

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



# مذكرة ماستر

علوم المادة  
فيزياء  
فيزياء المادة المكثفة

رقم: أدخل رقم تسلسل المذكرة

إعداد الطالب:  
بركات نادية خنفر رزيقة  
يوم: 28/06/2022

دراسة الخصائص الميكانيكية والضوئية للسلسلة الزجاجية  
**Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20PbO**

## لجنة المناقشة:

رئيسة	أ. مح أ	جامعة محمد خيضر بسكرة	حشاني سعاد
مقررة	أ. مح أ	جامعة محمد خيضر بسكرة	حمزاوي ماجدة
مناقش	أ. مس أ	جامعة محمد خيضر بسكرة	سليمان محمد

# الإهداء

نهدي تخرجنا وحصاد مازر عناه في سينين طويلة في سبيل العلم الى:

من حصدوا الاشواك عن دربنا ليمهدوا طريق العلم لنا

الابوين العزيزين اطال الله

في اعمارهما.

من ارضعونا الحب والحنان وبلسم الشفاء امهاتنا الحبيبتين

حفظهما الله ورعاهما.

من قاسمونا افراحنا واحزاننا اخوتنا.

كل الاصدقاء والزملاء وجميع اساتذتنا الذين رافقونا

طوال مشوارنا الدراسي.

# شكر وتقدير

بسم الله الرحمن الرحيم

الحمد لله الذي أنار لنا درب العلم وأعاننا على أداء هذا الواجب ووقفنا في انجاز هذه المذكرة.

نتوجه بجزيل الشكر والامتنان الى الأستاذة المشرفة حمزاوي ماجدة التي لم تبخل علينا بتوجيهاتها ونصائحها القيمة وكانت عوننا لنا في اتمام هذه المذكرة، كما أننا نشكر أعضاء اللجنة على جهودهم المبذولة لتقييم هذه المذكرة.

كذلك نتقدم بالشكر الجزيل لكل من علمنا وأنار طريقنا ووقف الى جانبنا معلما وناصحا ومرشدا لما قدموه لنا من مجهودات اساتذة قسم علوم المادة، ونخص بالذكر الاستاذ سلطاني محمد توفيق. والأستاذ حفيظ المختار (قسم الرياضيات).

كما أننا نتقدم بأحر الشكر الى طلبة دكتورا مخبر الفيزياء الضوئية والمواد النانو متعددة الوظائف LPPNM بغدادي ليينا، قسمية نسرين، رزقي سايح، بوذن حنان ومن قدم لنا يد العون والى كل من بث في نفوسنا التفاؤل فلهم منا جزيل الشكر والعرفان.

## فهرس المحتويات

1	المقدمة العامة
2	المراجع

### الفصل الأول: عموميات حول الزجاج

3	1.I. مقدمة
3	2.I. لمحة تاريخية
3	3.I. حالات المادة
3	1.3.I. الحالة الغازية
4	2.3.I. الحالة السائلة
4	3.3.I. الحالة البلازمية
4	4.3.I. الحالة الصلبة
5	4.I. تعريف الزجاج
5	5.I. التحول الزجاجي
6	6.I. بنية الزجاج
6	1.6.I. البنية البسيطة
7	1.1.6.I. نموذج غولد سميث
7	2.1.6.I. نموذج زكريازان
8	2.6.I. البنية المركبة ...
8	1.2.6.I. الاكاسيد المشكلة للبنية الزجاجية
8	2.2.6.I. الاكاسيد المغيرة للشبكة الزجاجية
8	3.2.6.I. الاكاسيد الوسيطة
8	7.I. أنواع الزجاج,
8	1.7.I. الزجاج الاكسيدي
9	2.7.I. الزجاج الهالوجيني
9	3.7.I. الزجاج المفطور
9	4.7.I. الزجاج الكالوجيني
10	8.I. خصائص الزجاج



10	I.1.8. الخواص الحرارية.....
10	1.1.8.I. اللزوجة.....
10	2.1.8.I. التوصيل الحراري.....
10	3.1.8.I. التمدد الحراري.....
10	4.1.8.I. البقاء الكيميائي.....
10	2.8.I. الخواص البصرية.....
10	1.2.8.I. الشفافية.....
11	2.2.8.I. النفاذية.....
11	3.8.I. الخواص الميكانيكية.....
11	1.3.8. I. الصلادة.....
11	2.3.8.I. المرونة.....
11	3.3.8.I. المتانة.....
11	9.I. ثالث أكسيد الأنتيموان.....
11	1.9.I. لمحة تاريخية.....
12	2.9.I. تعريفه.....
13	3.9.I. فوائده.....
14	10.I. خلاصة.....
15	المراجع.....

## الفصل الثاني : تحضير الزجاج و التقنيات المستخدمة في الدراسة

18	1.II. المقدمة.....
18	2.II. العمل التجريبي.....
18	1.2.II. المواد الكيميائية المستخدمة.....
19	2.2.II. الأدوات والأجهزة المستخدمة في صناعة عينات الزجاج.....
22	3.II. مراحل صناعة عينات الزجاج.....
22	1.3.II. مرحلة وزن المواد الكيميائية.....
23	2.3.II. مرحلة التسخين.....
23	3.3.II. مرحلة المعالجة الحرارية.....
23	4.3.II. مرحلة الصقل.....
24	4.II. تقنيات وأجهزة المعاينة.....
24	1.4.II. الخصائص الحرارية.....

24	1.1.4.II التحليل الحراري بواسطة مسعر التفاضل الماسح (DSC)
25	1.1.1.4.II مبدأ عمل الجهاز المسعر التفاضلي الماسح (DSC)
27	2.4.II الخصائص الفيزيائية
27	1.2.4.II الكثافة
28	3.4.II الخصائص الضوئية
28	1.3.4.II مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis)
29	1.1.3.4.II مبدأ مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis)
30	2.3.4.II جهاز الأشعة تحت الحمراء FTIR
30	1.2.3.4.II مطيافية الأشعة تحت الحمراء
31	2.2.3.4.II مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء
31	3.2.3.4.II مبدأ عمل جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء
32	4.4.II الخصائص الميكانيكية
32	1.4.4.II اختبارات الأمواج فوق الصوتية Testing Ultrason
33	1.1.4.4.II المبدأ التجريبي للوحدات المرنة
34	5.II خلاصة
35	المراجع

### الفصل الثالث: النتائج والمناقشة

37	1.III مقدمة
37	2.III تركيب العينات المدروسة
38	3.III النتائج والمناقشة
38	1.3.III الخصائص الحرارية
38	1.1.3.III التحليل الحراري التفاضلي (DSC)
41	2.3.III الخصائص الفيزيائية
41	1.2.3.III الكثافة
43	3.3.III الخصائص الضوئية
43	1.3.3.III مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis)
44	2.3.3.III تحديد طاقة الفجوة البصرية (الفاصل الطاقى)
46	3.3.3.III التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR)

49	.....III.4.3. الخصائص الميكانيكية
49	.....III.4.3.1. معاملات المرونة
49	.....III.4.3.2. حسابات معاملات المرونة
51	.....III.4. خلاصة
52	.....المراجع
53	.....الخلاصة العامة

## قائمة الأشكال:

### الفصل الاول:

4	نموذج الحالة الغازية	الشكل (1-I)
4	نموذج الحالة السائلة	الشكل (2-I)
5	يمثل ترتيب الذرات a مادة غير بلورية و b مادة بلورية	الشكل (3-I)
6	تغير الحجم بدلالة درجة الحرارة، وتعريف درجة حرارة انتقال الزجاجي	الشكل (4-I)
7	مجال استقرار متعددات الوجوه لقيمة النسبة بين نصفي قطري الشاردين السالبة والموجبة $\frac{R_A}{R_C}$	الشكل (5-I)
9	النافذة الضوئية لعائلات الزجاج الثلاثة : الأكاسيد، المفلور، الكالوجينات	الشكل (6-I)
13	بنية وشكل اكاسيد الأنتيموان الثلاثي $Sb_2O_3$	الشكل (7-I)
13	الترتيب الكيميائي لأكسيد الأنتيموان الثلاثي $Sb_2O_3$	الشكل (8-I)

### الفصل الثاني:

19	صورة فوتوغرافية لميزان الدقة من نوع KERN	الشكل (1-II)
20	صورة فوتوغرافية لهاون	الشكل (2-II)
20	بوتقات البريكس السيليكا	الشكل (3-II)
21	صورة فوتوغرافية لموقد حراري	الشكل (4-II)
21	صورة فوتوغرافية لقوالب	الشكل (5-II)
21	صورة فوتوغرافية لفرن حراري	الشكل (6-II)
22	صورة فوتوغرافية لالة الصقل من نوع Megabel Pressi233	الشكل (7-II)
22	طريقة وزن وطحن المواد الكيميائية	الشكل (8-II)
23	طريقة تسخين والتبريد السريع	الشكل (9-II)
24	طريقة الصقل	الشكل (10-II)
25	صورة فوتوغرافية لجهاز المسعر التفاضلي الماسح DSC	الشكل (11-II)
26	رسم توضيحي لمبدأ تشغيل DSC	الشكل (12-II)
26	منحنى DSC لعينة زجاجية	الشكل (13-II)

28	صورة فوتوغرافية لجهاز قياس الكثافة OHAUS.	الشكل (14-II)
29	صورة فوتوغرافية لجهاز Perkin Elmer Lamb 35UV/VIS.	الشكل (15-II)
31	يوضح التمثيل التخطيطي للتحليل الطيفي في مجال فوق البنفسجي والمرئي.	الشكل (16-II)
31	صورة فوتوغرافية لجهاز Perkin Elmer FT-IR Spectrum	الشكل (17-II)
31	امتصاص الأشعة تحت الحمراء	الشكل (18-II)
32	مخطط يوضح مسار الأشعة داخل جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء	الشكل (19-II)
32	مسار الأشعة داخل جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء	الشكل (20-II)
33	يوضح تقنية الأمواج فوق الصوتية	الشكل (21-II)
34	صورة فوتوغرافية لجهاز قياس الموجات فوق الصوتية	الشكل (22-II)

### الفصل الثالث:

38	صورة فوتوغرافية لعينات الزجاج للسلسلة "Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20PbO"	الشكل (1-III)
39	منحنيات DSC للعينات الزجاجية المدروسة	الشكل (2-III)
40	منحنى تغيرات درجة حرارة الانتقال الزجاجي و $\Delta T$ بدلالة تركيز B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> للعينات الزجاجية المدروسة	الشكل (3-III)
42	منحنى تغيرات الكثافة والحجم المولي بدلالة تركيز B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> للعينات الزجاجية	الشكل (4-III)
43	منحنى تغيرات طيف النفاذية T بدلالة طول الموجة $\lambda$ للعينات الزجاجية المدروسة	الشكل (5-III)
45	منحنى تغيرات $(\alpha h\nu)^{1/2}$ بدلالة طاقة الفوتون (hv) للعينات الزجاجية المدروسة	الشكل (6-III)
47	منحنى تغيرات النفاذية T بدلالة العدد الموجي $1/\lambda$ للعينات الزجاجية المدروسة	الشكل (7-III)
48	منحنى تغيرات النفاذية T بدلالة طول الموجة $\lambda$ للعينات الزجاجية المدروسة	الشكل (8-III)
51	منحنى تغيرات معاملات المرونة بدلالة تركيز B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> للعينات الزجاجية المدروسة	الشكل (9-III)

## قائمة الجداول:

### الفصل الاول:

12	خواص أكسيد الانتيموان الثلاثي $Sb_2O_3$	الجدول (1-I)
----	---	--------------

### الفصل الثاني:

19	يوضح الخصائص الكيميائية والفيزيائية للمواد المستعملة لتحضير عينات الزجاج	الجدول (1-II)
----	--	---------------

### الفصل الثالث:

37	النسبة المئوية لتراكيب العينات المدروسة.	الجدول (1-III)
40	درجات الحرارة المميزة للعينات الزجاجية المدروسة	الجدول (2-III)
41	قيم الكثافة والحجم المولي للعينات الزجاجية المدروسة	الجدول (3-III)
45	قيم طاقة الفجوة البصرية وحافة الامتصاص للنظام الزجاجي	الجدول (4-III)
50	قيم معاملات المرونة للعينات الزجاجية المدروسة	الجدول (5-III)

## قائمة الرموز والمختصرات:

### الحروف اللاتينية:

$T_g$ : درجة حرارة الانتقال الزجاجي ( $^{\circ}\text{C}$ ).

$T_x$ : درجة حرارة بداية التبلور ( $^{\circ}\text{C}$ ).

$T_p$ : درجة حرارة قمة التبلور ( $^{\circ}\text{C}$ ).

$T_f$ : درجة حرارة الانصهار ( $^{\circ}\text{C}$ ).

$\Delta T$ : معامل الاستقرار الحراري ( $^{\circ}\text{C}$ ).

$V_m$ : الحجم المولي ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ).

$r$ : نصف قطر ايون (pm).

$T$ : النفاذية (%).

$E_g$ : طاقة الفجوة البصرية او الفاصل الطاقي (eV).

$A$ : الامتصاصية.

$t$ : سمك العينة (cm).

$c$ : سرعة الضوء في الفراغ (m/s).

$h$ : ثابت بلانك (J.s).

$V_L$ : سرعة الانتشار الطولي ( $\mu\text{s}$ ).

$V_T$ : سرعة الانتشار العرضي ( $\mu\text{s}$ ).

$E$ : معامل يونغ (GPa).

$K$ : المعامل الحجمي (GPa).

$G$ : معامل القص (GPa).

$L$ : المعامل الطولي (GPa).

## الرموز اليونانية:

$\rho$ : كثافة المادة ( $g/cm^3$ ) او ( $kg/cm^3$ ).

$\lambda$ : طول موجة الاشعاع الكهرومغناطيسي (nm) او ( $\mu m$ ) او ( $cm^{-1}$ ).

$h\nu$ : طاقة الفوتون (eV).

$\alpha$ : معامل الامتصاص ().

$\lambda_g$ : حافة الامتصاص (eV).

$\nu$ : معامل بواسن (GPa).

## الاختصارات:

UV: فوق البنفسجية.

VIS: المرئية.

IR: تحت الحمراء.

DSC: مسعر التفاضل الماسح.



# المقدمة العامة

### المقدمة العامة

يعتبر الزجاج من المواد المهمة في عالمنا ، حيث أخذ اهتماما كبيرا في المجال العلمي و التقني وهو أكثر مادة استعملت في شتى المجالات منذ زمن قديم فكان يتم استخدامه في صناعة الاواني الزجاجية والحلي ، منذ ذلك الحين والزجاج يعتبر أساس العديد من الصناعات في مختلف المجالات وقد ظهرت بشكل واسع في الحياة المعاصرة فهو يستخدم في مختلف التركيبات الضوئية والطبية والعلمية والصناعية [1].

لقد اشتهر زجاج الاكاسيد الثقيلة وهذا راجع الى خصائصها على وجه التحديد معامل الانكسار عالي أعلى من الزجاجيات العادية وتمتد نوافذه البصرية من المرئي الى طيف الانتقال بالأشعة تحت الحمراء. وفي الآونة الأخيرة تحول البحث الى دراسة الزجاج القائم على أكسيد الانتيموان  $Sb_2O_3$  وهو جزء من الأكاسيد الثقيلة هذا الزجاج لديه شفافية في أشعة تحت الحمراء حتى 8 ميكرو متر ويتميز بدرجة حرارة تصنيع منخفضة ومظهر عملية تركيب تقليدية [2].

الزجاج من المواد الأكثر استخداما ، لأنه يقدم استقرار كيميائي وميكانيكي عالي، وتردد معتدل في الأشعة تحت الحمراء القريبة بالإضافة الى معامل انكسار يمكن تعديله بسهولة [3]، هذه الخصائص جعلت منه المادة المطلوبة للعديد من التطبيقات الحديثة مثل الألياف البصرية والليزر [4].

الهدف من هذه المذكرة :

دراسة الخصائص الميكانيكية والبصرية لنظام الزجاجي  $Sb_2O_3-B_2O_3-20PbO$  وملاحظة تأثير إضافة أكسيد البور على خصائص الأنتيموان .

تحتوي هذه المذكرة على ثلاث فصول :

**الفصل الأول:** يضم عموميات حول الزجاج بنيته وأهم خواصه والتكلم عن أهم عناصر هذا العمل وهو أكسيد الأنتيموان .

**الفصل الثاني:** يهدف هذا الفصل الى دراسة العمل التجريبي والطرق والتقنيات المستخدمة في دراسة.

**الفصل الثالث:** في هذا الفصل يتم إعطاء النتائج المتحصل عليها ثم مناقشتها ، تحليلها، وتفسيرها .

تم عمل هذه التجارب في جامعة بسكرة في مخبر LPPNM .

## المراجع

### مراجع باللغة العربية:

[1] ر. نسيل، دراسة بعض الخصائص الفيزيائية لزجاج فلور فوسفاتي، مذكرة ماستر، جامعة بسكرة، 2019.

[2] ز. شريف، ه. دردورة، تحضير الزجاج المركب من  $\text{NaPO}_3$ -  $\text{WO}_3$  -  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  ودراسة خصائصه الفيزيوكيميائية، مذكرة ماستر، جامعة بسكرة، 2019.

### مراجع باللغة الأجنبية:

[3] B.Tioua, Thèse doctorat, Université M.khider , Biskra, Algérie, (2019).

[4] F.Auzel , P.Goldner, Opt.Mater. 16 (2001) 93-103.

