

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

جامعة الاخوة منتوري قسنطينة 1

كلية العلوم الدقيقة

قسم الفيزياء

رقم التسجيل:

السلسلة:

مذكرة

مقدمة لنيل شهادة الدكتوراه في العلوم

تخصص علوم المواد

شعبة خزفيات

العنوان

تحضير ودراسة اسمنت فوسفومغنيزي على أساس الدولوميت والفوسفات

من طرف

بغريش مريم

تاريخ المناقشة 2021/ 06/21

أمام لجنة المناقشة:

الرئيس	بودين بوبكر	أستاذ	جامعة الاخوة منتوري قسنطينة 1
المقرر	عاشور سليمان	أستاذ	المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات قسنطينة
المتحن	بودشيشة رضا	أستاذ محاضر	المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات قسنطينة
المتحن	مراهي فاطمة الزهراء	أستاذ محاضر	جامعة محمد بوضياف مسيلة
المتحن	عزيري اسيا	أستاذ محاضر	جامعة الاخوة منتوري قسنطينة 1

اهداء

أهدي عملي هذا من كل قلبي الى الذي ان تربى مناني وان أذنبك رجائي،
و ان أذنبك نادائي و ان أقبلك أذنائي، و ان قصره عافائي و ان أحسنه
جازائي، ذلك هو ربي رحمني، صاحب الفضل الأكبر في كل شيء، له مني
جزيل الحمد و الشكر.

بعد مولاي، أهدي هذا العمل الى والدي، الى من عمراني بالحب و أحاطاني
بالعناية و حفظاني بالرعاية و ضحيا بالكثير حتى أصل انا الى هذه الغاية، فلكما
من قلبي كل الحب والاحترام
ماما بوبة و بابا محمد.

الى عائلتي الصغيرة زوجي خالد طارق و أولادي العاصمير نهران، عبد البر،
أفنان.

إخوتي و أخواتي، لكل منكم مكانه في قلبي، وهذا العمل هدية محبة مني لكم
وليد، فتاح، ابتسام، بلال، ليلى.

الى أروى، لينة، تقوى، مازن، باسم، ابتهاج، مارية، أنس، يمن.

الى احسن، بوبكر، ريان، منال، ياسمين.

إلى الغاليتين على قلبي: أسماء وحدة.

اهداء خاص الى روح فقدها الى المرحوم الأستاذ درويش مسعود.

شكر وعرفان

أتقدم بالشكر الجزيل بكل ما تحمله هذه الكلمة من معاني التقدير والاحترام لأستاذ سليمان محفور - أستاذ بالمدرسة الوطنية المتعددة التقنيات قسنطينة - 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 و علمنا كيف نبني صرحا من الإرادة بداخلنا. و أتقدم بالشكر والتقدير إلى الأستاذ المحاضر بوبكر بوديين - أستاذ بقسم الفيزياء كلية العلوم الدقيقة بجامعة الاخوة منتور ربي قسنطينة 1 - على تقبله ترأس لجنة المناقشة.

كما أتقدم بالشكر إلى الأساتذة أعضاء لجنة المناقشة وهم: الأستاذ رضا بودهيبة - أستاذ محاضر بالمدرسة الوطنية المتعددة التقنيات قسنطينة - وكذلك الأستاذة فاطمة الزهراء مزاهي - أستاذة محاضرة بقسم الفيزياء كلية العلوم بجامعة المسيلة - و الأستاذة آسيا عزيزي - أستاذة محاضرة بقسم الفيزياء كلية العلوم الدقيقة بجامعة الاخوة منتور ربي قسنطينة 1 - على موافقتهم المشاركة كأعضاء ممتحنين في لجنة المناقشة.

كما أتقدم بشكري واحترامي إلى الأساتذة الذين لا أنسى نصائحهم: صيتي نجاح، قندولي سعاد، مسيف محلة، توميان عمر. و أتقدم 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: ش. سهام،

ق. فتيحة، ز. فهمية، ع. باوني، ق. سعاد

إلى صديقاتي: أمينة، أسماء، حياة.

الفهرس

مدخل عام.....1

الفصل الأول

دراسة بعض المواد الخزفية

3 I. 1 الدولوميت
4 1.1.I أشكال تواجد الدولوميت و خصائصه
4 أ/ خصائص الدولوميت
5 ب/ التكون الجيولوجي
6 2.1.I كلسنة الدولوميت
7 1.2.1.I الكلسنة الكلية
7 2.2.1.I الكلسنة الجزئية
8 2.I أكسيد المغنيزيوم
9 1.2.I مصادر أكسيد المغنيزيوم
9 2.2.I إستخراج أكسيد المغنيزيوم تجريبيا
9 1/ من المغنيزيت
9 2/ من مياه البحر
10 3/ من الدولوميت
11 3.2.I خواص أكسيد المغنيزيوم
12 4.2.I أصناف أكسيد المغنيزيوم
13 3.I غبار قمائن الاسمنت CKD

الفصل الثاني

مدخل في الخزفيات ذات الرابطة الكيميائية الفوسفاتية

15 1.II الخزفيات و الاسمنت الهيدروليكي
----	---

162.II الخزفيات المرتبطة كيميائيا كمنتوجات وسيطة
163.II الاسمنت الحمضي القاعدي CBCs
171.3.II الاسمنت المتعدد الألكونات Polyalkenoate Cement
172.3.II الاسمنت الأوكسالت Oxysalt Cements
173.3.II الخزفيات ذات الرابطة الفوسفاتية
184.II الخزفيات الفوسفومغنيزية
205.II مختلف المركبات الداخلة في تشكيل الروابط الفوسفومغنيزية
201.5.II المركب القاعدي
212.5.II المركبات الحمضية
223.5.II مياه الخلط
224.5.II المواد الرابطة (fillers)
225.5.II مؤخرات التصلب (Les retardateurs de prise)
226.II مختلف الأنظمة التي تظهر في الإسمنت الفوسفومغنيزي
247.II مميزات الإسمنت المتحصل عليه
241.7.II الانتقال من الطور الغروي إلى طور التصلب
241.1.7.II الدراسة الظاهرية
242.1.7.II الدراسة المجهرية
243.1.7.II زمن التماسك
252.7.II دراسة تصلب المواد
251.2.7.II المقاومة الميكانيكية
262.2.7.II التماسك
268.II بلورة الستروفيت (الـ Struvite)
261.8.II بنية الستروفيت
272.8.II نمو بلورة الستروفيت
279.II الخصائص الفيزيائية للإسمنت الفوسفومغنيزي

الفصل الثالث

الطرق التجريبية و الأجهزة المستعملة

29 1.III دراسة المواد الأولية
29 1.1.III الدولوميت
30 2.1.III غبار قمائن الاسمنت
31 3.1.III الإضافات
31 1.3.1.III أمنيوم ذي هيدروجين فوسفات NH_6PO_4
31 2.3.1.III بورات الصوديوم $Na_2B_4O_7.10H_2O$
32 3.3.1.III حمض الفوسفوريك H_3PO_4
33 4.3.1.III كلور المغنزيوم $MgCl_2$
34 5.3.1.III كبريتات (سيلفات) المغنزيوم $MgSO_4$
35 2.III الطرق التجريبية المتبعة
35 1.2.III كلسنة الدولوميت
36 2.2.III تحضير المحلول
36 3.2.III تحضير العينات
37 3.III تقنيات التحليل والقياس
38 1.3.III التحليل باستعمال الأشعة السينية
39 2.3.III قياس تغير PH الهيدروجيني محلول- صلب مع الزمن
39 3.3.III قياس نسبة فقدان في الكتلة عند وضع العينات في الماء
39 4.3.III قياس المسامية الظاهرة
40 5.3.III التحليل الحراري التفاضلي
40 6.3.III التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR)
40 7.3.III قياس مقاومة الشد
41 8.3.III قياس مقاومة الالتصاق
42 4.III أهم الأجهزة المستعملة
42 1.4.III جهاز حيود الأشعة السينية

42المجهر الإلكتروني الماسح.....2.4.III
42جهاز التحليل بواسطة الأشعة تحت حمراء3.4.III
43 مطيافية Raman4.4.III
43الفرن الكهربائي.....5.4.III
43جهاز السحق.....6.4.III
43الميزان.....7.4.III

الفصل الرابع

النتائج ومناقشتها

44تحليل الدولوما.....1.IV
46دراسة الاسمنت الفوسفومغنيزي باستعمال المحلول الاول والثاني.....2.IV
49دراسة الاسمنت الفوسفومغنيزي باستعمال المحلول الثالث.....3.IV
49المسامية الظاهرة والفقدان في الكتلة.....1.3.IV
51تكوينات الطور والبنى الدقيقة.....2.3.IV
59قوة الضغط وقوة الشد لرابطة الاسمنت الفوسفومغنيزي.....3.3.IV
63الخلاصة العامة.....
64المراجع.....

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 كلستها كلسنة جزئية من خلال اعتمادنا على الدراسة التي قامت بها قرفة في مذكرة الماجستير، مع استغلال أكسيد المغنيزيوم 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 المواد الأولية المستعملة، حيث قمنا بدراسة مفصلة عن مادة الدولوميت [1-12] وذلك بدراسة أشكال تواجده في الطبيعة وخصائصه وكيفية كلسته كلسنة جزئية وكلية [13-19]، وبعدها قمنا بدراسة كيفية استخراج أكسيد المغنيزيوم وأصناف تواجده في الطبيعة و في الأخير تناولنا دراسة بسيطة عن كيفية استخراج غبار قمائن الاسمنت.

خصص الفصل الثاني لدراسة و معرفة الخزفيات ذات الرابطة الكيميائية الفوسفاتية وذلك بمقارنة الخزفيات و الاسمنت الهيدرولوكي، وقمنا بدراسة مرجعية عن الاسمنت الحمضي القاعدي ومعرفة أنواعه الثلاثة: الاسمنت المتعدد الألكونات، الاسمنت الأوكسالت و الخزفيات ذات الرابطة الفوسفاتية. كما تعرفنا من خلال الدراسة المرجعية على مختلف المركبات الداخلة في تشكيل الروابط الفوسفومغنيزية: المركب القاعدي، المركبات الحمضية، مياه الخلط، المواد الرابطة و مؤخرات التصلب. كما قمنا بتلخيص بعض الخصائص الفيزيائية للإسمنت الفوسفومغنيزي، وفي الأخير تطرقنا الى أهم الاستعمالات الخاصة بالإسمنت الفوسفومغنيزي: الإصلاحات السريعة على الجسور، إصلاح تشققات الأرصفة، إصلاح سلالم ومناطق وقوف السيارات، إصلاح مدرجات المطارات، إصلاح الهياكل في جميع المرتفعات، تغطية الآبار،

إصلاح الأرضيات والأرضيات الصناعية والمخازن، إصلاح أرصفة تفريغ الشاحنات والمستودعات..... الخ

عرضنا في الفصل الثالث أهم الطرق التجريبية و الأجهزة المستعملة و المواد الأولية المستعملة، حيث تطرقنا إلى دراسة الدولوميت المحلية المستعملة والمتواجدة بمدينة باتنة ودراسة خصائصها الفيزيائية والكيميائية، وقمنا بدراسة المادة المضافة ألا وهي غبار قمائن الاسمنت المتحصل عليه من مصنع الاسمنت المتواجد بمدينة قسنطينة.

اشتملت الدراسة كذلك على الاضافات المستعملة من أمونيوم ذي هيدروجين فوسفات NH_6PO_4 ، بورات الصوديوم $Na_2B_4O_7.10H_2O$ ، حمض الفوسفوريك H_3PO_4 ، كلور المغنيزيوم $MgCl_2$ و كبريتات المغنيزيوم $MgSO_4$. أما بالنسبة للطرق التجريبية المتبعة فقمنا بكلسنت الدولوميت كلسنة جزئية تحت شروط معينة للحصول على $(CaCO_3, MgO)$ ، واستغلال أكسيد المغنيزيوم المتواجد بها لتكوين رابطة فوسفومغنيزية، حضرنا ثلاث محاليل بنسب مختلفة من $MgCl_2$ و $MgSO_4$ و NH_6PO_4 و H_3PO_4 و $Na_2B_4O_7.10H_2O$ و H_2O ، عند دراستنا للمحلول الثالث أضفنا غبار قمائن الإسمنت (CKD) وذلك لتحسين خصائص عينات الاسمنت الفوسفومغنيزي، تم قمنا بتحضير العينات. أهم الأجهزة المستعملة في هذه الدراسة: جهاز السحق، فرن كهربائي، جهاز حيود الأشعة السينية، جهاز التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء، جهاز التحليل الحراري التفاضلي، جهاز قياس تغير PH الهيدروجيني محلول-صلب مع الزمن، المجهر الالكتروني الماسح، مطيافية رامون و جهاز قياس مقاومة الشد.

ضم الفصل الرابع أهم النتائج التجريبية المتحصل عليها ومناقشتها.

الفصل الأول

دراسة بعض المواد الخزفية

دراسة بعض المواد الخزفية

I. 1 الدولوميت

عرف الدولوميت لأول مرة كمنجم متميز من طرف "دولوميو" في العشرية الأخيرة من القرن الثامن عشر الميلادي [1-2]، حيث يرجع له الشرف بأن سميت السلسلة الجبلية بتيرول الجنوبية في شمال إيطاليا، التي تحتوي على كميات من هذه المادة، بإسم "دولوميت" [1]. بدأت الأبحاث حول الدولوميت عام 1878 [1-3]، حيث يعتبر "سيدني جيلكريست توماس" الأول من استعمل الدولوميت كمادة حرارية في عمليات تصفية الحديد الخام، و بالضبط في محولات "بسمر" [1،3،4]. يصنف الدولوميت ضمن المواد الحرارية القاعدية، حيث يطلق هذا الإسم على الحجر ذو التركيب الكيميائي (MgCO₃·CaCO₃) [5]. نشير هنا إلى أن الدولوميت ليس خليطاً من كربونات الكالسيوم و كربونات المغنيزيوم بل هو عبارة عن مركب كيميائي واحد. إن كلمة الدولوميت يمكن أن تطلق أيضاً على الحجر الذي يحتوي على الأقل 50% من المركب [6]. عندما ينزع ثاني أكسيد الكربون من حجر الدولوميت بواسطة عملية التسخين فإن الناتج أي الخليط من أكسيدي الكالسيوم و المغنيزيوم، وفق المعادلة (1) يسمى "الدولوما" [3].



الدولوميت المستقر

تستخدم كلمة "إستقرار" لتغطية عمليتين مختلفتين و هما [3]:

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

ب- إضافة مواد إستقرارية مثل حمض البوريك و الفوسفات و (Na₂O) و (Al₂O₃) و (BaSO₄) [7] لمنع تحول β إلى γ ثنائي كالسيوم السيليكات. فأتثناء تصنيع الدولوميت المحتوي على أكسيد السيليكون يتشكل β ثنائي كالسيوم السيليكات عند درجات حرارة عالية، ويتحول إلى γ ثنائي كالسيوم السيليكات بعد التبريد، إما أثناء صناعة طوب الدولوميت أو أثناء الإستعمال. هذا التحول يؤدي إلى الزيادة في الحجم بمقدار 12% [7-8] 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 القطران حيث يسمى "الدولوميت المربوط بالقطران"[3].

الدولوميت المحروق

يستعمل عموماً في الولايات المتحدة وكندا، 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 [2].

1.1.I أشكال تواجد الدولوميت و خصائصه :

أ/ خصائص الدولوميت: يمكن تلخيصها في الجدول التالي:

الجدول I- 1 خواص الدولوميت [9].

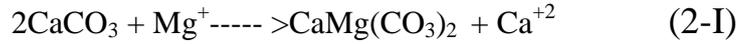
CaCO ₃ MgCO ₃		الصيغة الكيميائية
30.4	CaO	التركيب البلوري
21.9	MgO	
47.7	CO ₂	
موثور سداسي (شكل I-1)		النظام البلوري
6.00	$a(A^\circ)$	الوسائط
47°	α	الثابتة
2.80 إلى 2.90		الكتلة الحجمية الظاهرة (g/Cm ³)
3.5 إلى 4		الصلادة (Mohs)

الدولوميت النقي أبيض اللون، بينما وجود الشوائب كالمواد الكربونية أو مركبات الحديد تعطي للدولوميت ألوانا مختلفة، تمتد من الأصفر البرتقالي الشاحب فالأزرق ثم الأسود [3،10].

ب/ التكون الجيولوجي

يتشكل الدولوميت جيولوجيا بطريقتين:

عن طريق ترسبه في محلول ويعرف في هذه الحالة بإسم "الدولوميت الأولي" الترسيب يحدث لماء البحر المركز بأملاح الكالسيوم وأملاح المغنيزيوم وتعرف بحجم حبيباتها الدقيق (1 إلى 20 ميكرومتر) [11]، كما أنها تميل إلى أخذ بنية ذات فراغات كثيرة وبالتالي فهي أكثر رخاوة [1، 3]. كما يمكن أن يتشكل ابتداءً من تحول كربونات الكالسيوم إلى الدولوميت عن طريق عملية استبدال أيونات الكالسيوم بأيونات المغنيزيوم حسب المعادلة (2-I) فيعرف بإسم "الدولوميت الثانوي"، هذا التحول يحدث لكربونات الكالسيوم المترسب في ماء البحر مع المغنيزيوم المنحل في الماء، و يصل حجم البلورات المكونة لهذا النوع من الدولوميت إلى 1500 ميكرومتر [11].



هناك عدة أنواع من الدولوميت المترسب والمتواجد عموماً في جميع أنحاء العالم و ترتبط نوعيته بما يلي [4]:

- كمية أكسيد المغنيزيوم 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 والأنكرت. كما يحتوي على أكسيد الألمنيوم و أحيانا أكسيد المنغنيز و يكون على شكل محلول صلب في الأنكرت، كما يحتوي في غالب الأحيان على كربونات الكالسيوم الحرة [4]. 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- 2 التقسيم العملي للحجارة الكربونية [12].

المجموعة	نسبة الدولوميت (%)	أقسام
الكلس	من 0 إلى 5	الكلس النموذجي $MgCO_3 > 3\%$ الكلس المغنيزي $MgCO_3 \leq 3\%$
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 $MgCO_3 \leq 45.7\%$ (يظهر في جوار صخور المغنيزيت في بعض الحالات)

2.1.I كلسنة الدولوميت

يستعمل الدولوميت الطبيعي في مجال الخزفيات بعد معالجته حراريا. و ذلك لغرض التخلص من ثاني أكسيد الكربون [13] 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 [14].

1.2.1.I الكلسنة الكلية

وهي الأبسط و الأكثر إستعمالا حيث يتم فيها إستحصال أكسيد المغنيزيوم و أكسيد الكالسيوم إنطلاقا من الدولوميت النقي حسب المعادلة (1-I). لكن عملية التفكك هذه لا تتحقق إلا في حدود 900° م. هذا التفكك يمر بمرحلتين، أولا هما تفكك الدولوميت إلى أكسيد المغنيزيوم و كربونات الكالسيوم إبتداءا من 600° م و ثانيهما تفكك كربونات الكالسيوم إلى أكسيد الكالسيوم إبتداءا من 700° م تقريبا [3].

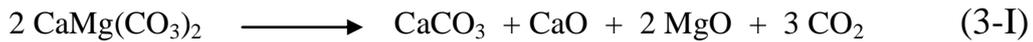
يسمى حاصل هذا التفكك (MgO, CaO) بالدولوما و هي مادة حرارية قاعدية جد مهمة قام الباحث عنون موسى بدراسة تفصيلية لها [15].

2.2.1.I الكلسنة الجزئية

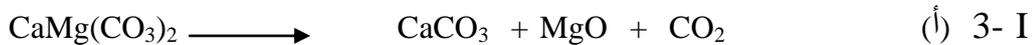
نتوصل إلى كلسنة الدولوميت كلسنة تامة عند ضغط منخفض من CO₂ و في درجات حرارة مرتفعة ما بين 900 و 1000° م [14 ، 16] و يتحقق ذلك عند كلسنة الدولوميت في الهواء [15،17] عند 900° م . أما الحصول على الدولوميت المكلسن كلسنة جزئية فأمر معقد و يحتاج إلى شروط دقيقة من الضغط (CO₂) و درجة الحرارة [14، 16، 18]. حيث أثبت الباحث فيليب أنجلر و رفاقه (PHILIP ENGLER and al) [18] من خلال دراسة تجريبية اعتمدت أساسا على التحليل الحراري التفاضلي ATD و نتائج DRX المرافقة له أن الدولوميت يتفكك مباشرة إلى CaCO₃ و MgO حسب المعادلة (1-I) وذلك تحت ضغط معين من CO₂ (550-650 مل/دقيقة) وفي درجة حرارة تتراوح ما بين 550 و 765° م.



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

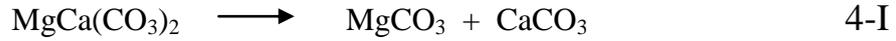


والتي هي عبارة عن تراكم المعادلتين 3-I (أ) و 3-I (ب).





وهذا مقارب لما ورد في [19] الذي يبين تأثير ضغط CO_2 على تفكك الدولوميت حيث أن هذه الأخيرة تتفكك في خطوتين حسب المعادلتين 3-I (أ) و 3-I (ب)، 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 ($P=90\text{atm}$) يتفكك الدولوميت في حوالي 650 م° إلى CaCO_3 و MgCO_3 حسب المعادلة 4-I.



الجدول 3-I القيم النظرية و التجريبية لدرجة حرارة كلسنة CaCO_3 و MgCO_3 .

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

2.I أكسيد المغنيزيوم

يعتبر المغنيزيوم أحد العناصر الأكثر وفرة في القشرة الأرضية. إذ يحتل المرتبة الثالثة بعد الألمنيوم و الحديد و ذلك بنسبة 2% [20]. يتمتع المغنيزيوم بكثافة منخفضة مما يجعل مجال إستعماله واسع جدا. إذ تستخدم سبائكه في صناعة الأجزاء المختلفة و محركات الطائرات و السيارات [19]. و قد عرف كعنصر كيميائي عام 1755م، و تم إستحصله لأول مرة من طرف همفري ديفي عام 1808م [19]. لكن ما يقارب 90% من المغنيزيوم المستخرج يستعمل في التطبيقات الغير المعدنية و أساسا في صناعة الحراريات ذات درجة الحرارة العالية. وأهم هذه المركبات الغير معدنية هو أكسيد المغنيزيوم. وتعود تسميته إلى مدينة تيليسيا (شرق اليونان) و مدينتين غربي آسيا حيث تتركز كربونات المغنيزيوم و التي تعتبر المصدر الأساسي لهذا العنصر.

1.2.I مصادر أكسيد المغنيزيوم

الجدول 4-I يبين أهم مصادر أكسيد المغنيزيوم الطبيعية [21].

