

جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة
علوم المادة



مذكرة ماستر

علوم المادة
الفيزياء
علوم المواد
رقم:

إعداد الطالبتين:

- دردورة هاجر

- شريف زهراء

يوم: 25/06/2019

تحضير الزجاج المركب من Sb_2O_3 - WO_3 - $NaPO_3$ ودراسة خصائصه

الفيزيوكيميائية

لجنة المناقشة:

الرئيسة	جامعة محمد خيضر بسكرة	أستاذة مساعدة أ	قرقب سعيدة
المقررة	جامعة محمد خيضر بسكرة	أستاذة محاضرة أ	حمزاوي ماجدة
الممتحنة	جامعة محمد خيضر بسكرة	أستاذة محاضرة ب	حشاني سعاد

شكر وتقدير

بداية اشكر الله سبحانه وتعالى على توفيقى في انجاز هذا العمل

وبعد نتقدم بشكرنا الخالص وفائق التقدير الى الأستاذة المشرفة حمزاوي ماجدة

على مجهوداتها التي بذلتها معنا وكذا نصائحها وتوجيهاتها القيمة طوال مشوار

إعداد المذكرة كما لا ننسا شكرنا الى الأستاذ بعزوزي مراد على تقديمه يد العون

و المساعدة لنا كما لانسى تقديم الشكر الجزيل لاعضاء اللجنة المناقشة حشاني

سعاد وقرقب سعيدة .وانه من الدواعي أن نتقدم بالشكر الخالص لكل أستاذ رافقنا

في المسيرة الدراسية

كما نتقدم بأحر الشكر الى كل عمال إدارة قسم علوم المادة .

وفي الاخير نتقدم بشكرنا الخالص لكل من ساعدنا في هذا العمل حتى ولو

بابتسامة .

قائمة الجداول :

20	الجدول II-1: يوضح الخصائص الكيميائية والفيزيائية للمواد المستعملة لتحضير الزجاج
39	الجدول III-1: التسمية المختصرة لمختلف العينات للسلسلة $(80-x) Sb_2O_3-10WO_3-xNaPO_3$
40	الجدول III-2: التسمية المختصرة لمختلف العينات للسلسلة $xWO_3-(60-x) 40Sb_2O_3-NaPO_3$
40	جدول III-3: نتائج DSC للسلسلة $(80-x)Sb_2O_3-10WO_3-xNaPO_3$
41	جدول III-4: نتائج DSC للسلسلة $40Sb_2O_3-xWO_3-(60-x)NaPO_3$
44	الجدول III-5: يمثل كثافة الزجاج للسلسلة $(80-x)Sb_2O_3-10W-xNaPO_3$
45	الجدول III-6: يمثل كثافة الزجاج للسلسلة $40Sb_2O_3-xWO_3-(60-x)NaPO_3$
47	الجدول III-7: الوحدات المرنة للزجاج في السلسلة $(80-x)Sb_2O_3-10WO_3-xNaPO_3$
48	الجدول III-8: الوحدات المرنة للزجاج في السلسلة $(80-x)Sb_2O_3-10WO_3-xNaPO_3$
51	جدول III-9: نتائج صلادة فكرز للسلسلة $(80-x)Sb_2O_3-10WO_3-xNaPO_3$
51	جدول III-10: نتائج صلادة فكرز للسلسلة $xWO_3-(60-x)NaPO_3-40Sb_2O_3$
58	الجدول III-11: قيم طاقة الفوتون للعينات المختلفة للسلسلة $(80-x)Sb_2O_3-10WO_3-xNaPO_3$
59	الجدول III-12: قيم طاقة الفوتون للعينات المختلفة للسلسلة $xWO_3-(60-x) 40Sb_2O_3-xNaPO_3$

قائمة الاشكال :

الفصل الاول

7	الشكل I-1: تمثيل مبسط في بعدين (a) : مادة بلورية (b) : مادة لا بلورية
8	الشكل I-2: تغيرات الحجم من الحالة الصلبة الى الحالة السائلة (الزجاج-البلور).
9	الشكل I-3: يمثل مجال استقرار متعددات الوجوه بعدد تناسقي معين.
11	الشكل I-4: مجال شفافية الزجاج السيليكاتي ولفليورو والكالوجيني.
14	الشكل I-5: (a) التركيب الكيميائي لأكسيد الانتموان و (b) شكل ثلاثي اكسيد الانتموان.
15	الشكل I-6: رسم هياكل الانتموان (a: senarmontite , b: valentinite, c: cervantinite)
15	الشكل I-7: هيكل خماسي اكسيد الانتموان Sb_3O_5 .

الفصل الثاني

21	الشكل II-1: صورة فوتوغرافية توضح زجاج منصهر مسكوب على صفيحة نحاسية
22	الشكل II-2 : صورة فوتوغرافية لصفحة حرارية (a) وفرن الحراري (b)
22	الشكل II-3 : صورة فوتوغرافية توضح عينات الزجاج بعد إخراجهم من الفرن
24	الشكل II-4 : يوضح آلية عمل جهاز المسح التبايني
25	الشكل II-5 : يوضح منحنى DSC
25	الشكل II-6 : جهاز المسح التبايني طراز LABSYS evo
27	الشكل II-7 : جهاز Perkin Elmer Lambda35UV/Vis
28	الشكل II-8: رسم تخطيطي يوضح مطياف الأشعة تحت الحمراء
29	الشكل II-9 : جهاز الأشعة تحت الحمراء طراز " Perkin Elmer FT-IR Spectrum two
30	الشكل II-10: يوضح تقنية الأمواج فوق الصوتية
32	الشكل II-11 : جهاز قياس الموجات فوق الصوتية
33	الشكل II-12 : جهاز قياس الصلابة طراز Zwick /Roell (Indentec)
34	الشكل II-13 : جهاز قياس الكثافة طراز OHAUS

الفصل الثالث

37	الشكل III-1: المجال الزجاجي للأنظمة الثنائية المدروسة.
38	الشكل III-2: المجال الزجاجي للنظام الثلاثي المدروس.
39	الشكل III-3: صور فوتوغرافية لعينات زجاجية للسلسلة $(80-x)Sb_2O_3-10WO_3-xNaPO_3$
42	الشكل III-4: منحنيات DSC للسلسلة $Sb_2O_3 (80-x)-10WO_3-xNaPO_3$.
42	الشكل III-5: منحنيات DSC للسلسلة $40Sb_2O_3-xWO_3-(60-x)NaPO_3$
44	الشكل III-6: منحنى تغير كثافة الزجاج بدلالة نسبة $NaPO_3$ للسلسلة $(80-x)Sb_2O_3-10WO_3-xNaPO_3$.
45	الشكل III-7: منحنى تغير الكثافة بدلالة نسبة $NaPO_3$ للسلسلة $40Sb_2O_3-xWO_3-(60-x)NaPO_3$.
48	الشكل III-8: منحنى تغير معامل يونغ بدلالة نسبة $NaPO_3$ للسلسلة $(80-x)Sb_2O_3-10WO_3-xNaPO_3$
49	الشكل III-9: منحنى تغير معامل يونغ بدلالة نسبة $NaPO_3$ للسلسلة $40Sb_2O_3-xWO_3-(60-x)NaPO_3$
52	الشكل III-10: منحنى صلادة فكرز بدلالة النسبة المولية للسلسلة $(80-x)Sb_2O_3-10WO_3-xNaPO_3$.
52	الشكل III-11: منحنى صلادة فكرز بدلالة النسبة المولية للسلسلة $40Sb_2O_3-xWO_3-(60-x)NaPO_3$.
54	الشكل III-12: يمثل طيف الأشعة تحت الحمراء للسلسلة $(80-x)Sb_2O_3-10WO_3-xNaPO_3$
55	الشكل III-13: يمثل طيف الأشعة تحت الحمراء للسلسلة $40Sb_2O_3-xWO_3-(60-x)NaPO_3$.
55	الشكل III-14: طيف النفاذية للسلسلة $(80-x)Sb_2O_3-10WO_3-xNaPO_3$.
56	الشكل III-15: طيف النفاذية للسلسلة $40Sb_2O_3-xWO_3-(60-x)NaPO_3$.
57	الشكل III-16: منحنيات معامل الامتصاص بدلالة طاقة الفوتون α $(80-x)Sb_2O_3-10WO_3-xNaPO_3$.

58	<p>الشكل III-17 : منحنيات معامل الامتصاص بدلالة طاقة الفوتون α $40\text{Sb}_2\text{O}_3-x\text{WO}_3-(60-x)\text{NaPO}_3$.</p>
59	<p>الشكل III-18 : التغيرات في طاقة الفوتون للزجاج في السلسلة $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-$ $10\text{WO}_3-x\text{NaPO}_3$ وفقاً للتركيز المولي ل NaPO_3 .</p>
60	<p>الشكل III-19 : التغيرات في طاقة الفوتون للزجاج في السلسلة $40\text{Sb}_2\text{O}_3-x\text{WO}_3-(60-x)\text{NaPO}_3$ وفقاً للتركيز المولي ل NaPO_3 .</p>

المقدمة العامة

مقدمة عامة

يعتبر الزجاج من المواد المهمة في عالمنا حيث اخذ اهتماما كبيرا خاصة في المجال العلمي والتقني وهو أكثر مادة استعملت في شتى المجالات منذ زمن قديم فقد واكب الزجاج تطور الإنسانية منذ العصر الحجري حيث استخدم حجر السبع obsidian الطبيعي الزجاجي البنية لتشكيل أدوات القطع والسهم والمرايا. وما يزال يخيم بعض الظلال على اكتشاف الزجاج، ولكن تتفق الآراء على أن بلاد الشام لا ينافسها أي مكان في مضمار مساهمتها الأصيلة في اكتشاف تقنيات الزجاج وتطويرها. ولقد كان الزجاج من التحف النادرة في بدايته ومن ثم تطور استخدامه من أغراض تزيينية على الجدران والأسقف إلى استخدامه على النوافذ لتمكين الضوء من الوصول إلى الفراغات المعتمة الكبيرة في الكنائس والكاتدرائيات.

اقتصرت الزجاج القديم على سيليكات الصوديوم والكالسيوم التي ما تزال تدخل في تركيب معظم أنواع الزجاج المسطح والمجوف، لكن الإنتاج العالمي للزجاج يشتمل اليوم على مئات التركيب الكيماوية المختلفة التي لا يتضمن بعضها أي نسبة من أكسيد السيليسيوم.

تعتمد كل أنواع زجاج السيليكات على أكسيد السيليسيوم SiO_2 الواسع الانتشار في الطبيعة والمكوّن لبلورات الكوارتز في الرمال. يدخل زجاج سيليكات الصوديوم والكالسيوم في معظم أنواع الزجاج المسطح والمجوف، وتشتق منه هذه الأنواع عبر تغيير التركيب الكيماوي. وتجدر الإشارة إلى أن الزجاج السيليكات الحديث لا يختلف كيماويا عن الزجاج القديم. وفي هذا الصدد، تجري محاولات راهنة لإعادة إحياء وتجديد إنتاج الزجاج الفينيقي والإسلامي لتصنيع أواني زينة تتسم بألوان و تموجات غاية في الجمال يتم الحصول عليها عبر الفعل المزدوج لملونات مناسبة ولظاهرة فصل الأطوار في مصهور الزجاج.

يحتمل الزجاج مكاناً مرموقاً في الحياة اليومية بفضل خصائصه الفريدة كمرشح اصطفائي للضوء، وحاجز حراري، ومقاوم للتآكل ومادة هندسية. ويهيمن السيليس على صناعة الزجاج منذ نشأتها بفضل قابليته التزجيج ووفرته ورخص كلفته. ومع ذلك فقد أظهرت التطورات التقنية المعاصرة الحاجة لمتطلبات جديدة تفوق خواص زجاج السيليكات التقليدي. ضمن هذا السياق تنشيط الأبحاث لتعميق فهم بنية الزجاج وسلوكه وخواصه بهدف تحسين الأداء والكلفة وتقنيات المعالجات الثانوية ذات المحتوى التقني العالي، ولتطوير الأنواع الجديدة من الزجاج ذات الإنتاج المحدود والقيمة المضافة العالية، ولاستكشاف تقنيات جديدة لتحضير الزجاج ولاسيما زجاج الكالكوجينات وزجاج الفلوريدات والزجاج المعدني والزجاج نصف الناقل وزجاج الليزر.

زجاج الأكاسيد هي مواد مستخدمة في جميع المجالات الصناعية وغيرها، ومع ذلك يعتمد تصنيعها على معلمتين أساسيتين، معرفة التركيب الكيميائي (مختلف أكاسيد أو مكونات التي تشكل هذا الزجاج وكذلك روابطها) والمعالجة الحرارية لإنتاج الزجاج.

تملي إتقان تكنولوجيا الزجاج من خلال الجانب الديناميكي الحراري، وتأثير الحركية، والسلوك الظواهر وكذلك ظروف التحضير [1].

الزجاج القائم على أكاسيد المعادن الثقيلة مثل Sb_2O_3 ، TeO_2 ، Bi_2O_3 ، إلخ. لديها طاقة الفونون المنخفضة مقارنة بزجاج الأكسيد التقليدي مثل السيليكات أو الفوسفات. تمت دراسة زجاج TeO_2 على نطاق واسع، بما في ذلك خصائصها البصرية، خصائصها غير الخطية وقدرتها على استضافة أيونات الأرض النادرة. فقد أظهرت الدراسات على أن زجاج أكسيد الأنتيمون خصائص قابلة للمقارنة مع زجاج TeO_2 ، في حين تم استكشاف عدد كبير للغاية من التركيب [2].

يعتبر الزجاج القائم على أكسيد الأنتيمون شفاف في الأشعة تحت الحمراء وخاصة في النافذة الغلاف الجوي يصل إلى $8 \mu m$. وقد ادخل Sb_2O_3 بالفعل في بعض التركيب الزجاجية كمادة مضافة للزجاج لتحسين شفافيته في الأشعة تحت الحمراء أو كمشكل رئيسي في الزجاجيات من النوع Sb_2O_3 - MnO_n [3].

كان زجاج *alcalino-antimonate* موضوعاً لبعض الدراسات في الأنظمة الثنائية، Sb_2O_3 - M_2O أو في الأنظمة الثلاثية Sb_2O_3 - M_2O - RO (Na أو K أو Cs أو Li - M و Al_2O_3 أو RO - PbO). تم التركيز فقط على منطقتهم الزجاجية وبعض الخصائص الأساسية مثل ثباتهم الحراري العالي، النافذة البصرية الممتدة في الأشعة تحت الحمراء والتمدد الحراري [4].

ومادامت صناعة الزجاج تصنف ضمن صناعات المستقبل، ولا يتسع المجال إلا للإشارة إلى أبرز التطبيقات المستقبلية مثل الزجاج الفعال حيويًا للترميمات العظمية، الزجاج المشع لمعالجة الأورام موضعياً، الزجاج لتخزين النفايات النووية، الزجاج القابل للانحلال كسماد زراعي، زجاج الواجهات ذات الشفافية الاصطناعية أو ذاتية التنظيف، زجاج الواجهات والسقوف الفوتوفولطائية المتكاملة وأخيراً الزجاج في الهندسة المدنية حيث تتجه المساعي نحو البناء الزجاجي «الكامل» وتشبيد بعض الجسور من الزجاج.

على المستوى التقني تتجه الأنظار نحو توفير الطاقة وتقليل الهدر وتخفيض الكلفة، ونحو استكشاف التقنيات غير التقليدية لتحضير الزجاج ولاسيما تقنية الهلام وتحضير الزجاج في الفضاء.

الهدف من هذا العمل هو أولاً تحديد النطاق الزجاجي للنظام الثلاثي $Sb_2O_3 - WO_3 - NaPO_3$ والتوصيف الفيزيائي الكيميائي لهذا الزجاج.

هذه الهذكرة تتبع المسار التالي:

الفصل الأول من هذه الأطروحة يقدم عرضاً عاماً عن الزجاج ويعطي وصفاً للأكاسيد المكونة للزجاج، وتصنيفاً للعائلات الكبيرة للزجاج ويعطي فكرة عن الانتقال الزجاجي المكون أساساً من أكسيد الأنثيمون. وجزء من هذا الفصل مخصص لدراسة أكسيد الأنثيمون وخواصه الفيزيائية والكيميائية.

في الفصل الثاني نقدم وصفاً للظروف التجريبية لزجاج النظام الثلاثي $Sb_2O_3 - NaPO_3 - WO_3$ بالإضافة إلى وصف تفصيلي للتقنيات التجريبية المستخدمة في هذا العمل.

يجمع الفصل الثالث النتائج التي تم الحصول عليها على قياسات الخواص الحرارية والفيزيائية للزجاج مثل درجات الحرارة المميزة، والكثافة، والصلابة ومعاملات المرونة و الخواص البصرية مع تفسيراتها.

أخيراً ، استنتاج عام يغلق هذا العمل.

المراجع:

- [1] A. Djamila, « Etude de la séparation des phases dans des verres borates et borosilicates » , thèse doctorat , Université M'Hamed Bougara –Boumerdes , 2010.
- [2] L. Messaoud, B. Abdelkader, « Etude de La Dévitrification des Verres Sb_2O_3 - $PbCl_2$ - $AgCl$ », Annaba 2014.
- [3] G .Hanane, « Etude physico-chimique et spectroscopique de l'ion de cobalt dans les verres Sb_2O_3 - Li_2O - WO_3 », thèse magister, 2012 .
- [4] H. Majda, « Verres d'oxydes lourds a base de Sb_2O_3 , exploration, caractérisation physico-chimiques et application a l'amplification optique », thèse doctorat, L'université Mohamed khider Biskra , 2013 .

الفصل الاول

عموميات حول الزجاج

1.1. مقدمة :

يعتبر الزجاج من أقدم وأهم المواد التي تم تصنيعها من طرف الإنسان ، فقد استعملها في الكثير من احتياجاته اليومية، وهذا لتمييزه ببعض المميزات الهامة، كالشفافية والصلادة (مقاومتها للخدش والثقب) و المقاومة الكيميائية الكبيرة ، عرفت مادة الزجاج في العصور المتأخرة تطورا كبيرا مستمرا بعدما أمكن التحكم في خصائصها أكثر من خلال معرفة بنيتها ومكوناتها الأساسية [1].

2. I. لمحة تاريخية (تاريخ الزجاج):

لقد اكتشف الزجاج منذ القدم، والمرة الأولى كانت في جزر إغريقية، وهي Mélas و Théra. حيث كان يستعمل السروج (حجر زجاج أسود) لصنع السكاكين وأسهم الحروب... الخ ، لكن الأشياء القديمة التي كان يصنعها الإنسان اكتشفت في مصر ، يبدأ تاريخها من حوالي ثلاثة آلاف سنة قبل الميلاد.

في البداية كان الزجاج يستعمل بشكل قطع ليصنع منها اللؤلؤ وأشياء للحلي، وفي حوالي ألف سنة بعد الميلاد ظهر فن إذابة وتشكيل الزجاج في إيطاليا ، وأصبحت روما سريعا عاصمة للزجاجيات تقدمت صناعة الزجاج أكثر بعد تحسن صناعة الأفران خلال القرنين السابع عشر والثامن عشر، حيث تم التعرف على قياس درجات الحرارة (بيومتر سنة 1872م) وفي نهاية القرن التاسع عشر ، فان التقدّمات التكنولوجية أعطت معلومات فيزيوكيميائية جيدة عن الزجاج ، وفي هذه الفترة عرفت قيمة الزجاج البصرية وكذا نوعياته الخاصة [1].

بعد الحرب العالمية الثانية بدأ فعلا التوفيق والربط بين البحث العلمي والتكنولوجيا الزجاجية حيث أن التطبيق النظامي للطرق الفيزيوكيميائية المختلفة أدت إلى فهم أحسن لبنية الزجاج وعلاقة هذه الأخيرة بخصائصه، وشهدت الفترة الممتدة بين 1950م و1960م ازدهارا حقيقيا لعلم التزجيج مقارنة بما عرفه علم التعدين (المعادن) قبله بعشرات السنين ، خلال العشرينات الأخيرة صنف الزجاج ضمن المواد ذات التطبيقات الدقيقة عالية التخصص ، في التقنيات الالكترونية والبصرية (LASER) ، وقد شهد حاليا مجالا جديدا واعداد بعد ضبط واستعمال النواقل الفوتونية في مجال الاتصالات ، كما عرف سريعا بأن الزجاج يمكن اعتباره كوسط حقيقي لتفاعلات شتى ، وهكذا استمر الزجاج في جلب حلول أصيلة لهذه التقنيات الجديدة [2].

3. I. تعريف الزجاج:

الزجاج عبارة عن مادة هشة وشفافة، يمكننا أيضا القول بأنه جسم صلب غير بلوري (غير متبلور في الأشعة السينية) وهذا هو القول من سائل مجمد ، لديه بنية غير منتظمة من أجل المسافات الطويلة (وليس هناك دورية في ترتيب الذرة) ولزجاج ميزة فيزيائية هي الانتقال الزجاجي [3].

4.I. تحضير الزجاج :

يمكن الحصول على الزجاج بثلاث طرق مختلفة:

- من الطور الغازي بتكثيف الغاز (البخار) الذي يعطي الزجاج في شكل طبقات رقيقة، هذه الطريقة قابلة للتطبيق على Si، Ge minéral و السبائك المعدن.
- من مرحلة صلبة تشوه التركيب البلورية تحت التأثير الإشعاع أو الإجراءات الميكانيكية.
- من الطور السائل، هذه التقنية هي الأكثر استخداما في تركيب الزجاج أنها تقوم على ذوبان المواد الرئيسية حتى نحصل على سائل يتبعه تبريد سريع جدا (سرعة التبريد بسرعة كافية) لتجنب إعادة التبلور [4].

