

جامعة قاصدي مرباح ورقلة
كلية الرياضيات وعلوم المادة
قسم الفيزياء

رقم الترتيب :

الرقم التسلسلي :



مذكرة

ماستر أكاديمي

مجال : علوم المادة

فرع : فيزياء

التخصص : فيزياء المواد

من إعداد الطالب: عرباوي محمد الصالح

بعنوان :

نمذجة التبادل الايوني في الزجاج

نوقشت يوم 01 / 06 / 2016.

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

| | | | |
|--------|-------------|----------------------|------------------|
| رئيسا | جامعة ورقلة | أستاذ التعليم العالي | عيادي كمال الدين |
| مناقشا | جامعة ورقلة | أستاذ محاضر أ | غرياني رشيد |
| مشرفا | جامعة ورقلة | أستاذ محاضر ب | بن طويلة عمر |

الموسم الجامعي 2015 / 2016

شكر وتقدير

بداية أشكر الله سبحانه و تعالى على توفيقى فى إنجاز هذا العمل المتواضع كما أتقدم بالشكر الجزيل إالى والدى الكرىمىن الذىن كانوا دعما لنا فى تربيتنا وتعلیمنا من أجل سمو بأمتنا وديننا ووطننا إالى مصاف الرقى والازدهار والتطور وبعد أتقدم بشكرى الخالص وفائق تقديرى إالى الأستاذ المشرف الدكتور بن طویلة عمار على مجهوداته التى بذلها معى وكذا نصائحه وتوجيهاته القیمة طوال مشوارى فى إعداد المذكرة كما لا أنسى شكرى الجزيل لأعضاء لجنة المناقشة كما أتقدم بالشكر والعرفان لكل أساتذة الفیزياء الذىن كانوا دعما لرصيدنا العلمى والمعرفى وأنه لمن دواعى السرور أن أتقدم بشكرى الخالص لكل أستاذ رافقنى فى مسيرتى الدراسیة ، وفى الأخير أتقدم بشكرى الخالص لكل من ساعدنى فى عملى هذا حتى ولو بإبتسامة وجهتنى لصواب.

إهداء

إلى من لا يمكن للكلمات ان توفي حقهما إلى من أوصى الله بطاعتها وحسن برهما إلى والدي
العزیزین حفظهم الله لي

إلى التي هي وردا في الدار وزهر الليل والنهار، إلى التي مهما عمري طال بدعائها يرتاح البال
وأيامي خير شلال من رضاها

أمي الحنونة

إلى من قلبي يهواه، أولى كلماتي ناداه، ويومي يحلو حين أراه، إلى قدوتي في الحياة

أبي العزيز

إلى من هم زينة الحياة حولي في كل الأوقات وكنزي أغلى الأيقونات إخوتي وأختي الأعزاء كل بإسمه

إلى أخي الغالي وزوجته والكتكوت الصغير أكرم حفظهم الله

إلى أساتذتنا الكرام وأستاذنا المحترم الدكتور بن طويلة عمار الذين هم درعا واقيا وسند دعما للبحث
العلمي والتكنولوجي في وطننا الغالي حفظهم الله وأنار دربهم وسدد خطاهم إلى ما فيه خير البلاد
والعباد في تشييد وتطوير الصرح العلمي والمعرفي.

إلى زملائي وزميلاتي الطلبة الذين رافقونا في مشوارنا الدراسي وفقهم الله.

الفهرس

قائمة الأشكال

قائمة الجداول

مقدمة عامة

01

الفصل الأول: الزجاج

03

مقدمة الفصل الأول

03

1.1. تاريخ الزجاج

04

2.1. حالات المادة

05

3.1. الحالة الزجاجية *états vitreux*

06

4.1. تعريف الزجاج

06

5.1. بنية الزجاج

06

6.1. بنية الزجاج البسيط

07

1.6.1. نموذج غولد سميث *Goldsmith*

07

2.6.1. نموذج *Zachariazen*

08

7.1. بنية الزجاج المركب

08

1.7.1. الأكاسيد المشكلة للبنية الزجاجية (*les oxydes formateurs*)

08

2.7.1. الأكاسيد المغيرة في الشبكة الزجاجية (*les oxydes modificateurs*)

08

3.7.1. الأكاسيد الوسيطة (*intermédiaires les oxydes*)

09

8.1. أنواع الزجاج

09

1.8.1. الزجاج الأكسيدي (*Les verres d'oxydes*)

09

2.8.1. الزجاج الهالوجيني (*Les verres d'halogénures*)

09

3.8.1. الزجاج الكالكوجيني (*Les verres de chalcogénures*)

10

4.8.1. الزجاج لبعض الأملاح و المركبات العضوية

10

9.1. خواص الزجاج

10

1.9.1. الخواص البصرية

11

2.9.1. الخواص الكهربائية

| | |
|----|--------------------------------------|
| 11 | 3.9.1. الخواص الميكانيكية |
| 11 | 4.9.1. الخواص الحرارية |
| 11 | 1.4.9.1. التوصيل الحراري |
| 11 | 2.4.9.1. الكثافة |
| 11 | 3.4.9.1. اللزوجة |
| 12 | 4.4.9.1. البقاء الكيميائي |
| 12 | 5.4.9.1. السلوك الترموديناميكي لزجاج |
| 12 | خاتمة الفصل الأول |

الفصل الثاني: التبادل الايوني في الزجاج

| | |
|----|--|
| 13 | مقدمة |
| 13 | 1.2. لمحة تاريخية |
| 14 | 2.2. الموجه البصري |
| 15 | 3.2. دراسة التبادل الايوني بين العينة الزجاجية والمغسطس الملحي |
| 17 | أ - الحالة العابرة |
| 17 | ب - الحالة المستقرة |
| 18 | 2.3.2. التبادل الايوني داخل العينة |
| 18 | 1.2.3.2. التبادل الايوني في غياب الحقل الكهربائي |
| 22 | 2.2.3.2. التبادل الايوني في وجود الحقل الكهربائي |
| 23 | 4.2. تأثير التبادل الايوني على الخصائص البصرية |
| 24 | 5.2. التبادل الايوني من اجل الموجهات البصرية |
| 25 | 6.2. التبادل الايوني من اجل تقوية الزجاج |
| 26 | الخاتمة |

الفصل الثالث: نمذجة التبادل الايوني في الزجاج

| | |
|----|------------------|
| 27 | مقدمة |
| 27 | 1.3. وصف النموذج |

| | |
|----|--|
| 29 | 2.3. نتائج النمذجة |
| 29 | 1.2.3. حالة غياب الحقل الخارجي |
| 29 | 2.2.3. تأثير تغير معامل الانتشار على التركيز |
| 30 | 3.2.3. تأثير تغير الزمن على التركيز |
| 31 | 3.3. بيان قرينة الانكسار |
| 33 | 1.3.3. حالة وجود الحقل الخارجي |
| 34 | 4.3. مصداقية البرنامج |
| 34 | 1.4.3. حالة غياب الحقل الكهربائي |
| 36 | 2.4.3. حالة وجود الحقل الكهربائي |
| 38 | خاتمة |
| 39 | خاتمة عامة |

قائمة الأشكال والجداول

قائمة الأشكال:

| الفصل الأول | |
|--------------|--|
| 6 | شكل 1.1: ظاهرة الانتقال الزجاجي. |
| 6 | شكل 2.1: (يمثل مجال إستقرار متعددات الوجوه بعدد تناسقي معين |
| 8 | شكل 3.1: يظهر الأكاسيد الوسيطية |
| 10 | شكل 4.1: مجال شفافية مختلف أنواع الزجاج. |
| الفصل الثاني | |
| 19 | شكل 2.2: التبادل الايوني في غياب الحقل الكهربائي |
| 23 | شكل 3.2: التبادل الايوني بوجود حقل كهربائي |
| الفصل الثالث | |
| 32 | شكل 3.3: بيان قرينة الانكسار |
| 33 | شكل 4.3: تأثير الزمن على قرينة الانكسار |
| 34 | شكل 5.3: تأثير الحقل الكهربائي الخارجي على التركيز |
| 35 | شكل 6.3: تأثير الزمن على قرينة الانكسار |
| 36 | شكل 7.3: تأثير الزمن على قرينة الانكسار |
| 37 | شكل 8.3: تأثير الزمن على قرينة الانكسار |
| 37 | شكل 9.3: تأثير الزمن على قرينة الانكسار |

قائمة الجداول:

| الفصل الرابع | |
|--------------|---|
| 14 | جدول 1.2: بعض انواع الزجاج المستعملة في التبادل الايوني |
| 24 | جدول 2.2: نصف قطر واستقطابية بعض الايونات |
| 25 | جدول 3.2: بعض نتائج التبادل الايوني |

مقدمة عامة

يعتبر الزجاج من المواد المهمة في عالمنا، حيث أخذ إهتماما كبيرا خاصة في المجال العلمي والتقني و هو أكثر مادة أستعملت في شتى المجالات منذ زمن قديم فكان يتم استخدامه في صناعة الأواني الزجاجية والحلي، منذ ذلك الحين و الزجاج يعتبر أساس العديد من الصناعات في مختلف المجالات وقد ظهرت بشكل واسع في الحياة المعاصرة فهو يستخدم في مختلف التركيبات الضوئية والطبية والعلمية والصناعية، فمثلا زجاج السيليكا ونظرا لشفافيته العالية في المجال المرئي، فهو يستخدم لنقل الإشارات لمسافات بعيدة دون توهينها، و في وقتنا الحالي وبسبب التغيير والتعديل في التركيب الكيميائي وفي عمليات التشكيل أصبح للزجاج تكنولوجيا عالية جعلت منه منتجا لا يمكن الاستغناء عنه في أي مجال يعتبر الزجاج جسم صلب لا بلوري ولكي نبسط الطبيعة والخصائص البنوية لنموذج زجاج نقوم بدراسة التبادل الايوني في الزجاج ومدى تأثيره على الخصائص البصرية والميك

مقدمة:

يعتبر الزجاج من المواد المهمة حيث أخذ اهتماما كبيرا في المجال العلمي والتقني لفترة طويلة لأن الزجاج يكتسب عدة هياكل فيكون على شكل سائل وذلك تحت درجات الحرارة المرتفعة وهذا ما يسمح بتغيير خصائصه وتنوعها، إلا أن تطبيق العلم لتحسين الزجاج و العمل على تطويره أخذ وقت طويل حيثعمل التطبيقات الجديدة على تحسين بنية الزجاج هذا ما يزيد من تطوره التكنولوجي في مختلف المجالات و بإنتاج ضخم في الألياف البصرية والطلاء،إن صناعة الزجاج تغطي كثيرمن التطبيقات في العديد من التخصصات تشمل الكيمياء ، الميكانيك والبصريات[1] .

1.1 . لمحة تاريخية:

عبرتطور الإنسانية منذ العصر الحجري عرف الزجاج حيث استخدم حجر السبع الطبيعي البنية لتشكيل أدوات القطع والسهام والمرايا، فكانت بلاد الشام بلاد لا ينافسها أي مكان في مضمار مساهمتها الأصيلة في اكتشاف تقنيات الزجاج وتطويرها، ويعتقد المؤرخ بليني الكبيران اكتشاف الزجاج يؤول إلى المصادفة حين استخدم تجار فينيقيون حجارة النطرون مساند لقدر لطهي طعامهم على شاطئ عكا الغني بالرمال، و بفعل نار الموقد تفاعلت حجارة النطرون مع الرمال السيليسية وتكونت مادة زجاجية شافة وقد عثر عالم الآثار الفرنسي " كلود شيفر" في رأس شمرا (أوغاريت) في سورية على خزرات وأسطوانات زجاجية وخاتم من زجاج أزرق ترجع إلى الألف الثاني ق.م. ويؤكد بعض المؤرخين أن صناعة الزجاج بدأت في بلاد الشام وانتقلت إلى مصر على يد بعض الصناع الذين اصطحبهم "تحوتمس" الثالث بعد غزو سورية.