الوفرة	نظريا %MgO	الوزن المولي	الصيغة الكيميائية	الإسم التعديني	التسمية العامة
ضعيف	47	84	MgCa(CO ₃) ₂ MgCO ₃	المغنيزيت	الكربونات
جيد جدا	22	184		الدولوميت	
جيدة	14	278	MgCl ₂ KCl 6H ₂ O	كارناليت	الكلوريدات
نادرة	69	58	Mg(OH) ₂	بروسيت	الهيدروكسيدات
ضعيف	29	138	Mg SO ₄	كيسريت	السيلفات
ضعيف	16	246	Mg SO ₄ 7H ₂ O	إبسمت	
ضعيف	16	249	Mg SO ₄ KCl 3H ₂ O	كينت	

2.2.I استخراج أكسيد المغنيزيوم تجريبيا

1/ من المغنيزيت

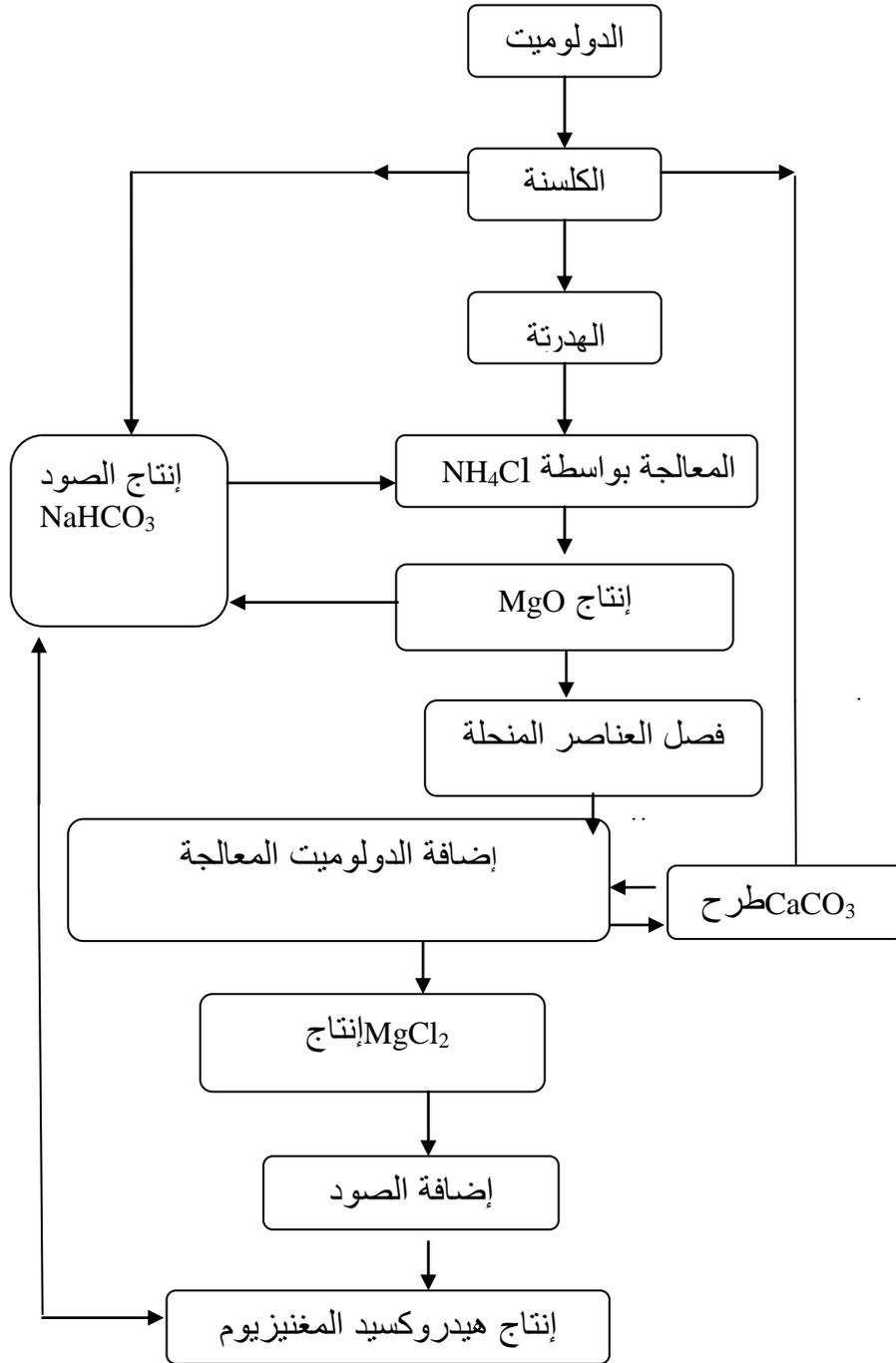
يحرق المغنيزيت الطبيعي MgCO₃ في أفران دوارة. يبدأ المغنيزيت بالتفكك عند درجة حرارة أعلى من 500°م لتعطي ثاني أكسيد المغنيزيوم. إلا أن بنية كربونات المغنيزيوم الخارجية ثابتة حتى الدرجة 800°م لذا تجرى عملية الحرق النظامية و بمرودود جيد يصل حتى 95-97% عند درجة الحرارة 900 إلى 1000 °م [19].

2/ من مياه البحر

هناك طرق مختلفة لإستخراج أكسيد المغنيزيوم من مياه البحر، سايلي (Sailles) 1937، شيسني (Chesney) 1936، دوو (Dow) [3، 22].....
 بوجود مستحلب الدولوما أو هيدروكسيد الكالسيوم يتحول كل من كلور المغنيزيوم و هيدروكسيد الكالسيوم إلى هيدروكسيد المغنيزيوم و كلور الكالسيوم، و بنزع كربونات الكالسيوم المترسبة فإن أكسيد المغنيزيوم يترسب بعد تجفيفه على شكل ملح ميكرو بلور (micro-crstallisé) يغسل ثم يكلسن. إستعمال مستحلب الدولوميت يزداد من مردود العملية لكن الشوائب الموجودة مبدئيا في الدولوميت تترسب مع أكسيد المغنيزيوم المستخرج.

3/ من الدولوميت

رغم تعدد و إختلاف طرق إستخراج أكسيد المغنيزيوم من الدولوميت [19،23،24] تبقى كلها معقدة و مكلفة. نذكر أهمها تلك المنجزة من طرف الباحث سلطاني[23]، حيث إستطاع أن يتحصل عليه بطريقة دورية (الشكل I-1).



الشكل I-1 المخطط العام لطريقة استخراج أكسيد المغنيزيوم من الدولوميت [23].

3.2.I خواص أكسيد المغنيزيوم

أكسيد المغنيزيوم MgO هو مركب أيون- تكافؤ (ion-covalent) درجة تأينه 0.89 [25]، يتبلور في بنية مكعبة مركزية الوجوه (Fm3m) مماثلة لكلور الصوديوم [25،26] فهو عبارة عن شبكتين مكعبتين متداخلتين، إحداهما للمغنيزيوم والأخرى للأكسجين ويضم كل ذرة أكسجين إلى ذرة مغنيزيوم نتحصل على شبكة مكعبة بسيطة (CS). البعد بين كل ذرتين من نفس النوع ($a_0 = 4.20^\circ \text{A}$) [3]. تقدر كثافته بـ $d = 3.581 \text{ A}^\circ$ حيث $a = 4.213 \text{ A}^\circ$ و ذلك بالنسبة لعينة نقية جدا مبلورة في 1800°M خلال 3 ساعات و لكن هذه القيمة تتغير مع تغير نفاوة العينة المدروسة [3]. إن اللون الأصلي لأكسيد المغنيزيوم 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 [27] قيمة تقدر بـ 2825°M لكن هذه القيمة الأكاديمية لا توافق القيمة العملية لأن مركبات المغنيزيوم لا تكون نقية في الحالة العامة و بالتالي تنخفض هذه القيمة لتأخذ القيمة 2000°M . على العموم يمكن تلخيص أهم الخصائص الفيزيائية لأكسيد المغنيزيوم في الجدول التالي:

الجدول 5-I الخواص الفيزيائية الأساسية لبلورة أكسيد المغنيزيوم [25].

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

4.2.I أصناف أكسيد المغنيزيوم

يتحلل المغنيزيت إلى أكسيد المغنيزيوم و ثاني أكسيد الكربون في مجال درجة الحرارة ما بين 600 و 3000 م°، حيث يصنف أكسيد المغنيزيوم إلى أنواع مختلفة عند كل مجال. الحرق العالي (Light burnt) للمغنيزيت يكون بكلسنة كربونات المغنيزيوم إلى أكسيد المغنيزيوم في مجال درجة الحرارة ما بين 600 و 1000 م° ، الحرق الشديد (Hard burnt) للمغنيزيت يكون بكلسنة كربونات المغنيزيوم إلى أكسيد المغنيزيوم في مجال درجة الحرارة ما بين 1100 و 1650 م° ، بينما الحرق المमित (Dead burnt) يكون ما بين 1450 و 2200 م°، أما تذويب المغنيزيت يكون في مجال درجة الحرارة ما بين 2800 و 3000 م° [28].

يبين الجدول 6-I الخواص الكيميائية لمختلف أصناف أكسيد المغنيزيوم [28].

الخواص الكيميائية	الحرق العالي للمغنيزيت	الحرق الشديد للمغنيزيت	الحرق المमित للمغنيزيت	تذويب المغنيزيت
أبعاد البلورات	1 الى 20 ميكرومتر	تتميز بحجم معتدل البلورات	تتميز البلورات بأحجام كبيرة (من 30 الى 120 ميكرو متر)	حجم البلورات كبير البلورة الواحدة تزن 200 غ أو أكثر
الذوبانية في الأحماض	تتمتع بسهولة للذوبان في الأحماض	تذوب بسهولة للذوبان في الأحماض القوية فقط	تتفاعل ببطء شديد مع الأحماض القوية	تتفاعل ببطء شديد مع الأحماض القوية
الهدرته	- تمتص بسهولة H ₂ O و CO ₂ من الجو لتشكيل MgCO ₃ . - هدرته بسهولة في المياه الباردة.	- هدرته ببطء على شكل هيدروكسيد المغنيزيوم	- الهدرته غير سهلة و كذلك التفاعل مع CO ₂	- الهدرته 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

5.2.I هدرته أكسيد المغنيزيوم

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

هدرته أكسيد المغنيزيوم هيدروكسيد المغنيزيوم في المعادلة التالية:



إن تحقيق هذه المعادلة صعب و يحتاج إلى شروط معينة من الحرارة و الضغط، فالتفاعل ماص للحرارة (أنتالبي التفاعل $\Delta H^+ = -81.02 \text{ K j /mol}$) [29]. و يحتاج إلى زمن كاف لتحقيقه، يضاف الماء لأكسيد المغنيزيوم و ذلك بكميات كبيرة لكي يساعد على تحول كامل الأكسيد إلى هيدروكسيد المغنيزيوم، يسخن في الجو (200 °م) في جهاز التجفيف، أظهرت من خلالها نتائج الأشعة السينية تحول أكسيد المغنيزيوم تماما إلى هيدروكسيد المغنيزيوم [30]. تتغير الشبكة البلورية لأكسيد المغنيزيوم عندما يحدث لها تفاعل مع الماء لتأخذ شكل سداسي، إذا سخن الهيدروكسيد فإنه يتحول إلى أكسيد حيث يفصل عنه الماء على شكل بخار، إن تحلل هيدروكسيد المغنيزيوم يتم عند درجة حرارة قدرها 350 °م [25].

3.1 غبار قمانن الاسمنت CKD

ينتج غبار قمانن الاسمنت CKD خلال عملية تصنيع الكلنكر حيث يحتوي على كمية كبيرة من القلويات و الكبريتات و الكلوريدات، يتم اعادة تدوير جزء كبير من CKD مع الاسمنت القلوي و الكبريتات و الكلوريدات المنخفضة كمواد خام في قمانن الاسمنت، وما بقي من CKD يتم طمره. على الرغم من انه في الآونة الأخيرة أصبح CKD منخفض بشكل كبير من خلال التحسن المستمر في عملية تصنيع الاسمنت، ولكن هناك من يزال يدفن كمية كبيرة من CKD. تبذل الجهود حاليا من أجل الاستفادة من CKD بالاقتران مع المنتجات الثانوية الصناعية الأخرى من أجل تطوير مادة ملزمة للمواد الخرسانية المستدامة. يمكن أن يؤدي الاستخدام الفعال ل CKD الى الحد من القضايا البيئية المرتبطة ب CKD في مدافن النفايات [31].

التركيب الكيميائي ل CKD يتغير بين مصانع الاسمنت وداخل كل مصنع للاسمنت مع مرور الوقت، مما أدى الى عدم اليقين في التنبؤ بأدائها كمكون موثوق. الاختلافات الواسعة التي لوحظت في التركيب الكيميائي ل CKD تحد من امكانية تطبيقها كمنتجات ذات قيمة مضافة. تكون نسبة كمية الكبريتات و القلويات و محتويات الجير الحر في CKD عالية ما بين 6 و 8 و 30% على التوالي [32]. تلعب القلويات الموجودة في CKD دورا مهما في تنشيط المعادن المحتوية على الألوموسيليكات و الرماد المتطاير و الخبث ، عندما يتم استخدام CKD

كمكون رئيسي في هذه الأنظمة الموثوقة. في الواقع استخدمت القلويات التجارية تقليدياً في تفعيل الألومينوسيليكات التي تحتوي على هذه المواد [33-37]. بالإضافة إلى ذلك قد يكون وجود الجيرو الكبريتات الكالسيوم الحرة أيضاً بمثابة محفزات للألومينوسيليكات [38-40]. بشكل عام، احتواء الـ CKD على مزيج من هذه المحفزات يؤدي إلى نظام جيد مع خصائص ميكانيكية مواتية عند استخدامها بالتزامن مع الرماد المتطاير و الخبث. وقد أظهرت الدراسات الحديثة إلى نتائج إيجابية في الواقع تدعم هذه الفرضية [41-46].

الفصل الثاني

مدخل في الخرفيات ذات

الرابطة الكيميائية الفوسفاتية

مدخل في الخزفيات ذات الرابطة الكيميائية الفوسفاتية

1.II الخزفيات و الاسمنت الهيدروليكي

الخزفيات والاسمنت الهيدروليكي هما فئتان رئيسيتان من المواد الصلبة الغير عضوية التي يصنعها الانسان وشائعة الاستخدام [47]، تتشكل الخزفيات عن طريق ضغط المساحيق واندماجها عند درجات حرارة عالية الى عالية جدا تتراوح ما بين 700 الى 2000 م°، تتشكل خزفيات صلبة وكثيفة ومقاومة للتآكل. لهذه المواد تطبيقات عديدة منها تطبيقات في الطوب والفخار والمنتجات الحرارية للألومنيوم والزر كونيا والمغنيسيا والموصلات الفائقة العالية الحرارة. هناك خزفيات مسامية مثل المرشحات والأغشية التي يتم تصنيعها وادخال المسامية فيها عن قصد. بشكل عام، نجد الطور الزجاجي في الخزفيات الشديدة التبلور. إذا كان الطور الزجاجي هو السائد فإنها تسمى الخزفيات الزجاجية.

الاسمنت الهيدروليكي هو فئة من المواد المهمة من الناحية التكنولوجية، ومن الأمثلة على ذلك الاسمنت البرتلندي ، و ألومينات الكالسيوم و جص باريس. تتصلب في درجة حرارة الغرفة عند خلط مسحوقها بالماء، تتكون كتلة صلبة ذات قوة ضغط كافية ويمكن استخدامها كمواد هيكلية، هيكلها غير متبلور بشكل عام. الاسمنت الهيدروليكي هو مثال ممتاز على الترابط الكيميائي المتسارع، تتشكل الروابط الهيدروجينية في هذه المواد عن طريق تفاعل كيميائي عند اضافة الماء الى المسحوق. تختلف هذه الروابط عن الروابط الموجودة في الخزفيات حيث تتحد المساحيق عند درجة الحرارة العالية. الاسمنت البرتلندي هو الاسمنت الهيدروليكي الأكثر شيوعا، يتكون خليط الخبث من مساحيق الحجر الجيري و الرمل و أكسيد الحديد و المواد المضافة الأخرى عند درجة حرارة عالية جدا ≈ 1500 م°. يتم خلطه بالماء لتشكيل مراحل الترابط المائي من ثنائي الكالسيوم و سلكيات ثلاثي الكالسيوم (Ca_2SiO_4 و Ca_3SiO_5) و ألومينات الكالسيوم ($Ca_2Al_2O_6$) و ألومينوفريت الكالسيوم $Ca_4(Fe_{1-x}Al_x)O_5$. عندما يتم خلط هذا الاسمنت بالرمل والحصى تتشكل الخرسانة الاسمنتية المستخدمة في البناء. في العادة يحدث الترابط الأولي في غضون ساعات قليلة، لكن المعالجة البطيئة تحدث في أسابيع لاكتساب القوة الكاملة. وبالتالي الفرق الرئيسي بين الخزفيات والاسمنت هو كيفية انتاجها، المواد التي تخضع للمعالجة الحرارية الشديدة لتوحيدها هي الخزفيات بينما التي تشكلت عن طريق تفاعل كيميائي في درجة حرارة الغرفة هي الاسمنت، ومع ذلك فان الفرق بين الخزفيات والاسمنت يتجاوز هذا التعريف. ومن جهة أخرى فان التمييز بين الخزفيات والاسمنت يتعلق بالروابط بين الأطراف التي تربطهما معا وتوفر القوة اللازمة. يرتبط الاسمنت الهيدروليكي بقوى Van der Waals، بينما تتكون الخزفيات اما من روابط أيونية أو تساهمية بين جزيئاتها، تعد الروابط الأيونية والتساهمية أقوى من روابط Van der Waals حيث تتمتع الخزفيات بقوة أفضل من الاسمنت، الفرق الرئيسي الآخر بين

الخزفيات والاسمنت الهيدروليكي هو المسامية، تكون الخزفيات كثيفة ما لم يتطلب تطبيقها درجة معينة من المسامية، أما الاسمنت الهيدروليكي مسامي بطبيعته أقل من 1 % من الحجم لأفضل خزفيات ومن 15 إلى 20% من حجم الاسمنت. تتحمل الخزفيات درجات حرارة عالية جدا ومقاومة للتآكل في نطاق واسع من درجة الحموضة، بينما يصنع الاسمنت في درجة حرارة المحيط ويتأثر بدرجة الحرارة المرتفعة والبيئة الحمضية. بالمقارنة مع الاسمنت، فان الخزفيات أعلى وبالتالي يتم انتاج الاسمنت بكميات كبيرة باستثناء عدد قليل من المنتجات مثل الطوبه هي منتجات خاصة.

2.II الخزفيات المرتبطة كيميائيا كمنتجات وسيطة

لا يغطي التمييز بين الخزفيات والاسمنت الهيدروليكي العديد من المنتجات التي تم انتاجها بواسطة البحث في المواد وذلك في الخمسين عاما الماضية. يتم تصنيع بعض هذه المنتجات، أولا عن طريق المعالجة الحرارية الجزئية ثم يتم وضعها مثل الاسمنت. توجد منتجات مصنوعة مثل الاسمنت لكن بنيتها تشبه الخزفيات، لأن آلية الترابط فيها تساهمية وأيونية. لديها مقاومة انضغاط أعلى مقارنة بالاسمنت الهيدروليكي وهي أقل مقاومة للتآكل. وخير مثال على ذلك الاسمنت المقاوم للحرارة [48]. يتم خلط الاسمنت عالي الألومينا مع مساحيق مقاومة للحرارة مثل الألومينا على شكل أكسيد الألومنيوم (Al_2O_3) الذي يتم صبه في موضعه، وتجفيفه وتصلبه، ثم اطلاقه لصنع الخزفيات. يوجد منتج آخر يقع بين الاسمنت و الخزفيات هو اسمنت FUETAP المستخدم في تغليف النفايات النووية [49]. يتم تشكيل هذا الاسمنت الكثيف عن طريق الضغط الساخن، أعطى Roy اسم (CBCs) على الخزفيات ذات الرابطة الكيميائية [50]. الجيوبوليمر هي نوع آخر من المنتجات التي تقع بين الاسمنت والخزفيات [51]. يتشكل الجيوبوليمر عن طريق المعالجة الحرارية للكاولان الذي يحدث بشكل طبيعي (الطين الغني بالألومينا) في الميناكاولان. يتم تفاعل الميناكاولان مع الهيدروكسيد القلوي أو سيليكات الصوديوم لتشكل كتلة صلبة تشبه الصخور. على الرغم من هذا المنتج يتشكل مثل الاسمنت، الا أن خصائصه تشبه الخزفيات الملبدة. هذه الامثلة على CBCs ليست سوى أمثلة قليلة لمثل هذه الفئة من المواد، تشترك هذه المواد في خصائص الاسمنت والخزفيات من خلال التفاعلات الحمضية القاعدية.

3.II الاسمنت الحمضي القاعدي CBCs

يتشكل الاسمنت الحمضي القاعدي عند درجة حرارة الغرفة ولكنه يظهر خصائص مشابهة لخصائص الخزفيات. ينتج عن طريق تفاعل الحمض مع القاعدة، عادة ما ينتج عن هذا التفاعل راسب غير متماسك. ومع ذلك إذا تم التحكم في معدل التفاعل بشكل صحيح بين بعض الأحماض والقواعد،

يمكن أن تتطور الروابط المتماسكة بين الأجزاء المترسبة التي ستتمو إلى هياكل بلورية وتشكل خزفا. لدى Wilson و Nicholson [52] مراجعة ممتازة للإسمنت الحمضي القاعدي في كتابهما الذي يحمل نفس العنوان، يناقشان الأنواع الثلاثة التالية: الإسمنت المرتبط بالفوسفات، البولوالكينات، و الأوكسالت.

1.3.II الاسمنت المتعدد الأيونات Polyalkenoate Cement

هذا الإسمنت هو نوع من أنواع الإسمنت البوليمرية (polymeric) التي تتكون من ترابط البوليونات polyions (or macroions) وهي الأيونات ذات الكاتيونات الصغيرة التي تسمى المضاضات. ومن الأمثلة الجيدة على ذلك الإسمنت المتعدد الكربوكسيل [53]، الإسمنت الشاردي الزجاجي [54] و الإسمنت المتعدد الفوسفات [55، 56]..... الخ

2.3.II الاسمنت الأوكسالت Oxysalt Cements

اسمنت أكسي كلوريد وأكسي سيلفات فئة أخرى من الإسمنت الحمضي القاعدي. تتشكل عن طريق تفاعل معدن الأكسيد مثل أكسيد المغنيزيوم مع الكلوريد أو معدن الكبريتات في وجود الماء. يحتوي اسمنت الأوكسي كلوريد على عدة مراحل أهمها هي مرحلة الأوكسيسالت الأحادية الطور الغير قابلة للذوبان في الماء، وبالتالي فهي مناسبة للتطبيقات الخارجية مثل المواد الانشائية. من الناحية العملية كان تصنيع المواد أحادية الطور أمرا صعبا. يتم انتاج الكلوريدات والكبريتات كمرحل ثانوية، مما يجعل هذا الاسمنت قابل للترشيح في الماء لهذا كان استخدامها محدودا ومع ذلك هذا لا يعني أن امكاناتها محدودة، إذ تم العثور على بعض التطبيقات المتخصصة لهذه المواد كما في حالة الخزفيات المرتبطة بالفوسفات.

