الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

جامعة منتوري قسنطينة

كلية العلوم الدقيقة

قسم الفيزياء

رقم التسجيل:

السلسلة:

مذكرة

مقدمة لنيل شهادة **الماجستير** في الفيزياء

تخصص علوم المواد

شعبة خزفيات

العنوان

تحضير ودراسة الخزفيات الباردة

من طرف

بغريش مريم

أمام لجنة المناقشة:

عبد الحميد حرابي	**أستاذ**	**رئيسا**	**جامعة قسنطينة**
سليمان عاشور	**أستاذ**	**مقررا**	**جامعة قسنطينة**
صلاح الدين برامة	**أستاذ**	**ممتحنا**	**جامعة قسنطينة**
حسين مرازيق	**أستاذ**	**ممتحنا**	**جامعة قسنطينة**
زين الدين ويلي	**أستاذ محاضر**	**ممتحنا**	**جامعة قسنطينة**

تاريخ المناقشة ../.. /**2009**

شكر وعرفان

أتقدم بالشكر الجزيل بكل ما تحمله هذه الكلمة من معاني التقدير والاحترام للأستاذ **سليمان عاشور** - أستاذ بقسم الفيزياء كلية العلوم بجامعة منتوري - على إشرافه على هذا البحث و تتبعه المستمر لنا و نصائحه القيمة لنا في سبيل إنجاز هذا البحث، كما أشكره لأنه عندما طلبنا منه العلم أعطانا العلم و الأخلاق معا وعلمنا كيف نبني صرحا من الإرادة بداخلنا. و أتقدم بالشكر والتقدير إلى الأستاذ **عبد الحميد حرابي** -أستاذ بقسم الفيزياء كلية العلوم بجامعة منتوري – على نصائحه وتوجيهاته القيمة لنا و مساهمته في رفع معنوياتنا، و تقبله ترأس لجنة المناقشة.

كما أتقدم بالشكر إلى الأساتذة أعضاء لجنة المناقشة وهم: الأستاذ **صلاح الدين برامة** -أستاذ محاضر بقسم الفيزياء كلية العلوم بجامعة منتوري - وكذلك الأستاذ **زين الدين ويلي**-أستاذ محاضر بقسم الفيزياء كلية العلوم بجامعة منتوري - و **الأستاذ حسين مرازيق**-أستاذ بقسم الكيمياء كلية العلوم بجامعة منتوري – على موافقتهم المشاركة كأعضاء ممتحنين في لجنة المناقشة.

كما أتقدم بشكري واحترامي إلى الأساتذة الذين لا أنسى نصائحهم: مسيف عبلة، مزاهي فاطمة الزهراء، ص.زرقوط، ر.بوزرارة، ع.بلحرش، س.بوجعدار، ف.بوزرارة، ل.فوغالي، ر.بودشيشة.

وأتقدم بالشكر والعرفان إلى كل من ساهم في إثراء هذا البحث سواء من قريب أو من بعيد وإلى كل الزملاء والزميلات بوحدة بحث فيزياء المواد بجامعة قسنطينة: ق.فتيحة، ز.فهيمة، ص.خديجة، ق.سعيدة، ص.نجاح، ق.سعاد، ب.ليليا، س.منى، ب.بوخميس، ب.طارق.

إلى صديقاتي: وداد، عبير، صليحة، نسيمة، سمية، إلهام.

اهداء

أهدي عملي هذا من كل قلبي الى الذي ان تبت عناني وان أذنبت رجاني، و ان أدبرت ناداني و ان أقبلت أدناني،و ان قصرت عافاني و ان أحسنت جازاني، ذلك هو ربي رحماني، صاحب الفضل الأكبر في كل شيء، له مني جزيل الحمد و الشكر.

بعد مولاي، أهدي هذا العمل الى والداي، الى من غمراني بالحب و أحاطاني بالعناية و حفظاني بالرعاية و ضحيا بالكثير حتى أصل انا الى هذه الغاية، فلكما من قلبي كل الحب والاحترام

ماما حبيبة وبابا محمد.

إخوتي و أخواتي، لكل منكم مكانه في قلبي، وهذا العمل هدية محبة مني لكم

وليد، فتاح، ابتسام، بلال، ليلى.

إلى خالي العزيز لطفي

إلى الغاليتين على قلبي:أسماء وسماح.

كما لا أنسى العزيزتين: حدة وحياة.

الفهرس

مدخل عام..... 10

الفصل الأول

عموميات حول الخزفيات

I.1 تعريف الخزفيات..... 12
I.2 خصائص عامة عن الخزفيات..... 12
I.2.1 الخصائص الكيميائية..... 12
I.2.2 الخصائص الحرارية..... 13
I.2.3 الخصائص الميكانيكية..... 14
I.2.4 الخصائص الكهربائية..... 14
I.2.5 الخصائص الضوئية..... 15
I.3 دراسة بعض المواد الخزفية..... 15
I.3.1 الدولوميت..... 15
I.3.1.1 أشكال تواجد الدولوميت وخصائصه..... 16
I.3.1.2 كلسنة الدولوميت..... 20
I.3.1.2.1 الكلسنة الكلية..... 21
I.3.1.2.2 الكلسنة الجزئية..... 21
I.3.1.3 التفكك الحراري لكربونات الكالسيوم وكربونات المغنزيوم..... 23
I.3.2 أكسيد المغنزيوم..... 26
I.3.2.1 مصادر أكسيد المغنزيوم..... 26
I.3.2.2 استخراج أكسيد المغنزيوم تجريبيا..... 27
I.3.2.3 خواص أكسيد المغنزيوم..... 29
I.3.2.4 أصناف أكسيد المغنزيوم..... 30
I.3.2.5 هدرته أكسيد المغنزيوم..... 31
I.3.3 الكاولان..... 31

أ/ تعريف الكاولان..... 31
ب/التركيب الكيميائي للكاولان..... 32
ج/البنية البلورية للكاولان..... 32
د/خصائص الكاولان..... 32

الفصل الثاني

دراسة الإسمنت الفوسفومغنيزي

1.II تعريف الإسمنت..... 35
2.II الإسمنت البرتلندي..... 35
1.2.II مكونات الإسمنت البرتلندي..... 35
2.2.II خصائص الإسمنت البرتلندي..... 36
3.II الإسمنت الكيميائي..... 37
4.II الإسمنت ذو الرابطة الفوسفاتية..... 38
5.II الإسمنت الفوسفومغنيزي..... 39
1.5.II ظهور الإسمنت الفوسفومغنيزي..... 39
2.5.II مختلف المركبات الداخلة في تشكيل الروابط الفوسفومغنيزية..... 40
1.2.5.II المركب القاعدي..... 40
2.2.5.II المركبات الحمضية..... 41
3.2.5.II مياه الخلط..... 42
4.2.5.II المواد الراصة (fillers)..... 42
5.2.5.II مؤخرات التصلب..... 42
3.5.II مختلف الأنظمة التي تظهر في الإسمنت الفوسفومغنيزي..... 43
4.5.II مميزات الإسمنت المتحصل عليه..... 44
1.4.5.II الإنتقال من الطور الغروي إلى طور التصلب..... 44
1.1.4.5.II الدراسة الظاهرية..... 44
2.1.4.5.II الدراسة المجهرية..... 44
3.1.4.5.II زمن التماسك..... 44
2.4.5.II دراسة تصلب المواد..... 45
1.2.4.5.II المقاومة الميكانيكية..... 45
2.2.4.5.II التماسك..... 46
5.5.II دراسة التركيبات البلورية التي تظهر في النظام الفوسومغنيزي..... 46
6.II بلورة الستروفيت..... 47
1.6.II بنية الستروفيت..... 47
2.6.II نمو بلورة الستروفيت..... 49
7.II الخصائص الفيزيائية للإسمنت الفوسفومغنيزي..... 52

8.II إستعمالات الإسمنت الفوسفومغنيزي..... 57

الفصل الثالث

الطرق التجريبية والإجهزة المستعملة

1.III دراسة المواد الأولية..... 59
1.1.III الدولوميت..... 59
2.1.III الكاولان..... 60
3.1.III الإضافات..... 61
1.3.1.III أكسيد المغنزيوم..... 61
2.3.1.III حمض الفوسفوريك H_3PO_4..... 62
3.3.1.III كلور المغنزيوم $MgCl_2$..... 64
4.3.1.III أمونيوم ذي هيدروجين فوسفات NH_6PO_4..... 65
5.3.1.III بورات الصوديوم 65
6.3.1.III كبريتات المغنزيوم $MgSO_4$..... 66
2.III الطرق التجريبية المتبعة..... 67
1.2.III كلسنة الدولوميت..... 67
2.2.III تحضير أكسيد المغنزيوم..... 68
3.2.III تحضير الكاولان DD3..... 69
4.2.III تحضير المحلولين..... 69
5.2.III تحضير العينات..... 69
3.III تقنيات التحليل والقياس..... 70
1.3.III دراسة بنية العينات..... 70
2.3.III قياس نسبة الفقدان في الكتلة عند وضع العينات في الماء..... 70
3.3.III حساب الكتلة الحجمية للعينات..... 71
4.3.III قياس مقاومة الشد..... 71
5.3.III التحليل الحراري التفاضلي..... 72
6.3.III التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء..... 72
4.III أهم الأجهزة المستعملة..... 73
1.4.III جهاز حيود الأشعة السينية..... 73
2.4.III الفرن الكهربائي..... 73
3.4.III جهاز السحق..... 73
4.4.III الميزان..... 73

الفصل الرابع

النتائج التجريبية ومناقشتها

IV.1 الإسمنت اعتمادا على المحلول الأول..... 75
IV.1.1 تأثير إضافة أكسيد المغنزيوم..... 75
IV.1.1.1 تغير تركيز MgO المضاف بالنسبة للدولوما..... 75
1.1.1.1 الكتلة الحجمية..... 76
2.1.1.1 نسبة نقصان وزن العينات عند وضعها في الماء..... 76
3.1.1.1 التحليل بالأشعة السينية..... 77
4.1.1.1 التحليل بالأشعة تحت الحمراء..... 78
5.1.1.1 التحليل الحراري..... 79
6.1.1.1 الخصائص الميكانيكية..... 80
IV.2.1.1 تغير تركيز H_3PO_4 بالنسبة للدولوما..... 81
1.2.1.1 الكتلة الحجمية..... 81
2.2.1.1 نسبة نقصان وزن العينات عند وضعها في الماء..... 82
3.2.1.1 التحليل بالأشعة السينية..... 82
4.2.1.1 التحليل بالأشعة تحت الحمراء..... 83
5.2.1.1 التحليل الحراري..... 84
6.2.1.1 دراسة الخصائص الميكانيكية..... 85
IV.3.1.1 تغير تركيز $MgCl_2$ بالنسبة للدولوما..... 86
1.3.1.1 الكتلة الحجمية..... 86
2.3.1.1 نسبة نقصان وزن العينات عند وضعها في الماء..... 87
3.3.1.1 التحليل بالأشعة السينية..... 87
4.3.1.1 التحليل بالأشعة تحت الحمراء..... 88
5.3.1.1 التحليل الحراري..... 89
6.3.1.1 الخصائص الميكانيكية..... 90
IV.4.1.1 تغير تركيز NH_6PO_4 بالنسبة للدولوما..... 91
1.4.1.1 الكتلة الحجمية..... 91
2.4.1.1 نسبة نقصان وزن العينات عند وضعها في الماء..... 91
3.4.1.1 لتحليل بالأشعة السينية..... 92
4.4.1.1 التحليل بالأشعة تحت الحمراء..... 93
5.4.1.1 الخصائص الميكانيكية..... 94
IV.5.1.1 تغير تركيز H_3PO_4 مع $MgCl_2$ 95
1.5.1.1 الكتلة الحجمية..... 95
2.5.1.1 نسبة نقصان وزن العينات عند وضعها في الماء..... 95
3.5.1.1 التحليل بالأشعة السينية..... 96
4.5.1.1 التحليل بالأشعة تحت الحمراء..... 97
5.5.1.1 الخصائص الميكانيكية..... 98

IV.1.1.6 تغير تركيز H_3PO_4 مع NH_6PO_4 99
1.6.1.1 الكتلة الحجمية..... 99
2.6.1.1 نسبة نقصان وزن العينات عند وضعها في الماء..... 100
3.6.1.1 التحليل بالأشعة السينية..... 100
4.6.1.1 التحليل بالأشعة تحت الحمراء..... 101
5.6.1.1 الخصائص الميكانيكية..... 102
IV.1.1.7 تغير تركيز $MgCl_2$ مع NH_6PO_4 103
1.7.1.1 الكتلة الحجمية..... 103
2.7.1.1 نسبة نقصان وزن العينات عند وضعها في الماء..... 103
3.7.1.1 التحليل بالأشعة السينية..... 104
4.7.1.1 التحليل بالأشعة تحت الحمراء..... 105
5.7.1.1 الخصائص الميكانيكية..... 106
IV.2.1 تأثير إضافة الكاولان DD3..... 107
1.2.1 الكتلة الحجمية..... 107
2.2.1 نسبة نقصان وزن العينات عند وضعها في الماء..... 108
3.2.1 التحليل بالأشعة السينية..... 109
4.2.1 التحليل بالأشعة تحت الحمراء..... 109
5.2.1 الخصائص الميكانيكية..... 110
IV.3.1 تأثير إضافة الإسمنت البرتلندي..... 111
1.3.1 الكتلة الحجمية..... 111
2.3.1 نسبة نقصان وزن العينات عند وضعها في الماء..... 112
3.3.1 التحليل بالأشعة السينية..... 112
4.3.1 التحليل بالأشعة تحت الحمراء..... 113
5.3.1 الخصائص الميكانيكية..... 114
IV.2 الإسمنت إعتمادا على المحلول الثاني..... 115
IV.1.2 تغير تركيز MgO المضاف بالنسبة للدولوما..... 115
1.1.2 الكتلة الحجمية..... 115
2.1.2 نسبة نقصان وزن العينات عند وضعها في الماء..... 115
3.1.2 التحليل بالأشعة السينية..... 116
4.1.2 التحليل بالأشعة تحت الحمراء..... 117
5.1.2 الخصائص الميكانيكية..... 118
IV.2.2 تغير تركيز $MgSO_4$ المضاف بالنسبة للدولوما..... 118

1.2.2 الكتلة الحجمية..... 119
2.2.2 نسبة نقصان وزن العينات عند وضعها في الماء..... 119
3.2.2 التحليل بالأشعة السينية..... 120
4.2.2 التحليل بالأشعة تحت الحمراء..... 121
5.2.2 التحليل الحراري..... 122
6.2.2 الخصائص الميكانيكية..... 124
الخلاصة العامة..... 125
المراجع..... 126

المدخل العام

يعد الإسمنت من بين المواد الصناعية المهمة في حياة الإنسان، ومع تزايد الحاجة إليه تم تطوير صناعته، وتحسين طرق إنتاجه والوسائل التقنية المستخدمة لزيادة كميته وتقليل كلفته، وغدت صناعة الإسمنت مؤشرا مهما لنمو الفعاليات الإنشائية، كما أصبحت مادة الإسمنت من بين العناصر المهمة في بناء الحضارات الحديثة والمعيار الأساسي للتطور الاقتصادي. تتطلب بعض التراميم مثل الطرقات ومهبط الطائرات والأراضي الصناعية تكاليف باهظة، بسبب إيقاف الأنشطة، لذلك من السهل تطوير خرسانة سريعة التصلب مع إظهار مقاومة سريعة، ومن أجل هذا الهدف قمنا بتطوير الإسمنت الفوسفومغنيزي مع تكلفة أقل، وذلك من خلال استعمالنا لمادة أولية موجودة بكثرة بضواحي مدينة باتنة ألا وهي الدولوميت، وذلك بعد كلسنتها كلسنة جزئية من خلال اعتمادنا على الدراسة التي قامت بها قرفة في مذكرة الماجستير، مع استغلال أكسيد المغنزيوم المتواجد بها لتكوين رابطة فوسفومغنيزية بعد إضافة بعض المواد، ثم دراسة بعض الخصائص الفيزيائية. لقد تم تقسيم هذا العمل إلى أربعة فصول حيث:

- تناولنا في الفصل الأول دراسة عامة حول الخزفيات، منها المواد الأولية المستعملة كالدولوميت والكاولان و دراسة مفصلة عن أكسيد المغنزيوم.
- خصص الفصل الثاني لدراسة عامة حول الإسمنت البرتلندي وكدا دراسة مفصلة عن الإسمنت الفوسفومغنيزي مدعم بدراسة مرجعية حوله.
- عرضنا في الفصل الثالث أهم الطرق التجريبية المتبعة والأجهزة المستعملة والمواد الأولية المستعملة.
- ضم الفصل الرابع جداول للنسب المدروسة وأهم النتائج التجريبية المحصل عليها ومناقشتها.

الفصل الأول

عموميات حول الخزفيات

عموميات حول الخزفيات

نتناول في هذا الفصل عموميات حول الخزفيات، بتعريف الخزفيات ودراسة مختلف خصائصها، كما نتطرق إلى دراسة بعض المواد الخزفية التي إستعملانها في هذا البحث من الدولوميت وأكسيد المغنزيوم والكاولان.

1.I تعريف الخزفيات

إن كلمة خزفيات (Céramique) هي كلمة ذات أصل يوناني مشتقة من كلمة (Keramos) والتي تعني" فخار"، هذه الكلمة اليونانية نفسها ذات جدور سنسكريتية قديمة والتي تعني " يحرّق"[1]. أما من الناحية التقليدية فالخزفيات تعرف على أنها فن صناعة الفخار، وتعتمد أساسا على خاصية تحويل الغضار أو الصلصال عند مزجه بكمية من الماء إلى عجينة لدنة سهلة التشكيل. بعد ذلك يتم تسخينها عند درجات حرارة عالية نسبيا، لنتحصل في النهاية على مادة صلبة وصلدة [2]. لقد تم توسيع هذا التعريف، فحسب الجمعية البريطانية للخزفيات (1979)، فإن الخزفيات تعرف على أنها عبارة عن مادة صلبة لا هي معدنية ولا عضوية، فهي اصطناعية يمكن الحصول عليها غالبا بالمعالجة الحرارية. هذا التعريف يمكن أن ينطبق على مواد أخرى سواء كانت مصنعة أو نصف مصنعة مثل الزجاج والإسمنت والجبس....الخ.

2.I خصائص عامة عن الخزفيات

1.2.I الخصائص الكيميائية

تمتاز المواد الخزفية بنوعين من الروابط الكيميائية، أيونية و أخرى تكافئية أو ذات طبيعة مشتركة و هي روابط قوية مسؤولة عن تماسك المادة، و تلعب دورا كبير في تحديد أهم الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للمواد الخزفية[3].

الجدول I-1 يمثل طاقة الربط لبعض المركبات[4].

الرابطة	SiC	Si-Si	Si-O	B-N	C-C
الطاقة (eV)	3.38	2.30	4.60	4.55	3.60

و تعرف المواد التي فيها الرابطة الأيونية هي السائدة بالفرق الكبير في الكهروسلبية أما التي تكون فيها الروابط التكافئية هي السائدة بالكهروسلبية ضعيف، و يمثل الجدول (I-2) نسبة الروابط الأيونية و التكافئية و الفرق في كهر وسلبية لبعض الخزفيات [3].

الجدول I-2 يمثل نسبة الرابطة الأيونية و التكافئية و الفرق في الكهروسلبية لبعض الخزفيات.

المركب الخزفي[3].	LiF	MgO	ZrO_2	Al_2O_3	SiO_2	Si_3N_4	SiC
الفرق في الكهروسلبية	3	2.13	2.11	1.83	1.54	1.14	0.65
النسبة الأيونية	0.89	0.73	0.73	0.72	0.63	0.64	0.30
النسبة التكافئية	0.11	0.27	0.27	0.28	0.37	0.36	0.70

2.2.I الخصائص الحرارية

أهم الخصائص الحرارية في المواد الخزفية هي الناقلية الحرارية، و معامل التمدد الحراري و كذلك درجة حرارة الانصهار[5]. فمعظم المواد الخزفية عازلة حراريا و هذا يعود إلى طبيعة الرابطة القوية أيونية أو تكافئية لذلك تستعمل هذه المواد كعوازل حرارية مثل السيليس و الزركنيوم، كما تمتلك (الخزفيات) معامل تمدد حراري المرتبط مباشرة بنوع الروابط الكيميائية و البنية البلورية، فاغلب الأكاسيد التي لها نسبة عالية من الرابطة الكيميائية والأيونية و بنيتها المتراصة مثل ZrO_2 و Al_2O_3 لها معامل تمدد حراري خطي كبير، يقارب معامل بعض المعادن، و المواد التي لها نسبة عالية من نوع الرابطة التكافئية فمعامل التمدد حراري خطي لها ضعيف، مثل السيليس و الكورديريت، و الخزفيات من النوع $LAS(LiO_3.Al_2O_3.SiO_2)$ ، كما تمتاز هذه المواد بدرجة انصهارها العالية نظرا لقوة الرابطة الكيميائية المشكلة لها، والجدول التالي يبن درجة حرارة انصهار بعض المواد الخزفية.

الجدول I-3 يبين درجة حرارة انصهار لبعض المواد الخزفية [6].

المركب	Al_2O_3	MgO	CaO	TiO_2	SiO_2
درجة الانصهار(C°)	2070	2640	2625	2950	1700

I.2.3 الخصائص الميكانيكية

إن معرفة الخصائص الميكانيكية للمواد الخزفية مهم لصناعة الخزفيات و تطبيقاتها الميدانية، فمعظم الخزفيات هشة و مقاومة للتشوه و لها قيم عالية لمعاملات المرونة مقارنة بالمعادن، و هذا يعود إلى قوة الرابطة التي لا تسمح بانزلاق المستويات البلورية بالنسبة لبعضها البعض ، فهي مواد قصفة (القوة اللازمة لخلة تشوه لدن في العينة أكبر من القوة اللازمة لكسرها).

I.2.4 الخصائص الكهربائية

للمواد الخزفية تطبيقات واسعة في مجال الالكترونيات و الكهربائيات، فهي تستعمل كعوازل ومكتفات كهربائية ،نظرا للخصائص العزلية التي تتميز بها [5]، وتعتبر المواد البلاستكية و العضوية عند استعمالها كمكثفات أو عوازل كهربائية أحسن من المواد الخزفية و ذلك لسهولة إنتاجها بأبعاد أفضل من الخزفيات، لكن ايجابيات المواد الخزفية تتمثل في خصائصها الكهربائية العالية و غياب التشوه تحت قوى الإجهاد وعند درجات الحرارة المنخفضة ،و المقاومة العالية لتغيرات المحيط عند درجات الحرارة المرتفعة أين تتبخر المواد البلاستكية، فدرجة استعمال المواد البلاستكية من 80°C إلى 250°C أما الخزفيات من1500°C إلى 1700°C [5]، وتتعلق خصائص الخزفيات بصفة عامة بالشوائب الموجودة بها ومدى تجانس بنيتها المجهرية و الفراغات المحتواة فيها، ويعطي الجدول I–4 الأتي قيم ثابت العزل لبعض المواد الخزفية.

الجدول I-4 يمثل ثابت العزل لبعض المواد الخزفية(عند التردد 1 KHz) [5].

المركـــــــب	ثـــــابـت العـــــــزل
NaCl	5.9
Lif	9.0
Mica	2.5−7.3
MgO	9.6
Al_2O_3	8.6−10.6
ZrO_2	8.8
المليت	17−15
الكورديريت	5.4−4.5
البورسلان	6−0

5.2.I الخصائص الضوئية

لأيونات المعادن الانتقالية دور كبير في إعطاء الألوان للخزفيات، فمثلا أكسيد الألمنيوم أحادي البلورة عديم اللون يتلون بالأحمر بوجود نسبة ضئيلة جدا من Cr_2O_3[6].

3.I دراسة بعض المواد الخزفية

1.3.I الدولوميت

عرف الدولوميت لأول مرة كمنجم متميز من طرف"دولوميو" في العشرية الأخيرة من القرن الثامن عشر الميلادي[7-8]، حيث يرجع له الشرف بأن سميت السلسلة الجبلية بتيرول الجنوبية في شمال إيطاليا، التي تحتوي على كميات من هذه المادة، بإسم "دولوميت" [7]. بدأت الأبحاث حول الدولوميت عام 1878 [7-9] ، حيث يعتبر "سيدني جيلكريست توماس" الأول من إستعمل الدولوميت كمادة حرارية في عمليات تصفية الحديد الخام، و بالضبط في محولات "بسمر"[7-9-10]. يصنف الدولوميت ضمن المواد الحرارية القاعدية، حيث يطلق هذا الإسم على الحجر ذو التركيب الكيميائي ($MgCO_3$،$CaCO_3$) [11]. نشير هنا إلى أن الدولوميت ليس خليطا من كربونات الكالسيوم و كربونات المغنزيوم بل هو عبارة عن مركب كيميائي واحد. إن كلمة الدولوميت يمكن أن تطلق أيضا على الحجر الذي يحتوي على

الأقل 50٪ من المركب[12]. عندما ينزع ثاني أكسيد الكربون من حجر الدولوميت بواسطة عملية التسخين فإن الناتج أي الخليط من أكسيدي الكالسيوم و المغنزيوم، وفق المعادلة (1) يسمى "الدولوما"[9].

$$CaCO_3MgCO_3 \quad + \quad \text{تسخين} \text{ ----- } > CaO + MgO + 2CO_2 \uparrow \qquad (1\text{-I})$$

الدولوميت المستقر

تستخدم كلمة "إستقرار" لتغطية عمليتين مختلفتين و هما [9]:

أ- تحويل أكسيد الكالسيوم الحر إلى سيليكات أو فيريت لغرض التخلص من ظاهرة الهدرتة خلال التخزين أو أثناء الإستعمال. فالدولوميت يميل إلى الفساد بعد نهاية تصنيعه، ينتج هذا من تأثر أكسيد الكالسيوم الحر بالرطوبة.

ب- إضافة مواد إستقرارية مثل حمض البوريك و الفوسفات [9] و(Na_2O) و (Al_2O_3) و ($BaSO_4$) [13] لمنع تحول β إلى γ ثنائي كالسيوم السيليكات. فأثناء تصنيع الدولوميت المحتوي على أكسيد السيليكون يتشكل β ثنائي كالسيوم السيليكات عند درجات حرارة عالية، و يتحول إلى γ ثنائي كالسيوم السيليكات بعد التبريد، إما أثناء صناعة طوب الدولوميت أو أثناء الإستعمال. هذا التحول يؤدي إلى الزيادة في الحجم بمقدار 12٪ [13-14] الشيء الذي يؤدي إلى ظهور تشققات في الدولوما.

الدولوميت شبه المستقر

هذه الكلمة تطلق على الطوب الدولوميتي الذي تغلف حبيباته بواسطة مواد عضوية، كالزفت و يطلق على هذا الطوب إسم "الدولوميت المربوطة بالزفت"، أو كالقطران حيث يسمى "الدولوميت المربوط بالقطران"[9].

الدولوميت المحروق

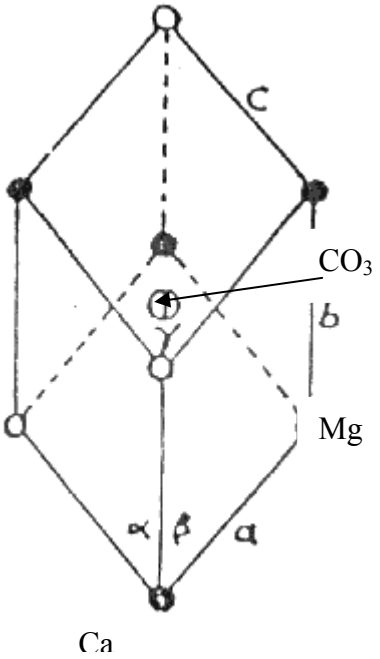
تستعمل عموما في الولايات المتحدة و كندا، المواد الحرارية المصنوعة بواسطة الدولوميت المسخن، سواء كان ذلك بإضافة مواد مساعدة أو بدونها، عند درجات حرارة عالية و هذا من أجل تكثيف الدولوما الناتج للنسبة المطلوبة [8].

1.1.3.I أشكال تواجد الدولوميت و خصائصه :

أ/ **خصائص الدولوميت:** يمكن تلخيصها في الجدول التالي:

الجدولI-5 خواص الدولوميت [15].

الصيغة الكيميائية	$CaCO_3\,MgCO_3$	
التركيب البلوري	CaO	30.4
	MgO	21.9
	CO_2	47.7
النظام البلوري	موشور سداسي (شكل I-1)	
الوسائط الثابتة	$a(A^\circ)$	6.00
	α	$47^\circ 7$
الكتلة الحجمية الظاهرة (g/Cm^3)	2.80 إلى 2.90	
الصلادة (Mohs)	3.5 إلى 4	



a = b = c = 6.02 Å
α = β = γ = 47°7 '

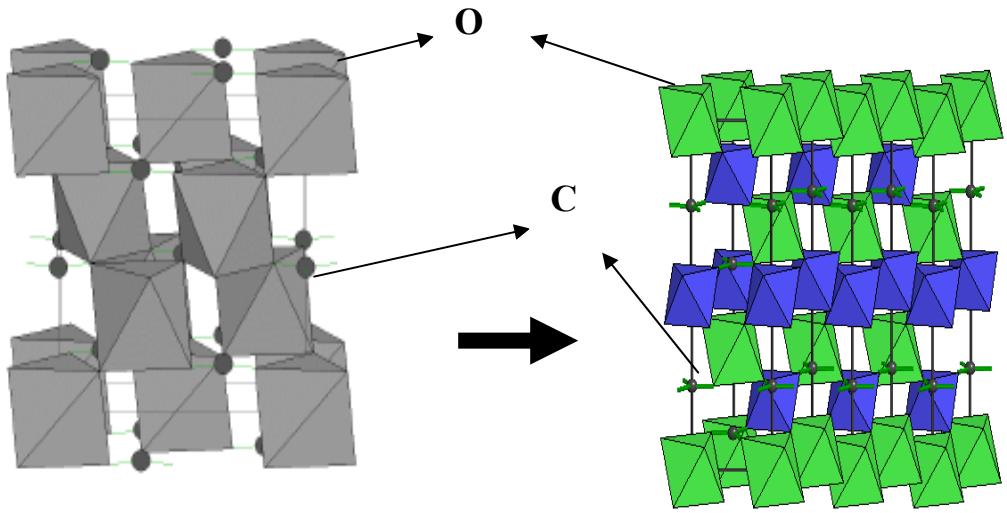
الشكل I-1 الخلية الأولية لمركب الدولوميت [16].

الدولوميت النقي أبيض اللون، بينما وجود الشوائب كالمواد الكربونية أو مركبات الحديد تعطي للدولوميت ألوانا مختلفة، تمتد من الأصفر البرتقالي الشاحب فالأزرق ثم الأسود [9-17].

ب/ التكون الجيولوجي يتشكل الدولوميت جيولوجيا بطريقتين:

عن طريق ترسبه في محلول و يعرف في هذه الحالة بإسم "الدولوميت الأولي" الترسب يحدث لماء البحر المركز بأملاح الكالسيوم و أملاح المغنزيوم و تعرف بحجم حبيباتها الدقيق (1 إلى 20 ميكرومتر) [18] كما أنها تميل إلى أخذ بنية ذات فراغات كثيرة و بالتالي فهي أكثر رخاوة [9-7]. كما يمكن أن يتشكل إبتداءا من تحول كربونات الكالسيوم إلى الدولوميت عن طريق عملية استبدال أيونات الكالسيوم بأيونات المغنزيوم حسب المعادلة (I-2) فيعرف بإسم "الدولوميت الثانوي" شكل (I-2) هذا التحول يحدث لكربونات الكالسيوم المترسب في ماء البحر مع المغنزيوم المنحل في الماء، و يصل حجم البلورات المكونة لهذا النوع من الدولوميت إلى 1500°C ميكرومتر [18].

$$2CaCO_3 + Mg^{+} \text{----- >} CaMg(CO_3)_2 + Ca^{+2} \qquad (2\text{-I})$$



$CaCO_3$ $MgCaCO_3$

الشكل I-2 تحول كربونات الكالسيوم إلى الدولوميت من خلال المعادلة (I-2) [19].

هناك عدة أنواع من الدولوميت المترسب والمتواجد عموما في جميع أنحاء العالم و ترتبط نوعيته بما يلي [10]:

- كمية أكسيد المغنزيوم التي يحتويها
- مقدار و طبيعة وتوزيع الأكاسيد التي يحتويها
- أبعاد الحبيبات و هي تمتد من عدة ميكرونات و تتجاوز أحيانا المليمتر
- الفراغات و مقاومته للكسر هاتان الخاصيتان ناتجتان إما من طريقة تكوينه أو لتأثيرات جوية عليه.

الأكاسيد التي يمكن تواجدها في الدولوميت على العموم تتمثل في أكسيد السيليكون بأنواعه و أكسيد الحديد الثلاثي من الهيماتيت و الجوتيت والأنكريت. كما يحتوي على أكسيد الألمنيوم و أحيانا أكسيد المنغنيز و يكون على شكل محلول صلب في الأنكريت، كما يحتوي في غالب الأحيان على كربونات الكالسيوم الحرة [10]. بالنسبة لطريقة توزيع هذه الشوائب فهي تتوزع إما توزيعا متجانسا أو على شكل تجمعات أو عروق في بعض الأحيان على شكل مناطق كبيرة، التوزيع الأخير يمكن أن يحدث عموما لأكسيد السيليكون وكربونات الكالسيوم.

الجدول I-6 التقسيم العملي للحجارة الكربونية [20].

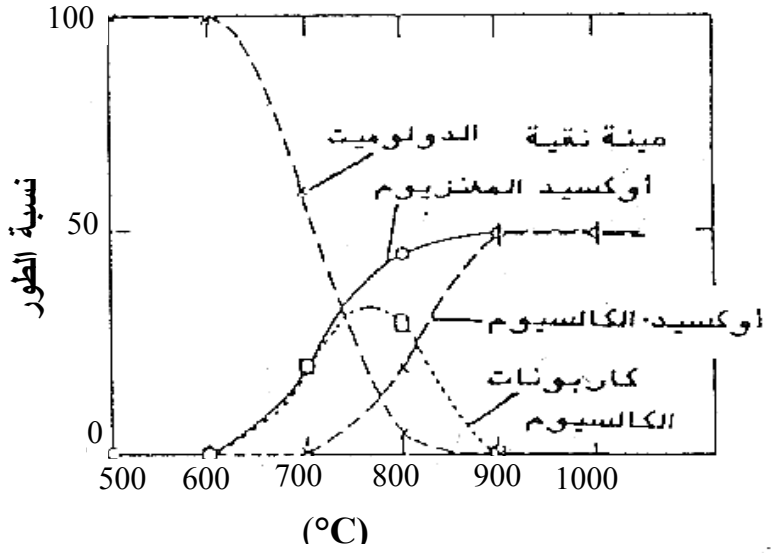
المجموعة	نسبة الدولوميت (%)	أقسام
الكلس	من 0 إلى 5	الكلس النموذجي $MgCO_3$ < 3 % الكلس المغنيزي $MgCO_3$ ≤ 3 %
الكلس الدولوميتي	من 5 إلى 75	كلس قليل الدولوميت 5 حتى 25 % كلس دولوميتي 25 حتى 50 % دولوميت كلس كثير الدولوميت 50 حتى 75 % دولوميت
الدولوميت	من 75 إلى 100	دولوميت كلسي 77 حتى 95 % دولوميت دولوميت نموذجي 95 حتى 100 % دولوميت الدولوميت المغنيزي $MgCO_3$ ≤ 45.7 % (يظهر في جوار صخور المغنزيت في بعض الحالات)

2.1.3.I كلسنة الدولوميت

يستعمل الدولوميت الطبيعي في مجال الخزفيات بعد معالجته حراريا. و ذلك لغرض التخلص من ثاني أكسيد الكربون [21] و تدعى هذه العملية بالكلسنة. تتغير درجة الحرارة التي تعالج فيها الدولوميت كغيرها من الكربونات الطبيعية بتغير شروط المعالجة، شكل و حجم البوتقة، خواص المحيط الخارجي وأبعاد جزيئات العينة [22].

1.2.1.3.I الكلسنة الكلية

وهي الأبسط و الأكثر إستعمالا حيث يتم فيها إستحصال أكسيد المغنزيوم و أكسيد الكالسيوم إنطلاقا من الدولوميت النقي حسب المعادلة (I–1). لكن عملية التفكك هذه لا تتحقق إلا في حدود 900°C. هذا التفكك يمر بمرحلتين كما هو موضح في الشكل I-3، أولاهما تفكك الدولوميت إلى أكسيد المغنزيوم و كربونات الكالسيوم إبتداءا من 600°C و ثانيهما تفكك كربونات الكالسيوم إلى أكسيد الكالسيوم إبتداءا من700°C تقريبا [9].



الشكل I -3 تفكك الدولوميت بالتسخين [9].

يسمى حاصل هذا التفكك (MgO, CaO) بالدولوما و هي مادة حرارية قاعدية جد مهمة قام الباحث عنون موسى بدراسة تفصيلية لها [23].

2.2.1.3.I الكلسنة الجزئية

نتوصل إلى كلسنة الدولوميت كلسنة تامة عند ضغط منخفض من CO_2 و في درجات حرارة مرتفعة 900–1000°C [22-24] و يتحقق ذلك عند كلسنة الدولوميت في الهواء [23-9-25] عند 900°C. أما الحصول على الدولوميت المكلسن كلسنة جزئية فأمر معقد و يحتاج إلى شروط دقيقة من الضغط (CO_2) و درجة الحرارة [22-24-26]. حيث أثبت الباحث فيليب آنجلر و رفقاؤه(PHILIP ENGLER and al) [26] من خلال دراسة تجريبية

اعتمدت أساسا على التحليل الحراري التفاضلي ATD و نتائج DRX المرافقة له أن الدولوميت يتحلل مباشرة إلى $CaCO_3$ و MgO حسب المعادلة (I−1) وذلك تحت ضغط معين من CO_2 (550-650 مل/دقيقة) وفي درجة حرارة تتراوح ما بين 550 و 765°C.

$$CaCO_3MgCO_3 \ + \ \text{تسخين} \text{----->} \ CaO + MgO + 2CO_2 \uparrow \qquad (1\text{-}I)$$

بينما يتفكك الدولوميت في وجود الهواء حسب المعادلة I-3.

$$2\ CaMg(CO_3)_2 \longrightarrow CaCO_3 + CaO + 2\ MgO + 3\ CO_2 \qquad (3\text{-}I)$$

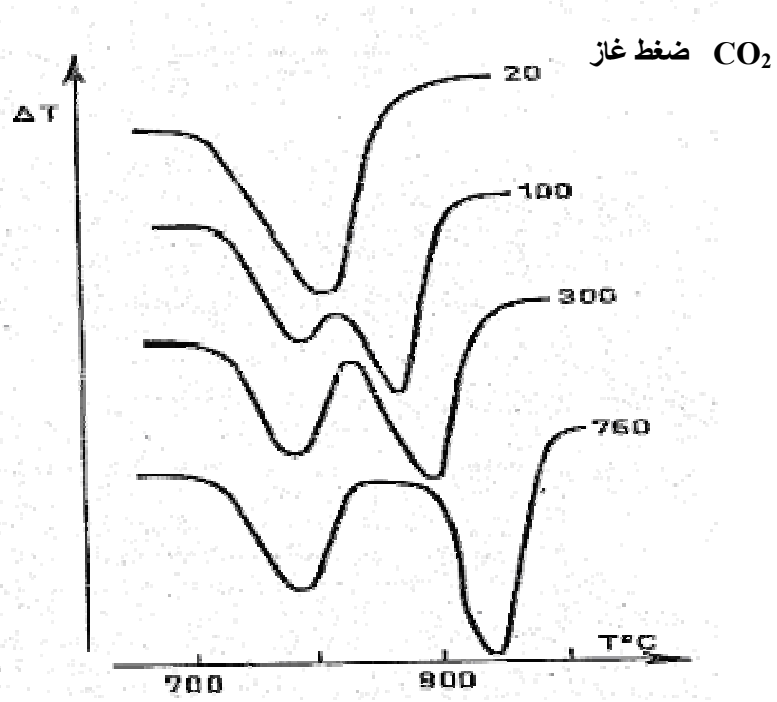
و التي هي عبارة عن تراكب المعادلتين I-3 (a) و I-3 (b).

$$CaMg(CO_3)_2 \longrightarrow CaCO_3 + MgO + CO_2 \qquad (a)\ 3\text{-}\ I$$

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2 \qquad (b)\ 3\text{-}\ I$$

وهذا مقارب لما ورد في [22] وذلك حسب الشكل I-3 الذي يبين تأثير ضغط CO_2 على تفكك الدولوميت حيث أن هذه الأخيرة تتفكك في خطوتين حسب المعادلتين I-3 (a) و I-3 (b). و هذا ما يظهر من خلال ملاحظة القمتين الموضحتين في الشكل السابق الذكر لمنحنيات ATD و الذي يثبت استحالة تفكك الدولوميت الى $CaCO_3$ و MgO في وجود الفراغ نظرا لتداخل القمتين و بالتالي الكلسنة في الفراغ تكون دائما تامة، و يزيد احتمال تحقق الكلسنة الجزئية أي الحصول على MgO و $CaCO_3$ بنقاوة أكثر (عدم تفكك $CaCO_3$) بزيادة ضغط CO_2. كما انه عند ضغط كبير لـ CO_2 (P=90atm) يتفكك الدولوميت في حوالي 650°C إلى $MgCO_3$ و $CaCO_3$ حسب المعادلة I-4.

$$MgCa(CO_3)_2 \longrightarrow MgCO_3 + CaCO_3 \qquad 4\text{-I}$$



شكل I-4 تأثير ضغط CO_2 على تفكك الدولوميت [22].

