



## بررسی عوامل فرآیندی در سنتز سیمان $Ca_7ZrAl_6O_{18}$ به روش حالت جامد به منظور حذف فازهای ثانویه نامطلوب

فصلنامه  
سرامیک ایران

سارا قربانی<sup>۱</sup>، رحیم نقی زاده<sup>۲</sup>، حمیدرضا رضایی<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> کارشناسی ارشد مهندسی مواد، گرایش سرامیک، دانشکده مهندسی مواد و

متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

<sup>۲</sup> عضو هیئت علمی رشته مهندسی مواد، گرایش سرامیک، دانشکده مهندسی مواد و

متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

<sup>۳</sup> عضو هیئت علمی رشته مهندسی مواد، گرایش سرامیک، دانشکده مهندسی مواد و

متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران



نویسنده مسئول:

دکتر رحیم نقی زاده

نویسنده اول:

مهندس سارا قربانی

دانشگاه علم و صنعت ایران

نوع مقاله: پژوهشی

صفحه‌های: ۸۵ تا ۹۳

شاپا چاپی: ۳۳۵۱-۱۷۳۵

شاپا الکترونیکی: ۳۰۹۷-۲۷۸۳

زبان نشریه: فارسی

دسترس پذیر در نشانی:

www.JICERS.ir

تاریخ دریافت:

۱۴۰۰/۱۲/۲۱

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۱/۱۱/۰۴

magnizadeh@just.ac.ir

DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.4.16.3

**چکیده:** یکی از انواع سیمان‌های هیدرولیک برای پرکردن ریشه دندان و استخوان سیمان آلومینات زیرکونیوم کلسیم  $Ca_7ZrAl_6O_{18}$  با علامت اختصاری  $C_7A_3Z$  است که کاربرد دیرگدازی نیز دارد. در این پژوهش با استفاده از پودرهای کلسیم کربنات، آلومینا و زیرکونیای تجاری و پس از آسیاب کردن به مدت ۴ تا ۶ ساعت و پخت در دماهای ۱۴۰۰-۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت شش ساعت سیمان  $C_7A_3Z$  سنتز شدند. پراش اشعه ایکس نشان داد که در دماهای زیر ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد فازهای  $CaO, CaZrO_3, C_7A_3Z, C_3A, C_{12}A_7$  وجود دارند که در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد تقریباً سیمان فقط فاز آلومینات زیرکونیوم کلسیم دارد. زمان گیرش این سیمان کم‌تر از ۵ دقیقه بود که با افزودن اسیدستیریک قابل تنظیم به زمان‌های بیشتر نیز است. فازهای هیدراته این سیمان شامل فازهای مختلف  $Al(OH)_3, C_3AH_6$  و شبیه آن‌ها بود که با استفاده از آنالیز حرارتی همزمان (STA) اطلاعات بیش‌تری از رفتار آن‌ها به دست آورد. ریزساختار نمونه‌های هیدراته شده نیز به خوبی تشکیل و رشد فازهای هیدراته را نشان داد. استحکام فشاری سه روزه و هفت روزه نمونه‌ها به ترتیب برابر ۴۸ و ۴۰ مگا پاسگال بوده است.

**کلمات کلیدی:** سیمان آلومینات زیرکونیوم کلسیم، سنتز حالت جامد، هیدراتاسیون سیمان، سیمان دندان، فازهای هیدراته.

### ۱- مقدمه

سیمان‌های مختلفی برای استفاده در پرکردن دندان و استخوان به صورت تجاری عرضه می‌شوند یا اینکه در مراحل مختلف تحقیقاتی در حال بررسی هستند. این سیمان‌ها در دسته‌های مختلف فسفاتی، سیلیکات کلسیمی، آلومینات کلسیمی و غیره به صورت تنهایی، ترکیبی یا کامپوزیتی، پوشش و حاوی کاتیون‌ها و آنیون‌های جایگزین شده مطرح هستند. سیمان‌های فسفات کلسیمی از قبیل تری کلسیم فسفات نوع آلفا و بتا با مکانیزم‌های اسید-باز یا هیدرولیز موجب ایجاد آپاتیت و بروشیت می‌شوند [۱]. دینگ و همکارانش [۲] سیمان سیلیکات کلسیمی حاوی دو جز پودری سیلیکات کلسیمی و محلول فسفات آمونیوم را به عنوان