وقد نقل التجار الفينيقيون زجاج صيدا وصور إلى أنحاء مختلفة من العالم القديم واستمرت هذه التجارة رائجة حتى العهد الروماني. واشتهرت الاسكندرية في القرن الأول الميلادي بصناعة الزجاج الشفاف، لقد كانت معظم غنيمة روما بعد انتصارها على كليوباترا عام 31م من الزجاج. وكان العالم الإسلامي يهتم بصناعة الزجاج وخاصة في بلاد الشام ومصر و اسيا الوسطى والمغرب العربي. واشتهرت دمشق بصناعة الأواني الزجاجية والمذهبة والمنقوشة بكتابات وآيات قرآنية ما تزال متاحف العالم تحتفظ بكثير منها لقد انتقل هذا الفن إلى أوروبا مع الحروب الصليبية بين القرنين 11 و13م، واشتهرت في إيطاليا بين بيزا وجنوة والبندقية وفلورنسا.

ومايزال الزجاج المنتج من جزيرة مورانو يحتل مكانة رائدة في العالم ويعد الكتاب الذي ألفه عالم فلورنسا "أنتونيو نيري" سنة 1612م أول كتاب علمي يبحث في فن صناعة الزجاج واستخدام أكاسيد الرصاص في صناعته، وقد طور الإنكليزي "رافنسكروفت" فن صناعة الزجاج البلوري (الكريستال)، وعمل الفرنسيون على تطوير تقنيات صب الزجاج ودرفلته لإنتاج زجاج المرايا التي زين بها قصر فرساي ومع تطوير أفران صهر الزجاج من قبل الأخوة "سيمنس" ، وطريقة "سولفي" لتصنيع الصودا وظهور آلات تشكيل الزجاج وصبه ونفخه في القرن التاسع عشر تبدلت حال الزجاج من حرفة إلى صناعة. وكان لتطور العلوم والبصريات والتضافر بين الزجاج وزيادة الطلب عليه وتحسين مواصفاته الدور البارز في تحويل الزجاج من حرفة إلى علم. تجدر الإشارة إلى أعمال "غينان وفروغوفر في مجال تحسين تجانس الزجاج، وأعمال "شوت" و "أب وزايس" في مجال تنوع الزجاج

البصري وربط خواصه بالتركيب الكيميائي. ويعد تأسيس قسم تكنولوجيا الزجاج في جامعة " شيفيلد" بريطانيا عام 1916 تكريماً لعلم وتقانة الزجاج عالمياً ولتعاون تاريخ الزجاج والصناعة للاستفادة من نتائج البحوث في صناعة الزجاج وتطبيقاته [2] .

2.1. حالات المادة:

للمادة أربع حالات صلبة ،سائلة،غازية والحالة الرابعة هي بلازمية.

1.2.1. الحالة السائلة:

تكون جزيئات المادة في الجسم السائل قريبة من بعضها البعض و أكثر حركة و هذا ما يفسر قابلية السوائل للجريان واتخاذ شكل الإناء الذي يحويها [3] .

2.2.1. الحالة الغازية:

تكون جزيئات متباعدة جداً عن بعضها البعض ، فهي تتحرك في كل الاتجاهات مما يفسر توسع الغاز في كامل الفضاء الذي يحيط به [3] .

3.2.1. الحالة البلازمية:

حالة مادية رابعة ، و هي عبارة عن وسط غازي متأين يحوي عدداً كبيراً و كافياً من الجسيمات المشحونة سلبياً والمشحونة إيجابياً والجسيمات المحايدة [3] .

4.2.1. الحالة الصلبة :

تكون جزيئات المادة في الجسم الصلب مترابطة و متقاربة جداً وهي عملياً شبه ساكنة مما يجعل للأجسام الصلبة شكلاً خاصاً ولها قسمين [3] .

1. المواد الصلبة المتبلورة (crystalline):

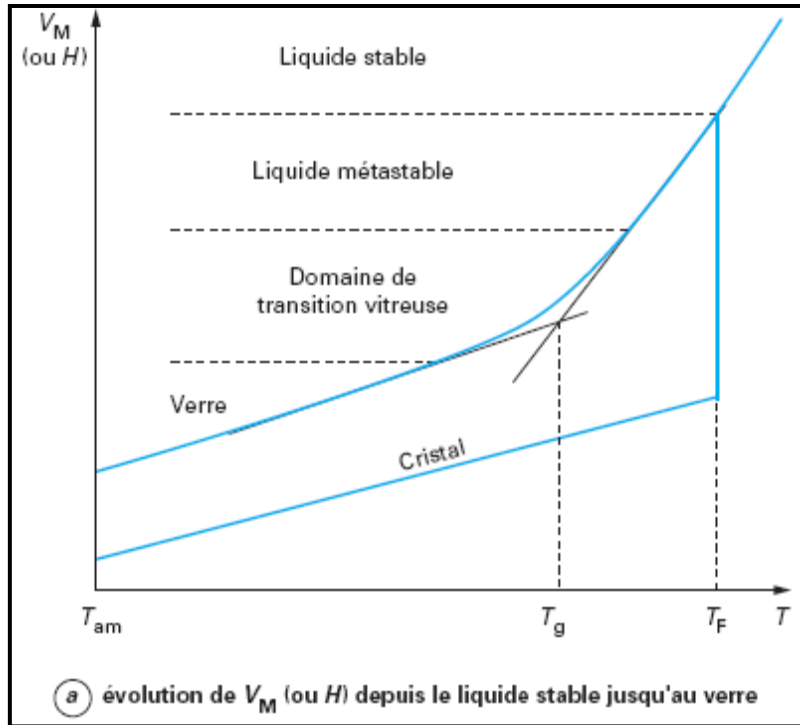
تكون ذراتها منتظمة بشكل دوري تملك نوعاً من التماثل تكون تكرر لخلية وحدة و تحتفظ البلورة التامة بهذه الدورية في أبعادها الثلاثة إلى المالا نهائية لكل محور.

ب.المواد الصلبة الغير المتبلورة(amorphes):

تكون ذراتها بشكل عشوائي بحيث لا يكون لها خلية وحدة تتكرر و تعتبر السوائل و منصهرات المعادن البلورية مواد عشوائية الترتيب الذري مثل الكربون و الزجاج ، عند إخضاع الزجاج لتحليل حراري تبائي فإنه يظهر تحولا خاصا يميزه عن باقي المواد اللامتبلورة ، يحدث ذلك عند درجة حرارية معينة تدعى درجة حرارة الإنتقال الزجاجي .

3.1. الحالة الزجاجية:

عندما نبرد منصهر زجاجي لتركيب بلوري عشوائي يحدث له تقلص (shrinkage) أي تناقص في الحجم مع إنخفاض درجة الحرارة أي أن الزجاج السائليكون في درجة حرارة أكبر من درجة حرارة الإنصهار عندما يتعرض الى درجة حرارة منخفضة فإن الذرات تفقد طاقتها وتتصلب حيث تكون خليط (صلب- سائل) لكنه يحمل صفات السائل و مع إنخفاض درجة الحرارة يثبت الحجم و عندها تسمى درجة الحرارة بدرجة حرارة الإنتقال الزجاجي T_g [6].



يمثل ظاهرة الانتقال الزجاجي (1-1) الشكل:

4.1. تعريف الزجاج:

الزجاج هو جسم صلب لا بلوري يتمتع بظاهرة الإنتقال إلى الحالة الزجاجية.

5.1. بنية الزجاج:

لقد وضعت عدة فرضيات من أجل دراسة بنية الزجاج ومن بينها النظرية البلورية ومبدأها أن الزجاج يتشكل من مجموعة من المجالات الذرية الصغيرة والمرتبطة تدعى بالبلورات أما النظرية الثانية التي وضعت من طرف Zachariazen سنة 1932 م تحث على عدم وجود مجالات ذرية مرتبة تعتمد بنية الزجاج على طبيعة و نسبة الأكاسيد المكونة له ،وهكذا فإنه ينقسم إلى قسمين [6] .

6.1. البنية البسيطة:

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

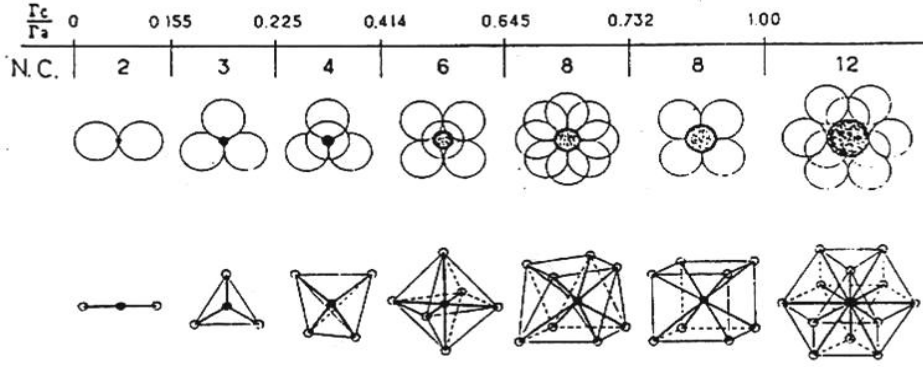
الزجاج السيلكا المكون من جزيء SiO_2

الزجاج الفوسفات P_2O_5

الزجاج المكون من البورات B_2O_3

1.6.1. نموذج غولد سميث:

ثلاثة شوارد سالبة A ذات نصف قطر $RA=1$ تتربط مشكلة مثلث تتوسطها شاردة موجبة ذات نصف قطر $RC=0.155$ ، و تكتب الصيغة الكيميائية في هذه الحالة CA_3 و هو عبارة عن شكل ثلاثي السطوح و النسبة $RC / RA=0.155$ إذا كانت الشاردة السالبة لها نصف قطر RC كبير جدا، فإن النسبة الموافقة لهذا النسق تكون في حدود 0.225 وهي الحالة الأقرب إلى الاستقرار لهذه البنية توافق الصيغة الكيميائية CA_4 وهي عبارة عن شكل رباعي السطوح أما إذا كانت النسبة ذات القيمة $RC / RA=0.414$ فيكون الشكل عبارة عن ثماني أوجه ،يوضح الشكل المقابل مجالات استقرار متعددات السطوح تبعا لقيمة النسبة بين نصفي قطري الشاردين السالبة والموجبة [6].



الشكل (1-2) يمثل مجال إستقرار متعددات الوجوه بعدد تناسقي معين

2.6.1. نموذج Zachariazen:

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

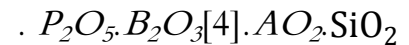
- تتشارك متعددات الأوجه في الرؤوس ولا يمكن لها الإشتراك في الأوجه .
- على الأقل ثلاثة رؤوس لكل متعدد أوجه تكون مشتركة مع متعددات سطوح أخرى.
- لكل ذرة أكسجين لها أن ترتبط بشارذتين موجبتين على أكثر .

