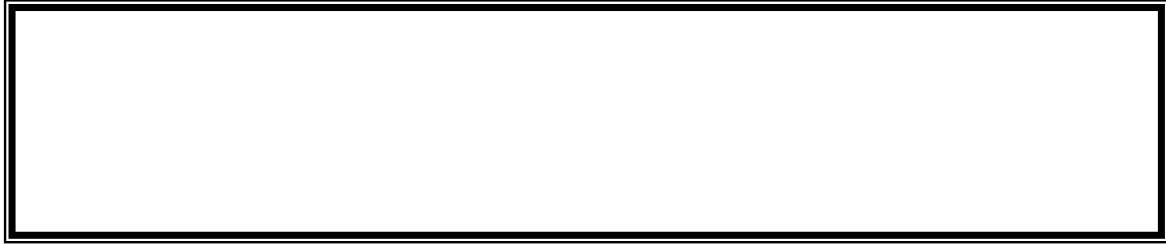


.....
.....

أطروحة مقدمة لنيل شهادة
دكتوراه في العلوم
في الفيزياء
تخصص: علوم المواد
شعبة: الخزفيات



:

أمام لجنة المناقشة:

جامعة منتوري- قسنطينة
جامعة منتوري- قسنطينة
جامعة منتوري- قسنطينة
جامعة فرحات عباس- سطيف
جامعة فرحات عباس- سطيف
جامعة ع- بن مهدي- أم البواقي

رئيسا

بودين بوبكر
لوصيف كمال #

تاريخ المناقشة: 2012 /07/01

إهداء خاص

إن هذا العمل ما هو إلا فيض من كرم المولى عز وجل علينا بنعمة العلم، وما هو إلا خلاصة جهد سنوات كان وما زال الله تعالى هو المعين والموجه لي فيما بقدرته وعزته وجلاله. لأجل ذلك، أتقدم بخالص الحمد وجزيل الشكر إلى من لا يزيد ولا ينقص شكري له من ملكه شيء، قائلة:
* اللهم لك الحمد حمدا كثيرا مباركا فيه ملئ السماوات والأرض كما ينبغي لجلال وجهك وعظيم سلطانك*.

أهدي ثمرة سنوات دراستي هذه إلى نبض قلبي أمي و أبي.

إلى كل أختي و أخواتي.

إلى أختي الحبيبة: " وفاء مروش".

إلى كل من أحب...

شكر و عرفان

أتقدم بجزيل الشكر و العرفان إلى الأستاذ: عبد الحميد حراي -أستاذ بقسم الفيزياء كلية العلوم الدقيقة بجامعة منتوري-قسنطينة- على اقتراحه و إشرافه على هذا البحث، و كذلك إلى الأستاذ صلاح الدين برامة -أستاذ بقسم الفيزياء كلية العلوم الدقيقة بجامعة منتوري-قسنطينة-، كما أشكره على تفضله برئاسة لجنة المناقشة.

أتوجه بشكري أيضا إلى السيد: بودين بو بكر -أستاذ بجامعة منتوري- قسنطينة-، السيد: لوصيف كمال -أستاذ بجامعة فرحات عباس-سطيف-، السيد: حميدوش محمد -أستاذ بجامعة فرحات عباس-سطيف-، السيدة: مسيف عبلة-أستاذة محاضرة بجامعة العربي بن مهيدي-أم البواقي-، على موافقتهم المشاركة كأعضاء ممتحنين في لجنة المناقشة.

أتقدم بالشكر الجزيل للأستاذ سليمان عاشور -أستاذ بقسم الفيزياء كلية العلوم الدقيقة بجامعة منتوري-قسنطينة- على نصائحه القيمة و متابعته المستمرة لنا.

كما أتوجه بجزيل الشكر و العرفان و التقدير إلى السيد: Hassane Oudadesse -أستاذ بجامعة 1 Rennes - على استقباله لي في مخبره، زيادة على توجيهاته القيمة و متابعته المستمرة لي طوال فترة تربصي، أشكر كذلك السيد: Yann Le Gal -جامعة 1 Rennes على مساعدته، توجيهه وخدماته التي قدمها لنا لتسهيل عملنا داخل المخبر طوال فترة التربص.

أقدم كذلك بشكري إلى السادة: Joseph Le Lannic و Francis Gouttefangeas – جامعة 1 Rennes – علي

تقديمهم التسهيلات اللازمة لإجراء التحليل بواسطة MEB-EDS، دون أن أنسى الآنسة: هدى البكاشي –

جامعة 1 Rennes – علي مساعدتي في إجراء التحليل بواسطة DRX.

أقدم بشكر خاص للأستاذة فاطمة الزهراء مزاهي –مخبر الخزفيات، جامعة منتوري –قسنطينة – علي مساعدتها

الكبيرة ونصائحها القيمة وتوجيهها السديد لي أثناء إجراء البحوث داخل مخبر كيمياء المواد – جامعة

1 Rennes – خلال فترة التربص.

أقدم بالشكر و العرفان إلى رفيقات الدرب: ر. عميرة، س. شامخ، ن.هـ. لعويسي، م. هامل، ن.الشين،

ز. بولحجار، نوال، م. بغريش، أ. حراي.

و أقدم بالشكر و العرفان الى كل زملاء و الزميلات بمخبر بحث الخزفيات –جامعة قسنطينة –.

في الأخير أقدم بالشكر و العرفان إلى كل من ساهم في إثراء هذا البحث سواء من قريب أو من بعيد.

الفهرس

1	مدخل عام
	الفصل الأول: عموميات حول الخزفيات والخزفيات الحيوية
3	1-I تعريف الخزفيات
3	2-I طبيعة الخزفيات
3	1-2-I الطبيعة الكيميائية
4	2-2-I البنية البلورية
4	3-2-I البنية المجهرية
5	3-I خصائص عامة للخزفيات
5	1-3-I الرابطة الكيميائية
5	2-3-I الخصائص الحرارية
5	3-3-I الخصائص الميكانيكية
5	4-I الخصائص البيولوجية للخزفيات الحيوية
5	1-4-I المواد الحيوية
6	2-4-I المواد الخاملة حيويا والمواد النشطة حيويا
6	1- المواد الخاملة حيويا
6	2- المواد النشطة حيويا
7	3- بعض تطبيقات المواد الحيوية
8	3-4-I الخزفيات الحيوية
8	4-4-I تطبيقات الخزفيات الحيوية طبييا
9	1- طب الأسنان
11	2- ترميم العظام
11	5-4-I العوامل المؤثرة في التفاعل بين النسيج الحي والمادة
11	6-4-I صناعة الخزفيات الحيوية
11	7-4-I آلية تشكل الأباتيت على سطح الولسطانيت
13	8-4-I قابلية التوافق و الإنسجام مع النسيج الحي (biocompatibilité)
15	9-4-I الدراسة البيولوجية للمواد الخزفية الحيوية
15	5-I دراسة بعض المواد الخزفية
15	1-5-I كاربونات الكالسيوم
17	2-5-I أكسيد الكالسيوم
19	3-5-I أكسيد السيلسيوم (SiO_2)