3.3.II الخزفيات ذات الرابطة الفوسفاتية

ينتج الخزف المرتبط بالفوسفات مثل الاسمنت لكن هيكله وخصائصه تشبه الخزفيات، هذه المواد صلبة وسريعة الاعداد. تتشكل عن طريق تفاعل الكاتيونات المعدنية مع الأنيونات الفوسفاتية، تم تحقيق هذا التفاعل بخلط مانح كاتيون بشكل عام أكسيد مثل أكسيد المغنيزيوم أو الزنك، أما مع حمض الفوسفوريك أو حمض الفوسفات مثل محلول فوسفات الأمونيوم. في البداية كان الدافع وراء تطوير هذا الاسمنت هو تلبية الحاجة إلى اسمنت جيد للأسنان، ولكن هذه المنتجات تجد الآن تطبيقات في مجالات متنوعة تشمل الخزفيات الانشائية وادارة النفايات والتقيب عن النفط والتكميلات للخزفيات

الحيوية. الميزة الوحيدة الرائعة مع الخزفيات المرتبطة بالفوسفات في تطبيقات المواد الحيوية أو طب الاسنان في أيونات الفوسفات هو هيكلها. تحتوي العظام على فوسفات الكالسيوم، وبالتالي فإن الخزفيات المرتبطة بالفوسفات متوافق حيويًا بشكل عام مع العظام. للخزفيات المرتبطة بالفوسفات العديد من المزايا على الاسمنت، على عكس الاسمنت المتعدد الألكينات فإن الخزف القائم على الفوسفات غير عضوي وغير سام. حفزت هذه الصفات على إجراء مزيد من البحث في المواد المرتبطة بالفوسفات لتثبيت النفايات المشعة والخطرة في مختبر الأرجون [57]. لفتت هذه البحوث أيضًا انتباه الباحثين للعديد من التطبيقات الأخرى. دفع هذا الاهتمام مجموعة المؤلفين في الأرجون إلى تطوير غير قياسي لتشكيل الخزفيات على أساس محلول كيميائي والديناميكا الحرارية. أدت الرؤية الأعمق التي اكتسبها هذا البحث إلى التعميمات حول تكوين الخزفيات باستخدام أكاسيد المعادن غير المغنزيوم والزنك.

II.4 الخزفيات الفوسفومغنيزية

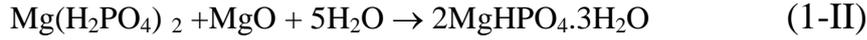
على عكس اسمنت السيليكوفوسفات فإن اسمنت فوسفات المغنزيوم شديد التبلور عند درجة حرارة الغرفة، ومن ثم يمكن تسميته بالخزف بدلًا من الاسمنت. تم تطوير العديد من الخزفيات القائمة على المغنزيوم والفوسفات لاستخدامه في المواد الهيكلية خلال النصف الثاني من القرن الماضي. ويشمل هذا الجص، خزف فوسفات الأمونيوم المغنزيوم لإصلاح السريع للطرق في المناطق الباردة، وإصلاح الأرضيات الصناعية ومدارج المطارات [58]، وخزف فوسفات البوتاسيوم المغنزيوم لتثبيت وتصلب النفايات المشعة والخطرة منخفضة المستوى [59]. كما ظهرت بعض المنتجات التجارية في الأسواق الأمريكية والأوروبية. تم اكتشاف الخزف القائم على الفوسفات والمغنزيوم لأول مرة خلال 1939-1940 من قبل Earnshaw [60،61] كمادة استثمارية لسبائك الصب. كما تم إصدار العديد من براءات الاختراع في أوروبا والولايات المتحدة على مواد مماثلة [62-63]، حيث يتفاعل أكسيد المغنزيوم مع حمض الفوسفوريك أو خامس أكسيد الفوسفور (P_2O_5). يكون التفاعل سريع جدًا وبالتالي لا يتيح سوى القليل جدًا من وقت العمل، بالإضافة إلى ذلك فهي قابلة للذوبان في الماء وبالتالي فهي غير عملية لتطبيق المواد الانشائية [64]. يتشكل طور فوسفات هيدروجين المغنزيوم القابل للذوبان في الماء $[Mg(H_2PO_4)_2 \cdot nH_2O]$. يمكن تشكيل خزفيات عملية مع قابلية ذوبان منخفضة للغاية بواسطة كاتيون إضافي يتم توفيره على شكل فوسفات غير قابل للذوبان. هذا الكاتيون يحل محل الهيدروجين في جزء $Mg(H_2PO_4)_2$ من المركب. توفره الأملاح مثل فوسفات الأمونيوم أحادي أو ثنائي الهيدروجين [64،66] أو بولي فوسفات الأمونيوم [67] أو هيدروفوسفات الألمنيوم

[64- 68] أو بولي فوسفات الصوديوم [69] أو فوسفات ثنائي هيدروجين البوتاسيوم [59] الكاتيون الاضافي الضروري. ينج هذا الخزف من تفاعل أكسيد المغنيزيوم MgO المكلسن مع محلول حمض الفوسفوريك أو حمض الفوسفات. يكون هذا التفاعل سريع والنتج يكون مماثل لذلك الموجود خزفيات فوسفات الزنك وهي على الصيغ التالية $MgXPO_4 \cdot nH_2O$ أو $Mg(X_2PO_4) \cdot nH_2O$ حيث X هي الهيدروجين (H) ، الأمونيوم (NH_4) ، الصوديوم (Na) ، أو البوتاسيوم (K) . يبين الجدول II - 1 مختلف الاطوار التي تظهر في هذا الاسمنت.

الجدول II - 1 مختلف الاطوار التي تظهر في هذا الاسمنت.

النظام الملاحظ	الصيغة الكيميائية	الإسم
(MgO-H ₃ PO ₄)	Mg (H ₂ PO ₄) ₂ ·4H ₂ O [78]	
(MgO-H ₃ PO ₄)	Mg (H ₂ PO ₄) ₂ ·2H ₂ O [78]	
(MgO-MAP)(MgO-DAP)(MgO-APP)	MgNH ₄ PO ₄ ·6H ₂ O [75 -70]	Struvite
(MgO-MAP)	Mg(NH ₄) ₂ (HPO ₄) ₂ ·4H ₂ O [75 -72]	Schertelite
(MgO-MAP)	MgNH ₄ PO ₄ ·H ₂ O [75 -72]	Dittmarite
(MgO-MAP)(MgO-APP)(MgO-AOP)	MgHPO ₄ ·3H ₂ O [70]	Newberyite
(MgO-H ₃ PO ₄)	MgHPO ₄	
(MgO-AOP)	MgHPO ₄ ·7H ₂ O	Phosphorroesslerite
(MgO-AOP)	MgHPO ₄ ·nH ₂ O (n≤2) [71]	Hayesite
(MgO-H ₃ PO ₄)	Mg (H ₂ PO ₄) ₂	
(MgO-DAP)(MgO-APP)	Mg ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O [64]	
(MgO-AOP)	Al ₂ PO ₄ ·2H ₂ O أو Al ₂ PO ₄ ·nH ₂ O	Variscite

من بين الأطوار المدرجة في الجدول 1-II، Struvite، Newberyite، فوسفات المغنيزيوم و البوتاسيوم حيث فوسفات المغنيزيوم هي الأكثر استقراراً، أما المرحتان الأوليتان في الجدول 1-II قابلة للذوبان في الماء [59]. تتشكل عندما يتفاعل المغنيزيوم مباشرة مع حمض الفوسفوريك و مع ذلك، إذا تم هذا التفاعل باستخدام كمية صغيرة من حمض البوريك (أقل من 1 % من وزن MgO) فإن هذه الأطوار تتحول إلى Newberyite غير قابل للذوبان ويتم تمثيل هذا التحويل بواسطة التفاعل التالي :

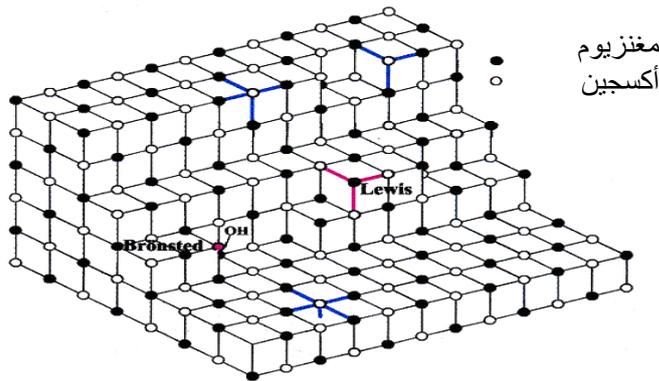


هذا التفاعل شائع جداً في هذه الخزفيات على سبيل المثال أظهر Abdelrazig وزملاؤه [80-82] أن تكوين الستروفيت في خزفيات فوسفات الأمونيوم المغنيزيوم يحدث بطريقة تدريجية. في البداية يتكون Schertelite ولكن مع استمرار المعالجة ينتج عن تفاعل Schertelite مع مادة MgO الزائدة Struvite و Dittmarite. في حالة توفر كمية كافية من الماء، يستمر التفاعل لتشكيل ستروفيت سداسي الهيدرات. يشير هذا التفاعل إلى أن المعالجة تنتج الأطوار الأكثر تباتاً في تركيبة معينة، ويتحكم توفر كمية زائدة من MgO والماء في تكوين المنتج النهائي، كما توصل Sarkar [76-77] إلى نتيجة مماثلة.

5.II مختلف المركبات الداخلة في تشكيل الروابط الفوسفومغنيزية

1.5.II المركب القاعدي

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



الشكل 1-II البنية البلورية لأكسيد المغنيزيوم

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 ، $CaMgSiO_4$ ، $MgAl_2O_4$ ، $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ [78].

2.5.II المركبات الحمضية

يبين الجدول 2-II مختلف الأحماض المستعملة مع المغنيزيت، يتفاعل كل مركب بصورة مختلفة معه. المركب الفوسفاتي الأكثر استعمالا هو فوسفات monoammoniacal وكذلك أرثو فوسفات الألمنيوم وبوليفوسفات الصوديوم (polyphosphate de sodium) [79].

الجدول 2-II الأحماض المستعملة في الروابط الفوسفومغنيزية.

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

3.5.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 [25].

4.5.II المواد الرابطة (fillers)

تلعب المواد الرابطة دور كبير في الخواص الكيميائية لهذه المواد وتعتبر مثل الخامل، يحل رماد التطاير محل الرمل في المركب SET45 لتحسين الخصائص الميكانيكية [25]، حيث أنه يتفاعل أيضا مع حمض فوسفات الألمنيوم لتشكيل مادة صلبة.

5.5.II مؤخرات التصلب (Les retardateurs de prise)

تستعمل مؤخرات التصلب في الإسمنت القائم على الفوسفات، والمركبات المبطئة عند تكون بلورات فوسفات المغنيزيوم هي [25]:

- ديكأوكسو تريفسفات الصوديوم (decaxotriphosphate de sodium) ($\text{Na}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$)، بيروفوسفات التيتروصوديوم (le pyrophosphate de tetrasodium) أو (l'hexamétaphosphate de sodium).
- بورات الصوديوم أو حمض البوريك ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) (le borax).
- كلوريد الصوديوم (le chlorure de sodium).
- حمض التاتريك (Tartrique).
- حمض السيتريك (Citrique).
- حمض الـ Acetohydroxamique.
- معادن الأرض القلوية والأمونيوم.
- أحماض الفلوريد القلوية.
- . Drewgard 4006 ، Millsperser 956 ، Acumer 1000

6.II مختلف الأنظمة التي تظهر في الإسمنت الفوسفومغنيزي

يبين الجدول 3-II مختلف الأنظمة التي تظهر في الإسمنت الفوسفومغنيزي.

الجدول II-3 مختلف الأنظمة التي تظهر في الإسمنت الفوسفومغنيزي.

ملاحظة الأطوار $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$ و $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ و $Mg(NH_4)_2(HPO_4)_2 \cdot 4H_2O$.	MgO-MAP
ملاحظة الطورين $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ و $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$. استعمالاته: - تحضير المواد الحرارية. - طلاء الأسطح ضد الحرائق. ملاحظة: التفاعلات جد ضعيفة مع MAP.	MgO-DAP
ملاحظة الطورين $MgHPO_4$ و $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot nH_2O$ ($n=0, 2, 4$) [80].	MgO- H_3PO_4
ملاحظة الطور $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$. تستعمل محاليل APP في الأسمدة الزراعية.	MgO-APP
ملاحظة الأطوار - $AlPO_4 \cdot xH_2O$ و $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ [80]. - $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$ مع وجود فائض من الماء. - $MgHPO_4 \cdot nH_2O$ ($n < 2$) مع قليل من الماء. استعمالاته: مواد صلبة ولا يذوب حتى $1000^\circ C$.	MgO-AOP
لا يظهر أي طور ماعدا بقايا MgO [81]. استعمالاته: يعدل مشكل تحرير أمونيوم النظام القائم على فوسفات الأمونيوم.	MgO-phosphate de sodium
لا يظهر أي طور ماعدا بقايا MgO [81]. تكون n أقل من 10. كلما زادت n زادت سرعة التصلب ومنها تزيد المقاومة الميكانيكية.	MgO-($NaPO_3$) _n

7.II مميزات الإسمنت المتحصل عليه**1.7.II الانتقال من الطور الغروي إلى طور التصلب****1.1.7.II 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 [25].

2.1.7.II الدراسة المجهرية

يرى الباحثون أن ظاهرة التصلب ناتجة من تفاعل حمض- قاعدة، حيث يتبلور ليكون رابطة فوسفاتية لا تذوب. لاحظ Sarma و Neiman [82] بعد ساعتين من مزج أكسيد المغنزيوم وفوسفات الأمونيوم جزيئات غروية مع روابط من نوع هلامي حول حبيبات الـ MgO الزائدة، هذه الجزيئات تشكل النواة $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ والتي تحيط بها مجموعات $(MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O)_n$ على شكل سلسلة دائرية والمجموعات $NH_4H_2PO_4$ ذات الصلة بالروابط الهيدروجينية خلال التصلب، حيث يعيد هذا الهلام ترتيب نفسه لتشكيل شبكة بلورية.

مزج كل من Kukacka و Sugama أكسيد المغنزيوم مع بوليفوسفات الأمونيوم (polyphosphate 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.

3.1.7.II 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-4 تأثير درجة الحرارة الداخلية على زمن التماسك، الإسمنت من نوع (FEBSET45) [83].

الجدول II-4 تأثير درجة الحرارة الداخلية على زمن التماسك، الإسمنت من نوع (FEBSET45) [83].

درجة الحرارة الداخلية (م°)	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 [83].

2.7.II دراسة تصلب المواد

1.2.7.II المقاومة الميكانيكية

تتميز الروابط الفوسفومغنيزية بتطور سريع في المقاومة، لوحظ في الإسمنت FEBSET45 زيادة المقاومة الميكانيكية مع الزمن، وهذا ما يبينه الجدول II-5.

الجدول II-5 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 (coefficient 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 [25].

تؤثر كمية ماء الخلط مباشرة على مقاومة الضغط، يبين الجدول II-6 تأثير كمية الماء على مقاومة الضغط لكل من FEBSET45 و SET45.

الجدول II-6 تأثير كمية الماء على مقاومة الضغط لكل من SET45 و FEBSET45.

المنتج	FEBSET45	FEBSET45	SET45	SET45	SET45	SET45	SET45
E/S	1/16	1/8	1/18	1/12	1/12	1/18	1/10
مدة الهدرته	28 يوم	28 يوم	1 ساعة	1 ساعة	1 ساعة	1 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.

II.2.2.7 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 [83]. قبل القيام بإصلاح الخرسانة، يجب أولاً تنظيف السطح قبل وضع الإسمنت.

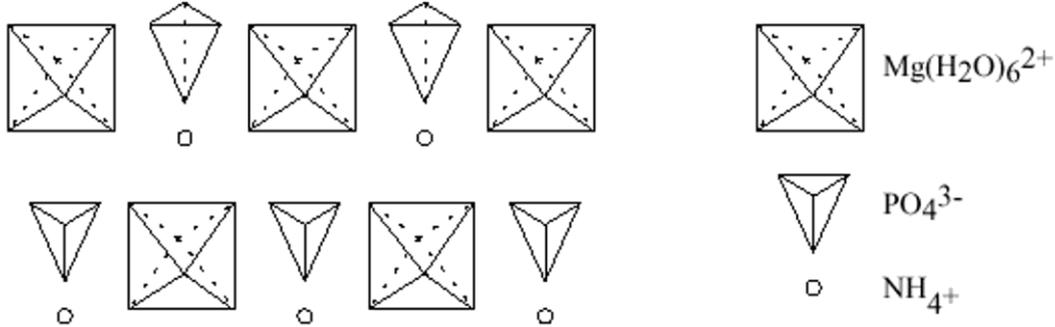
II.8 بلورة الستروفيت (الـ Struvite)

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

II.1.8 بنية الستروفيت

يمكن أن نجد بلورات الستروفيت في الطبيعة، واكتشفت لأول مرة عام 1848م من طرف الجيولوجي السويدي إيلكس (Ulex). تكون بنية الستروفيت على شكل بلورات أحادية البعد (équadimensionnels) وصغيرة 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} [84].

كما تكون هذه البنية رباعية الأسطح في PO_4^{3-} و ثمانية الأسطح في $Mg(H_2O)_6^{2+}$ حيث 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 أكسجين 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 حيث لا توجد أي رابطة هيدروجينية مع جزيئات الماء في نفس السطح [85]. يوفر كل جزيء من الماء رابطتين هيدروجينيتين قصيرتين مع ذرات الأكسجين لمجموعة الفوسفات.

2.8.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 المغنيزيوم الثلاثية الأبعاد لأنه ينبغي أن تأخذ عدة طبقات قبل التراص التام للجزيئات مع عدد عقد الستروفيت [86].

9.II الخصائص الفيزيائية للإسمنت الفوسفومغنيزي

قام K.SARKAR [77] بخلط كل من أكسيد المغنيزيوم مع محلول امونيوم دي هيدروجين فوسفات، حيث لاحظ تكون كتلة بيضاء في مدة قدرها 15 دقيقة عند درجة حرارة الغرفة، حيث لوحظ ظهور طور واحد وهو طور الستروفيت $(NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O)$.

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



حيث تفقد بنية الستروفيت كل من جزيئات H_2O و NH_3 . لوحظ عند تسخين بلورة الستروفيت في الماء عند درجة حرارة قدرها 55°م في مدة قدرها 5 أيام تكاثف الماء دون أن تظهر أي علامة على التحلل [77]. يبدو أن طور الستروفيت لا يستقر عند ارتفاع درجة الحرارة ابتداءً من 55°م مع فقدان التبلور، عندما يغلي طور الستروفيت في الماء الزائد يتحول إلى طور الديتمريت (dittmarite) حيث يكون هذا الطور أكثر استقراراً عند ارتفاع درجة الحرارة التي تصل إلى 150°م (درجة حرارة بداية تفكك طور الديتمريت).

لقد قام كل من Daniel و Marcio بدراسة تأثير إضافة مسحوق الغبار (النفائيات) على الإسمنت الفوسفومغنيزي، حيث لاحظا عند تحليلهما لبنية هذا الإسمنت عدم تشكل أي طور جديد. 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) [96].

10.II استعمالات الإسمنت الفوسفومغنيزي

يستعمل الإسمنت الفوسفومغنيزي في مجالات واسعة، كانت مجالات تطبيقاته خاصة في الترميم السريع للأماكن المراد إصلاحها [77-87]، هناك عدة تطبيقات نذكر منها:

- الإصلاحات السريعة على الجسور.
- إصلاح تشققات الأرصفة.
- إصلاح سلالم ومناطق 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 مطياف رامان و فحص البنية المجهرية بواسطة المجهر الالكتروني. تهدف هذه الدراسة وكذا مختلف هذه التحاليل لمعرفة تركيب المواد المستخدمة، كما يتم التطرق إلى مختلف الطرق التجريبية المتبعة و كذا بعض الأجهزة المستعملة.

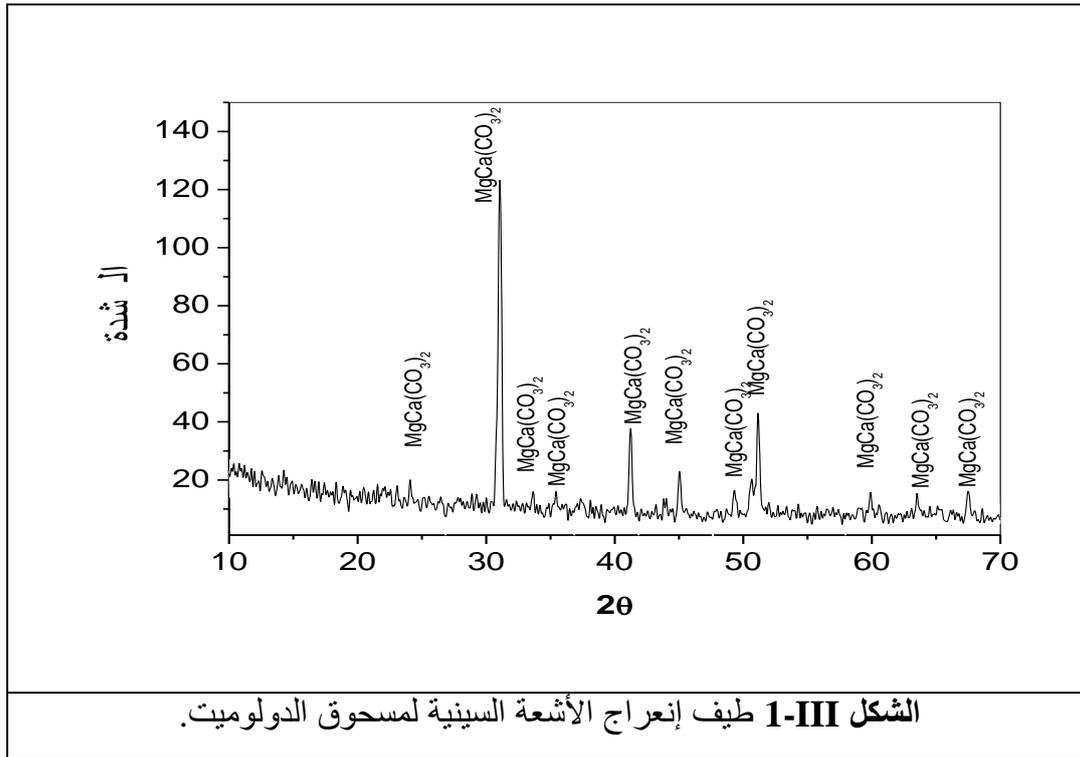
1.III دراسة المواد الأولية

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 1-III أما عن طيف الأشعة السينية لمادة الدولوميت $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ ممثل في الشكل 1-III، عملية فحص هذا المخطط أظهرت أن كل خطوط الانعراج تابعة لمادة الدولوميت.