7.1. البنية المركبة للزجاج:

الزجاج المركب هوزجاج يتشكل من أكسيدين فأكثر من الأكاسيد ولقد تصنف هذه الأكاسيد من حيث وظائفها في الشبكة الزجاجية إلى ما يلي :

1.7.1. الأكاسيد المشكلة للشبكة في بنية الزجاج:

هي الأكاسيد التي تشكل البنية القاعدية للشبكة الزجاجية و تصنف هذه الأكاسيد من حيث بنيتها الفراغية كما تتميز الأكاسيد المشكلة بطاقة ربطها الكبيرة ودرجة حرارة ذوبان عالية جدا، إذا تفوق 1700°C في حالة زجاج السيليسالني ومنها

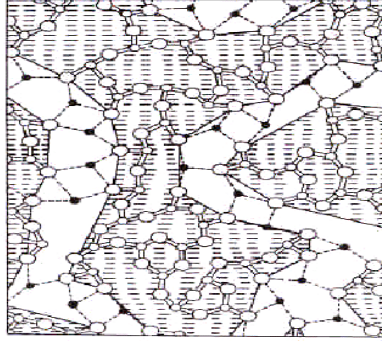


2.7.1. الأكاسيد المغيرة لبنية الزجاج :

هي عبارة عن أكاسيد نضيفها لتكبيبة الزجاج الأولية فتحدث تغيرا في بنية شبكته الزجاجية وذلك للحصول على خصائص فيزيوكيميائية و تستعمل عادة كأكاسيد مغيرة مثل أكاسيد العناصر القلوية والقلوية الترابية وتكون صيغتها الكيميائية من الشكل A_2O مثل (Na_2O, Li_2O, K_2O) أو تكون لها الصيغة الكيميائية AO مثل CaO [4].

3.7.1. الأكاسيد الوسيطة:

هي أكاسيد مزدوجة الوظيفة إما كأكاسيد مشكلة أو كأكاسيد مغيرة، وذلك على حسب تركيبة الزجاج المضافة إليه ومن أهمها أكسيد الألمنيوم، التي تنتمي وفق التركيب الكيمياوي للزجاج إلى إحدى الفئتين السابقتين مثل $TiO_2, CdO, ZnO, PbO, Al_2O_3$ فتعمل هذه الأكاسيد الرابطة على إستقرار الشبكة الزجاجية بمنحها خاصية عدم التغير والذوبان [4].



الشكل (3-1) يظهر الأكاسيد الوسيطة

8.1. أنواع الزجاج:

للزجاج أربع أنواع الزجاج الأكسيدي (Les verres d'oxydes)، الزجاج الهالوجيني

(Les verres d'halogénures) والزجاج الكالكوجيني، زجاج بعض الأملاح و المركبات [1].

1.8.1. الزجاج الأكسيدي (Les verres d'oxydes) :

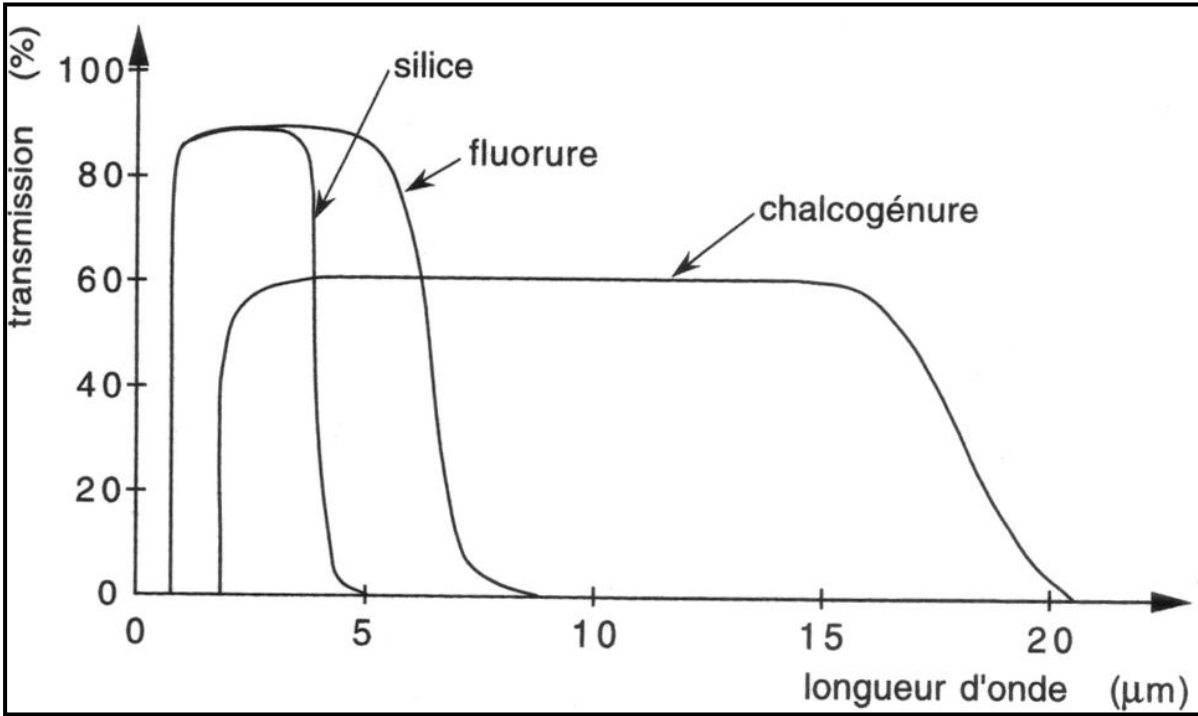
و له عدة أنواع زجاج أكسيد الجرمانيوم زجاج أكسيد السيليسيوم زجاج أكسيد البور زجاج أكسيد الفوسفور، يتميز هذا النوع بخصائص ترموميكانيكية ممتازة و يستعمل لصناعة الألياف الزجاجية البصرية و بعض أنواع زجاج اللحام مع المعادن و يستعمل في تطبيقات زجاج الليزر لأغراض الإندماج النووي [1] .

2.8.1. الزجاج الهالوجيني:

تشكل بعض مركبات الفلوريدات أنواعا من الزجاج اللاعضوي و هي ذات أهمية تجارية خاصة نظرا لنفوذيتها للأشعة تحت الحمراء ولإستخدامها في الألياف البصرية للإتصالات [1] .

3.8.1. زجاج العناصر الكالكوجينية:

تعد بعض العناصر الكالكوجينية مثل الكبريت و السيلينيوم و التبلور و خلائطها أساس زجاج الكالكوجينات الذي يتميز بشفافيته للأشعة تحت الحمراء كما يستخدم نوافذ لهذه الأشعة وتتميز جزيئاته بروابط كيميائية متكافئة وقرينة إنكسار خطي أكبر من [2].



شكل (1-4): مجال شفافية مختلف أنواع الزجاج

4.8.1. زجاج بعض الأملاح أو المركبات العضوية:

يمكن الإشارة إلى أن مصهور خلائط بعض الأملاح مثل نترات البوتاسيوم ونترات الكالسيوم تتصلب على شكل مادة زجاجية كما يمكن تحويل كل من الإيثانول بروبييل الغليكول الغليسرين و الغلوكوز بالتبريد الى بنية زجاجية [2] .

9.1. خواص الزجاج:

1.9.1. الخواص البصرية:

يتحكم تفاعل الضوء مع الزجاج في معظم خواصه البصرية في قرينة الانكسار n وفي سرعة انتشار الضوء في الزجاج, $n = c/v$ (حيث c سرعة الانتشار في الخلاء و v سرعة الانتشار في الزجاج) وتعتبر الشفافية أو النفوذية (transmission) عن امتصاص الضوء في الزجاج وانعكاس بعضه على سطحه [3] .

2.9.1. الخواص الكهربائية :

الزجاج رديء التوصيل للكهرباء في درجات الحرارة العادية ويعد في هذه الناحية من المواد العازلة وتختلف مقاومة الزجاج للكهرباء باختلاف تراكيبه ولزجاج السيليكين خواص كهربائية ممتازة و تقل مقاومة الزجاج التيار الكهربائي بارتفاع درجة الحرارة كما أن السطح الخشن لزجاج يقلل من مقاومة التيار [3] .

3.9.1. الخواص الميكانيكية :

في درجة حرارة عادية تختلف عن درجة حرارة الانتقال الى الحالة الزجاجية T_g يسلك الزجاج سلوك جسم صلب مرن مثالي تقريبا 'وتحت تأثير إجهاد متزايد' يتناسب تشوه الزجاج خطيا مع الاجهاد حتى الإنهيار الذي يحصل من دون إنذار أما عند درجة الحرارة القريبة T_g من فإن الزجاج يظهر خاصية المرونة [3] .

4.9.1. الخواص الحرارية :

1.4.9.1. التوصيل الحراري :

للزجاج توصيل حراري ضعيف حيث نجد معدل سريان الحرارة في الزجاج أقل من بقية المعادن مقارنة ،أي مهما تغير تركيب الزجاج فإن التوصيل الحراري لن يتغير كثيرا [5] .

2.4.9.1. الكثافة :

تمثل كثافة الزجاج تجاريا وزن المتر المكعب بالكيلوغرامات وتعين بحاصل قسمة الكتلة على الحجم فتقدر كثافة الزجاج الصودا 2.4. والزجاج المتعادل 2.3 والزجاج الحراري 2.2 [5] .

3.4.9.1. اللزوجة :

تعد اللزوجة من أهم الخواص التي تتحكم بسلوك الزجاج أثناء مراحل الإنصهار والتشكيل والمعالجة الحرارية تتعلق اللزوجة الزجاج خصوصا بالتركيب الكيميائي ودرجة الحرارة [5] .

4.4.9.1. البقاء الكيميائي:

البقاء الكيميائي للزجاج هو مفهوم يعبر عن مدى مقاومة الزجاج للتآكل الناتج عن تعرضه للمحاليل المائية كالأحماض وورطوبة الجو والعوامل الكيميائية بصفة عامة ويتميز الزجاج السيليكاتي بمقاومة أكبر لهذه العوامل نظرا لقوة الروابط بين جزيئاته [5] .

5.4.9.1. السلوك الترموديناميكي للزجاج:

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

خاتمة:

يملك الزجاج مكانة مرموقة في الحياة اليومية بفضل خصائصه الفريدة ، كمرشح إصطفائي للضوء و حاجز حراري ومقاوم للتآكل ومادة هندسية هذا ما شجع على تطوير الأنواع الجديدة من الزجاج و وإستكشاف تقنيات جديدة مثل زجاج الكالوجينات ،زجاج نصف ناقل ،زجاج الليزر فإن صناعة الزجاج تصنف ضمن صناعات المستقبل ، ولا يتسع المجال إلا للإشارة إلى أبرز التطبيقات المستقبلية مثل الزجاج المشع لمعالجة الأورام ،الزجاج لتخزين النفايات النووية الزجاج القابل للإنحلال كأسمدة زراعية ، الزجاج في الهندسة المدنية .

مقدمة

تعتمد كل التقنيات المستعملة في صناعة الموجهات البصرية المستوية على تقنية إنشاء طبقة بقرينة انكسار أعلى من قرنية العينة الزجاجية الأصلية، ومن أشهر هذه التقنيات تقنية التبادل الأيوني، إذ يجري تبادل أيوني بين عينة زجاجية ومصهور ملحي مناسب لها؛ حيث تستغل في هذه التقنية خصائص الأيونات المتبادلة من أجل رفع قرنية الانكسار.

ندرس في هذا الفصل هذه التقنية بإعطاء لمحة تاريخية عنها، ثم شرح ظاهرة التبادل الأيوني ومدى تأثيرها على قرنية انكسار الزجاج، مبينين في ذلك خصائص الأيونات المتبادلة. بعدئذ نعرض بعض أنواع الزجاج المستعملة في التبادل الأيوني وبعض نتائج التبادل لباحثين مختلفين، وأخيرا نقوم بدراسة ظاهرة التبادل الأيوني ودورها في تقوية الزجاج.

