

جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم الدقيقة و علوم الطبيعة و الحياة
قسم علوم المادة



مذكرة ماستر

ميدان علوم المادة
فرع الفيزياء
فيزياء المواد

رقم: أدخل رقم تسلسل المذكرة

إعداد الطالب:

حبشي منى و حبشي فاطمة الزهراء

يوم: 25/09/2020

دراسة الخصائص الفيزيوكيميائية للزجاج المركب من Sb_2O_3 - Na_2O - ZnO

لجنة المناقشة:

رئيس	جامعة محمد خيضر بسكرة	أ. مح ب	بعزوزي مراد
مقرر	جامعة محمد خيضر بسكرة	أ. مح أ	حمزاوي ماجدة
مناقش	جامعة محمد خيضر بسكرة	أ. مس أ	منصر منصور

الإهداء

قال الله تعالى : " وقل اعملوا فسيرى الله عملكم ورسوله والمؤمنون " صدق الله العظيم .

إلى من لا يمكن أن أتخيل الحياة بدونه.....
إلى من كلله الله بالهبة والوقار ، و علمني العطاء دون إنتظار....
أهدي ثمرة عملي هذا
إلى من ربنتي وأنارت دربي وأعانتني ، إلى أعلى إنسان في هذا الوجود أمي الحبيبة أسأل الله أن يوفقني لبرها .
إلى والدي الكريم أدامه الله لي ولإخوتي .
إلى شموع الدرب إخوتي .
إلى إبنة عمي .
إلى أستاذتنا الدكتورة ماجدة حمزاوي أسأل الله أن يجزيها عنا خير الجزاء ، وأن يبارك في عمرها وعملها .
وإلى كل أصدقائنا وكل رفاق الدراسة أدامهم الله .
إلى كل من غضب عندما لم يجد اسمه مكتوب على الورقة فاسمه في القلب محفوظ .

حبشي منى

الإهداء

قال الله تعالى : " وقل اعملوا فسيرى الله عملكم ورسوله والمؤمنون "

صدق الله العظيم .

إلى من لا يمكن أن أتخيل الحياة بدونه.....

إلى من كلله الله بالهبة والوقار ، و علمني العطاء دون إنتظار....

أهدي ثمرة عملي هذا

إلى من ربنتي وأنارت دربي وأعانتني ، إلى أعلى إنسان في هذا الوجود أُمي الحبيبة أسأل الله أن

يوفقني لبرها

إلى والدي الكريم أدامه الله لي ولإخوتي .

إلى شموع الدرب عائلتي .

إلى أستاذتنا الدكتورة ماجدة حمزاوي أسأل الله أن يجزيها عنا خير الجزاء ، وأن يبارك في عمرها

وعملها .

وإلى كل أصدقائنا وكل رفقاء الدراسة أدامهم الله .

إلى كل من غضب عندما لم يجد اسمه مكتوب على الورقة فاسمه في القلب محفوظ .

حبشي فاطمة الزهراء

شكر وتقدير

قال الله تعالى : " لئن شكرتم لأزيدنكم "

صدق الله العظيم

بسم الله والصلاة والسلام على أظهر خلق الله محمد بن عبد الله

الحمد لله الذي هدانا لهذا وما كنا لنهتدي لولا أن هدانا الله

ومن باب الإعراف بالجميل لا يسعنا إلا أن نتقدم ببالغ عبارات الشكر والتقدير لأستاذتنا الدكتورة حمزاوي ماجدة التي لم تبخل علينا بتوجيهاتها ونصائحها القيمة و ما تبذله من جهد ومتابعتها لنا طيلة مدة الإشراف ، كما نتقدم بالشكر والتقدير إلى الأستاذ بعزوزي مراد على تقديمه النصائح في المخبر وقبوله ترؤس اللجنة المناقشة ، والأستاذة الدكتورة منصر منصور على قبولها مناقشة هذه المذكرة ، ولا يفوتنا بأن نقدم أعمق عبارات الشكر والعرفان إلى أساتذة كلية العلوم الدقيقة فلهم جزيل الشكر على ما بذلوه من جهود خلال مشوارنا الجامعي .

وفي الأخير نوجه شكرنا إلى كل من مد لنا يد العون في إنجاز هذا العمل .

الفهرس

i.....	الإهداء 01
ii.....	الإهداء 02
iii.....	الشكر والعرفان.....
vi.....	فهرس المحتويات
01.....	مقدمة عامة

الفصل الأول : عموميات حول الزجاج

04.....	1.I مقدمة
04.....	2.I نبذة تاريخية
05.....	3.I تعريف الزجاج
05.....	4.I تحضير الزجاج
05.....	5.I حالات المادة
05.....	1.5.I المواد الصلبة البلورية
06.....	2.5.I المواد الصلبة الغير بلورية
06.....	6.I الحالة الزجاجية
07.....	1.6.I الانتقال الزجاجي
08.....	7.I خصائص الزجاج
08.....	1.7.I الخواص البصرية
09.....	2.7.I الخواص الميكانيكية
09.....	3.7.I الخواص الحرارية
10.....	4.7.I الخواص الكهربائية
11.....	8.I بنية الزجاج
11.....	1.8.I البنية البسيطة للزجاج
11.....	2.8.I نموذج GOLDSMITH
12.....	3.8.I نموذج ZACHARIAZEN
13.....	4.8.I البنية المركبة للزجاج

14.....	9.I طبيعة الروابط
14.....	10.I أنواع الزجاج
14.....	1.10.I الزجاج الأكسيدي
15.....	2.10.I الزجاج الهالوجيني
15.....	3.10.I الزجاج الكالوجيني
15.....	4.10.I الزجاج المفلور.....
16.....	11.I السلوك الترموديناميكي
16.....	12.I ثالث أكسيد الأنتيموان
16.....	1.12.I لمحة تاريخية عن Sb_2O_3
17.....	2.12.I أكسيد الأنتيموان الثلاثي.....
17.....	3.12.I الخصائص العامة لـ Sb_2O_3
17.....	1.3.12.I خصائص فيزيائية
18.....	2.3.12.I خصائص كيميائية
18.....	4.12.I هياكل أكسيد الأنتيموان
19.....	1.4.12.I أكسيد الأنتيموان الثلاثي
19.....	2.4.12.I أكسيد الأنتيموان الرباعي
19.....	3.4.12.I أكسيد الأنتيموان الخماسي Sb_3O_5
20.....	5.12.I استخداماته
21.....	6.12.I الفائدة من زجاج Sb_2O_3
22.....	المراجع

الفصل الثاني : العمل المخبري والتقنيات المستخدمة في الدراسة

25.....	1.II المقدمة
25.....	2.II العمل التجريبي
25.....	1.2.II المواد الكيميائية المستخدمة
25.....	2.2.II اختيار البوتقة (أنابيب)
27.....	3.2.II تحضير العينات الزجاجية
29.....	4.2.II الصقل (تلميع العينات)

30	3.3.II طرق وتقنيات المعاينة
30	1.3.II الخصائص الحرارية للزجاج
30	1.1.3.II التحليل الحراري بواسطة المسح الحراري (DSC)
31	2.1.3.II طرق التحليل الحراري
32	3.1.3.II تقنية المسح الحراري التفاضلي (DSC)
33	1.3.1.3.II مكونات جهاز المسعر التفاضلي
34	2.3.1.3.II مبدأ عمل جهاز المسعر التفاضلي
34	3.3.1.3.II منحنيات (DSC)
36	4.3.1.3.II جهاز مسعر المسح التبايني (DSC)
36	2.3.II الخصائص الميكانيكية
36	1.2.3.II اختبارات الأمواج فوق الصوتية
37	1.1.2.3.II المبدأ التجريبي للوحدات مرنة
38	2.1.2.3.II حساب وحدات مرنة
39	2.2.3.II اختبار فيكرز
41	3.2.3.II الكثافة
41	1.3.2.3.II طريقة التحضير
43	المراجع

الفصل الثالث : النتائج والمناقشة

45	1.III المقدمة
46	2.III النظام الثلاثي
46	3.III النتائج والمناقشة
47	1.3.III الترميز
48	2.3.III الخصائص الحرارية
48	1.2.3.III التحليل الحراري التفاضلي
51	3.3.III الخصائص الفيزيائية
51	1.3.3.III الكثافة والحجم المولي
53	2.2.3.III قياسات السرعة
56	3.3.3.III معاملات المرونة
58	4.3.3.III معامل بواسون

60.....	5.3.3.III درجة حرارة ديباي
62.....	6.3.3.III صلادة فيكرز
65.....	المراجع
68.....	الخلاصة العامة

المقدمة العامة

مقدمة عامة

الزجاج هو ذلك العالم الآخذ من الشفافية والجمال وهذه المادة التي إستوحى منها الفنان مجالاً خصباً يستلهم منه قطعاً فنية كانت ولا تزال تثري وجدان العالم . لأن الزجاج واكب تطور الإنسانية منذ العصر الحجري ، أي وجد أنه أستخدم حجر السبج obsidian الطبيعي الزجاجي البنية لتكوين المرايا والسهام وأدوات القطع إلى غاية اليوم توجد بعض الغيوم على إكتشاف الزجاج ، حيث بلاد الشام لديها مساهمة كبيرة في إكتشاف تقنيات الزجاج وتطويرها . وكان الزجاج من التحف النادرة يستخدم لتزين الأسقف وغيرها .

لقد كان في القدم تستخدم سيليكات الصوديوم والكالسيوم إلى غاية اليوم في تركيب أنواع الزجاج المسطح والمجوف بالأحرى أن كل أنواع زجاج السيليكات تركز على أكسيد السيليسيوم SiO_2 الموجود بكثرة في الطبيعة أي المكون لبلورات الكوارتز في الرمال ، وتستخلص كل أنواع الزجاج عبر تغيير التركيب الكيميائي ، ويجب لفت الإنتباه إلى أن الزجاج السيليكات الحديث لا يختلف كيميائياً عن الزجاج القديم .

إن الزجاج لديه مكانة عالية في الحياة اليومية لتمييزه بخصائص ليس لها مثيل كحاجز حراري ومقاوم للتآكل ومادة هندسية ، كمرشح إصطناعي للضوء ويجب الإشارة إلى أن طغيان السيليس على صناعة الزجاج بفضل وفورته وقابليته للتزجيج ولكن قد أبرزت التطورات التقنية الحاجة لمتطلبات جديدة تفوق خواص زجاج السيليكات القديم لهذا بقيت الأبحاث جارية لفهم بنية الزجاج وسلوكه خواصه بهدف تحسين الأداء والكلفة ، ولتطوير الأنواع الجديدة من الزجاج ذات الإنتاج المحدود والقيمة المضافة العالية ، لإيجاد تقنيات جديدة لتحضير الزجاج لاسيما زجاج نصف الناقل وزجاج الليزر وزجاج الكالكوجينات زجاج الفلوريدات .

لقد أظهرت الدراسات على أن زجاج أكسيد الأنثيمون لديه خصائص قابلة للمقارنة مع زجاج TeO_2 ، في حين تم إستكشاف عدد كبير للغاية من التراكيب [1].

يعتبر الزجاج القائم على أكسيد الأنثيمون شفاف في الأشعة تحت الحمراء وخاصة في النافذة الغلاف الجوي يصل إلى $8\mu m$. وقد أدخل Sb_2O_3 بالفعل في بعض التراكيب الزجاجية كمادة مضافة للزجاج لتحسين شفافيته في الأشعة تحت الحمراء أو كمشكل رئيسي في الزجاجيات من النوع $Sb_2O_3 - MnO_n$ [2].

إن عالمنا قائم على الصناعات في الحاضر وفي المستقبل وخاصة صناعة الزجاج لأن الزجاج يعتبر من صناعات المستقبل ومن أبرز تطبيقاته المستقبلية الزجاج المشع لمعالجة الأورام ، زجاج الواجهات ذات الشفافية الإصطناعية أو ذاتية التنظيف ، زجاج لتخزين النفايات النووية ، الزجاج القابل

للإنحلال كسماد زراعي .

إن بحث العلماء يتجه نحو توفير الطاقة وتخفيض الكلفة , بإستكشاف تقنيات غير تقليدية لتحضير الزجاج في كوكب الذي نعيش فيه وفي الفضاء.

- الهدف من إجراء هذا العمل هو أولاً تحديد النطاق الزجاجي للنظام الثلاثي $ZnO-Sb_2O_3-Na_2O$ والتوصيف الفيزيائي والكيميائي لهذا الزجاج .
- تنقسم هذه المذكرة إلى ثلاثة فصول بالإضافة إلى مقدمة عامة وخاتمة .
- الفصل الأول : يحتوي على بعض المفاهيم العامة حول الزجاج وبنيته وخواصه وأنواعه .
- الفصل الثاني : نقدم وصفا لظروف التجريبية لزجاج النظام الثلاثي $Sb_2O_3-Na_2O-ZnO$ ، بالإضافة إلى وصف للتقنيات التجريبية المستخدمة في هذا العمل .
- الفصل الثالث : نقدم فيه النتائج التي تم الحصول عليها على قياسات الخواص الحرارية والفيزيائية للزجاج مثل درجة الحرارة المميزة ، الكثافة ، والصلابة ومعاملات المرونة و نسبة بواسون .

المراجع

- [1] L.Messaoud , B . Abdelkader , « Etude de La Dévitrification des Verres $Sb_2O_3 - PbCl_2 - AgCl$ » , Annaba 2014 .
- [2] G .Hanane , « Eutude physio-chimique et spectroscopique de l'ion de cobalt dans les verres $Sb_2O_3 - Li_2O - WO_3$ » , thèse magister ,2012 .

الفصل الأول عموميات حول الزجاج

1.1. مقدمة :

يعتبر الزجاج من أقدم وأهم المواد التي تم تصنيعها من طرف الإنسان ، حيث كان يعتبر الزجاج من أعلى المعادن النفيسة عند أوائل المصريين، ودليل ذلك وجود حبات زجاج في أقنعة الموت الذهبية في مقابر الفراعنة ، فالإنسان الأول استخدم الزجاج في صناعة الخرز أو لتشكيله في مواد تتطلب حواف حادة وهذا لتمييزه ببعض المميزات الهامة ، كالشفافية والصلادة (مقاومتها للخدش والثقب) والمقاومة الكيميائية الكبيرة ، وهو الآن من أكثر المواد استخداما في عصرنا الحالي [1].

2.1. نبذة تاريخية :

الزجاج واستخداماته يسبق التاريخ المسجل ، قبل وقت طويل من القدرة على تصنيع الزجاج ، اكتشفت القبائل الأولى الزجاج الذي شكلته الطبيعة مثل الزجاج البركاني ، و الذي هو مادة أساسها السليكا الموجودة بشكل طبيعي والتي تتكون من التبريد السريع للحمم البركانية . يمكن العثور على حجر السبع في معظم المواقع التي شهدت زوبان الصخور الغنية بالسليكا بسبب الانفجارات البركانية ، حيث كانت هذه الترسبات قيّمة لدى قبائل ما قبل التاريخ ، ويرجع ذلك إلى حقيقة أنه يمكن كسرها لإنتاج شفرات حادة ورؤوس سهام .

مع ذلك يعتقد أن تقنية إنتاج الزجاج الصناعي تعود إلى ما يزيد عن 3000 سنة قبل الميلاد، لم يتم اكتشاف هذه التقنية الزجاجية بشكل كامل ولكنها نمت ببطء خلال التطوير المستمر، وقد أصبح هذا التطور متقدما إلى حد ما في الفترة الرومانية وحتى القرن الرابع ميلادي الذي غالبا ما يوصف بأنه العصر الذهبي الأول للزجاج [1].

أصبح تصنيع الزجاج واستخدامه أكثر انتشارا خلال الإمبراطورية الرومانية مما كان عليه في أي وقت سابق في التاريخ، خلال هذا الوقت كان الزجاج يستخدم على نطاق واسع في الأوعية المنفوخة وأباريق الزجاج والكؤوس والأطباق وغيرها من أدوات المائدة، حيث أصبحت هذه الأدوات الزجاجية واسعة الانتشار مثل الفخار [1].

3.I. تعريف الزجاج :

الزجاج هو مادة شفافة هشة سهلة الإنكسار ينصهر عند درجات الحرارة المرتفعة جدا ويتحول إلى الحالة الصلبة عند تبريده [2] . ينتمي الزجاج إلى المواد الصلبة اللابلورية ، التي لا تمتلك نمطا هندسيا دوريا تميزها ظاهرة الانتقال الزجاجي ، وتسمى الحالة الفيزيائية لها بالحالة الزجاجية ، ونحصل على هذه الحالة بواسطة التبريد السريع للسائل الزجاجي المذاب [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 التركيبية 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 تحصل عليها سائل فائق التبريد يتبعه تبريد سريع جدا (سرعة التبريد بسرعة كافية) لتجنب إعادة التبلور [4].

5.I. حالات المادة :

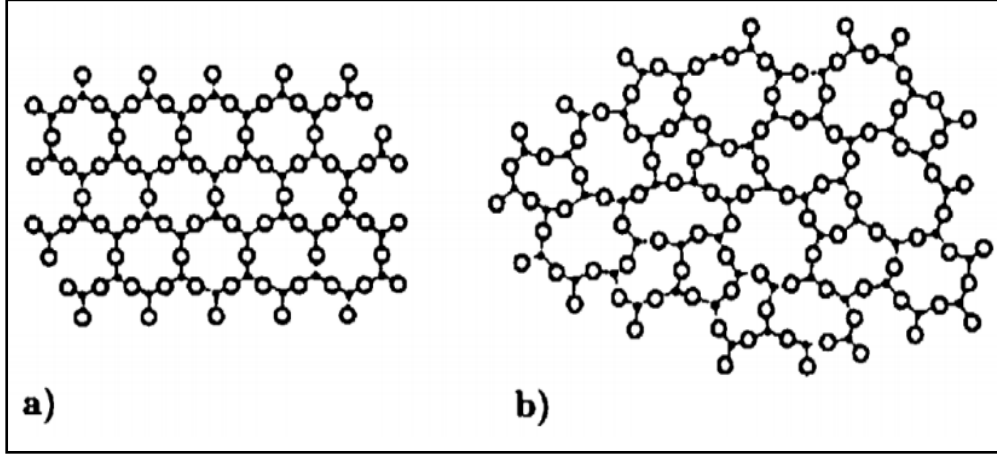
تتكون المادة في حالاتها الأربعة المعروفة (الصلبة والسائلة والغازية وحالة البلازما) من ذرات أو جزيئات دائمة الحركة ويعزى وجود إحدى هذه الحالات إلى طبيعة وحدود التأثيرات المتبادلة بين ذراتها وجزيئاتها ، ويمكن تمييز كل حالة عن الأخرى فيزيائيا بالنظر في خاصية السريان أو التدفق حيث تكون المادة في حالتها الغازية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

1.5.I. المواد الصلبة البلورية :

وفيهما ينتظم ترتيب الذرات في الفراغ ، بحيث تشكل نمطا هندسيا دوريا ، و عندما ينتشر هذا النمط ليشغل كل أجزاء المادة ، وهذا يعني أنه لدينا بلورة وحيدة ، أما 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 :

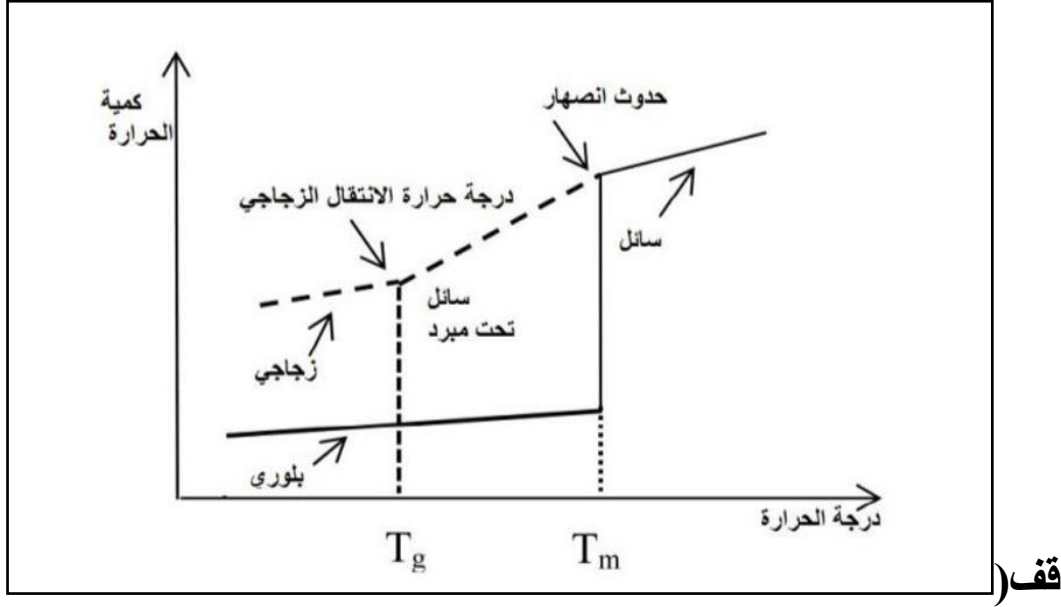
وتضم المواد الصلبة التي تتخذ ذراتها أو جزيئاتها توزيعا عشوائيا ، حيثما يتسنى لها ، عندما تتحول من الحالة المائعة (السائلة أو الغازية) إلى الحالة الصلبة وتوصف هذه المواد بالابلورية ، أيضا بأنها لا شكلية أو أمورية بمعنى أنها لا تتخذ شكلا مميزا ، كما توصف بأنها زجاجية نظرا لأنها تتشابه مع الزجاج في ترتيب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