الجدول 1-III نسبة الشوائب من الأكاسيد المتواجدة في الدولوميت [88].

Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	نسبة الشوائب
0.02	0.00	0.02	0.05	% وزنا



2.1.III غبار قمائن الاسمنت

غبار قمائن الاسمنت CKD هو منتج ثانوي للإسمنت وتم الحصول عليه من مصنع الاسمنت لولاية قسنطينة. انها مادة مسحوقة ناعما ذات حجم موحد نسبيا مماثلة للإسمنت البرتلندي. و تتألف من جزيئات صغيرة الحجم يتم جمعها من المترسبات الكهروستاتيكية أثناء انتاج الاسمنت البرتلندي. تقدر كتلته الحجمية حوالي 1.45 غرام/متر مكعب وأقصى حجم للجزيئات هو 10ميكرومتر يمثل الجدول-2III التحليل الكيميائي لغبار قمائن الاسمنت CKD.

الجدول III-2 التحليل الكيميائي لغبار قمائن الاسمنت CKD.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	P ₂ O ₃	Cl
24.3	7.1	5.7	68.1	4.0	1.3	1.4	0.7	0.4	1.2	0.6	0.1

3.1.III الإضافات

استعملنا في هذا البحث بعض الإضافات، لكل واحد منها خواصه وهم:

1.3.1.III فوسفات ثنائي الهيدروجين 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 لفوسفات ثنائي الهيدروجين [89].

الجدول 3-III الخصائص الفيزيائية والكيميائية لفوسفات ثنائي الهيدروجين.

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

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

2.3.1.III بورات الصوديوم $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$

يكون على شكل بلورات صلبة الشكل III-2، وهو عبارة عن معدن البور، ويسمى أيضا

(Borax)

يعمل بورات الصوديوم على إنقاص سرعة التفاعلات. يلخص الجدول التالي أهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية لبورات الصوديوم [89].



الشكل III-2 بلورات بور الصوديوم [89].

الجدول III-4 الخواص الفيزيائية و الكيميائية لبور الصوديوم.

الصيغة الجزيئية	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O
الكتلة المولية	381.37 غ/مول
درجة الانصهار	75°م
درجة الغليان	320°م
الذوبانية في الماء	5.1 غ/100 مل (20°م)
الكتلة الحجمية	1.73

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

III. 3.3.1 حمض الفوسفوريك H₃PO₄

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، حمض الفوسفوريك هو حمض ثلاثي الوظيفة، حيث يحدث لكل هيدروجين إمهاة فنتشكل 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.

الجدول III-5 الخواص الفيزيائية و الكيميائية لحمض الفوسفوريك.

الكتلة المولية	98.0 غ/مول
الصيغة الجزيئية	H ₃ PO ₄
الكثافة	1.834 غ/سم ³ عند 18° م في الحالة الصلبة
الانحلالية في الماء	ينحل بشكل جيد في الماء
الانحلالية في المحاليل الأخرى	ينحل بشكل جيد في الكحول
درجة الإنصهار	42.35° م
درجة الغليان	158° م

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

III.4.3.1 كلور المغنزيوم MgCl₂

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.

يلخص الجدول التالي بعض الخواص الفيزيائية والكيميائية لكلور المغنزيوم.

الجدول III-6 الخواص الفيزيائية و الكيميائية لكور المغنزيوم.

الكتلة المولية	(solide anhydre) 95.211 غ/مول (solide hexahydrate) 203.31 غ/مول
الكثافة	2.32 (solide anhydre) 1.56 (solide hexahydrate)
الانحلالية في الماء	54.2 غ/100 سم ³ (20° م)
الانحلالية في الكحول	7.4 غ/100 سم ³ (30° م)
درجة الإنصهار	714° م
درجة الغليان	1412° م
الصيغة الكيميائية	MgCl ₂ (anhydre) MgCl ₂ .6H ₂ O (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 94.3 غ/مول .

III.3.1.5 كبريتات (سيلفات) المغنزيوم MgSO₄

هو عبارة عن مركب كيميائي يطلق عليه إسم الملح الإنجليزي (Sel d'Epsom) أو الملح المر

(Sel amer). يتواجد هذا الملح على شكل مهدرته وغير مهدرته. يبين الجدول التالي الخواص الكيميائية

والفيزيائية لكبريتات المغنزيوم.

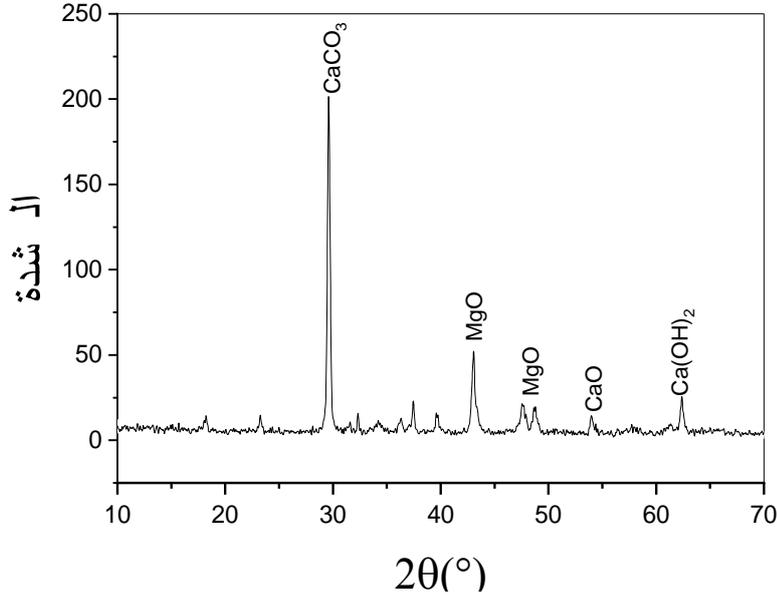
الجدول 7-III الخواص الفيزيائية والكيميائية لكبريتات المغنيزيوم.

MgSO ₄	الصيغة الجزيئية
120.368761 غ/مول	الكتلة المولية
Mg:20.19%, O:53.17%, S:26.64%	
1124 م°	درجة حرارة الانصهار
25.5 غ/مل، 20 م°	الذوبانية في الماء
2.66 غ/مل	الكتلة الحجمية

2.III الطرق التجريبية المتبعة

1.2.III كلسنة الدولوميت

يتم في هذا العمل الاعتماد على الكلسنة الجزيئية للدولوميت، (العمل الذي قامت به قرفة في مذكرة الماجستير) [88]. وذلك للحصول على MgO و CaCO₃، نقوم بسحق الدولوميت يدويا للحصول على حبيبات ذات قطر أقل من 50 ميكرومتر، ثم سحقها في جهاز السحق لمدة ساعتين مع استعمال الماء لتسهيل عملية السحق، و بعدها نقوم بكلسنتها تحت شروط معينة، حيث نضع 5 غ من الدولوميت في إناء مغطى ذو قاعدة قدرها 5 سم و ارتفاع قدره 5 سم في الفرن عند 720 م° لمدة ساعة و نصف. تم اختيار درجة حرارة الكلسنة للدولوما بناء على دراسة التحلل التي تسمح لنا بالحصول على أقصى عائد تحلل في الظروف المثلى، بينما يتحلل كربونات المغنيزيوم على شكل أكسيد بسيط على عكس كربونات الكالسيوم التي تبقى على نفس الحالة. يبين الشكل 3-III طيف الأشعة السينية للدولوما المتحصل عليها حيث نلاحظ وجود MgO و CaO و CaCO₃ و Ca(OH)₂. قد ينتج Ca(OH)₂ عن تحول CaO لتخزين المسحوق لأكثر من شهرين. علاوة على ذلك، تم اجراء تقييم تفاعل MgO بطريقة تفاعلية متسارعة [90]، حيث تم خلط 5 غ من الدولوما أو الدولوميت ووضعها في 100 مل من محلول حمض الأسيتيك (1.0 مول/ل). تم تحديد معامل التفاعل (RMgO) على أنه الزمن بالتانوية للوصول الى المحلول الحمضي تماما عند درجة الحموضة PH=7، لذلك يمكن أن تؤدي العملية المعتمدة الى مصدر رخيص لأكسيد المغنيزيوم.



الشكل III-3 طيف الأشعة السينية للدولوما (CaCO₃ ، MgO).

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

2.2.III تحضير المحلول

نقوم في هذا العمل بتحضير ثلاثة أنواع من المحاليل، حيث نقوم بالخلط الجيد لكل من حمض الفوسفوريك (H₃PO₄) و أمونيوم دي هيدروجين فوسفات (NH₆PO₄) و بورات الصوديوم (Na₂B₄O₇.10H₂O) و كلور المغنيزيوم (MgCl₂) في الماء العادي (H₂O) هذا بالنسبة للمحلول الأول أما بالنسبة للمحلول الثاني نضع مكان كلور المغنيزيوم كبريتات المغنيزيوم (MgSO₄)، وأما عن المحلول الثالث نقوم بالخلط الجيد لكل من أمونيوم دي هيدروجين فوسفات (NH₆PO₄) (ADP) و بورات الصوديوم (Na₂B₄O₇.10H₂O) (Borax) و الماء العادي (H₂O) وذلك بإذابتها بنسب معينة ، وذلك تحت درجة حرارة الغرفة في مدة زمنية تتراوح بين دقيقة ودقيقتين حتى نلاحظ ذوبان المحاليل وتجانسها مع بعضها البعض، وفي الأخير نحصل على محاليل نستعملها في تحضير الإسمنت.

3.2.III تحضير العينات

لتحضير العينات قمنا بخلط نسبة معينة من الدولوما (المكلسنة كلسنة جزئية) مع المحاليل لمدة 30 ثانية، يبين الجدول III-8 (أ) العينات المحضرة بالمحلولين الأول والثاني، أما الجدول III-8 (ب) يبين العينات المحضرة من المحلول الثالث مع نسب مختلفة من غبار قمائن الاسمنت ، نحصل على

عجينة قابلة للتشكيل، نقوم بكبس هذه العجينة بسرعة و بدون ضغط، العينات التي تم الحصول عليها هي على شكل أقراص قطرها 12 مم وطولها 20مم. ولتحضير العينات مع وجود غبار قمائن الاسمنت CKD قمنا بخلط نسبة معينة منه مع نسبة أخرى من الدولوما (المكلسنة كلسنة جزئية) في جهاز السحق لمدة ساعة وكان السحق بالماء، نحصل على مسحوق نستعمله مباشرة في تحضير العينات، بعد تحضير العينات نتركها تتصلب في زمن يتراوح ما بين 15 دقيقة إلى 20 دقيقة عند درجة حرارة الغرفة، العينات المتحصل عليها نستعملها لدراسة انعراج الأشعة السينية والتحليل بواسطة رامان والتحليل الحراري التفاضلي ودراسة الخصائص الميكانيكية و فحص البنية المجهرية.

الجدول 8-III (أ) العينات المحضرة بالمحلولين الأول والثاني.

النسب العينات	الدولوما (%)	MgSO ₄ (%)	NH ₆ PO ₄ (%)	MgCl ₂ (%)	H ₃ PO ₄ (%)	H ₂ O (%)	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O (%)
(أ)	35	/	10	10	17	27	1
(ب)	35	10	10	/	17	27	1

الجدول 8-III (ب) العينات للمحلول الثالث المحضرة مع اضافة نسب مختلفة من CKD .

الدولوما	CKD	NH ₆ PO ₄	Borax	H ₂ O
50	0	20	5	25
40	10	20	5	25
30	20	20	5	25
25	25	20	5	25
20	30	20	5	25

3.III تقنيات التحليل والقياس

تعتمد الطرق الفيزيائية المستعملة في تحليل المواد على دراسة نتائج استجابة هذه الأخيرة، بعد عملية إثارتها بواسطة منابع للإثارة، وهي عبارة عن حزم من جسيمات مشحونة مثل الالكترونات أو

الأيونات، أو أشعة كهرومغناطيسية كالأشعة γ والأشعة X، هذه الأخيرة منحتنا منذ اكتشافها فرصة جمع معلومات هامة ودقيقة حول بنية المواد، هذا ما جعلها تستعمل كثيرا بهدف تحليل المواد ودراستها.

1.3.III التحليل باستعمال الأشعة السينية

طرق التحليل باستعمال الأشعة السينية كثيرة، فمن بين هذه الطرق تلك التي تعرف بطريقة المسحوق والتي يستعمل فيها إشعاع سيني وحيد اللون، توجد آليتين أساسيتين يستخدم من خلالها طيف الانعراج الأولى تعرف بآلية ديبيي شرر ويتم فيها تسجيل الطيف على فيلم حساس يتمثل في شريط يوضع داخل غرفة تعرف بغرفة ديبيي. أما الآلية الثانية فهي دقيقة في معلوماتها ويتم التسجيل فيها باستعمال عداد حيث يوصل هذا الأخير بجهاز راسم يقوم برسم مخطط أي شدة كمية الإشعاع بدلالة زاوية براغ 2θ . تسمح هذه التقنية بتأثير خطوط الانعراج حيث يرفق بكل خط قيمتين محسوبتين وهما I و d_{hkl} على التوالي الشدة والفاصلة هذه الأخيرة تحسب من قانون براغ .

$$2d_{hkl} \sin\theta = \lambda$$

ومنه يمكن الحصول على قائمة الثنائيات (d_{hkl}, I) انطلاقا من المخطط، 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 ، ومؤخرا أصبحت هذه البطاقات مبرمجة ومسجلة على أقراص مضغوطة لتسهيل استعمالها مباشرة من خلال الحاسوب. كما أن هذه البطاقات مرتبة تبعا لقيم d_{hkl} للخطوط الثلاثة الأكثر شدة لكل عنصر أو طور. وهي تعتبر كافية لتحديد ماهية مادة ما.

إن القيام بعملية التحليل الكيفي لمادة مجهولة يعتمد على تأشير خطوط الانعراج وترتيبها حسب تزايد شدتها ثم العودة إلى بطاقات A.S.T.M للكشف عن هذا العنصر أو الطور، تزداد هذه الطريقة تعقيدا في حالة احتواء المادة على أكثر من طور واحد، لكن الطريقة تبقى دوما نفسها حيث يتم حساب d_{hkl} لخطوط الانعراج وترتيبها حسب شدتها ثم البحث في بطاقات A.S.T.M بالاعتماد على الخطوط الثلاثة الأكثر شدة. في حالة استحالة تحديد الطور فإن الخط الثاني يلغى ويعاد البحث من جديد بالاعتماد على الخط الأول والثالث والرابع وهكذا إلى غاية تحديد الطور الأول، بعد ذلك تلغى كل الخطوط التابعة لهذا الطور ثم يعاد ترتيب الخطوط المتبقية حسب شدتها والعودة في كل مرة إلى بطاقات A.S.T.M لتحديد الطور الآخر.

2.3.III قياس تغير PH الهيدروجيني محلول- صلب مع الزمن

تم تسجيل تغير PH الهيدروجيني محلول- صلب مع الزمن بواسطة مقياس PH الهيدروجيني (PASPORT PH Sensor, PASCO) مع زمن التسجيل ب 1 ثانية. تم تحضير شرائح صغيرة من العينات ثم غمسها في محلول الايثانول اللامائي المطلق لمدة 24 ساعة لإيقاف الترطيب، وبعدها جففت عند 60 ° م .

3.3.III قياس نسبة فقدان 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 فقدان في الكتلة وذلك بالعلاقة التالية:

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

حيث:

W_i : كتلة العينة الابتدائية.

W_f : كتلة العينة بعد نزعها من الماء وتجفيفها.

4.3.III قياس المسامية الظاهرة

تم قياس المسامية الظاهرة باستخدام التقنية القائمة على مبدأ أرخميدس، حيث قمنا بوزن العينات و هي جافة وذلك بعد سحب الهواء من العينات (M_s)، وبعدها غمرناهم في الماء 24 ساعة حتى يصبحوا مشبعين تماما، وبعدها قمنا بوزن العينة المغمورة (M_i) ، والكتلة الرطبة (M_u) [87]. وبالتالي تم حساب المسامية الظاهرة (P_A) وفقا للمعادلة التالية:

$$P_A(\%) = 100 \times (M_u - M_s) / (M_u - M_i) \quad \text{III-2}$$

5.3.III 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، فأى 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 وذلك باستخدام جهاز (DSC) (SETARAM. CS92).

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 $25\mu\text{m}$) الموافق لمجال طاقة اهتزاز الجزيئات داخل المادة، بالتالي عندما تسقط حزمة أشعة ذات أطوال موجة (طاقة) مجاورة لطاقة اهتزاز 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 (الإنعقال).

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

III.7.3 قياس مقاومة الشد

تم قياس اختبار مقاومة الشد و مقاومة الالتصاق لهذه العينات باستخدام الضغط القطري بواسطة جهاز الاختبار (ZWICK/ROELL , 10KN). أحد الجوانب الأساسية لهذا الاختبار هو النسبة الصغيرة نسبيا من حجم العينة التي تصل الى ذروة الاجهاد عند الكسر، في أبسط أشكالها يتم ضغط عينة أسطوانية دائرية قائمة بشكل قطري بين لوحين مسطحين. تنتج حالة اجهاد ذات محورين

داخل عينة الاختبار، يتعرض المستوى العمودي لقوة شد أفقية منتظمة من حيث الحجم، العينة المدروسة يجب أن تكون خالية من العيوب الداخلية والخارجية المؤثرة في خاصية المقاومة وتعطى عبارة الشد بالعلاقة التالية:

$$\sigma_t \text{ (MPa)} = 2P/\pi dt \quad \text{III-3}$$

حيث:

σ_t (MPa) : مقاومة الشد

P: قوة التشدخ.

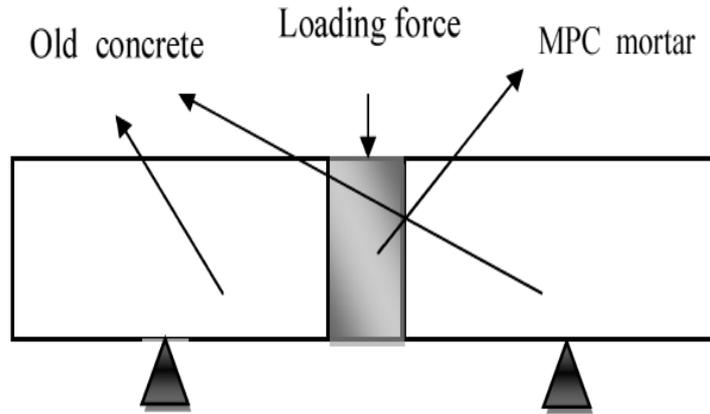
d و t: قطر وسمك العينة على التوالي.

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

$$\sigma_f \approx 2.7\sigma_t \quad \text{III-4}$$

III.8.3 قياس مقاومة الالتصاق

تم قياس مقاومة الالتصاق للإسمنت المحضر مع الخرسانة العادية وفقا للشكل III-4 [91] وذلك بواسطة جهاز الاختبار (ZWICK/ROELL , 10KN). حجم الخرسانة العادية 16×4×4سم وهي عبارة عن خليط من الإسمنت البرتلندي و رمل الكوارتز و الحجر الرخامي و الماء. اما بالنسبة لحجم الاسمنت المحضر مع نسب مختلفة من CKD (0-30%) تتراوح ما بين 5-10مم.



الشكل 4-III قياس مقاومة الالتصاق للإسمنت المحضر مع الخرسانة العادية [91].

4.III أهم الأجهزة المستعملة

1.4.III 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.

2.4.III المجهر الإلكتروني الماسح

تم استخدام جهاز المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)(TESCAN Type) وذلك لدراسة البنية المجهرية للعينات.

3.4.III جهاز التحليل بواسطة الأشعة تحت حمراء

لتحليل بنية المساحيق استعملنا جهاز من نوع (Bruker Equinox 55: 4000-400 cm⁻¹) ، المتواجد في مختبر البنية المجهرية و العيوب بجامعة قسنطينة.

4.4.III مطيافية Raman

مطيافية Raman تستخدم عادة في الكيمياء، لأن الترددات مربوطة بالروابط الكيميائية و تماثل الجزيئات، هذه الأخيرة تحدد خصائص التركيب الجزيئي و بنية المواد. هذه الطريقة هي مكملة لمطيافية الأشعة تحت الحمراء، مما ينتج لنا فرصة دراسة أوضاع الترددات للمادة المدروسة. مبدأ عمل هذه المطيافية هو تركيز حزمة من الضوء (عبر عدسة) أحادي اللون (حزمة ليزر) على العينة لدراسة و تحليل الضوء المنتشر، هذا الضوء يتم جمعه باستخدام عدسة مختلفة و إرسالها من خلال monochromator و تقاس بواسطة الكاشف (monocal type photomulticateur) ou CPM, multicanal type CCD)، نوع الجهاز المستعمل هو Bruker-Senttra الموجود في مختبر الخزفيات بجامعة قسنطينة 1.

الشروط المستعملة أثناء تحليل العينات هي:

طول الموجة التحريض هو 532 نانومتر.

مجال المسح أو التحليل من 50 إلى 3000 cm^{-1} .

استطاعة تقدر بـ 10 ميلي واط.

