

Preparation of Metalloceramics in the Cu-V₂O₅ Binary System at Different Molar Percentages

Nour Al-Houda Baddour* 
Dr. Muhammad Diab**

(Received 11 / 9 / 2025. Accepted 1 / 4 / 2026)

□ ABSTRACT □

Ceramic compounds play a significant role in the advancement of science and technology. They are widely used in various

s biological, electronic, and other applications due to the distinctive properties of their constituent materials, making them among the most efficient materials of our time, particularly metallic ceramics.

These compounds represent a branch of technology or science that deals with inorganic raw materials formed between metallic elements and oxides.

A series of samples were prepared and sintered in an air atmosphere. X-ray diffraction results revealed that:

At copper ratios of (80-90%) in the studied system, two equilibrium phases are formed: Cu₂V₂O₇ (Copper Vanadate) and Copper Oxide (CuO), constituting a statistical ceramic.

At a copper ratio of 75%, the sample crystallizes in a triclinic system, forming the rare compound Cu₁₁O₂(VO₄)₆, which is characterized by a unique chemical structure

At a copper ratio of 66.66%, the β-phase of the Cu₂V₂O₇ compound is formed.

At copper ratios of (10-20-33.33-50%), this phase dissolves in vanadium oxide, forming a matrix ceramic.

Keywords: Metalloceramics, Statistical ceramics, Matrix ceramics ,Finger like copper vanadate structures.

Copyright



:Latakia University Journal (Formerly Tishreen) -Syria, The authors retain the copyright under a CC BY-NC-SA 04

*Master student – Faculty of Science –Lattakia University(Formerly Tishreen) –Lattakia- Syria.

**Professor – Faculty of Science –Lattakia University(Formerly Tishreen) – Lattakia- Syria.

تحضير خزفيات معدنية في الجملة الثنائية $\text{Cu-V}_2\text{O}_5$ عند نسب مولية مئوية مختلفة

نور الهدى بدور^{ID*}

د. محمد ديب **

(تاريخ الإيداع 11 / 9 / 2025. قبل للنشر في 1 / 4 / 2026)

□ ملخص □

تلعب المركبات الخزفية دوراً مهماً في تطور العلوم والتكنولوجيا، وتستخدم على نطاق واسع في العديد من التطبيقات البيولوجية، الإلكترونية وغيرها، نظراً للخصائص النوعية للمواد التي تدخل في تركيبها وتعتبر من أكثر المواد كفاءة في عصرنا لاسيما الخزفيات المعدنية. ويعتبر تحضير هذه المركبات فرع من التكنولوجيا أو العلم الذي يتعامل مع خامات لاعضوية تتشكل بين عناصر وأكاسيد معدنية. تم تحضير سلسلة من العينات وترميدها في الهواء الجوي، وأظهرت نتائج حيود الأشعة السينية. أن من أجل العينات عند النسبة $(80-90\%)$ للنحاس في الجملة المدروسة يتشكل طوران في حالة توازن هما $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ وأكسيد النحاس (خزف إحصائي)، أما عند النسبة 75% للنحاس فتتبلور العينة وفق نظام ثلاثي الميل مشكلةً المركب النادر $\text{Cu}_{11}\text{O}_2(\text{VO}_4)_6$ فينغر فانادات النحاس، الذي يتميز بتركيب كيميائي فريد وله أهمية كبيرة في عدد من الاستخدامات الصناعية والطبية. أما عند النسبة 66.66% من النحاس يتشكل الطور β للمركب $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ بيرو فانادات النحاس الذي ينحل في أكسيد الفاناديوم عند النسب: $(10-20-33.33-50\%)$ من النحاس، أي قد يشكل لدينا طور وحيد من V_2O_5 (ويتشكل خزف مصفوفاتي).

الكلمات المفتاحية: خزفيات معدنية، خزفيات احصائية، خزفيات مصفوفاتية، فينغر فانادات النحاس.



حقوق النشر : مجلة جامعة اللاذقية (تشرين سابقاً) - سوريا، يحتفظ المؤلفون بحقوق النشر بموجب

الترخيص CC BY-NC-SA 04

* طالبة ماجستير - كلية العلوم - جامعة اللاذقية (تشرين سابقاً) - اللاذقية - سوريا.

** أستاذ - كلية العلوم - جامعة اللاذقية (تشرين سابقاً) - اللاذقية - سوريا.

مقدمة:

تصنف المواد الصلبة وفقاً لأشكالها الهندسية وطرائق تصنيعها إلى: مواد بلورية (كالمعادن، وخليئتها)، ومواد لا بلورية (كالزجاج)، ولا يمكننا أن نتخيل تطوير مواد جديدة كالمخلائط المعدنية أو تحديد المركب الكيميائي دون دراسة البنية البلورية لهذه المواد.

وقد ازداد الاتجاه في السنوات الأخيرة مع زيادة التقدم التكنولوجي والذكاء الصناعي نحو تحضير ودراسة مركبات بلورية لها صفات وخصائص مميزة ومهمة، خاصة المركبات التي تملك صفات تحتاجها الصناعات المتطورة وتلعب دوراً مهماً في التطبيقات التقنية الحديثة، كالمواد المقاومة للانصهار، المدخرات، والمكثفات الكهربائية، النواقل الفائقة من الخزفيات وغيرها.

إن المركبات المأخوذة ضمن الجملة المدروسة لها خصائص مهمة ومتنوعة، فخماسي أكسيد الفاناديوم V₂O₅ يوجد على شكل بلورات صفراء اللون ذات انحلالية ضعيفة في الماء، وتتبع البنية البلورية للمركب نموذج التعبئة المتراسة، وتكمن أهميته في استخدامه كحفازات في عدد من الصناعات الكيميائية المختلفة وأشهرها استخدامه في صناعة حمض الكبريت بطريقة تسمى طريقة التماس عند درجة حرارة 450°C، كما أنه يدخل في صناعة المغناط فائقة التوصيل، وله دور مهم في الأصباغ التي تدخل في صناعة السيراميك والزجاج.

أما النحاس Cu فلونه بني محمر وهو معدن طري ومطواع وقابل للسحب والطرق والتصفیح، ويمتاز بأنه موصل جيد للكهرباء وناقل جيد للحرارة، ويعد من المعادن القليلة التي يمكن أن توجد في الطبيعة على شكلها الحر، ويمكن أن يدخل في تركيب العديد من الفلزات في القشرة الأرضية. ويدخل في صناعة الأسلاك الكهربائية وأجهزة القياس، وتحضير السبائك وفي سك النقود المعدنية وفي الفنون الزخرفية ويدخل النحاس ضمن مواد البناء، وتستخدم مركباته بشكل واسع كإضافات للفطريات والبكتيريا وفي مجال حفظ الخشب، والنحاس المقاوم للتآكل لأن كمونه القياسي موجب ويساوي +0.34V فعاليته الكيميائية منخفضة، ومن هنا تأتي أهمية هذه الجملة.

