

**CERAMICI TERMOREZISTENTE
MAGNEZIANO - FOSFATICE
LIATE CHIMIC**

**CHEMICALLY BONDED
MAGNESIA - PHOSPHATES HIGH
TEMPERATURE RESISTANT CERAMICS**

**Enikő VOLCEANOV^{1,2}, C.G. DRAGOMIRESCU²,
Adrian VOLCEANOV², Simona Maria BADEA³**

¹**Metallurgical Research Institute, 39 Mehadia Str., sect. 6, Bucharest, Romania**

²**University Politehnica Bucharest, Romania**

³**Scientific Research Center for CBRN Defence and Ecology, Bucharest, Romania**

Person contact: evolceanov@metal.icem.ro

REZUMAT / ABSTRACT

Prezenta lucrare descrie investigațiile realizate pe mase magneziene liate chimic și evaluează potențialul lor ca materiale liante pentru obținerea materialelor refractare. Au fost studiate și comparate sisteme liante de tip MgO - P₂O₅ - H₂O. Au fost folosite diferite surse aportoare de P₂O₅, constând în soluții de săruri de fosfați de amoniu și respectiv fosfați de sodiu, drept component lichid al cimenturilor magneziano-fosfatice.

Sunt prezentate detaliile privitoare la proprietățile de întărire ale unor cimenturi magneziano-fosfatice experimentale, și anume: rezistența la compresiune după întărire la temperatura camerei timp de 1 zi, 3, 7 și 28 de zile; timpul de priză la temperatura camerei; rezistența la compresiune după ardere la temperaturi cuprinse în intervalul 20 - 1750°C, porozitatea aparentă, densitatea aparentă, contracția liniară după ardere la 1750°C. Au fost investigate reacțiile care au loc la întărirea la rece și după ardere pentru un ciment aferent sistemului MgO - (NH₄)₂HPO₄ - H₂O.

Rezultatele relevă potențialul lierii chimice pentru obținerea unor materiale refractare rezistente și dense.

Present paper describes the investigations on chemically bonded magnesium masses and assesses their potential as binder for refractory materials fabrication.

The MgO - P₂O₅ - H₂O type binder systems have been studied and compared. As liquid component, there were used various ammonium phosphates and sodium phosphates salts solutions carried out the trials with magnesia phosphate cements.

Details are given as concern the hardening properties of magnesia-phosphates cements for compression strengths of specimens after setting at room temperature during 1 day, 3, 7, and 28 days; setting period at room temperature; compression strength evolution after firing in the 20 - 1750°C temperatures range; open porosity, bulk density, linear shrinkage after firing at 1750°C. Reaction bonds for a MgO-(NH₄)₂HPO₄ - H₂O cement, were investigated at hardening at cold and after firing.

The results emphasize the potential of chemical bonding to obtain strong and dense refractories.

Key words: binder systems, magnesia phosphate cement, chemical bonding

1. INTRODUCERE

În industria metalurgică, la topirea sticlei, în industria cimentului și ceramicii tradiționale sau fine, în industria de apărare este nevoie ca materialele refractare să poată fi turnate in situ sau în matrițe și care, la temperatura camerei sau la o temperatură scăzută de întărire să poată dezvolta o structură cu rezistență ridicată, densă și cu contracție redusă.

1. INTRODUCTION

In the metallurgical, glass-melting, traditional ceramic manufacturing, defence and cement industries there is a need for refractory materials which can be cast in situ or in molds and which at room temperature or at a low temperature curing could develop a strong, dense body with low shrinkage.

Cimenturile obținute în urma reacțiilor chimice implică formarea de legături chimice, fiind definite de Wygant [1] ca materiale în care, constituenții, altele decât apa reacționează pentru a forma un material liant, iar cimenturile legate fosfatic, de cele mai multe ori se încadrează în această clasă.

Conform studiilor lui Kingery [2], în aplicațiile refractare lierea este realizată prin trei metode principale:

- utilizarea unor materiale silicioase în amestec cu acid fosforic, iar un tratament termic adecvat este în general necesar pentru dezvoltarea unei structuri de rezistență convenabile;
- utilizarea de oxizi și acid fosforic pentru a forma materiale liate fie la rece, fie la tratament termic;
- adăugarea directă sau formarea de fosfați acizi.

