

Prepare the Metal Ceramics in the Binary System SnO-Cu at Specific Molar Percentages

Dr. Mohammad Deeb*
Dr. Mohammad Hisham Abazli**
Sara Wadea Kaddar***

(Received 24 / 10 / 2022. Accepted 2 / 1 / 2023)

□ ABSTRACT □

Advanced (Technical) ceramic compounds today play an important role in the development of science and technology, and widely used in many biological, electronic and other applications due to the distinctive characteristics of the materials that are included in its composition. It considered one of the most efficient materials in our time, especially metal ceramic. A series of samples were prepared and incinerated in an atmosphere of air and an inert gas(Argon), The X-Ray diffraction results showed that all samples crystallized according to the Tetragonal system. It formed when doping tin oxide with copper for $x = (90, 80, 75, 66.5, 50, 33.5, 25)$ Statistical ceramics (two phases of SnO₂, CuO) and when doping for $x=10$ that Matrix ceramics are formed (one phase of SnO₂). In addition, no difference observed in burning in air and inert atmosphere expect for the presence of traces of SnO in inert atmosphere.

Keywords: metal ceramic, statistical ceramic, matrix ceramic, X-Ray diffraction, Argon.

* Professor, Faculty of science- Department of chemistry-Tishreen University-Lattakia-Syria.

**Postgraduate student (Master)- Faculty of science- Department of chemistry-Tishreen University-Lattakia-Syria.

تحضير خزفيات معدنية في الجملة الثنائية SnO-Cu عند نسب مولية مئوية محددة

د. محمد ديب*

د. محمد هشام أبظلي**

سارة وديع قدار***

(تاريخ الإيداع 24 / 10 / 2022. قُبِلَ للنشر في 2 / 1 / 2023)

□ ملخص □

تلعب المركبات الخزفية اليوم دوراً مهماً في تطور العلوم والتكنولوجيا، وتستخدم على نطاق واسع في العديد من التطبيقات البيولوجية، الالكترونية وغيرها نظراً للخصائص النوعية للمواد التي تدخل في تركيبها. وتعتبر من أكثر المواد كفاءة في عصرنا لاسيما الخزفيات المعدنية.

تم تحضير سلسلة من العينات وترميدها في جو من الهواء وجو من الغاز الخامل (الأرغون)، وأظهرت نتائج حيود الأشعة السينية أن جميع العينات تتبلور وفق النظام الرباعي (Tetragonal) ويتشكل لدينا عند إشابة أكسيد القصدير بعنصر النحاس عند النسب المولية المئوية (25, 33.5, 50, 66.5, 75, 80, 90) $x =$ خزف إحصائي (طورين $(\text{SnO}_2, \text{CuO})$ ، وعند الإشابة من أجل النسبة المولية المئوية $X=10$ نلاحظ تشكل خزف مصفوفاتي (طور وحيد من SnO_2). ولم يلحظ فروق كبيرة وواضحة أثناء عملية الترميد في الجوين (الهواء والأرغون) باستثناء وجود بقايا آثار ل SnO في الجو الخامل.

الكلمات المفتاحية: خزفيات معدنية، خزفيات إحصائية، خزفيات مصفوفاتية، حيود الأشعة السينية، أرغون.

* أستاذ - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

** طالبة ماجستير - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

مقدمة:

يعتبر علم الخزفيات من أقدم العلوم التي عرفها الانسان ويقدر عدد السنوات التي عمل بها الانسان في مجال الخزفيات حوالي 15 ألف سنة 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 لا عضوية تتشكل من تفاعل إما الأكاسيد المعدنية مع بعضها أو أكاسيد معدنية مع عناصر معدنية أو من غير الأكاسيد [15,2]. بشكل عام يمكن تقسيم المواد الخزفية المستخدمة في التطبيقات الهندسية إلى مجموعتين:

- خزفيات تقليدية: كالإسمنت ومنتجات الطين.
 - خزفيات تقنية (متقدمة): تملك صفات هامة وتستخدم بشكل واسع في مجالات التكنولوجيا المختلفة ولها عدة أنواع:
1. الخزفيات المعدنية: وهي موضوع الدراسة.
 2. خزفيات أوكسيدية: وهي خزفيات مقاومة للأكسدة وخاملة كيميائياً.
 3. خزفيات البيزو اليكترية (piezoelectric ceramics): تمتلك القدرة على توليد استقطاب كهربائي تحت ضغط ميكانيكي، وأهم تطبيقاتها (محولات الصوت والموجات فوق الصوتية).
 4. الخزفيات الكهربية Ferroelectric: هي مواد خزفية تمتلك استقطاب كهربائي ذاتي حتى في غياب المجالات الكهربائية الخارجية بسبب الترتيب غير المتناظر لأيونات والكترونات هذه المواد، وأهم تطبيقاتها مستشعرات ومحركات نظراً لخصائصها الكهرو ميكانيكية.
 5. خزفيات البيرو اليكترية: وهي خزفيات كهرو حرارية عندما يتم تسخينها أو تبريدها تتغير ثنائيات الأقطاب الداخلية أو تخضع لإعادة توجيه مما يسبب تغير بالاستقطاب وإزاحة الشحن أهم تطبيقاتها (أجهزة استشعار حرارية) [12,13,16].

تتميز الخزفيات بخصائص هامة منها:

- خصائص حرارية حيث تملك درجات انصهار متباينة (600-4000) درجة مئوية، توصيلها الحراري ضعيف (تعتبر عازل)
 - خصائص كيميائية: تتميز الخزفيات بأن مقاومتها جيدة لتأثير الحموض والأسس.
 - خصائص ميكانيكية: كالصلادة ومقاومة الصدمات.
- ويعود هذا التنوع في الخصائص إلى الروابط الأيونية والتساهمية [9,3].
- وهنا تم التطرق لدراسة الخزفيات المعدنية نظراً إلى الخصائص والتطبيقات الهامة التي تمتلكها أهمها:
- انتاج 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 والتي تعتبر خفيفة الوزن، مقاومة للحرارة والتآكل، عازلة حرارياً وكهربائياً بالتالي تعتبر أفضل من المعادن وسبائكها وتستخدم في مجال طلاء الحاجز الحراري وهذا يحسن كفاءة محرك الاحتراق الداخلي، كذلك تستخدم في ماسكات الفرامل لزيادة سلامة المركبة [10].
 - في مجال طب الأسنان والتطبيقات الطبية الحيوية: تستخدم لترميم التيجان والجسور وزرعات الأسنان ذلك بسبب التشابه الكيميائي بين تكوين بعض المواد الخزفية والعظام والأسنان [1-4].

كما واستخدم الخزف بشكل شائع في المجالات الطبية مما أدى الى ظهور فئة جديدة من الخزفيات تسمى بـ "الخزف الحيوي". وهي مواد خزفية متوافقة بيولوجياً مع الجسم، غير سامة، لا تسبب الالتهاب، قابلة للتحلل البيولوجي، قابلة للامتصاص، مقاومة للتآكل. وتكمن 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 أنها تقلل التآكل والالتهاب [5, 6, 14].

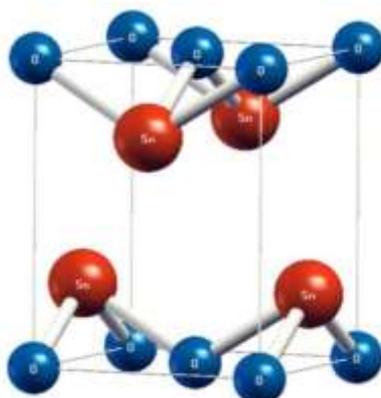
▪ في مجال الالكترونيات: مثل صناعة البطاريات حيث تعتبر بطاريات ليثيوم - أيون مهمة لتخزين الطاقة في مجموعة متنوعة من التطبيقات بما في ذلك الالكترونيات ونتاج الطاقة [7].

تعود أهمية المركبات في الجملة المدروسة في بحثنا الى الخصائص النوعية التي تمتلكها:

حيث يمتلك أكسيد القصدير بنية طبقية ماثلة للبنية الطبقية لـ α -PbO حيث التشوه الذي يحدث بين الطبقات في

بنية SnO أكسبه خواص هامة مثل الموصلية الفائقة، ويتمتع بقدرة تخزينية كهربائية عالية مثل:

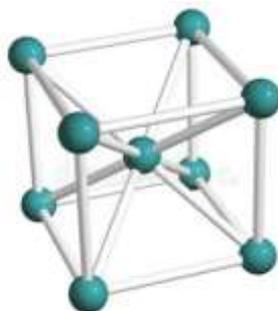
بطاريات ليثيوم - أيون [17,16]. ويوضح الشكل (1) البنية الفراغية لـ SnO



الشكل (1) البنية الفراغية لـ SnO

أما بالنسبة للنحاس فهو موصل حراري، كهربائي جيد، يمتلك نقطة انصهار عالية، يتمتع بمرونة وليونة وقوة شد جيدة، مقاوم للتآكل وهذا سبب استخدامه في الكابلات كما ويمكن خلطه بسهولة مع معادن أخرى لصناعة السبائك [8].

