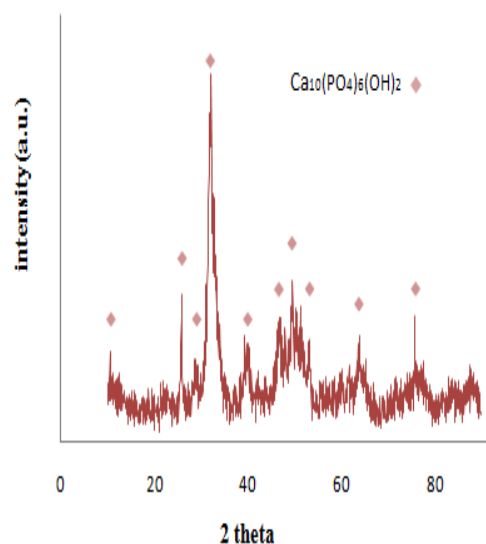
شکل (۳) منحنی نسبت $\ln \beta$ بر حسب $\ln(1/\cos \theta)$ بر اساس داده‌های پیک‌های فاز هیدروکسی آپاتیت در الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) در دمای سنتز ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۹۰ دقیقه را نشان می‌دهد.

β عرض پیک در نصف ارتفاع (برحسب رادیان)، λ طول موج اشعه مورد استفاده بر حسب نانومتر، θ زاویه بر حسب رادیان و L قطر متوسط کریستال‌ها بر حسب نانومتر می‌باشد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج و تحلیل آنالیز پراش پرتو ایکس پودر خاکستر استخوان (هیدروکسی آپاتیت)

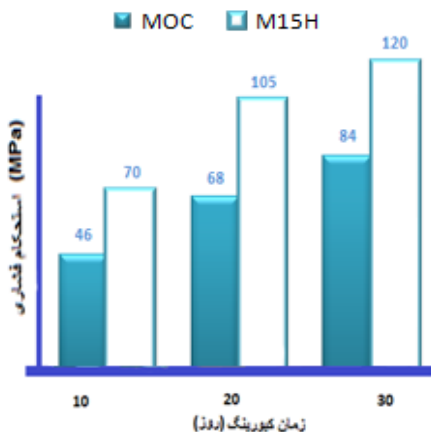
شکل (۱) الگوی پراش اشعه ایکس پودر خاکستر استخوان حاصل از سوزاندن استخوان در محدوده دمایی ۳۰۰-۴۰۰ درجه سانتی گراد را نشان می‌دهد. در الگوی پراش پودر خاکستر استخوان همانگونه که در شکل مشاهده می‌شود، طیف مربوط به خاکستر سیاه رنگ استخوان حرارت دیده شده در محدوده دمایی ۳۰۰-۴۰۰ درجه سانتی گراد دارای پهنای زیاد و شدت وضوح پائین می‌باشد، که این نشان دهنده وجود مقادیر بسیار کم بلور هیدروکسی آپاتیت در ترکیب می‌باشد. پیک‌های ایجاد شده همخوانی مناسبی با شماره کارت استاندارد 00-009-0432 JCPDS دارند.



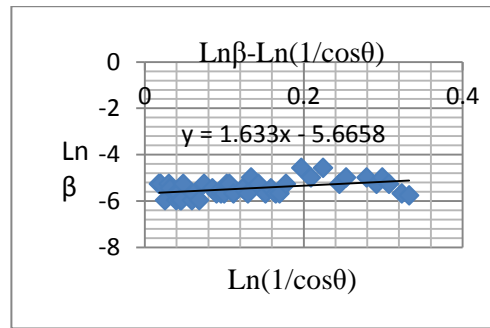
شکل (۱): الگوی پراش پودر خاکستر استخوان حاصل از سوزاندن استخوان در محدوده دمایی ۳۰۰-۴۰۰ درجه سانتی گراد

با افزایش دمای عملیات حرارتی از پهنای پیک‌ها کاسته شده و یک افزایش وضوح و تیزی در پیک‌ها مشاهده می‌شود و با