Utilizarea reacțiilor de liere chimică, cât și a cimenturilor de precipitare, pentru fabricarea materialelor refractare a câștigat un interes remarcabil [3-10]. Au fost efectuate numeroase studii pe diferite mase liante aferente sistemelor magneziano-fosfatice, însă puține sunt datele disponibile, și care să permită compararea proprietăților obținute prin utilizarea unor surse diferite pentru componenta fosfatică.

În această lucrare au fost studiate și comparate unele sisteme magneziano-fosfatice folosindu-se diverse surse de P_2O_5 . Studiile cu cimenturi fosfatice magneziene au fost efectuate prin utilizarea diverselor fosfați de amoniu și soluții de săruri de fosfați de sodiu.

Cimenturile de fosfat de magneziu (CFM), sunt cunoscute ca ceramici liate chimic [11] și au fost larg utilizate în reabilitarea structurilor civile [12], de stabilizare a nisipurilor toxice de deșeuri nucleare [13, 14], aplicații biomedicale [15, 16], etc. Cu toate acestea, cele mai multe studii asupra CFM s-au concentrat direct pe proprietățile ingineresti, și s-a încercat să se obțină o formulă optimizată în funcție de materiile prime disponibile pe plan local [12, 13, 17 - 19]. Prezenta lucrare își propune realizarea unor mase magneziene liate chimic și evaluarea potențialul lor ca materiale liante pentru obținerea unor materiale rezistente la temperaturi ridicate (până la 1750°C).

2. EXPERIMENTAL

2.1. Obținerea maselor liante legate chimic

S-au preparat mase magneziano-fosfatice pornind de la oxid de magneziu (97,5% MgO; CaO / SiO₂ = 2, Fe₂O₃ = 0,40%), având inițial dimensiunea medie a particulelor de 70 μm, sinterizate în prealabil la 1750°C.

Investigarea mecanismului de întărire prin liere chimică a fost realizată în prezență de: acid orto-fosforic - H₃PO₄, fosfat diacid de monoamoniu -

Reaction cements involving formation of chemical bonds are defined by Wygant [1] as materials in which, constituents other than water react to form a cementitious material, most of the phosphate bonds falling into this class.

According to Kingery [2], in refractory applications, bonding is accomplished by three major methods :

- *the use of siliceous materials with phosphoric acid, suitable heat treatment is generally necessary for development of any considerable strength;*
- *the use of oxides and phosphoric acid to form either cold - setting or heat - setting bonds;*
- *direct addition or formation of acid phosphates.*

Use of reaction bonding and of precipitation cements for refractory materials fabrication appears to be gained interest [3-10]. A considerable amount of studies has been performed on magnesia-phosphate systems; however few data are available now to enable bond strengths obtained from different phosphate sources to be compared.

In this paper some magnesia-phosphate binder systems have been studied and compared. The trials with magnesia phosphate cements were carried out by using various ammonium phosphates and sodium phosphates salts solutions.

Magnesia-phosphate cements (MPC), are also known as chemically bonded ceramics [11], have been widely utilized in rehabilitation of civil structures [12], stabilization of toxic matter sand nuclear wastes [13, 14], biomedical applications [15,16], etc. However, most of the studies on MPCs focused on directly the engineering properties, and attempted to obtain an optimized formula based on the locally available raw materials [12, 13, 17 - 19].

This paper aims the development of chemically bonded magnesium masses and evaluating their potential as binders for obtaining materials resistant to high temperatures (up to 1750 °C).

2. EXPERIMENTAL

2.1. Reaction cements preparation

There were made magnesia - phosphate bodies, starting from MgO (97.5% MgO; CaO / SiO₂ = 2, Fe₂O₃ = 0.40%), initially having the mean size of particles of 70 μm, sintered at 1750°C.

The investigation of reactive bonds hardening mechanism was carried out by using ortho-phosphoric acid - H₃PO₄, mono-ammonium phosphate - NH₄H₂PO₄, diammonium hydrogen phosphate -

$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, fosfat acid de diamoniu - $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, fosfat de amoniu trisubstituit - $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ și NaH_2PO_4 , $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ - cu rol de component lichid, preparate la aceeași concentrație de 15%.

Constituenții solid / lichid au fost amestecați manual până la obținerea un amestec omogen, sub forma unei paste de consistență normală, care au avut o bună lucrabilitate în matrițe de oțel, fără pierderi de lichid la turnare.

Testele au fost efectuate pe cuburi cu latura de 20 mm presate manual. Probele magneziano-fosfatice au fost apoi tratate termic la: 200°C, 400°C, 600°C, 800°C, 1200°C, 1550°C, 1650°C, 1750°C.