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

6.I. الحالة الزجاجية :

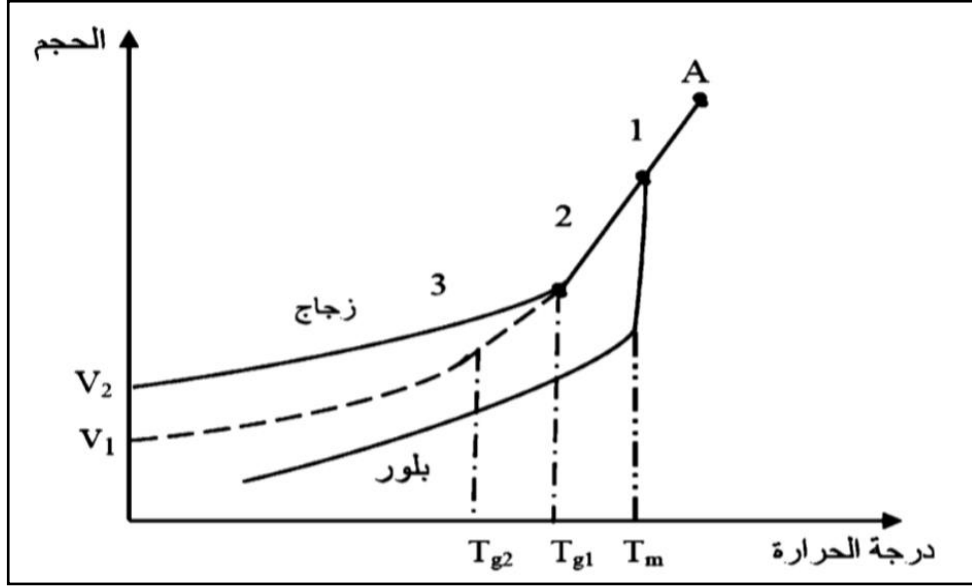
تتميز هذه الحالة بحدوث ظاهرة الإنتقالات الزجاجية التي يتم فيها الإنتقال من الطور السائل اللزج إلى الطور الزجاجي فعندما نقوم بتبريد السائل الزجاجي اللزج تبريدا سريعا ومتواصلا يحدث له تقلص تناقص في الحجم مع انخفاض درجة الحرارة حتى تصبح أقل من درجة حرارة الإنصهار فكلما إنخفضت درجة الحرارة إرتفعت نسبة اللزوجة ويبدأ السائل في التصلب إلى أن يتحول إلى بلورة . وبمواصلة عملية التبريد و إنخفاض درجة الحرارة يثبت الحجم و عندها تسمى درجة الحرارة بدرجة حرارة الإنتقال الزجاجي (Tg)[2].



الشكل (2-I) : ظاهرة الانتقال الزجاجي .

1.6.I. الانتقال الزجاجي :

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



الشكل (3-I) : تغيرات الحجم بدلالة درجة الحرارة (الزجاج - البلور) .

7.I خصائص الزجاج :

1.7.I الخواص البصرية :

• الشفافية :

هو مفهوم مرتبط بنفاذية الضوء للزجاج ، حيث يتميز الزجاج بشفافية صافية ومتجانسة تمرر الأشعة الضوئية جميعها من فوق البنفسجية إلى ما تحت الحمراء كما أن له خاصية الاحتفاظ بالأشعة ذات التأثير الحراري ، وتعرف الشفافية بقانون بيير- لامبار كالتالي [8] :

$$I = I_0 \exp(-\alpha x) \dots \dots \dots (1-I)$$

I : شدة الإشعاع الصادر

I_0 : شدة الإشعاع الوارد

x : سمك العينة

α : معامل الإمتصاص

• قرينة الانكسار :

قرينة انكسار n تعبر عن سرعة انتشار الضوء في الزجاج فهي النسبة بين سرعة الضوء c في الفراغ ، وسرعة الضوء في الزجاج :

$$n = c/c_v \dots \dots \dots (2-I)$$

حيث تتغير قرينة الانكسار بتغير تردد الإشعاع الضوئي وبالتالي تغير الطول الموجي ، وبذلك تتناقص قرينة الانكسار بزيادة الطول الموجي λ ، هذا التغير يسمى بالتشتت يعطى بالعلاقة التالية :

$$D_v = dn/d\lambda \dots\dots\dots(3-I)$$

عند سقوط حزمة ضوئية عموديا على عينة زجاجية متجانسة ، فإن جزءا من هذه الحزمة ينعكس على السطح البين ، بمعامل انعكاس R يعطى بالعلاقة :

$$R = (1 - n)^2/(1 + n)^2 \dots\dots\dots(4-I)$$

بينما ينفذ الجزء الآخر إلى العينة ليعاني جزءا منه امتصاصا ، وعليه يعرف انتقال الضوء في الزجاج بمعامل T ويعطى بالعلاقة [8] :

$$T = I/I_0 \dots\dots\dots(5-I)$$

2.7.I. الخواص الميكانيكية :

● الصلادة:

هي قدرة مقاومة الزجاج لعوامل الخدش والاحتكاك ، وتختلف صلادة الزجاج باختلاف تركيبه ، فالزجاج البوتاسي أكثر أنواع الزجاج صلادة فهو يقاوم عوامل الاحتكاك دائما ، تقدر صلادة الزجاج بنسب الاكاسيد المكونة له .

● المرونة:

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

● المتانة:

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

● 3.7.I. الخواص الحرارية :

● التوصيل الحراري :

للزجاج توصيل حراري ضعيف حيث نجد معدل سريان الحرارة في الزجاج أقل بكثير مقارنة بالمعادن ، أي مهما تغير تركيب الزجاج فان التوصيل الحراري لن يتغير كثيرا . والزجاج الذي له أكثر توصيل حراري هو الزجاج السيليكاتي .

• **اللزوجة :**

تعتبر اللزوجة من أهم خصائص الزجاج والعامل المهم في تشكيله، تظهر نتيجة التغير المفاجئ لدرجة الحرارة كما لها علاقة بالتركيب ، تقيس اللزوجة مقاومة السائل لاجهادات القص ، فاللزوجة العالية تعني أن مقاومة اجهادات القص عالية ، باعتبار الزجاج سائل نيوتوني (السائل النيوتوني الذي تكون فيه الاجهادات المماسية والناظمية دوال خطية بالنسبة للتشوه (ϵ_{ij}) يعطى معامل لزوجته [8].

• **الثبات الكيميائي :**

الثبات الكيميائي للزجاج هو مفهوم يعبر عن مدى مقاومة الزجاج للعوامل الجوية والتي كثيرا ما تؤثر عليها ، كالمحاليل الحمضية أو الملحية (القاعدية) كالغازات الخ ...

• **التمدد الحراري :**

إن تسخين مادة معينة يؤدي إلى زيادة طاقتها الحرارية ، وبالتالي زيادة سعة اهتزازاتها الذرية ، فإذا كانت قوى الربط بين الذرات لا توافقية إن هذه الاهتزازات تؤدي إلى زيادة في طول الروابط الذرية ومنه زيادة في حجم العينة ، حيث تسمى هذه الظاهرة بظاهرة التمدد الحراري .
 نميز التمدد الحراري للمادة بمعامل متوسط لزيادة الطول مع درجة الحرارة، يسمى معامل التمدد الحراري اللحظي، أو معامل متوسط لزيادة الحجم مع درجة الحرارة، يسمى معامل التمدد الحراري الحجمي β إذ يعرفان في مجال حراري معين ، ويعطى الأول بالعلاقة :

$$\alpha_{\Delta T} = \frac{L}{L_0} \left(\frac{\Delta L}{\Delta T} \right) \dots \dots \dots (6-I)$$

$\alpha_{\Delta T}$: معامل التمدد الحراري الخطي

$\frac{\Delta L}{\Delta T}$: الاستطالة النسبية لعينة بطول ابتدائي L_0

ΔT : المجال الحراري المعتبر و يعطى معامل التمدد الحراري الحجمي بالعلاقة التقريبية : $\beta = 3\alpha$. [8]

4.7.I. الخواص الكهربائية :

في درجة الحرارة العالية يكون الزجاج رديء التوصيل للكهرباء ويعتبر في هذه الحالة من المواد العازلة ، وتختلف مقاومة الزجاج للكهرباء ويعتبر في هذه الحالة من المواد العازلة ، وتختلف مقاومة الزجاج للكهرباء ، باختلاف تركيبه ، وبارتفاع درجة الحرارة تقل كما أن السطح الخشن للزجاج يقلل من مقاومة التيار [8] .

8.I. بنية الزجاج :

لقد وضعت عدة فرضيات من أجل دراسة بنية الزجاج ، وذلك منذ بداية القرن العشرين ، ومن بينها النظرية البلورية التي طورت من طرف مجموعة من العلماء :

Oshitz-Poraik ،Valuenkov،Lebedev و تنص هذه النظرية على أن الزجاج يتشكل من العديد من المجالات الذرية الصغيرة والمرتبطة تسمى البلورات . أما النظرية الثانية التي وضعت من طرف العالم Zachariazen سنة 1932 (نموذج الشبكة العشوائية) تنص على أن عدم وجود مجالات ذرية مرتبة بل تعتمد بنية الزجاج على طبيعة ونسبة الأكاسيد المكونة له [9] . وتنقسم بنية الزجاج إلى قسمين :

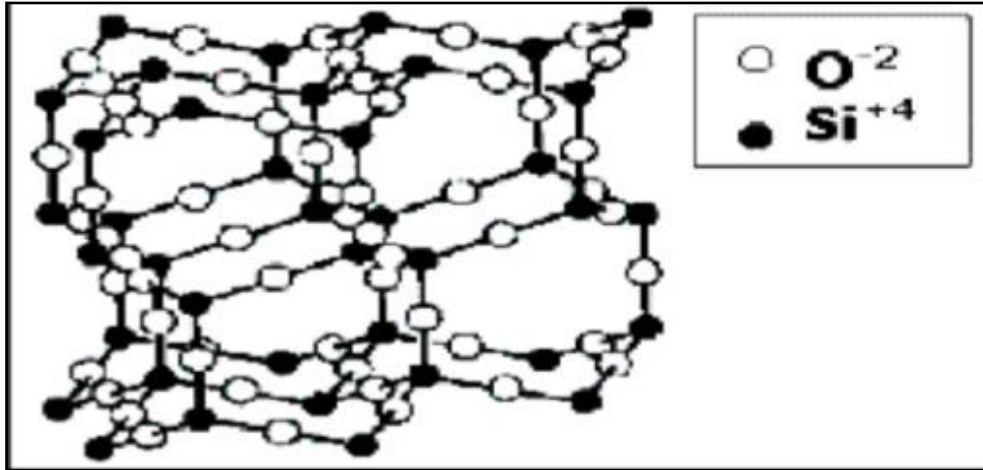
1.8.I. البنية البسيطة للزجاج :

يتكون الزجاج البسيط من أكسيد واحد فقط ويكون غالبا من الأكاسيد ذوات الصيغ الكيميائية AO_2 ، A_2O_3 ، A_2O_5 حيث تتخذ الجزيئات في تكوينها له شكل متعدّدات وجوه يتعلّق شكل الواحد منها بالتركيب الكيميائي للجزيئات المكونة له وهي [2] :

✓ زجاج السيلكا المكون من جزيئ SiO_3

✓ زجاج الفوسفات P_2O_5

✓ زجاج المكون من البورات B_2O_3

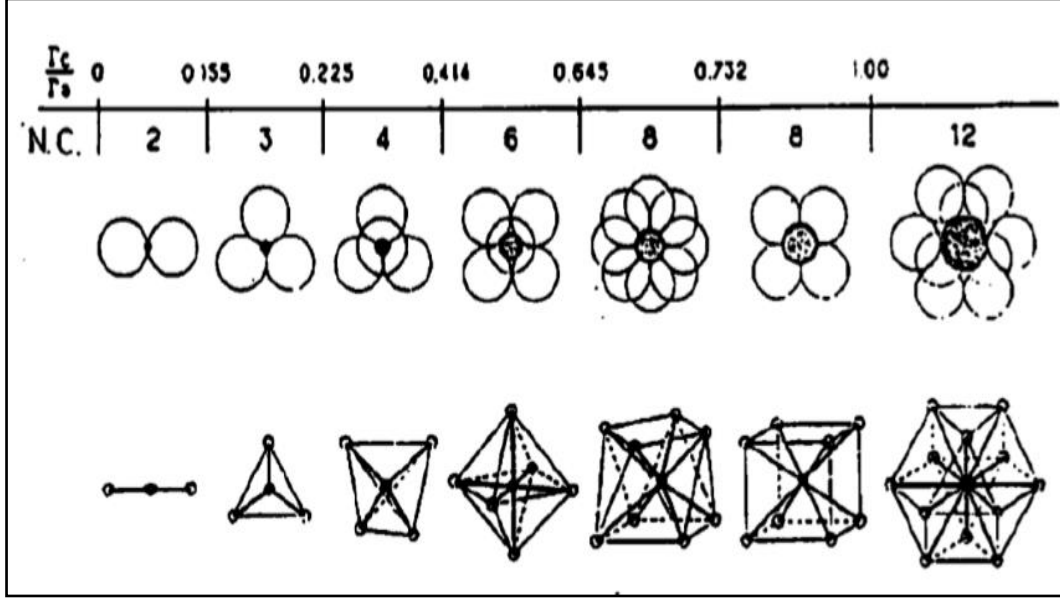


الشكل (4-I) : البنية الفراغية لزجاج السليس البسيط .

2.8.I. نموذج GOLDSMITH :

ثلاث شوارد سالبة ذات نصف القطر $RA=1$ تترايط مشكلة مثلث تتوسطها شاردة موجبة ذات نصف القطر $RC= 0.155$ وتكتب الصيغة الكيميائية في هذه CA_3 وهو عبارة على شكل ثلاثي السطوح والنسبة $RC/RA =0.155$ إذا كانت الشاردة السالبة لها نصف قطر RC كبير جدا فإن

نسبة الموافقة لهذا الشكل تكون في حدود 0.225 وهي الحالة الأقرب إلى الإستقرار 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 الأوجه يوضح الشكل المقابل مجالات إستقرار متعدّدات السطوح تبعاً لقيمة النسبة بين نصفي قطري الشاردتين السالبة والموجبة [9].



الشكل (5-I) : يمثل مجال استقرار متعدّدات الوجوه بعدد تناسقي معين .

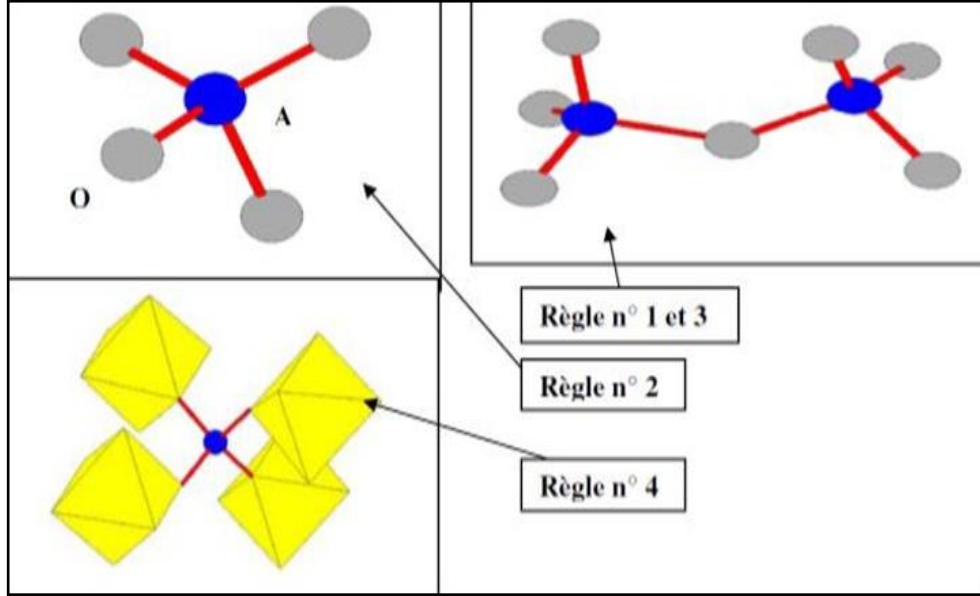
3.8.1 نموذج ZACHARIASEN :

لقد تمكن "Zachariasen" خلال المقارنة بين الأكاسيد المتبلورة والأكاسيد الزجاجية التي تملك نفس القواعد البنوية أن يضع شروطاً ينبغي أن تحققها متعدّدات الوجوه الأكسيدية كي تشكل بنية زجاجية عند تجمعها تدعى قواعد "Zachariasen" وهي كالآتي [2]:

- ✓ تشترك متعدّدات الأوجه في الرؤوس ولا يمكن لها أن تشترك في الأوجه
- ✓ يكون عدد الجوار الأقرب للشوارد صغيراً ثلاثة أو أربعة
- ✓ كل متعدّد وجوه له على الأقل ثلاثة رؤوس مشتركة مع متعدّدات الوجوه الأخرى

✓ لكل ذرة أكسجين لها أن ترتبط بشاردتين موجبتين على الأكثر

هذه الشروط مستوفاة من أجل الأكاسيد A_2O_5, AO_2, A_2O_3 ، وهي أكيدة لتشكيل زجاج الأكاسيد التالية $As_2O_3, B_2O_3, GeO_2, P_2O_5, SiO_2$ [2].



الشكل (6-I) : رسم تخطيطي يوضح كل قاعدة من قواعد يحد بشكل أساسي ثلاثة أصناف من الأكاسيد .

4.8.I. 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 إلى ثلاثة أصناف لخصها في الجدول التالي [5] :
الجدول (1-I) : تصنيف "Zachariasen" لبعض الأكاسيد .

$V_2O_5, AS_2O_3, AS_2O_5, P_2O_5, B_2O_3, GeO_2, SiO_2$	الأكاسيد المشكلة
$BaO, SrO, CaO, MgO, K_2O, Na_2O, Li_2O_3$	الأكاسيد المغيرة
$TiO_2, CdO, ZnO, PbO, Al_2O_3$	الأكاسيد الوسيطة

• الأكاسيد المشكلة للشبكة الزجاجية :

وهي الأكاسيد التي تشكل البنية القاعدية للشبكة الزجاجية للزجاج المركب [5] ، وتتراوح نسب دخولها في الزجاج ما بين (55 – 94) % [10] ، وتصنف هذه الأكاسيد من حيث بنيتها الفارغة إلى صنفين (أكاسيد ذات هندسة بنيوية مستوية و أكاسيد ذات هندسة بنيوية فضائية) ، وتتميز الأكاسيد المشكلة بطاقة ربطها الكبيرة ، ودرجة حرارة الذوبان عالية جدا [5] .

• الأكاسيد المغيرة لشبكة الزجاجية :

هي أكاسيد تضاف إلى التركيبة الأولية للزجاج لإطراء تغيير على بنية شبكته الزجاجية ، بغية الحصول على خصائص فيزيوكيميائية معينة ، تستعمل عادة أكاسيد المعادن القلوية ذات الصيغة الكيميائية A_2O مثل Na_2O ، Li_2O ، K_2O أو أكاسيد المعادن القلوية ذات الصيغة الكيميائية AO مثل CaO ، MgO ، BaO ... الخ ، كأكاسيد مغير [5] ، تتراوح نسب دخولها في الزجاج ما بين (1.5 – 22) % [10] .