در نمونه‌های سیمان سورل ساخته شده با درصد وزنی متفاوت هیدروکسی آپاتیت رفتار این نمونه‌ها و تغییرات استحکام فشاری با تغییر درصد وزنی نانو کریستال هیدروکسی آپاتیت یکسان نبوده است بدین صورت که تغییرات را می‌توان به ۲ مرحله تقسیم بندی کرد. در مرحله اول با افزایش درصد وزنی نانو کریستال هیدروکسی آپاتیت تا ۱۵ درصد وزنی استحکام افزایش می‌یابد و در مرحله بعد با افزایش درصد هیدروکسی آپاتیت از ۱۵ به ۲۰ درصد وزنی، استحکام نمونه‌ها کاهش پیدا خواهد کرد. هنگامی که تا ۱۵ درصد وزنی هیدروکسی آپاتیت به سیمان افزوده می‌شود با پر کردن فضاهای خالی و قرار گرفتن در فضای بین فازهای ۵ موجب کاهش تخلخل و به نحوی حالت پرکنندگی داشته و موجب افزایش استحکام می‌شود اما افزایش درصد هیدروکسی آپاتیت تا ۲۰ درصد وزنی موجب از هم گسستگی شبکه سیمان شده و موجب کاهش استحکام می‌شود. بنابراین نمونه سیمان سورل ساخته شده با ۱۵ درصد وزنی هیدروکسی آپاتیت از استحکام بیشتری نسبت به بقیه نمونه‌ها برخوردار می‌باشد و به عنوان بهینه ترکیب انتخاب می‌شود. شکل (۵) تغییرات استحکام فشاری نمونه‌های سیمان سورل و سیمان با ۱۵ درصد وزنی نانو کریستال هیدروکسی آپاتیت در دمای کیورینگ ۲۵ درجه سانتی گراد و زمان های کیورینگ ۱۰ و ۲۰ و ۳۰ روزه را نشان می‌دهد.



شکل (۵): استحکام فشاری نمونه‌های سیمان سورل و سیمان با ۱۵ درصد وزنی نانو کریستال هیدروکسی آپاتیت در دمای کیورینگ ۲۵ درجه سانتی گراد و زمان کیورینگ ۱۰ روزه، ۲۰ روزه و ۳۰ روزه



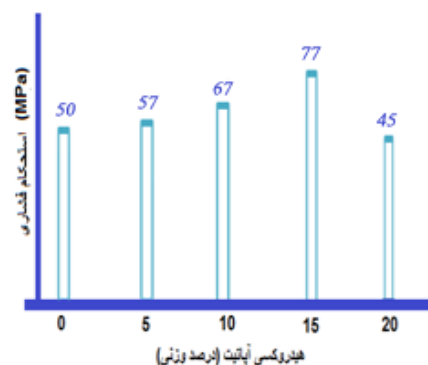
شکل (۳): منحنی نسبت $\ln \beta$ بر حسب $\ln (1/\cos\theta)$ بر اساس داده‌های پیک‌های فاز هیدروکسی آپاتیت در الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) در دمای سنتز ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۹۰ دقیقه

پس از محاسبه، ابعاد کریستال ها در حدود ۳۹ نانومتر تخمین زده شد. که نشان دهنده این است که هیدروکسی آپاتیت تولید شده در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد نانو کریستال می‌باشد.

۲-۳- نتایج و تحلیل تست استحکام فشاری نمونه

شکل (۴) تغییرات استحکام فشاری نمونه‌های سیمان سورل با تغییر درصد وزنی نانو کریستال هیدروکسی آپاتیت در دمای کیورینگ ۲۵ درجه سانتی گراد و زمان کیورینگ ۱۳ روزه را نشان می‌دهد.

همان طور که مشاهده می‌شود با افزایش درصد هیدروکسی آپاتیت تا ۱۵ درصد وزنی، استحکام نمونه‌ها افزایش پیدا می‌کند. نمونه با ۱۵ درصد وزنی نانو کریستال هیدروکسی آپاتیت دارای بیشترین مقدار استحکام فشاری می‌باشد.