3.1.3.I التفكك الحراري لكربونات الكالسيوم و كربونات المغنزيوم

عند تسخين الكلس الحجري إلى درجات حرارة ملائمة يتفكك إلى غاز ثاني أكسيد الكربون (CO_2) و الكلس (CaO) أما كربونات المغنزيوم فيتفكك إلى أكسيد الكربون و أكسيد المغنزيوم (MgO). ويعطى ضغط CO_2 كدالة لدرجة حرارة المعالجة في هذا التفاعل و ذلك كما يلي:

$$\text{Log } P_{CO_2} = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \qquad 5\text{-I}$$

حيث:

ΔH: أنتالبية التفاعل.

ΔS: أنتروبية التفاعل.

T: درجة حرارة الكلسنة، P_{CO2}: ضغط غاز CO_2.

و تحسب القيمة النظرية لدرجة الحرارة عند ضغط $\log P_{CO_2} = 1$ الذي يوافق P_{CO_2}تساوي الصفر، من خلال القيمة النظرية الآنتالبية و أنتروبية التفاعل المعطاة في الجدول I-7.

الجدول I-7 القيم النظرية لأنتالبية و أنتروبية تفكك كربونات الكالسيوم و كربونات المغنزيوم.

كربونات MCO_3	**ΔH°**				**S°**			
	MCO_3	MO	CO_2		MCO_3	MO	CO_2	
$MgCO_3$	-266	-143.8	-94.05	28.108	15.7	6.4	51.061	41.761
$CaCO_3$	-288.4	-151.9	-94.05	42.498	22.2	9.5	51.061	38.361

حيث:

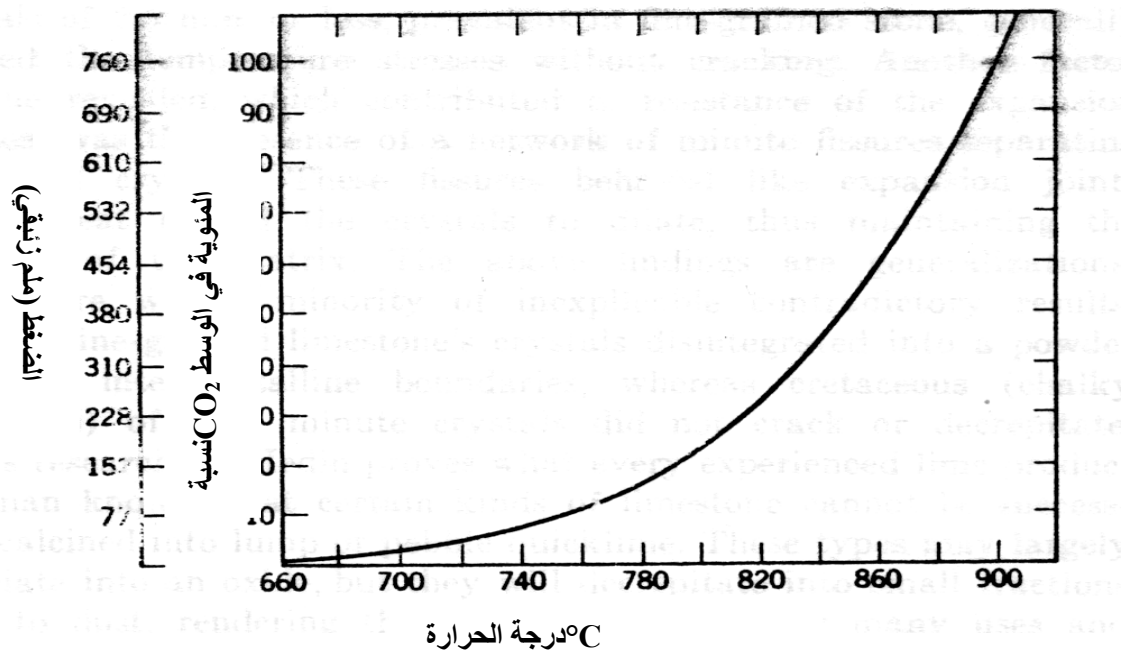
$$\sum \Delta H° = \Delta H°_{} + \Delta H°_{} - \Delta H°_{} \qquad 6\text{-I}$$

لكن هذه القيم تختلف عن القيم التجريبية و ذلك موضح في الجدول I-8، و هذا نظرا لإعادة تراكب غاز CO_2 مع السطح الخارجي للكربونات مما يعيق عملية الكلسنة.

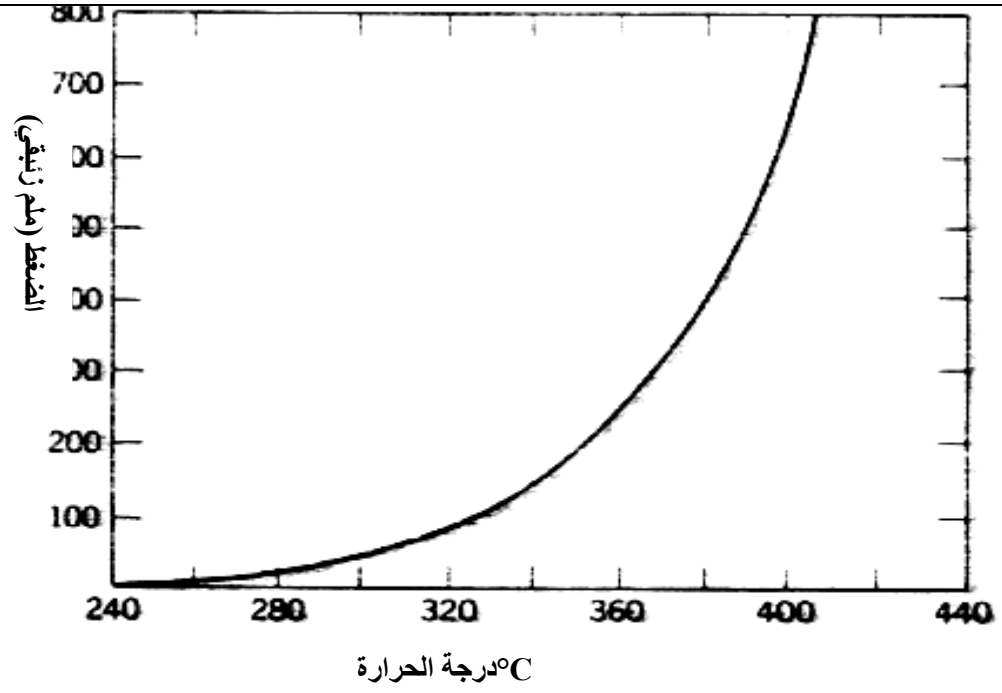
الجدول I-8 القيم النظرية و التجريبية لدرجة كلسنة$MgCO_3$ و $CaCO_3$.

	$CaCO_3$	$MgCO_3$
القيمة النظرية	853°C	400°C
القيمة التجريبية	910°C	510-600°C

الشكل I-5 و الشكل I-6 يوضحان تأثير ضغط و تركيز CO_2 على درجة حرارة تفكك كربونات الكالسيوم و كربونات المغنزيوم على التوالي.



الشكل I-5 تأثير ضغط و تركيز CO_2 على درجة حرارة تفكك كربونات الكالسيوم[26].



الشكل I-6 تأثير ضغط CO_2 على درجة حرارة تفكك كربونات المغنزيوم [26].

2.3.I أكسيد المغنزيوم

يعتبر المغنزيوم أحد العناصر الأكثر وفرة في القشرة الأرضية. إذ يحتل المرتبة الثالثة بعد الألمنيوم و الحديد و ذلك بنسبة 2% [27]. يتمتع المغنزيوم بكثافة منخفضة مما يجعل مجال إستعماله واسع جدا. إذ تستخدم سبائكه في صناعة الأجزاء المختلفة و محركات الطائرات و السيارات [28]. و قد عرف كعنصر كيميائي عام 1755م، و تم إستحصاله لأول مرة من طرف همفري ديفي عام 1808م [28]. لكن ما يقارب 90% من المغنزيوم المستخرج يستعمل في التطبيقات الغير المعدنية و أساسا في صناعة الحراريات ذات درجة الحرارة العالية. وأهم هذه المركبات الغير معدنية هو أكسيد المغنزيوم. وتعود تسميته إلى مدينة تيليسيا (شرق اليونان) و مدينتين غربي آسيا حيث تتركز كربونات المغنزيوم و التي تعتبر المصدر الأساسي لهذا العنصر.

1.2.3.I مصادر أكسيد المغنزيوم

الجدول I-9 يبين أهم مصادر أكسيد المغنزيوم الطبيعية [29].

التسمية العامة	الإسم التعديني	الصيغة الكيميائية	الوزن المولي	نظريا %MgO	الوفرة
الكربونات	المغنزيت الدولوميت	$MgCa(CO_3)_2$ $MgCO_3$	84 184	47 22	ضعيف جيد جدا
الكلوريدات	كارناليت	$MgCl_2KCl\ 6H_2O$	278	14	جيدة
الهيدروكسيدات	بروسيت	$Mg(OH)_2$	58	69	نادرة
السيلفات	كيسريت إبسمت كينت	$Mg\ SO_4$ $Mg\ SO_4\ 7H_2O$ $Mg\ SO_4\ KCl\ 3H2O$	138 246 249	29 16 16	ضعيف ضعيف ضعيف

2.2.3.I إستخراج أكسيد المغنزيوم تجريبيا

1/ من المغنزيت

يحرق المغنزيت الطبيعي $MgCO_3$ في أفران دوارة. يبدأ المغنزيت بالتفكك عند درجة حرارة أعلى من 500°م لتعطي ثاني أكسيد المغنزيوم. إلا أن بنية كربونات المغنزيوم الخارجية ثابة حتى الدرجة 800°م لذا تجرى عملية الحرق النظامية و بمردود جيد يصل حتى 95–97% عند درجة الحرارة 900 إلى 1000°C [28].

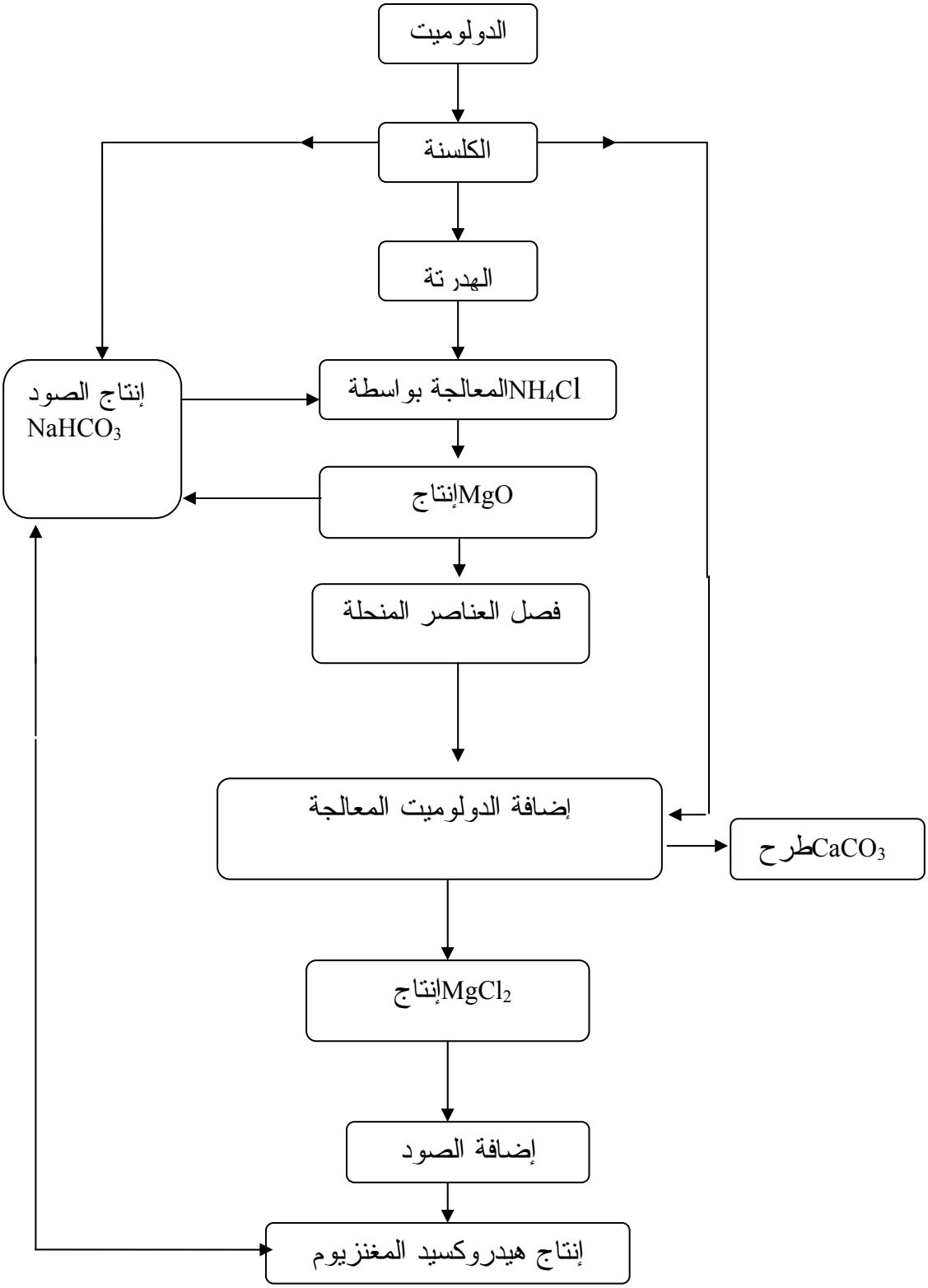
2/ من مياه البحر

هناك طرق مختلفة لإستخراج أكسيد المغنزيوم من مياه البحر، سايلي (Sailles) 1937، شيسني(Chesney) 1936، دوو(Dow) [9–30].....

بوجود مستحلب الدولوما أو هيدروكسيد الكالسيوم يتحول كل من كلور المغنزيوم و هيدروكسيد الكالسيوم إلى هيدروكسيد المغنزيوم و كلور الكالسيوم، و بنزع كربونات الكالسيوم المترسبة فإن أكسيد المغنزيوم يترسب بعد تجفيفه على شكل ملح ميكرو مبلور (micro-crstallisé) يغسل ثم يكلسن. إستعمال مستحلب الدولوميت يزداد من مردود العملية لكن الشوائب الموجودة مبدئيا في الدولوميت تترسب مع أكسيد المغنزيوم المستخرج.

3/ من الدولوميت

رغم تعدد و إختلاف طرق إستخراج أكسيد المغنزيوم من الدولوميت [31-28-32] تبقى كلها معقدة و مكلفة. نذكر أهمها تلك المنجزة من طرف الباحث سلطاني[31]، حيث إستطاع أن يتحصل عليه بطريقة دورية (الشكل I-7).



الشكل I-7 المخطط العام لطريقة استخراج أكسيد المغنزيوم من الدولوميت [31].

3.2.3.I خواص أكسيد المغنزيوم

أكسيد المغنزيوم MgO هو مركب أيون– تكافؤ (ion-covalent) درجة تأينه 0.89 [33]، يتبلور في بنية مكعبة ممركزة الوجوه (Fm3m) مماثلة لكلور الصوديوم [33–34] فهو عبارة عن شبكتين مكعبتين متداخلتين، إحداهما للمغنزيوم و الأخرى للأكسجين و بضم كل ذرة أكسجين إلى ذرة مغنزيوم نتحصل على شبكة مكعبة بسيطة (CS). البعد بين كل ذرتين من نفس النوع (a_0 = 4.20° A)[9]. تقدر كثافته بـ d = 3.581 A° حيث a = 4.213A° و ذلك بالنسبة لعينة نقية جدا مبلورة في 1800°C خلال 3 ساعات و لكن هذه القيمة تتغير مع تغير نقاوة العينة المدروسة [9]. إن اللون الأصلي لأكسيد المغنزيوم هو الأبيض لكنه قد يظهر باللون الأصفر، الرمادي، البني أو الأسود و هذا نتيجة تواجد الشوائب، بالنسبة لدرجة غليانه فقد أعطى منالي (Manally) في 1961 [35] قيمة تقدر بـ 2825°C لكن هذه القيمة الأكاديمية لا توافق القيمة العملية لأن مركبات المغنزيوم لا تكون نقية في الحالة العامة و بالتالي تنخفض هذه القيمة لتأخذ القيمة 2000°C . على العموم يمكن تلخيص أهم الخصائص الفيزيائية لأكسيد المغنزيوم في الجدول التالي:

الجدول I-10 الخواص الفيزيائية الأساسية لبلورة أكسيد المغنزيوم [33].

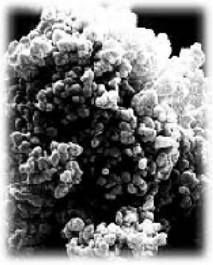
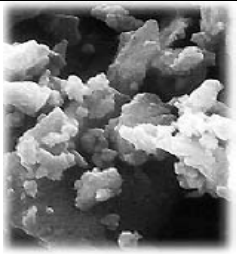
الشبكة البلورية	Fm3m : (نوع NaCl) CFC
الوسائط البلورية	4.21A° في T=283K
كثافته	3.58 g.cm^3
الصلابة	6 mho
معامل الإنعكاس	1.7350
درجة الإنصهار	3073
أنتالي التشكل	-143.84 Kcal.mol^{-1}
الأنتروبي	6.4 Kcal.mol^{-1}.K^{-1}
الناقلية الحرارية	30 W.cm^{-1}.K^{-1} في T=30K
درجة حرارة ديباي	743 K
عرض النطاق الممنوع	7.65 eV

4.2.3.I أصناف أكسيد المغنزيوم

يتحلل المغنزيت إلى أكسيد المغنزيوم و ثاني أكسيد الكربون في مجال درجة الحرارة ما بين 600 و 3000°C ، حيث يصنف أكسيد المغنزيوم إلى أنواع مختلفة عند كل مجال. الحرق العالي (Light burnt) للمغنزيت يكون بكلسنة كربونات المغنزيوم إلى أكسيد المغنزيوم في مجال درجة الحرارة ما بين 600 و 1000°C ، الحرق الشديد (Hard burnt) للمغنزيت يكون بكلسنة كربونات المغنزيوم إلى أكسيد المغنزيوم في مجال درجة الحرارة ما بين 1100 و1650°C ، بينما الحرق المميت (Dead burnt) يكون ما بين 1450 و2200°م، أما تذويب المغنزيت يكون في مجال درجة الحرارة ما بين 2800 و 3000°C [36].

يبين **الجدول I-11** الخواص الكيميائية لمختلف أصناف أكسيد المغنزيوم [36].

الخواص الكيميائية	الحرق العالي للمغنزيت	الحرق الشديد للمغنزيت	الحرق المميت للمغنزيت	تذويب المغنزيت
سطح المنطقة	1-200 m^2g^{-1}	0.1à 1.0 m^2g^{-1}	< 0.1 m2g-1	مساحة ضئيلة
أبعاد البلورات	1-20 µm	تتميز بحجم معتدل البلورات	تتميز البلورات بأحجام كبيرة (30à120µm)	حجم البلورات كبير البلورة الواحدة تزن 200g أو أكثر
الذوبانية في الأحماض	تتميع بسهولة للذوبان في الأحماض	تذوب بسهولة للذوبان في الأحماض القوية فقط	تتفاعل ببطء شديد مع الأحماض القوية	تتفاعل ببطء شديد مع الأحماض القوية
الهدرتة	– تمتص بسهولة H_2O و CO_2 من الجو لتشكيل $MgCO_3$. – هدرتة بسهولة في المياه الباردة.	– هدرتة ببطء على شكل هيدروكسيد المغنزيوم	– الهدرتة غير سهلة و كذلك التفاعل مع CO_2	– الهدرتة غير سهلة و كذلك التفاعل مع CO_2
التفاعل الكيميائي	معتدلة إلى عالية التفاعلات الكيميائية	تتميز بنقص التفاعلات الكيميائية	التفاعلات الكيميائية منخفضة جدا	التفاعلات الكيميائية منخفضة جدا

البنية المجهرية				

5.2.3.I هدرتة أكسيد المغنزيوم

إن فاعلية أكسيد المغنزيوم لا تكون كافية في بعض الأحيان لإستعماله في المجال الصناعي فتكون عملية الهدرتة أساسية في بعض الأحيان لإستعمال ناتجها مباشرة، أو لتحسين خصائصه (مثل تقليص حجم الحبيبات) بعد التخلص من الماء المضاف مباشرة. يعطي ناتج هدرتة أكسيد المغنزيوم هيدروكسيد المغنزيوم في المعادلة التالية:

$$MgO + H_2O \longrightarrow Mg(OH)_2 \qquad \text{I-7}$$

إن تحقيق هذه المعادلة صعب و يحتاج إلى شروط معينة من الحرارة و الضغط، فالتفاعل ماص للحرارة (أنتالبي التفاعل $\Delta H+ = -81.02\ K\ j\ /mol$) [37]. و يحتاج إلى زمن كاف لتحقيقه، يضاف الماء لأكسيد المغنزيوم و ذلك بكميات كبيرة لكي يساعد على تحول كامل الأكسيد إلى هيدروكسيد المغنزيوم، يسخن في الجو ($200°C$) في جهاز التجفيف، أظهرت من خلالها نتائج الأشعة السينية تحول أكسيد المغنزيوم تماما إلى هيدروكسيد المغنزيوم[38].

تتغير الشبكة البلورية لأكسيد المغنزيوم عندما يحدث لها تفاعل مع الماء لتأخذ شكل سداسي، إذا سخن الهيدروكسيد فإنه يتحول إلى أكسيد حيث ينفصل عنه الماء على شكل بخار، إن تحلل هيدروكسيد المغنزيوم يتم عند درجة حرارة قدرها$350°C$ [33].

1.3.I الكاولان

أ/ تعريفها

تعتبر الكاولان واحدة من بين المواد الأولية المتواجدة بكثرة في العالم، والمستعملة بكثرة في صناعة الخزفيات المنزلية، وصناعة المواد الحرارية التي تستخدم في تبطين الأفران [39].اسم الكاولان مشتق من اسم تل بالصين[40]، وهي تتواجد في الطبيعة على

شكل صلصال، تأخذ اللون الأبيض أو الرمادي ذلك حسب احتوائها على شوائب أو مواد عضوية، ومعظم هذه الشوائب عبارة عن أكسيد مثل MgO وMnO وNa_2O وK_2O، وهي تلعب دورا كبير في تحديد خصائص الكاولان.

ب/التركيب الكيميائي للكاولان

الصيغة الكيميائية للكاولان النقي هي $Al_2Si_2O_5(OH)$ وهذا يوافق النسبة الوزنية التالية 39.5% وزنا من Al_2O_3 , 46 .6% وزنا من SiO_2 و 13.9% وزنا من الماء، وهذه النسب الوزنية متغيرة من كاولان إلى أخرى حسب مقدار الشوائب المتواجدة بها [41.42] ، والوزن المولي يقدر بحوالي 258 g ، كما تقدر نسبتها الحجمية النظرية بحوالي $2.6\ g/cm^3$.

ج/البنية البلورية

يطلق على الجزء المتبلور من الكاولان بالكاولينيت، له بنية بلورية ثلاثية الميل[43]، وهي تتواجد في الطبيعة على شكل صفائح رقيقة، أبعادها متغيرة من 0.5 و10 مكرومتر بالنسبة للقطر 0.05 إلى 2 مكرومتر بالنسبة للسمك [40]، فهي عبارة عن تجمع طبقات رباعية الوجوه مع طبقات ثمانية الأوجه، كما هو موضح في الشكل I−8.

أما الأبعاد الخلية الأولية للكاولنيت فهي:

a=5.119 A°	b=8.932 A°	c=7.391 A°
α = 91.6 °	β =104.8 °	γ=89.9 °

د/خصائص الكاولان

نلخص أهم خصائص الكاولان في الجدول I−12.

الجدول I-12 أهم خصائص الكاولان.

الخاصية	القيمة	المرجع
الكتلة الحجمية (g/cm^3)	2.63-2.6	39
الصلادة	2.5-2	40
معامل التمدد الخطي(20−700°C)	$10.5-7^{-6}$	40
الناقلية الحرارية(cal/cm.s.°C)	$10.5-4^{-3}$	40
درجة حرارة الاستعمال (°C)	1700	40
مقاومة الشد(kg/cm^3)	210-50	40

الـــفصل الثـانيي

دراسة الإسمنت

الفوسفوجبسي

دراسة الإسمنت الفوسفومغنيزي

تطرقنا في هذا الفصل إلى تعريف الإسمنت وفصلنا بالدراسة الإسمنت ذو الرابطة الفوسفاتية، حيث تناولنا بالتفصيل الإسمنت الفوسفومغنيزي بالتطرق إلى أسباب ظهوره ودراسة خصائصه ومميزاته وكدا استعمالاته.

1.II تعريف الإسمنت

الإسمنت كلمة معربة عن اللاتينية Caementum، ويقصد منها مسحوق الحجارة و الرخام الذي كان يستخدم رابطا لأحجار البناء زمن الرومان، ويطلق إسم الإسمنت في اللغات الأوروبية على كل رابط عضوي أو غير عضوي كالصبغ والهلام و اللدائن والمعجونات وسبائك اللحام والإسمنت المائي. أول رابطة مصنعة عرفها الإنسان منذ القدم هي الجص (كبريتات الكالسيوم)، استعمل الرومان الكلس بكثرة في أبنيتهم، وأضافوا إليها خلطات من البزولان الطبيعي (وهو رماد بركاني نشط أساسه السليس والألومين وأكسيد الحديد) وأضاف غيرهم مسحوق الآجر ورماد الحطب لإكساب تلك المعجونات قدرة التصلب والتماسك مع الحجارة المحاطة بها. ومع تزايد الحاجة إلى الإسمنت طورت صناعته، وتحسين طرائق إنتاجه والوسائل التقنية المستخدمة لزيادة كمية الإنتاج وتقليل الكلفة، وغدت صناعة الإسمنت مؤشرا مهما لنمو الفعاليات الإنشائية، كما أصبحت مادة الإسمنت أحد العناصر المهمة في بناء الحضارات الحديثة، وأحد المعايير الأساسية للتطور الاقتصادي.

II. 2 الإسمنت البرتلندي

1.2.II مكونات الإسمنت البرتلندي

يتألف الكلنكر من مكونات رئيسية ومكونات ثانوية، ولكل منها أثرها في تحديد مواصفات الإسمنت وخصائصه، والمكونات الرئيسية أربعة.

الأول هو سيليكات ثلاثي الكالسيوم ويعرف بالاليت وتركيبته الكيميائية $3CaO.SiO_2$. وهو المسئول الرئيسي عن التصلب المبكر والتماسك الأول في عجينة الإسمنت والماء. الثاني سيليكات ثنائي الكالسيوم وهو البليت وصيغته الكيميائية $2CaO.SiO_2$، وهو بطيء مركب غير التصلب وله عدة أشكال بلورية ويساهم في تماسك الإسمنت. الثالث ألومينات ثلاثي الكالسيوم وهو مستقر صيغته الكيميائية $3CaO.Al_2O_3$، وينصهر في درجات حرارة تقارب 1539°م،

يوجد في أشكال بلورية متنوعة. الرابع ألومينات حديدات رباعي الكالسيوم ويعرف بالسيليت ، صيغته الكيميائية $4CaO.Fe_2O_3.Al_2O_3$، وهو مركب سريع التميه في الدقائق الأولى من خلط الإسمنت بالماء، ويعطي للإسمنت لونه الرمادي.

أما المكونات الثانوية فتشمل الكلس الحر و المغنيزيا MgO والقلويات المتعددة من نوع أكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم وثالث أكسيد الكبريت SO_3 والجص (كبريتات الكالسيوم المميه) $Ca.SO_4.2H_2O$ [44].

2.2.II خصائص الإسمنت البرتلندي

تتحول معظم مكونات الإسمنت إلى مركبات بلورية شديدة التماسك، ويتحدد سلوكها بعوامل كثيرة منها صفات الإسمنت ونعومته ونسبة الماء وتكوين الصبة وطبيعتها والوقت المتاح للتصلب، وتتحدد خواص الإسمنت الأساسية بالكثافة واللون والتصلب والميوعة وثبات الحجم والنعومة ومقاومة الضغط [44].

الكثافة: وهي تتراوح مابين 3 – 3.2، أما الكثافة الظاهرية فتختلف بحسب نوعية مواد المزيج أي كمية الإسمنت بالكيلوغرام في المتر المكعب من الصبة.

اللون:يكون لون الإسمنت البرتلندي رماديا ضاربا إلى السواد في العادة، ويعتمد اللون على كمية السيليت في الكلنكر.

التصلب: من الصعب تحديد خاصية التصلب في الإسمنت بسبب اختلاف نسب مركباته الكثيرة التي تأثر في تميه الإسمنت.

الميوعة: يأخذ الإسمنت قوام العجينة الثقيلة عندما تكون نسبة الماء المضاف25 – 35%، فإذا زادت هذه النسبة تزداد العجينة ميوعة والعكس صحيح، كذلك تتأثر ميوعة العجينة بمحتوى الإسمنت من ألومينات ثلاثي الكلسيوم، إذ تزداد الميوعة إذا بلغت نسبة هذه المادة 14% أو زادت عليها.

ثبات الحجم: وهو من خواص الإسمنت المهمة إذ يجب أن يبقى الحجم ثابتاً بعد التصلب في حدود ضيقة لكي لا تحدث تشققات أو شروخ في الصبة الخرسانية. ومن أهم أسباب عدم ثبات الحجم ارتفاع نسبة الكلس الحي.

النعومة: وهي كذلك من خواص الإسمنت المهمة، فكلما ازداد الإسمنت نعومة ازداد تماسكه وتحسنت خواصه وتحسن سلوك مواده في التفاعل.

المسامية: وهي في مقدمة العوامل التي تؤثر في متانة الإسمنت، فكلما ازدادت المسامية انخفضت متانة الإسمنت وبالعكس، وترتبط المسامية ارتباطاً وثيقاً بدرجة التميه.

الحرارة: إن لدرجات الحرارة تأثيراً مهماً في القوة في الأيام الأولى الرابطة ولاسيما من الإماهة، أما في المراحل المتأخرة فيكون تأثيرها ضعيفاً. وتتناسب القوة الرابطة طرداً مع درجات الحرارة.

مقاومة الضغط: يُميَّز الإسمنت بمقاومته للضغط بعد يومين وبعد سبعة أيام وبعد ثمانية وعشرين يوماً من لحظة إعداد الخلطة، ويتم ذلك على مواد اختيارية من ملاط نظامي وعينات خرسانية ذات مواصفات خاصة تنص عليها المقاييس الدولية والحكومية وتتبع في ذلك طرائق اختبار فيزيائية و ميكانيكية محددة.

معدل الماء إلى الإسمنت: وهو يؤثر في القوة الرابطة وفي متانة الإسمنت، ويتعلق هذا المعدل بنوعية الإسمنت المستعمل وحجم الكتلة الإسمنتية وتركيب الإسمنت الكيماوي والبلوري وطريقة خلطه بالماء.

3.II الإسمنت الكيميائي

كان أول بحث عن الإسمنت الكيميائي في إسمنت طب الأسنان و الإسمنت المتصلب بسرعة مع استبعاد بعض المواد. ظهرت عام 1855م إسمنت قائم على أكسيد الزنك مع محلول كلور الزنك [45]، لكن كان مجال استخدامه محدود لتشكل طور غير مستقر مع الماء [46].

يسمى أكسيد كلوريد المغنزيوم (l'oxychlorure de magnésium) الإسمنت صورال (Sorel)، حيث يتميز بتطور سريع لمقاومة الضغط ولكنه غير مستقر بشكل بعدي وقليل المقاومة عند الذوبان والتجمد. أكسيد سيلفات المغنزيوم (l'oxysulfate de magnésium) له نفس خواص الإسمنت صورال (Sorel) لكنه أكثر تعقيدا، حيث يعتمد على ظروف معينة ويمكن ملاحظة 7 أطوار مختلفة. في الوقت نفسه ظهرت مركبات الفوسفات في إسمنت طب الأسنان بمزج السيليس والألومين مع محلول حمض الفوسفور، حيث تتضمن الكاتيونات (Ca^{2+}, Zn^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}) [47]، وهذا من شأنه تدعيم قوة الإسمنت الغير عضوية.

4.II الإسمنت ذو الرابطة الفوسفاتية

ينتج الإسمنت ذو الرابطة الفوسفاتية من تفاعل حمض– قاعدة، بين معدن مؤكسد وملح أو من حمض الفوسفات. عرفت خصائص المواد الفوسفاتية مند حوالي قرن عن طريق إسمنت طب الأسنان [50]، حيث يطلق على هذه المواد المتصلبة اسم CBC (Chemically Bonded Ceramics). تتفاعل معظم الأكاسيد القاعدية مع حمض الفوسفات عند درجة حرارة الغرفة، حيث تتشكل كتلة متجانسة تتصلب مع الوقت. من بين المركبات الفوسفاتية المتصلبة: فوسفات المغنزيوم وفوسفات الزنك وفوسفات الكالسيوم و فوسفات السيلكون [46]، نجد كذلك فوسفات البرليوم والكادميوم والزركنيوم والألمنيوم [48]. ينتج فوسفات الزنك من مزج أكسيد الزنك مع محلول فوسفاتي الناتج هو l'hopeïte صيغته الكيميائية ($Zn_3(PO_4)_2.4H_2O$) [49] ، يتماسك في زمن قدره 30 دقيقة ليعطي مقاومة ضغط تتراوح ما بين 75 إلى 100 MPa [46] ، يستعمل في إسمنت طب الأسنان.

ينتج فوسفات الكالسيوم ما بين 8 إلى 22 دقيقة ليعطي مقاومة ضغط قدرها 30 MPa، يستعمل كذلك في إسمنت طب الأسنان [46]، خواصه الكيميائية جد معقدة حيث عند وضعه في الماء تتغير خواصه الميكانكية، يعد هيدروكسي الاباتيت (hydroxyapatite) من بين الأطوار الأكثر مقاومة في كالسيوم الفوسفات. الخواص الكيميائية لفوسفات الكالسيوم مختلفة تماما على نظيرتها فوسفات المغنيزيوم، لأن حجم الأيونات Mg^{2+} أقل من حجم الأيونات Ca^{2+} [50] . تستعمل الآلية سيليكات – حمض فوسفوريك في إسمنت طب الأسنان، بحث Semler عن إسمنت سريع التصلب و أقل ثمن، حيث لاحظ عام 1976م عند خلط ($CaSiO_3$) Wollasstonite مع حمض فوسفوري تكون مادة مقاومة ضغطها بعد 4 ساعات 50 MPa .[51]

من بين المواد القاعدية المستعملة في الإسمنت ذو الرابطة الفوسفاتية : المغنزيت المكلسن والغير مكلسن و الدولوميت المكلسن وألومينات الألكين المكلسن والغير مكلسن ، ويستعمل الفوسفات كمصدر حمضي نذكر منه: حمض فوسفات الأمونيوم ومحلول فوسفات الأمونيوم ويتضمن أورثو فوسفات وبيروفوسفات وبولوفوسفات وفوسفات الألمنيوم.

5.II الإسمنت الفوسفومغنيزي

عرف مصطلح الفوسفومغنيزيا لأول مرة من طرف Abdelrazig et al [52]. حيث وضعت هذه الرابطة مؤخرا، تنتمي إلى الإسمنت القائم على الفوسفات، تمت دراسة هذا النوع من الإسمنت لتوفير ميزة خاصة في بعض التطبيقات باستبدال الإسمنت العادي.

منذ 20 عاما، بحثت كلا من الولايات المتحدة الأمريكية وبريطانيا عن نمو الروابط الفوسفومغنيزية، مثل المواد المصلحة بسرعة، وذلك بفهم سلوك هذا النوع من المواد و معرفة آلية التماسك، و البحث عن استعمالها في إسمنت طب الأسنان. الإسمنت الفوسفومغنيزي هو إسمنت كيميائي ناتج من عائلة الإسمنت ذو الرابطة الفوسفاتية، ينتج خلال تفاعل كيميائي بين قاعدة (المغنيزيا) ومحلول حامضي (الاكتفاء بالفوسفات) مع إضافة بعض المركبات[33].

1.5.II ظهور الإسمنت الفوسفومغنيزي

يتطلب ترميم الطرقات ومهبط الطائرات والأراضي الصناعية تكاليف باهظة بسبب إيقاف الأنشطة، لذلك من المهم تطوير خرسانة سريعة التصلب مع إظهار مقاومة سريعة، ومن أجل هذا الهدف تم تطوير الإسمنت الفوسفومغنيزي لينافس الصبغ المصنع المستعمل حاليا. تم الحصول على الفوسفات المغنيزي بإضافة الفوسفات إلى الإسمنت صورال (Sorel) حتى تكون مقاومته للماء عالية، هذا الفوسفات يظهر طبقة بدون ماء (لا تذوب) يمكن لها أيضا ملأ ثقوب الإسمنت صورال [46]. ظهر أول إسمنت فوسفومغنيزي في الولايات المتحدة الأمريكية بخلط سائل فوسفاتي مع مسحوق المغنزيوم ما بين 1945 و1947م وذلك للحصول على مشروع خرسانة [53].

في عام 1960م أستعمل هذا النوع من الإسمنت في أعمال ترميم منطقة مصانع الصلب درجة حرارتها متوسطة [33]. ظهر عام 1974م مركب يحتوي على مصدري الحمض والقاعدة على شكل مسحوق مع إضافة الماء عند الاستعمال سمي SET45 مكوناته هي :

66-40 % مغنزيوم dead burned.

49-33 % phosphate monoammonical.

27-1 % محلول polyphophate.