أهمية البحث وأهدافه:

أهمية البحث

تكمن أهمية البحث في تحضير خزفيات معدنية من الجملة الثنائية Cu-V₂O₅ لما تمتلكه هذه المركبات من خصائص تكنولوجية نوعية، لذا كان من المهم دراسة إمكانية الحصول على خزف معدني من هذه الجملة عند نسب مولية مثوية مختلفة ولاسيما أن أكسيد الفاناديوم الخماسي يستخدم كحفاز في مجالات صناعية مختلفة ومعدن النحاس موصل حراري وكهربائي جيد ومقاوم للتآكل.

هدف البحث

يهدف هذا البحث إلى دراسة تشكل الأطوار الخزفية في الجملة المدروسة باستخدام جهاز الـ XRD على المسحوق.

أولاً: الخزفيات

يعتبر علم الخزفيات من أقدم العلوم التي عرفها الإنسان، حيث كان معروفاً منذ آلاف السنين حضر منها أشكالاً مختلفة تساعده في الحياة اليومية كالأدوات المنزلية وغيرها، ولعبت الخزفيات دوراً مهماً في تطور الحضارة الإنسانية منذ القدم وحتى الوقت الحاضر، وهي مواد لعضوية تتشكل من تفاعل إما الأكاسيد المعدنية مع بعضها أو أكاسيد

معدنية مع عناصر معدنية أو من غير الأكاسيد. بشكل عام يمكن تقسيم المواد الخزفية المستخدمة في التطبيقات الهندسية إلى مجموعتين :

I- خزفيات تقليدية: كالإسمنت ومنتجات الطين [1].

II- خزفيات تقنية: (متقدمة) تملك صفات مهمة وتستخدم بشكل واسع في مجالات التكنولوجيا المختلفة، ولها عدة أنواع :

1- الخزفيات المعدنية: وهي موضوع الدراسة.

2- خزفيات أكسيدي: وهي خزفيات مقاومة للأكسدة وخاملة كيميائياً.

3- خزفيات البيزو الكترية: تملك القدرة على توليد استقطاب كهربائي تحت ضغط ميكانيكي وأهم تطبيقاتها (محولات الصوت والموجات فوق الصوتية).

4- الخزفيات الكهربائية: هي مواد خزفية تملك استقطاباً كهربائياً ذاتياً حتى في غياب المجالات الكهربائية الخارجية، بسبب الترتيب غير المتناظر لشوارد والإلكترونات هذه المواد، وأهم تطبيقاتها مستشعرات ومحركات نظراً لخصائصها الكهروميكانيكية.

5- خزفيات البيرو الكترية: وهي خزفيات كهروحرارية عندما يتم تسخينها أو تبريدها تتغير ثنائيات الأقطاب الداخلية أو تخضع لإعادة توجيهه، مما يسبب تغيراً بالاستقطاب وإزاحة الشحن. أهم تطبيقاتها (أجهزة استشعار حرارية). تتميز الخزفيات بخصائص هامة منها:

- خصائص حرارية: حيث تملك درجات انصهار متباينة $(600-4000)^{\circ}\text{C}$ ، وذات توصيل حراري ضعيف.
- خصائص كيميائية: تتميز الخزفيات بأن مقاومتها جيدة لتأثير الحموض والأسس.
- خصائص ميكانيكية: كالصلادة ومقاومة الصدمات [2].

يعود هذا التنوع في الخصائص إلى الروابط الشاردية والتساهمية، وهنا تم التطرق لدراسة الخزفيات المعدنية نظراً إلى الخصائص والتطبيقات المهمة التي تمتلكها وأهمها:

1- إنتاج قطع تبديل السيارات وأجزاء المحركات:

تخضع المكونات المستخدمة في المحرك وأنظمة غاز العادم لأكبر قدر من الضغط والتأثيرات المختلفة كدرجة الحرارة العالية، لذلك تم التوجه نحو تحضير الخزفيات المعدنية التي تعتبر خفيفة الوزن، مقاومة للحرارة والتآكل، عازلة حرارياً وكهربائياً ولذا لم تعتبر أفضل من المعادن وسبائكها وتستخدم في مجال طلاء الحاجز الحراري وهذا يحسن من كفاءة محرك الاحتراق الداخلي، وكذلك تستخدم في ماسكات الفرامل لزيادة سلامة المركبة.

2- في مجال طب الأسنان والتطبيقات الطبية الحيوية

تستخدم لتحضير التيجان والجسور وزرعات الأسنان وذلك بسبب التشابه الكيميائي بين تكوين بعض المواد الخزفية والعظام والأسنان [3-6].

كما استخدم الخزف بشكل شائع في المجالات الطبية، مما أدى إلى ظهور فئة جديدة من الخزفيات تسمى بـ (الخزف الحيوي)، وهي مواد خزفية متوافقة بيولوجياً مع الجسم الحي، وغير سامة ولا تسبب الالتهاب وقابلة للتحلل البيولوجي وقابلة للامتصاص ومقاومة للتآكل.

تكمُن أهمية الخزفيات الحيوية باستخدامها كمواد اصطناعية في التطبيقات الطبية الحيوية، مثل المفاصل الاصطناعية لعلاج وترميم العظام، وقد لوحظ استجابة العظام الطبيعية لها استجابة سريعة في موقع التطعيم وتتميز هذه المواد بأنها تقلل من التآكل والالتهاب.

3- في مجال الإلكترونيات

مثل صناعة البطاريات، حيث تعتبر بطاريات الليثيوم مهمة لتخزين الطاقة في مجموعة متنوعة من التطبيقات بما في ذلك الإلكترونيات وإنتاج الطاقة

ثانياً: المحلول الصلب

هو مزيج صلب متجانس أي يكون فيه توزع جسيمات كل من المذيب والمذاب بشكل متجانس في الحالة الصلبة . وفي أنواع المحاليل كلها:

أ- يعرف المذيب على أنه المكون الذي تكون الشبكة البلورية قائمة بوجوده في النظام.

ب- المذاب هو المكون الذي يختفي فيه الشكل البلوري تماماً، ولا وجود لشبكة بلورية له في النظام.

يمثل المحلول الصلب طوراً واحداً ويختلف عن المخلوط الصلب، حيث يكون عدد الأطوار مساوياً لعدد المكونات الموجودة في المخلوط.