2.2. Metode de caracterizare

Timpii de priză pentru aceste cimenturi magneziano-fosfatice au fost determinate prin metoda standard Vicat [5].

Capacitatea liantă a fost apreciată prin măsurarea rezistențelor la compresiune dezvoltate după întărirea la rece (la temperatura camerei) la 1 zi, respectiv la 3, 7 și 28 de zile și după ardere la fiecare temperatură menționată.

Au fost investigate proprietățile ceramice ale acestor mase, și anume, porozitatea aparentă, densitatea aparentă, contracția liniară, precum și caracteristicile microstructurale (TEM-JEOL CX100) pe probe arse la temperatura maximă.

3. REZULTATE ȘI DISCUȚII

3.1. Proprietățile de întărire la rece a cimenturilor aferente sistemului $\text{MgO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$

În acest sistem reacția chimică cu acidul fosforic are loc foarte intens la temperatura camerei, și în consecință nu s-a putut dezvolta o structură de întărire.

Un factor decisiv care influențează dezvoltarea structurii de întărire și de proprietățile de liere este viteza cu care se desfășoară procesele chimice și fizice, și care pot fi reglate prin alegerea optimă a fineții de măcinare a oxidului de magneziu, a tipului și concentrației soluțiilor fosfatice, a raportului solid / lichid, a condițiilor de reacție (de exemplu, temperatura, a aditivilor întârziatori ai prizei).

Durata de întărire a cimenturilor magnezio-fosfatice obținută cu 7 tipuri de soluții apoase de concentrație 15% a fost determinată la temperatura camerei, iar valorile obținute sunt prezentate în **Tabelul 1**.

$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, trisubstituted ammonia phosphate - $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ and NaH_2PO_4 , $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ - as liquid component with the same concentration of 15%.

The solid / liquid constituents were hand mixed until getting out a homogenous mixture, to obtain a normal consistency paste, which have had a good workability in steel - dies without loss of liquid on molding.

The trials were carried out on cubes with 20 mm edges pressed by hand. The magnesia-phosphate specimens have been fired at: 200°C, 400°C, 600°C, 800°C, 1200°C, 1550°C, 1650°C, 1750°C.

2.2. Characterization methods

The setting times of these magnesia-phosphate cements were determined by standard Vicat method [5].

The bonds strength were determinate by measuring the compression strengths developed after cold - setting (at room temperature) during 1 day, 3, 7 and 28 days and after firing at each mentioned temperatures.

Details are given for open porosity, bulk density, linear shrinkage and microstructure features (TEM-JEOL CX100) on specimens fired at the maximum temperature.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. The cold-setting properties of cement belonging to $\text{MgO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ system

In this system the chemical reaction with phosphoric acid take place very intensively at room temperature, and could not develop a hardening structure.

A decisive factor influencing on the hardening structure development and on the binding properties is the rate of chemical and physical processes which can be influenced by the fineness of the magnesium oxide, the type and concentration of the phosphate solutions, the solid/liquid ratio, the reaction conditions (i.e. temperature, setting retarder additives).

Setting periods of magnesia-phosphate cements obtained with 7 types of 15% concentration aqueous solutions was determinate at room temperature and are given in **Table 1**.

Tabelul 1. Durata de întărire a cimenturilor magnezio-fosfatice
 Table 1. Setting periods for different magnesia-phosphate cements

Type of phosphate binder	pH*	Setting time	
		Initial (min)	Final (min)
H ₃ PO ₄	2.5	INSTANTEOUS	
NH ₄ H ₂ PO ₄	4	INSTANTEOUS	
(NH ₄) ₂ HPO ₄	8	4	6
(NH ₄) ₃ PO ₄	9	5	6
NaH ₂ PO ₄	3.5	7	45
Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O	9	35	400
Na ₃ PO ₄ · H ₂ O	12	65	420

*pH of starting solution

Soluțiile de concentrație 15% de H₃PO₄ și respectiv NH₄H₂PO₄ conduc la întărirea instantanee a probelor. Cimenturile magneziano-fosfatice care au fost realizate cu soluții de concentrație 30% de fosfat de amoniu di- și tri- substituit au avut priză foarte rapidă și au fost instabile. În cimenturile magneziene obținute cu soluții de di- și tri- substituite ale sărurilor de sodiu, perioadele de priză au crescut.