شکل (۴): استحکام فشاری نمونه‌های با درصد وزنی مختلف از هیدروکسی آپاتیت در دمای کیورینگ ۲۵ درجه سانتی گراد و زمان کیورینگ ۱۳ روزه

آپاتیت $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)]$ می‌باشد. پیک‌های فاز ۵ و اکسید منیزیم واکنش نکرده و هیدروکسی آپاتیت به ترتیب همخوانی مناسبی با پیک‌های ایجاد شده با شماره کارت های استاندارد JCPDS 00-007-0420، JCPDS 00-004-0829 و JCPDS 00-009-0432 دارند. در تمامی الگوهای پراش نمونه‌های سیمانی مطالعه شده، پیک‌های اصلی مربوط به اکسید منیزیم واکنش نکرده در دو زاویه ۴۳ و ۷۹ درجه مشاهده می‌شود اما در ترکیبات M15H، شدت فاز ۵ نسبت به ترکیب MOC بیشتر شده و شدت فاز منیزیم اکسید در ترکیبات M15H نسبت به ترکیب MOC کمتر شده است بنابراین مقادیر بیشتر فاز ۵ در ترکیب M15H موجب افزایش استحکام سیمان شده است و مقادیر بیشتر فاز منیزیم اکسید واکنش نکرده در ترکیب MOC موجب گسستگی شبکه سیمان شده است.

جهت بررسی تاثیر زمان کیورینگ بر روی ریزساختار، نمونه سیمان سورل ساخته شده با ۱۵ درصد وزنی نانو کریستال هیدروکسی آپاتیت انتخاب شد. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه سیمان سورل حاوی ۱۵ درصد وزنی نانو کریستال هیدروکسی آپاتیت در زمان کیورینگ ۱۰، ۲۰ و ۳۰ روز در شکل (۸) آورده شده است.

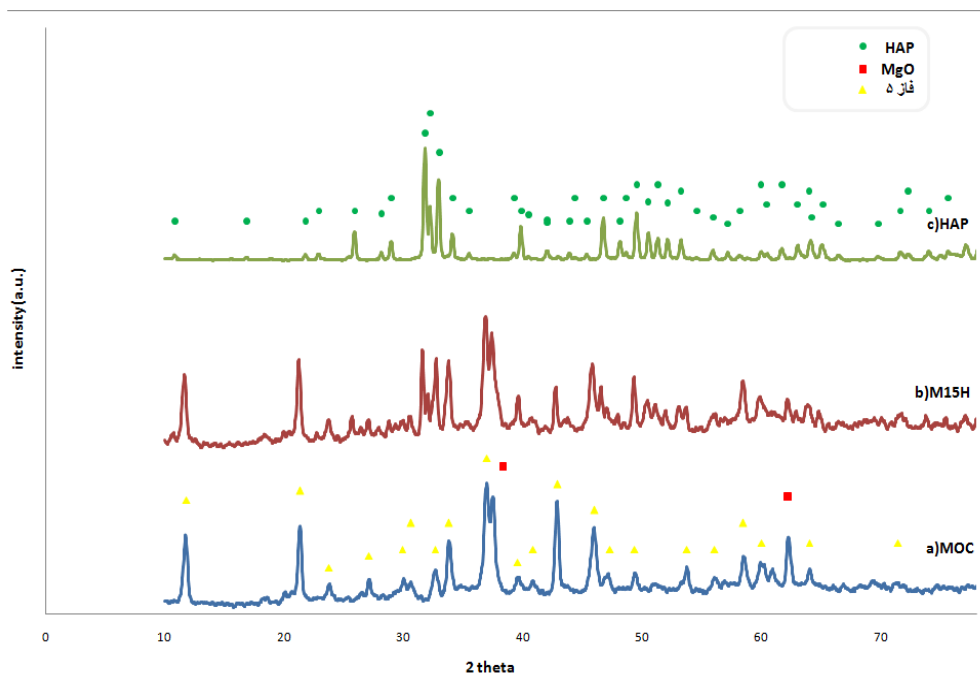
از نظر الگوی پراش هر سه نمونه سیمان سورل با ۱۵ درصد وزنی نانو کریستال هیدروکسی آپاتیت یکسان بوده همانطور که مشاهده می‌شود فاز اصلی تشکیل شده در ترکیب M15H فاز کریستالی ۵ است که عامل اصلی استحکام در این سیمان‌ها محسوب می‌شود. فاز بعدی، فاز منیزیم اکسید باقیمانده است به دلیل این که واکنش‌ها بطور کامل تمام ذرات MgO را مصرف نکرده‌اند. فاز بعدی هیدروکسی آپاتیت است که نقش پرکننده دارد.