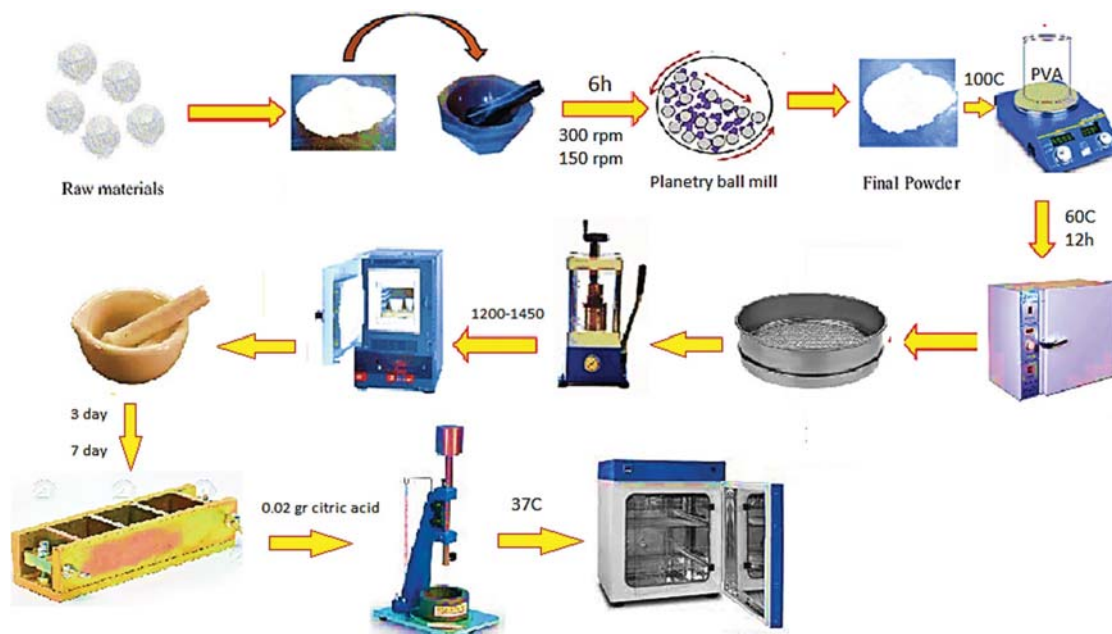
سیمان استخوان معرفی کردند. آن‌ها از روش سل ژل پودر سیلیکات کلسیم حاوی فازهای مختلف و لاستونیت  $\text{CaSiO}_3$  و سیلیکات دی کلسیم  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  را تهیه کردند. باربوسا و همکارانش [۳] بر روی سیمان آلومینات کلسیم و استرانسیوم برای تعمیر ریشه دندان کار کردند. آن‌ها در واقع این سیمان‌ها را به منظور کاربرد به جای پودرهای حاوی سیمان‌های سیلیکاتی در اگریگیت‌های معروف به MTA که معمولاً حاوی ذرات سیمان سیلیکاتی و مواد اوپک کننده رادیوگرافی مثل اکسید بیسموت است طراحی کردند. در واقع سیمان آن‌ها حاوی فازهای  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  و  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ( $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ) بود که آلومینات استرانسیوم نقش دوگانه سیمان و رادیواپسی فایر را دارد. برای به دست آوردن خمیر سیمان آن‌ها از مخلوط آب و پلی اتیلن گلیکول استفاده کردند.

برای حل مشکل افزودن مواد اوپک کننده رادیوگرافی مثل اکسید بیسموت، اکسیدروی و زیرکونیا به سیمان‌های بر پایه سیلیکات کلسیمی پرکننده ریشه دندان، پیشنهاد سیمان درسیستم  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  گردیده است [۴]. در این سیستم ترکیب آلومینات زیرکونیوم کلسیم  $\text{Ca}_7\text{ZrAl}_6\text{O}_{18}$  ( $\text{C}_{7\text{A}_3\text{Z}}$ ) وجود دارد که هم برای کاربرد در جرم‌های ریختنی دیرگداز و هم سیمان پرکننده دندان مورد توجه قرار گرفته است [۴، ۵]. رفتار هیدراسیونی سیمان  $\text{C}_{7\text{A}_3\text{Z}}$  شبیه  $\text{C}_3\text{A}$  است. البته گیرش ناگهانی اولیه فاز  $\text{C}_3\text{A}$  را ندارد [۴]. بعد از هیدراتاسیون فاز اصلی هیدراته دردمای بالای ۴۰ درجه سانتی‌گراد  $\text{C}_3\text{AH}_6$  به همراه مقداری  $\text{CaZrO}_3$  است و در دماهای پایین‌تر فازهای  $\text{C}_2\text{AH}_8$ ،  $\text{C}_4\text{AH}_{19}$ ،  $\text{C}_2\text{AH}_8$ ،  $\text{CAH}_{10}$  نیز وجود دارند [۴]. روش‌های مختلفی برای سنتز سیمان  $\text{C}_{7\text{A}_3\text{Z}}$  به تنهایی یا مخلوط با سیمان‌های آلومینات کلسیم وجود دارد. کانگ و همکارانش [۴] از روش واکنش‌های حالت جامد (مخلوط پودرها) برای سنتز سیمان آلومینات زیرکونیوم کلسیم استفاده کردند. آن‌ها دو سری مواد اولیه شامل مخلوط  $\text{CaCO}_3$  و  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{ZrO}_2$  و مخلوط  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{ZrO}(\text{NO}_2)_3$  و  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  را پس از مخلوط کردن در دماهای مختلف پخت کردند. نتایج کار آن‌ها حاکی از آن بود که در سری مخلوط اول فازهای  $\text{C}_{7\text{A}_3\text{Z}}$  و  $\text{CaZrO}_3$  پس از پخت در حوالی ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد و در سری مخلوط دوم فاز  $\text{C}_{7\text{A}_3\text{Z}}$  پس از پخت در ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد حاصل می‌گردد. مادج و همکاران [۷] از روش هم‌رسوبی با استفاده از مواد اولیه نیترات آلومینیوم، نیترات کلسیم و نیترات اکسی زیرکونیوم فاز  $\text{C}_{7\text{A}_3\text{Z}}$  را پس از کلسیناسیون در ۹۰۰-۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد تهیه کردند.

