

جامعة محمد خيضر بسكرة  
كلية العلوم الدقيقة والعلوم الطبيعية الحياة  
علوم المادة



# مذكرة ماستر

علوم المادة  
فيزياء  
فيزياء مواد مكثفة

رقم:

إعداد الطالبتين:

- خشعي جهاد  
- عماري مليكة

يوم: 22/09/2020

دراسة الخصائص الفيزيائية والضوئية للنظام الزجاجي  
 $Sb_2O_3-10Li_2O- WO_3-PbO$

لجنة المناقشة:

رئيسا	جامعة بسكرة	بروفيسور	سلطاني محمد توفيق
مقرا	جامعة بسكرة	دكتور	بعزوزي مراد
ممتحنا	جامعة بسكرة	دكتورة	حشاني سعاد

السنة الجامعية : 2019 - 2020

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

## الاهداء1

اهدي ثمرة عملي هذا

الى من علمتني الصمود مهما تبدلت الظروف أُمي الحبيبة والي ابي الغالي  
ادمهما الله لي

الى النور الذي كان جدتي رحمة الله عليك

وإلى القلوب الطاهرة إلى رياحين حياتي إخوتي: شيماء - سارة - وفاء - فاتح -  
احمد - ذهبية - حياة وجميع عائلة خشعي.

الى اساتذتي الكرام فمنهم استقيت العلم الى من كانوا يضيئون لي الطريق  
وساندوني من أول سنواتي بالابتدائية وصول الي الجامعة

الى كل طلبة ثانية ماستر فيزياء وخصوصا رفيقات دربي دفعة 2020  
الي كل من غضب لم يجد اسمه مكتوب في الورقة فاسمه في قلب محفوظ.

## الاهداء 2

اهدي ثمرة عمل هذا إلى من ربنتي وأنارت دربي وأعانتني بالصلوات  
والدعوات

إلى أغلى إنسان في هذا الوجود أمي

وإلى ابي الكريم أسأل الله أن يوفقني برهما

والي زينة الحياة اخي واخواتي الأعزاء ورمز انتمائي

خالتي وعماتي وجميع عائلة عماري

الي اساتذتي الكرام والي كل صديقتي

الي كل خرجي قسم الفيزياء دفعة 2020

الي كل من سقط من قلبي سهوا.

## الشكر والعرفان

الحمد لله والشكر لله تعالى الذي وفقنا في انجاز هذا العمل.

من باب الاعتراف بالجميل لا يسعنا الا ان نتقدم ببالغ عبارات الشكر والتقدير للأستاذ المشرف "مراد بعزوزي" الذي شرفنا بقبوله لإشراف على مذكرة وعلى دعمه وتوجيهاته القيمة طوال مشوارينا فجزاه الله خير جزاء ووفقه.

والشكر الموصول الي أعضاء اللجنة المناقشة على قبولهم مناقشة هذا العمل وجهودهم المبذولة لتقييم هذا البحث.

كما أنني أتوجه بخالص الشكر إلى جميع أساتذتنا الافاضل في قسم الفيزياء على تكوينهم لنا طيلة المسار الجامعي.

وكذلك نشكر كل من ساهم في إتمام هذا العمل من بينهم طالبة الدكتوراه هاجر يوسف ومن قدم لنا العون ومد لنا يد المساعدة وزودنا بالمعلومات اللازمة لتمام هذا العمل فقد كانوا عوننا لنا في بحثنا هذا ونورا يضيء الظلمة التي كانت تقف أحيانا في طريقنا.

الى من زرعوا التفاؤل في دربنا وقدموا لنا المساعدات والتسهيلات والمعلومات ربما دون أن يشعروا بذلك.

فلهم مني كل الشكر.

## فهرس المحتويات

الصفحة	المحتوي
I.....	الاهداء 1.....
II.....	الاهداء 2.....
III.....	الشكر والعرفان.....
IV.....	فهرس المحتويات.....
VII.....	قائمة الاشكال.....
IX.....	قائمة الجداول.....
1.....	مقدمة عامة.....
2.....	المراجع:.....

### الفصل الأول: عموميات على الزجاج

3.....	I-مقدمة.....
3.....	I-1لمحة تاريخية.....
3.....	I-2تعريف الزجاج.....
3.....	I-3تحضير الزجاج.....
4.....	I-4 تعريف المادة.....
4.....	I-5 خواص حالات المادة.....
5.....	I-6 درجة حرارة الانتقال الزجاجي.....
6.....	I-7 بنية الزجاج.....
6.....	I-7-1بنية الزجاج البسيطة.....
7.....	I-7-2 نموذج غولد سميث GOLDSMITH.....
7.....	I-7-3 نموذج Zachariasen.....
8.....	I-8البنية المركبة للزجاج.....
9.....	I-8-1الأكاسيد المشكلة للشبكة الزجاجية.....
9.....	I-8-2الأكاسيد المغيرة للشبكة الزجاجية.....
9.....	I-8-3الأكاسيد الوسطية.....
9.....	I-9أنواع الزجاج.....
9.....	I-9-1 الزجاج الأكسيدي.....
10.....	I-9-2الزجاج الهالوجني.....
10.....	I-9-3الزجاج الكالكوجيني.....
10.....	I-9-4 الزجاج المفلور.....

11	10-I خصائص الزجاج
11	1-10-I الخواص البصرية
12	2-10-I الخواص الكهربائية
12	3-10-I الخواص الحرارية
13	4-10-I الخواص الميكانيكية
13	11-I ثالث أكسيد الأنتيموان
13	1-11-I لمحة تاريخية
14	2-11-I أكسيد الأنتيموان الثلاثي
15	3-11-I هياكل أكسيد الأنتيموان
17	4-11-I خصائص أكسيد أنتيموان
17	1-4-11-I خصائص الفيزيائية
17	2-4-11-I خصائص الكيميائية
17	5-11-I استخداماته
18	6-11-I الفائدة من زجاج أكسيد Sb203
19	المراجع

## الفصل الثاني: العمل المخبري والتقنيات المستعملة في الدراسة

21	II- المقدمة
21	II-1 العمل التجريبي
21	II-1-1 المواد الكيميائية الأولية المستخدمة
22	II-1-2 اختيار بوتقة
22	II-1-3 تحضير العينات الزجاجية
25	II-1-4 الصقل (تلميع عينات الزجاج)
25	II-2 طرق وتقنيات المعاينة
25	II-2-1 الخصائص الحرارية
25	II-2-1-1 التحليل الحراري بواسطة مسعر المسح الحراري (DSC)
26	II-2-1-1-1 مبدأ عمل الجهاز المسح التبياني (DSC)
27	II-2-1-1-2 جهاز مسعر المسح التبياني (DSC)
28	II-2-1-2 معامل التمدد الحراري
28	II-2-1-2-1 مبدأ التجريبي لقياس $\alpha$
29	II-2-2 الخصائص البصرية
29	II-2-2-1 التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-vis)
30	II-2-2-1-1 مبدأ الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-vis)

30	2-1-2-II الجهاز المستعمل مطيافية الأشعة المرئية وفوق بنفسجية UV-visible
31	2-2-2-II التحليل بمطيافية الأشعة تحت الحمراء (FITIR)
32	1-2-2-II مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء
33	2-2-2-II كيفية عمل الجهاز
33	3-2-2-II جهاز الأشعة تحت الحمراء (FTIR)
34	3-2-II الخصائص الميكانيكية
34	1-1-3-2-II اختبار أمواج فوق الصوتية
34	2-1-3-2-II معدات المستخدمة
35	3-1-3-2-II مبدأ العمل وتشغيل الصدى
35	4-1-3-2-II حساب الوحدات المرنة
37	2-3-2-II الكثافة
37	1-2-3-2-II طريقة دافعة أرخميدس
37	3-3-2-II اختبار فكرز
38	1-3-3-2-II مبدأ قياس فكرز
40	المراجع

### الفصل الثالث: النتائج والمناقشة

41	III- المقدمة
41	1-III نظام الرباعي
42	2-III النتائج والمناقشة
42	1-2-III تركيب العينات المدروسة
42	2-2-III الخصائص الحرارية
42	1-2-2-III التحليل الحراري التفاضلي
43	2-2-2-III معامل التمدد الحراري (TMA)
45	3-2-III الخصائص البصرية
45	1-3-2-III نفاذية لاشعة تحت الحمراء
46	2-3-2-III التحليل الطيفي لاشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-VIS)
46	3-3-2-III تحديد طاقة الفجوة البصرية
49	4-2-III الخصائص الميكانيكية
49	1-4-2-III الكثافة
50	2-4-2-III معاملات مرونة
52	3-4-2-III صلادة فكرز
54	المراجع



## قائمة الاشكال

الصفحة	عنوان الشكل	رقم الشكل
5	يمثل ترتيب الذرات a مادة غير بلورية و b مادة بلورية	1-I
6	تغيرات الحجم بدلالة درجة حرارة (زجاج- بلور)	2-I
7	مجال استقرار متعددات الوجوه تبعا لقيمة النسبة بين نصفي قطري الشاردين السالبة والموجبة (RC/RA)	3-I
8	رسم تخطيطي يوضح كل قاعدة من قواعد Zachariasen يحد بشكل أساسي ثلاثة	4-I
10	مجال شفافية مختلف أنواع الزجاج.	5-I
14	بنية والشكل أكسيد الانتيموان الثلاثي Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6-I
15	التركيب الكيميائي لأوكسيد الأنتيمون الثلاثي Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7-I
16	رسم هياكل الانتيموان: a: sénarmontite, b valentinite, c: cervantite)	8-I
16	هيكل الخماسي أكسيد انتيموان Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9-I
22	بوتقات البريكس و السيليكا	1-II
23	صور فوتوغرافية لميزان الدقة من نوع KERN	2-II
23	صورة فوتوغرافية لموقد	3-II
24	صورة فوتوغرافية من NABERTHERM (Tmax 1300°C)	4-II
24	صورة فوتوغرافية توضح عينات الزجاج بعد اخراجهم من الفرن	5-II
25	صورة فوتوغرافية لألة الصقل من نوع Minitech 233 Megapol Pressi	6-II
27	يوضح منحنى DSC	7-II
27	جهاز مسعر المسح التبايني DSC	8-II
29	منحني التمدد لزجاج بدرجات الحرارة المميزة	9-II
30	يوضح التمثيل التخطيطي للتحليل الطيفي في مجال فوق البنفسجي والمرئي	10-II
31	جهاز Perkin Elmer lambda35UV/Vis	11-II
32	امتصاص الاشعة تحت الحمراء	12-II
33	مخطط مطيافية الاشعة تحت الحمراء	13-II
34	Perkin Elmer FT-IR Spectrum	14-II
38	(a) رسم تخطيطي للبصمة هرم القاعدة مربع (b) مثال علي بصمة فكرز تظهر المساحة مربعة ساقط على سطح المادة	15-II
39	Microduromètre Matsuzawa MXT 70	16-II

41	المجال الزجاجي لنظام الرباعي (Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10Li <sub>2</sub> O-WO <sub>3</sub> -xPbO)	1-III
42	صورة فوتوغرافية لعينات الزجاجية لنظام (Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10Li <sub>2</sub> O-WO <sub>3</sub> -xPbO)	2-III
43	منحنيات DSC للعينات المختلفة لسلسلة (Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10Li <sub>2</sub> O-WO <sub>3</sub> -xPbO)	3-III
43	منحني تمدد الخطي لزجاج العينة SLWP1	4-III
44	منحني معامل تمدد الحراري وفقا لتركيز PbO	5-III
45	منحني طيف الاشعة ما تحت الحمراء لنظام المدروس	6-III
46	طيف النفاذية لنظام المدروس	7-III
47	منحني تغير معامل الامتصاص بدلالة طاقة الفوتون	8-III
48	منحني تغيرات طاقة فجوة وفقا لتركيز المولي PbO	9-III
48	منحني تغيرات طول الموجة وفقا لتركيز مولي PbO	10-III
49	منحني الكثافة والحجم المولي بدلالة تركيز PbO	11-III
51	منحنيات معاملات المرونة (E,G,Ket L) بدلالة تركيز PbO لنظام المدروس	12-III
51	منحني معامل بواسن بدلالة تركيز PbO لنظام المدروس	13-III
52	منحني صلادة فكرز بدلالة تركيز PbO لنظام المدروس	14-III

## قائمة الجداول

الصفحة	عنوان الجداول	رقم الجداول
8	تصنيف Zachariassen لبعض الأكاسيد	1-I
21	يوضح الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد المستعملة لتحضير العينات الزجاجية	1-II
42	النسبة المئوية لتراكيب العينات المدروسة	1-III
42	قيم $T_x T_g$ و $(T_x - T_g)$ للعينات المدروسة	2-III
44	قيم معامل التمدد الخطي ودرجة حرارة الانتقال الزجاجي لنظام المدروس	3-III
47	قيم طاقة الفجوة البصرية لعينات مختلفة لنظام المدروس	4-III
49	قيم الكثافة والحجم المولي لنظام المدروس	5-III
50	وحدات المرنة للعينات النظام المدروس	6-III
52	نتائج صلادة فكرز للزجاج المدروس	7-III

## مقدمة عامة

الزجاج هو من المواد المهمة في حياتنا اليومية، ويستعمل في كثير من المجالات منذ القدم، حيث تم استخدامه في صناعة الأواني المفيدة والمواد الزخرفية و مواد الزينة بما في ذلك المجوهرات. الزجاج يعتبر أساس العديد من الصناعات إذ يستخدم حاليا في مختلف التركيبات الضوئية والطبية والعلمية والصناعية.

أصبح للزجاج تكنولوجيا عالية جعلت منه منتجا لا يمكن الاستغناء عنه في أي مجال، فالزجاج هو ذلك الجسم الصلب الذي يختص بعدد من السمات المميزة التي تأتي من خصوصية بنيته ولا تجتمع في غيره من المواد، ولا تزال الابحاث تنشط للتعلمق في فهم بنية الزجاج وسلوكه الترموديناميكي وخواصه البصرية [1].

لقد اشتهرت زجاج الاكسيد الثقيلة وهذا راجع الي خصائها علي وجه التحديد معامل انكسار عالي اعلي من الزجاجات العادية وتمتد نوافذها البصرية من المرئي الي طيف لانتقال بالأشعة تحت الحمراء وفي أونة الأخيرة تحول البحث الي دراسة الزجاج قائم على أكسيد الأنتمون  $Sb_2O_3$  وهو جزء من الاكسيد الثقيلة هذا الزجاج لديه شفافية في اشعة تحت الحمراء حتى 8 ميكرومتر ويتميز بدرجة حرارة تصنيع منخفضة ومظهر عملية تركيب تقليدية [2].

الهدف من هذه المذكرة هو:

**دراسة الخصائص الحرارية والبصرية والميكانيكية لنظام " $Sb_2O_3-10Li_2O-WO_3-PbO$ " وملاحظة تأثير إضافة أكسيد الرصاص على هذه الخصائص**

تنقسم هذه المذكرة إلى ثلاثة فصول بالإضافة إلى مقدمة عامة وخاتمة.

- ❖ **الفصل الأول:** يضم هذا الفصل عموميات حول الزجاج بنيته وأهم خواص، وكذلك تطرقنا لدراسة أكسيد الأنتمون وأهم خواصه.
- ❖ **الفصل الثاني:** يهدف هذا الفصل الى دراسة العمل التجريبي والطرق وتقنيات المستخدمة في دراسة.
- ❖ **الفصل الثالث:** يدرس النتائج المتحصل عليها مع مناقشتها وتفسيرها.

## المراجع:

- [1] مهيري سبتي، "العلاقة بين درجة الحرارة التحول الزجاجي ومختلف معاملات المرونة هالوجينوفوسفاتي"، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة، (2016).
- [2] شريف زهراء و دردورة هاجر، "تحضير الزجاج المركب من  $Sb_2O_3 - WO_3 - NaPO_3$  ودراسة خصائصه الفيزيوكيميائية"، مذكرة ماستر، جامعة بسكرة، (2019).

# الفصل لأول

## عموميات على الزجاج

**I-المقدمة:**

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

**I-1-لمحة تاريخية :**

أكتشف الزجاج منذ القدم، حيث واكب تطور الإنسانية منذ الحجري، فاستخدم حجر السج (obsidia) وهو حجر زجاجي أسود لصنع السكاكين وأسهم الحروب...الخ، لكن جميع الأشياء المصنوعة من هذا الحجر تم صنعها من طرف المصريين القدامى، والتي عرفت منذ ثلاثة آلاف سنة قبل الميلاد.

في البداية كان الزجاج يستعمل بشكل قطع ليصنع منها اللؤلؤ وأشياء للحلي، وبعد حوالي ألف سنة بعد الميلاد ظهر فن إذابة وتشكيل الزجاج في إيطاليا منذ حوالي 100 سنة بعد الميلاد، وأصبحت روما عاصمة للزجاجيات، فقد ازدهرت صناعة الزجاج خلال القرنين السابع عشر والثامن عشر. في نهاية القرن التاسع عشر أعطت التقدمات التكنولوجية معلومات فيزيوكيميائية جيدة عن الزجاج كما عرفت في هذه الفترة قيمة الزجاج البصرية وكذا نوعياته الخاصة. وبعد الحرب العالمية الثانية بدأ فعلا التوفيق والربط بين البحث العلمي والتكنولوجيا الزجاجية حيث أن التطبيق النظامي للطرق الفيزيوكيميائية المختلفة أدى إلى فهم أحسن لبنية الزجاج. حيث كان لتطور العلوم والبصريات والتضافر بين الزجاج وزيادة الطلب عليه وتحسين مواصفاته الدور البارز في التحويل الزجاجي من حرفة إلى علم [2].

**I-2-تعريف الزجاج :**

الزجاج عبارة عن مادة هشة وشفافة يمكننا أيضا القول بأنه جسم صلب غير بلوري، لديه بنية غير منتظمة من أجل المسافات الطويلة ولي زجاج ميزة فيزيائية هي الانتقال الزجاجي. [3]

**I-3-تحضير الزجاج :**

- من طور الغازي بتكثيف الغاز (البخار) الذي يعطي زجاج على شكل طبقات رقيقة قابلة للتطبيق على المعادن Si, Ge وسبائك المعدنية
- من مرحلة صلابة تشويه التركيب البلورية تحت تأثير الإشعاع أو الإجراءات الميكانيكية

- من طور سائل، هذه التقنية هي الأكثر استخداما في تركيب الزجاج لأنها تقوم على ذوبان المواد الرئيسية (الأولية) حتى نتحصل على سائل يتبعه تبريد سريع جدا لتجنب إعادة التبلور [4].