همانطور که از شکل (۵) مشاهده می‌شود با افزایش زمان کیورینگ از ۱۰ به ۳۰ روز، استحکام فشاری نمونه‌ها افزایش پیدا می‌کند. با افزایش زمان کیورینگ فرصت بیشتری برای انجام واکنش‌های سیمانی و تشکیل فازهای کریستالی هیدراته برای سیمان فراهم می‌شود در نتیجه فاز ۵ بیشتری تشکیل می‌شود و استحکام فشاری نمونه‌ها با افزایش زمان کیورینگ افزایش می‌یابد. اما استحکام فشاری ترکیب M15H نسبت به ترکیب MOC با گذشت زمان بیشتر تغییر می‌کند. از آنجایی تشکیل فاز ۵ همراه با آزاد شدن گرمای بسیار زیادی است و خروج این گرما از قطعه موجب ایجاد میکرو ترک‌های بر روی سطح قطعه می‌شود اما اضافه کردن نانو کریستال هیدروکسی آپاتیت موجب می‌شود که واکنش‌ها با فرصت بیشتر و در زمان طولانی‌تری انجام شوند بنابراین گرمای حاصل از تشکیل فاز ۵ در زمان طولانی‌تری آزاد می‌شود در نتیجه از ایجاد میکرو ترک به دلیل خروج سریع گرما جلوگیری می‌شود و استحکام فشاری نسبت به ترکیب MOC افزایش می‌یابد [۱۲].

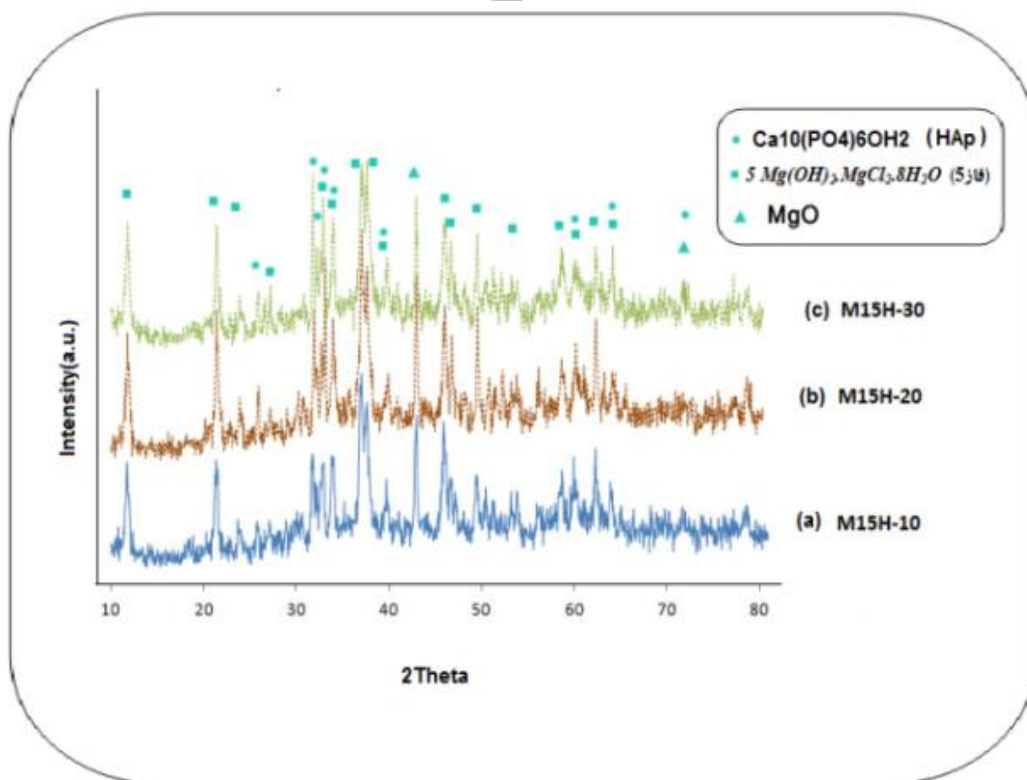
۳-۳ نتایج و تحلیل آنالیز پراش پرتو ایکس نمونه‌های سیمان ساخته شده