ويوضح الشكل (2) البنية الفراغية لـ Cu



الشكل (2) البنية الفراغية لـ Cu

ويبين الجدول [1] الخواص الفيزيائية لكل من أوكسيد القصدير الثنائي ومعدن النحاس.

| اسم المركب | درجة الانصهار | النظام البلوري |
|----------------------------|--------------------|-----------------------|
| أوكسيد القصدير الثنائي SnO | 1080 درجة مئوية | رباعي tetragonal |
| معدن النحاس Cu | 1084،62 درجة مئوية | مكعب مركزي الوجوه FCC |

أهمية استخدام المعادن في الخزفيات:

- تحديد درجات الانصهار ودرجات الأكسدة.
- أشكال ونماذج البنى البلورية: تصنف إلى:
 - *بنية مصفوفاتية: أي أن البنية تتألف من طور واحد مستمر.
 - *بنية إحصائية: تتألف من عدة أطوار والحد الأدنى طورين غير مستمرين.
- تزيد المعادن من متانة الخزفيات [14].

أهمية البحث وأهدافه:

1- أهمية البحث:

تكمُن أهمية البحث في تحضير خزفيات معدنية من الجملة الثنائية SnO-Cu لما تمتلكه هذه المركبات من خصائص تكنولوجية نوعية، لذا كان من المهم دراسة إمكانية الحصول على خزف معدني من هذه الجملة عند نسب مولية مئوية مختلفة، لاسيما أن أوكسيد القصدير الثنائي يمتلك بنية طبقية ومعدن النحاس موصل حراري كهربائي جيد ومقاوم للتآكل.

2- هدف البحث:

تحضير عينات خزفية للمركب الصلب ذو الصيغة $Cu_xSn_{1-x}O$ عند نسب مولية مئوية مختلفة ودرجات حرارة محددة.

1- الأجهزة والأدوات المستخدمة:

- ميزان حساس.
- هاون من العقيق لطحن العينات.
- مكبس هيدروليكي لكبس العينات بشكل أقراص.
- فرن ترميد (مرمدة).
- الفرن الانبوبي.
- جهاز انعراج الأشعة السينية.

2- مراحل العمل:

1. تحضير العينات للجملة المدروسة بحساب النسب المولية.
2. طحن العينات بشكل جيد باستخدام هاون العقيق.
3. كبس العينات باستخدام المكبس الهيدروليكي.
4. تسخين العينات في المرمدة وفق البرنامج الحراري الوارد في مناقشة النتائج.
5. تعاد الخطوتين 2 و 3 أكثر من مرة للحصول على تجانس وتوزيع منتظم للنحاس في بنية الأوكسيد.

6. تحليل العينات باستخدام جهاز XRD لتحديد البنية البلورية.

3- طريقة العمل:

حضرت سلسلة من العينات بالاعتماد على الطريقة السيراميكية (Ceramic method) وفق الخطوات الآتية:

- 1- حُسبت النسب المولية المئوية للعينات.
- 2- جففت المواد الأولية ثم أخذ الوزن وفق النسب الستوكيومترية باستخدام ميزان حساس.
- 3- طُحنت العينات باستخدام هاون العقيق لزيادة التجانس.
- 4- رُمدت العينات عند الدرجة 900 في المرمدة لمدة 27 ساعة في جو من الهواء.
- 5- رُمدت عينتين عند الدرجة 400 في الفرن الأنبوبي لمدة 27 ساعة في جو من الأرجون.
- 6- أخذت العينات بعد إعادة الطحن لإجراء قياسات الأشعة السينية على المسحوق.

