

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



مذكرة ماستر

علوم المادة
فيزياء
فيزياء مادة المكثفة
رقم: أدخل رقم تسلسل المذكرة

إعداد الطالب:
يعقوب خلود
يوم: 18/06/2023

دراسة الخصائص البصرية والميكانيكية للسلسلة الزجاجية Sb₂O₃-B₂O₃-ZnO

لجنة المناقشة:

رئيس	جامعة بسكرة	أ. مس أ	سليمانى محمد
مؤطرة	جامعة بسكرة	أ. مح أ	حمزاوي ماجدة
مناقش	جامعة بسكرة	أ. مح أ	بلعمرى جمال

شكر وتقدير

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

من باب الإعراف بالجميل لا يسعنا إلا أن اتقدم ببالغ عبارات الشكر والتقدير للأستاذة المشرفة "حمزاوي ماجدة" على مجهوداتها المبذولة طوال فترة إعداد المذكرة وعلى دعمها وتوجيهاتها القيمة طوال مشواري فجزاها الله خير جزاء ووفقها.

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

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

وكذلك اشكر كل من ساهم في إتمام هذا العمل من بينهم طلبة الدكتوراه "لينا، سايح" ومن قدم لي العون ومد لي يد المساعدة وزودني بالمعلومات اللازمة لإتمام هذا العمل فقد كانوا عوناً لي في بحثي هذا ونورا يضيئ الظلمة التي كانت تقف أحياناً في طريقي.

الى من زرعوا التفاؤل في دربي وقدموا لي المساعدات والتسهيلات والمعلومات ربما دون أن يشعروا بذلك.

فلهم مني كل الشكر

الإهداء

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

إلى من أحمل أسمه بكل فخر إلى مثلي الأعلى في الحياة؛ فهو من علّمني كيف
أعيش بكرامة وشموخ. "والدي العزيز"

إلى ملاكي في الحياة وملحمة الحب وفرحة العمر، ومثال التفاني والإخلاص.

"أمي الحبيبة"

إلى من حبهم يجري في عروقي و مثال العطاء والكبرياء "إخوتي"

إلى كبيرة المقام ذات السيرة العطرة "جدتي"

إلى شمعة البيت ومستودع الأسرار والذكريات "عمتي"

إلى من كان ينتظر نجاحي لكن القدر كان أكبر "جدي رحمه الله"

إلى رفيق دربي ورمز الوفاء "زوجي"

إلى كل من ساندي في الأفراح والأفراح "أحيتي وأصدقائي"

فهرس المحتويات:

1	مقدمة عامة.....
2	المراجع.....

الفصل الأول : مفاهيم عامة على الزجاج

3	1.I. المقدمة.....
3	2.I. لمحة تاريخية.....
4	3.I. حالات المادة.....
4	1.3.I. الحالة السائلة.....
4	2.3.I. الحالة الغازية.....
5	3.3.I. حالة بلازما.....
5	4.3.I. الحالة الصلبة.....
6	4.I. تعريف الزجاج.....
6	5.I. انواع الزجاج.....
6	1.5.I. زجاج الاكسيدي.....
6	2.5.I. زجاج الهالوجيني.....
6	3.5.I. زجاج الكالكوجيني.....
6	4.5.I. زجاج المفلور.....
7	5.5.I. زجاج المعدني.....
7	6.I. بنية الزجاج.....
8	1.6.I. البنية البسيطة.....
8	1.1.6.I. نموذج غولد سميث.....
9	2.1.6.I. نموذج زكريازان.....

9	2.6.I	البنية المركبة للزجاج
9	1.2.6.I	الأكاسيد المشكلة
9	2.2.6.I	الأكاسيد المحولة
9	3.2.6.I	الأكاسيد البينية
9	7.I	الانتقال الزجاجي
10	8.I	خصائص الزجاج
10	1.8.I	الخواص البصرية
11	2.8.I	الخواص الميكانيكية
11	3.8.I	الخواص الحرارية
11	9.I	أكسيد الأنتيموان
11	1.9.I	لمحة تاريخية
12	2.9.I	أكسيد الأنتيموان
13	3.9.I	هيكل أكسيد الأنتيموان
13	4.9.I	الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الأنتيموان
13	1.4.9.I	الخصائص الفيزيائية
14	2.4.9.I	خصائص الكيميائية
14	5.9.I	استخداماته
14	6.9.I	فائدته
15	10.I	الخلاصة
16		المراجع

الفصل الثاني : العمل المخبري والتقنيات المستخدمة في الدراسة

19	1.II	المقدمة
19	2.II	العمل التجريبي
19	1.2.II	المواد الكيميائية الأولية 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 المستخدمة

23مرحلة التسخين.2.3.II
23 مرحلة المعالجة الحرارية 3.3.II
23 مرحلة الصقل 4.3.II
23تقنيات وأجهزة المعاينة 4.II
23الخصائص الحرارية 1.4.II
23 التحليل الحراري بواسطة مسعر التفاضل الماسح (DSC) 1.1.4.II
24 مبدأ عمل مسعر التفاضلي الماسح (DSC) 2.1.4.II
26الخصائص الفيزيائية 2.4.II
26الكثافة 1.2.4.II
27الخصائص الضوئية 3.4.II
27 1. 3.4.II مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-VIS)
29 2.3.4.II جهاز الأشعة تحت الحمراء (ATR-FTIR)
29 1.2.3.4.II مطيافية الأشعة تحت الحمراء
30 2.2.3.4.II مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء
31 3.2.3.4.II مبدأ عمل جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء
32الخصائص الميكانيكية 4.4.II
32 1.4.4.II اختبارات الأمواج فوق الصوتية (Testing ultrason)
32 2.4.4.II المبدأ التجريبي للوحدات المرنة
33 5.II الخلاصة
34المراجع

الفصل الثالث : النتائج والمناقشة

37المقدمة 1.III
37 2.III تركيب العينات المدروسة
37 3.III النتائج والمناقشة
37 1.3.III الخصائص الحرارية
37 1.1.3.III التحليل الحراري التفاضلي (DSC)
39 2.3.III الخصائص الفيزيائية

39 الكثافة 1.2.3.III
42 الخصائص الضوئية 3.3 .III
42 مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV. Vis) 1.3.3.III
42 تحديد الفاصل الطاقى 2.3.3.III
44 التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (ATR-FTIR) 3.3.3.III
47 الخصائص الميكانيكية 4.3.III
47 معاملات المرونة 1. 4. 3.III
47 حسابات معاملات المرونة 2.4.3.III
49 الخلاصة 4.III
50 المراجع
52 الخاتمة العامة

قائمة الجداول:

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)
39	درجات الحرارة المميزة للعينات الزجاجية المدروسة	الجدول(2.III)
40	قيم الكثافة والحجم المولي للعينات الزجاجية المدروسة	الجدول(3.III)
40	قيم الخصائص الفيزيائية للعينات الزجاجية المدروسة	الجدول(4.III)
44	قيم الفاصل الطاقى وحافة الامتصاص للعينات الزجاجية المدروسة	الجدول(5.III)
48	قيم معاملات المرونة للعينات الزجاجية المدروسة	الجدول(6.III)

قائمة الأشكال :

الفصل الأول:

3	أحجار السبج المستعملة في صناعة بعض الأدوات	الشكل(1.I)
4	نموذج الحالة الغازية	الشكل(2.I)
5	نموذج الحالة السائلة	الشكل(3.I)
5	مادة بلورية b مادة غير بلورية و a يمثل ترتيب الذرات	الشكل(4.I)
7	النافذة الضوئية لعائلات الزجاج الثلاث: الأكاسيد، المفلورة، كالكوجينات	الشكل(5.I)
8	يمثل مجال استقرار متعددات الوجوه بعدد تناسقي معين	الشكل(6.I)
10	تغيرات الحجم بدلالة درجة حرارة (زجاج-بلور)	الشكل(7.I)
13	ثالث أكسيد الأنثيموان	الشكل(8.I)
13	هياكل أكسيد الأنثيموان (ب) valentinite (ج) cervantite (أ) sénarmontite	الشكل(9.I)

الفصل الثاني:

19	صورة فوتوغرافية لميزان الدقة من نوع KERN	الشكل(1.II)
20	صورة فوتوغرافية لهاون	الشكل(2.II)
20	بوتقات البريكس السيليكس	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)
24	صورة فوتوغرافية لجهاز المسعر التفاضلي الماسح DSC	الشكل(9.II)
25	رسم توضيحي لمبدأ تشغيل DSC	الشكل(10.II)

25	يوضح منحني DSC	الشكل(II.11)
27	صورة فوتوغرافية لجهاز قياس الكثافة OHAUS.	الشكل(II.12)
28	صورة فوتوغرافية لجهاز Perkin Elmer Lamb 35UV/VIS.	الشكل(II.13)
29	يوضح التمثيل التخطيطي للتحليل الطيفي في مجال فوق البنفسجي والمرئي.	الشكل(II.14)
30	صورة فوتوغرافية لجهاز Perkin Elmer FT-IR Spectrum	الشكل(II.15)
31	امتصاص الأشعة تحت الحمراء	الشكل(II.16)
31	مخطط يوضح مسار الأشعة داخل جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء	الشكل(II.17)
33	صورة فوتوغرافية لجهاز قياس الموجات فوق الصوتية	الشكل(II.18)

الفصل الثالث:

38	منحنيات DSC للعينات الزجاجية المدروسة	الشكل(III.1)
41	منحني تغيرات الكثافة والحجم المولي بدلالة تركيز B_2O_3 للعينات الزجاجية	الشكل(III.2)
42	منحني تغيرات طيف النفاذية T بدلالة طول الموجة λ للعينات الزجاجية المدروسة	الشكل(III.3)
43	منحني تغيرات $1/2(\alpha h\nu)$ بدلالة طاقة الفوتون (vh) للعينات الزجاجية المدروسة	الشكل(III.4)
45	منحني تغيرات النفاذية T بدلالة طول الموجة λ للعينات الزجاجية المدروسة	الشكل(III.5)
46	منحني تغيرات النفاذية T بدلالة طول الموجة λ للعينات الزجاجية المدروسة	الشكل(III.6)
48	منحني تغيرات معاملات المرونة بدلالة تركيز B_2O_3 للعينات الزجاجية المدروسة	الشكل(III.7)

المقدمة العامة

المقدمة العامة

إن الزجاج ذاك العالم الاخاذ من الشفافية والجمال هذه المادة التي إستوحى منها العالم مجالا خصبا يستلهم منه قطعاً فنية كانت ولا زالت تثير وجدان العالم منذ أقدم العصور وحتى الآن. الزجاج يعتبر أساس العديد من الصناعات في مختلف المجالات وقد ظهرت بشكل واسع في الحياة المعاصرة، لأنه يستخدم في مختلف التركيبات الضوئية والطبية والعلمية والصناعية، فمثلاً زجاج السيليكا وبالنظر لشفافيته العالية في المجال المرئي، فهو يستخدم لنقل الاشارات لمسافات بعيدة دون توهينها، وفي وقتنا الحالي وبسبب التغير والتعديل في التركيب الكيميائي وفي عمليات التشكيل، أصبح للزجاج تكنولوجيا عالية جعلت منه منتجا لا يمكن الاستغناء عنه في أي مجال [1].

يعتبر الزجاج القائم على أكسيد الانتيموان Sb_2O_3 وهو جزء من الأكاسيد الثقيلة هذا الزجاج لديه شفافية في اشعة تحت الحمراء حتى 8 ميكرو متر وقد أدخل Sb_2O_3 بالفعل في بعض التراكييب الزجاجية كمادة مضافة للزجاج لتحسين شفافيته في الأشعة تحت الحمراء أو كمشكل رئيسي في الزجاجيات من النوع (Sb_2O_3-MnO) [2].

إن عالما قائم على الصناعات في الحاضر وفي المستقبل وخاصة صناعة الزجاج لأنه يعتبر من صناعات المستقبل ومن أبرز تطبيقاته المستقبلية الزجاج المشع لمعالجة الأورام ، زجاج الواجهات ذات الشفافية ذاتية التنظيف ، زجاج لتخزين النفايات النووية ، الزجاج القابل للانحلال كسماد زراعي. إن بحث العلماء يتجه نحو توفير الطاقة وتخفيض الكلفة ، بإستكشاف تقنيات غير تقليدية لتحضير الزجاج في كوكب الذي نعيش فيه وفي الفضاء [3].

والهدف من هذه المذكرة هو دراسة الخصائص البصرية والميكانيكية للسلسلة الزجاجية

$Sb_2O_3-B_2O_3-ZnO$ وتأثير أكسيد البور على أكسيد الانتيموان.

تحتوي هذه المذكرة على ثلاثة فصول وهي كالتالي:

- ❖ **الفصل الأول:** حاولنا في هذا الفصل إعطاء بعض المفاهيم الأساسية حول الزجاج وبنيته وخواصه
- ❖ **الفصل الثاني:** يهدف هذا الفصل الى دراسة العمل المخبري والتقنيات المستخدمة في الدراسة
- ❖ **الفصل الثالث:** في هذا الفصل تم إعطاء النتائج ثم مناقشتها، تحليلها، وتفسيرها

المراجع:

[1] ر.نسيل، "دراسة بعض الخصائص البصرية لزجاج فلورو- فوسفاتي"، مذكرة ماستر اكايمي، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2019

[3] م.ف.حبشي، "دراسة الخصائص الفيزيوكيميائية للزجاج المركب من $Sb_2O_3-Na_2O-ZnO$ "، مذكرة لنيل شهادة الماستر، جامعة بسكرة، 2020

[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 1:

مفاهيم عامة على الزجاج

1.I. المقدمة:

إن الزجاج من أقدم المواد التي صنعت من قبل الإنسان وهو موجود في الطبيعة بكثرة, فقد استعمل في الكثير من حياتنا اليومية , حيث عرفت مادة الزجاج في العصور الحديثة تطورا كبيرا بعدما أصبح باستطاعتنا التحكم في خصائصه من خلال معرفة بنيته ومكوناته الأساسية وأيضا عند معرفة بنيته البلورية وحساسيته للصدمات والخدوش ،وبأنه مادة شفافة للضوء أصبح له تطبيقات في جميع المجالات [1].

2.I. لمحة تاريخية:

عرف الإنسان الزجاج منذ العصر الحجري , عندما استخدم حجر السبج أو (الأوبسيديان Obsidian) وهو حجر من الأحجار الكريمة، ذات البنية الطبيعية، من اصل بركاني، ومن تسمياته أيضا: (الحجر الزجاجي الأسود) لتشكيل أدوات القطع والسهام والمرايا لكن معظم الأشياء المصنوعة من هذا الحجر تم صنعها من طرف المصريين القدماء، والتي عُرفت منذ ثلاثة آلاف سنة قبل الميلاد [2].