# الفصل الاول

## عموميات حول الزجاج

**1.1. مقدمة:**

يعتبر الزجاج من أقدم واهم المواد التي تم تصنيعها من طرف الإنسان وهو موجود في الطبيعة بوفرة، حيث عرفت مادة الزجاج في العصور المتأخرة تطورا كبيرا مستمرا بعدما أصبح باستطاعتنا التحكم في خصائصها من خلال معرفة بنيتها ومكوناتها الأساسية، وأيضا عند معرفة بنيتها البلورية وحساسيتها للصدمات والخدوش وأنها مادة شفافة للضوء أصبح لها تطبيقات في جميع المجالات [1].

**2.1. لمحة تاريخية:**

استخدم الزجاج الذي شكلته الطبيعة مثل الزجاج البركاني منذ القدم، والذي هو مادة أساسها السيليكا الموجودة بشكل طبيعي والتي تتكون من لتبريد السريع للحمم البركانية، حيث استخدم لإنتاج شفرات حادة ورؤوس السهام [2].

لكن تعددت الآراء حول اكتشاف مادة الزجاج وموطنها الأصلي فمنهم من نسب صناعة مادة الزجاج للفينيقيين وهذا استنادا إلى ما ذكره ( bilin ) الأقدم في كتابه التاريخ الطبيعي إن بعض التجار من الساحل الفينيقي عند شاطئ بيلوس وطبخوا طعامهم على قطع من النطرون كانت في حملتهم، وفي الصباح وجدوا أن الرمل والصودا التي تكونت منها تلك القطع اتحدت وكونت مادة زجاجية [2].

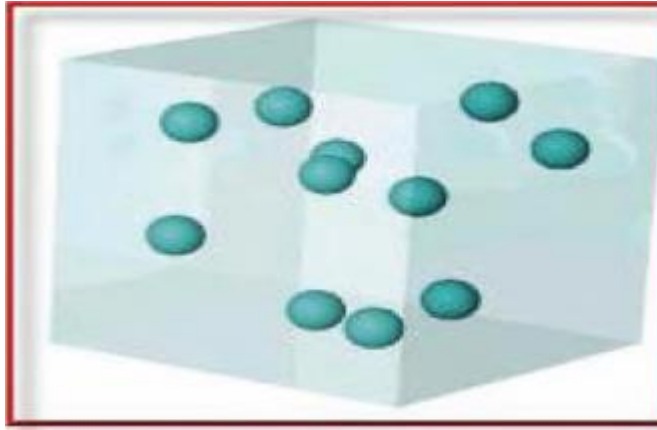
لكن اغلب الباحثين يرجحون أنها بدأت في نفس الفترة بمصر القديمة وبلاد الرافدين، حيث يقول روبرت برل (rubirt bril) في كتابه عن الزجاج القديم أن هناك كمية من الأواني الزجاجية تم العثور عليها في مدينة ارباخا ببلاد الرافدين (كركوك الحالية) يمكن أن يوضع لها تاريخ مقارب لتلك الأواني المكتشفة في مصر القديمة والعائدة إلى السلالة الفرعونية الثامنة، لافتا أيضا إلى وجود معامل للزجاج في أماكن مختلفة لبلاد الرافدين [2].

**3.1. حالات المادة:**

للمادة أربع حالات : الغازية والسائلة والصلبة والبلازما، إذ يختلف التركيب البنائي للمادة من حالة إلى أخرى حسب قوى الربط المسيطرة على المادة [3].

**1.3.1. الحالة الغازية:**

تكون الجزيئات متباعدة عن بعضها البعض، فهي تتحرك في كل الاتجاهات مما يفسر توسع الغاز في كامل الفضاء الذي يحيط به [4].



الشكل (1-1): نموذج الحالة الغازية.

### 2.3.I. الحالة السائلة:

تكون جزيئات المادة في الجسم السائل قريبة من بعضها البعض وأكثر حركة وهذا ما يفسر قابلية السوائل للجريان واتخاذ شكل الإناء الذي توضع فيه [4].



الشكل (2-1): نموذج الحالة السائلة.

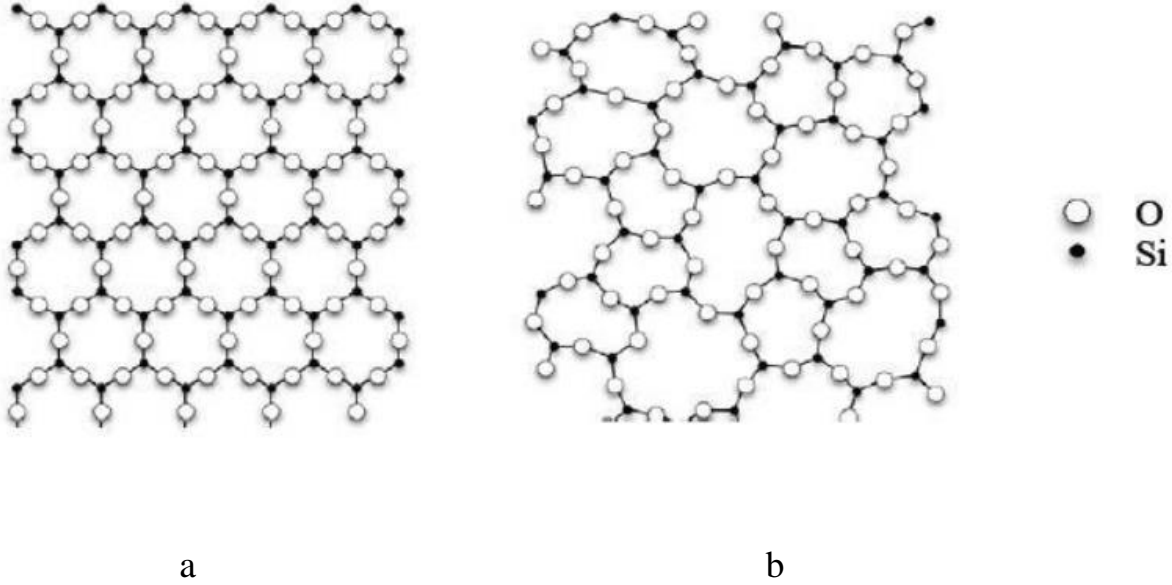
### 3.3.I. الحالة البلازمية:

هي عبارة عن وسط غازي متاين يحوي عددا كبيرا وكافيا من الجسيمات المشحونة سلبيا والمشحونة ايجابيا والجسيمات الحيدانية [4].

### 4.3.I. الحالة الصلبة:

تكون حبيبات المادة في الجسم الصلب متراسة ومتقاربة جدا وهي عمليا شبه ساكنة مما يجعل للأجسام الصلبة شكلا خاصا، وتنقسم إلى قسمين [4]:

- المواد الصلبة المتبلورة: هي مواد صلبة تمتلك ترتيب بنيوي، حيث تشكل نمط هندسيا دوريا.
- المواد الصلبة غير بلورية: لا يكون توزيع الذرات منتظما، بل يكون عشوائيا ولا يتبع أي نظام من الأنظمة البلورية .



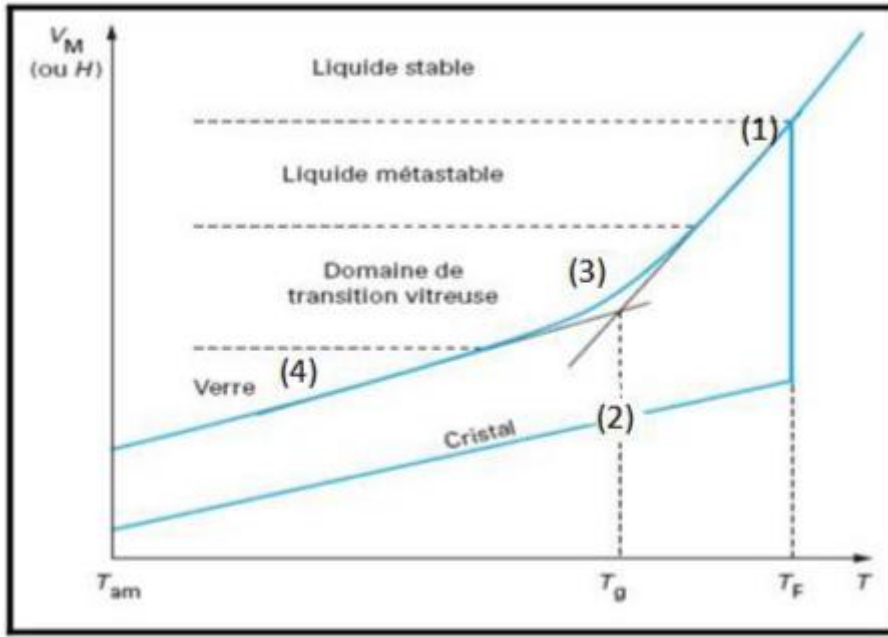
الشكل (3-1): يمثل ترتيب الذرات: a مادة غير بلورية و b مادة بلورية.

#### I.4. تعريف الزجاج:

هو مادة صلبة غير بلورية شفاف، لا توجد له صيغة كيميائية ثابتة وذلك راجع لاختلاف التراكيب المختلفة له، حيث لا تتميز ذراته بترتيب منتظم وذلك راجع إلى تبريده السريع، وله ميزة فيزيائية تتمثل في الانتقال الزجاجي.

#### I.5. التحول الزجاجي:

التحول إلى الحالة الزجاجية يحدث في درجة حرارة معينة يتحول فيها السائل المنصهر إلى الحالة الصلبة فإذا مر السائل بتبريد سريع فانه ينتقل إلى الحالة الصلبة الزجاجية، وإذا كان التبريد بطي فانه ينتقل إلى بلور، وفي هذه الحالة هناك مدى قصير ومدى طويل لتنظيم الجزيئات، بينما في حالة السائل (الزجاج) هناك مدى قصير فقط، وفي ظروف معينة التحول من الطور السائل إلى الصلب لا يحدث في درجة حرارة محددة وإنما بشكل تدريجي، حيث هناك نقطة انتقال بين الحالتين السائلة والصلبة تزداد فيها اللزوجة مع انخفاض درجة الحرارة وهنا تصنف المادة على أنها لزجة ويسمى الانتقال من اللزج إلى الصلب بالانتقال الزجاج [5].



الشكل (I-4): تغير الحجم بدلالة درجة الحرارة، وتعريف درجة حرارة الانتقال الزجاجي.

### 6.I. بنية الزجاج:

وضعت عدة فرضيات من اجل دراسة بنية الزجاج ومن بينها النظرية البورية التي طورت من طرف العالم لبيديف (lebdev) ثم من طرف فالينكوف (falinkuf) وبوري كوشير (buri kwshyr)، ومبدأها أن الزجاج يتشكل من مجموعة من المجالات الذرية الصغرى والمرتببة التي تدعى البلورات، إما النظرية الثانية التي وضعها (Zachariazen) سنة (1932) وتدعى نموذج الشبكة العشوائية التي تحث على عدم وجود مجالات ذرية مرتبة بل بنية الزجاج تعتمد على نسبة وطبيعة الاكاسيد المكونة ، وهكذا تم تقسيم بنية الزجاج إلى قسمين [6]:

#### 1.6.I. البنية البسيطة :

يتكون الزجاج البسيط من نوع واحد من الاكاسيد ويكون ترتيب الجزيئات عشوائي وهو يمثل الشبكة العشوائية التي تأخذ أشكال متعددة الأوجه وهي [7]:

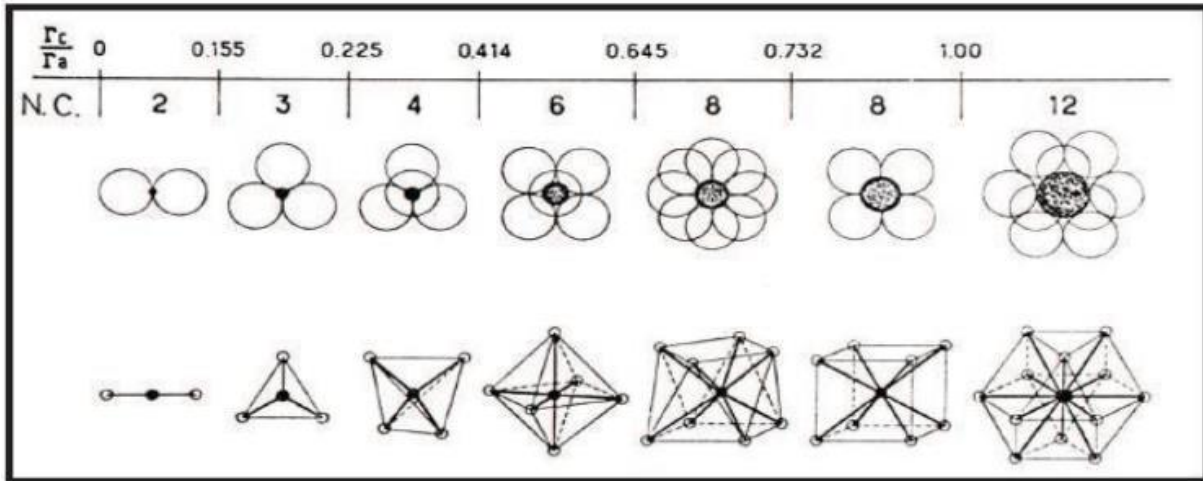
- الزجاج السيلكاتي يتكون من جزيئات  $SiO_2$ .
- الزجاج الفوسفاتي يتكون من جزيئات  $P_2O_5$ .
- الزجاج البوراتي يتكون من جزيئات  $B_2O_3$ .

ولدراسة هذه البنية البسيطة هناك عدة نماذج ومن بينهم:



1.1.6.I. نموذج غولد سميث (Goldsmith):

في عام 1926 درس Goldsmith بنية زجاج الأكسيد الغير عضوي، حيث طور نظريته حول تكوين الزجاج من أكسيد بسيط من نوع  $M_mO_n$ . حيث اعتبر أن التشكيل الزجاجي ممكن إذا كانت نسبة نصف القطر الذري  $\frac{R_C}{R_A}$  بين 0.2 و 0.4، و  $R_C$  هي نصف القطر الأيوني على التوالي أيون سالب وأيون موجب. هذه الحالة ممكنة في الاكاسيد  $SiO_2, B_2O_3, P_2O_5, GeO_2, BeF_2$ . في الكيمياء البلورية تشير النسبة  $0.2 < \frac{R_C}{R_A} < 0.4$  هيكل رباعي السطوح مع أربع ذرات سالبة في الزوايا. لذلك أكد Goldsmith أن ترتيب رباعي السطوح ضروري لتكوين الزجاج. لكن هذا الشرط أكثر قابلية للتطبيق في حالات معينة، على سبيل المثال  $BeO$  أكسيد يستحيل أن يشكل منه زجاج [8].



الشكل (5-I): مجال استقرار متعددات الوجوه لقيمة النسبة بين نصف قطر الشاردين السالبة والموجبة

$$\frac{R_C}{R_A}$$

2.1.6.I. نموذج زكريازان (Zachariazen):

لقد وضع Zachariazen في نمودجه أن الاكاسيد المشكلة للزجاج يجب أن تخضع لمجموعة من القواعد [6]:

- أي ذرة أكسجين لا يجب أن ترتبط بأكثر من شاردين موجبتين.
- عدد ذرات الأكسجين المحيطة بالشاردة السالبة A يجب أن يكون صغيرا.
- يمكن أن تشترك متعددات الأوجه في الرؤوس ولكن لا يمكن أن تكون لها أوجه مشتركة.

➤ على الأقل ثلاث رؤوس لكل متعدد أوجه تكون مشتركة مع متعددات سطوح أخرى.

### 2.6.I. البنية المركبة:

يتكون الزجاج المركب من أكسيدين فأكثر من الاكاسيد البسيطة وتصنف هذه الاكاسيد من حيث وظائفها في الشبكة الزجاجية إلى مايلي [9]:

#### 2.6.I.1. الاكاسيد المشكلة للبنية الزجاجية:

هي الاكاسيد التي تشكل البنية القاعدية للشبكة الزجاجية للزجاج المركب، وتصنف هذه الاكاسيد من حيث بنيتها الفراغية إلى صنفين [10]:

➤ أكاسيد ذات هندسة بنيوية مستوية:  $Sb_2O_3$  ،  $B_2O_3$  ،  $P_2O_5$  ،  $AS_2O_3$ .

➤ أكاسيد ذات هندسة فضائية:  $GeO_2$  ،  $P_2O_5$  ،  $SiO_2$  ،  $AS_2O_5$ .

كما أن هذه الاكاسيد تتميز بطاقة ربط كبيرة ودرجة حرارة ذوبان عالية جدا.

#### 2.6.I.2. الاكاسيد المغيرة للشبكة الزجاجية :

هي أكاسيد تضاف إلى التركيبة الأولية للزجاج وذلك للحصول على خصائص فيزيو كيميائية معينة، وهي أكاسيد قلوية ترابية. ونذكر العناصر التالية:  $CaO$  ،  $SrO$  ،  $BaO$  ،  $MgO$  ،  $k_2O$  ،  $N_2O$  ،  $Li_2O$  [10].

#### 2.6.I.3. الاكاسيد الوسيطة:

تتميز هذه الاكاسيد بأنها تستطيع أن تؤدي وظيفة الاكاسيد المشكلة والمحولة اعتمادا على نسبة المواد المضافة، ونذكر العناصر التالية:  $PbO$  ،  $ZnO$  ،  $Sb_2O_3$  ،  $Al_3O_3$  ،  $W O_3$  [11].