النتائج والمناقشة:

1- نتائج حيود أشعة X للعينات المحضرة في جو من الهواء:

تم تحضير سلسلة من العينات المدروسة للمركب $Cu_xSn_{1-x}O$ عند:

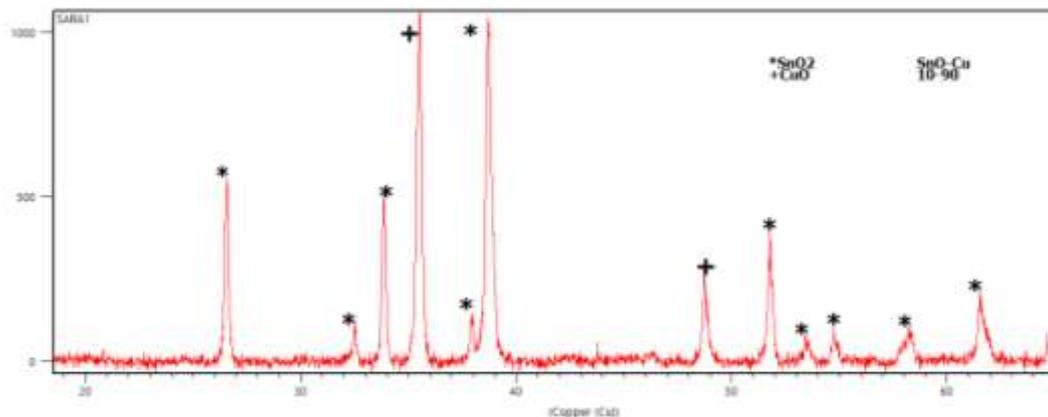
$X = (90, 80, 75, 66.5, 50, 33.5, 25, 10)$ في جو من الهواء عند درجة حرارة 900 (درجة اللدونة). وفق

البرنامج الحراري الوارد في الجدول [2]:

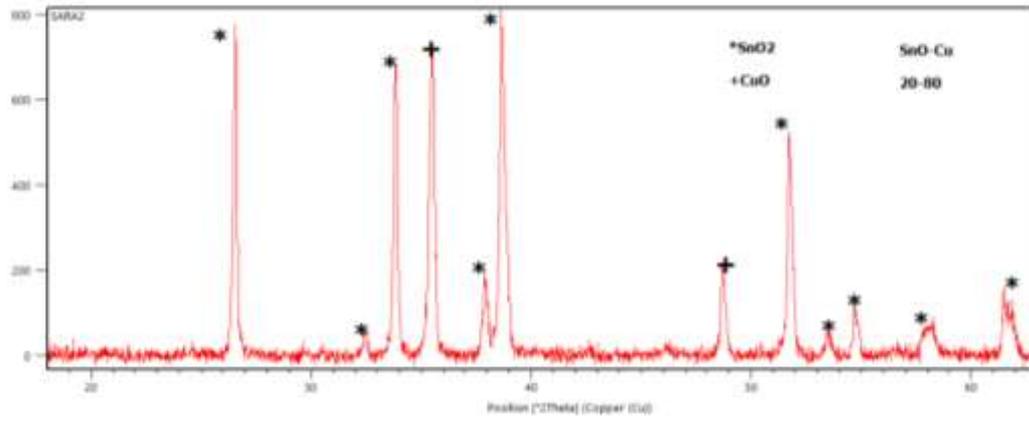
الجدول [2]: البرنامج الحراري لتحضير سلسلة العينات في جو من الهواء.

| الزمن | درجة الحرارة المئوية |
|---------|----------------------|
| 2 ساعة | 105-100 |
| 3 ساعة | 400 |
| 22 ساعة | 900 |