الشكل (1.I): أحجار السبج المستعملة في صناعة بعض الأدوات

في بداية استخدام الزجاج ، شكلت صناعة اللؤلؤ والمجوهرات النسبة الأكبر، فقد ظهر فن إذابة وتشكيل الزجاج في إيطاليا منذ حوالي 100 سنة بعد الميلاد، وأصبحت روما عاصمة للزجاجيات، فقد ازدهرت صناعة الزجاج خلال القرنين السابع عشر والثامن عشر. في نهاية القرن التاسع عشر قدمت

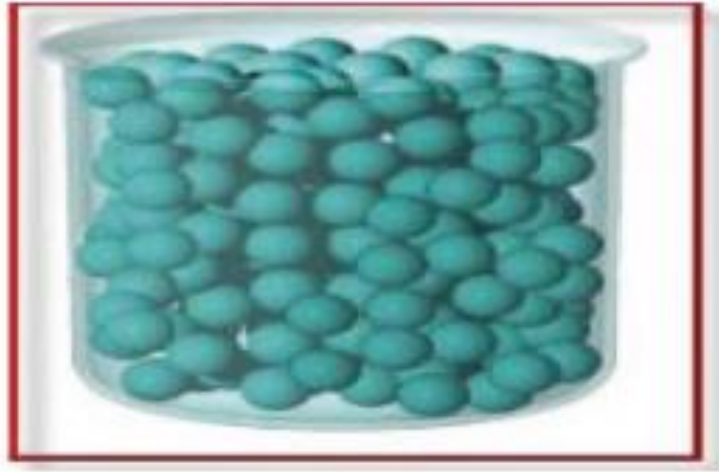
التطورات التكنولوجية معلومات فيزيو كيميائية جيدة عن الزجاج، وخلال ذلك الوقت أصبحت القيمة البصرية للزجاج وصفاته الخاصة معروفة.

بعد الحرب العالمية الثانية بدأ فعلا التوفيق والربط بين البحث العلمي والتكنولوجيا الزجاجية، حيث أن التطبيق النظامي للطرق الفيزيو كيميائية المختلفة أدى إلى فهم أحسن لبنية الزجاج وعلاقته بالخصائص التي يتمتع بها، كما شهدت الفترة الممتدة بين (1950-1960) ازدهارا حقيقيا لعلم التزجيج مقارنة بما عرفه علم التعدين (المعادن) قبله بعشرات السنين، خلال العشرية الأخيرة صنف الزجاج ضمن المواد ذات التطبيقات الدقيقة العالية التخصص في التقنيات الإلكترونية أو البصرية مثل الليزر [1]

3.I. حالات المادة:

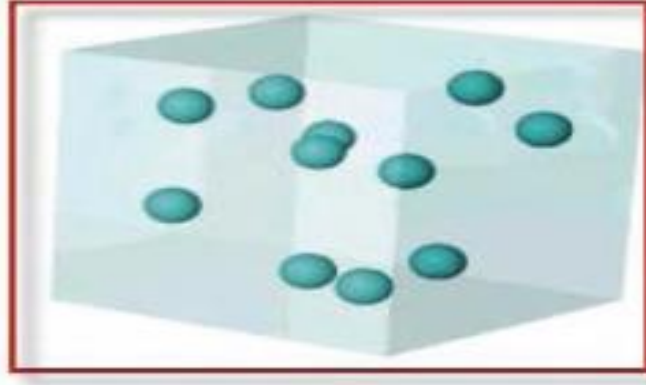
للمادة أربع حالات: الغازية والسائلة والصلبة والبلازما، إذ يختلف التركيب البنائي للمادة من حالة إلى أخرى حسب قوى الربط في المادة [3].

1.3.I. الحالة السائلة: تتواجد ذرات هذه الحالة في المادة السائلة وتكون مترابطة وقريبة من بعضها البعض، لكن شكلها غير ثابت أبدا بحيث تأخذ شكل الوعاء الذي يحتويها [1].



الشكل (2.I) : نموذج الحالة السائلة .

2.3.I الحالة الغازية: هي أقل حالات المادة ترابطاً فيمكن أن تتحرك الذرات فيها بحرية تامة، حيث لا تملك شكلاً ولا حجماً محدداً [1].



الشكل (3.I): نموذج الحالة الغازية

3.3.I. حالة بلازما: هي حالة مميزة من حالات المادة، ويُمكن اعتبارها غاز متأين تكون فيه الإلكترونات حرة وغير مرتبطة بالذرة أو الجزيء [1].

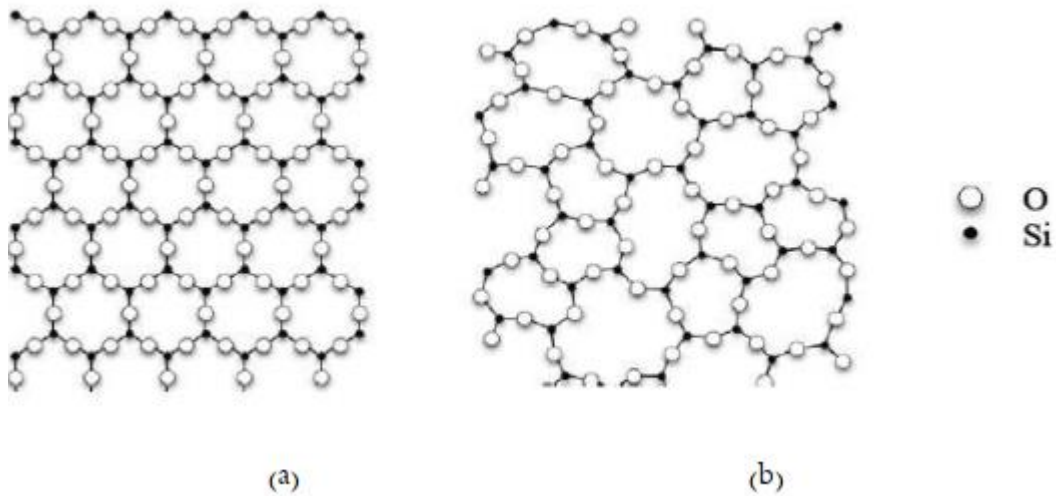
4.3.I. الحالة الصلبة: نجد الذرات في المادة الصلبة تكون مترابطة وقريبة جداً من بعضها، بحيث لا يُمكن تحريكها بسهولة، بينما تهتز بشكل مستمر وهي قسمان [1]:

✓ **المواد الصلبة المتبلورة**

وهي مواد صلبة تمتلك ترتيب بُنيوي طويل المدى، حيث تُشكل نمطاً هندسياً دورياً.

✓ **المواد الصلبة غير المتبلورة**

وتتضمن المواد الصلبة التي تتخذ ذراتها أو جزيئاتها توزيعاً عشوائياً، وتنتج هذه الحالة من تحول المادة من حالتها السائلة أو الغازية إلى حالتها الصلبة، كما تُوصف هذه المواد بالغير بلورية لاتخاذها شكلاً عشوائياً، وهذه الأخيرة تتشابه مع الزجاج في عشوائية ترتيب الذرات لذا تُوصف بالزجاجية. [1]



الشكل (4.I): يمثل ترتيب الذرات a: مادة بلورية و b: مادة غير بلورية.

4.I. تعريف الزجاج:

الزجاج مادة صلبة شفافة ويمكننا القول أيضا انه جسم صلب غير بلوري , صيغته الكيميائية غير ثابتة لان تراكبه مختلفة , حيث ان ذراته تكون غير منتظمة وهذا راجع الى التبريد السريع له كما انه لديه ميزة فيزيائية وهي الانتقال الزجاجي[4].

5.I.انواع الزجاج :

1.5.I. زجاج الاكسيدي:

يمثل هذا النوع من الزجاج أكبر عائلات الزجاج استخداما 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 السليسيوم، زجاج أكسيد البور، زجاج أكسيد الفسفور)[5].

2.5.I.زجاج الهالوجيني:

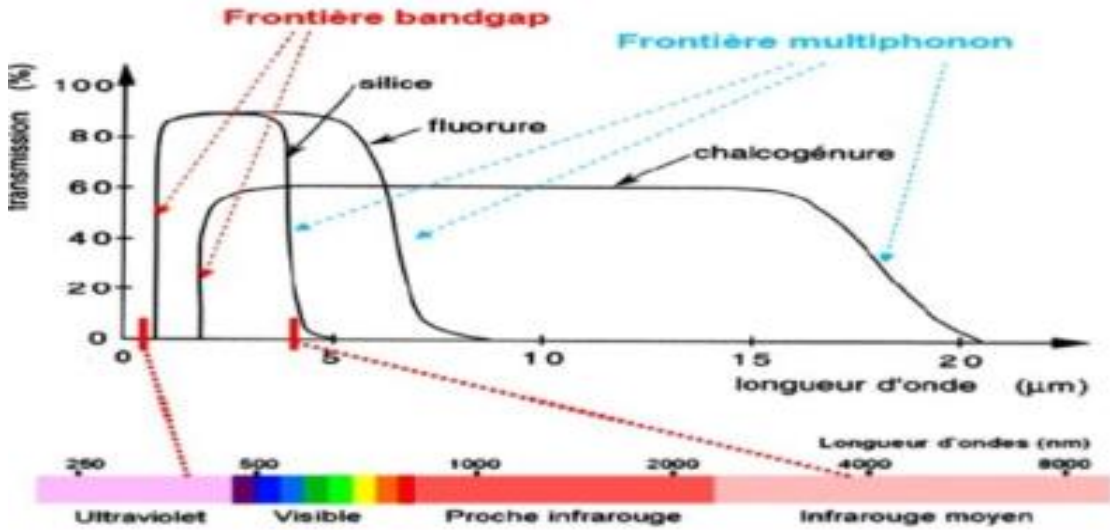
تشكل بعض مركبات الفلوريدات أنواعاً من الزجاج اللاعضوي، فخلائط فلوريدات الزركونيوم والباريوم واللانتانيوم والألمنيوم والصوديوم تُعطي أنواعاً من زجاج الفلوريدات ذات الأهمية التجارية الخاصة، نظراً لنفوذيتها للأشعة تحت الحمراء واستخدامها في التضخيم الضوئي في الألياف البصرية للاتصالات، كما أن أغلب أنواع الزجاج الهالوجيني غير مستقرة كيميائياً، فنجد زجاج الفلورايد له خصائص ميكانيكية وكيميائية جيدة والتي تشمل: [1] $ZnCl_2, BiCl_3, ZnBr_2, PbI_2$.

3.5.I.زجاج الكالكوجيني:

عناصر الكالكوجينات هم Se, S, Te حيث أنه بإمكانهم تشكل الزجاج بمفردهم أو مع ارتباط عناصر أخرى من المجموعة الرابعة (Sn, Si, Ge) أو مع المجموعة الخامسة (Sb, As) تشكل زجاج ثنائي (As_2S_3, As_2Se_3, GeS_2) والثلاثي مثل (B_2S_3, Li_2S, As_2S_3) [6].

4.5.I. زجاج المفلور:

بدأت ثورة زجاجيات الفلوريد منذ عام 1975 لاكتشاف سلسلة جديدة من زجاجيات المفلورة للأخوين بولان (Poulain). معظم هذه الزجاجيات لها انتقالات مرئية جيدة تصل إلى $1\mu\text{m}$ في الأشعة تحت الحمراء. هذه الميزة تجعل الزجاج صالحا في استخدامه للبصريات والاليف البصرية [5].



الشكل (5.I): النافذة الضوئية لعائلات الزجاج الثلاث: الأكاسيد، المفلورة، كالكوجينات [5].

5.5.I. زجاج المعدني:

لوحظ أن بعض السبائك المعدنية في الحالة السائلة يمكن تحويلها إلى زجاج عن طريق التبريد السريع، كانت الزجاجيات المعدنية موضوع البحث عن الكثير من الأبحاث بسبب صلابتها التي تختلف عن الزجاج الذي يتميز بطابع هش. تم اكتشاف الزجاج المعدني المصنوعة من الذوبان السريع في عام 1960 وذلك عن طريق التبريد السريع جدا (10^4 و 10^6 k/s) حيث تشكلت شرائط ذات سمك أقصى حد 0.1mm .

يشكل الزجاج المعدني من المعادن الانتقالية (Cu, Zn, Cu-Ti, Ni-Ti) ومن مميزاته ان لديه بنية متراصة وخصائص ميكانيكية جيدة وصلابة عالية، ولديه مقاومة عالية للتآكل، ويمكن استخدامها كطلاء مضاد للتآكل [6].

6.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:

بوري كوشير (Oshitz-Poraik)، فالينكوف (Valuenkov)، لبيديف (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 [7] وتنقسم بنية الزجاج إلى قسمين:

1.6.I. البنية البسيطة:

يتركب الزجاج البسيط من نوع واحد من الأكاسيد، حيث يكون للجزيئات ترتيباً عشوائياً و يُمثل بالشبكة العشوائية حيث تأخذ أشكالاً متعددة الأوجه وهي [8]:

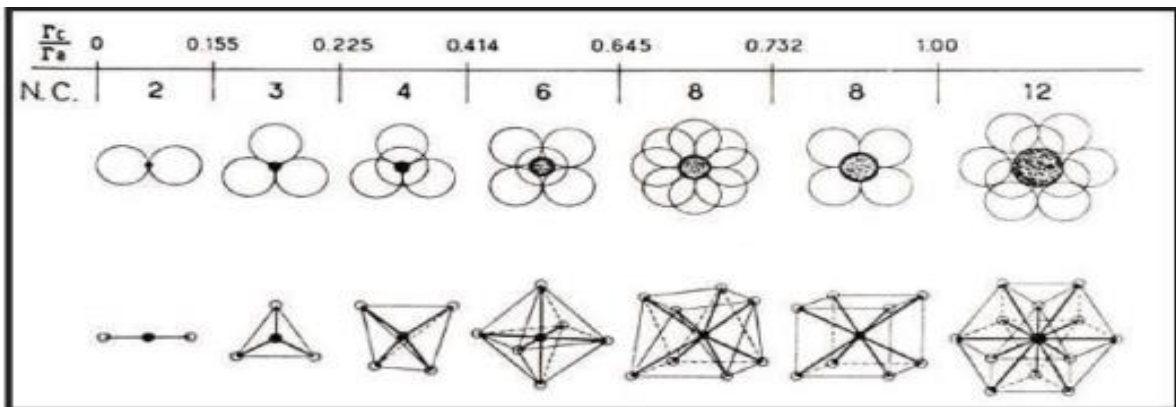
• زجاج السليكاتي المكون من جزيء SiO_2 .

• زجاج الفوسفات P_2O_5 .

• الزجاج المكون من البورات B_2O_3 .