الفصل الثاني: الولسطانيت والديكالسيوم سيليكات

20	1-II مخططات الأطوار
20	1-1-II النظام $CaO-SiO_2$
21	2-1-II النظام $CaO-B_2O_3$
22	3-1-II النظام $SiO_2-CaO-B_2O_3$
25	2-II دراسة بعض خصائص الولسطانيت

25 تعريف الولسطانيت 1-2-II
25 الخصائص الكيميائية والبنية البلورية 2-2-II
26 بعض تطبيقات الولسطانيت في الحياة اليومية 3-2-II
27 الخصائص البيولوجية للولسطانيت 4-2-II
29 الخصائص الميكانيكية 5-2-II
35 دراسة بعض خصائص الديكاليسيوم سيليكات 3-II
35 تعريف الديكاليسيوم سيليكات 1-3-II
35 الخصائص الكيميائية والبنية البلورية 2-3-II
36 اماهة الديكاليسيوم سيليكات 3-3-II
36 الخصائص البيولوجية للديكاليسيوم سيليكات 4-3-II
40 الهيدروكسيد أباتيت (HA) 4-II
40 1- التعريف والخصائص

الفصل الثالث الطرق التجريبية والأجهزة المستعملة

41 مقدمة -
42 1-III المواد الأولية
42 1-1-III أكسيد الكالسيوم
44 2-1-III أكسيد السيليسيوم
45 3-1-III الإضافات (أكسيد البور)
46 2-III الطرق التجريبية المتبعة
46 1-2-III تحضير الولسطانيت
46 1- طريقة تحضير المسحوق
47 2- تشكيل العينات
47 3- تلييد العينات
47 2-2-III تحضير الديكاليسيوم سيليكات
47 1- طريقة تحضير المسحوق
48 2- تشكيل العينات
48 3- تلييد العينات
50 3-2-III الإختبار بواسطة محلول SBF
52 3-III طرق التحليل والقياس
52 1-3-III التحليل باستعمال أشعة X (DRX)
53 2-3-III التحليل باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح (MEB)
54 3-3-III التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء IR
55 4-3-III التحليل باستعمال انبعاث البلازما (ICP-OES)
56 5-3-III حساب الكتلة الحجمية
56 6-3-III حساب نسبة التلييد
56 4-III الأجهزة المستعملة
56 1-4-III جهاز حيود الأشعة السينية

56III-4-2 المجهر الإلكتروني الماسح MEB
57III-4-3 جهاز الأشعة تحت الحمراء IR
57III-4-4 جهاز انبعاث البلازما ICP-OES
57III-4-5 الفرن الكهربائي
57III-4-6 الميزان
57III-4-7 جهاز السحق
57III-4-8 جهاز الحاضنة

الفصل الرابع: النتائج التجريبية ومناقشتها

58IV-1 دراسة تأثير درجة الحرارة وإضافة B_2O_3 في نسبة تلييد الولسطانيت
63IV-2 تحضير وتلييد مركب الولسطانيت
63IV-1-2 دراسة تأثير درجة الحرارة وإضافة B_2O_3 في تبلور مركب الولسطانيت قبل الغمس في السائل الحيوي SBF
631- تأثير درجة الحرارة
631-1 التحليل باستعمال أشعة X (DRX)
631-2 التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء IR
661-3 التحليل باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح (MEB)
672- تأثير نسبة إضافة B_2O_3 في تبلور مركب الولسطانيت
671-2 عند درجة الحرارة 1050 C
671-1-2 التحليل باستعمال أشعة X (DRX)
671-2-2 التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء IR
681-2-3 التحليل باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح (MEB)
712-2 عند درجة الحرارة 1150 C
711-2-2 التحليل باستعمال أشعة X (DRX)
712-2-2 التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء IR
712-2-3 التحليل باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح (MEB)
74- ملخص حول النتائج
75IV-2-2 دراسة تأثير درجة الحرارة وإضافة B_2O_3 في تشكل الأباتيت على سطح الولسطانيت بعد الغمس في السائل الحيوي SBF
751- تأثير درجة الحرارة في تشكل الأباتيت على سطح الولسطانيت
751-1 دراسة تغير البنية المجهرية للعينات بدلالة تغير زمن الغمس في SBF
751-1-1 التحليل باستعمال أشعة X (DRX)
761-1-2 التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء IR
801-1-3 التحليل باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح (MEB-EDS)
861-2 دراسة تغير تركيز الأيونات Ca, P, Si بدلالة تغير زمن الغمس في SBF
88- ملخص حول النتائج
892- تأثير نسبة إضافة B_2O_3 في تشكل الأباتيت على سطح الولسطانيت

89	1-2- عند درجة الحرارة 1050 C.....
89	1-1-2- دراسة تغير البنية المجهرية للعينات بدلالة تغير زمن الغمس في SBF.
89	1-1-1-2 التحليل باستعمال أشعة X (DRX)
89	2-1-1-2 التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء IR.....
93	3-1-1-2 التحليل باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح (MEB-EDS).....
96	2-1-2- دراسة تغير تركيز الأيونات Ca, P, Si بدلالة تغير زمن الغمس في SBF.....
99	2-2- عند درجة الحرارة 1150 C.....
99	1-2-2- دراسة تغير البنية المجهرية للعينات بدلالة تغير زمن الغمس في SBF.....
99	1-1-2-2 التحليل باستعمال أشعة X (DRX)
99	2-1-2-2 التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء IR.....
103	3-1-2-2 التحليل باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح (MEB-EDS).....
106	2-2-2- دراسة تغير تركيز الأيونات Ca, P, Si بدلالة تغير زمن الغمس في SBF.....
109	- ملخص حول النتائج.....
110	3-IV تحضير وتلييد مركب الديكاليسيوم سيليكات.....
110	1-3-IV دراسة تأثير درجة الحرارة في تبلور مركب الديكاليسيوم سيليكات قبل الغمس في السائل الحيوي SBF.....
110	1- تأثير درجة الحرارة.....
111	2-3-IV دراسة تأثير درجة الحرارة في تشكل الأباتيت على سطح الديكاليسيوم سيليكات بعد الغمس في السائل الحيوي SBF.....
111	1- دراسة تغير البنية المجهرية للعينات بدلالة تغير زمن الغمس في SBF.....
111	1-1- التحليل باستعمال أشعة X (DRX)
111	2-1- التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء IR.....
113	3-1- التحليل باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح (MEB-EDS).....
116	- الخلاصة.....
118	- المراجع.....