5.I. حالات المادة :

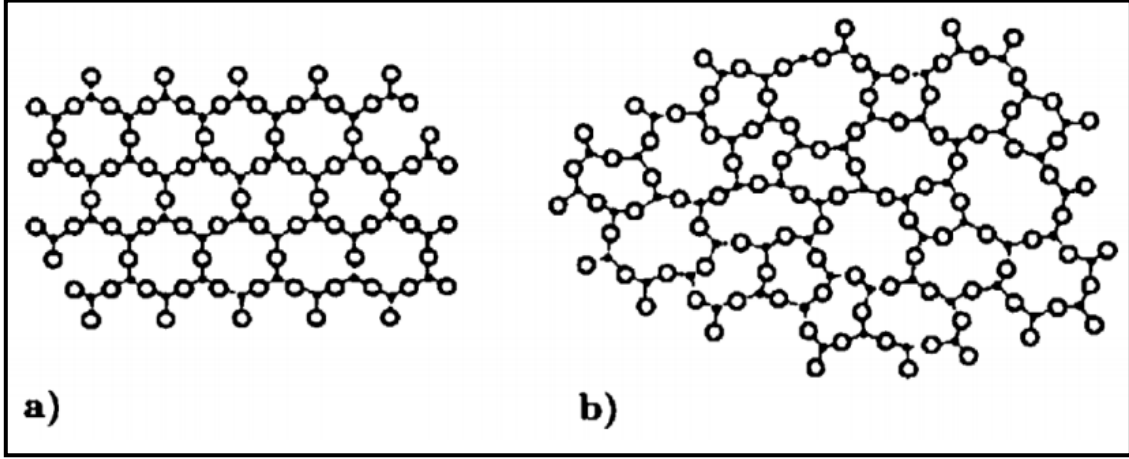
تتكون المادة في حالاتها الأربعة المعروفة (الصلبة والسائلة والغازية وحالة البلازما) من ذرات أو جزيئات دائمة الحركة ويعزى وجود إحدى هذه الحالات الى طبيعة وحدود التأثيرات المتبادلة بين ذراتها وجزيئاتها ويمكن تمييز كل حالة عن الأخرى فيزيائيا بالنظر في خاصية السريان أو التدفق حيث تكون المادة في حالتها الغازية والسائلة قابلة للانسياب والتشكل بشكل الاناء الذي توضع فيه بينما تفقد المادة الغازية أو السائلة قدرتها على التدفق عندما تتحول الى الحالة الصلبة بعد تبريدها وتتخذ شكلا وحجما ثابتين، ويمكن تصنيف المواد الى نوعين رئيسيين هما :

1.5. I. المواد الصلبة البلورية :

وفيها ينتظم ترتيب الذرات في الفراغ ، بحيث تشكل نمطا هندسيا دوريا ، وعندما ينتشر هذا النمط ليشغل كل الأجزاء المادة ، وهذا يعني انه لدينا بلورة وحيدة ، إما إذا توقف اطراد دورية النمط الهندسي عندما تسمى بحدود الحبيبات ، فالمادة حينئذ تكون متعددة البلورات أي تتكون من مجموعة صغيرة جدا من الحبيبات ، أو البلورات الأحادية الصغيرة في اتجاهات مختلفة.

2.5. I. المواد الصلبة الغير بلورية :

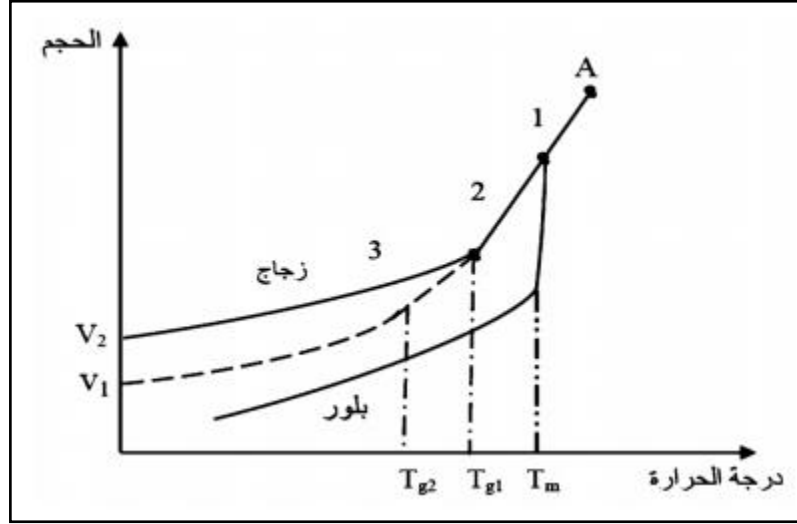
وتظم المواد الصلبة التي تتخذ ذراتها أو جزيئاتها توزيعا عشوائيا ، حيثما يتسنى لها عندما تتحول من الحالة المائعة(السائلة أو الغازية) الى الحالة الصلبة وتوصف هذه المواد بالابلورية ، أيضا بأنها لا شكلية أو امورفية بمعنى أنها لا تتخذ شكلا مميزا ، كما توصف بأنها زجاجية لكونها تتشابه مع الزجاج في ترتيب الذرات [5].



الشكل 1-I: تمثيل مبسط في بعدين (a) : مادة بلورية (b) : مادة لا بلورية

6.I. الانتقال الزجاجي:

عند البدء بتبريد منصهر زجاجي عشوائي التركيب البلوري فان حجمه يتقلص مع انخفاض درجة الحرارة فإذا كانت النقطة (A) شكل 2-I تمثل الزجاج بالطور السائل وبدرجة حرارة أعلى من درجة حرارة الانصهار تبدأ الذرات عند اقل من درجة الحرارة في (A) بفقد طاقتها حيث يكون خليط صلب - سائل (المنطقة 1) أما في درجة حرارة اقل من (T_m) يكون الزجاج بالطور الصلب ولكنه يحمل صفات السائل (المنطقة 2). وفي نهاية المنطقة يحدث ثباتا نسبي في الحجم. درجة حرارة التحول من الحجم المتغير الى الحجم الثابت تسمى درجة حرارة الانتقال الزجاجي (T_g) وفي نهاية المرحلة (المنطقة 3) يأخذ الزجاج حجمه النهائي . والمنحنى المتقطع يعني انه في حالة إطالة فترة التبريد فيكون معدل فقدانه للحرارة بطيء ولذلك (T_{g2}) تكون اقل من (T_{g1}). هذا يعني أن معدل التبريد له تأثير كبير على خواص الزجاج أما الخط الثاني فانه يشمل المادة المنصهرة التي تتحول الى بلور حيث نلاحظ أن له نقطة حرجة (T_m) ينتقل فيها مباشرة من الحالة السائلة الى الحالة الصلبة [6,7].



الشكل I-2: تغيرات الحجم من الحالة الصلبة الى الحالة السائلة (الزجاج-البلور).

I. 7. بنية الزجاج :

لقد وضعت عدة فرضيات من أجل دراسة بنية الزجاج ومن بينها النظرية البلورية ومبداها أن الزجاج يتشكل من مجموعة من المجالات الذرية الصغيرة والمرتبطة تدعى بالبلورات أما النظرية الثانية التي وضعت من طرف Zachariazen سنة 1932م تحث على عدم وجود مجالات ذرية مرتبطة تعتمد بنية الزجاج على طبيعة و نسبة الأكاسيد المكونة له، وهكذا فإنه ينقسم إلى قسمين :

I. 1. 7. البنية البسيطة:

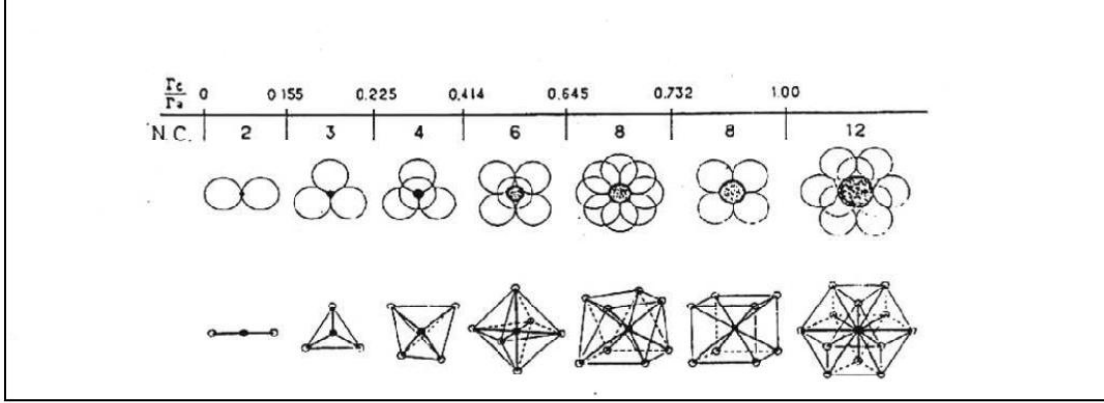
يتشكل الزجاج البسيط من نوع واحد من الأكاسيد حيث يكون للجزيئات ترتيب عشوائي ويمثل بالشبكة العشوائية تأخذ هذه الأخيرة أشكال متعددة الأوجه وهي :

- الزجاج السيلكا المكون من جزيء
- الزجاج المكون من البلورات B_2O_3
- الزجاج الفوسفات P_2O_5

I. 1. 7. I. نموذج غولد سميث :

ثلاثة شوارد سالبة A ذات نصف قطر $RA=1$ تتربط مشكلة مثلث تتوسطها شاردة موجبة ذات نصف قطر $RC=0.155$ وتكتب الصيغة الكيميائية في هذه الحالة CA_3 وهو عبارة عن شكل ثلاثي السطوح و النسبة $RC/RA=0.155$ إذا كانت الشاردة السالبة لها نصف قطر RC كبير جدا، فإن النسبة الموافقة لهذا الشكل تكون في حدود 0.225 وهي الحالة الأقرب إلى الاستقرار لهذه البنية توافق الصيغة الكيميائية CA_4 وهي عبارة عن شكل رباعي السطوح أما

إذا كانت النسبة ذات القيمة $RC/RA=0.414$ فيكون الشكل عبارة عن ثماني أوجه ،يوضح الشكل المقابل مجالات استقرار متعددات السطوح تبعا لقيمة النسبة بين نصفي قطري الشاردتين السالبة والموجبة.



الشكل-I-3: يمثل مجال استقرار متعددات الوجوه بعدد تناسقي معين.

I. 7. 1. 2. نموذج Zachariazen:

لقد فرض Zachariazen في نمودجه أن الأكاسيد المشكلة للزجاج تخضع لمجموعة من القواعد وهي :

- تشترك متعددات الأوجه في الرؤوس ولا يمكن لها الاشتراك في الأوجه
- لكل ذرة أكسجين لها أن ترتبط بشاردتين موجبتين على أكثر
- على الأقل ثلاثة رؤوس لكل متعدد أوجه تكون مشتركة مع متعددات سطوح أخرى [8].

I. 7. 2. البنية المركبة للزجاج :

يتكون الزجاج المركب عادة من أكسيد فأكثر من الأكاسيد البسيطة وواحد من الأكاسيد التالية: AO, A_2O ، بنسب متفاوتة ووظائف مختلفة ولقد وصف Zachariasen الأكاسيد من حيث وظائفها في الشبكة الزجاجية الى ثلاثة أصناف وهي:

I. 7. 1. 1. الأكاسيد المشكلة للشبكة الزجاجية:

هي الأكاسيد التي تشكل البنية القاعدية للشبكة الزجاجية للزجاج المركب وتتميز الأكاسيد المشكلة بطاقة ربطها الكبيرة ودرجة حرارة ذوبان عالية جدا وتصنف هذه الأكاسيد من حيث بنيتها الفراغية الى صنفين منها الأكاسيد ذات هندسة بنيوية مستوية و أكاسيد ذات هندسة بنيوية فضائية. ومن بين الأكاسيد المشكلة نذكر ما يلي: $B_2O_3, GeO_2, P_2O_5, AS_2O_5, AS_2O_3, V_2O_5$.

I. 7. 1. 2. الأكاسيد المغيرة للشبكة الزجاجية:

تضاف الى التركيبة الأولية للزجاج لإطراء تغيير على بنية شبكته الزجاجية بغية الحصول على خصائص فيزيوكيميائية معينة . ومن بين من الأكاسيد المغيرة نذكر: $\text{SrO} \cdot \text{BaO}$ ، CaO ، Li_2O_3 ، MgO ، K_2O ، Na_2O .

I. 7. 1. 3. الأكاسيد الوسيطة :

هي أكاسيد يمكنها القيام بالوظيفتين السابقتين أما كأكاسيد مشكلة أو كأكاسيد مغيرة وذلك متوقف على نسبها المضافة الى تركيبة الزجاج ونذكر منها مايلي: TiO_2 ، CdO ، ZnO ، AL_2O_3 ، PbO [1].

I. 8. أنواع الزجاج :

هناك ثلاث عائلات كبرى للزجاج ، الزجاج الاكسيدي (oxydes) والزجاج الهالوجي ني (halogènes) وزجاج العناصر الكالكوجينية (chalcogènes) [9] .

I. 8. 1. الزجاج الاكسيدي :

وله عدة أنواع منها زجاج أكسيد الجرمانيوم ، وزجاج أكسيد السيليسيوم ، وزجاج أكسيد البور ، وزجاج أكسيد الفوسفور ، يتميز هذا النوع من الزجاج بخصائص ترموديناميكية ممتازة ، وله شفافية للضوء المرئي تصل الى $3-5\mu\text{m}$ وقرينة انكساره ضعيفة نسبيا تتغير (2-3) ، أما درجة الانتقال الزجاجي Tg تفوق 1000°C علاوة على ذلك ، هذا زجاج له استقرار حراري عالي ومقاومة عالية جدا للتآكل ، يستعمل هذا النوع من الزجاج لصناعة الألياف الزجاجية البصرية وبعض أنواع زجاج اللحام مع المعادن ، ويستعمل أيضا في تطبيقات زجاج الليزر لأغراض الاندماج النووي [11,10].

تظهر أنواع الزجاج الغنية بأكسيد الفوسفات ، مقاومة كيميائية ضعيفة تجاه بخار الماء ، لكنها مقاوم جيد لحمض فلور الماء . قد ثبت أن هذا النوع من الزجاج مادة مناسبة لدمج الايونات الترابية النادرة. وفي الغالب يكون هذا الزجاج متعدد المكونات للسيطرة على الخواص الضوئية وكذلك الميكانيكية الكيميائية له . ويمكن استخدامه لصنع مركبات بصرية نشطة [12] .

I. 8. 2. الزجاج الهالوجيني Halogènes :

إنها مجموعة كبيرة من الزجاجيات تتكون أساساً من عناصر الهالوجين مثل الكلور أو البروميد أو اليوديد أو الفلور. نحن نعرف زجاجيات الكلور مثل: ZnCl_2 ، BiCl_3 [13] .

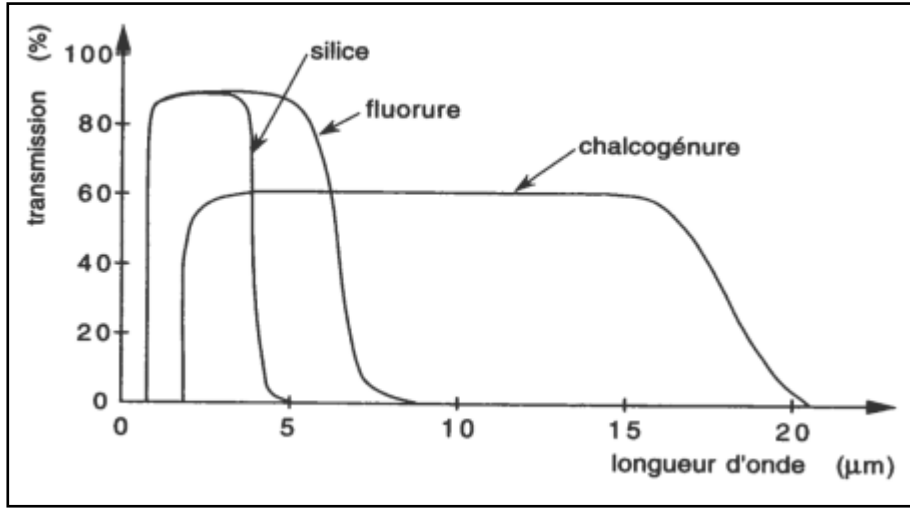
I. 8. 3. الزجاج الكالكوجيني chalcogènes :

يطلق على calogène العناصر S ، Se ، Te . حيث يمكنهم تشكيل الزجاج بمفردهم أو مع ارتباط عناصر أخرى من المجموعة الرابعة (Ge ، Si ، Sn) والمجموعة الخامسة (Sb ، As). وأنها

تشكل زجاج ثنائي مثل As_2S_3 ، As_2Se_3 ، GeS_2 و الثلاثي مثل $As_2S_3-Ag_2S$ ، $B_2S_3-Li_2S$. في مجال التزجيج أكثر اتساعا [13].

4. 8.I : Fluorures الزجاج المفلور

بدأت ثورة زجاجيات الفلوريد منذ عام 1975 لاكتشاف سلسلة جديدة من النظارات المفلورة للأخوين ميشيل ومارسيل بولان. معظم هذه النظارات لها انتقالات مرئية جيدة تصل إلى $1\mu m$ في الأشعة تحت الحمراء، هذه الميزات تضع الزجاجيات في أعلى القائمة كمرشحين جادين للبصريات وصنع مواد للألياف البصرية. تتميز هذه النظارات بشفافيتها الضوئية الكبيرة (200-10000 نانومتر) [3].



الشكل I-4: مجال شفافية الزجاج السيليكاتي ولفليوروالكالكوجيني.

9.I. ثالث أكسيد الانتيمون :

1.9.I. لمحة تاريخية عن Sb_2O_3 :

في عام 1923 كان لا يزال يستخدم أكسيد الانتيمون لتلوين زجاج السيلكا والبورسيليكات عن طريق إدخاله على مستوى 10% إلى 30% كمعدن لمينا على الخزف والزجاج [14].
 في عام 1928، توقع Zachariasen أن يكون أكسيد الانتيمون عبارة عن زجاج يلبي أكسيد الانتيمون شروط المكونة والمشكلة للزجاج التي ذكرها Zachariasen في عام 1932 [15,16].
 في عام 1939 تمكن kordes من الحصول على زجاج من نوع Sb_2O_3 نقي تحت ظروف معينة من الانصهار السريع. ويمكن أيضا الحصول على عينات زجاج من بضعة مليمترات من خلال الجمع بين أكسيد الانتيمون مع أكسيد البورون ($B_2O_3 < 5\%$) [11].

ومنذ ذلك الحين نجحت عدة محاولات للحصول على زجاج أكسيد الانتيمون النقي من قبل العديد من الباحثين من إضافة المكونات الكلاسيكية SiO_2 ، P_2O_5 ، B_2O_3 على سبيل المثال فشل عمل Masoda وآخرون في الحصول على أي زجاج Sb_2O_3 نقي إلا انه في عام 1951 قام كوستر وزملاؤه بإجراء دراسة حول نظام Sb_2O_3 - Sb_2S_3 واكتشفوا أن هذا النظام سهل الانصهار ويقترّب زجاج صلب من اللون الأحمر [15].

في عام 1960 تم الحصول على قطع من أكاسيد الانتموان تتميز بإضافة نسب صغيرة من الأكاسيد القلوية [11].

أعمال hasegawa وآخرون و Cody خلصت إلى أن إعداد Sb_2O_3 وحدها دون إضافة أمر مستحيل في حين bednarik وآخرون وميلر يدعي خلاف ذلك [17-20].

في عام 1982 درس Winter الثنائيات مثل Sb_2O_3 - Ti_2O_3 أو Sb_2O_3 - Cs_2O_3 هذه العينات الزجاجية تتميز بنافذة انتقال واسعة في الأشعة تحت الحمراء تصل 8 ميكرومتر وهذا ما يؤكد على أهمية الزجاج في مجال التطبيق. تم بالفعل إدخال Sb_2O_3 في بعض التركيبات الزجاجية إما كإضافة إلى زجاج من الأكاسيد لتحسين شفافيتها في الأشعة تحت الحمراء أو كعامل رئيسي في الزجاج $(\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-MmOn})$ [11].

في عام 1984 درس Dubois نظارات أكسيد الانتموان مع إضافة العديد من الهاليدات [9] مع تنفيذ نظام ثنائي Sb_2O_3 - R_mX_n ووجد الباحثون أن هذا الزجاج لديه أداء متفوق مقارنة بزجاجيات الأكاسيد الثقيلة حيث يحدث قطع الأشعة تحت الحمراء عند طول موجي أعلى بقليل [11,15].

ابرز أيضا Michel Poulain Sb_2O_3 - CuI - $\text{Pb}(\text{Cl},\text{Br},\text{I})_2$ مزيج من أكسيد الانتموان و الهالوجينات بما في ذلك PbCl_2 وغيرها من الكلوريدات فوسفات الصوديوم و الانتموان في وقت لاحق داخل مختبر المواد الضوئية الذي يقودها Michel Poulain [11].

مؤخرا M.T Soltani حضر وقدم نظارات جديدة من أكسيد انتموان مع إضافة أكاسيد القلوية أو أكاسيد القلوية - الأثرية oxydes alcaline-terreux وثالث أكسيد مثل WO_3 , ZnO $(\text{MoO}_3, \text{PbO}, \text{Cdo})$. وقد تم اكتشاف أنظمة أخرى من طراز alkali-antimoniate مثل $(\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O})$ من اجل بصريات الأشعة تحت الحمراء وتتمتع باستقرار حراري جيد [21].

ولقد مازالت الأبحاث والدراسات القائمة حول استكشاف أنظمة زجاجية جديدة من الانتيمون ذات خصائص جيدة متواصلة حتى يومنا هذا.

2.9.I. أكسيد الانتموان الثلاثي :

هو مركب كيميائي له الصيغة ويكون على شكل مسحوق بلوري ابيض ناعم جدا عديم الرائحة والذي عند تسخينه يتحول إلى اللون الأصفر ولكنه يتحول إلى اللون الأبيض مرة أخرى عند تبريده .

ينتمي أكسيد الانتيموان الثلاثي إلى مجموعة معيقات اللهب غير العضوية ويمتلك الصيغة الكيميائية Sb_2O_3 أو Sb_4O_6 , ويكون ذا لون أبيض أو عديم اللون اعتمادا على تركيبه الداخلي [23,22] . يعرف منذ فترة طويلة أكسيد الانتيمون بأنه عامل التشطيب والتلوين في زجاج السيليكا والبروسليكات لتحسين شفافيتها في الأشعة تحت الحمراء واستعمل كمثبط للهب وكمعقم في السيراميك والمني [15].

3.9.I. الخصائص العامة ل Sb_2O_3 :

1.3.9.I. خصائص فيزيائية:

يمتلك أكسيد الانتيمون الصيغ الكيميائية Sb_2O_3 , Sb_2O_6 ويكون على شكل مسحوق ذا لون ابيض أو عديم اللون اعتمادا على تركيبه الداخلي . حيث يكون التركيب المكعب عديم اللون بينما التركيب المعيني ذا لون ابيض بحيث يكون ثلاثي أكسيد الانتيمون المكعبي مستقرا تحت درجة حرارة $570C^\circ$ في حين ثلاثي أكسيد الانتيمون المعيني يكون مستقرا فوق درجة حرارة $570C^\circ$ [23,15]. يعد أكسيد الانتيمون الثلاثي من الأكاسيد المذبذبة حيث انه ينحل في كل من الأحماض المركزة مثل النيتريك وكبريتيك في حين انه لا ينحل في الماء [3].