#### I-4 تعريف المادة :

تتواجد المادة في الطبيعة على أربعة حالات: سائلة، صلبة، غازية وبلازما. حيث تتكون المادة من ذرات وجزيئات دائمة الحركة يختلف التركيب البنائي لها من حالة إلى أخرى حسب قوى الربط المسيطرة عليها ويمكن تمييز كل حالة عن الأخرى فيزيائيا بالنظر في خاصية السريان أو التدفق حيث يمكن تحويل المادة من شكل إلى آخر عن طريق تغيير الظروف المحيطة مثل الضغط ودرجة الحرارة أما بالنسبة لخصائصها فهي تختلف باختلاف الحالة المتواجدة عليها [5].

#### I-5 خواص حالات المادة :

للمادة أربع حالات: الغازية والسائلة والصلبة، والحالة الرابعة هي البلازما.

##### 1- الحالة الغازية :

تكون الجزيئات متباعدة عن بعضها البعض، فهي تتحرك في كل الاتجاهات مما يفسر توسع الغاز في كامل الفضاء الذي يحيط به

##### 2- الحالة السائلة:

تكون جزيئات المادة في الجسم السائل قريبة من بعضها البعض وأكثر حركة وهذا ما يفسر قابلية السوائل للجريان واتخاذ شكل الإناء الذي يحويها.

##### 3- الحالة البلازمية:

حالة مادية أخرى، وهي عبارة عن وسط غازي متأين يحوي عددا كبيرا وكافيا من الجسيمات المشحونة سلبيا والمشحونة إيجابيا والجسيمات المحايدة

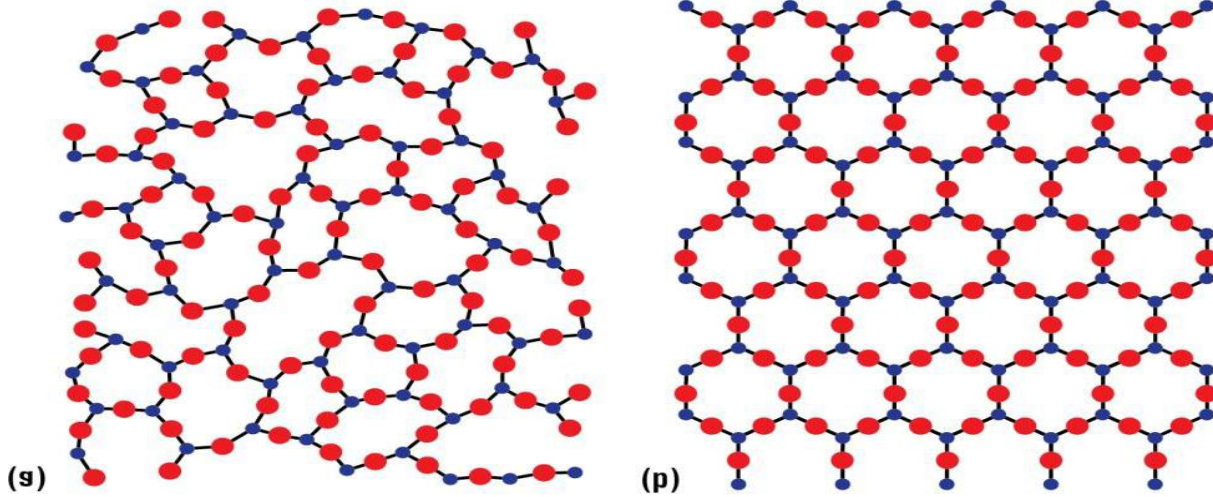
##### 4- الحالة الصلبة :

تكون حبيبات المادة في الجسم الصلب مترابطة ومتقاربة جدا وهي عمليا شبه ساكنة مما يجعل للأجسام الصلبة شكلا خاصا [6] وتنقسم الى قسمان:



✚ المواد الصلبة المتبلورة: وهي مواد صلبة تمتلك ترتيب بنيوي ، حيث تشكل نمطا هندسيا دوريا .  
 ✚ المواد الصلبة غير المتبلورة: وهي مواد صلبة لا يكون فيها توزيع الذرات منظما في شبكة بلورية بل يكون عشوائي ولا يتبع أي نظام [5].

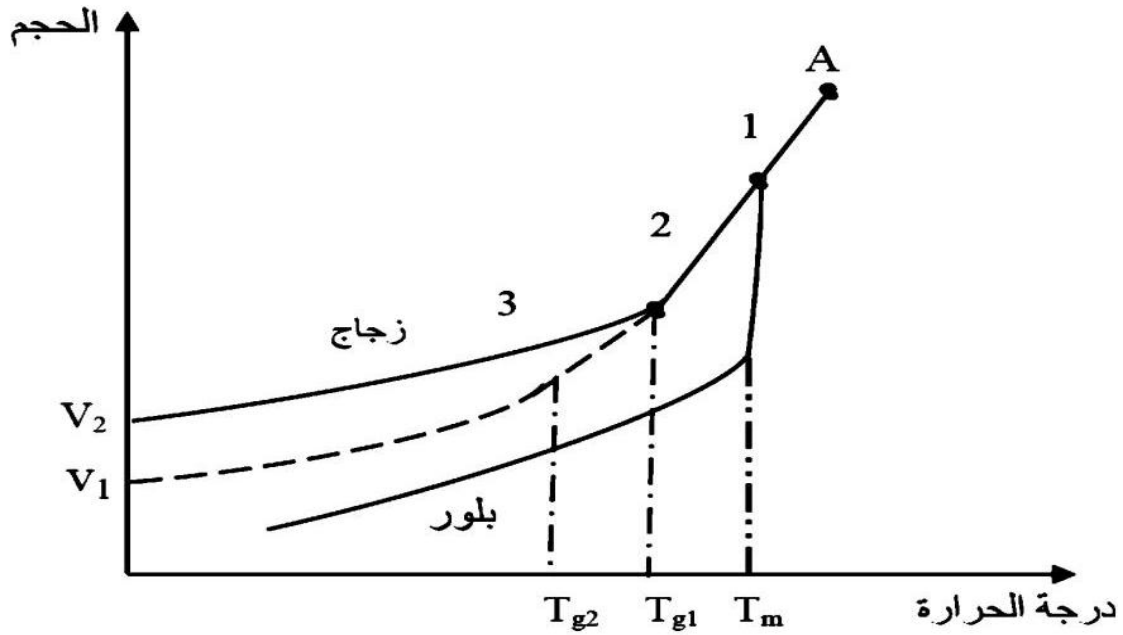
كما هو موضح في شكل (1-I)



الشكل (1-I): يمثل ترتيب الذرات **a** مادة غير بلورية و **b** مادة بلورية.

### I-6 درجة حرارة الانتقال الزجاجي :

عند البدء بتبريد منصهر زجاجي عشوائي التركيب البلوري، فإن الحجم يتقلص مع انخفاض درجة الحرارة، فإذا كانت النقطة A كما في شكل (2-I) تمثل بالطور السائل وبدرجة حرارة أعلى من درجة حرارة الانصهار تبدأ الذرات عند أقل من درجة الحرارة A بفقد طاقتها ، وتتصلب حيث يتكون من خليط (صلب-سائل) أما في درجة حرارة أقل من  $T_m$  يكون الزجاج بالطور الصلب ولكنه يحمل صفات السائل وتشمل منطقة (2) ولكن في نهاية المنطقة يحصل ثبات نسبي في الحجم مع استمرار انخفاض درجة الحرارة ، فدرجة حرارة التحول من الحجم المتغير إلى الحجم الثابت تسمى درجة حرارة الانتقال الزجاجي  $T_g$  ، وفي النهاية مرحلة المنطقة (3) يأخذ الزجاج حجمه النهائي. والمنحنى المتقطع يعني أنه في حالة إطالة فترة التبريد، ويكون معدل فقدانه للحرارة بطيء وذلك  $T_{g2}$ ، تكون أقل من  $T_{g1}$  ، هذا يعني أن معدل التبريد له تأثير كبير على الخواص الزجاج أما الخط الثاني فإنه يشمل المادة المنصهرة التي تتحول إلى بلورات، حيث نلاحظ أن نقطة حرجة  $T_m$  ينتقل فيها مباشرة في الحالة السائلة إلى الحالة الصلبة [2-7] .



الشكل (2-I): تغيرات الحجم بدلالة درجة حرارة (زجاج- بلور).

### 7-I بنية الزجاج:

لقد وضعت عدة فرضيات من أجل دراسة بنية الزجاج ومن بينها النظرية البلورية ومبدأها أن الزجاج يتشكل من مجموعة من المجالات الذرية الصغيرة والمرتببة تدعى بالبلورات أما النظرية الثانية التي وضعت من طرف zachariazen سنة 1932م للزجاج المتكون من الأكاسيد تحت على عدم وجود مجالات ذرية مرتبة تعتمد بنية الزجاج على طبيعة ونسبة الأكاسيد المكونة له، وهكذا فإنه ينقسم إلى قسمين:

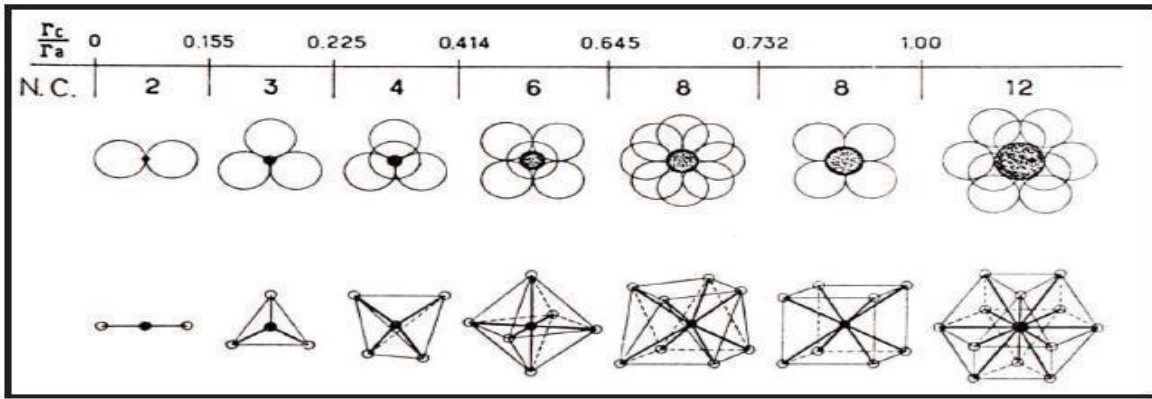
### 1-7-I بنية الزجاج البسيطة:

يتشكل الزجاج البسيط من نوع واحد من الأكاسيد حيث يكون للجزيئات ترتيب عشوائي وتأخذ هذه الأخيرة أشكال متعددة الأوجه وهي:

- الزجاج السيلكا مكون من جزيء  $SiO_3$
- الزجاج المكون من البلورات  $B_2O_3$
- الزجاج الفوسفات  $P_2O_5$

## 2-7-I نموذج غولد سميث GOLDSMITH:

ثلاثة شوارد سالبة A ذات نصف قطر  $R_A=1$  تترايط مشكلة مثلث تتوسطها شاردة موجبة ذات نصف قطر  $R_C=0.155$ ، وتكتب الصيغة الكيميائية في هذه الحالة  $CA_3$  وهو عبارة عن شكل ثلاثي السطوح والنسبة  $R_C/R_A=0.155$  إذا كانت الشاردة السالبة لها نصف قطر  $R_C$  كبير جدا، فإن النسبة الموقفة لهذا الشكل تكون في حدود  $R_C/R_A=0.225$  وهي الحالة الأقرب إلى الاستقرار لهذه البنية توافق الصيغة الكيميائية  $CA_4$  وهي عبارة عن شكل رباعي السطوح أما إذا كانت ذات قيمة  $R_C/R_A=0.414$  فيكون الشكل عبارة عن ثماني أوجه، يوضح الشكل المقابل مجالات استقرار متعددات السطوح تبعا لقيمة النسبة بين نصفي القطر الشاردين السالبة وموجبة [8].

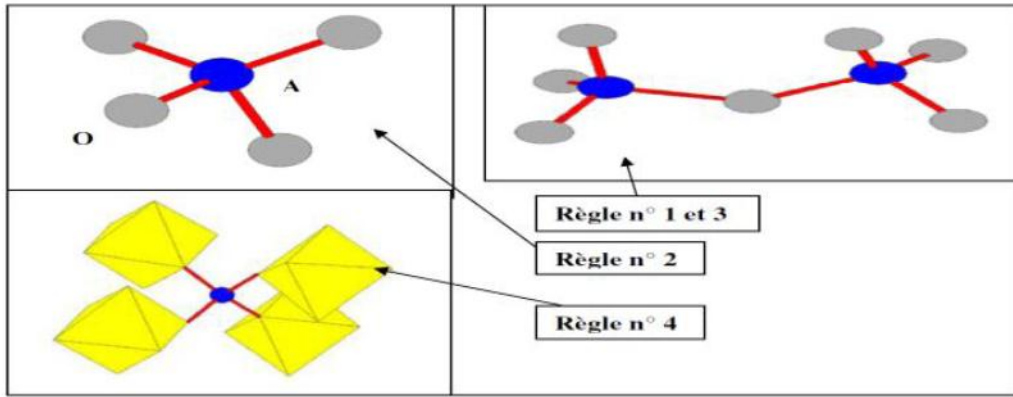


الشكل (3-I): مجال استقرار متعددات الوجوه تبعا لقيمة النسبة بين نصفي قطري الشاردين السالبة والموجبة ( $R_C/R_A$ ).

## 3-7-I نموذج Zachariasen:

لقد تمكن "Zachariasen" خلال المقارنة بين الأكاسيد المتبلورة والأكاسيد الزجاجية التي تملك نفس القواعد البنوية أن يضع شروطا ينبغي أن تحققها متعددات الوجوه الأكسيدية كي تشكل بنية زجاجية عند تجمعها، تدعى قواعد "Zachariasen" وهي كالتالي:

- ✚ تشترك متعددة الأوجه في الرؤوس ولا يمكن لها أن تشترك في الأوجه
- ✚ يكون عدد الجوار الأقرب للشوارد صغيرا ثلاثة أو أربعة
- ✚ كل متعدد وجوه له على الأقل ثلاثة رؤوس مشتركة مع متعددات الوجوه الأخرى لكل ذرة أكسجين لها أن ترتبط بشاردين موجبتين على الأكثر [8].



الشكل (I-4): رسم تخطيطي يوضح كل قاعدة من قواعد Zachariasen يحد بشكل أساسي ثلاثة.

### I-8 البنية المركبة للزجاج:

يتكون الزجاج المركب عادة من أكسيدين فأكثر من الأكاسيد  $AO$   $A_2O$   $AO_2$   $A_2O_3$   $A_2O_5$  بنسب متفاوتة ووظائف مختلفة ولقد صنف "Zachariasen" الأكاسيد من حيث وظائفها في الشبكة الزجاجية

إلى ثلاثة أصناف هي:

- أكاسيد مشكلة للشبكة الزجاجية (des oxydes formateurs du réseau vitreux)
- أكاسيد مغيرة للشبكة الزجاجية (des oxydes modificateurs du réseau vitreux)
- أكاسيد وسطية (des oxydes intermédiaires)

واستطاع من خلال هذا التصنيف أن يخلص إلى الجدول التالي [9]:

### الجدول (I-1): (تصنيف "Zachariasen" لبعض الأكاسيد).

الأكاسيد الوسيطة	الأكاسيد المغيرة	الأكاسيد المشكلة
$Al_2O_3$ ، $PbO$ ، $ZnO$ $CdO$ ، $TiO_2$	$Li_2O_3$ ، $NaO_2$ ، $K_2O$ $MgO$ ، $CaO$ ، $SrO$ ، $BaO$	$SiO_2$ ، $GeO_2$ ، $B_2O_3$ ، $P_2O_5$ ، $As_2O_5$ ، $As_2O_3$ ، $V_2O_5$

**1-8-I الأكاسيد المشكلة للشبكة الزجاجية:**

هي الأكاسيد التي تشكل البنية القاعدية للشبكة الزجاجية للزجاج المركب، وتصنف هذه الأكاسيد من حيث بنيتها الفراغية إلى صنفين:

➤ أكاسيد ذات هندسة بنيوية مستوية:  $P_2O_3$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $B_2O_3$ ,  $As_2O_3$

➤ أكاسيد ذات هندسة فضائية:  $SiO_2$ ,  $As_2O_5$ ,  $GeO_2$ ,  $P_2O_5$

وتتميز هذه الأكاسيد بطاقة ربط كبيرة ودرجة حرارة ذوبان عالية جدا [9].

**2-8-I الأكاسيد المغيرة للشبكة الزجاجية:**

هي أكاسيد تضاف إلى التركيبة الأولية للزجاج وذلك للحصول على خصائص فيزيوكيميائية معينة، وهي أكاسيد قلوية ترابية [9].

**3-8-I الأكاسيد الوسطية :**

هي أكاسيد تقوم بالوظيفتين السابقتين إما كأكاسيد مشكلة أو كأكاسيد مغيرة حيث تعمل هذه الأكاسيد على استقرار الشبكة الزجاجية، بمنحها خاصية عدم التغير والذوبان [6].

**9-I أنواع الزجاج :**

توجد ثلاث أنواع كبرى للزجاج، الزجاج الأكسيدي والزجاج الهالوجيني وزجاج العناصر الكالكوجينية والزجاج المفلور.

**1-9-I الزجاج الأكسيدي :**

له عدة أنواع منها زجاج أكسيد الجرمانيوم، زجاج أكسيد السيليسيوم زجاج أكسيد البور، زجاج أكسيد الفوسفور، يتميز:

➤ هذا النوع من الزجاج بخصائص تيرموديناميكية ممتازة

➤ له شفافية للضوء المرئي وقرينة انكساره ضعيفة نسبيا

➤ الزجاج له استقرار حراري عالي ومقاومة عالية جدا للتآكل

يستعمل هذا النوع من الزجاج في صناعة الألياف الزجاجية البصرية، ويستعمل أيضا في تطبيقات زجاج الليزر لأغراض الاندماج النووي [10-11].