مدخل عام

يعتبر الهيدروكسي-أباتيت ($HA: Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) من أفضل المواد التي تستعمل كغرائس داخل الجسم نظرا لخصائصه الفيزيائية والكيميائية القريبة من الجزء المعدني للعظم. كما أن قابلية الإنسجام مع النسيج الحي لهذا المركب جيدة، وذلك من خلال تشكيله لطبقة التصاق مع النسيج الحي عند استعماله كغرائس. لكن خصائصه الميكانيكية الضعيفة تعتبر من أبرز العوائق أمام التطبيقات الواسعة لهذا المركب. ولتجنب هذه العيوب، تمت دراسة مركبات أخرى ذات خصائص ميكانيكية و حيوية جيدة كبديل عن HA والمتمثلة في الولسطنيت $CaSiO_3$ والديكالسسيوم سيليكات Ca_2SiO_4 ، وهي من المواد الحيوية الجيدة، وذلك لأنها تلقى قبولا جيدا داخل النظام البيولوجي للكائن الحي. ومن التطبيقات الممكنة كذلك لمركبي الولسطنيت، و الديكالسسيوم سيليكات هي استعمالها كمادة طبية فيما يخص العظم الاصطناعي وكذلك صناعة الأسنان، وهذا لأن العديد من الزجاجيات والخزفيات الزجاجية بالإضافة إلى الخزفيات التي تركز على $CaO-SiO_2$ أظهرت انسجاما حيويا جيدا، حيث أنها تكتسب بنية وتركيبية الهيدروكسي أباتيت (مادة العظم) عند زراعتها داخل جسم الكائن الحي.

كل هذه الخصائص جعلت كل من الولسطنيت والديكالسسيوم سيليكات من أهم المركبات التي ينصب البحث حول تحسين ودراسة خصائصها خلال السنوات الأخيرة لإستعمالها كبديل عن بعض الخزفيات الحيوية مثل الهيدروكسي أباتيت.

تكمن أهمية هذا البحث في وفرة المواد الأولية المستعملة في بلادنا (كاربونات الكالسيوم) من جهة وكذا في سهولة تصنيع المادة الخزفية قيد الدراسة من جهة أخرى. ومن محفزات هذا البحث أيضا التطبيقات الواسعة والمتنوعة لهذا النوع من الخزفيات ذات الخصائص الفيزيائية الجيدة.

بالإضافة إلى تحضير هذين المركبين من دون إضافة ومع نسب مختلفة من أكسيد البوريك (B_2O_3)، نقوم بدراسة نشاطها الحيوي من خلال غمسها في محلول SBF ذي التركيبة القريبة من بلازما الإنسان، حيث تعتبر هذه العملية كدراسة مبدئية تعطينا فكرة أولية عن قدرة المادة على تشكيل الهيدروكسي-أباتيت على سطحها (*les tests in vitro*) وهذا ما يشجع على القيام بالتجارب المباشرة داخل جسم الإنسان (*les tests in vivo*).

قسمنا بحثنا هذا إلى أربعة فصول خصص اثنان منها إلى المسح المرجعي والنظري للموضوع، حيث إشمتم الفصل الأول على دراسة عامة للخزفيات والخزفيات الحيوية من حيث التعريف بها والتطرق إلى بعض خصائصها الفيزيائية والبيولوجية بالإضافة إلى شرح حول كيفية تشكل الهيدروكسي أباتيت على سطح الخزفيات الحيوية.

- أما الفصل الثاني فقد خصص لدراسة مخططات الأطوار المتعلقة بالمركبات B_2O_3 و SiO_2 و CaO كما تطرق إلى بعض خصائص مركب الولسطانيت و مركب الديكاليسيوم سيليكات وتطبيقاتها، بالإضافة إلى بعض الدراسات المرجعية التي تطرقت إلى الخصائص الحيوية لهذين المركبين وإمكانية تشكل الهيدروكسي-أباتيت على سطحها بعد الغمس في محلول SBF.
- بالنسبة للفصل الثالث والمتمثل في الطرق التجريبية، فقد تكلمنا بما يكفي حول المواد المستعملة والطرق المتبعة لتحضير المركبات قيد الدراسة وكذا التركيب الكيميائي وطريقة تحضير محلول SBF وتحضير العينات للغمس في هذا المحلول، بالإضافة إلى طرق التحليل والقياس المستعملة لدراسة الخصائص الحيوية لهذه المركبات كما أتينا على ذكر الأجهزة المستعملة في التحليل.
- أما الفصل الأخير، فقد تضمن جل النتائج المحصل عليها ومناقشتها من خلال دراسة تأثير درجة الحرارة ونسبة الإضافة في تشكل الهيدروكسي-أباتيت على سطح عينات الولسطانيت وتأثير درجة الحرارة فقط في تشكل الهيدروكسي-أباتيت على سطح عينات الديكاليسيوم سيليكات بدلالة زمن الغمس.

الأول الفصل

عموميات حول الخزفيات و الخزفيات الحيوية

1.I تعريف الخزفيات

من الناحية التقليدية تعرف الخزفيات على أنها فن صناعة الفخار، حيث تعتمد أساسا على خاصية تحويل الصلصال (كمادة أولية) عند مزجه بكمية من الماء إلى عجينة لدنة سهلة التشكيل. بعد ذلك يتم تسخينها عند درجات حرارة عالية نسبيا، لنحصل في النهاية على مادة صلبة [1].
أما حديثا، وحسب الجمعية البريطانية للخزفيات (1979) تعرف الخزفيات على أنها مادة صلبة ومصنعة، لا هي معدنية ولا عضوية، نحصل عليها غالبا بالمعالجة الحرارية.
وتوجد الخزفيات على أشكال مختلفة مركبة أو بسيطة، أكاسيد، نتريدات، كربيدات و بوريدات (أنظر الجدول 1-I) [2].

الجدول 1-I: مختلف أنواع الخزفيات [2].

كربيدات	SiC, B ₄ C
نتريدات	Si ₃ N, AlN, TiN, BN
أكاسيد بسيطة	ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO, TiO ₂
كورديريت	2MgO.2Al ₂ O ₃ .5SiO ₂
ميليت	3Al ₂ O ₃ .2SiO ₂

2.I طبيعة الخزفيات

إن بنية الخزفيات متعددة، أبسطها احتواء المادة الخزفية على طور واحد صلب بلوري أو زجاجي، وأعقدها خزفيات مركبة مكونة من تجاور لعدة أطوار تشكلت عند درجات الحرارة العالية [1].

1.2.I الطبيعة الكيميائية

المواد الخزفية هي مواد صلبة منجمية ذات بنية بلورية أو لا بلورية وذات مركبات لا معدنية ولا

عضوية [1]. حيث أن الخزفيات لا يمكنها أن تتكون إلا من عناصر من أشباه المعادن وتركيباتها، أو من هذه الأخيرة مع واحد أو أكثر من العناصر المعدنية، أي أن الروابط الكيميائية ذات طبيعة أيونية أو/و تكافئية [3]. (الجدول 2-I) [1].

الجدول 2-I: أهم التركيبات بين أشباه المعادن والمعادن المكونة للخزفيات [1].