5.4.III الفرن الكهربائي

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

6.4.III جهاز السحق

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

7.4.III الميزان

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

الفصل الرابع

النتائج التجريبية

و

مناقشتها

النتائج ومناقشتها

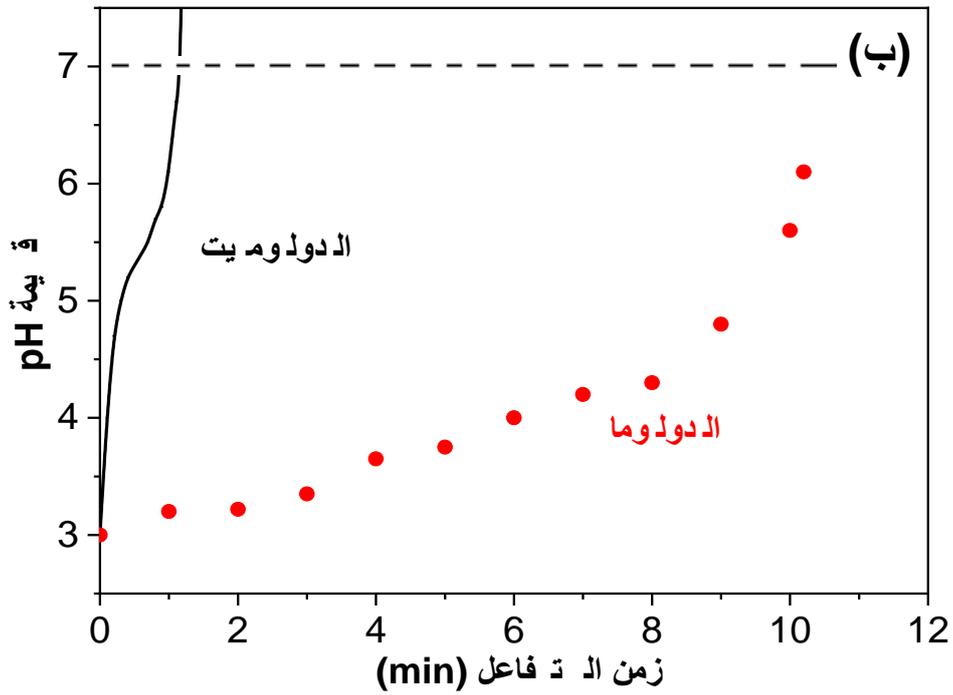
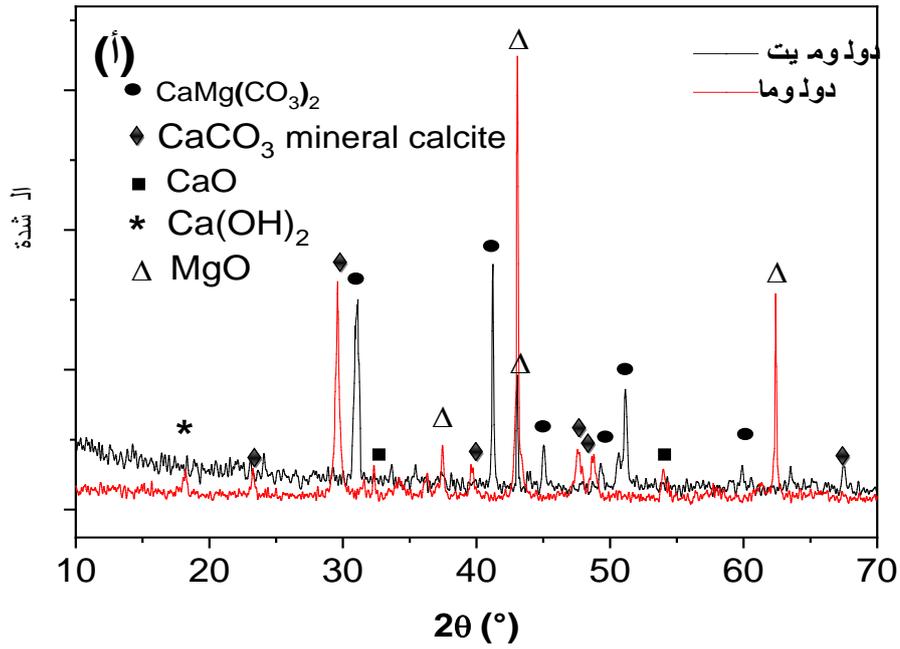
مقدمة

يعتمد هذا البحث على كلسنة الدولوميت كلسنة جزئية، وتحضير ثلاثة محاليل ذات قاعدة فوسفاتية، يحتوي المحلول الأول على نسب مختلفة من حمض الفوسفوريك (H_3PO_4) و أمونيوم دي هيدروجين فوسفات (NH_6PO_4) و بورات الصوديوم ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) و كلور المغنزيوم ($MgCl_2$) والماء العادي (H_2O) ، و يحتوي المحلول الثاني على نسب مختلفة من حمض الفوسفوريك (H_3PO_4) و أمونيوم دي هيدروجين فوسفات (NH_6PO_4) و بورات الصوديوم ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) كبريتات المغنزيوم ($MgSO_4$) والماء العادي (H_2O) ، أما المحلول الثالث فيحتوي على أمونيوم ذي هيدروجين فوسفات NH_6PO_4 و بورات الصوديوم $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ و الماء العادي H_2O . و بعدها خلط كل محلول مع الدوليميت المكلسنة كلسنة جزئية للحصول على اسمنت فوسفومغنيزي.

قمنا كذلك بإضافة نسب مختلفة من غبار قمائن الاسمنت للمحلول الثالث لتحسين الخصائص الفيزيائية لهذا الاسمنت.

1.IV تحليل الدولوما

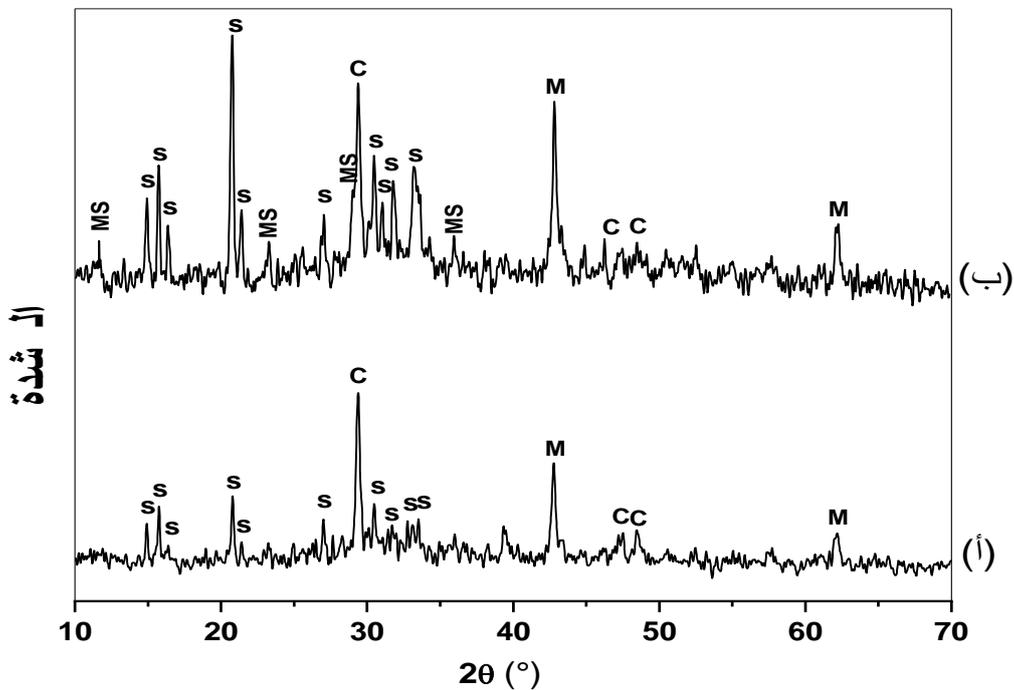
يوضح الشكل 1-IV مخططات انعراج الأشعة السينية و تقييم تفاعل مسحوق الدولوميت ومسحوق الدولوما، يتضح من الشكل 1-IV (أ) أن نمط مسحوق الدولوميت أظهر أن جميع الخطوط مرتبطة بمادة الدولوميت $MgCa(CO_3)_2$ بينما يحتوي مسحوق الدولوميت المكلسن على غالبية الطور البلوري MgO مع تبلور محسن للغاية. بالإضافة الى ذلك، يوضح الشكل 1-IV (ب) بأن قيم معامل $RMgO$ لمؤشر تفاعل مساحيق الدولوميت و الدولوما هي 1.2 و 10.4 دقيقة على التوالي. تشير هذه النتائج الى أن مسحوق الدولوما لديه تفاعل منخفض للغاية، والذي ينتج عن انخفاض سطح الجسيمات بشكل واضح وتبلور MgO المحسن بشكل كبير كما هو موضح في الشكل 1-IV (أ) . علاوة على ذلك فان هذا التفاعل المنخفض للغاية لمسحوق الدولوما يبطئ التفاعل الطارد للحرارة في النظام $MgO-ADP-H_2O$.



الشكل 1-IV خصائص مسحوق الدولوميت و الدولوميت المكلس (أ) اطيف الأشعة السينية. (ب) طريقة اختبار تفاعل المغنيزيوم حمض-أسيتيك

2.IV دراسة الاسمنت الفوسفومغنيزي باستعمال المحلول الاول والثاني

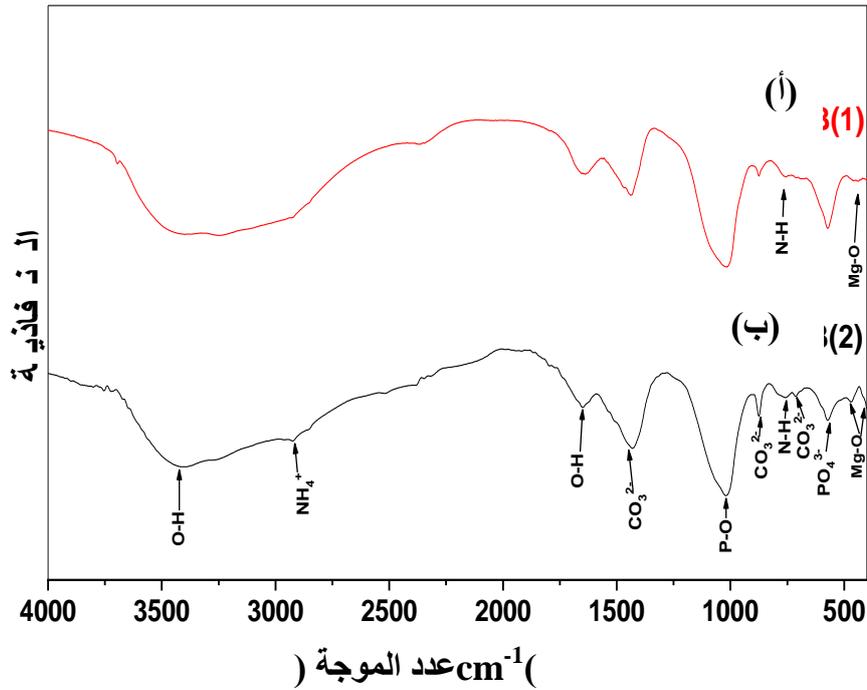
يمثل الشكل 2-IV مخططات انعراج الأشعة السينية للعينتي أ و ب المحضرتين بالمحلول الأول والثاني على التوالي عند درجة حرارة الغرفة (الدراسة بعد 28 يوم من تخضيرهما)، حيث يظهر على المخطط (أ) الأطوار التالية S : الستروفيت ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) و M: أكسيد المغنيزيوم (MgO) و C:كربونات الكالسيوم (CaCO_3) ، أما بالنسبة للمخطط (ب) فنلاحظ ظهور نفس الأطوار مع ملاحظة ظهور طور جديد MS $\text{Mg}(\text{PO}_2)_4\text{S}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ وهو ناتج عن اضافة كبريتات (سيلفات) المغنيزيوم MgSO_4



الشكل 2-IV مخططات انعراج الأشعة السينية للعينتي أ و ب المحضرتين بالمحلول الأول والثاني.

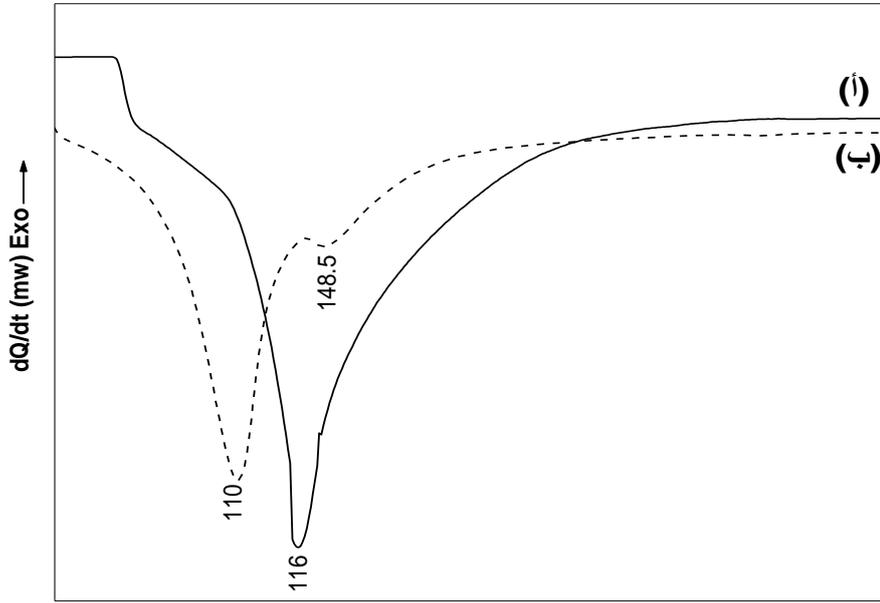
نلاحظ من خلال الشكل 3-IV الممثل لمنحنيات التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء للعينتين أ و ب، المحضرتين عند درجة حرارة الغرفة (الدراسة بعد 28 يوم من تخضيرهما)، وجود أشرطة امتصاص تمتد من 410 cm^{-1} إلى 2937 cm^{-1} والتي توافق تردد بنية كل من (Mg-O) و (N-H) و (O-H) و (P-O) و (PO_4^{3-}) و (NH_4^+) فبمقارنتها بالدراسة التي قام بها K.SARKAR [77] ، نرى أنها تمثل الأنماط المميزة لطور الستروفيت. نلاحظ كذلك قمة امتصاص عند العدد الموجي 478 cm^{-1} وهو النمط المميز لأكسيد المغنيزيوم 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 و 1429.5 cm^{-1} ، هذه النتائج تفسر نتائج التحليل بالأشعة السينية.



الشكل 3-IV منحنيات التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء للعينتين أ و ب.

يبين الشكل 4-IV التحليل الحراري التفاضلي الكالومتري (DSC) للعينتين أ و ب (الدراسة بعد 28 يوم من تخضيرهما)، حيث نلاحظ ظهور تفاعل ماص للحرارة عند 116°C بالنسبة للعينة أ، وتفاعلين ماصين للحرارة عند 110°C و 148.5°C بالنسبة للعينة ب ، وهذا ما يفسر ظهور الطور $\text{Mg}(\text{PO}_2)_4\text{S}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ في العينة ب.



درجة الحرارة (°C)

الشكل 4-IV التحليل الحراري التفاضلي الكالومتري (DSC) للعينتين أ و ب.

يبين الجدول 1-IV قيم مقاومة الشد للعينتين أ و ب، حيث نلاحظ أن قيمة مقاومة الشد العينة ب أكبر من قيمة مقاومة الشد للعينة أ، كما لاحظنا ظهور طور جديد $Mg(PO_2)_4S_4 \cdot 10H_2O$ في العينة ب هو الذي ساعد على زيادة مقاومة الشد.

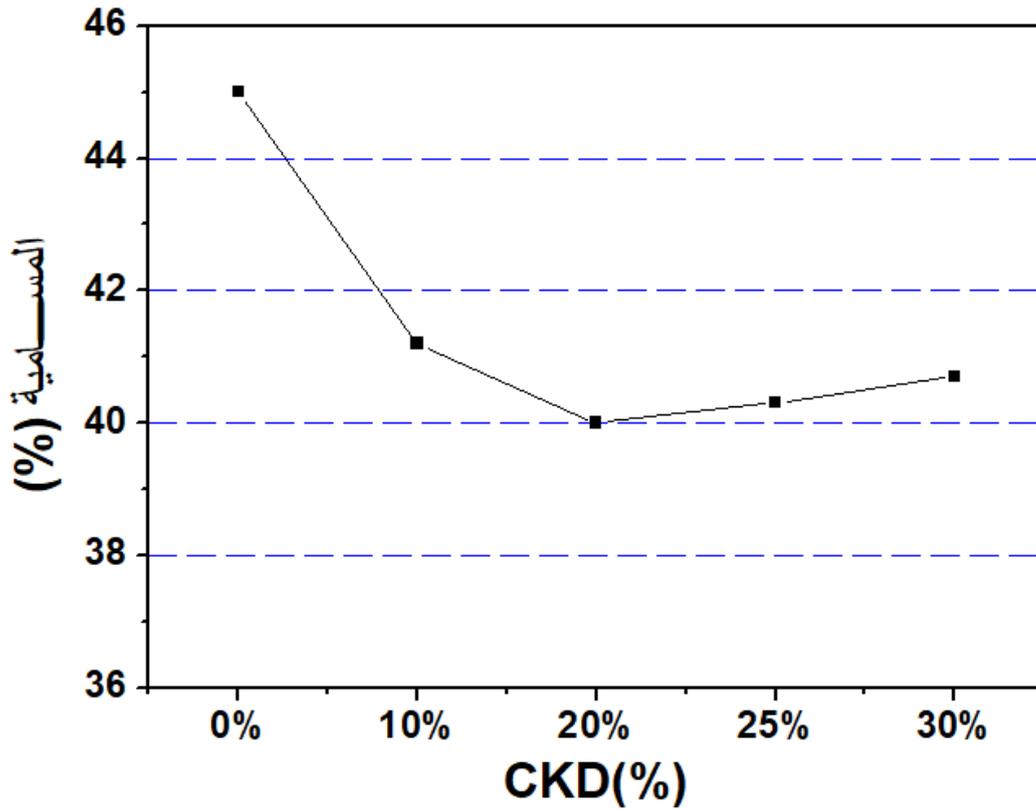
الجدول 1-IV قيم مقاومة الشد للعينتين أ و ب.

العينات	(أ)	(ب)
σ_t (MPa)	1.64	2.35

3.IV دراسة الاسمنت الفوسفومغنيزي باستعمال المحلول الثالث

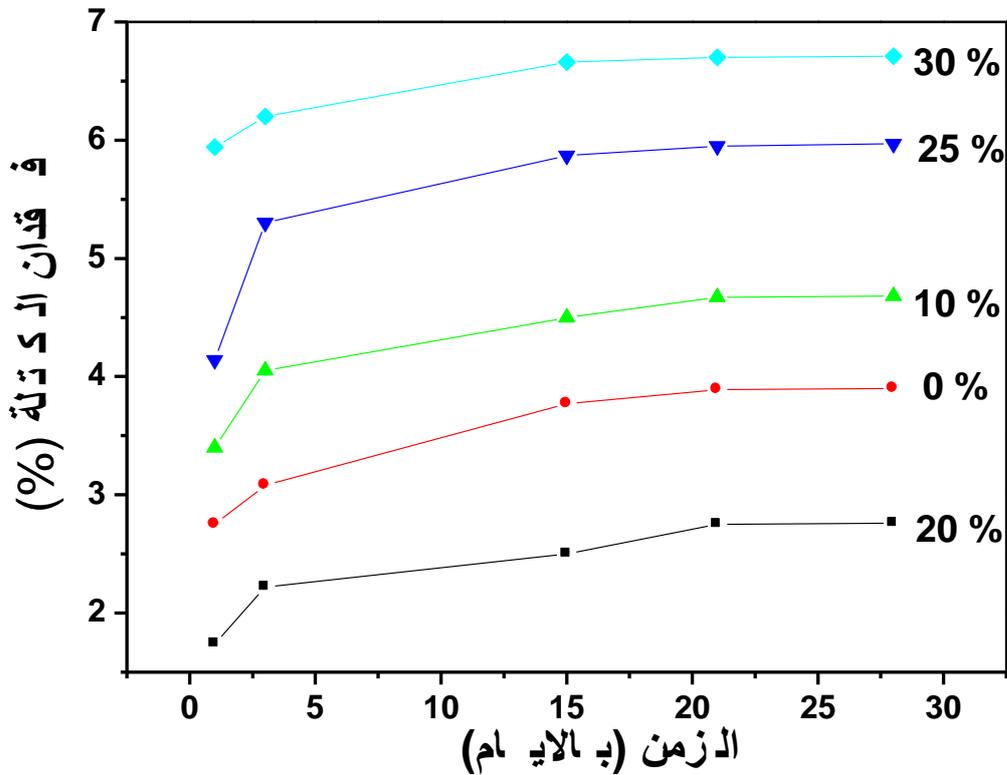
1.3.IV المسامية الظاهرة والفقدان في الكتلة

يوضح الشكل 5-IV-IV المسامية الظاهرة لتركيبات اسمنت فوسفات المغنيزيوم (MPC) المضاف اليه كميات مختلفة من غبار قمائن الاسمنت (تجفف 28 يوما في درجة حرارة الغرفة). لوحظ أن القيم تقع بين 38% و 45% من الحجم الاجمالي للعينات، ويلاحظ ايضا انخفاض واضح في المسامية مع اضافة غبار قمائن الاسمنت (CKD). يمكن أن يعزز هذا السلوك الى انخفاض تفاعل CKD مع MPC الناتج عن ملء المسامات بواسطة CKD. في الواقع أثناء تحضير MPC، وعند اضافة غبار قمائن الاسمنت لوحظ أن وقت الاعداد يزداد ويزيد في كمية دخول الماء وكمية الغمر على السطح مع تركيز CKD. وبالتالي، فإن إضافة CKD يؤدي إلى ملء المسام و قد تتسبب الكمية المتبقية في تدهور اندماج الإسمنت بسبب قلة تفاعلها، بسبب ارتفاع نسبة كربونات الكالسيوم و SiO_2 الخاملة كيميائياً. الدراسة المنهجية للمسامية حددت قوة (شدة) المواد بسبب المقطع العرضي الذي يقلل من مكان تطبيق الأحمال [92،87].



الشكل 5-IV المسامية الظاهرة لإسمنت فوسفات المغنيزيوم بدلالة اضافة كميات مختلفة من غبار قمائن الاسمنت

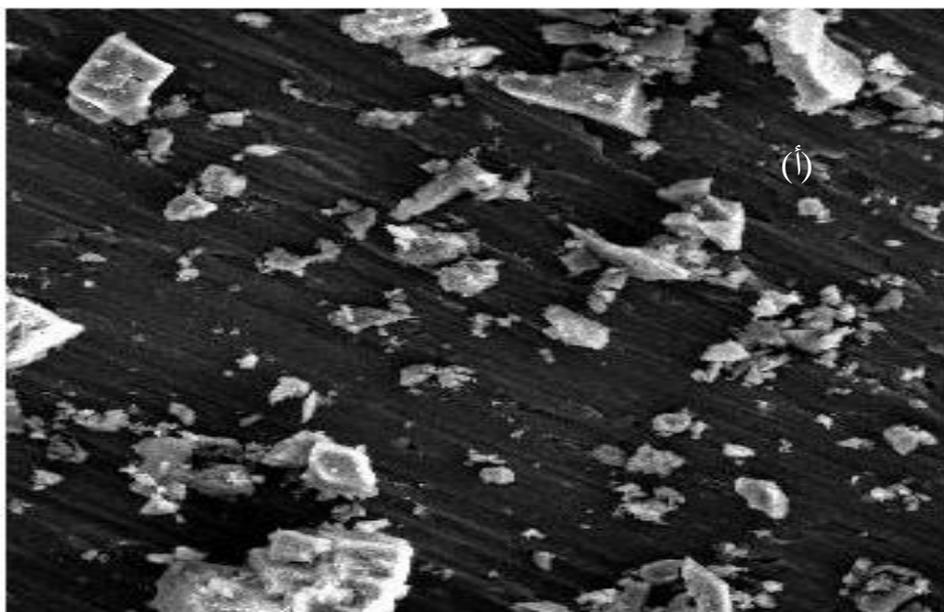
يعرض الشكل 6-IV فقدان الكتلة (خسارة) الكتلة (ML) للإسمنت MPC المضاف اليه تراكيز مختلفة من CKD. أظهرت تغيرات فقدان الكتلة مع مختلف تركيز CKD أن لديه نفس السلوك، أولاً لوحظ خسارة أولية سريعة خلال فترة 3 أيام، ثم لوحظ فقدان خطي للكتلة حتى 20 يوماً ولم يتم قياس فقدان الكتلة بعد هذه الفترة. ومع ذلك، عند إضافة 20% من وزن CKD لوحظ ان قيم فقدان الكتلة كانت أقل من جميع العينات الأخرى. أيضاً لوحظ أن العينة ذات وزن 30% لديها تغيرات سلسلة لفقدان الكتلة. يمكن ملاحظة فقدان الكتلة الأولى قبل الاستقرار بعد 15-28 يوماً. ومع ذلك، يبدو أن خسارة الكتلة تزداد مع زيادة CKD. لذلك، لوحظ أن عند 20% من وزن CKD هو المقدار الأمثل للحصول على الحد الأدنى من فقدان الكتلة وعدد أكبر من جسيمات CKD التي غطت جسيمات MPC. يمكن أن يكون هذا السلوك مرتبط بمسامية مفتوحة عالية مما يؤدي إلى فقدان كتلة أسهل [93]. في الواقع، يوضح المجهر الإلكتروني الماسح SEM (كما هو مبين في الشكل 8 د-و) أن سطح الحبوب أصبح أكثر تلطيفاً مع إضافات CKD. المقدار الزائد من CKD الزائد الغير متفاعل قد يكون مسؤول عن نقصان الفقدان في الكتلة للعينات ذات تركيز أعلى من 20% من وزن CKD المضاف.