După întărirea la rece (la temperatura camerei) timp de 1 zi 3, 7 și 28 zile a probelor a fost determinată rezistența la compresiune, valorile fiind prezentate în **Figura 1**.

Ortofosfații de sodiu di- și tri- substituiți au condus la o rezistență mai bună în comparație cu cea a cimenturilor procesate cu fosfați de amoniu di- și tri- substituiți.

3.2. Proprietățile de întărire ale cimenturilor magneziano-fosfatice de după tratament termic

Influența încălzirii asupra întăririi cimenturilor magneziano-fosfatice este prezentată în **Figura 2**.

După ardere, se remarcă faptul că, toate cimenturile magneziano-fosfatice prezintă valori minime ale rezistenței la compresiune în intervalul de temperatură 600 - 800°C.

O creștere rapidă a rezistenței mecanice a fost observată după tratamentul termic în intervalul 1550-1750°C.

Cele mai bune valori ale rezistențelor la compresiune după ardere la 1550°C, 1650°C și 1750°C se dezvoltă la masele aferente sistemului liant MgO-(NH₄)₂HPO₄ - H₂O. Din acest motiv, prezintă interes investigarea produșilor de reacție după tratament termic.

Porozitatea deschisă, densitatea aparentă și contracția liniară a cimenturilor magneziano-fosfatice, după ardere la temperatura maximă sunt prezentate grafic în **Figura 3**.

The 15% concentration solutions of H₃PO₄ and NH₄H₂PO₄ produced instantaneous setting of specimens. The magnesia-phosphates cements realized with 30% concentration of di- and tri-substituted ammonium phosphate solutions have had some rapid setting periods and are unstable. In the magnesia cements obtained with solutions of di- and tri- substituted sodium salts, the setting periods are increased.

*After cold setting at room temperature of specimens, during 1 day, 3, 7 and 28 days, the developed compressive strength are given in **Figure 1**.*

The di- and tri- substituted sodium orthophosphates provided a better strength compared with the cements processed with di- and tri- substituted ammonium phosphates.

3.2. Hardening properties of magnesia-phosphates cements after heating

*The influence of heating on hardening of the magnesia - phosphate cements is shown in **Figure 2**.*

After firing all the studied magnesia – phosphates cements had minimum compression strength in the 600 - 800°C temperature range.

A rapid increasing of strength was noted after firing at 1550-1750°C.

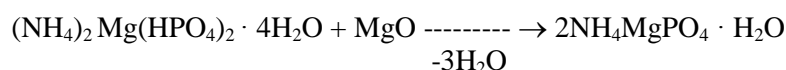
The best values of compressive strengths after firing at 1550°C, 1650°C and 1750°C shows the MgO-(NH₄)₂HPO₄-H₂O binder system. For this reason seems to be interesting the investigation of reaction products after heat treatment.

*The open porosity, bulk density and linear shrinkage of magnesia - phosphate cement, after firing at the maximum temperature are plotted in **Figure 3**.*

3.3. Proprietățile de reacție ale cimenturilor magneziano-fosfatice după tratamentul termic

Analizele difractometrice cu raze X și analizele termodiferențiale ATD făcute pe cimenturile de tip $MgO-(NH_4)_2HPO_4 \cdot H_2O$ pun în evidență produșii de reacție și transformările din timpul încălzirii.

În **Figura 4** sunt prezentate curbele DTA pentru masa liantă de tip $MgO-(NH_4)_2HPO_4 \cdot H_2O$ după o zi întărire. În conformitate cu cele arătate de Sugama și Kukačka [8], efectul endotermic de la $115^\circ C$ indică prezența struvitului - $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$ și respectiv a schertelitelui - $(NH_4)_2Mg(HPO_4)_2 \cdot 4H_2O$ - în faza inițială a procesului de întărire. Efectul endotermic de la $215^\circ C$ ar trebui să fie determinat de conversia schertelitelui în dittmarit, în conformitate cu următoarea ecuație:



Efectul exoterm de la $253^\circ C$ poate fi determinat de procesul de cristalizare a fosfaților inițiali slab cristalizați.

Produșii de reacție a cimenturilor aferenți sistemului $MgO-(NH_4)_2HPO_4 \cdot H_2O$ au fost investigați după încălzire la $20^\circ C$, $120^\circ C$, $800^\circ C$, $1200^\circ C$, $1500^\circ C$ și $1750^\circ C$.