• الأكاسيد الوسيطة :

هي أكاسيد يمكنها القيام بالوظيفتين السابقتين ، إما كأكاسيد مشكلة أو كأكاسيد مغير ، وذلك متوقف على نسبتها المضافة إلى تركيبة الزجاج ، ومن أهمها أكسيد الألمنيوم Al_2O_3 [5]، تتراوح نسبة دخولها في الزجاج بين (2 – 30) % [10] ، وتنتمي وفق التركيب الكيماوي للزجاج إلى إحدى الفئتين السابقتين مثل TiO_2 ، PbO ، Al_2O_3 ، فتعمل هذه الأكاسيد على استقرار الشبكة الزجاجية ، بمنحها خاصية عدم التغير والذوبان [9] .

9.I طبيعة الروابط :

في المواد الزجاجية تكون العناصر المشكلة A للشبكة الزجاجية تشترك مع العناصر اللامعدنية F, Se, S, O برابطة تكافؤية ، على عكس الروابط الموجودة بين العناصر المغيرة للشبكة الزجاجية والعناصر اللامعدنية فهي روابط أيونية ، في حين عندما يستبدل الفلور أو الأكسجين بالكبريت أو السيلينيوم تصبح هذه الروابط تدريجيا أكثر تكافؤا [11].

10.I أنواع الزجاج :

تنقسم أنواع الزجاج إلى ثلاثة عائلات كبرى وهي الزجاج الأكسيدي والزجاج الهالوجيني والزجاج الكالوجيني [12] .

1.10.I الزجاج الأكسيدي :

يمثل هذا النوع من الزجاج اكبر عائلات الزجاج الصناعي ويتميز بخصائص ترموديناميكية ممتازة وبقاء كيميائي جيد وله استقرار حراري عالي ومقاومة عالية جدا للتآكل ، يستعمل هذا النوع من الزجاج لصناعة الألياف الزجاجية البصرية وبعض أنواع زجاج اللحام مع المعادن ويستعمل في تطبيقات زجاج الليزر. وله عدة أنواع (زجاج أكسيد الجرمانيوم ، زجاج أكسيد السيليسيوم ، زجاج أكسيد البور، زجاج أكسيد الفسفور)[12].

2.10.I. الزجاج الهالوجيني :

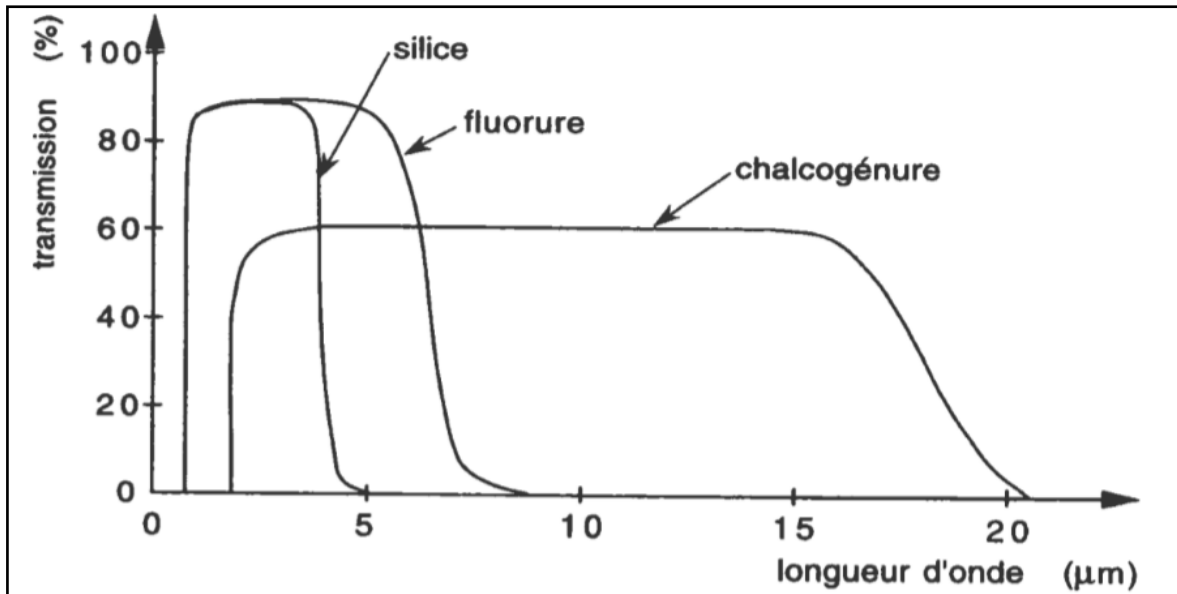
الزجاج الهالوجيني أساسه الأملاح (الفلورور، الكلورور، البرمور، اليودور)، أغلب أنواعه غير مستقرة كيميائيا ماعدا زجاج الفلورايد له خصائص ميكانيكية وكيميائية جيدة. تشكل بعض مركبات الفلوريدات أنواع من الزجاج اللاعضوي وهي ذات أهمية تجارية نظرا لنفوذتها للأشعة تحت الحمراء ولاستخدامها في الألياف البصرية للاتصالات [12].

3.10.I. الزجاج الكالوجيني :

اكتشف هذا النوع من الزجاج سنة 1945 ، حيث يتم تشكيل هذا النوع من الزجاج من عناصر المجموعة IV_a ممزوج بعناصر أخرى، كما تعد بعض العناصر الكالوجينية (الكبريت و السيليسيوم) أساس الزجاج الكالوجيني الذي يتميز بشفافيته الكبيرة للأشعة تحت الحمراء واستقراره الكيميائي كما تتميز جزيئاته بروابط كيميائية متكافئة وقرينة انكسار خطي أكبر من 2 [12].

4.10.I. الزجاج المفلور :

بدأت ثورة زجاجيات الفلوريد منذ عام 1975 لاكتشاف سلسلة جديدة من زجاجيات المفلورة للأخوين ميشيل ومارسيل بولان . معظم هذه الزجاجيات 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 بنفاذيتها الضوئية الكبيرة (200-10000 نانومتر) [13] .



الشكل (7-I) : مجال شفافية الزجاج السليكاتي ولفلور والكالوجيني .

11.I. السلوك الترموديناميكي للزجاج :

عند كل دورة تسخين يعبر الزجاج درجة حرارة الانتقال إلى الحالة الزجاجية التي تميزه بالانتقال من السلوك الصلب إلى السلوك المرن و يوافق هذا الانتقال تغير في الخواص مثل السعة الحرارية عامل التمدد الطولي عند دراسة منحنى تغير السعة الحرارية C_p بدلالة درجة الحرارة حتى الصفر نستنتج أن الأنتروبي في الزجاج غير معدومة كما في البلورات لذا تعطيه صفة عدم الإستقرار الترموديناميكي [2] .

12.I. ثالث أكسيد الانتيمون :

1.12.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 كوردس من الحصول على زجاج من نوع Sb_2O_3 نقي تحت ظروف معينة من الانصهار السريع . و يمكن أيضا الحصول على عينات زجاج من بضعة مليمترات من خلال الجمع بين أكسيد الانتيمون مع أكسيد البورون ($B_2O_3 < 5\%$) [17] 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 الانتيمون تتميز بإضافة نسب صغيرة من الاكاسيد القلوية [17] .

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 [18،19].

في عام 1982 ، درس Winter الثنائيات مثل $Sb_2O_3-Tl_2O_3$ أو $Sb_2O_3-Cs_2O_3$ هذه العينات الزجاجية تتميز بنافاذة انتقال واسعة في الأشعة تحت الحمراء تصل 8 ميكرو متر 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
[17] . (Sb₂O₃-MmOn)

في عام 1984 ، درس Dubois نظرات أكسيد الانتيمون مع إضافة العديد من الهاليدات
[20] . مع تنفيذ نظام ثنائي Sb₂O₃-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
[15،17].

ابرز أيضا Michel Poulain Sb₂O₃.CuI-Pb(Cl,Br,I)₂ مزيج من أكسيد الانتيمون و
الهالوجينات بما في ذلك PbCl₂ وغيرها من الكلوريدات فوسفات الصوديوم والانتيمون في وقت
لاحق داخل مختبر المواد الضوئية الذي يقودها Michel Poulain [17] .

مؤخرا M.T Soultani حضر وقدم نظرات جديدة من أكسيد انتيمون مع إضافة أكاسيد
القلوية أو أكاسيد القلوية -الأترربة oxydes alcaline-terreux وثالث أكسيد مثل (WO₃.ZnO).
(MoO₃.PbO .Cdo). وقد تم اكتشاف أنظمة أخرى من طراز alkali-antimoniate مثل
(Sb₂O₃-V₂O₅-K₂O) من أجل بصريات الأشعة تحت الحمراء وتتمتع باستقرار حراري جيد [6] .
ولقد مازالت الأبحاث والدراسات القائمة حول استكشاف أنظمة زجاجية جديدة من الانتيمون
ذات خصائص جيدة متواصلة حتى يومنا هذا.

2.12.I. أكسيد الانتيمون الثلاثي :

هو مركب كيميائي له الصيغة ويكون على شكل مسحوق بلوري أبيض ناعم جدا عديم الرائحة
والذي عند تسخينه يتحول إلى اللون الأصفر ولكنه يتحول إلى اللون الأبيض مرة أخرى عند تبريده .
ينتمي أكسيد الانتيمون الثلاثي إلى مجموعة معيقات اللهب غير العضوية ويمتلك الصيغة الكيميائية
Sb₂O₃ أو Sb₄O₆ ، ويكون ذا لون أبيض أو عديم اللون اعتمادا على تركيبه الداخلي [2،21] .
يعرف منذ فترة طويلة أكسيد الانتيمون بأنه عامل التشطيب والتلوين في نظارات السيليكا
والبروسليكات لتحسين شفافيتها في الأشعة تحت الحمراء واستعمل كمنشط للهب وكمعقم في السيراميك
وألmina [15].

3.12.I. الخصائص العامة ل Sb₂O₃

1.3.12.I. خصائص فيزيائية :

يمتلك أكسيد الانتيمون الصيغ الكيميائية Sb₂O₃،Sb₂O₆ ويكون على شكل مسحوق ذا لون أبيض أو
عديم اللون اعتمادا على تركيبه الداخلي . حيث يكون التركيب المكعب عديم اللون بينما التركيب
المعيني ذا لون أبيض بحيث يكون ثلاثي أكسيد الانتيمون المكعبي مستقرا تحت درجة حرارة 570C°

في حين ثلاثي أكسيد الانتيومون المعيني يكون مستقرا فوق درجة حرارة 570°C [15،21].
يعد أكسيد الانتيومون الثلاثي من الاكاسيد المذبذبة حيث انه ينحل في كل من الأحماض المركزة مثل
النيتريك وكبريتيك في حين انه لا ينحل في الماء [13].

. الصيغة : Sb_2O_3

. المظهر الخارجي : مسحوق ابيض

. الكتلة المولية : 291.92 (g/mol)

. نقطة الانصهار : 356°C

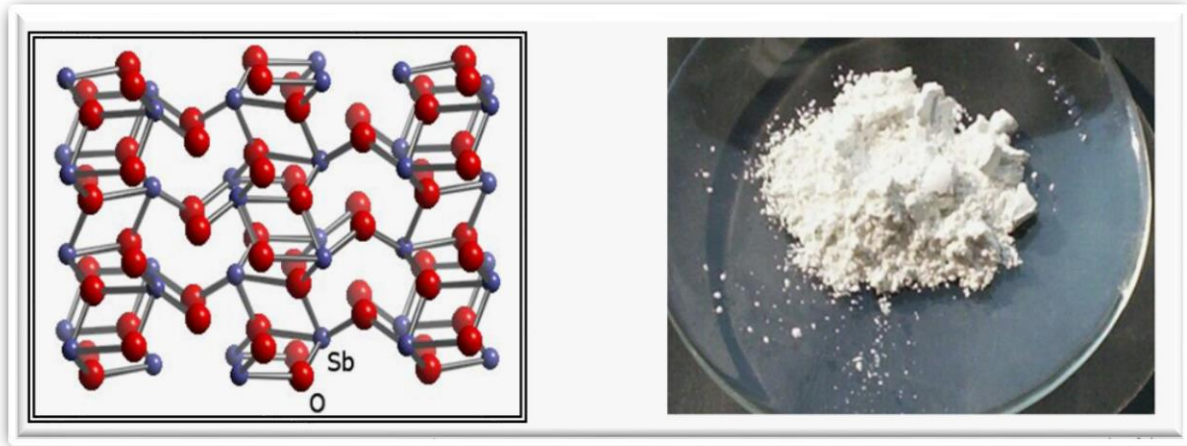
. نقطة الغليان : 1425°C

. الكثافة : 5.67 g/cm^3

. جهد البخار : 133 Pa في 574°C [3].

2.3.12.I خصائص كيميائية :

يعد مركب ثلاثي أكسيد الانتموان من الأكاسيد المذبذبة حيث انه ينحل ويذوب في كل المحاليل
الحمضية فيعطي الأحماض المعقدة بولي - انتموان وفي المحاليل الأساسية مع تشكيل
d'antimoniates ومع ذلك يمكن اختزاله بسهولة إلى انتموان وثلاثي هيدريد الانتموان SbH_3 وهو
غاز سام جدا [24,2].



(b)

(a)

الشكل (8-I): (a) شكل ثلاثي أكسيد الانتموان و (b) التركيب الكيميائي لأكسيد الانتموان.

4.12.I. هياكل أكسيد الانتموان :

لقد بينت الدراسة البلورية إن أكسيد الانتموان يظهر في عدة أشكال منها أكسيد الانتموان
الثلاثي وأكسيد الانتموان الرباعي وأكسيد الانتموان الخماسي .

1.4.12.I. أكسيد 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 [23] .

• *valentinite* :

معيني متعامد المحاور لديه هيكل من سلاسل تشكل بالتناوب من الانتيموان [24] .

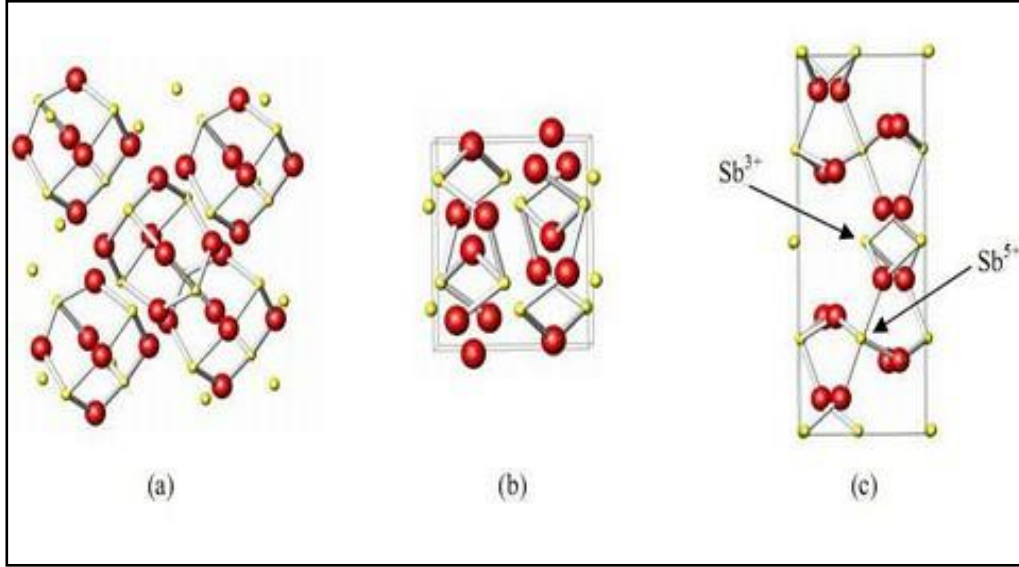
2.4.12.I. أكسيد الانتيموان الرباعي :

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 أكسيد الانتيموان الثلاثي والخماسي أو معدن الانتيموان إلى درجة حرارة ($800c^{\circ}$ - $900c^{\circ}$) . يفقد أكسيد الانتيموان الرباعي الأكسجين عند تسخينه بشدة إلى حوالي ($1060c^{\circ}$) متحولاً إلى أكسيد الانتيموان الثلاثي .

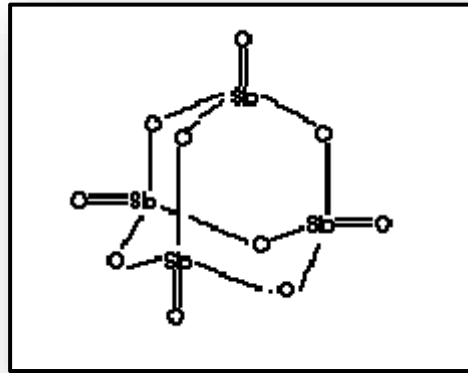
أكسيد الانتيموان الرباعي هو أكسيد مزدوج متكون من أكسيد الانتيموان الثلاثي وأكسيد الانتيموان الخماسي [23،25] .

3.4.12.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 [15،24] .



الشكل (9-I): رسم هياكل الانتموان (a : senarmonite , b : valentinite , c :cervantinite)



الشكل (10-I): هيكل خماسي أكسيد الانتموان Sb_3O_5 .

5.12.I استخداماته :

يستخدم ثلاثي أكسيد الانتيومون في كثير من الصناعات ومن أهم هذه الصناعات هو استخدامه كعامل تشطيب في مصانع الزجاج وكمثبط للهب في اللدائن والمطاط والألياف واستعماله في المواد اللاصقة. كذلك يستعمل في الأصباغ والدهان وألمينا 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 [21].

6.12.I. الفائدة من زجاج Sb_2O_3 :

الفائدة في تركيب زجاج أكسيد الانتيمون تتمثل 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 و ليس 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
- استقرار حراري جيد
- التطبيق كمواد نشطة أو سلبية: ليزر، مكبر للصوت [2،26].

المراجع

- [1] Seth C. Rasmussen, How Glass Changed the World : The History and Chemistry of Glass from Antiquity to the 13th Century, Volume 3 de SpringerBriefs in Molecular Science Springer Briefs in History of Chemistry, Springer Science & Business Media, 2012, page1-2.
- [2] س. كريمة " تحضير والتوصيف الحراري للزجاج الجديد القائم على Sb_2O_3 ", مذكرة ماستر جامعة محمد خيضر - بسكرة 2018 .
- [3] A.Beggas, « Etat d'art des verres dopés aux ions terres rares (Application Amplificateur Optique) », mémoire de magister, Centre Universitaire d' El-Oued 2010.
- [4] Djamel Kermiche , " Elaboration et Caractérisation du système $Sb_2O_3 - Pb - ZnO$ " Mémoire de Mester , Université Med Khider - Biskra 2013.
- [5] مدخل آمنة "دراسة طيفية لزجاج هالوجينو-فوسفاتي مطعم بالإربيوم (Er^{+3})", مذكرة ماستر جامعة قاصدي مرباح- ورقلة 2014.
- [6] Azzedine Ayadi, «Technologie du verre », office des publication-Universitaires, Alger, 2004.
- [7] أ.د.شهاب أحمد زيدان الجبوري " علم السيراميك والزجاج " " Ceramic Glass Science" قسم العلوم التطبيقية الجامعة التكنولوجية .
- [8] بن دومة نورة الفريال " دراسة بعض الخصائص الفيزيائية لزجاج فليوروفوسفاتي مطعم بالهولميوم " مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرباح ورقلة 2019 .
- [9] F.Rehouma, « Etude de l'échange d'ions à l'argent dans un verre aluminoborosilicate : Application a un procédé d'enterrage sélectif des guide », Thèse de doctorat, Institut National de Grenoble 1994.
- [10] طارق إسماعيل كاخيا ، " الكيمياء الصناعية الجزء الأول تكنولوجيا الصناعات الكيمائية اللاعضوية " ، الكتاب السادس.

- [11] O.Bentouila, « Etude de l'effet des terres rares dans les verres applications : lasers et amplificateurs optiques », mémoire de magister, Université de Ouargla, (2005).
- [12] Virginie Moizan, « Étude de l'amplification laser en bande II dans les fibres de verres chalcogénures », thèse de doctorat, Université Rennes I, 2008.
- [13] H.Guezzoun " Eutude phsico-chimique et spectroscopique de l'ion de cobalt " .
- [14] J.Jakuti ,L.Gomes,C.T. Amancio,L.R.P. Kassab, J.R. Martinelli, N.U.Wetter,Opt. Master. 33 (2010) 107 –111.
- [15] ناشي سورية " تحضير و دراسة 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] M.Hamzaou, "Verres d'oxydes lourds a base de Sb2O3,exploration,caractérisation physico-chimiques et application a l'amplification optique",Thèse doctorat ,Université Med Khider –Biskra 2013.
- [18] A. Nicula, E. Culea, I. Lupsa, J. Non Cryst. Solids, 79 (3), 325 (1986).
- [19] C. Kittel, « Physique de l' état solide »,7^{ème} édition, Dunod, Paris, (1998) 539–540.
- [20] عبد الناصر صالح هادي , "تأثير ثالث أكسيد الانتمون على الموصلية الحرارية لمادة بوليميرية مقواة بألياف زجاجية" The Iraqi Journal For Mechanical And Material Engineering ,Vol.11, No.3, 2011.
- [21] P. PACAL, Nouveau traité de chimie minérale. Paris, Masson et Cie, 1958, pp.592–597.
- [22] علي إبراهيم الموسوي "دراسة تأثير إضافة أكسيد الانتمون الرباعي على الموصلية لراتنج الارلدايت المقوى بألياف الزجاج ثنائية الاتجاه"مجلة التقني – المجلد الثالث و العشرون , العدد. 4 , 2010.