أمثلة	الطبيعة الكيميائية للمركبات
- الكربون (C)	- شبه معدن حر.
- كربيد البور (B_4C)	- تركيب أشباه المعادن.
- نتريد الألمنيوم (NAI)	- تركيب شبه معدن ومعدن.
- تركيب أكاسيد مثل السبينال MgO, Al_2O_3	- تركيب شبه معدن ومجموعة معادن.
- فليور أباتيت $Ca_5(PO_4)_3F$	- تركيب مجموعة أشباه المعادن ومعدن.
- مركب السيليكات $4SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot k_2O$	- تركيب مجموعة أشباه معادن ومجموعة معادن.

2.2.I البنية البلورية

إن نفس المركب الخزفي المكون من عناصر كيميائية مختلفة بنسب محددة باستطاعته أن يتبلور في توزيعات ذرية مختلفة وتكوين بلورات ذات بنى متعددة الأشكال [1]. وتتعلق البنية البلورية للخزفيات مباشرة بطبيعة الروابط البلورية السائدة، فإذا كانت أغلبية الروابط البلورية السائدة أيونية تأخذ البنية تعبئة متراسة، ذات أكبر كثافة ممكنة، أين يحاط كل أيون بأكثر عدد ممكن من الأيونات ذات الشحنة المخالفة له، ويحدث هذا في مختلف المركبات الأكسيدية، حيث يتكون البنية من تراص لذرات الأكسجين محاطة بمختلف الأيونات المعدنية المتوضعة في مواضع ثمانية الوجوه [3]. أما إذا كانت الروابط التكافئية هي السائدة فيتعلق ترتيب وتوضع الذرات بعدد الروابط الحرة، ليشكل بنية مماثلة لبنية الماس [3].

3.2.I البنية المجهرية

تتشكل البنية المجهرية للخزفيات من تجمع لبلورات صغيرة أو حبيبات ذات أبعاد صغيرة و ذات توجهات مختلفة، ويفصل بين هذه الحبيبات طور بيني يتمثل في الحدود الحبيبية [3]. بالإضافة إلى ذلك، تكاد معظم الخزفيات لا تخلوا من الفراغات الموزعة في كامل حجم المادة. كما تتعلق البنية المجهرية بنقاوة المادة الأولية المستخدمة وبطرق التحضير، إذ أن البعد الحبيبي والبنية

البلورية للحدود الحبيبية (في حالة بلورية أو زجاجية) وتركيز الفراغات لها تأثير كبير في التصرف أو السلوك الميكانيكي والحراري لهذه المواد [3].

3.I خصائص عامة للخزفيات

1.3.I الرابطة الكيميائية

تتميز المواد الخزفية بمقاومتها الحرارية والكيميائية العالية والتي ترجع أساسا إلى متانة الرابطة الكيميائية التي تربط بين الذرات المكونة لها [1]، وهي أهم ما يميز الخزفيات عن باقي المواد الصلبة، إذ تتشكل الروابط الكيميائية للخزفيات من خليط لروابط أيونية وروابط تكافئية بنسب مختلفة.

2.3.I الخصائص الحرارية

نظرا لقوة استقرار الرابطة الكيميائية للخزفيات، تكون لهذه الأخيرة مقاومة عالية لدرجات الحرارة، ففي ميدان الخزفيات توجد مواد درجة انصهارها تفوق 2000°C ، نذكر على سبيل المثال TiN الذي تصل درجة انصهاره إلى 2925°C .

3.3.I الخصائص الميكانيكية

بسبب قوة روابطها الكيميائية، تمتلك الخزفيات قيما عالية لمعاملات المرونة مقارنة مع المعادن، فقوة الرابطة هذه لا تسمح بانزلاق المستويات البلورية بالنسبة لبعضها البعض كما في المعادن، لذلك تكون بصفة عامة مواد قصفة (القوة اللازمة لخلق تشوه لدن في العينة أكبر من القوة اللازمة لكسرها) [4].

4.I الخصائص البيولوجية للخزفيات الحيوية

1.4.I المواد الحيوية

كان من الصعب وضع مفهوم واضح ودقيق لكل المواد الحيوية قبل الملتقى العالمي الأوروبي الذي انعقد سنة 1986 ، حيث تم تعريف المواد الحيوية بأنها مواد غير حية، تستعمل لمتطلبات طبية معينة بحيث تتأقلم مع النظام البيولوجي للكائن الحي.

تقسم المواد البديلة إلى صنفين أساسيين تبعا لآلية قبولها داخل النظام البيولوجي للكائن الحي. أولاهما مجموعة المواد الخاملة حيويا، وتضم المواد التي تلقى قبولا داخل النظام البيولوجي للكائن الحي لكن لا تتفاعل معه، ويعتبر الذهب المثال الكلاسيكي لإستعمال المواد الخاملة حيويا في عمليات زراعة المواد

البديلة [5]. أما الثانية فتعرف بمجموعة المواد الفعالة (النشطة) حيويًا والتي تلقى قبولًا جيدًا داخل النظام البيولوجي للكائن الحي، وتندمج مع النسيج الحي [5].

إن ما تقدم من تصنيف للمادة يمكن أن ينطبق كذلك على مجموعة من الخزفيات التي تدعى الخزفيات الحيوية.

تشهد المواد الخزفية الحيوية نهضة صناعية وتطورًا مستمرًا مدعومًا بكم كبير من الأبحاث الطبية، بهدف تطوير صناعة الخزفيات الطبية، إذ تركزت الأبحاث بصفة خاصة في المجال البيولوجي الذي يمثل العائق الأكبر أمام تحسين خصائص الخزفيات الطبية. وهذا ما أدى إلى تطوير المواد البديلة وبالتالي احتمال تحسين حياة البشرية [5].

2.4.I المواد الخاملة حيويًا والمواد النشطة حيويًا

يجب أن تتوفر المواد البديلة والمؤهلة للزراعة داخل جسم الكائن الحي على جملة من الخصائص أبرزها قابلية التأقلم و الإنسجام البيولوجي مع النسيج الحي بالإضافة إلى الخصائص الميكانيكية الجيدة. وعلى هذا الأساس تصنف المواد إلى قسمين، مواد خاملة حيويًا ومواد نشطة حيويًا [5].

1- المواد الخاملة حيويًا

تعتبر المواد الخاملة حيويًا من أولى المواد المستعملة في عمليات زراعة المواد البديلة داخل جسم الكائن الحي، وهذه المواد ذات خصائص ميكانيكية جيدة لكونها مواد صلبة، غير أنها تعيش بعد زراعتها مجاورة لخلايا النسيج الحي دون أن تتفاعل معه بالإيجاب أو السلب، بمعنى أنها لا تتسجم مع النسيج الحي [5]، الأمر الذي يتطلب تثبيتًا ميكانيكيًا داخل جسم الكائن الحي. ومن أهم المواد الخزفية الخاملة حيويًا نذكر الألومين (Al_2O_3) و الزركونيوم (ZrO_2).

2- المواد النشطة حيويًا

تمتلك المواد النشطة الحيوية خصائص بيولوجية جيدة، حيث تتفاعل وتندمج مع النسيج الحي، ويمكن تصنيفها إلى ثلاث أقسام وهي:

1-2 الخزفيات

من أهمها:

➤ الهيدروكسي-أباتيت (HA): ذو الصيغة الكيميائية العامة $Ca_{10}(PO_4)_6(O, OH, F)_2$

وهي جد شبيهة كيميائيا بالعظم.