1.2. لمحة تاريخية:

تعتبر تقنية التبادل الأيوني تقنية عريقة، إذ يعود استعمالها إلى القرن السادس بعد الميلاد. حيث استعملتها المصريون القدامى في تلوين الزجاج المعد للزينة، وكذا الأندلسيون في القرن التاسع بعد الميلاد لتلوين زجاج نوافذ القصور والبيوت الضخمة، فاستعملوا لذلك الفضة، إذ يضعونها على الزجاج المراد تلوين ثم يسخن بعد ذلك، فتلج بعض ذرات الفضة في الزجاج فتكسبه تدرجا لونها أسعرا.

أول تطبيق صناعي لهذه التقنية كان سنة 1913م، حيث استعملت هذه التقنية بهدف رفع المقاومة الميكانيكية للزجاج بواسطة السقاية الكيميائية، وقد قام "shaulze" من السنة نفسها بوصف السقاية الكيميائية كما يلي:

تغمس العينة الزجاجية المراد معالجتها المحتوية على نسبة مهمة من أيونات الصوديوم في مغطس من الملح ذائب يحتوي أيونات كالبوتاسيوم. فيتم تحت تأثير تدرج التركيز تبادل أيوني بين الصوديوم والبوتاسيوم؛ فتحل أيونات البوتاسيوم الأكبر مقاسا محل أيونات الصوديوم الأقل مقاسا، يؤدي ذلك إلى توليد إجهاد كبسي سطحي يعمل على رفع المقاومة الميكانيكية. [3]

الجدول (2. 1): بعض أنواع الزجاج المستعملة في التبادل الأيوني [2]

| اسم الزجاج السيليكاتي القلوي | | | | | | | الأكاسيد المكونة له بنسبة مئوية وزنية (%W) |
|-------------------------------------|--------------|-------------------------|------------|----------------|-----------------------|--------------------|--|
| Special alumo-boro-silicate (%Mol). | Corning 0211 | Corning B1664 | Schott BK7 | Fisher Premium | Schott B 270 | Chance Proper Gold | |
| 37.5 | 65 | 68.3 | 70.36 | 72.2 | 73.49 | 73.55 | SiO ₂ |
| 25 | 7 | 9.9 | 9.55 | 14.3 | 2.61 | 13.86 | Na ₂ O |
| | 7 | 8 | 7.05 | 1.2 | 12.65 | 0.28 | K ₂ O |
| | | | 0.31 | 6.4 | 6.65 | 6.07 | CaO |
| | | | 0.01 | 1.2 | 2.30 | 3.92 | MgO |
| 12.5 | 9 | 11.1 | 11.36 | | | | B ₂ O ₃ |
| 25 | 2 | | 0.28 | 1.2 | 2.0 | 1.73 | Al ₂ O ₃ |
| | | 2.4 | 0.43 | | | | BaO |
| | | | 0.05 | | | 0.43 | SO ₃ |
| | | | 0.01 | | | 0.08 | Fe ₂ O ₃ |
| | 7 | | | | | | ZnO |
| | 3 | | | | | | TiO ₃ |
| | | 3 | 0.60 | 3.5 | | 0.08 | أكاسيد أخرى |
| 1.5100 | 1.522 | 1.5152 = 628.5 nm)Λ(| 1.5150 | 1.512 | 1.5202 = 780 nm)Λ(| 1.5102 | قرينة الانكسار من أجل λ(= 633 nm) |

2.2 الموجة البصري المحضر بتقنية التبادل الأيوني

تؤدي عملية التبادل الأيوني إلى إنشاء طبقة سطحية بقرينة انكسار أعلى من قرينة انكسار العينة الزجاجية، وبذلك نحصل

$$\text{على موجة بصري مستو سطحي بقرينة انكسار } n_g = n_s + \Delta n.$$

في حالة الموجه البصري ذو القرينة القافزة تكون قيمة Δ ثابتة بينما في حالة الموجه البصري ذو القرينة المتدرجة قيمة Δn

متغيرة وتعطى بالعلاقة التالية :

حيث

$$\Delta n_{max} : \text{التغير الأعظمي في قرينة الانكسار (التغير في قرينة انكسار سطح الموجه)}$$

$$f(x/d) : \text{دالة مقننة تتغير من 0 إلى 1.}$$

3.2. دراسة التبادل الأيوني بين عينة زجاجية ومغطس لملح ذائب:

بملاسة سطح عينة من زجاج متجانس بشكل متوازي سطوح، أيونات المعدن القلوي لأكسيدها المغير (A^+) لمغطس من مصهور ملحي يحوي أيونات (B^+) ذات خصائص كيميائية وكهربائية شبيهة بالأيونات (A^+)، يمكن أن يحدث التبادل الأيوني عبر مرحلتين متوافتين وهما التبادل الأيوني بين سطح العينة والمغطس الملحي والتبادل الأيوني داخل العينة.

1. 3. 2. التبادل الأيوني بين سطح العينة والمغطس الملحي:

تبادل الأيوني (A^+) مع الأيونات (B^+) كيميائيا حيث تحل بعض الأيونات (B^+) محل أيونات (A^+) متواجدة بسطح العينة ، وفي الوقت نفسه تحل الأيونات (A^+) محل الأيونات (B^+) في المغطس بعدها يمكن أن تحدث العملية العكسية ، لاسيما عندما يكون تركيز الأيونات (A^+) المتواجدة بالمغطس معتبرا حيث تحل بعض الأيونات (A^+) المتواجدة بالمغطس أيونات محل أيونات (B^+) متواجدة بسطح العينة. يعبر عن هذه العملية بالتفاعل التالي:

(v): يمثل التواجد في العينة الزجاجية (échantillon de verre)

(b): يمثل التواجد في المغطس الملحي (Bain de selfondue)

يمكن أن نعبر عن التفاعل كما يلي:

بالنسبة للأيونات (B^+):

بالنسبة للأيونات (A^+):

حيث:

$\alpha, \beta, \gamma, \delta$: ثوابت تعبر عن سرع التفاعلات.

من التفاعلين (2.2) و(3.2) نجد:

حيث:

$[X](t)$: يمثل التركيز المولي اللحظي لأيون X

لحل المعادلتين (6.2)(7.2) نعتبر الشروط التالية: نفرض أن

وبذلك يمكننا كتابة:

بما ان الأيونات (B^+) تعوض الأيونات (A^+) والعكس فإن:

الشروط الحدية هي

$[A^+(b)]$

ومنه حل المعادلتين (6.2)(7.2) على الترتيب هما:

$[A^+(v)](t)$

$[A^+(v)](t)$

يمكن التعبير عن $[A^+(v)](t)$ بصيغة أخرى كما يلي:

ومنه نستنتج:

$$[A^+(v)](t) = c_0 - \frac{\alpha}{\beta} [B^+(b)](1 - \exp(-\beta t)) \quad (8.2)$$

يمر التفاعل في هذه المرحلة بمرحلتين جزئيتين، حالة عابرة وحالة مستقرة.

أ- الحالة العابرة:

وهي المرحلة التي تأتي قبيل التوازن الكيميائي حيث لا يزال التفاعل الكيميائي مضطربا وتكون التراكيز فيها معرفة كما في

المعادلات

ب- الحالة المستقرة:

وهي مرحلة التوازن الكيميائي بين سطح العينة والمغطس إذ بعد مدة زمنية معينة ($t = t_0 \rightarrow \infty$)

يستقر التفاعل الكيميائي حيث يمكننا اعتبار $\exp(-\beta t) = \exp(-\delta t) = 0$ عندها تصبح التراكيز معرفة

كما يلي

$$[B^+(v)](t_0) = [B^+(v)] = [A^+(b)](t_0) = [A_1^+(b)] = \frac{\alpha}{\beta} [B^+(b)] \quad (9.2)$$

$[A^+(v)]$

وفي هذه الحال يكتب التفاعل كما يلي:

حيث:

K : ثابت اتزان المعادلة، وهو يتعلق بدرجة الحرارة وبنية الزجاج ولا يتعلق بتركيز الأيونات في المغطس أو في العينة.

يعطى k بالعلاقة:

نعرف ثابت التعويض S المعبر عن تعويض الأيونات (B^+) للأيونات (A^+) على سطح العينة كما يلي:

2. 3. 2. التبادل الأيوني داخل العينة:

ندرس في هذه المرحلة حالتين حالة الانتشار الحراري الصرف، وحالة الانتشار الحراري بمساعدة حقل كهربائي خارجي.

1. 2. 3. 2. التبادل الأيوني في غياب الحقل كهربائي الخارجي:

عند التوازن الكيميائي يكون سطح العينة قد حوى تركيز مهما ومستقرا من الأيونات من ثم ينشأ تدرج في التركيز بين سطح العينة ووسطها لكلا النوعين من الأيونات A و B، فنتشر الأولى باتجاه السطح تبعا لتأثير تدرج تركيزها، في حين تنشر الثانية متوغلة باتجاه تدرج تركيزها أيضا معوضة إياها [2]

يعطى تدفق كلا النوعين من الأيونات في هذه الحالة بقانون Fick الأول كما يلي: [4]

C_i : تدفق أيونات النوع i الناجم عن تدرج تركيزها

\bar{i} : معامل الانتشار للنوع

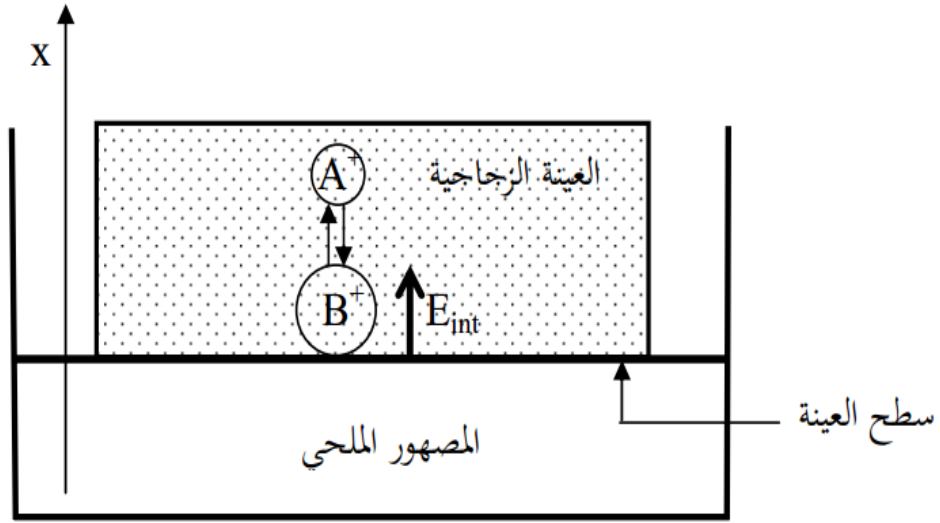
عموما يوجد فارق معتبر بين سرعتي انتشار كل من النوعين بسبب اختلاف مقاسيهما، فتنشأ جراء ذلك (شحنة نوعية تعمل على توليد حقل (مجال) كهربائي داخلي يعمل على تسريع الأيونات البطيئة ذات المقاس الأكبر و تبطئ الأيونات السريعة ذات المقاس الأقل A حيث ينتج تدفق أيوني نوعي يعطى بالعلاقة التالية:

حيث

μ_i : الحركة الأيونية للأيون i .