1.1.6.I. نموذج غولد سميث:

اعتبر أن التشكيل الزجاجي ممكن إذا كانت نسبة نصف القطر الذري $RC/RA = 0.155$ إذا كانت الشاردة السالبة لها نصف قطر RC كبير جداً فإن نسبة الموافقة لهذا الشكل تكون في حدود 0.225 وهي الحالة الأقرب إلى الاستقرار لهذه البنية 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 متعددة السطوح تبعا لقيمة النسبة بين نصفي قطري الشاردين السالبة والموجبة [7].



الشكل (6.I): يمثل مجال استقرار متعدّدات الوجوه بعدد تناسقي معين.

2.1.6.I. نموذج زكريازان:

- فرض زكريازان في نمودجه أن الاكاسيد المشكلة للزجاج تخضع لمجموعة من القواعد وهي:
- ✓تتشترك مُتعددات الأوجه في الرؤوس ولا يُمكن لها الاشتراك في الأوجه.
 - ✓كل مُتعدد وجوه لو على الأقل ثلاث رؤوس مُشتركة مع مُتعددات الوجوه الأخرى.
 - ✓كل ذرة أكسجين ترتبط بشاردتين موجبتين على الكثر [9] .

2.6.I. البنية المركبة للزجاج:

يتكون الزجاج المركب عادة من أكسيد فاكثر من الأكاسيد البسيطة و واحداً من الأكاسيد التالي :
 AO ، A_2O و ذلك بنسب متفاوتة و وظائف مختلفة و لقد وصف زكريازان الأكاسيد من حيث وظائفها في الشبكة الزجاجية إلى ثلاثة أصناف في الجدول التالي[1]:

$AS_2O, V_2O_5, P_2O_5, B_2O_3, GeO_2, SiO_2, Sb_2O_3$	الأكاسيد المشكلة
$BaO, SrO, CaO, MgO, K_2O, Na_2O, Li_2O$	الأكاسيد المحولة
$TiO_2, CdO, ZnO, PbO_3, Al_2O$	الأكاسيد البينية

1.2.6.I. الاكاسيد المشكلة: هي الاكاسيد التي تشكل البنية القاعدية للشبكة الزجاجية للزجاج المركب، وتصنف هذه الاكاسيد من حيث بنيتها الفراغية وتتميز هذه الاكاسيد بطاقة ربط كبيرة ودرجة حرارة ذوبان عالية جدا [10] .

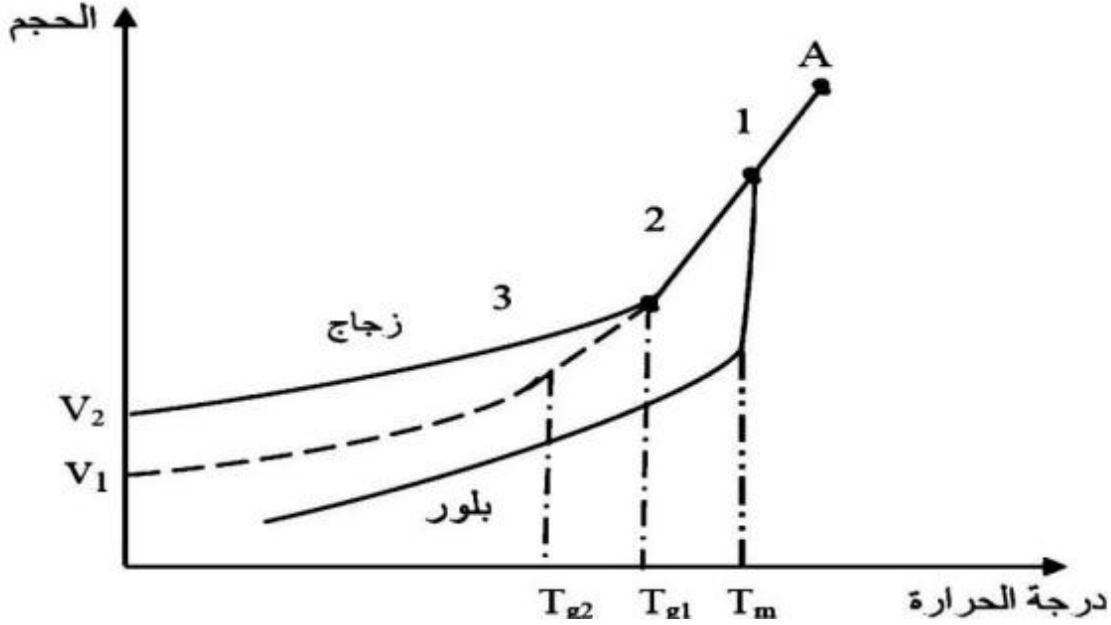
2.2.6.I. الاكاسيد المحولة: تضاف إلى البنية الأساسية للزجاج، من أجل الحصول على خصائص فيزيائية و كيميائية معينة

3.2.6.I. الاكاسيد البينية: هي اكاسيد تعتمد على وظيفتي المشكلة والمحولة

7.I. الانتقال الزجاجي:

عند البدء بتبريد منصهر زجاجي عشوائي التركيب البلوري، فإن الحجم يتقلص مع انخفاض درجة الحرارة، فإذا كانت النقطة (A) كما في شكل (7) تمثل بالطور السائل ودرجة حرارة أعلى من درجة حرارة الانصهار تبدأ الذرات عند أقل من درجة الحرارة (A) بفقد طاقتها ، وتتصلب حيث يتكون من خليط (صلب-سائل) أما في درجة حرارة أقل من (Tm) يكون الزجاج بالطور الصلب ولكنه يحمل صفات السائل وتشمل منطقة (2) ولكن في نهاية المنطقة يحصل ثبات نسبي في الحجم مع استمرار انخفاض درجة الحرارة ، فدرجة حرارة التحول من الحجم المتغير إلى الحجم الثابت تسمى درجة حرارة الانتقال الزجاجي (Tg)، وفي النهاية مرحلة المنطقة (3) يأخذ الزجاج حجمه النهائي. والمنحنى المتقطع

يعني أنه في حالة إطالة فترة التبريد، ويكون معدل فقدانه للحرارة بطيء وذلك (Tg_2)، تكون أقل من (Tg_1)، هذا يعني أن معدل التبريد له تأثير كبير على الخواص الزجاج أما الخط الثاني فإنه يشمل المادة المنصهرة التي تتحول إلى بلورات، حيث نلاحظ أن نقطة حرجة (Tm) ينتقل فيها مباشرة في الحالة السائلة إلى الحالة الصلبة [11-12].



الشكل (7.I): تغيرات الحجم بدلالة درجة حرارة (زجاج-بلور)

8.I خصائص الزجاج:

1.8.I الخواص البصرية:

الشفافية:

يمتاز الزجاج بشفافية تمر من خلاله جميع الأشعة الضوئية من فوق البنفسجية إلى تحت الحمراء، كما أن للزجاج القدرة على عكس وكسر الضوء ويتراوح معامل انكسار الزجاج بين (1.467-2.179) ويكون معامل الانكسار في زجاج الرصاص أكبر ما يمكن [13].

النفذية:

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%) و نصفه من الأشعة تحت الحمراء وفوق البنفسجية (53%) اما أنواع الزجاج الأخرى فقد تغير هذه النسبة تبعاً لخواص الزجاج، وكلما كانت النسبة النافذة من الضوء المرئي إلى النافذة من الأشعة الأخرى أكبر 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 [14].

2.8.I. الخواص الميكانيكية:

الصلادة:

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

المرونة:

هي عودة الجسم إلى شكله الأصلي بعد زوال المؤثر عليه وتقدر مرونة الجسم بالثقل الذي يتحمله وتزداد مرونة الزجاج بارتفاع درجة الحرارة [10].

المتانة:

تختلف متانة الزجاج باختلاف تركيبه فتزداد بزيادة نسبة السيليكا وكذلك ترفع الالومينا متانة الزجاج بينما نلاحظ أن متانة الزجاج تضعف بالتسخين الطويل [10].

3.8.I. الخواص الحرارية:

التوصيل الحراري:

للزجاج توصيل حراري ضعيف حيث نجد معدل سريان الحرارة في الزجاج أقل من بقية المعادن أي مهما تغير تركيب الزجاج فإن التوصيل الحراري لن يتغير [10].

التمدد الحراري:

إن تسخين مادة معينة يؤدي إلى زيادة طاقتها الحرارية وبالتالي زيادة سعة اهتزازاتها الذرية فإذا كانت قوى الربط بين الذرات لا توافقية فإن هذه الاهتزازات تؤدي إلى زيادة في طول الروابط الذرية ومنه زيادة في حجم العينة تسمى هذه الظاهرة بظاهرة التمدد الحراري [10].

اللزوجة:

تعد اللزوجة من أهم الخواص التي تتحكم بسلوك الزجاج أثناء مراحل الانصهار والتشكيل والمعالجة الحرارية تتعلق اللزوجة الزجاج خصوصا بالتركيب الكيماوي ودرجة الحرارة [10].

9.I. أكسيد الأنثيموان:

1.9.I. لمحة تاريخية :

منذ فترة طويلة يعرف أكسيد الأنثيموان بأنه عامل التنشيط والتلوين في الزجاج السيليكا و البورسليكات لتحسين شفافيتها في الأشعة تحت الحمراء، واستعمل كمحفز في نباتات والبلاستيك وأيضا كمعقم في السيراميك و ألمينا [4-16].

وفي عام 1939 كان (Kurdes) أول من يحصل على اجزاء من الزجاج Sb_2O_3 تحت ظروف معينة من الانصهار السريع. ويمكن أيضا الحصول على عينات زجاج من بضعة مليمتترات من خلال الجمع بين أكسيد الأنتيموان مع أكسيد البور ($B_2O_3 < 5\%$) [17] ومنذ ذلك الحين نجحت عدة محاولات لتزجيج أكسيد الأنتيموان النقي من قبل عدة علماء الى إضافة المكونات الكلاسيكية، في حين فشل عمل Masuda وآخرون في الحصول على زجاج Sb_2O_3 نقي إلا أنه في عام 1951 قام كوستر وزملاؤه بإجراء دراسة حول نظام $Sb_2O_3-Sb_2S_3$ واكتشفوا أن هذا النظام سهل الانصهار، تمكن Kigh et Brogen في عام 1956 من تشكيل الزجاج Sb_2O_3 النقي، ولكن لا يوجد تفسير لطريقة التحضير باستثناء أن الزجاج يتكون من صب أكسيد سائل على الماء. فشل كودي وآخرون لاحقا في تكرار الإجراء. يمكن أن يكون سبب التزجيج هو وجود بعض الملوثات السابقة في الماء [18].

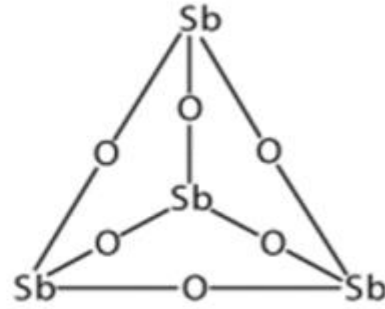
في عام 1982 درس وينتر الثنائيات مثل $Tl_2O_3-Sb_2O_3$ أو $Cs_2O_3-Sb_2O_3$ هذه العينات الزجاجية تتميز بنافاذة انتقال واسعة في الأشعة تحت الحمراء تصل الى $8\mu m$ وهذا ما يؤكد على أهمية الزجاج في مجال التطبيق. تم بالفعل إدخال Sb_2O_3 في بعض التركيبات الزجاجية إما كإضافة إلى زجاج من الأكاسيد لتحسين شفافيته في الأشعة تحت الحمراء أو كعامل رئيسي في الزجاج (Sb_2O_3 -MmOn) [19].

وفي عام، 1984 كاندوبوا وآخرون أول من قدم أكاسيد Sb_2O_3 أو أكسيد الوجيهينيد. ووجد الباحثون أن هذا الزجاج لديه أداء متفوق مقارنة بزجاجيات الأكاسيد الثقيلة يحدث قطع الأشعة تحت الحمراء عند طول موجي أعلى بقليل، وتؤدي درجة حرارة الانصهار المنخفضة إلى عملية تحضير وتشكيل أسهل في الألياف. تم استكشاف أنظمة أخرى للقلويات مثل $Sb_2O_3-V_2O_5-K_2O$ من أجل بصريات الأشعة تحت الحمراء وتتمتع باستقرار حراري جيد. بسبب قابليتها للذوبان في الأتربة النادرة، وفي مختبر المواد الضوئية التي أخرجها البروفيسور مارسيل بولان، تم تسليط الضوء على العديد من تركيبات زجاج أكسيد الأنتيموان واستمر استكشاف أنظمة زجاجية جديدة من الأنتيموان حتى يومنا هذا [19].

2.9.1. أكسيد الأنتيموان:

ثالث أكسيد الأنتيموان هو مركب كيميائي له الصيغة Sb_2O_3 ويكون على شكل مسحوق بلوري أبيض ناعم جدا عديم الرائحة والذي عند تسخينه يتحول إلى اللون الأصفر [6] ويكون ذا لون أبيض أو عديم اللون اعتمادا على تركيبه الداخلي، حيث يكون التركيب المكعب عديم اللون، بينما يكون التركيب المعيني ذا لون أبيض. يكون ثالث أكسيد الأنتيموان المكعب مستقرا تحت درجة حرارة $570^\circ C$ في حين أن ثالث أكسيد الأنتيموان المعيني يكون مستقرا فوق درجة حرارة $570^\circ C$ ويعد أكسيد الأنتيموان الثلاثي من الأكاسيد المذبذبة حيث انه ينحل في كل من الحموض المركزة والقلويات في حين انه لا ينحل في الماء [6].

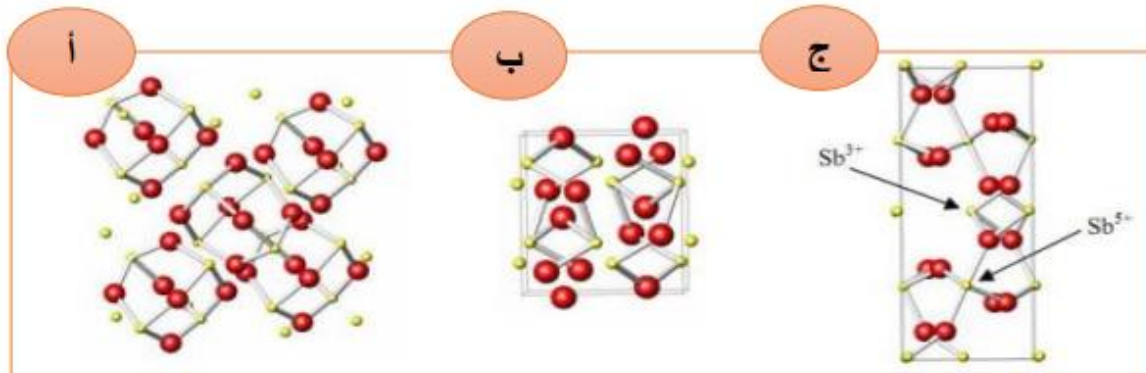
يستخدم ثالث أكسيد أنتيموان في كثير من الصناعات واهم هذه الصناعات هو استخدامه في اللدائن والأنسجة والألياف واستعماله بشكل واسع كعامل ربط دقيق في الزجاج [15].