. الصيغة: Sb_2O_3

. المظهر الخارجي : مسحوق ابيض

. الكتلة المولية : $291.92(g/mol)$

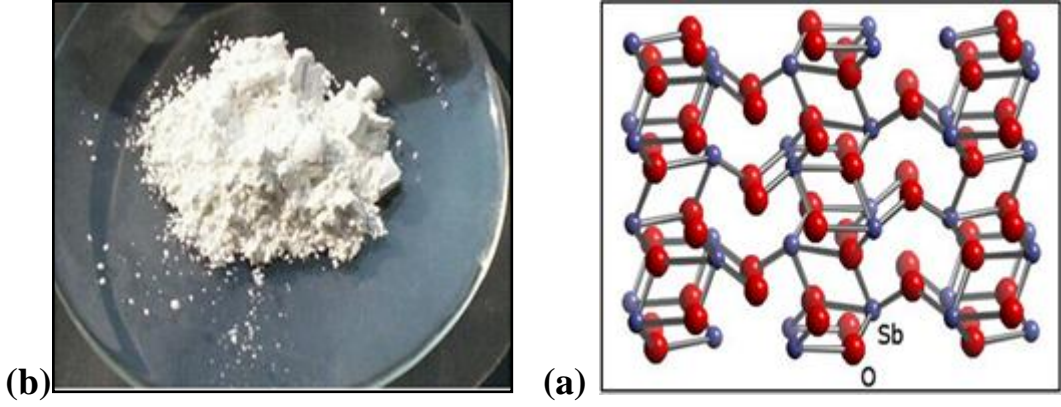
. نقطة الانصهار : $356^\circ C$

. نقطة الغليان : $1425^\circ C$

. الكثافة : $5.67(g/cm^3)$ [10].

3.9.I. 2. خصائص كيميائية:

يعد مركب ثلاثي أكسيد الانتيموان من الأكاسيد المذبذبة (امفوتيرية) حيث انه ينحل ويذوب في كل المحاليل الحمضية فيعطي الأحماض المعقدة بولي –انتيموان (poly-antimonia) وفي المحاليل الأساسية مع تشكيل d'antimoniates ومع ذلك يمكن اختزاله بسهولة إلى انتيموان وثلاثي هيدريد الانتيموان SbH_3 وهو غاز سام جدا [24,22].



الشكل I-5: (a) التركيب الكيميائي لأكسيد الانتيموان و (b) شكل ثلاثي اكسيد الانتيموان.

4.9.I. هياكل اكسيد الانتيموان :

لقد بينت الدراسة البلورية إن اكسيد الانتيموان يظهر في عدة أشكال منها اكسيد الانتيموان الثلاثي وأكسيد الانتيموان الرباعي وأكسيد الانتيموان الخماسي .

1. 4.9.I. اكسيد الانتيموان الثلاثي :

يظهر في شكلين بلوريين متعددين وهما *senarmontite* و *valentinite* حيث :

• **Senarmontite** : وهو شكل مكعب والذي يتكون من جزيئات Sb_4O_6 عند درجة حرارة منخفضة. ويتبلور الشكل المكعبي في شكل ثماني كما في حالة الزرنيخ وتشبه شبكته شبكة الماس الذي يحتل ذرة من الانتيموان المواقع المعتادة لذرة الكربون وذرة الأكسجين مجموعة Sb_4O_6 [25].

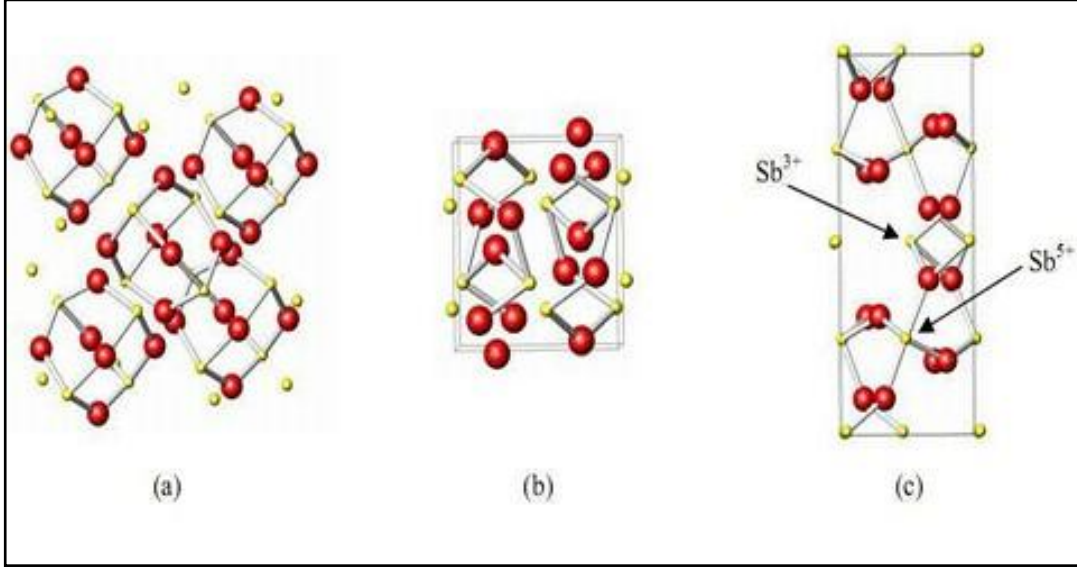
• **valentinite** : معيني متعامد المحاور لديه هيكل من سلاسل تشكل بالتناوب من الانتيموان [8].

2. 4.9.I. اكسيد الانتيموان الرباعي:

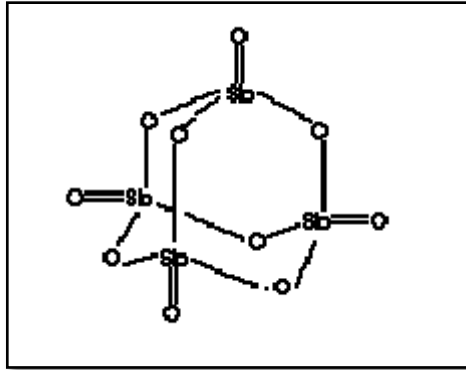
يمكن أن يكون أحادي الميل أو في كثير من الأحيان معيني متعامد المحاور وهو خليط من المكونات التي تحتوي على ايونات و بنسب متساوية في شبكته البلورية وهو ينتج من تسخين اكسيد الانتيموان الثلاثي والخماسي أو معدن الانتيموان الى درجة حرارة ($800c^{\circ}$ - $900c^{\circ}$) يفقد اكسيد الانتيموان الرباعي الأكسجين عند تسخينه بشدة الى حوالي ($1060c^{\circ}$) متحولاً الى أكسيد الانتيموان الثلاثي . اكسيد الانتيموان الرباعي هو اكسيد مزدوج متكون من اكسيد الانتيموان الثلاثي وأكسيد الانتيموان الخماسي [25,26].

3. 4.9.I. أكسيد الانتيموان الخماسي Sb_3O_5 :

هو مركب كيميائي يكون على شكل بلورات صفراء , يتكون من ايونات Sb^{5+} أحادية التكافؤ مشكلة جزئ Sb_4O_{10} حيث تكون ايونات Sb محاطة بأربعة ذرات أكسجين مع واحد منهم يصنع رابطة مزدوجة [26,15].



الشكل I-6: رسم هياكل الانتيموان (a: senarmonite , b: valentinite, c: cervantinite)



الشكل I-7: هيكل خماسي اكسيد الانتيموان Sb_3O_5

5.9.I. استخداماته :

يستخدم ثلاثي اكسيد الانتيمون في كثير من الصناعات ومن أهم هذه الصناعات هو استخدامه كعامل تنشيط في مصانع الزجاج وكمثبط للهب في اللدائن والمطاط والألياف واستعماله في المواد اللاصقة. كذلك يستعمل في الأصباغ والدهان والمنيما والمواد المانعة للتسرب وكمثبت للدهان إضافة

إلى استعماله بشكل واسع كعامل ربط دقيق في الزجاج ويستعمل مع الطلاء المحتوي على أكسيد التيتانيوم (TiO_2) وصناعة السيراميك وكثير من الصناعات [23].

6.9.I. الفائدة من زجاج Sb_2O_3 :

الفائدة في تركيب زجاج أكسيد الانتيمون يكمن في الأساس في:

- درجة الحرارة الاصطناعية حوالي 700-900 درجة مئوية، منخفضة بما فيه الكفاية مقارنة مع أكاسيد السيليكا حيث تصل درجات الحرارة إلى 1700 درجة مئوية.
- عملية التوليف التقليدية في الهواء مقارنة بالزجاج المفلور التي يمر بعدة خطوات وأحيانا تتطلب استخدام القفازات.
- المتانة الكيميائية وليس له تأثير سمية مقارنة مع منافسيه As_2O_3 أو TeO_2 .
- جودة بصرية مثالية، نظرًا لأن زجاج Sb_2O_3 قابلة للانتقال حتى $8\mu m$ في طيف الأشعة تحت الحمراء ولها مؤشرات انكسار أكبر من اثنين.
- التطبيق كمواد نشطة أو سلبية: ليزر، مكبر للصوت [13].

المراجع:

- [1] مدخل آمنة " دراسة طيفية لزجاج هالوجينو-فوسفاتي مطعم بالإربيوم (Er^{+3})", مذكرة ماستر جامعة قاصدي مرباح- ورقلة 2014.
- [2] Azzedine Ayadi, "Technologie du verre", office des publication-Universitaires ,Alger, 2004.
- [3] H.Guezzoun " Etude physico-chimique et spectroscopique de l'ion de cobalt dans les verres $Sb_2O_3-Li_2O-WO_3$ ", Magister en chimie, Université Kasdi Merbah- Ouargla 2012.
- [4] Djamel Kermiche, " Elaboration et Caractérisation du système $Sb_2O_3-Pb - ZnO$ ", Mémoire de Mestre ,Université Med Khider –Biskra 2013.
- [5] ا.غوقالي مبروك و ا.بن حميدة سفيان, "مدخل الى فيزياء الحالة الصلبة " الجزء الأول, مطبعة مزوار- الجزائر .
- [6] ا.د.شهاب احمد زيدان الجبوري " علم السيراميك والزجاج " " Ceramic Glass Science" قسم العلوم التطبيقية الجامعة التكنولوجية .
- [7] Azzedine Ayadi, "Technologie du verre", office des publication-Universitaires Alger, 2004.
- [8] بوزيان بختة " محاكاة عددية بطريقة التحريك الجزيئي لمادة زجاجية SiO_2 ", مذكرة ماستر جامعة ورقلة 2013.
- [9] V. Moizan, "Etude de l'amplification laser en bande II dans les fibres de verres Chalcogénures", thèse de doctorat, Université de Rennes I, (2008).
- [10] A.Beggas, "Etat d'art des verres dopés aux ions terres rares (Application Amplificateur Optique)", mémoire de magister, Centre Universitaire d' El- Oued 2010.

- [11] M. Hamzaou, "Verres d'oxydes lourds a base de Sb_2O_3 , exploration, caractérisation physico-chimiques et application a l'amplification optique ", Thèse Doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra 2013.
- [12] T.Wächtler, Conception of an integrated optical waveguide amplifier, - Project Report, Technische Universität Chemnitz, (2002).
- [13] R. Sayad, "Etude spectroscopique des verres $(90-x)Sb_2O_3 - 10Na_2O - xZnO$ Dopé d'erbium ", Mémoire de Mestre, Université Med Khider –Biskra 2015 .
- [14] J. Jakuti, L. Gomes, C.T. Amancio, L.R.P. Kassab, J.R. Martinelli, N.U. Wetter, Opt. Mater. 33 (2010) 107–111.
- [15] ناشي سورية " تحضير ودراسة فيزيائية للزجاج الجديد للتضخيم " , مذكرة ماستر جامعة محمد خيضر –بسكرة 2018.
- [16] L. Charef Khodja, Mémoire de magister de l'université de Biskra, 2010.
- [17] A. Nicula, E. Culea, I. Lupsa, J. Non Cryst. Solids, 79(3), 325 (1986).
- [18] S. Sen A. Ghosh, J. Non Cryst. Solids 258, 29 (1999).
- [19] M. Amano, K. Suzuki, H. Sakata, J. Mater. Sci., 32, 4325 (1997).
- [20] C.Kittel, « Physique de l'état solide », 7^{ème} édition, Dunod, Paris, (1998) 539-540.
- [21] Y. Taibi, M. Poulain, R. Lebullenger, L. Atoui, M. Legouera, J. Optoelectronics and Advanced Materials, 1. 34-33(2009).
- [22] س.كريمة " تحضير والتوصيف الحراري للزجاج الجديد القائم على Sb_2O_3 ", مذكرة ماستر جامعة محمد خيضر –بسكرة 2018.
- [23] عبد الناصر صالح هادي , "تأثير ثالث اكسيد الانتمون على الموصلية الحرارية لمادة بوليميرية مقواة بألياف زجاجية" 2011.
- [24] P. PACAL, Nouveau traité de chimie minérale. Paris, Masson et Cie, 1958, pp.592-597.
- [25] علي إبراهيم الموسوي "دراسة تأثير إضافة اوكسيد الانتمون الرباعي على الموصلية لراتنج الارلدايت المقوى بألياف الزجاج ثنائية الاتجاه "مجلة التقني – المجلد الثالث و العشرون , العدد. 4 , 2010.

[26] S. Houhou "Caractérisation spectroscopique et chimico-physique des ions de Nickel dans les verres de compositions $Sb_2O_3-K_2O-MoO_3$ ", Magister en chimie, Université Med Khider –Biskra 2013.

الفصل الثاني

العمل المخبري والتقنيات المستخدمة في الدراسة

II.1. المقدمة :

في هذا الفصل سنتطرق إلى كيفية إعداد عينات زجاجية بنظام معين مع ذكر العناصر الكيميائية والأكاسيد المستعملة في إعداد العينات الزجاجية وذكر خصائصها الكيميائية والفيزيائية وذكر الأدوات المستخدمة في ذلك وذكر مختلف التقنيات والأجهزة المستعملة في دراسة الخصائص الحرارية (DSC) والخصائص الميكانيكية والخصائص البصرية (UV, IR) وكيفية عملها.

II.2. العمل التجريبي :

II.2.1. المواد الكيميائية المستخدمة :

الجدول II-1: يوضح الخصائص الكيميائية والفيزيائية للمواد المستعملة لتحضير الزجاج

العناصر الكيميائية	Sb_2O_3	WO_3	$NaPO_3$
الكتلة المولية (g/mol)	291.95	231.84	101.9
النقاوة (%)	~ 99,6 %	~ 99,998 %	$P_2O_5 < 60$
درجة الانصهار (T_f (°c))	656	1473	627

II.2.2. اختيار البوتقة (أنابيب):

اختيار البوتقة يعتمد على عدة معايير خاصة بتواكيب الزجاج أي طبيعة المركبات المستخدمة ودرجة حرارة ذوبانها ووقت انصهارها (الانتموان، الرصاص، أكسيد البوتاسيوم، الديسبروسيوم) وأيضا تفاعل هذه المركبات مع البوتقة نفسها، يتم إجراء هذه التراكيب في عدة أنواع من البوتقات بما في ذلك:

أ - بوتقة بريكس (أنابيب زجاج الصودا والجير) : هذا النوع من البوتقات يستخدم عادة في مرحلة استكشاف المناطق الزجاجية الجديدة (أنظمة زجاجية) يتم تشويبه أنابيب الصودا والجير أثناء تحضير العينات الزجاجية ويتم التخلص منها بعد الاستعمال مباشرة (غير صالحة للاستعمال مرة أخرى).

ب بوتقات السيليكا : إذا لم يتم انصهار الخليط فإننا سوف نستخدم هذا النوع من البوتقات وفقا لتركيبة الزجاج أي درجة حرارة ذوبان الخليط ووقت الانصهار، والتي يمكن لها أن تتحمل درجة حرارة انصهار أعلى من 1200 درجة مئوية، تستعمل بوتقات السيليكا أكثر من مرة ويتم تنظيفها في محلول الماء أو حمض الهيدرو فلوريك.

ج- بوتقات الكوارتز أو المرو: درجة حرارة ذوبانها 1670 درجة مئوية في جميع الحالات يجب أن تكون البوتقة المستخدمة تملك مقاومة كيميائية جيدة [1].

II. 3.2. تحضير العينات الزجاجية :

يتم وزن المواد الكيميائية (الأكاسيد) وفقا للتركيبات المختارة ($Sb_2O_3, WO_3, NaPO_3$) باستخدام الميزان من نوعية KERN ABS-4N (max=220g ,d=0.1mg) وبعد القيام بعملية الوزن يتم خلط الأكاسيد مع بعضها البعض جيدا حتى يتجانس الخليط ثم نضع الخليط داخل بوتقة الصودا والجير حيث يكون وزن الخليط 5 غرام ثم نقوم بعملية الانصهار والتبريد.

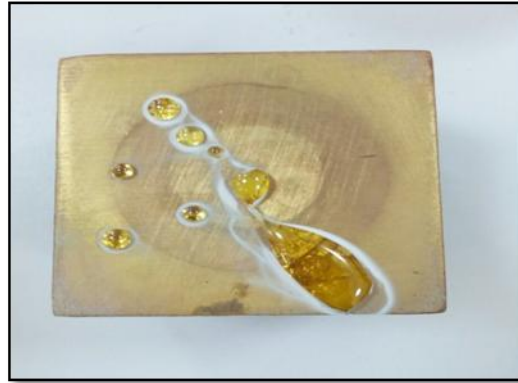
1- الانصهار والمجانسة :

نقوم بتسخين الخليط بوضع البوتقة فوق النار على ارتفاع مناسب من لهب الموقد بدرجة حرارة تتراوح ما بين (750 إلى 900 درجة مئوية) لمدة (5 إلى 10 دقائق) مع التحريك الميكانيكي الذي يؤدي إلى التجانس مع إزالة أي بوردرة عالقة على حواف البوتقة.

2- عملية التبريد :

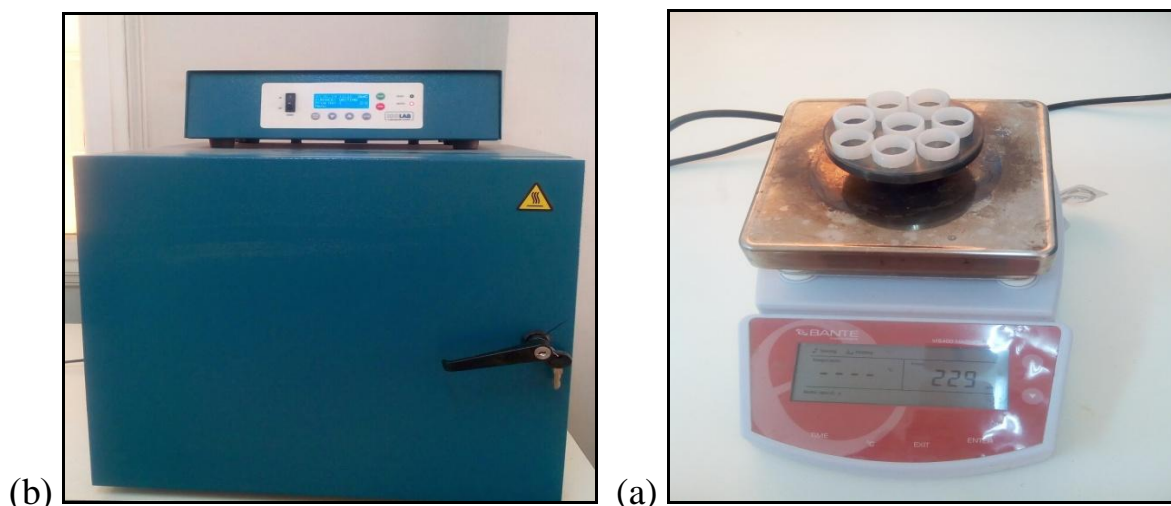
يتم الحصول على العينات الزجاجية من خلال عمليتين:

- يسكب السائل المنصهر على صفيحة نحاسية مباشرة في درجة حرارة الغرفة ،الزجاج المتحصل عليه هو في شكل حبات صغيرة متفاوتة في القطر ،في بعض الأحيان يتم الضغط عليها بواسطة مطرقة من النحاس لزيادة معدل التبريد يكون الزجاج المتحصل عليه على شكل ورقة (0.5 مم).



الشكل II-1: صورة فوتوغرافية توضح زجاج منصهر مسكوب على صفيحة نحاسية.

- يسكب السائل المنصهر في قوالب نحاسية مسخنة على صفيحة في درجة حرارة قريبة من درجة حرارة التحول الزجاجي Tg ثم يتم إدخال القوالب في الفرن المسخن بنفس درجة حرارة الصفيحة حيث تكون درجة حرارة الفرن والصفيحة هي بالتقريب Tg-20 (درجة حرارة الفرن المستخدمة في هذه التجربة هي 270 درجة مئوية لمدة 6 ساعات) ، فنحصل على عينات زجاجية كما في الشكلين II-2 و II-3:



الشكل II-2 : صورة فوتوغرافية لصفحة حرارية (a) وفرن حراري (b).



الشكل II-3 : صورة فوتوغرافية توضح عينات الزجاج بعد إخراجهم من الفرن.

II. 4.2. الصقل (تلميع العينات):

تتطلب مختلف القياسات المرنة والبصرية أن تكون أسطح العينات الزجاجية مصقولة وملمعة جيداً ومتوازية بشكل دقيق وقد قمنا بصقل جميع العينات الزجاجية يدوياً باستخدام آلة الصقل، وذلك باستخدام أوراق كاشطة متدرجة من أحجام جسيمات مختلفة على التوالي :

("1200/4000" , "1200" , "800") من الأكثر خشونة إلى الأنعم، تتم عملية التلميع عن طريق وضع العينة على قرص الدوران المغطى بالورق الكاشط مع سكب الماء تدريجياً مع تغيير الورق الكاشط في كل مرة من الخشن إلى الأنعم وهذا حتى نتحصل على عينات زجاجية متوازية السطوح، واضحة وشفافة.