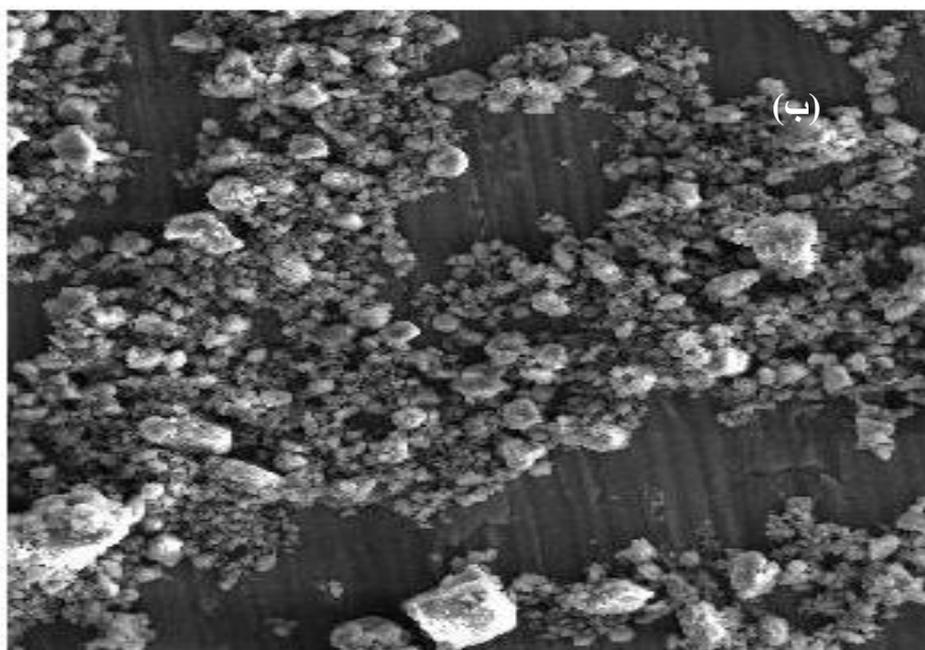
الشكل IV-6 فقدان في الكتلة لإسمنت فوسفات المغنيزيوم بدلالة اضافة كميات مختلفة من غبار قمائن الاسمنت

2.3.IV تكوينات الطور والبنى الدقيقة

اظهرت المورفولوجيا (البنية المجهرية) بوضوح ان الدولوميت المكلس يكون بحجم حبيبة حوالي 20 ميكرو متر كما هو مبين في الشكل IV-7 (أ). علاوة على ذلك ، لوحظ مورفولوجيا الحبوب الملساء في حالة CKD كما هو مبين في الشكل IV-7 (ب). يمكن أن يفسر هذا ان حقيقة CKD لديه القدرة على تغطية سطح حبيبات MPC أثناء التحضير. لوحظ بشكل واضح تكوين حيز خاص على سطح 0 % بالوزن من CKD وذلك بسبب شكل الحبوب الحاد.



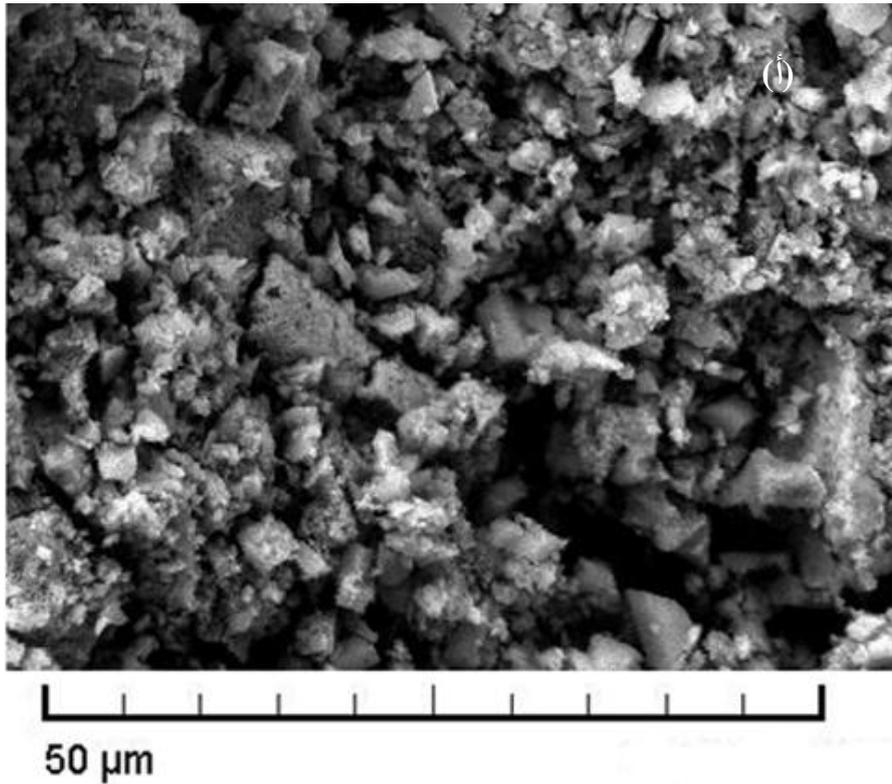
100 μm

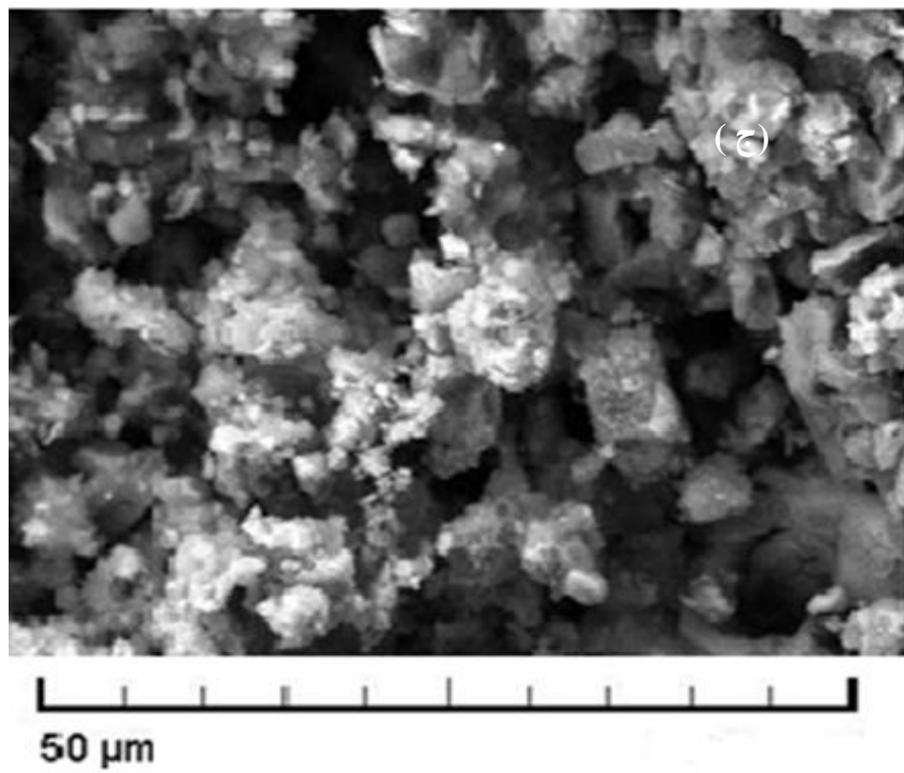
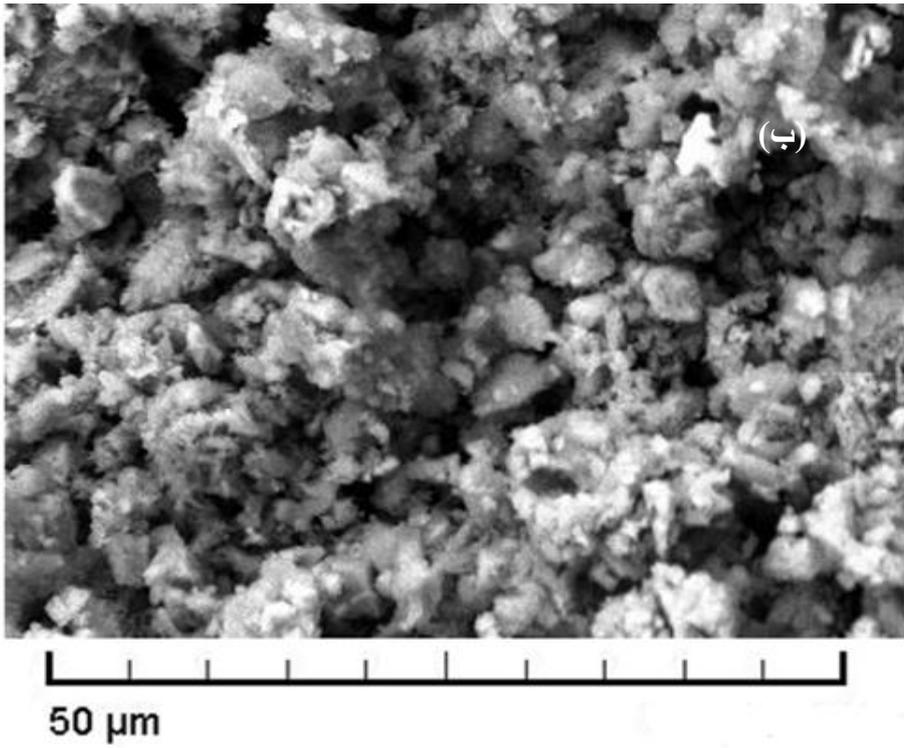


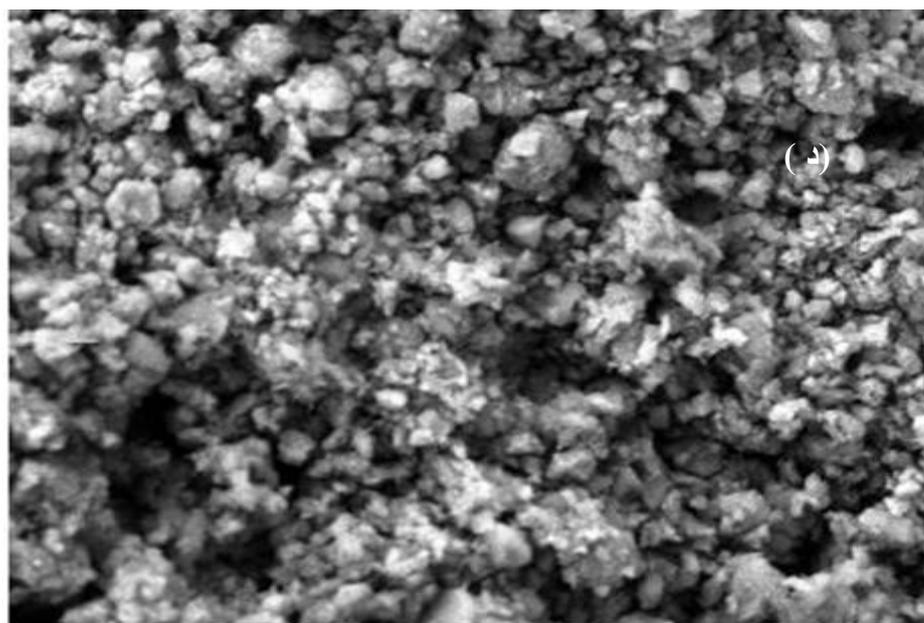
100 μm

الشكل IV-7 البنية المجهرية (أ): مسحوق الدولوميت المكلسن كلسنة جزئية، (ب) : مسحوق غبار قمائن الاسمنت.

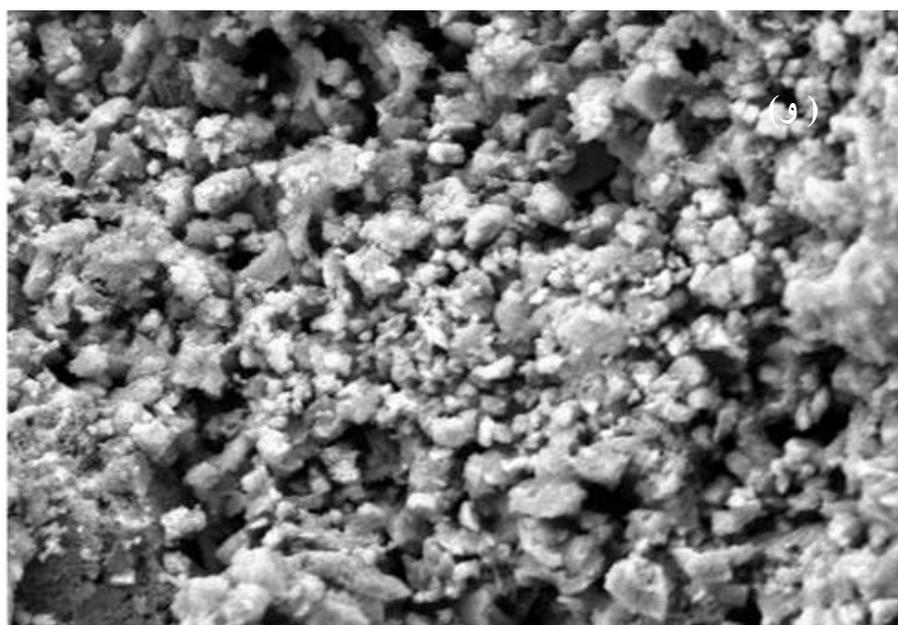
تتنمي البنية البلورية للأطوار المحددة إلى هيكل بلوري رباعي الزوايا و سداسي الاضلاع متباين الخواص للغاية والذي وجد من طرف A.whitaker [94] ، حيث تتكون بنية الستروفيت من PO_4 رباعي هيدرات ، $Mg.6H_2O$ ثماني الهيدرات و مجموعات NH_4 مرتبطة ببعضها البعض بواسطة رابطة هيدروجينية [95]. أيضا، كما هو واضح في الشكل IV - 8 أن مورفولوجيا حبيبات الإسمنت المحضر أصبحت أكثر سلاسة وكثافة مع زيادة إضافة CKD.







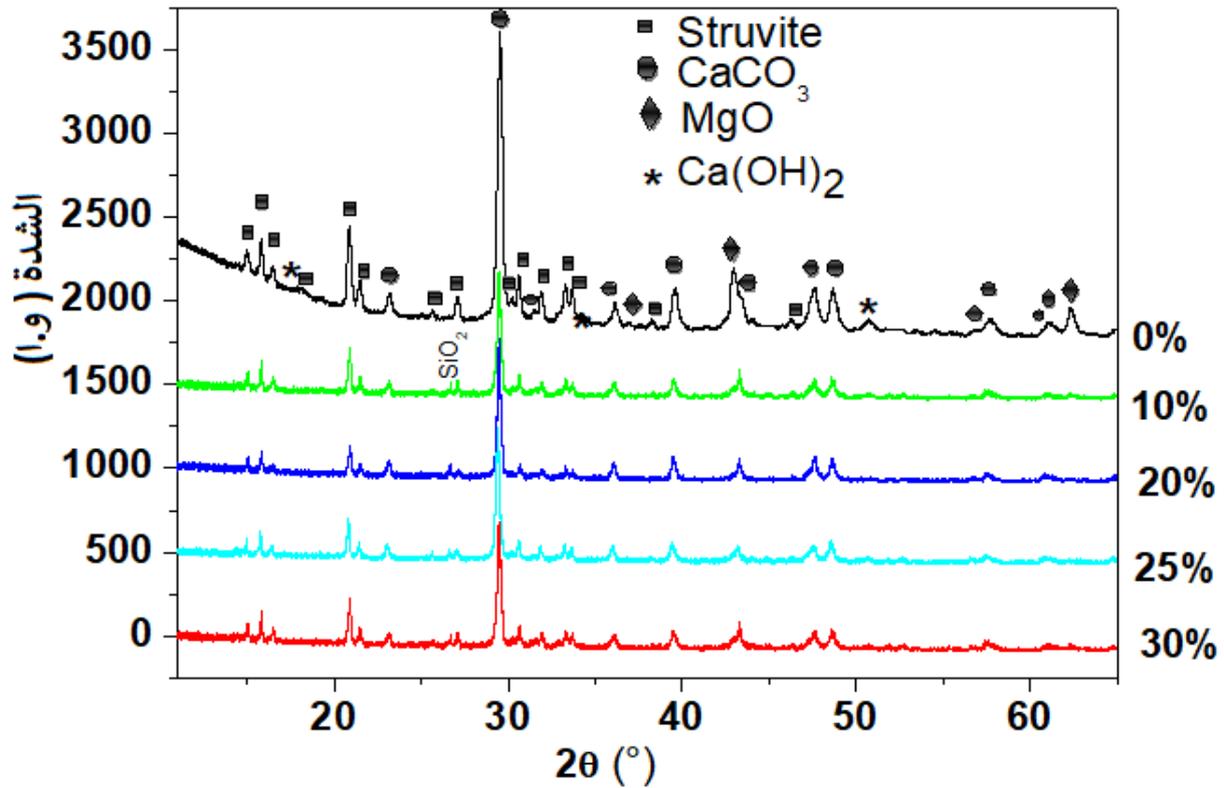
50 μm



50 μm

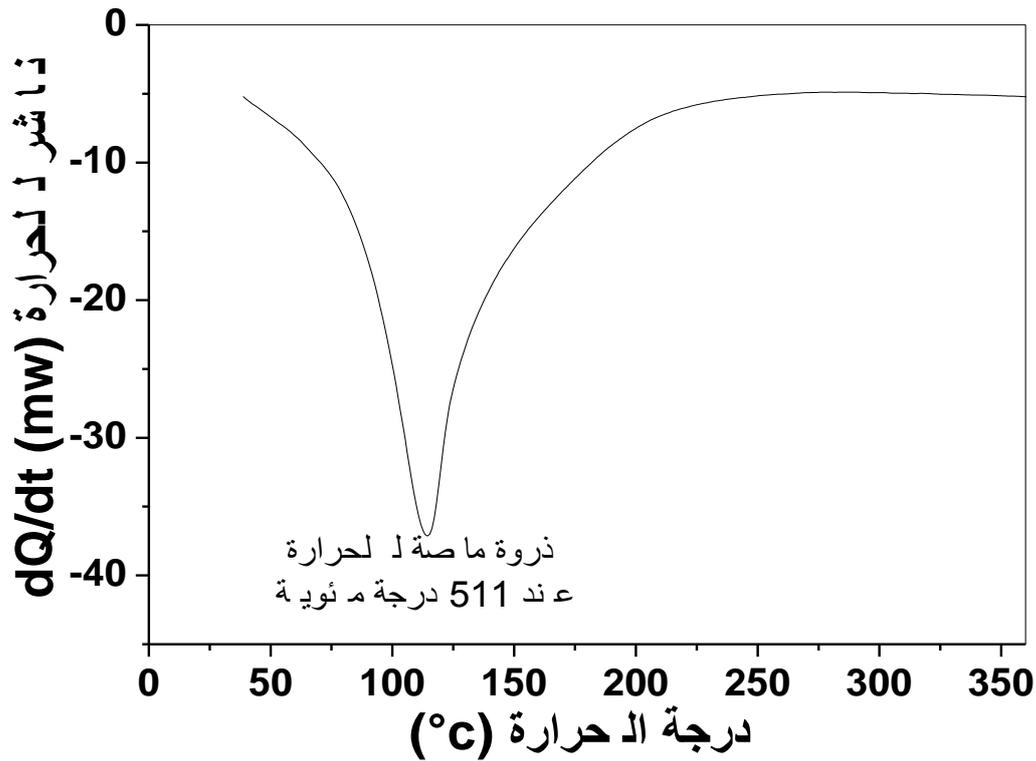
الشكل IV- 8 صور بالمجهر الالكتروني الماسح لعينات اسمنت فوسفات المغنيزيوم بإضافة نسب مختلفة من غبار قمائن الاسمنت. (أ) : 0 % ، (ب) : 10% ، (ج) : 20% ، (د) : 25% ، (و) : 30%.

تم تحليل التراكيب لمدة 28 يوماً بواسطة حيود الأشعة السينية (كما هو مبين في الشكل IV-9). أظهرت أطياف الأشعة السينية للتركيبات المختلفة تقدم تغييرات طفيفة ، والتي تشير إلى تكوين طور جديد استجابة لإضافة غبار قمائن الإسمنت في إسمنت المغنيزيوم الفوسفاتي المحضر من الدولوميت المكلس جزئياً. نشأ طور SiO_2 الناتج عن إضافة CKD، والاطوار الأخرى هي ستروفيت $(\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ ، وأكسيد المغنيزيوم (MgO) وكربونات الكالسيوم (CaCO_3) .



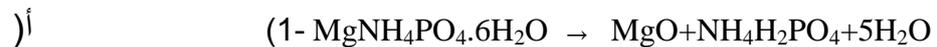
الشكل IV-9 أطياف انعراج الأشعة السينية لعينات اسمنت فوسفات المغنيزيوم بدلالة اضافة غبار قمائن الاسمنت.

لنؤكد من تكوين طور الستروفيت من السلوك الحراري بدالة درجة الحرارة وذلك بإجراء التحليل الحراري التفاضلي الكالومتري (DSC) للعينة 0 % من وزن CKD في الشكل IV-10 حيث لوحظ فقط ذروة ماصة للحرارة تبدأ عند حوالي 70 درجة مئوية. تتوافق درجة الحرارة هذه إلى بداية تحلل الستروفيت وفقاً لملاحظة [96،77] الذي ذكر أن هذه الذروة ناتجة عن خروج الماء و NH_3 الناتج عن تحلل الستروفيت.