**I-9-2 الزجاج الهالوجيني:**

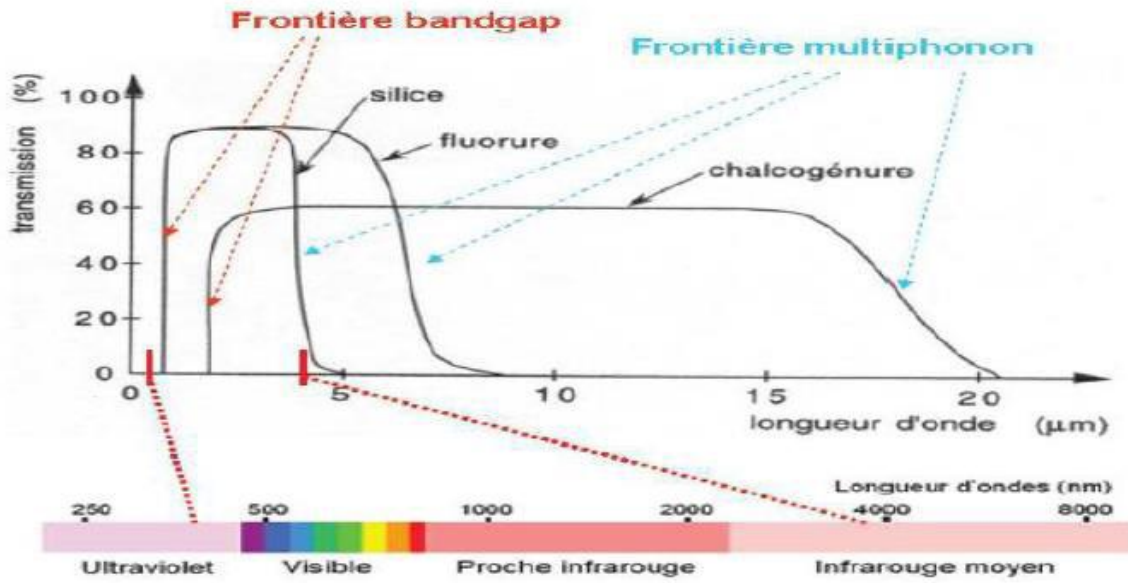
الزجاج الهالوجيني أساسه الأملاح ( الفلورور، الكلورور، البرمور، اليودور) أغلب أنواعه غير مستقرة كيميائيا ماعدا زجاج الفلورايد له خصائص ميكانيكية و كيميائية جيدة [12].

**I-9-3 الزجاج الكالكوجيني:**

يطلق على العناصر S, Se, Te حيث يمكنهم تشكيل الزجاج بمفردهم او مع ارتباط عناصر أخرى من المجموعة الرابعة (Sn, Si, Ge) والمجموعة الخامسة (As, Sb). وأنها تشكل زجاج ثنائي [13].

**I-9-4 الزجاج المفلور :**

معظم الزجاج المفلور له انتقالات مرئية جيدة تصل إلى  $1\mu\text{m}$  في الأشعة تحت الحمراء. يتميز هذا الزجاج بنفاذيته الضوئية الكبيرة (200-10000 نانومتر) [3].



الشكل (I-5): مجال شفافية مختلف أنواع الزجاج.

10-I خصائص الزجاج :

1-10-I الخواص البصرية:

Transparence الشفافية :

يمتاز الزجاج بشفافية صافية متجانسة تمر من خلاله جميع الأشعة الضوئية من فوق البنفسجية إلى تحت الحمراء كما أن له خاصية الاحتفاظ بالأشعة ذات التأثير الحراري وتعرف الشفافية بقانون بار لمبار BEER LAMBERT المعطى بالعلاقة [9]:

$$I = I_0 \exp(-\alpha x)$$

$$(1 - I)$$

I : شدة الشعاع الصادر

I<sub>0</sub> : شدة الشعاع الوارد

x : سمك عينة الزجاج

α : هو معامل الامتصاص

Indice de refraction قرينة الانكسار :

تعرف قرينة انكسار الزجاج η تعبر عن سرعة انتشار الضوء في الزجاج فهي النسبة بين سرعة الضوء c في الفراغ، و سرعة الضوء في الزجاج:

$$\eta = \frac{c}{v}$$

$$(2 - I)$$

وتتغير قرينة الانكسار بتغير تردد الإشعاع الضوئي وبالتالي بتغير الطول الموجي حيث تتناقص قرينة الانكسار بزيادة الطول الموجي هذا التغير يسمى بالتشتت dispersion ويعطى بالعلاقة:

$$Dv = \frac{d\eta}{d\lambda}$$

$$(3 - I)$$

عند سقوط حزمة ضوئية عموديا على عينة زجاجية متجانسة فإن جزء من هذه الحزمة سوف ينعكس على السطح البيني بمعامل انكسار R يعطى بالعلاقة:

$$R = \frac{(1 - n)^2}{(1 + n)^2} \quad (4 - I)$$

بينما ينفذ الجزء الآخر إلى العينة ليعاني جزء منه امتصاصا وعليه يعرف انتقال الضوء في الزجاج بمعامل T و يعطى بالعلاقة [9] :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (5 - I)$$

### 2-10-I الخواص الكهربائية:

الزجاج رديء التوصيل للكهرباء في درجات الحرارة العادية ويعد من هذه الناحية من المواد العازلة و تختلف مقاومة الزجاج للكهرباء باختلاف تراكيبه وتقل مقاومة الزجاج للتيار الكهربائي بارتفاع درجة الحرارة كما أن السطح الخشن لزجاج يقلل من مقاومة التيار [6].

### 3-10-I الخواص الحرارية:

#### ✚ التوصيل الحراري Dilatation thermique

للزجاج توصيل حراري ضعيف حيث نجد معدل سريان الحرارة في الزجاج أقل من بقية المعادن أي مهما تغير تركيب الزجاج فإن التوصيل الحراري لن يتغير [6].

#### ✚ التمدد الحراري Dilatation thermique

إن تسخين مادة معينة يؤدي إلى زيادة طاقتها الحرارية وبالتالي زيادة سعة اهتزازاتها الذرية فإذا كانت قوى الربط بين الذرات لا توافقية فإن هذه الاهتزازات تؤدي إلى زيادة في طول الروابط الذرية ومنه زيادة في حجم العينة تسمى هذه الظاهرة بظاهرة التمدد الحراري [14].



### ✚ المتانة الكيميائية Durabilité chimique

مفهوم يعبر عن مدى مقاومة الزجاج للتآكل الناتج عن تعرضه للمحاليل المائية كالأحماض ورطوبة الجو والعوامل الكيميائية بصفة عامة [6].

### ✚ اللزوجة Viscosité

تعد اللزوجة من أهم الخواص التي تتحكم بسلوك الزجاج أثناء مراحل الانصهار والتشكيل والمعالجة الحرارية تتعلق اللزوجة الزجاج خصوصا بالتركيب الكيماوي ودرجة الحرارة [12].

### I-10-4 الخواص الميكانيكية:

في درجة حرارة عادية تختلف عن درجة حرارة الانتقال إلى الحالة الزجاجية Tg يسلك الزجاج سلوك جسم صلب مرن مثالي تقريبا وتحت تأثير إجهاد متزايد يتناسب تشوه الزجاج خطيا مع الإجهاد حتى الانهيار الذي يصل من دون إنذار أما عند درجة الحرارة القريبة من Tg فإن الزجاج يظهر خاصية المرونة [6].

### ✚ الصلادة

وهي قدرة مقاومة الزجاج لعوامل الخدش والاحتكاك، وتختلف صلادة الزجاج باختلاف تركيبه [15].

### ✚ المرونة

وهي عودة الجسم إلى شكله الأصلي بعد زوال المؤثر عليه وتقدر مرونة الجسم بالثقل الذي يتحملة. وتزداد مرونة الزجاج بارتفاع درجة الحرارة [15].

### ✚ المتانة

تختلف متانة الزجاج باختلاف تركيبه فتزداد بزيادة نسبة السيليكا وكذلك ترفع الالومينا متانة الزجاج بينما نلاحظ أن متانة الزجاج تضعف بالتسخين الطويل [15].

### I-11 ثالث أكسيد الأنتموان:

#### I-11-1 لمحة تاريخية:

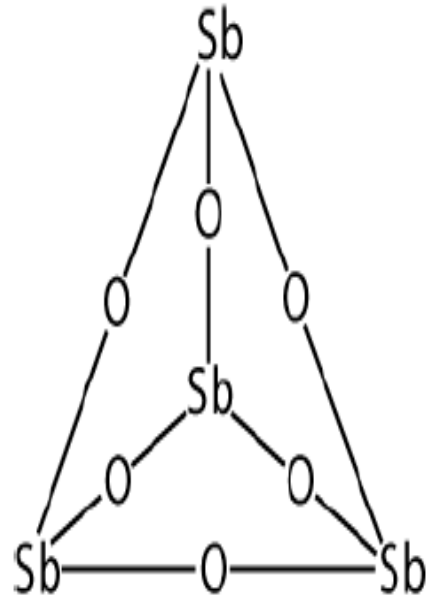
منذ القواعد الشهيرة التي نشرها Zachariasen عام 1932 كان تزجيج من أكسيد انتيموان النقي مستحيلا دون إضافة الزجاج المشكلة التقليدية  $SiO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $B_2O_2$  [16]. في عام 1939 تمكن (Kordes) من الحصول على أجزاء من نوع  $Sb_2O_3$  تحت ظروف معينة من التبريد السريع جدا، ومن ناحية أخرى من خلال الجمع بين أكسيد الانتيموان مع أكسيد البورون ( $B_2O_3 < 5\%$ ) تم إعداد عينات زجاجية من بضعة ميليمترات، حيث في الستينيات تم حصول على قطع من أكسيد انتيموان تتميز بإضافة نسب صغيرة من أكاسيد القلوية وفي عام 1982 درس وينتر (Winter) ثنائيات  $Sb_2O_3 - Ti_2O_3$  او  $Sb_2O_3 - Cs_2O_3$  هذه العينات الزجاجية تتميز بنافاذة انتقال واسعة في الأشعة تحت الحمراء تصل إلي 8 ميكرومتر وهذا

ما يؤكد علي أهمية الزجاج في مجال التطبيق تم بالفعل إدخال  $Sb_2O_3$  في بعض تركيبات الزجاجية أما كإضافة إلي زجاج الأكاسيد لتحسين شفافيتها في الأشعة تحت الحمراء وكعامل رئيسي في الزجاج ( $Sb_2O_3-MmOn$ ) .

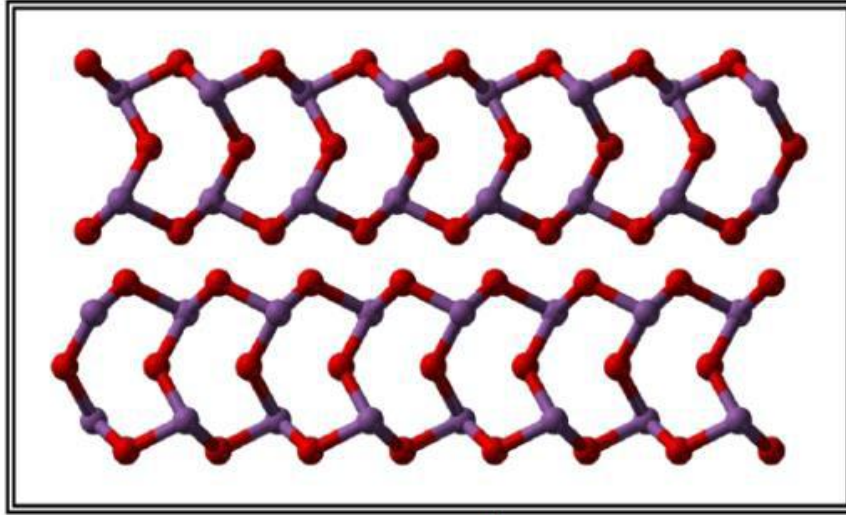
في عام 1984 كان دوبروا هوا اول من اهتم بالنظم الزجاجية علي أساس أكسيد الانتيموان وأبرز كذلك Michel Poulain  $Sb_2O_3-CuI-Pb (Cl, Br, I)_2$  بمزيج من أكسيد الانتيموان والهالوجينات بما في ذلك  $PbCl_2$  وغيرها من الكلوريدات، فوسفات الصوديوم والانتيموان في وقت لاحق داخل مختبر المواد الضوئية التي يقودها البروفيسور مارسيل بولان عدة تركيبات لزجاج  $Sb_2O_3$  وتم تسليط الضوء على استكشاف زجاج جديد ولايزال محل الابحاث الي يومنا [11].

### I-11-2 أكسيد الأنتيمون الثلاثي:

هو مركب كيميائي له الصيغة  $Sb_2O_3$  ويكون علي شكل مسحوق بلوري ابيض ناعم جدا عديم الرائحة والذي عند تسخينه يتحول الي اللون الأصفر ولكنه يتحول الي اللون الأبيض مرة اخري عند تبريده، حيث يكون التركيب المكعب Sénarmontite مستقراً تحت درجة الحرارة ( $570^\circ C$ ) بينما يكون التركيب المعيني Valentinite مستقراً فوق درجة الحرار ( $570^\circ C$ ) [17].



الشكل (6-I): بنية والشكل أكسيد الانتيموان الثلاثي  $Sb_2O_3$  .



الشكل (I-7): التركيب الكيميائي لأوكسيد الأنثيمون الثلاثي  $Sb_2O_3$ .

### I-11-3 هياكل أكسيد الأنثيموان:

يظهر أكسيد الأنثيموان في عدة أشكال منها: أكسيد الأنثيموان ثلاثي، أكسيد الأنثيموان الرباعي وكذلك أكسيد الأنثيموان الخماسي

#### \* أكسيد الأنثيموان الثلاثي $Sb_2O_3$ :

ويكون موجود في صنفين بلوري هما:

✓ **Sénarmontite**: هو شكل مكعب مستقر يصل الي  $570\text{ C}^\circ$  ويتبلور في مجسم ثماني الشكل كما في حالة الزرنيخ تشبه شبكته شبكة الماس حيث تشغل مجموعات  $Sb_4O_6$  المواقع المعتادة لذرات كربون [18].

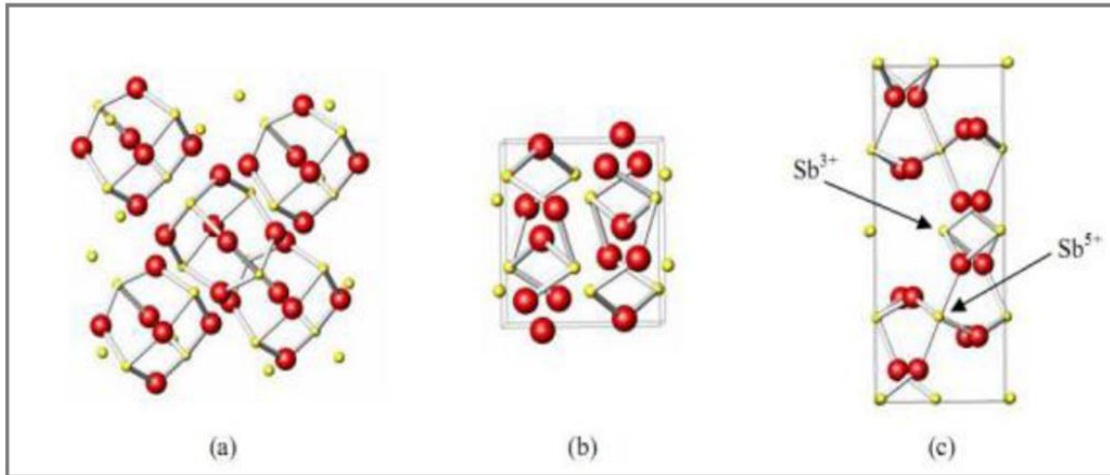
✓ **Valentinite** : معيني متعامد المحاور وله بنية سلسلة مكونة من ذرة الأنثيموان وذرة الأكسجين بالتناوب [19].

#### \* أكسيد الأنثيموان الرباعي $Sb_2O_4$

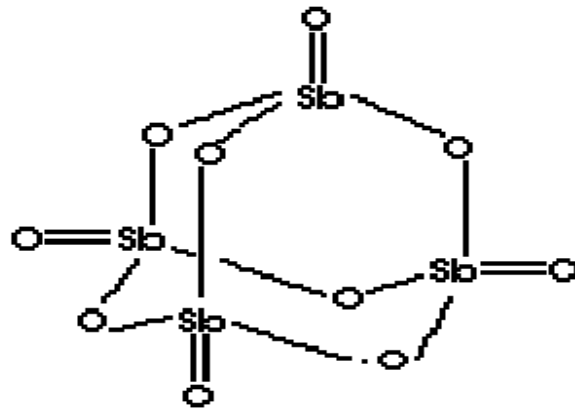
يمكن أن يكون أحادي الميل (clinocervantite) أو على نحو أكثر شيوعا معيني متعامد المحاور (cervantite) وهو مركب مع تكافؤ مختلط ويحتوي على ايونات  $Sb^{+3}$  و  $Sb^{+5}$  بنسب متساوية في شبكته البلورية ومستقر عند  $1000\text{ C}^\circ$  لكن درجة الحرارة هذه تعتمد علي الغلاف الجوي وطريقة تحضير العينة [19].

\*أكسيد الانتيموان الخماسي  $Sb_2O_5$

يتكون من  $Sb^{+5}$  واحد تكافؤ لتشكل جزيء  $Sb_4O_{10}$  حيث ايونات Sb تكون محاطة بأربعة ذرات أكسجين مع إحداها رابطة مزدوجة [19].



شكل (8-I): رسم هياكل الانتيموان (a: sénarmonite, b: valentinite, c: cervantite)



الشكل (9-I): هيكل الخماسي أكسيد انتيموان  $Sb_2O_3$ .

**I-11-4 خصائص أكسيد أنتيموان:****I-11-4-1 خصائص الفيزيائية :**

يكون ثلاثي أكسيد الانتيموان في شكل مسحوق ابيض ناعم جدا حيث يحتوي المنتج التجاري على آثار شوائب من الزرنيخ (اقل من 1% والتي يمكن تخفيضها الي اقل من 0.1% في بعض الحالات) غير قابل للذوبان في المذيبات العضوية وقابل للذوبان في الماء قليلا (0.014غرام/ لتر عند 30 درجة مئوية) ويذوب في المحاليل الحمضية والقواعد القوية.

الخصائص الفيزيائية الرئيسة:

- كتلة المولية: 291.52 غ/مول
- نقطة الانصهار: 656 درجة مئوية في حالة عدم وجود الأكسجين
- نقطة الغليان: 1425 درجة مئوية (المادة تتسارع قبل الوصول إلى هذه درجة الحرارة)
- الكثافة: 5.2 غ/سم<sup>3</sup> (مكعب) 5.67 غ/سم<sup>3</sup> (معيني)
- جهد البخار: 133 باسكال عند 574 درجة مئوية
- كثافة البخار: (الهواء = 1): 19.8 الي 152 درجة مئوية [20].

**I-11-4-2 خصائص الكيمائية:**

يعد مركب ثلاثي أكسيد أنتيموان من لأكسيد امفوتيرية حيث انه ينحل ويذوب في كل من المحاليل الحمضية فيعطي الأحماض المعقدة بولي-الانتيموان (poly-antimonia) وفي المحاليل الأساسية مع تشكيل d'antimoniates ومع ذلك يمكن اختزاله بسهولة إلى الانتيموان وثلاثي هيدريد الانتيموان SbH<sub>3</sub> وهو غاز سام جدا [3].