### 7.I. أنواع الزجاج:

#### I.1.7. الزجاج الاكسيدي:

يحتوي على عدة أنواع منها: أكسيد الجرمانيوم ( $GeO_2$ ) وأكسيد السيلسيوم ( $SiO_2$ ) وأكسيد البور ( $B_2O_3$ ) وأكسيد الفوسفور ( $P_2O_5$ ). حيث يتميز بخصائص ترموديناميكية ممتازة وشفافية للضوء المرئي وقرينة انكسار ضعيفة نسبيا وله استقرار حراري عالي ومقاومة عالية جدا للتآكل. حيث يستعمل في صناعة الألياف الزجاجية البصرية وفي تطبيقات زجاج الليزر لأغراض الاندماج النووي [12].

### I.2.7. الزجاج الهالوجيني :

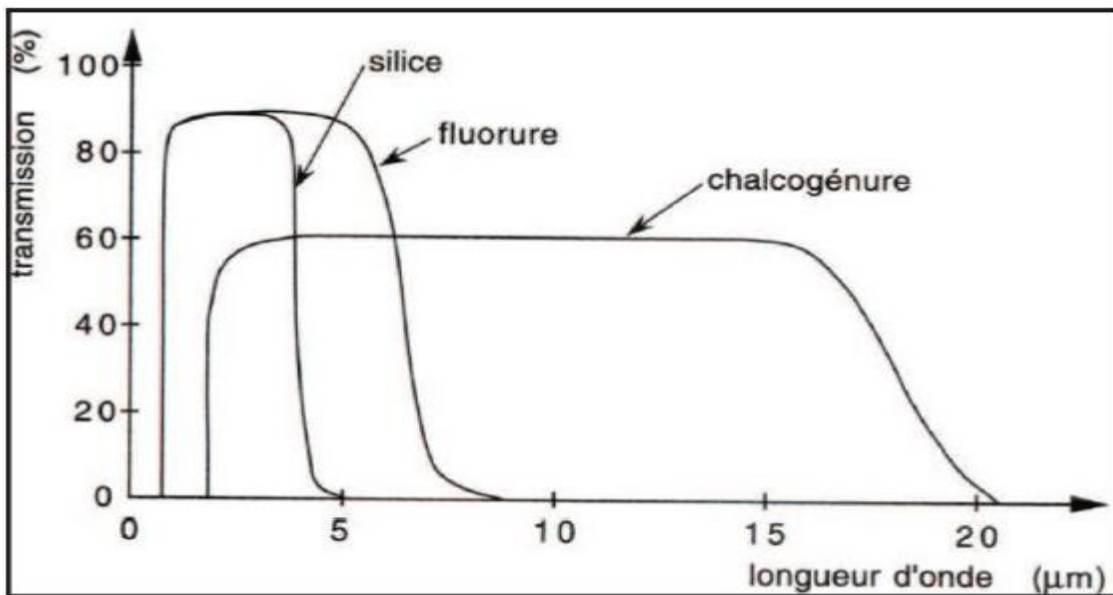
يحتوي على العناصر: الفلور (F) والكلور (Cl) واليود (I) و (Br) ، حيث هذه الهالوجينات تتفاعل مع القنويات فتنتج لنا أملاح أي أنها تمتص الماء، وتتميز بنفاذية جد كبيرة في الأشعة تحت الحمراء (IR) ( $>20\mu\text{m}$ )، حيث هذا النوع من الزجاج هو الأكثر استعمالا.

### I.3.7. الزجاج المفلور:

التركيبات الأكثر تميزا لهذا الزجاج هي زجاج الفلوروزيركونات (ZBLAN) و (ZBLA). حيث يتميز بنفاذة ضوئية تتراوح بين  $[10\mu\text{m}-200\text{nm}]$  وقرينة انكسار محصورة بين (1.3-1.5) وخصائصه الميكانيكية مشابهة لخصائص الزجاج السيلييسي أي ضعيفة. وتتمثل سلبياته في امتصاص الماء ومشكلة التبلور.

### I.4.7. الزجاج الكالوجيني :

يحتوي على العناصر: Se,S,Te، حيث يمكنهم تشكيل الزجاج بمفردهم أو مع ارتباط عناصر أخرى من المجموعة الرابعة (Sn,Si,Ge) والمجموعة الخامسة (As, Sb). يتميز بقرينة انكسار تتراوح بين (2-4) ونافاذة ضوئية تتراوح بين  $[25\mu\text{m}-500\text{nm}]$ ، ويتميز أيضا بأربع ألوان : احمر وبرتقالي واسود وبني وله خصائص ميكانيكية ضعيفة. تتمثل تطبيقاته في الطب و الكاميرا تحت الحمراء و سلامة المباني الصناعية... الخ [13].



الشكل (I-6): النفاذة الضوئية لعائلات الزجاج الثلاثة:الأكاسيد،المفلورة،الكالوجينات.

**8.I. خصائص الزجاج:****I.1.8. الخواص الحرارية :****I.1.8.1. اللزوجة :**

تعد اللزوجة من أهم خصائص الزجاج، فهي عامل مهم في تشكيله، تتعلق خاصة بدرجة الحرارة والتركيب الكيميائي. تقيس اللزوجة مقاومة السائل لإجهاد ذات القص، فاللزوجة العالية تعني أن مقاومة اجهادات القص عالية [14].

**I.1.8.2. التوصيل الحراري :**

يتميز الزجاج بتوصيل حراري ضعيف حيث يكون سريان الحرارة في الزجاج اقل بكثير مقارنة بالمعادن [15].

**I.1.8.3. التمدد الحراري:**

عند ارتفاع درجة الحرارة ترتفع الطاقة الحرارية، مما يؤدي إلى زيادة سعة اهتزاز الجزيئات . وينجم عن ارتفاع درجة الحرارة التمدد الحراري، وهذا يفسر ردود فعل الزجاج للصدمات الحرارية [15].

**I.1.8.4. البقاء الكيميائي:**

هو مفهوم يعبر عن مدى مقاومة الزجاج للتآكل الناتج عن تعرضه للمحاليل المائية كالأحماض ورطوبة الجو والعوامل الكيميائية [15].

**2.8.I. الخواص البصرية:**

تتمثل في:

**1.I.2.8. الشفافية:**

يمتاز الزجاج بشفافية صافية متجانسة تمر من خلال الأشعة الضوئية من فوق البنفسجية إلى تحت الحمراء، كما أن للزجاج القدرة على عكس وكسر الضوء ويتراوح معامل انكسار الزجاج بين (2.179-1.467) ويكون معمل الانكسار في زجاج الرصاص اكبر مايمكن [16].

### 2.I.2.8. النفاذية:

تنفذ نسبة من الإشعاع الذي نتج من الانعكاس والامتصاص إلى داخل الفراغ ، وبالنسبة للزجاج الأبيض العادي يكون نصف هذا الشعاع تقريبا من الضوء المرئي (47%) ونصفه من الأشعة تحت الحمراء وفوق البنفسجية (53%)، أما أنواع الزجاج الأخرى فقد تغير هذه النسبة تبعا لخواص الزجاج، وكلما كانت النسبة النافذة من الضوء المرئي إلى النافذة من الأشعة الأخرى اكبر كلما كان أداء الزجاج أفضل، ويعبر عن هذه النسبة بمؤشر يسمى معامل البرودة ، ويضاف إلى نسبة الأشعة تحت الحمراء المارة النسبة المعاد بثها من الإشعاع الحراري السابق امتصاصه [17].

### I.3.8. الخواص الميكانيكية :

#### 1.I.3.8. الصلادة:

وهي قدرة مقاومة الزجاج لعوامل الخدش والاحتكاك، فالزجاج البوتاسي أكثر أنواع الزجاج صلادة ، وتختلف صلادة الزجاج باختلاف تركيبه [18].

#### 2. I.3.8. المرونة:

هي الخاصية التي تمتلكها بعض الأجسام للعودة إلى هيئتها و أشكالها الأصلية بعد التوقف من تأثير القوة التي أدت إلى التغيير في أشكالها، حيث تزداد مرونة الزجاج بارتفاع درجة الحرارة [19].

#### 3. I.3.8. المتانة:

تختلف متانة الزجاج باختلاف تركيبه، فمثلا تزداد المتانة بزيادة نسبة السيليكا، حيث تضعف بالتسخين الطويل [19].

### I.9. ثالث أكسيد الأنتيموان:

#### I.1.9. لمحة تاريخية:

في عام 1932 ونظرا للقواعد الشهيرة التي نشرها Zachariazen أن التزجيج من أكسيد الأنتيموان النقي مستحيلا دون إضافة الاكاسيد المشكلة التقليدية  $P_2O_5$ ،  $SiO_2$ ،  $B_2O_3$ . كما أنه تمكن (Kordes) سنة 1939 من الحصول على أجزاء من نوع  $Sb_2O_3$  تحت ظروف معينة من التبريد السريع، ومن جهة أخرى من خلال الجمع بين أكسيد الأنتيموان مع أكسيد البورون ( $B_2O_3 < 5\%$ ) تم

إعداد عينيات زجاجية من بضعة مليمترات، حيث في الستينات تم الحصول على قطع من أكسيد أنتيموان تتميز بإضافة نسب صغيرة من أكاسيد القلوية وفي عام 1982 درس وينتر (Winter) ثنائيات  $TiO_3Sb_2O_3$  أو  $Sb_2O_3-Ca_2O_3$  كما أن هذه العينات الزجاجية تتميز بنافذة انتقال واسعة في الأشعة تحت الحمراء تصل إلي 8 ميكرومتر وهذا ما يؤكد على أهمية الزجاج في مجال التطبيق تم بالفعل إدخال  $Sb_2O_3$  في بعض تركيبات الزجاجية أما إضافة إلى زجاج الأكاسيد لتحسين شفافيتها في الأشعة تحت الحمراء وكعامل رئيسي في الزجاج ( $Sb_2O_3-MmOn$ ) [20].

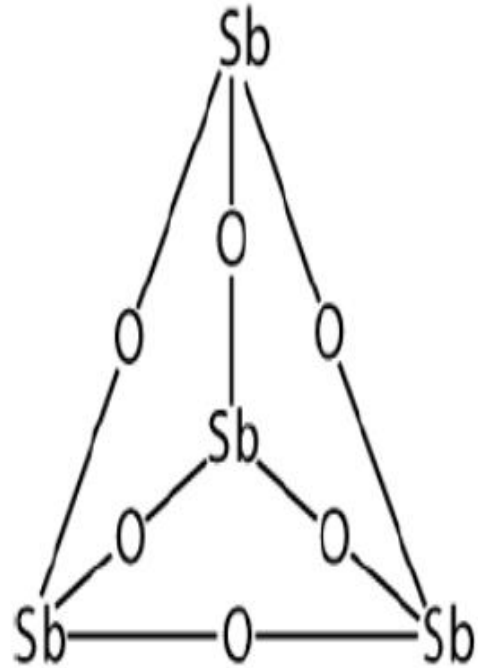
ففي عام 1984 كان *doubwa* هو أول من اهتم بالنظم الزجاجية علي أساس أكسيد الانتيموان وأبرز كذلك  $Sb_2O_3-CuI-Pb$  (Cl,Br,I) Michel Poulain بمزيج من أكسيد الأنتيموان الهالوجينات بما في ذلك  $PbCl_2$  وغيرها من الكلوريدات، فوسفات الصوديوم والأنتيموان في وقت لاحق داخل مختبر المواد الضوئية التي يقودها البروفيسور مارسيل بولان (marsil bulan) عدة تركيبات لزجاج  $Sb_2O_3$  وتم تسليط الضوء على استكشاف زجاج جديد ولا يزال محل المباحث إلي يومنا [21].

### 1.2.9. تعريفه:

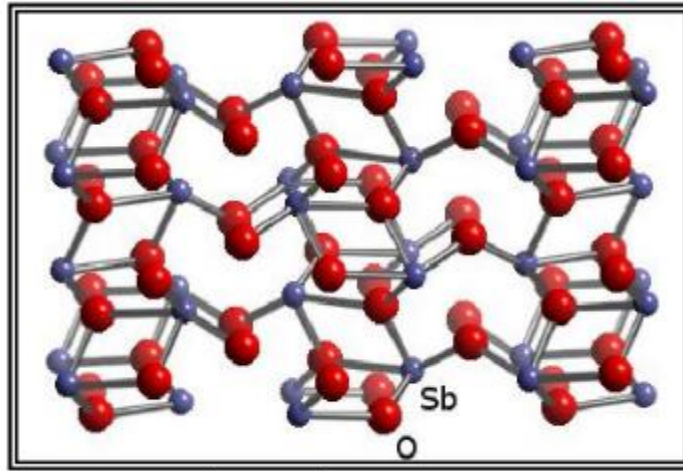
ينتمي أكسيد الانتيموان الثلاثي إلى مجموعة معيقات اللهب اللاعضوية ويمتلك الصيغة الكيميائية، ويكون ذا لون ابيض أو عديم اللون اعتمادا على تركيبه الداخلي، حيث يكون التركيب المكعبي عديم اللون، بينما يكون التركيب المعيني ذا لون ابيض. يكون أكسيد الانتيموان الثلاثي المكعبي مستقرا تحت درجة حرارة (570 °C)، في حيث أن أكسيد الانتيموان الثلاثي المعيني يكون مستقرا فوق درجة حرارة (570 °C) [22].

### الجدول (I-2): خواص أكسيد الانتيموان الثلاثي $Sb_2O_3$ .

الخاصية	درجة الانصهار (°C)	درجة الغليان (°C)	الكثافة (g/cm)
القيمة	656	1425	5.67(Rhombohedral),5.2(Cubic)



الشكل (7-I): بنية وشكل أكسيد الانتيموان الثلاثي  $Sb_2O_3$ .



الشكل (8-I): التركيب الكيميائي لأكسيد الانتيموان الثلاثي  $Sb_2O_3$ .

### I.3.9. فوائده:

أن إضافة أكسيد الانتيموان الثلاثي إلى المركبات الهالوجينية يعمل على زيادة كفاءتها في إعاقة اللهب وبذلك يقلل من كميات إضافة هذه المركبات، فتصبح لا تتبخر وإنما تتحلل وتحرر غازات غير قابلة للاشتعال مثل بخار الماء وثاني أكسيد الكربون وثاني أكسيد الكبريت وكلوريد الهيدروجين وغيرها من الغازات [23].

يساعد على استنباط خواص جديدة غير متوفرة في المنتجات أو يكون من الصعب الحصول عليها بدون إضافته ومن هذه الخواص تعديل الاحتكاك وتثبيت لمعان الأصباغ غير العضوية، ثابت النفاذية للطلاء بالميناء في درجات الحرارة العالية [23].

### I.10. خلاصة:

في هذا الفصل تم دراسة أهم المفاهيم الأساسية حول الزجاج، حيث تطرقنا إلى مفهوم الزجاج الذي هو مادة صلبة غير بلورية شفاف، لا توجد له صيغة كيميائية ثابتة وذلك راجع لاختلاف التراكيب المختلفة له، وبيننا أن هذا الأخير يتكون من ثلاث أنواع من الأكاسيد: أكاسيد مشكلة ومغيرة ووسيطه، وأيضا تطرقنا إلى أنواعه وخصائصه. وفي الأخير قمنا بتعريف ثالث أكسيد الانتيومان وفائدته.



## المراجع

## مراجع باللغة العربية:

- [2] رفائزة، اكتشاف الزجاج وطرق وتقنيات صناعته قديما، مجلة العلوم الاجتماعية والإنسانية، المجلد.10، العدد.2(2021)، ص.239-296.
- [3] ب.بوزبان، محاكاة عددية بطريقة التحريك الجزيئي لمادة زجاجية  $\text{SiO}_2$ ، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، 2013.
- [4] ص. عرباوي، نمذجة التبادل الأيوني في الزجاج، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، 2016.
- [5] ا.د.ا.ه.الهنداوي، بنية الزجاج، كلية الفنون الجميلة، جامعة بغداد، ص.5.
- [9] م.شرفاوي، تعيين بعض الخصائص المرونية والطيفية للزجاج المطعم بالهولميوم  $\text{Ho}^{+3}$ ، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، 2015، ص.5.
- [10] ج.خشعي، دراسة الخصائص الفيزيائية والضوئية لنظام الزجاجي  $\text{PbO}-\text{WO}_3-10\text{Li}_2\text{O}-\text{Sb}_2\text{O}_3$ ، مذكرة ماستر، جامعة محمد خيضر، بسكرة، 2020، ص.9.
- [11] خ. يحي الشريف، ن. ماصري، تأثير مركبات الزجاج الثنائي القائم على و على لون الليزر المشكل والمطعم بالأتربة النادرة، جامعة محمد خيضر، بسكرة، 2021.
- [14] م. غوقالي، نمذجة ومحاكاة ظاهرة التبادل الأيوني في الزجاج السيليكاتي القلوي، مذكرة ماجستير، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، 2005.
- [15] م.سبتي، العلاقة بين درجة حرارة التحول الزجاجي ومختلف المعاملات المرونية لزجاج هالوجينوفوسفاتي، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، 2016، ص.9.
- [17] د.ع.م.الزعراني، ا.م.د.ا.افكري، الزجاج ذو النفاذية الاختيارية للإشعاع الشمسي مدخل للتصميم البيئي للفتحات الخارجية في المباني، مؤتمر قسم الهندسة المعمارية، 2006، كلية الهندسة، جامعة القاهرة، ص.9.