الشكل (8.1): ثالث أكسيد أنتيموان

3.9.1. هيكل أكسيد أنتيموان:

يظهر أكسيد أنتيموان في عدة أشكال منها: أكسيد أنتيموان الثلاثي، أكسيد أنتيموان الرباعي وكذلك أكسيد أنتيموان الخماسي [6].



الشكل (9.1): هياكل أكسيد أنتيموان (أ) sénarmonite (ب) valentinite (ج) cervantite

4.9.1. الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد أنتيموان:

1.4.9.1. الخصائص الفيزيائية:

يكون ثلاثي أكسيد أنتيموان Sb_2O_3 على شكل مسحوق أبيض ناعم جدا بدون رائحة حيث يحتوي المنتج التجاري على آثار الزرنيخ كشوائب (أقل من 1% والتي يمكن تخفيضها إلى 0.1% عند

درجات حرارة معينة). غير قابل للذوبان في المذيبات العضوية وقابل للذوبان بشكل طفيف جدا في الماء (0.014g/l عند 30 درجة مئوية) ويذوب في كل من المحاليل الحمضية (قابل للذوبان بسهولة في حمض الهيدروكلوريك) والقلوية المعقدة ويكون ساما بشكل خاص في حالة الأبخرة.

❖ بعض خواص ثالث أكسيد أنتيموان

- كتلة المولية: 291.52g/mol
- نقطة الانصهار: 656°C في حالة عدم وجود الأكسجين
- نقطة الغليان: 1425°C (المادة تتسارع قبل الوصول إلى هذه درجة الحرارة)
- الكثافة: 5.2g/cm³
- جهد البخار: 133 p عند 574°C
- كثافة البخار: (الهواء = 1): 19.8 إلى 152 درجة مئوية [10]

2.4.9.I. خصائص الكيمائية:

مركب ثلاثي أكسيد أنتيموان ينحل ويذوب في كل من المحاليل الحمضية فيعطي الأحماض المعقدة بولي-الانتيموان وفي المحاليل الأساسية مع تشكيل d'antimoniates ومع ذلك يمكن اختزاله بسهولة إلى الانتيموان وثلاثي هيدريد الانتيموان SbH₃ وهو غاز سام جدا [10].

5.9.I. استخداماته:

يستخدم ثلاثي أكسيد الانتيموان 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 والمنيما والمواد المانعة للتسرب وكمثبت للدهان إضافة إلى استعماله بشكل واسع كعامل ربط دقيق في الزجاج ويستعمل مع الطلاء المحتوي على أكسيد التيتانيوم (TiO₂) وصناعة السيراميك وكثير من الصناعات [5].

6.9.I. فائده :

عند إضافة أكسيد الانتيموان الثلاثي إلى المركبات الهالوجينية يعمل على زيادة كفاءتها 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. يساعد على استنباط خواص جديدة غير متوفرة في المنتجات أو يكون من الصعب الحصول عليها بدون إضافته ومن هذه الخواص تعديل الاحتكاك وتثبيت لمعان الاصباغ الغير عضوية، ثابت النفاذية للطلاء بالمينا في درجات الحرارة العالية [20].

10.I. الخلاصة :

وفي ختام هذا الفصل تطرقنا الى اهم المفاهيم الأساسية للزجاج، حيث عرفناه على انه جسم غير بلوري صلب شفاف، كما أشرنا الى انه يتكون من ثلاث اكاسيد: مشكلة، محولة وبينية وكذلك الى مختلف انواعه وخصائصه، وفي الأخير قمنا بتعريف ثلاثي أكسيد الانتيموان واستخداماته وفائدته.

المراجع:

مراجع باللغة العربية:

- [1] ا.بوزيان،ع.بوزيان،"الدراسة الطيفية لزجاج هالوجيني- فوسفاتي ثنائي التطعيم"، مذكرة ماستر اكايمي ، جامعة قاصدي مرباح ورقلة،2017
- [2] ر.نسيل،" دراسة بعض الخصائص البصرية لزجاج فلورو- فوسفاتي "،مذكرة ماستر اكايمي، جامعة قاصدي مرباح ورقلة ،2019
- [3] ص. عرباوي، "نمذجة التبادل الأيوني في الزجاج"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، 2016
- [5] م.حبشي،ف.حبشي،"دراسة الخصائص الفيزيوكيميائية للزجاج المركب من $Sb_2O_3-Na_2O-ZnO$ "، مذكرة ماستر، جامعة بسكرة ،2020
- [9] ب. بوزيان ، "محاكاة عددية بطريقة التحريك الجزئي لمادة زجاجية SiO_2 "، مذكرة ماجيستر، جامعة ورقلة، 2013
- [10] ج.خشعي،م.عماري ، "دراسة الخصائص الفيزيائية والضوئية لنظام الزجاجي- $WO_3-O_10Li_2$ - PbO "،مذكرة ماستر، جامعة بسكرة، 2020
- [11] ز.شريف،ه.دردورة،"تحضير الزجاج المركب من $Sb_2O_3,WO_3,NaPo_3$ ودراسة خصائصه الفيزيوكيميائية"،مذكرة ماستر ،جامعة بسكرة ،2019
- [11]أ.د.شهاب أحمد زيدان الجبوري " علم السيراميك والزجاج " " Ceramic Glass Science " قسم العلوم التطبيقية الجامعة التكنولوجية.
- [14] د.ع.م.الزعفراني، 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
- [15] ج.ك.الخفاجي، س.القاسم، د.ر.حمود، ع.الرجيلي، م.المهداوي، الكيمياء الصناعية، جامعة بغداد، بيت الحكمة1988
- [20] ع.ا.الموسوي، ق.خ.الخرزجي، 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:

- [4] H. Guezzoun," Etude physico-chimique et spectroscopique de l'ion de cobalt dans les verres $Sb_2O_3-Li_2O-WO_3$ ", Université Ouargla, (2012).
- [7] 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
- [8] N. EL Jouhari, Les cristaux ioniques, Université Mohammed V-Agdal, p144, (2007).
- [12] A. Ayadi, « Technologie du verre », office des publications Universitaires, Alger, 2004
- [13] J. Rifkin, XMD - Molecular Dynamics Program, University of Connecticut, 18 Feb 2011
- [16] S. Mellaoui," Etude et caractérisation de nouveaux verres à base d'oxydes d'antimoine", Mémoire de Master, Université Biskra, (2014).
- [17] J. M. Parker and P. W. "Fluoride Glass Optical Fibres", in France, Blackie, Glasgow, p53, (1989)
- [18] A. Bachiri," Etude des propriétés mécaniques des verres oxygénés et oxyhalogènes", Mémoire de Magistère ", Université de Annba, (2012)
- [19] M.Hamzaoui,"Verres d'oxydes lourds a base de Sb_2O_3 , exploration, caractérisation physico-chimiques et application a l'amplification optique " Thèse doctorat ,Université Biskra ,(2013)

الفصل 2:

العمل المخبري والتقنيات المستخدمة في الدراسة

1.II. المقدمة:

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 الفيزيو كيميائية.

2.II. العمل التجريبي:

1.2.II. المواد الكيميائية الأولية المستخدمة:

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

- أكسيد الانتيموان Sb_2O_3
- أكسيد الزنك ZnO
- أكسيد البور B_2O_3

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

ZnO	B_2O_3	Sb_2O_3	العناصر الكيميائية
81.40	123.66	291.52	الكتلة المولية (g/mol)
99.99	99.5	99.99	النقاوة (%)
1975	160	656	درجة الانصهار (Tf °C)
5.6	2.46	5.2	الكثافة (g/cm^3)

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

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



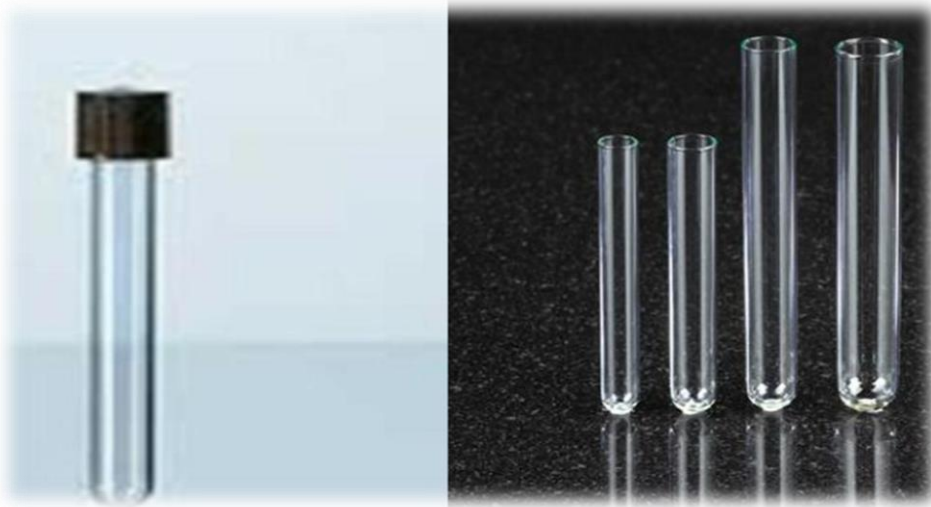
الشكل (1.II) : صورة فوتوغرافية لميزان الدقة من نوع KERN.

- الهاون :يستخدم في طحن المواد وهذا لتحويلها إلى مسحوق ناعم .



الشكل(2.II) : صورة فوتوغرافية للهاون

- البواتق :وهي عبارة عن أداة لتسخين المواد الكيميائية ولها عدة أنواع، ولكن في تجربتنا قمنا باختيار بوتقة السيليكا حيث تمتاز بأنها يمكنها تحمل درجة حرارة الانصهار أعلى من 1200°C .



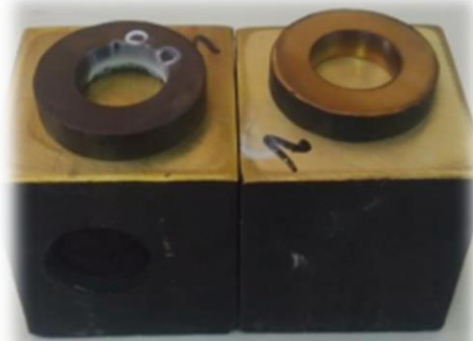
الشكل (3.II): بوتقات البريكس السيليكا

- موقد حراري :يستخدم في انصهار المسحوق



الشكل (4.II): صورة فوتوغرافية لموقد حراري

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



الشكل (5.II):صورة فوتوغرافية للقوالب

- الفرن :يستخدم في المعالجة الحرارية للزجاج.



الشكل (6.II):صورة فوتوغرافية لفرن حراري

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

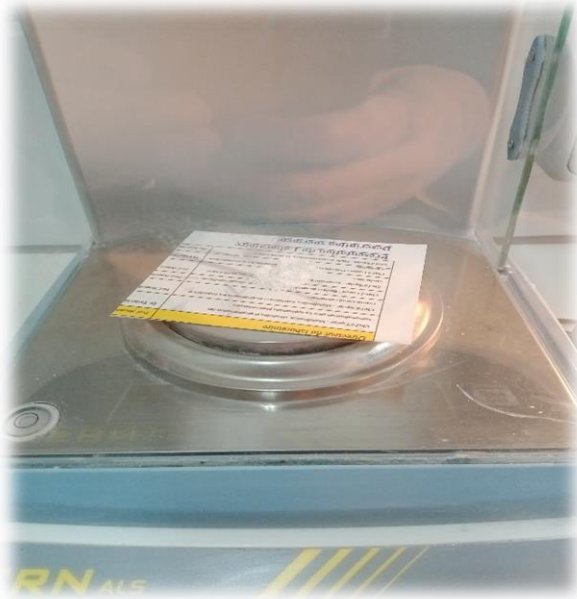


الشكل(7.II):صورة فوتوغرافية لالة الصقل من نوع Megabel pressi233.

3.II. مراحل صناعة عينات الزجاج:

1.3.II. مرحلة وزن المواد الكيميائية المستخدمة:

نقوم في هذه المرحلة بوزن المواد الكيميائية (ZnO ، B_2O_3 ، Sb_2O_3) بنسب مختلفة ، ومن ثم نقوم بوضعها في الهاون معا ونقوم بالطحن حتى نتحصل على مسحوق ناعم ومتجانس ، ثم نضع الخليط في بوتقة. قمنا بإعادة هذه العملية لنتحصل على اربع عينات بتغيير نسب المواد الكيميائية في كل عينة.



الشكل(8.II): طريقة وزن ووضع المواد في بوتقة

II.3.2. مرحلة التسخين:

نقوم بتسخين المسحوق التي تحصلنا عليه سابقا، حيث نأخذ البوتقة التي حضرناها ، ونضعها فوق موقد حراري ونقوم بتحريكها لكي يتجانس الخليط فنحصل على سائل منصهر، ثم نضع هذا الأخير مباشرة في قالب

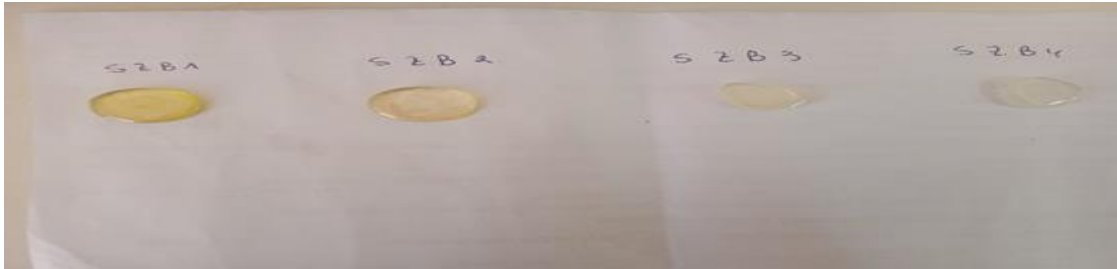
II.3.3. مرحلة المعالجة الحرارية:

هذه المرحلة هي عملية يتم فيها المعالجة الحرارية للحصول على زجاج صلب ومقاوم أكثر للكسر ، يسكب السائل في قوالب مسخنة من قبل لمدة 10 دقائق تقريبا ومن ثم نقوم بوضع القوالب في الفرن المسخن حيث تكون درجة حرارة بالتقريب $Tg-20C^{\circ}$ (درجة الحرارة المستخدمة في التجربة $600C^{\circ}$ لمدة 6 ساعات) باستعمال المقص بحذر لتجنب تشقق وكسرتلف العينة .