**I-11-5 استخداماته:**

يستخدم ثلاثي أكسيد الانتيموان في كثير من الصناعات ومن أهم الصناعات هي استخدام محفز الإعاقة اللهب في اللدائن والأنسجة والمطاط والألياف واستعماله في المواد اللاصقة. كذلك يستعمل في الأصباغ والدهان وأمينات والمواد المانعة للتسريب وكمثبت لللدائن إضافة إلى استعماله بشكل واسع كعامل ربط دقيق في الزجاج ويستعمل مع الطلاء المحتوي على أكسيد التيتانيوم وصناعة السيراميك والكثير من الصناعات [21].

6-11-I الفائدة من زجاج أكسيد  $Sb_2O_3$  :

تكمّن الفائدة في تركيب زجاج أكسيد الانتيموان على الأساس:

- درجة الحرارة الاصطناعية حوالي (900-700 درجة مئوية) منخفضة بما فيه الكفاية مقارنة مع أكاسيد السيليكا حيث تصل درجات الحرارة الى 1700 (درجة مئوية).
- عملية التصنيع تتم في الهواء مقارنة بالزجاج المفلور التي يمر بعدة خطوات.
- المتانة الكيميائية وليس لديها تأثير عالي مقارنة مع منافسيها  $TeO_2$   $As_2O_3$
- جودة بصرية نظرا لان زجاج  $Sb_2O_3$  قابلة للانتقال حتى  $8 \mu m$  في طيف الأشعة تحت الحمراء وله قرينة انكسار أكبر من اثنين.
- العديد من التطبيقات التطبيق كمواد نشطة أو سلبية: ليز ومضخم الاشارات [16].

## المراجع:

- [1] مدخل امنة، " دراسة طيفة لزجاج فوسفاتي لأيوني مطعم بلارييوم  $Er^{3+}$  "، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة، (2014).
- [2] Azzedine Ayadi, "Technologie du verre", office des publication, Université Alger, (2004).
- [3] H. Guezzoun, "Etude physico-chimique et spectroscopique de l'ion de cobalt dans les verres  $Sb_2O_3-Li_2O-WO_3$ ", Mémoire de magistère, Université Ouargla, (2012).
- [4] D. Kermiche, " Elaboration et Caractérisation du système  $Sb_2O_3 -Pb-ZnO$  ", Mémoire de Mestre, Université Biskra, (2013).
- [5] غوقالي مبروك وبن حميدة سفيان، "مدخل الي فيزياء الحالة الصلبة" الجزء لأول، مطبعة مزوار-الجزائر.
- [6] عرباوي محمد صالح، "نمذجة التبادل الأيوني في الزجاج، مذكرة ماستر"، جامعة ورقلة، (2016).
- [7] ا.د. شهاب احمد زيدان الجبوري " علم السيراميك والزجاج " " Ceramic Glass Science" قسم علوم العلوم التطبيقية الجامعة التكنولوجية.
- [8] بوزيان بخته، "محاكاة عددية بطريقة التحريك الجزئي لمادة زجاجية  $SiO_2$  "، مذكرة ماجستير، جامعة ورقلة، (2013).
- [9] غوقالي مبروك، " نمذجة ومحاكاة ظاهرة التبادل الأيوني في الزجاج السيليكاتي القلوي تطبيق: تعيين بيان قرينة الانكسار لموجه بصري مستوي سطحي "، مذكرة ماجستير، جامعة ورقلة، (2005).
- [10] A. Beggas, "Etat d'art des verres dopés aux ions terres rares (Application Amplificateur Optique)", Mémoire de magister, Université d'El-Oued, (2010).
- [11] M. Hamzaou, "Verres d'oxydes lourds à base de  $Sb_2O_3$  exploration Caractérisation physico-chimiques et application à l'amplification optique "، Thèse de Doctorat, Université Biskra, (2013).
- [12] عرفة فطوم، تعيين الخصائص المرنة والبصرية لزجاج فيلر وفوسفاتي، مذكرة ماجستير، جامعة ورقلة، (2013).
- [13] R. Sayad, "Etude spectroscopique des verres  $(90-x) Sb_2O_3 -10Na_2O-XZnO$  Dopé d'erbium "، Mémoire de Mestre, Université Biskra, (2015).
- [14] طريلبي يمينة، "تأثير التطعيم لأحادي والثنائي على زجاج هالوجينوفوسفاتي"، مذكرة ماجستير، جامعة ورقلة، (2015).

- [15] جواد كاظم الخفاجي، سلوى القاسم، دمحي رسول حمود ، عماد الرجيلي، محمد المهداوي، الكيمياء الصناعية، جامعة بغداد ، بيت الحكمة (1988).
- [16] M.T. Soltani," Elaboration et étude de nouveaux matériaux pour Application Optronique dans les systèmes Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-M<sub>2</sub>O-XO", Thèse doctorat. Université Biskra, (2005).
- [17] B. Sonia, "Synthèse et étude de la recristallisations verres ternaires Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>O-MoO<sub>3</sub>", Mémoire Master, Université Biskra, (2013).
- [18] W. Fertas, "Etude structurale des verres quaternaires à base de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ", Mémoire Master, Université Biskra, (2013).
- [19] S. Houhou, "Caractérisation spectroscopique et chimico-physique des ions de Nickel dans les verres de composition Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- K<sub>2</sub>O-MoO<sub>3</sub>", Mémoire de magistère, Université Biskra, (2012).
- [20] J. Portier, Les matériaux non cristallins, pages WEB.
- [21] عبد ناصر صالح هادي "تأثير أكسيد الأنتيموان علي الموصلية الحرارية لمادة الحرارية لمادة بوليمرية مقواة بألياف زجاجية", المجلة العراقية للهندسة الميكانيكية وهندسة المواد, المجلد 11, العدد 3, (2011).



## الفصل الثاني

العمل المخبري والتقنيات  
المستخدمة في الدراسة

## II -المقدمة :

في هذا الفصل سوف ندرس العمل التجريبي لتحضير عينات زجاجية بنظام معين مع ذكر العناصر الكيميائية والاكاسيد المستعملة وذكر الادوات المستخدمة وكذلك مختلف التقنيات والأجهزة المستعملة في دراسة الخصائص الحرارية (DSC) والخصائص البصرية (UV.IR) والميكانيكية كيفية عملها.

## 1-II العمل التجريبي :

## 1-1-II المواد الكيميائية الأولية المستخدمة :

المواد المستخدمة في تصنيع العينات الزجاجية على شكل مسحوق وتتميز بنقاوة عالية.

. أكسيد الانتيومان  $Sb_2O_3$

. كربونات الليثيوم  $Li_2CO_3$

. أكسيد التنغستن  $WO_3$

. أكسيد الرصاص  $PbO$

الجدول (1-II): يوضح الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد المستعملة لتحضير العينات الزجاجية.

التقاوة (%)	الكثافة (g/cm <sup>3</sup> )	درجة الانصهار (°C)	الكتلة المولية (g/mol)	مواد البداية	
99.999	5.2	656	291.42	$Sb_2O_3$	أكاسيد مشككة
99.998	2.11	720	73.88	$Li_2CO_3$	أكاسيد المغيرة
99.998	7.16	1473	231.85	$WO_3$	اكاسيد الوسيطية
99.999	9.53	888	267.21	$PbO$	

## II-1-2 اختيار بوتقة :

اختيار البوتقة يعتمد على عدة معايير خاصة بتراكيب الزجاج أي طبيعة المركبات المستخدمة ودرجة حرارة ذوبانها ووقت انصهارها (أكسيد الانتيومان، أكسيد الرصاص، أكسيد تنغستين، كربونات الليثيوم) وأيضا تفاعل هذه المركبات مع البوتقة نفسها، ويتم إجراء هذه التراكيب في عدة أنواع من البوتقات منها:

✚ **بوتقة بريكس (أنابيب زجاج السوداء والجير):** هذا النوع من البوتقات يستخدم عادة في مرحلة

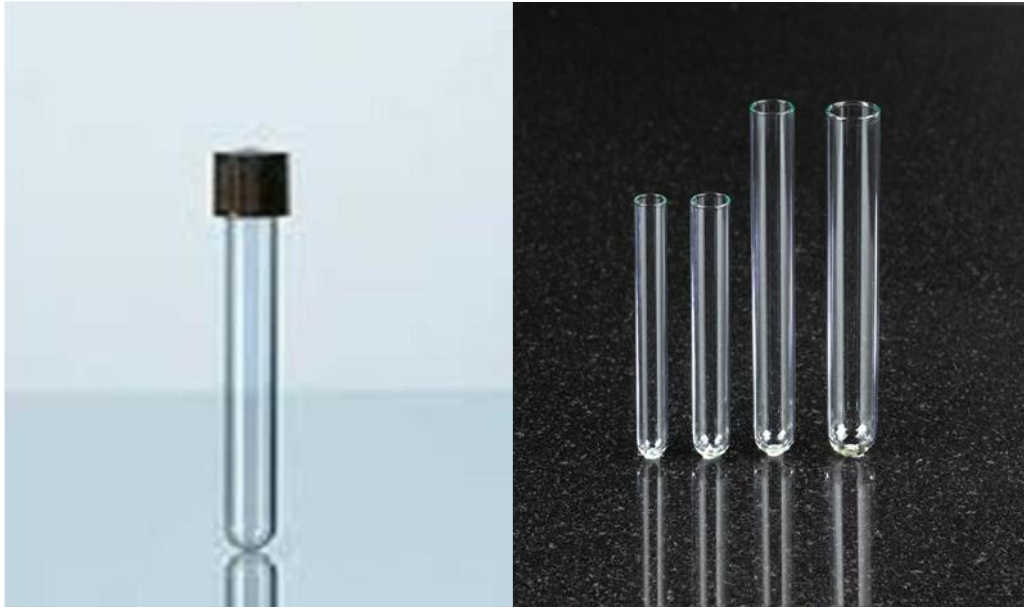
استكشاف المناطق الزجاجية الجديدة يتم تشويهه أنابيب السوداء والجير أثناء تحضير العينات الزجاجية ويتم التخلص منها بعد الاستعمال مباشرة (غير صالحة مرة أخرى).

✚ **بوتقات السيليكا برو:** إذا لم يتم انصهار الخليط فإننا سوف نستخدم هذا نوع من البوتقات وفقا للتركيب

الزجاج، أي درجة حرارة ذوبان الخليط ووقت الانصهار، والتي يمكن لها تحمل درجة انصهار أعلى من 1200 درجة مئوية، تستعمل بوتقات السيليكا أكثر من مرة ويتم تنظيفها محلول الماء أو حمض الهيدروفلوريك.

✚ **بوتقات الكوارتز:** درجة حرارة 1670 درجة مئوية في جميع الحالات يجب أن تكون البوتقة

المستخدمة تملك مقاومة كيميائية جيدة [1].



الشكل (II-1): بوتقات البريكس السيليكا.

## II-1-3 تحضير العينات الزجاجية:

يتم أولاً وزن المواد الكيميائية وفق للتركيبات المختارة  $Sb_2O_3$ ,  $WO_3$ ,  $Li_2CO_3$ ,  $PbO$  وبعد القيام بعملية الوزن يتم خلط الأكاسيد مع بعضها البعض جيدا حتى يتجانس الخليط ثم نضع الخليط داخل بوتقة سيليكا برو حيث يكون وزن الخليط بين 3 و 5 غرام.



الشكل (II-2): صور فوتوغرافية لميزان الدقة من نوع KERN .

### 1-الانصهار و المجانسة :

نقوم بتسخين الخليط بوضع البوتقة فوق النار على ارتفاع مناسب من لهب الموقد بدرجة حرارة تتراوح بين (750 إلى 900 درجة مئوية) لمدة (5 إلى 10 دقائق) مع التحريك حيث تخضع التركيبة لتحويلات معقدة مختلفة: تفكك الكربونات مع إطلاق ثاني اكسيد الكربون، يمكن رؤية الحمام المنصهر من خلال البوتقة حيث يحتوي على العديد من فقاعات الغاز المحصورة للقضاء عليها، ننتقل إلى عملية المعالجة (التكرير) للحفاظ على الخليط المنصهر باحترام الوقت اللازم وذلك بالتحريك الميكانيكي الذي يؤدي إلى التجانس والتفريغ مع إزالة أي بودة عالقة على حواف البوتقة.



الشكل (II-3): صورة فوتوغرافية لموقد.

## 2-عملية التبريد:

يتم الحصول على عينات الزجاجية من خلال عمليتين:

- ✓ يسكب السائل المنصهر على صفيحة نحاسية مباشرة في درجة حرارة الغرفة، الزجاج وهو في شكل حبات صغيرة متفاوتة في القطر، في بعض الأحيان يتم ضغط عليها بواسطة مطرقة من النحاس لزيادة سرعة التبريد يكون والزجاج المتحصل عليه على شكل ورقة (0.5مم).
- ✓ يسكب السائل المنصهر في قوالب نحاسية مسخنة على صفيحة في درجة قريبة من درجة الحرارة Tg ثم يتم إدخال القوالب في الفرن بنفس درجة حرارة الصفيحة حيث تكون درجة حرارة الفرن والصفيحة هي بتقريب Tg-10 (درجة حرارة الفرن المستخدمة في هذه التجربة هي 300 درجة مئوية لمدة 6 ساعات) فنحصل على عينات زجاجية كما هو مبين في الشكل (II-5).



الشكل (II-4): صورة فوتوغرافية من NABERTHERM (Tmax 1300°C).



الشكل (II-5): صورة فوتوغرافية توضح عينات الزجاج بعد اخراجهم من الفرن.

**II-1-4 الصقل (تلميع عينات الزجاج):**

تتطلب القياسات المرنة والبصرية عينات مصقولة بشكل جيد للغاية خصوصا أسطح متوازية جدا وقد تم صقل جميع العينات الزجاجية يدويا باستخدام آلة الصقل الموضحة في الشكل (II-6) وذلك باستخدام أوراق كاشطة متدرجة من أحجام جسيمات مختلفة على التوالي " 400 و " 800 و " 1200 " من (الأكثر خشونة إلى الأنعم) يتضمن التلميع وضع العينة على قرص الدوران المغطى بالورق الكاشط مع سكب الماء تدريجيا حتى نتحصل على عينات زجاج صافية شفافة متوازية السطوح.



الشكل (II-6): صورة فوتوغرافية لآلة الصقل من نوع Minitech 233 Megapol Pressi.

**II-2 طرق وتقنيات المعاينة:****II-2-1 الخصائص الحرارية:****II-2-1-1 التحليل الحراري بواسطة مسعر المسح الحراري (DSC):**

هي إحدى تقنيات التحليل الحراري يتم فيها قياس اختلاف التدفق الحراري بين بوتقة العينة المراد فحصها والبوتقة المرجعية الفارغة، حيث يحصل للعينة المراد فحصها تغيرات في حالتها وتحولات حرارية ناتجة عن عمليات امتصاص وإطلاق للحرارة جراء عمليتي التسخين والتبريد.

ويتألف جهاز مسح التبايني من ثلاث وحدات رئيسية: الأولى وحدة الفرن، والثانية وحدة حمل العينة والمادة المرجعية والتي تكون فارغة الموصلين بالحاسب الي لتسجيل المنحنيات المطلوبة اما الثالثة فهي وحدة حجرة التفاعل التي تتيح اجراء التحليل في وجود غاز الارغون ويتم اجراء معايرة للجهاز قبل استخدامه في عمليات تحليل العينات وذلك باستعمال مواد قياسية مجهزة من قبل الشركة معروفة نقاط انصهارها [2].

## 1-1-1-2-II مبدأ عمل الجهاز المسح التبياني (DSC):

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

✚ نقوم بوزن العينة المراد إجراء الاختبار عليها باستخدام ميزان بدقة 0.1 مغ وتتروح كتلتها من 30الى 50 مغ.

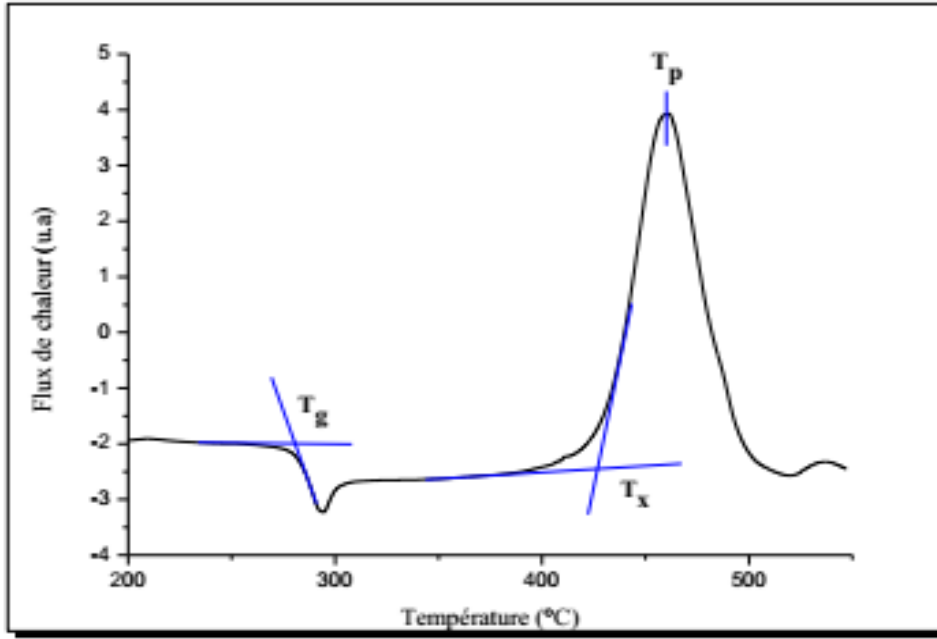
✚ نضع على الحامل المعدني للعينات بوتقتين من الألمنيوم بحيث تكون الأولى فارغة والثانية تحتوي على المادة المراد اختبارها.

✚ نفتح صمام غاز الأرجون (يستخدم كغاز حامل لمنع حدوث أكسدة للعينة).

✚ نحضر الإدخالات المطلوبة (سرعة التسخين ودرجة الحرارة البدائية ودرجة النهائية) للبرنامج المتحكم بالجهاز 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 temperature ومعدل التدفق الحراري Heat Flow مع الزمن [3].

إن المنحنى التفاضلي للعينة يعطينا درجات الحرارة المميزة للزجاج منها: نقطة الانصهار  $T_f$  ودرجة حرارة تبلور عند الذروة  $T_p$  ودرجة حرارة بداية التبلور  $T_x$  وكذلك درجة حرارة التحول الزجاجي  $T_g$  تمر المادة بطور الانتقال الزجاجي (الانتقال من حالة الصلب الي الحالة السائلة عند درجات حرارة معينة) وهذا ما يجعل تحديد درجة حرارة الانتقال الزجاجي  $T_g$  صعباً نوعاً ما. فنستخدم طريقة معروفة لتحديد  $T_g$  تدعى طريقة المماسات وهي موضحة في الشكل (7-II)



الشكل (II-7): يوضح منحنى DSC.