- [18] ج.ك.الخفاجي، س.القاسم، د.ر.حمود، ع.الرجيلي، م.المهداوي، الكيمياء الصناعية، جامعة بغداد، بيت الحكمة 1988.
- [19] ا.بوزبان، ع. بوزيان، الدراسة الطيفية لزجاج هالوجيني-فوسفاتي ثنائي التطعيم، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، 2017، ص.15.
- [22] ع.ا.الموسوي، تأثير إضافة أكسيد الانتيموان على الخواص الحرارية للمواد المترابطة المتقدمة، مجلة جامعة بابل، العلوم الهندسية، المجلد.20، العدد.5(2012).
- [23] ع.ا.الموسوي، ق.خ.الخرجي، ج.ك.الخفاجي، تأثير إضافة بورات الزنك على مقاومة التعرية الحرارية لأكسيد الانتيموان الثلاثي، مجلة جامعة بابل، العلوم الصرفة والتطبيقية، المجلد.19، العدد.3(2011).

## مراجع باللغة الأجنبية:

- [1] R. W. Douglas, S. Frank , A History of Glassmaking, Foulis&Co (Londes), (1972).
- [6] 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.
- [7] N. EL Jouhari, Les cristaux ioniques, Université Mohammed V-Agdal, p144, (2007).
- [8] M. Baazouzi, Caractérisation de nouveaux borates pour le doublage de fréquence aux longueurs d'ondes VUV: Endommagement optique Thèse doctorat, Université Biskra,(2014).
- [12] A. Beggas, Etat d'art des verres dopés aux ions terres rares (Application Amplificateur Optique), Mémoire de magister, Université d'El-Oued, (2010).
- [13] R. Sayad, Etude spectroscopique des verres (90-x) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10Na<sub>2</sub>O-XZnO Dopé d'erbium, Mémoire de Mestre, Université Biskra, (2015).
- [16] J. Rifkin, XMD - Molecular Dynamics Program, University of Connecticut, 18 Feb 2011.
- [20] 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).

[21] 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).

## الفصل الثاني

# تحضير الزجاج و التقنيات المستخدمة في الدراسة

## 1.II. مقدمة:

تطرقنا في الفصل السابق إلى عموميات حول الزجاج، أما في هذا الفصل سنتطرق إلى كيفية إعداد عينات الزجاج مع ذكر العناصر الكيميائية المستعملة وخصائصها الكيميائية والفيزيائية، وذكر الأدوات المستخدمة في ذلك، بالإضافة إلى ذلك سنعرض بعض التقنيات والأجهزة المستعملة في دراسة الخصائص الميكانيكية والضوئية.

## 2.II. العمل التجريبي:

## 1.2.II. المواد الكيميائية المستخدمة:

المواد المستخدمة في صنع العينات الزجاجية وتكون على شكل مسحوق تتمثل في:

❖ أكسيد الانتيموان  $Sb_2O_3$ :



❖ أكسيد البور  $B_2O_3$ :



❖ أكسيد الرصاص PbO:



الجدول(1-II): يوضح الخصائص الكيميائية والفيزيائية للمواد المستعملة لتحضير عينات الزجاج.

PbO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	العناصر الكيميائية
267.21	123.66	291.52	الكتلة المولية (g/mol)
98	99.5	99.99	النقاوة (%)
888	160	656	درجة الانصهار T <sub>f</sub> (°C)
9.53	2.46	5.2	الكثافة (g/cm <sup>3</sup> )

2.2.II. الأدوات والأجهزة المستخدمة في صناعة عينات الزجاج :

✓ الميزان: يستعمل لوزن المواد الكيميائية المستخدمة في صناعة عينات الزجاج.



الشكل(1-II): صورة فوتوغرافية لميزان الدقة من نوع KERN.

✓ الهاون: ويستخدم في طحن المواد وهذا لتحويلها إلى مسحوق ناعم يسهل عملية الصهر عند درجة الحرارة المتاحة.



الشكل(II-2): صورة فوتوغرافية لهاون.

✓ البواتق: وهي عبارة عن بواتق تسخين المواد الكيميائية ولها عدة أنواع، ولكن في تجربتنا قمنا باختبار بوتقة السيليكا حيث تمتاز بأنها يمكنها تحمل درجة حرارة الانصهار أعلى من  $1200^{\circ}\text{C}$ .



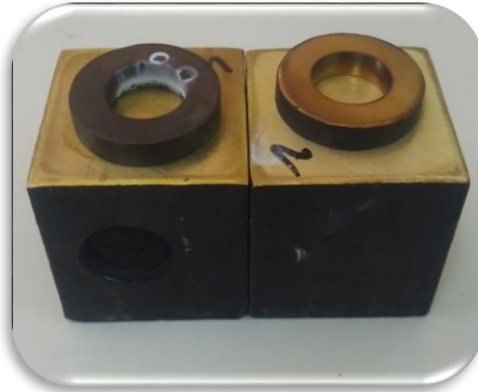
الشكل(II-3): بوتقات البريكس السيليكا.

✓ موقد حراري: يستخدم في انصهار المسحوق والتخلص من الغازات الداخلية الموجودة في هذا الأخير.



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

✓ القوالب: تستخدم لوضع السائل المنصهر عليها ووضعه في الفرن.



الشكل(II-5): صورة فوتوغرافية لقوالب.

✓ الفرن: يستخدم في المعالجة الحرارية لزجاج لكي لا ينكسر.



الشكل(II-6): صورة فوتوغرافية لفرن حراري.



✓ آلة الصقل: تستعمل لجعل عينات الزجاج مستوية من الجهتين.

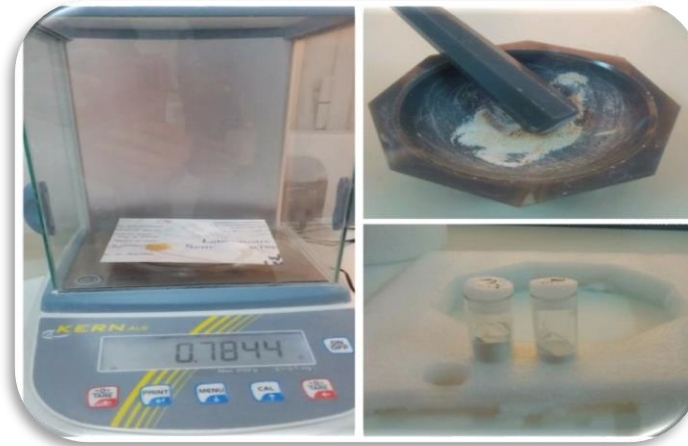


الشكل(II-7): صورة فوتوغرافية لالة الصقل من نوع Megabel Pressi233.

3.II. مراحل صناعة عينات الزجاج :

1.3.II. مرحلة وزن المواد الكيميائية المستخدمة :

في هذه المرحلة نقوم بوزن المواد الكيميائية ( $Sb_2O_3$ ،  $B_2O_3$ ،  $PbO$ ) بنسب مختلفة بشكل فردي، ومن ثم نقوم بوضعها في الهاون معا ونقوم بالطحن حتى نتحصل على مسحوق ناعم ومتجانس وذلك لتسهيل عملية الصهر، ثم نضع هذا الأخير في بوتقة ونقوم بغلاقها. قمنا بإعادة هذه الخطوات لنتحصل على ستة عينات بتغيير نسب المواد الكيميائية في كل عينة.



الشكل(II-8): طريقة وزن وطحن المواد الكيميائية.

**2.3.II. مرحلة التسخين :**

في هذه المرحلة نقوم بتسخين المسحوق التي تحصلنا عليه في مرحلة الوزن، حيث نأخذ البوتقات التي حضرناها في المرحلة السابقة، ونضعهم فوق موقد حراري على التوالي ونقوم بتحريكهم لكي يتجانس الخليط ومنتظر إلى أن نتخلص من الغازات الداخلية وينصهر المسحوق انصهار كاملا فنتحصل على سائل منصهر، ثم نضع هذا الاخير مباشرة في القالب وهذه الخطوة تسمى بالتبريد السريع.



الشكل(II-9): طريقة تسخين والتبريد السريع.

**3.3.II. مرحلة المعالجة الحرارية :**

قبل بدا في هذه المرحلة نكون قد قمنا بتنظيف القوالب التي سوف نستخدمها في المعالجة الحرارية وذلك باستعمال الصقل. هذه المرحلة هي عملية يتم فيها المعالجة الحرارية للحصول على زجاج صلب ومقاوم أكثر للكسر، حيث نقوم بوضع القوالب في الفرن باستعمال المقص بحذر لتجنب تشقق وكسر وتلف العينة، ونتركه في الفرن على درجة حرارة  $T_g - 20$  في مدة زمنية تقدر ب 6 ساعة.

**4.3.II. مرحلة الصقل :**

في هذه المرحلة نقوم بجعل عينات الزجاج المتحصل عليها بعد عملية المعالجة الحرارية على شكل مستوي من الجهتين العليا والسفلى وذلك لإمكانية دراسة خصائصها. حيث نقوم بوضع العينات الزجاجية في آلة الصقل ونقوم بصقلها باستعمال أوراق كاشطة متدرجة من أحجام جسيمات مختلفة على التوالي 400 ثم 1200 (من الأكثر خشونة إلى الأنعم) من الجهتين، مع إضافة الماء باستمرار.



الشكل (II-10): طريقة الصقل.

➤ العينات التي تحصلنا عليها بعد إتباع المراحل السابقة:



4.II. تقنيات وأجهزة المعاينة :

1.4.II. الخصائص الحرارية :

1.1.4.II. التحليل الحراري بواسطة مسعر التفاضل الماسح (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 عمليتي امتصاص وإطلاق للحرارة جراء عمليتي التسخين والتبريد [1].

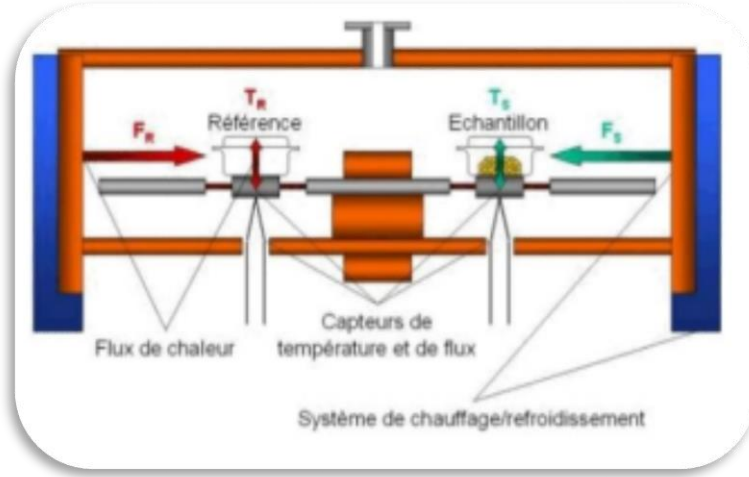
يتألف جهاز المسح التفاضلي من ثلاث وحدات رئيسية: الوحدة الأولى وحدة الفرن والثانية وحدة حمل العينة والبوتقة المرجعية الموصلين بحاسب لتسجيل البيانات المطلوبة، والثالثة وحدة حجرة التفاعل التي تسمح بإجراء التحليل في وجود غاز الأرجون [2].



الشكل(II-11): صورة فوتوغرافية لجهاز المسعر التفاضلي الماسح DSC.

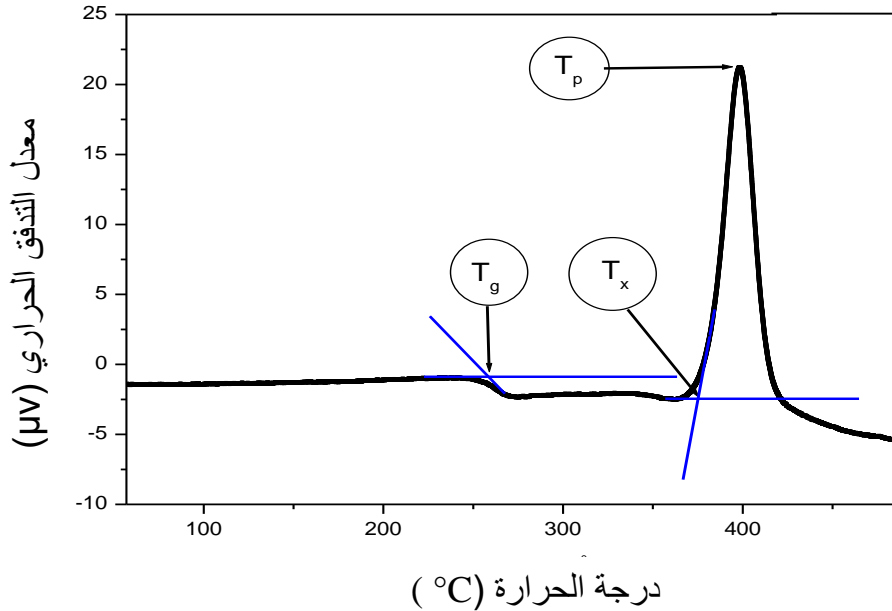
#### 1.1.1.4.II. مبدأ عمل مسعر التفاضلي الماسح (DSC):

نقوم بوزن العينة (من 20 إلى 50 مغ)، وإدخالها في بوتقة من الألمنيوم وهذا بعد وضع البوتقات في فرن (في درجة حرارة 230 درجة مئوية لنزع الشوائب)، من جهة أخرى نضع بوتقة فارغة من نفس النوع التي تؤخذ كمرجع، مع استعمال غاز الأرغون الموصل بالجهاز الذي يستخدم كغاز حامل وهذا لمنع حدوث أكسدة العينة المراد دراستها وعزلها عن الوسط الخارجي، يتم وضع البوتقتين في حامل معدني داخل الجهاز يتم إجراء القياسات عند درجة حرارة تسخين  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  في جو حامل، حيث يتضمن برنامج الجهاز تسخين في المجال  $[20^{\circ}\text{C}-500^{\circ}\text{C}]$ ، نقوم بإدخال المعلومات المطلوبة (درجة حرارة التسخين، درجة حرارة البداية والنهاية)، ومعلومات على العينة اسمها وزنها والغاز الخامل المستخدم، نشغل الجهاز عن طريق البرنامج ونراقب المنحنيات التي يتم رسمها على الشاشة لتغير درجة الحرارة داخل الجهاز ومعدل التدفق الحراري [3].



الشكل(II-12): رسم توضيحي لمبدأ تشغيل DSC.

ان 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  $T_g$  صعبًا نوعًا ما [4]. فتستخدم طريقة معروفة لتحديد  $T_g$  تدعى طريقة المماسات وهي موضحة في الشكل:



الشكل(II-13): منحنى DSC لعينة زجاجية.

2.4.II. الخصائص الفيزيائية :

1. 2.4.II. الكثافة:

تعرف الكثافة على أنها نسبة كتلة المادة على وحدة الحجم، لا يتم قياس الكثافة مباشرة، بل يتم الحصول عليها بشكل غير مباشر عن طريق قياس الكتلة الحجمية. هناك عدة طرق لتحديد الكثافة وأكثرها استخداما هي دافعة ارخميدس التي تعتمد على مبدأ الطفو، حيث ينص هذا المبدأ على أن الجسم المغمور جزئيا أو كليا في السوائل يواجه قوة طفو تؤثر عليه إلى الأعلى، بحيث يعادل حجم هذه القوة وزن السائل المزاح بفعل الجسم [5-6]. وتتم طريقة دافعة ارخميدس كما يلي:

يتم وزن العينة في الهواء ( $m_{air}$ ) ثم يتم وزنها وهي مغمورة في الماء المقطر ( $m_{eau}$ )، العينة المغمورة في الماء المقطر تخضع لدفع ( $m_{air} - m_{eau}$ ) متناسب مع حجمها، حيث تعطى كثافة العينة بالعلاقة التالية [7]:

$$\rho = (m_{air} * \rho_{eau}) / (m_{air} * m_{eau}) \dots \dots \dots (1-II)$$

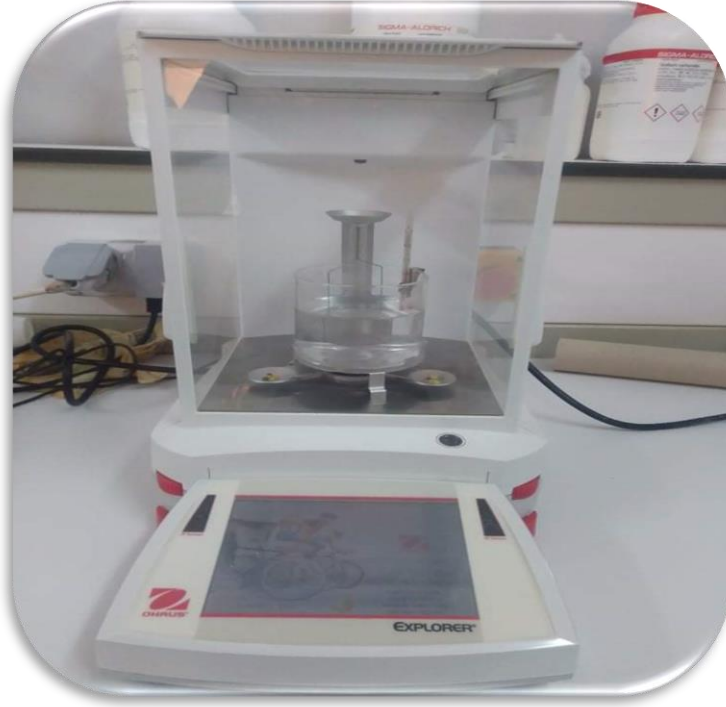
$m_{air}$  : كتلة العينة في الهواء.

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

$\rho$  : كثافة الماء المقطر.

يعرف الحجم المولي على انه الحجم الذي يشغله واحد مول من ايونات الزجاج ويمكن ايجاده من خلال قياس كثافة العينات وتطبيق العلاقة [7]:

$$V_m = \frac{m}{\rho} \dots \dots \dots (2-II)$$



الشكل(II-14): صورة فوتوغرافية لجهاز قياس الكثافة OHAUS.