$\vec{J}_i^{(2)}$: التدفق عند تدفق أيونات النوع i : الحقل الكهربائي الداخلي E_{int}

التدفق الكلي \bar{i} وفق أيونات النوعين المذكورين سالفًا هو مجموع مساهمتي التدفقين



الشكل (2, 2) : التبادل الأيوني في غياب الحقل الكهربائي الخارجي [2]

ترتبط الحركة الأيونية μ_1 معامل الانتشار D بعلاقة Einstein-Nernst كما يلي:

حيث:

"Haven: نسبة H_1 "

"Boltzman: ثابت K "

:درجة الحرارة المطلقة. T .

: شحنة الإلكترون. e .

بتعويض (10.2) في (11.2) نجد ما يلي:

بإعطاء الأيونات (A^+) بالرمز I والأيونات (B^+) بالرمز II ، يمكننا كتابة التدفق الكلي لكل نوع

بالشكل:

عند إهمال الشحنة النوعية كتقريب ناتج دور الحقل الداخلي العامل على تعديل سرعتي انتشار كل من النوعين واعتبار أن كل الفجوات المحررة نتيجة انتقال الأيونات (A^+) نحو السطح، تحتلها الأيونات (B^+) المتوغلة في العينة، يمكننا كتابة العلاقة التالية:

حيث:

$C_I(x, t)$: تركيز الأيونات (A^+) أثناء عملية الانتشار.

$C_{II}(x, t)$: تركيز الأيونات (B^+) أثناء عملية الانتشار.

C_0 : التركيز السطحي الابتدائي للأيونات (A^+) في العينة الزجاجية قبل عملية الانتشار.

وبالتالي يكتب الانحفاظ لكل نوع كما يلي:

حيث يرمز ب C_I و C_{II} للتركيزين $C_I(x, t)$ و $C_{II}(x, t)$: على الترتيب

من (15.2) و (17.2) و (18.2) يمكن أن نجد:

بتعويض العلاقاتين (3.13) و (3.14) في (3.18) واعتبار كتقريب نجد: $H_I = H_{II} = H$

ومن (20.3) و(15.3) يمكن أن نجد:

باعتبار التركيز المقتن (concentration normalisée)

$$C = C_{II} / C_0 \text{ و } \alpha = \frac{1 - D_{II}}{D_{II}}$$

يمكن كتابة العلاقة (21.2) كما يلي:

بما أن للعينة شكل متوازي سطوح، فإن الانتشار يتم في اتجاه واحد فقط، إذن بحل المعادلة (22.3) نجد:

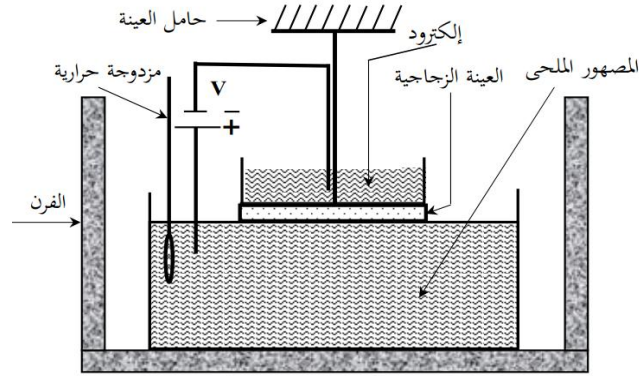
بتعويض العلاقتين (19.3) ثم (14.3) في (23.3) نجد:

من العلاقة (23.2) و(24.2) نجد ما يلي

نجد X وباعتبار أن الانتشار يتم وفق المحور

يمكن كتابة المعادلة (26.2) أيضا بالشكل:

2. 2. 3. 2. التبادل الأيوني بوجود حقل كهربائي :



الشكل (3.2) : التبادل الأيوني في وجود حقل كهربائي خارجي

تخضع عملية التبادل الأيوني في هذه الحالة الى التأثير الحراري بالإضافة الى تأثير الحقل الكهربائي الخارجي المطبق الذي يقوم بتسريع عملية التبادل بين الأيونين في الوسط .

تجرى عملية التبادل الأيوني عادة في المجال الحراري من 200°C إلى 500°C حيث تتغير الكثير من الخصائص الفيزيائية للعينة والتي لها تأثير مباشر على آلية التبادل. نذكر أهمها في ما يلي:

- إرتفاع قيمة معامل التمدد الحراري للعينة و بالتالي خفض مقاومتها للصدم الحراري وزيادة إمكانية استقبالها لأيونات أكبر مقاسا من أيوناتها الأصلية.

-انخفاض قيمة لزوجتها مما يعمل على تسهيل انتشار الأيونات المتبادل في العينة.

-ارتفاع قيمة معامل الانتشار والحركية الأيونية للأيونات المتبادلة وبالتالي ازدياد قيمة الناقلية الكهربائية ذات التأثير المباشر على عمل الحقل الكهربائي.

-انخفاض قيمة المقاومة الكيميائية وبالتالي تسريع التبادل الكيميائي بين سطح العينة والمصهور الملحي.

4.2. تأثير التبادل الأيوني على الخصائص البصرية (قرينة الانكسار) للزجاج:

يؤدي التبادل الأيوني إلى التأثير على الكثير من الخصائص الفيزيائية للزجاج ، ومنها قرينة انكساره

ان قرينة انكسار الزجاج تعتمد على الاستقطابية الإلكترونية لأيونات الأكسجين اللاجسرية وأيونات المعادن القلوية المتأتية من أكاسيد المعادن القلوية المتواجدة بالزجاج كأكسيد مغيرة بدرجة كبيرة، وعلى كثافة الزجاج بدرجة أقل. وبناء على ذلك فعند حدوث تبادل أيوني بين أيونين مختلفان من حيث الاستقطابية الإلكترونية والمقاس معبر عنه بنصف القطر الجدول (2.2)، لذا فإنه ينجم عن جراء فارق الاستقطابية و نصف القطر بينهما تغير في قرنية انكسار الزجاج.[2]

الجدول (2. 2): نصف قطر واستقطابية بعض الأيونات المستعملة عادة في التبادل الأيوني[2]

| الأيون | نصف قطره Å | Å الاستقطابية الإلكترونية] |
|---------------|---------------------|-------------------------------------|
| Li^+ | 0.65 | 0.03 |
| Na^+ | 0.95 | 0.41 |
| K^+ | 1.33 | 1.33 |
| Rb^+ | 1.49 | 1.98 |
| Ag^+ | 1.26 | 2.4 |
| Cs^+ | 1.65 | 3.34 |
| Tl^+ | 1.49 | 5.2 |

5.2. التبادل الايوني من اجل الموجهات البصرية:

التبادل الايوني في الزجاج هو تقنية واسعة الاستعمال في صناعة الموجهات البصرية فبواسطة ابدال موضعي لايونات نسبيا حركية (عمليا ايونات الصوديوم) موجودة اساسا في الزجاج بواسطة ايونات اخرى لها نصف قطر واستقطابية مختلفة حيث ينشأ تغير في قرينة الانكسار في منطقة الاستبدال مما يسمح بتصميم مناطق موجهة بصريا داخل سطوح مستوية حيث اجريت الكثير من الدراسات والبحوث وطبقت خلال السنوات الاخيرة [2].

6.2. التبادل الأيوني من أجل تقوية الزجاج:

تقوية الزجاج بواسطة التبادل الأيوني هي عملية يتم من خلالها غمر الزجاج الأصلي داخل مصهور ملحي عند درجة حرارة ادى من درجة حرارة التحول الزجاجي خلال فترة الغمر ومنه فان الأيونات القاعدية في الزجاج التي تكون قريبة من السطح بشكل كاف تتبادل مع تلك الموجودة في المصهور الملحي هذه العملية هي عملية انتشار محفزة حراريا تؤدي الى تقوية الزجاج شريطة ان يكون نصف القطر الأيوني للأيونات المتغلغلة أكبر من نصف القطر الأيوني للأيونات المغادرة للزجاج في ان واحد [3]

الجدول (3.2): بعض نتائج التبادل الأيوني [2]

| الضياء الطاقوي [dB/Cm] | معامل الانتشار D[Mm ² / min] | T[°C] | Δn_{max} | الأيونين المتبادلين B ⁺ /A ⁺ | قرينة الانكسار من أجل = 633 nmA | إسم الزجاج الأكسدي القلوي |
|---------------------------|--|-------|------------------|---|---------------------------------------|------------------------------|
| / | 0.42 | 375 | 0.09 | Ag ⁺ /Na ⁺ | 1.5126 | Soda-lime |
| / | 0.15 | 330 | | | | |
| < 0.2 | 0.12 | 343 | 0.049 | Ag ⁺ /Na ⁺ | 1.523 | Corning 0211 |
| < 0.2 | 0.25 | 270 | 0.122 | Ag ⁺ /Na ⁺ | 1.5100 | Alumino- boro-silicat |
| 0.07 | 0.085 | 385 | 0.009 | K ⁺ /Na ⁺ | 1.5151 | BK7 |
| 0.07 | 0.065 | 385 | 0.008 | K ⁺ /Na ⁺ | 1.5126 | Soda-lime |
| / | 0.037 | 385 | 0.007 | K ⁺ /Na ⁺ | 1.7411 | Pyrex 7740 |
| < 0.1 | 0.14 | 400 | 0.005 | K ⁺ /Na ⁺ | 1.522 | Corning 0211 |
| 1 | 0.03 | 400 | 0.008 | K ⁺ /Na ⁺ | 1.512 | Fisher Premium |
| / | 0.18 | 450 | 0.008 | K ⁺ /Na ⁺ | 1.5207 | B270 Schott |
| / | 0.06 | 470 | 0.048 | Tl ⁺ /K ⁺ | / | Verre Alcalet |
| < 0.1 | / | / | 0.04 | Cs ⁺ /K ⁺ | 1.463 | BGG21 Schott-IOT |

خاتمة

لقد قمنا في هذا الفصل بدراسة التبادل الأيوني في الزجاج في غياب حقل كهربائي (الانتشار الصرف) حيث يكون التبادل الأيوني خاضعا فقط للحركية الأيونية بدون تأثير الحقل الكهربائي أما في وجود الحقل الكهربائي فإن التبادل الأيوني يكون خاضعا للحركية الأيونية والحقل الكهربائي المطبق كما قمنا بدراسة تأثير ذلك على قرينة انكسار الزجاج.

مقدمة:

سنقوم في هذا الفصل بنمذجة التبادل الأيوني في الزجاج وذلك من خلال حل معادلات الانتشار الموصوفة في الفصل السابق.

1.3. وصف النموذج:

هناك نوعان من القوى المؤثرة على التبادل الأيوني، الأولى ناتجة عن التدرج في الكمون الكيميائي والتي تؤدي إلى تدفق J_D للأيونات متناسب مع تدرج تركيزها C ، ثابت التناسب يسمى معامل الانتشار D :

$$\vec{J}_D = -D \cdot \vec{\nabla} C \quad 1.3$$

القوى الثانية ناتجة وجود حقل كهربائي في الزجاج أثناء التبادل. حتى في غياب حقل خارجي مطبق فإن الفرق بين حركية نوعي الأيونين المتبادلين يؤدي إلى عدم اتزان محلي مما يؤدي إلى نشوء حقل كهربائي. تدفق الأيونات الناتج عن الحقل يُعطى بالعلاقة:

$$\vec{J}_E = c \cdot \mu \cdot \vec{E} \quad 2.3$$

في هذه المعادلة، الحركية μ مرتبطة بمعامل الانتشار D بواسطة علاقة أينشتاين:

$$\mu = \frac{e D}{kT} \quad 3.3$$

حيث: e شحنة الإلكترون، k ثابت بولتزمان، T درجة الحرارة بالكلفن.