يتصلب SET45 بسرعة، وله مقاومة كبيرة للضغط، لا يتأثر بأكسدة المواد الحديدية، في نهاية عام 1970م استعملته الولايات المتحدة الأمريكية في ترميم الثقوب على الجسور و أراضي

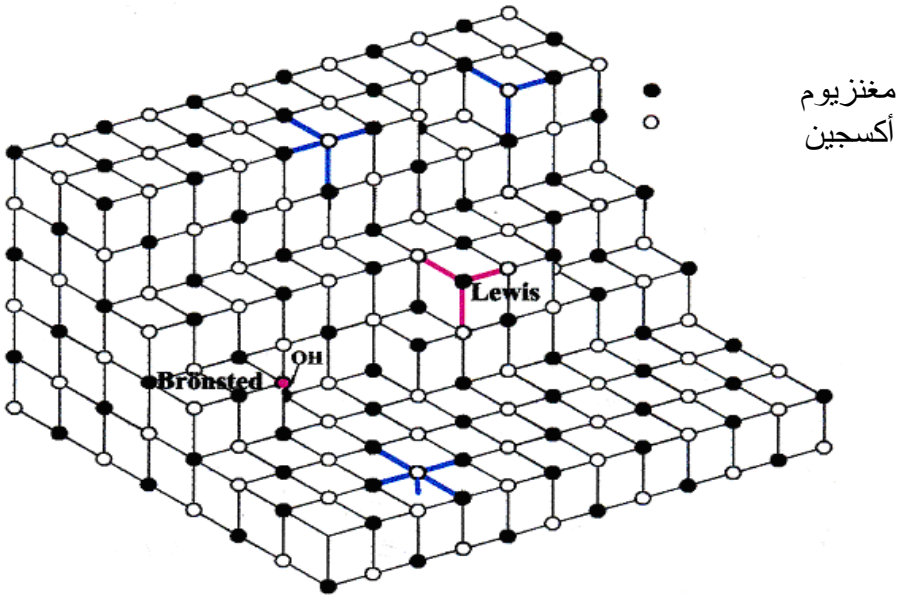
المصانع والطرقات. في بداية عام 1980م استعملت بريطانيا الإسمنت الفوسفومغنيزي ولكن على شكل FEBSET45، حيث أن حبيبات أكسيد المغنيزيوم صغيرة جدا عند خلطها مع الفوسفات، يتشكل هذا الإسمنت من 15 إلى 20 دقيقة عند درجة حرارة الغرفة مع مقاومة ضغط تقدر بـ 20 MPa خلال ساعة و تصل إلى 70 MPa، أما مقاومة الشد فتصل إلى 6 MPa، تعطي هذه المادة تماسك كبير مع الخرسانة العادية [54]. بدأت بلدان أخرى الاهتمام بالإسمنت الفوسفومغنيزي بداية عام 1990م و خاصة لسد الشقوق.

يعد استعمال الإسمنت الفوسفومغنيزي واسع النطاق خاصة في الإصلاح السريع للخرسانة، يتميز بتصلب سريع و مقاومة كبيرة ونفاذية ضئيلة ورابطة ممتازة مع أي سطح نظيف وجاف وتكلفته متوسطة، استعمل في السنوات الأخيرة في تحقيق الاستقرار من خلال محاصرة النفايات في مكان قائم على اسمنت فوسفومغنيزي [54].

2.5.II مختلف المركبات الداخلة في تشكيل الروابط الفوسفومغنيزية

1.2.5.II المركب القاعدي

المركب الوحيد المستعمل في الروابط الفوسفومغنيزية هو أكسيد المغنزيوم (MgO).لقد تطرقنا إلى هذا العنصر في الفصل الأول. يبين الشكل II-1 الشبكة البلورية لأكسيد المغنزيوم ، توجد على سطح الشبكة بعض المواضع الحمضية لكنها مهملة أمام المواضع القاعدية.



الشكل II-1 البنية البلورية لأكسيد المغنزيوم

يأتي تفاعل سطح أكسيد المغنزيوم مع أيونات الفوسفات من قدرته على التحرك بسرعة في المحلول، غالبا ما يتضمن أكسيد المغنزيوم بعض الشوائب مثل Mg_2SiO_4، $CaMgSiO_4$، $MgAl_2O_4$، $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ [55].

2.2.5.II المركبات الحمضية

يبين الجدول II-1 مختلف الأحماض المستعملة مع المغنزيت، يتفاعل كل مركب بصورة مختلفة معه. المركب الفوسفاتي الأكثر استعمالا هو فوسفات monoammoniacal وكذلك أرثو فوسفات الألمنيوم وبوليفوسفات الصوديوم (polyphosphate de sodium) [56].

الجدول II-1 الأحماض المستعملة في الروابط الفوسفومغنيزية.

الاسم	الصيغة الكيميائية	الإختصار
حمض الفوسفوريك Acide phosphorique	H_3PO_4	/
مونوأمونيوم الفوسفات Phosphate monoammoniacal	$NH_4H_2PO_4$	MAP ou ADP
ذي أمونيوم الفوسفات Phosphate diammoniacal	$(NH_4)_2HPO_4$	DAP
بوليفوسفات الأمونيوم Polyphosphate d'ammonium	$(NH_4)_3HP_2O_7$	APP
أورثوفوسفات الألمنيوم Orthophosphate d'aluminium	$Al(H_2PO_4)_3$	AOP
فوسفات الصوديوم Phosphate de sodium	NaH_2PO_4	/
بوليفوسفات الصوديوم Polyphosphate de sodium	$(NaPO_3)_n$	/

3.2.5.II مياه الخلط

تؤثر كمية الماء في قوة الرابطة الفوسفومغنيزية، بحيث يجب أن تكون هناك كمية كافية من الماء لإتمام الخلط، ولكن ليس بكمية كبيرة لتجنب مسامات كثيرة التي تؤثر في الخصائص الميكانيكية [33].

4.2.5.II المواد الراصة (fillers)

تلعب المواد الراصة دور كبير في الخواص الكيميائية لهذه المواد وتعتبر مثل الخامل، يحل رماد التطاير محل الرمل في المركب SET45 لتحسين الخصائص الميكانيكية [33]، حيث أنه يتفاعل أيضا مع حمض فوسفات الألمنيوم لتشكيل مادة صلبة.

5.2.5.II مؤخرات التصلب (Les retardateurs de prise)

تستعمل مؤخرات التصلب في الإسمنت القائم على الفوسفات، والمركبات المبطئة عند تكون بلورات فوسفات المغنزيوم هي [33]:

- ديكاؤكسو تريفوسفات الصوديوم (decaxotriphosphate de sodium) ($Na_2P_3O_{10}$)، بيروفوسفات التيترصوديوم (le pyrophosphate de tetrasodium) أو (l'hexamétaphosphate de sodium).
- بورات الصوديوم أو حمض البوريك (le borax) ($Na_2B_4O_7.10H_2O$).
- كلوريد الصوديوم (le chlorure de sodium).
- حمض التاتريك (Tartrique).
- حمض السيتريك (Citrique).
- حمض الـ Acetohydroxamique.
- معادن الأرض القلوية و الأمونيوم.
- أحماض الفلوريد القلوية.
- Acumer 1000 ، Millsperse 956 ، Drewgard 4006 .

3.5.II مختلف الأنظمة التي تظهر في الإسمنت الفوسفومغنيزي

يبين الجدول II-2 مختلف الأنظمة التي تظهر في الإسمنت الفوسفومغنيزي.

الجدول II-2 مختلف الأنظمة التي تظهر في الإسمنت الفوسفومغنيزي.

MgO-MAP	ملاحظة الأطوار $MgNH_4PO_4.6H_2O$ و $MgNH_4PO_4.H_2O$ و $Mg(NH_4)_2(HPO_4)_2.4H_2O$ [52].
MgO-DAP	ملاحظة الطورين $MgNH_4PO_4.6H_2O$ و $Mg_3(PO_4)_2.4H_2O$ [52]. استعمالاته: - تحضير المواد الحرارية. - طلاء الأسطح ضد الحرائق. ملاحظة: التفاعلات جد ضعيفة مع MAP.
$MgO-H_3PO_4$	ملاحظة الطورين $Mg(H_2PO_4)_2.nH_2O$ (n=0, 2,4) و $MgHPO_4$ [57].
MgO-APP	ملاحظة الطور $MgNH_4PO_4.6H_2O$ [52]. تستعمل محاليل APP في الأسمدة الزراعية.
MgO-AOP	ملاحظة الأطوار - $MgHPO_4.3H_2O$ و $AlPO_4.xH_2O$ [57]. - $MgHPO_4.7H_2O$ مع وجود فائض من الماء. - $MgHPO_4.nH_2O$ (n<2) مع قليل من الماء. استعمالاته: مواد صلبة ولا يذوب حتى 1000°C.
MgO-phosphate de sodium	لا يظهر أي طور ماعدا بقايا MgO [58]. استعمالاته: يعدل مشكل تحرير أمونيوم النظام القائم على فوسفات الأمونيوم.
$MgO-(NaPO_3)_n$	لا يظهر أي طور ماعدا بقايا MgO [58]. تكون n أقل من 10. كلما زادت n زادت سرعة التصلب ومنها تزيد المقاومة الميكانيكية.

II.4.5 مميزات الإسمنت المتحصل عليه

II.4.5.1 الانتقال من الطور الغروي إلى طور التصلب

II.4.5.1.1 الدراسة الظاهرية

يكون التفاعل بين المغنزيوم ومحلول فوسفات الأمونيوم ناشر للحرارة مع تحرير الأمونياك، تأتي مقاومة تصلب المادة من ظهور ناتج على شكل قالب خلال وضع الماء، ينخفض مقدار المغنزيوم ببطء مع الفوسفات [33].

II.4.5.1.2 الدراسة المجهرية

يرى الباحثون أن ظاهرة التصلب ناتجة من تفاعل حمض- قاعدة، حيث يتبلور ليكون رابطة فوسفاتية لا تذوب. لاحظ Neiman و Sarma [59] بعد ساعتين من مزج أكسيد المغنزيوم وفوسفات الأمونيوم جزيئات غروية مع روابط من نوع هلامي حول حبيبات الـ MgO الزائدة، هذه الجزيئات تشكل النواة $MgNH_4PO_4.6H_2O$ والتي تحيط بها مجموعات $(MgNH_4PO_4.6H_2O)_n$ على شكل سلسلة دائرية والمجموعات $NH_4H_2PO_4$ ذات الصلة بالروابط الهيدروجينية خلال التصلب، حيث يعيد هذا الهلام ترتيب نفسه لتشكيل شبكة مبلورة. مزج كل من Sugama وKukacka أكسيد المغنزيوم مع بوليفوسفات الأمونيوم (polyphosphate l'ammonium)، لاحظا بعد 30 دقيقة من التفاعل تشكل طبقة رقيقة مغطاة بحبيبات الـ MgO، و لاحظا كذلك أن التماسك والتصلب نتجا من عملية تشكل الجزيئات الغروية بانتقال المحلول الذي يتكون من نواة إلى بلورات، تكون هذه الجزيئات الغروية غطاء لجزيئات الـ MgO مع إعادة ترتيب وتشكيل الشبكة البلورية.

II.4.5.1.3 زمن التماسك

يرتبط زمن التماسك مع حركية التفاعل بين أكسيد المغنزيوم والفوسفات، حيث يعتمد الأمر على انتقال الأيونات Mg^{2+} في المحلول لأن مركبات الفوسفات تنتقل بسرعة فيه. درجة الحرارة الداخلية للخلط تؤثر أيضا في زمن التماسك، يبين الجدول II-3 تأثير درجة الحرارة الداخلية على زمن التماسك، الإسمنت من نوع (FEBSET45) [54].

الجدول II-3 تأثير درجة الحرارة الداخلية على زمن التماسك، الإسمنت من نوع (FEBSET45) [54].

درجة الحرارة الداخلية (C°)	40	20	10	−5
زمن التماسك(بالدقيقة)	≤5	15	45	200

تؤثر كمية ماء الخلط على زمن التماسك، حيث كلما زادت كمية الماء كلما طال زمن التماسك [60].

II.2.4.5 دراسة تصلب المواد

II.1.2.4.5 المقاومة الميكانيكية

تتميز الروابط الفوسفومغنيزية بتطور سريع في المقاومة، لوحظ في الإسمنت FEBSET45 زيادة المقاومة الميكانيكية مع الزمن، وهذا ما يبينه الجدول II-4.

الجدول II-4 تأثير زيادة المقاومة الميكانيكية مع الزمن لإسمنت FEBSET45.

مدة التصلب	1 ساعة	2 ساعات	24 ساعة	28 يوم
مقاومة الضغط	MPa 20	MPa 30	MPa 50	MPa 55
مقاومة الثني−القص	MPa 6		MPa 9	

من أجل العلاقة MgO/MAP =5.6 و E/S =0.3 مع 1% من بورات الصوديوم نجد معامل بواسون (coifficient de poisson) يساوي 0.125 و وحدة يونغ تساوي 28000 MPa. يتميز الطور الـ struvite بمقاومة ميكانيكية جيدة تعد هي الأحسن، ويعتبر الطور الـ shertelite كذلك بمقاومة ميكانيكية جيدة لكن إلا إذا كان طور رئيسي [33].

تؤثر كمية ماء الخلط مباشرة على مقاومة الضغط، يبين الجدول II-5 تأثير كمية الماء على مقاومة الضغط لكل من FEBSET45 و SET45.

الجدول II-5 تأثير كمية الماء على مقاومة الضغط لكل من FEBSET45 و SET45.

المنتج	FEBSET45	FEBSET45	SET45	SET45	SET45	SET45	SET45
E/S	1/16	1/8	1/18	1/12	1/18	1/12	1/10
مدة الهدرتة	28 يوم	28 يوم	1 ساعة	1 ساعة	1 ساعة	24 ساعة	24 ساعة
مقاومة الضغط MPa	55	12	70	42	80	83	49

نقصان العلاقة E/S يؤدي إلى زيادة مقاومة الضغط ونقص كبير في المسامات.

2.2.4.5.II التماسك

تعد الروابط الفوسفومغنيزية مواد ذات تماسك كبير مع الخشب أو المعادن، يتماسك FEBSET45 بعد ساعة مع خرسانة قديمة، حيث تقدر مقاومة القص و الخلع 2 MPa و 7 MPa [54]. قبل القيام بإصلاح الخرسانة، يجب أولا تنظيف السطح قبل وضع الإسمنت.

5.5.II دراسة التركيبات البلورية التي تظهر في النظام الفوسفومغنيزي

يبين الجدول II-6 مختلف التركيبات البلورية التي تظهر في النظام الفوسفومغنيزي.

الجدول II-6 مختلف التركيبات البلورية التي تظهر في النظام الفوسفومغنيزي.

الإسم	الصيغة الكيميائية	النظام الملاحظ
struvite	$MgNH_4PO_4.6H_2O$	(MgO-MAP)(MgO-DAP)(MgO-APP)
schertelite	$Mg(NH_4)_2(HPO_4)_2.4H_2O$	(MgO-MAP)
dittmarite	$MgNH_4PO_4.H_2O$	(MgO-MAP)
newberyite	$MgHPO_4.3H_2O$	(MgO-MAP)(MgO-APP)(MgO-AOP)
	$MgHPO_4$	(MgO-H3PO4)
phosphorroesslerite	$MgHPO_4.7H_2O$	(MgO-AOP)
hayesite	$MgHPO_4.nH_2O$ (n≤2)	(MgO-AOP)
	$Mg\ (H_2PO_4)_2.4H_2O$	($MgO-H_3PO_4$)
	$Mg\ (H2PO_4)_2.2H_2O$	($MgO-H_3PO_4$)
	$Mg\ (H_2PO_4)_2$	($MgO-H_3PO_4$)
	$Mg_3\ (PO_4)_2.4H_2O$	(MgO-DAP)(MgO-APP)
Variscite	$Al.PO_4.2H_2O$ أو $Al.PO_4.nH_2O$	(MgO-AOP)

6.II بلورة الستروفيت (الـ Struvite)

بما أن الدراسة التي قمنا بها أظهرت وجود بنية الستروفيت، سنتطرق لمعرفة بنية ومراحل نمو هذه البلورة.

1.6.II بنية الستروفيت

يمكن أن نجد بلورات الستروفيت في الطبيعية، واكتشفت لأول مرة عام 1848م من طرف الجيوليجي السويدي إيلكس (Ulex).

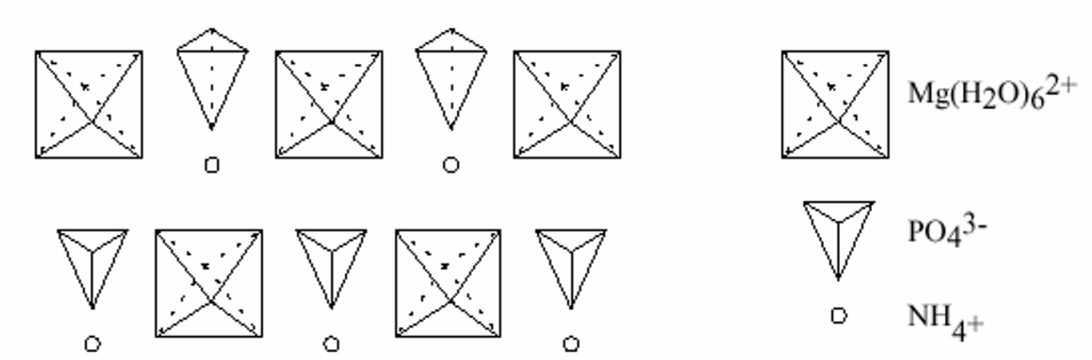
تكون بنية الستروفيت على شكل بلورات أحادية البعد (équidimensionnels) و صغيرة و موشورية أو سميكة ومسطحة، في الغالب يكون بعد الاتجاه الطولي هو [100] و الأوجه الغالبة هي {001}،{010}،{110}،{011}،{101}،{012} وكذلك {111} [61].

يبين الجدول II-7 الأبعاد البلورية لبلورة الستروفيت.

الجدول II-7 الأبعاد البلورية لبلورة الستروفيت.

Z	c(A°)	b(A°)	a(A°)	فضاء المجموعة (groupe d'espace)	الشبكة(réseau)
2	6.1355	11.208	6.945	$Pm2_1n$	orthorhombique
2	/	/	/	Pmc2	orthorhombique
2	11.19	6.92	6.13	$pnm2_1$	orthorhombique
	11.199	6.137	6.941	$Pmn2_1$	orthorhombique
2	6.14	11.21	6.95	$Pm2_1n$	orthorhombique
2	11.217	6.142	6.966	$Pmn2_1$	orthorhombique
2	11.218	6.142	6.955	$Pmn2_1$	orthorhombique
2	11.218	6.142	6.955	$Pm2_1$	orthorhombique

كما تكون هذه البنية رباعية الأسطح في PO_4^{3-} و ثمانية الأسطح في $Mg(H_2O)_6^{2+}$ حيت تحتفظ بمجموعة الأمونيوم NH_4^+ بارتباطها بالروابط الهيدروجينية. تشكل هذه البنية المتعددة الأسطح طبقات عمودية على المحور c تتماسك مع رابطتين كما هو موضح في الشكل التالي.

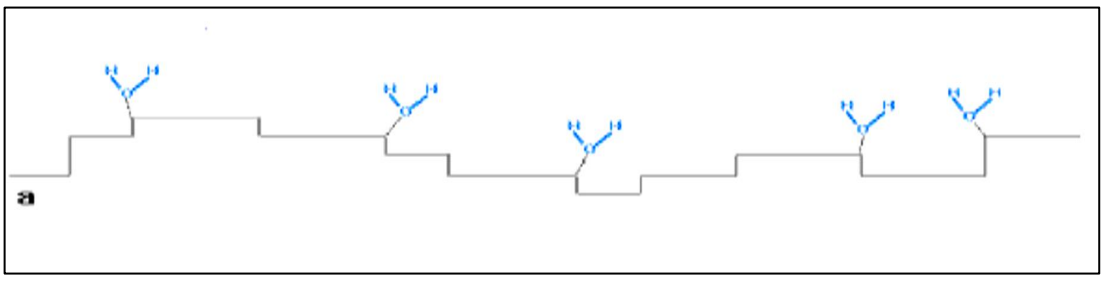


الشكل II-2 شكل الطبقة (001) لبنية الستروفيت.

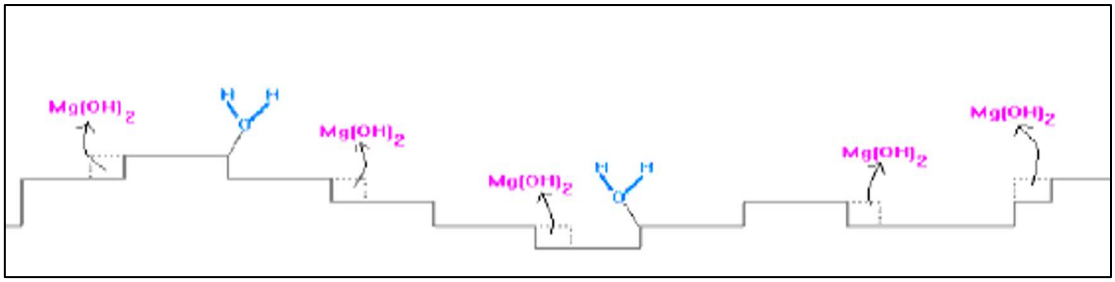
تكون PO_4^{3-} الرباعية الأسطح مشوهة قليلا لأن ارتباط كل ذرة هيدروجين مع ثلاث ذرات أكسيجين في ثلاث جزيئات من الماء لثلاث أسطح ثمانية مختلفة، باستثناء مجموعة واحدة وهي NH_4^+ التي ليس لها إلا رابطتين هيدروجينيتين مع جزيئات الماء. تكون $Mg(H_2O)_6^{2+}$الثمانية الأسطح مشوهة كثيرا حيت لا توجد أي رابطة هيدروجينية مع جزيئات الماء في نفس السطح [62]. يوفر كل جزيء من الماء رابطتين هيدروجينيتين قصيرتين مع ذرات الأكسيجين لمجموعة الفوسفات.

2.6.II نمو بلورة الستروفيت

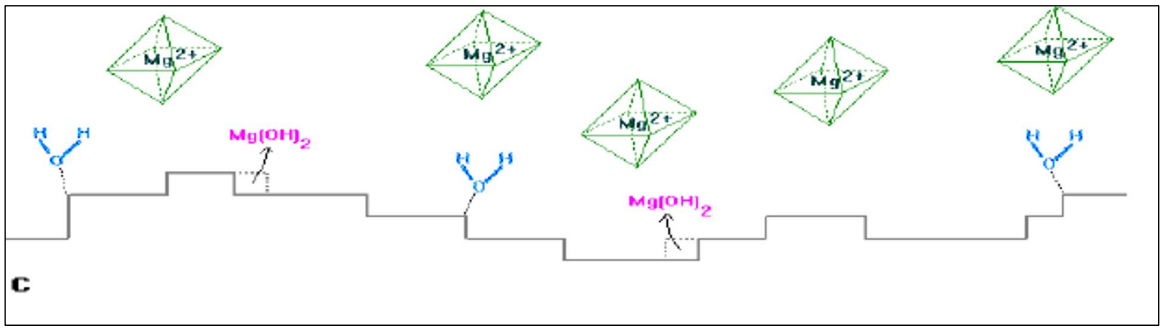
يتطلب هذا النوع من النمو طاقة صغيرة، لوحظت هذه الظاهرة من طرف أغلب الباحثين. في الواقع تتطلب هذه البنية زمنا كافيا كي تنتظم وتكون بلورة مستقرة، يجب أن يكون التفاعل بين هيدرات المغنزيوم الثلاثية الأبعاد لأنه ينبغي أن تأخذ عدة طبقات قبل التراص التام للجزيئات مع عدد عقد الستروفيت، يبين الشكل التالي أهم مراحل نمو بلورة الستروفيت [33].



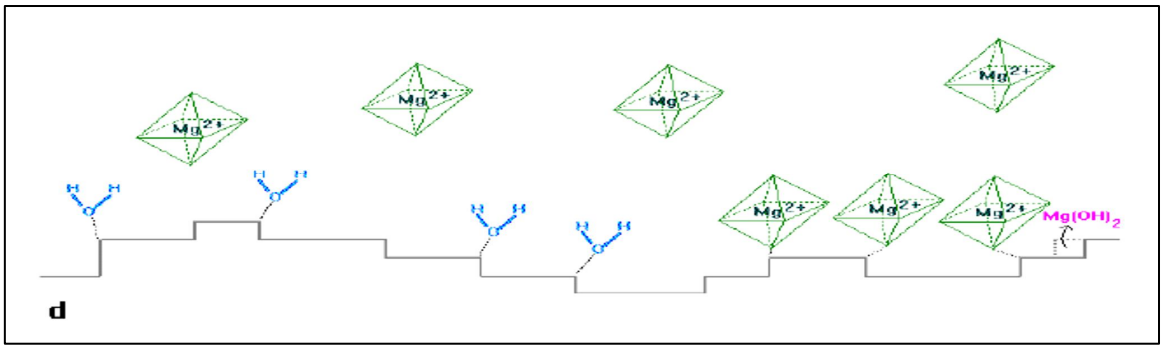
المرحلة1 تكثيف جزيئات الماء على سطح المغنزيوم.



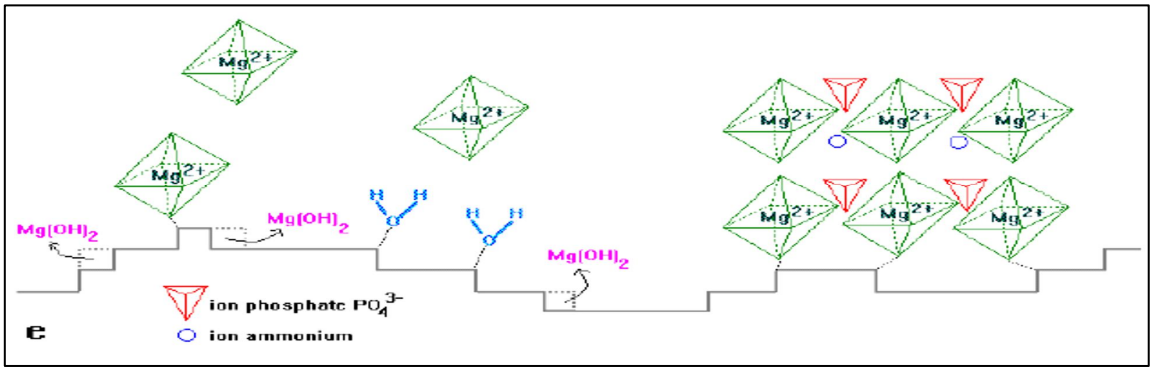
المرحلة2 تحول الأيونات Mg^{2+} و OH^- إلى محلول.



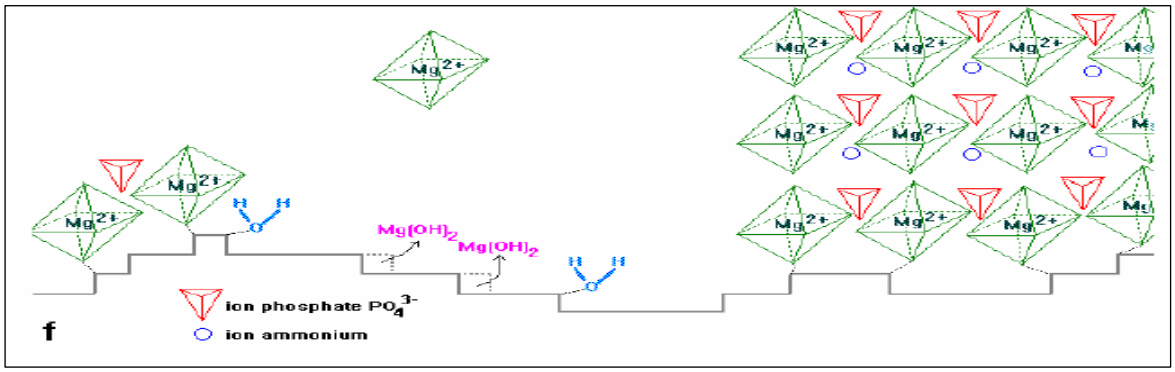
المرحلة3 تكون التجمعات $Mg(H_2O)_6^{2+}$.



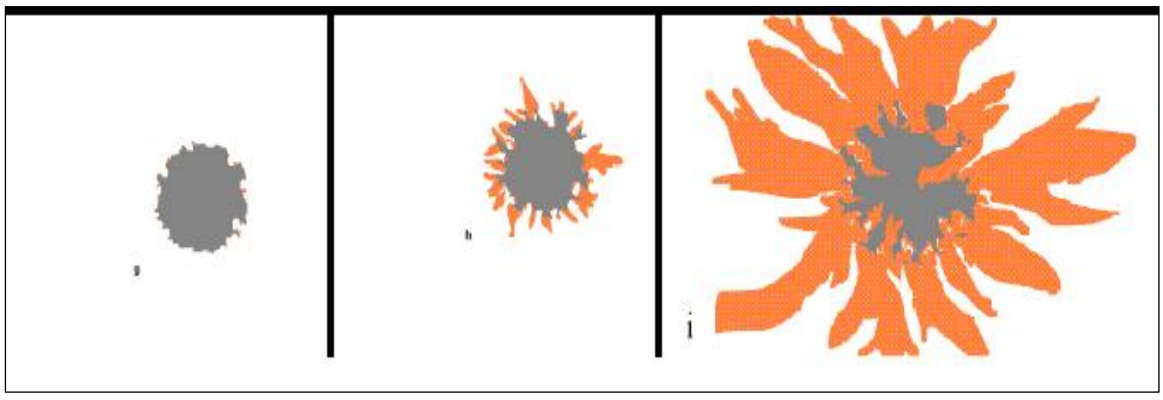
المرحلة4 استبدال بعض جزيئات الماء بالتجمعات.



المرحلة5 بداية النمو البلوري لبلورة الستروفيت.



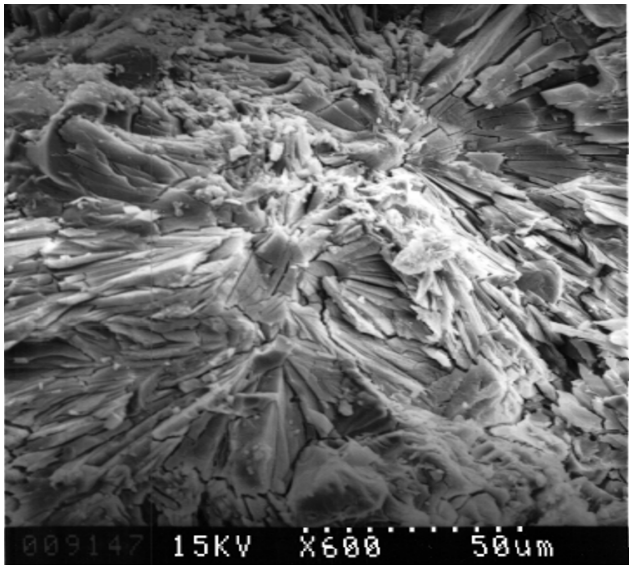
المرحلة6 انخفاض احتمال تكثيف التجمعات على سطح المغنزيوم بسبب استهلاكها بالنمو البلوري.



المرحلة7 نمو البلورات إلى غاية تغطية كلية للسطح.

الشكل II-3 أهم مراحل نمو بلورة الستروفيت [33].

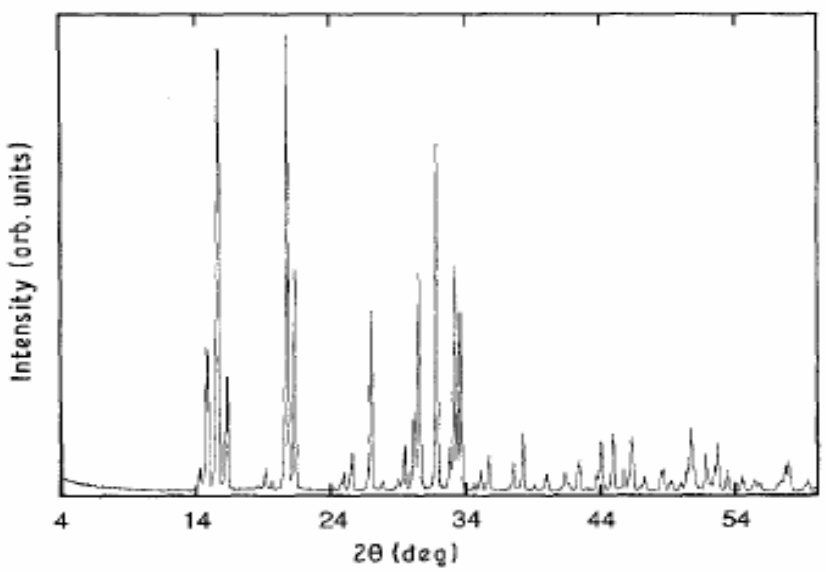
هذا ما قد يفسر عملية بلورة شكل المصفوفة الناتجة من بلورات الستروفيت في الروابط الفوسفومغنيزية، يبين الشكل II-4 صورة بالمجهر الإلكتروني لبلورة الستروفيت.



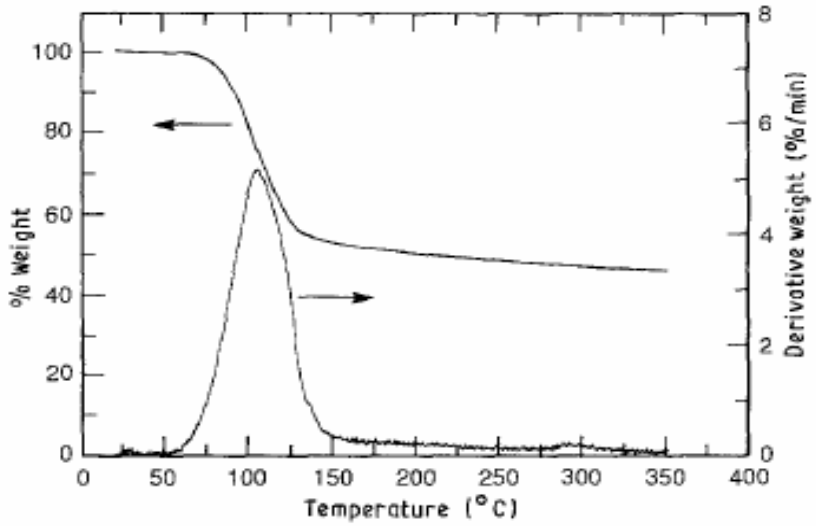
الشكل II-4 صورة بالمجهر الإلكتروني لبلورة الستروفيت [33].

II.7 الخصائص الفيزيائية للإسمنت الفوسفومغنيزي

قام K.SARKAR بخلط كل من أكسيد المغنزيوم مع محلول امونيوم دي هيـــدروجين فوسفات، حيث لاحظ تكون كتلة بيضاء في مدة قدرها 15 دقيقة عند درجة حـــرارة الغرفـــة، يمثل الشكل II-5 نموذج الأشعة السينية لمسحوق هذه المادة الذي يبين ظهور طور واحد وهو طور الستروفيت ($NH_4MgPO_4.6H_2O$). كما يبين الشكل II-6 منحنيات ATD و ATG لهـــذا الطور [63].



الشكل II-5 طيف إنعراج الأشعة السينية لبلورة الستروفيت [63].

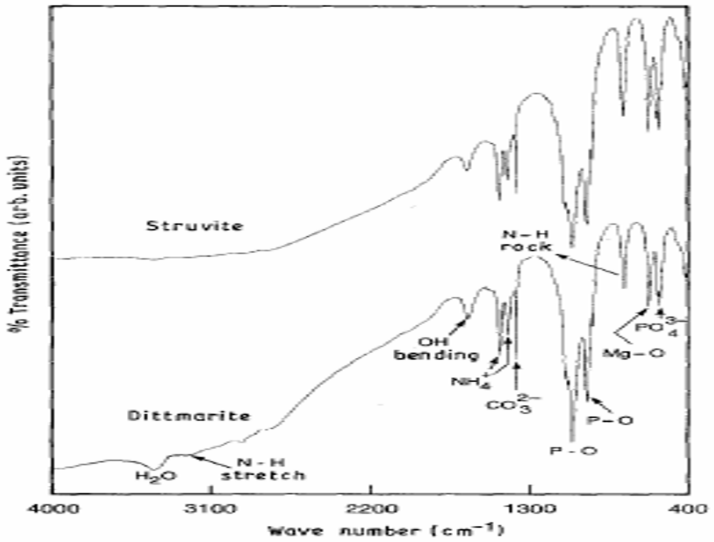


الشكل II-6 منحنيات ATD و ATG لطور الستروفيت [63].

لاحظ K.SARKAR من خلال منحنى ATG أن أكبر ذروة في فقدان الوزن تكون عند C°106، وهو مجال درجة حرارة تحلل الستروفيت. حيث أن الفقدان في الوزن يبدأ عند C°55 و يكتمل عندما تصل درجة الحرارة إلى C°250. يقابل تحلل الستروفيت التفاعل التالي:

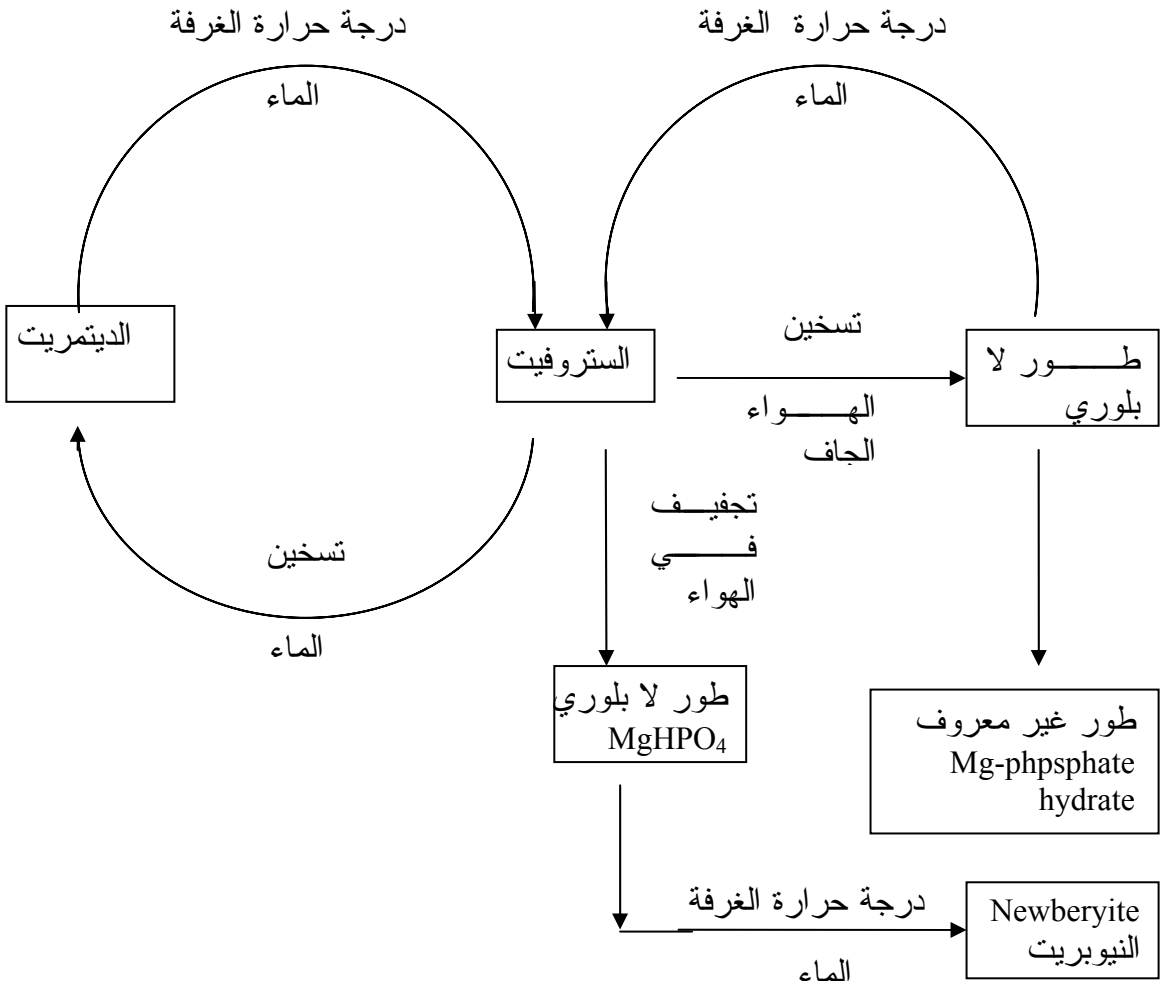
$$NH_4MgPO_4.6H_2O \rightarrow MgHPO_4 + NH_3\uparrow + 6H_2O\uparrow \qquad \text{(II-1)}.$$

حيث تفقد بنية الستروفيت كل من جزيئات H_2O و NH_3. لوحظ عند تسخين بلورة الستروفيت في الماء عند درجة حرارة قدرها C°55 في مدة قدرها 5 أيام تكاثف الماء دون أن تظهر أي علامة على التحلل[63]. يبدو أن طور الستروفيت لا يستقر عند ارتفاع درجة الحرارة إبتداءا من C°55 مع فقدان التبلور، عندما يغلي طور الستروفيت في الماء الزائد يتحول إلى طور الديتمريت (dittmarite) حيث يكون هذا الطور أكثر استقرارا عند ارتفاع درجة الحرارة التي تصل إلى C°150 (درجة حرارة بداية تفكك طور الديتمريت). يبين الشكل II-7 طيفا الامتصاص للأشعة تحت الحمراء للطورين الستروفيت و الديتمريت، حيث لاحظ K.SARKAR التشابه في اهتزاز الروابط P-O-P المميزة لأيونات الأورثوفوسفات التي توافق قمم إمتصاص في المجال 580 إلى $1000\ Cm^{-1}$ ، غير أن الذي يميز الديتمريت عن الستروفيت هو ظهور قمتي امتصاص لمجموعة الهيدروكسيل و النيتروجين (OH و N-H).