### 3.4.II. الخصائص الضوئية :

#### 1. 3.4.II. مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-VIS) :

قصد تحقيق دراسة الخصائص البصرية للزجاج نستخدم تقنية قياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة فوق البنفسجية وفي المجال المرئي، حيث تعتبر تقنية لتحديد الخصائص الضوئية، ويعتمد مبدأ هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها بحيث جزء من الشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة، عندما تمتص المادة الضوء في نطاق فوق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية فان الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الالكترونية للزجاج مما ينتج عنها انتقالات من مستوى طاقي اقل إلى مستوى طاقي أعلى، حيث تقع هذه التحولات الالكترونية في المجال المرئي [350-800nm]. والأشعة فوق البنفسجية

[200-350nm] [8].



الشكل (II-15): صورة فوتوغرافية لجهاز Perkin Elmer Lamb 35UV/VIS.

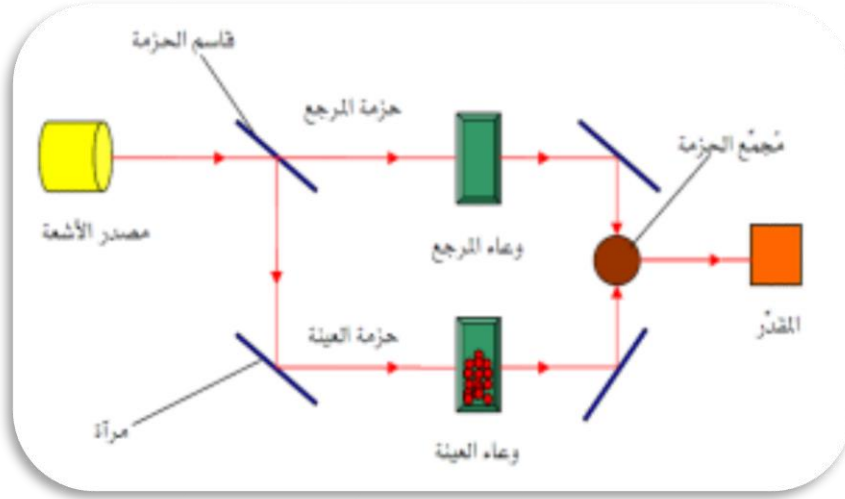
### 1.1.3.4.II. مبدأ مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-VIS):

يعتمد هذا المبدأ على مصدر الضوء مكون من مصباحين (التانغستان-الديوتيريوم) ومن خلال تحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية لعينات ما يمكننا من رسم المنحنيات التي تمثل تغيرات النفاذية بدلالة الطول الموجي [9-10].

حيث يشتغل جهاز التحليل الطيفي وفقا لخطوات التالية [11]:

- ترسل حزمة من الأشعة انطلاقاً من جهاز مضاعف الحزمة والذي يتكون من مصدر ضوئي مكون من مصباحين (التانغستان-الديوتيريوم)
- تمر حزمة الأشعة الناتجة عبر موحد لطول الموجة فتنتج حزمة من الفتونات في كل مرة لها طول موجي.
- توجه هذه الحزمة من الفتونات نحو مرآة عاكسة لها لتتقسم الى حزمتين واحدة تمر عبر العينة والأخرى تمر عبر مرجع يكون عادتا من الزجاج (يستخدم الزجاج لأنه لايمتص الضوء في المجال الطيفي).
- توجه الحزمتان نحو الكاشف لمقارنة النتائج ورسمها حيث يعطي المنحنى الناتج تغيرات طيف النفاذية تبعاً لطول الموجي.





الشكل(II-16): يوضح التمثيل التخطيطي للتحليل الطيفي في مجال فوق البنفسجي والمرئي.

#### II.2.3.4.2. جهاز الأشعة تحت الحمراء FTIR :

#### II.1.2.3.4.1. مطيافية الأشعة تحت الحمراء :

تعتبر اليوم تقنية مطيافية الأشعة تحت الحمراء من أسهل طرق التحليل المتبعة في المخبر، وهذا في ما يتعلق بالتحليل الفيزيوكيميائي للمواد، حيث تركز تقنية FTIR على امتصاص جزيئات المادة المدروسة للأشعة تحت الحمراء، حيث لا تكفي طاقة الأشعة تحت الحمراء لإحداث إثارة الكترونية في معظم المواد إلا أنها كافية لإحداث اهتزازات (امتطاط أو انثناء) في الروابط الجزيئية، جميع أنواع الروابط تستجيب لهذا المقدار من الطاقة فيحدث فيها اهتزاز، حيث هذه الاهتزازات تكون مكممة وحدوثها يعني أن المركب يمتص الطاقة تحت الحمراء في جزء معين من الطيف، وذلك بشرط أن يؤدي الامتصاص إلى تغيير في العزم القطبي. حيث ينقسم مجال الأشعة تحت الحمراء إلى ثلاث مناطق حسب العدد الموجي وهي [12]:

❖ الأشعة تحت الحمراء القريبة ( $14000-4000 \text{ cm}^{-1}$ ).

❖ الأشعة تحت الحمراء الوسطى ( $650-400 \text{ cm}^{-1}$ ).

❖ الأشعة تحت الحمراء البعيدة ( $650-20 \text{ cm}^{-1}$ ).

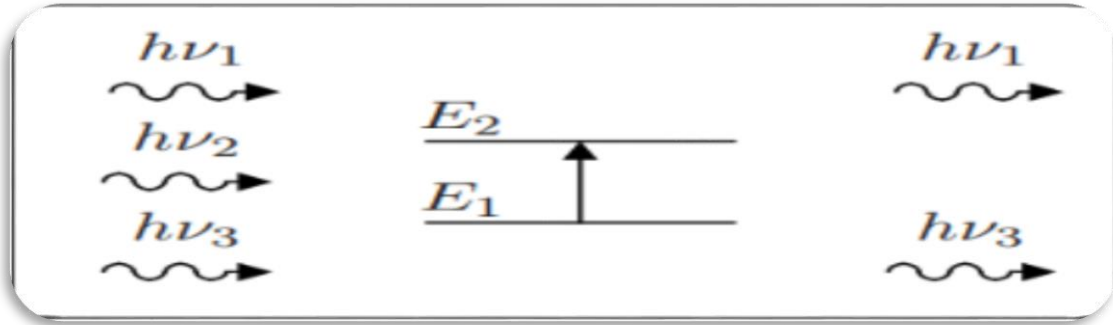
ويجدر الإشارة إلى أن المنطقة تحت الحمراء الوسطى توافق مجال طاقة اهتزاز جزيئات المادة، حيث هذه المنطقة تحدث فيها اغلب الاهتزازات الجزيئية لهذا يمكن أن نجد فيها معلومات كافية لتحديد البنية الجزيئية للمركبات المدروسة [13].



الشكل(II-17): صورة فوتوغرافية لجهاز Perkin Elmer FT-IR Spectrum.

#### II.2.2.3.4.2. مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء :

يحدث امتصاص للأشعة تحت الحمراء وذلك بشرط أن تكون طاقة الفوتونات مساوية لطاقة الجزيء التي تمكنه من الانتقال من حالة طاقة منخفضة إلى حالة طاقة مثارة وتحويل هذه الطاقة إلى طاقة الاهتزاز. وبما أن كل نمط اهتزاز يوافق حركة وحيدة للجزيء أي انه يوجد توافق مباشر بين تواتر الإشعاع الممتص وبنية الجزيء. والشكل(II-18) يمثل مخطط لهذه الظاهرة [12-13].

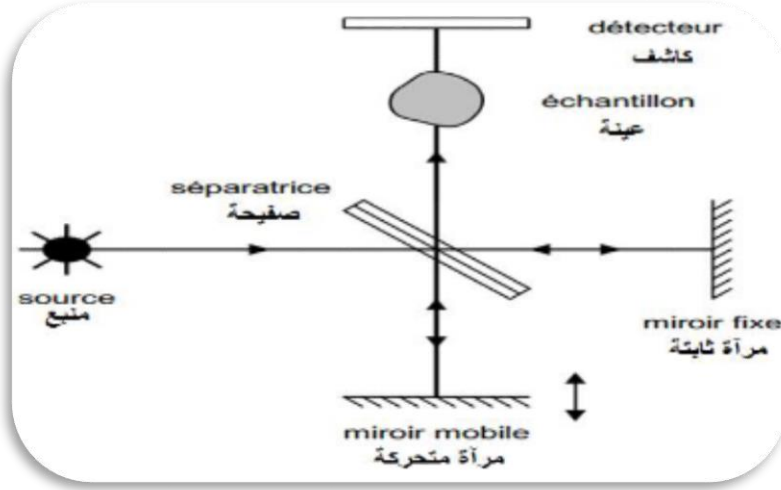


الشكل(II-18): امتصاص الأشعة تحت الحمراء.

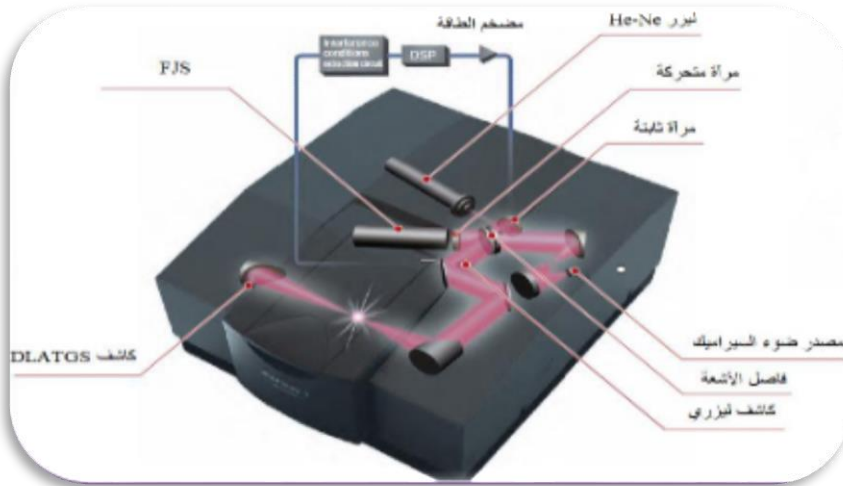
#### II.3.2.3.4.3. مبدأ عمل جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء :

ينقسم الشعاع الوارد من المصدر إلى حزمتين متساويتين بواسطة موشر كما هو موضح في الشكل(II-19)، حيث الحزمة الأولى تتجه إلى المرآة الثابتة أما الحزمة الثانية تتجه إلى المرآة المتحركة. بعد ذلك يتم جمع هذان الشعاعان في نفس المسار ليعبر العينة المراد دراستها، ومن ثم يعبر إلى الكاشف

المرتبطة بجملته تضخيم (amplify) ويتم تسجيلها ثم مقارنتها بالمرجع، لتعطي في النهاية الطيف المطلوب [16-14].



الشكل(II-19): مخطط يوضح مسار الأشعة داخل جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء.



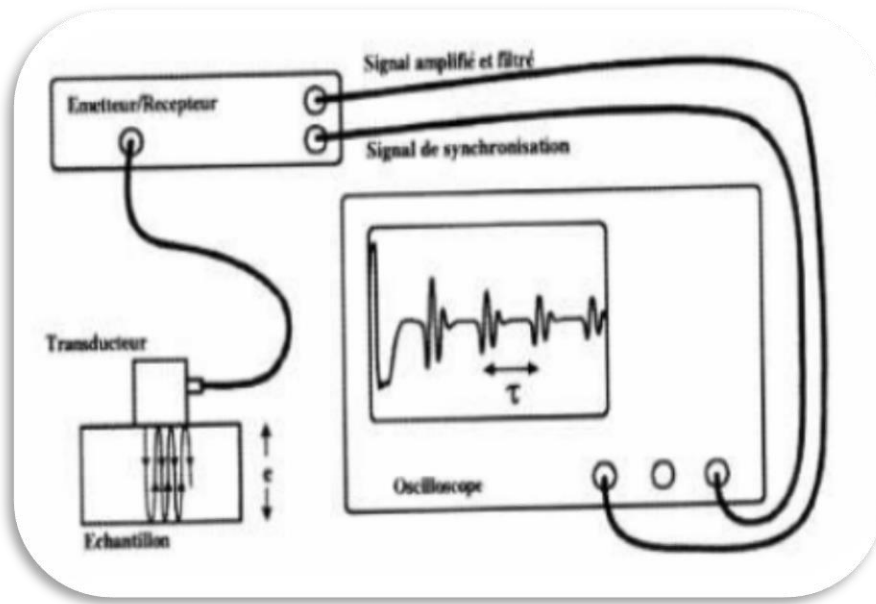
الشكل(II-20): مسار الأشعة داخل جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء.

#### 4.4.II الخصائص الميكانيكية:

##### 1.4.4.II اختبارات الأمواج فوق الصوتية (Testing ultrasoniU):

إن استخدام الموجات فوق الصوتية (موجات صوتية عالية التردد) تعد من أهم التقنيات المطبقة اليوم لاختبار صلادة المواد والكشف عن عيوبها الداخلية العميقة. وتعمل اختبارات الأمواج فوق الصوتية بنفس الطريقة التي تعمل بها الرادارات، حيث تنتقل ذبذبات ميكانيكية عالية التردد عبر المادة المراد اختبارها في

حزمة ضيقة إلى أن تصل إلى الطرف الثاني من المادة، وفي حال صادفت الموجة فوق الصوتية عيبا في المادة فإنها ستنعكس بحيث تعيد الإشارة إلى المصدر وهنا علينا قياس الفترة الزمنية إذا أردنا حساب دقة عمق العيب داخل المادة. تستخدم الترددات العالية لان الترددات الصوتية لا تحقق النتيجة المطلوبة، حيث أن الموجة الصوتية تجتاز العيوب الصغيرة. حيث يتولى مولد النبضات إصدار نبضات عالية الترددات، وتتحول النبضات من قبل المحول urtecdunstra إلى ترددات مقابلة والتي تنتقل إلى المادة، عندما يتلقى المحول إشارة الصدى يحولها إلى المستقبل لمعالجة الإشارة وتصل مخرجات المستقبل إلى الشاشة في شكل يتم وصل الساعة مع الشاشة لإعطاء عنصر الوقت الذي له أهمية في تفسير الإشارة [1].



الشكل(II-21): يوضح تقنية الأمواج فوق الصوتية.

#### 1.1.4.4.II. المبدأ التجريبي للوحدات المرنة:

تقاس الخصائص المرنة بالموجات فوق الصوتية باستخدام المونتاغ يسمى نبض الصدى، حيث هذه التقنية تقيس سرعة انتشار الموجة الطولية  $V_L$  والعرضية  $V_T$  لموجات فوق الصوتية للمواد المدروسة [1].

قياس  $\tau$  (الوقت الذي تستغرقه الموجة للعودة ذهابا وإيابا بين صدى متتاليين) يسمح بحساب سرعة انتشار الموجة من العلاقة التالية [1]:

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



الشكل(II-22): صورة فوتوغرافية جهاز قياس الموجات فوق الصوتية.

## 5.II. خلاصة :

لقد اشتمل هذا الفصل على ذكر كيفية تحضير عينات الزجاج، حيث قمنا بذكر المواد الكيميائية والأدوات والأجهزة المستعملة والمراحل المطبقة في تحضير هذه الأخيرة، وأيضا تم التطرق إلى الأجهزة المستعملة في المعاينة وكيفية عملها.

## المراجع:

## مراجع باللغة العربية:

- [1] م. سبتي، العالقة بين درجة الحرارة التحول الزجاجي ومختلف معاملات المرونة هالوجينوفوسفاتي، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة، 2016.
- [2] ج. خشعي، دراسة الخصائص الفيزيائية والظوئية لنظام الزجاجي  $Sb_2O_3-10Li_2O-WO_3-PbO$  مذكرة ماستر، جامعة محمد خيضر، بسكرة، 2020، ص.9.
- [3] ك. ص. صيف، تحضير وتوصيف بوليمير متألق، مذكرة ماجستير، المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا سوريا، 2015.
- [4] خ. يحي الشريف، ن. ماصري، تأثير مركبات الزجاج الثنائي القائم على و على لون الليزر المشكل والمطعم بالأتربة النادرة، جامعة محمد خيضر، بسكرة، 2021.
- [8] م. ح. بلقاسم، دراسة الخصائص البنيوية والظوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية، مذكرة ماستر، جامعة الوادي.
- [9] س. بن عمر، دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة أكسيد الزنك ZnO المطعم بالحديد المتوضع بتقنية رذاذ الانحلال الحراري، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة، 2016.
- [10] خ. مشري، دراسة الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة أكسيد الزنك ZnO مطعم باللانثانوم La مرسبة بتقنية الرذاذ الانحلال الحراري، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة، 2016.
- [11] م. ص. عرباوي، نمذجة التبادل الأيوني في الزجاج، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة، 2016.
- [14] ع. س. أبو المجد، التحليل الطيفي باستخدام الأشعة تحت الحمراء، الأكاديمية الحديثة للكتاب الجامعي، ص 12-26.
- [16] ا. الصفار، الطرق الآلية في التحليل الكيميائي، ديوان المطبوعات الجامعية، (1991)، ص.100-125.