1- المحاليل الصلبة التبادلية أو التعويضية:

يتكوّن نتيجة لاستبدال ذرات إحدى مواد المذيب بذرات مادة المذاب لتحلّ موقعها في الشبكة البلورية للمذيب، وتتم هذه العملية بطريقة عشوائية كما في التصور التالي:

هناك عدد من العوامل التي تؤثر في عملية الاستبدال في المحلول الصلب هي:

أ- حجم ذرة المكونين المعدنين.

ب- الطبيعة الكيميائية للمعدنين.

ج- نسبة عدد الإلكترونات في الذرة ضمن المحلول الصلب.

2- المحاليل الصلبة البينية:

تتوضع ذرات العنصر المذاب في الفراغات بين ذرات المعدن الأساسي، ولا يحدث هذا النوع من الذوبان إلا إذا كانت ذرات العنصر المذاب أصغر بكثير من حجم ذرات العنصر المذيب، حتى تتمكن من احتلال الفراغات بين الذرات.

لقد وجد أن المعادن الانتقالية أكثر قابلية لتشكيل المحاليل الصلبة التداخلية من المعادن الأخرى، وأهم العناصر الانتقالية: الحديد، النيكل، الكروم، الفاناديوم، المنغنيز، التيتانيوم.

وتعتمد الدراسة النظرية على عدّة قواعد أهمها:

قاعدة (هولند - أينشتاين) لحساب درجة انصهار المركبات عند نسب مولية مختلفة المشتقة رياضياً من المبادئ الأساسية في النماذج الحرارية الإحصائية، وتحديداً من توزيع بولتزمان ونموذج أرينيوس [7].

$$\ln X = N_x(1 - T_x/T)$$

وفق العلاقة:

X: النسبة المئوية من المادة % (0.1-0.2-0.3....0.9).

N_x: عدد ذرات المادة.

T_x: درجة حرارة انصهار المادة.

T: درجة الحرارة التجريبية.

ولحساب درجة حرارة الانصهار بالنسبة للعينة 1 التي تكون فيها نسبة V_2O_5 10% نطبق العلاقة:

$$\ln X_a = N_a(1 - T_a/T)$$

X_a : النسبة المولية من V_2O_5 في العينة 1. N_a : عدد ذرات أكسيد الفاناديوم في العينة 1

T_a : درجة انصهار V_2O_5 . T : درجة الحرارة التجريبية 660°C

$$\ln(0.1) = 1(1 - 690/T)$$

بتطبيق العلاقة :

$$T = 209^\circ\text{C}$$

وهكذا يتم حساب درجات الانصهار النظرية للمركبات عند نسب مولية مختلفة، وكانت قيمها موضحة بالجدول رقم (1) بالنسبة لـ V_2O_5 أكسيد الفاناديوم الخماسي.

الجدول رقم (1) درجات انصهار V_2O_5 النظرية في العينات المدروسة حسب النسب المولية

النسبة المئوية من V_2O_5 في العينة (%)	10	20	25	33.33	50	66.66	80	90
T ($^\circ\text{C}$)	209	265	289	328	408	572	653	682

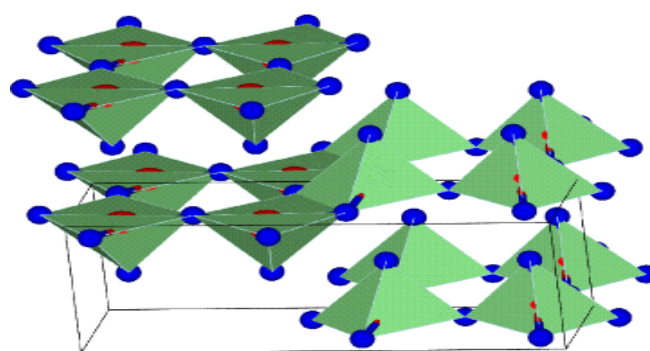
وبالطريقة نفسها تم حساب درجات انصهار النحاس النظرية في العينات المدروسة وفق نسب مولية مختلفة وكانت قيمها موضحة بالجدول رقم (2).

الجدول رقم (2) درجات انصهار النحاس Cu النظرية في العينات المدروسة حسب النسب المولية

النسبة المئوية من Cu في العينة (%)	10	20	33.33	50	66.66	75	80	90
T ($^\circ\text{C}$)	328	416	516	641	899	991	1026	072

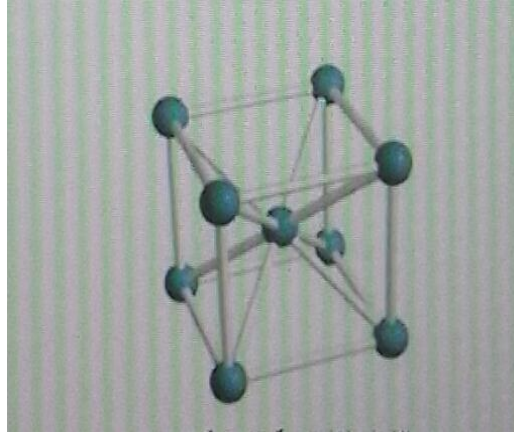
ثالثاً: أهمية وخصائص المركبات في الجملة المدروسة

تعود أهمية المركبات في الجملة المدروسة في هذا البحث للخصائص النوعية التي تمتلكها، إذ يمتلك خماسي أكسيد الفاناديوم أهمية في استخدامه كحفّازات في العديد من الصناعات، وتتبع البنية البلورية للمركب نموذج التعبئة المتراصة (يتبع للمجموعة الفراغية pmn)، ويدخل في صناعة المغناطيس فائقة التوصيل، وله دور مهم في صناعة السيراميك والزجاج. يوضح الشكل رقم (1) البنية الفراغية لـ V_2O_5 [8-11].



الشكل رقم (1) البنية الفراغية لـ V_2O_5

أما بالنسبة للنحاس فهو موصل حراري كهربائي جيد، يمتلك نقطة انصهار عالية، يتمتع بمرونة وليونة وقوة شد جيدة، مقاوم للتآكل ولذلك يستخدم في الكابلات، كما يمكن خلطه بسهولة مع معادن أخرى لصناعة السبائك المعدنية [12]. كما هو موضح في الشكل رقم (2).



الشكل رقم (2) البنية الفراغية لـ Cu

يبين الجدول رقم (3) الخصائص الفيزيائية لكل من خماسي أكسيد الفاناديوم ومعدن النحاس

اسم المركب	درجة الانصهار (°C)	النظام البلوري
أكسيد الفاناديوم الخماسي V ₂ O ₅	690	معيني قائم
معدن النحاس Cu	1084.62	مكعب مركزي الوجه

تتجلى أهمية استخدام المعادن في تحضير الخزفيات بما يلي :

- 1- تحديد درجات الانصهار ودرجات الأكسدة.
- 2- أشكال ونماذج البنى البلورية التي تصنف إلى:
بنية مصفوفاتية: أي أن البنية تتألف من طور واحد.
بنية إحصائية: تتألف من عدة أطوار والحد الأدنى طورين غير مستمرين.
- 3- تزيد المعادن من متانة الخزفيات.