هدف از این تحقیق، بررسی عوامل موثر بر سنتز  $\text{C}_{7\text{A}_3\text{Z}}$  به روش مخلوط پودرها، کاهش فازهای جانبی سنتز و بررسی خواص سیمانی آن می‌باشد. مرور منابع مطالعاتی نشان داد که هنوز در مورد سنتز و عوامل موثر بر آن، فازهای جانبی و همچنین فازهای سیمانی به ویژه در ارتباط با کاربردهای پزشکی اطلاعات کافی وجود ندارد.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

با توجه به اینکه از روش سنتز حالت جامد استفاده شده است از پودرهای آلومینا (فاز آلفا)، کربنات کلسیم و زیرکونیا (فاز مونوکلینیک) تجاری با دانه‌بندی متوسط ۲۰ تا ۳۰ میکرون با نسبت مولی مناسب برای رسیدن به ترکیب  $\text{C}_{7\text{A}_3\text{Z}}$  و  $\text{C}_3\text{A}$  استفاده شد. به منظور همگن کردن مخلوط‌ها از آسیاب ماهواره‌ای شرکت SanatCeram با سرعت چرخش ۱۵۰ دور بر دقیقه به مدت ۴ و ۶ ساعت با نسبت وزنی گلوله به پودر ۴ به ۱ استفاده شد. البته در حین مخلوط کردن آسیاب نیز انجام می‌شود. به منظور بهتر انجام شدن واکنش‌ها مخلوط حاصله به شکل قرص‌هایی با قطر ۱/۷ سانتی‌متر و ارتفاع ۰/۵ سانتی‌متر شکل داده شد. عملیات پخت نمونه‌ها در دماهای مختلف ۱۴۰۰-۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶ ساعت و نرخ ۱۰ دقیقه بر ساعت در کوره الکتریکی انجام گردید. سرمایش نمونه‌ها در درون کوره خاموش شده و به آرامی در اتمسفر معمولی رخ داد و پس از پخت، نمونه‌ها آسیاب شده و از الک مش ۲۵۰ عبور داده شد. از نمونه‌ها الگوی پراش اشعه ایکس با دستگاه burker با گام زاویه‌ای ۰/۰۲ تهیه شد. پس از تثبیت شرایط تهیه نمونه‌های سیمان  $\text{C}_{7\text{A}_3\text{Z}}$  به مقدار کافی سنتز شده و سپس برای آزمایش گیرش با سوزن ویکت، آنالیز حرارتی همزمان STA با دستگاه مدل PerkinElmer8000 و همچنین بررسی ریزساختاری با استفاده از میکروسکوب الکترونی روبشی SEM مدل VEGA-II-Tescan انجام گرفت. استحکام فشاری نمونه‌ها با دستگاه آزمون استحکام فشاری مدل Controls(Pilot3)، ایتالیا انجام گرفت. در شکل ۱ طرحواره‌ای از نحوه کار آورده شده است.

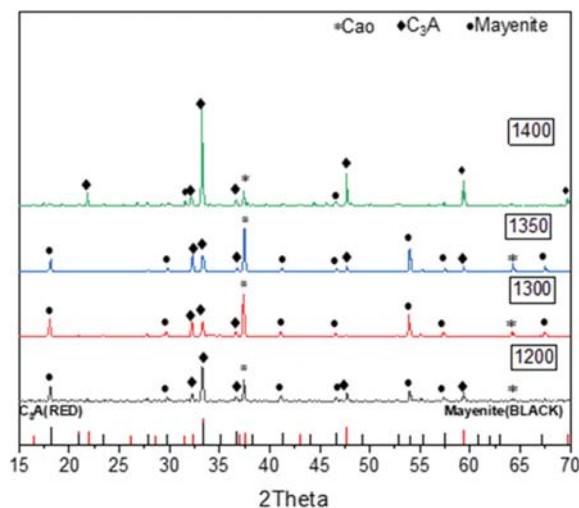


شکل ۱: طرحواره ای از فرایند ساخت نمونه‌های سیمان آلومینات کلسیم زیرکونیوم

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- بررسی سنتز سیمان

ابتدا سیمان  $C_3A$  سنتز شد که در شکل ۲ تاثیر دمای پخت از  $1200-1400$  درجه سانتی‌گراد به روی مخلوط کربنات کلسیم و آلومینای آلفا پس از ۴ ساعت آسیاب ماهواره‌ای نشان داده شده است. رفتار سیمان آلومینات زیرکونیوم کلسیم شباهت زیادی به رفتار سیمان تری کلسیم آلومینات دارد و سنتز آن می‌تواند گام ابتدایی در بررسی رفتار سیمان هدف و شناسایی میزان پارامترهای موثر بر تشکیل آن باشد.