II.4.3. مرحلة الصقل:

حيث نقوم بوضع العينات الزجاجية في آلة الصقل ونقوم بصقلها باستعمال أوراق كاشطة متدرجة من أحجام جسيمات مختلفة على التوالي من الأكثر خشونة إلى الأنعم من الجهتين، مع إضافة الماء باستمرار وذلك لإمكانية دراسة خصائصها.

العينات التي تحصلنا عليها بعد إتباع المراحل السابقة:



II.4. تقنيات وأجهزة المعاينة:

II.1.4. الخصائص الحرارية:

II.1.4.1. 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 عمليات امتصاص وإطلاق للحرارة جراء عمليتي التسخين والتبريد.

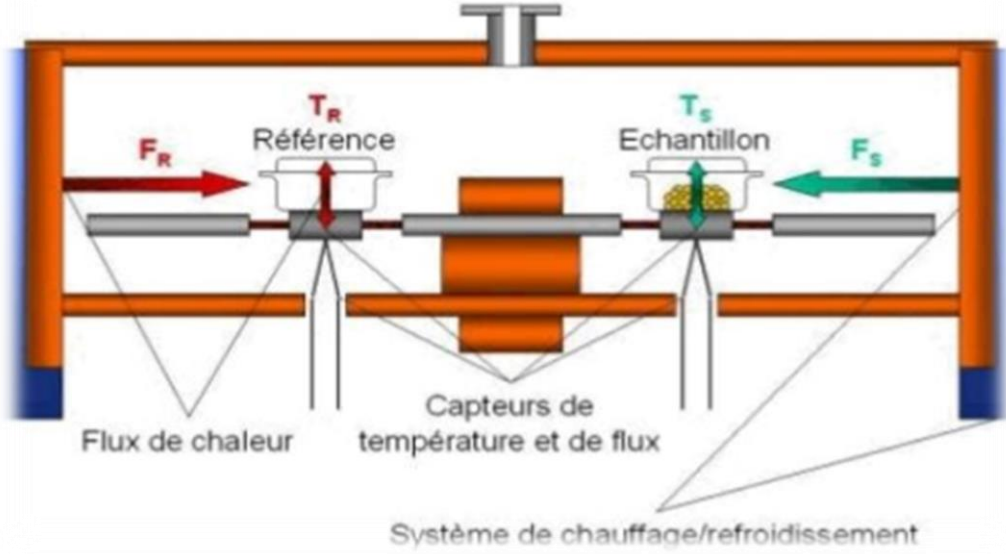
ويتألف جهاز المسح التبايني من ثلاث وحدات رئيسية: الأولى وحدة الفرن، والثانية وحدة حمل العينة والمادة المرجعية والتي تكون فارغة الموصلين بالحاسب لتسجيل المنحنيات المطلوبة اما الثالثة فهي وحدة حجرة التفاعل التي تتيح اجراء التحليل في وجود غاز الارغون ويتم اجراء معايرة للجهاز قبل استخدامه في عمليات تحليل العينات وذلك باستعمال مواد قياسية مجهزة من قبل الشركة معروفة نقاط انصهارها [1].



الشكل (9.II): صورة فوتوغرافية لجهاز المسعر التفاضلي الماسح DSC.

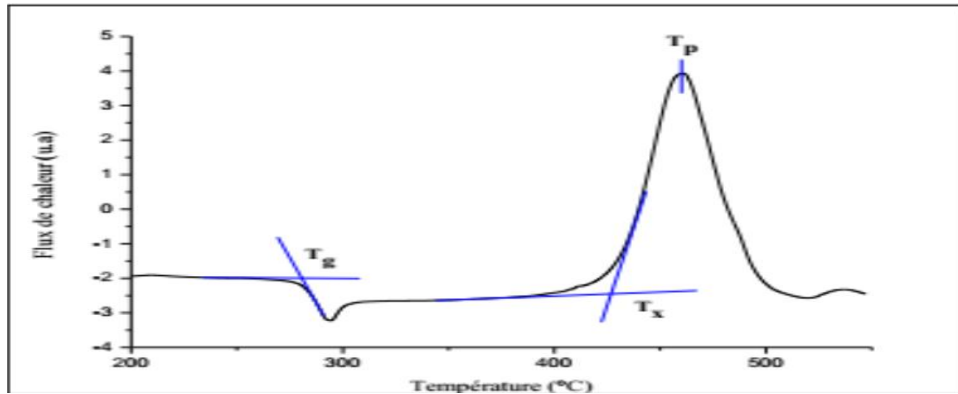
II.2.1.4.2. مبدأ عمل مسعر التفاضلي الماسح (DSC) :

نقوم بوزن العينة (من 20 إلى 50mg)، وإدخالها في بوتقة من الألمنيوم وهذا بعد وضع البوتقات في فرن (في درجة حرارة 230°C لمنع التفاعل مع الوسط الخارجي والتأثيرات الخارجية)، من جهة أخرى نضع بوتقة فارغة من نفس النوع التي تؤخذ كمرجع، مع استعمال غاز الأرغون الموصل بالجهاز الذي يستخدم كغاز خامل 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 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) باستعمال سرعة التسخين) في جو خامل، حيث يتضمن برنامج الجهاز تسخين في المجال $[500-20^{\circ}\text{C}]$ 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 [2].



الشكل (10.II): رسم توضيحي لمبدأ تشغيل DSC.

ان المنحنى التفاضلي للعينة يعطينا درجات الحرارة المميزة للزجاج منها: 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 فتستخدم طريقة معروفة لتحديد T_g تدعى طريقة المماسات ودرجة حرارة بداية التبلور T_x ودرجة حرارة تبلور عند الذروة T_p وكذلك نقطة الانصهار T_f وهي موضحة في الشكل (13): [3]



الشكل (11.II): يوضح منحنى DSC.

II.2.4. الخصائص الفيزيائية:

II.1.2.4. 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 [4-5] 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: [6]

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

m_{air} : كتلة العينة في الهواء.

m_{eau} : كتلة العينة في الماء المقطر.

ρ : كثافة الماء المقطر.

يعرف الحجم المولي على انه الحجم الذي يشغله واحد مول من ايونات الزجاج ويمكن ايجاد من خلال قياس كثافة العينات وتطبيق العلاقة: [6]

$$V_m = M / \rho \dots \dots \dots (II-2)$$



الشكل (12.II): 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 مثل: الامتصاص، النفاذية نستخدم تقنية قياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لتحديد الخصائص الضوئية [7]. وهي نوع من أنواع المطيافيات والتي تصنف تحت مطيافية الامتصاص الذي يحدث في مجال الأشعة فوق البنفسجية والمرئية. إن الامتصاص أو الانعكاس في هذا المجال يحدث انتقالات إلكترونية نتيجة تأثير الإشعاع الكهرومغناطيسي [8]

يعتمد 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 الأشعة فوق البنفسجية والمرئية تسبب اضطرابات في البنية الإلكترونية للزجاج مما ينتج عنها انتقال للإلكترونات من مستوى طاقة أقل إلى مستوى طاقة أعلى حيث تقع هذه التحولات في المجال المرئي (350nm-800nm) والأشعة فوق البنفسجية (200nm-350nm) [9]



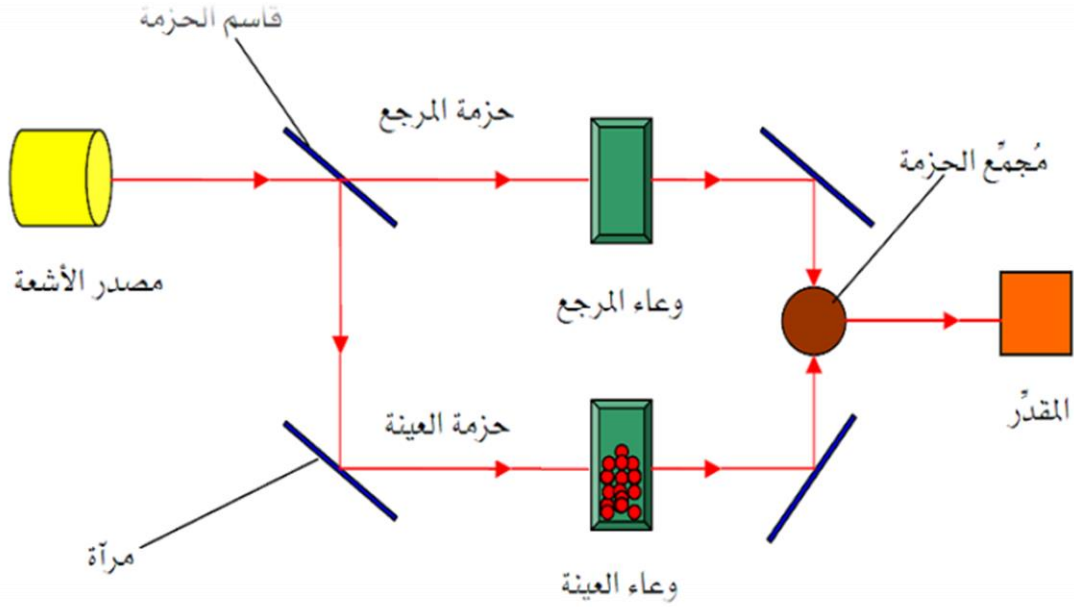
الشكل (13.11): صورة فوتوغرافية لجهاز Perkin Elmer Lamb 35UV/VIS

1.1.3.4.11. مبدأ مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-VIS):

يعتمد هذا المبدأ على مصدر الضوء مكون من مصباحين (التانغستن-الديوتيريوم) ومن خلال تحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية لعينات ما يمكننا من رسم المنحنيات التي تمثل تغيرات النفاذية بدلالة الطول الموجي [7-10].

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

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



الشكل (14.11): يوضح التمثيل التخطيطي للتحليل الطيفي في مجال فوق البنفسجي والمرئي.

II.2.3.4. جهاز الأشعة تحت الحمراء (ATR-FTIR):

II.1.2.3.4. مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

تعتبر اليوم تقنية مطيافية الأشعة تحت الحمراء من أسهل طرق التحليل المتبعة في المخابر، وهذا في ما يتعلق بالتحليل الفيزيوكيميائي للمواد، حيث تركز تقنية (ATR - FTIR) على امتصاص جزيئات المادة المدروسة للأشعة تحت الحمراء، حيث لا تكفي طاقة الأشعة تحت الحمراء لإحداث إثارة إلكترونية في معظم المواد إلا إنها 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.

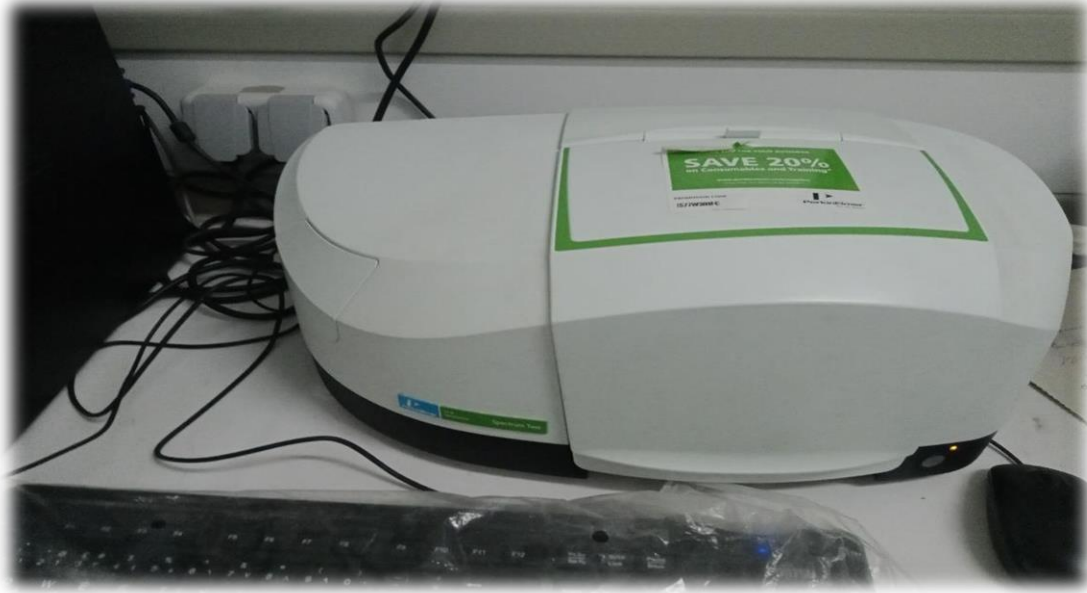
حيث ينقسم مجال الأشعة تحت الحمراء إلى ثلاث مناطق حسب العدد الموجي وهي: [12]

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

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

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

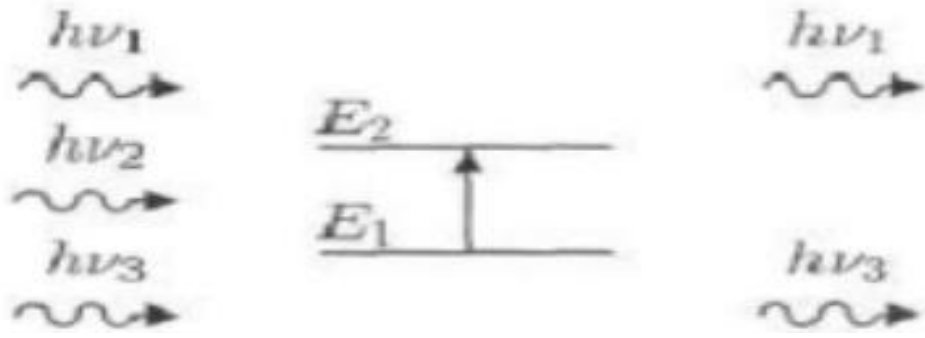
ويجدر الإشارة إلى أن المنطقة تحت الحمراء الوسطى توافق مجال طاقة اهتزاز جزيئات المادة، حيث هذه المنطقة تحدث فيها اغلب الاهتزازات الجزيئية لهذا يمكن أن نجد فيها معلومات كافية لتحديد البنية الجزيئية للمركبات المدروسة [13].