## مراجع باللغة الأجنبية:

- [5] A. Boulgroun, Comportement mécanique élastique et structurale de nouveaux verres non conventionnel, Thèse de doctorat , Université Biskra, (2019).
- [6] M. Magroud, A. Meneceur , Etude structurelle et spectroscopie du verre de bore ( $B_2O_3 - Bi_2O_3$ ) dopée aux erbium, Mémoire master en physique, Option rayonnement et energie, Département sciences de la matiért, Faculté des sciences exact, Université echahid hamma lakhdar-eloued, El-oued 2016/2017.
- [7] M. Baazouzi, Elaboration et caractérisation des verres d'oxydes à indice de réfraction complexe pour application dans l'optique non linéaire, thèse doctorat, Université Biskra, (2014).
- [12] V. Mazet, Développement de méthodes de traitement de signaux spectroscopiques: estimation de linge de base et du spectre de raies, Université Henri Poincaré, (2005).
- [13] R. Francis, R. Annick, Analyse Chimique Méthodes et Techniques Instrumentales modernes, Dunod, Paris, (2004).
- [15] B. Stuart, Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, University of Technology, Sydney, Australia, (2004).

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة



### 1.III. مقدمة:

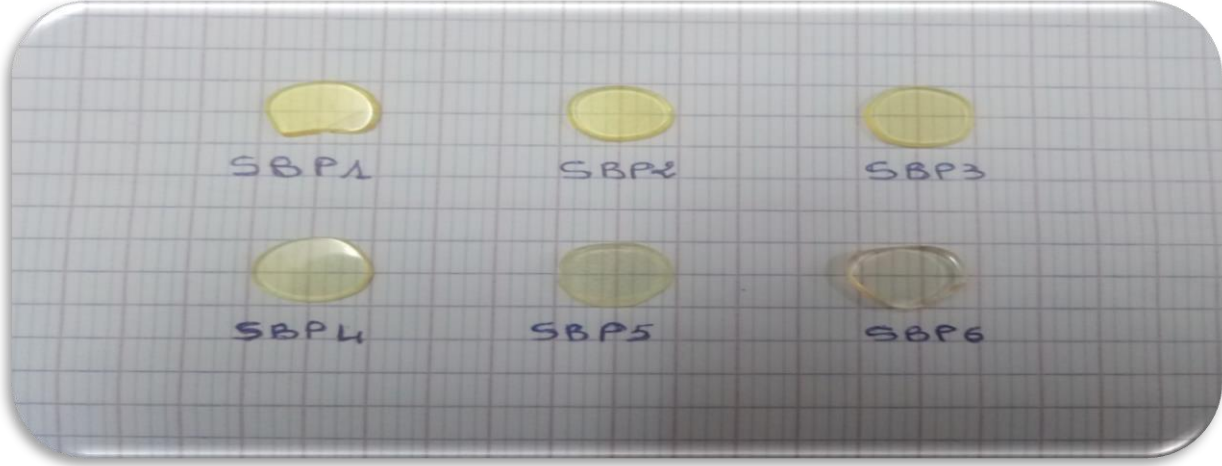
يتضمن هذا الفصل استعراض لنتائج المعاينة وتحليل الخصائص الحرارية باستعمال جهاز مسعر التفاضل الماسح (DSC)، والخصائص الفيزيائية (الكثافة والحجم المولي) باستعمال جهاز قياس الكثافة OHAUS، وأيضا الخصائص الضوئية (النفذية، الفاصل الطاقى) باستعمال جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-VIS)، وكذلك الخصائص البنيوية (الروابط الكيميائية) باستعمال جهاز الأشعة تحت الحمراء (FTIR)، وأخيرا الخصائص الميكانيكية (معامل يونغ، معامل بواسن.. الخ) باستعمال جهاز اختبارات الأمواج فوق الصوتية (Testing Ultrason) لهذا النظام الزجاجي "Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbO".

### 2.III. تركيب العينات المدروسة :

في النظام الزجاجي "Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbO" تكون نسبة PbO ثابتة حيث تساوي 20 (mol%)، بينما تتراوح نسبة B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> من 10 إلى 60 (mol%)، أما نسبة Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> تتراوح من 20 إلى 70 (mol%). ونرمز لتراكيب المدروسة اختصارا بSBPN: S يمثل Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، B يمثل B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، P يمثل PbO، بينما N يرمز إلى ترقيم العينة حيث يوضح الجدول أدناه تراكيب العينات المدروسة.

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

العينة	PbO%	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %
SBP1	20	10	70
SBP2	20	20	60
SBP3	20	30	50
SBP4	20	40	40
SBP5	20	50	30
SBP6	20	60	20



الشكل (III-1): صورة فوتوغرافية لعينات الزجاج للسلسلة الزجاجية " $Sb_2O_3-B_2O_3-20PbO$ ".

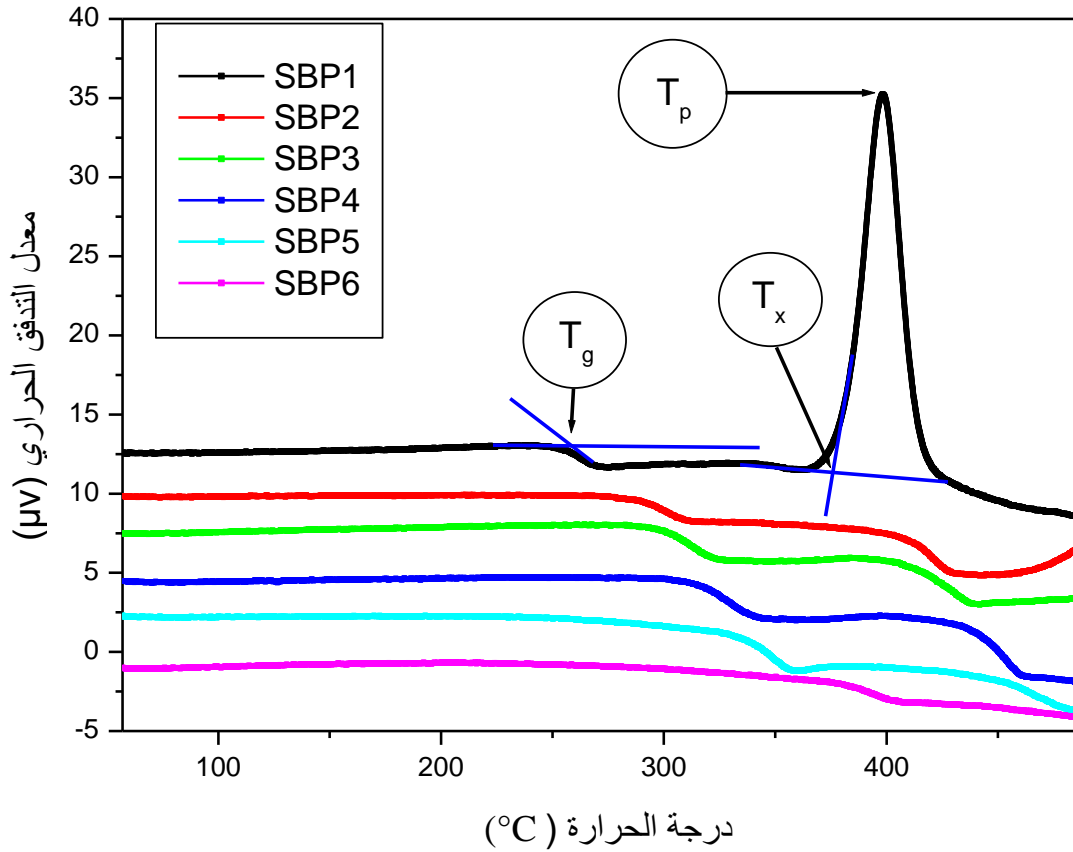
### 3.III. النتائج والمناقشة :

#### 1.3.III. الخصائص الحرارية :

##### 1.1.3.III. التحليل الحراري التفاضلي (DSC) :

لتحديد استقرار المادة الزجاجية يتم إجراء تحليل حراري بواسطة مسعر التفاضلي الماسح (DSC)، حيث يتيح هذا الإجراء تحديد درجات الحرارة المميزة لتحول الزجاجي. تتمثل هذه الأخيرة في درجة حرارة الانتقال الزجاجي و  $T_x$  درجة حرارة بداية التبلور و  $T_p$  درجة حرارة قمة التبلور و  $T_f$  درجة حرارة الانصهار.

حيث توضع العينات المراد إجراء الاختبار عليها والتي تتراوح كتلتها من 20 إلى 50 ملغ في بوتقات من الألمنيوم ثم توضع في حامل معدني. ثم في الجهاز ترسم منحنيات DSC وذلك بين درجة حرارة الغرفة و 500 درجة مئوية مع معدل ارتفاع درجة حرارة  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  بوجود غاز حامل الأرغون.



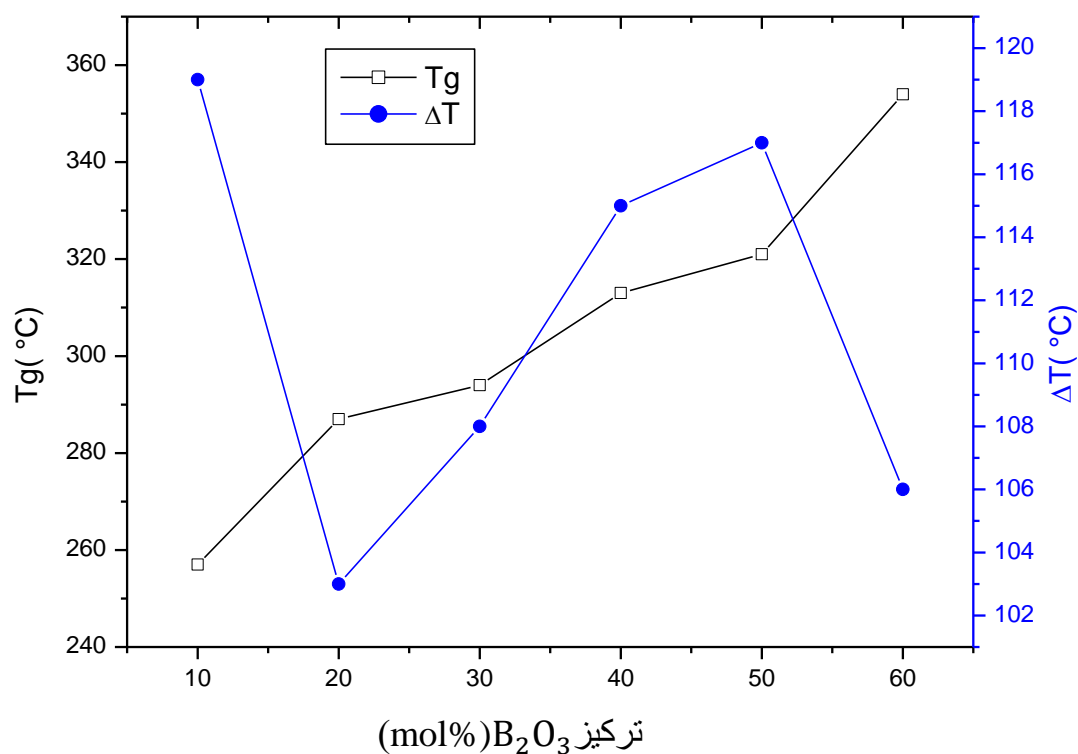
الشكل(III-2): منحنيات DSC للعينات الزجاجية المدروسة.

درجة حرارة الانتقال الزجاجي هي مقياس لدرجة الحرارة التي تصل فيها لزوجة النظام إلى قيمة  $10^{13} +$  poises. ترتبط قيمتها بصلاية الشبكة وتعتمد على درجة الترابط. يمكن تفسير الزيادة في قيم درجة حرارة الانتقال الزجاجي بزيادة كثافة الطاقة وزيادة كثافة الروابط.

معيار استقرار الزجاج ذو أهمية كبيرة. في الواقع، يسمح الزجاج ذات درجات الحرارة الواسعة بين الانتقال الزجاجي والبلورة، بتشكيل الألياف البصرية دون التعرض لخطر التبلور. أن الزجاج يمكن أن يتشكل بشكل ملائم إذا كان الفاصل الزمني للاستقرار الحراري المحدد بواسطة العلاقة  $(T_x - T_g)$  أكبر من 100 درجة مئوية.

الجدول (2-III): درجات الحرارة المميزة للعينات الزجاجية المدروسة.

$\Delta T = T_x - T_g$	$T_p$ (°C)	$T_x$ (°C)	$T_g$ (°C)	العينة
119	398	376	257	SBP1
103	–	390	287	SBP2
108	–	402	294	SBP3
115	–	428	313	SBP4
117	–	435	321	SBP5
106	–	460	354	SBP6



الشكل (3-III): منحنى تغيرات درجة حرارة الانتقال الزجاجي و  $\Delta T$  بدلالة تركيز  $B_2O_3$  للعينات

الزجاجية المدروسة.

وفقا للجدول (2-III) والشكل (3-III):

- نلاحظ زيادة في درجة حرارة الانتقال الزجاجي  $T_g$  من القيمة  $257^\circ\text{C}$  إلى  $354^\circ\text{C}$  بتزايد تركيز  $\text{B}_2\text{O}_3$  وهذا راجع الى زيادة في قوة وكثافة الروابط (أي أن أكسيد البور يعمل على تشكيل الروابط بين الذرات) [1].
  - بالنسبة للعينات ذات التركيز 20% ، 30% ، 40% ، 50% لا توجد قمة تبلور لأن الجهاز يعمل في مجال  $[20-500^\circ\text{C}]$ ، كما أنه يوجد تبلور يظهر بعد  $500^\circ\text{C}$  لكن مجال الجهاز لا يسمح له بظهور.
  - بالنسبة لمعامل الاستقرار الزجاجي  $\Delta T$  فنلاحظ أن جميع العينات لديها  $\Delta T > 100^\circ\text{C}$  هذا يعني أن العينات الزجاجية مستقرة حرارياً وهذا يسمح باستعمالها في مجالات شتى مثل الألياف البصرية.
- يمكن أن نستنتج أن قيم  $T_g$  ترتبط مباشرة بقوة وكثافة الروابط. الروابط أقوى وأعدادها مهمة، بقدر ما يكون تنقل الذرات صعباً، وبالتالي تزداد لزوجة الزجاج مما يزيد من  $T_g$ . قيمة درجة حرارة انتقال الزجاج عالية تتوافق مع اتصال كبير في الشبكة الزجاجية.

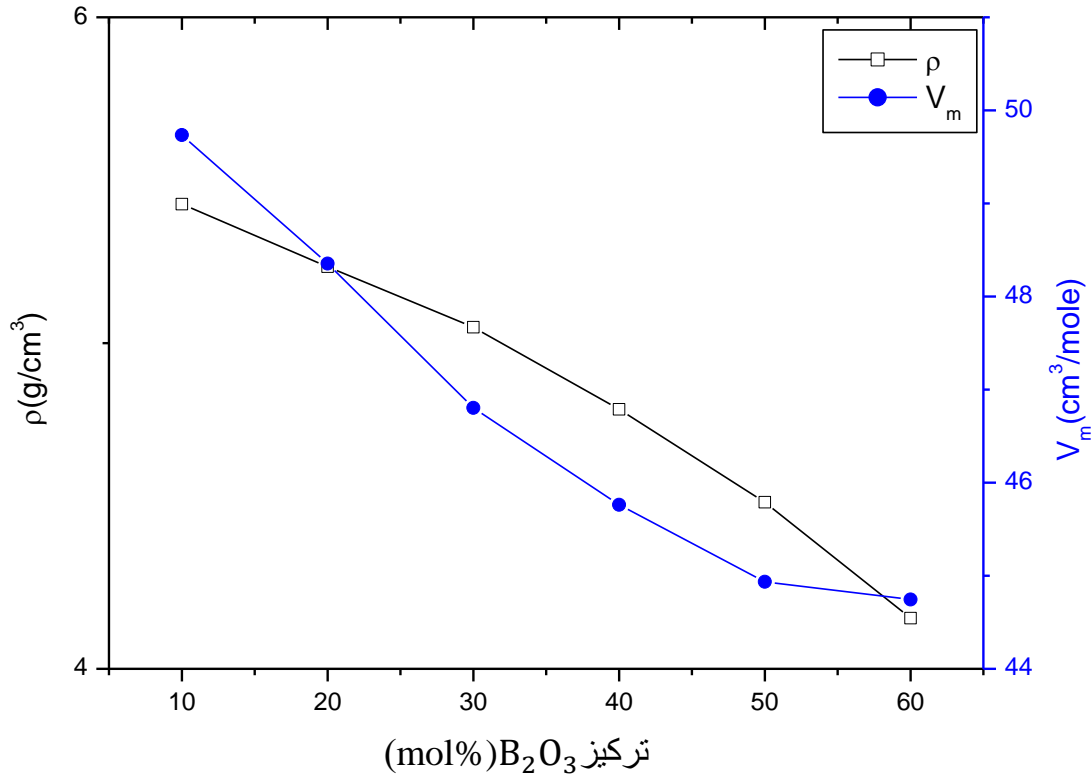
### 2.3.III. الخصائص الفيزيائية :

#### 1.2.3.III. الكثافة :

كثافة الزجاج هي خاصية مثيرة للاهتمام لأنها تعكس جميع الاختلافات الهيكلية للشبكة الزجاجية، بالإضافة الى ذلك يتم استخدامها بشكل عام في حساب العديد من الثوابت الفيزيائية للزجاج، كما يمكن أيضاً استخدامها لتأكيد الطبيعة غير البلورية للزجاج من خلال مقارنة النتائج التجريبية والنظرية لقيم الكثافة والحجم المولي.

الجدول (3-III): قيم الكثافة والحجم المولي للعينات الزجاجية المدروسة.