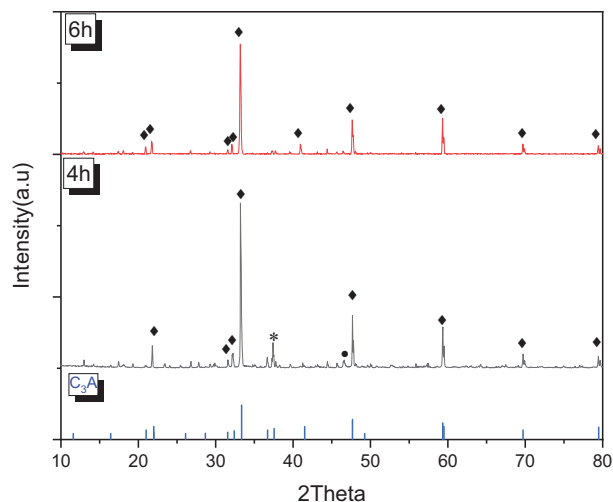


شکل ۲: الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه‌های  $C_3A$  با زمان آسیاب چهار ساعت و پس از پخت در دماهای مختلف به مدت ۶ ساعت

همانطور که مشاهده می‌شود در ترکیب سنتز شده در دماهای مختلف فازهای  $C_3A$  و فاز ماینیت ( $Ca_{12}Al_{14}O_{32}$ ) و مقدار

جزئی فاز باقی مانده کلسیت CaO وجود دارد که با افزایش دما تا ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد هم میزان فاز باقی مانده کلسیت و هم فاز  $C_{12}A_7$  کم می‌شود و میزان فاز  $C_3A$  بیش‌تر می‌شود.

در شکل ۳ تاثیر زمان آسیاب ماهواره‌ای ۶ ساعته نسبت به چهار ساعته بر روند کامل شدن واکنش تشکیل فاز  $C_3A$  در دمای ۱۴۰۰ درجه به مدت شش ساعت آورده شده است. با آسیاب به دلیل کاهش اندازه ذرات و افزایش سطح مخصوص واکنش بهتر انجام می‌گردد به طوری‌که کلسیای باقیمانده تقریباً در الگوی پراش اشعه ایکس شکل ۳ نمونه ۶ ساعت آسیاب شده مشاهده نمی‌شود.



شکل ۳: الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه  $C_3A$  با زمان آسیاب مخلوط مواد اولیه چهار و شش ساعت پس از پخت در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت شش ساعت

محمد و همکارش [۸]، بر روی سنتز  $C_3A$  از مخلوط کلسیت و آلومینای آلفا و در برخی فرمول‌ها  $Al(OH)_3$  با روش حالت جامد مطالعه کردند. دمای سنتز آن‌ها مابین ۱۳۵۰-۱۱۵۰ درجه سانتی‌گراد در زمان‌های مختلف تا ۲۴ ساعت بود. آن‌ها مشاهده کردند که در دماهای پایین و زمان‌های کم فازهای میانی  $C_3A$  و  $C_{12}A_7$  وجود دارد ولی در زمان‌های بالا و دمای بالای ۱۳۵۰ درجه سانتی‌گراد میزان فاز  $C_3A$  بسیار بیش‌تری حاصل شد. بنابراین به نظر می‌رسد که در پژوهش حاضر، تشکیل  $C_3A$  با روند بهتری انجام شده است و میزان فاز باقی‌مانده اکسید کلسیم تقریباً صفر است.

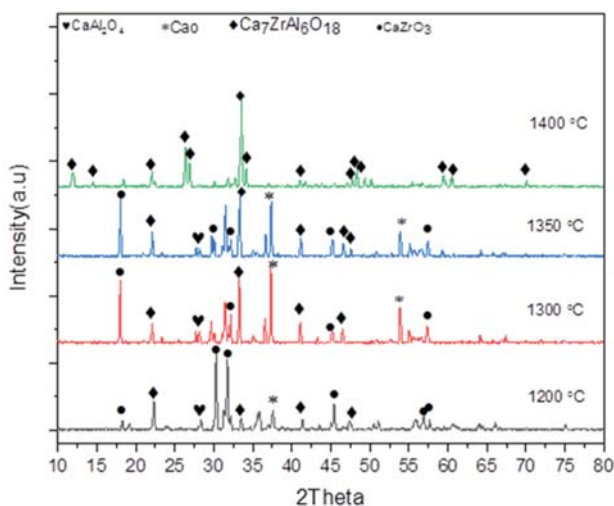
پس از اطمینان از روش اتخاذ شده برای سنتز حالت جامد سیمان، مخلوط کربنات کلسیم، آلومینای آلفا و زیرکونیای ارتورومبیک آسیاب شده به مدت ۶ ساعت و به صورت قرص درآمد در دماهای ۱۴۰۰-۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶ ساعت سنتز شد. پس از آسیاب، الگوی پراش اشعه ایکس آن‌ها تهیه شد که نتایج در شکل ۴ دیده می‌شود.

همانطور که در شکل ۴ نشان می‌دهد فازهای حاصله در دماهای کم‌تر از ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، فازهای  $CaZrO_3$ ، ماینیت  $CaO \cdot Al_2O_3$ ، فاز باقی‌مانده  $CaO$  و فاز مورد نظر آلومینات زیرکونیوم کلسیم  $C_7A_3Z$  است که با افزایش دما به ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، فاز آلومینات زیرکونیوم کلسیم فاز عمده می‌گردد.