#### II-2-1-1-2 جهاز مسعر المسح التبايني (DSC):

يستخدم في التحليل الحراري الجهاز المستعمل في دراسة "LABSYS evo" المجهز من شركة SETARAM والموجود في مختبر LPPNM بجامعة بسكرة حيث يتميز هذا الجهاز بحساسية وقدرة تحليل عالية فائقة الدقة وقد تمت القياسات في درجة حرارة الغرفة كما هو موضح في الشكل (II-8).



الشكل (II-8): جهاز مسعر المسح التبايني (DSC).



## II-2-1-2-2-1-2 معامل التمدد الحراري:

التمدد الحراري لمواد هو نتيجة مباشرة لاستطالة الروابط بين الذرات الناتجة عن زيادة في درجة الحرارة، وفي حالة الزجاج خاصة تعتبر دراسة التمدد الحراري مثير للاهتمام ذلك من اجل تطوير الاليف البصرية ومعرفة التمدد البنيوي لزجاج. ويتم استمالة التمدد الحراري بواسطة معامل التمدد الخطي  $\alpha$  الذي يعتمد على قياس تغير في طول العينة ودرجة حرارتها كذلك وفقا للعلاقة:

$$\alpha = \frac{L - L_0}{L_0 \Delta T} \quad (1-II)$$

L : طول العينة عند درجة الحرارة T

L<sub>0</sub>: طول العينة عند درجة الحرارة المحيطة

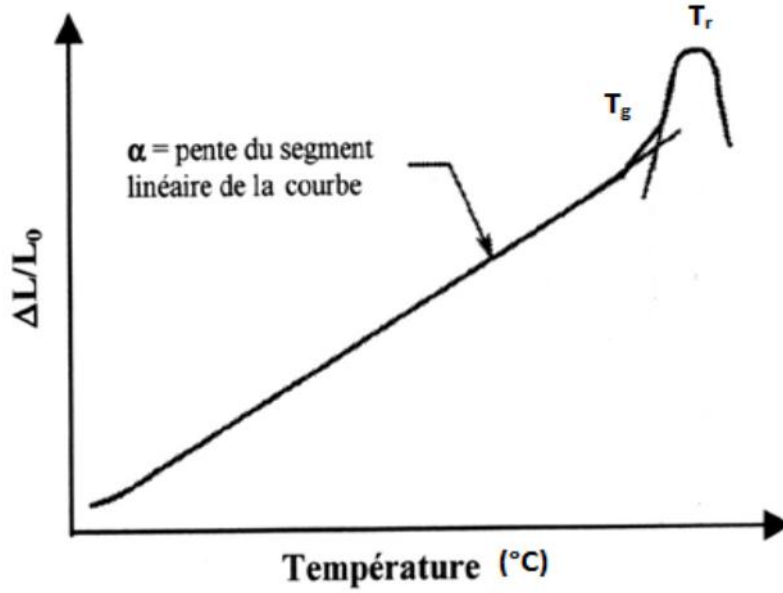
$\Delta T$  : الفرق في درجة الحرارة T و درجة الحرارة المحيطة

ان معرفة هذه القيمة الفيزيائية يستطيع الزجاج مقاومة الصدمات الحرارية ومن ناحية فانه يؤثر على قيمة المعامل  $dn/dT$  الذي يقيس تغير معامل الانكسار مع درجة الحرارة. والإشارة المهمة انه كلما انخفض معامل التمدد الزجاج زادت مقاومته للصدمات الحرارية.

II-2-1-2-2-1-2-1-2 المبدأ التجريبي لقياس  $\alpha$ :

تم اجراء قياسات التمدد باستخدام محلل حراري ميكانيكي " TMA 2940: Thermal Analysis Instruments. " وفق عناية خاصة في تحضير العينات الي يجب ان يكون لها وجهان متوازيان تماما تكون أسطوانية الشكل بقطر 5-10 mm وارتفاع 4-8mm. يتم وضع العينة علي منصة ويتم قياس سمكها الأول باستخدام مسبار (من السيليكا) ثم تسخين المجموعة (المسبار والعينة) تدريجيا بمعدل ثابت قدره 4 درجات مئوية في دقيقة وتحت حمولة منخفضة 0.1N و تحت غاز خامل من الارغون (Ar) بين درجة حرارة الغرفة تصل الي  $T=T_g-10^\circ C$ . اثناء التسخين يتم متابعة حركة المسبار الذي يضل علي اتصال دائم مع العينة تتوافق هذه الحركة مع استطالة العينة تحت تأثير ارتفاع درجة الحرارة. يتم التعبير عن النتائج بحيث معامل التمدد الحراري المتوسط للانحدار للقسم الخطي للمنحني المسجل المقابل لتغير الاستطالة  $(L-L_0)/L_0$  كدالة لدرجة الحرارة وذلك مع خطأ يبلغ حوالي :

$$. [4] \pm 2 \times 10^{-7} K^{-1}$$



الشكل (9-II): منحنى التمدد لزجاج بدرجات الحرارة المميزة.

$T_g$  : درجة حرارة الانتقال الزجاجي المتمد.

$T_r$  : درجة حرارة التلين المتمد.

## 2-2-II الخصائص البصرية:

### 1-2-2-II التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-vis):

تميز مجالات التحليل الطيفي عموماً حسب نطاق أطول الموجات التي تنجز فيها القياسات ومن بين هذه المجالات يمكننا ان نميز: الأشعة فوق البنفسجية المرئية، الأشعة تحت الحمراء والموجات الدقيقة... الخ وقصد تحقيق دراسة الخصائص البصرية للزجاج نستخدم تقنية قياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة فوق البنفسجية وفي المجال المرئي بحيث تعتبر تقنية لتحديد الخصائص الضوئية ويعتمد مبدأ هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها. جزء من الشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة، عندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية فإن الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الإلكترونية للزجاج مما ينتج عنها انتقال للإلكترونات من مستوى طاقي أقل إلى مستوى طاقي أعلى، وهذا ما يدعي بالإثارة الإلكترونية.

تردد الشعاع الممتص يرتبط بالطاقة يعطي بالعلاقة:

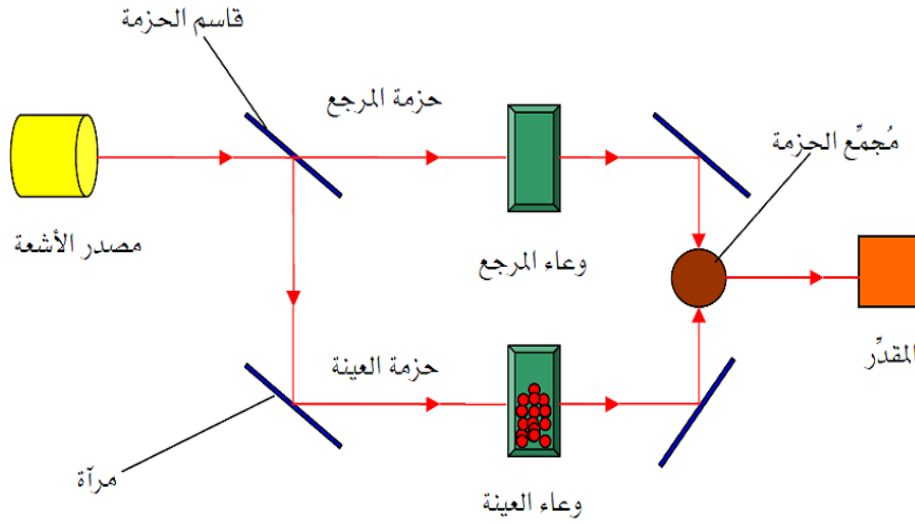
$$E_g = hc / \lambda \quad (2-II)$$

حيث تقع هذه التحولات الإلكترونية في (350nm - 800nm) والأشعة فوق البنفسجية بين (200nm - 350nm) [5].

## II-2-2-1-1 مبدأ الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-vis):

يشتغل جهاز التحليل الطيفي وفقا لخطوات التالية:

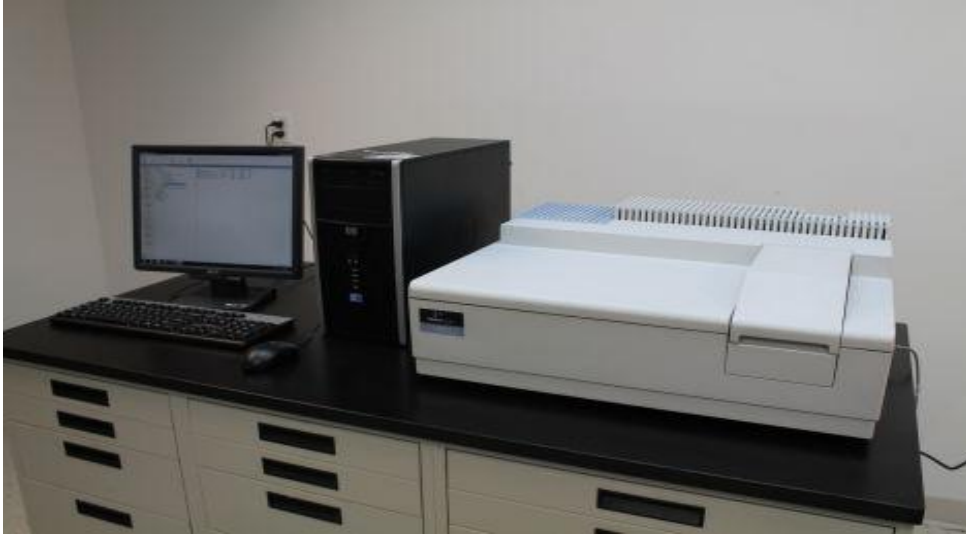
- ✓ ترسل ر حزمة من الأشعة انطلاقا من جهاز مضاعف الحزمة والذي يتكون أساسا من مصدر ضوئي مكون من مصباحين (التنغستن - الديوتريوم).
- ✓ تمر حزمة الأشعة الناتجة عبر موحد للطول الموجة فتنتج حزمة من الفوتونات في كل مرة لها طول موجي.
- ✓ توجه هذه الحزمة من الفوتونات نحو مرآة نصف عاكسة لها لتتنقسم إلى حزمتين واحدة تمر عبر العينة والأخرى تمر عبر مرجع (يكون عادة من الزجاج).
- ✓ توجه الحزمتان نحو الكاشف لمقارنة النتائج ورسمها كما تبعا لطول الموجي [6]



الشكل (II-10): يوضح التمثيل التخطيطي للتحليل الطيفي في مجال فوق البنفسجي والمرئي.

## II-2-2-2-2 الجهاز المستعمل مطيافية الأشعة المرئية وفوق بنفسجية UV-visible:

اشتملت القياسات البصرية على قياس النفاذية (Transmittance) وتحديد الانتقالات الإلكترونية لمدى الأطوال الموجية وذلك باستعمال جهاز Perkin Elmer lambda 35UV/Vis الموجودة بمختبر "LPPNM" بجامعة بسكرة. يستعمل هذا الجهاز في قياسات البصرية وقياس النفاذية وذلك ضمن درجات حرارة الغرفة.



الشكل (II-11): جهاز Perkin Elmer lambda35UV/Vis .

### II-2-2-2 التحليل بمطيافية الأشعة تحت الحمراء (FITIR):

ان الأشعة تحت الحمراء هي أمواج كهرومغناطسية حرارية التوليد من اجسام والجزيئات الساخنة [7] حيث طاقة الأشعة تحت الحمراء لا تكفي لإحداث اثاره الكترونية في معظم المواد الا انها كافية لإحداث اهتزازات مطاطية وانثناءات في الروابط داخل البلورات .جميع الروابط تستجيب لهذا المقدار من الطاقة لتحدث فيها اهتزاز لذلك تمتص في منطقة تحت الحمراء بشرط ان يؤدي الامتصاص الي التغير في العزم القطبي. وهذه الاهتزازات مكتمة وحدثها يعني ان المركب يمتص طاقة تحت الحمراء في جزء معين من الطيف وينقسم مجال الأشعة تحت الحمراء الي ثلاث مناطق وهي [5] :

الأشعة تحت الحمراء القريبة: وتعمل في المدى ( $12000-4000\text{cm}^{-1}$ )

الأشعة تحت الحمراء المتوسطة: تعمل في المدى ( $4000-200\text{cm}^{-1}$ )

الأشعة تحت الحمراء البعيدة: تعمل في المدى ( $200-10\text{cm}^{-1}$ ) [7]

تجري اغلب التحليلات الطيفية في منطقة تحت حمراء الوسطي من اجل اطوال الموجات ( $200-4000\text{cm}^{-1}$ ) حيث توافق هذه المنطقة مجال طاقة اهتزاز اغلب جزيئات المادة فمن الممكن استنتاج مجموعة معلومات كافية لتحديد بنية الجزيئة المدروسة [5]. ويمكن حساب مقدار التردد الممتص من قبل الجزيئات او المواد باستخدام قانون هوك [7]:

$$\lambda = \rho \pi c \sqrt{\frac{\mu}{k}} \quad (3 - II)$$

C : سرعة الضوء في الفراغ

$\mu$ : الكتلة المختزلة للهاز

k: ثابت قوة الربط

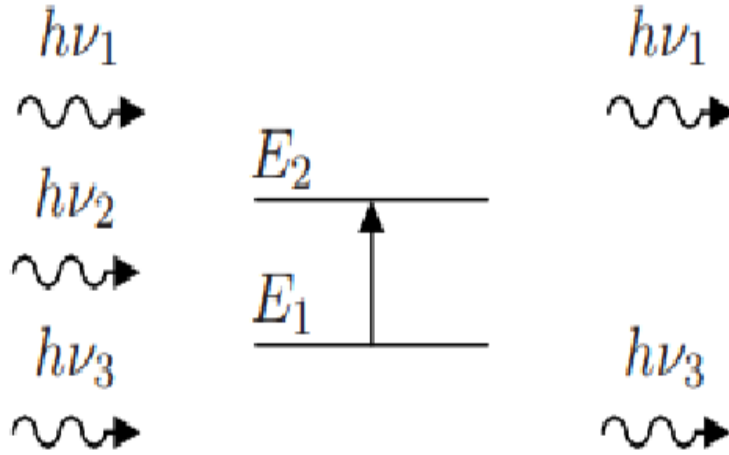
### II-2-2-2-1 مبداء مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

ان جزيئات المادة تهتز طبيعيا حول موضع توازنها لكن هذه الاهتزازات بسعات ضعيفة جدا فعندما تسلط على المادة اشعة تحت الحمراء فان:

جزيئات المادة يحدث لها تجاوب مع تواتر الفوتون الوارد فاذا كان تواتر هذا الفوتون موافق لتواتر اهتزاز النمط الاهتزازي العادي للجزيء، فيمتص هذا الفوتون وعندها يصبح الجزيء في الحالة المثارة.

تجدد الإشارة ان طاقة الفوتون  $h\nu$  مساوية لطاقة انتقال الجزيء من حالة أساسية  $E_1$  الي حالة مثارة  $E_2$  اي  $(E_2 - E_1) = h\nu$ .

يؤدي امتصاص الفوتونات الي ظهور الروابط بين الذرات وبما ان كل نمط اهتزاز يوافق حركة وحيدة للجزيء إذا يوجد توافق بين تواتر الاشعاع الممتص وبنية الجزيء [8].

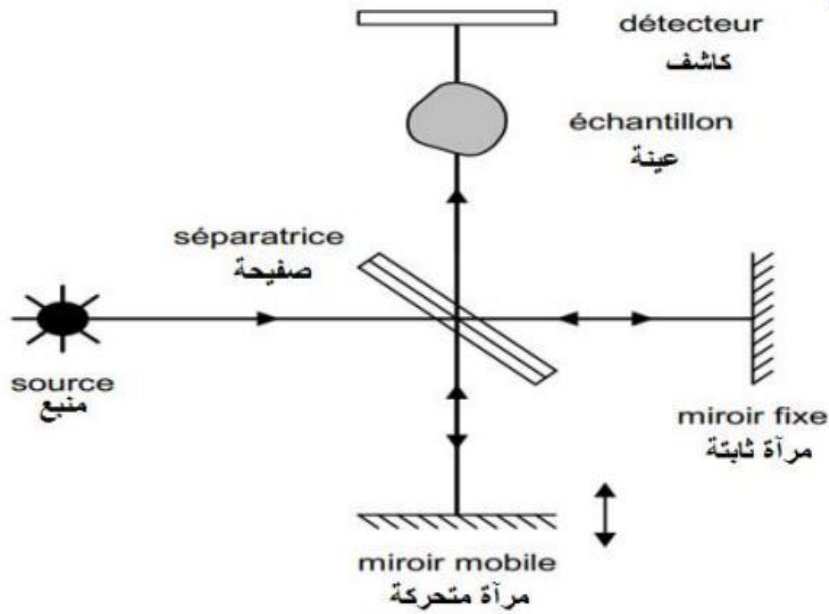


الشكل (II-12): امتصاص الأشعة تحت الحمراء.

## II-2-2-2-2 كيفية عمل الجهاز:

يعتمد الجهاز على العمل التالي:

- يرسل مصدر الضوئي حزمة ضوئية
- توجه الحزمة الضوئية بواسطة موشور الي حزمتين احدهما توجه لمرآة ثابتة والأخرى لمرآة متحركة
- يتم تجميع هاتين الحزمتين في نفس المسبار ليمر على العينة المراد تحليلها تعبر الكاشف وتحولها الي إشارة رقمية بواسطة الكاشف.
- يتم حساب تحويل فورييه (عملية تحويل رياضي) فنحصل على طيف انعراج يمثل العدد الموجي بدلالة لامتناصص [9] .



الشكل (II-13): مخطط مطيافية الأشعة تحت الحمراء.

## II-2-2-2-3 جهاز الأشعة تحت الحمراء (FTIR):

تم استعمال جهاز مطيافية اشعة تحت الحمراء من نوع Perkin Elmer المجهد من طرف شركة " Perkin Elmer FT-IR Spectrum two " كما موضح في الشكل (II-12):



الشكل (II-14): Perkin Elmer FT-IR Spectrum .

وهو جهاز يستخدم لقياس طيف الامتصاص يمتلك طول موجي من  $400 \text{ cm}^{-1}$  الي  $4000 \text{ cm}^{-1}$  حيث يمكن اجراء تحليل اشعة تحت الحمراء بسرعة ودقة وثقة وضمن جودة المواد الخاصة بك (صلبة، سائلة، غازية) والموجود في مختبر "LPPNM" بجامعة بسكرة في درجة حرارة الغرفة وكانت تهيئة العينات الزجاجية علي شكل أقراص صلبة داخل الجهاز .