رابعاً: القسم العملي

- 1- المواد المستخدمة المتوفرة في مختبر الكيمياء اللاعضوية في كلية العلوم جامعة اللاذقية
أكسيد الفاناديوم الخماسي (s) V₂O₅ بنقاوة 99% . معدن النحاس (s) Cu بنقاوة 99%.
- 2- الأجهزة والأدوات المستخدمة
 - ميزان إلكتروني حساس $\pm 0.1\text{mg}$.
 - هاون عقيق (140mm).
 - مكبس هيدروليكي يدوي في مختبر المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا في دمشق التابع لمركز الدراسات والبحوث العلمية.
 - فرن ترميد Controlab الفرنسي طراز Type 1209Me درجة الحرارة العظمى هي 1600°C الموجود في مختبر المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا في دمشق.

- بالإضافة إلى فرن التليد في مختبر الصناعات اللاعضوية - كلية العلوم - جامعة اللاذقية s302. Sheffield.England. Carbolite Bamford وتبلغ درجة الحرارة العظمى $(900 \pm 35)^{\circ}\text{C}$.
- جهاز انعراج الأشعة السينية على المسحوق p-XRD
STOE STADI P , Diffractometer ; Transmission , Generation :50kV/30mA, Radiation: $\lambda[\text{Cu K}\alpha 1]=0.154060\text{nm}$, S can mod: Transmission , Scan type 2θ , $2\theta=5-60^{\circ}$, PSD
step=0.50(Linear PSD), Time/step =30 sec , Sample With spinner , largest slit (6mm). في هيئة الطاقة الذرية دمشق.

خامساً: مراحل العمل

حضرت سلسلة من العينات بالاعتماد على الطريقة السيراميكية (Ceramic Method) التي تستخدم على نطاق واسع لإنتاج المواد الخزفية التي تعتمد على تفاعل المواد الصلبة ذات التطبيقات الهندسية والحرارية والكهربائية [13] وذلك وفق الخطوات التالية:

1. حُسبت النسب المولية المئوية للعينات.
2. تم أخذ الوزن وفق النسب الستوكيومترية باستخدام ميزان إلكتروني حساس.
3. طُحنت العينات بشكل جيد باستخدام هاون من العقيق لزيادة التجانس.
4. تم تسخين العينات في المرمدة وفق البرنامج الحراري الوارد في مناقشة النتائج.
5. تم تحديد الأطوار البلورية في العينات المدروسة باستخدام منحنيات حيود الأشعة السينية XRD.

سادساً: طريقة العمل

1- يتم تحضير العينات للجملة المدروسة اعتماداً على الأوزان الجزيئية للمواد المستخدمة بحساب النسب المولية المختلفة للعينات في 3 غرام لكل نسبة وفق الصيغة $\text{Cu}_n\text{V}_2\text{O}_{5(100-n)}$
حيث: $n=(90-80-75-66.66-50-33.33-25-20-10)\%$

ويتم ذلك بحساب الأوزان الجزيئية الغرامية لكل مركب في كل عينة حسب النسب المولية وفق الآتي:
الوزن الجزيئي لأكسيد الفاناديوم الخماسي V_2O_5 181.88 g/mol الوزن الجزيئي للنحاس 63.546g/mol Cu
في العينة الأولى نسبة خماسي أكسيد الفاناديوم V_2O_5 فيها 90% والنحاس 10%.

ومن قانون حساب الكتلة الغرامية لدينا: $m = n \times M$

$$m_{\text{V}_2\text{O}_5} = n \times M = 9 \times 181,88 = 1636,92\text{g}$$

$$m_{\text{Cu}} = n \times M = 1 \times 63,546 = 63,546\text{g}$$

فيكون مجموع الوزنيين مساوياً: 1700,46g

أما حساب الأوزان في 1g للعينات فهو كالتالي:

$$m_{\text{V}_2\text{O}_5} = 1636,92 \div 1700,46 = 0,962633\text{g}$$

حتى يصبح مجموعه مع كتلة النحاس تساوي الواحد

$$m_{\text{Cu}} = 63,54 \div 1700,46 = 0,037366\text{g}$$

أما حساب الوزن في 3g للعينات المدروسة فهو كالتالي للمادتين:

$$m_{\text{V}_2\text{O}_5} = 0,962633 \times 3 = 2,887899\text{g}$$

$$m_{\text{Cu}} = 0,037366 \times 3 = 0,112098\text{g}$$

وتم حساب النسب المولية المئوية المختلفة لسلسلة العينات الأخرى بنفس الطريقة، وتم وضع أوزان المواد للعينات المدروسة وفق الحسابات السابقة في الجدول رقم (4).

الجدول رقم (4) أوزان ونسب العينات المدروسة

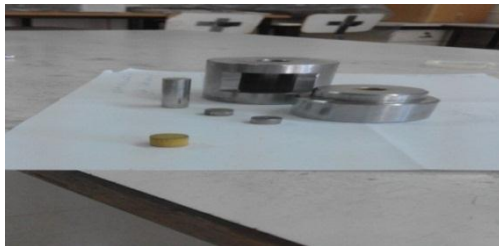
وزن Cu في 3g للعينّة (g)	نسبة Cu في العينّة (%)	وزن V ₂ O ₅ في 3g للعينّة (g)	نسبة V ₂ O ₅ في العينّة (%)	رقم العينّة
0,112098	10	2,88789	90	1
0,240963	20	2,75901	80	2
0,3129388	25	2,68706	75	3
0,446139	33.33	2,55385	66.66	4
0,776763	50	2,22323	50	5
2,27613	90	0,72385	10	6
1,748715	80	1,25127	20	7
1,535259	75	1,464729	25	8

2- يتم خلط العينات وطحنها يدوياً بشكل جيد باستخدام هاون من العقيق الموضح بالشكل رقم (3) لمدة (7-8) ساعة متقطعة لكل عينة في مختبر الكيمياء اللاعضوية في كلية العلوم جامعة اللاذقية حتى الحصول على مسحوق ناعم جداً للعينّة ، حيث أعيدت عمليات الطحن والخلط اليدوي، ثم الكبس والتسخين بالآلية نفسها ابتداءً من درجة حرارة الغرفة مع زيادة الحرارة 25°C في كل مرة حتى الوصول إلى درجة التليد المحددة.



الشكل رقم (3) هاون من العقيق لطحن العينات

3- كبس العينات باستخدام مكبس هيدروليكي يدوي، وتحضير العينات على شكل أقراص باستخدام ضاغط هيدروليكي يدوي كما هو موضح بالشكلين رقم (4) ورقم (5).