الشكل (II.15): صورة فوتوغرافية لجهاز Perkin Elmer FT-IR Spectrum

II.2.2.3.4.2. مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

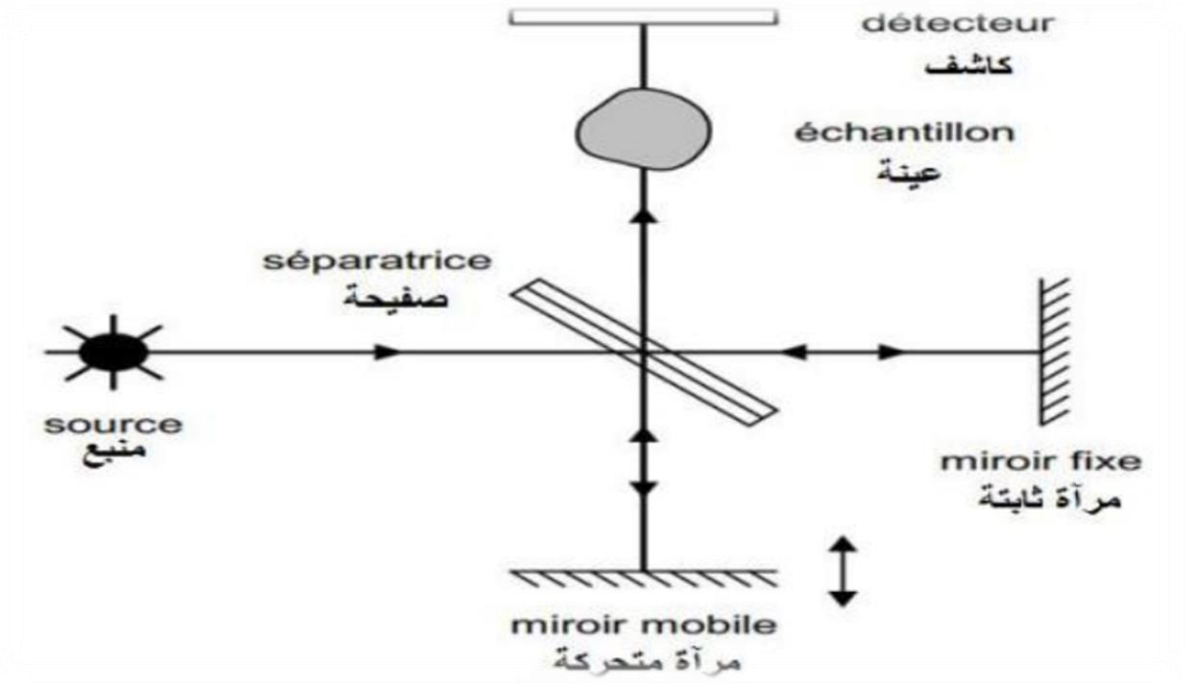
يحدث امتصاص للأشعة تحت الحمراء وذلك بشرط أن تكون طاقة الفوتونات مساوية لطاقة الجزيء التي تمكنه من الانتقال من حالة طاقة منخفضة إلى حالة طاقة مثارة وتحويل هذه الطاقة إلى طاقة الاهتزاز. وبما أن كل نمط اهتزاز يوافق حركة وحيدة للجزيء أي انه يوجد توافق مباشر بين تواتر الإشعاع الممتص وبنية الجزيء [14].



الشكل(II.16): امتصاص الأشعة تحت الحمراء

II.3.2.3.4. مبدأ عمل جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء:

نستخدم مبدأ تحويل فورييه للحصول على طيف خاص بالعينة المدروسة حيث يعمل على إرسال حزمة من الأشعة تحت الحمراء على العينة المدروسة لتسقط فيما بعد هذه الأشعة على الكاشف ليحوّله بدوره إلى إشارة كهربائية وبواسطة عملية تحويل رياضية تدعى تحويل فورييه للإشارة الملتقطة نتحصل على طيف انعراج يمثل العدد الموجي بدلالة الامتصاص. ومنه للقيام بعملية التحليل الطيفي للمادة المدروسة يكفي تحديد التناسب بين أطوال الموجات الفعالة الممتصة مع المجموعات الكيميائية الحاضرة في المادة[15].



الشكل(II.17): مخطط يوضح مسار الأشعة داخل جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء.

II.4.4.4. الخصائص الميكانيكية:

II.4.4.1. اختبارات الأمواج فوق الصوتية (Testing ultrason):

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 عيباً 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 لأن 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 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 [16].

II.2.4.4. المبدأ التجريبي للوحدات المرنة:

تقاس الخصائص المرنة بالموجات فوق الصوتية باستخدام نبض الصدى، حيث هذه التقنية تقيس سرعة انتشار الموجة الطولية V_L والعرضية V_T لموجات فوق الصوتية للمواد المدروسة [16]. قياس (τ) الوقت الذي تستغرقه الموجة للعودة ذهاباً وإياباً بين صدى متتاليين يسمح بحساب سرعة انتشار الموجة من العلاقة التالية [16].

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



الشكل(18.II): صورة فوتوغرافية جهاز قياس الموجات فوق الصوتية

5.II. الخلاصة:

في هذا الفصل تطرقنا الى مختلف الأدوات والأجهزة المستعملة، والى ذكر المواد الكيميائية والمراحل المطبقة في تحضير عينات الزجاج، وفي الأخير تحدثنا على الأجهزة المستعملة في المعاينة وكيفية عملها.

المراجع:

مراجع باللغة العربية:

- [2] ك. ص. صيف، تحضير وتوصيف بوليمير متألق، مذكرة ماجستير، المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا سوريا، 2015
- [3] خ. يحيى الشريف، ن. ماصري، تأثير مركبات الزجاج الثنائي القائم على و على لون الليزر المشكل والمطعم بالأتربة النادرة، جامعة محمد خيضر، بسكرة، 2021
- [7] خ. مشري، " دراسة الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO مطعمة باللانثانوم La مرسبة بتقنية الرذاذ للانحلال الحراري"، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة، 2016
- [8] خ. شدالة، "دراسة الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO مطعمة ب La مرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري"، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة، 2016
- [9] م. ح. بلقاسم، دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية، مذكرة ماستر، جامعة الوادي
- [10] س. بن عمر، دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة أكسيد الزنك ZnO المطعم بالحديد المتوضع بتقنية رذاذ الانحلال الحراري، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة، 2016
- [11] م. ص. عرباوي، نمذجة التبادل الأيوني في الزجاج، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة، 2016
- [14] ص. ناشي، "تحضير ودراسة طيفية للزجاج الجديد ZnO-(20-x)K2O-x Sb2O3 مطعم ب(Eu2O3) للتطعيم" مذكرة ماستر، جامعة بسكرة، 2018
- [15] سليم كريمة، "التحضير والتوصيف الحراري للزجاج الجديد القائم على Sb2O3"، مذكرة ماستر، جامعة بسكرة، 2018
- [16] م. سبتي، العالقة بين درجة الحرارة التحول الزجاجي ومختلف معاملات المرونة هالوجينوفوسفاتي، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة، 2016

مراجع باللغة الأجنبية :

- [1] M. Hamzaoui, "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)
- [4] A. Boulgroun, Comportement mécanique élastique et structurale de nouveaux verres non conventionnel, Thèse de doctorat , Université Biskra, (2019)
- [5] M. Magroud, A. Meneceur , Etude structurale 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
- [6] 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 Poicré, (2005)
- [13] R. Francis, R. Annick, Analyse Chimique Méthodes et Techniques Instrumentales modernes, Dunod, Paris, (2004)

الفصل 03:

النتائج والمناقشة

1.III. المقدمة:

ان هذا الفصل سيتضمن استعراض لنتائج المعاينة وتحليل الخصائص الفيزيائية (الكثافة والحجم المولي) باستعمال جهاز قياس الكثافة، الخصائص الحرارية باستعمال جهاز مسعر التفاضل الماسح (DSC)، وأيضا الخصائص الضوئية (النفذية، الفاصل الطاقى) باستعمال جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-VIS)، وكذلك الخصائص البنيوية (الروابط الكيميائية والشوائب) باستعمال جهاز الأشعة تحت الحمراء (ATR)، وأخيرا الخصائص الميكانيكية (معامل يونغ، معامل بواسن.. الخ) باستعمال جهاز اختبارات الأمواج فوق الصوتية لهذا السلسلة الزجاجية "Sb₂O₃-B₂O₃-ZnO".

2.III. تركيب العينات المدروسة :

في السلسلة الزجاجية "Sb₂O₃-B₂O₃-10ZnO" تكون نسبة ZnO ثابتة حيث تساوي (10mol%) بينما تتراوح نسبة B₂O₃ من 10 إلى 40 (mol%) أما نسبة Sb₂O₃ تتراوح من 80 إلى 50 (mol%) ونرمز لتراكيب المدروسة بالتسمية المختصرة SBPN: Sb₂O₃ يمثل S ، B₂O₃ يمثل B، ZnO يمثل Z بينما N يرمز إلى ترقيم العينة حيث يوضح الجدول أدناه تراكيب العينات المدروسة.

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

العينة	ZnO%	B ₂ O ₃ %	Sb ₂ O ₃ %
SZB1	10	10	80
SZB2	10	20	70
SZB3	10	30	60
SZB4	10	40	50

3.III. النتائج والمناقشة:

1.3.III. الخصائص الحرارية:

1.1.3.III. التحليل الحراري التفاضلي (DSC):

لمعرفة استقرار المادة الزجاجية يجب استعمال التحليل الحراري بواسطة (DSC)، حيث يسمح لنا بتحديد درجات الحرارة المميزة لتحول الزجاجي حيث :

Tg: درجة حرارة الانتقال الزجاجي

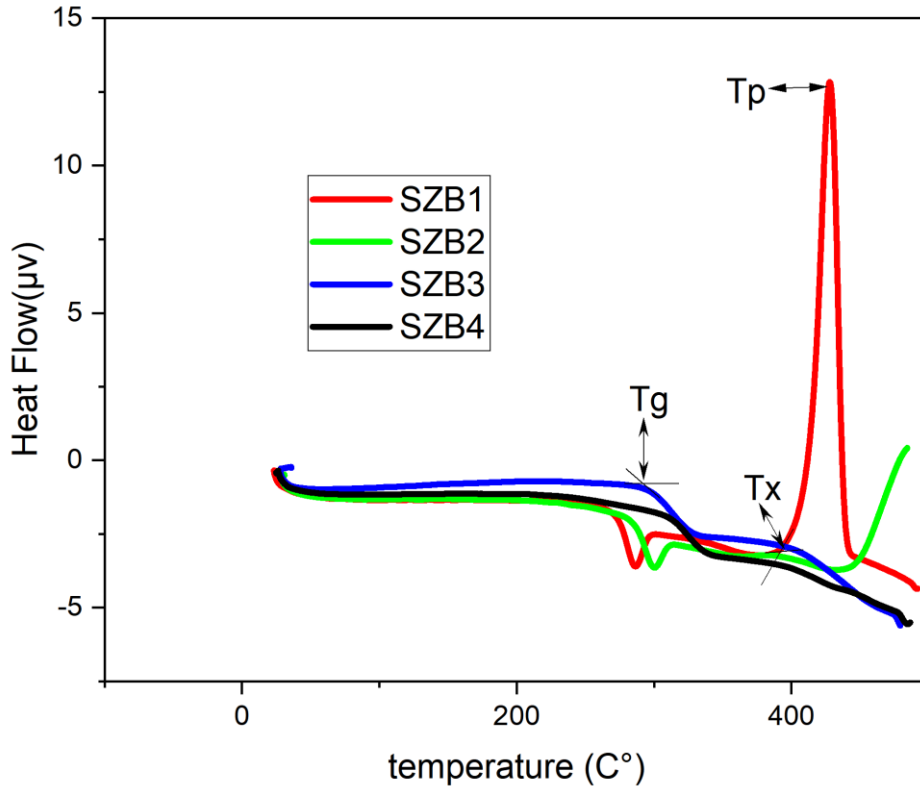
Tx: درجة حرارة بداية التبلور

Tp: درجة حرارة قمة التبلور

Tf: درجة حرارة الانصهار

درجة حرارة الانتقال الزجاجي هي مقياس لدرجة الحرارة التي تصل فيها لزوجة النظام إلى قيمة 10^{13} poises. ترتبط قيمتها بصلابة الشبكة وتعتمد على درجة الترابط. يمكن تفسير الزيادة في قيم درجة حرارة الانتقال الزجاجي بزيادة 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 الاستقراري الحراري المحدد بواسطة العلاقة $(T_x - T_g)$ أكبر من 100 درجة مئوية.



الشكل (1.III): منحنيات DSC للعينات الزجاجية المدروسة.

نقوم بوضع العينات في بوتقات من الألمنيوم ثم نضع في حامل معدني، اخير في الجهاز لرسم منحنيات (DSC).

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

العينات	Tg(c°)	Tx(c°)	Tp(c°)	T=Tx-TgΔ
SZB1	264	397	428	133
SZB2	282	451	—	169
SZB3	298	—	—	—
SZB4	314	—	—	—

وفقا للجدول(2.III):

نلاحظ ان درجة حرارة الانتقال الزجاجي Tg تزداد من القيمة 264C° الى القيمة 314C° بزيادة تركيز B₂O₃ وهذا بسبب زيادة في قوة وكثافة الروابط [1] لان درجة حرارة انتقال الزجاج تعتمد على تنظيم الذرات داخل الشبكة الزجاجية. وهي ترتبط ارتباطاً وثيقاً بكثافة الروابط ، طول وعدد الروابط بين الكاتيون والانيون (الأكسجين). وتعتمد على الحجم الحر الموجود في البنية الهيكلية. يمكن أن نستنتج أن قيم Tg ترتبط مباشرة بقوة وكثافة الروابط. الروابط أقوى وأعدادها مهمة، بقدر ما يكون تنقل الذرات صعباً، وبالتالي تزداد لزوجة الزجاج مما يزيد من Tg. قيمة درجة حرارة انتقال الزجاج عالية تتوافق مع اتصال كبير في الشبكة الزجاجية اما بالنسبة للعينات 30% و40% لا يتم ملاحظة ذروة التبلور مما يعني أن التبلور لا يحدث قبل درجة الحرارة 500 درجة مئوية. بالنسبة لمعامل الاستقرار الزجاجي ΔT نلاحظ أن جميع العينات مستقرة حرارياً وهذا يسمح باستعمالهما في مجالات شتى مثل الالياف البصرية [2].

III.2.3. الخصائص الفيزيائية:

III.2.3.1. الكثافة:

الكثافة هي خاصية يتم استخدامها لحساب العديد من الثوابت الفيزيائية للزجاج ، تم استخدام طريقة دافعة ارخميدس لتحديد قيم الكثافة لسلسلة الزجاجية حيث تغمر العينة في ماء مقطر ثم تعرف كثافته كدالة لدرجة الحرارة، تقدر دقة القياس ب 0.002g/cm³ ±. تم وضع قيم الكثافة والحجم المولي محصل عليها في جدول ادناه.

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

العينات	$\rho(\text{g/cm}^3)$	$V_m(\text{mol/cm}^3)$
SZB1	5.0297	50.4447
SZB2	4.8248	49.1074
SZB3	4.5708	48.1641
SZB4	4.2789	47.5271

الجدول(4.III) : قيم الخصائص الفيزيائية للعينات الزجاجية المدروسة .