➤ الفوسفات ثلاثي الكالسيوم (TCP) : $Ca_3(PO_4)_2$ الذي يتحول إلى هيدروكسي-أباتيت داخل الوسط الحي [6].

2-2 الخزفيات الزجاجية

تمتاز الخزفيات الزجاجية بغياب شبه كلي للفراغات مع وجود طور بلوري متجانس، وهي مواد ذات أساس خزفي. ويمكن إنتاج الخزفيات الزجاجية بتذويب خليط زجاجي من الأكاسيد الأولية وإعادة تشكيله ومعالجته حراريا حتى يتبلور الناتج [7].

من أهم هذه الخزفيات نذكر الولسطانيت (β -CaO.SiO₂) و الفلوقوبيت ((Na,K)Mg₃(AlSiO₁₀)F₂) [6].

3-2 الزجاجيات

من أهم الزجاجيات الحيوية مجموعة الزجاجيات 45S5 [6].

3- بعض تطبيقات المواد الحيوية

من بين التطبيقات الواسعة للمواد الحيوية نذكر:

أ- ناظمات القلب الاصطناعية:

في الولايات المتحدة وحدها، نجد أن 45 % من بين 250000 عملية استبدال ناظمة قلب تستلزم زراعة ناظمات قلب ميكانيكية، مما يظهر بوضوح الحاجة لتكثيف البحوث في هذا المجال لتطبيقات أوسع في المستقبل.

ب- ترميم الجلد:

في أغلب الأحيان يتم تعويض الجلد المتضرر بسبب الحوادث المختلفة بجلد اصطناعي يتم إنتاجه انطلاقا من الخلايا الذاتية للمريض. أما إذا كان الضرر كبيرا لدرجة استحالة استخدام الخلايا الذاتية للمريض، يتم اللجوء إلى زراعة خلايا جلدية اصطناعية لترميم الجلد المتضرر.

3.4.I الخزفيات الحيوية

الخزفيات الحيوية (Bioceramics)، مثلها مثل الزجاجيات الحيوية (Bioglasses) هي مواد متوافقة [8] مع الأنسجة الحية (biocompatible)، وتعد نوعا من أنواع المواد الحيوية (Biomaterials) [10،9]، وتتنوع الخزفيات الحيوية من أكسيد السيراميك (الذي يتسم بأنه مادة خاملة لا تحدث أثارا كيميائية في الجسم) إلى الأنواع التي يتم امتصاصها داخل الجسم بعد استكمال تكون الأنسجة التي استبدلت بها. تستخدم الخزفيات الحيوية في العديد من العمليات الطبية، وتستخدم على الأخص كغرائس داخل الجسم [10]. وتختلف الخزفيات المستخدمة طبيا في التركيب عن خزفيات البورسولان بقدر اقتراب بعضها من تركيب المواد المكونة لأنسجة الجسم، كما يتكون بعضها من أكاسيد معدنية قوية التحمل.

- التاريخ

قبل سنة 1925 كانت الغرائس الطبية تصنع غالبا من معادن نقية نسيبيا، ثم شهدت سنة 1925 بداية استخدام السبائك الطبية مثل سبيكة Ti-64Al-4V. في سنة 1969 اكتشف هينش وآخرون أن أنواعا مختلفة من الزجاجيات والخزفيات يمكن استخدامها في العظم الحي [11،12]. وقد استلهم هينش هذه الفكرة أثناء توجهه إلى مؤتمر عن علم المواد، إذ التقى في طريقه إلى المؤتمر عقيدا عائدا لتوه من حرب فيتنام، وأنبأ العقيد بأن أجساد الجنود المصابين كثيرا ما تنبذ الغرائس المزروعة فيها، فاهتم هينش بهذه المسألة وبدأ في البحث عن مواد متوافقة مع الجسم الحي، مما نتج عنه خلق مادة جديدة سميت بالزجاج الحيوي (Bioglass)، وقد نشأ اثر هذا الإكتشاف بمبحث علمي كامل سمي بمبحث الخزفيات الطبية. وفي 26 أبريل 1988 عقدت في كيوتو باليابان أول ندوة دولية حول الخزفيات الطبية.

4.4.I تطبيقات الخزفيات الحيوية طبيا

تستخدم الخزفيات اليوم في طب الأسنان وكغرائس عظمية [13،14]. وقد انتشرت حاليا الأسنان والعظام الإصطناعية، كما يستخدم الإسمنت الجراحي بكثرة في العصر الحالي، وكثيرا ما تحاط المفاصل الصناعية بمواد خزفية حيوية لتقليل احتمال التآكل والإلتهاب. ومن تطبيقات الخزفيات الطبية نذكر ناظمت القلب الإصطناعية. كما أن الدراسات الحديثة تركز كثيرا على الخصائص الكيميائية وبنية المواد لتحسين انسجامها مع الأنسجة الحية [15]. ونقدم فيما يلي بعض التفاصيل المتعلقة بتطبيقات الخزفيات الحيوية طبيا.

1- طب الأسنان

لقد لقي استخدام الخزف الطبي في ميدان طب الأسنان قبولا كبيرا سواء تعلق الأمر بعملية زراعة الأسنان أو ترميمها وذلك باستخدام حشو للأسنان من المواد الخزفية. تعتمد زراعة الأسنان على دبابيس تثبت في الفك لحمل الأسنان البديلة، وتصنع عادة من المواد النشطة حيويًا المفضلة لقدرتها على الالتصاق البيولوجي بالنسيج المضيف. هذا فيما يتعلق بعملية زراعة الأسنان أما عملية ترميمها فتتطلب استخدام مواد خزفية حيوية صلبة ومقاومة للإحتكاك، كما يجب أن تكون بنفس اللون الطبيعي للسن، وهذا ما يرشح استخدام الزركونيوم الملبد كما تم مؤخرا إقحام الألومين.

أ- خاصية الإندماج العظمي في طب الأسنان (L' OSTEO-INTEGRATION):

هي اندماج الغرائس مع النسيج العظمي، وقد تم اقتراح هذا المفهوم من طرف الأستاذ Branemark بداية العام 1979م، حيث كان الرائد في الزراعة الحديثة. توضع الغرائس داخل العظم بخلق ارتباط وثيق بينها وبين هذا الأخير، دون أن تتحرك من مكانها بأي شكل من الأشكال، ومن ثم يمكن إلتئام العظم من حولها. يمكن مقارنة ذلك بعلاج كسر في أحد الأطراف، من خلال منع تحريكه بوضع الجبس حوله للسماح بتشكيل مادة العظم، وهي تعتبر علامة شفاء. وخلال مرحلة الشفاء يتشكل العظم الذي يكون ملتصقا مع الغرائس السنية. إن مرحلة الشفاء بالنسبة للغرائس السنية تستغرق:

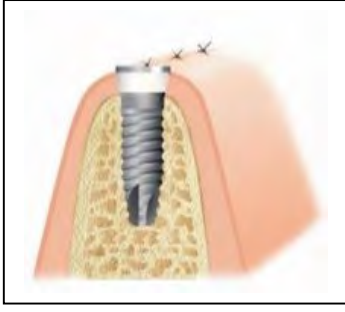
- من 3 إلى 4 أشهر في الفك السفلي.
- من 4 إلى 6 أشهر في الفك العلوي.