3.II. طرق وتقنيات المعاينة :

1.3.II. الخصائص الحرارية :

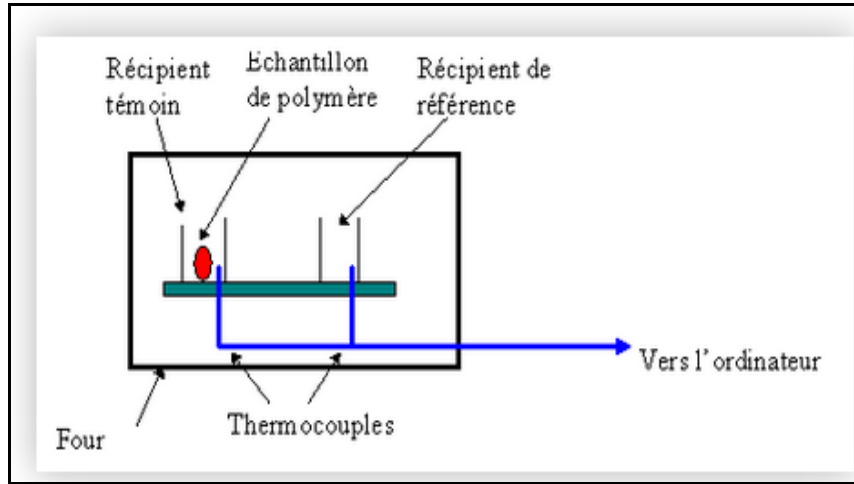
1.1.3. II. التحليل الحراري بواسطة مسعر المسح الحراري (DSC) :

يعتمد مبدأ المسح الحراري التفاضلي على قياس كمية الحرارة المتبادلة عبر العينة كتابع لدرجة الحرارة والزمن في جو مضبوط (غاز خامل أو مؤكسد) بحيث يتم قياس اختلاف التدفق الحراري بين بوتقة العينة المراد اختبارها والبوتقة المرجعية الفارغة ، يتألف جهاز المسح الحراري التفاضلي(صنع شركة SETARAM الفرنسية طراز LABSYS) من مجموعتين تتضمن الأولى الفرن والميزان ومجموعة التحكم والمحولة الكهربائية، أما الثانية فهي عبارة عن الصندوق الإلكتروني الذي يتلقى التعليمات ويقوم بالتحكم بالإشارات الخارجية (TG, température, ATD/DSC signal) ودرجة حرارة الفرن ومعدل تدفق الهواء [2].

1.1.1. 3.II. مبدأ عمل الجهاز المسح التبايني (DSC) :

يوضع الزجاج في بوتقة من الألمنيوم ويكون المرجع عبارة عن بوتقة فارغة من الألمنيوم، ويستعمل الأرجون كغاز خامل و يتضمن برنامج المسح الحراري تسخين في المجال بين (20-500°C) بمعدل تسخين 10°C بالدقيقة.

- نشغل مضخة التفريغ مدة 3 دقائق لتهيئة الجو داخل الجهاز قبل إدخال الغاز الخامل وفي هذه الاثناء نزن العينة المراد إجراء الاختبار عليها باستخدام ميزان بدقة 0.1mg .
- نضع على الحامل المعدني للعينات بوتقتين من الألمنيوم بحيث تكون الأولى فارغة والثانية تحتوي على المادة المراد اختبارها.
- نفتح صمام الأرجون (يستخدم كغاز خامل لمنع حدوث أكسدة للعينة) ونفتح صمام الماء لحماية أجزاء الجهاز أثناء التشغيل خلال التبريد والتسخين.
- نحضر الإدخالات المطلوبة(سرعة التسخين ودرجة الحرارة البدائية ودرجة الحرارة النهائية) للبرنامج المتحكم بالجهاز بحيث ندخل برنامج المسح الحراري المطلوب (درجات الحرارة البدائية والنهائية ومعدل التسخين والتبريد)حسب العينة المراد اختبارها إضافة لمجموعة من التفاصيل المتعلقة بالعينة وزنها واسمها والبوتقة.
- نشغل الجهاز من خلال البرنامج ونراقب المنحنيات الظاهرة على الشاشة لتغير كل من درجة الحرارة داخل الجهاز Furnace température ومعدل التدفق الحراري Heat Flow مع الزمن.

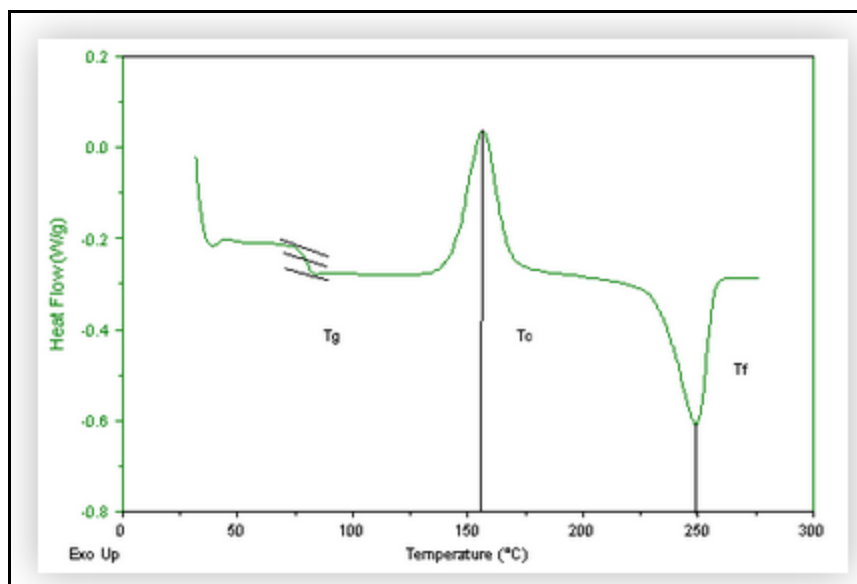


الشكل II-4 : يوضح آلية عمل جهاز المسح التبايني.

إن المنحني التفاضلي للعينة يتضمن القياسات التالية :

- نقطة الانصهار (T_m)
- درجات التبلور (T_c) ونسبة التبلور في العينة
- درجة حرارة التحول الزجاجي (T_g)
- درجات التفاعل الكيميائي
- الانتالبي والسعة الحرارية (C_p)
- تحديد نقاوة المواد خاصة الصيدلانية والعضوية
- استقرارية المواد
- التحولات الطورية

عندما نسخن المادة قليلا و بعد درجة حرارة معينة نلاحظ ميل المنحني فجأة نحو الأسفل كما هو موضح في الشكل II-5 وهذا يبين أن التدفق الحراري يزداد والسعة الحرارية للمادة تزداد ، وهذا يحدث لان المادة تمر بطور التحول الزجاجي، وتكون السعة الحرارية للمادة اكبر عندما يسخن فوق درجة حرارة التحول الزجاجي، وبفضل هذا التغير في السعة الحرارية نستطيع استخدام مسعر المسح التبايني لقياس درجة حرارة التحول الزجاجي لمادة ما ، كما نلاحظ أن هذا التحول لا يحدث مباشرة وإنما يحدث عند عتبة من درجات الحرارة وهذا يجعل تحديد درجة حرارة التحول الزجاجي T_g صعبا نوعا ما. فتستخدم طريقة معروفة لتحديد T_g تدعى طريقة المماسات وهي موضحة في الشكل II-5 [2] :



الشكل II-5 : يوضح منحنى DSC .

2.1.1.3.II جهاز مسعر المسح التبايني (DSC) :

الجهاز المستخدم في القياس هو LABSYS evo والموجود في مخبر LPPNM (laboratoire physique photonique et nanomatereaux multifonctonnels) بجامعة بسكرة ويستخدم ضمن درجة حرارة الغرفة وهو موضح في الشكل II-6 .



الشكل II-6 : جهاز المسح التبايني طراز LABSYS evo.

II.3.2. الخصائص الضوئية :

II 1.2.3. التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis) :

تعتبر مطيافية الأشعة فوق بنفسجية واحدة من الطرق الطيفية التي تعتمد على امتصاص الأشعة فوق البنفسجية أو المرئية وتعتبر من أقدم التقنيات المستخدمة للتحليل الكيفي والكمي للمركبات الكيميائية. ويعطى هذان الطيفان في المجال من 200 نانومتر الى 800 نانومتر، وسميت بهذا الاسم لان امتصاص الأشعة في هاتين المنطقتين يؤدي إلى إثارة الإلكترونات في الجزيء الذي يمتص تلك الأشعة فإذا امتصت الجزيئات طاقة معينة انتقلت الإلكترونات من مستوي الطاقة الأدنى إلى مستوي الطاقة الأعلى وهذا ما يدعى بالإثارة الإلكترونية تردد الشعاع الممتص يرتبط بالطاقة يعطى بالعلاقة التالية [2,3] :

$$E=hu.....(1.II)$$

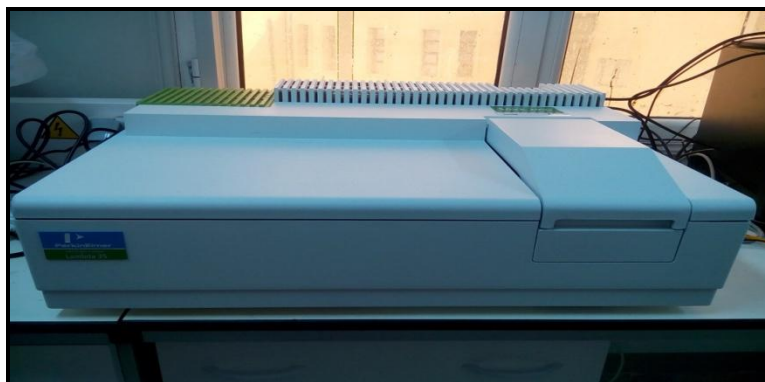
II 1.1.2.3. مبدأ مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis) :

تهتم هذه المطيافية بالانتقالات الإلكترونية من الحالة القاعدية الى الحالة المثارة ،وهي تعد بذلك مكمل لمطيافية الفورية، والتي تدرس الفورية الناتجة عن الانتقال من الحالة المثارة الى الحالة القاعدية . في مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية تتعرض للجزيئات الى الاشعة الكهرومغناطيسية في المجالين المرئي وفوق البنفسجي ، مما يؤدي الى تهيج واثارة الكترونات التكافؤ (مثل الإلكترونات d او p في المدارات الخارجية) اي انها تكتسب طاقة ويحدث لها انتقال الالكتروني ضمن المستويات الطاقية للجزيء .

ان طاقة الفوتون التي تمتص لحدوث هذا الانتقال تكون موافقة للفرق الطاقى بين المستويات الطاقية التي يتم فيها الانتقال [4] .

II 2.1.2.3. الجهاز المستعمل مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Vis) :

الجهاز المستخدم هو من طراز Perkin Elmer Lambda 35 UV/Vis الموجود بمختبر " LPPNM " بجامعة بسكرة يستعمل هذا الجهاز في القياسات البصرية وقياس النفاذية وذلك ضمن درجات حرارة الغرفة.



الشكل II-7: جهاز Perkin Elmer Lambda35UV/Vis.

II 2.2.3. التحليل بمطيافية الأشعة تحت الحمراء:

تعد الموجات تحت الحمراء موجات كهرومغناطيسية حرارية تتولد من الأجسام والجزيئات الساخنة وان طاقة الموجات تحت الحمراء عند امتصاصها من قبل الأجسام ،تظهر على شكل حرارة لان هذه الطاقة تهيج ذرات المادة حيث تعمل على زيادة الحركة الاهتزازية ومن ثم إلى ارتفاع درجة الحرارة ،وتأتي الأشعة تحت الحمراء بعد الأشعة المرئية والتي يمكنها التأثير على مستويات الطاقة الاهتزازية (Microwave) و قبل منطقة الموجات الدقيقة والدورانية للجزيئات معا ،وتنقسم إلى ثلاث مناطق رئيسية :

1-الأشعة تحت الحمراء القريبة (Near-IR) وتتراوح بين (4000 -1200cm⁻¹).

2- الأشعة تحت الحمراء الوسطى (Mid-IR) وتتراوح بين (4000 -200 cm⁻¹).

3-الأشعة تحت الحمراء البعيدة (Far-IR) وتتراوح بين (200 -10 cm⁻¹).

إن هذه التقنية تعد وسيلة جيدة لدراسة تغيرات الطاقة الدورانية والطاقة الاهتزازية والطاقة الدورانية-الاهتزازية فمن المعروف أن الامتصاص والانبعث الناتج عن الحركات الدورانية والاهتزازية للجزيئات يكون في منطقة الأشعة تحت الحمراء الصغيرة التي تملك عزمًا كهربائيًا حيث يمكنها أن تبعث أو تمتص الضوء ذا تردد الذي يقل عن (250cm⁻¹) بسبب حركتها الدورانية إلا أن الجزيئات التي تمتص كما واحد من الطاقة الاهتزازية تظهر حزمًا في المنطقة (3500-200cm⁻¹) إن استعمال تحليلات فورييه للأشعة تحت الحمراء (Fourier Transforme Infrared (FTIR) لم يقتصر على دراسة أطياف الجزيئات العضوية بل اشتملت على دراسة حزم امتصاص أشباه النواقل، إن إحدى المعادلات الأساسية التي توصف اهتزاز الجزيئات بدلالة العدد الموجي تعطى بعلاقة هوك [5-6] :

$$\lambda = 2\pi c \sqrt{\frac{\mu}{K}} \dots\dots\dots (2.II)$$

c: سرعة الضوء في الفراغ

μ : الكتلة المختزلة للهزاز

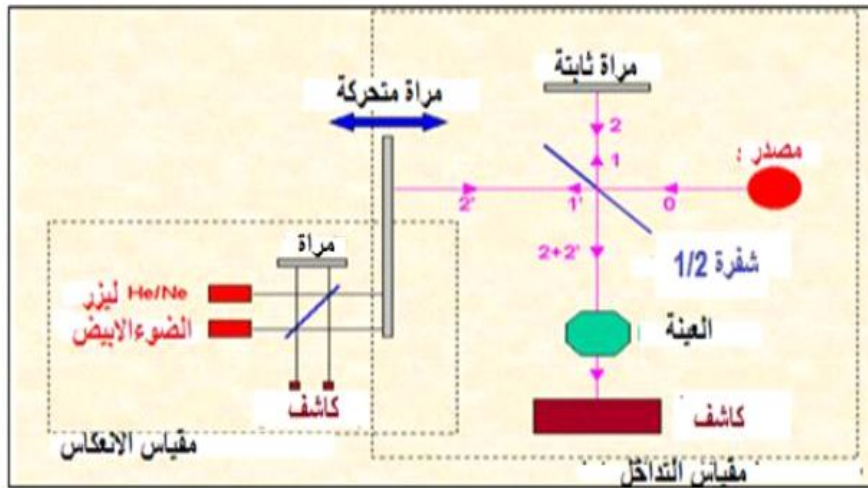
k: ثابت قوة الربط

II 1.2.2.3. مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

يعتمد مبدأ الأشعة تحت الحمراء في طاقة الاهتزازات للجزيئات والتي تتمثل في طاقة الجهد والطاقة الحركية التي تمتلكها الجزيئات تهتز الجزيئات طبيعياً تبعاً لجميع أنماط اهتزازها ولكن بسعات ضعيفة جداً مع ذلك يملك الفوتون مركبة كهربائية جيبية إذا كان تواتر الفوتون يوافق الأنماط العادية للجزئ سوف يدخل في الرنين عندئذ بسعات كبيرة بعبارة أخرى الفوتون الذي تكون طاقته مساوية لطاقة الضرورية للجزئ حتى يمر من حالة طاقة منخفضة إلى حالة مثارة يمتص وتحويل طاقته إلى طاقة اهتزاز [6-9].

II 2.2.2.3. كيفية عمل الجهاز:

نستخدم مطياف تحويل فوريي للحصول على طيف خاص بالعينة المدروسة حيث يعمل على إرسال حزمة من الأشعة تحت الحمراء على العينة المدروسة لتسقط فيما بعد هذه الأشعة على الكاشف ليحوّله بدوره إلى إشارة كهربائية وبواسطة عملية تحويل رياضية تسمى تحويل فورييه للإشارة الملتقطة نتحصل على طيف انعراج يمثل العدد الموجي بدلالة الامتصاص .
ومنه للقيام بعملية التحليل الكيفي للمادة المدروسة يكفي تحديد التناسب بين أطوال الموجات الفعالة الممتصة مع المجموعات الكيميائية الحاضرة في المادة [5].



الشكل II - 8: رسم تخطيطي يوضح مطياف الأشعة تحت الحمراء.

II.3.2.2.3. جهاز الأشعة تحت الحمراء:

يعتبر هذا الجهاز من أفضل الأجهزة الطيفية المستخدمة في التعرف على تركيب الكيميائي للمركبات حيث المجال الموجي لهذا الجهاز هو $4000-400\text{cm}^{-1}$ تمتص كل مادة عضوية عددا مميزا من الموجات يميزها عن غيرها وبالتالي فان طيفها يعتبر البصمة التي تميزها. يتميز هذا الجهاز بذاكرة حاسب الي تقوم بتحليل الموجات المتجمعة على الكاشف وتحويلها حاسوبيا ورسم الطيف الناتج عن الامتصاص ، ويمكن لهذا الجهاز تحليل العينات في أي حالة كانت سواء صلبة سائلة أو غازية ، ويتم تحديد البنية وأطياف الامتصاص باستعمال جهاز من نوع Perkin Elmer المجهز من قبل شركة "Perkin Elmer FT-IR Spectrum two" والموجودة في جامعة بسكرة في مخبر LPPNM " وهذه القياسات أجريت وفق درجة حرارة الغرفة. وتمت عملية القياس للعينات الزجاجية وهي على شكل أقراص صلبة داخل الجهاز.



الشكل II-9: جهاز الأشعة تحت الحمراء طراز "Perkin Elmer FT-IR Spectrum two".

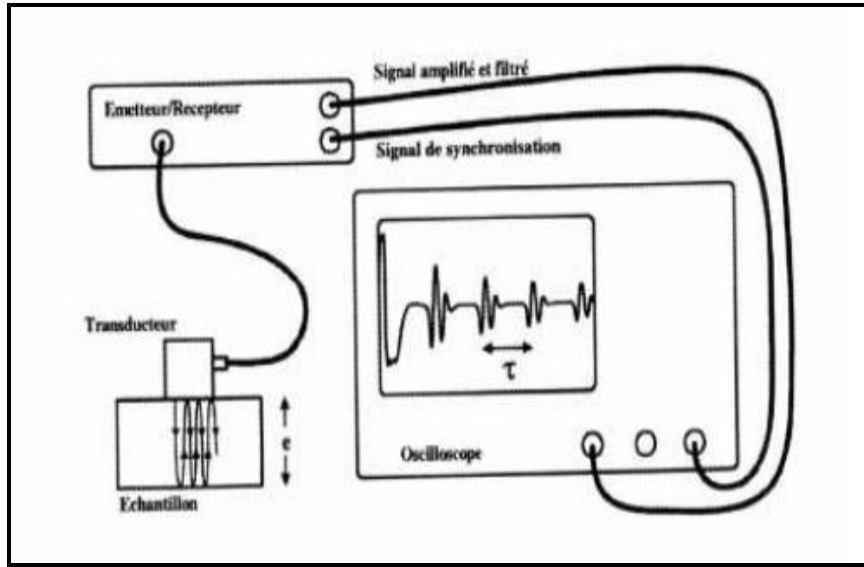
II.3.3. الخصائص الفيزيائية:

II.3.3.1. اختبارات الأمواج فوق الصوتية Ultrasonic Testing UT :

إن استخدام الموجات الصوتية عالية التردد، وهو ما يعرف باسم الموجات فوق الصوتية، يعد من أهم التقنيات المطبقة اليوم لاختبار مسافة المواد والكشف عن العيوب المادية العميقة، وتعمل الاختبارات فوق الصوتية بالطريقة نفسها التي تعمل بها الرادارات، أي النبضات و الصدى خلال فترات زمنية

قصيرة، تنتقل ذبذبات ميكانيكية إلى المادة المختبرة أي قطعة الاختبار و تنتقل الذبذبات عالية التردد عبر المادة في حزمة ضيقة إلى أن تصل إلى الطرف الثاني من قطعة الاختبار، وفي حال صادفت الموجة فوق صوتية عيباً في المادة، فإنها ستنعكس بحيث تعيد الإشارة إلى المصدر وهنا علينا قياس الفترة الزمنية إذا ما أردنا أن نحسب دقة عمق العيب داخل قطعة الاختبار، وتستخدم الترددات العالية لأن الترددات الصوتية لا تحقق النتيجة المرجوة، حيث أن الموجة الصوتية تجتاز العيوب الصغيرة ويتولى مولد النبضات إصدار نبضات عالية الترددات، وتتحول النبضات الكهربائية من قبل المحول transducer إلى ترددات مقابلة والتي تنتقل إلى قطعة الاختبار.

يتلقى المحول إشارة الصدى المستقبل المضخم لمعالجة الإشارة وتصل مخرجات المستقبل إلى الشاشة في شكل صورة تفسر ما حدث [10].



الشكل II-10: يوضح تقنية الأمواج فوق الصوتية.

II.1.1.3.3. المبدأ التجريبي للوحدات المرنة :

تم قياس الخصائص المرنة بالموجات فوق الصوتية باستخدام المونتاخ يسمى نبض الصدى، هذه التقنية تقوم على قياس سرعة الانتشار الطولي V_L و الموجة المستعرضة V_T لموجات فوق الصوتية للمواد المدروسة، الموجات فوق الصوتية هي اهتزازات ميكانيكية للتردد بين 10 كيلو هرتز و بضع مئات من ميغاهيرتز، في طريقة نبض الصدى محولات الطاقة الكهروإجهادية (كل من المرسلات والمستقبلات) تولد نبض الإثارة الميكانيكية من 15 ميغاهيرتز، تنتقل إلى العينة عن طريق الدهون، على شاشة الذبذبات إشارة تتكون من تسلسل أصداء السعة المقابلة للانعكاسات المتعاقبة للموجات فوق الصوتية على وجه العينة المقابلة لتلك التي على اتصال مع محول الطاقة.