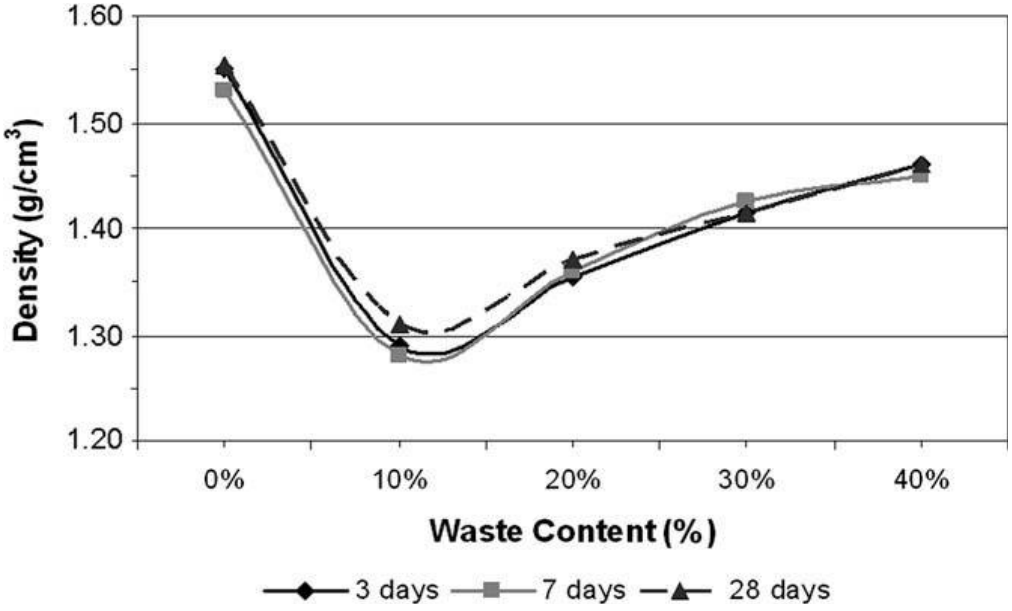
الشكل II-7 طيفا الامتصاص للأشعة تحت الحمراء للطورين الستروفيت و الديتمريت [63].

نلخص في الشكل II-8 الرسم التخطيطي لآليات تفاعل الأطوار فيما بينها.



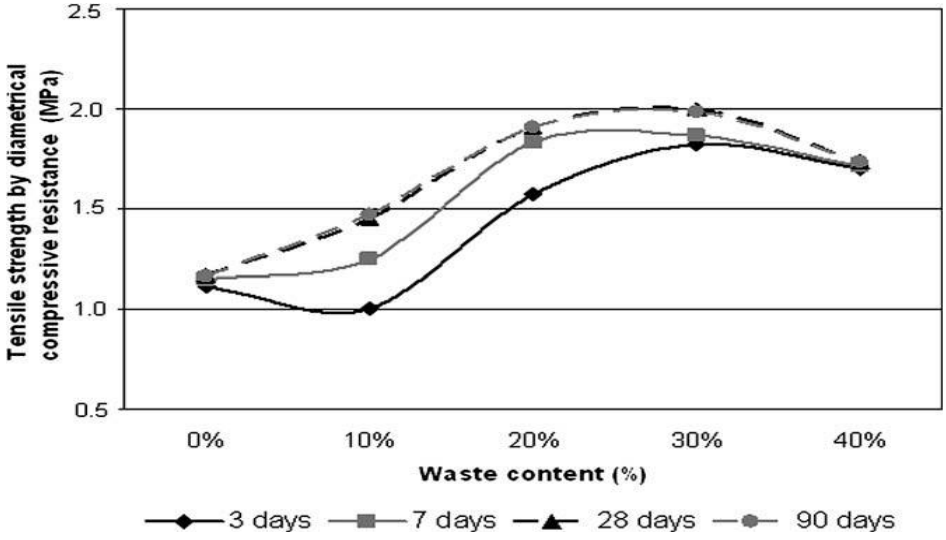
الشكل II-8 يمثل الرسم التخطيطي لآليات تفاعل الأطوار فيما بينها [63].

لقد قام كل من Daniel و Marcio بدراسة تأثير إضافة مسحوق الغبـــار (النفايـــات) علـــى الإسمنت الفوسفومغنيزي، حيث لاحظا عند تحليلهما لبنية هذا الإسمنت عدم تشكل أي طـــور جديد، كما لاحظا أن كثافته تنقص مقارنة مع عدم وجود مسحوق الغبار، يبـــين الشـــكل II-9 تأثير إضافة مسحوق الغبار على كثافة الإسمنت الفوسفومغنيزي عند أزمنة مختلفة [66].



الشكل II-9 تأثير إضافة مسحوق الغبار على كثافة الإسمنت الفوسفومغنيزي عند أزمنة مختلفة [66].

كما أثبت كل من Daniel و Marcio أنه وبزيادة نسبة إضافة هذا المسحوق فإن المقاومة الميكانيكية تزداد (مقاومة الضغط المحوري وقوة الشد) إلى أن تصل إلى حد معين (30% من المسحوق).يبين الشكل II-10 تأثير إضافة مسحوق الغبار على قوة الشد للإسمنت الفوسفومغنيزي عند أزمنة مختلفة [66].



الشكل II-10 تأثير إضافة مسحوق الغبار على قوة الشد للإسمنت الفوسفومغنيزي عند أزمنة مختلفة[66].

II.8 استعمالات الإسمنت الفوسفومغنيزي

يستعمل الإسمنت الفوسفومغنيزي في مجالات واسعة، كانت مجالات تطبيقاته خاصـــة في الترميم السريع للأماكن المراد إصلاحها [65،66]، هناك عدة تطبيقات نذكر منها:

- الإصلاحات السريعة على الجسور.
- إصلاح تشققات الأرصفة.
- إصلاح سلالم و مناطق وقوف السيارات.
- إصلاح مدرجات المطارات.
- إصلاح الهياكل في جميع المرتفعات.
- تغطية الآبار.
- إصلاح الأرضيات والأرضيات الصناعية والمخازن.
- إصلاح أرصفة تفريغ الشاحنات والمستودعات.

الفصل الثالث

الطرق التجريبية

و

الأجهزة المستعملة

الطرق التجريبية و الأجهزة المستعملة

نتناول في هذا الفصل دراسة المواد الأولية المستخدمة في هذا البحث، كما نتطرق لمختلف التحاليل التي تم إجراؤها كالتحليل بواسطة الأشعة السينية و التحليل الحراري التفاضلي و التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء. تهدف هذه الدراسة وكذا مختلف هذه التحاليل لمعرفة تركيب المواد المستخدمة، كما يتم التطرق إلى مختلف الطرق التجريبية المتبعة و كذا بعض الأجهزة المستعملة.

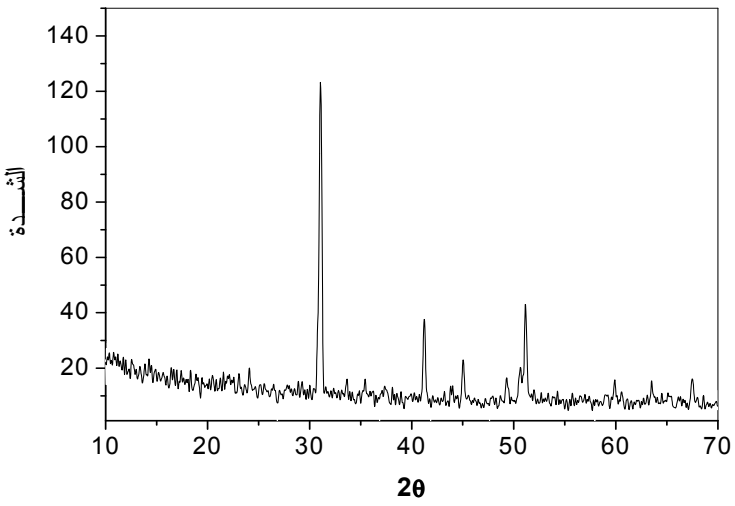
1.III دراســـة المـــواد الأوليـــة

1.1.III الدولوميت

الدولوميت المستعملة هنا هي تلك المتحصل عليها من ضواحي مدينة باتنة. و هي عبارة عن حجر ذي صلادة عالية لونها يميل إلى البني الفاتح، كتلتها الحجمية تقدر بحوالي $2.40\ g/cm^3$ و التحليل الكيميائي عن طريق الفلورة للأشعة السينية أعطى النتائج الموضحة في الجدول III-1 أما عن طيف الأشعة السينية لمادة الدولوميت $MgCa(CO_3)_2$ ممثل في الشكل III-1، عملية فحص هذا المخطط أظهرت أن كل خطوط الانعراج تابعة لمادة الدولوميت.

الجدول III-1 نسبة الشوائب من الأكاسيد المتواجدة في الدولوميت [67].

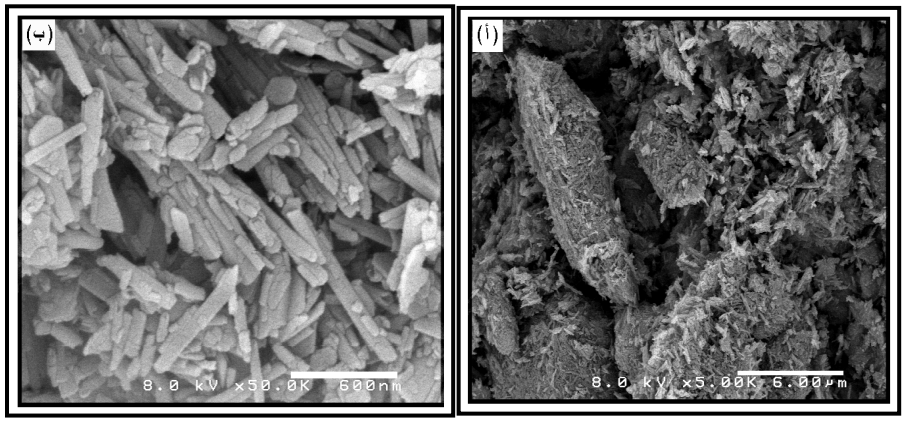
نسبة الشوائب	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	Na_2O
% وزنا	0.05	0.02	0.00	0.02



الشكل III-1 طيف إنعراج الأشعة السينية لمسحوق الدولوميت[67].

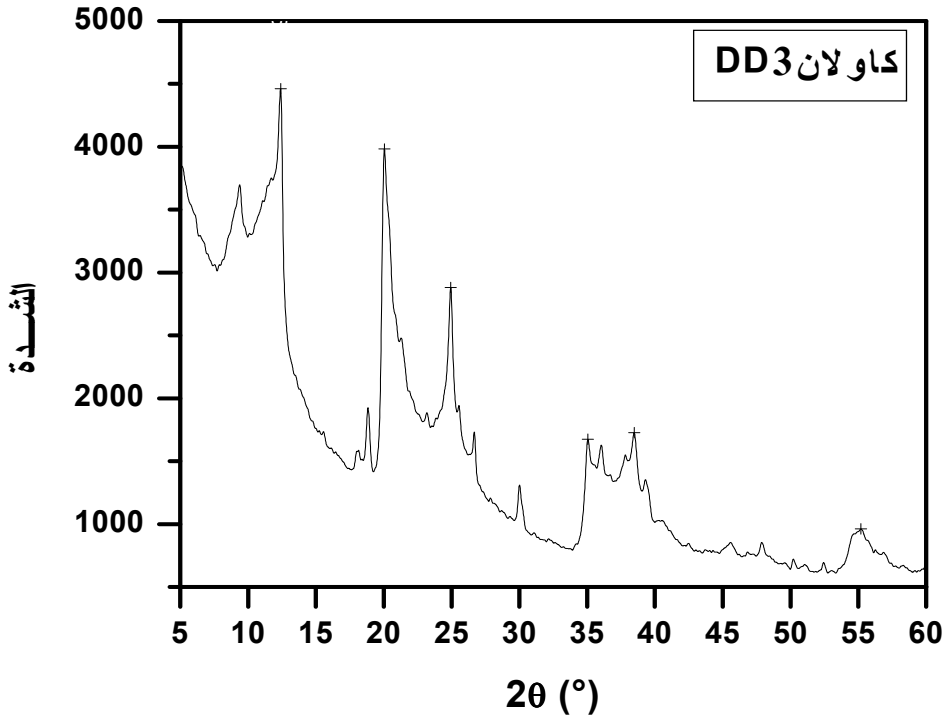
2.1.III الكاولان (DD3)

تم الحصول عليها من جبل دباغ ضواحي مدينة قالمة، وتمتاز بلونها الرمادي وكتلتها الحجمية التي تقدر بحوالي $2.6\ g/Cm^3$، و يوضح لنا الشكل III-2 صورتان بالمجهر الالكتروني للبنية المرفلوجية لحبيبات الكاولان.



الشكل III-2 صورتان بالمجهر الالكتروني للبنية المرفلوجية لحبيبات الكاولان(DD3) [68].

يبين الشكل III-3 مخطط حيود الأشعة السينية لمادة الكاولان، عملية فحص هذا المخطط أظهرت أن كل خطوط الانعراج تابعة لمادة الكاولان (DD3) [68].



الشكل III-3 طيف انعراج الأشعة السينية ($\lambda_{K\alpha\ Cu}$) للكاولان (DD3).

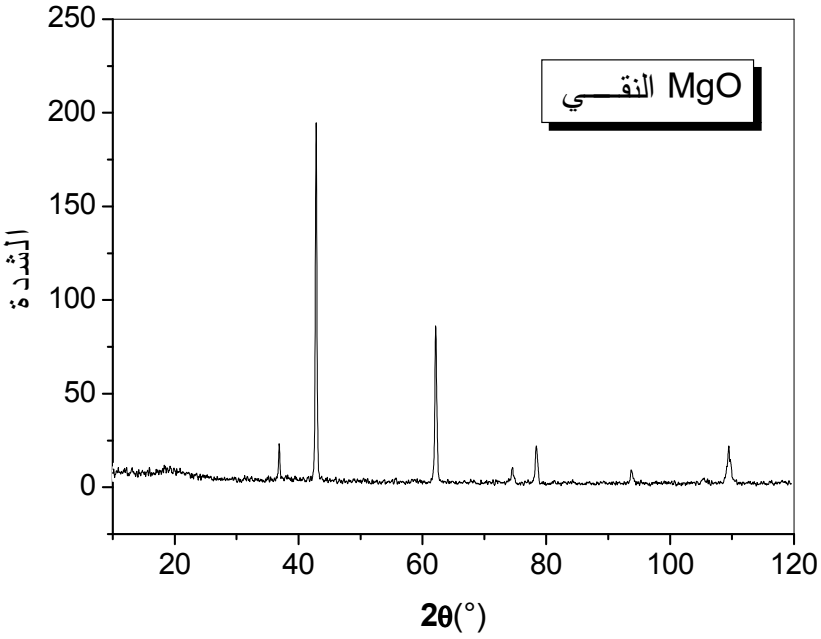
3.1.III الإضافات

إستعملنا في هذا البحث عدد من الأكاسيد و المحاليل، لكل واحد منها خواصه وهم:

1.3.1.III أكسيد المغنزيوم

أستعمل في هذا البحث أكسيد المغنزيوم المصنع، ويمتاز باللون الأبيض الناصع و كتلته الحجمية تقدر بحوالي 4.029غ/سم^3.

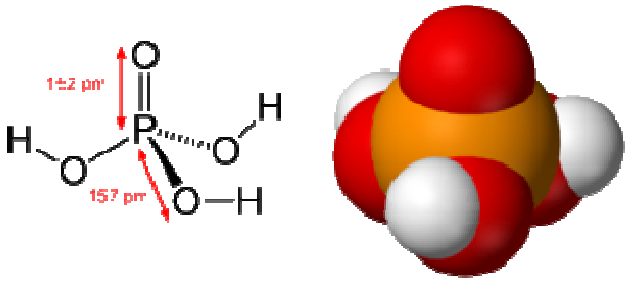
أما عن طيف الأشعة السينية لأكسيد المغنزيوم المستعمل فممثل في الشكل III-4.



الشكل III-4 طيف إنعراج الأشعة السينية لأكسيد المغنزيوم

III. 2.3.1 حمض الفوسفوريك H_3PO_4

يسمى أيضا أورثو حمض الفوسفوريك و هو حمض معدني، يمكن لجزيئات أورثو حمض الفوسفوريك أن تتحد مع بعضها البعض لتشكل العديد من المركبات التي يطلق عليها إسم الأحماض الفوسفورية، يبين الشكل III-5 تراكب جزيئات حمض الفوسفوريك.



الشكل III-5 جزيئات أورثو حمض الفوسفوريك [69].

حمض الفوسفوريك هو حمض ثلاثي الوظيفة، حيث يحدث لكل هيدروجين إماهة فتتشكل أيونات الهيدرونيوم الموجبة (كاتيونات) على ثلاث مراحل بالإضافة إلى أيونات الفوسفات الموافقة (الأيونات السالبة) وهم الفوسفات ثنائي الهيدروجين والفوسفات أحادي الهيدروجين والفوسفات وذلك على الترتيب.

نلخص في الجدول التالي الخواص الفيزيائية و الكيميائية لحمض الفوسفوريك [69].

الجدولIII-2 الخواص الفيزيائية و الكيميائية لحمض الفوسفوريك.

الكتلة المولية	98.0غ/مول
الصيغة الجزئية	H_3PO_4
الكثافة	1.834غ/سم3 عند18°م في الحالة الصلبة
الانحلالية في الماء	ينحل بشكل جيد في الماء
الانحلالية في المحاليل الأخرى	ينحل بشكل جيد في الكحول
درجة الإنصهار	42.35C°
درجة الغليان	158C°

يستعمل حمض الفوسفوريك في المخابر، لأنها تقاوم الأكسدة وتخفض من التبخر، حيث يستخدم كعنصر من عناصر المشروبات الغازية ويعزز الأسنان ويكون حافز في المعادن الغير قابلة للصدأ و في إنتاج الفوسفات والرقائق المستخدمة في المياه والأسمدة والمنظفات.

أستخدم حمض الفوسفوريك في بعض التفاعلات نذكر:

1-III $CaCO_3 + 2H_3PO_4 \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2 + 3H_2O$

2-III $3MgO + 2H_3PO_4 \rightarrow Mg_3(PO_4)_2 + 3H_2O$

استعملنا في هذا البحث محلول أورثو حمض الفوسفوريك المصنع ذو التركيز 85 %.

3.3.1.III كلور المغنزيوم $MgCl_2$

هو مركب كيميائي على شكل مغنزيوم-كلور،عبارة عن حمض سهل الذوبان في الماء، ذو روابط أيونية، أيونين من الكلور و أيون من المغنزيوم، حيث يستخلص من محلول ملحي أو من ماء البحر. كذلك نتحصل عليه من المعادلة التالية:

3-III $Mg(OH)_2 + 2HCl \rightarrow MgCl_2 + 2H_2O$

يلخص الجدول التالي بعض الخواص الفيزيائية والكيميائية لكلور المغنزيوم [69].

الجدول III-3 الخواص الفيزيائية و الكيميائية لكلور المغنزيوم.

الكتلة المولية	95.211(solide anhydre)غ/مول 203.31(solide hexahydrate)غ/مول
الكثافة	2.32(solide anhydre) 1.56(solide hexahydrate)
الانحلالية في الماء	54.2غ/100سم3 (20°م)
الانحلالية في الكحول	7.4غ/100سم3(30°م)
درجة الإنصهار	714C°
درجة الغليان	1412C°
الصيغة الكيميائية	$MgCl_2$ (anhydre) $MgCl_2.6H_2O$(hexahydrate)
الهندسة والتنسيق	مجسم ثماني(octaédre)
المظهر	بلورة صلبة بيضاء أو شفافة

يستعمل كلور المغنزيوم في عدة مجالات منها استخراج المغنزيوم المعدني، الصناعة النسيجية، الأوراق، الإسمنت.....الخ.

إستعملنا في هذا البحث كلور المغنزيوم كتلته المولية 94.3غ/مول .

4.3.1.III أمنيوم ذي هيدروجين فوسفات NH_6PO_4

وهو عبارة عن مركب كيميائي على شكل بلورات صلبة وبيضاء اللون، ويسمى أيضا أمنيوم فوسفات مونوبازيك (Ammonium phosphate monobasic). يلخص الجدول التالي أهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأمنيوم ذي هيدروجين فوسفات[69].

الجدول III-4 الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأمونيوم ذي هيدروجين فوسفات.

الصيغة الكيميائية	NH_6PO_4
الكتلة المولية	115.03 غ/مول
الكثافة	1.803
درجة الانصهار	C°190
الانحلالية في الماء	398غ/ل (20°م)

استعملنا في هذا البحث NH_6PO_4 كتلته المولية 115.03غ/مول.

5.3.1.III بورات الصوديوم $Na_2B_4O_7.10H_2O$

يكون على شكل بلورات صلبة الشكل III-6، وهو عبارة عن معدن البور، ويسمى أيضا (Borax)

يعمل بورات الصوديوم على إنقاص التفاعلات. يلخص الجدول التالي أهم الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لبورات الصوديوم[69].

الشكل III-6 بلورات بور الصوديوم [69].

الجدول III-5 الخواص الفيزيائية و الكيميائية لبور الصوديوم.

الصيغة الجزئية	Na2B4O7.10H2O
الكتلة المولية	381.37غ/المول
درجة الانصهار	75C°
درجة الغليان	320C°
الذوبانية في الماء	5.1غ/100مل (20°م)
الكتلة الحجمية	1.73

إستعملنا في هذا البحث بورات الصوديوم الذي كتلته المولية 381.37غ/مول.

6.1.3.III كبريتات (سيلفات) المغنزيوم $MgSO_4$

هو عبارة عن مركب كيميائي يطلق عليه إسم الملح الإنجليـــزي (Sel d'Epsom) أو الملح المر (Sel amer). يتواجد هذا الملح على شكل مهدرته وغير مهدرتـــه. يبـــين الجـــدول التالي الخواص الكيميائية والفيزيائية لكبريتات المغنزيوم [69].

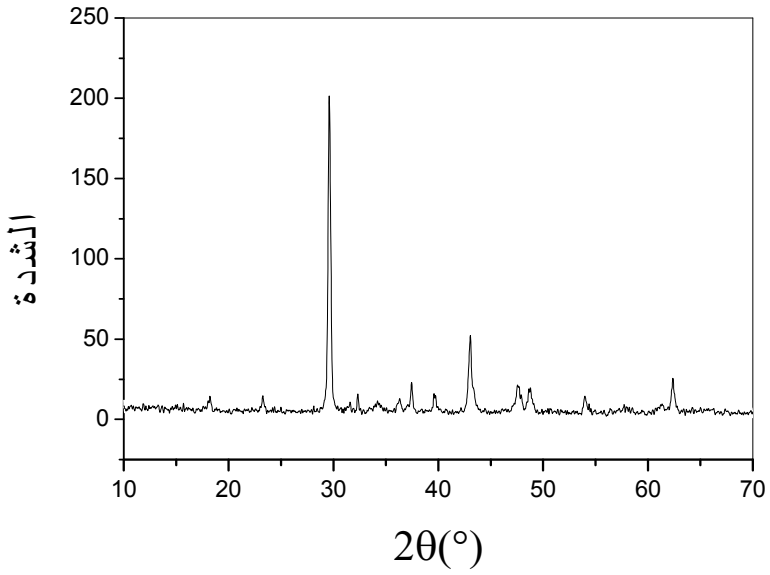
الجدول III-6 الخواص الفيزيائية والكيميائية لكبريتات المغنزيوم.

الصيغة الجزئية	$MgSO_4$
الكتلة المولية	120.368761غ/مول Mg:20.19%, O:53.17%, S:26.64%
درجة حرارة الانصهار	C°1124
الذوبانية في الماء	25.5غ/مل، C°20
الكتلة الحجمية	2.66غ/مل

2.III الطرق التجريبية المتبعة

1.2.III كلسنة الدولوميت

يتم في هذا العمل الاعتماد على الكلسنة الجزئية للدولوميت، (العمل الذي قامت به قرفة في مذكرة الماجستير) [67]. وذلك للحصول على MgO و $CaCO_3$، نقوم بسحق الدولوميت يدويا للحصول على حبيبات ذات قطر أقل من 0.3 مم، ثم سحقها في جهاز السحق لمدة ساعتين مع استعمال الماء لتسهيل عملية السحق، و بعدها نقوم بكلسنتها تحت شروط معينة، حيث نضع 5غ من الدولوميت في إناء مغطى ذو قاعدة قدرها 5 سم و ارتفاع قدره 5 سم في الفرن عند C°720 لمدة ساعة و نصف. يبين الشكل III-7 طيف الأشعة السينية للدولوما المتحصل عليها.



الشكل III-7 طيف الأشعة السينية للدولوما ($CaCO_3$ ، MgO).

نلاحظ ظهور أكسيد الكالسيوم لكن الكمية صغيرة أمام أكسيد المغنزيوم وكربونات الكالسيوم.

2.2.III تحضير أكسيد المغنزيوم

في هذا العمل استعملنا أكسيد المغنزيوم النقي، ولكن بعد هدرتته ثم كلسنته في شروط معينة، بعد تأكدنا من عدم فعالية أكسيد المغنزيوم العادي. قمنا بهدرتة أكسيد المغنزيوم، بوضع 1غ من أكسيد المغنزيوم مقابل 20 مل من الماء المقطر، ثم نضعه على المجفف الحراري تحت درجة حرارة قدرها C°150 لمدة ساعتين [37]، حيث نحصل على$Mg(OH)_2$ ثم نقوم بكلسنتها تحت درجة قدرها C°600، وذلك لخروج الماء والحصول على MgO بطريقة الحرق العالي (Light burnte) [36]. بعدما تحصلنا على MgO المناسب نقوم بخلطه مع الدولوما بنسب معينة.

3.2.III تحضير الكاولان DD3

عملية تحضير الكاولان عملية سهلة، حيث قمنا بسحق الكاولان DD3 لمدة ساعتين في جهاز السحق مع استعمال الماء لتسهيل عملية السحق(سحق رطب)، وبعدها قمنا بتجفيفها في جهاز التجفيف عند 150°م، ثم استعملناها مباشرة كإضافة مع الدولوما.

4.2.III تحضير المحلولين

نقوم في هذا العمل بتحضير الإضافات المناسبة وذلك بإذابتها بنسب معينة، حيث نقوم بالخلط الجيد لكل من حمض الفوسفوريك (H_3PO_4) و أمونيوم دي هيدروجين فوسفات (NH_6PO_4) و بورات الصوديوم ($Na_2B_4O_7.10H_2O$) و كلور المغنزيوم ($MgCl_2$) في الماء العادي (H_2O) هذا بالنسبة للمحلول الأول أما بالنسبة للمحلول الثاني نضع مكان كلور المغنزيوم كبريتات المغنزيوم ($MgSO_4$)، وذلك تحت درجة حرارة الغرفة في مدة زمنية تتراوح بين دقيقة ودقيقتين حتى نلاحظ ذوبان المحاليل وتجانسها مع بعضها البعض، وفي الأخير نحصل على محلول نستعمله في تحضير الإسمنت.

5.2.III تحضير العينات

لتحضير العينات بدون MgO قمنا بخلط نسبة معينة من الدولوما (المكلسنة كلسنة جزئية) مع المحلول الأول أو الثاني لمدة 30 ثانية، نحصل على عجينة قابلة للتشكيل، نقوم بكبس هذه العجينة بسرعة و بدون ضغط، العينات التي تم الحصول عليها هي على شكل أقراص قطرها 12.8 مم وسمكها ما بين 7 و8 مم. ولتحضير العينات مع وجود أكسيد المغنزيوم MgO (المحضر بالطريقة السابقة) قمنا بخلط نسبة معينة منه مع نسبة أخرى من الدولوما (المكلسنة كلسنة جزئية) في جهاز السحق، نحصل على مسحوق نستعمله مباشرة في تحضير العينات، كما نقوم بتحضير عينات مضاف إليها كل من الكولان DD_3 أو الإسمنت البرتلندي وذلك بإتباع الطريقة السابقة عند إضافة أكسيد المغنزيوم، هناك طريقة ثانية لتحضير عينات الإسمنت المضاف إليها كبريتات المغنزيوم، وذلك بسحق كل من الدولوما وكبريتات المغنزيوم و أمونيوم ذي هيدروجين فوسفات وبورات الصوديوم في جهاز السحق لمدة 15 دقيقة ثم خلطها بالماء وحمض الفوسفوريك. بعد تحضيرالعينات نتركها تتصلب في زمن يتراوح ما بين 20 دقيقة إلى 30 دقيقة في درجة حرارة الغرفة، العينات المتحصل

عليها نستعملها لدراسة انعراج الأشعة السينية والتحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء والتحليل الحراري التفاضلي ودراسة الخصائص الميكانيكية.

III.3 تقنيات التحليل والقياس

III.3.1 دراسة بنية العينات

من بين الأجهزة المستخدمة لدراسة بنية العينات نجد جهاز انعراج الأشعة السينية، حيث يرتكز مبدؤها على قذف سطح العينة بحزمة من الأشعة أحادية الموجة لينتج مخطط طيفي. و من خلال علاقة براغ نحصل على قائمة الثنائيات (dhkl,I):

$$2d_{(hkl)}\sin\theta = n\lambda$$

λ: طول موجة الأشعة السينية

n: رتبة الإنعراج.

d_{hkl}: المسافة بين المستويات البلورية

θ: زاوية براغ لإنعراج الأشعة السينية

هذه القائمة تكون مميزة لكل عنصر أو مركب، مثل هذه القوائم تم إعدادها مسبقا ووضعت على شكل كتب في نظام بطاقات تعرف ببطاقات A.S.T.M، كما أن هذه البطاقات مرتبة تبعا لقيم dhkl للخطوط الثلاثة الأكثر شدة لكل عنصر أو طور، وهي تعتبر كافية لتحديد ماهية مادة ما.

III.3.2 قياس نسبة الفقدان في الكتلة عند وضع العينات في الماء

للتحقق من عدم ذوبان عينات الإسمنت عند وضعها في الماء العادي، قمنا بقياس كتلة العينات ثم وضعها في الماء عند أزمنة مختلفة، وبعدها قمنا بتجفيفها على المجفف عند 70°م لمدة ساعتين، وفي الأخير نعاود قياس كتلة العينات المجففة، ومنها نحسب نسبة الفقدان في الكتلة وذلك بالعلاقة التالية:

$$WL(\%) = ((W_i - W_f)/W_i) .100 \qquad \text{III-1}$$

حيث:

W_i:كتلة العينة الابتدائية.

W_f:كتلة العينة بعد نزعها من الماء وتجفيفها.

3.3.III حساب الكتلة الحجمية للعينات

تحسب الكتلة الحجمية للعينات المتحصل عليها بقياس أبعادها، المتمثلة في القطر والسمك، بواسطة مقياس ميكرومتري، الذي يمتلك دقة في القياس تصل إلى 10 ميكرومتر، كما تقاس كتلة العينات بواسطة الميزان الحساس تصل دقة قياسه إلى 0.0001غ.

4.3.III قياس مقاومة الشد

تتم عملية قياس المقاومة بتطبيق قوة ضغط خارجية قطريا على المساحة الجانبية للعينة، استخدمنا جهاز من نوع (Form-testseidner) دقة قياسه حوالي 0.04KN، العينة المدروسة يجب أن تكون خالية من العيوب الداخلية والخارجية المؤثرة في خاصية المقاومة وتعطى عبارة الشد بالعلاقة التالية:

$$\sigma_t (MPa) = 2P/\pi dh \qquad \text{III-2}$$

حيث:

P:قوة التشدخ.

d و h:قطر وسمك العينة على التوالي.

ويمكن إستنتاج مقاومة الثني (σ_f) من خلال العلاقة التالية:

$$\sigma_f \approx 2.7\sigma_t \qquad \text{III-3}$$

III.5.3 التحليل الحراري التفاضلي

يرتكز مبدأ التحليل الحراري التفاضلي على كمية الحرارة الممتصة أو المنبعثة من العينة عند حدوث تحولات فيزيائية أو كيميائية أثناء المعالجة الحرارية، فأي تحول طوري أو عملية تبلور أو تفاعل كيميائي أو خروج للماء أو الكربون أو تغير آخر يحدث في العينة يكون مصدرا لانبعاث أو امتصاص الحرارة ، كما أن عملية تسخين بعض الخزفيات تؤدي إلى نقصان في كتلتها، هذا النقصان سببه احتراق مواد عضوية أو تفكك بعض المركبات الكربونية أو خروج ماء الرطوبة أو الماء الداخل في تركيب هذه المواد الخزفية.

III.6.3 التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR)

تعتبر تقنية مطيافية الأشعة تحت الحمراء من أسهل طرق التحليل المتبعة في المخابر، وهذا في ما يتعلق بالتحليل الفيزيائي-الكيميائي للمواد. حيث تسمح هذه التقنية بمعرفة الطبيعة الكيميائية للمواد، وذلك بواسطة مماثلة بعض أشرطة الإمتصاص الموجودة في طيف المادة المدروسة، حيث يمثل كل شريط نمط الإهتزاز لرابطة كيميائية معينة بين ذرتين.

ترتكز تقنية الـ FTIR على امتصاص المادة المدروسة للأشعة تحت الحمراء، التي يمتد عدد الموجة (التردد) لها في المجال من 4000 إلى $400cm^{-1}$ (أي أنها ذات طول موجة من 2.5 إلى 25µm) الموافق لمجال طاقة اهتزاز الجزيئات داخل المادة، بالتالي عندما تسقط حزمة أشعة ذات أطوال موجة (طاقة) مجاورة لطاقة إهتزاز جزيئات المادة، تقوم هذه الأخيرة بامتصاص الإشعاع الوارد(المناسب).

نستخدم لهذا الغرض مطياف بتحويل فورييه، حيث يعمل على إرسال حزمة من الأشعة تحت الحمراء على العينة المدروسة، لتسقط فيما بعد هذه الأشعة على الكاشف ليحولها بدوره إلى إشارة كهربائية، وبواسطة عملية تحويل رياضية تسمى بتحويل فورييه للإشارة الملتقطة، نحصل على طيف إنعراج يمثل عدد الموجة بدلالة الإمتصاص (الإنتقال).

للقيام بعملية التحليل الكيفي للمادة المدروسة يكفي تحديد التناسب بين أطوال الموجات الفعالة (الممتصة) مع المجموعات الكيميائية الحاضرة في المادة، وقد تم وضع جداول خاصة لإستعمالها لتحديد الماهية الكيميائية للمادة المدروسة.

III.4 أهم الأجهزة المستعملة

III.4.1 جهاز حيود الأشعة السينية

تم استخدام هذا الجهاز للتعرف على الأطوار والمركبات المتشكلة، جهاز حيود الأشعة المستعمل هو من نوع D8-Advanced من إنتاج شركة Beuker-Siemant وللقيام بعملية التحليل الكيفي للمادة يكفي تأشير خطوط الانعراج وترتيبها حسب تزايد شدتها ثم العودة إلى بطاقات A.S.T.M للكشف عن هذا العنصر أو الطور.

III.4.2 الفرن الكهربائي

تتم عملية المعالجة الحرارية للعينات باستخدام فرن كهربائي من نوع Fimanferedi ذو درجة حرارة قصوى تصل إلى حوالي 1100C° مزود بإمكانية البرمجة لسرعة التسخين ودرجة الحرارة وزمن المعالجة الحرارية.

III.4.3 جهاز السحق

لسحق المواد الأولية تم استخدام جهاز سحق ميكانيكي من نوع (RETSCH).

III.4.4 الميزان

لقياس كتلة المساحيق تم استخدام ميزان حساس من نوع (KERN ARS 220-4). والذي تصل كل من قيمته القصوى إلى 220غ ودقته إلى 0.0001غ.

الفصل الرابع

النتائج التجريبية

و مناقشتها

مقدمة

يعتمد هذا البحث على كلسنة الدولوميت كلسنة جزئية، وتحضير محلولين ذوي قاعدة فوسفاتية، يحتوي المحلول الأول على نسب مختلفة من كلور المغنزيوم $MgCl_2$ و أمونيوم ذي هيدروجين فوسفات NH_6PO_4 و أورثو حمض الفوسفوريك H_3PO_4 و بورات الصوديوم $Na_2B_4O_7.10H_2O$ و الماء العادي H_2O. أما المحلول الثاني فيحتوي على نسب مختلفة من كبريتات المغنزيوم $MgSO_4$ و أمونيوم ذي هيدروجين فوسفات NH_6PO_4 و أورثو حمض الفوسفوريك H_3PO_4 و بورات الصوديوم $Na_2B_4O_7.10H_2O$ و الماء العادي H_2O.

قمنا كذلك بإضافة كل من أكسيد المغنزيوم النقي والكولان DD3 و الإسمنت البرتلندي إلى الدولوما أحيانا لتحسين الخصائص الفيزيائية لهذا الإسمنت.

قمنا بدراسة الخصائص الميكانيكية (مقاومة الشد) للعينات بعد مرور أكثر من شهر على تحضير هذه العينات.

IV.1 الإسمنت اعتمادا على المحلول الأول

IV .1.1 تأثير إضافة أكسيد المغنزيوم النقي

قمنا بتحضير عينات مختلفة مع تغيير نسبة كل من أكسيد المغنزيوم المضاف والدولوما و تركيز كل من $MgCl_2$ و NH_6PO_4 و H_3PO_4.

إن الهدف من هذه الدراسة هي الحصول على نسب معينة لإسمنت ذي خصائص فيزيائية جيدة.