[23] بوزيان بختة "محاكات عددية بطريقة التحريك الجزيئي لمادة زجاجية SiO_2 ", مذكرة ماستر جامعة, قاصدي مرباح- ورقلة 2013.

[24] S. Houhou "Caractérisation spectroscopique et chimico-physique des ions de Nickel dans les verres de compositions $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-MoO}_3$ ", Magister en chimie, Université Med Khider –Biskra 2013.

[25] R. Sayad, "Etude spectroscopique des verres $(90-x)\text{Sb}_2\text{O}_3 \text{ - } 10\text{Na}_2\text{O} \text{ - } x\text{ZnO}$ Dopé d'erbium ", Mémoire de Mestres ,Université Med Khider –Biskra 2015

الفصل الثاني

العمل المخبري والتقنيات المستخدمة

1.II. المقدمة :

في هذا الفصل سنتطرق إلى العمل التجريبي المنجز لتحضير عينات الزجاج المدروس مع ذكر الخصائص الكيميائية والفيزيائية وذكر مختلف التقنيات والأجهزة المستعملة في دراسة الخصائص الحرارية (DSC) والخصائص الميكانيكية لدراسة هذه العينات .

2.II. العمل التجريبي :

1.2.II. المواد الكيميائية المستخدمة :

هي عبارة عن منتجات تجارية في شكل مسحوق بلوري ومعظمها نقية جدا .
المواد الكيميائية المستخدمة في تحضير عينات الزجاج المدروسة هي: ثلاثي أكسيد أنتيمون Sb_2O_3 من نوع Senarmontite ، ZnO أكسيد الزنك ، كربونات الصوديوم Na_2CO_3 . يوضح الجدول التالي الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد المستخدمة .
الجدول (1-II) : يوضح الخصائص الكيميائية والفيزيائية للمواد المستعملة لتحضير عينات الزجاج .

Na_2CO_3	ZnO	Sb_2O_3	العناصر الكيميائية
106	81.4084	291.5182	الكتلة المولية (g/mol)
95-100.05	99.999	99.6 ~	النقاوة (%)
851	1975	656	درجة الانصهار $T_f(^{\circ}C)$
2.53	5.606	99.9	الكثافة (g/cm^3)

2.2.II. اختيار البوتقة (أنابيب) :

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

✓ بوتقة بريكس (أنابيب زجاج الصودا والجير) :

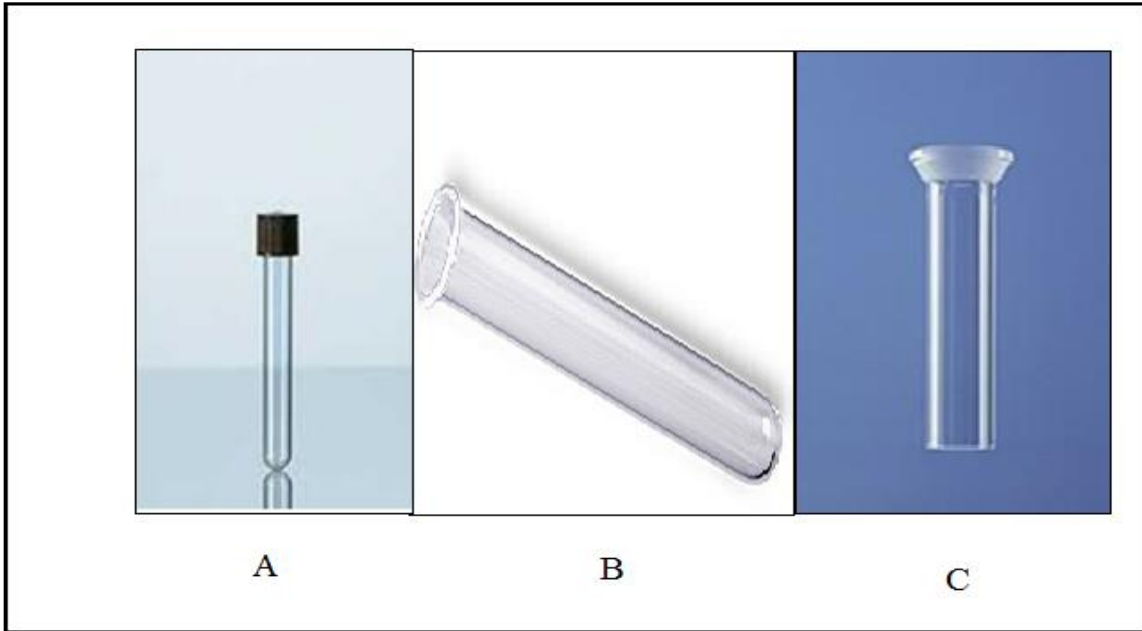
هذا النوع من البوتقات يستخدم عادة في مرحلة استكشاف المناطق الزجاجية الجديدة (أنظمة زجاجية)، يتم تشويبه أنابيب الصودا والجير أثناء تحضير العينات الزجاجية ويتم التخلص منها بعد الاستعمال مباشرة (غير صالحة للاستعمال مرة أخرى).

✓ بوتقات السيليكا :

إذا لم يتم انصهار الخليط فإننا سوف نستخدم هذا النوع من البوتقات وفقا لتركيب 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.

✓ بوتقات الكوارتز أو المرو:

درجة حرارة ذوبانها 1670 درجة مئوية في جميع الحالات يجب أن تكون البوتقة المستخدمة تملك مقاومة كيميائية جيدة [1].



الشكل (1-II): (A) بوتقة زجاج الصودا والجير ، (B) بوتقة الكوارتز ، (C) بوتقة السيليكا .

3.2.II. تحضير العينات الزجاجية :

إن طريقة تحضير العينات الزجاجية تعتمد على طبيعة تراكيب ودرجة حرارة ذوبانها حيث يكون هناك إختلاف من تركيبة إلى أخرى كما يبين الجدول (II-1) درجات حرارة إنصهار والكتلة المولية ، النقاوة والكثافة للمواد المستخدمة لتحضير عينات الزجاج . ومنه تتم عملية وزن و خلط المواد مع بعضها البعض حتى نتحصل على خليط متجانس حيث يكون الوزن 5 غرام ثم يتم إدخال الخليط في بوتقة الصودا والجير ثم نقوم بعمليتي الانصهار والتبريد .



الشكل (II-2) : ميزان نوع Balance KERN PLS360-3 .

• الانصهار والمجانسة :

يتم تسخين الخليط برفع البوتقة إلى إرتفاع مناسب بالقرب من لهب الموقد الشكل (II-3). إلى درجة حرارة تتراوح بين (750 إلى 900 درجة مئوية) لمدة (5 إلى 10 دقائق) مع التحريك الميكانيكي خلال هذا الإرتفاع في درجة الحرارة تخضع التركيبية لمختلف التحولات المعقدة : التجفيف ، تفكك الكربونات مع إنطلاق ثاني أكسيد الكربون CO_2 . يمكن رؤية الحمام المصهور من خلال البوتقة ويحتوي على العديد من فقاعات الغاز المحصورة . للقضاء عليها ، يتم إجراء عملية التكرير والتي تتمثل في الحفاظ على الخليط المصهور الذائب وعلى الوقت مع التحريك الميكانيكي الذي يؤدي إلى التجانس مع إزالة أي نقاط بودرة عالقة على حواف البوتقة [2] .



الشكل (3-II) : موقد.

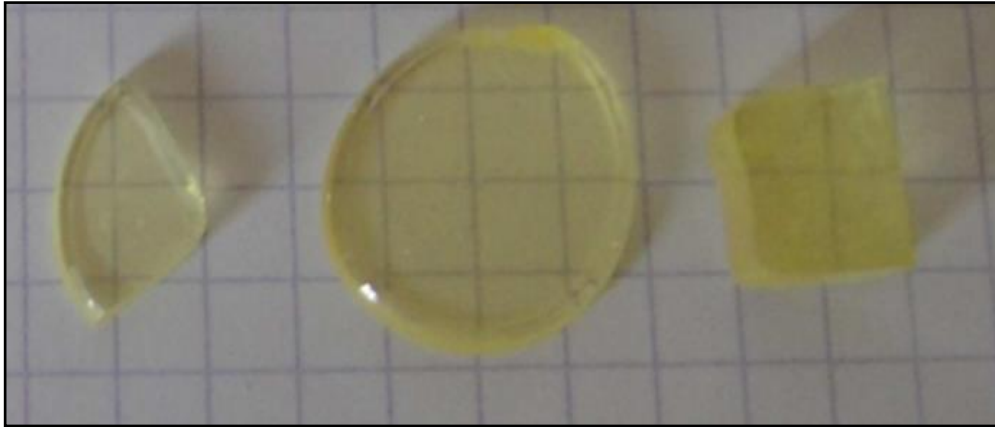
• عملية التبريد :

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 رقائق (0.5 مم).
- ✓ 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-10 مع العلم أن مدة بقاء العينات في فرن تكون 6 ساعات فنحصل على عينات زجاجية كما في الشكل (5-II) :



الشكل (II-4) : صورة فوتوغرافية لفرن حراري .



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

4.2.II. الصقل (تلميع العينات) :

هو عملية ضرورية لكي تصبح أسطح العينات الزجاجية مصقولة وملمعة لكي تكون قادرًا على قياس مختلف الخصائص الفيزيائية (البصرية والمرنة) للزجاج.

جهاز التلميع المستخدم من نوع Minitech 233Megapol pressi الشكل (II-6).

يتم تلميع الزجاج باستخدام أوراق كاشطة متدرجة من أحجام حبيبات مختلفة من رقم 240 إلى رقم 1200، يتضمن التلميع وضع العينة على قرص الدوران المغطى بالورق الكاشط مع سكب الماء تدريجياً حتى نتحصل على عينات زجاج صافية شفافة متوازية السطوح



الشكل (II-6) : آلة الصقل نوع Minitech 233Megapol pressi .

3.II. طرق وتقنيات المعاينة :

تكمن أهمية طرق المعاينة في تحديد خصائص المواد ومعرفة العديد من الثوابت المميزة لها . لهذا سنذكر لمحة عن التقنيات المستخدمة في عملنا لتحليل عينات الزجاج [2].

1.3.II. الخصائص الحرارية للزجاج :

يشير مصطلح "الخواص الحرارية" إلى تلك الخواص الفيزيائية التي تعتمد على درجة الحرارة . تحتوي جميع هذه الخصائص الفيزيائية تقريبا على ميزات مميزة عند الانتقال الزجاجي ، أي في نطاق درجة الحرارة حيث يحدث التغيير من السائل إلى الحالة الزجاجية أو العكس ، ويكشف قياس هذه الميزات الكثير على طبيعة الحالة الزجاجية للمادة ، وبالتالي فإن الخصائص الحرارية تعد مفتاحا لفهم ذلك [3] .

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

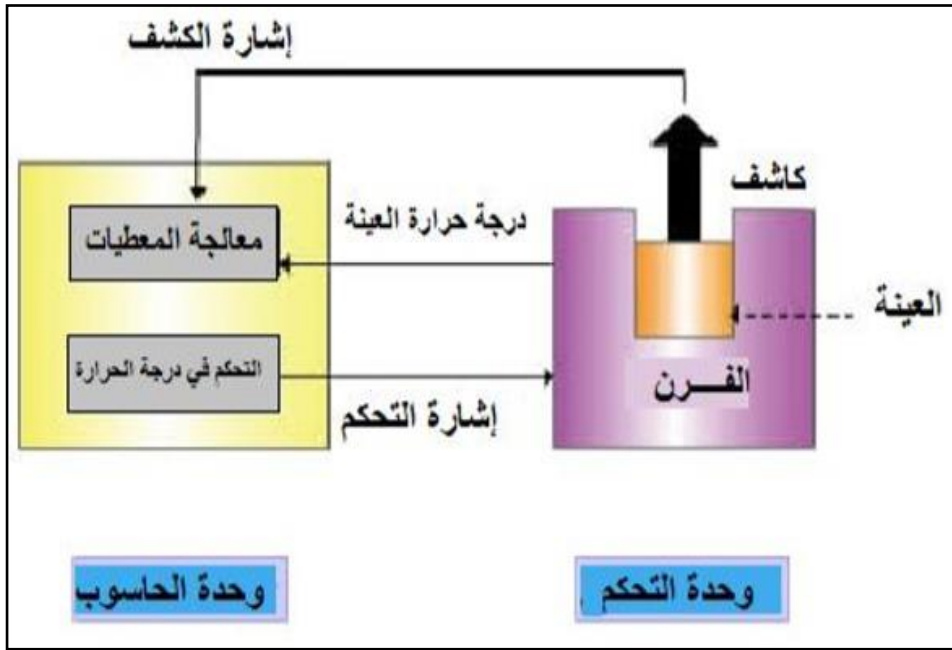
يعتمد مبدأ المسح الحراري التفاضلي على قياس كمية الحرارة المتبادلة عبر العينة كتابع لدرجة الحرارة والزمن في جو مضبوط (غاز خامل أو مؤكسد) بحيث يتم قياس اختلاف التدفق الحراري بين بوتقة العينة المراد اختبارها والبوتقة المرجعية الفارغة ، يتألف جهاز المسح الحراري التفاضلي (صنع شركة SETARAM الفرنسية طراز LABSYS) 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 [4].

2.1.3.II. طرق التحليل الحراري :

تعرف طرق التحليل الحراري وفق ما قرره الاتحاد الدولي للتحليل الحراري والمسعرات الحرارية (ICTAC) (International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry)، على أنها: "مجموعة من التقنيات التي يتم فيها مراقبة خاصية العينة مع الزمن أو درجة الحرارة بينما يتم برمجة درجة حرارة العينة، في جو محدد".

يشمل هذا التحليل الحراري جميع طرق قياس خصائص العينة بينما يتم التحكم في درجة حرارة العينة.



الشكل (7-II) : مخطط لجهاز تحليل حراري [5].

جهاز التحليل الحراري يشتمل على ما يلي (شكل 1) :

- وحدة الكشف : الفرن ، حامل العينة والمرجع وأجهزة الاستشعار ، ويتم فيها تسخين وتبريد العينة في الفرن والكشف عن درجة حرارة العينة .
- وحدة التحكم في درجة الحرارة : تتحكم في درجة حرارة الفرن .
- وحدة تسجيل البيانات : تسجل إشارات المستشعر ودرجة حرارة العينة ، وتحللها .

يتم التحكم في درجة الحرارة وتسجيل البيانات وتحليلها بواسطة الكمبيوتر ، والمجموعة المكونة من الفرن وأجهزة الاستشعار تسمح بأنواع مختلفة من تقنيات القياس . يمكن توصيل هذا الكمبيوتر بالعديد من الأجهزة التي لديها أنواع أخرى من تقنيات القياس ، مما يتيح القياس والتحليل في وقت واحد .

من بين طرق التحليل الحراري نذكر الطرق التالية :

- التحليل الوزني الحراري
- التحليل الحراري التفاضلي
- المسح المسعري التفاضلي
- التحليل الحراري الميكانيكي

يوضح الجدول (2-II) تقنيات القياس لكل خاصية .

الجدول (2-II) : طرق التحليل الحراري وتسميتها المختصرة والخاصية المقاسة ووحدتها

الوحدة	الخاصية المقاسة	طريقة التحليل الحراري	التسمية المختصرة
الغرام (g)	الكتلة	التحليل الوزني الحراري	DGA
درجة الحرارة المئوية (°C)	الفرق في درجة الحرارة ΔT	التحليل الحراري التفاضلي	DTA
الواط (W=J/S)	الأونتالبي ΔH	المسح المسعري التفاضلي	DSC
المتر (m)	التشوه – تغير الأبعاد	التحليل الحراري الميكانيكي	TMA

سنقتصر في دراستنا هذه على طريقة المسح المسعري التفاضلي DSC ، لأنها الطريقة التي سنقوم من خلالها بتحديد بعض الخصائص الحرارية للعينات المدروسة .

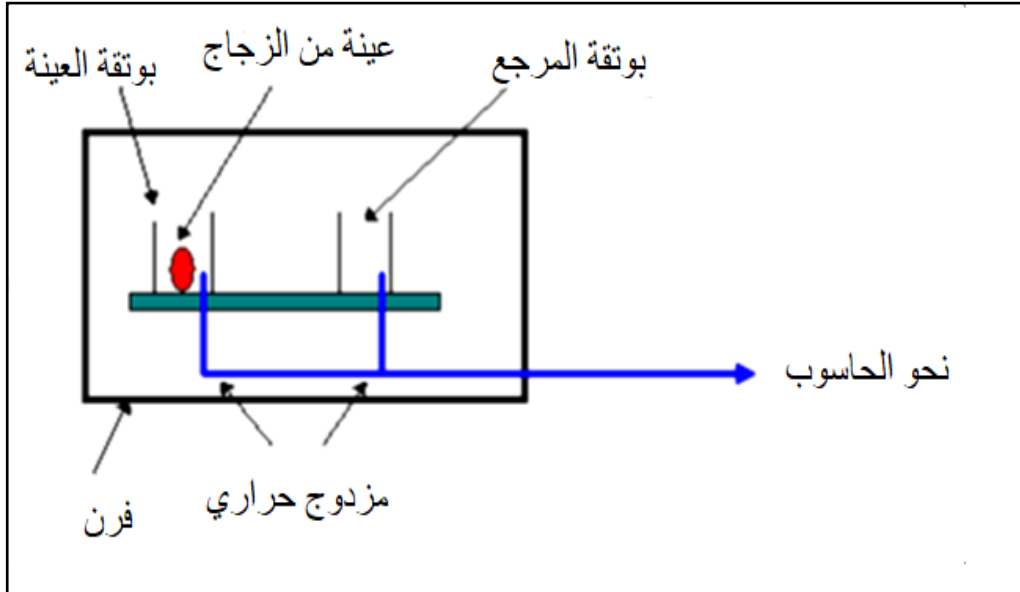
3.1.3.II. تقنية المسح الحراري التبايني (DSC) :

تعتمد هذه الطريقة على ما يحدث للعينات المدروسة من تغيرات في حالتها والتحولات الحرارية الناتجة عن عمليات الامتصاص والإطلاق للحرارة جراء عمليات التسخين والتبريد .

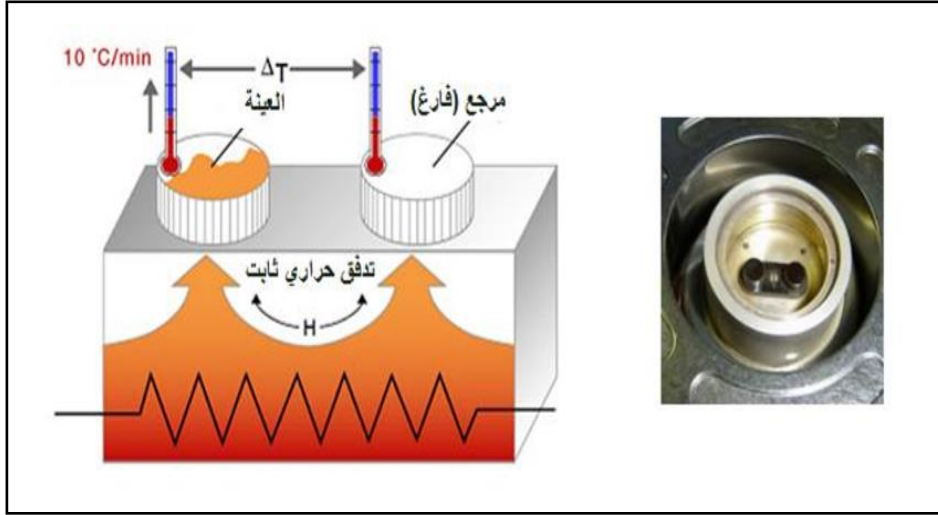
1.3.1.3.II. مكونات جهاز المسعر التبايني :

يتألف جهاز المسعر التفاضلي من ثلاث وحدات رئيسية :

- **وحدة الفرن :** الذي يعتبر المصدر الحراري حيث يصل مدى درجات الحرارة إلى درجة معينة على حسب نوعية الجهاز.
- **وحدة حمل العينة ومادة المرجع :** والتي تتكون من بوتقتين صغيرتين مصنوعتين من مادة الألومينا إحداهما للعينة المراد فحصها ، والأخرى لمادة المرجع والتي غالبا ما تترك فارغة ، ويحتويان على مستشعر حراري ومحمولين على حاملين موصولين إلى المستشعر والذي هو عبارة عن مزدوج حراري يتحسس الفرق في درجات الحرارة بين العينة ومادة المرجع وموصولين إلى حاسب آلي لتسجيل هذا التغير في درجات الحرارة كدالة للزمن ويحولها إلى تدفق حراري على شكل إشارة يتم تسجيلها ورسمها في شكل منحنى على شاشة الحاسب الآلي ضمن برنامج محدد يوضح فيه المعدل الزمني للتدفق الحراري كدالة لدرجة الحرارة .
- **وحدة حجرة التفاعل :** التي تتيح إجراء التحليل تحت جو من الهواء أو من الغاز أو الفراغ .