قياس τ (الوقت الذي تستغرقه الموجة للعودة ذهاباً وإياباً بين صدى متتاليين) يسمح بحساب سرعة انتشار الموجة من العلاقة (3.II) [11]:

$$V=2e/ \tau \dots\dots\dots(3.II)$$

2.1.3.3.II حساب وحدات مرنة :

يتم استنتاج الوحدات المرنة E و G و K و ν بسرعات الانتشار V_L الطولية والعرضية V_T وفقا للصيغ التالية :

-معامل يونغ :

$$E = \rho V_T^2 \frac{3V_L^2 - 4V_T^2}{V_L^2 - V_T^2} \dots\dots\dots(4.II)$$

-معامل القص :

$$G = \rho V_T^2 \dots\dots\dots(5.II)$$

-معامل الطولي :

$$L = \rho V_L^2 \dots\dots\dots(6.II)$$

-معامل بواسن :

$$\nu = \frac{V_L^2 - 2V_T^2}{2(V_L^2 - V_T^2)} \dots\dots\dots(7.II)$$

-معامل الحجمي :

$$K = \frac{\rho}{3} (3V_L^2 - 4V_T^2) \dots\dots\dots(8.II)$$

مع العلم أن : ان وحدة جميع المعاملات تعطى ب [GPa]

- V_L : سرعة الانتشار الطولي [m/s]
- V_T : سرعة الانتشار المستعرض [m/s]
- ρ : الكثافة [g/cm³]



الشكل II-11 : جهاز قياس الموجات فوق الصوتية.

II.2.3.3. اختبار فيكرز :

الصلابة هي خاصية مادية تميز مقاومة المواد للاختراق في حالتنا استخدمنا صلابة فيكرز يتم تطبيق هذا الاختبار بشكل رئيسي على المعادن والسيراميك ، ولكن قد يتم تطبيقه أيضاً على الزجاج. يتم قياس صلابة فيكرز في نقطة على شكل هرم من الماس ذو قاعدة مربعة الشكل تكون الزاوية بين وجهين متقابلين منه 136°C لمدة 10 ثانية ، سيكون للبصمة التي تم الحصول عليها شكل مربع تحت درجة حمولة معينة .

يتم التعبير عن عدد القساوة بدلالة الحمولة F ومساحة الأثر (هرم مقلوب) الذي يتركه الجسم الضاغط فيقاس قطر القاعدة للأثر ثم يحول إلى عدد القساوة H_V يتم حساب صلابة فيكرز باستخدام الصيغة التالية : [12-11] (9.II)

$$H_V = \frac{F}{S} = \frac{2F \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}{d^2} = 1,854 \cdot \frac{F}{d^2} \dots\dots\dots (9.II)$$

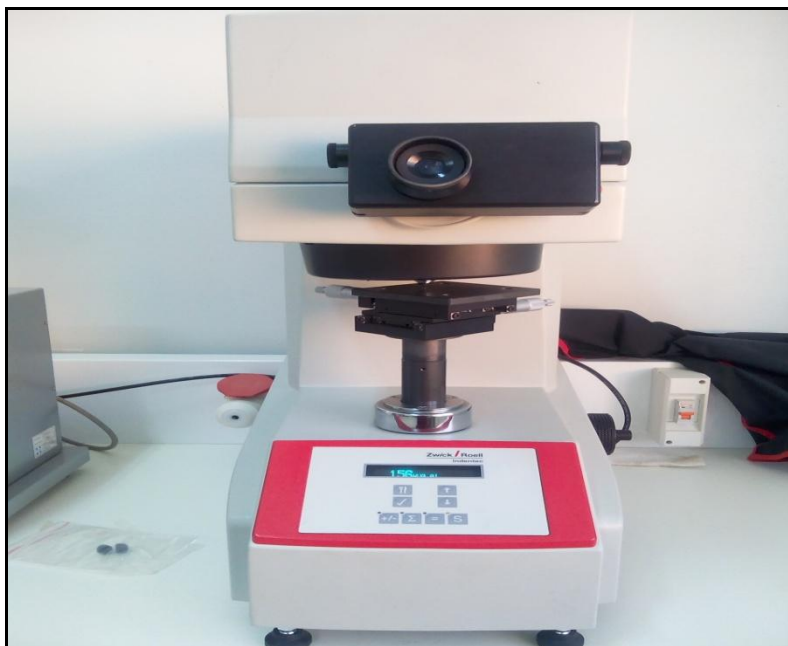
H_V : صلابة فيكرز

d_1, d_2 : القطرين لهربع البصمة [mm] .

F : الحمل [N].

g : تسارع الجاذبية $[m/s^2]$.

θ : (136°) قيمة الزاوية في الجزء العلوي من الماس.



الشكل II-12: جهاز قياس الصلابة طراز Zwick /Roell (Indentec).

II.3.3.3. الكثافة:

II.3.3.3.1. طريقة التحضير:

كثافة الزجاج تم قياسها باستخدام طريقة الطفو التي تستخدم مبدأ أرخميدس الذي ينص على أن الجسم المغمور جزئياً أو كلياً في السوائل يواجه قوة طفو تؤثر عليه إلى الأعلى يعادل حجم هذه القوة وزن السائل المزاح بفعل الجسم. حيث يتم حساب كثافة المواد عن طريق وزن العينة في الهواء (m_{air}) ثم في المذيب (m_{eau}) وتعطى العلاقة الحسابية لكثافة المواد كما يلي [1]:

$$\rho = \frac{m_{air}}{m_{air} - m_{eau}} \times \rho_{eau} \quad \dots \dots \dots (10.II)$$

الجهاز المستخدم لهذه القياسات هو OHAUS الموجود بجامعة بسكرة في مخبر LPPNM.



الشكل II-13: جهاز قياس الكثافة طراز OHAUS .

المراجع:

- [1] M.Hamzaou, "Verres d'oxydes lourds a base de Sb_2O_3 , exploration, caractérisation physico-chimiques et application a l'amplification optique ", Thèse de Doctorat, Université Med Khider –Biskra 2013.
- [2] ك. صبانا صيف , " تحضير وتوصيف بوليمير متألق " , مذكرة ماجستير , المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا سوريا , 2015 .
- [3] https://fac.ksu.edu.sa/sites/default/files/lshh_lmryy_wfwq_lbnfsjy.doc
- [4] ناشي صورية , "تحضير ودراسة فيزيائية للزجاج الجديد للتضخيم", مذكرة ماستر , جامعة محمد خيضر - بسكرة 2018 .
- [5] د. عبد العليم سليمان ابو المجيد, التحليل الطيفي باستخدام الاشعة تحت حمراء.
- [6] شدالة خديجة , "دراسة الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) مطعمة ب(La) مرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري", جامعة ورقلة , 2016.
- [7] سميحة بضياف, "دراسة التركيب الجزيئي لرمل كثبان منطقة ورقلة باستخدام مطياف الامتصاص ما تحت الاحمر وحيود الاشعة السينية " , مذكرة ماجستير جامعة قاصدي مرباح- ورقلة 2015 .
- [8] بن عمر سارة , "دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بالحديد المتوضع بتقنية رذاذ الانحلال الحراري", مذكرة ماجستير, جامعة ورقلة 2016 .
- [9] خشانة كريمة, "مقارنة بين عينة رمل تنمو فيها ورده رمال وعينة من الرمل لاتنمو فيها ورده رمال" مذكرة ماجستير جامعة ورقلة 2014.
- [10] سريتي مهيري , "العلاقة بين درجة حرارة التحول الزجاجي ومختلف المعاملات المرورية لزجاج هالوجينوفوسفاتي", مذكرة ماستر أكاديمي , جامعة ورقلة , 2016.
- [11] S. Mellaoui, " Etude et caractérisation de nouveaux verres à base d'oxydes d'antimoine", Mémoire de Mestre, Université Med Khider – Biskra. 2014
- [12] H. Scholze, Le Verre : Nature, Structure et Propriété. 2éme édition ; Institut du Verre Paris, (1980).

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

III. 1. المقدمة :

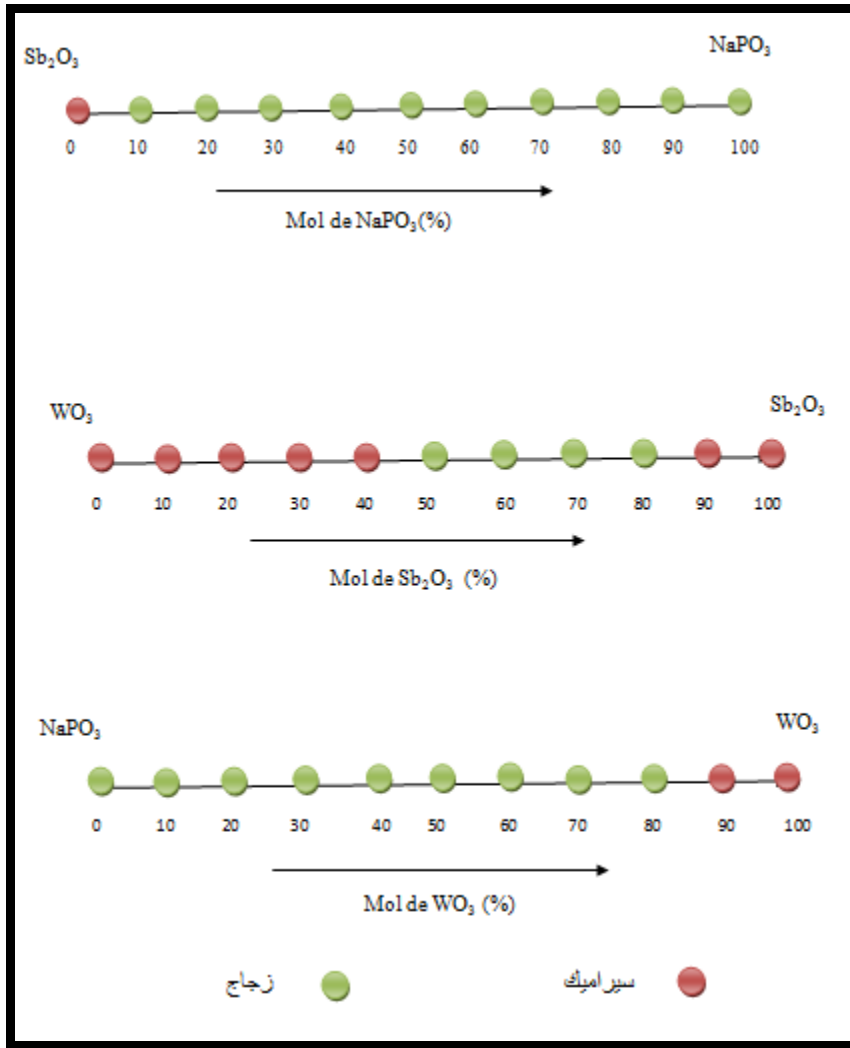
زجاج أكاسيد المعادن الثقيلة (Heavy Metal Oxide Glasses (HMOG) كثيرة الاستعمال بسبب خصائصها البصرية المحددة [1]. في حالتنا هذه هو زجاج أكسيد الأنتيمون (Sb_2O_3) في الواقع يتم دراستها لخصائصها البصرية غير الخطية. يشارك Sb_2O_3 في تكوين الشبكة الزجاجية مع الوحدة الهيكلية SbO_3 والتي يمكن اعتبارها رباعي الاسطح مع ثلاثة أوكسجين وزوج من الإلكترونات الحرة. يعتبر تشوه هذا الزوج مصدرًا للحساسية البصرية غير الخطية لهذا الزجاج. يمكن الإشارة أيضًا إلى أن لديهم معامل انكسار أكبر من اثنين وشفافية في الأشعة تحت الحمراء تصل إلى 8 ميكرومتر.

إن معرفة خصائص الزجاج مهمة جدا وضرورية من أجل معرفة مدة صلاحيته ومجالات استعماله لأي استخدام معين حيث نحاول في هذا الفصل استكشاف أنظمة زجاجية جديدة متكونة من $WO_3, Sb_2O_3, NaPO_3$ وإيجاد المصفوفة الزجاجية لهذه التركيبة و دراسة الخواص الفيزيائية والبصرية للعينات الزجاجية في النظام الثلاثي $Sb_2O_3-WO_3-NaPO_3$. تم إعداد مجموعتين من العينات الزجاجية وفقاً للصيغة العامة $(80-x)Sb_2O_3-10WO_3-xNaPO_3$ و $40Sb_2O_3-xWO_3-(60-x)NaPO_3$ حيث سنقدم أولاً نتائج التحليلات الحرارية (DSC) التي أجريت على هذه العينات وبشكل خاص تطور درجات الحرارة المميزة للعينات الزجاجية ، هذه التحليلات تسمح بحساب استقرار عينات الزجاج.

وسيتم عرض بعض الخواص الفيزيائية مثل الكثافة والصلادة ومعاملات المرونة ، كما تم إجراء قياسات النقل البصري في المجالات فوق البنفسجية والمرئية والأشعة تحت الحمراء من أجل تحديد مجال الشفافية لكل عينة زجاجية .

III.2. النظام الثنائي:

توضح المخططات الموضحة في الشكل III-1 الموضح بالأسفل المناطق الزجاجية التي وجدت في الأنظمة الزجاجية الثنائية ($Sb_2O_3 - WO_3$) حسب نتائج أعمال (بعزوزي مراد) من جامعة بسكرة ، ($NaPO_3-WO_3$) حسب نتائج أعمال (GAEL POIRIER) من جامعة .RENNES 1



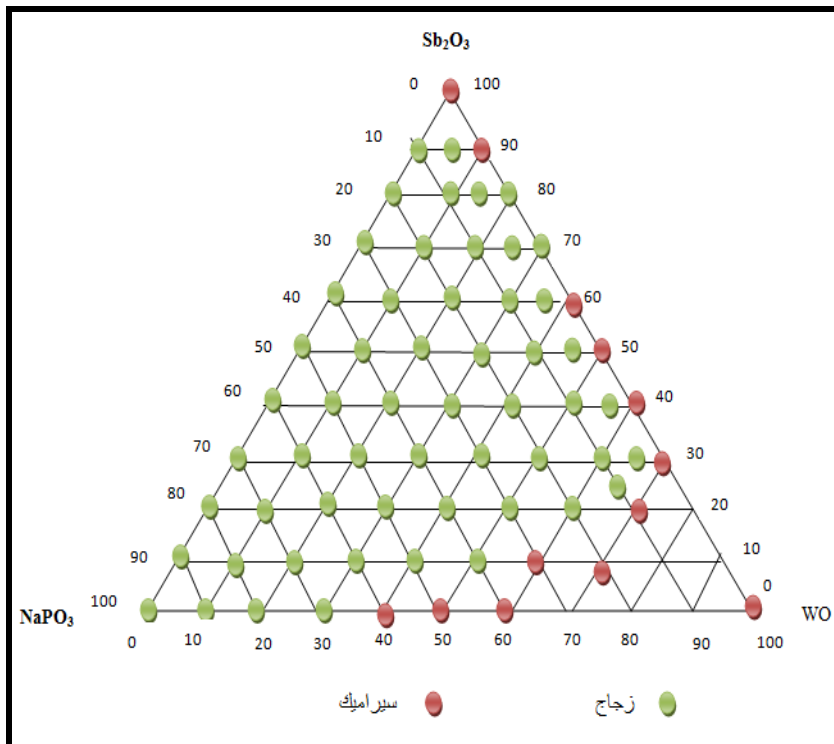
الشكل III-1: المجال الزجاجي للأنظمة الثنائية المدروسة.

يعتبر كلا المركبين الأساسيين NaPO_3 و Sb_2O_3 مشكلين للزجاج حيث يظهر النظام الثنائي (Sb_2O_3 - NaPO_3) مجالاً زجاجياً كبيراً للغاية حيث أن جميع المركبات يمكن أن تشكل زجاجاً، وميزة زجاج هذا النظام هي أن درجات حرارة الانصهار اللازمة منخفضة لأن درجة حرارة الانصهار لـ NaPO_3 هي $T_f = 610^\circ\text{C}$ منخفضة نسبياً مقارنة بالأكاسيد الأخرى. إن دمج WO_3 في NaPO_3 سهل نسبياً إلى غاية التركيز (80WO_3 - 20NaPO_3) ، يصعب تركيب هذا الزجاج لأن درجات حرارة الانصهار اللازمة عالية جداً وهذا بالنسبة لـ WO_3 حيث ($T_f = 1473^\circ\text{C}$)، يجب أن يحظر هذا الزجاج داخل بوتقات لها درجة انصهار عالية جداً لتجنب انصهارها قبل الزجاج .

السلسلة الثنائية (Sb_2O_3 - WO_3) لديه اصغر مجال لتشكيل الزجاج ودرجة حرارة الانصهار عالية جداً.

III. 3. النظام الثلاثي :

ترتكز دراستنا على استكشاف مجالات زجاجية جديدة لهذا اخترنا النظام الثلاثي المتكون من $(\text{WO}_3, \text{Sb}_2\text{O}_3, \text{NaPO}_3)$ كمصفوفة زجاجية حيث وجدنا أن هذا المجال الزجاجي واسع جدا وبالأخص بالقرب من المنطقة الغنية بفوسفات الصوديوم ونلاحظ أيضا وجود منطقة واحدة ضيقة على يمين المخطط يكون فيها محتوى WO_3 كبير نوعا ما نظرا لكون هذا الأخير أكسيد مساعد وليس مشكل.



الشكل III-2: المجال الزجاجي للنظام الثلاثي المدروس.

III. 4. النتائج والمناقشة :

في سلسلة الزجاج $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{WO}_3-x\text{NaPO}_3$ يتم استبدال أكسيد الأنتيمون بأكسيد فوسفات الصوديوم الشكل III - 3، تعبر x عن معدل الإحلال فيها كنسبة مئوية المولية (% mol). يتغير لون الزجاج تدريجياً من الأصفر الفاتح إلى الأزرق مع زيادة كمية NaPO_3 كما هو موضح في الشكل III-3.



الشكل III-3 : صور فوتوغرافية لعينات زجاجية للسلسلة $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{WO}_3-x\text{NaPO}_3$.

III.1.4. ترميز:

نضع الترميز التالي للسلسلتين $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{WO}_3-x\text{NaPO}_3$

و $40\text{Sb}_2\text{O}_3-x\text{WO}_3-(60-x)\text{NaPO}_3$ المدروسين في هذا الفصل لتسهيل القراءة.

الجدول III-1: التسمية المختصرة لمختلف العينات للسلسلة $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{WO}_3-x\text{NaPO}_3$

Sb ₂ O ₃ %	WO ₃ %	NaPO ₃ %	الرمز
80	10	10	SWN10
70	10	20	SWN20
60	10	30	SWN30
50	10	40	SWN40
40	10	50	SWN50
30	10	60	SWN60
20	10	70	SWN70
10	10	80	SWN80

الجدول III-2: التسمية المختصرة لمختلف العينات للسلسلة $40\text{Sb}_2\text{O}_3-x\text{WO}_3-(60-x)\text{NaPO}_3$

Sb ₂ O ₃ %	WO ₃ %	NaPO ₃ %	الرمز
40	10	50	4SWN50
40	20	40	4SWN40
40	30	30	4SWN30
40	40	20	4SWN20

III.2.4. الخصائص الحرارية :

III.2.4.1. التحليل الحراري التفاضلي :

قمنا بقياس التحليل الحراري لمختلف العينات المدروسة بواسطة جهاز DSC حيث تم القياس حتى 500°C فتحصلنا على النتائج المدونة في الجدولين في الأسفل. للسلسلتين $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{WO}_3-x\text{NaPO}_3$ و $40\text{Sb}_2\text{O}_3-x\text{WO}_3-(60-x)\text{NaPO}_3$ على الترتيب :

جدول III-3 : نتائج DSC للسلسلة $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{WO}_3-x\text{NaPO}_3$

Tx- Tg	Tp	Tx	Tg	العينة
86	391	373	287	SWN10
103	418	398	295	SWN20
110	436	415	305	SWN30
-	-	-	215	SWN40
-	-	-	292	SWN50
76	404	376	300	SWN60
69	409	378	309	SWN70
-	-	-	268	SWN80

جدول 4-III: نتائج DSC للسلسلة $40\text{Sb}_2\text{O}_3-x\text{WO}_3-(60-x)\text{NaPO}_3$

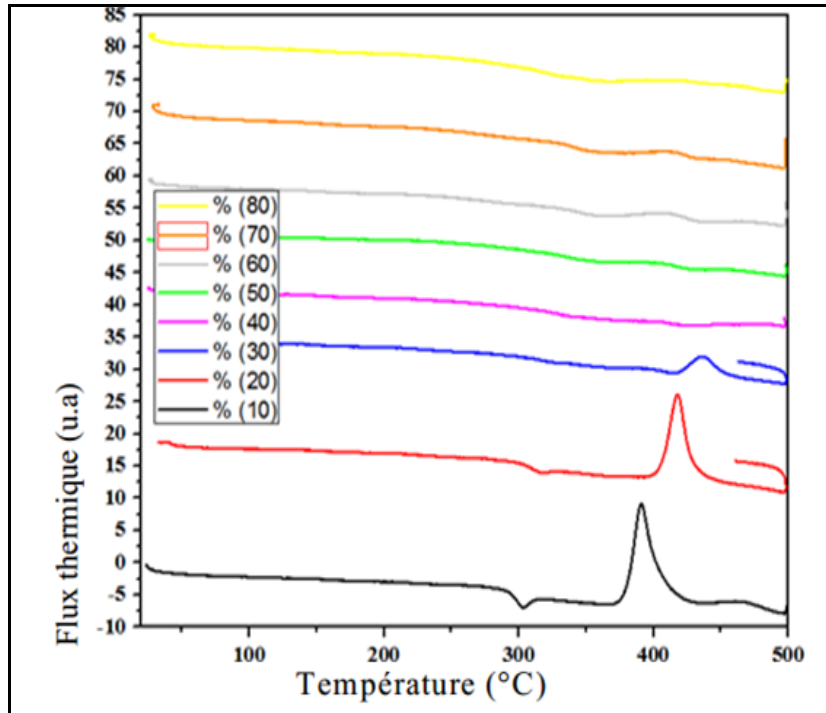
Tx- Tg	Tp	Tx	Tg	العينة
-	-	-	292	4SWN50
24	409	365	341	4SWN40
26	410	372	346	4SWN30
102	488	466	364	4SWN20

درجات الحرارة المميزة هي: Tg درجة حرارة انتقال الزجاج ، Tx درجة حرارة بدء التبلور ذروة درجة حرارة التبلور القصوى Tp تم قياسها بواسطة DSC وهذا باستخدام معدل تسخين قدره $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ وتقدر دقة درجات الحرارة ب ± 2 درجة مئوية.