شکل (۶) الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) ترکیبات نمونه شاهد (سیمان سورل) و نمونه سیمان سورل حاوی ۱۵ درصد وزنی نانو کریستال هیدروکسی آپاتیت در دمای اتاق و زمان کیورینگ ۱۳ روزه را نشان می‌دهد. فازهای تشکیل شده در ترکیب نمونه شاهد سیمان سورل، فاز ۵ $(5Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O)$ و اکسید منیزیم واکنش نکرده است. پیک‌های فاز ۵ و اکسید منیزیم واکنش نکرده به ترتیب همخوانی مناسبی با پیک‌های ایجاد شده با شماره کارت استاندارد JCPDS 00-007-0420 و JCPDS 00-004-0829 دارند.

فازهای تشکیل شده در ترکیب نمونه سیمان سورل با ۱۵ درصد وزنی نانو کریستال هیدروکسی آپاتیت، اکسید منیزیم واکنش نکرده، فاز ۵: $(5 Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O)$ و هیدروکسی

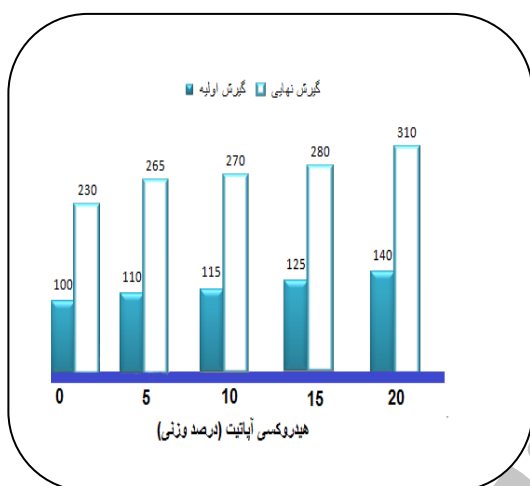


شکل (۶): طیف‌های آنالیز پراش پرتو ایکس (a): نمونه شاهد (سیمان سورل)، (b): نمونه سیمان سورل با ۱۵ درصد وزنی نانو کریستال هیدروکسی آپاتیت در دمای کیورینگ ۲۵ درجه سانتی گراد، (c): هیدروکسی آپاتیت مشتق شده از استخوان



شکل (۷): طیف‌های آنالیز پراش پرتو ایکس نمونه‌های سیمان سورل با ۱۵ درصد وزنی نانو کریستال هیدروکسی آپاتیت در دمای کیورینگ ۲۵ درجه سانتی گراد و زمان کیورینگ: (a) ۱۰ روزه، (b) ۲۰ روزه و (c) ۳۰ روزه

که با افزایش زمان گیرش واکنش های تشکیل فازهای سوزنی فرصت کافی برای تشکیل پیدا خواهند کرد، در نتیجه فازهای سوزنی بیشتری تشکیل می شود و استحکام فشاری افزایش پیدا می کند و کاملاً مطابق با نتایج استحکام فشاری می باشد. اما ترکیب M20H دارای زمان گیرش بسیار طولانی است و استفاده از آن عملی نیست و ترکیب M15H دارای زمان گیرش مناسبی بوده و در زمان ۲۸۰ دقیقه به ترکیب سفتی تبدیل می شود.



شکل (۸): زمان گیرش نمونه سیمان سورل با درصد های وزنی مختلف نانو کریستال هیدروکسی آپاتیت در دمای اتاق

جدول (۲) نتایج مربوط به درصد تخلخل، حلالیت در آب، دانسیته بالک و جذب آب نمونه های سیمانی را نشان می دهد. با افزایش درصد وزنی نانو کریستال هیدروکسی آپاتیت، درصد تخلخل کاهش و دانسیته افزایش پیدا می کند. طبق بحث های صورت گرفته در بخش های قبلی، نانو کریستال هیدروکسی آپاتیت با پر کردن فضاهای خالی موجب کاهش تخلخل و افزایش دانسیته سیمان می شوند و در نتیجه استحکام فشاری را افزایش می دهند. با افزایش درصد وزنی نانو کریستال هیدروکسی آپاتیت، درصد جذب آب و حلالیت در آب کاهش می یابد. درصد جذب آب رابطه مستقیمی با میزان تخلخل و حفرات موجود در سیستم دارد به طوریکه با کاهش تخلخل، درصد جذب آب کاهش پیدا می کند. تخلخل ها و