الشكل (8-II) : مخطط مبسط لجهاز المسح الحراري DSC .



الشكل (9-II) : وحدة حمل العينة ومادة المرجع في جهاز DSC [7-6] .

2.3.1.3.II. مبدأ عمل جهاز المسعر التبايني :

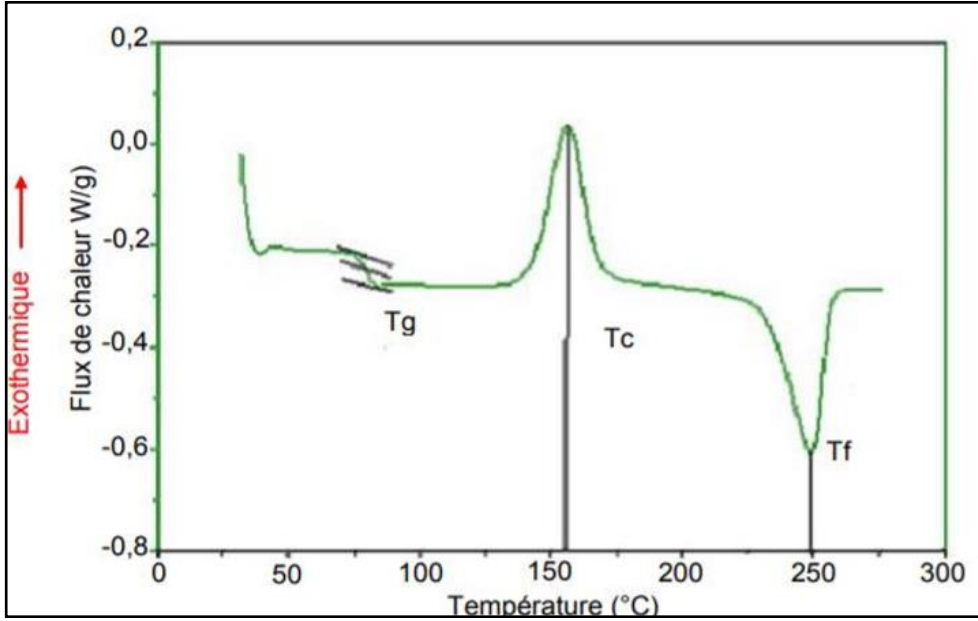
يعتمد مبدأ عمل الجهاز على تسخين البوتقتين بمعدل زمني ثابت ومنتظم للوصول إلى درجة حرارة المرجع وتمثل العملية امتصاص للحرارة وبعدها يتم تبريد العينة إلى درجة حرارة الغرفة وذلك بمعدل زمني ثابت أيضا حيث تمثل هذه عملية إطلاق ونشر للحرارة . إن الفرق في درجات الحرارة بين العينة والمرجع تتناسب مع المعدل الزمني للتدفق الحراري من الفرن وأن هاتين العمليتين تؤديان إلى حدوث تغيرات وتحولات حرارية في العينة المختبرة حيث يتم تسجيل هذه التغيرات من قبل الحاسب الآلي ويعمل على إخراجها بشكل منحنى تفاضلي . تتوضح فيه الطاقات الممتصة (الاندوثرمية) والمنبعثة (الأكسوثرمية) بشكل قمم نحو الأعلى والأسفل تشير إلى التفاعلات الكيميائية والخصائص الفيزيائية والانتقالات الحاصلة للعينة .

يمكن استخدام جهاز المسعر التفاضلي لقياس عدد من الخصائص المميزة للعينة. باستخدام هذه التقنية ، من الممكن مراقبة ظواهر الانصهار والتبلور وكذلك درجات حرارة الانتقال الزجاجي (T_g) ، كما يمكن أيضا استخدام DSC لدراسة الأكسدة وكذلك التفاعلات الكيميائية الأخرى [8-9].

3.3.1.3.II. منحنيات DSC :

نتيجة تجربة DSC هي منحنى تدفق الحرارة مقابل درجة الحرارة أو الزمن . هناك اصطلاحان مختلفان : التفاعلات الطاردة للحرارة في العينة يمكن أن تمثل بقمة موجبة (نحو الأعلى)

أو سالبة نحو (الأسفل) ، وهذا يعتمد على نوع التكنولوجيا المستخدمة في الأجهزة لإجراء التجربة [13].



الشكل (10-II) : درجات حرارة : الانتقال الزجاجي (T_g) ، التبلور (T_c) ، الانصهار (T_m) على منحنى DSC .

يتضمن المنحنى التفاضلي للعينة القياسات التالية :

- الانتالبي والسعة الحرارية
- التحولات الطورية
- درجة حرارة التحول الزجاجي
- درجات التبلور ونسبة التبلور في العينة
- نقطة الانصهار

❖ **تعيين درجات حرارة التبلور (T_g) ونقطة الانصهار (T_m) :**

كلما زادت درجة الحرارة ، ستصبح المادة الصلبة غير المتبلورة أقل لزوجة . في مرحلة ما قد تحصل الجزيئات على حرية كافية لترتيب نفسها تلقائياً في شكل بلوري عند درجة حرارة معينة تعرف باسم درجة حرارة التبلور (T_c) . هذا التحول من المواد الصلبة غير المتبلورة إلى المواد الصلبة البلورية هو عملية طاردة للحرارة ، ويؤدي إلى قمة (ذروة) في منحنى DSC ، ومع ارتفاع درجة

الحرارة ، تصل العينة في النهاية إلى درجة الانصهار (T_m) . تنتج عن عملية الذوبان قمة ماصة للحرارة في منحنى DSC [13] .

4.3.1.3.II. جهاز مسعر المسح التبايني (DSC) :

يستخدم في قياس التحليل الحراري . الجهاز المستعمل في دراسة " LABSYS evo " والموجود في مختبر "LPPNM" بجامعة بسكرة في دراسة حرارة الغرفة كما هو موضح في الشكل (12-II) .



الشكل (11-II) : جهاز المسح التبايني طراز LABSYS evo.

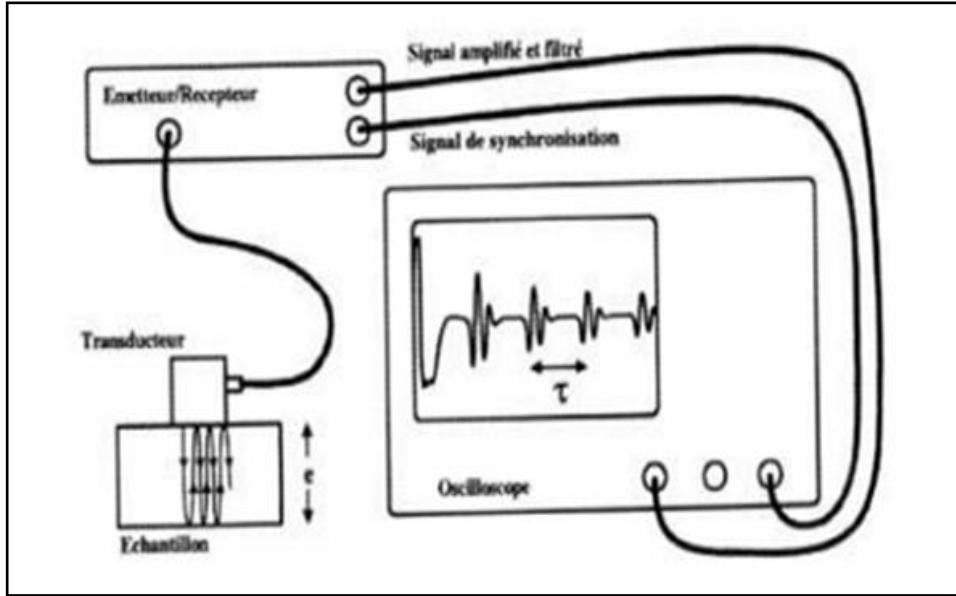
2.3.II. الخصائص الميكانيكية :

1.2.3.I. اختبارات الأمواج فوق الصوتية :

إن استخدام الموجات الصوتية عالية التردد، و هو 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 عيبا في المادة، فإنها ستعكس بحيث تعيد الإشارة إلى المصدر و هنا علينا قياس الفترة الزمنية إذا ما أردنا أن نحسب دقة عمق العيب داخل قطعة الاختبار. و تستخدم الترددات العالية لأن الترددات الصوتية لا تحقق النتيجة المرجوة، حيث أن الموجة الصوتية تجتاز

العيوب الصغيرة. حيث يتولى 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 (12-II) : يوضح تقنية الأمواج فوق الصوتية .

1.1.2.3.II. المبدأ التجريبي للوحدات مرنة:

تم قياس الخصائص المرنة بالموجات فوق الصوتية باستخدام المونتاج يسمى: نبض الصدى . هذه التقنية تقوم على قياس سرعة الانتشار الطولي V_L و الموجة المستعرضة V_T لموجات فوق الصوتية في المواد المدروسة. الموجات فوق الصوتية هي اهتزازات ميكانيكية للتردد بين 10 كيلو هرتز و بضع مئات من ميغاهيرتز. في طريقة نبض الصدى ، فإن 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 ذهابًا وإيابًا بين صدى متتاليين, يسمح بحساب سرعة انتشار الموجة من العلاقة [11].

$$V = 2e/\tau \dots\dots\dots (1.II)$$

2.1.2.3.II. حساب وحدات مرنة :

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

-معامل يونغ :

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

-معامل القص :

$$G = \rho V_T^2 \dots\dots\dots(3.II)$$

-معامل الطولي :

$$L = \rho V_L^2 \dots\dots\dots(4.II)$$

- معامل بواسن :

$$\nu = \frac{V_L^2 - V_T^2}{2(V_L^2 + V_T^2)} \dots\dots\dots(5.II)$$

-معامل الحجمي :

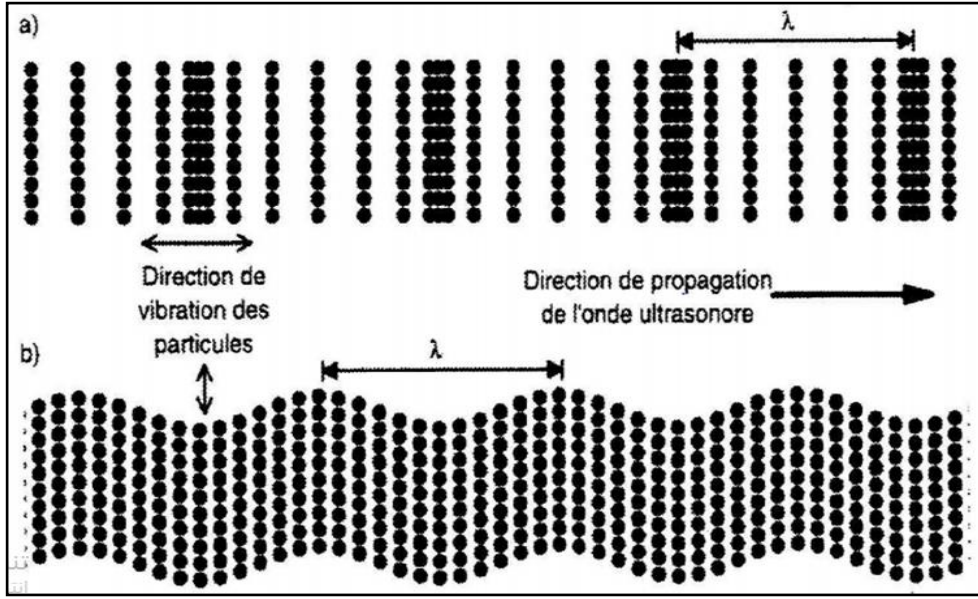
$$K = \frac{\rho}{3} (3 V_L^2 - 4 V_T^2) \dots\dots\dots (6.II)$$

مع العلم أن : وحدة جميع المعاملات تعطى بـ [GPa]

• V_L : سرعة الانتشار الطولي [m/s]

• V_T : سرعة الانتشار المستعرض [m/s]

• ρ : الكثافة [g/cm³]



الشكل (II-13) : أنواع مختلفة من انتشار الموجات في وسط متجانس لانهائي: موجات طولية وموجات عرضية .

II.2.2.3. اختبار فيكرز:

الصلادة هي خاصية مادية تميز مقاومة المواد للاختراق في حالتنا استخدمنا صلادة فيكرز يتم تطبيق هذا الاختبار بشكل رئيسي على المعادن والسيراميك ، ولكن قد يتم تطبيقه أيضاً على الزجاج.

يتم قياس صلادة فيكرز في نقطة على شكل هرم من الماس ذو قاعدة مربعة الشكل تكون الزاوية بين وجهين متقابلين منه 136° 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 صلادة فيكرز باستخدام الصيغة التالية [11-12] .

$$H_V = \frac{F}{S} = \frac{2F \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}{d^2} = 1,854 \cdot \frac{F}{d^2} \dots\dots\dots(7.II)$$

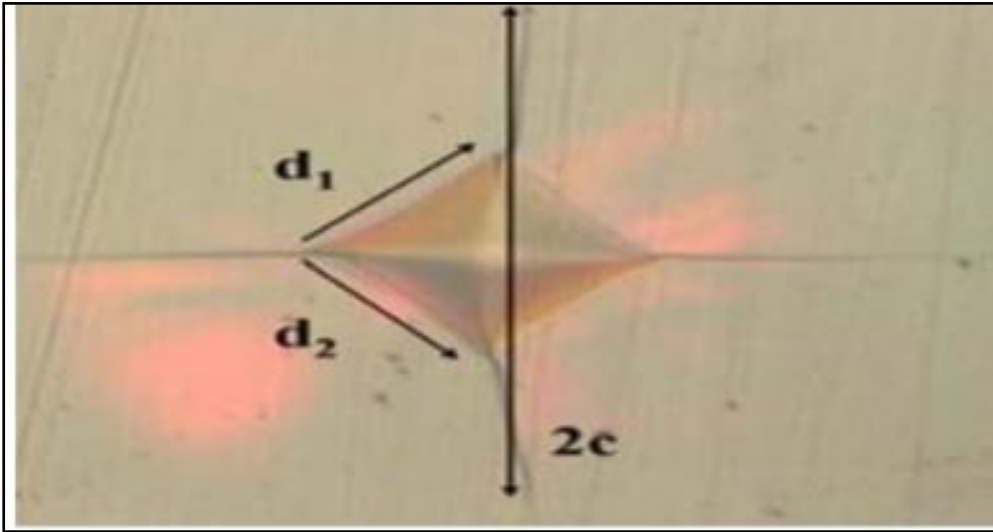
HV: صلادة فيكرز

d1,d2: القطرين لمربع البصمة [mm].

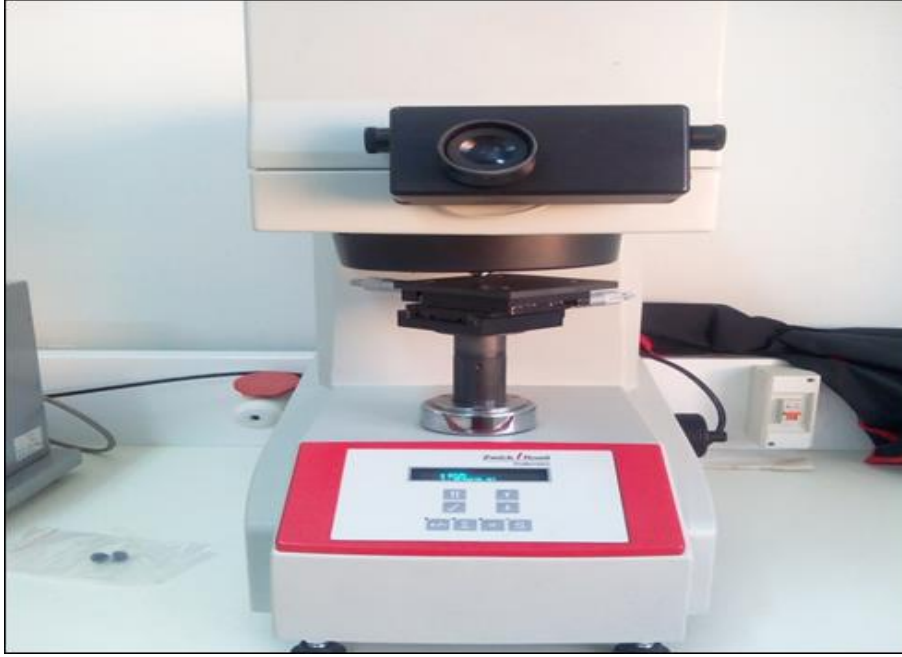
F: الحمل [N].

g: تسارع الجاذبية [m/s²].

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



الشكل (14-II) : صورة مجهرية لتشوه عدسة بعد فجوة فيكرز .



الشكل (II-15) : جهاز قياس الصلابة طراز Zwick / Roell (Indentec) .

II.3.2.3. الكثافة :

II.3.2.3.1. 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]:

$$\rho = \frac{m_{air}}{m_{air} - m_{eau}} \times \rho_{eau} \dots\dots\dots(8.II)$$

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



الشكل (16-II) : جهاز قياس الكثافة طراز OHAUS .

المراجع

- [1] M.Hamzaou, "Mesure d'atténuation d'une fibre optique de verre d'oxyde d'antimoine", Mémoire de Mestre, Université Med Khider –Biskra 2017.
- [2] س. كريمة " تحضير والتوصيف الحراري للزجاج الجديد القائم على Sb_2O_3 ", مذكرة ماستر جامعة محمد خيضر - بسكرة 2018 .
- [3] U. Fotheringham, Thermal Properties of Glass, in: H. Bach, N. Neuroth (Eds.), Prop. Opt. Glas., Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1998 : pp. 201 –228.
- [4] ك.صبانا صيف, " تحضير وتوصيف بوليمير متألق ", مذكرة ماجستير, المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا سوريا, 2015 .
- [5] "Principle of Thermal Analysis", in *Hitachi High-Technologies*, <https://www.hitachihightech.com/global/products/science/tech/ana/thermal/descriptions/ta.html>, Retrieved 06-06- 2019.
- [6] "Differential Scanning Calorimeter (DSC), in *Physical Properties Lab - Dalhousie University*, <http://physicalproperties.chemistry.dal.ca/dsc.html#top>, Retrieved 06-06-2019.
- [7] "Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)" , in *UL International Thermoplastics Testing Center*, <https://www.ul TTC.com/fr/prestations/methodes-dessai/analysethermique/calorimetrie-differentielle-a-balayage-dsc.html>, Retrieved 06-06-2019.
- [8] "La courbe DSC", in *Le Pôle Matériaux et Structures de l'ECAM Lyon*, <https://www.ecam.fr/materiaux-structures/la-courbe-dsc>, Retrieved 06-06-2019.

[9] V.Moizan, »Etude de l'amplification laser en laser en bande II dans les fibres de verres chalcogenures » , These de doctorat , universite de Rennes I ,(2008).

[10] سبتي 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).

[13] بن دومة نورة الفريال " دراسة بعض الخصائص الفيزيائية لزجاج فليوروفوسفاتي مطعم بالهولميوم " مذكرة ماستر ، جامعة قاصدي مرباح ورقلة 2019 .