العينة	الكثافة ( $g/cm^3$ )	الحجم المولي ( $cm^3/mol$ )
SBP1	5.4263	49.7307
SBP2	5.2341	48.3532
SBP3	5.0488	46.8032
SBP4	4.7968	45.7625
SBP5	4.5115	44.9358
SBP6	4.1556	44.7449



الشكل (4-III): منحنى تغيرات الكثافة والحجم المولي بدلالة تركيز B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> للعينات الزجاجية.

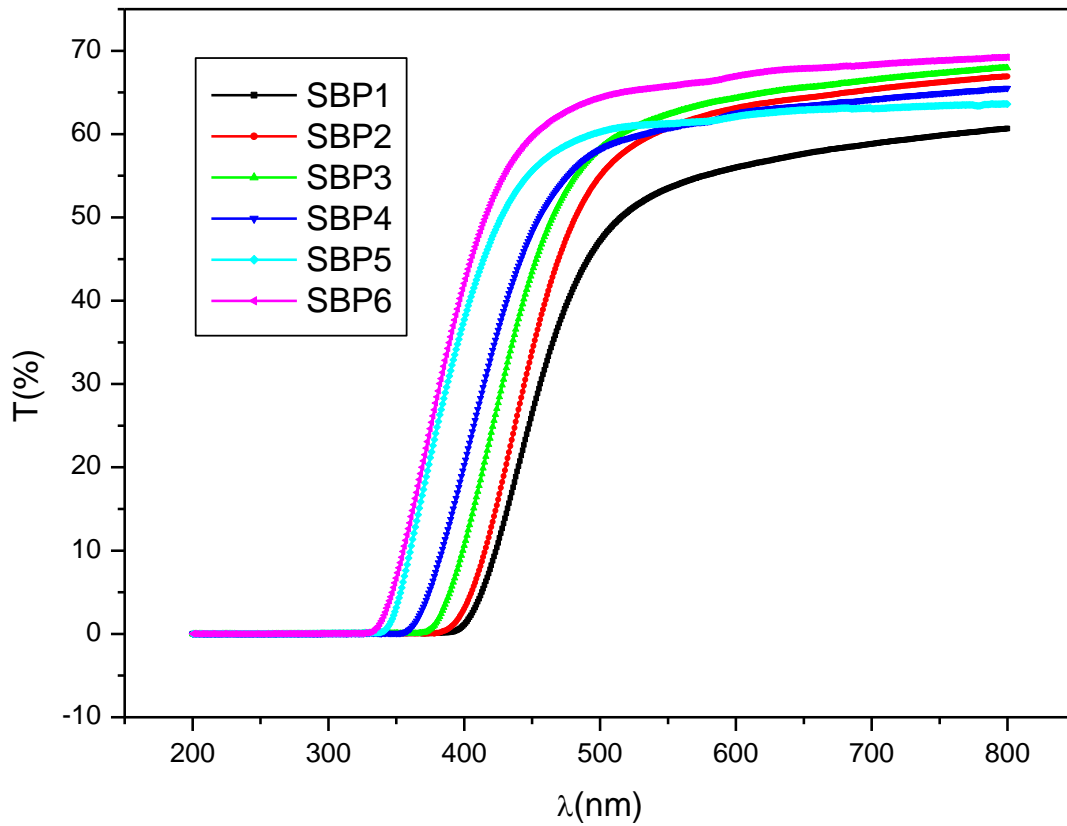
• وفقا للجدول (3-III) والشكل (4-III):

نلاحظ ان الكثافة تتناقص بتزايد تركيز B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> وذلك راجع الى استبدال جزيء كثافته كبيرة ( $\rho(\text{Sb}_2\text{O}_3)=5.05\text{g/cm}^3$ ) بجزيء كثافته صغيرة ( $\rho(\text{B}_2\text{O}_3)=2.34\text{g/cm}^3$ ) و هذا يعني ان كثافة الزجاج تتأثر مباشرة بكثافة العناصر التي يتكون منها. من ناحية أخرى نلاحظ ان الحجم المولي يتناقص بتزايد تركيز B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> وذلك راجع الى استبدال ايون Sb له نصف قطر اكبر ( $r=138\text{pm}$ ) بايون B نصف قطره ( $r=82\text{pm}$ ). ونلاحظ أيضا ان الكثافة والحجم المولي يتقاطعان عندما يصل B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> الى حوالي 20mol% و 58mol% [2].

## 3.3.III. الخصائص الضوئية:

## 1.3.3.III. مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-VIS):

تم إجراء القياسات في مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية باستخدام جهاز Perkin Elmer Lamb UV/VIS 350 للعينات الزجاجية لمدى أطوال موجية (200-800nm) حيث تتراوح سمكها بين (1-3mm) على الوجه المتوازي. النتائج المتحصل عليها موضحة في الشكل (III-5).



الشكل (III-5): منحنى تغيرات طيف النفاذية T بدلالة طول الموجة  $\lambda$  للعينات الزجاجية المدروسة.

• وفقا للشكل (III-5):

نلاحظ ان النفاذية T تزداد بزيادة طول الموجة  $\lambda$  في المجال [200-800nm] إلى أن تصل إلى قيمة أعظمية تقدر 70% وهذا راجع الى ان النظام الزجاجي المدروس شفاف، ونلاحظ أيضا انه كلما زادت

نسبة  $B_2O_3$  في النظام الزجاجي هناك ازاحة حافة الامتصاص باتجاه الأطوال الموجية القصيرة وبالتالي يزداد الفاصل الطاقى .

### III.3.3.2. تحديد طاقة الفجوة البصرية (الفاصل الطاقى):

يعرف الفاصل الطاقى  $E_g$  بأنه الطاقة اللازمة لنقل الالكترونات من حزمة التكافؤ الى حزمة النقل، وسميت بالممنوعة لان المستويات فيها خالية من حاملات الشحنة ولا تستقر فيها الالكترونات [3]. حيث تم تحديد طاقة الفجوة البصرية  $E_g$  للعينات الزجاجية المدروسة من خلال التمثيل البياني للمتغيرات  $(\alpha hv)^{1/2}$  بدلالة طاقة الفوتون  $(hv)$  كما يوضحه الشكل أدناه، حيث ان طاقة الفجوة البصرية تعطي فكرة واضحة عن الامتصاص البصري حيث تكون العينات الزجاجية شفافة للإشعاع الذي تكون طاقته اقل من طاقة الفجوة البصرية  $(hv < E_g)$  وماصا للإشعاع الذي تكون طاقته اكبر منها  $(hv > E_g)$  [4].

من اجل تحديد معامل الامتصاص  $(\alpha)$  نستخدم علاقة (Ber-Lumber) التي تربط بين تدفق الضوء النافذ ومعامل الامتصاص ويعطى بالعلاقة التالية [5][6]:

$$\alpha(cm^{-1}) = \frac{1}{t} \ln \left( \frac{100}{T} \right) \dots\dots\dots(1-III)$$

ويمكن أيضا حسابه من العلاقة التالية:

$$\alpha(cm^{-1}) = 2.30 * \frac{A}{t} \dots\dots\dots(2-III)$$

حيث:

t: سمك العينة وحدته cm.

A: الامتصاصية تعطى بالعلاقة:  $A = -\log \frac{1}{T}$ .

ولتحديد طاقة الفوتون نستعمل علاقة بلانك:

$$hv(eV) = h * \frac{c}{\lambda} \dots\dots\dots(3-III)$$

$\lambda$ : طول موجة الإشعاع الكهرومغناطيسي.

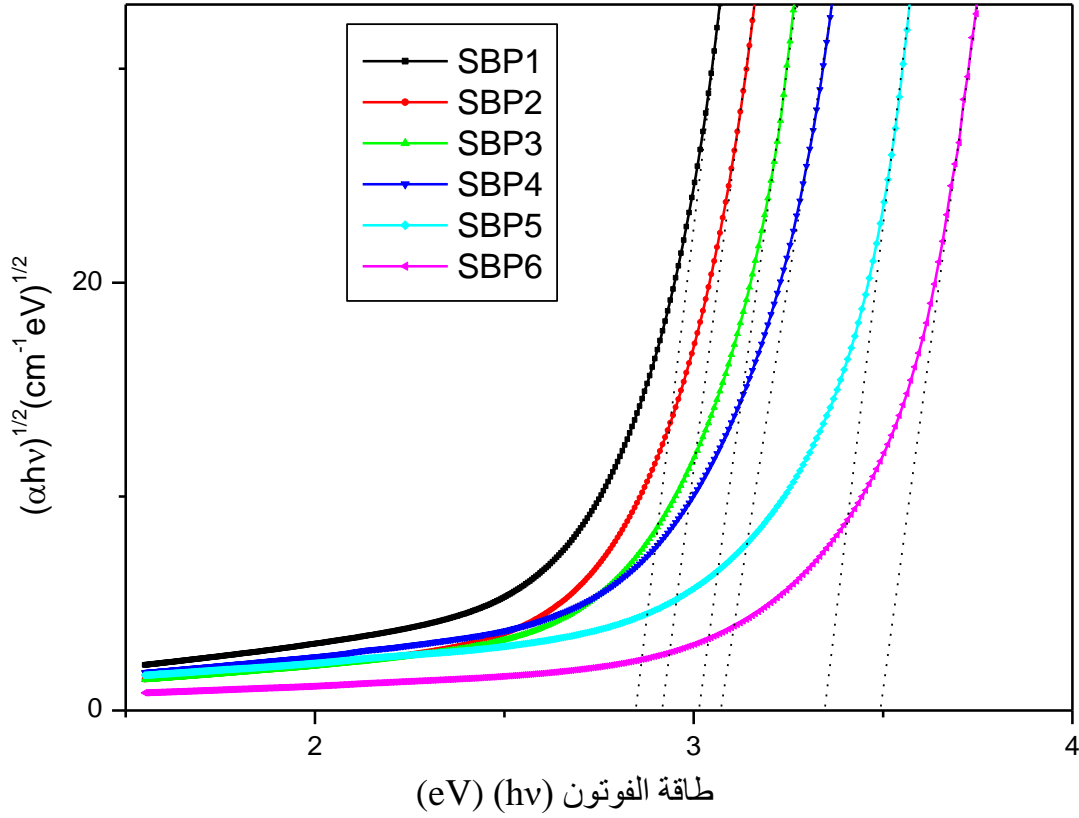
c: سرعة الضوء في الفراغ ( $c = 3.10^8 m/s$ ).

h: ثابت بلانك ( $h = 6.62 * 10^{-34} J. s$ ).



ولتحويل الطاقة من الجول الى إلكترون فولط نطبق:

$$h\nu(\text{eV}) = \frac{1241}{\lambda} \dots\dots\dots(4\text{-III})$$



الشكل(6-III): منحنى تغيرات  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  بدلالة طاقة الفوتون  $(h\nu)$  للعينات الزجاجية المدروسة.

الجدول(4-III): قيم طاقة الفجوة البصرية وحافة الامتصاص للعينات الزجاجية المدروسة.

$\lambda_g(\text{eV})$	$E_g(\text{eV})$	العينة
391	2.85	SBP1
385	2.94	SBP2
365	3.02	SBP3
351	3.08	SBP4
337	3.35	SBP5
326	3.49	SBP6

وفقا للجدول (4-III) والشكل (6-III):

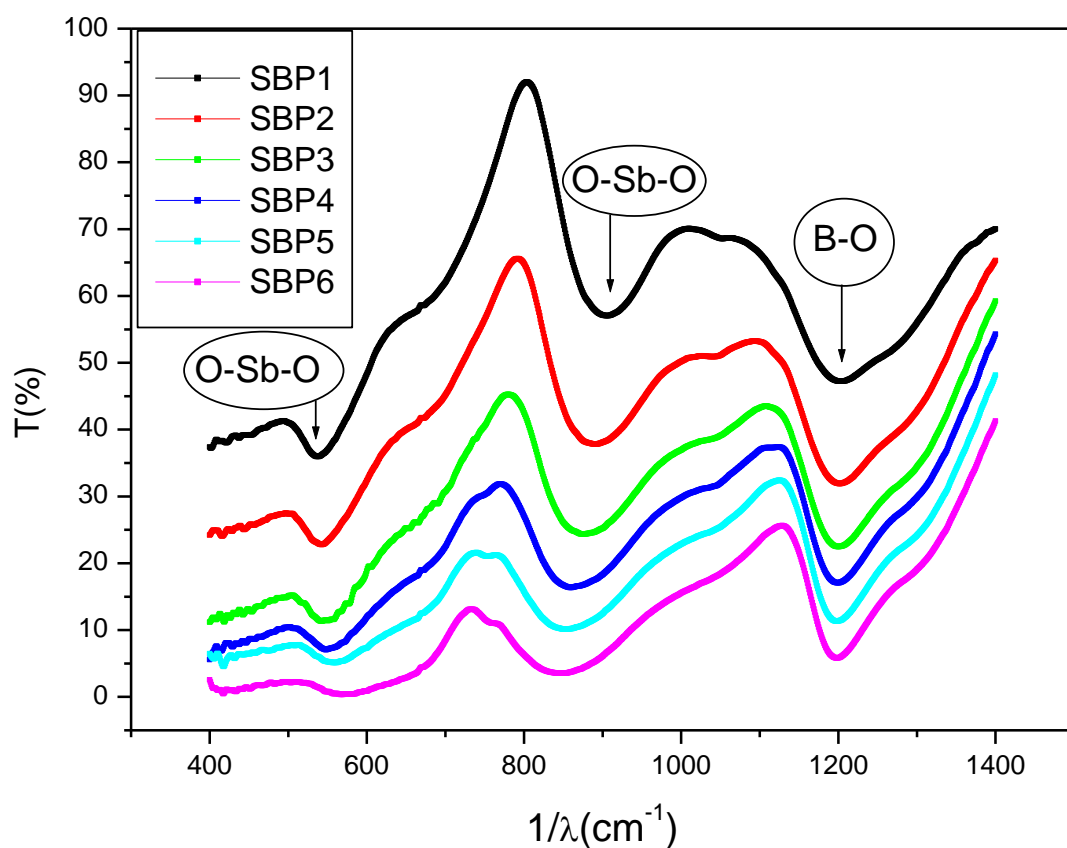
- نلاحظ أن حافة الامتصاص تنخفض بتزايد تركيز  $B_2O_3$  وذلك راجع الى ان  $B_2O_3$  يجعل النظام الزجاجي شفاف مع تخفيف في نسبة التدرج اللوني مما يؤدي إلى نقصان في حافة الامتصاص.
- تم تحديد الفاصل الطاقي عن طريق رسم منحنى تغيرات  $(\alpha hv)^{\frac{1}{2}}$  بدلالة طاقة الفوتون  $hv$  حيث نقوم برسم مماس للجزء الخطي من هذا المنحنى ونقوم بتمديده ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة  $(\alpha hv)^{\frac{1}{2}}=0$  وهذا يحقق المعادلة  $hv = E_g$ . حيث نلاحظ ان قيمة الفاصل الطاقي تزداد من  $2.84eV$  الى  $3.4eV$  مع تزايد تركيز  $B_2O_3$  وهذا راجع إلى زيادة ترابط الذرات فيما بينها مما يؤدي الى زيادة أكسجين السد الذي يؤدي إلى زيادة في الفاصل الطاقي فتصبح العينات الزجاجية المدروسة تسلك سلوك العازل في المجال المرئي وال فوق البنفسجي.

### 3.3.3.III. التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR):

تعتبر مطيافية الأشعة تحت الحمراء من التقنيات التي تمكنا من معرفة بنية المادة المراد دراستها دون التأثير على خصائصها والخصائص الضوئية، تم إجراء القياسات في درجة حرارة الغرفة باستخدام جهاز مطيافية Perkin Elmer FT-IR spectromètre للعينات الزجاجية لمدى أطوال موجية  $[400-400nm]$ ، حيث تتراوح سمكها بين  $(3-1mm)$ . النتائج المتحصل عليها موضحة في الشكل (7-III) والشكل (8-III).