IV.1.1.1 تغير نسبة تركيز الـ MgO بالنسبة للدولوما

يبين الجدول A تغير تركيز MgO بالنسبة للدولوما، حيث قمنا بتغير تركيز أكسيد المغنزيوم المضاف بالنسبة للدولوما مع تثبيت بقية المواد.

الجدول A تغير تركيز الـ MgO بالنسبة للدولوما.

النسب / العينات	الدولوما (%)	MgO (%)	NH_6PO_4 (%)	$MgCl_2$ (%)	H_3PO_4 (%)	H_2O (%)	$Na_2B_4O_7.10H_2O$ (%)
A(1)	30	10	10	5	17	27	1
A(2)	40	/	10	5	17	27	1

يتراوح زمن تصلب هذه العينات ما بين 15 و45 دقيقة.

ملاحظة: عند تحضيرنا للعينة A(2) قمنا بضغطها قليلا (بواسطة اليد) لإعطائها الشكل المناسب.

1.1.1.1 الكتلة الحجمية

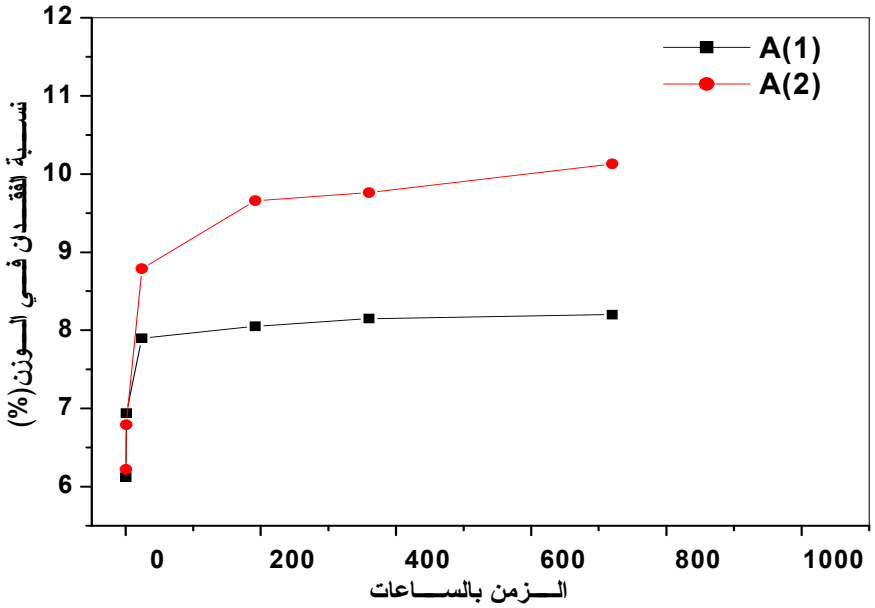
يبين الجدولIV-1 قيم الكتلة الحجمية لعينتي الجدول A. نلاحظ من الجدولIV-1 أن قيم الكتلة الحجمية المتحصل عليها هي قيم أحسن من النتائج المتحصل عليها من طرف Daniel و Marcio [66]، التي كانت ما بين 1.20 و $1.54\ g/cm^3$.

الجدولIV-1 قيم الكتلة الحجمية لعينتي الجدول A.

العينات	A(1)	A(2)
الكتلة الحجمية (g/cm^3)	0.07±1.67	0.06±1.64

2.1.1.1 نسبة نقصان وزن العينات عند وضعها في الماء

لقد قمنا بدراسة نسبة نقصان وزن عينتي الجدول A عند وضعهما في الماء مع الزمن، يبين الشكل IV-1 تغير نسبة نقصان وزن العينتين مع زمن وضعها في الماء.



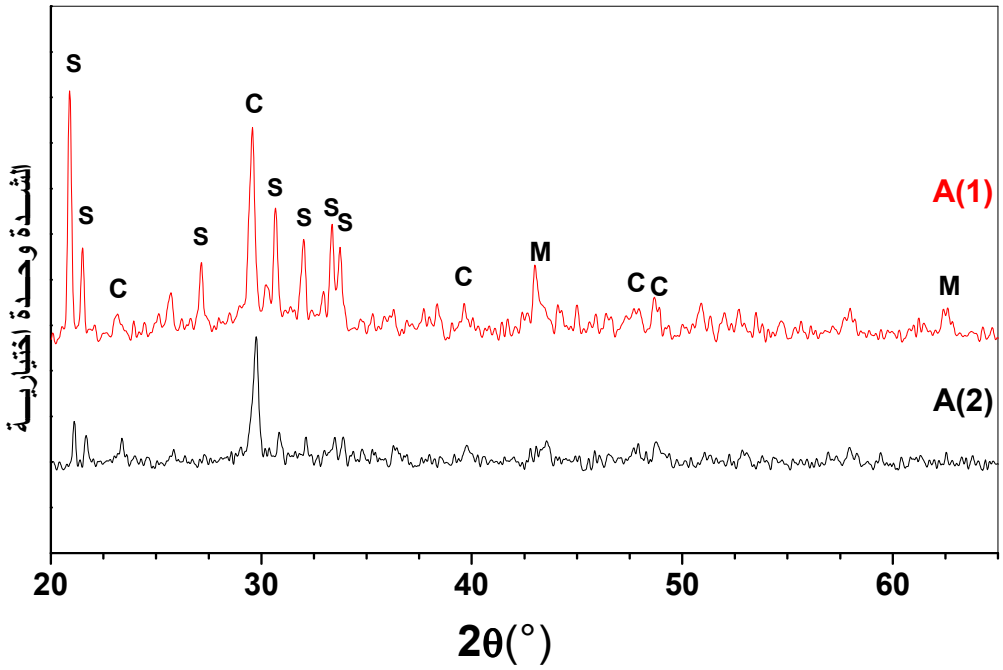
الشكل IV-1 يمثل نسبة نقصان وزن عينتي الجدول A مع زمن وضعها في الماء.

نلاحظ من الشكل IV-1 أن هناك نقصان في الوزن للعينتين ولكن بنسب مختلفة، ولكن مع مرور الزمن (من 15 إلى 28 يوم) نلاحظ ثباتا في وزن للعينة A(1) أكثر مما هو في العينة A(2)، نفسر نقصان العينات في الوزن إلى وجود الفراغات في العينتين والذي يسمح لتنقل الماء بسهولة و إذابة الحبيبات، نلاحظ كذلك أن نقصان وزن العينة A(2) أسرع من العينة A(1) وهذا راجع إلى أن الكتلة الحجمية للعينة A(1) أكبر من الكتلة الحجمية للعينة A(2). كما لا ننسى أن درجة الحرارة التي تم تجفيف العينات عندها ألا وهي 70°م تعتبر درجة حرارة بداية تحلل طور الستروفيت وبالتالي بداية النقصان في الوزن (تفكك الحبيبات) كما تبينه الدراسة الحرارية التفاضلية في الشكل IV-4.

3.1.1.1 التحليل بالأشعة السينية

يمثل الشكل IV-2 مخططات انعراج الأشعة السينية لعينتي الجدول A المحضرتين عند درجة حرارة الغرفة، وكما يظهر على المخططات الأطوار التالية الستروفيت ($NH_4MgPO_4.6H_2O$) و أكسيد المغنزيوم (MgO) وكربونات الكالسيوم ($CaCO_3$). نلاحظ من الشكل IV-2 أن شدة ظهور طور الستروفيت كانت كبيرة لطيف الإنعراج A(1) مقارنة بطيف

الإنعراج A(2) ، وهذا راجع لتفاعل المحلول كلية مع أكسيد المغنزيوم المتواجد في الدولوما ونسبة معينة من أكسيد المغنزيوم المضاف، نظرا لظهور نسبة منه في طيف الإنعراج A(1).



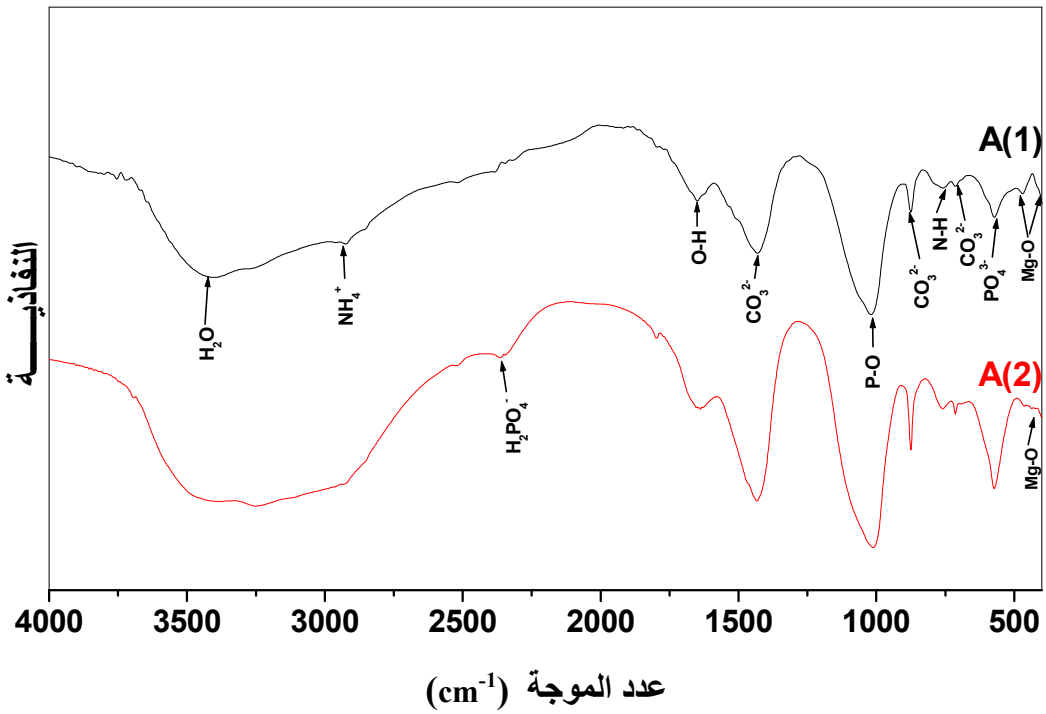
الشكل IV-2 أطياف انعراج الأشعة السينية لعينات الجدول A .

حيث: S: الستروفيت ($NH_4MgPO_4.6H_2O$)، M: MgO، C: $CaCO_3$.

4.1.1.1 دراسة التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء

نلاحظ من خلال الشكل IV-3 الممثل لمنحنيات التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء للعينتين A(1) و A(2)، المحضرتين عند درجة حرارة الغرفة، وجود أشرطة امتصاص تمتد من 410 cm^{-1} إلى 2937 cm^{-1} والتي توافق تردد بنية كل من (Mg-O) و(N-H) و(O-H) و(P-O) و(PO_4^{3-}) و(NH_4^+) فبمقارنتها بالدراسة التي قام بها K.SARKAR [65] في الشكل II-7 من الفصل الثاني، نرى أنها تمثل الأنماط المميزة لطور الستروفيت. نلاحظ كذلك قمة امتصاص عند العدد الموجي 478 cm^{-1} وهو النمط المميز لأكسيد المغنزيوم المضاف. كما

نلاحظ وجود خط امتصاص موافق لعدد الموجة 3400.83 cm^{-1} الموافق إلى تردد الرابطة O-H الموافقة لوجود الماء، كما نلاحظ وجود 3 خطوط امتصاص موافقة لتردد بنية CO_3^{2-} المصاحبة لكربونات الكالسيوم وهي على التوالي 708.4 و 872.5 و1429.5 cm^{-1}. بمقارنة المنحنيين A(1) و A(2) نلاحظ أن كل الخطوط متطابقة ماعدا قمة الامتصاص المميزة لنمط أكسيد المغنزيوم التي لا تظهر في المنحنى A(2) و قمة الامتصاص الموافقة للتردد 2359 cm^{-1} المميزة لنمط أمونيوم ذي هيدروجين فوسفات الذي لم يتفاعل لأن نسبة أكسيد المغنزيوم غير كافية ، هذه النتائج تفسر نتائج التحليل بالأشعة السينية.

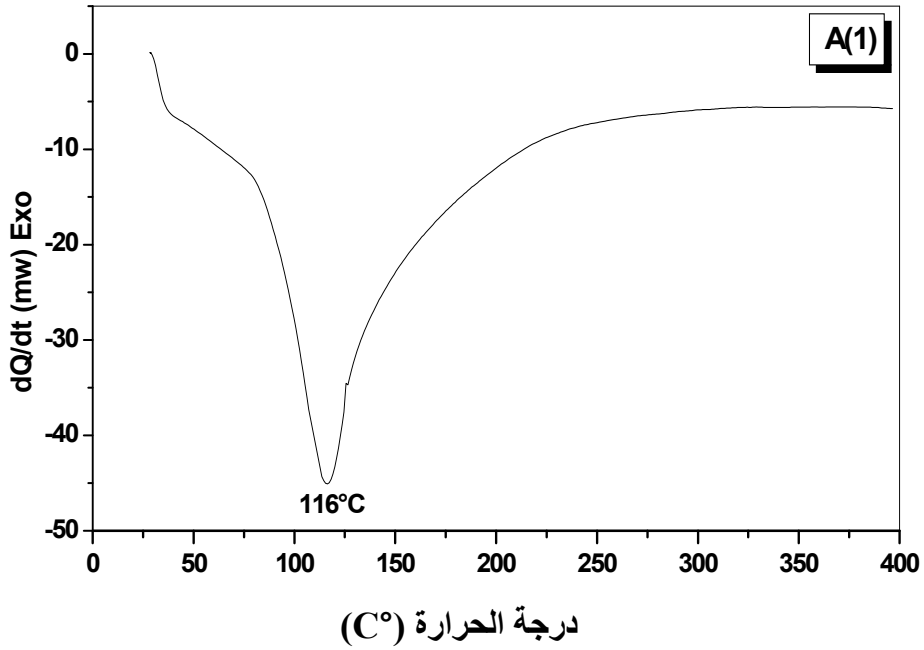


الشكل IV-3 منحنيات التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء (FTIR) للعينتين A(1) و A(2).

5.1.1.1 التحليل الحراري

تمت دراسة التحليل الحراري للعينة 1 من الجدول A بإجراء التحليل الحراري التفاضلي الكالومتري (DSC)، نتائج التحليل موضحة في الشكل IV-4 حيث نلاحظ ظهور تفاعل واحد ناشر للحرارة، ويبدأ هذا التفاعل في حدود 70°م وهي درجة حرارة بداية تفكك

الستروفيت، ليتفكك كلية عند درجة الحرارة 116°م، حيث فسر ذلك K.SARKAR [65]، بخروج الماء و NH_3 حسب المعادلة (II-1) الموجودة في الفصل الثاني.



الشكل IV-4 التحليل الحراري التفاضلي (DSC) للعينة A(1).

6.1.1.1 الخصائص الميكانيكية

اقتصرت دراستنا للخصائص الميكانيكية على دراسة مقاومة الشد، يبين الجدولIV-2 قيم مقاومة الشد لعينات الجدول A، والعينة A(1) أفضل مقارنة من A(2).

الجدولIV-2 قيم مقاومة الشد σ_t (MPa) لعينتي الجدول A.

العينات	A(1)	A(2)
σ_t (MPa)	0.02±1.84	0.02±1.64

نلاحظ من الجدول 2 أن قيم مقاومة الشد المتحصل عليها قيم مقاربة للنتائج المتحصل عليها من طرف Daniel وMarcio [66] اللذان حضرا الإسمنت الفوسفومغنيزي بخلط كل من أكسيد

المغنزيوم النقي و الأمونيوم ذي هيدروجين فوسفات والماء بإضافة الغبار بنسب مختلفة، والتي تتراوح ما بين 1 و2 MPa.

2.1.1.IV تغير نسبة تركيز H_3PO_4 بالنسبة للدولوما

يبين الجدول B تغير تركيزH_3PO_4 بالنسبة للدولوما.

الجدولB تغير نسبة تركيز H_3PO_4 بالنسبة للدولوما.

النسب / العينات	الدولوما (%)	H_3PO_4 (%)	NH_6PO_4 (%)	$MgCl_2$ (%)	MgO (%)	H_2O (%)	$Na_2B_4O_7.10H_2O$ (%)
B(1)	25	22	10	5	10	27	1
B(2)	30	17	10	5	10	27	1
B(3)	35	12	10	5	10	27	1

يتراوح زمن تصلب عينات الجدول B ما بين 15 دقيقة و 1 ساعة.

ملاحظة: عند تحضيرنا للعينة B(3) قمنا بضغطها قليلا (بواسطة اليد) لإعطائها الشكل المناسب ولكي تتماسك.

1.2.1.1 الكتلة الحجمية

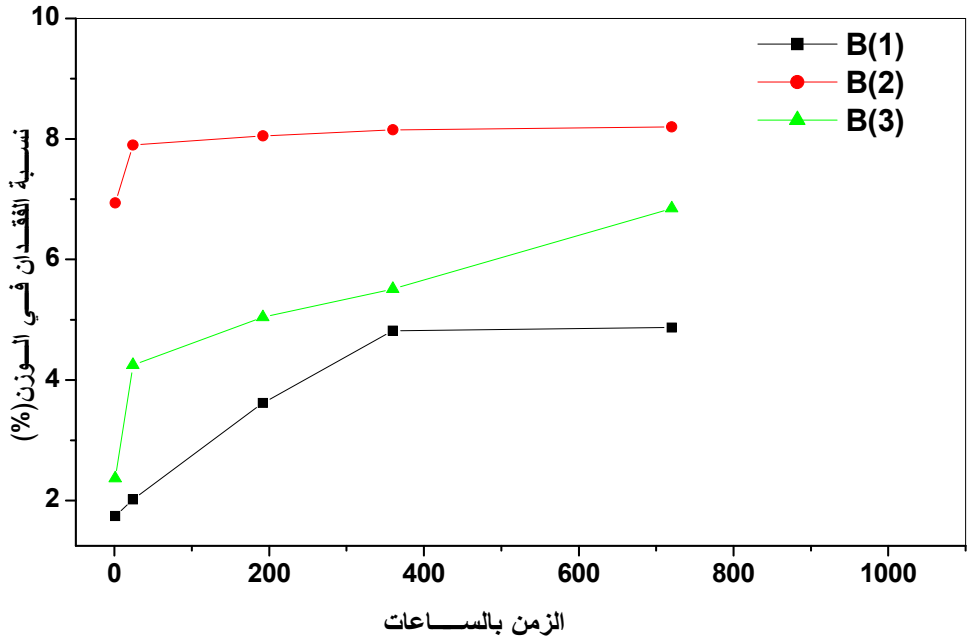
يبين الجدولIV-3 قيم الكتلة الحجمية لعينات الجدول B، حيث نلاحظ أن القيم متقاربة فيما بينها.

الجدولIV-3 قيم الكتلة الحجمية لعينات الجدول B.

العينات	B(1)	B(2)	B(3)
الكتلة الحجمية (g/cm^3)	1.60	1.67	1.67

2.2.1.1 نسبة نقصان وزن العينات عند وضعها في الماء

قمنا بدراسة نسبة نقصان وزن عينات الجدول B عند وضعها في الماء مع الزمن، يبين الشكل IV-5 تغير نسبة وزن العينات مع زمن وضعها في الماء. نلاحظ من الشكل IV-5 ثبات الوزن للعينتين B(1) و B(2) مع مرور الزمن لكن نلاحظ استمرار النقصان في وزن العينة B(3).

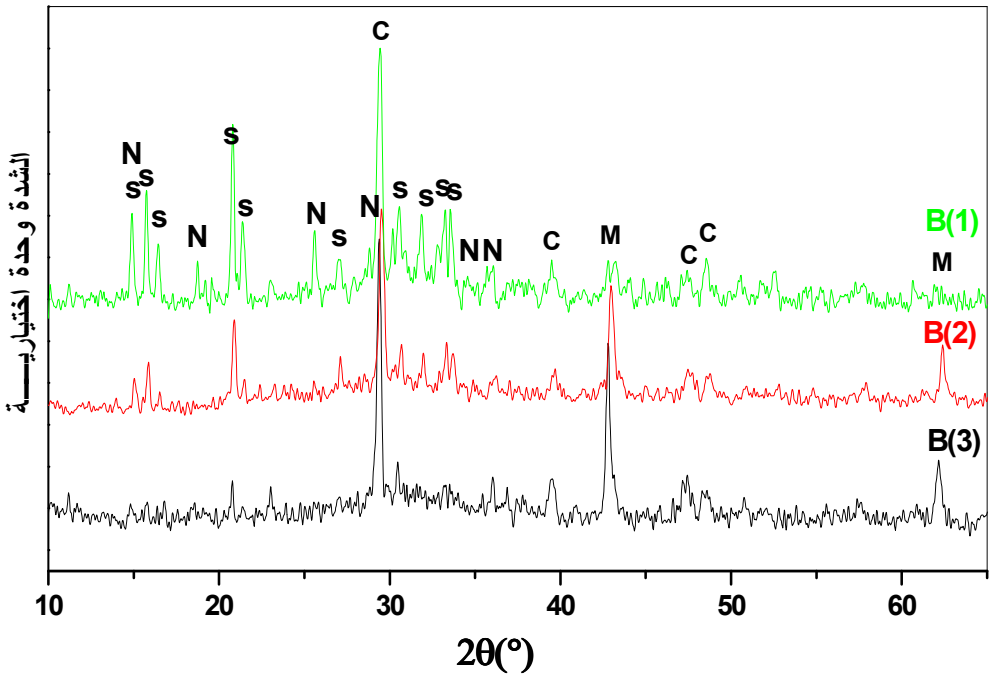


الشكل IV-5 تغير نسبة نقصان وزن عينات الجدول B مع زمن وضعها في الماء.

3.2.1.1 التحليل بالأشعة السينية

يمثل الشكل IV-6 مخططات انعراج الأشعة السينية لعينات الجدول B المحضرة عند درجة حرارة الغرفة، حيث يظهر على المخطط الأطوار التالية الستروفيت ($NH_4MgPO_4.6H_2O$) و أكسيد المغنزيوم (MgO) وكربونات الكالسيوم ($CaCO_3$) و النيوبريت (newberyite) ($MgHPO_4.3H_2O$) في العينة B(1) و ظهور الستروفيت ($NH_4MgPO_4.6H_2O$) و أكسيد المغنزيوم (MgO) وكربونات الكالسيوم ($CaCO_3$) في العينتين B(2) و B(3)، نلاحظ ظهور طور جديد في طيف انعراج العينة B(1) مقارنة بطيفي الانعراج للعينتين B(2) و B(3)،

وهذا راجع لزيادة نسبة H_3PO_4 كما هو موضح في الجدول B، حيث أن هذه النسبة كافية لتكون هذا الطور.



الشكل IV-6 أطياف انعراج الأشعة السينية لعينات الجدول B.

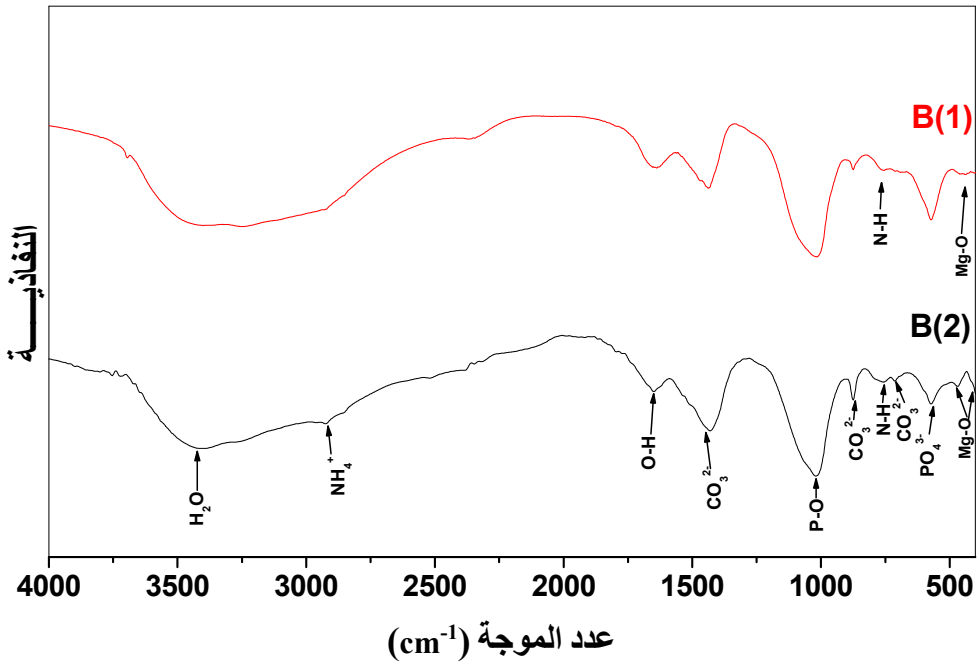
حيث: S: الستروفيت ($NH_4MgPO_4.6H_2O$)، M: MgO، C: $CaCO_3$،

N: النيوبريت ($MgHPO_4.3H_2O$).

4.2.1.1 التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء

يبين الشكل IV-7 منحنيات التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء للعينتين B(1) وB(2). نلاحظ من خلال الشكل أن أشرطة الامتصاص المبينة في العينة B(2) هي نفسها التي ظهرت في العينة A(1)، أما الفرق الملاحظ بين العينة B(1) وB(2) فهو أن كل الخطوط متطابقة ماعدا قمة الامتصاص المميزة لنمط أكسيد المغنزيوم التي لا توجد في المنحنى B(1) وهذا راجع إلى ارتباط جزيئات أكسيد المغنزيوم مع جزيئات حمض الفوسفورك لتكوين طور جديد ألا وهو طور النيوبريت، كما نلاحظ أن قمم الامتصاص لطوري الستروفيت و

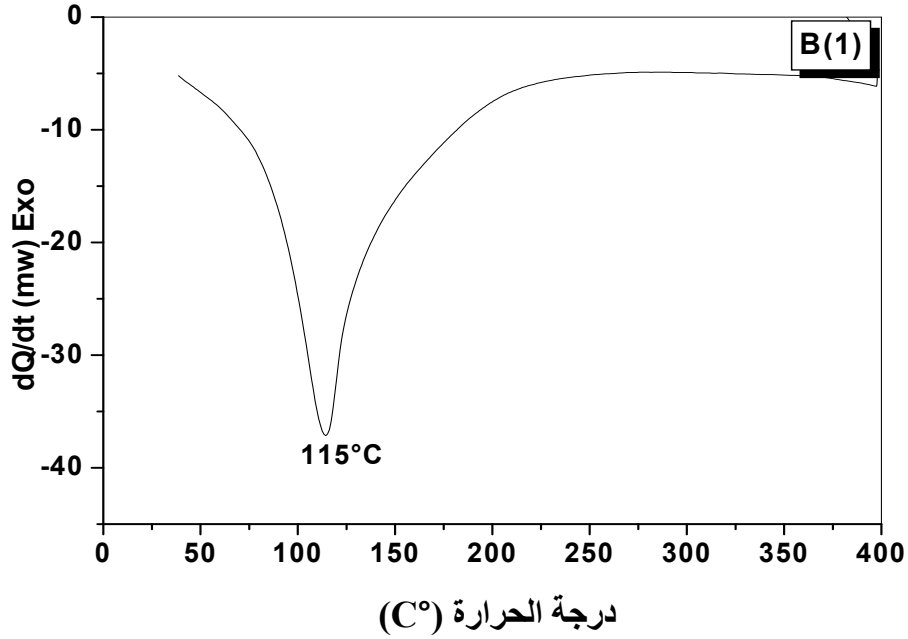
النيوبريت تحتل نفس المواقع ماعدا في شدة القمم وكذا عدم وجود قمتي الامتصاص (N-H) و(NH_4^+) في طور النيوبريت.



الشكل IV-7 منحنيات التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء (FTIR) للعينتين B(1) و B(2).

5.2.1.1 التحليل الحراري

يبين الشكل IV-8 التحليل الحراري التفاضلي الكالومتري (DSC) للعينة 1 من الجدول B.نلاحظ من الشكل IV-8 أن نتيجة التحليل الحراري التفاضلي الكالومتري للعينة B(1) هو نفسه الذي وجدناه في العينة A(1)، وبالتالي فإن درجة حرارة بداية تحلل طور الستروفيت لم تتأثر بظهور طورالنيوبريت.



الشكل IV-8 التحليل الحراري التفاضلي (DSC) للعينة B(1).

6.2.1.1 الخصائص الميكانيكية

يبين الجدولIV-4 قيم مقاومة الشد لعينات الجدول B.

الجدولIV-4 قيم مقاومة الشد σ_t (MPa) لعينات الجدول B.

العينات	B(1)	B(2)	B(3)
σ_t (MPa)	1.51	1.84	2.28

نلاحظ من الجدول IV-4 أن قيم مقاومة الشد لعينات الجدول B مختلفة، حيث نلاحظ أن أكبر قيمة هي قيمة العينة B(3) وهذا راجع إلى أن هذه العينة كانت مضغوطة، أما بالنسبة للعينة B(1) فنلاحظ أن قيمة مقاومة الشد كانت أقل من العينة B(2) وهذا راجع إلى أن ظهور طورين في العينة يؤثر عكسا على الخواص الميكانيكية.

3.1.1.IV تغير نسبة تركيز $MgCl_2$ بالنسبة للدولوما

يبين الجدول C تغير تركيز $MgCl_2$ بالنسبة للدولوما.

الجدولC تغير نسبة تركيز $MgCl_2$ بالنسبة للدولوما.

النسب / العينات	الدولوما (%)	$MgCl_2$ (%)	NH_6PO_4 (%)	H_3PO_4 (%)	MgO (%)	H_2O (%)	$Na_2B_4O_7.10H_2O$ (%)
C(1)	25	10	10	17	10	27	1
C(2)	30	5	10	17	10	27	1
C(3)	35	/	10	17	10	27	1

يتراوح زمن تصلب عينات الجدول C ما بين 15 دقيقة و 1 ساعة.

ملاحظة: عند تحضيرنا للعينة C(3) قمنا بضغطها قليلا (بواسطة اليد) لإعطائها الشكل المناسب ولكي تتماسك.

1.3.1.1 الكتلة الحجمية

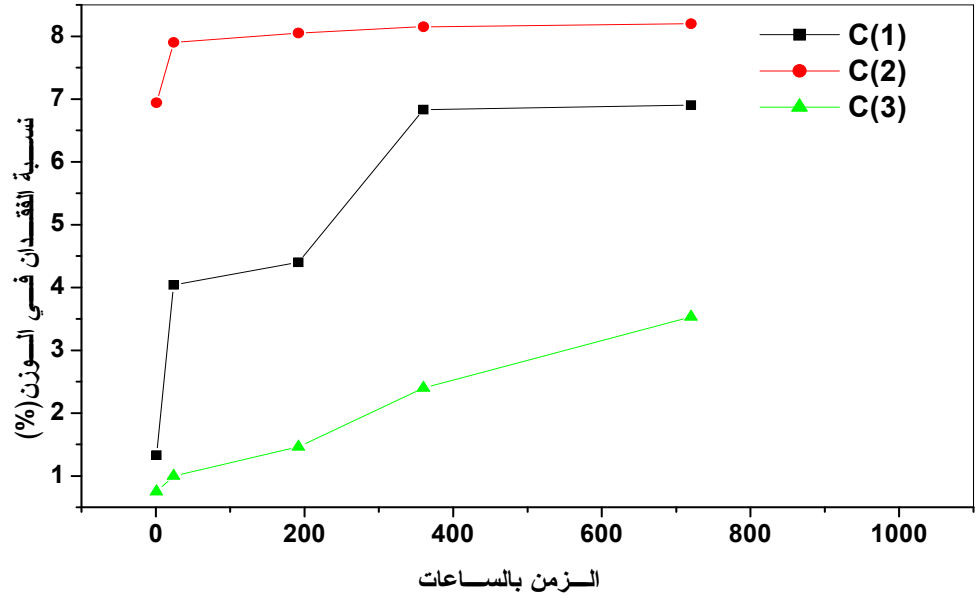
يبين الجدولIV-5 قيم الكتلة الحجمية لعينات الجدول C، نلاحظ أن قيم الكتلة الحجمية مختلفة، حيث أن أكبر قيمة للكتلة الحجمية هي قيمة العينة C(3) وهذا راجع إلى الضغط المطبق عليها وبالتالي نقص المسامات وزيادة الكثافة، أما بالنسبة للعينتين C(1) وC(2) فنلاحظ أنه وبزيادة نسبة كلور المغنزيوم تنقص المسامات و تزداد الكثافة. إن أعلى كثافة حصلنا عليها حتى الآن و بدون ضغط هي 1.79غ/سم^3.

الجدولIV-5 قيم الكتلة الحجمية لعينات الجدول C.

العينات	C(1)	C(2)	C(3)
الكتلة الحجمية (g/cm^3)	1.79	1.67	2.07

2.3.1.1 نسبة نقصان وزن العينات عند وضعها في الماء

قمنا بدراسة نسبة نقصان وزن عينات الجدول C عند وضعها في الماء مع الزمن، يبين الشكل IV-9 تغير نسبة وزن العينات مع زمن وضعها في الماء. نلاحظ من الشكل أن هناك نقصان في الوزن للعينات ولكن بنسب مختلفة، حيث نلاحظ مع مرور الزمن ثباتا في الوزن بالنسبة للعينتين C(1) و C(2) وهناك استمرارية في النقصان بالنسبة للعينة C(3) وهذا ما يؤكد عدم صلاحيتها. اختلاف نسبة النقصان في الوزن بالنسبة للعينتين C(1) و C(2) راجع إلى اختلاف كثافتهما، حيث أن نقص الذوبانية راجع إلى نقص المسامات.

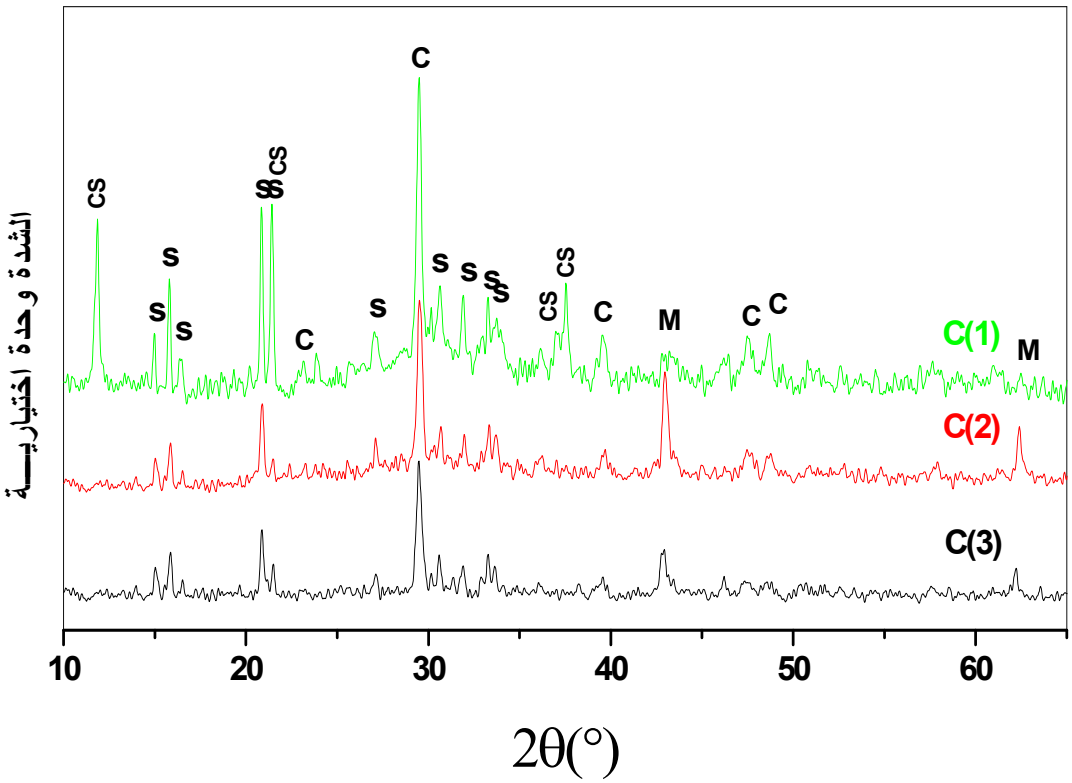


الشكل IV-9 تغير نسبة نقصان وزن عينات الجدول C مع زمن وضعها في الماء.

3.3.1.1 التحليل بالأشعة السينية

يمثل الشكل IV-10 مخططات انعراج الأشعة السينية لعينات الجدول C المحضرة عند درجة حرارة الغرفة، حيث يظهر على المخطط الأطوار التالية الستروفيت ($NH_4MgPO_4.6H_2O$) و أكسيد المغنزيوم (MgO) وكربونات الكالسيوم ($CaCO_3$) و طور الإسمنت صورال (Sorel) ($Mg_3Cl(OH)_5.4H_2O$) بالنسبة للعينة C(1)، أما العينتين C(2) و C(3) فظهرت نفس الأطوار ماعدا طور الإسمنت صورال. ظهور طور الإسمنت صورال راجع إلى زيادة نسبة كلور المغنزيوم حيث اثبت الدراسة التي قام بها weiliu.F ورفقاؤه [70]

أن ظهور الإسمنت صورال يرجع إلى تحقق النسبة $MgO/MgCl_2=0.75$ أو تساوي1، ومن هنا نستنتج أنه عندما قمنا بزيادة نسبة كلور المغنزيوم ظهر الإسمنت صورال.



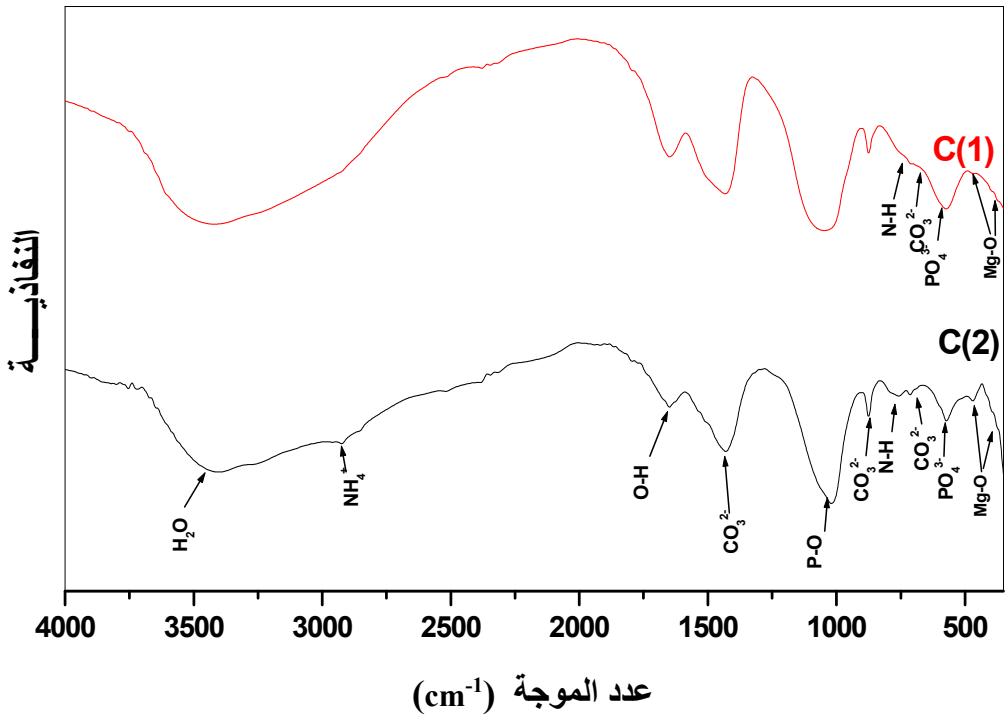
الشكل IV-10 أطياف انعراج الأشعة السينية لعينات الجدول C.