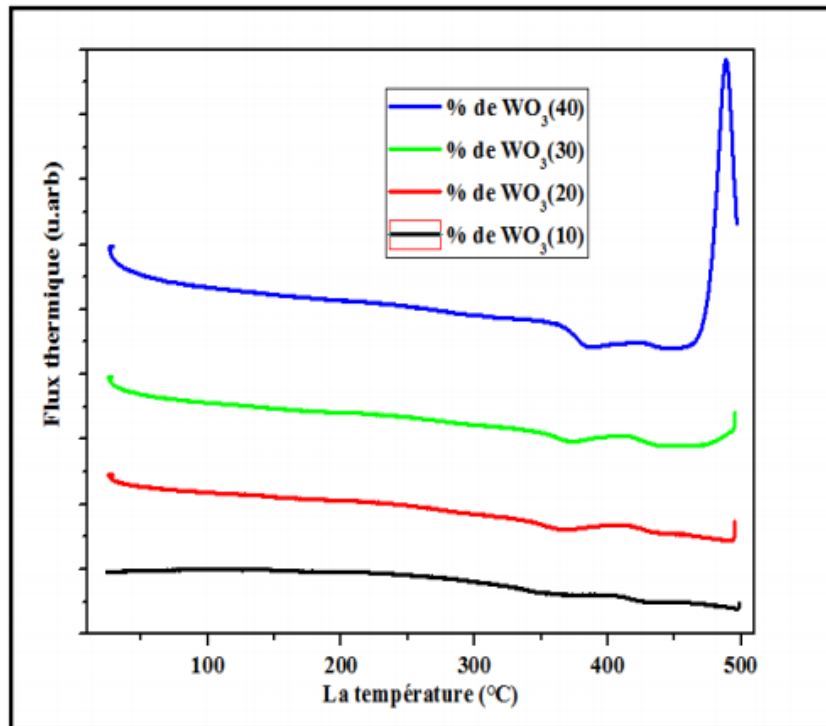
درجة حرارة الانتقال الزجاجي هي مقياس لدرجة الحرارة التي تصل فيها لزوجة النظام إلى قيمة 10^{+13} poises، ترتبط قيمتها بصلابة الشبكة [1] وتعتمد على درجة الترابط. يمكن تفسير الزيادة في قيم درجة حرارة الانتقال الزجاجي بزيادة كثافة الطاقة وزيادة كثافة الروابط. يتمثل الغرض الرئيسي للتحليل الحراري في شقين: تحديد درجات الحرارة المميزة للعينات الزجاجية وتقييم معايير الثبات فيما يتعلق ب la dévitrification.

يعرض الشكلان 4-III و 5-III منحنيات التحليل الحراري DSC لهذه العينات، والتي يمكن من خلالها تحديد درجات الحرارة المميزة.

معيار استقرار الزجاج هو معلمة مهمة. في الواقع يسمح الزجاج ذات درجات الحرارة الواسعة بين الانتقال الزجاجي والبلورة، بتشكيل الألياف البصرية دون التعرض لخطر التبلور. من المقبول عمومًا أن الزجاج يمكن أن يتشكل بشكل ملائم إذا كان الفاصل الزمني للاستقرار الحراري المحدد بواسطة العلاقة (Tx-Tg) أكبر من 100 درجة مئوية.



الشكل III-4 : منحنيات DSC للسلسلة $Sb_2O_3 (80-x)-10WO_3-xNaPO_3$.



الشكل III-5 : منحنيات DSC للسلسلة $40Sb_2O_3-xWO_3-(60-x)NaPO_3$.

من خلال الشكل III-4 والجدول III-3 نلاحظ أن:

- من اجل ($x=40$ و $x=50$ و $x=80$) هنا لأيتم ملاحظة ذروة التبلور مما يعني أن التبلور لا يحدث قبل درجة الحرارة 500°C .

- نلاحظ أيضاً أن معيار الاستقرار $\Delta T = T_x - T_g$ اكبر من 60°C ويصل إلى قيمه القصوى 110°C بالنسبة للعينة SWN30 و 103°C بالنسبة للعينة SWN20 وهنا تكون عينات الزجاج أكثر استقراراً .

من خلال الشكل III-5 والجدول III-4 :

- أول نتيجة مهمة يمكن استخلاصها هي الزيادة الكبيرة في قيمة درجة حرارة الانتقال الزجاجي حيث تتراوح من 292°C لعينة 4SWN50 إلى 364°C للعينة 4SWN20 .
- هذا النظام مستقر فقط من اجل العينة 4SWN20 حيث $T_x - T_g = 102^{\circ}\text{C}$
- هذه النتائج تشير إلى أن دمج WO_3 في المصفوفة يجعل الشبكة الزجاجية أكثر جموداً ، بمعنى آخر سيكون لهذا التأسيس تأثير في زيادة لزوجة الزجاج (زجاج هذا النظام مقاوم للترجيح). وكتوضيح يمكن القول أن الزجاج يتبنى بعض الخصائص الفيزيائية لأكسيد التنغستان لأنه يحتوي على نقطة انصهار عالية (1473°C) مما يشير إلى شبكة بلورية صلبة للغاية. يمكن تأكيد ذلك من خلال ملاحظة بصرية بسيطة أثناء إعداد العينات وبشكل أكثر تحديداً أثناء صب الخليط المنصهر ، لوحظ أن اللزوجة عند نفس درجة حرارة السائل زادت مع زيادة محتوى WO_3 .

درجة حرارة انتقال الزجاج تعتمد على تنظيم الذرات داخل الشبكة الزجاجية. وهي ترتبط ارتباطاً وثيقاً بكثافة الروابط وطول وعدد الروابط بين الكاتيون والأنيون (الأكسجين). وتعتمد على الحجم الحر الموجود في البنية الهيكلية [2].

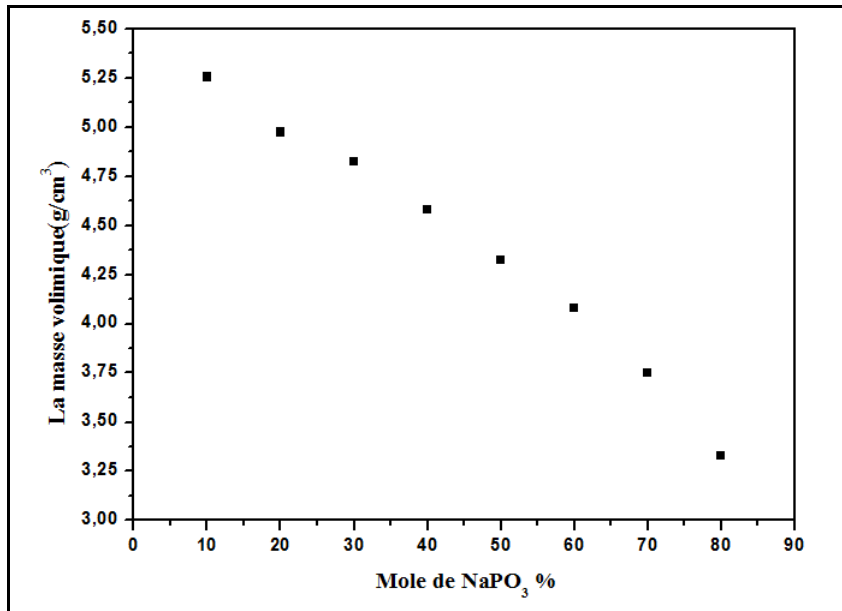
يمكن أن نستنتج أن قيم T_g ترتبط مباشرة بقوة وكثافة الروابط. الروابط أقوى وأعدادها مهمة ، بقدر ما يكون تنقل الذرات صعباً ، وبالتالي تزداد لزوجة الزجاج مما يزيد من T_g . قيمة درجة حرارة انتقال الزجاج عالية تتوافق مع اتصال كبير في الشبكة الزجاجية ، كما هو الحال في زجاج السيليكا الذي يحتوي على روابط Si-O قوية و T_g تتراوح من 1100 إلى 1250 درجة مئوية. ولكن عندما يتم تعديل شبكة السيليكا بواسطة أكاسيد مضافة ، لأنها تقلل من درجة حرارة الانصهار ، فإن T_g تنخفض و تكوين روابط جديدة أضعف تسهل حركة الذرات أو مجموعات من ذرات تحت تأثير التحريض الحراري. هذه هي حالة الزجاج المسطح أو الزجاج sodo-calcique التي تبلغ درجة حرارة انتقال الزجاج فيها حوالي 450 درجة مئوية.

3.4.III. الخصائص الفيزيائية:

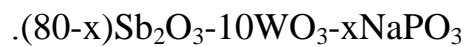
1.3.4.III. الكثافة:

القيم المتحصل عليها لكثافة الزجاج للسلسلتين $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{WO}_3-x\text{NaPO}_3$ و $40\text{Sb}_2\text{O}_3-x\text{WO}_3-(60-x)\text{NaPO}_3$ موضحة في الجدولين III-5 و III-6 في الأسفل على التوالي:
الجدول III-5: يمثل كثافة الزجاج للسلسلة $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{W}-x\text{NaPO}_3$

العينة	ρ (g/cm ³)
SWN10	5.256
SWN20	4.975
SWN30	4.827
SWN40	4.580
SWN50	4.325
SWN60	4.078
SWN70	3.725
SWN80	3.328

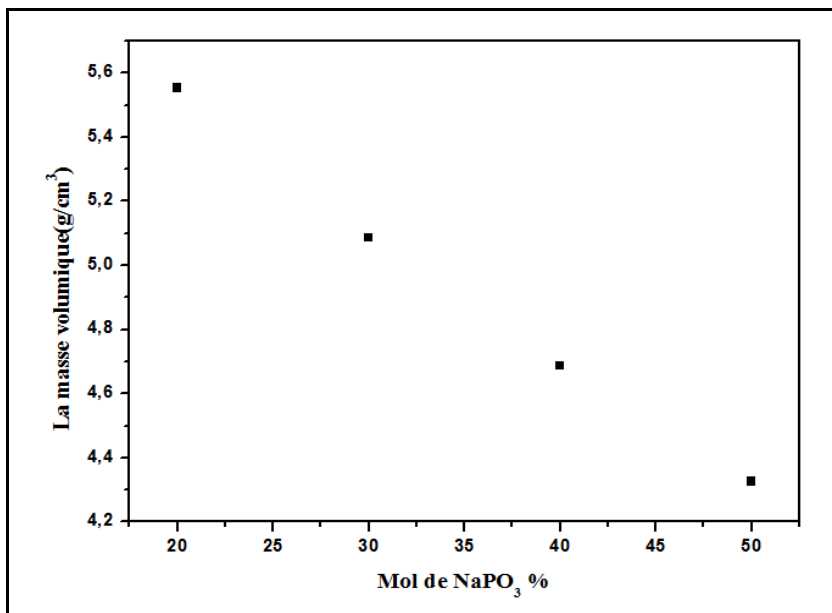


الشكل III-6: منحنى تغير كثافة الزجاج بدلالة نسبة NaPO_3 للسلسلة

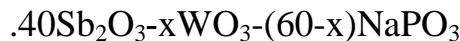


الجدول III-6: يمثل كثافة الزجاج للسلسلة $40\text{Sb}_2\text{O}_3-x\text{WO}_3-(60-x)\text{NaPO}_3$

العينة	$\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$
4SWN50	4.325
4SWN40	4.687
4SWN30	5.087
4SWN20	5.553



الشكل III-7: منحنى تغير الكثافة بدلالة نسبة NaPO_3 للسلسلة



في الواقع الكثافة هي حساسة للترتيب وطبيعة الذرات [5]. وبالتالي تعتمد على ظاهرتين هما الكتلة الذرية لكل من هذه المكونات والحجم الذي تحتله هذه المكونات نفسها. لا يمكن ذكر الحجم لا سيما في المواد الزجاجية دون مراعاة زيادة الأخير بسبب الاضطراب أو الهيكل الزجاجي والذي يتم تحديده عادة بواسطة الحجم الزائد الحر. يتم احتساب الأخير للاضطراب المتأصل في الحالة السائلة وغياب الدورية في الشبكة الزجاجية. الحجم الزائد الحر يتوافق مع وجود عدد من الفجوات (أو الفراغات) الناجمة عن عيوب، وتعتمد عدد الثغرات الموجودة في السائل على درجة حرارته. الكثافة هي أيضاً مؤشر للحجم الزائد الحر الموجود في الهيكل الزجاجي. يتميز الهيكل المنخفض للغاية مثل زجاج السيليكا الذي يتميز بانخفاض معدل الملء المكاني (50٪ تقريباً فارغاً) بكثافة منخفضة

(2.2g/cm³). على سبيل المثال في زجاج السيليكا تؤدي إضافة الأكاسيد إلى زيادة في كثافة الزجاج بسبب الملء التدريجي للمواقع الشاغرة في شبكة السيليكا بأيونات قلوية [6].

كثافة Sb₂O₃ الزجاجية المقدرة بـ 5.05g/cm³ [3] تشبه تقريباً تلك التي قاسها Hasegawa et al (5.07g/cm³) [4].

من الناحية المنطقية تسبب إضافة NaPO₃ انخفاضاً كبيراً في الكثافة ، والتي تتراوح من 5.256g/cm³ إلى 3.328 لتركيز المولي من NaPO₃ تتراوح بين 10 % إلى 80 % . وهذا ما يفسر بـ:

- الفرق بين كثافات (valentinite 5.67g.cm⁻³ وSb₂O₃senarmontite 5.2 g.cm⁻³) و (NaPO₃ 2.50 g.cm⁻³) [7]

- استبدال مركب من الكتلة المولية عالية (Sb₂O₃ = 291.50 g/mol) بمركب من الكتلة المولية السفلى (NaPO₃ = 101.96g/mol).

نلاحظ بشكل عام أن كثافة العينات في انخفاض كبير بشكل خطي حيث انخفضت من القيمة 5.13(g/cm³) للعينة 10 % NaPO₃ إلى 3.32 (g/cm³) للعينة التي تحتوي على 80 % NaPO₃. يمكن القول أن الزجاج المتحصل عليه للسلسلة (80-x)Sb₂O₃-10WO₃-xNaPO₃ قد اكتسب تدريجياً بعض الخصائص الفيزيائية لـ NaPO₃ ، وهذا يشير إلى أن بنية الزجاج التي تمت دراستها تقترب تدريجياً من بنية NaPO₃ (كثافة NaPO₃ البلورية تبلغ 2.48(g/cm³)).

أما في حالة (60-x)NaPO₃-40Sb₂O₃-xWO₃ نلاحظ انه عند تثبيت Sb₂O₃ عند النسبة 40% بتداد الكثافة بزيادة نسبة WO₃.

بشكل عام تتأثر كثافة الزجاج مباشرة بكثافة العناصر التي يتكون منها حيث في الزجاج الذي يحتوي على WO₃ تتغير كثافته بشكل خطي مع الزيادة المولية في نسبة WO₃ نظراً لان كثافته تبلغ 7.16 g/cm³ وهي تفوق كثافة Sb₂O₃ التي تبلغ 5.05 g/cm³ ومنه يمكن القول أيضاً أن الزجاج يكتسب تدريجياً بعض الخصائص الفيزيائية لـ WO₃ وهذا يشير إلى أن بنية الزجاج التي تمت دراستها تقترب تدريجياً من بنية WO₃.

III.2.3.4. معاملات المرونة:

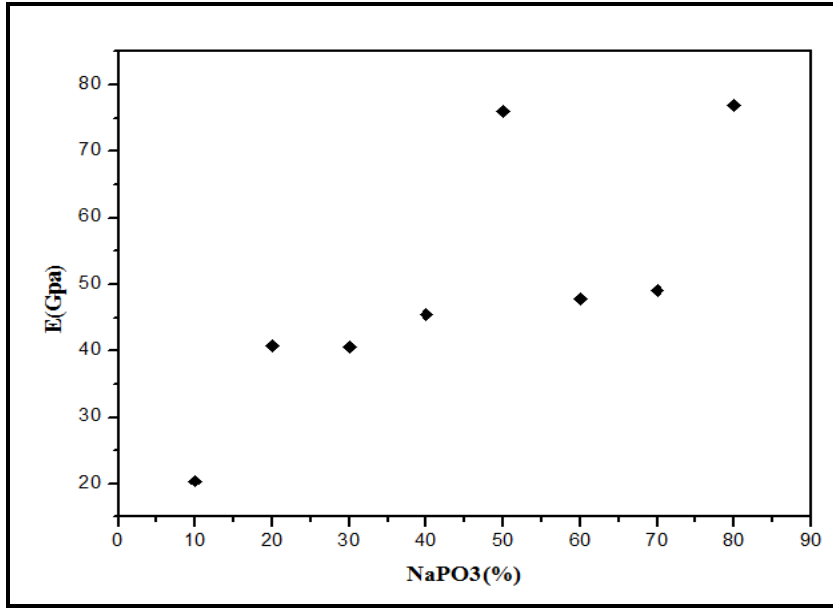
أجريت قياسات معامل المرونة E و G و ν بواسطة الموجات فوق الصوتية باستخدام طريقة صدى النبض. يعتمد مبدأ هذه الطريقة على قياس سرعات الانتشار الطولي V_L والعرضي V_T لموجة

فوق صوتية في المادة المدروسة (تردد تفاصيل و تعاريف الوحدات التي تمت دراستها في الفصل الثاني).

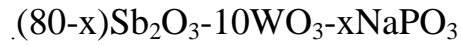
حيث حصلنا على النتائج المدونة في الجدولين التاليين بالنسبة لكل من السلسلتين $(80-x)Sb_2O_3-10WO_3-xNaPO_3$ و $(60-x)NaPO_3-40Sb_2O_3-xWO_3$ على الترتيب.

الجدول III-7: الوحدات المرنة للزجاج في السلسلة $(80-x)Sb_2O_3-10WO_3-xNaPO_3$

ν	G (GPa)	L (GPa)	K (GPa)	E (GPa)	V_T (m/s)	V_L (m/s)	ρ (g/cm ³)	التركيبية (%mol)
0,183	8.276	23.763	12.727	20.406	1254,863	2126,296	5,256	SWN10
0,160	16.908	45.771	23.227	40.819	1843,473	3033,103	4,975	SWN20
0,213	16.075	50.183	28.750	40.649	1824,861	3224,294	4,827	SWN30
0,215	17.977	56.297	32.327	45.497	1981,005	3505,654	4,580	SWN40
0,191	30.637	89.832	48.981	76.055	2661,280	4556,986	4,325	SWN50
0,224	18.768	60.524	35.499	47.869	2145,176	3852,253	4,078	SWN60
0,222	19.274	61.790	36.091	49.085	2274,734	4072,857	3,725	SWN70
0,234	29.908	99.592	59.715	76.887	2997,441	5469,781	3,328	SWN80

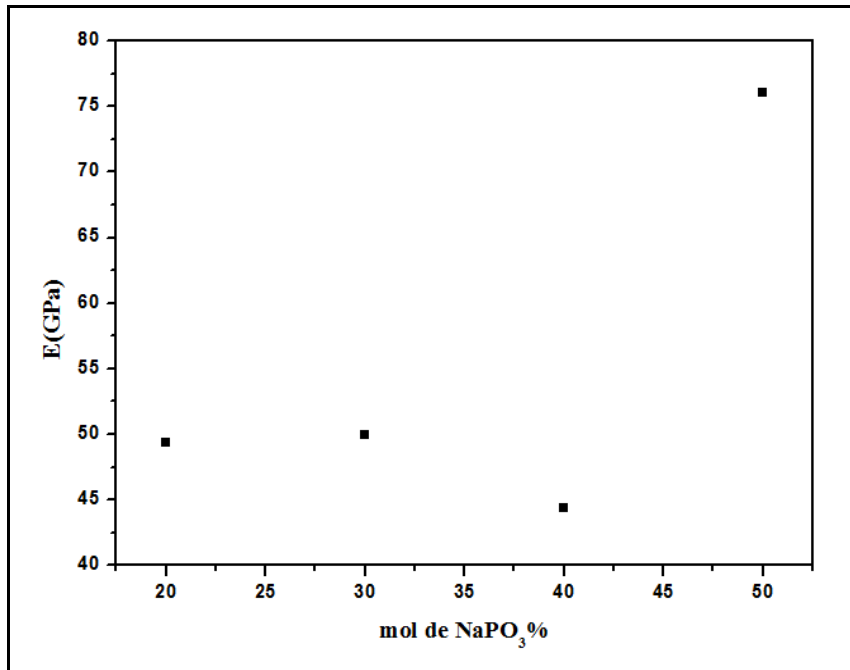


الشكل 8-III : منحنى تغير معامل يونغ بدلالة نسبة NaPO_3 للسلسلة

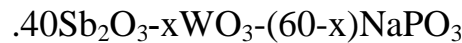


الجدول 8-III: الوحدات المرنة للزجاج في السلسلة $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{WO}_3-x\text{NaPO}_3$

v	G (GPa)	L (GPa)	K (GPa)	E (GPa)	V _T (m/s)	V _L (m/s)	ρ (g/cm ³)	التركيبية (%mol)
0,191	30.637	89.832	48.981	76.055	2661,280	4556,986	4,325	4SWN50
0,209	17.617	54.218	30.728	44.372	1938,762	3401,142	4,687	4SWN40
0,216	19.716	61.938	35.649	49.942	1968,715	3489,379	5,087	4SWN30
0,206	19.627	60.007	33.838	49.341	1877,123	3282,222	5,570	4SWN20



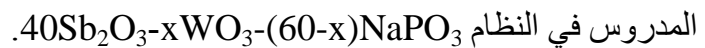
الشكل III-9: منحنى تغير معامل يونغ بدلالة نسبة NaPO_3 للسلسلة



من خلال النتائج المتحصل عليها في الجداول أعلاه نلاحظ أن قيم معاملات المرونة E, K, G تزداد بزيادة نسبة NaPO_3 (تغيير ليس بخطي) ، في حين قيم نسبة بواسن ν محصورة بين [0.23-0.18] بالنسبة للسلسلة، $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{WO}_3-x\text{NaPO}_3$.

بالمقارنة مع ثوابت مرونة السيليكا والتي هي $E=72\text{GPa}$, $G=30.5\text{GPa}$, $k=37\text{GPa}$, $\nu=0.17$ تمثل ثوابت مرونة زجاجنا قيم اقل منه.

ونفسر هذا بان إضافة في زجاج السيليكا يؤدي إلى إضعاف الهيكل بسبب تشكيل الأكسجين غير سد الذي يزيل البلورة شبكة السيليكا الزجاجية ، كما يفسر الزيادة ثم النقصان بتغيير البنية الزجاج



ترتبط قيم معامل يونغ E ومعامل القص أو الانزلاق G بتركيب الزجاج المدروس. يبدو أن الزيادة في قيم معامل يونغ مع إضافة الفوسفات مرتبطة بتعديل البنية. في الواقع يميل المعامل المرن إلى الزيادة عندما تتطور الشبكة من بنية أحادية البعد تتكون من سلاسل إلى هيكل ثلاثي الأبعاد متشابك للغاية. يتأثر المعامل المرن E بالبعد والتوصيل للشبكة الزجاجية [8].