في التبادل الأيوني يوجد نوعان من الأيونات في الحركة: الأيونات المنتشرة إلى الداخل، نمرز لها بـ a ، والأيونات المنتشرة إلى الخارج، نمرز لها بـ b . التدفقان السابقان يمكن كتابتهما على الشكل:

$$\vec{J}_a = -D_a \left(\vec{\nabla} C_a - \frac{e \vec{E}}{kT} C_a \right) \quad 4.3$$

$$\vec{J}_b = -D_b \left(\vec{\nabla} C_b - \frac{e \vec{E}}{kT} b \right) \quad 5.3$$

الهدف من هذا الحساب هو إيجاد تركيز الأيونات الجديدة في الزجاج (C_a) كدالة في وسائط التصنيع (تغير قرينة الانكسار الناتج في الزجاج يكون متناسبا مع التركيز).

من أجل هذا نستعمل معادلة الاستمرارية:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_a \quad 6.3$$

فنجد

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_a \left[\nabla^2 C_a - \frac{e}{kT} (C_a \cdot \vec{\nabla} \cdot \vec{E} + \vec{E} \cdot \vec{\nabla} C_a) \right] \quad 7.3$$

يمكن حذف الحد المحتوي على تباعد الحقل الكهربائي باستعمال الشروط التالية من أجل التعادل الكهربائي للزجاج:

أولاً، التركيز الكلي يجب أن يكون ثابتاً ومساوياً للتركيز الابتدائي للأيونات المضيفة:

$$C_a + C_b = C_b(t = 0) = C_0 \quad 8.3$$

وتباعد التدفق الكلي يجب أن يكون مساوياً للصفر (باستثناء الحدود حيث منابع الأيونات تكون موجودة):

$$\vec{\nabla} (\vec{J}_a + \vec{J}_b) = \vec{0} \quad 9.3$$

من المعادلة (8) نجد:

$$\nabla^2 C_a = \nabla^2 C_b \quad 10.3$$

ومن المعادلات (10)، (9)، (5)، (4) نجد:

$$(D_b - D_a) \vec{\nabla}^2 C_a - (D_b - D_a) \frac{e}{kT} \vec{\nabla} (\vec{E} C_a) + D_b \frac{e}{kT} \vec{\nabla} (\vec{E} C_a) = 0 \quad 11.3$$

بالقسمة على C_0 وباستخراج حد التباعد، نجد:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \alpha \cdot \frac{\vec{E} \cdot \vec{\nabla} C - \frac{kT}{e} \nabla^2 C}{1 - \alpha C} \quad 12.3$$

حيث: $\alpha \approx 1 - \frac{D_a}{D_b}$ و $C = \frac{a}{C_0}$

C : التركيز الميظّم للأيونات الجديدة في الزجاج

α : هو قياس للفرق بين حركيات الأيونات.

بتعويض المعادلة (12) في المعادلة (7) نجد:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_a}{1 - \alpha C} \left(\vec{\nabla}^2 C - \frac{e}{kT} \vec{E} \cdot \vec{\nabla} C \right) \quad 13.3$$

2.3. نتائج النمذجة:

في خطوة أولى من نمذجتنا لظاهرة التبادل الأيوني في الزجاج، سنعالج أولاً حالة غياب الحقل الخارجي ثم حالة وجوده. في كلتا الحالتين سنعتبر أن $\alpha \leftarrow 0$ ، وهي الحالة التي توافق حلاً تحليلياً موافقاً لدالة الخطأ التكميلي $erfc$. سنرى مدى تطابق هذا الحل مع بعض النتائج التجريبية.

1.2.3. في حالة غياب الحقل الخارجي :

نرمز بـ $C(x,t)$ لتركيز الأيونات المنتشرة عند العمق x وعند اللحظة t وبـ $D(T)$ لمعامل الانتشار عند درجة الحرارة T ، حل المعادلة (14) من أجل $D(T)$ ثابت يُعطى بالعلاقة:

$$C(x,t) = C_0 \cdot erfc\left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}}\right) \quad 14.3$$

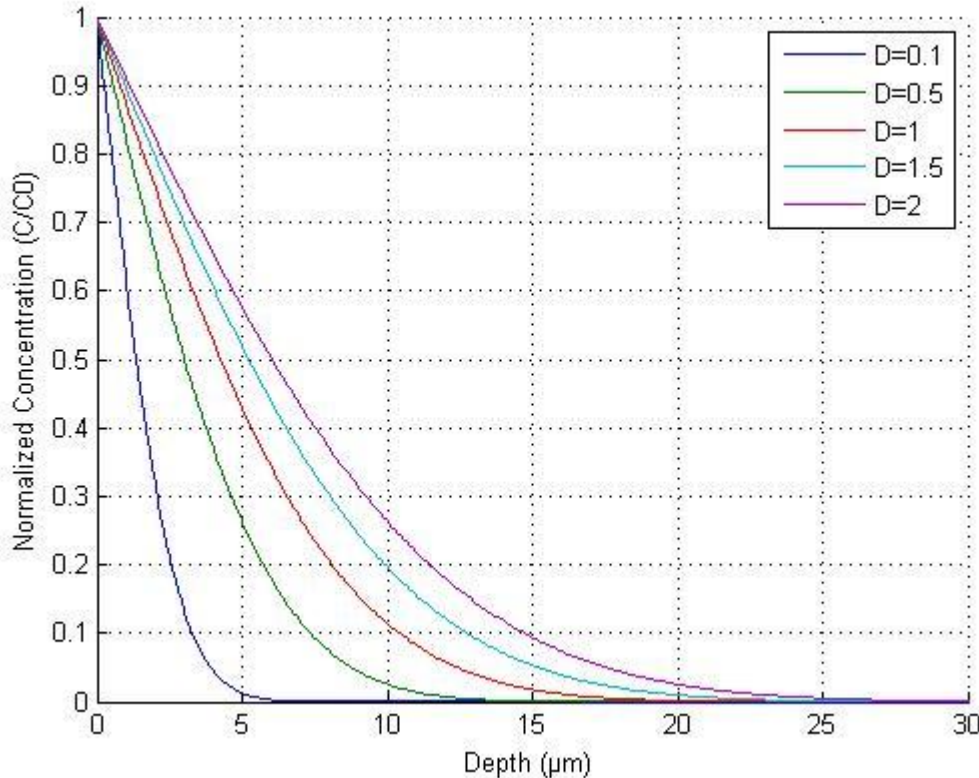
حيث :

$$C(x=0, t \geq 0) = C_0$$

$$C(x < 0, t = 0) = 0$$

3.2.2.1. تأثير تغيير معامل الانتشار على التركيز:

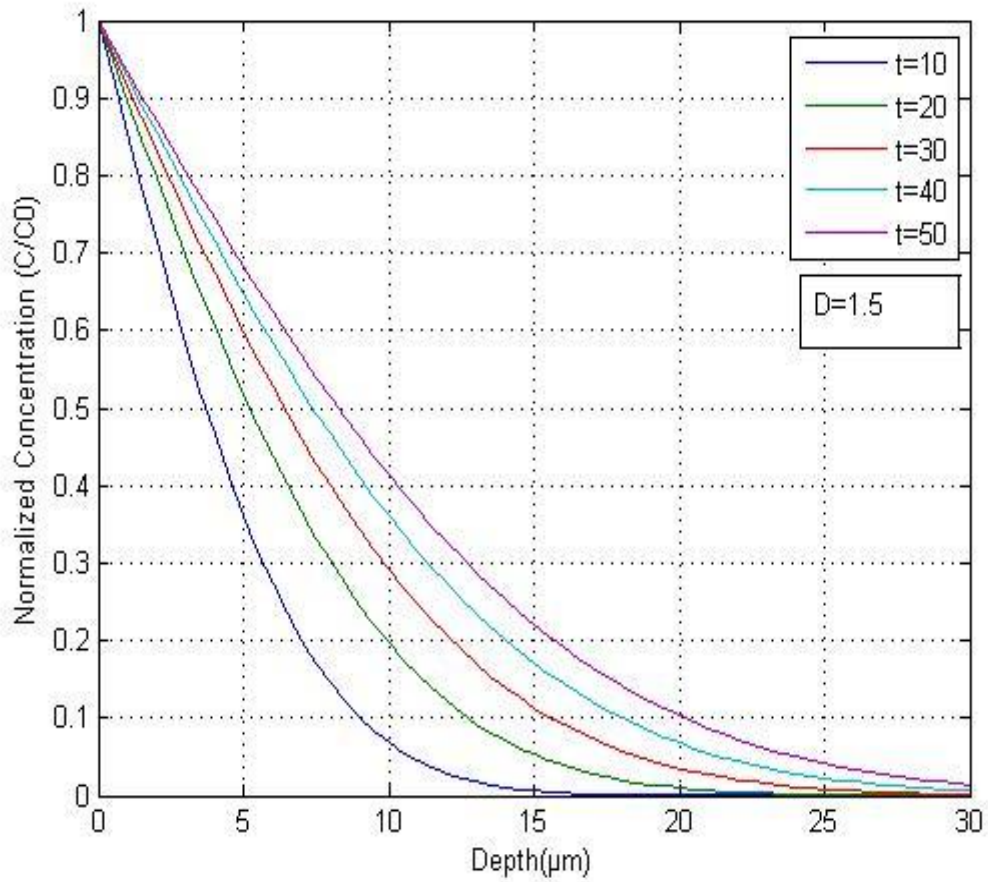
لمعرفة تأثير معامل الانتشار قمنا برسم الحل التحليلي من أجل قيم مختلفة لمعامل الامتصاص، والشكل يوضح كيفية تغيير التركيز المقنن (C/C_0) كدالة في العمق $x(\mu m)$ من أجل قيم معامل الانتشار: $D=0.1, 0.5, 1, 1.5, 2$.



الشكل (1.3) : تأثير تغير معامل الانتشار على التركيز

المقدار $w_0 = 2\sqrt{Dt}$ يُسمّى العمق الفعّال للإنتشار، وهو موافق للعمق عن سطح العينة لما يكون :
 $C/C_0 = \text{erfc}(1) = 0.157$. وهي العلاقة التي تمكننا من حساب قيمة D من المنحنى التجريبي إن وُجد.
من الشكل نرى أنه مهما كانت قيمة D فإن المنحنيات لها نفس الشكل.