العينات	$\rho(\text{g/cm}^3)$	$V_m(\text{mol/cm}^3)$	Pd	$d_{B-B}(\text{nm})$	V_m^b
SZB1	5.0297	50.4447	1.0044	$3.59 \cdot 10^{-8}$	28.024
SZB2	4.8248	49.1074	1.1032	$3.56 \cdot 10^{-8}$	27.281
SZB3	4.5708	48.1641	1.1977	$3.54 \cdot 10^{-8}$	26.757
SZB4	4.2789	47.5271	1.2875	$3.52 \cdot 10^{-8}$	26.403

Pd:كثافة التعبئة

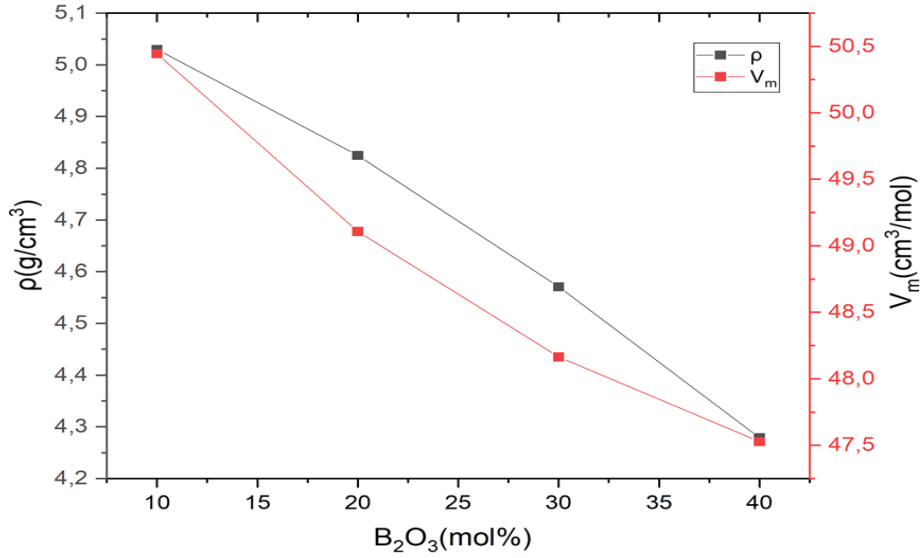
$$Pd = \sum \frac{X_i V_i}{V_m} \dots \dots \dots (1.III)$$

d_{B-B} :المسافة بين ذرات البور

$$\langle d_{B-B} \rangle = \frac{V_m^b}{N_A} \dots \dots \dots (2.III)$$

V_m^b :الحجم المولي للبور

$$V_m^b = \frac{V_m}{2(1-X_B)} \dots \dots \dots (3.III)$$



الشكل (2.III): منحنى تغيرات الكثافة والحجم المولي بدلالة تركيز B₂O₃ للعينات الزجاجية.

● وفقاً للجدولين (3.III) و(4.III) والشكل (2.III) :

نلاحظ انه عند زيادة تركيز B₂O₃ تتناقص الكثافة وهذا يعني ان كثافة الزجاج مباشرة تتأثر بكثافة العناصر المكونة لها ويمكننا ان نرى انه عند العينة التي تحتوي على 10% من B₂O₃ تكون الكثافة 5.0297g/cm³ وعند العينة التي تحتوي على 40% من B₂O₃ تكون الكثافة 4.2789 g/cm³ [2].

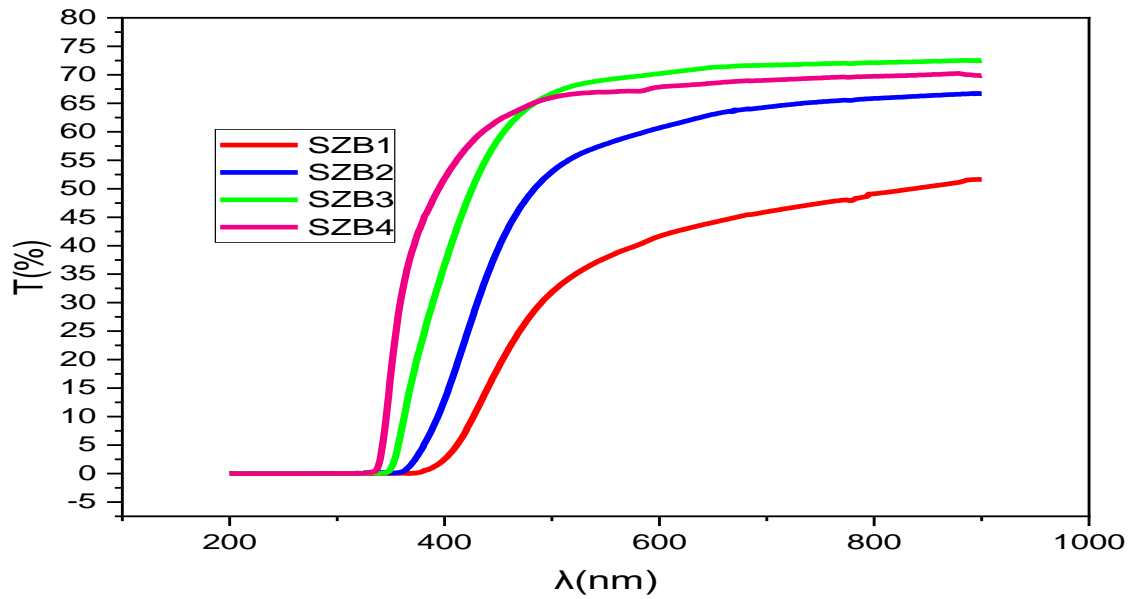
من ناحية أخرى نلاحظ ان الحجم المولي يتناقص بتزايد تركيز B₂O₃ وذلك راجع الى استبدال ايون Sb له نصف قطر أكبر (r=138pm) بأيون B نصف قطره (r=82pm) ونلاحظ أيضا ان الكثافة والحجم المولي يتقاطعين عندما يصل B₂O₃ الى حوالي 40 mol% و 10mol% [3].

مع زيادة تركيز B₂O₃ تزداد كثافة التعبئة مما يؤدي إلى تعبئة أكثر إحكامًا للشبكة الزجاجية. علاوة على ذلك ، تؤدي الزيادة في عدد ذرات الأكسجين لكل وحدة حجم إلى مزيد من الروابط في شبكة الزجاج ، مما يشير إلى أن الهيكل الزجاجي يصبح أكثر إحكامًا وكثافة ، مما يتطلب طاقة كبيرة لكسر روابط الشبكة وبهذا تنقص المسافة بين ذرات البور.

III.3.3. الخصائص الضوئية :

III.3.3.1. مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV. Vis):

اجري قياس بمقياس الطيف الضوئي (UV. Vis) باستخدام جهاز Perkin Elmer35/UV مناسب لعينات الزجاج في نطاق الطول الموجي (200-800nm) حيث تتراوح سمكها بين 1-2مم على الوجه المتوازي. النتائج المتحصل عليها موضحة في الشكل (3.III) :



الشكل (3.III): منحنى تغيرات طيف النفاذية T بدلالة طول الموجة λ للعينات الزجاجية المدروسة.

نلاحظ ان النفاذية T تزداد بزيادة طول الموجة λ من [200-1000nm] حتى تصل الى القيمة الاعظمية تقدر 75% وهذا بسبب ان سلسلة الزجاجية المدروسة شفافة، حيث نلاحظ انه عند زيادة تركيز B_2O_3 يتغير لون العينات من الأصفر الى الشفاف ومنه نستنتج انه عند زيادة B_2O_3 في السلسلة تكون هناك إزاحة حافة الامتصاص باتجاه الأطوال الموجية القصيرة وبالتالي يزداد الفاصل الطاقى.

III.3.3.2. تحديد الفاصل الطاقى :

يعرف الفاصل الطاقى بأنه الطاقة اللازمة لإثارة (نقل) الالكترونات من قمة حزمة التكافؤ الى قعر حزمة التوصيل، أو هي فسحة الطاقة الموجودة بين حزمتي التكافؤ والتوصيل، وقد سميت بالمحظورة أو الممنوعة لأنها مكان خالي تقريبا من المستويات ولا تستقر فيها الالكترونات [4] .

ويمكن تحديدها للعينات المدروسة من خلال الشكل , حيث ان الفاصل الطاقى تعطي فكرة واضحة عن الامتصاص البصري حيث تكون العينات الزجاجية شفافة للإشعاع الذي تكون طاقته اقل من طاقة الفجوة البصرية ($vh > E_g$) وماصا للإشعاع الذي تكون طاقته اكبر منها ($vh < E_g$) [5].

يمكننا الحصول على معامل الامتصاص باستخدام العلاقة التالية [6]:

$$\alpha hv = \left(\frac{100}{T}\right) * \left(\frac{1}{d}\right) \dots \dots \dots (III.4)$$

حيث:

d : هو سمك العينة وحدته (cm).

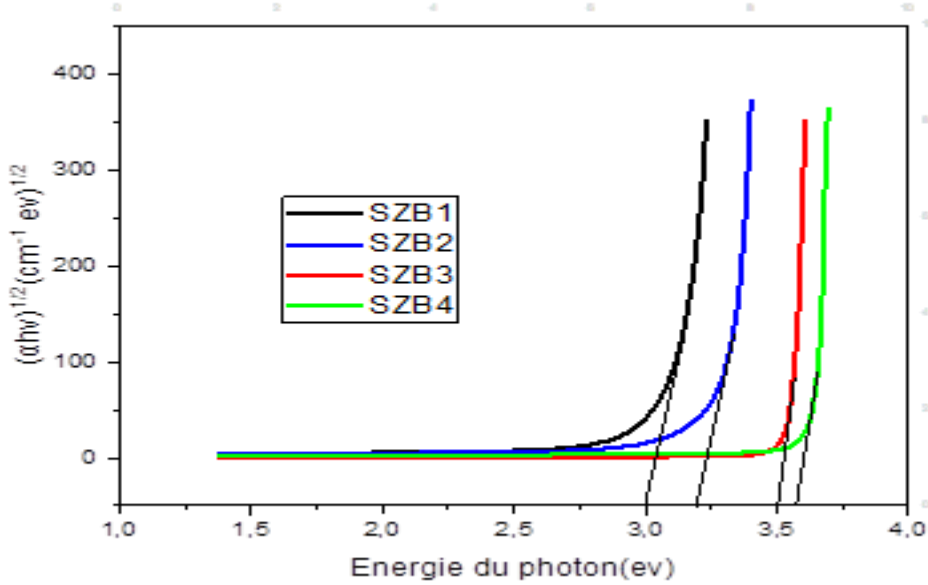
h : هو ثابت بلانك ($h=6.62*10^{-34} J.s$).

α : معامل الامتصاص وحدته (cm^{-1})

ولتحديد طاقة الفتون نطبق علاقة بلانك:

$$E_g = \frac{1241}{\lambda} \dots \dots \dots (III.5)$$

E_g : طاقة الاشعاع الكهرو مغناطيسي (ev)



الشكل (4.III): منحنى تغيرات $(\alpha hv)^{1/2}$ بدلالة طاقة الفوتون (vh) للعينات الزجاجية المدروسة.

الجدول(5.III): قيم الفاصل الطاقى وحافة الامتصاص للعينات الزجاجية المدروسة.

العينات	طاقة الفوتون Eg(ev)	طول الموجة (nm) λ
SZB1	3	414
SZB2	3.18	391
SZB3	3.5	355
SZB4	3.58	347

وفق للشكل(4.III) والجدول(5.III) :

نلاحظ انه بزيادة التركيز B_2O_3 تنخفض حافة الامتصاص وذلك بسبب لونه الذي يجعل النظام الزجاجي شفاف .

نتحصل على الفاصل الطاقى عن طريق رسم منحنى تغيرات بدلالة طاقة الفوتون ومن ثم نقوم برسم مماس للجزء الخطي ونقوم بتمديده ليقطع محور طاقة الفوتون.

نلاحظ ان عند زيادة تركيز B_2O_3 تزداد قيمة الفاصل الطاقى من 3ev الى 3.58ev وهذا بسبب ان الذرات مترابطة فيما بينها وهذا يؤدي الى زيادة أكسجين الذي يؤدي الى زيادة في الفاصل الطاقى فتصبح العينات الزجاجية المدروسة تسلك سلوك العازل في المجال المرئي وال فوق البنفسجي[2].

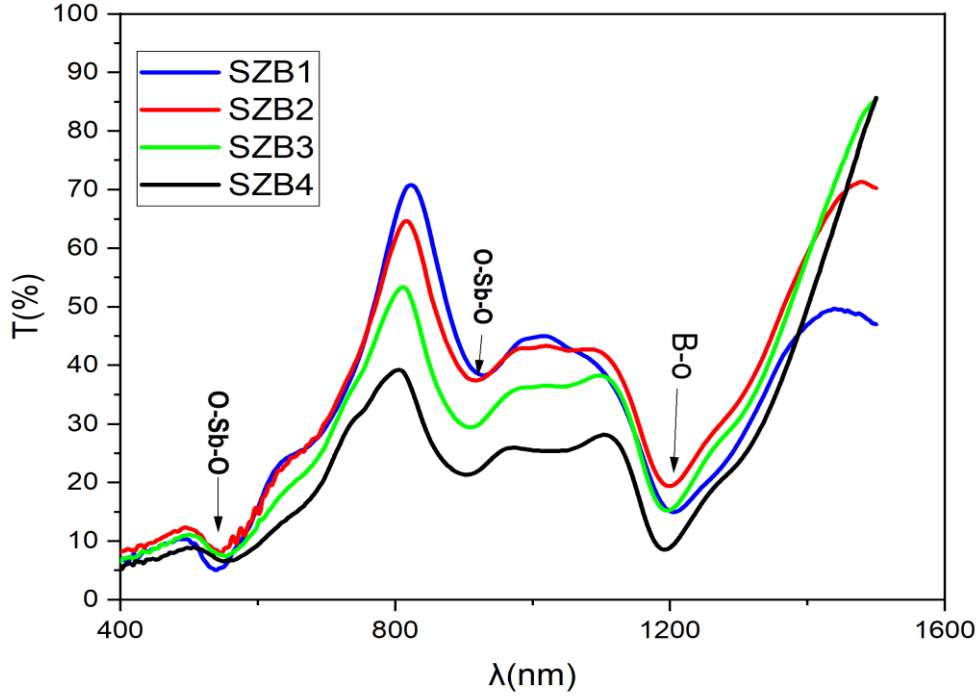
3.3.3.III. التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (ATR-FTIR) :

يعد التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء أحد التقنيات التي تسمح لنا بفهم بنية المادة المراد دراستها دون التأثير على أدائها وخصائصها البصرية، استخدم جهاز مطيافية Perkin Elmer FT-IR spectromètre للقياسات في درجة حرارة الغرفة للعينات الزجاج في مجموعة من الأطوال الموجية [4000-400nm] حيث تتراوح سمكها بين (3-1mm) النتائج المتحصل عليها موضحة في الشكل(5.III)و الشكل(6.III).