الشكل رقم (5) قوالب المكبس



الشكل رقم (4) المكبس الهيدروليكي



الشكل رقم (6) العينات المدروسة بعد الضغط

4-التليد: رُمِدَت العينات عند الدرجة 660°C لمدة 10 ساعات متواصلة باستخدام المرمدة المعرضة في الشكل رقم (7).



الشكل رقم (7) المرمدة

سابعاً: دراسة العينات

تمت دراسة العينات المحضرة بواسطة جهاز انعراج الأشعة السينية من المسحوق XRD باستخدام الأشعة الصادرة عن معدن النحاس الموضح في الشكل رقم (8).



الشكل رقم (8) جهاز انعراج الأشعة السينية من المسحوق p-XRD

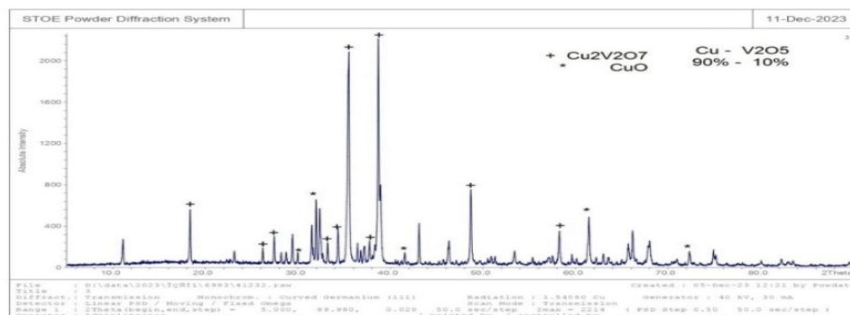
النتائج والمناقشة

1-النتائج

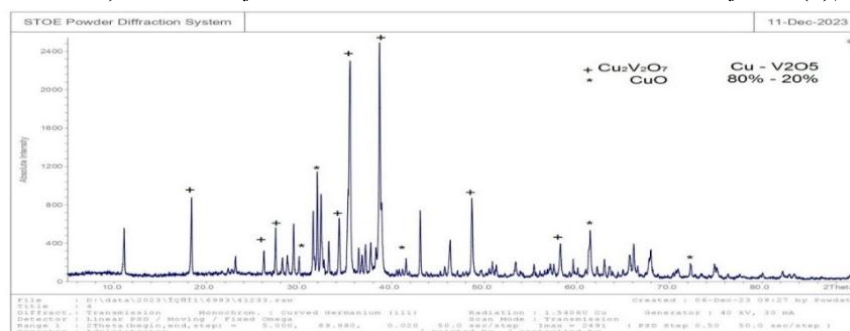
تم تحديد منحنيات حيود أشعة X للعينات المحضرة في جو من الهواء وفق مايلي:
تم تحضير سلسلة من العينات المدروسة للمركب $\text{Cu-V}_2\text{O}_5$ عند نسب مولية مئوية مختلفة:
%(10-20-25-33.33-50-66.66-75-80-90) في جو من الهواء وفق البرنامج الحراري الوارد في الجدول رقم (5) وذلك بالاعتماد على درجات الانصهار النظرية للنحاس وأكسيد الفاناديوم الخماسي المسجلة في الجدولين رقم (1)، (2) (الجدول رقم (5) البرنامج الحراري لتحضير سلسلة من العينات في جو من الهواء

الزمن (h)	درجة الحرارة المئوية ($^{\circ}\text{C}$)
10 متواصلة	660

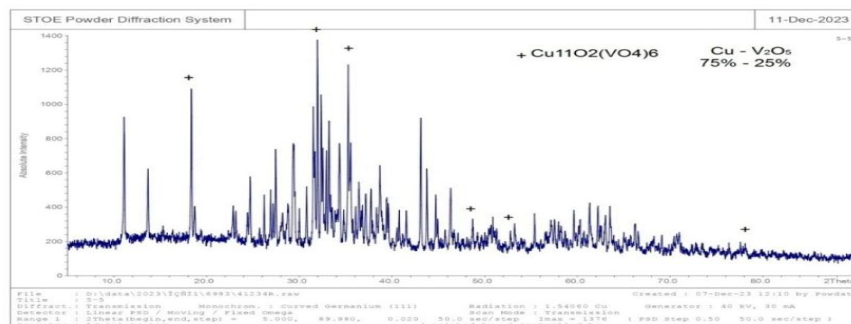
توضح الأشكال من الشكل رقم (9) وحتى الشكل الرقم (20) منحنيات حيود أشعة X للمركب Cu-V₂O₅ عند نسب مولية مئوية مختلفة.



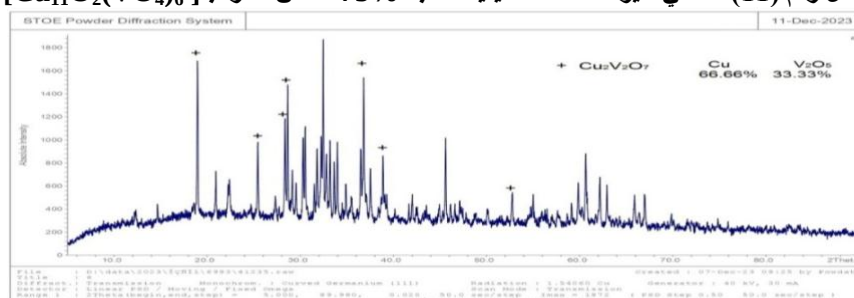
الشكل رقم (9) منحنى حيود الأشعة السينية لنسبة 90% نحاس طورين في حالة توازن (خزف إحصائي)



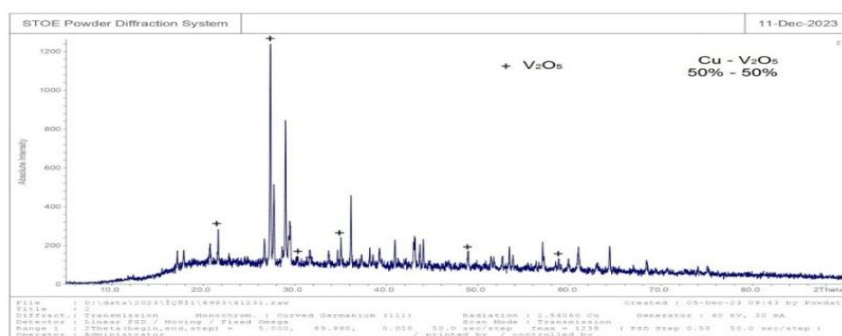
الشكل رقم (10) منحنى حيود الأشعة السينية لنسبة 80% نحاس طورين في حالة توازن (خزف إحصائي)