### II-2-3 الخصائص الميكانيكية:

#### II-2-3-1 اختبار أمواج فوق الصوتية:

الموجات فوق الصوتية هي موجة صوتية تتراوح بين 20KHz و 1GHz والتي تقع خارج نطاق حاسة الاذن البشرية [4] حيث يعد من اهم التقنيات المطبقة لاختبار سماكة المواد والكشف عن العيوب العميقة للمادة وهي تعمل بالنفس الطريقة التي تعمل بها الرادارات أي النبضات والصدى [2].

#### II-2-3-1-1 معدات المستخدمة:

مولد نبض كهربائي يوفر إشارة البدء كهربائية وهو متصل بمسبار فوق صوتي Panametrics «5800» وله راسم الذبذبات الرقمية «Hewlett-Packard» مسبار الموجات فوق الصوتية له وظيفتان رئيسيتان هما تحويل الإشارة الكهربائية الي موجة فوق صوتية والتقاط الموجات فوق الصوتية المنعكسة وتحويلها الي إشارات كهربائية. مجسمات المتاحة لنا هي محولات الموجة الطولية لترددات مختلفة ومحولات الموجات المستعرضة بترددات مختلفة. يستخدم راسم الذبذبات الرقمي لعرض إشارة

البدء الكهربائية والاشارات الكهربائية المقابلة للأصداء نحن نتحدث عن مخطط الصدى. حيث تسمح القدم القنوية بقياس دقيق لسمك العينات التي تم تحليلها.

### II-2-1-3-2 مبداء العمل وتشغيل الصدى:

يقوم المولد بتزويد النبضات الكهربائية ينتقل هذا النبض الي مسبار الذي يحوله الي موجة فوق صوتية طولية او عرضية ذات تردد محدد. يتم وضع المسبار في تأثير الطبيعي على شريحة المواد التي نرغب في دراستها. تنعكس الموجة الناتجة عن المادة ويلتقطها المسبار الذي يقوم بنسخها الي إشارة كهربائية مسجلة بواسطة ذبذبات. لذلك فان الموجات فوق الصوتية تسمح بتصوير ذروة الانطلاق الكهربائية ولأصداء المختلفة المتولدة. يمكننا ملاحظة ان سعة الصدى تزداد الي أقصى حد ثم تتناقص وهذا ما يفسره حقيقة الاثارة و ثم إزالة الاثارة التدريجية للكهرباء لانضغاطية. يمنحنا راسم الذبذبات إمكانية قياس للأوقات التي تفصل بين مختلف الصدى وهذا ضروري لحساب سرعات انتشار الموجة في المادة:

$$V=2e/\tau \quad [4]$$

### II-3-1-3-2 حساب معاملات المرنة:

يمكن حساب معاملات المرنة E و G و K و  $v$  من سرعات انتشار الموجات الطولية  $V_L$  والعرضية  $V_T$  وفقا لما يلي:

#### \*معامل يونغ E:

ويعرف معامل يونغ باسم معامل الشد، هو مقياس لصلابة من مادة مرنة الخواص. ويعرف بأنه نسبة الإجهاد ذو محورين على انفعال ذو محورين في نظام مرن ويمكن اعطائه بالعلاقة التالية [2]:

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

#### \*معامل القص G:

او ما يسمى معامل لانزالق ويتعلق معامل القص باستجابة انفعال الجسم للإجهاد القص، الذي يعمل على تغيير الشكل دون تغيير الحجم [2]:

$$G = \rho V_T^2 \quad (5-II)$$



**\*معامل الحجمي K:**

يصف المعامل الحجمي استجابة انفعال المادة إلى الضغط الهيدروستاتيكي الذي يعمل على تغيير في الحجم دون تغيير الشكل ويطبق الاجهاد على جميع الاطراف، وهذا يؤدي الى ضغط يحدد المعامل الحجمي ب علاقة [2]:

$$K = \frac{p}{3} (3V_L^2 - 4V_T^2) \quad (6-II)$$

**\*معامل الطولي L:**

يتم حساب المعامل الطولي الذي يعبر عن استطالة العينة تحت تأثير الاجهاد المطبق من العلاقة [2]:

$$L = \rho V l^2 \quad (7-II)$$

**\*معامل بواسن v:**

وهي خاصية مادية هامة تستخدم في تحليل المرونة من المواد، عندما يتم ضغط مادة في اتجاه واحد فإنه يميل عادة للتوسع في غيرها من اتجاهين عمودي على اتجاه الضغط وتسمى هذه الظاهرة تأثير بواسن وهي النسبة بين الانكماش العرضي والاستطالة النسبية وتعطي بالعلاقة [2]:

$$v = \frac{V_L^2 - V_T^2}{2(V_L^2 + V_T^2)} \quad (8-II)$$

مع العلم ان جميع المعاملات تعطي ب [GPa].

$V_L$ : سرعة لانتشار الطولي [m/s].

$V_T$ : سرعة لانتشار العرضي [m/s].

$\rho$ : الكثافة [g/cm<sup>3</sup>].

### II-2-3-2 الكثافة:

تعرف الكثافة على انها كتلة المادة في وحدة الحجم وهي ليست خاصية رئيسية ولكنها ذات أهمية علمية كبيرة لان معرفتها أساسية لحساب الخصائص الأخرى. هناك عدة طرق لتحديد الكثافة وأكثرها استخداما هي دافعة ارخميدس.

### II-2-3-2-1 طريقة دافعة ارخميدس:

يتم وزن عينة في الهواء ( $M_{air}$ ) ثم يتم وزنها وهي مغمورة في الماء المقطر ( $M_{eau}$ ) العينة المغمورة في الماء المقطر تخضع ل دفع ( $M_{air} - M_{eau}$ ) متناسبة مع حجمها تعطي كثافة العينة بالتعبير:

$$\rho = \frac{M_{air} \times \rho_{eau}}{M_{air} - M_{eau}}$$

(9-II)

$M_{air}$  : كتلة العينة في هواء.

$M_{eau}$  : كتلة العينة في الماء المقطر.

$\rho_{eau}$  : كثافة الماء المقطر.

يعرف الحجم المولي على انه الحجم الذي يشغله واحد مول من ايونات الزجاج ويمكن إيجاده من خلال قياس كثافة العينات وتطبيق العلاقة:

$$V_M = \frac{M}{\rho}$$

(10-II)

$M$  : كتلة المولية الزجاج.

### II-3-3-2 اختبار فكرز :

صلادة الزجاج هي قابلية الزجاج على تحمل للخدش والاختراق بواسطة مواد اخري أكثر صلابة، حيث تم استخدام طريقة فكرز لقياس صلادة العينات الزجاجية التي لدينا.



**P:** الحمل (N).

**S:** مساحة البصمة ( $\text{mm}^2$ ).

**d:** القيمة الحسابية المتوسطة لقطرين  $d_1$  و  $d_2$  لقطري البصمة.

**$\theta$ :** قيمة الزاوية في الجزء العلوي من الماس ( $136^\circ\text{c}$ ).

**H<sub>v</sub>:** صلادة فكرز.



الشكل(II-16): Microduromètre Matsuzawa MXT 70.

## المراجع:

- [1] M. Hamzaou, "Verres d'oxydes lourds à base de  $Sb_2O_3$  exploration Caractérisation physico-chimiques et application à l'amplification optique ", Thèse de Doctorat, Université Biskra, (2013).
- [2] مهيري سبتي، "العلاقة بين درجة الحرارة التحول الزجاجي ومختلف معاملات المرونة هالوجينوفوسفاتي"، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة، (2016).
- [3] ك. صبانا صيف، "تحضير وتوصيف بوليمير متألق"، المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا سورية، مذكرة ماجستير، (2015).
- [4] M. Baazouzi, "Elaboration et caractérisation des verres d'oxydes à indice de réfraction complexe pour application dans l'optique non linéaire", Thèse de Doctorat, Université Biskra, (2014).
- [5] شدالة خديجة، "دراسة الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) مطعمة ب (La) مرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري"، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة، (2016)
- [6] R. Jurgen, M. Arendt, "Introduction to Classical and Modern Optics, fourth edition", Published by Prentice-Hall Inc, (1995).
- [7] رحيم احمد علي، "تحضير ودراسة بعض الخصائص الفيزيائية لأغشية Cd<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O الرقيقة"، مذكرة ماجستير، جامعة ديالي، (2014).
- [8] S. Mrabet, O. Kamoun, A. Boukhachem, M. Amlouk, T. Manoubi, "Some Physical Investigation On Hexagonal-Shaped Nan Rods of Lanthanum-doped ZnO", Journal of Alloys and Compounds, 648, (2015).
- [9] Faheem Ahmed, Shalendra Kumar, nishatArshi, M.S. Anwar, Bon Heumkoo, changyu Le, "Doping effects of Co<sup>2+</sup> ions on structural and magnetic properties of Zn nanoparticles", microelectronic engineering: [www.elsevier.com/locate/cap](http://www.elsevier.com/locate/cap)

## الفصل الثالث

### النتائج والمناقشة

## III- المقدمة:

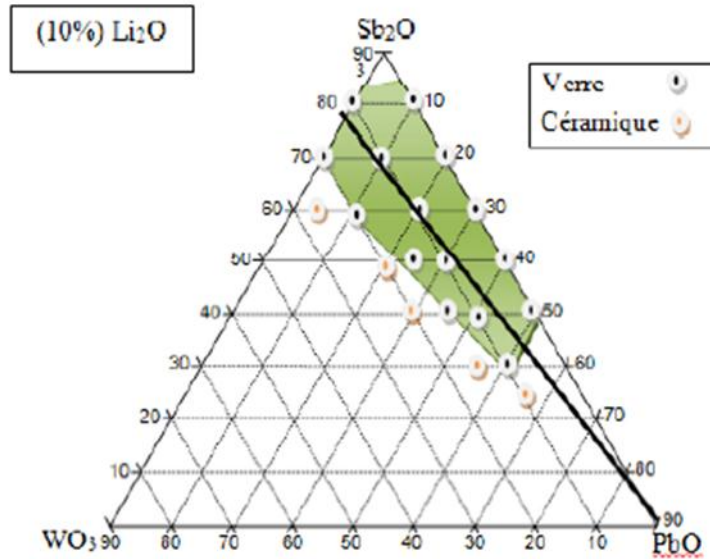
ما تزال الخصائص الزجاج هدفا لكثير من الدراسات، وهذه الخصائص تتعلق ببنية الزجاج وتركيبه لذلك يبدو من الضروري متابعة تطور هذه الخصائص وفقاً للتركيب من أجل استخراج القواعد العامة، والتي يمكن من خلالها إعطاء الزجاج خاصية المرغوبة عن طريق تعديل بسيط في تركيبه. وبذلك حولنا في هذا الفصل دراسة العينات الزجاجية لنظام الرباعي  $Sb_2O_3-10Li_2O-WO_3-x PbO$ .

حيث سنقوم أولاً بإعطاء نتائج الخواص الحرارية انطلاقاً من تحليل الحراري DSC ومعرفة تطور درجات الحرارة المميزة و ثم الخواص البصرية بقياسات النقل البصري في المجالات فوق البنفسجية والمرئية والأشعة تحت الحمراء وأخيراً قيم الخواص الميكانيكية: مثل الكثافة وصلادة ومعاملات المرونة.

## III-1 نظام الرباعي :

تم تحديد المجال الزجاجي لنظام  $(Sb_2O_3-10Li_2O-WO_3-xPbO)$  الموضح في الشكل (1-III).

حيث تم دمج العنصر الرابع الذي يساعد على تزيجج والاستقرار الزجاج وفي هذا العمل اختارنا الأكسيد القلوي هو  $Li_2O$ ، حيث تكون نسبته ثابتة تساوي 10mol% والأكسيد الأخرى متغيرة مما يؤدي الي ظهور مجالات زجاجية واسعة جدا تنتج نحو أكسيد الرصاص وتصل النسبة مولية ل  $PbO$  الي 40mol% تقريبا ويظل لون جميع الزجاج المركب مصفرا عمليا ولا يخضع لأي تغير نسبي في تكوين الزجاج بغض النظر عن العناصر القلوية.



الشكل (1-III): المجال الزجاجي لنظام الرباعي  $(Sb_2O_3-10Li_2O-WO_3-xPbO)$ .

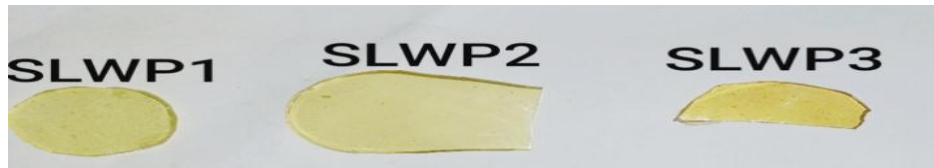
2-III النتائج والمناقشة:

1-2-III تركيب العينات المدروسة:

في سلسلة الزجاج ( $Sb_2O_3-10Li_2O-WO_3-xPbO$ ) حيث تكون نسبة  $Li_2O$  ثابتة وتساوي  $10(mol\%)$  في حين يظل معدل  $Sb_2O_3/WO_3=6$  ثابتا بينما يتراوح أكسيد الرصاص من  $10$  الي  $40(mol\%)$  أي:  $x=10,20,30,40$  ونرمز لتركيب المدروسة اختصارا ب SLWPN:  $Sb_2O_3$  يمثل S و  $Li_2O$  يمثل L، و  $WO_3$  يمثل W، و  $PbO$  يمثل P، بينما N يرمز الي ترقيم العينة حيث يوضح الجدول ادناه تركيب العينات المدروسة.

الجدول (1-III): النسبة المئوية لتركيب العينات المدروسة.

الرمز	PbO%	WO <sub>3</sub> %	Li <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %
SLWP1	10	11.43	10	68.57
SLWP2	20	10	10	60
SLWP3	30	8.57	10	51.43
SLWP4	40	7.14	10	42.86



الشكل (2-III): صورة فوتوغرافية لعينات الزجاجية لنظام ( $Sb_2O_3-10Li_2O-WO_3-xPbO$ ).

2-2-III الخصائص الحرارية :

1-2-2-III التحليل الحراري التفاضلي :

قمنا بقياس التحليل الحراري لمختلف العينات المدروسة بواسطة جهاز DSC فتحصلنا على نتائج المدونة في الجدول (2-III).

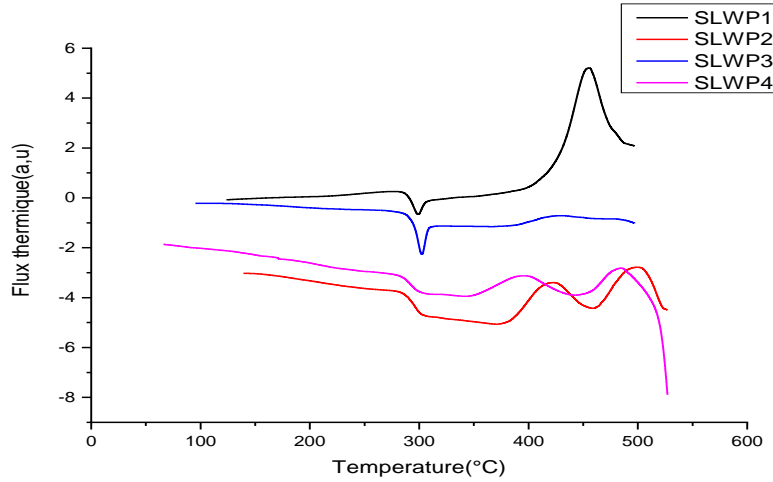
الجدول (2- III): قيم  $T_g$ ,  $T_x$  و  $(T_x-T_g)$  للعينات المدروسة.

العينة	Tg	Tx	Tp	Tx-Tg
SLWP1	288	423	455	135
SLWP2	286	382	421	96
SLWP3	291	385	428	94
SLWP4	286	350	394	64



يضم الجدول (2-III) درجات الحرارة المميزة: حيث تقدر دقة درجات الحرارة ب  $\pm 2$  درجة مئوية ان درجة حرارة الانتقال الزجاجي هي مقياس لدرجة الحرارة التي تصل فيها اللزوجة النظام:

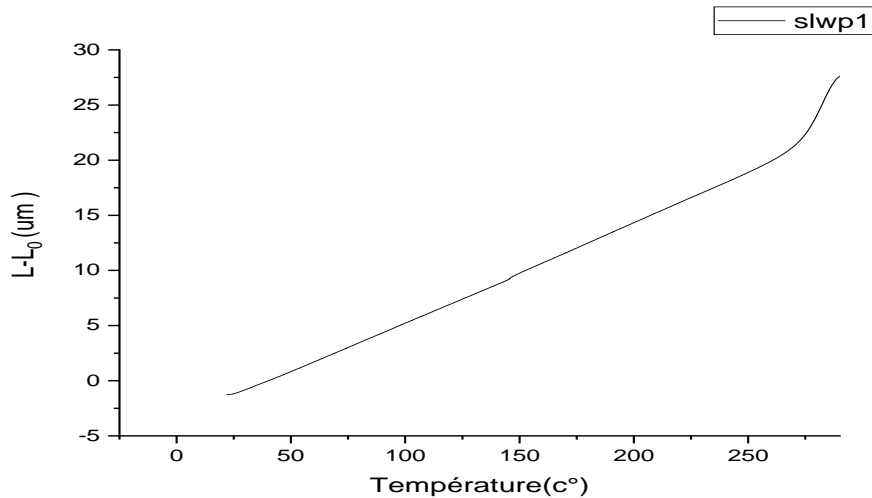
الي قيمة  $10^{+13}$  poises ترتبط قيمتها بصلاية الشبكة وتعتمد على درجة الترابط [1] وبالنظر لنتائج المحصلة عليها نلاحظ ان قيم Tg بتقريب ثابتة أي ان PbO ليس له تأثير كبير على درجة حرارة الانتقال الزجاجي، ونلاحظ أيضا ان جميع العينات تحتوي تقريبا على نسبة Tx-Tg أكبر من 100 درجة مئوية هذا يعني ان الزجاج مستقر حراريا دون التعرض لخطر التبلور. باستثناء الزجاج الذي يحتوي على نسب عالية من أكسيد الرصاص يكون غير مستقر حراريا.



الشكل (3-III): منحنيات DSC للعينات المختلفة لسلسلة (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10Li<sub>2</sub>O-WO<sub>3</sub>-xPbO).

III-2-2-2: معامل التمدد الحراري (TMA):

تم تجميع قيم معامل التمدد الخطي  $\alpha$  ودرجة حرارة انتقال الزجاجي Tg المستخلصة من منحنيات ATD معا في الجدول (3-III).