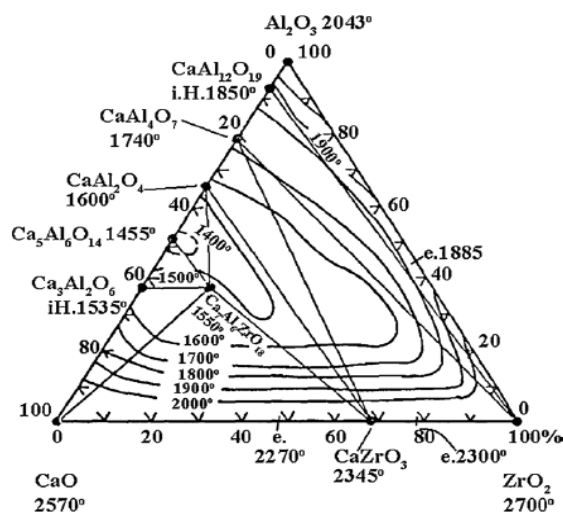
کانگ و همکارانش [۴] از دو سری مواد اولیه یکی شامل کربنات کلسیم، زیرکونیا و آلومینا و دیگری شامل نیترات‌های آن‌ها و با روش حالت جامد، سیمان آلومینات زیرکونیوم کلسیم تهیه کردند که در کار آن‌ها در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد فازهای  $CaZrO_3$ ،  $C_3A$  و مواد واکنش نکرده  $CaO$ ،  $ZrO_2$ ،  $Al_2O_3$  وجود داشت که در ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به فاز اصلی  $C_7A_3Z$  و فاز فرعی  $CaZrO_3$  تبدیل گردید.

برای بررسی بیش‌تر به دی‌گرام سه‌جزئی  $CaO-Al_2O_3-ZrO_2$  مطابق شکل ۵ مراجعه می‌گردد. در این تحقیق درصدها مطابق ترکیب تئوری آلومینات زیرکونات کلسیم انتخاب گردید. هنگام حرارت دادن کربنات کلسیم در دمای بالای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد به اکسید

کلسیم تبدیل می‌گردد و در دمای بالای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد زیر کونیای منوکلینیک به تتراگونال تبدیل می‌گردد و آلومینای الفا تغییر نمی‌کند. مطابق الگوهای پراش اشعه ایکس شکل ۴ و همچنین گزارش منابع [۴] در دماهای زیر ۱۴۰۰ درجه احتمال تشکیل فازهای مختلف از واکنش مابین پودرهای  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{CaO-ZrO}_2$  علاوه بر سیستم سه‌جزئی مورد نظر وجود دارد. مطابق دیاگرام شکل ۵ ترکیب‌های دوتایی پیرامون ترکیب آلومینات زیر کونیم کلسیم  $\text{C}_{7\text{A}_3\text{Z}}$  ترکیب‌های  $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_5\text{A}_3$ ,  $\text{C}_3\text{A}$  و  $\text{CA}$  می‌باشند که تحقیقات مختلف و این تحقیق همگی دلالت بر تشکیل فاز زیر کونات کلسیم و فازهای مختلف آلومینات کلسیم علاوه بر فازهای آلومینات زیر کونیم کلسیم در دماهای مابین هزار تا هزار و چهارصد درجه سانتی‌گراد دارد. به نظر می‌رسد که پس از تشکیل فازهای دوتایی، آن‌ها با واکنش با فازهای باقی‌مانده از مواد اولیه به تدریج تبدیل به فاز  $\text{C}_{7\text{A}_3\text{Z}}$  می‌شوند و تلاش بر این هست تا با تدابیری فازهای باقی‌مانده دوتایی بیش‌تر کاهش یابد [۵].



شکل ۴: الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه  $\text{C}_{7\text{A}_3\text{Z}}$  با زمان آسیاب شش ساعت و پخت شده در دماهای مختلف به مدت ۶ ساعت



شکل ۵: دیاگرام سه‌جزئی  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  [۵]

### ۳-۲- نتایج هیدراتاسیون سیمان

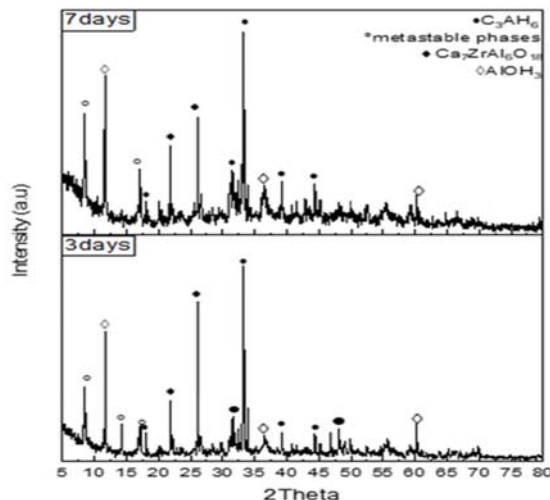
به منظور بررسی خواص سیمانی ابتدا زمان گیرش نهایی بدون کندکننده گیرش و سپس با افزودن اسید سیتریک به عنوان کندکننده گیرش به دست آمد که همانطور که در جدول ۱ مشاهده می‌گردد می‌توان با تنظیم درصد کندکننده و نسبت آب به سیمان زمان

گیرش دلخواه را به دست آورد. دانستن زمان گیرش در پر کردن دندان و بازسازی استخوان به جراح فرصت ترمیم و همچنین فرصت بستن بافت پیرانون آن را یادآوری می‌کند.