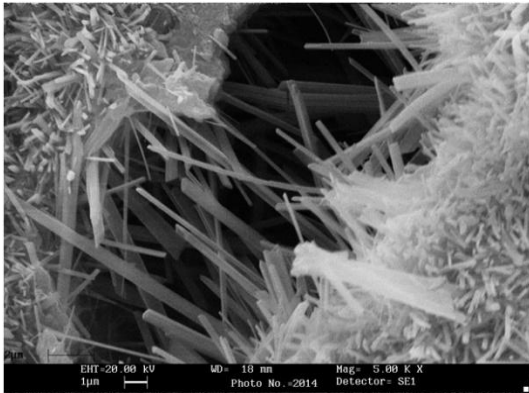
از نظر الگوی پراش هر سه نمونه سیمان سورل با ۱۵ درصد وزنی نانو کریستال هیدروکسی آپاتیت یکسان بوده همانطور که مشاهده می شود فاز اصلی تشکیل شده در ترکیب M15H فاز کریستالی ۵ است که عامل اصلی استحکام در این سیمان ها محسوب می شود. فاز بعدی، فاز منیزیم اکسید باقیمانده است به دلیل این که واکنش ها بطور کامل تمام ذرات MgO را مصرف نکرده اند. فاز بعدی هیدروکسی آپاتیت است که نقش پرکننده دارد.

ولی نتایج نشان می دهد که در الگوی ۱۰ روزه، شدت فاز اکسید منیزیم نسبت به الگوهای ۲۰ و ۳۰ روزه بیشتر است و این پدیده نشان دهنده این است که با گذشت زمان مقدار اکسید منیزیم بیشتری با کلرید منیزیم واکنش داده است و بعد از مدت زمان مشخص، فازهای ژله ای تشکیل شده به فازهای هیدراته کریستالی تغییر فاز داده و در نهایت مقدار بیشتری فاز کریستالی ۵ را تشکیل می دهد و استحکام فشاری افزایش می یابد. تشکیل بهینه مقدار کریستال های فاز ۵ در سیستم سیمانی اکسی کلرید منیزیم، مطلوب است و قفل شدن مکانیکی و متراکم بودن این فاز، میتواند از دلایل اصلی استحکام این نوع از سیمان ها باشد. نتایج استحکام فشاری در شکل (۵) نیز حاکی از این بود با افزایش زمان کیورینگ از ۱۰ به ۳۰ روز، استحکام نمونه ها افزایش پیدا می کند. نمونه های با زمان کیورینگ ۳۰ روزه دارای بیشترین مقدار استحکام فشاری می باشند.

۳-۴- بررسی نتایج مربوط به زمان گیرش، حلالیت، دانسیته، تخلخل، جذب آب

شکل (۸) نتایج زمان گیرش نمونه سیمان سورل و ترکیب آن با نانو کریستال هیدروکسی آپاتیت را نشان می دهد.

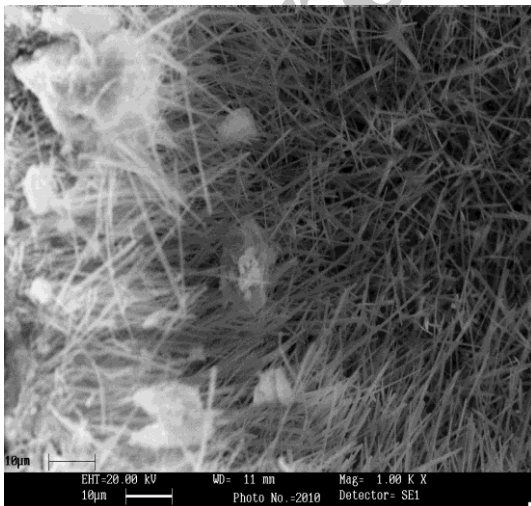
با افزایش درصد وزنی نانو کریستال هیدروکسی آپاتیت زمان گیرش افزایش پیدا می کند. افزودن نانو کریستال هیدروکسی آپاتیت به سیمان سورل مانع حل شدن آنیون ها و کاتیون های سیمان می شود، بنابراین در لحظات اولیه تشکیل فاز ۵ به تاخیر افتاده و بنابراین زمان گیرش نیز به تاخیر می افتد [۱۳]. از آنجایی