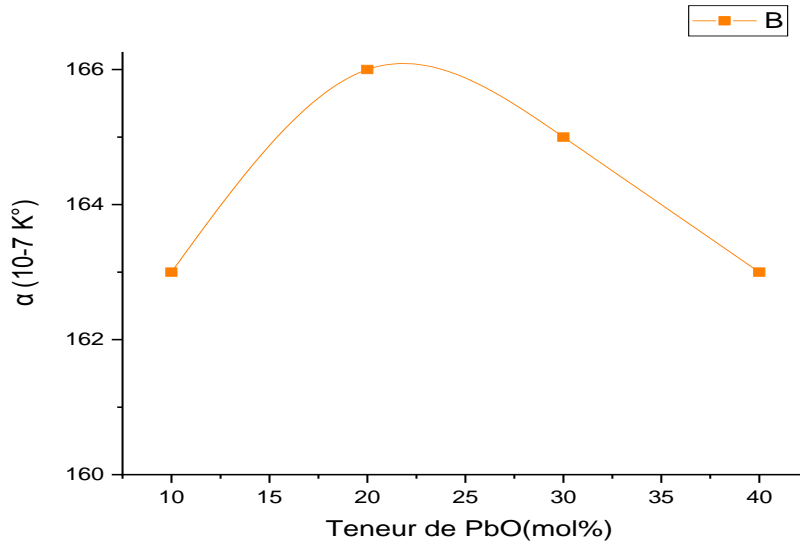


الشكل (4-III): منحنى تمدد الخطي لزجاج العينة SLWP1.

تتفق النتائج التي تم الحصول عليها فيما يتعلق بالمعاملات الخطية لتمدد الحراري ودرجات حرارة انتقال الزجاجي Tg ان هناك ارتباط تجريبي حيث ان القيمة  $Tg \alpha$  تقريبا ثابتة كما افاد Van [2]. ان Uitert ان المواد ذات المعامل تمدد الحراري المنخفض ولها دراجة الحرارة انتقال زجاجي عالية تتمتع بمقاومة عالية جدا للتغيرات في درجات الحرارة ويمكن ان تتعرض لصدمات حرارية كبيرة دون تدهور خصائصها الذاتية .

**الجدول (3-III):** قيم معامل التمدد الخطي ودرجة حرارة الانتقال الزجاجي لنظام المدروس .

العينة	$\alpha(10^{-7} k^{\circ})$	Tg(k°)	$Tg^2 * \alpha$
SLWP1	163	272	1.2
SLWP2	166	281	1.3
SLWP3	165	278	1.3
SLWP4	163	276	1.2



**الشكل (5-III) :** منحنى معامل تمدد الحراري وفقا لتركيز PbO .

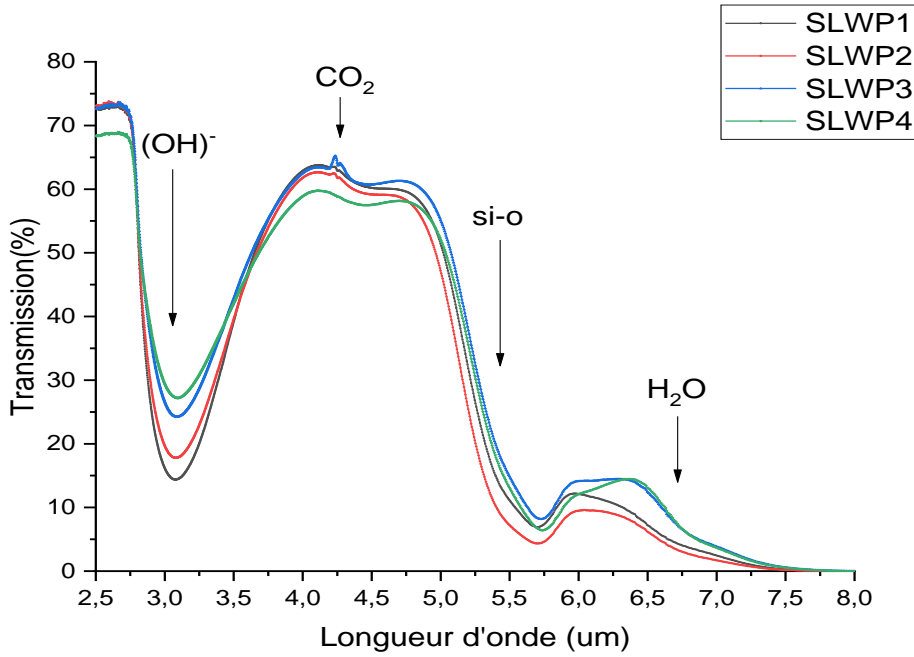
بالنظر الي منحنى السابق نري ان تمدد الحراري يزداد بشكل طفيف من 10 mol% الي 20 mol% من PbO ثم ينخفض مابعد هذه القيمة (مايزيد عن 20 mol % من PbO ) يتناقص معامل التمدد تدريجيا ويمكن ربط هذا بدور أكسيد الرصاص في بنية الزجاجية .حيث يرجع انخفاض  $\alpha$  الي زياد صلابة قوي الترابط ومعدل اشغال المكاني .كلما زاد معدل اشغال المكان في البنية مما يسمح بازاحة الجسيمات في الفجوات [3]. بقدر مايكون معامل تمدد منخفضا لذلك يكمن الاستنتاج انه بالنسبة لمستوي PbO اكبر من 20% mol فان الزجاج يكون روابط تساهمية لتشكيل لوحدات البنيوية  $[PbO]_4$ .

او تقوية الشبكة الزجاجية لأكسيد الانتومان بواسطة تكوين روابط Sb-O-Pb-O-Sb والتي تتجلي في زيادة الأكسجين رابط (سد الأكسجين) عن طريق توصيل اثنين من (أكسجين غير سد) ومن ناحية اخرى بالنسبة لمحتويات PbO اقل من 20% mol سيعمل أكسيد رصاص كمعدل للشبكة من خلال تكوين روابط Pb-O التي تكون اكثر ايونية و اقل صلابة من روابط التساهمية [1].

### III-2-3 الخصائص البصرية :

#### III-2-3-1 نفاذية لاشعة تحت الحمراء:

يرجع حد النقل بالأشعة تحت الحمراء المسمي بقطع ( multi phonon ) الي اهتزازات الروابط الكيميائية وتوافقيات الخاصة بهم .حيث تم اجراء القياسات الطيفية لاشعة تحت الحمراء في درجة حرارة الغرفة باستخدام جهاز المطيافية perkin Elmer الذي يغطي مجال الاشعة تحت الحمراء القريبة والمتوسطة والتي تعمل في مجال : 400 cm<sup>-1</sup> و 4000 cm<sup>-1</sup> ( 2.5 μm - 25 μm ) علي العينات ذات الوجوه المتوازية بسمك 1 و 2 مم.



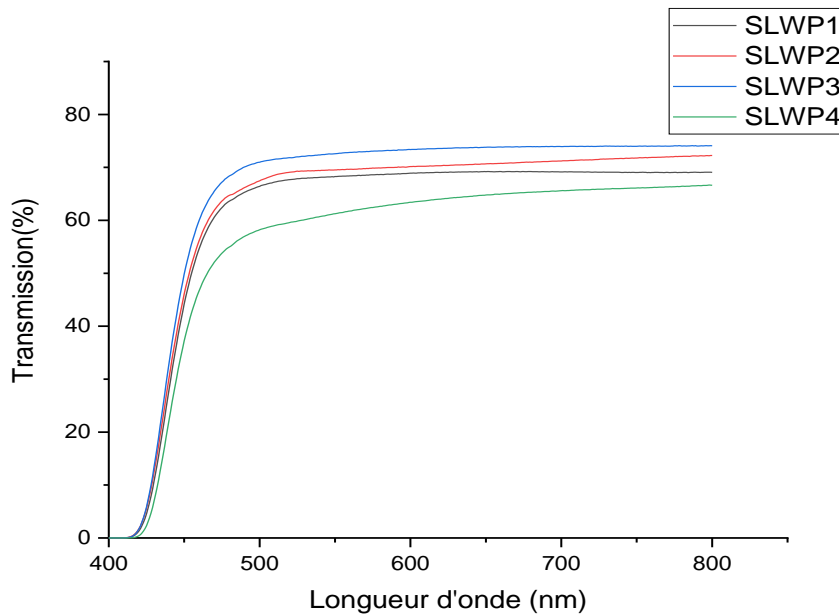
الشكل(III-6): منحنى طيف الاشعة ماتحت الحمراء لنظام المدروس.

هذا الزجاج شفاف الي غاية 7.5μm , طيف الانتقال لهذا نظام لديه أربعة عصابات امتصاص حيث العصابة اولي توجد في حوالي 3 μm وتعود الي اهتزاز مجموعات الهيدروكسيل من النوع O-H مما يشير الي وجود الماء في عينات الزجاجية وهذا راجع لاصلين مختلفين :الماء الذي تمتصه المواد الخام أولية و رطوبة الهواء اثناء التركيب . وتمثل العصابة الثانية عند 4.2 μm اضطراب انتقال صغير بسبب ثاني أكسيد كربون الذي يأتي عادة من غلاف الجوي لخلية قياس الطيف الضوئي . اما العصابة الثالثة عند 5.4 μm ناتجة عن اهتزازات Si-O الناتجة عن ذوبان السيليكا من البوتقات المستخدمة عند تحضير العينات . والعصابة الرابعة والأخيرة تمثل نطاقا قويا مرئيا عند 6.7 μm بالقرب من حد القطع

multiphonon هذه العصابة موجود علميا في جميع العينات الزجاجية المدروسة بسبب المياه اثناء تصنيع و يمكن ازالتها باستخدام تقنيات مناسبة [4]. نلاحظ في جميع أطيف ان حد لارسال يقتصر في مجال (68-74) % يرجع هذا الحد الي معامل الانكسار الاكبر من 2 لزجاج .

### III-2-3-2 التحليل الطيفي لاشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-VIS) :

تم اجراء القياسات في التحليل الطيفي فوق البنفسجية والمرئية عند درجة الحرارة الغرفة باستخدام جهاز Perkin Elmer35/UV لعينات الزجاجية لمدي اطوال موجية (200-800nm) حيث يتراوح سمكها بين 1-2 مم علي الوجه المتوزي. ونتائج المتحصل عليها موضحة في الشكل(III-7).



الشكل (III-7): طيف النفاذية لنظام المدروس.

تعتمد شفافية العينات الزجاجية علي تركيبها حيث تم الحصول %75 كحد اقصي من الضوء النافذ لهذه الزجاجيات. وتعود هذي النسبة بشكل رئيسي الي معامل الانكسار لزجاج الانتيموان الذي يزيد عن 2 فجزء من الاشعاع الساقط يخضع لانعكاسات والتي تعتمد على علاقة التالية:

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (1-III)$$

يعكس اللون الأصفر للزجاج الانتيموان بوضوح حدود الانتقال نحو الاشعة فوق البنفسجية عند حوالي 400 نانومتر ويرجع ذلك الي فجوة النطاق الإلكترونية المنخفضة للزوج الحر Sb.

### III-2-3-2 تحديد طاقة الفجوة البصرية:

ان حد لامتصاص في نطاق الاشعة فوق البنفسجية UV-V يعتمد على محتوى أكسيد الرصاص حيث يتم تحديد قيمة الطول الموجي المرتبط بالفجوة البصرية ( $\lambda_g$ ) بواسطة طريقة الامتصاص البصري في ضوء المرئي يتوافق مع طول الموجي الذي يصل عنده معامل لامتصاص الي  $10\text{Cm}^{-1}$  [5].

$$\alpha = \frac{1}{x} \ln \frac{T_{max}}{T}$$

يتم تحديد معامل الامتصاص بالمعادلة التالية : (2-III)

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

لتحديد قيمة طاقة فجوة الحزمة الضوئية نطبق علاقة بلانك : (3-III)

E : طاقة الاشعاع كهرومغناطيسي المعبر عنها ب الجول.

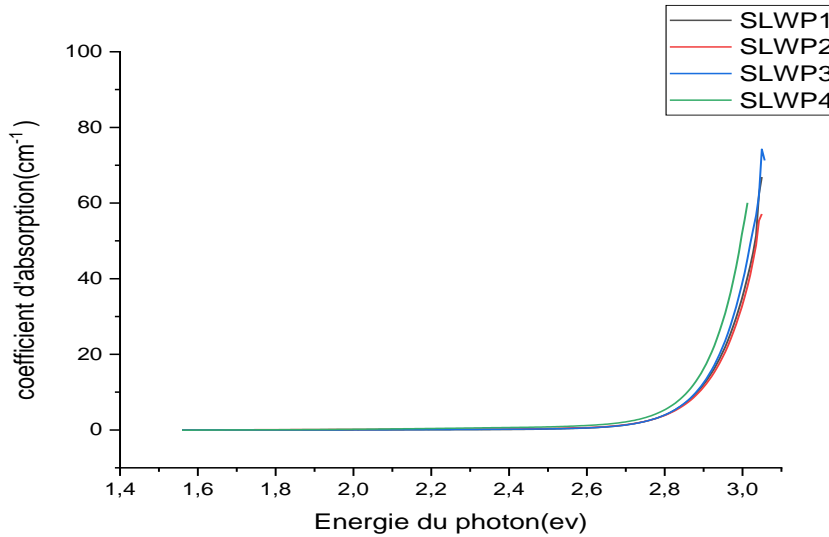
$\lambda$ : الطول الموجي لا شعاع كهرومغناطيسي يعبر عنه بالمتر

c : سرعة الضوء في الفراغ  $c = 3.10^8 \text{ m.s}^{-1}$

h : ثابت بلانك  $h = 6.62.10^{-34} \text{ J.s}$

$$E_g(\text{ev}) = \frac{1241.2}{\lambda(\text{nm})}$$

ولتحويل الطاقة من الجول الي الكترون فولت نطبق : (4-III)



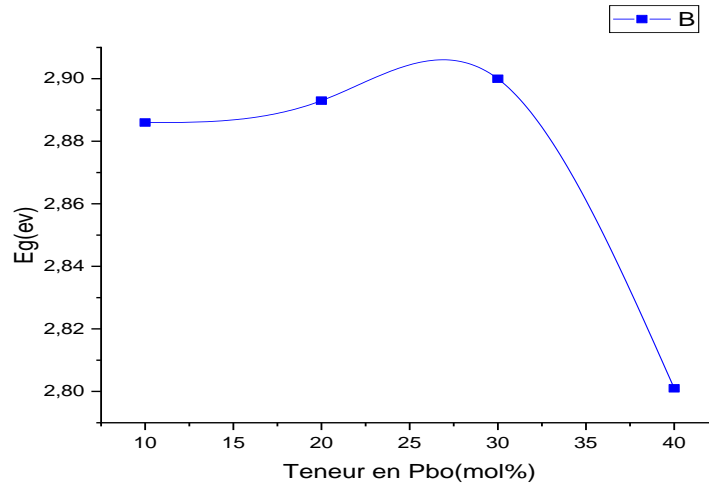
الشكل (8-III): منحنى تغير معامل الامتصاص بدلالة طاقة الفوتون.

كما نلاحظ في الشكل (8-III) ان قيم معامل الامتصاص تزداد بصورة ملحوظة مع تزايد طاقة الفوتون في مجال (2.8-3.1ev) القيم العالية لمعامل لامتصاص تدل على حدوث انتقالات الكترونية مباشر بين عصابة التكافؤ وعصابة النقل.

الجدول (4-III): قيم طاقة الفجوة البصرية لعينات مختلفة لنظام المدرس.

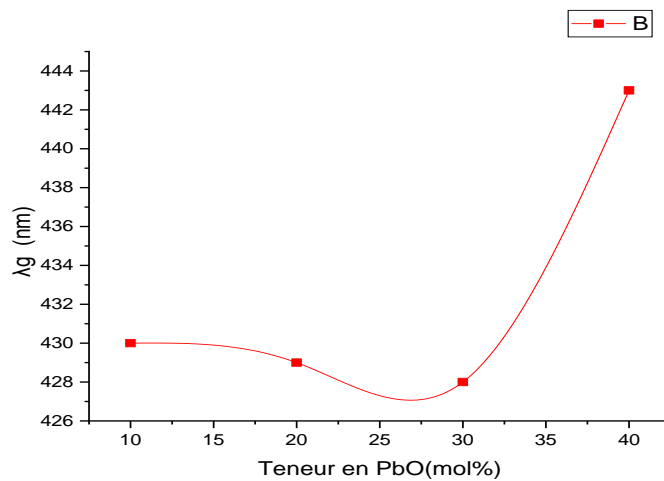
Eg(ev)	$\lambda_g(\text{nm})$	التركيبية
2.886	430	SLWP1
2.893	429	SLWP2
2.9	428	SLWP3
2.801	443	SLWP4

كما انه تقع حدود الامتصاص في نطاق الاشعة فوق البنفسجية من منحنيات النفاذية لعينات الزجاج الانتيموان الرباعي في حدود 443 - 428 نانومتر مما يدل على ان هذه العينات الزجاجية غير شفافة الي حد ما لإشعاع فوق البنفسجي ويفسر أيضا اللون الأصفر للعينات الشفافة.



شكل (9-III): منحنى تغيرات طاقة فجوة وفقا لتركيز المولي PbO .

بالنظر الي قيم الجدول (4-III) والشكل (9-III): نلاحظ ان قيمة طاقة الفجوة البصرية تنتقل (2.801eV الي 2.9 eV) بمعدل من 10 الي 40 من التركيز المولي ل PbO لزجاج المدروس وهذا يشير الي ان طاقة الفجوة البصرية تساوي بالتقريب 3eV وبالتالي فان إضافة أكسيد الرصاص يغير حد الامتصاص نحو أطول موجية كبيرة.



الشكل(10-III): منحنى تغيرات طول الموجة وفقا لتركيز مولي PbO.

بالنظر الي قيم الجدول (4-III) والشكل (10-III): نلاحظ أيضا انه كلما زاد تركيز أكسيد الرصاص فان طول الموجة يزداد ومنه نستنتج ان اطوال الموجة تنتقل من طيف فوق البنفسجي الي الطيف المرئي.