أظهرت الدراسات في الخواص الميكانيكية لزجاج الفوسفات التي تحتوي على أكسيد الحديد أن هيكلها الزجاجي أكثر صلابة من تلك الموجودة في الزجاج الفوسفاتي النقي. قياسات كل من الوحدات المرنة هي ($E = 72 \text{ GPa}$ ، $G = 29 \text{ GPa}$ و $\nu = 0.24$) للأولى ؛ في حين أنها ضعيفة مرتين للثانية ($E = 31 \text{ GPa}$ ، $G = 12 \text{ GPa}$ و $\nu = 0.29$) [9] ، يعتبر زجاج السيليكا ذو الهنية الصلب بمثابة زجاج صلب مع معامل يونغ من 94 GPa ، ومعامل بواسون منخفض ($\nu = 0.17$) [10]

عمومًا يتمتع زجاج السيليكات التقليدية بنسبة Poisson بين 0.2-0.3 [8]. هناك علاقة بين نسبة بواسون وهيكل الزجاج [9]. إذا تم تشويه الزجاج بسبب استطالة أو تمدد أو ضغط الوحدات الهيكلية، فإن نسبة Poisson قريبة من 0.25 ومن ناحية أخرى تكون نسبة Poisson أكبر من 0.25 إذا كان هناك تشوه للأيونات يتمتع زجاج الأكسيد بنسبة Poisson في النطاق من 0.17 إلى 0.3 [8].

قيم معامل يونغ التي تم الحصول عليها في حالة الزجاج لدينا ، تشبه إلى حد ما الزجاج المفلورة [11]. بالنسبة لنسبة بواسون، فإن القيم المقاسة هي في نطاق الزجاج المفلورة وكذلك الأكاسيد.

III.3.4.3. صلادة فكريز:

صلادة أي مادة هي نتيجة لعملية التشوه المعقدة أثناء التسنن (indentation)، والتي تكون طبيعتها أكثر غموضاً في حالة الزجاج بسبب معرفتنا المحدودة ببنيته. عند التحميل يخضع الزجاج لضغط الهيدروستاتيكي وضغط القص [12]. في المرحلة الأولية يخلق التسنن منطقة تشوه لا رجعة فيه حول نقطة الاتصال. هذه المنطقة والتي يمكن أن تسمى المنطقة "المرنة"، تزداد مع الحمل. في التفريغ تقوم المادة بعودة مرنة أكثر أو أقل أهمية مما يؤدي إلى استرخاء الضغوط، يتم إخلاء الطاقة الزائدة عن طريق تشكيل نظام تكسير. باختصار العائد المرن ليس كلياً ويستقر التشوه في شكل بصمة ثابتة، ويسمى التشوه البلاستيكي أو الدائم.

تحدد قوة الربط لمركب معين نسبة التشوه القابل للاسترداد والرجوع فيه. قوة الترابط العالية تسبب معامل مرونة كبير. بشكل عام يكون تباين الصلابة بالتوازي مع تباين المعاملات المرنة.

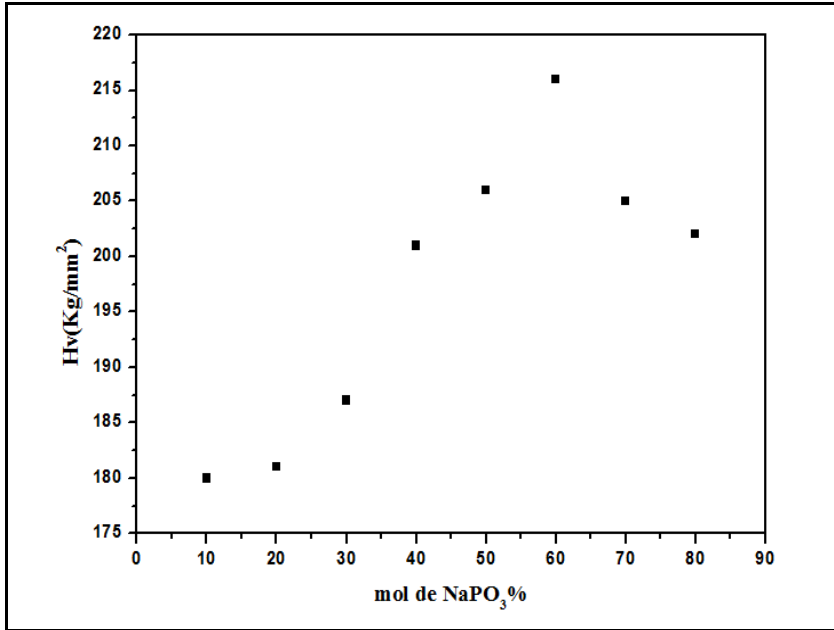
يظهر الشكلين III-10 و III-11 اختلاف صلابة فيكرز بتوكيز NaPO_3 . في الشكل III-10 تزداد قيمة Hv أولاً مع زيادة كمية NaPO_3 ، حيث تصل القيمة القصوى إلى 60 مول ثم تنقص. الزيادة في Hv تكشف عن مادة أصرب. بينما في الشكل III-11 تزداد قيمة Hv مع زيادة كمية NaPO_3 .

جدول III-9 : نتائج صلادة فكرز للسلسلة $(80-x)Sb_2O_3-10WO_3-xNaPO_3$

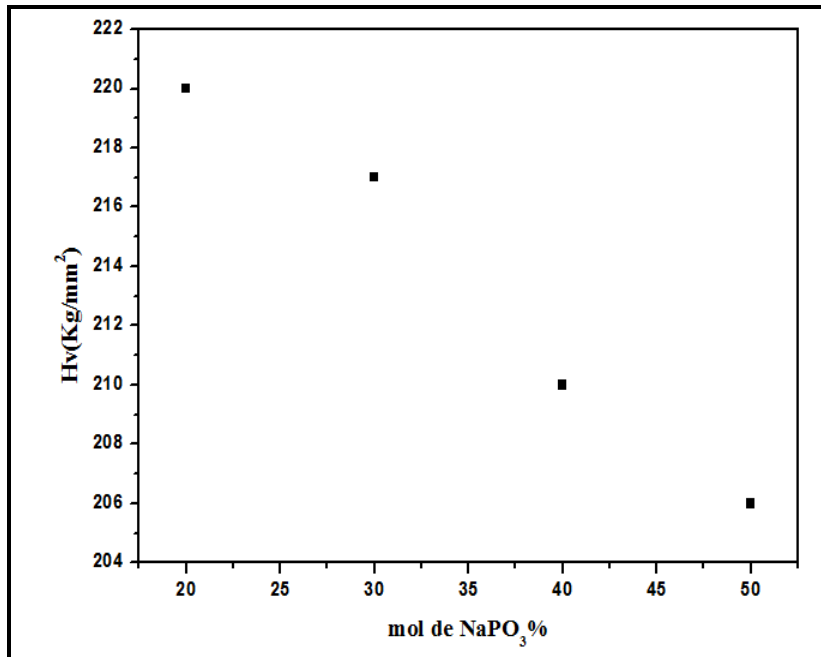
H_V (kg/mm ²)	العينة
180	SWN10
181	SWN20
187	SWN30
201	SWN40
206	SWN50
216	SWN60
205	SWN70
202	SWN80

جدول III-10 : نتائج صلادة فكرز للسلسلة $xWO_3-(60-x)NaPO_3-Sb_2O_3$

H_V (kg/mm ²)	العينة
206	4SWN50
210	4SWN40
217	4SWN30
227	4SWN20



الشكل III-10 : منحنى صلادة فكرز بدلالة النسبة المولية للسلسلة
 $(80-x)Sb_2O_3-10WO_3-xNaPO_3$.



الشكل III-11 : منحنى صلادة فكرز بدلالة النسبة المولية للسلسلة
 $40Sb_2O_3-xWO_3-(60-x)NaPO_3$

من خلال النتائج المتحصل عليها في الجداول أعلاه نجد أن الصلادة تزداد طرديا بزيادة نسبة المولية لـ $NaPO_3$ إلى غاية 60% مول ثم تتناقص تدريجيا إلى أن تصل النسبة $202kg/mm^2$ وهي

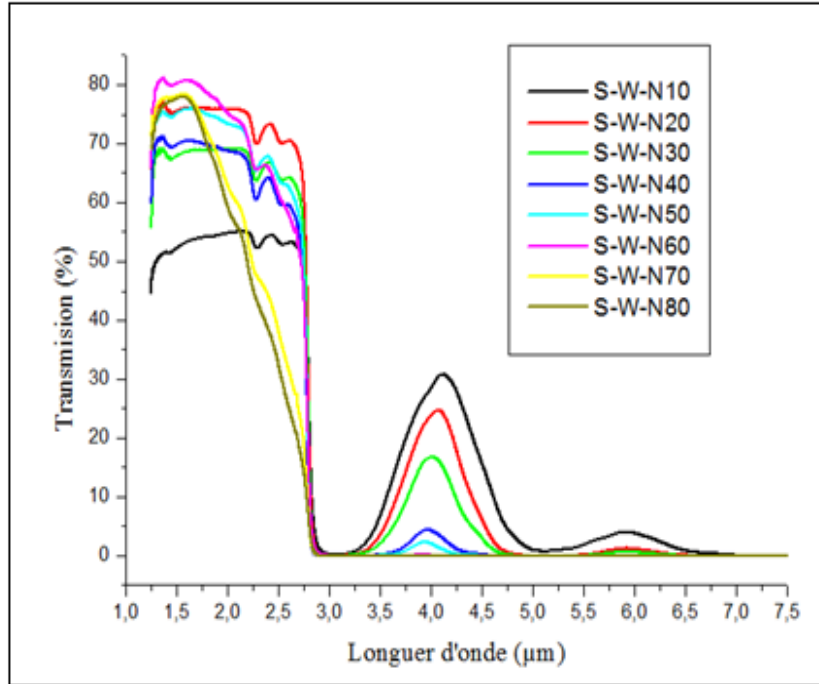
ميزة الزجاج الفوسفاتي وهذا بالنسبة للسلسلة $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{WO}_3-x\text{NaPO}_3$. أما في $40\text{Sb}_2\text{O}_3-x\text{WO}_3-(60-x)\text{NaPO}_3$ تتغير الصلادة خطياً حيث تنقص الصلادة بنقصان نسبة NaPO_3 حيث تتراوح الصلادة ما بين 206kg/mm^2 إلى غاية 227kg/mm^2 . يمكن تفسير التطور في الصلادة على أنه كلما زدنا في نسبة NaPO_3 زادت الصلادة أي الزيادة في صلادة الشبكة وهذا لأن NaPO_3 يشكل شبكة خطية مع الأكاسيد الأخرى مما يزيد من قوى الترابط داخل مصفوفة الزجاج .

III.4.4. الخصائص البصرية:

III.4.4.1. نفاذية الأشعة تحت الحمراء:

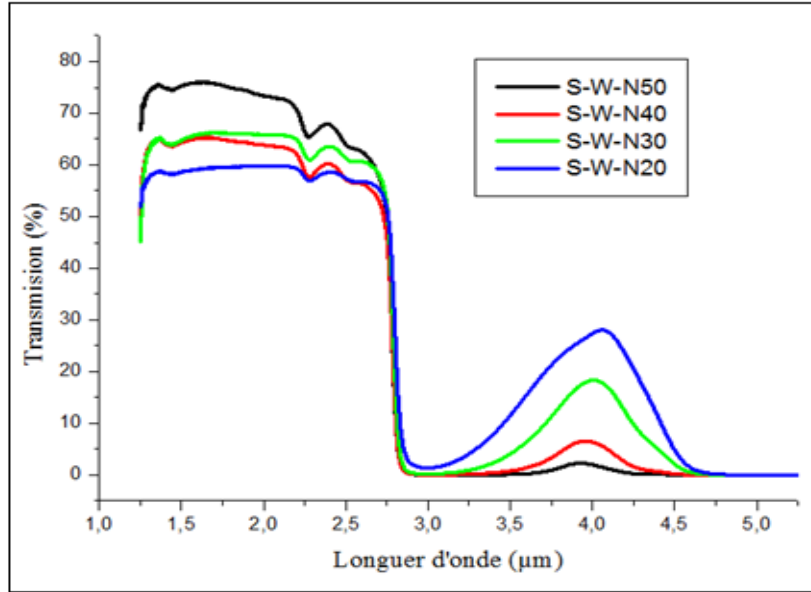
في الزجاج حد نقل الأشعة تحت الحمراء يسمى قطع multiphonon ويرجع ذلك إلى اهتزازات الروابط الكيميائية أو التوافقيات الخاصة بهم، وهذا يعني أن الطاقات وهي مضاعفات طاقات الاهتزاز الأساسية لهذه الروابط. لزيادة شفافية المادة من الضروري تقليل طاقة الفونون فيها و زيادة الكتلة وخفض الارتباط، لذلك الطول الموجي للقطع يتجه نحو الأطوال الموجية الكبيرة. لذلك من الضروري تصنيع زجاج يثتمل على عناصر ثقيلة .

الشكل III-12 يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء لسلسلة التراكيب المولية للسلسلة $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{WO}_3-x\text{NaPO}_3$. هذا الزجاج شفاف إلى غاية حوالي $7\mu\text{m}$ وهي ميزة زجاج الانتموان، طيف الانتقال لهذا النظام لديه ثلاث عصابات امتصاص. حيث العصابة الأولى توجد في حدود حوالي $3.1\mu\text{m}$ وتعود إلى اهتزاز مجموعات الهيدروكسيل من النوع O-H. العصابة الثانية توجد في حدود حوالي $5.3\mu\text{m}$ وترجع إلى اهتزازات Si-O ويمكن تفسير ذلك من خلال ذوبان السيليكا من البوتقات المستخدمة أثناء تحضير العينات تصبح هذه العصابة أضعف بزيادة النسب المولية لكبريتيد الانتموان. العصابة الثالثة تقع في الحدود $6.6\mu\text{m}$ من المحتمل أن ترجع هذه العصابة إلى اهتزازات شبكة Sb-O .

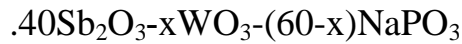


الشكل III-12 : يمثل طيف الأشعة تحت الحمراء للسلسلة
 $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{WO}_3-x\text{NaPO}_3$.

الشكل III-12 يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء لسلسلة التراكيب المولية للسلسلة
 $40\text{Sb}_2\text{O}_3-x\text{WO}_3-(60-x)\text{NaPO}_3$. لهذا النظام انتقال يصل إلى $4.5\mu\text{m}$ وهي ميزة زجاج
 الفوسفات. طيف الانتقال لهذا النظام لديه عصابتي امتصاص حيث العصابة الأولى توجد في حدود
 حوالي $3.1\mu\text{m}$ وتعود إلى اهتزاز مجموعات الهيدروكسيل من النوع P-O-H الموجودة في الزجاج
 لأن جميع مركبات الهيدروكسيل المرتبطة بالفسفور لم يتم التخلص منها أثناء عملية التحضير العصابة
 الثانية للامتصاص الموجودة في المجال $4.5\mu\text{m}$ تقريبا تعود إلى توافق الاهتزاز الأساسي لروابط
 P-O في رباعي الأسطح PO_4 .

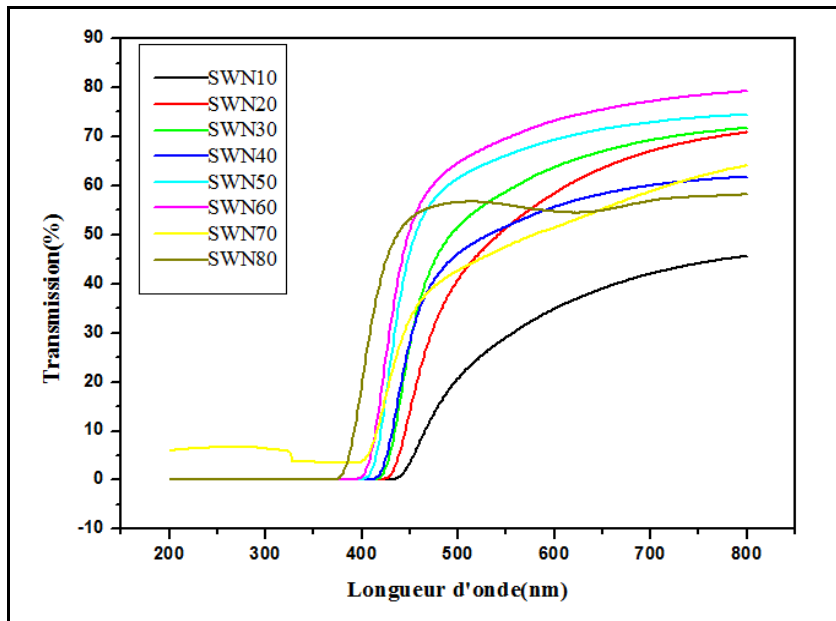


الشكل III-13: يمثل طيف الأشعة تحت الحمراء للسلسلة

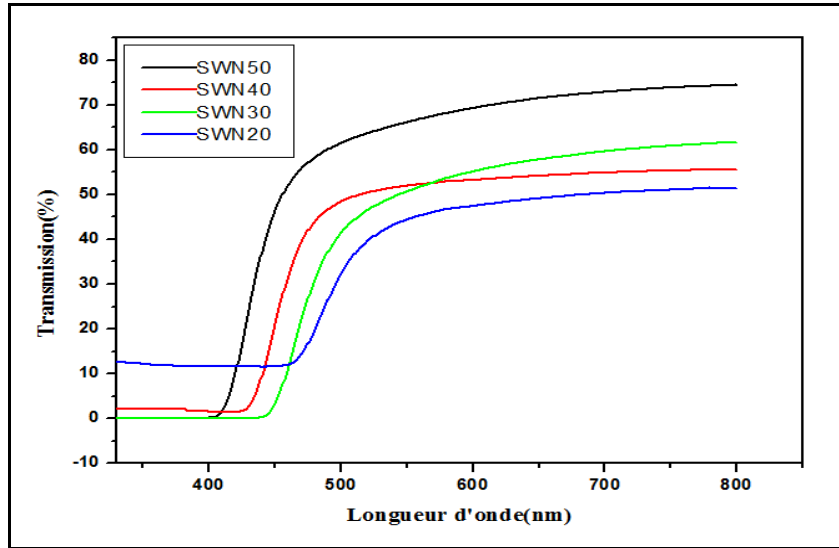


III.4.4.2. التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis):

تم إجراء القياسات في نطاق الأشعة المرئية وفوق البنفسجية باستخدام مطياف Perkin Elmer Lambda35/UV لعينات زجاجية لمدى أطوال موجية (200-800nm) بسماك 2-4 مم على الوجه المتوازي. مستوى الحد الأقصى انتقال حوالي 85% والنتائج المتحصل عليها ممثلة في الشكلين III-14 و III-15.



الشكل III-14: طيف النفاذية للسلسلة $(80-x)Sb_2O_3-10WO_3-xNaPO_3$.



الشكل III-15 : طيف النفاذية للسلسلة $40\text{Sb}_2\text{O}_3-x\text{WO}_3-(60-x)\text{NaPO}_3$

إن دمج NaPO_3 له تأثير على تغيير حد طيف الأشعة إلى أطوال موجية صغيرة ، وبالتالي من الأشعة المرئية إلى الأشعة فوق البنفسجية ، وكذلك نقصان الناقلية ، لأن عيناتنا الأكثر تركيزاً في NaPO_3 تصبح أكثر تلويحاً (أزرق داكن). نظراً لأن التنغستن هو عنصر انتقالي ، يمكن تفسير تغيير اللون من خلال إمكانية تغيير التكافؤ.

يكون زجاج الفوسفات المحتوي على WO_3 و Sb_2O_3 ملونا يمكن تفسير اللون بسبب أن التنغستن عنصر من العناصر الانتقالية فان إلى التحولات d-d الناجمة عن وجود النوعين W^{+5} و W^{+4} ، وكذلك التحولات القطبية بين الذرات المؤكسدة والمختزلة. عند إضافة Sb_2O_3 إلى نظام $\text{NaPO}_3 - \text{WO}_3$ ، يتفاعل أكسيد الأنتيمون مع الأكسجين ، وبالتالي يخضع للأكسدة: ذرة Sb_2O_3 ، و Sb^{+5} تقوم بأكسدة ذرات W^{+5} لـ W^{+6} .

III.3.4.4. تحديد طاقة الفجوة البصرية:

من خلال قيم النقل يمكننا الحصول على معامل الامتصاص باستخدام العلاقة:

$$\alpha = \frac{1}{x} \ln \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \dots \dots \dots (1.III)$$

هذا يجعل من الممكن تقدير فجوة الحزمة الضوئية λ_0 (نانومتر) للزجاج. ولتحديد قيمة طاقة فجوة النطاق ما عليك سوى تطبيق علاقة بلانك:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \dots \dots \dots (2.III)$$

E : طاقة الإشعاع الكهرومغناطيسي المعبر عنها في جول .

λ : الطول الموجي للإشعاع الكهرومغناطيسي يعبر عنه بالأمتار.

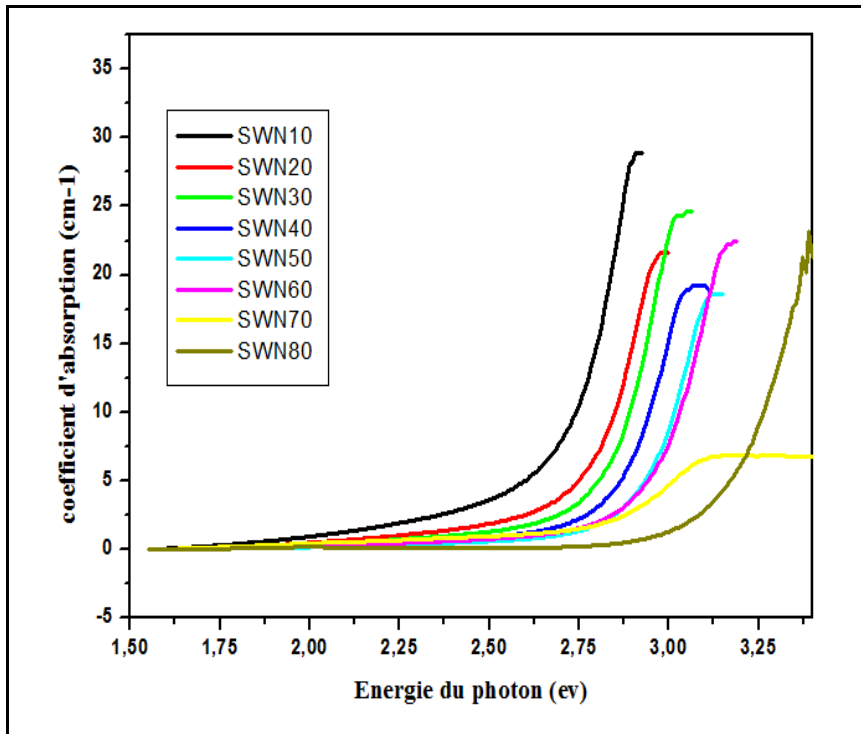
c : سرعة الضوء في الفراغ ($c = 3.108 \text{ m.s}^{-1}$) .

h : ثابت بلانك ($h = 6,62.10^{-34} \text{ J.s}$) .