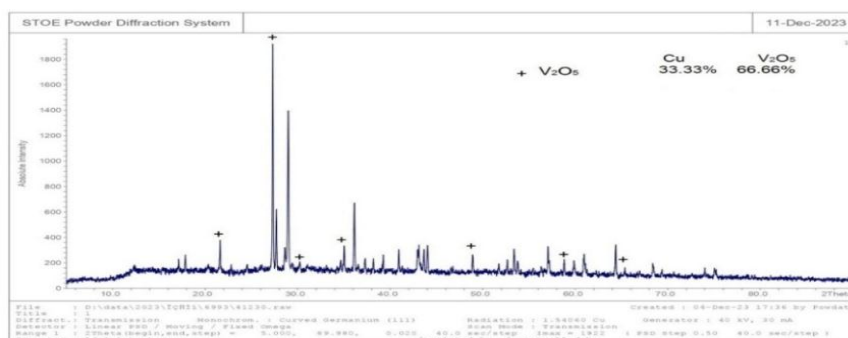
الشكل رقم (11) منحنى حيود الأشعة السينية لنسبة 75% نحاس للمركب [Cu₁₁O₂(VO₄)₆]



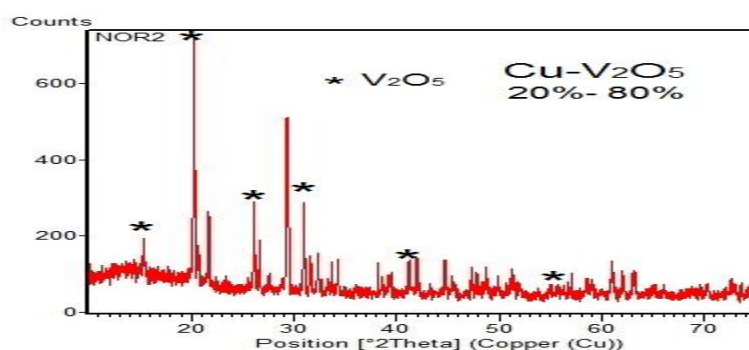
الشكل رقم (12) منحنى حيود الأشعة السينية لنسبة 66.66% نحاس (المركب Cu₂V₂O₇)



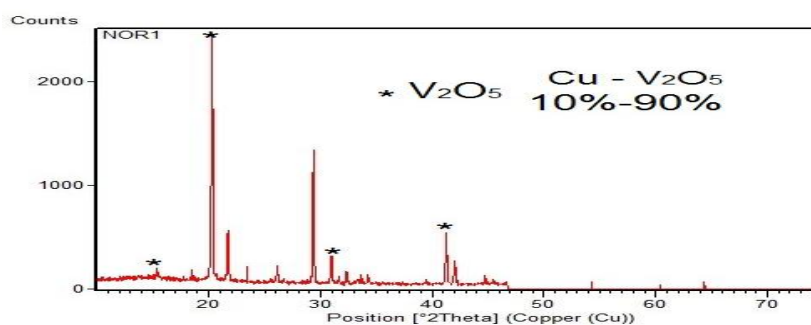
الشكل رقم (13) منحنى حيود الأشعة السينية لنسبة 50% نحاس طور وحيد (خزف مصفوفاتي)



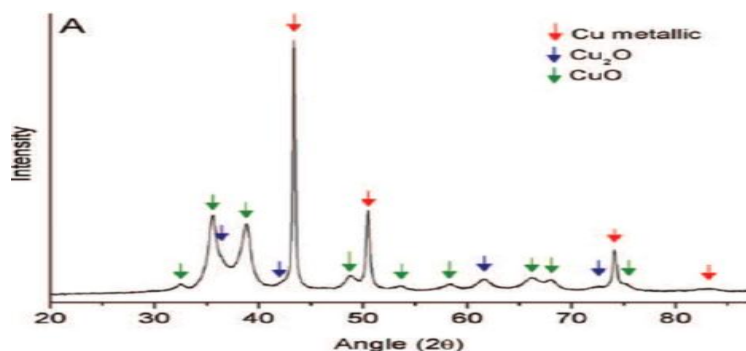
الشكل رقم (14) منحنى حيود الأشعة السينية لنسبة 33.33% نحاس طور وحيد (خزف مصفوفاتي)



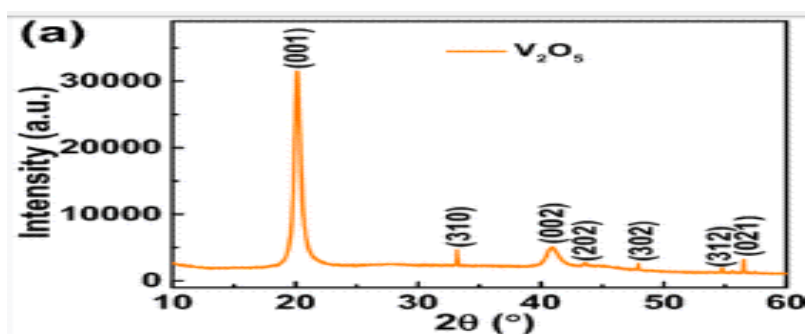
الشكل رقم 15 منحنى حيود الأشعة السينية لنسبة 20% نحاس طور وحيد (خزف مصفوفاتي)



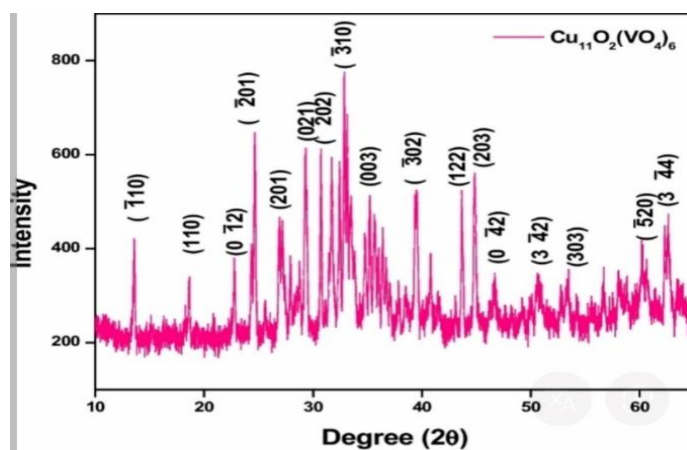
الشكل رقم (16) منحنى حيود الأشعة السينية لنسبة 10% نحاس طور وحيد (خزف مصفوفاتي)