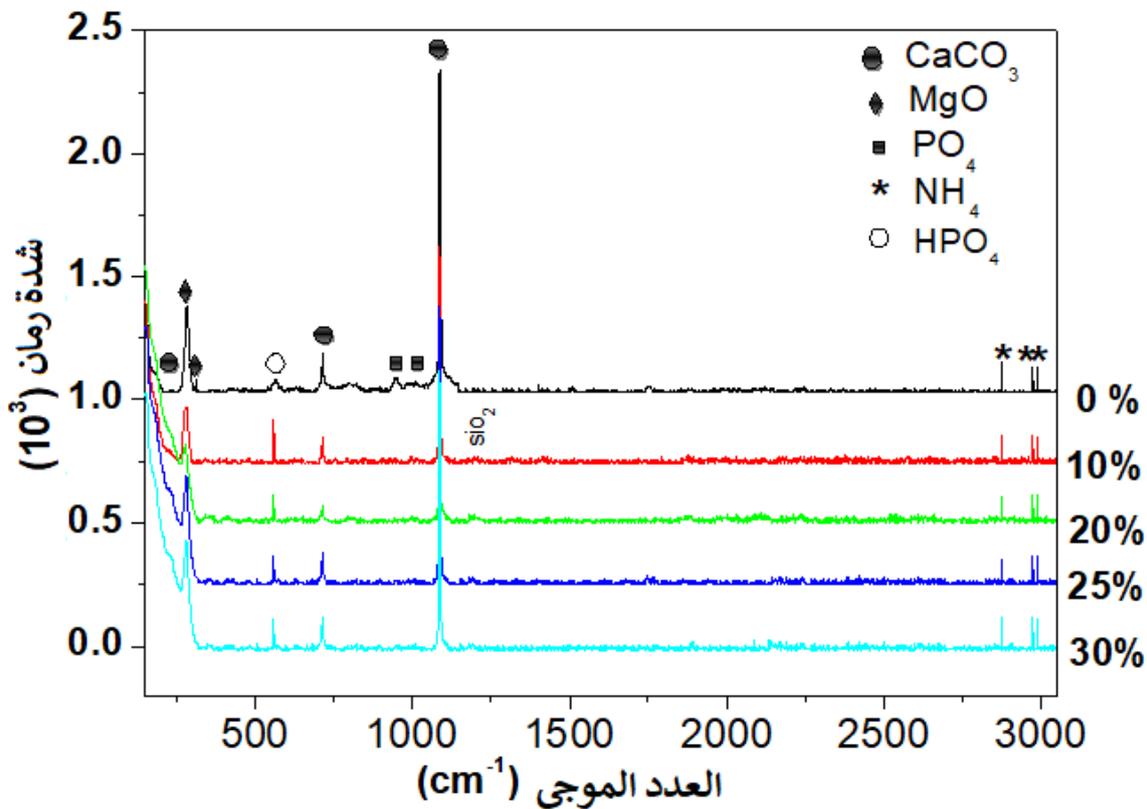
الشكل IV-10 التحليل الحراري التفاضلي (DSC) لعينة اسمنت فوسفات المغنيزيوم (العينة 0 % من وزن غبار قمائن الاسمنت).

يمكن ملاحظة أن كربونات الكالسيوم CaCO_3 لها كثافة عالية حيث يتم إنتاجها من إضافات الدولوميت و CKD وتبقى غير متفاعلة. نشأ طور الستروفيت من تفاعل MgO مع $\text{NH}_6\text{PO}_4\text{H}_2\text{O}$ وفقاً للمعادلة (أ-). أصبحت كثافة قمم حيود MgO ضعيفة للغاية بسبب تفاعل أكبر كمية من MgO لتكوين الستروفيت.



أطياف رامان لتركيبات 28 يوماً موضحة في الشكل IV-11. يمكن رؤية في هذا الشكل سلسلة من النطاقات في 1085 و 712 و 285 سم^{-1} مرتبطة بكربونات الكالسيوم CaCO_3 . توافق هذه النطاقات إلى اهتزازات تمدد Ca-O [98،97] وفقاً لنتائج تحليل الأشعة السينية، بالنسبة لمكونات الستروفيت، لوحظ نطاق التمدد المتمثل PO_4 عند 941 و 982 سم^{-1} [99] وظهر وضع الانحناء HPO_4 عند 565 سم^{-1} [100]، بينما تم تأكيد وجود عنصر NH_4^+ بواسطة اهتزازات التمدد NH عند 2990 و 2973 و 2874 سم^{-1} .

[100]. يمكن ملاحظة أن نطاق HPO_4 يزداد بعد إضافة CKD ، على الأرجح نتيجة تعزيز تحلل NH_4PO_4 لتشكيل HPO_4 في مرحلة الستروفيت. الى جانب ذلك ، تم تحويل المراحل الغير متبلورة التي تحتوي على المجموعة الهيكلية H_2PO_4^- إلى مراحل تحتوي على HPO_4^{2-} و PO_4^{3-} خلال تقدم رد الفعل [101]. نتيجة لذلك ، يبدو أن كربونات الكالسيوم CaCO_3 تؤثر على نمو مرحلة الستروفيت. علاوة على ذلك ، يظهر طيف الرامان الخاص ب MgO سلسلة من النطاقات عند 280 و 305 و 930 سم^{-1} والتي توافق إلى اهتزازات تمدد Mg-O [100]. أخيراً، ظهر وضع التمدد غير المتمائل Si-O-Si ضعيفاً عند 1000 و 1200 سم^{-1} [102] فقط بعد إضافات CKD.



الشكل IV-11 أطياف الرامان لعينات اسمنت فوسفات المغيزيوم بدلالة اضافة غبار قمانن الاسمنت.

3.3.IV قوة الضغط وقوة الشد لرابطة الاسمنت الفوسفومغنيزي

تزداد القوة الميكانيكية الأولية المقاسة لـ MPC مع زيادة محتوى غبار قمائن الإسمنت CKD الى الحد الأقصى 20 % من وزن CKD حيث تحقق أقصى مقاومة شد 2.95 ميغا باسكال في 28 يوماً ومقاومة الضغط المحوري 23.95 ميغا باسكال في 28 يوماً. تم توضيح هذا السلوك في الشكل IV-12 (أ) و(ب). وجد سلوك مماثل بواسطة D.V.riberiro [87] الذي لاحظ زيادة في قوة الضغط للمركبات المحتوية على غبار الطحن عند 20 % و 30 % من الوزن، و التي وصلت الى اقصى حد عند 30 % من الوزن وتراجعت بعد ذلك مع اضافة 40 % من وزن غبار الطحن.

في حالتنا ، تظهر القوة الميكانيكية انخفاضاً عند إضافة أعلى من 20 % من وزن CKD. في الواقع ، فإن الكمية الزائدة غير المتفاعلة من كربونات الكالسيوم تغطي حبيبات الإسمنت مما ينتج عنه حبيبات غير محدودة مما يؤثر سلباً على الخواص الميكانيكية. ظهر هذا السلوك بوضوح في SEM (الشكل IV-8 د-و). كما هو مبين في الشكل IV-12 (أ) و(ب) فإن إضافة CKD أقل من 20% يستطيع ان يعزز بشكل كبير قوة الشد ومقاومة الضغط المحوري.

يمكن تشكيل رابطة الإسمنت بشكل شبه تجريبي على النحو التالي:

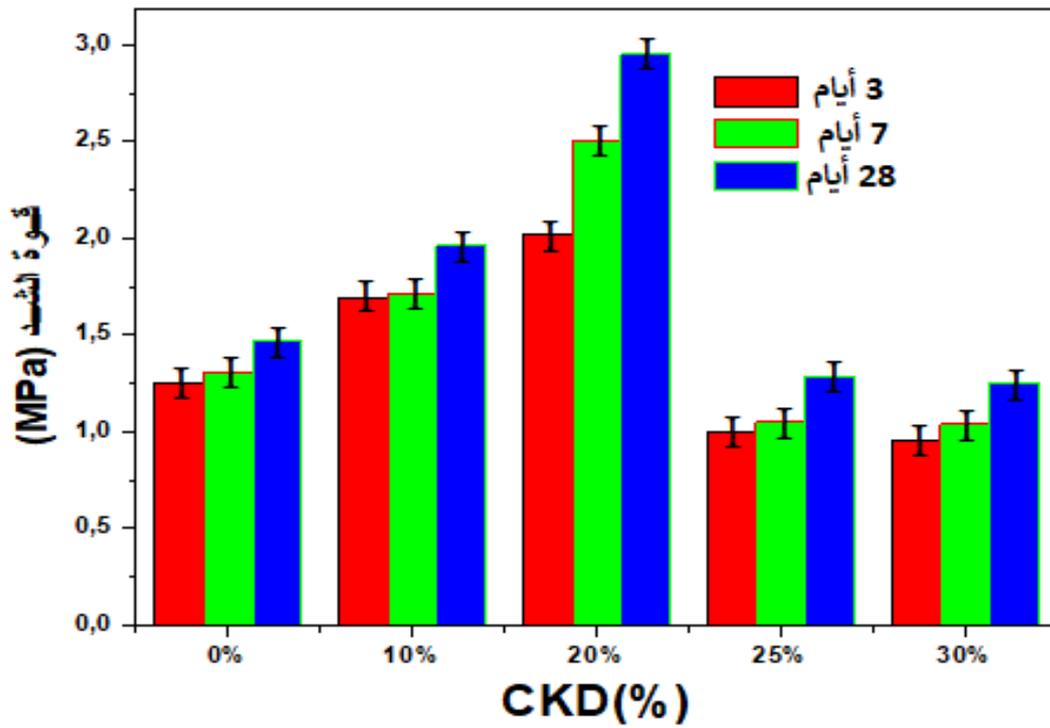
أولا يتفاعل ADP على سطح حبيبات الدولوما لتشكيل طور الستروفيت.

في الخطوة الثانية ؛ يربط نمو طور الستروفيت الحبيبات لتشكيل مادة صلبة ضخمة ويملأ CaO المسامات السطحية بدلاً من MgO.

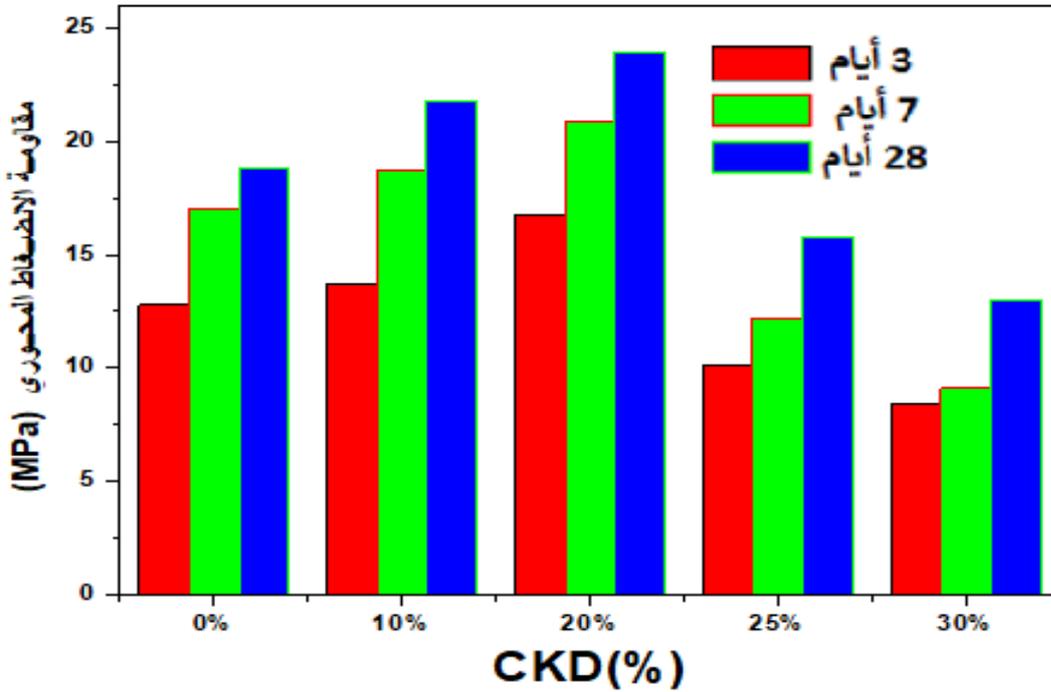
تدهور الخواص الميكانيكية للعينات التي تحتوي على نسبة عالية من كربونات الكالسيوم ، وقد يكون هذا بسبب أن حبيبات الدولوما مشبعة وتساعد بدورها CaO المنتشرة على تكوين CaCO₃ على أسطح الحبوب. لا يمكن أن يتفاعل الفائض من كربونات الكالسيوم CaCO₃ ، وبالتالي فإنه يغطي الحبيبات السطحية ويمنع اندماج الحبوب.

كما يتضح من النتائج (الأشكال التالية : الشكل IV-5 ، الشكل IV-6 ، الشكل IV-12 (أ)) ، أن المسامية الظاهرة هي عامل مهم يؤثر على القوة وفقدان الكتلة لهذه المواد.

أدى وجود CKD (10 و 20 %) في البداية إلى تقليل المسامية مع زيادة قوة مصفوفة فوسفات المغنيزيوم بسبب تعبئة الجسيمات. ومع ذلك ، فإنه عند زيادة محتوى CKD عن 20% ، تزداد مسامية الخلطات الخرسانية وبالتالي يكون هناك انخفاض في قوة الانضغاط. حيث كان هذا بسبب الكميات الكبيرة من القلويات الموجودة في CKD (25 و 30 %) التي تسببت في نوع من تبلور منتجات الترطيب ، مما أدى إلى فتح نظام المسامات للعينات الصلبة وهذا ما يؤدي إلى الحد من قوة الانضغاط وفقدان أسهل للكتلة [103].

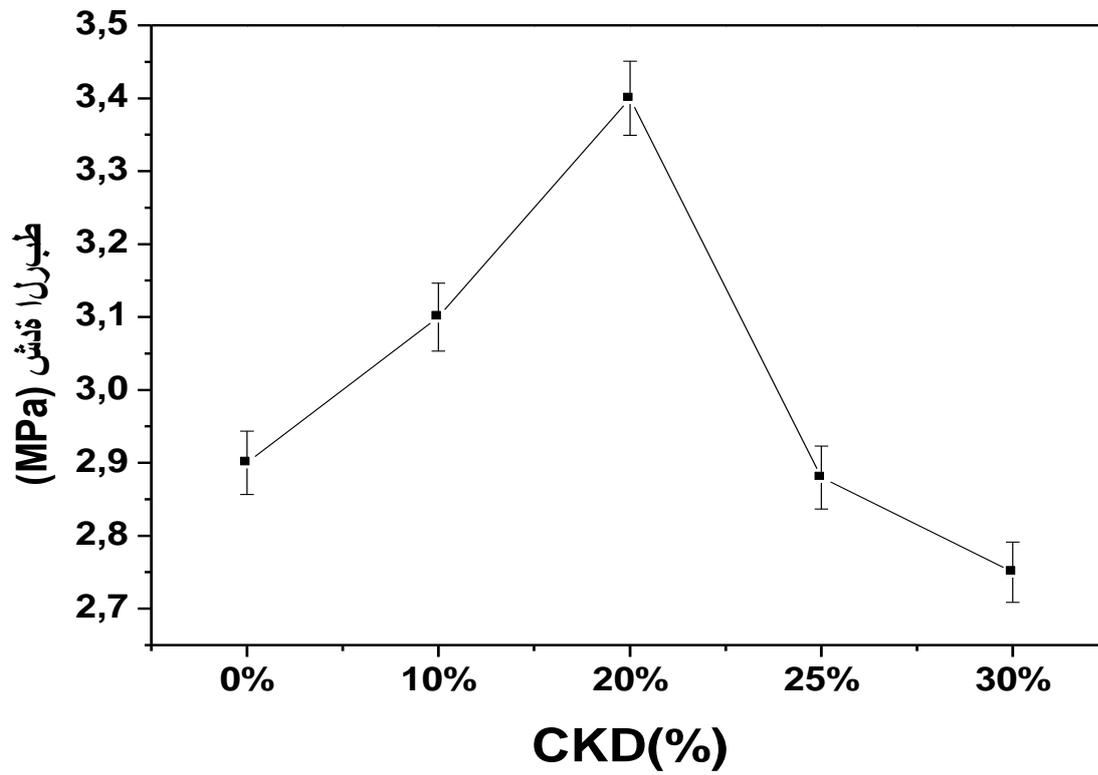


الشكل IV - 12 (أ) مقاومة الشد لعينات اسمنت فوسفات المغنيزيوم بدلالة اضافة غبار قمائن الاسمنت (المحضرة في 3 و 7 و 28 يوم).



الشكل IV - 12 (ب) مقاومة الضغط المحوري لعينات اسمنت فوسفات المغنيزيوم بدلالة اضافة غبار قمائن الاسمنت (المحضرة في 3 و 7 و 28 يوم).

أخيراً ، تم اجراء شدة الربط المنتظمة التي تظهر زيادة (الشكل IV - 13) للعينات MPC المضافة اليها أقل من 20% من وزن CKD و بعد ذلك تنخفض. لوحظ نفس السلوك بالنسبة للخصائص الميكانيكية. ومع ذلك، تصل شدة الربط إلى أقصى قيمة 3.5 ميغا باسكال عند 28 يوماً للإسمنت الذي يحتوي على نسبة 20% من وزن CKD التي تتفق مع الخصائص الميكانيكية الملاحظة في المرجع [104].



الشكل IV - 13 شدة الربط لعينات اسمنت فوسفات المغنيزيوم بدلالة اضافة نسب مختلفة من غبار قمائن الاسمنت.

الخلاصة العامة

أظهرت النتائج المتحصل عليها أن الاسمنت الفوسفومغنيزي المحضر من المحلول الثاني أحسن من الاسمنت المحضر من المحلول الأول، وذلك من خلال ظهور طور جديد $Mg(PO_2)_4 \cdot 4S_4 \cdot 10H_2O$ في الاسمنت المحضر من المحلول الثاني وقيمة مقاومة الشد التي كانت أحسن من الاسمنت المحضر من المحلول الأول. أظهرت نتائج دراسة الاسمنت الفوسفومغنيزي المحضر من المحلول الثالث أن مادة الخام الثانوية التي هي غبار قمائن الإسمنت (CKD) هي مادة ثانوية مفيدة مشتقة لإنتاج اسمنت فوسفات المغنيزيوم (MPC). في هذا العمل ، نقوم بإعداد MPC انطلاقاً من مادة محلية هي الدولوميت و CKD و ADP التي تم استخدامها كمادة أولية.

تم العثور على الحد الأقصى من تفكك الدولوميت عند 720 درجة مئوية. تأثير إضافة CKD ، كانت على المسامية الظاهرة ، فقدان الكتلة ، قوة الانضغاط ، وقوة الترابط الشد والبنية المجهرية لـ MPC.

يمكن تلخيص الاستنتاجات الرئيسية لهذه الدراسة المحضرة من المحلول الثالث على النحو التالي:

يكون سلوك مادة MPC مع إضافة غبار قمائن الإسمنت نفسه عند فقدان الكتلة. تظهر قيم كبيرة للمسامية الظاهرة لـ MPC عند إضافة 20 ٪ من وزن غبار قمائن الإسمنت ، و الذي لديه سلوك واضح لفقدان كتلة أكبر ، هذا السلوك يمكن أن يكون مرتبطاً بمسامية مفتوحة عالية. يمكن أن تؤدي زيادة إضافة غبار قمائن الإسمنت التي تصل إلى 20 ٪ من الوزن إلى تحسين الخصائص الميكانيكية لعينات MPC. تبلغ مقاومة الشد والضغط عند 28 يوماً 2.95 ميغا باسكال و 23.95 ميغا باسكال على التوالي. حقيقة هذا يرجع إلى أن 20 ٪ من وزن CKD يمكن أن يسهل نسبة انتاج التفاعل وتكوين MPC جيد.

أدت زيادة مسامية قالب الخرسانة إلى تقليل القوة الميكانيكية مع غبار قمائن الإسمنت التي تصل إلى 30 ٪ من الوزن. لذلك فإن محتوى وزن غبار قمائن الإسمنت "الأمثل" ، الذي يفي بالخصائص الميكانيكية لعينات MPC هو 20 ٪ من الوزن.

يعد استخدام المنتجات الثانوية منخفضة التكلفة في الحصول على MPC أمراً مثيراً للاهتمام وقد يجد هذا النوع من الإسمنت استخداماً في العديد من التطبيقات ويمكن اعتباره أرخص من الإسمنت فوسفات المغنيزيوم المستخدم.