الفصل الثالث

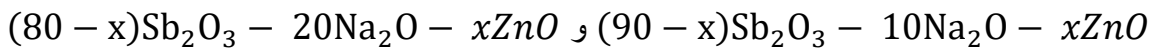
النتائج و المناقشة

1.III. المقدمة :

إن دراستنا في هذا الفصل تتمحور حول زجاج أكسيد الأنتيموان (Sb_2O_3) وهذا الأخير يعتبر نوع من زجاج أكاسيد المعادن الثقيلة (HMOG) (Heavy Metal Oxide Glasses) الكثيرة الاستعمال بسبب خصائصها البصرية المحددة [1]. يحتوي أكسيد الأنتيموان على خصائص لويس التي تشبه إلى حد بعيد تلك الموجودة في السيليكا ، نتيجة لذلك فإن المتانة الكيميائية لزجاج أكسيد الأنتيموان هي بالأحرى عالية بالمقارنة مع زجاج الفلورايد أو التيلوريت [2] . إن جميع أكاسيد الأنتيموان المستخدمة في هذه البحوث بالإشتراك مع زجاج كلاسيكي آخر المشكل مثل SiO_2 ، B_2O_3 ، GeO_2 ، As_2O_3 [2-4] ، إن دمجهم يعزز التزجيج ولكنه قد يزيد أيضا من طاقة الفونون ، مما يؤدي إلى تقليل الأشعة تحت الحمراء . ومن ناحية النوع الذي اخترناه يشارك Sb_2O_3 في تكوين الشبكة الزجاجية مع الوحدة الهيكلية Sb_2O_3 حيث هذه الأخيرة يمكن اعتبارها رباعي أسطح مع ثلاثة من الأكسجين وزوج من الإلكترونات الحرة و وجد أن تشوه هذا الزوج مصدر للحساسية البصرية غير الخطية لهذا الزجاج .

من بين الأساليب التجريبية المختلفة المتاحة لدراسة الخصائص الهيكلية والخصائص المرنة للزجاج التي لها أهمية كبيرة المعرفة من الوحدات المرنة مثل : معامل يونغ E ، معامل القص G ، معامل الحجم K ، معامل الطولي L ونسبة بواسون ν ، حيث تعتبر قياسات DSC والحجم المولي أداة مفيدة لفهم طبيعة الترابط في الحالة الصلبة و ترتيب الشبكة الزجاجية (الاتصال ، الشبكة والأبعاد) .

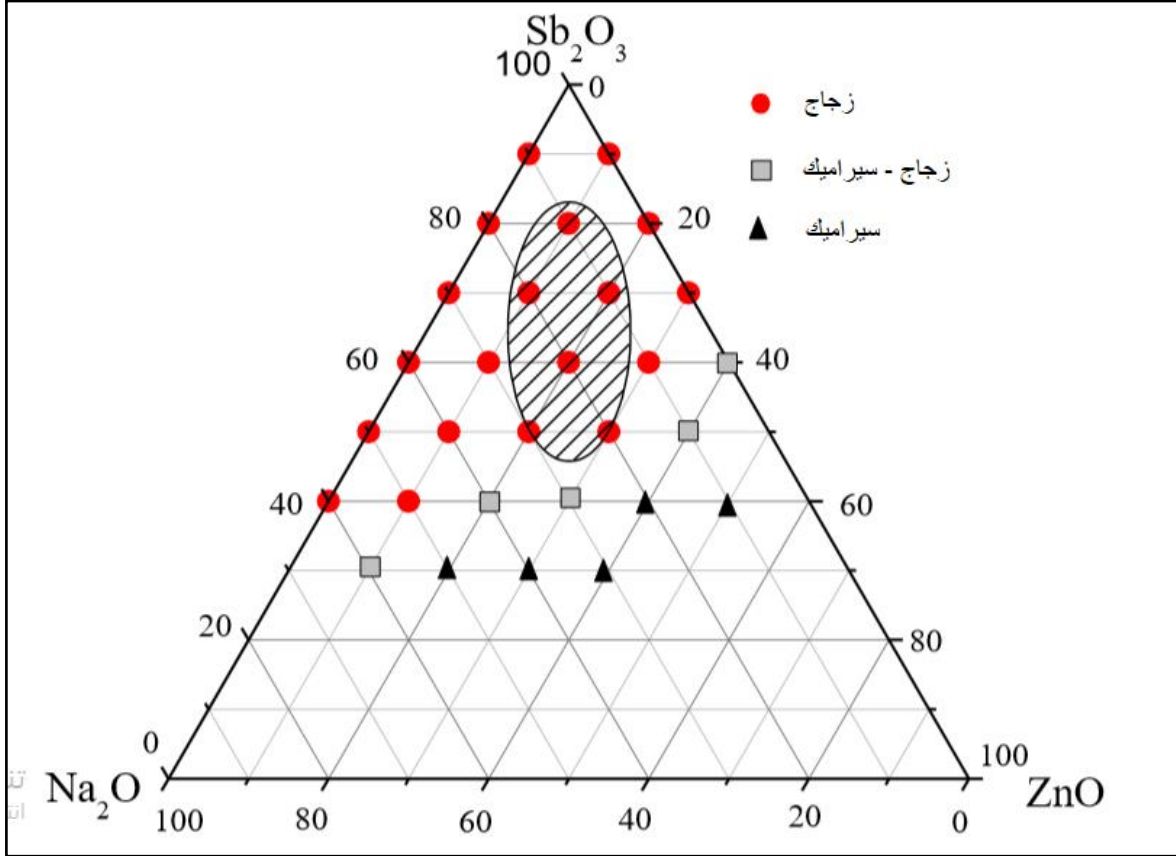
في هذا الفصل سنتطرق إلى استكشاف أنظمة زجاجية جديدة متكونة من Na_2O ، Sb_2O_3 ، ZnO ، وإيجاد المصفوفة الزجاجية لهذه التركيبة ودراسة الخواص الفيزيائية للعينات الزجاجية لنظام الثلاثي حيث تم إعداد سلسلتين من عينات الزجاج وفق الصيغتين التاليتين :



وسنقدم أولا نتائج التحليلات الحرارية DSC ويتم أيضا عرض بعض الخواص الفيزيائية مثل سرعات الصوت الكثافة والصلادة ومعاملات المرونة والحجم المولي وأيضا درجة حرارة ديباي .

2.III. النظام الثلاثي :

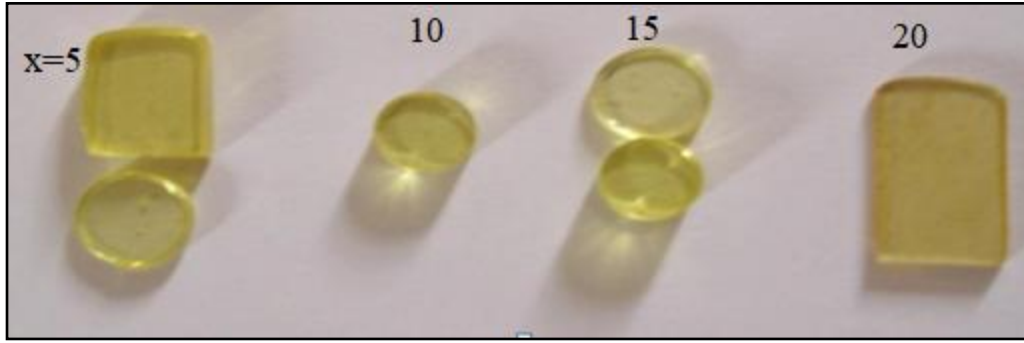
إن دراستنا تتمحور حول البحث عن مجالات زجاجية جديدة لهذا إخترا النظام الثلاثي المتكون من (ZnO ، Na_2O ، Sb_2O_3) كمصفوفة زجاجية حيث تحصلنا على مجال زجاجي متوسط كما موضح بالشكل (1-III) بالأسفل .



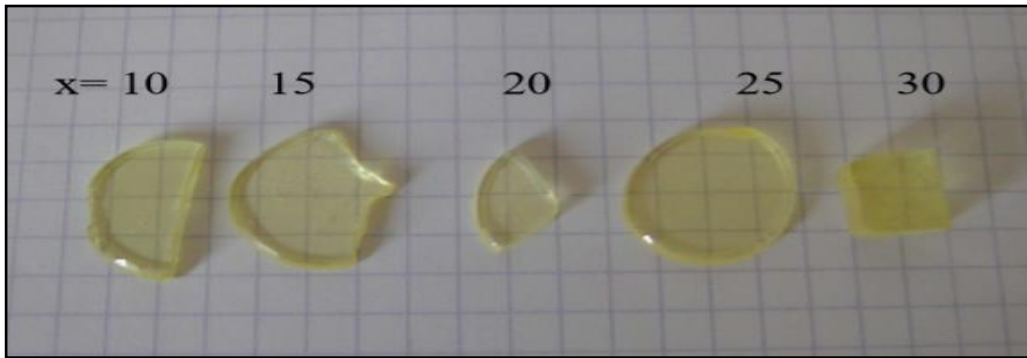
الشكل (1-III): المجال الزجاجي للنظام الثلاثي المدروس .

3.III. النتائج و المناقشة :

في سلسلتي الزجاج $(80-x)Sb_2O_3-20Na_2O-xZnO$ و $(90-x)Sb_2O_3-10Na_2O-xZnO$ يتم استبدال أكسيد الأنثيموان بالزنك كما في الشكلين (2-III) (3-III) على الترتيب حيث تعبر x عن معدل الإحلال فيها كنسبة مئوية مولية (mol%).



الشكل (2-III) : صورة لعينات زجاجية للسلسلة $(90 - x)\text{Sb}_2\text{O}_3 - 10\text{Na}_2\text{O} - x\text{ZnO}$.



الشكل (3-III) : صورة لعينات زجاجية للسلسلة $(80 - x)\text{Sb}_2\text{O}_3 - 20\text{Na}_2\text{O} - x\text{ZnO}$.

1.3.III. الترميز :

نضع الترميز الموضح في الجدول (1-III) للسلسلة الأولى $(90 - x)\text{Sb}_2\text{O}_3 - 10\text{Na}_2\text{O} - x\text{ZnO}$

و الترميز الموضح في الجدول (2-III) للسلسلة الثانية $(80 - x)\text{Sb}_2\text{O}_3 - 20\text{Na}_2\text{O} - x\text{ZnO}$.

الجدول (1-III) : التسمية المختصرة لمختلف عينات السلسلة الزجاجية التالية :
 $(90 - x)Sb_2O_3 - 10Na_2O - xZnO$.

Sb ₂ O ₃ %	Na ₂ O%	Zno%	الرمز
90	10	0	SN10Z0
85	10	5	SN10Z5
80	10	10	SN10Z10
75	10	15	SN10Z15
70	10	20	SN10Z20
65	10	25	SN10Z25

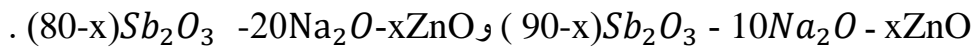
الجدول (2-III) : التسمية المختصرة لمختلف عينات السلسلة الزجاجية التالية :
 $(80 - x)Sb_2O_3 - 20Na_2O - xZnO$.

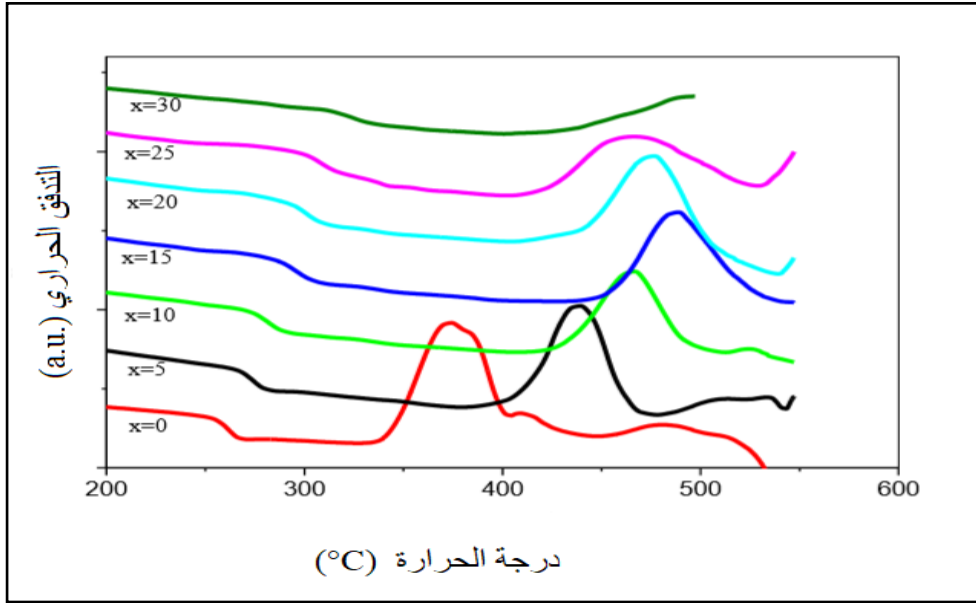
Sb ₂ O ₃ %	Na ₂ O%	Zno%	الرمز
80	20	0	SN20Z0
75	20	5	SN20Z5
70	20	10	SN20Z10
65	20	15	SN20Z15
60	20	20	SN20Z20
55	20	25	SN20Z25

2.3.III. الخصائص الحرارية :

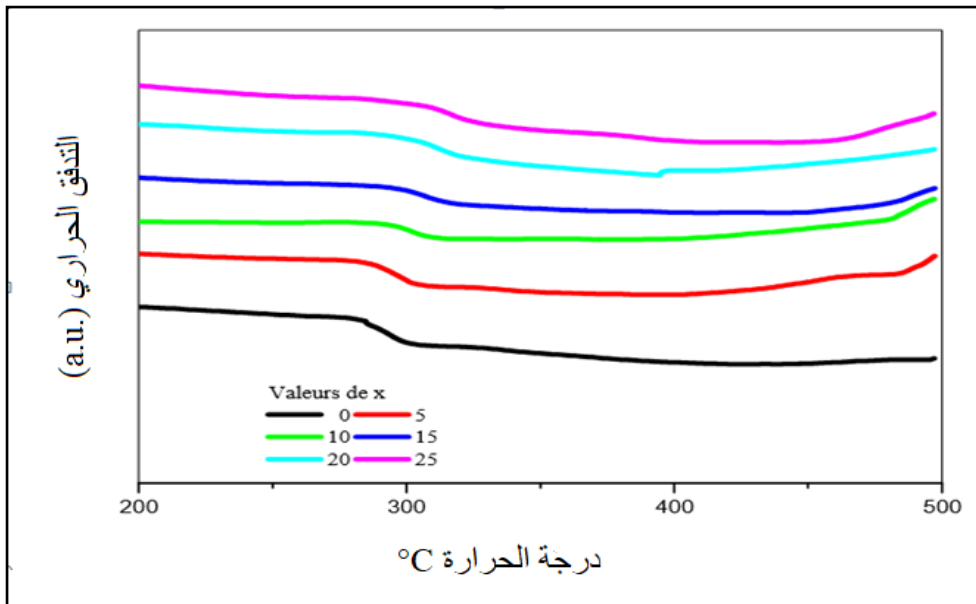
1.2.3.III. التحليل الحراري التفاضلي :

قمنا بقياس التحليل الحراري لمختلف العينات المدروسة بواسطة جهاز DSC حيث تم القياس حتى 500°C, فتحصلنا على النتائج المعروضة في الأشكال في الأسفل للسلسلتين التاليتين :





الشكل (4-III) : منحنيات DSC للسلسلة $(90 - x)\text{Sb}_2\text{O}_3 - 10\text{Na}_2\text{O} - x\text{ZnO}$.

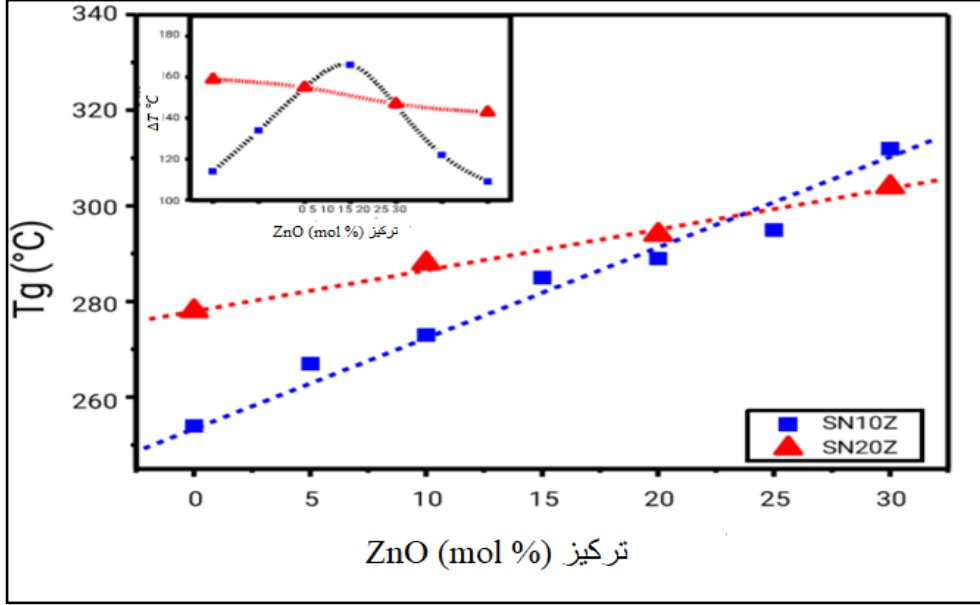


الشكل (5-III) : منحنيات DSC للسلسلة $(80 - x)\text{Sb}_2\text{O}_3 - 20\text{Na}_2\text{O} - x\text{ZnO}$.

من خلال الشكلين الشكل (4-III) و الشكل (5-III) :

نلاحظ من الشكل (4-III) من أجل $(x=30)$ عدم ملاحظة ذروة التبلور مما يعني أن التبلور لا يحدث قبل 500°C ، ومن أجل $(x=0)$ و $x=5$ و $x=10$ و $x=15$ و $x=20$ و $x=25$ نلاحظ وجود ذروة التبلور وبالتالي يمكن حدوث عملية التبلور قبل 500°C و أيضا حدوث عملية إزالة التزجيج ببطء شديد .

من خلال الشكل (III-5) نلاحظ عدم وجود ذروة التبلور في منحنيات DSC أي عدم حدوث التبلور قبل 500°C .



الشكل (III-6) : تغيرات T_g و ΔT (في الشكل الداخلي) بدلالة تركيز ZnO للسلسلتين .

$$\Delta T = T_x - T_g \text{ لدينا}$$

حيث: ΔT هو معامل الاستقرار الحراري .

T_x : درجة حرارة بداية التبلور .

T_g : درجة حرارة انتقال الزجاج وتعتمد على درجة الترابط . ويمكن تفسير الزيادة في قيم درجة حرارة الانتقال الزجاجي بزيادة كثافة الطاقة وزيادة كثافة الروابط .

نلاحظ من الشكل (III-6) أنه تزداد قيمة ΔT في زجاج SN10Z عندما تمر x من القيمة 0 mol %

إلى 15 mol % وتصل إلى الحد الأقصى القيمة 166 وبعد ذلك تنخفض ΔT لزيادة كمية ZnO المضافة . ومع SN20Z يكون هناك اتجاه تنازلي طفيف ويمكن أن يكون هذا السلوك يتعلق بالدور الهيكلي المزدوج لـ ZnO في السلسلتين .

وقد لوحظ في السلسلتين أن T_g يزداد عندما يحل ZnO محل Sb_2O_3 مهما كان تركيز أكسيد الصوديوم (Na_2O) في الزجاج .

3.3.III. الخصائص الفيزيائية :

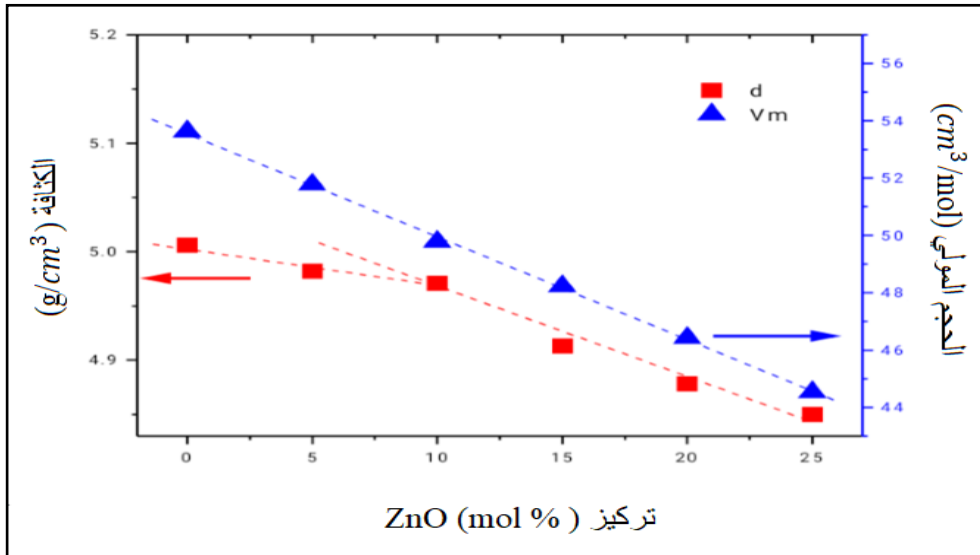
1.3.3.III. الكثافة والحجم المولي :

القيم المتحصل عليها لكثافة الزجاج والحجم المولي لمختلف عينات السلسلتين التاليتين :

(90-x)Sb₂O₃-10Na₂O-xZnO و (80-x)Sb₂O₃-20Na₂O-xZnO الموضحة في الجدولين (5-III) و (6-III) في الأسفل على التوالي :

الجدول (3-III) : يمثل كثافة الزجاج والحجم المولي للسلسلة (90-x)Sb₂O₃-10Na₂O-xZnO .