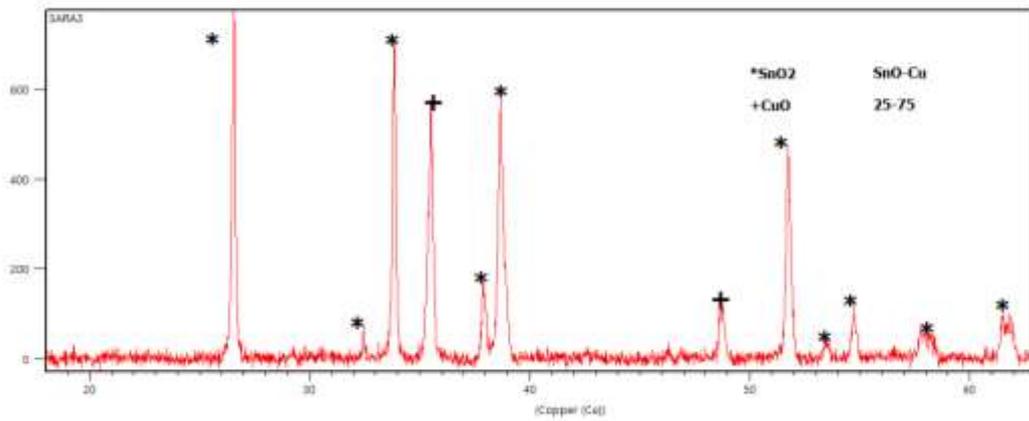
توضح الأشكال (3، 4، 5، 6، 7، 8، 9، 10) أطيف أشعة X-Ray للمركب $Cu_xSn_{1-x}O$ عند نسب مولية مئوية مختلفة:



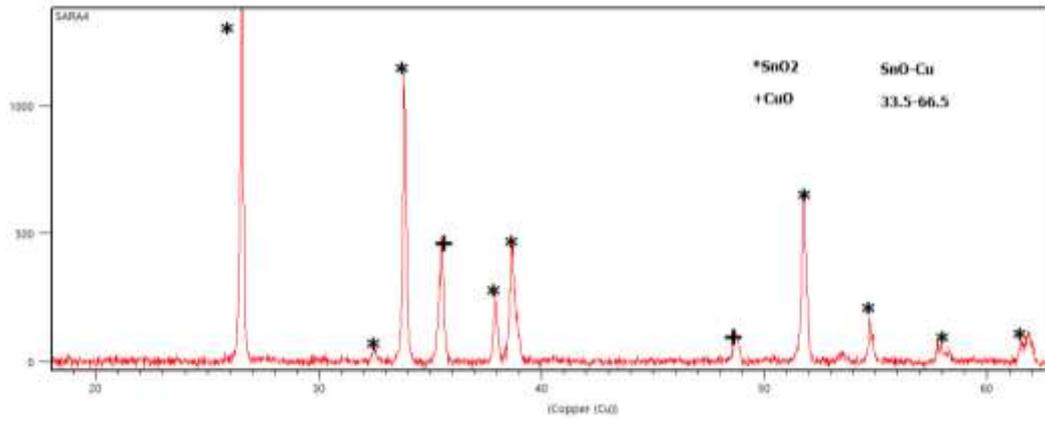
الشكل (3) طيف XRD للنسبة 90 نحاس



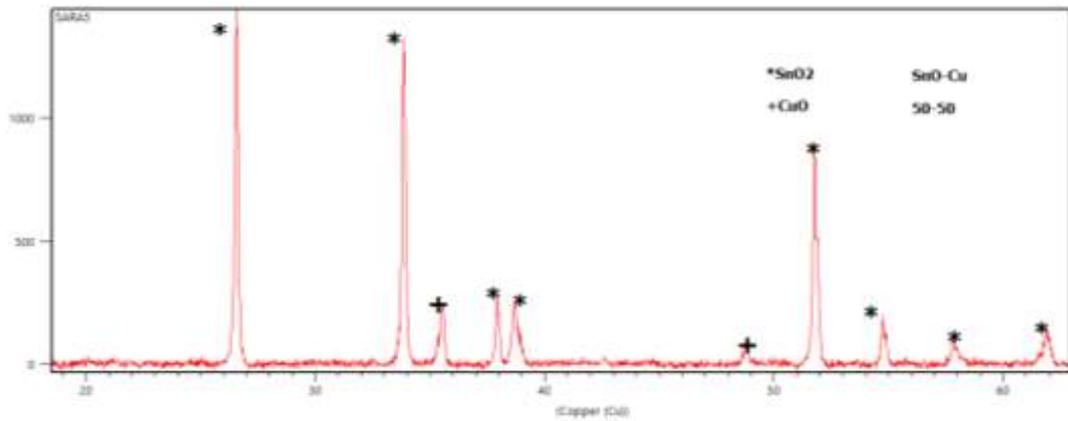
الشكل (4) طيف XRD للنسبة 80 نحاس



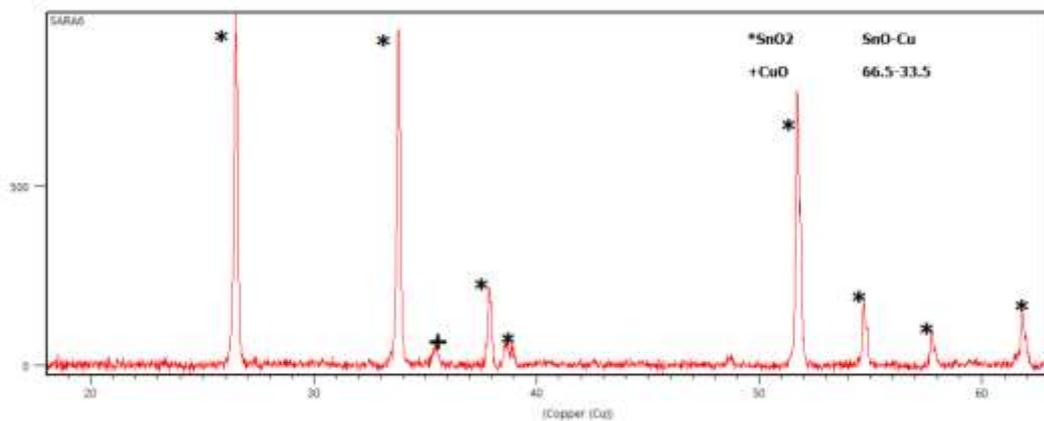
الشكل (5) طيف XRD للنسبة 75 نحاس



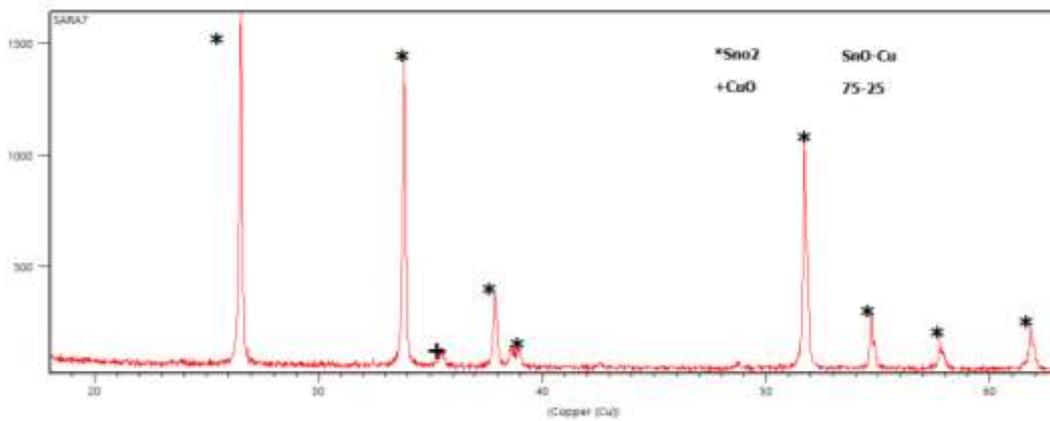
الشكل (6) طيف XRD للنسبة 66.5 نحاس



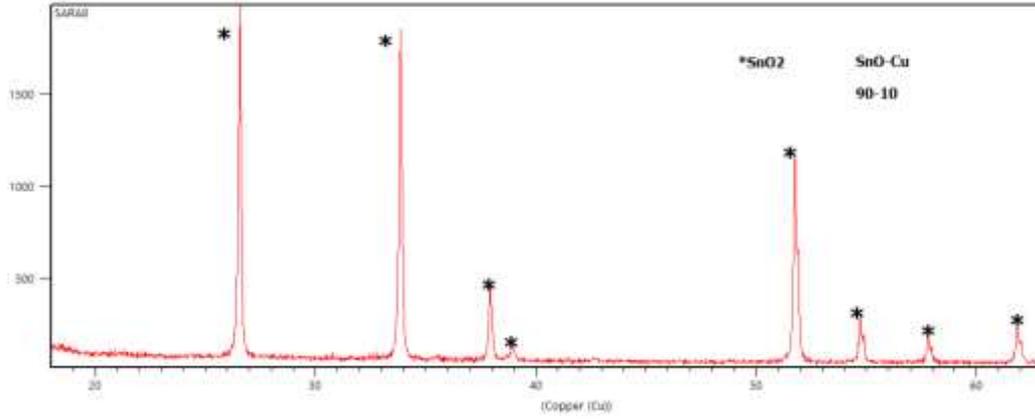
الشكل (7) طيف XRD للنسبة 50 نحاس



الشكل (8) طيف XRD للنسبة 33.5 نحاس



الشكل (9) طيف XRD للنسبة 25 نحاس



الشكل (10) طيف XRD للنسبة 10 نحاس

أظهرت مخططات حيود الأشعة السينية و بالاعتماد على برنامج High Score Plus أن العينات المحضرة تتبلور وفق البنية الرباعية (Tetragonal) و نلاحظ أن العينات