ب- الغرائس التجميلية مع حلقة الزركون: (Implant esthétique à bague zircon)

هذه الغرائس تتكون من جزء يخترق اللثة ويزرع داخلها، حيث يكون مماثلا للجزور الطبيعية للأسنان. أما الجزء العلوي فهو من الزركون (عبارة عن سيراميك) الذي له لون الأسنان كما هو ممثل في الشكل-1-[*].



- إن ميزة استخدام هذه الغرائس هو الحصول على التصاق بين الزركون واللثة (اندماج اللثة)، وبالتالي حماية بقية الغرسة الموجودة في العظام (حماية ضد البكتيريا ذات أهمية كبيرة).
- الشكل-1- يمثل نوع من الغرائس التجميلية مع عملية زراعة سن ذات حلقة من الزركون [*]. www.implants-dents.com [*]:



الصورة (أ)

و فيما يلي شرح مبسط حول عملية زراعة سن ذات حلقة من الزركون [*]:
- نلاحظ من خلال الصورة (أ) الجزء المرئي الذي يمر عبر اللثة مثل جذر السن الطبيعي.



الصورة (ب)

- الصورة (ب): أخذت في يوم وضع الزرعة لتحل محل الأسنان الطواحن العلوية الثانية:
نرى مسامير معدنية واقية (حلقة الزركونيا توجد تحتها مباشرة).



الصورة (ج)

- الصورة (ج): تظهر شفاء اللثة 4 أشهر بعد وضع الزرعة.



الصورة (د)

- الصورة (د): في يوم وضع التاج الخزفي:
لدينا سن يخرج من اللثة مثل الأسنان الطبيعية.

2- ترميم العظام

تساعد الخزفيات في دعم وترميم ما يمكن أن تتعرض له العظام من صدمات أو جراحة. لهذا نستخدم مواد خزفية نشطة حيويًا مثل الفوسفات ثلاثي الكالسيوم (TCP) $(Ca_3(PO_4)_2)$ ، أو مواد خاملة حيويًا بعد تغليفها بالفوسفات ثلاثي الكالسيوم، ليتم مع الزمن نمو العظم داخل منطقة المادة النشطة حيويًا.

5.4.I العوامل المؤثرة في التفاعل بين النسيج الحي والمادة

إن المشكل الرئيسي الذي يعترض عملة زراعة المواد البديلة داخل جسم الكائن الحي هو اختيار المادة التي تصنع منها القطع المزروعة، إذ تتطلب هذه العملية مواد ذات خصائص مميزة، هذا ما يستدعي تكثيف الأبحاث في ميدان التفاعل بين المادة والنسيج الحي بهدف التحكم في عمليات الزراعة. إن دراسة استجابة النسيج الحي مع المادة المزروعة تخضع لمجموعة متغيرات معقدة أهمها عامل الزمن، وهو ما تتطلبه المادة البديلة من وقت حتى تتفاعل مع النسيج الحي، الذي له علاقة مباشرة بالعامل الكيميائي ومدى التفاعل مع بلازما جسم الإنسان، كما تتعلق استجابة النسيج بعامل المسامية وتوزيع المسامات داخل حجم المادة المزروعة وهذا بالنسبة للمواد المسامية.

توصف عملية زراعة مواد معدنية بديلة داخل جسم الكائن الحي - مثل التيتانيوم والفلوذا الصلب - بالمؤقتة، نظرا لضعف التصاقها بالنسيج المضيف، كذلك الأمر بالنسبة للخزفيات الخاملة حيويًا مثل ZrO_2 و Si_3O_4 و Al_2O_3 و SiC ، إذ لا تبدي هذه المواد أي نمو عند السطح البيني (طبقة رابطة) مع النسيج الحي، أما المواد الخزفية النشطة حيويًا فتسبب عند زراعتها داخل النسيج الحي نمواً فعالاً لطبقة التصاق قوية.

6.4.I صناعة الخزفيات الحيوية

تعتمد صناعة الخزفيات الحيوية على نفس الطرق المتبعة لمعالجة الخزفيات الصناعية، وتتطلب صناعة الخزفيات الحيوية مواد عالية النقاوة ومراقبة جيدة لنمو الطور والمسامية (الخزفيات المسامية) بغية تحسين خاصية الالتصاق، وهذا ما يستدعي تقنيات معالجة غير عادية [5].

7.4.I آلية تشكل الأباتيت على سطح الولسطانيت

منذ حوالي العام 1990 بدأت دراسة الولسطانيت كمادة اصطناعية لأجل الحصول على العظم الإصطناعي وكل ما يخص صناعة الأسنان، ويرجع ذلك إلى ما أبداه الولسطانيت من نشاط حيوي وقابلية للتفاعل مع النسيج الحي.

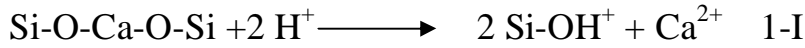
ذكر بعض الباحثين بأن الولسطانيت وشبه الولسطانيت مواد نشطة حيويًا، ووجدوا بأن تشكل الأباتيت في

الخرفيات CaSiO₃ يكون أسرع منه في الزجاجيات والخرفيات الزجاجية الأخرى، وذلك داخل المحلول المعروف باسم (SBF : SMULATED BODY FLUID) [17,16].

تتشكل طبقة من الهيدروكسي كربونات أباتيت (HCA) ((Ca₁₀(PO₄)₃(CO₃)₃(OH)₂)) على سطح المادة النشطة حيويًا اثر ذوبان السيليكا وأيونات الكالسيوم في النسيج المحيط، الأمر الذي يعتبر عاملاً أساسياً لسرعة التصاق هذه المواد مع النسيج، لأن ظهور الهيدروكسي كربونات أباتيت (HCA) على سطح المادة يحفز النمو الذاتي للنسيج العظمي مع المادة النشطة حيويًا [18].
نميز خمس مراحل أساسية لتشكل الأباتيت على سطح الولسطانيت المغموس في SBF.

- المرحلة الأولى

عند غمس الولسطانيت داخل محلول SBF، يحدث تبادل للأيونات بين سطح المادة والمحلول، والمتمثل في تبادل أيونات الكالسيوم Ca²⁺ الموجودة في المادة المغموسة مع H⁺ الموجودة داخل المحلول، مما ينتج عنه تشكل السيلانول (Si-OH) على سطح المادة وذلك وفق المعادلة 1-I.



خلال هذه المرحلة ترتفع درجة الحموضة للمحلول (pH) نتيجة فقدان الأيونات H⁺ وتعويضها بالأيونات الموجبة Ca²⁺ كما هو موضح في المعادلة أعلاه.