جدول ۱: نتایج زمان گیرش نهایی سیمان C7A3Z با تغییر نسبت آب به سیمان و درصد کندکننده

نسبت وزنی آب به سیمان	مقدار کندکننده (درصد وزنی)	زمان گیرش نهایی (دقیقه)
۰/۴	۰	۱۵
۰/۶	۰/۵	۶۰
۰/۴	۰/۵	۳۵
۰/۴	۰/۲	۲۸

در سیمان‌های تری‌کلسیم فسفات برای کاربرد در دندانپزشکی نیز زمان‌های گیرش کمتر از ۲۰ دقیقه گزارش شده است [۹-۱۱]. همچنین کاربرد اسیدسیتریک به عنوان کندکننده در سایر سیمان هانیز گزارش شده است [۱۲]. از پودرهای هیدراته شده سیمان آلومینات زیرکونیوم کلسیم پس از گذشت زمان ۳ و ۷ روز آزمون پراش اشعه ایکس گرفته شد که نتایج در شکل ۶ آورده شده است.

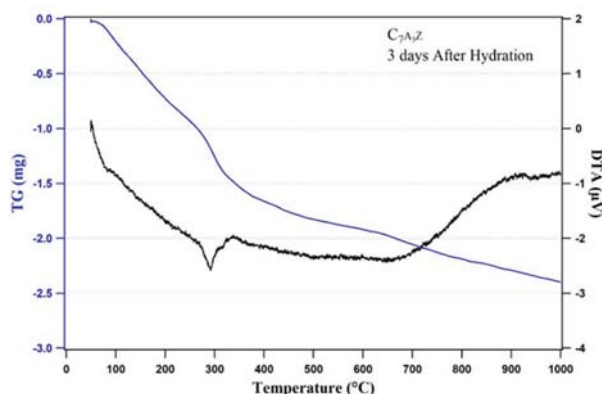


شکل ۶: الگوی پراش اشعه ایکس سیمان هیدراته آلومینات زیرکونیوم کلسیم پس از گذشت ۳ و ۷ روز

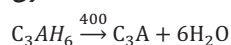
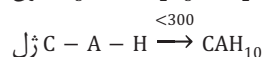
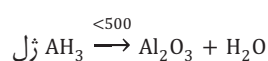
با توجه به شکل در نمونه سه روز هیدراته شده فاز مکعبی کاتوئیت  $C_3AH_6$  و فاز گیسیت  $Al(OH)_3$  به عنوان فازهای اصلی هیدراتاسیون و همچنین مقداری فاز باقی‌مانده  $C_7A_3Z$  هیدراته نشده وجود دارند. برخی از پیک‌های شناسایی شده می‌تواند متعلق به فازهای نیمه‌پایدار  $C_2AH_8$ ،  $C_4AH_{19}$ ،  $CAH_{10}$  نیز باشند که با توجه به هم‌پوشانی پیک‌های اصلی این فازها، امکان شناسایی دقیق و تفکیک این پیک‌ها وجود نداشت. به این موضوع در کار دیگر محققین نیز اشاره شده است [۱۳]. پس از گذشت ۷ روز از هیدراتاسیون خمیر سیمان آلومینات زیرکونیوم کلسیم آنچه که مشهود است تبدیل فازهای نیمه‌پایدار به فاز پایدار  $C_3AH_6$  و افزایش شدت پیک‌های پایدار بعد از گذشت زمان است.

برای مطالعه فازهای هیدراته شده سیمان از نمونه سه روزه آن آنالیز حرارتی STA گرفته شده که نتیجه در شکل ۷ آورده شده است.

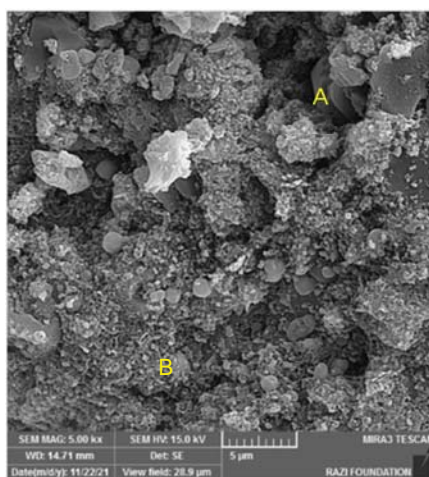
همانطور که مشاهده می‌گردد افت وزنی پیوسته تا پیک حوالی  $300^\circ$  درجه سانتی‌گراد وجود دارد. این افت وزنی بعداً نیز با شدت بسیار کم‌تری ادامه می‌یابد. به هر حال ابتدا خروج پیوسته آب از لوله‌های موئین مابین ذرات هیدراته رخ می‌دهد و در ادامه دهمیراسیون فازهای مختلف هیدراته رخ می‌دهد. پیک گرماگیر حوالی  $300^\circ$  درجه سانتی‌گراد می‌تواند مربوط به هر کدام از واکنش‌های زیر باشد.