3.2.3.ب. تأثير تغير الزمن على التركيز:



الشكل (2.3) : تأثير تغير الزمن على التركيز

نلاحظ لاتأثير محسوس للزمن لان المنحنيات تؤول الى نفس القيمة

3.3. بيان قرينة الانكسار:

قرينة الانكسار للزجاج تتعلّق بالتركيز $C(x,t)$ بواسطة العلاقة :

$$n(x,t) = n_0 + \Delta n \cdot C(x,t) \quad 15.3$$

لرسم منحنى تغير قرينة الانكسار، قمنا باستخدام القيم التجريبية المستقاة من المرجع [6]، وهي تخص التبادل الأيوني

Li^+/Na^+ في زجاج Soda-lim:

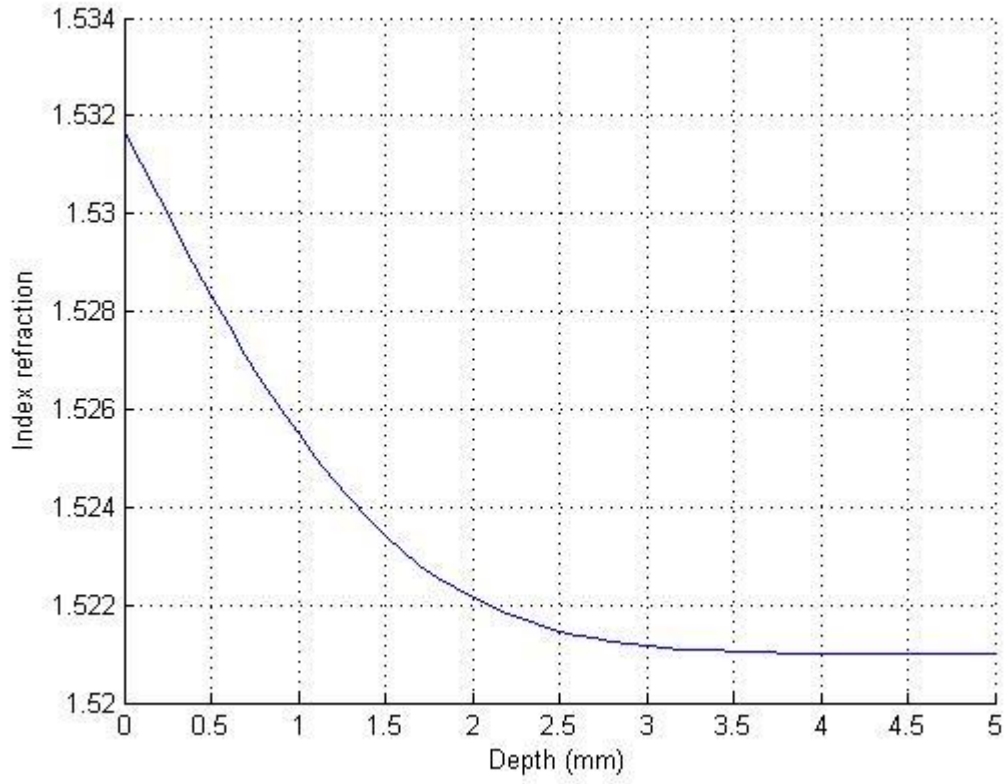
$$n_0=1.521$$

$$\Delta n=0.0107$$

$$D=1.6 \times 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{s}$$

$$T=550^\circ\text{C}$$

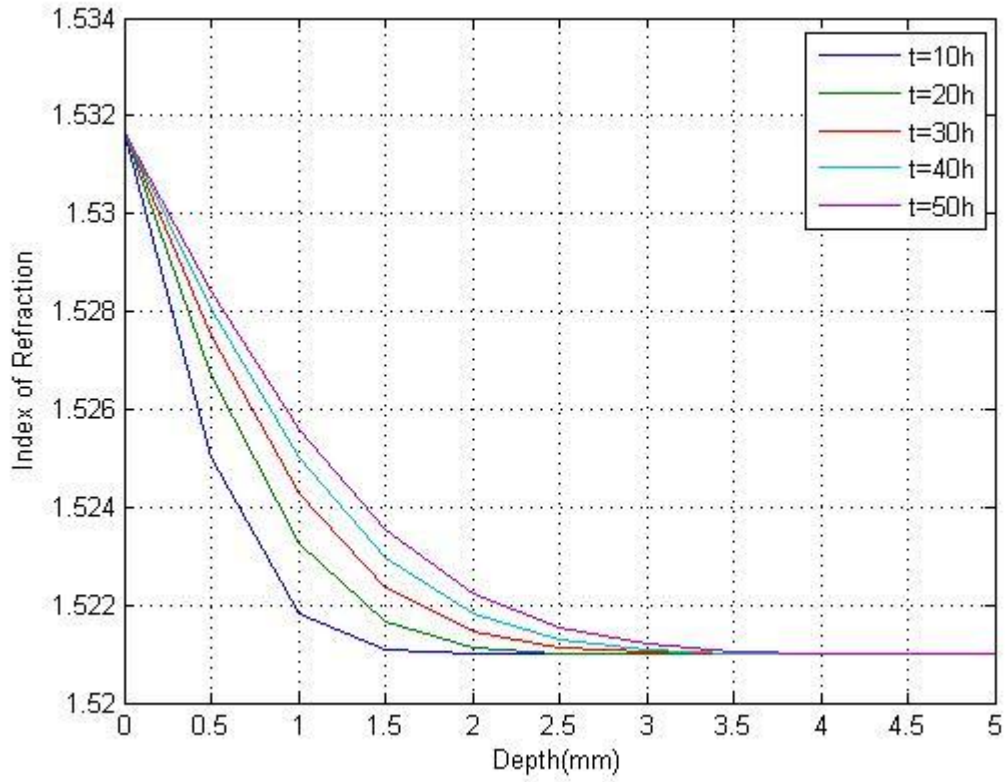
$$T=48\text{h}$$



الشكل (3.3) : بيان قرينة الانكسار

لمعرفة تأثير الزمن على قرينة الانكسار قمنا برسم منحنى التغير لها من أجل أزمنة مختلفة:

50h, 40h, 30h, 20h, 10h



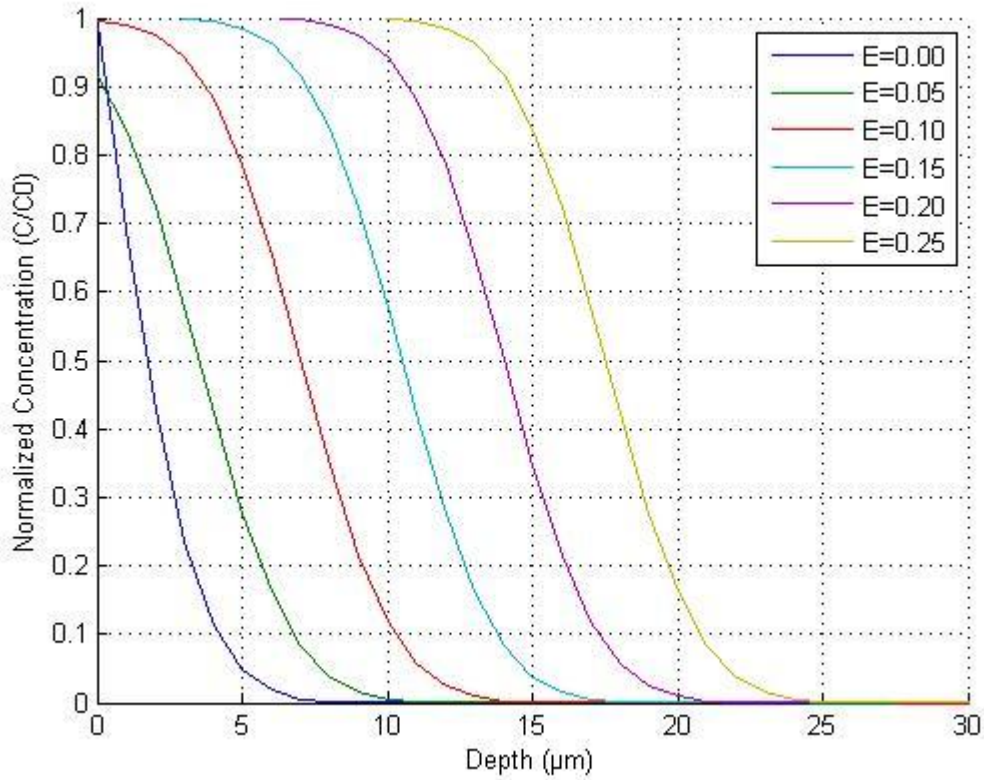
الشكل (4.3) : تأثير الزمن على قرينة الانكسار

1.3.3. في حالة وجود الحقل الخارجي :

يعطى الحل في حالة وجود حقل خارجي بالعلاقة:

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \cdot \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x - \mu Et}{\sqrt{4Dt}} \right) + \exp \left(\frac{\mu Ex}{D} \right) \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{x + \mu Et}{\sqrt{4Dt}} \right) \right] \quad 16.3$$

تأثير الحقل الخارجي على التركيز:



الشكل (5.3) : تأثير الحقل الخارجي على التركيز

يُسمى المقدار μEt بالطول الفعال للنقل.

نلاحظ ان هناك ازياح للمنحنى في وجود الحقل ويزيد هذا الانزياح بزيادة الحقل الكهربائي.

4.3. مصداقية البرنامج :

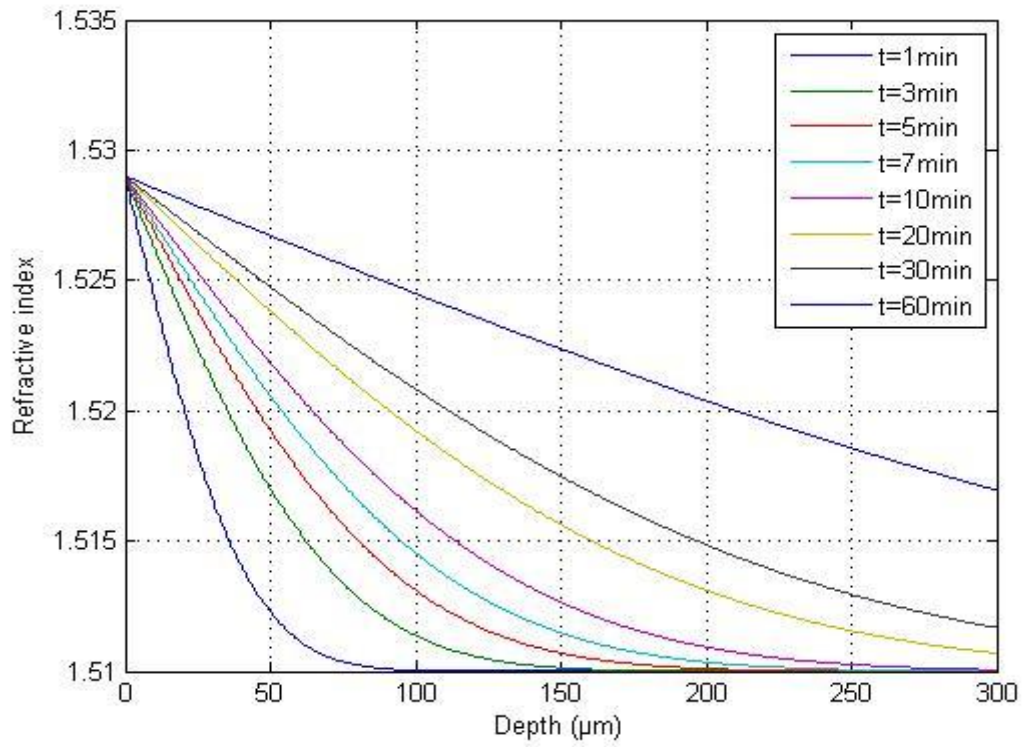
من أجل معرفة مدى مصداقية برنامجنا الحسابي قمنا بمقارنة نتائجه مع نتائج تجريبية

1.4.3. في حالة غياب الحقل :