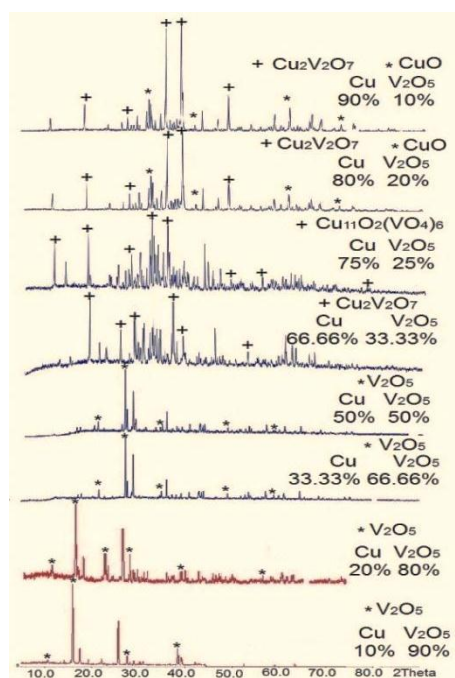
الشكل رقم (17) منحنى حيود الأشعة السينية المرجعي لـ Cu وأكاسيده



الشكل رقم (18) منحنى حيود الأشعة السينية المرجعي لـ V₂O₅



الشكل رقم (19) منحنى حيود الأشعة السينية المرجعي للمركب Cu₁₁O₂(VO₄)₆



الشكل رقم (20) منحنى حيود الأشعة السينية لجميع العينات بالنسب المولية المئوية المدروسة

يلاحظ من منحنيات حيود الأشعة السينية السابقة العينات من النسبة (50-33.33-20-10) نحاس قد تشكل طور وحيد من V_2O_5 (خزف مصفوفاتي) [14] ، حيث يُلاحظ ظهور قمماً رفيعة تدل على حجم الحبيبات البلورية الكبيرة ذات النقاوة العالية، أما عند النسبة 75% نحاس تشكل المركب الكيميائي $Cu_{11}O_2(VO_4)_6$ فينغر فانادات النحاس الفريد الذي له أهمية كبيرة في عدد من الاستخدامات الصناعية والطبية، وله بنية ثلاثية الميل حيث:

$$a \neq b \neq c \quad \text{و} \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma$$

وهو أقل الأنظمة البلورية تماثلاً، أما عند النسبة 66.66% نحاس فتشكل المركب $\beta-Cu_2V_2O_7$ بيرو فانادات

النحاس وله بنية أحادية الميل حيث:

$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ \quad \text{و} \quad a \neq b \neq c$$

ويستخدم كمحفز في مجالات الصناعة.

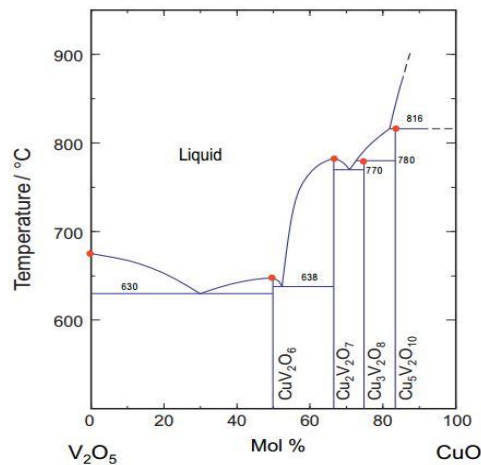
ونلاحظ من منحنيات حيود الأشعة السينية السابقة للعينات عند النسبتين (80 , 90) نحاس قد تشكل طوران في حالة توازن هما $Cu_2V_2O_7$ وأكسيد النحاس (خزف إحصائي) [15].

بناءً على النتائج التي تم الحصول عليها من منحنيات حيود الأشعة السينية XRD للجملة المدروسة عند النسب الموضحة بالجدول رقم (6)، وبناءً على المعالجة باستخدام برنامج High Score plus لتحديد الأطوار الموجودة تم إدراج النتائج في الجدول رقم (6).

الجدول رقم(6) نتائج منحنيات حيود الأشعة السينية للجملّة المدروسة

الأنوار الموجودة	النسبة المئوية (%)	
	Cu	V ₂ O ₅
طوران في حالة توازن هما Cu ₂ V ₂ O ₇ وأكسيد النحاس (خزف إحصائي)	90	10
	80	20
المركب Cu ₁₁ O ₂ (VO ₄) ₆	75	25
الطور β من المركب Cu ₂ V ₂ O ₇	66.66	33.33
محلول صلب للطور β للمركب Cu ₂ V ₂ O ₇ المنحل في خماسي أكسيد الفاناديوم (خزف مصفوفاتي)	50	50
	33.33	66.66
	20	80
	10	90

تتفق النتائج التي تم الحصول عليها مع النتائج التي تم التوصل إليها من قبل الباحث فلوري الذي قام بدراسة الجملّة CuO - V₂O₅ أكسيد النحاس وخماسي أكسيد الفاناديوم [16]، كما هو موضح في الشكل رقم (21).

يوضح الشكل رقم(21) مخطط توازنات أطوار للجملّة CuO-V₂O₅

نلاحظ من الشكل رقم (21) توافق مع بعض ما توصل له الباحث عند درجة الحرارة للجملّة المدروسة عند الدرجة 600°C. وبمقارنة هذه النتائج التي تم الحصول عليها مع النتائج التي حصل عليها فلوري من دراسة الجملّة CuO-V₂O₅ تم إدراجها وفق الجدول رقم(7).

الجدول رقم (7) مقارنة الجملة المدروسة مع جملة الباحث فلوري

جملة الباحث فلوري $\text{CuO-V}_2\text{O}_5$	الجملة المدروسة $\text{Cu-V}_2\text{O}_5$
جملة ثنائية بدأت من أكسيد النحاس وخماسي أكسيد الفاناديوم	جملة ثنائية بدأت من النحاس وخماسي أكسيد الفاناديوم
لم يلحظ تشكل محاليل صلبة في جملة الباحث	تشكل محلول صلب للمركب $\beta \text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ على أساس V_2O_5 لنسبة 50% وحتى 90% (خزف مصفوفاتي)
لم يلحظ تشكل هذا المركب	تم الحصول على المركب $\text{Cu}_{11}\text{O}_2(\text{VO}_4)_6$ عند درجة حرارة منخفضة 660°C
تم الحصول على المركب $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ولكن عند درجات حرارة مرتفعة $(816-780)^\circ\text{C}$	تم الحصول على المركب $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ولكن عند درجة حرارة منخفضة 660°C
أثبتت طرائق أخرى	الطريقة المتبعة في الجملة هي الطريقة السيراميكية

مما سبق نلاحظ:

1-توافق النتائج مع بعضها بتشكيل المركب $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$.

2-تم الحصول في الجملة المدروسة $\text{Cu-V}_2\text{O}_5$ على محلول صلب على أساس V_2O_5 بنسبة 50% وحتى النسبة 90% (خزف مصفوفاتي)، وهذا لم يحصل عليه الباحث فلوري.