المحضرة في جو من الهواء عند النسب $x=(90,80,75,66.5,50,33.5,25)$ تشكل طورين $(\text{SnO}_2, \text{CuO})$ أي حصلنا على خزف احصائي. أما النسبة $x=10$ نلاحظ تشكل طور وحيد (SnO_2) أي حصلنا على خزف مصفوفاتي وبالتالي نحصل على توزع متجانس للنحاس ضمن بنية الأوكسيد.

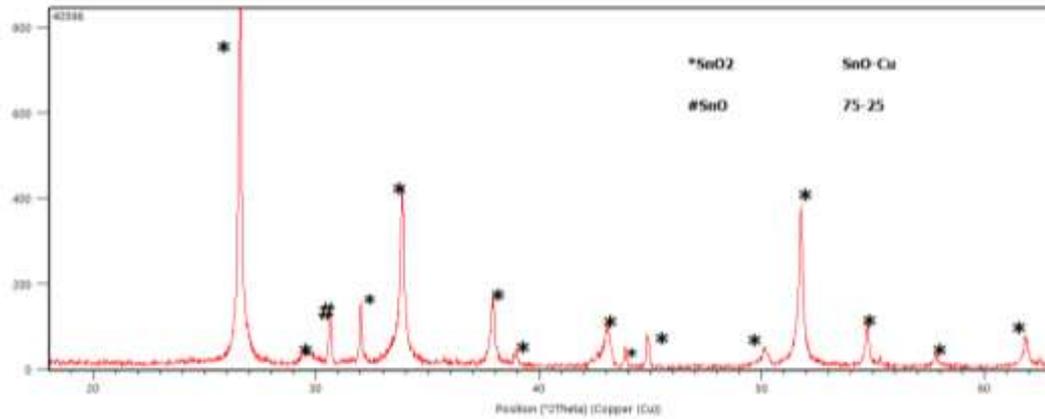
2- نتائج حيود أشعة X للعينات المحضرة في جو من الأرجون:

تم تحضير عينتين للبنية $\text{Cu}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}$ عند $X=(25,10)$ في جو من الأرجون عند الدرجة 400 . وفق البرنامج الحراري الوارد في الجدول [3] :

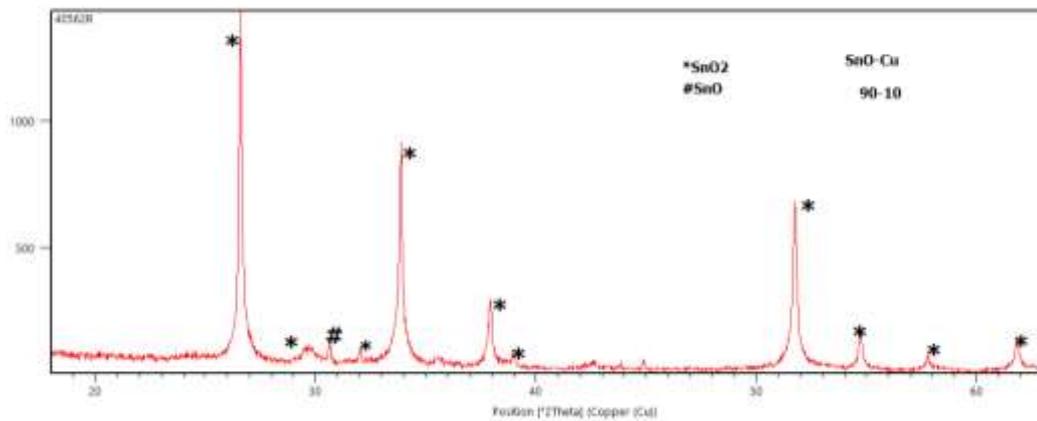
الجدول [3] البرنامج الحراري لتحضير سلسلة العينات في جو من الأرجون.