شکل(۹): تصویر میکروسکوپ الکترونی سیمان نمونه شاهد MOC

با توجه به شکل کریستال‌های سوزنی که طول و دارای ساختار ریزی هستند مربوط به کریستال‌های فاز ۵ می‌باشد. استحکام ناشی از کریستال‌های فاز ۵ نیز به علت انعطاف ناپذیری و مستقیم بودن آن نسبت داده شده است.

تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه M15H در شکل (۱۰) نشان داده شده است. همانطور که در شکل (۱۰) مشاهده می‌شود این نمونه از دو فاز در کنار هم تشکیل شده است که در تصاویر SEM به دلیل متفاوت بودن کنتراست از یکدیگر متمایز می‌شوند. همان طور که مشاهده می‌شود در کنار فاز کریستالی و سوزنی شکل ۵، فاز نانو کریستال هیدروکسی آپاتیت (ذرات سفید رنگ) نیز وجود دارد.



شکل(۱۰): تصویر میکروسکوپ الکترونی سیمان نمونه M15H

حفرات به علت انرژی سطحی زیاد، مکانی برای جوانه زنی فازهای سوزنی محسوب می‌شوند [۱۴] اما به دلیل پر شدن این مکان‌ها توسط نانو کریستال‌های هیدروکسی آپاتیت تماس مولکول‌های آب با فازهای سوزنی شکل کاهش پیدا می‌کند در نتیجه حلالیت در آب فازهای سوزنی شکل کاهش پیدا می‌کند. با توجه به نتایج حاصل از استحکام فشاری و زمان گیرش ترکیب M15H به عنوان بهترین ترکیب انتخاب گردید.

جدول(۲): تغییرات درصد تخلخل، درصد حلالیت در آب، دانسیته بالک و درصد جذب آب نمونه‌های سیمان سورل با درصد‌های وزنی مختلف

نانو کریستال هیدروکسی آپاتیت

نمونه	تخلخل	دانسیته بالک	جذب آب	حلالیت در آب
MOC	۲۷/۴۱	۱/۶۹	۷/۳۸	۲۱/۵۷
M5H	۲۲/۳۲	۱/۷۱	۷/۱۵	۱۷/۹۲
M10H	۱۸/۲۹	۱/۷۵	۶/۵۴	۱۶/۸۲
M15H	۱۰/۲۹	۱/۸۲	۶/۰۹	۱۵/۵۴
M20H	۹/۰۵	۱/۸۵	۵/۰۳	۱۳/۲۵

۳-۵- نتایج و تحلیل SEM نمونه‌های سیمان ساخته شده

بررسی ریز ساختمانی از نمونه سیمان سورل شاهد و نمونه دارای استحکام فشاری بالا توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی در شکل‌های ۹ و ۱۰ آورده شده است. با توجه به تصویر میکروسکوپ الکترونی ترکیب MOC در شکل (۹) یک نوع مورفولوژی سوزنی مشاهده می‌شود، که با توجه به نتایج حاصل از الگوی XRD این سیمان، فاز کریستالی ۵ در این سیمان تشکیل شده است.

[4] D. Deng & C. Zhang, "The formation mechanism of the hydrate phases in magnesium oxychloride cement", *Cem. Concr. Res.*, Vol. 29, pp. 1365–1371, 1999.

[5] Kanesaka, "Vibrational spectra of magnesia cement, phase 3", *J. Raman Spectrosc.*, Vol. 32, pp. 361–367, 2001.

[6] W F. Cole & T. Demediuk, "X-ray thermal and Dehydration Studies on Magnesium Oxychloride", *Aust. J Chem.*, Vol. 8, pp. 234–237, 1955.

[7] Li. Zongjin, "Influence of molar ratios on properties of magnesium oxychloride cement", *Cem. Concr. Res.*, Vol. 37, pp. 866–870, 2007.