حيث: S: الستروفيت ($NH_4MgPO_4.6H_2O$)، M: MgO، C: $CaCO_3$،

CS: الإسمنت صورال ($Mg_3Cl(OH)_5.4H_2O$).

4.3.1.1 التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء

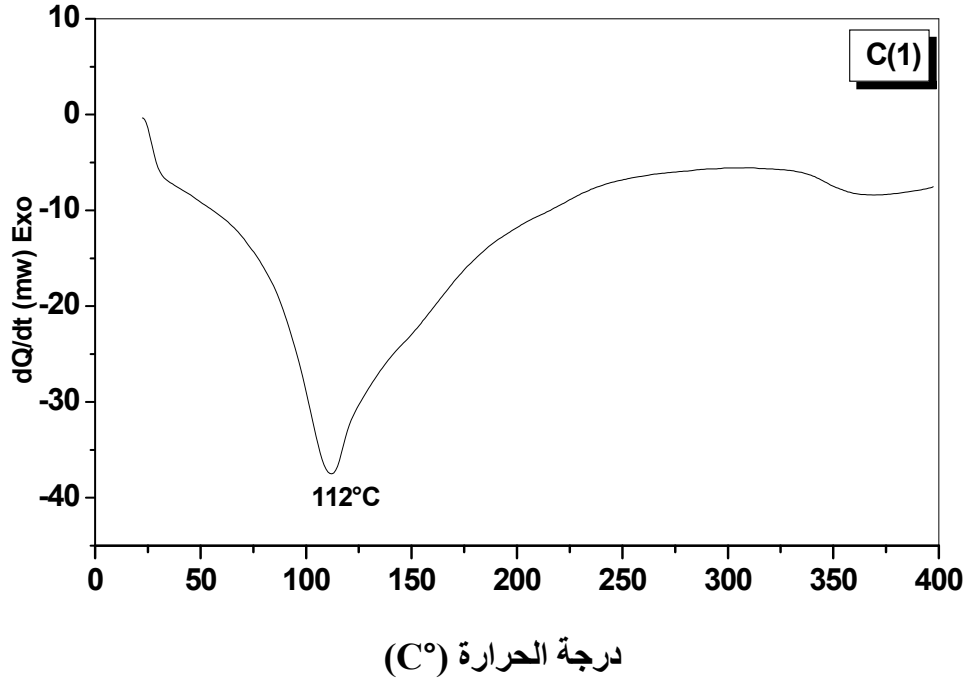
يبين الشكل IV-11 منحنيات التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء للعينتين C(1) وC(2). نلاحظ من خلال الشكل أن أشرطة الامتصاص المبينة في العينة C(2) هي نفسها التي ظهرت في العينة A(1)، لكن الفرق الملاحظ بين العينة C(1) وC(2) هو أن كل الخطوط متطابقة ماعدا خط الامتصاص المميز لنمط أكسيد المغنزيوم الذي لا يظهر في المنحنى C(1) وهذا راجع إلى ارتباط جزيئات أكسيد المغنزيوم مع جزيئات حمض الفوسفوريك لتكوين طور جديد ألا وهو طور الإسمنت صورال، كما أثبتها نتائج التحليل بواسطة الأشعة السينية.



الشكل IV-11 منحنيات التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء (FTIR) للعينتين C(1) وC(2).

5.3.1.1 التحليل الحراري

يبين الشكل IV-12 التحليل الحراري التفاضلي الكالومتري (DSC) للعينة 1 من الجدول C. نلاحظ من الشكل IV-12 أن نتيجة التحليل الحراري التفاضلي الكالومتري للعينة C(1) هو نفسه الذي وجدناه في العينة A(1)، وبالتالي فإن درجة حرارة بداية تحلل طور الستروفيت لم تتأثر بظهور طور الإسمنت صورال.



الشكل IV-12 التحليل الحراري التفاضلي (DSC) للعينة C(1).

6.3.1.1 الخصائص الميكانيكية

يبين الجدولIV-6 قيم مقاومة الشد لعينات الجدول C.

الجدولIV-6 قيم مقاومة الشد σ_t (MPa) لعينات الجدول C.

العينات	C(1)	C(2)	C(3)
σ_t (MPa)	1.33	1.84	2.06

نلاحظ من الجدول IV-6 أن قيم مقاومة الشد لعينات الجدول C مختلفة، حيث نلاحظ أن أكبر قيمة هي قيمة العينة C(3) وهذا راجع إلى أن هذه العينة كانت مضغوطة فهي أكثر كثافة، الشيء الذي أدى إلى زيادة في الخواص الميكانيكية، أما بالنسبة للعينة C(1) فنلاحظ أن قيمة مقاومة الشد كانت أقل من العينة C(2) وهذا راجع إلى أن ظهور طورين في العينة يؤثر عكسا على الخواص الميكانيكية، وهذا يؤكد ماجاء في الدراسة السابقة لعينات الجدول B.

4.1.1.IV تغير نسبة تركيز NH_6PO_4 بالنسبة للدولوما

يبين الجدول D تغير تركيز NH_6PO_4 بالنسبة للدولوما.

الجدولD تغير نسبة تركيز NH_6PO_4 بالنسبة للدولوما.

النسب / العينات	الدولوما (%)	$MgCl_2$ (%)	NH_6PO_4 (%)	H_3PO_4 (%)	MgO (%)	H_2O (%)	$Na_2B_4O_7.10H_2O$ (%)
D(1)	25	5	15	17	10	27	1
D(2)	30	5	10	17	10	27	1
D(3)	35	5	/	17	10	27	1

يتراوح زمن تصلب عينات الجدول D ما بين 15 دقيقة و 1 ساعة.

ملاحظة: عند تحضيرنا للعينة D(3) قمنا بضغطها قليلا (بواسطة اليد) لإعطائها الشكل المناسب ولكي تتماسك.

1.4.1.1 الكتلة الحجمية

يبين الجدولIV-7 قيم الكتلة الحجمية لعينات الجدول D. نلاحظ من خلال الجدول أن قيم الكتلة الحجمية متقاربة فيما بينها ما عدا العينة D(3) التي ورغم إعطائها ضغط كانت كثافتها صغيرة لعدم ظهور طور الستروفيت كما سنرى فيما بعد.

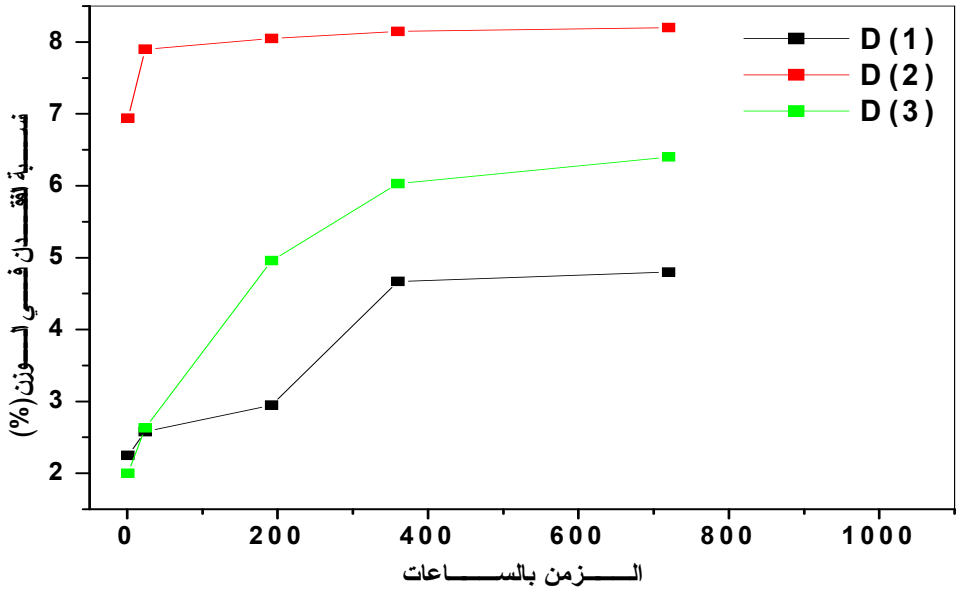
الجدولIV-7 قيم الكتلة الحجمية لعينات الجدول D.

العينات	D(1)	D(2)	D(3)
الكتلة الحجمية (g/cm^3)	1.64	1.67	1.59

2.4.1.1 نسبة نقصان وزن العينات عند وضعها في الماء

قمنا بدراسة نسبة نقصان وزن عينات الجدول D عند وضعها في الماء مع الزمن، يبين الشكل IV-13 تغير نسبة وزن العينات مع زمن وضعها في الماء. نلاحظ من الشكل أن هناك نقصان في الوزن للعينات ولكن بنسب مختلفة، حيث نلاحظ مع مرور الزمن ثباتا في

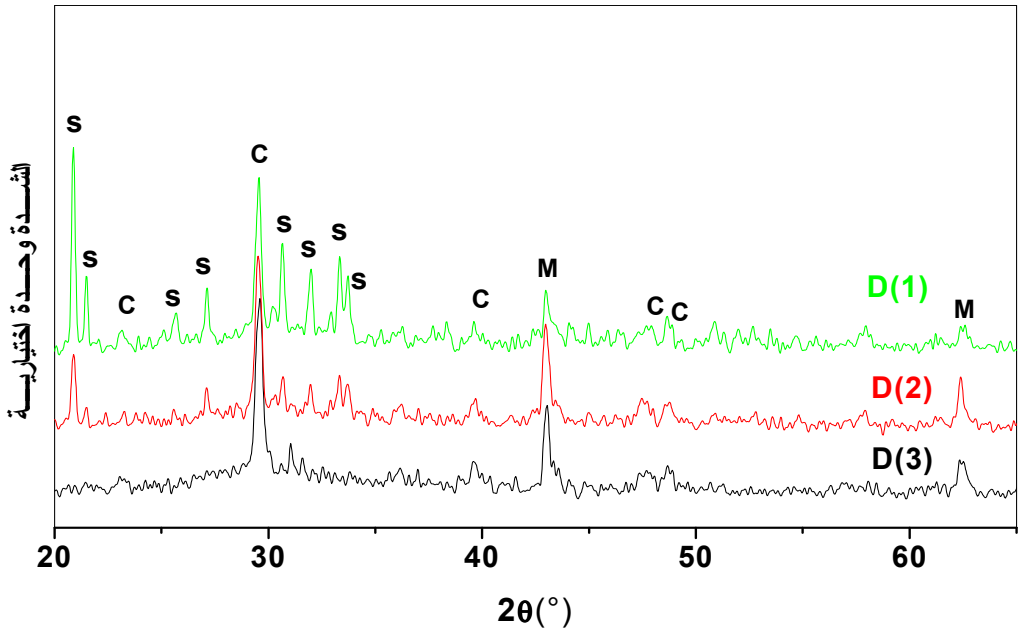
الوزن بالنسبة للعينتين D(1) و D(2) وهناك استمرارية في النقصان بالنسبة للعينة D(3) وهذا ما يؤكد عدم صلاحيتها.



الشكل IV-13 تغير نسبة نقصان وزن عينات الجدول D مع زمن وضعها في الماء.

3.4.1.1 التحليل بالأشعة السينية

يمثل الشكل IV-14 مخططات انعراج الأشعة السينية لعينات الجدول D المحضرة عند درجة حرارة الغرفة، حيث يظهر على المخطط الأطوار التالية الستروفيت ($NH_4MgPO_4.6H_2O$) و أكسيد المغنزيوم (MgO) وكربونات الكالسيوم ($CaCO_3$) في العينتين D(1) و D(2) أما بالنسبة للعينة D(3) فنلاحظ ظهور كل من أكسيد المغنزيوم و كربونات الكالسيوم و عدم ظهور طور الستروفيت لعدم وجود أمونيوم ذي هيدروجين فوسفات، إن تماسك العينةD(3) راجع إلى احتمال تشكل طور النيوبريت الذي لم يبينه التحليل بواسطة الأشعة السينية.

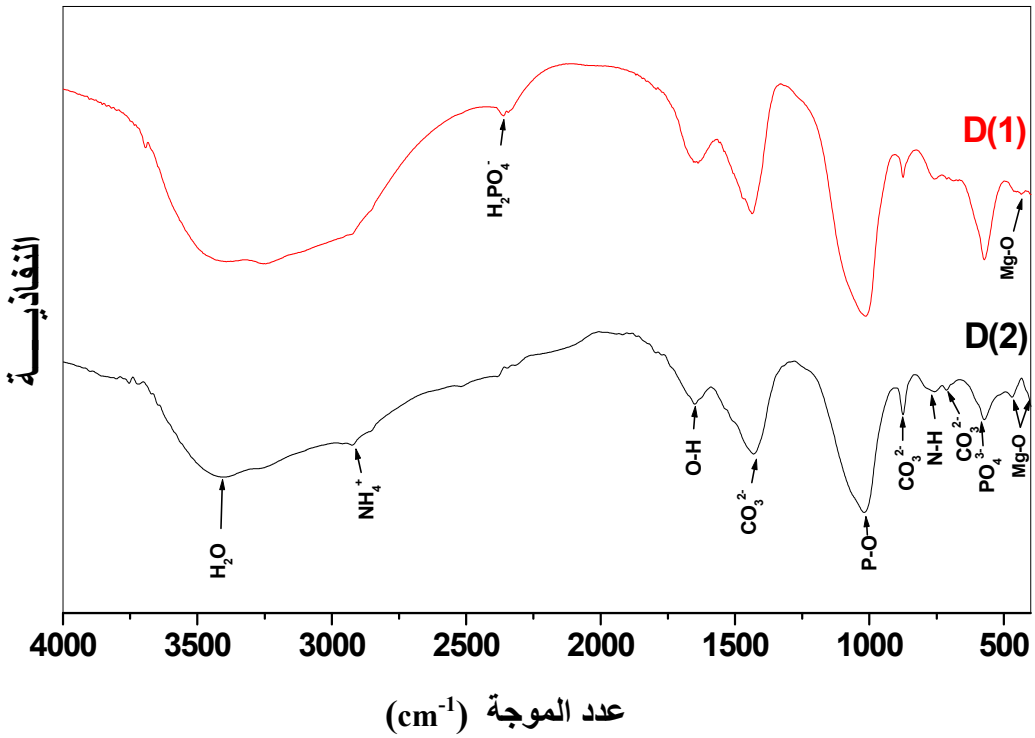


الشكلIV -14 أطياف انعراج الأشعة السينية لعينات الجدول D.

حيث: S: الستروفيت ($NH_4MgPO_4.6H_2O$)، M: MgO، C: $CaCO_3$.

4.4.1.1 التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء

يبين الشكل IV-15 منحنيات التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء للعينتين D(1) و D(2). نلاحظ من خلال الشكل أن أشرطة الامتصاص المبينة في العينة D(2) هي نفسها التي ظهرت في العينة A(1)، لكن الفرق الملاحظ بين العينة D(1) و D(2) هو أن كل الخطوط متطابقة ماعدا خط الامتصاص المميز لنمط أكسيد المغنزيوم الذي لا يظهر في المنحنى D(1) وهذا راجع إلى ارتباط كل جزيئات أكسيد المغنزيوم مع جزيئات أمونيوم ذي هيدروجين فوسفات، كما نلاحظ ظهور قمة الامتصاص الموافقة للتردد 2359 cm^{-1} و المميزة لنمط أمونيوم ذي هيدروجين فوسفات الذي لم يتفاعل في العينةD(1) .



الشكلIV-15 منحنيات التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء (FTIR) للعينتين D(1) و D(2).

5.4.1.1 الخصائص الميكانيكية

يبين الجدولIV-8 قيم مقاومة الشد لعينات الجدول D.

الجدولIV-8 قيم مقاومة الشد σ_t (MPa) لعينات الجدول D.

العينات	D(1)	D(2)	D(3)
σ_t (MPa)	1.54	1.84	1.67

نلاحظ من الجدول IV-8 أن قيم مقاومة الشد لعينات الجدول D مختلفة، يعود الاختلاف في قيم مقاومة الشد بين العينتين D(1) و D(2) إلى عدم ارتباط كل جزيئات الأمونيوم ذي هيدروجين فوسفات في العينة D(1) وبالتالي فإن هذه النسبة تعتبر نسبة كبيرة وتؤثر سلبا على الخصائص الميكانيكية. كما أن قيمة مقاومة الشد للعينة D(3) تعتبر صغيرة رغم الضغط المطبق عليها وهذا ما يؤكد عدم صلاحيتها.

5.1.1.IV تغير نسبة تركيز H_3PO_4 مع $MgCl_2$

يبين الجدول E تغير تركيز H_3PO_4 بالنسبة $MgCl_2$.

الجدول E تغير نسبة تركيز H_3PO_4 بالنسبة $MgCl_2$.

النسب / العينات	الدولوما (%)	$MgCl_2$ (%)	NH_6PO_4 (%)	H_3PO_4 (%)	MgO (%)	H_2O (%)	$Na_2B_4O_7.10H_2O$ (%)
E(1)	30	5	10	17	10	27	1
E(2)	30	/	10	22	10	27	1
E(3)	30	22	10	/	10	27	1

يتراوح زمن تصلب عينات الجدول E ما بين 15 دقيقة و 1 ساعة.

ملاحظة: عند تحضيرنا للعينتين E(2) و E(3) قمنا بضغطهما قليلا (بواسطة اليد) لإعطائهما الشكل المناسب ولكي تتماسكا.

1.5.1.1 الكتلة الحجمية

يبين الجدول IV-9 قيم الكتلة الحجمية لعينات الجدول E. نلاحظ من خلال الجدول أن قيم الكثافة مختلفة، كما نلاحظ أن قيمتي العينتين E(2) و E(3) منخفضة رغم ضغطهما وهذا ما يبين عدم صلاحية العينتين.

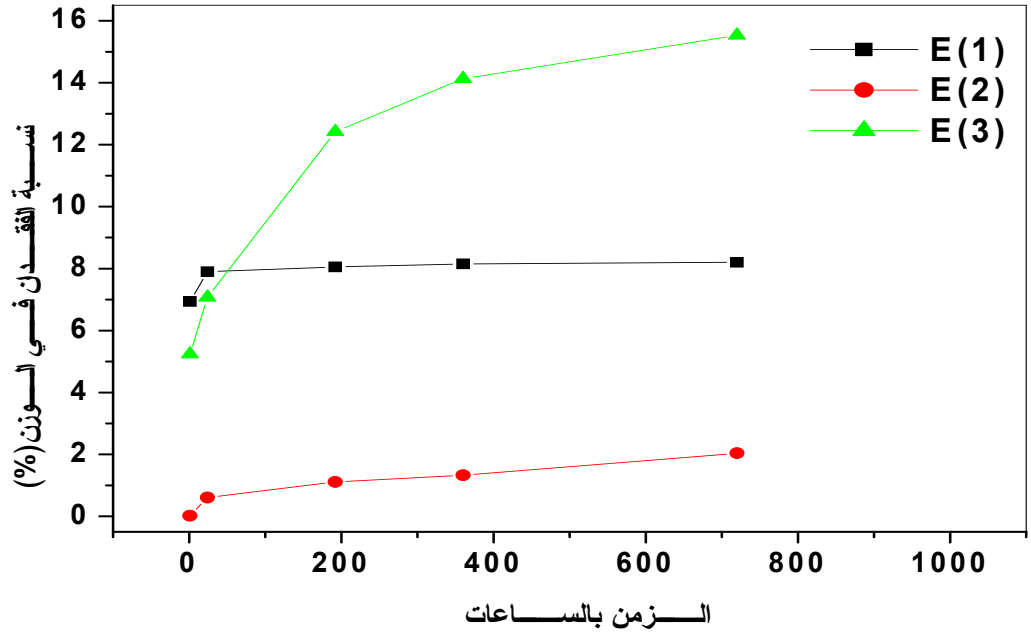
الجدول IV-9 قيم الكتلة الحجمية لعينات الجدول E.

العينات	E(1)	E(2)	E(3)
الكتلة الحجمية (g/cm^3)	1.67	1.58	1.50

2.5.1.1 نسبة نقصان وزن العينات عند وضعها في الماء

قمنا بدراسة نسبة نقصان وزن عينات الجدول E عند وضعها في الماء مع الزمن، يبين الشكل IV-16 تغير نسبة وزن العينات مع زمن وضعها في الماء. نلاحظ من الشكل أن هناك نقصان في الوزن للعينات ولكن بنسب مختلفة، حيث نلاحظ أنه ومع مرور الزمن هناك

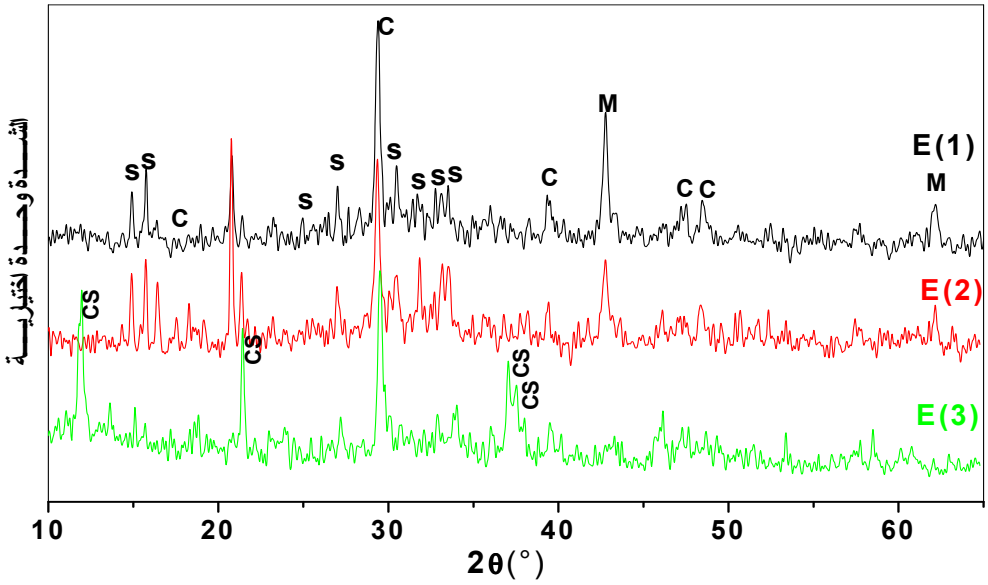
ثبات في الوزن بالنسبة للعينة E(1) وهناك استمرارية في النقصان بالنسبة للعينتين E(2) و E(3) وهذا ما يؤكد عدم صلاحيتهما.



الشكلIV-16 تغير نسبة نقصان وزن عينات الجدول E مع زمن وضعها في الماء.

3.5.1.1 التحليل بالأشعة السينية

يمثل الشكل IV-17 مخططات انعراج الأشعة السينية لعينات الجدول E المحضرة عند درجة حرارة الغرفة، حيث يظهر على المخطط الأطوار التالية الستروفيت ($NH_4MgPO_4.6H_2O$) و أكسيد المغنزيوم (MgO) وكربونات الكالسيوم ($CaCO_3$) بالنسبة للعينتين E(1) و E(2). وظهور نفس الأطوار مع طور الإسمنت صورال ($Mg_3Cl(OH)_5.4H_2O$) بالنسبة للعينة E(3).



الشكل IV-17 أطياف انعراج الأشعة السينية لعينات الجدول G.

حيث: S: الستروفيت ($NH_4MgPO_4.6H_2O$)، M: MgO، C: $CaCO_3$،

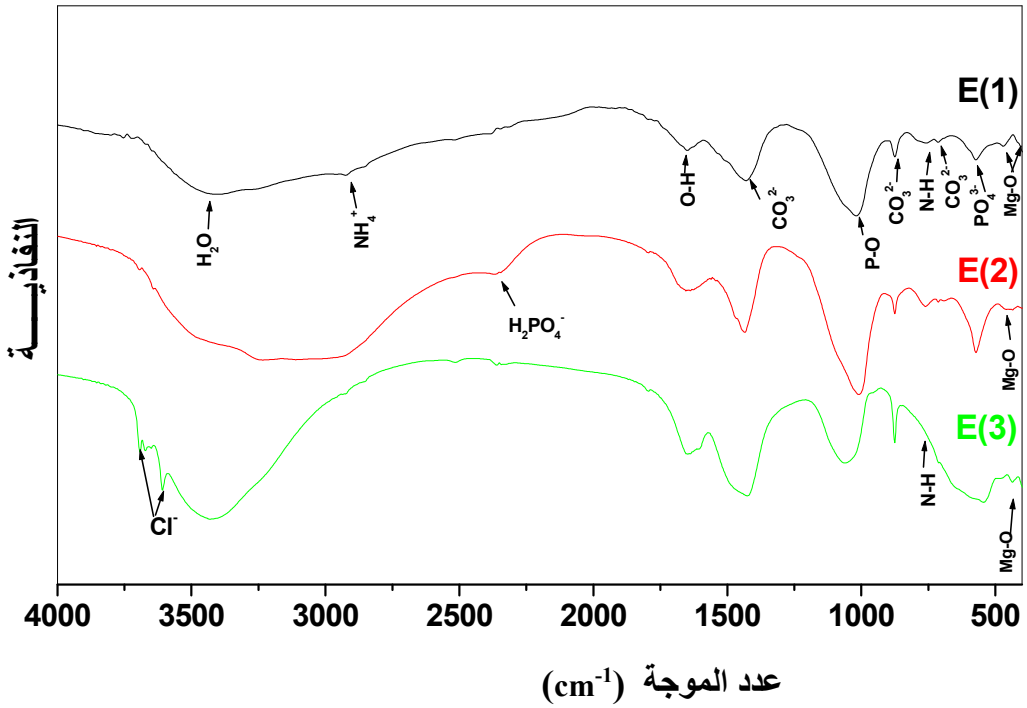
CS:الإسمنت صورال ($Mg_3Cl(OH)_5.4H_2O$).

4.5.1.1 دراسة التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء

يبين الشكل IV-18 منحنيات التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء للعينات E(1) و E(2) و E(3).

نلاحظ من خلال الشكل أن أشرطة الامتصاص المبينة في العينة E(1) هي نفسها التي ظهرت في العينة A(1) ، أما طيف العينة E(2) فمشابه لطيف العينة E(1) ماعدا خط الامتصاص المميز لأكسيد المغنزيوم الذي لا يظهر في المنحنى E(2) وهذا راجع إلى ارتباط جزيئات أكسيد المغنزيوم مع جزيئات حمض الفوسفوريك لتكوين طور النيوبريت. كما نلاحظ ظهور قمة الامتصاص الموافقة للتردد 2359 cm^{-1} المميزة لنمط أمونيوم ذي هيدروجين فوسفات الذي لم يتفاعل كليا، أما بالنسبة لمنحنى العينة E(3) فنلاحظ أن هناك انزياح لخطي الامتصاص المميزين لتردد البنيتين (P-O) و (PO_4^{3-}) في منحنى العينة E(1) وظهور حزمتين تمتد الأولى من 513 إلى 687 Cm^{-1} والثانية من 1003 إلى 1114 Cm^{-1}، حيث يمكن أن تكون هاتان الحزمتان تابعتان لتردد البنيتان (P-O) و (PO_4^{3-}) المميزتين لطور الـ struvite أو

تابعتين لتردد البنية (Cl^-) المميزة لكلور المغنزيوم الذي لم يتفاعل لنسبته الكبيرة أو تابعين للطورين معا، وما يؤكد وجود كلور المغنزيوم هو ظهور قمتي امتصاص 3607 و 3689 Cm^{-1}تابعين لتردد البنية (Cl^-) المميزة له.



الشكلIV-18 منحنيات التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء (FTIR) للعينات E(1) وE(2) و E(3).

5.5.1.1 الخصائص الميكانيكية

يبين الجدولIV-10 قيم مقاومة الشد لعينات الجدول E. نلاحظ من خلال الجدول أن قيمتي مقاومة الشد بالنسبة للعينتين E(1) وE(2) متقاربتين أما قيمة مقاومة الشد للعينة E(1) أحسن من العينة E(2) وهذا راجع لكون العينة E(2) مضغوطة وبالتالي رغم الضغط المطبق عليها فإن القيمة تعتبر صغيرة، أما بالنسبة للعينة E(3) فتعتبر القيمة المتحصل عليها قيمة عالية جدا وهذا راجع إلى الضغط المطبق عليها وكذا ظهور طور الإسمنت صورال بنسبة أكبر من طور الستروفيت نتيجة وجود نسبة كلور المغنزيوم الكبيرة.

الجدولIV-10 قيم مقاومة الشد σ_t (MPa) لعينات الجدول E.

العينات	E(1)	E(2)	E(3)
σ_t (MPa)	1.84	1.85	2.93

6.1.1.IV تغير نسبة تركيز H_3PO_4 مع NH_6PO_4

يبين الجدول F تغير تركيزH_3PO_4 بالنسبةNH_6PO_4.

الجدولF تغير نسبة تركيز H_3PO_4 بالنسبة NH_6PO_4.

النسب / العينات	الدولوما (%)	$MgCl_2$ (%)	NH_6PO_4 (%)	H_3PO_4 (%)	MgO (%)	H_2O (%)	$Na_2B_4O_7.10H_2O$ (%)
F(1)	30	5	10	17	10	27	1
F(2)	30	5	/	27	10	27	1
F(3)	30	5	27	/	10	27	1

يتراوح زمن تصلب عينات الجدول F ما بين 15 دقيقة و 1 ساعة.

ملاحظة: عند تحضيرنا للعينتين F(2) و F(3) قمنا بضغطهما قليلا (بواسطة اليد) لإعطائهما الشكل المناسب ولكي تتماسكا.

1.6.1.1 الكتلة الحجمية

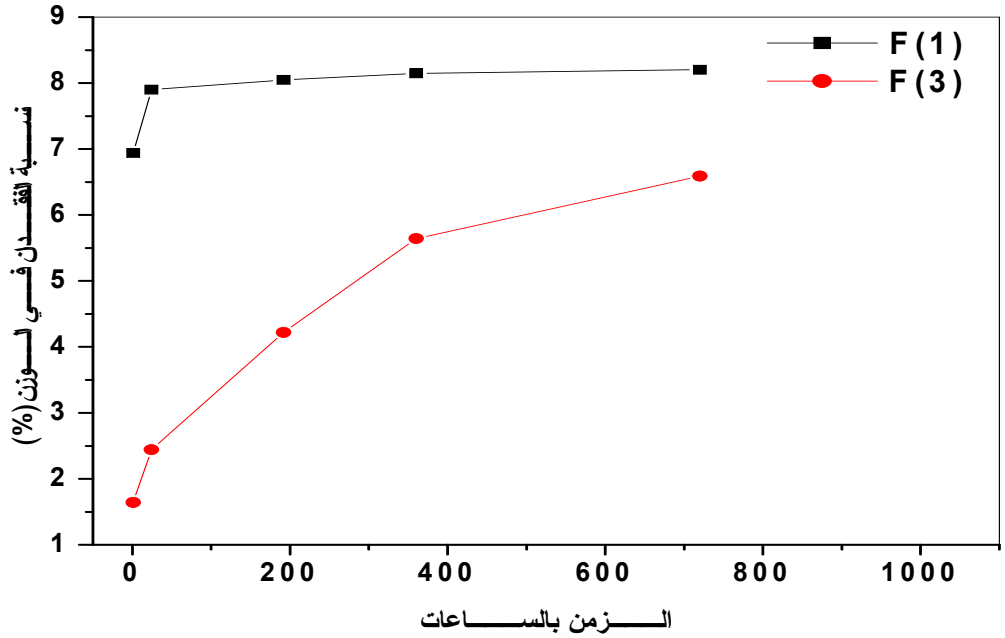
يبين الجدولIV-10 قيم الكتلة الحجمية لعينات الجدول F. نلاحظ من الجدول أن قيم الكثافة مختلفة، كما نلاحظ أن قيمتي العينتين F(2) و F(3) منخفضتان رغم ضغطهما وهذا ما يبين عدم صلاحية العينتين.

الجدولIV-11 قيم الكتلة الحجمية لعينات الجدول F.

العينات	F(1)	F(2)	F(3)
الكتلة الحجمية (g/cm^3)	1.67	1.59	1.55

2.6.1.1 نسبة نقصان وزن العينات عند وضعها في الماء

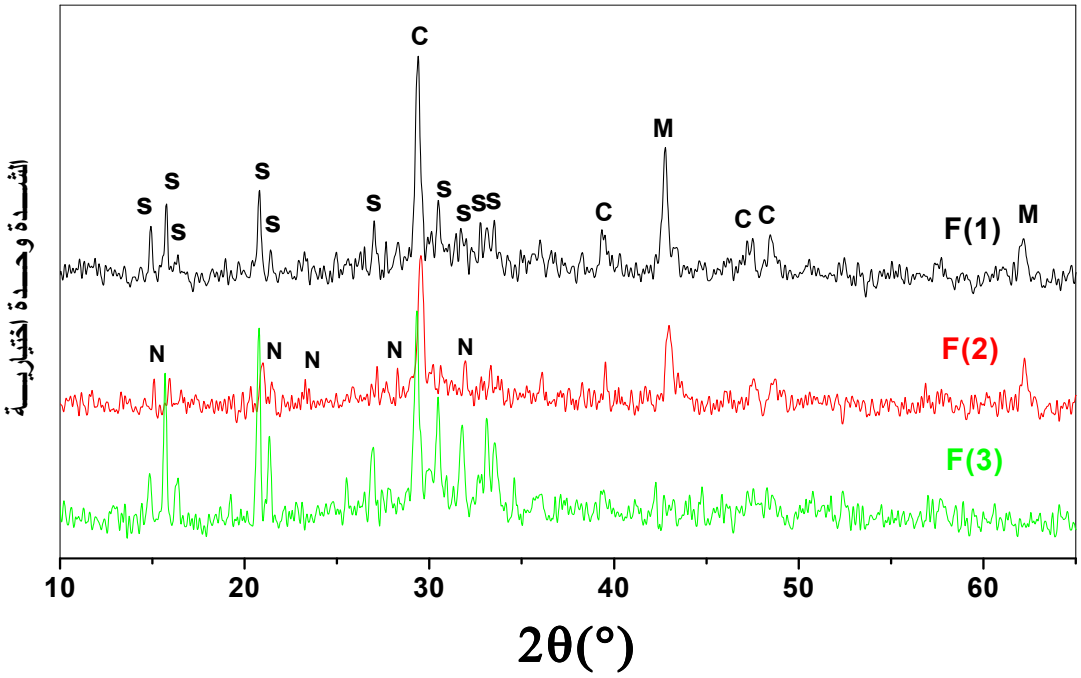
قمنا بدراسة نسبة نقصان وزن العينتين F(1) و F(3) عند وضعها في الماء مع الزمن، يبين الشكل IV- 19 تغير نسبة نقصان وزن العينات مع زمن وضعها في الماء. نلاحظ من الشكل أن هناك نقصان في الوزن للعينات ولكن بنسب مختلفة، حيث نلاحظ أنه ومع مرور الزمن هناك ثبات في الوزن بالنسبة للعينة F(1) وهناك استمرارية في النقصان بالنسبة للعينة F(3) وهذا ما يؤكد عدم صلاحيتها.



الشكل IV-19 تغير نسبة نقصان وزن العينتين F(1) و F(3) مع زمن وضعها في الماء.

3.6.1.1 التحليل بالأشعة السينية

يمثل الشكل IV-20 مخططات انعراج الأشعة السينية لعينات الجدول F المحضرة عند درجة حرارة الغرفة، حيث يظهر على المخطط الأطوار التالية الستروفيت ($NH_4MgPO_4.6H_2O$) و أكسيد المغنزيوم (MgO) وكربونات الكالسيوم ($CaCO_3$) بالنسبة للعينتين F(1) و F(3)، أما مخطط أطوار العينة F(2) فيظهر أكسيد المغنزيوم (MgO) وكربونات الكالسيوم ($CaCO_3$) والنيوبريت.



الشكلIV-20 أطياف انعراج الأشعة السينية لعينات الجدول F.

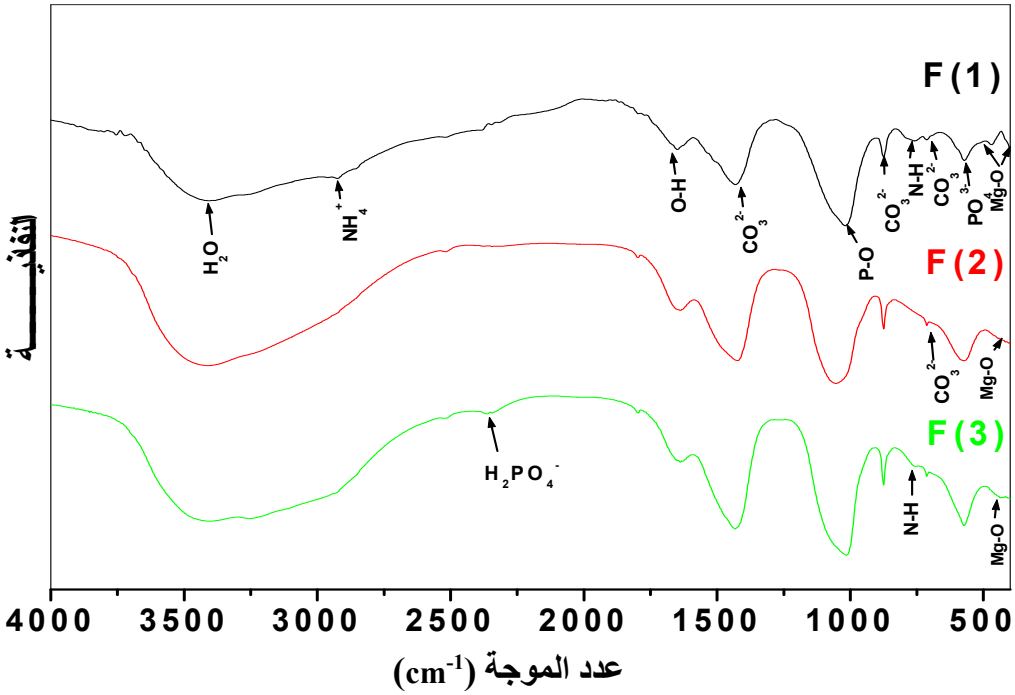
حيث: S: الستروفيت ($NH_4MgPO_4.6H_2O$)، M: MgO، C: $CaCO_3$.

N: النيوبريت ($MgHPO_4.3H_2O$)

4.6.1.1 التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء

يبين الشكل IV-21 منحنيات التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء للعينتين F(1) و F(2)وF(3).

نلاحظ من خلال الشكل أن أشرطة الامتصاص المبينة في العينة F(1) هي نفسها التي ظهرت في العينة A(1) أما بالنسبة للعينة F(3) فنلاحظ أنها مشابهة للعينة F(1) ماعدا قمة الامتصاص المميزة لأكسيد المغنزيوم فغير موجودة في المنحنى F(3) وهذا راجع إلى ارتباط جزيئات أكسيد المغنزيوم مع جزيئات أمونيوم ذي هيدروجين فوسفات كما نلاحظ ظهور قمة الامتصاص الموافقة للتردد 2359 cm^{-1} المميزة لنمط أمونيوم ذي هيدروجين فوسفات الذي لم يتفاعل كليا، أما بالنسبة للعينة F(2) فنلاحظ أن أشرطة امتصاصها تحتل نفس مواقع أشرطة امتصاص العينة F(1) لكن قمتي الامتصاص (N-H) و(NH_4^+) غير موجودتان في F(2) وبالتالي فهي تملك طور النيوبريت.



الشكل IV-21 منحنيات التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء (FTIR) للعينات F(1) و F(2) و F(3).