Metoda utilizată a fost cea de difracție a razelor X (XRD) pe materiale pulverulente, cu o radiație CuK_α . Rezultatele analizelor difractometrice pentru interferențele de la 2,11 - 5,34 Å sunt prezentate în **Figura 5** (curbele a-e).

Curba (a) reprezintă pasta de ciment întărit la $20^\circ C$ și indică prezența compușilor magnezieni hidratați, și anume:

$Mg(OH)_2$ (2.88 Å; 2.40 Å)

$(NH_4)_2Mg(HPO_4)_2 \cdot 4H_2O$ - schertelite (5.20 Å; 2.97 Å);

$NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$ - struvite (4.26 Å; 5.60 Å; 2.98 Å);

$MgHPO_3 \cdot 3H_2O$ - newberyte (5.34 Å; 3.46 Å; 4.70 Å)

$Mg_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (4.10 Å; 5.20 Å; 3.22 Å).

Liniile de 2,11 Å și 2,40 Å indică prezența MgO nereacționat.

După încălzire la $120^\circ C$, rezultatele analizelor XRD au arătat apariția unor noi vârfuri (2,89 Å, 2,92 Å) care pot fi atribuite dittmaritului, în conformitate cu [9,10].

Curba (c) corespunde pastei de ciment întărit la $800^\circ C$ și indică apariția unor noi interferențe la 3,02 Å - 4,12 Å, care corespund compușilor $Mg_2P_2O_7$ (3,02 Å 2,98 Å, 4,12 Å).

Difractograma probei arse la $1200^\circ C$ (**curba d**) indică

3.3. Reaction properties of magnesia-phosphate cements after heating

The X-ray diffraction and the DTA analysis made on $MgO-(NH_4)_2HPO_4 \cdot H_2O$ cements reveal the reaction products and their transformations during the heating.

In **Figure 4** are given the DTA curves for $MgO-(NH_4)_2HPO_4 \cdot H_2O$ mixing after 1 day hardening. According to Sugama and Kukačka [8], the endothermic effect at $115^\circ C$ indicate the presence of the struvite - $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$ and schertelite - $(NH_4)_2Mg(HPO_4)_2 \cdot 4H_2O$ - in the initial stage of the hardening process. The endothermic effect at $215^\circ C$ should be determined by schertelite to dittmarite conversion, according to the following equation:

The exothermal effect at $253^\circ C$ should be determinate by crystallization process of the initially weakly crystallized phosphates.

The reaction products in the cements belonging to the $MgO-(NH_4)_2HPO_4 \cdot H_2O$ system were investigated after heating at $20^\circ C$, $120^\circ C$, $800^\circ C$, $1200^\circ C$, $1500^\circ C$, $1750^\circ C$.

The method used was X-ray diffraction (XRD) on powder materials, with a CuK_α radiation.

The results for the 2.11-5.34 Å are given in **Figure 5** (curves a-e).

The **curve (a)** representing the cement paste hardened at $20^\circ C$ indicates the presence of the magnesia hydrated compounds as follows:

The lines 2.11 Å and 2.40 Å indicate the unreacted MgO .

After heating at $120^\circ C$, the XRD results showed the occurrence of new peaks (2.89 Å, 2.92 Å) attributed to dittmarite, in accordance with [9,10].

The **curve (c)** representing the cement paste cured at $800^\circ C$ indicate the new peaks in the 3.02 Å - 4.12 Å range, corresponding to $Mg_2P_2O_7$ (3.02 Å; 2.98 Å; 4.12 Å).

After heating at $1200^\circ C$ (**curve d**) the XRD pattern

prezența $Mg_3(PO_4)_2$, (3,44 Å, 3,85 Å, 4,08 Å) și dispariția schertelitului și o cantitate mică de $Mg(OH)_2$ și o cantitate foarte mică de struvit.

La 1500°C (**curba e**) toți compușii magnezieni hidratați identificați la temperatura camerei (20°C) au fost transformați în $Mg_3(PO_4)_2$.

Aceste transformări de fază care au loc în intervalul de temperatură 1200-1750°C ar putea explica creșterea rezistenței la compresie a cimentului.

3.4. Microstructura

Pentru cimentul de tip $MgO-(NH_4)_2HPO_4-H_2O$ după o zi de întărire și după ardere la 1500°C - sunt prezentate imagini de microscopie electronică (**Figura 6**).

indicate the presence of $Mg_3(PO_4)_2$, (3.44 Å; 3.85 Å; 4.08 Å) the vanishing of the schertelite, a small amount of $Mg(OH)_2$ and a very small amount of struvite.