[8] B. Tooper & L. Cartz, "Structure and Formation of Magnesium Oxychloride Sorel Cements", *Nat Phys Sci.*, Vol. 211, pp. 64–66, 1966.

[۹] ا. منشی، س. سلطان‌عطار، "بکارگیری روشی نوین در اندازه‌گیری نانو ذرات با استفاده از رابطه شرر و پراش پرتو ایکس"، فصلنامه علمی پژوهشی مهندسی مواد مجلسی، سال دوم، شماره ششم، ص ۹–۱۸، ۱۳۸۷.

[10] Monshi, M. Foroughi & M. Monshi "Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD" *Scientific Research*, Vol. 2, No. 3, pp. 154–160, 2012.

[11] P. Shipman, G. Foster & M. Schoeninger, "Burnt Bones and Teeth: An Experimental Study of Color, Morphology, Crystal Structure and Shrinkage", *Journal of Archaeological Science*, Vol. 11, pp. 307–325, 1984.

[۱۲] ی. کریمی، "شناسایی و بررسی کامپوزیت نانو و میکرو ذرات سیلیسیم کاربرد با زمینه سرامیکی پیوندهای سیمانی"، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، ۱۳۸۹.

[۱۳] پ. مهتا و ج. م. مونتته نیرو، ترجمه ع. رضانیانپور، پ. قدوسی و ا. گنجیان، "ریزساختار، خواص، و اجزای بتن (تکنولوژی بتن پیشرفته)"، چاپ اول، ص. ۳۴۱–۳۶۰، انتشارات دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تابستان ۱۳۸۳

[14] Monshi & M. Kalantar, "Investigation of sintering

با توجه به این تصویر و نتایج استحکام فشاری بقیه نمونه‌ها به نظر می‌رسد که ذرات هیدروکسی آپاتیت نقش پرکننده (فیلر) را ایفا کرده و با پر کردن خلل و فرج و حفرات زمینه سیمان باعث بهبود استحکام فشاری شده‌اند [۳].

۴- نتیجه گیری

۱- نتایج شرر اصلاح شده نشان داد هیدروکسی آپاتیت تولید شده در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد نانو کریستال می‌باشد.

۲- افزودن نانو کریستال هیدروکسی آپاتیت تا ۱۵ درصد وزنی با پر کردن فضاهای خالی موجب افزایش استحکام سیمان می‌شود.

۳- نتایج الگوی پراش اشعه ایکس نمونه سیمان سورل حاوی نانو کریستال هیدروکسی آپاتیت نشان داد که در این نمونه فاز ۵ حاصل شده است و شدت فاز کریستالی و سوزنی شکل ۵ در این نمونه بیشتر از نمونه سیمان سورل می‌باشد.

۴- با افزایش زمان کیورینگ از ۱۰ به ۳۰ روز، استحکام نمونه افزایش پیدا می‌کند. نمونه با زمان کیورینگ ۳۰ روز دارای بیشترین مقدار استحکام فشاری می‌باشند.

۵- تصاویر SEM نمونه‌های سورل به همراه هیدروکسی آپاتیت نشان می‌دهد که دو فاز در کنار هم تشکیل شده است که فاز اول مربوط به زمینه سوزنی شکل فاز کریستالی ۵ و فاز دوم که در فاز اول قرار گرفته مربوط به نانو کریستال هیدروکسی آپاتیت می‌باشد و مطابق با نتایج XRD می‌باشد.

۵- مراجع

[1] J. Yunsong, "A new type of light magnesium cement foamed material", *J. Mater. Lett.*, Vol. 56, pp. 353–356, 2002.

[2] A. K. "Misra, Magnesium oxychloride cement concrete", *J. Mater. Sci.* vol. 30, pp. 239–246, 2007.

[3] G. Li & Y. Yu, "Experimental study on urban refuse / magnesiumoxychloride cement compound floor tile", *Cem. Concr. Res.*, vol. 33, pp. 1663–1668, 2003.

in Chamotte Refractory”, European ceramic, Vol. 3, pp. 271-276, 1993.

۶- پی نوشت

-
- [1] Magnesium Oxychloride Cement
[2] Sorel

Archive of SID