العينة	ρ (g/cm ³)	V_m (cm ³ /mol)
SN10Z0	5.006	53.80
SN10Z5	4.982	51.78
SN10Z10	4.943	49.78
SN10Z15	4.913	48.23
SN10Z20	4.878	46.42
SN10Z25	4.850	44.53

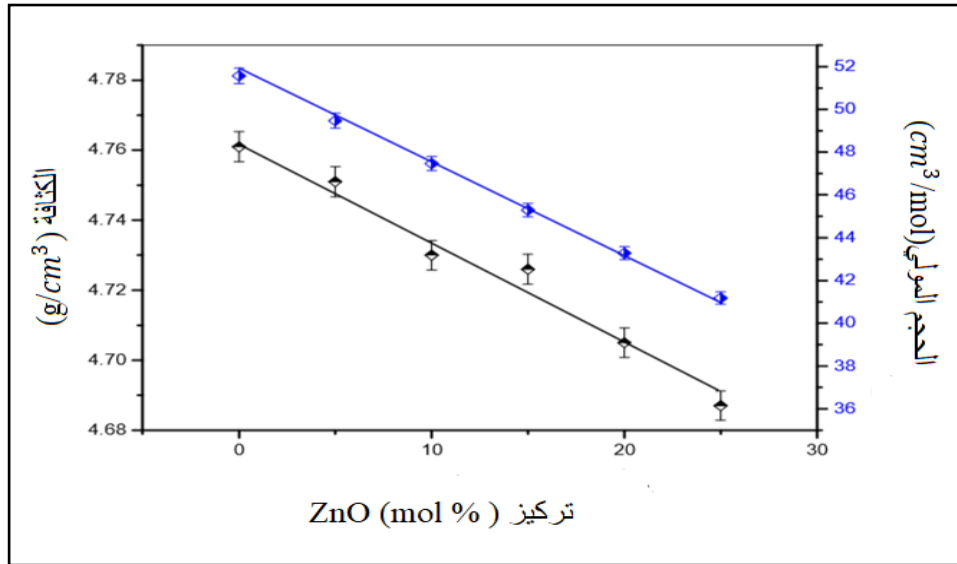


الشكل (7-III) : منحنى تغير كثافة الزجاج والحجم المولي بدلالة نسبة ZnO للسلسلة

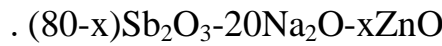
(90-x)Sb₂O₃-10Na₂O-xZnO .

الجدول (4-III) : يمثل كثافة الزجاج والحجم المولي للسلسلة $(80-x)Sb_2O_3-20Na_2O-xZnO$

العينة	ρ (g/cm^3)	V_m (cm^3/mol)
SN20Z0	4.830	51.57
SN20Z5	4.751	49.47
SN20Z10	4.730	47.47
SN20Z15	4.726	45.28
SN20Z20	4.705	43.25
SN20Z25	4.687	41.18



الشكل (8-III) : منحنى تغير كثافة الزجاج والحجم المولي بدلالة نسبة ZnO للسلسلة



من المعروف أن كثافة أكاسيد تشكيل الزجاج الشائعة أقل كثافة من الأشكال البلورية المقابلة ، وبالتالي يتمتع الزجاج بشبكة أكثر للهيكل (البنى) . الحجم الحر بأنه مقدار المساحة المفتوحة في بنى الزجاج [5] . إذا كانت البلورة أكثر كثافة تمثل تعبئة مثالية للتكوين ، فعندئذ يكون بلور الحر وسيكون الحجم هو الفرق في الأحجام المولية بين الزجاج والبلور

نلاحظ أن الكثافة تقل بشكل طفيف كلما يزيد محتوى ZnO لكنتا السلسلتين وهذا ناتج عن انخفاض كبير في الكتلة المولية للأكاسيد المكونة في الترتيب $Na_2O < ZnO < Sb_2O_3$ و الحجم الذي تحتله هذه المكونات نفسها . حيث لا يمكن ذكر الحجم دون الانتباه لزيادة هذا الأخير بسبب الاضطراب أو الهيكل الزجاجي .

نلاحظ في الشكل (7-III) أن كثافة العينات في إنخفاض طفيف حيث انخفضت من القيمة (g/cm^3) 5.006 للعينة SN10Z0 إلى (g/cm^3) 4.943 للعينة SN10Z10 يمكن القول أن الزجاج المتحصل عليه للسلسلة $(90-x)Sb_2O_3-10Na_2O-xZnO$ قد اكتسب تدريجيا بعض الخصائص الفيزيائية ZnO ، وهذا يشير إلى أن بنية الزجاج التي نتجت تقترب تدريجيا من بنية ZnO (كثافة ZnO تبلغ $5.606 g/cm^3$) .

بالنسبة للسلسلة الثانية $(80-x)Sb_2O_3-20Na_2O-xZnO$ نلاحظ في الشكل (8-III) انخفاض من القيمة (g/cm^3) 4.830 للعينة SN20Z0 إلى (g/cm^3) 4.687 للعينة SN20Z25 .

$$V_m(cm^3/mol) = \frac{M}{\rho} \text{ : بالنسبة للحجم المولي : } \rho$$

$$\rho(g/cm^3) = \frac{m}{v} \text{ : حيث } \rho \text{ : هي الكثافة الحجمية}$$

$$M \text{ : الكتلة المولية بـ } (g/mol) .$$

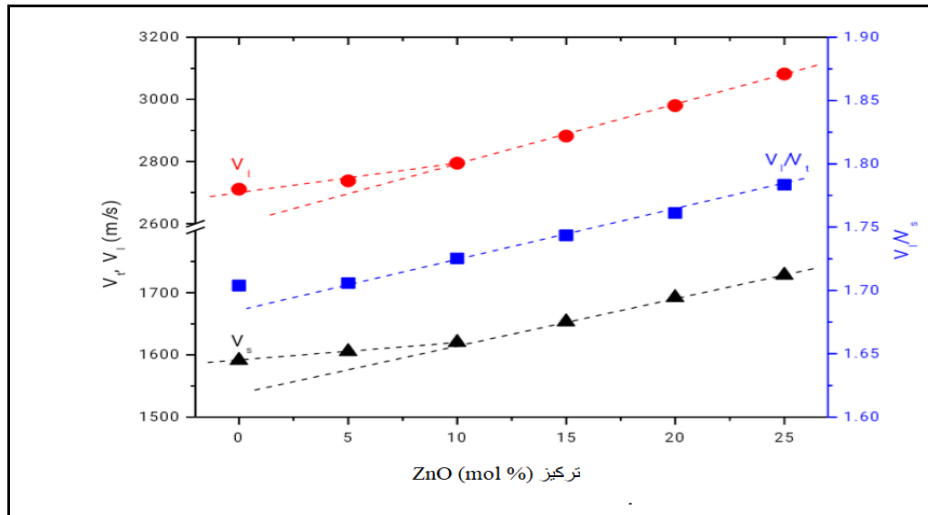
نلاحظ أن الحجم المولي في انخفاض بشكل خطي في السلسلة $(90-x)Sb_2O_3-10Na_2O-xZnO$ من القيمة (cm^3/mol) 53.80 للعينة SN10Z0 إلى القيمة (cm^3/mol) 44.53 للعينة SN10Z25 . وكذلك الأمر بالنسبة للسلسلة $(80-x)Sb_2O_3-20Na_2O-xZnO$ من القيمة (cm^3/mol) 51.57 للعينة SN20Z25 إلى القيمة (cm^3/mol) 41.18 للعينة SN20Z25 .

2.3.3.III. قياسات السرعة :

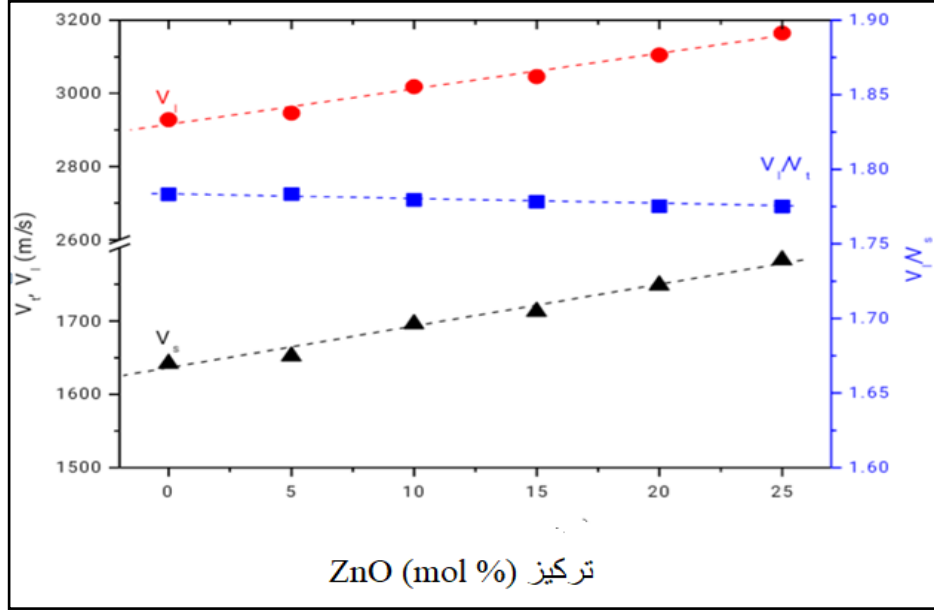
$$V_s = \left(1/3 \left(\frac{2}{V_t^3} + \frac{1}{V_l^3} \right) \right)^{-1/3} \dots \dots \dots (1-III)$$

الجدول (5-III) : يمثل الكثافة و الحجم المولي و السرعة الطولية و السرعة العرضية و النسبة V_l/V_s و V_l/V_t متوسط سرعة الصوت و النسبة V_l/V_s لسلسلتين .

V_l/V_s	V_s (m/s)	V_l/V_t	V_t (m/s) ± 10	V_l (m/s) ± 20	V_m (cm ³ /mol)	ρ (g/cm ³) ± 0.001	التركيبية
1.538	1763	1.704	1591	2711	53.80	5.006	SN10Z0
1.539	1779	1.706	1605	2738	51.78	4.982	SN10Z5
1.554	1798	1.725	1620	2795	49.78	4.943	SN10Z10
1.539	1873	1.743	1653	2882	48.23	4.913	SN10Z15
1.584	1881	1.761	1692	2980	46.42	4.878	SN10Z20
1.603	1923	1.784	1728	3082	44.53	4.850	SN10Z25
1.603	1827	1.783	1642	2928	51.57	4.830	SN20Z0
1.591	1852	1.783	1652	2946	49.47	4.751	SN20Z5
1.589	1899	1.779	1696	3018	47.47	4.730	SN20Z10
1.584	1923	1.778	1713	3046	45.28	4.726	SN20Z15
1.615	1922	1.775	1749	3105	43.25	4.705	SN20Z20
1.614	1961	1.775	1783	3165	41.18	4.687	SN20Z25



الشكل (9-III) : منحنى تغير V_l و V_s والنسبة V_l/V_s بدلالة نسبة ZnO للسلسلة SN10Z .



الشكل (10-III) : منحنى تغير V_l و V_s والنسبة $\frac{V_l}{V_s}$ بدلالة نسبة ZnO للسلسلة SN20Z .

تزداد السرعة الطولية V_l والسرعة العرضية V_t بشكل خطي تقريبا مع تركيز ZnO كما هو موضح في الشكلين (9-III) و (10-III) في زجاج SN10Z ، تزداد V_s و V_l بانحدار معتدل عندما تكون الكمية من ZnO في حدود [0 mol% – 10mol %] ولأكثر من ZnO ، يكون المنحدر أكثر وضوحا .

وبالنسبة لزجاج SN20Z ، تزداد V_l و V_s و V_t خطيا مهما كانت كمية ZnO في الزجاج بمنحدر أكثر وضوحا .

تزداد قيمة النسبة $\frac{V_l}{V_s}$ عندما تزداد كمية ZnO في زجاج SN10Z ويظل عمليا دون تغير بالنسبة لزجاج SN20Z .

إن الزيادة في سرعة الموجات فوق الصوتية راجع إلى زيادة كثافة التعبئة أو إلى زيادة طول الرابطة أو التباعد بين الذرات . بشكل عام ، تشمل الروابط الضعيفة على الطول الذري وبالتالي تكون سرعات انتشار الموجات فوق الصوتية أبطئ من قوى الترابط القوية .

درس Rosenthal و Garofalini هيكل زجاج صودا السيليكا المحتوي على ZnO ، إنه يمكن أن يعمل كشبكة سابقة [ZnO₄] رباعي السطوح متصلة بأخرى [SiO₄] المجاورة عن طريق

سد الأوكسجين ، ويعمل كمعدل للشبكة مع هيكل ثماني السطوح [ZnO₆] ، اعتمادا على ما إذا كانت هناك أيونات معدلة للشبكة لتعويض الشحنة .

في سلسلتي الزجاج قد يشير التغيير في منحدر النسبة $\frac{V_l}{V_s}$ إلى الدور المزدوج لـ ZnO في زجاج السلسلة SN10Z من القيمة x=0 mol% إلى القيمة x=10 mol% ، يعمل ZnO كزجاج سابق عن طريق تشكيل [ZnO₄] ، وتزداد سرعات الموجات فوق الصوتية بسبب إنخفاض نصف القطر الأيوني لـ Sb³⁺ هو R = 0.74 nm والقطر الأيوني Zn²⁺ هو R = 0.6 nm في رباعي الزوايا [ZnO₄] هذه الفرضية هي سبب زيادة سرعات الموجات فوق الصوتية عندما يزداد محتوى ZnO ، يدخل ZnO في الزجاج كمعدل لزجاج ويساهم في تكوين روابط سداسية [ZnO₆] والتي قد تزيد في صلابة الشبكة الزجاجية .

3.3.3.III معاملات المرونة :

يتم حساب جميع الوحدات المرنة باستخدام القيم التجريبية لـ V_t و V_l من خلال العلاقات التالية [6]:

معامل القص :

$$G = \rho V_t^2 \dots\dots\dots (2.III)$$

معامل الطولي :

$$L = \rho V_l^2 \dots\dots\dots (3.III)$$

معامل يونغ :

$$E = (1 + \sigma)2G \dots\dots\dots (4.III)$$

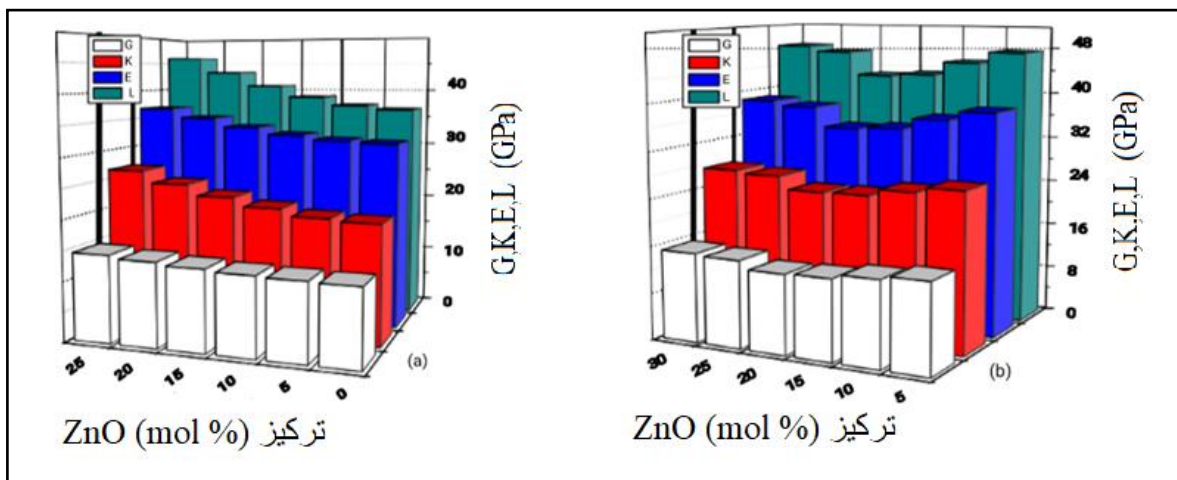
معامل الحجمي :

$$K = L - (4/3)G \dots\dots\dots (5-III)$$

مع العلم أن : وحدة جميع المعاملات تعطى بـ [GPa] .

الجدول (III-6) : يمثل الكثافة و السرعة الطولية والسرعة العرضية و الوحدات المرنة والنسبة K/G لسلسلتين .

K/G	G ±0.1 (GPa)	L ±0.5 (GPa)	K ±0.3 (GPa)	V _t (m/s) ±10	V _l (m/s) ±20	E ±0.2 (GPa)	ρ (g/cm ³)	التركيبية (mol%)
1.570	12.67	36.79	19.89	1591	2711	31.34	5.006	SN10Z0
1.578	12.83	37.35	20.25	1605	2738	31.77	4.982	SN10Z5
1.643	12.97	38.61	21.31	1620	2795	32.35	4.943	SN10Z10
1.705	13.43	40.81	22.90	1653	2882	33.71	4.913	SN10Z15
1.770	13.96	43.32	24.71	1692	2980	35.24	4.878	SN10Z20
1.843	14.48	46.05	26.69	1728	3082	36.80	4.850	SN10Z25
1.847	12.83	40.81	23.70	1642	2928	32.62	4.830	SN20Z0
1.792	15.11	47.60	27.08	1652	2946	38.30	4.751	SN20Z5
1.810	14.46	45.62	29.19	1696	3018	36.60	4.730	SN20Z10
1.826	13.70	43.28	25.01	1713	3046	34.70	4.726	SN20Z15
1.841	13.54	42.86	24.94	1749	3105	34.3	4.705	SN20Z20
1.816	14.91	46.96	27.08	1783	3165	37.70	4.687	SN20Z25



الشكل (III-11) : (a) يمثل تغيرات الوحدات المرنة لسلسلة SN10Z بدلالة نسبة ZnO و (b) يمثل تغيرات الوحدات المرنة لسلسلة SN20Z بدلالة نسبة ZnO.

من النتائج التجريبية للمعاملات المرنة E، G، K، L المدونة في الجدول (III-6) قد لوحظ أنه عند إدخال ZnO في زجاج الأنتيموان يعزز الخصائص المرنة ومع ذلك يبدو أنه عند إدخال ZnO ليس له تأثير كبير في السلسلة SN10Z بالمقارنة مع السلسلة SN20Z ، يمكن مناقشة الاختلاف لقيم المعاملات المرنة لعينات السلسلة SN20Z من حيث الهيكل الزجاجي عندما يتم إدخال كميات Na₂O أو ZnO في بوتقات الصودا و السيلكا التي تحتوي على ZnO ، وجد أن بوتقات ZnO يمكن أن تعمل كشبكة سابقة في شكل [ZnO₄] رباعي السطوح متصلة بالجوار [SiO₄] تلك عن طريق توصيل الأوكسجين وتعمل كمعدل للشبكة مع ثماني السطوح الهيكل [ZnO₆] .

يمكن ملاحظة هذه الملاحظات من خلال نتائج النسبة $\frac{K}{G}$ المدونة في الجدول بالنسبة للزجاج ، يمكن أن تكون النسبة $\frac{K}{G}$ مؤشرا على الطبيعة في الترابط الكيميائي [7]. لعينات أكسيد الرابطة التساهمية

$$1.16 < \frac{K}{G} < 1.8 .$$

إن الزيادة في نسبة $\frac{K}{G}$ تدل على وجود أكسيد الزنك في شكل ثماني السطوح $[ZnO_6]^{-2}$.