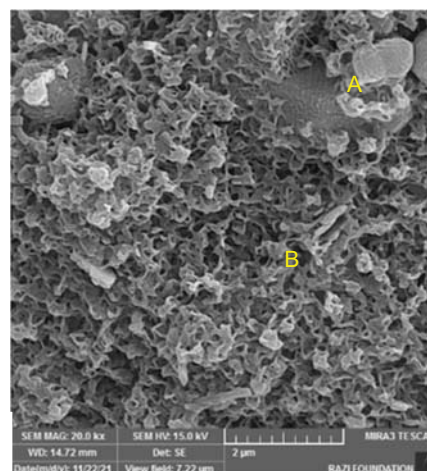
شکل ۷: آنالیز حرارتی STA از نمونه سه روزه هیدراته شده  $C_7A_3Z$



به واکنش‌های فوق و همچنین سایر واکنش‌ها در مراجع متعدد اشاره شده است [۱۴، ۱۵].  
تصویر میکروسکوپی فازهای هیدراته شده ۳ و ۷ روزه سیمان  $C_7A_3Z$  در شکل ۸ آورده شده است. احتمالاً قسمت‌های شبه‌کروی داخل ریزساختار (ناحیه A) مربوط به فاز بلوری  $C_3AH_6$  است که توسط فاز  $AH_3$  آمورف احاطه شده است. صفحات لایه لایه (ناحیه B) نمایانگر فاز بلوری نیمه‌پایدار  $C_2AH_8$  است. شبیه این فازها در برخی منابع نیز گزارش شده است [۱۶].



(۱)



(۲)

شکل ۸: تصویر میکروسکوپی SEM سیمان هیدراته (۱) و ۳ (۲) و ۷ روزه  $C_7A_3Z$

از نمونه خمیر هیدراته شده دارای نسبت آب به سیمان ۰/۴ و بدون افزودنی نمونه‌های استحکام فشاری تهیه شد و پس از ماندن در محیط سر بسته مرطوب استحکام فشاری آن‌ها اندازه‌گیری شد که استحکام سه روزه متوسط ۴۸ مگاپاسگال و هفت روزه ۴۰ مگاپاسگال حاصل شد. مطابق نتایج الگوی پراش اشعه ایکس شکل ۶ فازهای هیدراته نیمه‌پایدار مثل  $C_2AH_8$  به تدریج به فاز پایدار  $C_3AH_6$  و  $Al(OH)_3$  که به دلیل تغییرات دانسیته و در نتیجه تغییر حجم با افت استحکام مواجه است با این وجود دارای استحکام‌های کافی برای کاربردهای بیومواد می‌باشند. تغییرات فوق در منابع مختلف نیز ذکر شده است [۵، ۱۶].

#### ۴- نتیجه‌گیری



۱. با استفاده از مخلوط استوکیومتری پودرهای کربنات کلسیم و زیرکونیا و آلومینای آلفا و آسیاب آن به مدت شش ساعت و پخت در ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶ ساعت، سیمان دارای فاز عمده آلومینات زیرکونیم کلسیم  $C_7A_3Z$  سنتز شد. در دماهای مابین ۱۳۵۰ تا ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد علاوه بر فاز اصلی فوق، فازهای آلومینات کلسیم، زیرکونات کلسیم و اکسید کلسیم نیز حضور دارند.
۲. زمان گیرش نهایی نمونه سیمان  $C_7A_3Z$  تهیه شده با نسبت آب به سیمان ما بین ۰/۴ تا ۰/۶ و میزان اسید سیتریک ما بین صفر تا نیم درصد مابین ۱۵ تا ۶۰ دقیقه بود.
۳. در نمونه سه روزه هیدراته شده  $C_7A_3Z$  پخت شده در ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد فازهای هیدراته مختلف مثل  $Al(OH)_3$ ،  $C_3AH_6$  و فازهای نیمه‌پایدار هیدراته شناسایی گردید که آنالیز حرارتی STA وجود فازهای هیدراته مختلف را تایید می‌کند و ریزساختار نمونه‌ها نیز حاکی از تشکیل فازهای مورد نظر هیدراته است.
۴. استحکام فشاری نمونه‌های خمیر سیمان سنتز شده پس از ۳ و ۷ روز ماندن به ترتیب ۴۸ و ۴۰ مگاپاسگال بود. تغییر بخشی از فازهای نیمه‌پایدار هیدراته در این مدت به فاز پایدار  $C_3AH_6$  با پراش اشعه ایکس نیز تایید شد.