3-تم الحصول في الجملة المدروسة على المركب $\text{Cu}_{11}\text{O}_2(\text{VO}_4)_6$ ، وهذا المركب لم يحصل عليه الباحث فلوري، يعزا السبب في ذلك إلى نسبة النحاس الكبيرة 75% في الجملة التي قد تكون أدت إلى تشكل هذا المركب مما يعطي أصالة للبحث الحالي ويميزه من الجملة التي قام بها الباحثون ابتداءً من أكسيد النحاس، مما يعني أنه حتى ولو تأكسد جزء من النحاس في الهواء الجوي، إلا أنه عند النسب الكبيرة للنحاس قد لا تجري الأكسدة لكامل النحاس، مما يعطي نتائج جديدة في البحث الحالي باعتبار أن درجة انصهار النحاس 1084°C ودرجة انصهار أكسيده 690°C ، وهذا أدى إلى انخفاض درجة حرارة تشكل المركبات في الجملة المدروسة عنها في المراجع وبالتالي الوصول إلى مركبات عند درجات حرارة منخفضة لم يتم الحصول عليها بالطرائق الأخرى من مزج الأكسيدين. إن المركب $\text{Cu}_{11}\text{O}_2(\text{VO}_4)_6$ الذي تم الحصول عليه في الجملة المدروسة عند 690°C ويكتب بالصيغة المكررة $\text{Cu}_{11}\text{O}_{26}\text{V}_6$ يتميز بتركيبه الكيميائي الفريد وهو معدن يتبلور وفق نظام ثلاثي الميل (Triclinic).

من ناحية أخرى فقد اكتشف في فوهات الحمم البركانية مثل بركان إيزالكو في السلفادور في أمريكا الوسطى، ويتكوّن في ظروف مقيدة للغاية من عناصر نادرة، وهو قابل للذوبان في الماء ويأتي من الدخان البركاني الخطير مما يجعل من الصعب جمعه، ويصل حجم بلوراته إلى $150\mu\text{m}$ [17]، وتكمن أهميته باستخداماته الواسعة وفقاً لخصائصه الفريدة ومنها [18-20].

- يمكن استخدامه بطريقة التحلل الحراري لتحضير حبيبات نانوية.
- يُستخدم في العديد من التطبيقات بما في ذلك الكيمياء الخضراء والطاقة المتجددة.
- يُستخدم في مجال تطوير المواد الحساسة للضوء Photo Catalysts.
- ومحفّز ضوئي Research Gate وفي تحليل الأصباغ الأنثرونية.
- يمكن استخدامه كعامل مساعد في التفاعلات الكيميائية أو في تطبيقات متعلقة بالهندسة الكيميائية.

ونظراً لندرة هذا المركب توجد منه كميات بالملغرام في المتحف الوطني للتاريخ الطبيعي ومؤسسة سميث ونيان، والمختبر الجيوفيزيائي بمؤسسة كارنجي في واشنطن وسُمي المعدن تكريماً للدكتور لاري دبليو فينغر من المختبر الجيوفيزيائي الأميركي بـ Fingertip فينغرايت معدن فانادات النحاس.

الاستنتاجات والتوصيات:

الاستنتاجات

1. نلاحظ تشكل خزف إحصائي عند نسبتي النحاس 80% و 90%.
2. وتشكل خزف مصفوفاتي عند نسب النحاس (10-20-33.33-50)%.
3. تشكل الطور β من المركب Cu₂V₂O₇ عند نسبة النحاس 66.66%.
4. وتشكل المركب Cu₁₁O₂(VO₄)₆ عند نسبة النحاس 75%.

التوصيات

- 1- متابعة البحث في هذا المجال عند نسب أقل من 10% نحاس.
- 2- إمكانية إجراء قياسات لدراسة الخصائص الكهربائية.

References:

- [1] L.P V. Pedro and J. S., *Introduction to Ceramic Materials: Synthesis, Characterization, Application, Applications and Recycling*. Spain: 2019.
- [2] S. Shayne, "Ceramics: properties 1 (physical, chemical, mechanical)," [Online]. Available: <http://www-personal.umich.edu/Hanadouts/22-Ceram-prop1-Notes-CI-pdf>
- [3] I. Denry and J. A. Holloway, "Ceramics for dental applications: A review," *Materials*, vol. 3, pp. 351–368, Jan. 2010.
- [4] S. M. Ahmad, "Methods of strengthening ceramic," vol. 7, pp. 873–877, 2015.
- [5] C. G. and E. Vasilescu, "Studies on the importance of metal ceramic system component," Bucharest, vol. 2, 2013.
- [6] A. P., K. Kumar, and J. R. G., "Metal free ceramics in dentistry," *India*, vol. 2, pp. 154–158, 2016.
- [7] Holland Einstein relation (Unpublished derivation), "Thermal defect modeling in solid-state materials: A derived approach based on Boltzmann and Arrhenius principles," 2025. [Used in current study to estimate defect percentages at varying temperatures].
- [8] London Chemicals and Resources (LCR), *All Rights Reserved Privacy Terms*. 2020.
- [9] "Crystal structure of V₂O₅," [Online]. Available: <http://www.researchgate.net/Figure/Crystal-Structure-of-V2O5>
- [10] R. C. Weast, Ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 1981, p. B-162, ISBN 0-8493-04628.
- [11] V. Shklove, T. Haibach, F. Ried, R. Nesper, and P. Novak, "Crystal structure of the product of Mg insertion into V₂O₅ single crystals," *J. Solid State Chem.*, vol. ?, 1996.
- [12] "Copper-properties and applications," [Online]. Available: http://www.ase.org.UK/download_file/fid/1618
- [13] C. B. Carter and M. G. Norton, *Ceramic Materials: Science and Engineering*, 2nd ed. Springer, 2013, doi: 10.1007/978_1_4614_3523_5.
- [14] R. Naslain, "Design, preparation and properties of non-oxide CMCs of application in engines and nuclear reactors: An overview," *Composites Science and Technology*, vol. 64,

no.2,pp.155–170,2004.

[15] W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd ed. Wiley-Interscience, 1976.

[16] P. Feulry, "C.R. Seances Acad. Sci. Ser. C263," p. 1375, 1966.

[17] "Fingertite ineral data," *Webmineral.com*, [Online]. Available: <https://webmineral.com/>

[18] "Crystallographic data," Springer-Verlag GmbH, 2024. [Online].

Available: http://materials-springer.com/isp/crystallorgraphic/Docs_sd-2070357

[19] "Online," [Online]. Available: google.com/ampls/phys.org

[20] [Online]. Available: <http://pubs.geoscienceworld.org>