- المرحلة الثانية

خلال هذه المرحلة يرتفع تركيز المحلول (pH) نتيجة للتفاعل الحاصل خلال المرحلة الأولى، مما يؤدي إلى ظهور التفاعل الموضح في المعادلة 2-I.



- المرحلة الثالثة

يتكون سطح مشحون سلبياً نظراً لتشكل مجموعة التفاعل (Si-O⁻).

- المرحلة الرابعة

خلال هذه المرحلة تنجذب مجموعات من Ca²⁺ و PO₄³⁻ نحو السطح المشحون سلباً Si-O⁻، ويتبع

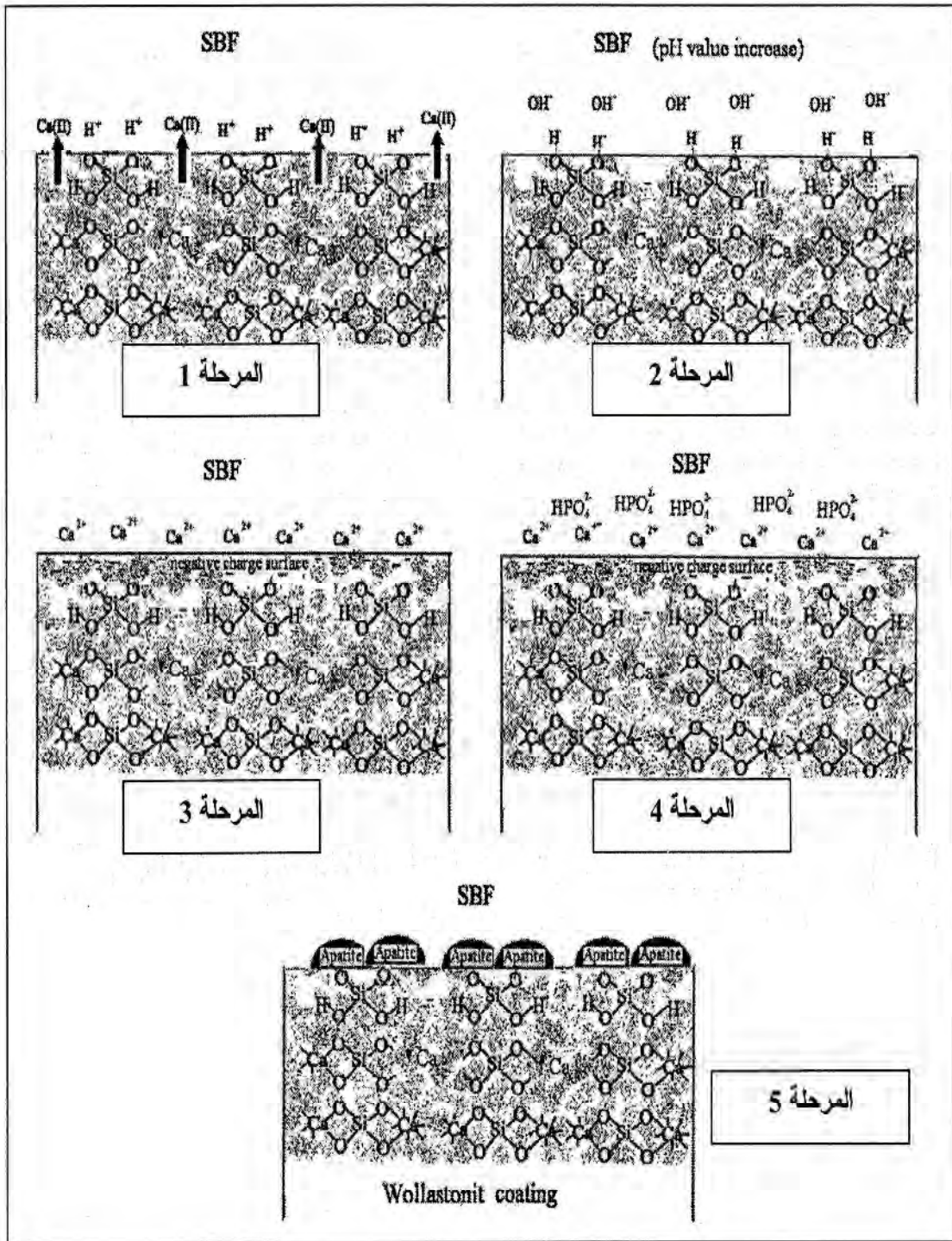
ذلك بنمو طبقة لا بلورية من $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ نتيجة اندماج الكالسيوم والفوسفور.

- المرحلة الخامسة

تتبلور الطبقة اللابلورية $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ بمشاركة الأيونات السالبة OH^- و CO_3^{2-} للمحلول وذلك لتشكيل طبقة من الهيدروكسي كربونات أباتيت HCA. كل هذه المراحل التي تشرح آلية تشكل الأباتيت على الولسطانيت المغموس داخل محلول SBF ممثلة في الشكل I-2. [19].

8.4.I قابلية التوافق و الإنسجام مع النسيج الحي (biocompatibilité)

إن قابلية التوافق مع النسيج الحي متعلقة بسلوك المواد الحيوية في ظروف مختلفة و تحت شروط كيميائية وفيزيائية مختلفة. وهي تعني خصائص نوعية للمادة دون تحديد أين أو كيف ستستعمل هذه الأخيرة.



الشكل I-2 يوضح آلية تشكل الأباتيت على طبقة الولستونيت المغموس داخل SBF [19].

9.4.I الدراسة البيولوجية للمواد الخزفية الحيوية

إن ما تقدم شرحه من المراحل التي تمر بها المادة البديلة داخل جسم الكائن الحي حتى الالتصاق النهائي، يمكن التنبؤ بها ودراستها بيولوجيا وذلك خارج جسم الكائن الحي. لقد اقترح كوكيبو وزملاؤه سنة 1990 محلولاً أطلق عليه تسمية (SBF) [20]، حيث يساعدنا هذا المحلول في دراسة خصائص المواد الخزفية النشطة حيويًا خارج جسم الكائن الحي. تم تركيب هذا المائع مخبرياً ليكون مماثلاً بالتقريب لبلازما دم الإنسان من حيث التركيز الأيوني ودرجة الحموضة (pH) كما هو مبين في الجدول 3-I [20-21]. كما يتطلب استخدام مائع SBF معطيات مماثلة لجسم الكائن الحي، مثل العمل على تثبيت درجة حرارة وسط الدراسة عند الدرجة 37°C وهي درجة حرارة جسم الإنسان تقريباً [21]، لهذا يعتبر الاختبار بواسطة SBF معياراً رائجاً وناجحاً كاختبار تمهيدي للمواد النشطة حيويًا.

الجدول 3-I تركيز الأيونات بـ (mM) في SBF وبلازما الإنسان [20-21].