5.6.1.1 الخصائص الميكانيكية

يبين الجدول IV-12 قيم مقاومة الشد لعينات الجدول F. نلاحظ من خلال الجدول أن قيم مقاومة الشد مختلفة بالنسبة للعينات الثلاث، حيث نلاحظ من مقاومة الشد للعينتين F(2) و F(3) أنه وبنزع كل من أمونيوم ذي هيدروجين فوسفات وحمض الفوسفوريك في هاتين العينتين فإنها تنخفض رغم ضغطنا لهما مقارنة بمقاومة الشد للعينة F(1).

الجدول IV-12 قيم مقاومة الشد σ_t (MPa) لعينات الجدول F.

العينات	F(1)	F(2)	F(3)
σ_t (MPa)	1.84	1.08	0.94

7.1.1.IV تغير نسبة تركيز NH_6PO_4 مع $MgCl_2$

يبين الجدول G تغير تركيز NH_6PO_4 بالنسبة لـ $MgCl_2$.

الجدولG تغير نسبة تركيز NH_6PO_4 بالنسبة لـ $MgCl_2$.

النسب / العينات	الدولوما (%)	$MgCl_2$ (%)	NH_6PO_4 (%)	H_3PO_4 (%)	MgO (%)	H_2O (%)	$Na_2B_4O_7.10H_2O$ (%)
G(1)	30	5	10	17	10	27	1
G(2)	30	/	15	17	10	27	1
G(3)	30	15	/	17	10	27	1

يتراوح زمن تصلب عينات الجدول G ما بين 15 دقيقة و 1 ساعة.

ملاحظة: عند تحضيرنا للعينتين G(2) و G(3) قمنا بضغطهما قليلا (بواسطة اليد) لإعطائهما الشكل المناسب ولكي تتماسكا.

1.7.1.1 الكتلة الحجمية

يبين الجدولIV-13 قيم الكتلة الحجمية لعينات الجدول G. نلاحظ من خلال الجدول أن قيمتي الكثافة بالنسبة للعينتين G(1) و G(2) متقاربة وأقل من كثافة G(3). وكثافة العينة G(3) تؤكد أن زيادة كلور المغنزيوم يساعد على إنقاص المسامات.

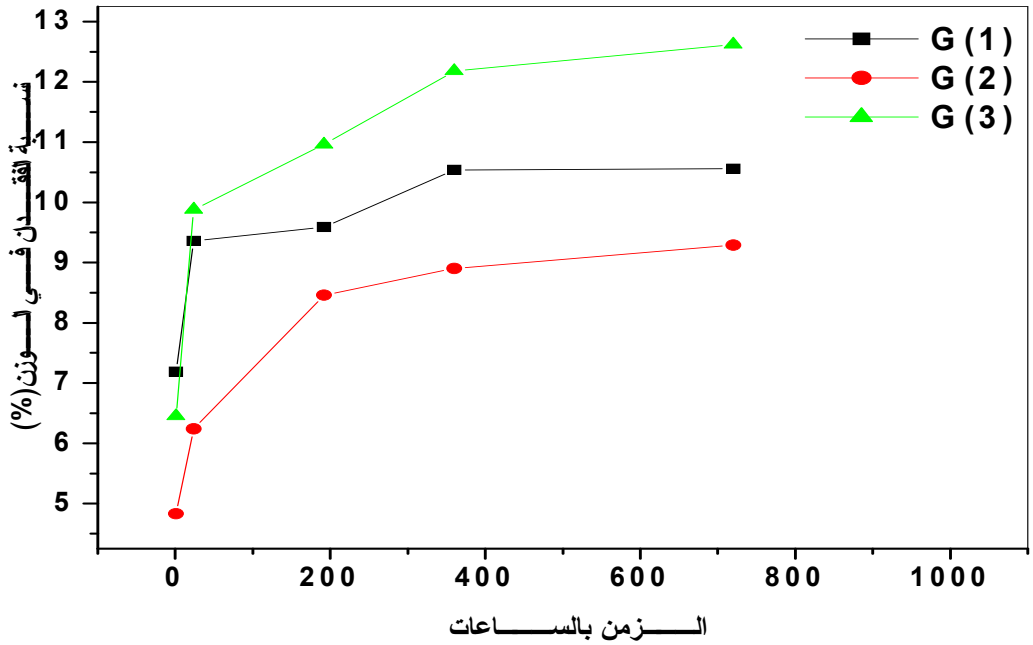
الجدولIV-13 قيم الكتلة الحجمية لعينات الجدول G.

العينات	G(1)	G(2)	G(3)
الكتلة الحجمية (g/cm^3)	1.67	1.64	1.74

2.7.1.1 نسبة نقصان وزن العينات عند وضعها في الماء

لقد قمنا بدراسة نسبة نقصان وزن عينات الجدول G عند وضعها في الماء مع الزمن، يبين الشكل IV-22 تغير نسبة نقصان وزن العينات مع زمن وضعها في الماء. نلاحظ من الشكل أن هناك نقصان في الوزن للعينات ولكن بنسب مختلفة، حيث نلاحظ أنه ومع مرور

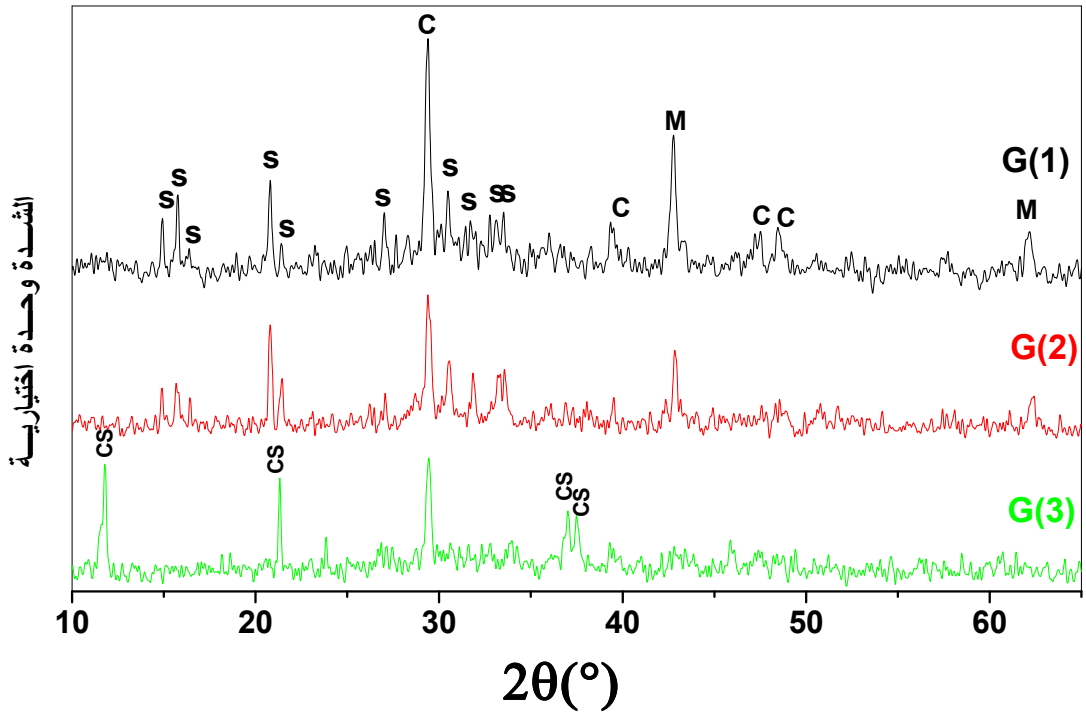
الزمن هناك ثبات في الوزن بالنسبة للعينة G(1) وهناك استمرارية في النقصان بالنسبة للعينتين G(2) و G(3)، هذا ما يؤكد عدم صلاحيتهما.



الشكلIV-22 تغير نسبة نقصان وزن عينات الجدول G مع زمن وضعها في الماء.

3.7.1.1 التحليل بالأشعة السينية

يمثل الشكل IV-23 مخططات انعراج الأشعة السينية لعينات الجدول G المحضرة عند درجة حرارة الغرفة، حيث يظهر على المخطط الأطوار التالية الستروفيت ($NH_4MgPO_4.6H_2O$) و أكسيد المغنزيوم (MgO) وكربونات الكالسيوم ($CaCO_3$) بالنسبة للعينتين G(1) و G(2)، و طور الإسمنت صورال ($Mg_3Cl(OH)_5.4H_2O$) و أكسيد المغنزيوم (MgO) وكربونات الكالسيوم ($CaCO_3$) بالنسبة للعينةG(3) .



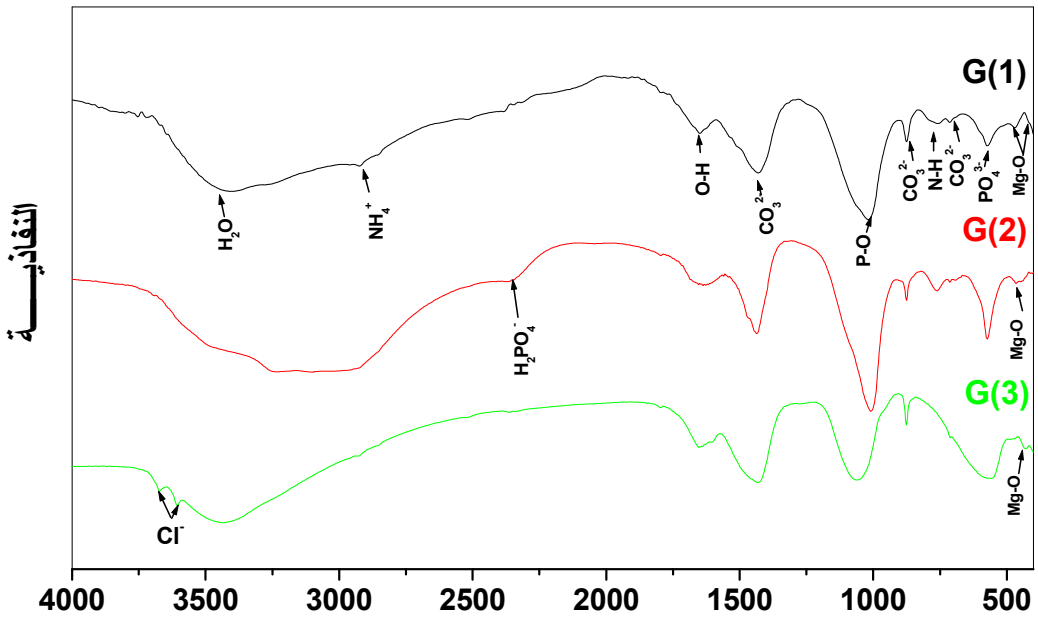
الشكل IV-23 أطياف انعراج الأشعة السينية لعينات الجدول G.

حيث: S: الستروفيت ($NH_4MgPO_4.6H_2O$)، M: MgO، C: $CaCO_3$،

CS:الإسمنت صورال ($Mg_3Cl(OH)_5.4H_2O$).

4.7.1.1 التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء

يبين الشكل IV-24 منحنيات التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء للعينتين G(1) و G(2)وG(3). نلاحظ من خلال الشكل أن أشرطة الامتصاص المبينة في العينة G(1) هي نفسها التي ظهرت في العينة A(1) ، أما طيف العينة G(2) فمشابه لطيف العينة G(1) ماعدا خط الامتصاص المميز لأكسيد المغنزيوم غير الموجود في المنحنى G(2) وهذا راجع إلى ارتباط جزيئات أكسيد المغنزيوم مع جزيئات أمونيوم ذي هيدروجين فوسفات، كما نلاحظ ظهور قمة الامتصاص الموافقة للتردد 2359 cm^{-1} المميزة لنمط أمونيوم ذي هيدروجين فوسفات الذي لم يتفاعل في العينة G(2)، أما بالنسبة لمنحنى العينة G(3) فنلاحظ أنه مشابه لمنحنى العينة E(3) ماعدا أشرطة الإمتصاص التي تكون تابعة لطور الستروفيت في العينة E(3) و تابعة لطور النيوبريت في العينة G(3).



الشكلIV-24 منحنيات التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء (FTIR) للعينات G(1) وG(2) و G(3).

5.7.1.1 الخصائص الميكانيكية

يبين الجدولIV-14 قيم مقاومة الشد لعينات الجدول G. نلاحظ من خلال الجدول أن قيم مقاومة الشد متقاربة بالنسبة للعينتين G(1) و G(2)، كما لاحظنا هذا التقارب في العينتين E(1)وE(2).

الجدولIV-14 قيم مقاومة الشد σ_t (MPa) لعينات الجدولG.

العينات	G(1)	G(2)	G(3)
σ_t (MPa)	1.84	1.88	1.69

خلاصة:

من خلال الدراسة التي قمنا بها و النتائج المتحصل عليها لمختلف العينات، نلاحظ أن العينة التي تعتبر الأحسن بالنسبة للمحلول الأول هي العينة A(1) والتي تعتبر لها نفس خصائص العينات B(2)، C(2)، D(2)، E(1)، F(1)، G(1) ، والتي قمنا بمقارنتها بمختلف العينات المدروسة، وما يؤكد صلاحية هذه العينة هو تماسكها من دون ضغط مقارنة بباقي العينات التي لم تصلح بدون ضغط، كما نلاحظ من خلال تطبيقنا للضغط على بعض العينات زيادة في قيم الخصائص الميكانيكية وبالتالي فإن تطبيق ضغط صغير يساعد على إنقاص المسامات و بالتالي تماسك العينة، كما لاحظنا أن ظهور طورين في العينة يؤثر سلبا على الخصائص الميكانيكية بدون تطبيق أي ضغط على العينات.

2.1.IV تأثير إضافة الكـــاولان DD3

قمنا بتحضير 3 عينات مختلفة مع تغيير نسبة كل من الكاولان DD3 المضافة والدولوما و تثبيت نسبة أكسيد المغنزيوم (MgO = 10%).

يبين الجدول H تغير نسبة تركيز الكاولان DD3 مع نسبة الدولوما.

الجدول H تغير نسبة تركيز الكاولان DD3 مع نسبة الدولوما.

النسب / العينات	الدولوما (%)	$MgCl_2$ (%)	NH_6PO_4 (%)	H_3PO_4 (%)	MgO (%)	H_2O (%)	$Na_2B_4O_7.10H_2O$ (%)	الكاولان (%)
H(1)	25	5	10	17	10	27	1	5
H(2)	20	5	10	17	10	27	1	10
H(3)	15	5	10	17	10	27	1	15

يتراوح زمن تصلب عينات الجدول H ما بين 45 دقيقة و 1 ساعة.

1.2.1 الكتلة الحجمية

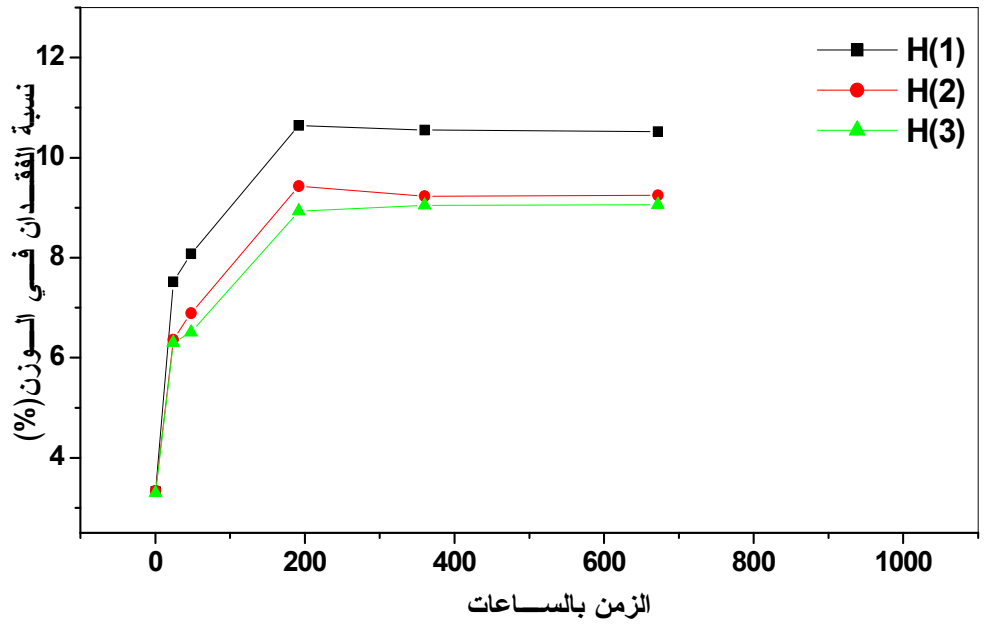
يبين الجدول IV-15 قيم الكتلة الحجمية لعينات الجدول H. نلاحظ أن قيم كثافة عينات الجدول H متقاربة رغم زيادة نسبة الكاولان، كما نلاحظ أن هذه القيم أقل من قيم كثافة العينات الخالية من الكاولان.

الجدول IV-15 قيم الكتلة الحجمية لعينات الجدول H.

العينات	H(1)	H(2)	H(3)
الكتلة الحجمية (g/cm^3)	1.54	1.59	1.54

2.2.1 نسبة نقصان وزن العينات عند وضعها في الماء

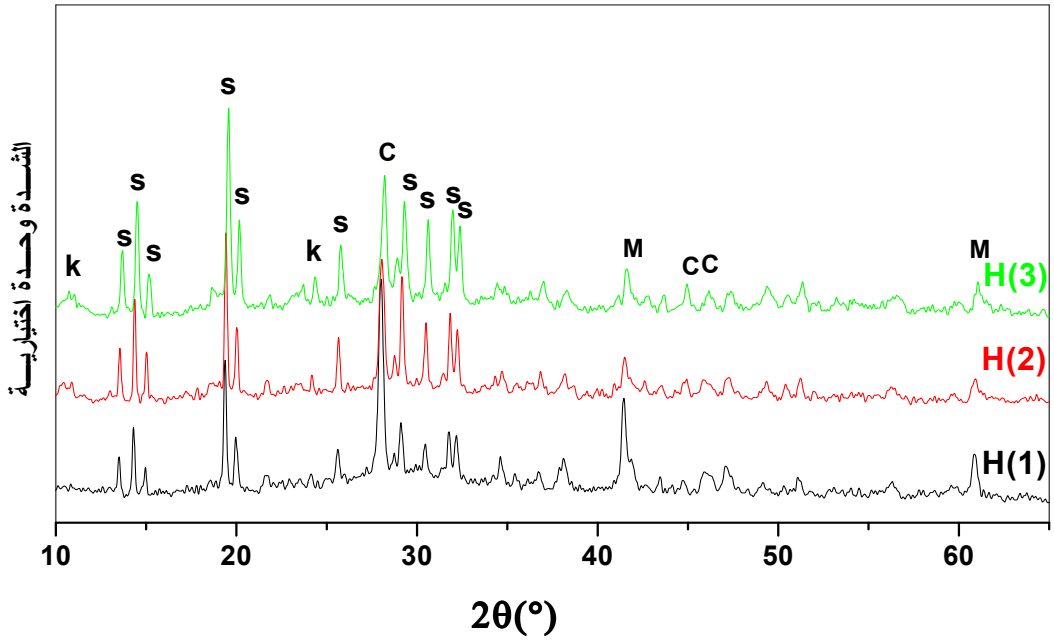
لقد قمنا بدراسة نسبة نقصان وزن عينات الجدول H عند وضعها في الماء مع الزمن، يبين الشكل IV-25 تغير نسبة نقصان وزن العينات مع زمن وضعها في الماء. حيث نلاحظ من خلاله أن كل العينات لها تقريبا نفس النقصان في الوزن، ومع زيادة زمن غمس العينات في الماء نلاحظ أن هذه النسبة تصبح ثابتة بعد حوالي 200 ساعة.



الشكل IV-25 تغير نسبة نقصان وزن عينات الجدول H مع زمن وضعها في الماء.

3.2.1 التحليل بالأشعة السينية

يمثل الشكل IV-26 مخططات انعراج الأشعة السينية لعينات الجدول H المحضرة عند درجة حرارة الغرفة، حيث يظهر على المخطط الأطوار التالية الستروفيت ($NH_4MgPO_4.6H_2O$) و أكسيد المغنزيوم (MgO) وكربونات الكالسيوم ($CaCO_3$) و الكاولان DD3، حيث هنا تعتبر الكاولان كمادة راصة (مالئة).



الشكل IV-26 أطياف انعراج الأشعة السينية لعينات الجدول H.

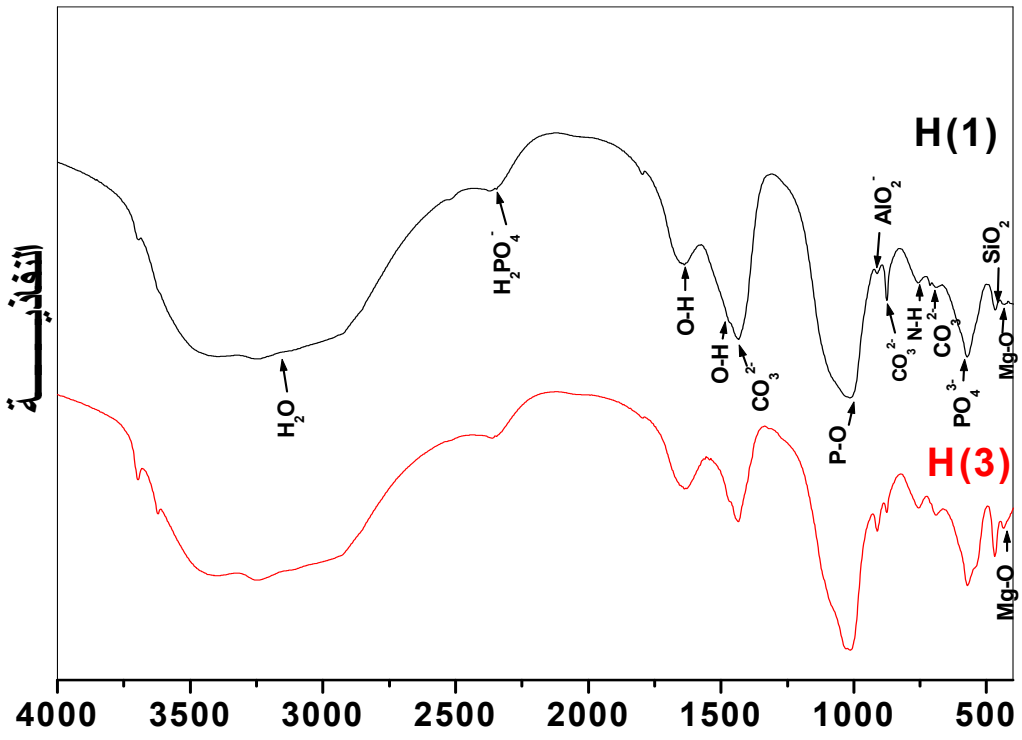
حيث: S: الستروفيت ($NH_4MgPO_4.6H_2O$)، M: MgO، C: $CaCO_3$،

K: الكاولان DD3.

4.2.1 التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء

يبين الشكل IV-27 منحنيات التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء للعينتين H(1) و H(3). نلاحظ من خلال الشكل ظهور أشرطة الامتصاص المميزة لطور الستروفيت، كما نلاحظ ظهور شريط الامتصاص المميز للماء، نلاحظ ظهور قمتي امتصاص موافقتين

للترددين 473 و 905 Cm^{-1} وهما مميزين لكل من SiO_2 و AlO_2^- على التوالي، كما تظهر قمة الامتصاص التابعة للماء الموجود في الكاولان.



الشكلIV-27 منحنيات التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء (FTIR) للعينتين H(1) و H(3).

5.2.1 الخصائص الميكانيكية

يبين الجدولIV-16 قيم مقاومة الشد لعينات الجدول H. نلاحظ من خلال الجدول أن القيم صغيرة مقارنة بقيم العينات التي تخلو من مادة الكاولان، وأنه كلما زادت نسبة تركيز الكاولان انخفضت مقاومة الشد، وبالتالي فإن الكاولان تؤثر سلبا على الخصائص الميكانيكية لهذا الإسمنت.

الجدولIV-16 قيم مقاومة الشد σ_t (MPa) لعينات الجدولH.

العينات	H(1)	H(2)	H(3)
σ_t (MPa)	0.85	0.55	0.49

الخلاصة

من خلال الدراسة التي قمنا بها عند إضافة الكاولان، فإننا نستطيع القول أن الكاولان تؤثر سلبا على الخصائص الميكانيكية لهذا الإسمنت، وبالتالي فهي غير ضرورية.

3.1.IV تأثير إضافة الإسمنت البرتلندي

قمنا بتحضير 3 عينات مختلفة مع تغيير نسبة كل من الإسمنت البرتلندي المضاف والدولوما، قمنا هنا بنزع بورات الصوديوم، عند وضعه فإن زمن تصلب العينات يصل إلى ساعتين أما عند نزعه فإن زمن التصلب تقريبا 30 دقيقة.

يبين الجدول I تغير نسبة تركيز الإسمنت البرتلندي مع نسبة الدولوما.

الجدول I تغير نسبة تركيز الإسمنت البرتلندي مع نسبة الدولوما.

النسب / العينات	الدولوما (%)	$MgCl_2$ (%)	NH_6PO_4 (%)	H_3PO_4 (%)	MgO (%)	H_2O (%)	الإسمنت البرتلندي (%)
I(1)	26	5	10	17	10	27	5
I(2)	21	5	10	17	10	27	10
I(3)	16	5	10	17	10	27	15

يتراوح زمن تصلب عينات الجدول I ما بين 30 دقيقة و 1 ساعة ونصف.

1.3.1 الكتلة الحجمية

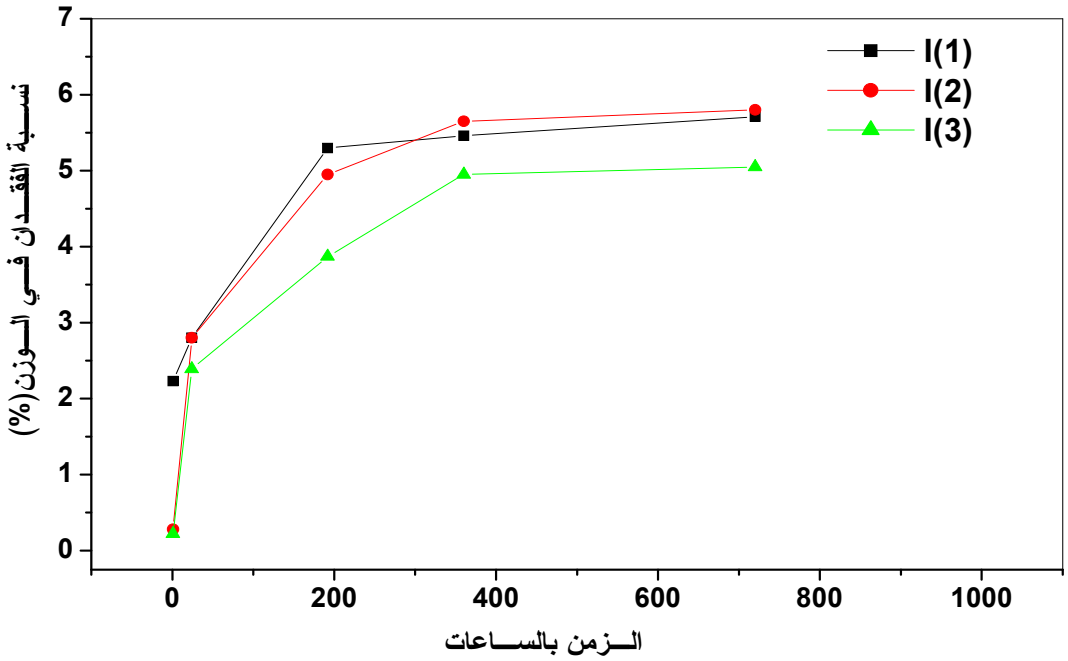
يبين الجدولIV-17 قيم الكتلة الحجمية لعينات الجدول I. نلاحظ أن قيم كثافة عينات الجدول I مختلفة، حيث نلاحظ أنها قيم مقاربة لقيم الكثافة للعينات الخالية من الإسمنت البرتلندي، وبالتالي فإن إضافة الإسمنت البرتلندي لا يؤثر على الكثافة حسب النسبة المضافة، حيث نلاحظ أن النسبة الكبيرة من الإسمنت البرتلندي تؤثر عكسا على الكثافة.

الجدول IV-17 قيم الكتلة الحجمية لعينات الجدول I.

العينات	I(1)	I(2)	I(3)
الكتلة الحجمية (g/cm^3)	1.63	1.65	1.55

2.3.1 نسبة نقصان وزن العينات عند وضعها في الماء

لقد قمنا بدراسة نسبة نقصان وزن عينات الجدول I عند وضعها في الماء مع الزمن، يبين الشكل IV-28 تغير نسبة نقصان وزن العينات مع زمن وضعها في الماء، حيث نلاحظ من خلاله أن كل العينات لها تقريبا نفس النقصان في الوزن، ومع زيادة زمن غمس العينات في الماء نلاحظ أن هذه النسبة تصبح ثابتة.

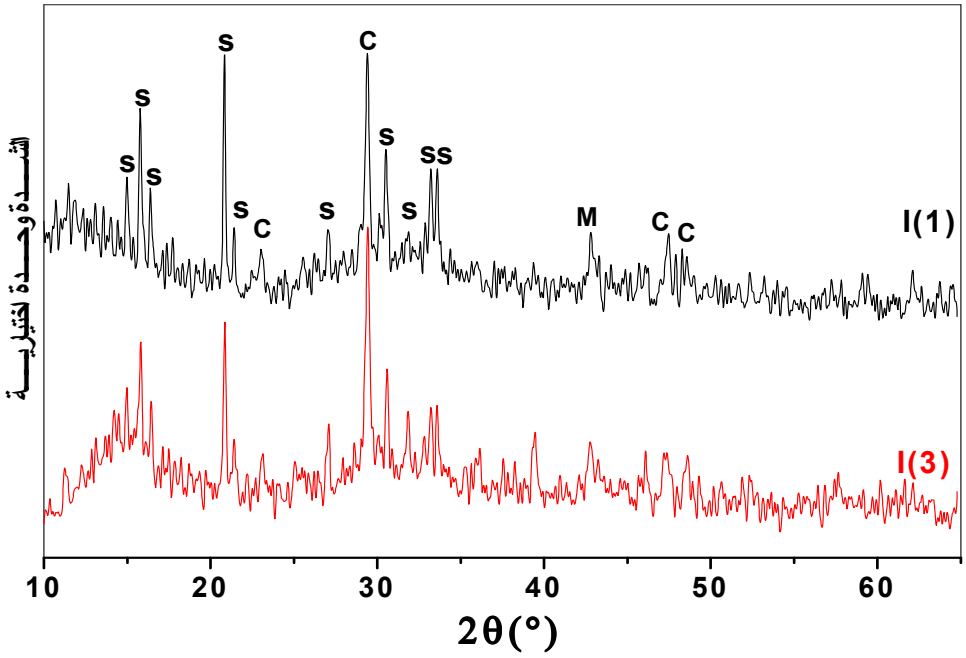


الشكل IV-28 تغير نسبة نقصان وزن عينات الجدول I مع زمن وضعها في الماء.

3.3.1 التحليل بالأشعة السينية

يمثل الشكل IV-29 مخططات انعراج الأشعة السينية لعينات الجدول I المحضرة عند درجة حرارة الغرفة، حيث يظهر على المخطط الأطوار التالية الستروفيت

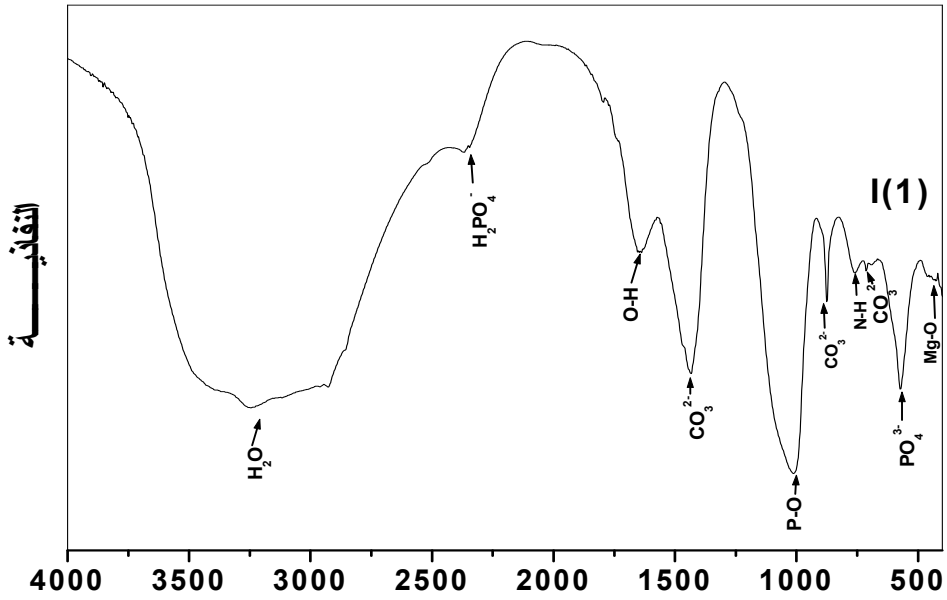
($NH_4MgPO_4.6H_2O$) و أكسيد المغنزيوم (MgO) وكربونات الكالسيوم ($CaCO_3$). حسب الشكل فإننا لم نلاحظ ظهور طور الإسمنت البرتلندي أو حدوث تداخل في الأطوار، حيث يعتبر الإسمنت البرتلندي هنا كمادة راصة غير متبلورة.



الشكل IV-29 أطياف انعراج الأشعة السينية لعينات الجدول I.
حيث: S: الستروفيت ($NH_4MgPO_4.6H_2O$)، C: $CaCO_3$، M: MgO

4.3.1 التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء

يبين الشكل IV-30 منحنى التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء للعينة I(1). نلاحظ من خلال الشكل ظهور أشرطة الامتصاص المميزة لطور الستروفيت، كما نلاحظ ظهور شريط الإمتصاص المميز للماء، هنا لا نلاحظ ظهور خطوط الامتصاص المميزة للإسمنت البرتلندي وهذا راجع ربما إلى وجود أشرطة الامتصاص المميزة له في المجال مابين 40 إلى 400 Cm^{-1}.



الشكلIV-30 منحنى التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء (FTIR) للعينة I(1).

5.3.1 الخصائص الميكانيكية

يبين الجدولIV-18 قيم مقاومة الشد لعينات الجدول I. نلاحظ من خلال قيم مقاومة الشد لهذا الجدول أنها قيم مقاربة لعينات الإسمنت الخالي من الإسمنت البرتلندي، كما أن هذه القيم تزداد بزيادة نسبة الإسمنت البرتلندي إلى غاية نسبة معينة ألا وهي 10% ثم تبدأ في الإنخفاض، حيث أن النسبة الكبيرة للإسمنت البرتلندي تؤثر سلبا على الخصائص الميكانيكية للعينات.

الجدولIV-18 قيم مقاومة الشد σ_t (MPa) لعينات الجدولI.

العينات	I(1)	I(2)	I(3)
σ_t (MPa)	1.43	2.22	1.66

ملاحظة

من خلال الدراسة التي قمنا بها عند إضافة الإسمنت البرتلندي، فإننا نستطيع القول أن هناك نسبة معينة تؤثر إيجابا على الخصائص الميكانيكية لهذا الإسمنت وهي 10%

2.IV الإسمنت اعتمادا على المحلول الثاني

1.2.IV تغير نسبة تركيز الـ MgO بالنسبة للدولوما

قمنا بتحضير3 عينات مختلفة مع تغيير نسبة كل من أكسيد المغنزيوم المضاف والدولوما مع تثبيت نسب تركيز العناصر الأخرى الداخلة في تحضير المحلول كما هو مبين في الجدولJ.

الجدولJ تغير نسبة تركيز أكسيد المغنزيوم مع نسبة الدولوما

النسب / العينات	الدولوما (%)	$MgSO_4$ (%)	NH_6PO_4 (%)	H_3PO_4 (%)	MgO (%)	H_2O (%)	$Na_2B_4O_7.10H_2O$ (%)
J(1)	25	10	10	17	10	27	1
J(2)	30	10	10	17	5	27	1
J(3)	35	10	10	17	/	27	1

يتراوح زمن تصلب عينات الجدول J ما بين 25 دقيقة و 1 ساعة.

1.1.2 الكتلة الحجمية

يبين الجدولIV-19 قيم الكتلة الحجمية لعينات الجدول J. نلاحظ من خلال الجدول أن قيم الكثافة متقاربة، كما أن هذه القيم مقاربة لكثافة العينات المحضرة بالمحلول الأول.

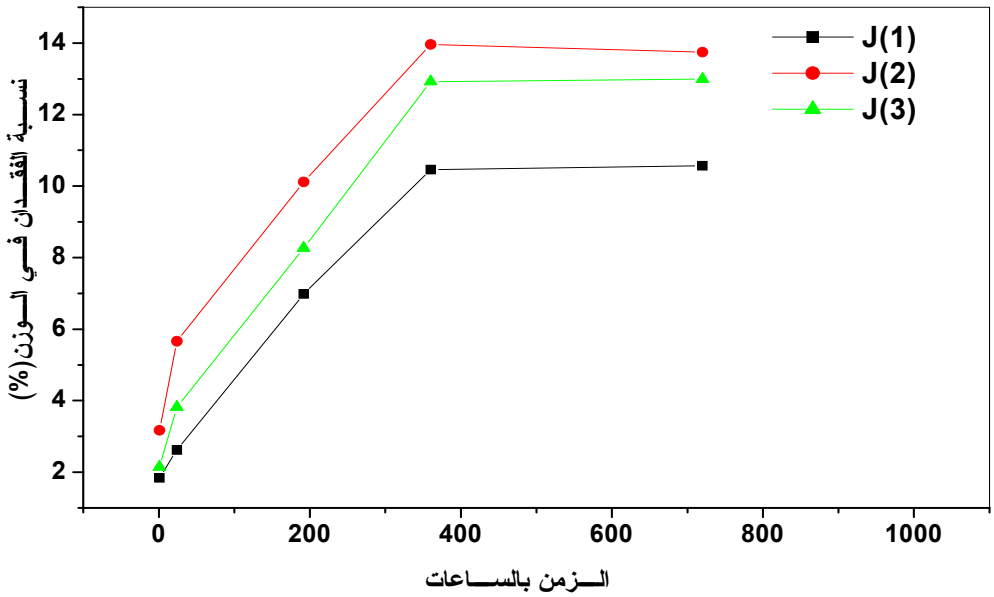
الجدولIV-19 قيم الكتلة الحجمية لعينات الجدول J.

العينات	J(1)	J(2)	J(3)
الكتلة الحجمية (g/cm^3)	1.69	1.68	1.57

2.1.2 نسبة نقصان وزن العينات عند وضعها في الماء

قمنا بدراسة نسبة نقصان وزن عينات الجدول J عند وضعها في الماء مع الزمن. يبين الشكل IV-31 تغير نسبة نقصان وزن العينات مع زمن وضعها في الماء. حيث نلاحظ

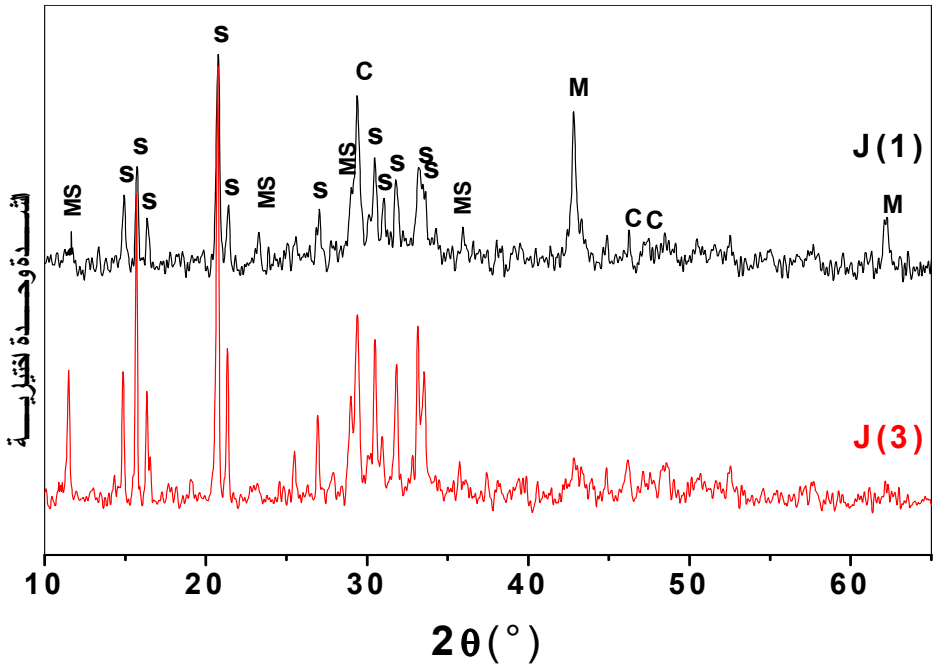
أن هناك نقصان في الوزن للعينات ولكن بنسب مختلفة ومتقاربة، ولكن مع مرور الزمن (من 15 إلى 28 يوم) نلاحظ ثبات الوزن لكل العينات.