At 1500°C (**curve e**) all the hydrated magnesia compounds identified at room temperature (20°C) were transformed in $Mg_3(PO_4)_2$.

This phase changes which occur in 1200-1750°C temperature range could explain the increase of the compression strengths in the cement.

3.4. Microstructure

For the $MgO-(NH_4)_2HPO_4-H_2O$ cement - after 1 day hardening and after firing at 1500°C - there are given transmission electron microcopy images (**Figure 6**).

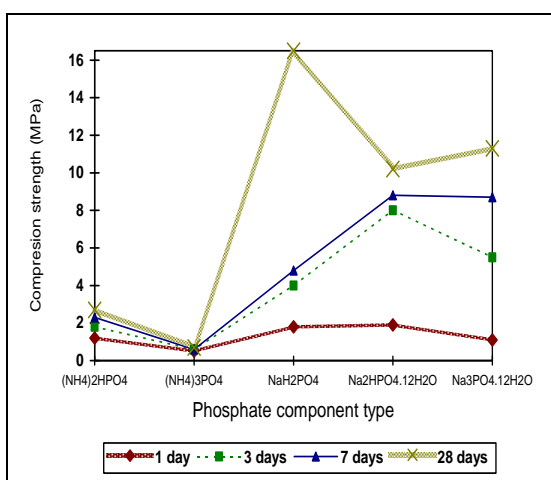


Fig. 1. Rezistența la compresie după întărirea la rece, la temperatura camerei

Compression strength after cold-setting at room temperature

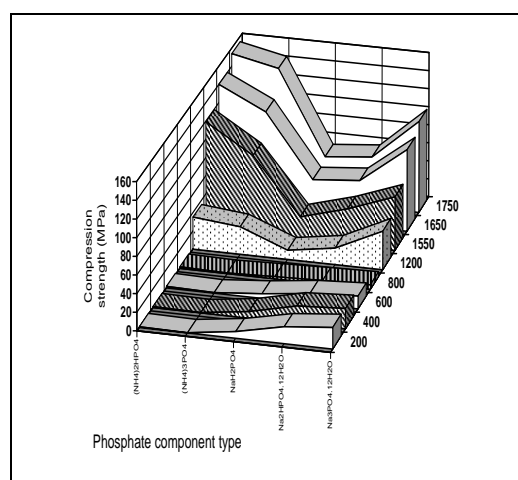


Fig. 2. Rezistența la compresie a cimenturilor magneziano-fosfatice după arderea la diferite temperaturi

Compression strength after firing at various temperatures of magnesia-phosphate cements

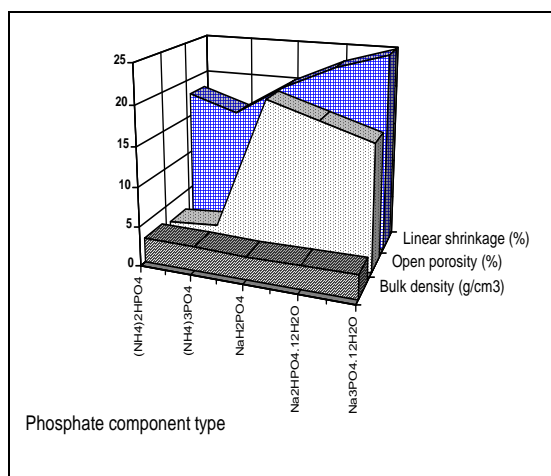


Fig. 3. Proprietățile cimenturilor magneziano-fosfatice după arderea la 1750°C

Properties of magnesia-phosphate cements after firing at 1750°C

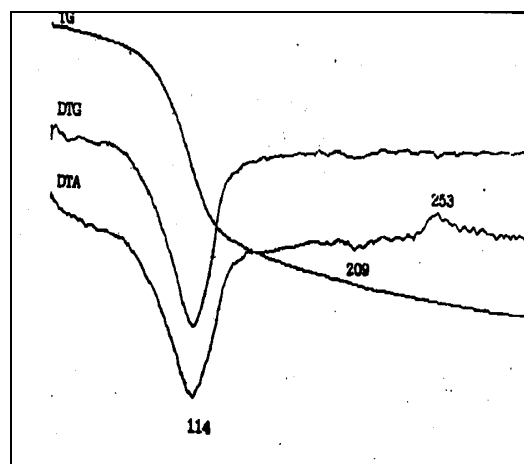


Fig. 4. Curbele DTA pentru cimentul de tip $MgO-(NH_4)_2HPO_4-H_2O$ după o zi de întărire