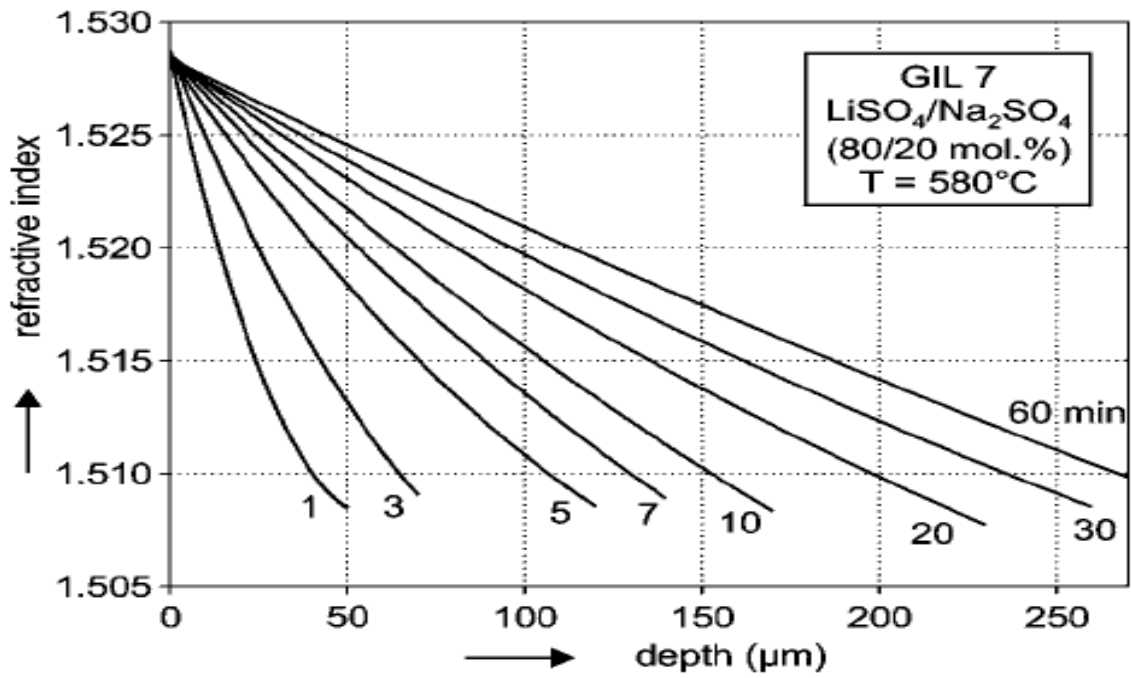
قمنا بمقارنة النتائج مع نتائج للمرجع [7] ، وهي تخص التبادل الأيوني Li^+/Na^+ في زجاج Soda-lim

الشكل يوضح النتائج المتحصل عليها بواسطة البرنامج وهي تبين تطابقا كبيرا في شكل المنحنى مع بعض الانحراف عن المنحنى

التجريبي، وهذا راجع إلى التقريبات التي اعتمدها في البدء. هذا مما يُضفي مصداقية على البرنامج مع ضرورة تحسينه مستقبلا.



الشكل (6.3) : تأثير الزمن على قرينة الانكسار



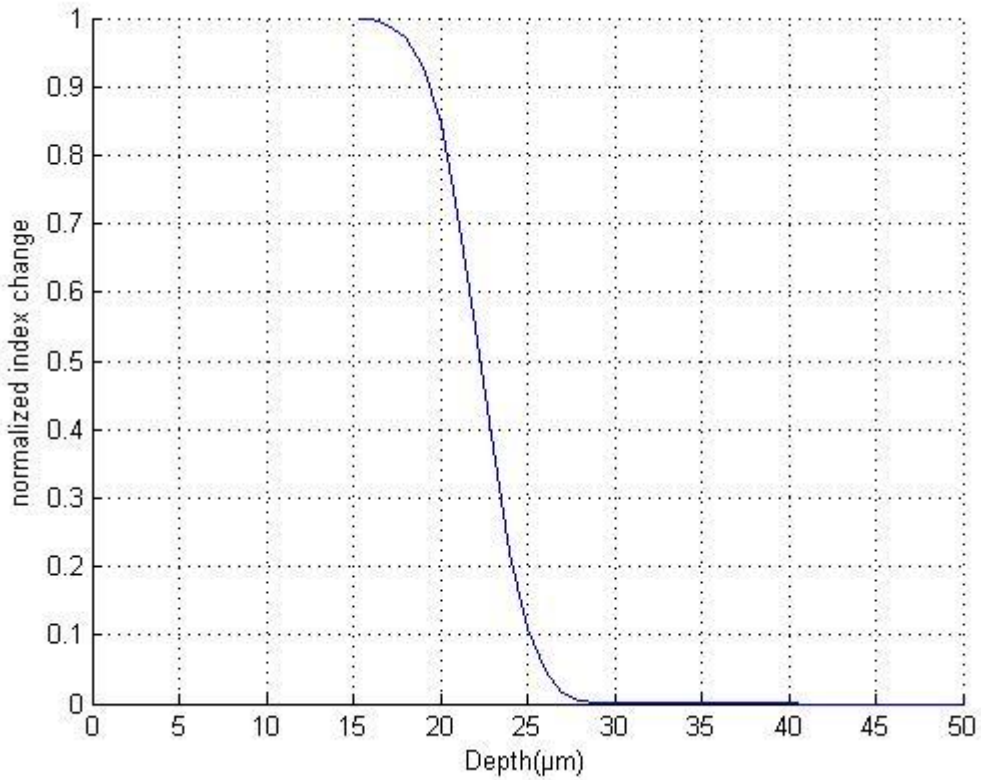
الشكل (7.3) : تأثير الزمن على قرينة الانكسار

2.4.3. في حالة وجود الحقل :

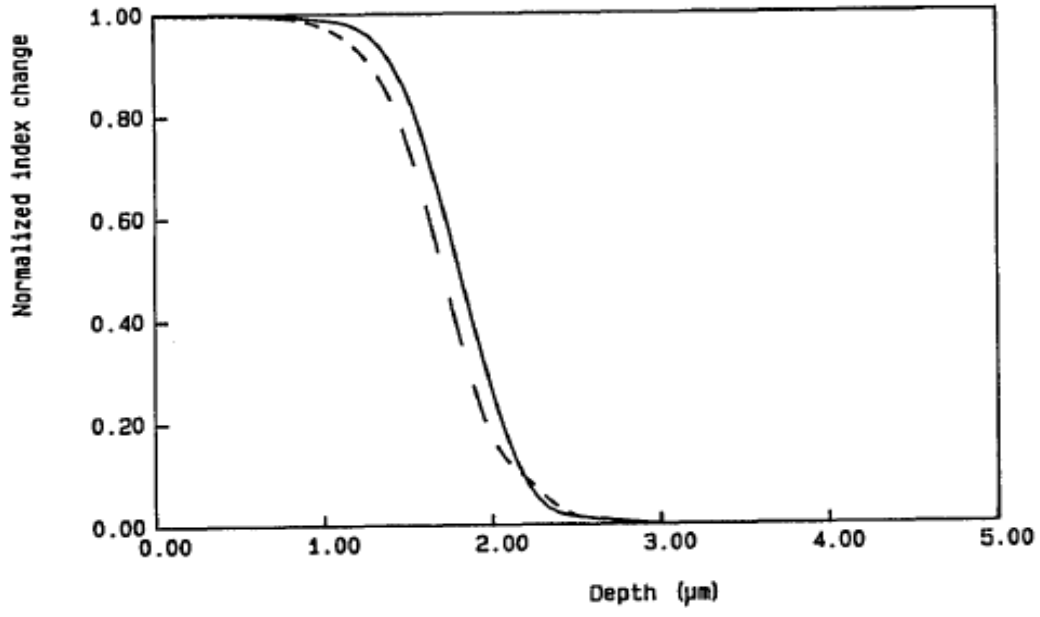
قمنا بمقارنة نتائج برنامجنا في حالة وجود الحقل مع نتائج المرجع [8]، وهي تخص تبادل أيوني له قيم الوسائط التالية:

$$d = 50 \mu\text{m}, T = 616 \text{ K}, Da = 2.6 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}, \alpha = 0.9, t = 96", aV = 1.6 \text{ V}.$$

كما نرى من خلال الشكلين ، نلاحظ تطابقا كبيرا بين المنحنيين مما يؤكّد مصداقية برنامجنا.



الشكل(8.3) : تأثير الزمن على قرينة الانكسار



الشكل (9.3) : تأثير الزمن على قرينة الانكسار

خاتمة:

قمنا في هذا الفصل بنمذجة ظاهرة التبادل الأيوني، وذلك من خلال حل معادلات الانتشار آخذين بعين الاعتبار التقريب $\alpha \leftarrow 0$. قمنا بمعالجة الحالتين في غياب وفي وجود الحقل الخارجي. نتائج النمذجة كانت مطابقة إلى حد بعيد للنتائج التجريبية مما يضمن مصداقية برنامجنا الحاسبي.

الخاتمة

يعتبر الزجاج من أهم المواد الأكثر استعمالاً خاصة في الميدان التكنولوجي بشتى أنواعه لذا قمنا بدراسة النمذجة التبادل الأيوني في الزجاج حيث قمنا في الفصل الأول بدراسة مفهوم الزجاج وأنواعه وخصائصه بعد ذلك تطرقنا إلى دراسة التبادل الأيوني من حيث المفهوم وإعطاء أمثلة للتبادل الأيوني كما رأينا دور التبادل الأيوني في تقوية الزجاج لبعض الأيونات وتأثيره على الخصائص البصرية والميكانيكية كما قمنا في الفصل الثالث بدراسة النمذجة للتبادل الأيوني حيث قمنا بلأخذ بعض نتائج النمذجة وقمنا بمقارنتها بنتائج تجريبية لتثبيت مدى صحة وكفاءة البرنامج.

ملخص:

المهدف من هذا العمل هو نمذجة التبادل الأيوني في الزجاج. من أجل هذا قمنا في البداية بعرض عموميات حول الزجاج، تعريفه، أنواعه، بعض خصائصه. ثم تطرقنا بشيء من التفصيل إلى ظاهرة التبادل الأيوني في الزجاج وذلك بعرض مختلف المعادلات التي تصفها، ورأينا كيف تؤثر هذه الظاهرة على الخصائص البصرية والميكانيكية للزجاج. وفي الأخير قمنا بنمذجة هذه الظاهرة وأنجزنا برنامجا بلغة الماتلاب باستعمال بعض التقريبات التي تجعل الحل التحليلي لمعادلات التبادل الأيوني ممكنا. مصداقية البرنامج أُختبرت بواسطة المقارنة مع أعمال تجريبية سابقة وكانت النتائج مُرضية.

الكلمات المفتاحية: الزجاج، التبادل الأيوني، الإنتشار، النمذجة

Résumé :

Le but de ce travail est la modélisation de l'échange ionique dans les verres. Pour cela, on a présenté au début des généralités sur les verres : définition, types et quelques propriétés. Puis on a traité, avec un peu de détail, le phénomène de l'échange ionique dans les verres par la présentation de différentes équations qui le gouvernent, et on vu leurs effets sur les propriétés optiques et mécaniques de verre. Finalement, on a réalisé un programme Matlab, basé sur la modélisation de ce phénomène, dans les conditions de quelques approximations qui permet de trouver la solution analytique. La validité de ce programme à été testée par la comparaison avec de travaux antérieurs. Les résultats sont satisfaisants.

Mots clés : verre, échange ionique, diffusion, modélisation.

Abstract:

The aim of this work is the modeling of ionic exchange in glass. For this we were started by a general presentation about glass: definition, types and some properties. Then, we were treated in detail the ionic exchange phenomenon in glasses by illustration of its governing equations, and we were shows their effects on the optical and mechanical properties of glasses. Finally, we were realized a Matlab program, based on the modeling of this phenomenon, in some conditions which allow to find the analytical solution. The validity of the program was tested by comparing with a previous works. The results were found satisfactory.

Keywords: glass, ionic exchange, diffusion, modeling.