من خلال الشكل (III-11) يتم عرض قيم المعاملات المرنة E، G، K، L للسلسلتين SN10Z و SN20Z حيث لوحظ أن المعاملات المرنة تبدأ في الزيادة لأكثر من 10 mol % من ZnO بالنسبة للسلسلة SN10Z ، و من أجل عينات السلسلة SN20Z تتناقص قيم المعاملات المرنة عندما يكون محتوى ZnO في المجال [0mol % - 20 mol%] ثم ترتفع عند زيادة نسبة ZnO .

في زجاج SN20Z من القيمة % x = 0 mol إلى القيمة % x = 15 mol يعمل ZnO كمعدل للزجاج عن طريق التشكيل .

4.3.3.III. معامل بواسن :

يعتبر زجاج السيليكا ذو البنية الصلبة بمثابة زجاج صلب مع معامل بواسن منخفض (v=0.17) [8] . عموما يتمتع زجاج السيليكات التقليدية بين 0.2-0.3 [9] . توجد علاقة بين نسبة بواسن وهيكل الزجاج [10] . إذا تم تشويه الزجاج بسبب استطالة أو تمديد أو ضغط الوحدات الهيكلية ، فإن نسبة poisson قريبة من 0.25 ومن ناحية أخرى تكون نسبة poisson أكبر من 25.0 ، إذا كان هناك تشوه لأيونات يتمتع زجاج الأكسيد بنسبة poisson في النطاق من 0.17 إلى 0.3 [9] .

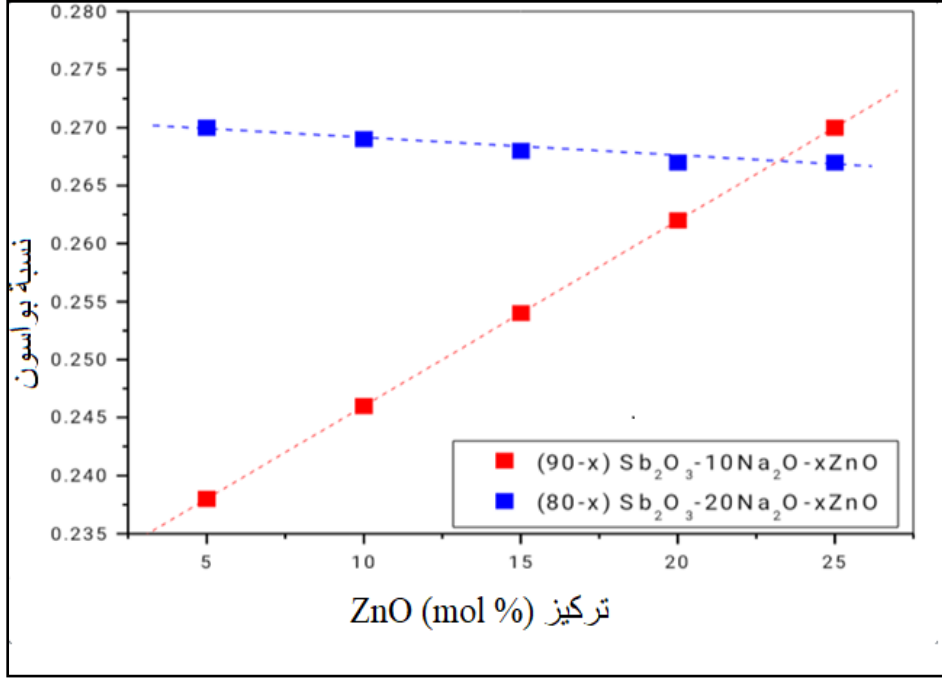
وتعطى علاقة بواسون بالعلاقة التالية :

$$v = (L - 2G)/2(L - G) \dots\dots\dots(6-III)$$

يظهر تحليل البيانات أن نسبة بواسون تزداد خطياً من 0.237 إلى 0.270 للسلسلة SN10Z عند زيادة ZnO من القيمة 10 mol% إلى القيمة 25 mol% هو دلالة على أن عينات السلسلة SN10Z تتكون من هيكل مستوي . أما بالنسبة للسلسلة SN20Z تم ملاحظة نسبة بواسون تنخفض ببطء عندما تكون كمية ZnO من القيمة 0 mol% إلى القيمة 15 mol% ثم تزداد نسبة بواسون عند زيادة كمية ZnO أكبر من 15 mol% .

الجدول (7-III) : يمثل نتائج نسبة poisson لسلسلتين .

العينة	ν
SN10Z0	0.237
SN10Z5	0.238
SN10Z10	0.247
SN10Z15	0.254
SN10Z20	0.262
SN10Z25	0.270
SN20Z0	0.270
SN20Z5	0.267
SN20Z10	0.267
SN20Z15	0.268
SN20Z20	0.269
SN20Z25	0.267



الشكل (12-III) : يمثل تغيرات نسبة بواسون للسلسلتين بدلالة نسبة ZnO .

5.3.3.III. درجة حرارة ديباي :

هي خاصية مميزة لشبكة صلبة مرتبطة بطيف الفونون الصوتي [11]. وهي تمثل درجة الحرارة التي يتم فيها إثارة جميع أوضاع الاهتزاز في مادة صلبة تقريبا .

درجة حرارة ديباي هي درجة حرارة مميزة للزجاج ، يؤثر أي معدل يضاف إلى الشبكة المضيفة على درجة حرارتها .

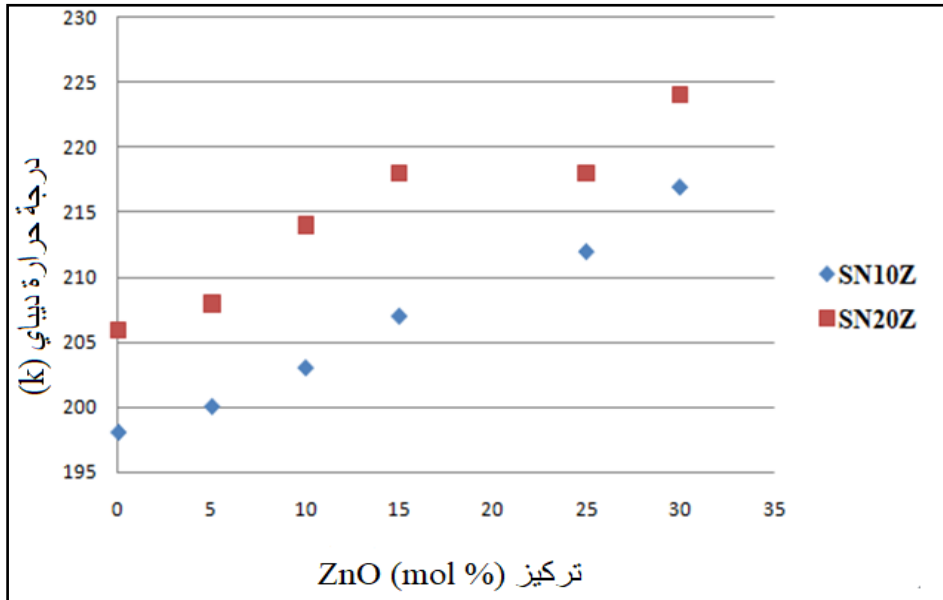
نلاحظ أن θ_D تتزايد للسلسلة الأولى في المجال [198 k إلى 217 k] وكذلك الأمر بالنسبة للسلسلة الثانية في [206 k إلى 224 k] .

تشير الزيادة الملحوظة في θ_D إلى الزيادة في ZnO أو Na₂O إلى أكسيد أنتيموان .

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left(\frac{3N_a q \rho}{4\pi M} \right)^{1/3} V_s \dots\dots\dots(7-III)$$

الجدول (8-III) : يمثل درجة حرارة ديباي لسلسلتين .

(k) θ_D	العينة
198	SN10Z0
200	SN10Z5
203	SN10Z10
207	SN10Z15
212	SN10Z20
217	SN10Z25
206	SN20Z0
208	SN20Z5
214	SN20Z10
218	SN20Z15
218	SN20Z20
224	SN20Z25



الشكل (13-III) : منحنى تغير الكثافة لسلسلتين بدلالة نسبة ZnO .

III.6.3.3. صلادة فيكرز :

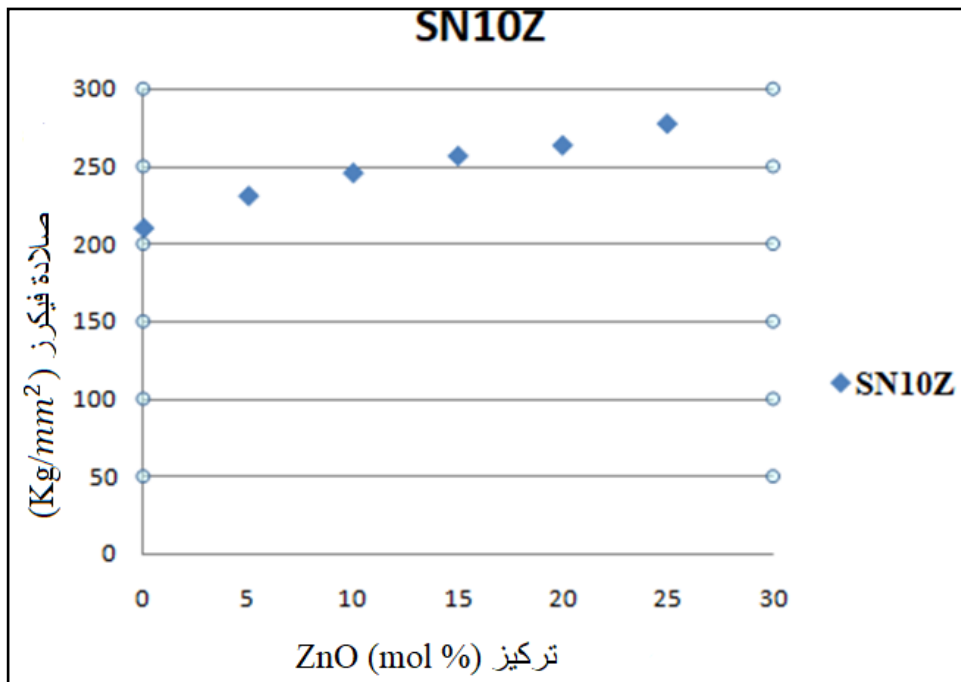
إن صلادة معدن هي المقاومة التي يعارض بها اختراق جسم آخر أقسى منه . من أجل شروط تجريبية معطاة ، تكون صلادة معدن أكبر كلما كان دخول الجسم أضعف . أو هي عملية تجرى على قطعة اختبار لتعيين خاصية الصلادة والتي هي الخاصية التي تمكن المادة من الاحتفاظ بشكل سطحها متماسكا تحت تأثير الأحمال لصلادة المواد بصفة عامة والمعادن بصفة خاصة . عند التحميل يخضع الزجاج لضغط هيدروستاتيكي وضغط القص [12].

يتميز أسلوب صلادة فيكرز لقياس الصلادة بأنه أسهل من غيره من الطرق الأخرى ويمكن بواسطة هذا الاختبار (فيكرز) تحديد صلادة المعادن شديدة الصلادة نظرا لاستخدام الهرم الماسي وتكون الأحمال المؤثرة صغيرة إذا ما قورنت بالأحمال المؤثرة لاختبار Brinell للصلادة ، ويمكن بواسطة هذا الجهاز تحديد صلادة المعادن رقيقة الصلادة . 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 كليًا 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 . تتراوح صلابة فيكرز لزجاج الأكسيد من 2 GPa إلى 8 GPa وكلا من زجاج البورات والجرانيت و الفوسفات عادة ما يكون أكثر ليونة من 0.3 GPa إلى 2 GPa [13] .

الجدول (9-III) : يمثل نتائج صلادة فيكرز H_V للسلسلة $(90-x)Sb_2O_3-10Na_2O-xZnO$.

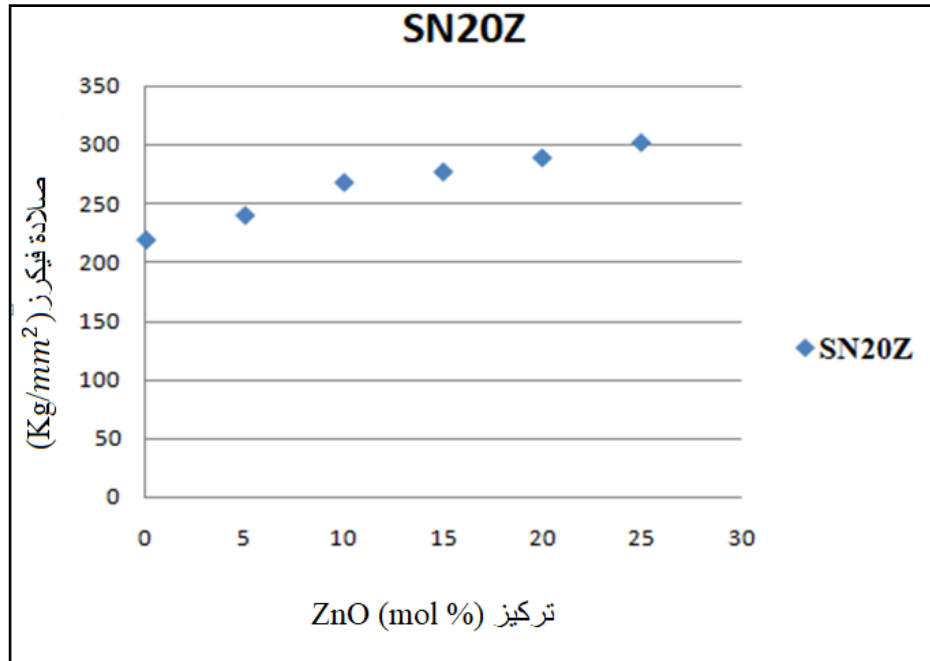
العيونة	$(kg/mm^2)H_V$
SN10Z0	210
SN10Z5	231
SN10Z10	246
SN10Z15	257
SN10Z20	264
SN10Z25	278



الشكل (14-III) : منحنى صلادة فيكرز H_V للسلسلة $(90-x)Sb_2O_3-10Na_2O-xZnO$.

الجدول (10-III) : يمثل نتائج صلادة فيكرز H_V للسلسلة $(80-x)Sb_2O_3-20Na_2O-xZnO$.

العينه	H_V (kg/mm^2)
SN20Z0	219
SN20Z5	240
SN20Z10	268
SN20Z15	277
SN20Z20	289
SN20Z25	302



الشكل (15-III) : منحنى صلادة فيكرز H_V للسلسلة $(80-x)Sb_2O_3-20Na_2O-xZnO$.

من خلال النتائج المتحصل عليها في الجدولين أعلاه نلاحظ في المنحنى أن صلادة فيكرز H_V تزداد طرديا مع زيادة كمية ZnO من القيمة $210Kg/mm^2$ إلى القيمة $278Kg/mm^2$ بالنسبة لسلسلة

الأولى ، وكذلك الأمر بالنسبة للسلسلة الثانية صلادة فيكرز H_V تزداد طرديا مع زيادة كمية ZnO من القيمة 219 Kg/mm^2 إلى القيمة 302 Kg/mm^2 .

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] J. Minelly and A. Ellison, Optical Fiber Technology, 8 (2002) 123.
- [3] M. Hamzaoui, M.T.Soltani, M. Baazouzi, B. Tioua, Z.G. Ivanova, R. Lebullenger, M. Poulain, J. Zavadil, Phys. Stat. solidi b, 249, 11, (2012) 2213.
- [4] T. Som and B. Karmakar, Opt. Mater., **31** (4) (2009) 609.
- [5] J. E. Shelby, Introduction to glass science and technology, 2nd ed, The Royal Society of Chemistry, Cambridge CB4 OWF, UK, ISBN 0-85404-639-9 (2005).
- [6] K. V. Damodaran and K. J. Rao, J. Am. Ceram. SOC., 72 [4] (1989) 533.
- [7] D. E. Gray, AIP Handbook, 3rd ed, McGraw-Hill, New York, (1973) (Chap. 3).
- [8] H. Scholze, "Le verre nature, structure et propriétés", Institut du Verre (Paris), page 119. (1974)
- [9] J.E. Shelby, "Introduction to glass science and technology", The Royal Society of Chemistry Paperbacks (Cambridge, United Kingdom), p. 196. (1997)
- [10] K.H. Chang, T.H. Lee & L.G. Hwa, "Structure and elastic properties of iron phosphate
- [11] Varshneya, A. (1994). Fundamental of Inorganic Glasses. Academic Press, Inc., Harcourt Blace and Company Publishers, San Diego, New York, CA, 96.

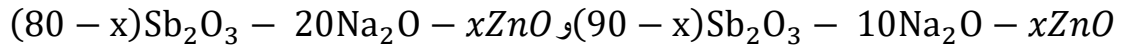
- [12] K. Peter, “Densification and flow phenomena in indentation experiments”, J.Non.Cryst.Solids., 5 (2), (1970) 103-115.

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 الأنتيمون في النظام الثلاثي $ZnO - Sb_2O_3 - Na_2O$ - تم تصنيع هذا الزجاج في مختبر LPPNM بجامعة بسكرة. قمنا بتحضير

سلسلتين من عينات الزجاج وفق الصيغتين التاليتين :



وقمنا بالتغيير بين أكسيد الأنتيمون و الزنك.

بعد تصنيع زجاج السلسلة $(90-x)Sb_2O_3-10Na_2O-xZnO$ و السلسلة $(80-x)Sb_2O_3-20Na_2O-xZnO$ قمنا بالتحليل الحراري لسلسلتين ثم إجراء القياس بالموجات فوق الصوتية عليهما ، لقد وجد أنه عند زيادة كمية كلا من ZnO و Na_2O تزداد الوحدات المرنة وتم العثور على دور ZnO اعتمادا على ثبات كمية Na_2O في الزجاج هو أن ZnO يعمل كزجاج سابق لما تكون $ZnO > Na_2O$ ، أظهرت القياسات أن نسبة بواسون للسلسلة $(90-x)Sb_2O_3-10Na_2O-xZnO$ في المجال $[0.23-0.27]$ وبالنسبة للسلسلة $(80-x)Sb_2O_3-20Na_2O-xZnO$ تكون تقريبا ثابتة $v = 0.27$. أما بالنسبة لمعامل يونغ وصل إلى 38 GPa . ولقد وجد تأثير ZnO على هيكل زجاج بشكل أفضل من خلال حساب النسبة $\frac{V_l}{V_t}$ و $\frac{K}{G}$. و ارتبط تأثير تركيبة الزجاج على الصلادة الدقيقة في هذه السلسلتين بدرجة حرارة التزجج .

ملخص

لقد جلب الزجاج المكون من أكسيد الأنتيموان إهتمام الكثير من الباحثين بسبب عدة خصائص منها انخفاض درجة حرارة تحضيره مقارنة مع السيلسيوم ، إمكانية تحضيره في الهواء ، أيضا لخصائصه الضوئية المميزة مثل إتساع نفاذية الأمواج تحت الحمراء ، وإتساع قرينة إنكساره . ثم تطوير الزجاج في النظام الثلاثي $Na_2O-ZnOSb_2O_3$ بإستخدام عملية صنع الزجاج التقليدية ، كشفت قياسات درجات الحرارة المميزة عن الثبات الحراري العالي لبعض الزجاج ، وتم تحديد العديد من القياسات الفيزيائية لزجاج $(90-x)-10Na_2O-xZnOSb_2O_3$ و $(80-x)-20Na_2O-xZnOSb_2O_3$. تتعلق درجة حرارة إنتقال الزجاج بالكثافة والمعامل المرن ، أعطت الزجاج تطورا غير متوتر للخواص الفيزيائية و الكيميائية ، يؤدي دمج أكسيد الزنك إلى زيادة معامل المرونة (E حوالي 37.70Gpa) وقيم نسبة بواسون 0.23-0.27 .

Abstract

Glass composed of antimony oxide has attracted the interest of many researchers due to several characteristics, including its low preparation temperature compared to silicium, the possibility of preparing it in the air, and also for its distinctive optical properties such as the broad transmittance of infrared waves, and the broadening of its refraction. Then the glass was developed in the triple system $Sb_2O_3-Na_2O-ZnO$ using the process traditional glass-making, the characteristic temperature measurements revealed the high thermal stability of some glass, and many physical measurements of glass $(80-x)Sb_2O_3-10Na_2O-xZnO$ and $(90-x)Sb_2O_3-20Na_2O-xZnO$ were determined. Glass transition temperature is related to density and elastic modulus, the glass gave a non-tensile development of physical and chemical properties. Incorporation of zinc oxide increases the modulus of elasticity (E about 37.70 Gpa) and Poisson's ratio values of 0.23-0.27.