The DTA curves for $MgO-(NH_4)_2HPO_4-H_2O$ mixing after 1 day hardening

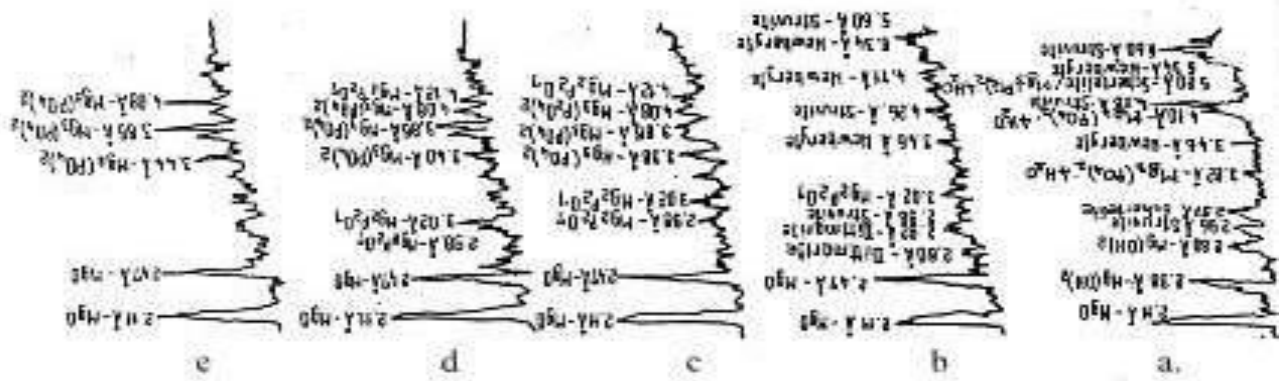


Fig. 5. Difractograma de raze X pentru cimentul aferent sistemului $MgO-(NH_4)_2HPO_4-H_2O$ la:
 a) 20°C; b) 120°C; c) 800°C; d) 1200°C; e) 1500°C
XRD patterns for the cement belonging to $MgO-(NH_4)_2HPO_4-H_2O$ system at:
 a) 20°C; b) 120°C; c) 800°C; d) 1200°C; e) 1500°C

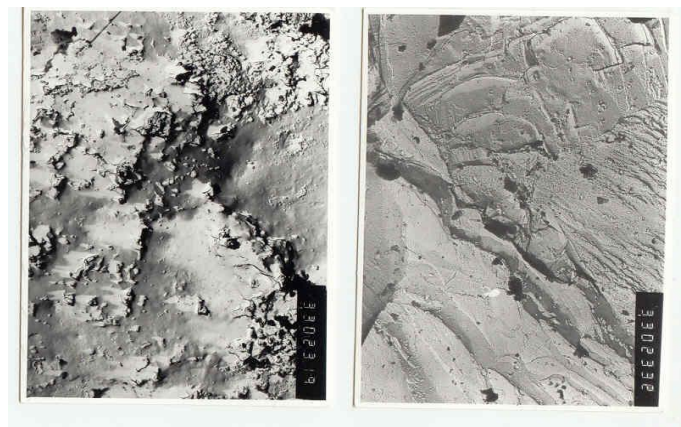


Fig. 6. Imagini TEM ale masei liante de tip $MgO-(NH_4)_2HPO_4$:
 (a) după 1 zi de întărire; (b) după 1750°C (x 3300)
TEM images of $MgO-(NH_4)_2HPO_4$ cement:
 (a) after 1 day hardening; (b) after firing at 1750°C
 (Magnification x 3300)

4. CONCLUZII

1. Cimenturile magneziano-fosfatice realizate cu soluții de săruri de amoniu di- și tri- substituie prezintă o priză rapidă la temperatura camerei și o reacție de întărire moderată în prezența soluțiilor de săruri de sodiu di- și tri- substituie.
2. Analizele difractometrice de raze X și analiza termică complexă realizate pe mase liante de tip $MgO-(NH_4)_2HPO_4-H_2O$ au evidențiat bune proprietăți liante și ca produs principal de reacție la întărirea la rece a struvitului - $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$, alături de $Mg(OH)_2$, MgO nereacționat și diverși compuși magneziano-fosfatice hidratați.
3. După tratament termic struvitul - $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$ diminuează și dispare la temperaturi ridicate, când $Mg_3(PO_4)_2$ reprezintă unicul produs de reacție și asigură o rezistență mecanică bună după ardere.