#### • نتائج FTIR:

يتم عرض أطياف FTIR من  $400-1600\text{ cm}^{-1}$  في الشكل (7-III) أول امتصاص ضعيف حوالي  $535\text{cm}^{-1}$  يرجع إلى اهتزاز الانحناء المتماثل ل  $(\text{valentinite})\text{Sb}_2\text{O}_3$ . يمتد نطاق الاهتزاز الثاني عند  $903\text{ cm}^{-1}$  لشريط الامتصاص لرابطة  $\text{Sb} - \text{O} - \text{Sb}$  ل  $(\text{sénarmontite})\text{Sb}_2\text{O}_3$  النطاق الثالث عند  $1204\text{cm}^{-1}$  مخصص لتمدد الانحناء لوحداث  $\text{BO}_3$  واهتزاز طبقة  $\text{B-O}$



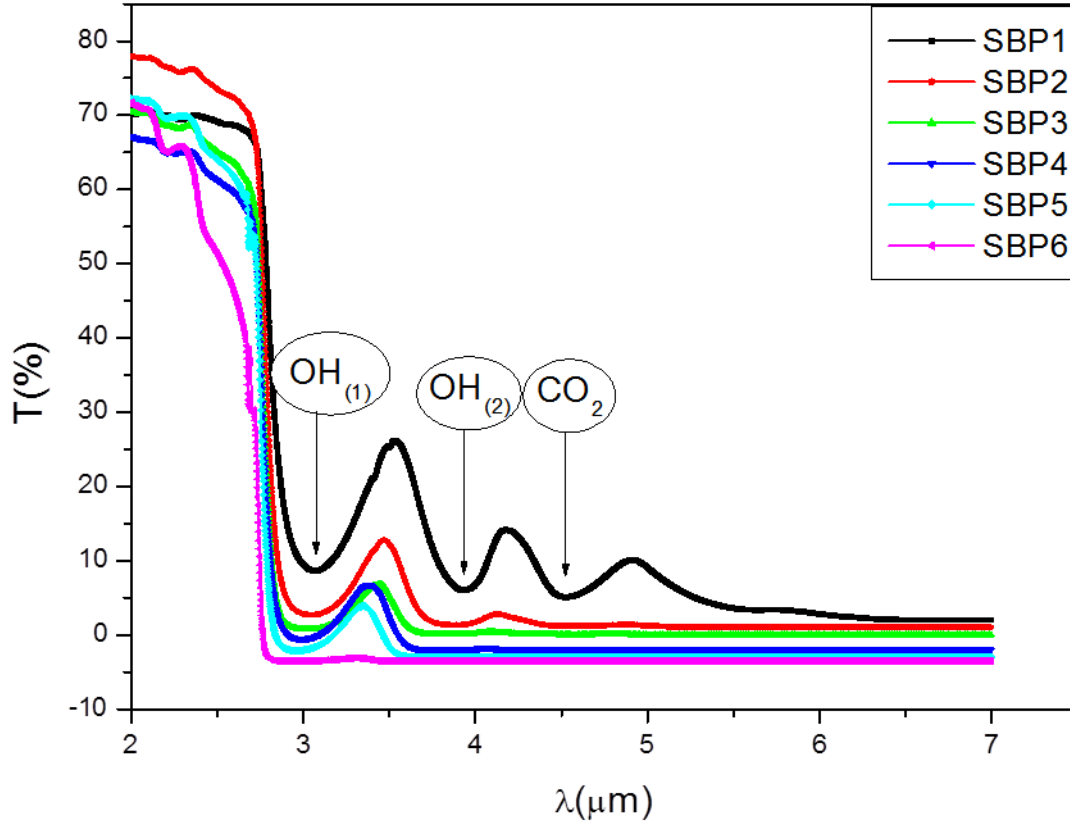
الشكل (7-III): منحني تغيرات النفاذية T بدلالة العدد الموجي  $1/\lambda$  للعينات الزجاجية المدروسة.

• وفقا للشكل (7-III) :

نستنتج نوع الروابط الموجودة في النظام الزجاجي المدروس المتمثلة في الجدول التالي:

نوع الرابطة	العدد الموجي التجريبي ( $cm^{-1}$ )
O-Sb-O	535
O-Sb-O	903
B-O	1204

● نفاذية الأشعة تحت الحمراء (IR):



الشكل (8-III): منحنى تغيرات النفاذية T بدلالة طول الموجة  $\lambda$  للعينات الزجاجية المدروسة.

➤ من الشكل (8-III) نلاحظ أن:

يحتوي هذا النظام الزجاجي على ثلاث عصابات امتصاص حيث العصابة الأولى تمثل امتصاص قليل عند حوالي  $3\mu m$  والعصابة الثانية تمثل امتصاص مكثف للغاية عند حوالي  $3.9\mu m$ ، حيث تتوافق هذه العصابات مع اهتزاز مجموعات الهيدروكسيل من النوع OH وهذا راجع إلى وجود الماء الذي تمتصه المواد الخام الأولية ورطوبة الهواء أثناء التركيب الزجاجي [7]. وتمثل العصابة الثالثة عند  $4.5\mu m$  عن  $CO_2$  الذي يأتي عادة من الجو لخلية قياس الطيف الضوئي.

4.3.III. الخصائص الميكانيكية :

1.4.3.III. معاملات المرونة :

تم قياس معاملات المرونة  $L$  و  $G$  و  $E$  و  $k$  و  $v$  بواسطة الموجات فوق الصوتية باستخدام طريقة صدى النبض، حيث تعتمد هذه الأخيرة على قياس سرعات الانتشار الطولي  $V_L$  والعرضي  $V_T$  لموجة فوق صوتية للعينات الزجاجية. تم وضع قيم معاملات المرونة المتحصلة عليها في الجدول (5-III).

2.4.3.III. حسابات معاملات المرونة :

• معامل يونغ  $E$ :

إذا كان الضغط عبارة عن توتر بسيط أحادي المحور، فيحدث تشوه على شكل استطالة تسمى بمعامل يونغ. يتم حسابه من العلاقة التالية [8]:

$$E(\text{GPa}) = \rho V_T^2 \frac{3V_L^2 - 4V_T^2}{V_L^2 - V_T^2} \dots\dots\dots(5\text{-III})$$

• معامل بواسن  $v$ :

يعبر معامل بواسن عن النسبة بين التشوه الطولي والتشوه العرضي، حيث يمثل تقلص المادة عموديا على اتجاه القوة المطبقة. يتم حسابه من العلاقة التالية [8]:

$$v(\text{GPa}) = \frac{V_L^2 - 2V_T^2}{2(V_L^2 - V_T^2)} \dots\dots\dots(6\text{-III})$$

• المعامل الحجمي  $K$ :

يستخدم في حالة الإجهاد الهيدروستاتيكي (الضغط على كل الوجوه). يتم حسابه من العلاقة التالية [8]:

$$K(\text{GPa}) = \frac{\rho}{3} (3V_L^2 - 4V_T^2) \dots\dots\dots(7\text{-III})$$

• معامل القص G:

يعبر معامل القص عن التشوه العرضي المفاجئ بواسطة الضغط. يتم حسابه من العلاقة التالية [8]:

$$G(\text{GPa}) = \rho V_T^2 \dots\dots\dots(8\text{-III})$$

• المعامل الطولي L :

يعبر عن استطالة العينة تحت تأثير الضغط المطبق. يتم حسابه من العلاقة التالية [8]:

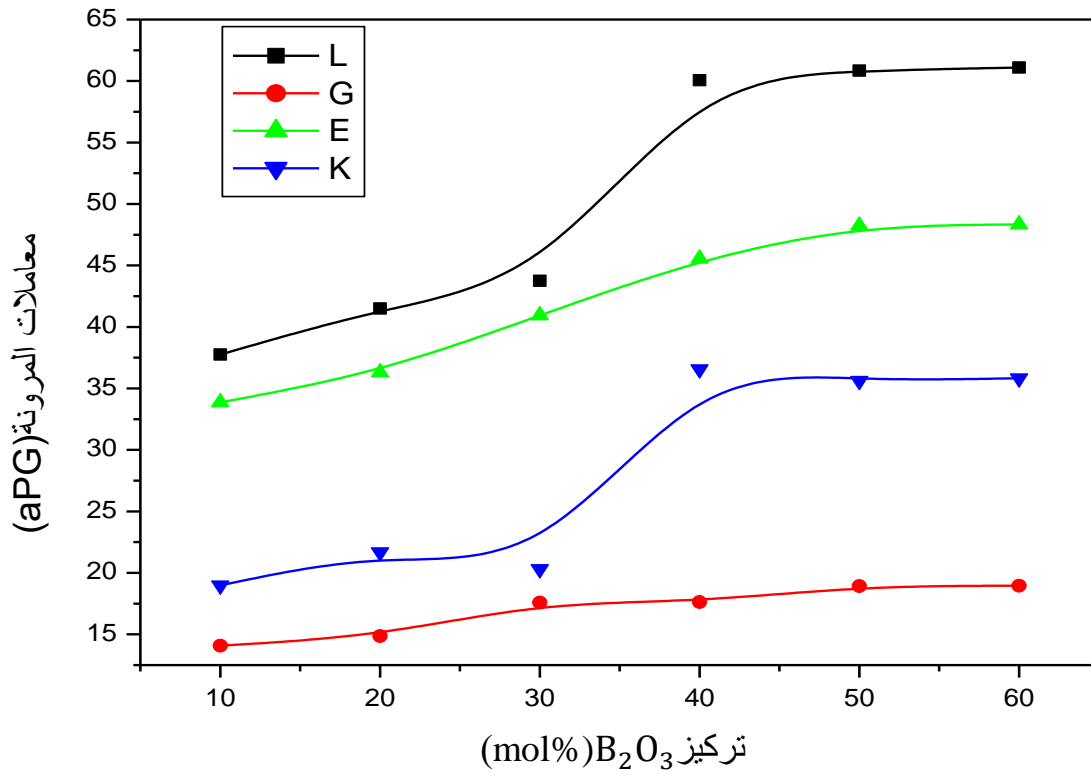
$$L(\text{GPa}) = \rho V_L^2 \dots\dots\dots(9\text{-III})$$

حيث:

$\rho$ : كثافة المادة  $\text{Kg/cm}^3$ .

الجدول(5-III): قيم معاملات المرونة للعينات الزجاجية المدروسة.

v(GPa)	K(GPa)	E(GPa)	G(GPa)	L(GPa)	$V_T(\text{m/s})$	$V_L(\text{m/s})$	$\rho(\text{Kg/cm}^3)$	العينة
0.20	18.98	33.86	14.08	37.75	1611	2638	5426	SBP1
0.22	21.68	36.29	14.86	41.50	1685	2816	5234	SBP2
0.16	20.31	40.93	17.58	43.75	1866	2944	5049	SBP3
0.29	36.57	45.55	16.62	60.06	1917	3538	4797	SBP4
0.27	35.62	48.23	18.93	60.85	2048	3672	4512	SBP5
0.28	35.83	48.33	18.95	61.10	2135	3834	4156	SBP6



الشكل (9-III): منحنى تغيرات معاملات المرونة بدلالة تركيز  $B_2O_3$  للعينات الزجاجية المدروسة.

➤ وفقا للجدول (5-III) والشكل (9-III):

نلاحظ ان قيم معاملات المرونة تزداد بتزايد تركيز  $B_2O_3$  خاصة معامل يونغ وذلك راجع الى كثافة الروابط وعدم تغيير في بنية العينات الزجاجية [9]. ونلاحظ أيضا ان قيمة معامل بواسن محصور بين [0.16-0.28] وهذا يوضح بان العينات الزجاجية المدروسة تنتمي الى زجاج الاكاسيد.

#### 4.III. خلاصة:

في هذا الفصل تم التعرف على الخصائص الحرارية والفيزيائية والضوئية والميكانيكية. حيث وجد ان  $T_g$  للعينات الزجاجية المدروسة تزداد بتزايد تركيز  $B_2O_3$  و  $\Delta T > 100^\circ C$ ، وان الكثافة والحجم المولي ينقصان بتزايد تركيز  $B_2O_3$ ، وأيضا زيادة في النفاذية  $T$  بزيادة طول الموجة  $\lambda$  وبتزايد تركيز  $B_2O_3$ ، وكذلك تناقص في حافة الامتصاص وزيادة في الفاصل الطاقي بتزايد تركيز  $B_2O_3$ ، وكذلك استخراج نوع الروابط والشوائب في العينات الزجاجية، وأخيرا زيادة في معاملات المرونة بتزايد تركيز  $B_2O_3$ .

## المراجع:

## مراجع باللغة العربية:

- [3] م. عدائكة، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعمة بالكوبالت (Co)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2019.
- [4] م. سنوقة، دراسة تأثير التنغستن على الخصائص البنيوية والضوئية للزجاج ذو التركيبة "  $WO_3$  -  $Sb_2O_3-Na_2O$  "، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2019.

## مراجع باللغة الأجنبية:

- [1] Guenfoud, Djouhina, mémoire de master Science de la matière Physique, 2018.
- [2] A.M. Zoulfakar, A.M. Abdel-Ghany, T.Z. Abou-Elnasr, A.G. Mostafa, S.M. Salem, H.H. El-Bahnaswy, Applied Radiation and Isotopes, 2017.
- [5] M .Fukuda, Optical Semiconductor Devices, &John Wiley&Sons, Now York , 1998.
- [6] H.Zimmermann, Integrated silicon optoelectronics, vol.148, Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2010.
- [7] M. Baazouzi, M.T. Soltani, M. Hamzaoui, M. Poulain, J. Troles, J of Optical Materials 36, (2013), 500-504.
- [8] 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.
- [9] J.E. Shelby, Introduction to glass science and technology, The Royal Society of Chemistry Paperbacks (Cambridge, United Kingdom), p. 196, 1997.



الخاتمة العامة

### الخاتمة العامة

لقد سعينا في مذكرتنا هذه إلى دراسة الخصائص الميكانيكية و البصرية للسلسلة الزجاجية"- $Sb_2O_3$ - $B_2O_3$ - $20PbO$ ". في سبيل ذلك قمنا أولاً بعرض دراسة نظرية حول عموميات الزجاج، كما تطرقنا إلى كيفية تحضير العينات الزجاجية للنظام المدروس، وتعريف وكيفية عمل الأجهزة المستخدمة في دراسة خصائص العينات الزجاجية.

حيث أظهرت هذه الدراسة في الخصائص الحرارية أن  $T_g$  درجة حرارة الانتقال الزجاجي تزداد بتزايد تركيز  $B_2O_3$  مما يدل على زيادة قوة وكثافة الروابط، وان معامل الاستقرار الحراري  $\Delta T > 100^\circ C$  لكل العينات الزجاجية مما يعني ان هذه العينات مستقرة حرارياً وهذا يسمح باستعمالها في شتى المجالات مثل الألياف البصرية.

في الخصائص الفيزيائية أظهرت لنا أن الكثافة تتناقص بتزايد تركيز  $B_2O_3$  مما يدل على ان كثافة  $B_2O_3$  اقل من كثافة  $Sb_2O_3$ ، وان الحجم المولي يتناقص بتزايد تركيز  $B_2O_3$  مما يعني ان نصف قطر ايون البور B اقل من نصف قطر ايون الانتيومان Sb.

في الخصائص الضوئية أظهرت لنا أن النفاذية T تزداد بزيادة طول الموجة  $\lambda$  إلى أن تصل إلى قيمة أعظمية تقدر ب 70% مما يدل أن النظام الزجاجي المدروس شفاف، وانه كلما زادت نسبة  $B_2O_3$  في النظام الزجاجي هناك إزاحة حافة امتصاص باتجاه الأطوال الموجية القصيرة. وأيضاً أظهرت لنا أن حافة الامتصاص  $\lambda_g$  تنخفض بتزايد تركيز  $B_2O_3$  مما يدل على أن الزجاج أكثر شفافية، وان الفاصل الطاقي  $E_g$  يزداد بتزايد تركيز  $B_2O_3$  وهذا يدل ان العينات الزجاجية عازلة. وكذلك أظهرت لنا وجود شوائب في العينات الزجاجية تتمثل في: OH و  $CO_2$  مما يدل على وجود الماء الذي تمتصه المواد الخام الأولية ورطوبة الهواء أثناء التركيب الزجاجي.

في الخصائص البنوية أظهرت لنا نوع الروابط الموجودة في العينات الزجاجية المتمثلة في: O- B-O و Sb-O.

وأخيراً في الخصائص الميكانيكية أظهرت لنا أن معاملات المرونة تزداد بتزايد تركيز  $B_2O_3$  خاصة معامل يونغ E الذي يدل على كثافة الروابط وعدم تغيير في بنية العينات الزجاجية المدروسة، وان قيمة معامل بواسن  $\nu$  محصورة بين [0.16-0.28] مما يدل على أن العينات الزجاجية تنتمي إلى زجاج الاكاسيد.

## المخلص:

تضمن هذا العمل دراسة نظرية وتجريبية للخصائص الميكانيكية والبصرية للنظام الزجاجي "Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbO". حيث تم تحضير ستة عينات للنظام الزجاجي وذلك بإتباع عدة مراحل تتمثل في: مرحلة وزن المواد الكيميائية المستخدمة ومرحلة التسخين ومرحلة المعالجة الحرارية وأخيرا مرحلة الصقل. حيث اظهر جهاز التفاضل الماسح (DSC) ان درجة حرارة الانتقال الزجاجي تزداد وهذا يعني قوة وكثافة الروابط وان معامل الاستقرار اكبر من 100°C وهذا يعني ان العينات الزجاجية المدروسة مستقرة حراريا. أما جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-VIS) أن النظام الزجاجي له نفاذية بعد زيادة تركيز أكسيد البور تقدر ب 70%، وان الفاصل الطاقى يتراوح بين [2.85-3.49eV]. وكذلك جهاز الموجات فوق الصوتية اظهر أن معامل يونغ يتزايد وهذا يدل على عدم تغيير في بنية العينات الزجاجية، وان قيم معامل بواسن تتراوح بين [0.16-0.28] مما يدل أن النظام الزجاجي ينتمي الى زجاج الاكاسيد.

**الكلمات المفتاحية:** النظام الزجاجي "Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbO"، العينات الزجاجية، أكسيد البور، التفاضل الماسح (DSC)، مطيافية (UV-VIS)، موجات فوق الصوتية.

## Abstract :

This work included a theoretical and experimental study of the mechanical and optical properties of the glass system " Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbO ". Six samples were prepared for the glass system by following several stages: the weighing stage of the chemicals used, the heating stage, the heat treatment stage, and finally the polishing stage. The differential scanning calorimetric (DSC) showed that the glass transition temperature increases, which means the strength and density of the bonds, and the stability coefficient is greater than 100 °C, and this means that the studied glass samples are thermally stable. As for the UV-VIS spectrophotometer, the transmittance of the glass system after increasing the concentration of boron oxide is estimated at 70%, while the energy interval ranges between [2.85-3.49eV]. Also, the ultrasound device showed that the Young's modulus is increasing and this indicates no change in the structure of the glass samples, and that the values of the Poisson range between [0.16-0.28] which indicates that the glass system belongs to the oxide glass.

**Key words:** glass system " Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbO ", glass samples, boron oxide, differential scanning (DSC), spectroscopy (UV-VIS), ultrasound.