• نتائج ATR

من خلال الشكل نلاحظ ان طيف الانتقال لهذه السلسلة ثلاث عصابات امتصاص حيث تم عرضها على $1600-400cm^{-1}$ في الشكل (5.III) .

يكون اول امتصاص ضعيف بتقريب 536cm^{-1} هذا راجع الى اهتزاز مجموعات Sb_2O_3 والاهتزاز الثاني يمتد عند 900cm^{-1} لشريط الامتصاص لرابطة Sb-O-Sb ل Sb_2O_3 والثالث عند 1200cm^{-1} مخصص لتمدد وحدات BO_3 واهتزاز طبقة B-O .

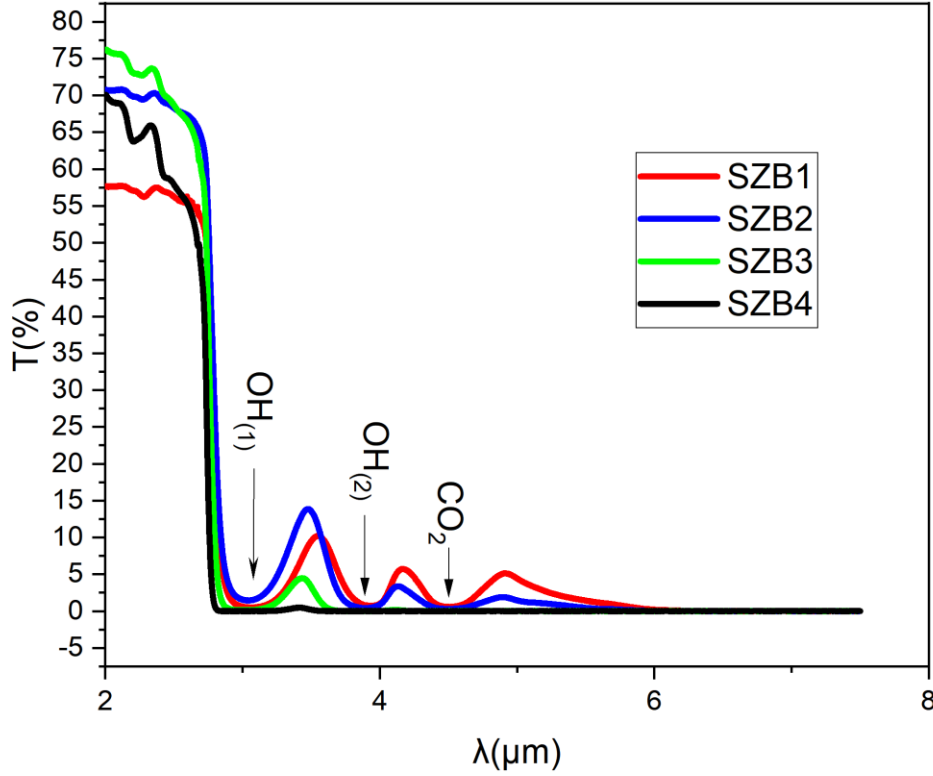


الشكل (5.III): منحنى تغيرات النفاذية T بدلالة طول الموجة λ للعينات الزجاجية المدروسة

ومن الشكل (5.III): نستنتج نوع الروابط الموجودة في النظام الزجاجي المدروس المتمثلة في الجدول التالي:

نوع الرابطة	التردد التجريبي cm^{-1}
O-Sb-O	536
O-Sb-O	900
B-o	1200

• نفاذية الأشعة تحت الحمراء IR:



الشكل (6.III): منحنى تغيرات النفاذية T بدلالة طول الموجة λ للعينات الزجاجية المدروسة .

من الشكل (6.III) نلاحظ أن:

تحتوي هذه السلسلة الزجاجية على ثلاث عصابات امتصاص حيث الأولى تمثل امتصاص منخفض عند $3\mu\text{m}$ والثانية تمثل امتصاص شديد للغاية عند $4\mu\text{m}$ حيث تتوافق هذه العصابات مع اهتزاز مجموعات الهيدروكسيل من النوع OH و يرجع ذلك الى وجود الماء الذي تمتصه المواد الخام الأولية ورطوبة الهواء أثناء التركيب الزجاجي [7] ويكون الثالث عند $4.5\mu\text{m}$ عن CO_2 الذي يأتي عادة من الغلاف الجوي لخلية القياس الطيف الضوئي.

III.4.3. الخصائص الميكانيكية:

III.4.3.1. معاملات المرونة:

تقياس معاملات المرونة E و G و L 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 (6.III) :

III.4.3.2. 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]:

$$E(\text{GPa}) = \rho V_T^2 \frac{3V_L^2 - 4V_T^2}{V_L^2 - V_T^2} \dots \dots \dots (6.III)$$

• معامل بواسن ν :

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]:

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

• معامل الحجمي K :

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

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

• معامل القص G :

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

$$G(\text{GPa}) = \rho V_T^2 \dots \dots \dots (9.III)$$

• معامل الطولي L :

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

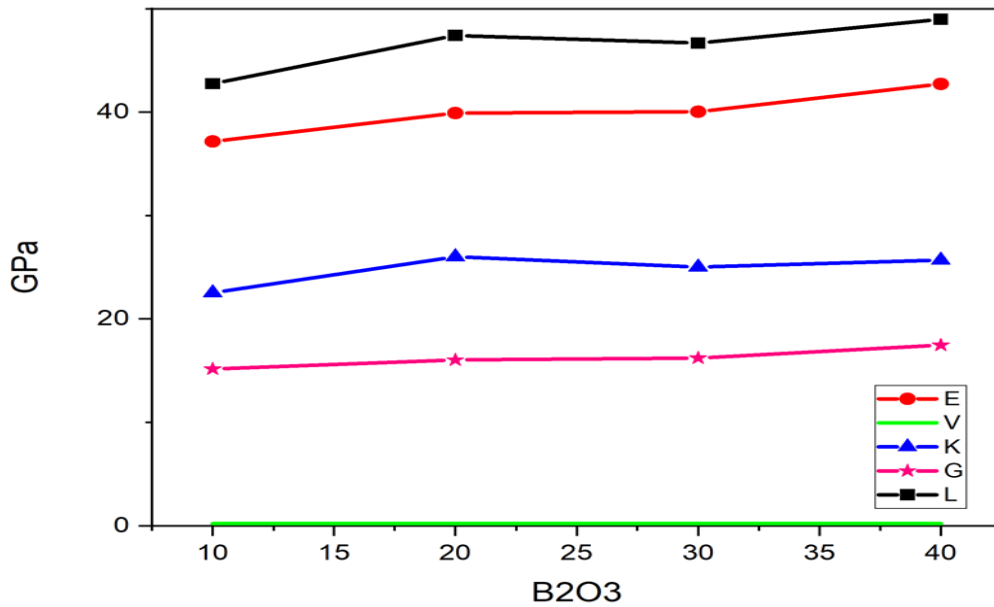
$$L(\text{GPa}) = \rho V_L^2 \dots\dots\dots(10.III)$$

حيث:

ρ: كثافة المادة Kg/m^3 .

الجدول(6.III): قيم معاملات المرونة للعينات الزجاجية المدروسة.

v(GPa)	K(GPa)	E(GPa)	G(GPa)	L(GPa)	V _T (m/S)	V _L (m/S)	ρ(Kg/m ³)	العينة
0.22	22.53	37.16	15.16	42.75	1736.6	2915.7	5029	SZB1
0.24	26.01	39.91	16.04	47.40	1823.5	3134.8	4824	SZB2
0.23	25.02	40.03	16.23	46.66	1884.6	3195.6	4570	SZB3
0.22	25.68	42.72	17.47	48.98	2020.8	3383.7	4278	SZB4



الشكل(7.III): منحنى تغيرات معاملات المرونة بدلالة تركيز B₂O₃ للعينات الزجاجية المدروسة .

وفقا للجدول (6.III) والشكل (7.III):

ترتبط قيم معامل يونغ ومعامل القص أو الانزلاق G بتركيب الزجاج المدروس. يبدو أن الزيادة في قيم معاملات المرونة بتزايد تركيز B_2O_3 خاصة معامل يونغ وهذا بسبب كثافة الروابط وعدم تغيير في بنية العينات الزجاجية [9] ونلاحظ أيضا ان قيمة معامل بواسن محصور بين [0.24-0.22] وهذا يدل على ان عينات الزجاج المدروسة تنتمي الى زجاج الاكاسيد.

بالمقارنة مع ثوابت مرونة السيليكا والتي هي $E=72\text{GPa}$, $G=30.5\text{GPa}$, $k=37\text{GPa}$, $\nu=0.17$ تمثل ثوابت مرونة زجاجنا قيم اقل منه. هناك علاقة بين نسبة بواسون وهيكل الزجاج [10]. إذا تم تشويه الزجاج بسبب استطالة أو تمدد أو ضغط الوحدات الهيكلية ، فإن نسبة بواسون قريبة من 0.25 ومن ناحية أخرى ، تكون نسبة بواسون أكبر من 0.25 ، إذا كان هناك تشوه للأيونات يتمتع زجاج الأكسيد بنسبة بواسن في النطاق من 0.17 إلى 0.3 [9].

4.III. الخلاصة:

في ختام هذا الفصل تم التعرف على الخصائص الحرارية والفيزيائية والضوئية والميكانيكية حيث وجد ان T_g للعينات الزجاجية المدروسة تزداد بتزايد تركيز B_2O_3 ، وان الكثافة والحجم المولي ينقصان بتزايد تركيز B_2O_3 ، وأيضا زيادة في النفاذية T بزيادة طول الموجة λ وبتزايد تركيز B_2O_3 ، وكذلك تناقص في حافة الامتصاص وزيادة في الفاصل الطاقى بتزايد تركيز B_2O_3 ، وأخيرا زيادة في معاملات المرونة بتزايد تركيز B_2O_3 .

المراجع

مراجع باللغة العربية :

- [4] م. عدائكة، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعمة بالكوبالت (Co)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2019.
- [5] م. سنوقة، دراسة تأثير التنغستن على الخصائص البنيوية والضوئية للزجاج ذو التركيبة-Sb₂O₃-Na₂O-WO₃، 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
- [3] 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.
- [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. Hamzaoui, Verres d'oxydes lourds à base de Sb₂O₃ 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, 199
- [10] K.H. Chang, T.H. Lee & L.G. Hwa, "Structure and elastic properties of iron phosphate glasses", Chinese.Journal.of.Physics., Vol 41 (4), 414-421 (2003)

الخاتمة العامة

الخاتمة العامة:

الهدف من هذا العمل تحضير زجاج قائم على أكسيد الأنتيموان في السلسلة الزجاجية Sb_2O_3 - B_2O_3 - ZnO في السطر الذي يحتوي على 10mol% من ZnO وكذلك دراسة خصائصه البصرية والميكانيكية.

أوضحت الدراسة في المرحلة الاولى الخصائص الحرارية ودرجات الحرارة المميزة مثل : T_g درجة حرارة الانتقال الزجاجي تزداد بتزايد تركيز B_2O_3 مما يدل على زيادة قوة وكثافة الروابط . اما بالنسبة لمعامل الاستقرار ΔT العينات مستقرة حراريا وهذا يسمح باستخدامه في شتى المجالات.

أظهرت الخصائص الفيزيائية ان 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 الانتيموان Sb . وان كثافة التعبئة تزداد والمسافة بين ذرات البور تنقص بسبب وجود O_2 بكثرة .

كشفت دراسة الخصائص الضوئية ان النفاذية T تزداد بزيادة طول الموجة λ الى ان تصل الى قيمة أعظمية تقدر % 75 مما يدل ان العينات الزجاجية شفافة، وان حافة الامتصاص λ_g تنخفض بتزايد تركيز B_2O_3 ، كما ان الفاصل الطاقى 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.

أوضحت لنا الخصائص الهيكلية نوع الروابط الموجودة في العينات الزجاجية وهي: $O - Sb - O$ و $B-O$.

وأخيرا يمكن ربط دراسة خصائص المرونة بتزايد تركيز B_2O_3 وخاصة معامل يونغ E والتي تدل على كثافة الروابط وعدم تغيير في بنية العينات الزجاجية المدروسة، وان قيمة معامل بواسن ν محصورة بين [0.22-0.24] مما يشير الى ان العينات الزجاجية تنتمي الى زجاج الاكاسيد.

المخلص :

تضمن هذا العمل دراسة نظرية وتجريبية للخصائص الميكانيكية والبصرية للسلسلة الزجاجية "Sb₂O₃-B₂O₃-10ZnO". حيث تم تحضير اربع عينات للسلسلة الزجاجية 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 $\Delta T > 100C^\circ$ ومعناه ان العينات الزجاجية المدروسة مستقرة حراريا. أما جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-VIS) ان السلسلة الزجاجية لها نفاذية عالية وهذا بعد زيادة تركيز أكسيد البور تقدر 75%، بينما الفاصل الطاقي يتراوح بين [3.58-3 eV] وكذلك جهاز الموجات فوق الصوتية اظهر زيادة معامل يونغ الى عدم تغيير في بنية العينات الزجاجية، وان قيم معامل بواسن تتراوح بين [0.24-0.22] مما يدل ان السلسلة الزجاجية تنتمي الى زجاج الاكاسيد.

الكلمات المفتاحية: السلسلة الزجاجية "Sb₂O₃-B₂O₃-10ZnO"، العينات الزجاجية، أكسيد

البور، التفاضل الماسح (DSC)، مطيافية (UV-VIS)، موجات فوق الصوتية

Résumé :

Ce travail résumé une étude théorique et expérimentale des propriétés mécaniques et optiques du série vitreux « Sb₂O₃-B₂O₃-10ZnO », où quatre échantillons ont été préparés, en suivant plusieurs étapes : pesée des produits chimiques utilisés, puis chauffage, ensuite traitement thermique, et enfin l'étape de polissage. L'analyse par (DSC) a montré que la température de transition vitreuse augmente, ce qui signifie la force des liaisons et la densité, et que $\Delta T > 100C^\circ$, ce qui signifie que les échantillons de verre étudiés sont thermiquement stables. L'analyse par spectroscopie (UV-VIS) de la série des verres montre une transmittance élevée après augmentation de la concentration d'oxyde de bore estimée à 75 %, alors que l'intervalle d'énergie est compris entre [3,58-3 eV]. Ainsi que l'ultrason a montré une augmentation du module de Young et aucun changement dans la structure des échantillons de verre, et que les valeurs du module de Poisson variaient entre [0,22-0,24], ce qui indique que la série de verre appartient aux verres oxydes.

Mots clés : série de verres "Sb₂O₃-B₂O₃-10ZnO", échantillons de verre, oxyde de borosilicate, (DSC), spectroscopie (UV-VIS), ultrasons