## مراجع

- [1]. Sáenz A, Rivera-Muñoz EM, Brostow W, Castaño VM, editors. CERAMIC BIOMATERIALS: AN INTRODUCTORY OVERVIEW 1999.
- [2]. Ding S-J, Shie M-Y, Wang C-Y. Novel fast-setting calcium silicate bone cements with high bioactivity and enhanced osteogenesis in vitro. *Journal of Materials Chemistry*. 2009; 19(8):1183-90.
- [3]. Barbosa WT, Garcia-Carrodegua R, Fook MV, Rodriguez MA. New cement based on calcium and strontium aluminates for endodontics. *Ceramics International*. 2019; 45(16):19784-92.
- [4]. Kang E-H, Yoo J-S, Kim B-H, Choi S-W, Hong S-H. Synthesis and hydration behavior of calcium zirconium aluminate ( $Ca_7ZrAl_6O_{18}$ ) cement. *Cement and concrete research*. 2014; 56:106-11.
- [5]. Madej D, Szczerba J, Nocuń-Wczelik W, Gajerski R. Hydration of  $Ca_7ZrAl_6O_{18}$  phase. *Ceramics International*. 2012; 38(5):3821-7.
- [6]. Madej D, Szczerba J, Dul K. Phase transformation during the decomposition of hydrated calcium zirconium aluminate ( $Ca_7ZrAl_6O_{18}$ ) paste subjected to various dehydration temperatures. *Thermochimica Acta*. 2014; 597:27-34.
- [7]. Madej D, Rajska M, Kruk A. Synthesis and hydration behaviour of calcium zirconium aluminate powders by modifying co-precipitation method. *Ceramics International*. 2020; 46(2):2373-83.
- [8]. Mohamed B, Sharp J. Kinetics and mechanism of formation of tricalcium aluminate,  $Ca_3Al_2O_6$ . *Thermochimica acta*. 2002; 388(1-2):105-14.
- [9]. Grumezescu A. *Nanobiomaterials in Hard Tissue Engineering*: William Andrew Publishing.
- [10]. Al-Sanabani JS, Madfa AA, Al-Sanabani FA. Application of calcium phosphate materials in dentistry. *International journal of biomaterials*. 2013; 2013.
- [11]. Carrodegua RG, De Aza S.  $\alpha$ -Tricalcium phosphate: Synthesis, properties and biomedical applications. *Acta Biomaterialia*. 2011; 7(10):3536-46.
- [12]. Wei LJ, Shariff KA, Momin SA, Bakar MHA, Cahyanto A. Self-setting  $\beta$ -tricalcium phosphate granular cement at physiological body condition: effect of citric acid concentration as an inhibitor. *Journal of the Australian Ceramic Society*. 2021; 57(3):687-96.
- [13]. Madej D, Boris R. Synthesis, characterization and hydration analysis of  $Ba^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  or  $Bi^{3+}$  doped  $CaO-Al_2O_3-ZrO_2$ -based cements. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2019; 138(6):4331-40.
- [14]. Madej D, Szczerba J. Study of the hydration of calcium zirconium aluminate ( $Ca_7ZrAl_6O_{18}$ ) blended with reactive alumina by calorimetry, thermogravimetry and other methods. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2015; 121(2):579-88.
- [15]. Pinto DG, Silva AP, Segadaes AM, Devezas TC. Thermomechanical evaluation of self-flowing refractory castables with and without the addition of aluminate cement. *Ceramics International*. 2012; 38(4):3483-8.
- [16]. Madej D. Strontium retention of calcium zirconium aluminate cement paste studied by NMR, XRD and SEM-EDS. *Materials*. 2020; 13(10):2366.





# Investigation of Process Factors in the Synthesis of $\text{Ca}_7\text{ZrAl}_6\text{O}_{18}$ Cement by Solid State Method in order to Eliminate Undesirable Secondary Phases

Sara ghorbani<sup>1</sup>, Rahim naghizadeh<sup>2\*</sup>, Hamidreza rezaie<sup>3</sup>

Faculty of Materials Engineering and Metallurgy, Iran University of Science and Technology

\* r.naghizadeh @iust.ac.ir

**Abstract:** One of the widely used cements for filling teeth and bones can be calcium zirconium aluminate cement  $\text{Ca}_7\text{ZrAl}_6\text{O}_{18}$ , which of course can also be used as a refractory. The behavior and properties of this cement are more similar to tricalcium aluminate  $\text{C}_3\text{A}$  cement. In this study,  $\text{C}_7\text{A}_3\text{Z}$  cement was synthesized by using commercial calcium carbonate, alumina and zirconia powders and after grinding for 4-6 hours and sintering at different temperatures of 1200-1400°C for three hours. X-ray diffraction showed that  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ,  $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_7\text{A}_3\text{Z}$ ,  $\text{CaZrO}_3$ ,  $\text{CaO}$  phases exist at temperatures below 1400°C, and at 1400°C, almost cement only has calcium zirconium aluminate phase. The setting time of this cement was less than 5 minutes, which can be adjusted to longer times by adding citric acid. The hydrated phases of this cement included different phases of  $\text{C}_3\text{AH}_6$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , and similar phases, which obtained more information about their behavior using simultaneous thermal analysis (STA). The microstructure of the hydrated samples also led to the formation and growth of hydrated phases. The 3 and 7 days compressive strength of the samples was 48 and 40 MPa, respectively.

**Keywords:** Calcium zirconium aluminate cement, solid state synthesis, cement hydration, dental cement, hydrated phases.

**Preferred symposium:** Biocompatible and bioactive ceramics