| الزمن | درجة الحرارة المئوية |
|---------|----------------------|
| 2 ساعة | 105-100 |
| 3 ساعة | 200 |
| 22 ساعة | 400 |

توضح الأشكال (11-12) أطياف أشعة X-Ray للمركب $\text{Cu}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}$ عند نسب مولية مئوية مختلفة:



الشكل (11) طيف XRD للنسبة 25 نحاس في جو الأرغون



الشكل (12) طيف XRD للنسبة 10 نحاس في جو الأرغون

أظهرت مخططات حيود الأشعة السينية وبالاعتماد على برنامج High score plus أن العينات المحضرة تتبلور وفق البنية الرباعية (Tetragonal)، عند النسبة $x=25$ تشكل خزف احصائي (طورين SnO_2, CuO). عند $x=10$ تشكل خزف مصفوفاتي (طور وحيد SnO_2). حيث لوحظ تطابق النتائج للعينات المحضرة في جو من الأرغون مع العينات المحضرة في جو الهواء مع وجود آثار لـ SnO أي أنه لم يتأكسد بشكل كامل.

الاستنتاجات والتوصيات:

الاستنتاجات:

- 1- نلاحظ تشكل خزف احصائي عند نسبة الإشابة بالنحاس % (25, 33.5, 50, 66.5, 75, 80, 90) x وتشكل خزف مصفوفاتي كلما قلت نسبة الإشابة بالنحاس عند % (10) x .
- 2- لا يوجد فرق في ترميد العينات المحضرة في الجوين (الهواء والأرغون).

التوصيات:

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

References:

- 1-DENRY, I.; HOLLOWAY, J .*Ceramics for dental applications*. Materials, 3, 2010, 351-368.
- 2-MADHAVAN, S.;Dr.ANAD . *Methods of strengthening ceramics*. Journal of pharmaceutical science and research, 7(10), 2015, 873-877.
- 3-GIANNARACHIS,C.; MARMANDIU, C.; VASILESCU,V.;and others .*Studies on the import of metal-ceramic bond in merging ceramic mass on metal component*. Analele universtatII “Dunarea de jos” galati medecina, 2,2013.
- 4-PARHRABE,A.; LAHOTI,K.; GARDE,J.*Metal free ceramics in dentistry* .International journal of oral health and medical research,2(5),2016,154-158.
- 5- HAMDY,T. *Polymers and ceramics biomaterials in orthopedics and dentistry*. National information and documents center,61(4),2018,723-730.
- 6-DOROZHKIN,S. *Current state of bioceramics*. Journal of ceramic science and technology,9(4),2018,353-370.
- 7-YANG, L.; MIYANAJI, H. *Ceramic additive manufacturing: A review of status and challenges*. Solid freedom fabrication, 2017, 652-679.
- 8-LI, M.; ZINKLE, S. *Physical and mechanical properties of copper and copper alloys*. Elsevier, 4, 2012, 667-690.
- 9-BAYNE,S.; THOMSON,J *Ceramics properties physical,chemical,mechanical*. Journal of dental research . Michigan, 2018, 1-10.
- 10-NOOR,A.; and others. *Review on ceramic application in automotive turbocharged engines*. Researchgate,660,2014.
- 11-химическая технология керамики/под ред .-М....:ооо риф Строиматериалы,2003.
- 12- BOCH,P.;NIEPCE,C. *Ceramic materials processes,properties and applications*. ISTE Ltd, USA, UK, 2007,1-592.
- 13-KAILAS,S.*Course motivation and highlights*. Material science,India,810.
- 14-LEUNG,T.;CHEN,C.;LAI,C.;and others. *Bone and joint protection of ceramic material with biological effect*, Chinese journal of physiology, 55(1)2012,47-54.
- 15-QUESSED,D.; VILLAREJD,L.;SOTO,P. *Ceramic materials , synthesis , characterization and recycling* ,Spain,2019,1-106.
- 16-CHEN,P.;JENG,H. *Phase diagram of the layered oxide SnO:GW and electron-phonon studies*,Scientific Reports,5,2015.
- 17-IDOTA,Y.*Tin based amorphous oxide: A high-capacity lithium-ion storage*,Material Science,276(5137), 1997 ,1359-1397 .