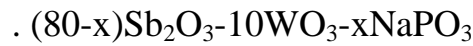
ولتحويل الطاقة من الجول الى الالكترن فولط نطبق :

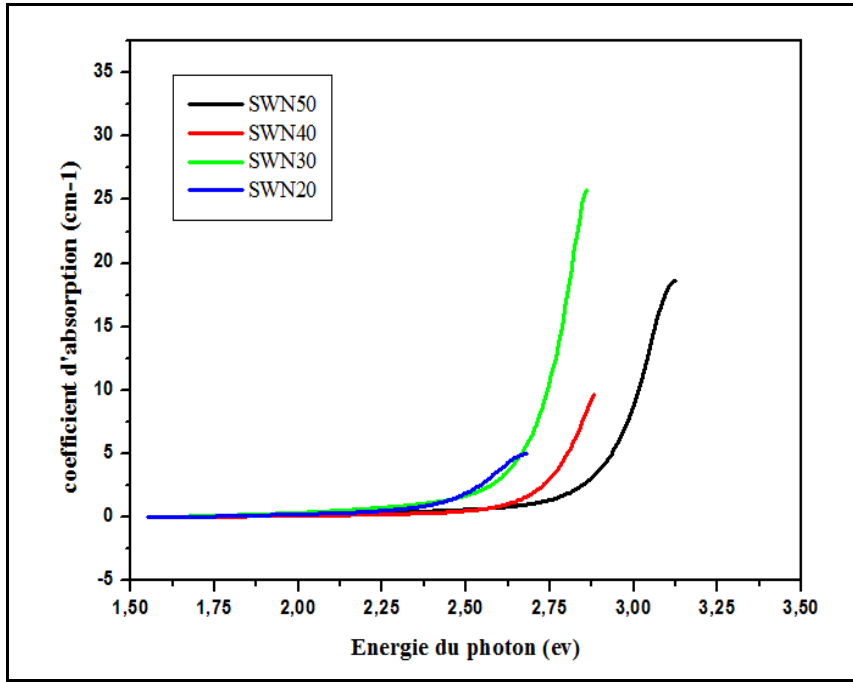
$$E_g (ev) = \frac{1241,2}{\lambda(nm)} \dots\dots\dots(3.III)$$

من منحنى : طيف النفاذية ، يمكننا حساب معامل الامتصاص باستخدام العلاقة 1.III يوضح الشكل 16.III و الشكل 17.III منحنيات معامل الامتصاص المحسوبة من المعادلة للزجاج المدروس.

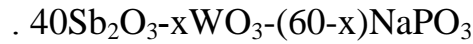


الشكل III-16 :منحنيات معامل الامتصاص بدلالة طاقة الفوتون α





الشكل III-17 : منحنيات معامل الامتصاص بدلالة طاقة الفوتون α

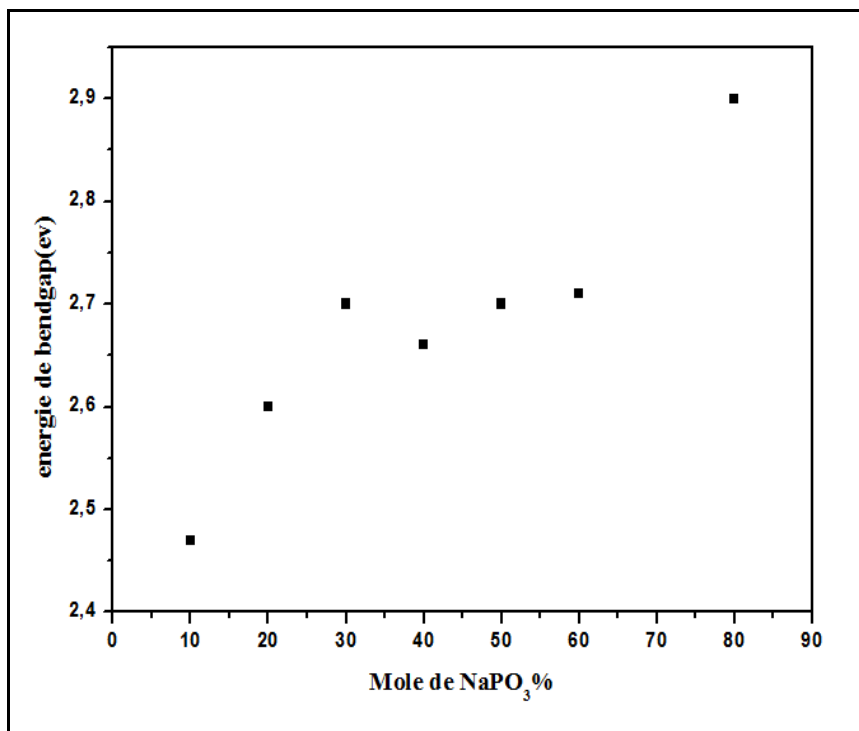


الجدول III-11 : قيم طاقة الفوتون للعينات المختلفة للسلسلة $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{WO}_3-x\text{NaPO}_3$

التركيبة	الطاقة الفوتون (eV)	طول الموجة (nm)
SWN10	2.47	503
SWN20	2.60	477
SWN30	2.70	460
SWN40	2.66	467
SWN50	2.70	460
SWN60	2.71	458
SWN70	-	-
SWN80	2.90	428

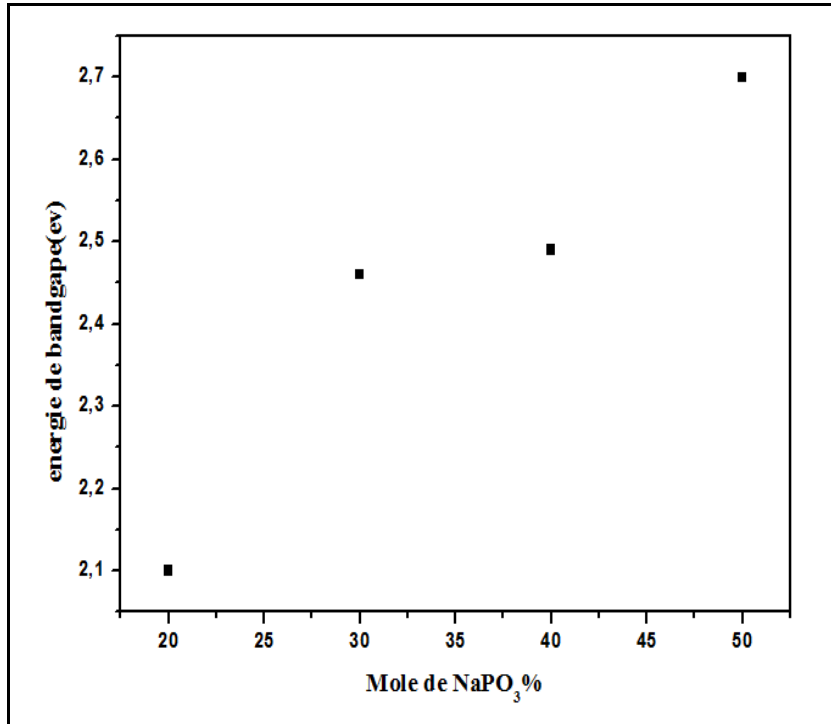
الجدول III-12: قيم طاقة الـ فوتون للعينات المختلفة للسلسلة $40\text{Sb}_2\text{O}_3-x\text{WO}_3-(60-x)\text{NaPO}_3$

التركيبية	الطاقة (eV)	طول الموجة (nm)
4SWN50	2.70	460
4SWN40	2.49	498
4SWN30	2.46	505
4SWN20	2.10	591



الشكل III-18: التغيرات في طاقة الفوتون للزجاج في السلسلة $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{WO}_3-x\text{NaPO}_3$

وفقاً للتركيز المولي لـ NaPO_3 .



الشكل III-19 : التغيرات في طاقة الفوتون للزجاج في السلسلة

$40\text{Sb}_2\text{O}_3-x\text{WO}_3-(60-x)\text{NaPO}_3$ وفقاً للتركيز المولي ل NaPO_3 .

نلاحظ تطور خطي للنطاق الممنوع لهذه العينات كلما أضفنا NaPO_3 , وحدها ذرة NaPO_3 المسؤولة على زيادة في عرض العصابة الممنوعة حيث أصبحت شبه عازل في المجال المرئي وفوق البنفسجي .

التفسير :

نفسر هذه الزيادة بعاملين إما :

تحويل الأكسجين سد (oxygène pontant) إلى الأكسجين غير سد (oxygène non-pontant) أو استبدال الأيون المغير بأخر أكبر أو أقل قوة. كلما أضفنا NaPO_3 زاد ترابط الذرات فيما بينها مما أدى إلى زيادة الأكسجين السد (oxygène pontant) الذي أدى إلى نقصان في الشحنات الموجودة في المصفوفة لذلك لاحظنا زيادة في عرض النطاق الممنوع لذلك أصبح يسلك سلوك العازل في المجال المرئي و الفوق البنفسجي.

المراجع:

- [1] P. Boolchand & M.F. Thorpe, “Glass forming tendency, percolation of rigidity and onefold- coordination atoms in covalent networks”, Phys.Rev.B., 50, (1994) 103-166.
- [2] N. H. Ray, « The structure and properties of inorganic polymeric phosphates », British Polymer Journal, (1979) 163
- [3] H. Hasegawa, M. Stone and M. Imaoka, Phys. Chem. Glasses, 19 (1978) 28.
- [4] J. A. Johnson, D. Holland, J Bland, C. E. Johnson and M. F. Thomas J. Phys. Condens. Matter 15 (2003) 755–764.
- [5] M. B. Volf, « Mathematical Approach to glass », Glass Science and Technology 9, (1988)Ed Elsevier, Amsterdam.
- [6]C. Garnier, « Verres oxyazotés de sialons monolithiques et composites particuliers à hauts modules élastiques », Thèse de l’Université de Rennes 1, (1993).
- [7] R.C. Weast, M.J. Astle, W.H. Beyer, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC press, Boca raton FL, 1989.
- [8] J.E. Shelby, “Introduction to glass science and technology”, The Royal Society of Chemistry Paperbacks (Cambridge, United Kingdom), p. 196. (1997)
- [9] K.H. Chang, T.H. Lee & L.G. Hwa, “Structure and elastic properties of iron phosphate glasses”, Chinese.Journal.of.Physics., Vol 41 (4), 414-421 (2003)
- [10] H. Scholze, “Le verre nature, structure et propriétés”, Institut du Verre (Paris), page 119 (1974)
- [11] J. M. Parker and P. W. France in “Fluoride Glass Optical Fibres”, P. W. France Ed., Blackie, Glasgow, p 53 (1989)

-
- [12] K. Peter, “Densification and flow phenomena in indentation experiments”, J.Non.Cryst.Solids., 5 (2), (1970) 103-115.

الخلاصة العامة

الفهرس

i.....	الشكر وتقدير
ii.....	الإهداء 01
iii.....	الإهداء 02
Vi.....	فهرس المحتويات
01.....	مقدمة عامة

الفصل الأول: عموميات حول الزجاج

.....5	1.1.I مقدمة
5.....	2.I لمحة تاريخية (تاريخ الزجاج).....
5.....	3.I تعريف الزجاج.....
6.....	5.I تحضير الزجاج.....
6.....	5.I حالات المادة.....
6.....	1.5.I المواد الصلبة البلورية.....
6.....	2.5.I المواد الصلبة الغير بلورية.....
7.....	6.I الانتقال الزجاجي.....
8.....	7.I بنية الزجاج.....
8.....	1.7.I البنية البسيطة.....
8.....	1.1.7.I نموذج غولد سميث.....
9.....	2.1.7.I Zachariazen نموذج.....
9.....	2.7.I البنية المركبة للزجاج.....
9.....	1.1.7.I الأكاسيد المشكلة للشبكة الزجاجية.....
10.....	2.1.7.I الأكاسيد المغيرة للشبكة الزجاجية.....
10.....	3.1.7.I الأكاسيد الوسيطة.....
10.....	8.I أنواع الزجاج.....
10.....	1.8.I الزجاج الاكسيدي.....
10.....	2.8.I الزجاج الهالوجيني.Halogénures.....
10.....	3.8.I الزجاج الكالكوجيني.Chalcogénures.....
11.....	4.8.I الزجاج المفلور.Fluorures.....
11.....	9.I ثالث أكسيد الانتيمون.....
11.....	1.9.I لمحة تاريخية عن Sb_2O_3

13.....	2.9.I أكسيد الانتمون الثلاثي
13.....	3.9.I الخصائص العامة لـ Sb_2O_3
13.....	1.3.9.I خصائص فيزيائية
13.....	2.3.9.I خصائص كيميائية
14.....	4.9.I هياكل أكسيد الانتمون
14.....	1.4.9.I أكسيد الانتمون الثلاثي
14.....	2.4.9.I أكسيد الانتمون الرباعي
15.....	3.4.9.I أكسيد الانتمون الخماسي Sb_3O_5
15.....	5.9.I استخداماته
16.....	6.9.I الفائدة من زجاج Sb_2O_3
17.....	المراجع

الفصل الثاني: العمل المخبري والوسائل المستخدمة في الدراسة

.....20	1.II المقدمة
.....20	2.II العمل التجريبي
.....20	1.2.II المواد الكيميائية المستخدمة
.....20	2.2.II اختيار البوتقة (أنابيب)
.....21	3.2.II تحضير العينات الزجاجية
.....22	4.2.II الصقل (تلميع العينات)
.....23	3.II طرق وتقنيات المعاينة
.....23	1.3.II الخصائص الحرارية
.....23	1.1.3.II التحليل الحراري بواسطة مسعر المسح الحراري (DSC)
.....23	1.1.1.3.II مبدأ عمل الجهاز المسح التبايني (DSC)
.....25	2.1.1.3.II جهاز مسعر المسح التبايني (DSC)
.....26	2.3.II الخصائص الضوئية
.....26	1.2.3.II التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis)
.....26	1.1.2.3.II مبدأ مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis)
.....26	2.1.2.3.II الجهاز المستعمل مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Vis)

27.....	2.2.3.II. التحليل بمطيافية الأشعة تحت الحمراء
28.....	1.2.2.3.II. مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء
28.....	2.2.2.3.II. كيفية عمل الجهاز
29.....	3.2.2.3.II. جهاز الأشعة تحت الحمراء
29.....	3.3.II. الخصائص الميكانيكية
29.....	1.3.3.II. اختبارات الأمواج فوق الصوتية Ultrasonic Testing UT
30.....	1.1.3.3.II. المبدأ التجريبي للوحدات المرنة
31.....	2.1.3.3.II. حساب وحدات مرنة
32.....	2.3.3.II. اختبار فيكرز
33.....	3.3.3.II. الكثافة
33.....	1.3.3.3.II. طريقة التحضير
35.....	المراجع

الفصل الثالث: النتائج والمناقشة

36.....	1.III. المقدمة
36.....	2.III. النظام الثنائي
38.....	3.III. النظام الثلاثي
38.....	4.III. النتائج والمناقشة
39.....	1.4.III. ترميز
40.....	2.4.III. الخصائص الحرارية
40.....	1.2.4.III. التحليل الحراري التفاضلي
44.....	3.4.III. الخصائص الفيزيائية
44.....	1.3.4.III. الكثافة
46.....	2.3.4.III. معاملات المرونة
50.....	3.3.4.III. صلادة فكرز
53.....	4.4.III. الخصائص البصرية
53.....	1.4.4.III. نفاذية الأشعة تحت الحمراء
55..	2.4.4.III. التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis)

57.....	III. 3.4.4. تحديد طاقة الفجوة البصرية
62.....	المراجع

الخلاصة العامة

إن تطوير تقنيات المعلومات وخاصة النقل بواسطة الألياف البصرية يخلق حاجة كبيرة للزجاج للبصريات والمواد الشفافة خارج النطاق المرئي (الأشعة تحت الحمراء). يعتمد اختيار هذه المادة بشكل أساسي على سهولة التركيب والاستقرار الكيميائي والحراري.

تم تخصيص هذه الأطروحة لدراسة زجاج أكسيد الأنثيمون في النظام الثلاثي $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3 - \text{NaPO}_3$, وتم تصنيع هذا الزجاج في مختبر LPPNM بجامعة بسكرة. قمنا بتحضي عينات في السطر الذي يحتوي على 10 % مول من WO_3 وقمنا بالتغيير بين أكسيد الأنثيمون و أكسيد فوسفات الصوديوم. وعينات أخرى في السطر الذي يحتوي على 40 % مول من Sb_2O_3 ويتم استبدال أكسيد فوسفات الصوديوم بأكسيد التتغنستان.

تم تحضير مصفوفة زجاجية جديدة قائمة على أكسيد الأنثيمون في النظام الثلاثي $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3 - \text{NaPO}_3$ و في المرحلة الأولية تحديد خواصها الحرارية بما في ذلك درجات الحرارة المميزة مثل: درجة حرارة انتقال الزجاج Tg ودرجة حرارة بداية التبلور Tx. وقد أظهر ثباتها الحراري الذي أظهره حساب المعدل (Tx-Tg) في بعض التركيب.

حضرنا و ميزنا سلسلتين من الزجاج $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3 - 10\text{WO}_3 - x\text{NaPO}_3$ و $40\text{Sb}_2\text{O}_3 - x\text{WO}_3 - (60-x)\text{NaPO}_3$ تعتمد الخصائص الحرارية والبصرية للزجاج بشدة على التركيب الكيميائي وبشكل خاص على تركيز NaPO_3 أعطت الدراسة تطوراً غير رتابة للخواص الفيزيائية والكيميائية, وتم تسليط الضوء على شرح أولي حول الدور المزوج الذي يمكن أن يلعبه أكسيد التتغنستان في هذا الزجاج.

كشفت دراسة الخواص الضوئية أن هذا الزجاج لها حد أقصى للنقل يبلغ حوالي 80 %، ويرجع ذلك أساساً إلى ارتفاع معامل الانكسار (حوالي 2)، يعكس اللون الأصفر لزجاج الأنثيمون حد انتقالهم نحو الحدود فوق البنفسجية (حوالي 400 نانومتر). ويرجع ذلك إلى ضعف فجوة النطاق الإلكتروني.

يمكن ربط دراسة الخواص المرنة لهذا الزجاج بالتركيبات الاسمية للزجاج وبالأخص الاعتماد على معدل NaPO_3 . معامل يونغ يصل إلى 76 GPa ومعامل بواسن في حدود 0,18-0,23 النتائج المرنة تؤكد تصنيف زجاج الأنثيمون على أنها زجاج tendres مثل زجاج التيلوريوم. بالإضافة إلى ذلك يمكن إكمال هذه الدراسة بواسطة التفسيرات البنوية ودور NaPO_3 في هذه الزجاج.

الملخص

أكسيد الأنثيمون هو جزء من زجاج الأكاسيد الثقيلة التي استحوذت مؤخراً على اهتمام الباحثين من خلال جودتها البصرية المثالية: معامل الانكسار العالي ، الشفافية في الأشعة تحت الحمراء وعمليات التصنيع الخاصة بها سهلة للغاية. في هذا العمل تم تطوير زجاج في النظام الثلاثي Sb_2O_3 - WO_3 - $NaPO_3$ باستخدام عملية صنع الزجاج التقليدية ، كشفت قياسات درجات الحرارة المميزة عن الثبات الحراري العالي لبعض الزجاج ، وتم تحديد العديد من القياسات الفيزيائية والبصرية ل زجاج (80- $(80-x)Sb_2O_3-10WO_3-xNaPO_3$ و $xWO_3-(60-x)NaPO_3-40Sb_2O_3$). تتعلق درجة حرارة انتقال الزجاج بالكثافة والمعامل المرن ، الصلابة الدقيقة والأطياف في نطاق UV-Vis-PIR. أعطت الزجاج تطوراً غير مرتب للخواص الفيزيائية والكيميائية ، يؤدي دمج أكسيد $NaPO_3$ إلى زيادة معامل المرونة (E حوالي 76 GPa) ، وقيم نسبة بواسون 0.18-0.23.

الكلمات المفتاحية: زجاج أكسيد الأنثيمون، $NaPO_3$ ، الخصائص الحرارية ، الكثافة ، معامل

مرونة ، اللزوجة ، انتقال.

Résumé

L'oxyde d'antimoine fait partie des verres d'oxydes lourds a pris dernièrement l'intention des chercheurs par sa qualité optique optimale: indice de réfraction élevé, sa transparence dans l'infrarouge et son procédé de fabrication très aisée. Dans ce travail, des verres dans le système ternaire Sb_2O_3 - WO_3 - $NaPO_3$ ont été élaborés par l'utilisation du procédé classique d'élaboration de verre. Les mesures des températures caractéristiques ont révélé la grande stabilité thermique de quelques verres. Plusieurs mesures physiques et optiques des verres $(80-x)Sb_2O_3-10WO_3-xNaPO_3$ et $xWO_3-(60-x)NaPO_3-40Sb_2O_3$ ont été déterminées. Il s'agit de la température de transition vitreuse, la densité, les modules élastiques, la microdureté ainsi que les spectres dans le domaine UV-Vis-PIR. Les verres ont donné une évolution non monotone des propriétés physico-chimiques, L'incorporation de l'oxyde de $NaPO_3$ provoque une augmentation des modules d'élasticité (E est au alentour de 76 GPa), les valeurs du coefficient de Poisson 0.18-0.23.

Mots clés: verres d'oxydes d'antimoine, $NaPO_3$, propriétés thermiques, densité, module élastiques, viscosité, transmission.