الشكل IV-31 تغير نسبة نقصان وزن عينات الجدول J مع زمن وضعها في الماء.

3.1.2 التحليل بالأشعة السينية

يمثل الشكل IV-32 مخططات انعراج الأشعة السينية لعينات الجدول J المحضرة عند درجة حرارة الغرفة، حيث يظهر على المخطط الأطوار التالية الستروفيت ($NH_4MgPO_4.6H_2O$) و أكسيد المغنزيوم (MgO) وكربونات الكالسيوم ($CaCO_3$) و $Mg(PO_2)_4S_4.10H_2O$ بالنسبة للعينتين المدروستين.



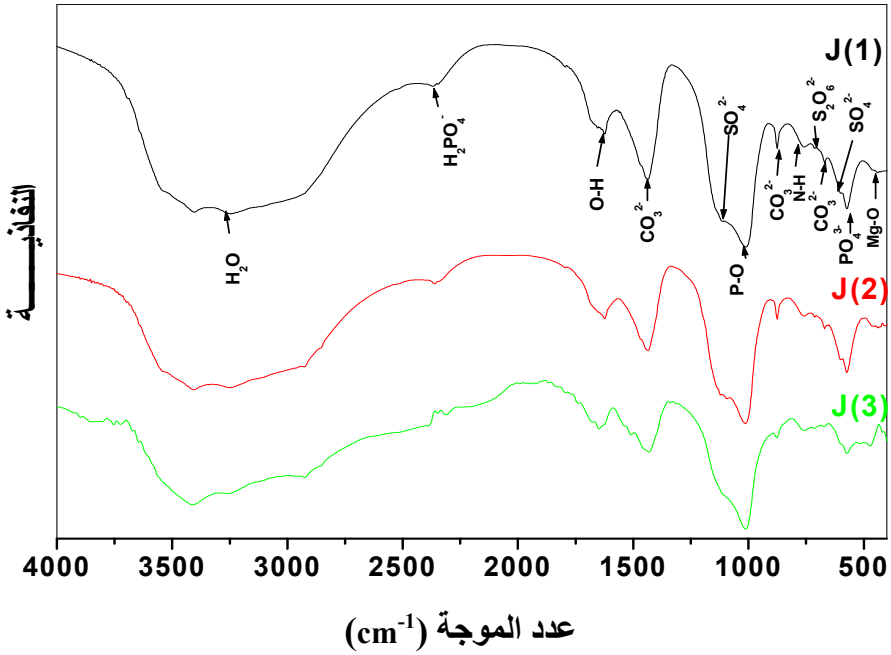
الشكل IV-32 أطياف انعراج الأشعة السينية للعينتي J(1) و J(3).

حيث: S: الستروفيت ($NH_4MgPO_4.6H_2O$)، M: MgO، C: $CaCO_3$،

MS: $Mg(PO_2)_4S_4.10H_2O$.

4.1.2 دراسة التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء

يبين الشكل IV-33 منحنى التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء لعينات الجدولJ. نلاحظ من خلال الشكل ظهور أشرطة الامتصاص المميزة لطور الستروفيت بالنسبة للعينات الثلاث، كما نلاحظ ظهور شريط الامتصاص الموافق للتردد 708.4 Cm^{-1} المميز لـ $S_2O_6^{2-}$ و التابع للطور $Mg(PO_2)_4S_4.10H_2O$. كما تظهر لدينا قمتا امتصاص موافقتين للترددين 607.6 Cm^{-1} و 1104 Cm^{-1} مميزين لكبريتات المغنزيوم الذي لم يتفاعل.



الشكلIV-33 منحنى التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء (FTIR) لعينات الجدولJ.

5.1.2 الخصائص الميكانيكية

يبين الجدولIV-20 قيم مقاومة الشد لعينات الجدول J. نلاحظ من خلال الجدول أن القيم متقاربة، كما نلاحظ أنها تبدأ في الزيادة كلما نقصت نسبة أكسيد المغنزيوم. تعتبر هذه القيم أحسن من قيم الشد التي وجدناها من خلال دراستنا للإسمنت المحضر من المحلول الأول.

الجدولIV-20 قيم مقاومة الشد σ_t (MPa) لعينات الجدولJ.

العينات	J(1)	J(2)	J(3)
σ_t (MPa)	2.05	2.15	2.35

2.2.IV تغير نسبة تركيز الـ $MgSO_4$ بالنسبة للدولوما

قمنا بتحضير3 عينات مختلفة مع تغيير نسبة كل من كبريتات المغنزيوم المضاف والدولوما بدون وجود أكسيد المغنزيوم كما هو مبين في الجدول K.

الجدول K تغير نسبة تركيز كبريتات المغنزيوم مع نسبة الدولوما.

النسب / العينات	الدولوما (%)	$MgSO_4$ (%)	NH_6PO_4 (%)	H_3PO_4 (%)	H_2O (%)	$Na_2B_4O_7.10H_2O$ (%)
K(1)	35	10	10	17	27	1
K(2)	30	15	10	17	27	1
K(3)	25	25	10	17	27	1

يتراوح زمن تصلب عينات الجدول K ما بين 25 دقيقة و 1 ساعة.

1.2.2 الكتلة الحجمية

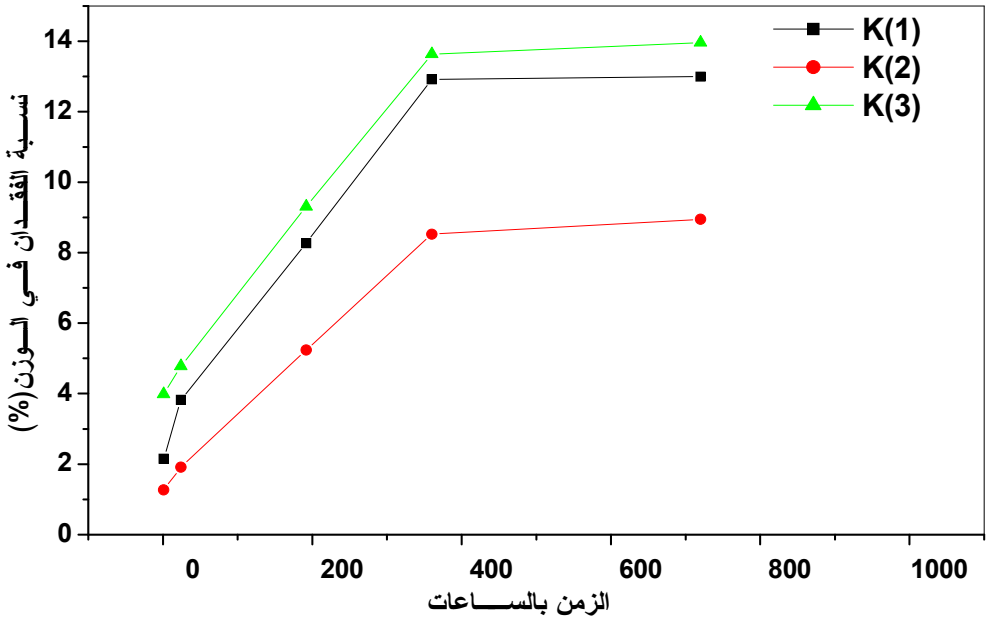
يبين الجدولIV-21 قيم الكتلة الحجمية لعينات الجدول K. نلاحظ من خلال الجدول أنه كلما زدنا في نسبة كبريتات المغنزبوم فإن الكثافة تنقص.

الجدولIV-21 قيم الكتلة الحجمية لعينات الجدول K.

العينات	K(1)	K(2)	K(3)
الكتلة الحجمية (g/cm^3)	1.69	1.48	1.45

2.2.2 نسبة نقصان وزن العينات عند وضعها في الماء

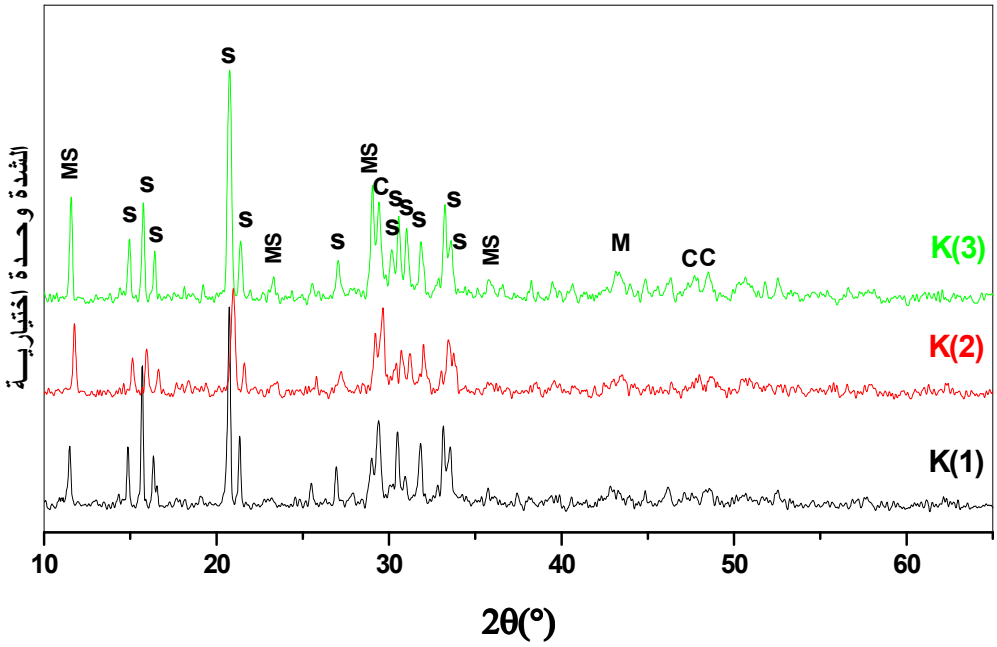
لقد قمنا بدراسة نسبة نقصان وزن عينات الجدول K عند وضعها في الماء مع الزمن، يبين الشكل IV-34 تغير نسبة نقصان وزن العينات مع زمن وضعها في الماء. حيث نلاحظ أن هناك نقصان في الوزن للعينات ولكن بنسب مختلفة ومتقاربة، ولكن مع مرور الزمن (من 15 إلى 28 يوم) نلاحظ ثبات الوزن لكل العينات.



الشكلIV-34 تغير نسبة نقصان وزن عينات الجدول K مع زمن وضعها في الماء.

3.2.2 دراسة التحليل بالأشعة السينية

يمثل الشكل IV-35 مخططات انعراج الأشعة السينية لعينات الجدول K المحضرة عند درجة حرارة الغرفة، حيث يظهر على المخطط الأطوار التالية الستروفيت ($NH_4MgPO_4.6H_2O$) و أكسيد المغنزيوم (MgO) وكربونات الكالسيوم ($CaCO_3$) و $Mg(PO_2)_4S_4.10H_2O$.



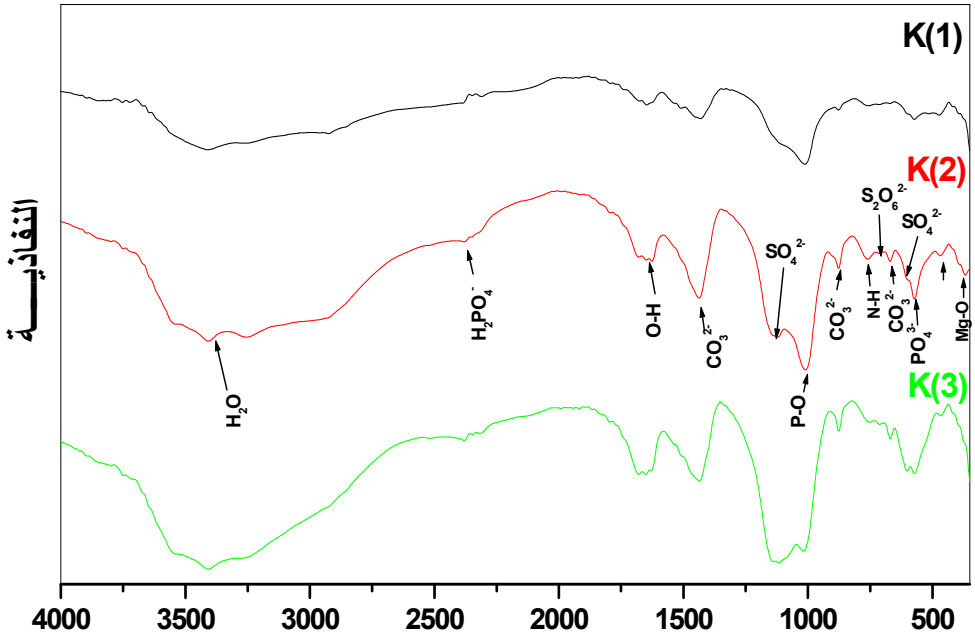
الشكل IV-35 أطياف انعراج الأشعة السينية للعينات الجدول K.

حيث: S: الستروفيت ($NH_4MgPO_4.6H_2O$)، M: MgO، C: $CaCO_3$،

MS: $Mg(PO_2)_4S_4.10H_2O$.

4.2.2 التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء

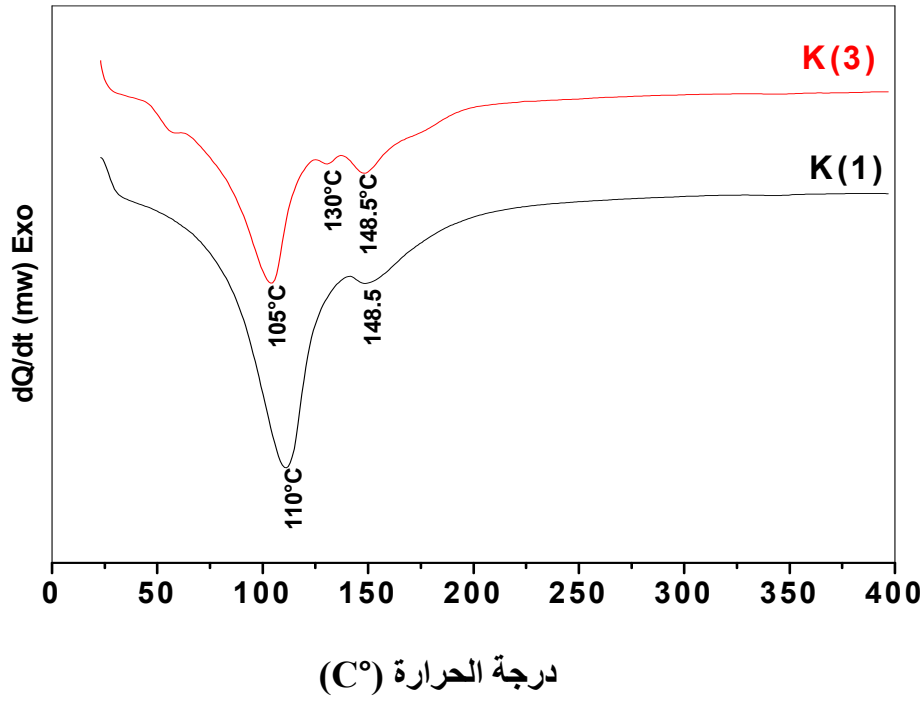
يبين الشكل IV-36 منحنى التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء لعينات الجدولK. نلاحظ من خلال الشكل أن أشرطة الامتصاص المميزة للعينات الثلاثة هي نفسها المميزة لعينات الجدول J، حيث تظهر أشرطة الامتصاص المميزة لطور الستروفيت بالنسبة للعينات الثلاث، كما نلاحظ ظهور شريط الامتصاص الموافق للتردد 708.4 Cm^{-1} المميز لـ $S_2O_6^{2-}$ و التابع للطور $Mg(PO_2)_4S_4.10H_2O$. كما تظهر لدينا قمتا امتصاص موافقتين للترددين 607.6 Cm^{-1} و 1104 Cm^{-1} مميزين لكبريتات المغنزيوم الذي لم يتفاعل، كما نلاحظ ظهور شريط الامتصاص المميز للماء.



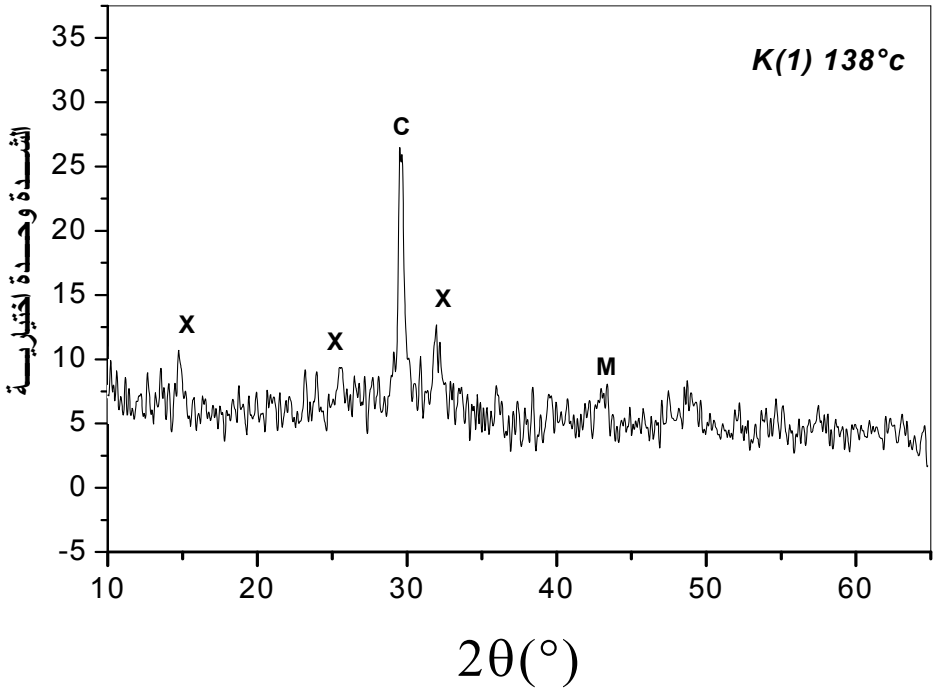
الشكلIV-36 منحنى التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء (FTIR) لعينات الجدول k.

5.2.2 التحليل الحراري

يبين الشكل IV-37 التحليل الحراري التفاضلي الكالومتري (DSC) للعينتين1 و2 من عينات الجدول k. نلاحظ من الشكلIV-37 ظهور تفاعلين ناشرين للحرارة بالنسبة للعينة K(1)، وظهور 3 تفاعلات ناشرة للحرارة بالنسبة للعينة K(3)، حيث يبدأ التفاعل الأول بالنسبة للعينة K(1) في حدود 70°م وهي درجة حرارة بداية تفكك الـ struvite، ليتفكك كلية عند درجة الحرارة 110°م، كما لاحظنا ظهور تفاعل ثاني عند 140°م ليتفكك عند 148.5°م، قمنا بوضع العينة K(1) في الفرن عند درجة حرارة أقل من 140°م ثم قمنا بدراسة انعراج الأشعة السينية لهذه العينة، يبين الشكلIV-38 منحنى انعراج الأشعة السينية لهذه العينة.



الشكل IV-37 التحليل الحراري التفاضلي الكالومتري (DSC) للعينتين K(1) و K(3).



الشكل IV-38 أطياف انعراج الأشعة السينية للعينة K(1) معالجة عند 138°م.

حيث: M: MgO، C: $CaCO_3$، X: طور غير معروف.

نلاحظ من الشكلIV-38 ظهور كل من MgO و $CaCO_3$ و طور X لم نتمكن من معرفته. كذلك بالنسبة للعينة K(3) حيث لم نتمكن من معرفة الطورين الظاهرين من التفاعلين الناشرين للحرارة.

6.2.2 الخصائص الميكانيكية

يبين الجدولIV-22 قيم مقاومة الشد لعينات الجدول K.

الجدولIV-22 قيم مقاومة الشد σ_t (MPa) لعينات الجدولK.

العينات	K(1)	K(2)	K(3)
σ_t (MPa)	2.35	2.47	1.92

خلاصة

بمقارنة الدراسة التي قمنا بها بالنسبة للإسمنت المحضر بالمحلول الأول (كلور المغنزيوم $MgCl_2$ و أمونيوم ذي هيدروجين فوسفات NH_6PO_4 و أورثو حمض الفوسفوريك H_3PO_4 و بورات الصوديوم $Na_2B_4O_7.10H_2O$ و الماء العادي H_2O) مع الإسمنت المحضر بالمحلول الثاني (كبريتات المغنزيوم $MgSO_4$ و أمونيوم ذي هيدروجين فوسفات NH_6PO_4 و أورثو حمض الفوسفوريك H_3PO_4 و بورات الصوديوم $Na_2B_4O_7.10H_2O$ و الماء العادي H_2O) نجد أن الثاني أحسن من الأول، لتمكننا من الاستغناء عن أكسيد المغنزيوم المضاف والحصول على كثافة ومقاومة شد أحسن وكدا ظهور أطوار في درجات حرارة مرتفعة تصل إلى 140°م.

خلاصة عامة

إن من أهم النتائج المتحصل عليها خلال هذا البحث هو تمكننا من تحضير إسمنت فوسفومغنيزي انطلاقا من مادة محلية بسيطة والمتمثلة في الدولوميت. فقد قمنا في بادئ الأمر بسحق الدولوميت لمدة ساعتين في جهاز السحق وكلسنتها كلسنة جزئية للحصول على (MgO،$CaCO_3$)، وإستغلال أكسيد المغنزيوم المتواجد بها لتكوين رابطة فوسفومغنيزية، حيث قمنا بتحضير محلولين ذو قاعدة فوسفاتية ودراسة كل على حدا عند تشكيل الإسمنت الفوسفومغنيزي، درسنا عدة نسب عند تحضيرنا للمحلولين، حيث أعطت إحدى هذه النسب تركيبات ملائمة من المواد الداخلة في تشكيل الإسمنت الفوسفومغنيزي. يحتوي المحلول الأول على 5% $MgCl_2$ و 10% NH_6PO_4 و 17% H_3PO_4 و1% $Na_2B_4O_7.10H_2O$ و27% H_2O، أما المحلول الثاني فيحتوي على 10% $MgSO_4$ و10% NH_6PO_4 و17% H_3PO_4 و1% $Na_2B_4O_7.10H_2O$ و27% H_2O. أظهرت النتائج المتحصل عليها أن هذا الإسمنت يتصلب في زمن يتراوح مابين 15 إلى 20 دقيقة عند درجة حرارة الغرفة، بكثافة تقدر تقريبا بـ $1.67g/cm^3$ ومقاومة شد تقدر بـ 1.84 MPa بالنسبة للإسمنت المحضر من المحلول الأول، أما بالنسبة للإسمنت المحضر من المحلول الثاني فكثافته حوالي $1.69\ g/cm^3$ ومقاومة الشد 2.35 MPa، وهي قيم جد مشجعة إذا ما قورنت بنتائج باحثين آخرين. بالنسبة لبنية هذا الإسمنت تشكل لدينا طور الستروفيت و الـ MgO و الـ $CaCO_3$ بالنسبة للأول، وطور الستروفيت مع $Mg(PO_2)_4S_4.10H_2O$ و الـ MgO و الـ $CaCO_3$ بالنسبة للثاني. عند دراستنا للتحليل الحراري التفاضلي وجدنا أن درجة حرارة بداية تفكك هذا الإسمنت هي 70°م.

نتائج هذا العمل قد تسمح باستغلال هذا الإسمنت الفوسفومغنيزي واعتباره أقل كلفة من الإسمنت الفوسفومغنيزي المستغل حاليا.

المراجع

[1] L. Flandin, "Verres et céramiques ", Cours SGM1 - IUT de Chambéry.
[2] L. Ecraivain, "Technique de l'ingénieur ", A7290, p 20-40 (1989).
[3] A .Vatain " Manuel et sédimentologie ", Edi Techniq (1967).
[4] , A.2010, P. 1-9 (1996). "Technique de L'ingénieur "M. Chaupai,
[5] J. Philbert, " Recueil de communication ", Deuxième Séminaire Des Sciences Des Matériaux, Université de Constantine, pp. 2-16, (1985).
[6] D.W.Richerson, "Modern Ceramic Engineering ", Ed by Marcel Dekker, Inc. New York, (1992).
[7] D. F. Mcvittie, the Refractory Journal, January. (1961).
[8] H. C. Lee, Am. Ceram. Soc. Bull, 41, P.807, (1962).
[9] J. H. Chesters, "Refractory Productions and Properties the Iron and Steel", Institutes London, p. 177, (1973).
[10] K. H. Obst and W. Muenchberg, Proc. Br. Ceram. Soc, 28, 225, (1979).
[11] D. G. Brant, Am. Ceram. Soc, Bull, 62, 580, (1979).
[12] D. A. Hpkins, Am. Czram. Soc. Bull, 70, 861, (1991).
[13] I. Nettleship, K. G. Slavick, Y. J. Kim and W. M. Kriven, J , Am. Ceram. Soc, 75, 2400, (1992).
[14] C. J. Chan, W. M. Kriven and J. F. Young, J. Am. Ceram. Soc, 75, 1621, (1992).
[15] Anonyme, "Technology of monolithic refractory", Ed. PLBRICO, P. 73- 75, (1984).
[16] R. S. Boynton, "Chemistry and Technology of line and limestone", Johom Wiley and Sons, P. 287, (1966).
[17] P. Bariand, F. Cesborn, J. Geffray, " les minéraux leurs gisements, leurs associations ", Ed. BR. GM, P. 169, (1978).
[18] J.Guilemot, " Elément de géologies ", Ed. TECHNOIP, P. 35, (1968).
[19] J. R, Smyth, T. J, Ahrens, "Geophysical Research Letters", Vol. 24, N°13, 1595-1598, July, (1969).
[20] G. Millot, J. P. Voneller, " Etude géologique de la dolomie ", Ed. L.G.U.S, P.65, (1969).
[21] S. R. Bragança, R. Tomedi, H.C.M. "Lengler and C.P. Bergmann, ENPROMER", Catarina-Brasil, (30-08 à 2-09-1999).
[22] A. P. Rollet et R. Bouaziz, " l'analyse thermque-Tome2 ", Gauthier Villars éditeur, Paris, P. 368- 431, (1972).
[23] M. Amaine. "Thèse de Magister", Université Mentouri Constantine, Algérie (1994).
[24] Fraus J. M. Rietmeijer, Luna rand Planetary Science, 1051 pdf, march 17, (1999).
[25] R. Sakala and F. Orz. Catastrophic Event Conference, 3070, pdf, (2000).
[26] P. Engler, M. W. Santana, M. L. Metleman and D. Balazs, The Reigaku Journal, Vol. 5, N°2, P. 3-8, (1988).
[27] A. Jourdain, "La technologie des produits céramiques réfractaires", Ed. Gautier-Villars, paris, P. 19, (1966).
[28] Abd Alleh Witti, "La science de matériau et de matière" Halab P. 61-71, (1982).
[29] J. Baret and J. Coursier, "Techniques de l'ingénieur M8", Avril, (1983).
[30] J. Green. J. Mat, "Techniques de l'ingénieur", N°18, P. 637, (1983).
[31] M. T. Soltani, thèse de magistère, université Mentouri Constantine, Algerie, (1994).
[32] D. R. Askeland and p. webster, "the science and engineering of materials", sd. Ed, chavpman and hall, p. 449, (1990).
[33] E. Soudee, J. A, "liants phosphomagnesiens mécanisme de prise et durabilité", thèse de doctorat, l'institut national de science applique de Lyon France, 22 juin (1999).
[34] http//:www.khvoss/English/magnesia/mag-03htm, "application", p. 1-2, (2003).
[35] B. Demiredjian, thèse de doctorat, université de la Méditerranée, AIX-Marseille2,

France, (2000).
[36] M. E. Aphane, "the Hydration of magnesium oxide with different reactivites", master of science at the university of South Africa, March (2007).
[37] Y. Kato, J. Nakata, Y. Yoshizawa, J. Mat, Sci, 34, p. 475-480, (1999).
[38] V. S.Brchal, S.D.F. Rocha. A. "simplified mechanistic analysis of the hydration of magnesia", journal of chemical engineering, volume 79, August (2001).
[39] K .C.Liu. G. B.thoomas, A. caballero, G.S.Moya and S. Deaza, JAm. Ceram. Soc, 77-1545-1552, (1994).
[40] A. Jourdain, et F. Benot-catio, "La technologie des produits céramiques réfractaires", Ed. Masson, paris, p. 20-40, (1993).
[41] A. Messif, thèse de magister, université Mentouri Constantine Algérie (1996).
[42] G. Geirnaert, Industrie céramique, N°729, (1979).
[43] R. Arthar, et V. Hippel, "les diélectriques et leurs applications", Ed.Dunod, Paris, P. 232-234, (1961).
[44] Y. G, Shi and G. L. Messing, J. Am, Ceram, Soc. P. 67-109, (1984).
[45] G. Bicklay, Remmay, J. Living ceramics, Ed. (Advanced Series in Ceramics), P. 10-40, (1994).
[46] R. Lanchon, J. Saint, Granulats, sols, "ciments et béton". Caractérisation des matériaux de génie civil, Editions Casteilla, (2004).
[47] Wilson, A. D. "the chemistry of dental cements", chemical society review, Vol 7, P. 265-296, (1978).
[48] Densted, J. "Novel cements-sorel and related chemical cements", Vol 86, N°4, P. 217-228, (1989).
[49] Fletcher, T. "Silicate of lime and alumina". Br. J. Dent. Sci. Vol 22, P. 74, (1879).
[50] Sarkar, A. K. "phosphate cement-based fast setting binders". Ceramic Bulletin, Vol 69, N°2, P. 234-238, (1990).
[51] Willson, A. D, Kent, B. E, "Zinc phosphate cements: chemical study of vitro durability", Journal of dental research, Vol 49, N°5, P. 1049-1054, (1970).
[52] Brown, W. E et Chow, "A new calcium phosphate, water setting cement". Westerville American, Ceramic Society, P. 351-379, (1989).
[53] Semler, C. E, "A quick-setting wollastonite phosphate cement", American ceramic society bulletin, Vol 55, N°11, P. 983-985, (1976).
[54] Abdelrazig, B.E.I et Sharp.J.H, "A discussion of the papers on magnesia-phosphate cement", Vol 15,P. 921-922, (1985).
[55] Elvery, C. E, "Improvement relating to mould able compositions". Angle Terre, Brevet, N° 593-172, (1945-1947).
[56] Eljazairi, B. Rapid repair of concrete pavings. Vol 16, P 12-15, 1982.
[57] Holt, S. A, Jones, C. F, Watson, G. S, Crossle, "Surface modification of MgO substrates from aqueous exposure". Thim solid films, Vol 292, P. 96-102, (1997).
[58] Zurz. A, Odler et Dettki, B. "Investigations on phosphate cements hardening at room temperatures materials research society symposia proceding", Vol 179, P. 69-82, (1991).
[59] Finch. T et Sharp, J. H, "chemical reactions between magnesia and aluminum orthophosphate to form magnesia-phosphate cements". Journal of materials science, Vol 24, P. 4379-4389, (1989).
[60] Walter, D et Oler, "Investigation of MgO and CaO/Al_2O_3 polyphosphate cement". Advanced in cement research, Vol 8, N°29, P. 41-46, (1996).
[61] Neiman, R. Sarma, A. C, "setting and thermal reaction of phosphate investments", journal of dental research, Vol 59, N°9, P. 1478-1485, (1980).
[62] Popovics, S. Rajendran, N et Penkom, "rapid hardening cements for repair of concrete materials journal", Vol 84, N°1, P. 64-73, (1987).
[63] Cohen, L. H et Ribbe, P. H. "magnesium phosphate mineral replacement at mono lake", California, the American Mineralogist, Vol 51, N°11-12, P. 1755-1765, (1966).

[64] Whitaker, A et Jeffery, J. W. "the crystal structure of struvite, $MgNH_4PO_4.6H_2O$", Acta cryst, Vol 1326, P. 1429-1440, (1970

[65] A. K. SARKAR, "Hydration/dehydration characteristics of struvite and dittmarite pertaining", University of Dayton Research Institute, USA, Vol 26, P 2514-2518, (1991).

[66] Daniel. V. R et Marcio, "influence of the addition of grinding dust to a magnesium phosphate cement matrix", Universidad Federal de Sao Carlos, Brazil, (2009).

[67] Geurfa Fatiha, Thèse de magister, Université de Constantine, (2004).

[68] F. Bouzerara, "Porous céramic supports membranes prepared from Kaolin and mixtures", Thèse doctorat en science, Université de Constantine, Algérie , p. 1-171, (2005).

[69] Handbook of chemistry and physics, 71 st edition, CRC press, Ann Arbor, Michigan, (1990).

[70] F. Weiliu, S. Xinyu, "Hydrol hermal formation and characterization of magnesium hydroxide chloride hydrate nanowires", people's republic of chima, (2007).

دراسة وتحضير الخزفيات الباردة

الملخص

إن أهم ما يمكن أن نلخص به هذا البحث هو تمكننا من تحضير إسمنت فوسفومغنيزي سريع التصلب عند درجة حرارة الغرفة، انطلاقا من مادة أولية محلية بسيطة وغير مكلفة ألا وهي الدولوميت، وذلك بعد كلسنتها كلسنة جزئية للحصول على (MgO،$CaCO_3$)، واستغلال أكسيد المغنزيوم المتواجد بها لتكوين رابطة فوسفومغنيزية بعد إضافة كل من $MgCl_2$ أو $MgSO_4$ و NH_6PO_4 و H_3PO_4 و $Na_2B_4O_7.10H_2O$ و H_2O بنسب مختلفة (حضرنا محلولين). درسنا في بادئ الأمر عدة نسب عند تحضيرنا للمحلولين، حيث أعطت إحدى هذه النسب تركيبات ملائمة من المواد الداخلة في تشكيل الإسمنت الفوسفومغنيزي. استعملنا عدة تقنيات لدراسة الخصائص الفيزيائية لهذا الإسمنت وهي: التحليل بواسطة الأشعة السينية (DRX) و التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء (FTIR) و التحليل الحراري التفاضلي(DSC) و مقاومة الشد(σ_t). أظهرت النتائج المتحصل عليها أن هذا الإسمنت يتصلب في زمن يتراوح ما بين 15 إلى 20 دقيقة عند درجة حرارة الغرفة، وكثافة تتراوح ما بين 1.67 إلى $1.69\ g/Cm^3$، ومقاومة شد تتراوح مابين 1.84 و2.35 MPa وهي تعتبر قيمة جيدة مقارنة بالنتائج المتحصل عليها من قبل الباحثين، بالنسبة لبنية هذا الإسمنت تشكل لدينا طور الستروفيت بالنسبة للإسمنت المحضر من المحلول الأول، وطور الستروفيت مع $Mg(PO_2)_4S_4.10H_2O$ بالنسبة للإسمنت المحضر من المحلول الثاني. فيما يخص درجة حرارة بداية تفكك هذا الإسمنت فهي تبدأ من 70°م.

نتائج هذا العمل قد تسمح باستغلال هذا الإسمنت الفوسفومغنيزي واعتباره أقل كلفة من الإسمنت الفوسفومغنيزي المستغل حاليا.

الكلمات المفتاحية: الإسمنت الفوسفومغنيزي، الستروفيت ، الدولوميت، الكلسنة الجزئية.

Préparation et caractérisation des céramiques froides

Résumé

Ce qu'on peut conclure de ce travail, c'est la possibilité de la préparation du ciment phosphomagnisium, qui durci rapidement à la température ambiante, à partir d'une matière première locale disponible et non coûteuse qui est la dolomie. La dolomie a été calcinée partiellement, pour obtenir un mélange d'oxyde de magnésium et des carbonates de calcium (MgO, $CaCO_3$). Ce mélange a été ensuite utilisé pour former une liaison phosphomagnésite après adition des différentes composés tel que : $MgCl_2$, $MgSO_4$, NH_6PO_4, H_3PO_4, $Na_2B_4O_7.10H_2O$ et H_2O avec différents pourcentage (préparation de deux solutions). On a étudié en premier stade différents pourcentages lors de préparation des deux solutions. L'un de ces pourcentages a donné des compositions convenables des matériaux induites dans la formation du ciment phosphomagnisium. Différentes techniques ont été utilisées pour étudier les propriétés physiques de ce ciment qui sont les suivantes: DRX, FTIR, DSC et la résistance à la traction. Les résultats obtenus montrent que ce ciment durci dans 15 à 20 min, avec une densité entre 1.67 et 1.69 g/cm^3, et une résistance à la traction entre 1.84 et 2.35 MPa. Comparable ou même meilleurs que celle trouvée dans la littérature. L étude de la structure de ce ciment montre la formation d'une phase appelée Struvite dans le cas du ciment préparé a partir de la première solution, et la phase struvite avec $Mg(PO_2)_4S_4.10H_2O$ pour le ciment préparé par la méthode utilisant la deuxième solution. La décomposition de ce ciment commence à 70 °C.

Les résultats de ce travaille peuvent montrent que peut bien être utilisé comme ciment phosphomagnisium à plus faible coût à la place du ciment existant sur le marché.

Mots clés: ciment phosphomagnisium - struvite - dolomite - calcination partielle.

Preparation and characterization of cold ceramics

Abstract

In this work, it is the possibility of the preparation of cement phosphomagnisium, which quickly hardened at room temperature, starting from a local raw material available and no expensive which is dolomite. Dolomite was calcined partially, to obtain a mixture of magnesium oxide and calcium carbonates (MgO, $CaCO_3$).This mixture was then used to form a phosphomagnesity bond after addition of different compounds such as: $MgCl_2$, $MgSO_4$, NH_6PO_4, H_3PO_4, $Na_2B_4O_7.10H_2O$ and H_2O with different percentage (preparation of two solutions). The first stage percentages are processed during preparation of the two solutions. One of these percentages gave suitable compositions of materials induced in the formation of cement phosphomagnisium. Different techniques were used to investigate the physical properties of this cement are: DRX, FTIR, DSC and tensile strength. The results obtained show that this cement hardened in 15 to 20 min, with a density between 1.67 and 1.69 g/cm3, and a tensile strength between 1.84 and 2.35 MPa, comparable or even better than that found in the literature. The study of the structure of this cement shows the formation of a phase called Struvite in the case of cement prepared from the first solution, and the phase struvite with $Mg(PO_2)_4S_410H_2O$ for cement prepared with the method using the second solution.The decomposition of this cement starts at 70 °C.

The results of this work can show that it can be used well as cement phosphomagnisium at lower cost in the place of existing cement on the market.

Key words: cement phosphomagnisium – struvite – dolomite - partial calcination.