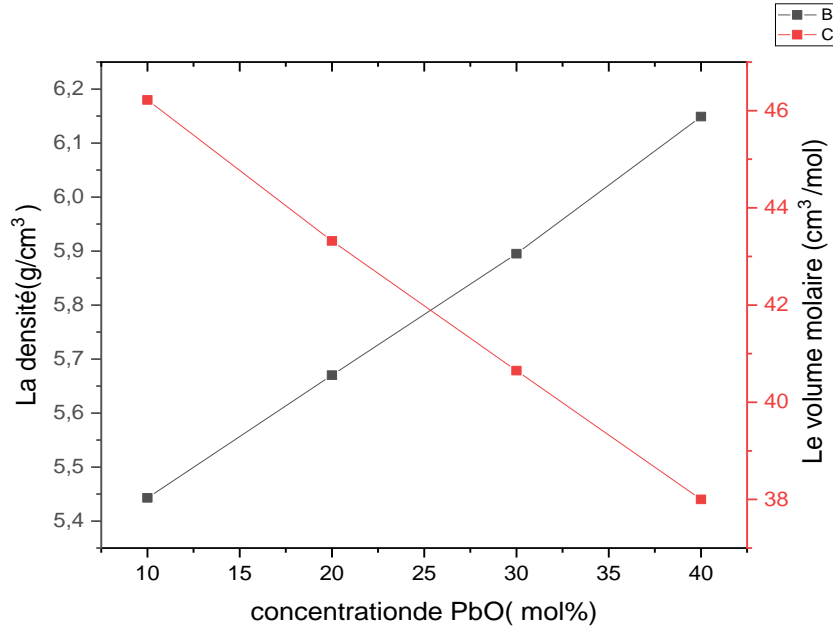
### III-2-4 الخصائص الميكانيكية:

#### III-2-4-1 الكثافة:

تم استخدام طريقة دافعة ارخميدس لتحديد قيم الكثافة لكل تركيبة زجاجية حيث تغمر العينة في ماء مقطر ثم تعرف كثافته كدالة لدرجة الحرارة، تقدر دقة القياس ب  $\pm 0.002 \text{g/cm}^3$ . تم وضع قيم الكثافة والحجم المولي محصل عليها في جدول ادناه.

جدول(III-5): قيم الكثافة والحجم المولي لنظام المدروس .

الحجم المولي $\text{cm}^3/\text{mol}$	الكثافة $\text{g/cm}^3$	العينة
46.22	5.443	SLWP1
43.32	5.670	SLWP2
40.38	5.895	SLWP3
35.67	6.149	SLWP4



الشكل(III-11): منحنى الكثافة والحجم المولي بدلالة تركيز PbO.

وفقا للجدول (5-III) والشكل (11-III) :

تختلف كثافة عينات الزجاج الرباعي ( $Sb_2O_3-10Li_2O-WO_3-XPbO$ ) خطيا من  $5.443g/cm^3$  الي  $6.149g/cm^3$  وتزداد بشكل ملحوظ حيث  $PbO$  تكون محل  $Sb_2O_3$  و  $WO_3$  وتتخفف مع زيادة في نصف القطر الذري لأكسيد القلوي. إن ايون الرصاص هو اكبر حجما وله كتلة مولية أكبر من  $Sb$  و  $W$  واضافته تجعل الزجاج اكثر كثافة. ومن ناحية اخري ينخفض الحجم المولي خطيا من  $46.22cm^3/mol$  الي  $35.67cm^3/mol$ . ونستنتج في أخير ان اختلافات في كثافة والحجم المولي تظهر اعتمادا على تركيز اكسيد الرصاص.

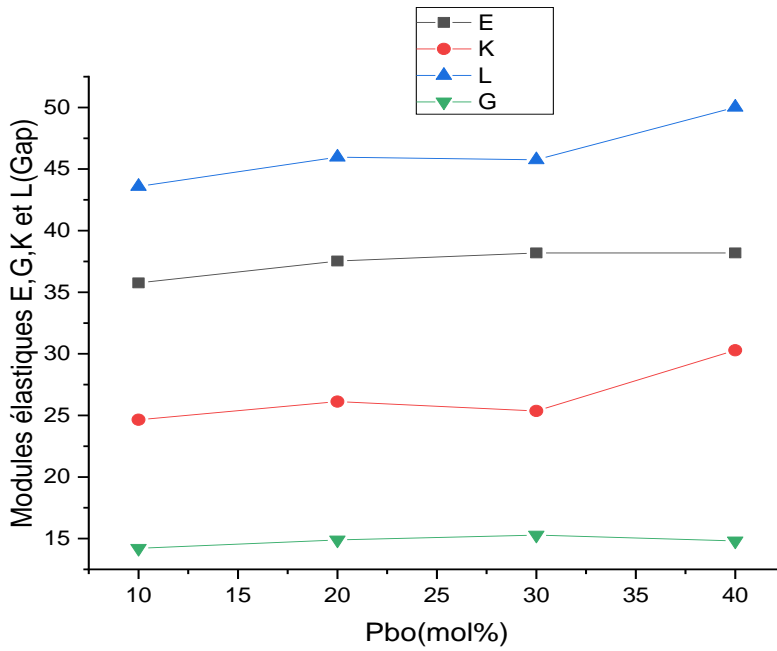
### III-2-4-2 معاملات المرونة:

أجريت قياسات معامل المرونة  $E$  و  $G$  و  $\nu$  وبواسطة الموجات فوق الصوتية باستخدام طريقة صدي النبض يعتمد مبدا طريقة على قياس سرعات الانتشار الطولي  $V_L$  والعرضي  $V_T$  لموجة فوق صوتية في المادة المدروسة (تريد التفاصيل وتعريف الوحدات التي تمت دراستها في الفصل الثاني) ونتائج المتحصل عليها مدونة في الجدول (6-III).

الجدول (6-III): وحدات المرنة للعينات النظام المدروس.

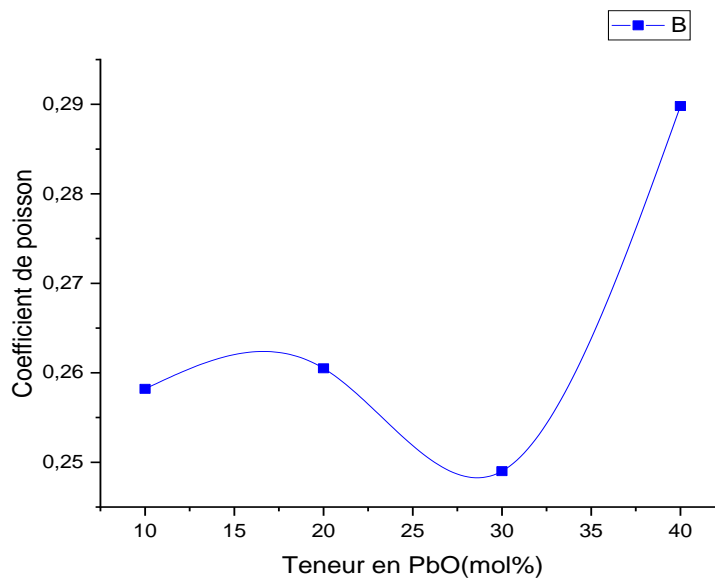
$\nu$	G(Gap)	L(Gap)	K(Gap)	E(Gap)	$V_T(m/s)$	$V_L(m/s)$	العينة
0.2582	14.2089	43.5910	24.6457	35.7554	1615.702	2829.952	SLWP1
0.2605	14.8893	45.9682	26.1158	37.5348	1620.488	2847.327	SLWP2
0.2490	15.2898	45.7482	25.3618	38.1941	1609.948	2784.826	SLWP3
0.2898	14.8060	50.0230	30.2816	38.1933	1551.733	2852.217	SLWP4





الشكل (III-12): منحنيات معاملات المرونة (E, G, K, et L) بدلالة تركيز PbO لنظام المدروس.

نلاحظ من الشكل السابق ان تطور معامل يونغ E ومعامل القص G ضعيف جدا فيما يتعلق بالتركيب الكيميائي هذا السلوك موجود في زجاج السيليكا [6]. علي عكس معامل الحجمي K ومعامل الطولي L حيث يكون التغيير فيه ملحوظ. في الواقع يصبح الزجاج غير قابل لضغط بشكل متزايد تحت ضغط الهيدروستاتيكي اذا ارتفع نسبة PbO. حيث تزداد قيمة E وفقا لي زيادة تركيز PbO حتي % 30 ثم تظل ثابتة تقريبا. يبدو انا إضافة أكسيد رصاص له تأثير ضئيل علي تنظيم بنيوي لزجاج بسبب اختلاف طفيف في معامل يونغ. وفي الواقع تميل معاملات المرونة الي زيادة عندما تتطور الشبكة من بنية احادية البعد الي بنية ثلاثية البعد شديد التشابك وفي أخير نقول ان معامل المرن E يتاثر بابعاد واتصال الشبكة الزجاجية [7] ويمكن تاكد من هذه ملاحظة من خلال حساب نسبة بواسن .



الشكل (III-13): منحنى معامل بواسن بدلالة تركيز PbO لنظام المدروس .

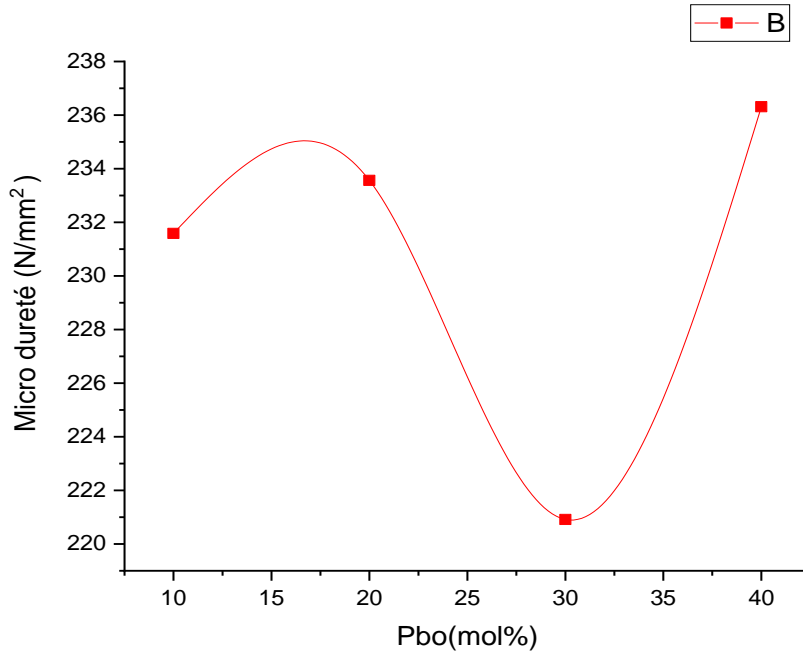
بالنسبة لزجاج الاكسيد نعلم ان نسبة بواسن تتراوح من 0.17 الي 0.3 حيث بين 0.17 و0.2 يكون هيكل الزجاج ثلاثي ابعاد وبين 0.2 و0.25 يتغير الزجاج الي هيكل ثنائي الابعاد والاكثر من 0.25 يتم هيكل الزجاج بترتيبات أحادية البعد أي اننا نستنتج هناك علاقة بين نسبة بواسن وهيكل الزجاج [8].

### III-2-4-3 صلادة فكرز:

تم اجراء القياسات باستخدام مقياس صلابة لكل عينة يتم حساب متوسط قيمة صلابة فكرز من عدة قياسات ( 10 قياسات ) تم اجراؤها علي وجهين العينات الزجاجية مسطحة تماما ومصقولة جيدا .النتائج محصل عليها في جدول التالي :

جدول(III-7):نتائج صلادة فكرز للزجاج المدروس.

العينة	H <sub>v</sub> (N/mm <sup>2</sup> )
SLWP1	231.588
SLWP2	233.566
SLWP3	220.914
SLWP4	236.31



شكل(III-14):منحنى صلادة فكرز بدلالة تركيز PbO لنظام المدروس.

من خلال الجدول ومنحني السابق: نرى ان تطور الصلابة فركز يكون ثابتا نوعا ما من 10% mol الي 20%mol من PbO ثم تتناقص ,وبعدها حدوث زيادة في  $H_V$  الي غاية 40%mol من PbO ,وبشكل عام يمكننا القول ان قيمة  $H_V$  تظل ثابتة عمليا لزجاج المدروس ( $230N/mm^2$ ) .

ان صلادة اي مادة هي ناتجة عن عملية معقدة من تشوه اثناء تسنين ( indentation ) , والتي تكون طبيعتها اكثر غموضا وذلك راجع الي محدودية معرفتنا ببنية الزجاج. عند وضع الحمولة يخضع الزجاج لضغط هيدروستاتيكي وضغط القص [9]. في المرحلة الأولية يخلق التسنين منطقة تشوه لا يمكن اصلاحه حول نقطة الاتصال. هذه المنطقة يمكن تسميتها منطقة المرنة تزداد مع الحمولة. عند نزع الحمولة، تقوم المادة بعودة مرنة اقل أهمية مما يؤدي الي استرخاء الضغوط. يتم اخلاء الطاقة الزائدة عن طريق تشكيل نظام تكسير باختصار العودة المرنة ليس كليا ويستقر التشوه في شكل بصمة ثابتة ويسمي التشوه مطاطي او دائم.

تحدد قوة الرابطة لمركب معين علي انها نسبة التشوه القابلة للاسترداد والغير قابلة للاسترداد . تؤدي قوة الروابط العالية الي معامل مرن كبيرو بشكل عام . يتم تغير الصلادة وفق التركيبة بالتوازي مع تغير معامل المرونة [1].

## المراجع:

- [1] M. Baazouzi, "Elaboration et caractérisation des verres d'oxydes à indice de réfraction complexe pour application dans l'optique non linéaire", Thèse de Doctorat, Université Biskra, (2014).
- [2] L.G. Van Uitert, "Relations between melting point, glass transition temperature and thermal expansion for inorganic crystals and glasses", J.Appl.Phys., 50. 8052-8061. (1979).
- [3] R.E. de Araujo, C.B. de Araujo, G. Poirier, M. Poulain, Y. Messaddeq, Appl. Phys. Lett., 81. 4694–4696. (2002).
- [4] G. Mazé, V. Cardin and M. Poulain, J. Lightwave Tech., (1984).
- [5] C. Kittel, N. Bardou, and E. Kolb, Physique de l'état solide. Dunod, Paris, (1998).
- [6] G. Gavriiliur, Materials Letters, 48. 199-204. (2001)
- [7] J. E. Shelby, "Introduction to Glass Science and Technology", Royal Soc. Chem., Cambridge, (1997).
- [8] N. Bouazahari, "Synthèse et caractérisation de verre quaternaire d'oxyde d'antimoine dopé au cobalt", Mémoire de Master, Université Biskra, (2017).
- [9] H. Scholze, Le verre nature, structure et propriétés, Institut du Verre (Paris), (1974).

### الخاتمة العامة

الهدف المنشود من هذا العمل اول تحضير زجاج قائم على أكسيد الأنتيموان في النظام الرباعي وكذلك دراسة خصائصه الحرارية والبصرية والميكانيكية مثل الكثافة والحجم المولي والصلابة معاملات المرونة.

لقد قمنا بتحضير العينات في السطر الذي يحتوي على 10% mol من  $\text{Li}_2\text{O}$  بينما يتراوح أكسيد الرصاص من 10% mol الي 40% mol ويظل معدل  $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{WO}_3 = 6$  وفقا لسلسلة التالية:



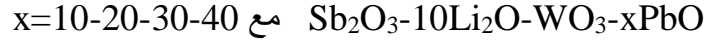
حيث في مرحلة اولي تم تحديد خواصها الحرارية ودرجات الحرارة المميز مثل: درجة حرارة انتقال الزجاجي  $T_g$  ودرجة حرارة بداية التبلور  $T_x$ . وقد اظهر استقرارها وثباتها حراريا عند الزجاج الذي يحتوي على نسبة اقل من أكسيد الرصاص من خلال حساب معدل  $T_x-T_g$  لعينات.

وبعدها تم الكشف عن الخواص البصرية لهذا الزجاج حيث أقصى حد لنقل يبلغ 75% ويرجع هذا أساسا الي معامل الانكسار العالي ويعكس اللون الأصفر للزجاج الأنتيموان بوضوح حدود الانتقال نحو الأشعة فوق البنفسجية عند حوالي 400 نانومتر ويرجع ذلك الي فجوة النطاق الإلكترونية المنخفضة.

واما عن معاملات المرونة في هي تتعلق بي بنية الزجاج وتركيبها الكيميائي ومحتوي أكسيد الرصاص في العينات، فامثلا معامل يونغ يصل الي 38Gap ومعامل بواسن في حدود 0.25-0.28 ولها صلادة دقيقة تتراوح بين  $210-231\text{N/mm}^2$  وبالتالي فان هذه النتائج تؤكد على تصنيف زجاج الأنتيموان على انها زجاج اللين مثل زجاج التيلوريوم مما يسمح بفتح الطريق لعدة تطبيقات في المجال الميكانيكي والبصري.

## الملخص:

قمنا في هذا العمل بتحضير عينات من الزجاج ذو النظام الرباعي



والهدف من هذه الدراسة هو دراسة الخصائص الحرارية والبصرية والميكانيكية وملاحظة تأثير أكسيد الرصاص على هذه الخصائص.

وجدنا ان زيادة تركيز أكسيد رصاص لا يؤثر بشكل كبير على الخصائص الفيزيائية لهذا النظام الزجاجي وانما يؤثر بشكل أساسي على الاستقرار الحراري له. وبالنسبة للقياسات البصرية فان هذا الزجاج شفاف من 430 nm الى غاية 7.5  $\mu\text{m}$  كما تم الحصول على 75% كحد أقصى من الضوء النافذ وهذا يعود الى معامل الانكسار لزجاج الانتيموان الذي يزيد عن 2. وكذلك حسب نتائج القياسات الميكانيكية وجدنا ان العينات الزجاجية مصنفة كزجاج لين.

**الكلمات المفتاحية:** زجاج الأنتيموان، أكسيد الرصاص، درجة حرارة لانتقال الزجاجي، مطيافية الأشعة تحت الحمراء، مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية، الصلادة.

## Résumé :

Dans ce travail on a préparé des échantillons de verre d'un système quaternaire :



L'objectif visé de ce travail est d'étudier les propriétés thermiques, optiques et mécaniques, et l'effet de l'oxyde de plomb sur ces propriétés.

On a trouvé que l'augmentation de la concentration du PbO dans ce système n'a pas une grande influence sur ces propriétés, mais elle minimise la stabilité thermique de ce système vitreux.

Concernant les mesures optiques, Ce verre est transparent de 430 nm jusqu'à 7,5  $\mu\text{m}$ . Un maximum de 75% de la lumière transmise a été obtenu, et ceci est dû à l'indice de réfraction du verre d'antimoine, qui est supérieur à 2.

Ainsi, et d'après les résultats des mesures mécaniques on a déduit que les verres de ce système classer comme des verres tendres.

**Les mots clés :** verre d'antimoine, l'oxyde de plomb, La température de transition vitreuse, spectroscopie infrarouge, Spectroscopie uv-visible, Micro dureté.