المراجع

- [1] D. F. Mcvittie, the Refractory Journal, January. (1961).
- [2] H. C. Lee, Am. Ceram. Soc. Bull, 41, P.807, (1962).
- [3] J. H. Chesters, "Refractory Productions and Properties the Iron and Steel", Institutes London, p. 177, (1973).
- [4] K. H. Obst and W. Muenchberg, Proc. Br. Ceram. Soc, 28, 225, (1979).
- [5] D. G. Brant, Am. Ceram. Soc, Bull, 62, 580, (1979).
- [6] D. A. Hpkins, Am. Czram. Soc. Bull, 70, 861, (1991).
- [7] I. Nettleship, K. G. Slavick, Y. J. Kim and W. M. Kriven, J, Am. Ceram. Soc, 75, 2400, (1992).
- [8] C. J. Chan, W. M. Kriven and J. F. Young, J. Am. Ceram. Soc, 75, 1621, (1992).
- [9] Anonyme, "Technology of monolithic refractory", Ed. PLBRICO, P. 73- 75, (1984).
- [10] P. Bariand, F. Cesborn, J. Geffray, " les minéraux leurs gisements, leurs associations ", Ed. BR. GM, P. 169, (1978).
- [11] J.Guilemot, " Elément de géologies ", Ed. TECHNOIP, P. 35, (1968).
- [12] G. Millot, J. P. Voneller, " Etude géologique de la dolomie ", Ed. L.G.U.S, P.65, (1969).
- [13] S. R. Bragança, R. Tomedi, H.C.M. "Lengler and C.P. Bergmann, ENPROMER", Catarina-Brasil, (30-08 à 2-09-1999).
- [14] A. P. Rollet et R. Bouaziz, " l'analyse thermque-Tome2 ", Gauthier Villars éditeur, Paris, P. 368- 431, (1972).
- [15] M. Amaine. "Thèse de Magister", Université Mentouri Constantine, Algérie (1994).
- [16] Fraus J. M. Rietmeijer, Luna rand Planetary Science, 1051 pdf, march 17, (1999).
- [17] R. Sakala and F. Orz. Catastrophic Event Conference, 3070, pdf, (2000).
- [18] P. Engler, M. W. Santana, M. L. Metleman and D. Balazs, The Reigaku Journal, Vol. 5, N°2, P. 3-8, (1988).
- [19] Abd Alleh Witt, "La science de matériau et de matière" Halab P. 61-71, (1982).
- [20] A. Jourdain, "La technologie des produits céramiques réfractaires", Ed. Gautier-Villars, paris, P. 19, (1966).
- [21] J. Baret and J. Coursier, "Techniques de l'ingénieur M8", Avril, (1983).
- [22] J. Green. J. Mat, "Techniques de l'ingénieur", N°18, P. 637, (1983).
- [23] M. T. Soltani, thèse de magistère, université Mentouri Constantine, Algerie, (1994).
- [24] D. R. Askeland and p. webster, "the science and engineering of materials", sd. Ed, chavpman and hall, p. 449, (1990).
- [25] 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).
- [26] [http://:www.khvoss/English/magnesia/mag-03htm](http://www.khvoss/English/magnesia/mag-03htm), "application", p. 1-2,

- (2003).
- [27] B. Demiredjian, thèse de doctorat, université de la Méditerranée, AIX-Marseille2, France, (2000).
- [28] M. E. Aphane, "the Hydration of magnesium oxide with different reactivities", master of science at the university of South Africa, March (2007).
- [29] Y. Kato, J. Nakata, Y. Yoshizawa, *J. Mat, Sci*, 34, p. 475-480, (1999).
- [30] V. S.Brchal, S.D.F. Rocha. A. "simplified mechanistic analysis of the hydration of magnesia", *journal of chemical engineering*, volume 79, August (2001).
- [31] Piyush Chaunsali, Sulpha Peethamparan, Influence of the composition of cement kiln dust on its interaction with fly ash and slag, *Cement and Concrete Research*, 54, 106-113, (2013).
- [32] S. Peethamparan, J. Olek, J. Lovell, Influence of chemical and physical characteristics of cement kiln dusts (CKD) on their hydration behaviour and potential suitability for soil stabilization, *Cem, Conc, Res*, 38(6), 803-815, (2008).
- [33] J. Davidovits, Geopolymers: inorganic polymeric new materials, *J. Therm. Anal.* 37(8), 1633-1656, (1991).
- [34] S. D. Wang, K. I. Sorivener, P. I. Pratt, Factors affecting the strength of alkali activated slag, *Cem. Concr. Res*, 24(6), 1033-1043, (1994).
- [35] A. Palomo, M. W. Grutzeck, M. T. Blanco-Varela, Alkali activated fly ashes: a cement for the future, *Cem. Concr. Res*, 29(6), 1323-1329, (1999).
- [36] C. Shi, R. I. Day, Early strength development and hydration of alkali-activated blast furnace slag/fly ash blends, *Adv. Cem. Res*, 11(4), 189-196, (1999).
- [37] A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo, Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: effect of the activation, *Cem. Concr. Res*, 35(10), 1984-1992, (2005).
- [38] C. Shi, Studies on several factors affecting hydration and properties of line-pozzolan cements, *J. Mater. Civ. Eng*, 13(6), 441-445, (2001).
- [39] P. Mira, V. G. Papadakis, S. Tsimas, Effect of lime putty additions on structural and durability properties of concrete, *Cem. Concr. Res*, 32(5), 683-689, (2002).
- [40] C. S.Poon, S.C. Kou, L. Lam, Z. S. Lin, Activation of fly ash/cement systems using calcium sulphate anhydrite (CaSO₄), *Cem. Concr. Res*, 31, 873-881, (2001).
- [41] M. S. Konsta-Gdoutos, S. P. Shah, Hydrations and properties of novel blended cements based on cement kiln dust and blast furnace slag, *Cem. Concr. Res*, 33(8), 1269-1276, (2008).
- [42] C. E. Pierce, H. Tripathi, T. W. Brown, Cement kiln dust in controlled low-strength materials, *Ac. Mater. J*, 100(6), 455-462, (2003).
- [43] K. Wang, S. P. Shah, A. Mishulovich, Effects of curing temperature and NaOH addition on hydration and strength development of the clinker-free CKD-fly ash binders, *Cem. Concr. Res*, 34(2), 299-309, (2004).
- [44] P. Chaunsali, S. Peethamparan, Microstructural and mineralogical characterization of cement kiln dust-activated fly ash binder, *Transp. Res. Rec*, 2164, 36-45, (2010).
- [45] P. Chaunsali, S. Peethamparan, Evolution of strength microstructure and mineralogical composition of a CKD-GGBFS binder, *Cem. Concr. Res*, 41(2), 197-208, (2011).

- [46] P. Chaunsali, S. Peethamparan, Novel cementitious binder incorporating cement kiln dust : strength and durability , *ACI. Mater. J.*, 110(3), 297-304, (2013).
- [47] F.P. Glasser, "Cements from micro to macrostructures," *Ceram. Trans. J.*, 89 (6), 195 – 202, (1990).
- [48] K. Scrivener and A. Capmas, Calcium Aluminate Cements, in *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, ed. P. Hewlett (John Wiley and Sons, New York, 1998), pp. 709 – 778.
- [49] E.W. Mc. Daniel and D.B. Delzer, "FUETAP concrete," in *Radioactive Waste Forms for the Future*, eds. W. Lutze and R.C. Ewing (Elsevier, New York, 1988), pp. 565 – 588, Chapter 9.
- [50] D. Roy, "New strong cement materials: chemically bonded ceramics," *Science*, 235, 651 – 658, (1987).
- [51] J. Davidovits, "Recent progress in concretes for nuclear waste and uranium waste containment," *J. Concr. Int.*, 16(12), 53 – 58, (1994).
- [52] A.D. Wilson and J.W. Nicholson, *Acid – Base Cements* (Cambridge University Press, Cambridge), (1993).
- [53] D.C. Smith, "A new dental cement," *Br. Dent. J.*, 125, 381 – 384, (1968).
- [54] A.D. Wilson and B.E. Kent, "The glass-ionomer cement: a new translucent cement for dentistry," *J. Appl. Chem. Biotech.*, 21, 313, (1971).
- [55] A.D. Wilson and J. Ellis, Poly-vinylphosphonic acid and metal oxide or cermet or glass-ionomer cements, US Patent 5,079,277, (1992).
- [56] J. Ellis and A.D. Wilson, "Polyphosphonate cements: a new class of dental materials," *J. Mater. Sci. Lett.*, 9, 1058 – 1060, (1990).
- [57] A.S. Wagh, D. Singh, and S.Y. Jeong, Chemically bonded phosphate ceramics for stabilization and solidification of mixed wastes, *Hazardous and Radioactive Waste Treatment Technologies Handbook* (CRC Press, Boca Raton, FL, 2001), pp. 6.3.1 – 6.3.18.
- [58] B. El-Jazairi, "Rapid repair of concrete pavings," *Concrete*, (London), 16(9), 12 – 15, (1982).
- [59] A.S. Wagh, D. Singh, and S.Y. Jeong, "Chemically bonded phosphate ceramics," in *Handbook of Mixed Waste Management Technology*, ed. C. Oh (CRC Press, Boca Raton, 2001), pp. 6.3.1 – 6.3.18.
- [60] R. Earnshaw, "Investments for casting cobalt – chromium alloys, part I," *Br. Dent. J.*, 108, 389 – 396, (1960).
- [61] R. Earnshaw, "Investments for casting cobalt – chromium alloys, part II," *Br. Dent. J.*, 108, 429 – 440, (1960).
- [62] F.G. Sherif and Edwin S. Michaels, Fast-setting cements from liquid waste phosphorous pentoxide containing materials, US Patent 4, 487,632, (1984).
- [63] F.G. Sherif and E.S. Michaels, Fast-setting cements from solid phosphorous pentoxide containing materials, US Patent 4, 505,752, (1985).
- [64] T. Finch and J.H. Sharp, "Chemical reactions between magnesia and aluminium orthophosphate to form magnesia-phosphate cements," *J. Mater. Sci.*, 24, 4379 – 4386, (1989).
- [65] T. Sugama and L.E. Kukacka, "Magnesium monophosphate cements derived from diammonium phosphate solutions," *Cem. Concr. Res.*, 13, 407 – 416, (1983).
- [66] F.G. Sherif, F.A. Via, L.B. Post, and A.D.F. Toy, Improved fast-setting cements from ammonium phosphate fertilizer solution, European Patent No.

- EP0203485, (1986).
- [67] T. Sugama and L.E. Kukacka, "Characteristics of magnesium polyphosphate cements derived from ammonium polyphosphate solutions," *Cem. Concr. Res.*, 13, 499 – 506, (1983).
- [68] J. Ando, T. Shinada, and G. Hiraoka, "Reactions of monoaluminum phosphate with alumina and magnesia," *Yogyo-Kyokai-Shi*, 82, 644 – 649, (1974).
- [69] E.D. Demotakis, W.G. Klemperer, and J.F. Young, "Polyphosphate chain stability in magnesia-polyphosphate cements," *Mater. Res. Symp. Proc.*, 45 205 – 210, (1992).
- [70] A.P. Belopolsky, S.Ya. Shpunt, and M.N. Shulgina, "Physicochemical researches in the field of magnesium phosphates (the system $MgO - P_2O_5 - H_2O$ at 808C)," *J. Appl. Sci. (USSR)*, 23, 873 – 884, (1950).
- [71] B.E.I. Abdelrazig and J.H. Sharp, "Phase changes on heating ammonium magnesium phosphate hydrates," *Thermochim. Acta*, 129, 197 – 215, (1988).
- [72] B.E.I. Abdelrazig, J.H. Sharp, and B. El-Jazairi, "Microstructure and mechanical properties of mortars made from magnesia-phosphate cement," *Cem. Concr. Res.*, 19, 228 – 247, (1989).
- [73] B.E.I. Abdelrazig, J.H. Sharp, and B. El-Jazairi, "The chemical composition of mortars made from magnesia-phosphate cement," *Cem. Concr. Res.*, 18, 415 – 425, (1988).
- [74] B.E.I. Abdelrazig, J.H. Sharp, P.A. Siddy, and B. El-Jazairi, "Chemical reactions in magnesia-phosphate cements," *Proc. Br. Ceram. Soc.*, 35, 141 – 154, (1984).
- [75] S. Popovics, N. Rajendran, and M. Penko, "Rapid hardening cements for repair of concrete," *ACI Mater. J.*, 84, 64 – 73, (1987).
- [76] A.K. Sarkar, "Phosphate cement-based fast-setting binders," *Ceram. Bull.*, 69, (2), 234 – 238, (1990).
- [77] A.K. Sarkar, "Hydration/dehydration characteristics of struvite and dittmarite pertaining to magnesium ammonium phosphate cement system," *J. Mater. Sci.*, 26, 2514 – 2518, (1991).
- [78] C. E. Elvery, "Improvement relating to mould able compositions". *Angle Terre, Brevet, N° 593-172*, (1945-1947).
- [79] B. Eljazairi, *Rapid repair of concrete pavings*. Vol 16, P 12-15, 1982.
- [80] S. A. Holt.Jones, C. F. Watson, G. S. Crossle, "Surface modification of MgO substrates from aqueous exposure". *Thin solid films*, Vol 292, P. 96-102, (1997).
- [81] A. Zurz, B. Odler . Dettki, "Investigations on phosphate cements hardening at room temperatures materials research society symposia proceeding", Vol 179, P. 69-82, (1991).
- [82] J. H. Finch, T . Sharp, "chemical reactions between magnesia and aluminum orthophosphate to form magnesia-phosphate cements". *Journal of materials science*, Vol 24, P. 4379-4389, (1989).
- [83] D. Oler,Walter, "Investigation of MgO and CaO/Al₂O₃ polyphosphate cement". *Advanced in cement research*, Vol 8, N°29, P. 41-46, (1996).
- [84] R. Neiman, A. C. Sarma, "setting and thermal reaction of phosphate investments", *journal of dental research*, Vol 59, N°9, P. 1478-1485, (1980).
- [85] S. Popovics. N. Rajendran, Penkom, "rapid hardening cements for repair of

- concrete materials journal", Vol 84, N°1, P. 64-73, (1987).
- [86] A. Whitaker, J. W. Jeffery, "the crystal structure of struvite, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ", Acta cryst, Vol 1326, P. 1429-1440, (1970).
- [87] V. R. Daniel. Marcio, "influence of the addition of grinding dust to a magnesium phosphate cement matrix", Constr. Build. Mater, 23, 3094-3012, (2009).
- [88] Geurfa Fatiha, Thèse de magister, Université de Constantine, (2004).
- [89] Handbook of chemistry and physics, 71 st edition, CRC press, Ann Arbor, Michigan, (1990).
- [90] C. Chau, Z. Li, Accelerated reactivity assessment of light burnt magnesia oxide, J. Am. Ceram. Soc, 91. 1640-1645. (2008).
- [91] Q. Yang, B. Zhu, X. Wu, Properties and applications of magnesia- phosphate cement mortar for rapid repair of concrete, Cem. Concr. Res, 30. 1807-1813. (2000).
- [92] J. Formosa, A.M. Lacasta, A. Navarro, R. Del Valle Zemenó, M. Nuibo, Rosell. J, Chiminos.J.M ,Magnesium phosphate cements formulated with alow-grade MgO by-product: physic-mechanical and durability aspects,Constr.Build.Mater.91, 150–157, (2015).
- [93] C. Shi, J. Yang, N. Yang, Effect of water glasse on water stability of potassium magnesium phosphpte cement paste, Cem. Concr. Compos, 53, 83-87, (2014).
- [94] A. Whitaker, J. W. Jeffery, The crystal structure of struvite, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, Acta. Cryst, B26, 1429, (1970).
- [95] E. Soudeé, J. Péra, Mechanisme of setting reaction in magnesia-phosphate cements, Cem. Concr.Res, 30, 315-321, (2000).
- [96] B. Xu, H. Ma, Z. Li, Influence of magnesia- to- phosphate molar ration on microstructures, mechanical properties and thermal conductivity of magnesium potassium phosphate cement paste with large water-to-solid ration, Cem.Concr. Res, 68, 1-9, (2015).
- [97] G. Falgayrac, S. Sobanska, C. Brémard, Raman diagnostic of the reactivity between $ZnSO_4$ and $CaCO_3$ particles in humid air relevant to heterogeneous zinc chemistry in atmosphere, Atmos. Environ, 85, 83-91, (2014).
- [98] Simpson. Li, Electrochemically generated $CaCO_3$, deposits on iron studies with FTIR and raman spectroscopy, Electrochem. Acta, 43, 2543-2547, (1998).
- [99] R. L. Frost, M. L. Weier, W. N. Martens, D. A. Henry, S. J. Mills, Raman spectroscopy of newberyite, hannayite and struvite, Spectrosc. Acta, 62, 181-188, (2005).
- [100] V. Stefow, A. Cahil, B. Soptrajanov, M. Najdoski, F. Spirouski, B. Engelen, H. D. Lutz, V. Koleva, Infrared and raman spectra of magnesium ammonium phosphate hexahydrate (struvite) and its isomorphous analogues VII spectra of pratriated and partially deuterated hexagonal magnesium caesium phosphate hexahydrate, J. Mol. Struct. 924-926, 100-106, (2009).
- [101] K. Sotiriadis, P. Macova, A. S. Mazur, P. M .Tolstoy, A. Viani, A solid state MR and in-situ infrared spectroscopy study on the setting reaction of magnesium sodium phosphate cement, J. Non-cryst solids, 498, 49-59, (2018).
- [102] H. Aguiar, E. L. Solla, J. Serra, P. Gorzalez, B. Leon, F. Malz, C. Jager, Raman and NMR study of bioactive Na_2O -MgO-CaO- P_2O_5 - SiO_2 glasses, J. Non Solids, 354, 5004-5008, (2008).

- [103] M.M Shoaib, A.G. Abdel-rahman, M.M. Balaha, Influence of cement kiln dust substitution on the mechanical properties of concrete, *Cem. Concr. Res*, 30, 371-377, (2000).
- [104] Y. Li, W. Bai, T. Shi, A study of the bonding performance of magnesium phosphate cement on mortar and concrete, *Cons. Buil. Mater*, 142, 459-468, (2017).

تحضير ودراسة اسمنت فوسفومغنيزي على أساس الدولوميت والفوسفات

الملخص

إن أهم ما يمكن أن نلخص به هذا البحث هو تمكننا من تحضير إسمنت فوسفومغنيزي سريع التصلب عند درجة حرارة الغرفة، انطلاقاً من مادة أولية محلية بسيطة وغير مكلفة ألا وهي الدولوميت، وذلك بعد كلستها كلسنة جزئية للحصول على $(\text{MgO}, \text{CaCO}_3)$ ، واستغلال أكسيد المغنيزيوم المتواجد بها لتكوين رابطة فوسفومغنيزية بعد إضافة كل من MgCl_2 أو MgSO_4 و NH_6PO_4 و H_3PO_4 و $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ و H_2O بنسب مختلفة (حضرنا ثلاثة محاليل). عند دراستنا للمحلول الثالث أضفنا غبار قمائن الإسمنت (CKD) وذلك لتحسين خصائص عينات الاسمنت الفوسفومغنيزي. استعملنا عدة تقنيات لدراسة الخصائص الفيزيائية لهذا الإسمنت وهي: التحليل بواسطة الأشعة السينية (DRX) و التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء (FTIR) و التحليل بواسطة مطيافية رامون (Raman) و التحليل باستخدام جهاز المجهر الإلكتروني الماسح و التحليل الحراري التفاضلي (DSC) و مقاومة الشد ومقاومة الالتصاق. أظهرت النتائج المتحصل عليها أن هذا الإسمنت يتصلب في زمن يتراوح ما بين 15 إلى 20 دقيقة عند درجة حرارة الغرفة، تبلغ قيمة مقاومة الشد ومقاومة الالتصاق عند 28 يوم 2.95 ميغا باسكال و 3.4 ميغا باسكال على التوالي وهي تعتبر قيم جيدة مقارنة بالنتائج المتحصل عليها من قبل الباحثين، أدت إضافة 20 % من وزن غبار قمائن الإسمنت الى تحسين الخصائص الميكانيكية لهذا الاسمنت، بالنسبة لبنية هذا الإسمنت تشكل لدينا طور الستروفيت بالنسبة للإسمنت المحضر من المحلول الأول و المحلول الثالث، و طور الستروفيت مع $\text{Mg}(\text{PO}_2)_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 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 حالياً.

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

Préparation et étude de ciment phosphomagnésium à base de dolomite et de phosphate

Résumé

Ce qu'on peut conclure de ce travail, c'est la possibilité de la préparation du ciment phosphomagnésium, qui durcit rapidement à la température ambiante, à partir d'une matière première locale disponible et non coûteuse qui est la dolomite. La dolomite 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 addition des différents composés tel que : $MgCl_2$, $MgSO_4$, NH_4PO_4 , H_3PO_4 , $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ et H_2O avec différents pourcentages (préparation de trois solutions). Lors de l'étude de la troisième solution, nous avons ajouté de la poussière de four à ciment pour améliorer les propriétés des échantillons de ciment phosphomagnésium. Différentes techniques ont été utilisées pour étudier les propriétés physiques de ce ciment qui sont les suivantes: DRX, FTIR, RAMMAN, MEB, DSC, la résistance à la traction et la résistance à l'adhérence. Les résultats obtenus montrent que ce ciment durcit dans 15 à 20 min. La valeur de la résistance à la traction et de la résistance à l'adhérence à 28 jours est respectivement de 2.95 MPa et 3.4 MPa, qui est considérée. Comparable ou même meilleurs que celle trouvée dans la littérature. L'ajout de 20 % poids de poussière de four à ciment a amélioré les propriétés mécaniques de ce ciment. L'étude de la structure de ce ciment montre la formation d'une phase appelée Struvite dans le cas du ciment préparé à partir de la première et la troisième solution, et la phase struvite avec $Mg(PO_2)_4S_4 \cdot 10H_2O$ pour le ciment préparé par la méthode utilisant la deuxième solution. La décomposition de ce ciment commence à 70 °C. Les résultats de ce travail peuvent montrer que peut bien être utilisé comme ciment phosphomagnésium à plus faible coût à la place du ciment existant sur le marché.

Mots clés: ciment phosphomagnésium - struvite - dolomite - la poussière de four à ciment - calcination partielle.

Preparation and study of phosphomagnesium cement based on dolomite and phosphate

Abstract

In this work, it is the possibility of the preparation of cement phosphomagnesium, 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 phosphomagnesium bond after addition of different compounds such as: MgCl_2 , MgSO_4 , NH_4PO_4 , H_3PO_4 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ and H_2O with different percentage (preparation of three solutions). The first stage percentages are processed during preparation of the two solutions. When we studied the third solution we added cement kiln dust to improve the properties of the phosphomagnesium cement samples. Different techniques were used to investigate the physical properties of this cement are: DRX, FTIR, RAMMAN, MEB, DSC, tensile strength and bond strength. The results obtained show that this cement hardened in 15 to 20 min, the value of tensile strength and bond strength is at 2.95 MPa and 3.4 MPa respectively, comparable or even better than that found in the literature. The addition of 20 % weight of cement kiln dust improved the mechanical properties of this cement. 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 and third solution, and the phase struvite with $\text{Mg}(\text{PO}_2)_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 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 phosphomagnesium at lower cost in the place of existing cement on the market.

Key words: cement phosphomagnesium – struvite – dolomite – cement kiln dust – partial calcination.

المخلص

إن أهم ما يمكن أن نلخص به هذا البحث هو تمكننا من تحضير إسمنت فوسفومغنيزي سريع التصلب عند درجة حرارة الغرفة، انطلاقاً من مادة أولية محلية بسيطة وغير مكلفة ألا وهي الدولوميت، وذلك بعد كلستها كلسنة جزئية للحصول على $(\text{MgO}, \text{CaCO}_3)$ ، واستغلال أكسيد المغنيزيوم المتواجد بها لتكوين رابطة فوسفومغنيزية بعد إضافة كل من MgCl_2 أو MgSO_4 و NH_6PO_4 و H_3PO_4 و $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ و H_2O بنسب مختلفة (حضرنا ثلاثة محاليل). عند دراستنا للمحلول الثالث أضفنا غبار قمائن الإسمنت (CKD) وذلك لتحسين خصائص عينات 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 بواسطة مطيافية رامون (Raman) و التحليل باستخدام جهاز المجهر الالكتروني الماسح و التحليل الحراري التفاضلي (DSC) و مقاومة الشد ومقاومة الالتصاق. أظهرت النتائج المتحصل عليها أن هذا الإسمنت يتصلب في زمن يتراوح ما بين 15 إلى 20 دقيقة عند درجة حرارة الغرفة، تبلغ قيمة مقاومة الشد ومقاومة الالتصاق عند 28 يوم 2.95 ميغا باسكال و 3.4 ميغا باسكال على التوالي وهي تعتبر قيم جيدة مقارنة بالنتائج المتحصل عليها من قبل الباحثين، أدت إضافة 20 % من وزن غبار قمائن الإسمنت الى تحسين الخصائص الميكانيكية لهذا الاسمنت، بالنسبة لبنية هذا الإسمنت تشكل لدينا طور الستروفيت بالنسبة للإسمنت المحضر من المحلول الأول و المحلول الثالث، و طور الستروفيت مع $\text{Mg}(\text{PO}_2)_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 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 حالياً.

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