4. CONCLUSIONS

1. The magnesia-phosphate cements exhibit rapid setting rate at room temperature using di- and tri-substituted ammonia salts solutions and moderate setting rate in the MgO di- and tri- sodium salts solutions.
2. The X ray diffraction and complex thermal analysis made on $MgO-(NH_4)_2HPO_4-H_2O$ cement highlighted a good binding behavior and as main reaction product at cold setting: struvite - $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$, beside $Mg(OH)_2$, unreacted MgO and various composition hydrated magnesium phosphates.
3. After heat treatment the struvite - $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$ decrease and vanishing at high temperatures, when the $Mg_3(PO_4)_2$ represents the only one reaction product and provide good mechanical strength after firing.

4. Rezultatele indică potențialul utilizării lierii chimice pentru obținerea unor refractare rezistente și dense.

4. The results indicate the potential of chemical bonding to obtain strong, dense refractories.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was realized under the Program "Partnerships in priority areas - PNII", developed with the support of MEN - UEFISCDI, project no. 283/2014.

BIBLIOGRAFIE / REFERENCES

- [1] **J.F. WYGANT** - *Ceramic Fabrication Processes* (Ed. W.D. Kingery) Tech. Press. M.I.T. & Wiley, New York, (1958), pp. 171.
- [2] **W.D. KINGERY** - J. Amer. Ceram. Soc. [33], (1950), pp. 239-242.
- [3] **C. DRAGOMIR, A. SZABO, M. HANGANU** - *Materiale de construcții*, (1984), pag. 203-219.
- [4] **K. FISHER** - *Proceedings of the British Ceramic Society*, [12], (1969), pp. 51.
- [5] **E. VOLCEANOV** - ICEM report C 44 B / A 6 (1994), pag. 36 -50.
- [6] **M. GEORGESCU, A. PURI** - *Materiale de construcții*, XXIV, [2], (1994), pag. 100-104 (in Romanian).
- [7] **E. VOLCEANOV** - *PhD Thesis*, Univ. Politehnica Bucharest, 1998.
- [8] **T. SUGAMA, L.E. KUKACKA** - *Cement and Concrete Research*, [13], pp. 407, (1983).
- [9] **B.E.I. ABDELRAZIG, J.H SHARP, EI JAZAIRI** - *Cement and Concrete Research*, [19], pp. 247, (1989).
- [10] **B.E.I. ABDELRAZIG, J.H SHARP, EI JAZAIRI** - *Cement and Concrete Research*, [18], pp. 415, (1988).
- [11] **D.M. ROY** - *New strong cement materials: chemically bonded ceramics*, Science 1987; 235:651 - 8.
- [12] **F. QIAO, C. CHAU, Z. LI** - *Property evaluation of magnesium phosphate cement mortar as patch repair material*, Constr Build Mater 2010; 24:695 - 700.
- [13] **I. BUJ, J. TORRAS, M. ROVIRA, J. de PABLO** - *Leaching behavior of magnesium phosphate cements containing high quantities of heavy metals*, J. Hazard Mater 2010; 175:789-94.
- [14] **J. YANG, J. SHIN, C. LEE, C. HEO, M. JEON, K. KANG** - *Stabilization of Cs-Re trapping filters using magnesium phosphate ceramics*, J Radioanal Nucl Chem 2013; 295:211-9.
- [15] **A. WANG, Z. YUAN, J. ZHANG, L. LIU, J. LI, Z. LIU** - *Effect of raw material ratios on the compressive strength of magnesium potassium phosphate chemically bonded ceramics*. Mater Sci Eng C2013; 33:5058-63.
- [16] **C. MOSEKE, V. SARATSI, U. GBURECK** - *Injectability and mechanical properties of magnesium phosphate cements* - J. Mater. Sci.; MaterMed 2011; 22: 2591-8.
- [17] **Z. DING, Z. LI** - *High-early-strength magnesium phosphate cement with fly ash.*, ACI Mater J 2005; 102:375-81.
- [18] **Q. YANG, X. WU** - *Factors influencing properties of phosphate cement-based binder for rapid repair of concrete*, CemConcrRes 1999; 29:389-96.
- [19] **Y. LI, B. CHEN** - *Factors that affect the properties of magnesium phosphate cement*, ConstrBuildMater 2013; 47:977-83.