النوع	تركيز الأيونات (mM)							
	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻
SBF	142.0	5.0	1.5	2.5	148.5	4.2	1.0	0.5
بلازما الدم	142.0	5.0	1.5	2.5	103.0	27.0	1.0	0.5

5.I دراسة بعض المواد الخزفية

1.5.I كاربونات الكالسيوم

تتواجد كاربونات الكالسيوم على شكل صخور في جميع أنحاء العالم وكذلك في الجزائر، وهي تأخذ اللون الأبيض في الحالة النقية، صيغتها الكيميائية CaCO_3 ، وزنها المولي ($M=100.1\text{g}$) وكتلتها الحجمية النظرية تقدر بحوالي 2.71 g/cm^3 [22].

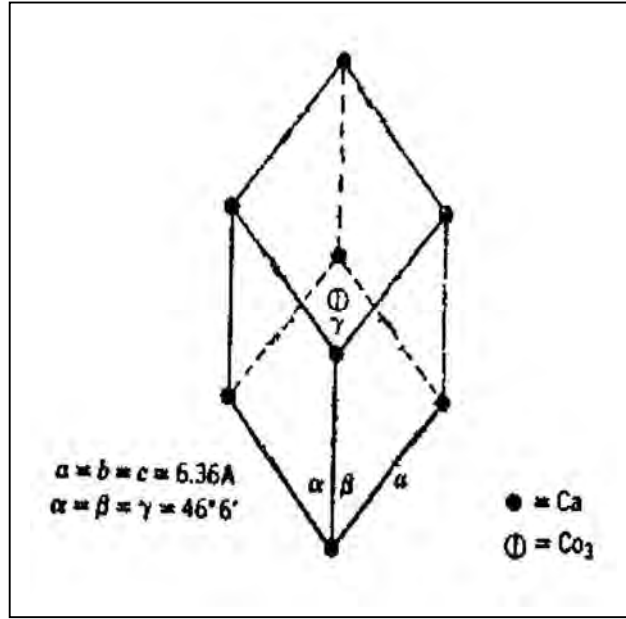
إن درجة نقاوة كاربونات الكالسيوم عالية جداً مقارنة مع بقية المواد الأولية الأخرى، حيث تصل نسبة الكاربونات إلى أكثر من 98% من الكتلة الحجمية النظرية. أما النسبة المتبقية (2%) فهي عبارة عن أكاسيد أخرى والتي نذكر منها على سبيل المثال: Al_2O_3 ، Fe_2O_3 و SiO_2 [22، 23]. كما يمكن أن تحتوي على كاربونات المغنيزيوم (MgCO_3). هذه الشوائب يمكن أن تكون موزعة بانتظام داخل المادة الأم

كما يمكن لها أن تكون على شكل تجمعات بالشقوق الصخرية [23].

- خصائصها الفيزيائية

بنية الكلس الحجري CaCO_3 هي سداسي موشوري بمعنى (شبكة ثلاثية متساوية الأحرف)

[23]، حيث تكون فيها ذرات الكالسيوم موزعة على رؤوس متوازي السطوح، بينما تكون جزيئات CO_3 بمركزه حسب الشكل 3-I [23].



الشكل 3-I بنية الخلية الأولية لكاربونات الكالسيوم [23].

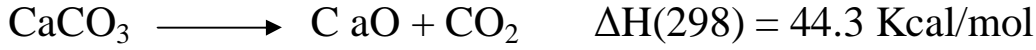
كربونات الكالسيوم في وجودها الطبيعي لا تكون كثافتها مساوية للكثافة النظرية، نظرا لتواجد الفراغات بين الحبيبات وداخلها نتيجة تكوينها الأولي. نسبة هذه الفراغات تختلف باختلاف مناطق تواجدها، وهي عادة لا تقل عن 0.3 % ولا تتجاوز 20 % من الحجم الكلي [23،22].

- خصائصها الميكانيكية

لكربونات الكالسيوم خصائص ميكانيكية عالية، حيث تقدر مقاومتها (صلادتها) ما بين 80 و 190 MN/m² [24]. معامل تمدد ضئيل جدا وذلك لغاية درجة تساوي 300°C بحيث يقدر بحوالي 5.10⁻⁶ m/°C [24]، بينما معامل يونغ فيتراوح ما بين 2.2.10⁴ N/m² و 8.48.10⁴ N/m² [25].

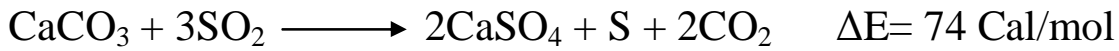
- خصائصها الكيميائية

تعتبر كربونات الكالسيوم مركبا غير نشط كيميائيا (خامل)، وهذا ما يجعل استعملاتها الفيزيائية أكثر من الكيميائية. ان من أهم الخصائص الكيميائية لكربونات الكالسيوم هي تفككها بارتفاع درجة الحرارة معطية أكسيد الكالسيوم وغاز ثاني أكسيد الكربون وفقا للمعادلة الكيميائية التالية [4]:



وسنتعرض لذلك بالتفصيل من خلال عملية الكلسنة.

تتفاعل كربونات الكالسيوم بسهولة مع الأحماض القوية لتعطي ملحا بالأضافة الى غاز ثاني أكسيد الكربون مع انتشار حرارة، كما تتفاعل مع أكسيد الكبريت عند درجات حرارة عالية نسبيا ($T \geq 95^\circ\text{C}$) ، لتعطي الكبريت مع المادة الأساسية لصناعة الجبس حسب المعادلة التالية [23]:



- الكلسنة

بتسخين الكلس الحجري (CaCO_3) إلى درجات حرارة وزمن ملائمين يتفكك إلى غاز ثاني أكسيد الكربون CO_2 و الكلس CaO ، فكل 1 Kg من الكربونات نحتاج إلى طاقة قدرها 1.7 MJ، عند درجة الحرارة $T(c) = 900^\circ\text{C}$ [26]. وترتبط درجة حرارة التفكك والزمن اللازم لذلك بعدة عوامل ، من أهمها الوسط المحيط بالمادة المعالجة. فكلما قل ضغط CO_2 في الجو المحيط بالمادة، كلما كانت درجة حرارة التفكك اللازمة لذلك أقل، فلوصلت 100 % من CO_2 وعند ضغط مساوي للضغط الجوي تكون $T(c) = 990^\circ\text{C}$ أما درجة التفكك في الهواء $T(c) = 700^\circ\text{C}$ ، أما إذا كان ضغط البخار منخفضا، مثلا عند $P = 2.10^{-5} \text{ Pa}$ فإن درجة حرارة التفكك تنخفض إلى $T(c) \leq 500^\circ\text{C}$ [27]. إضافة إلى ذلك توجد عوامل أخرى تؤثر في درجة حرارة الكلسنة، وتتمثل في الكثافة الابتدائية لكربونات الكالسيوم وأبعاد حبيباتها الأولية، فكلما كانت الكثافة أقل كلما تناقص الزمن اللازم للتفكك عند درجة حرارة ثابتة [28].

بعد تفكك حبيبات كربونات الكالسيوم فإن الحبيبات الجديدة لأكسيد الكالسيوم تبدأ في النمو والتكاثف.

2.5.I أكسيد الكالسيوم

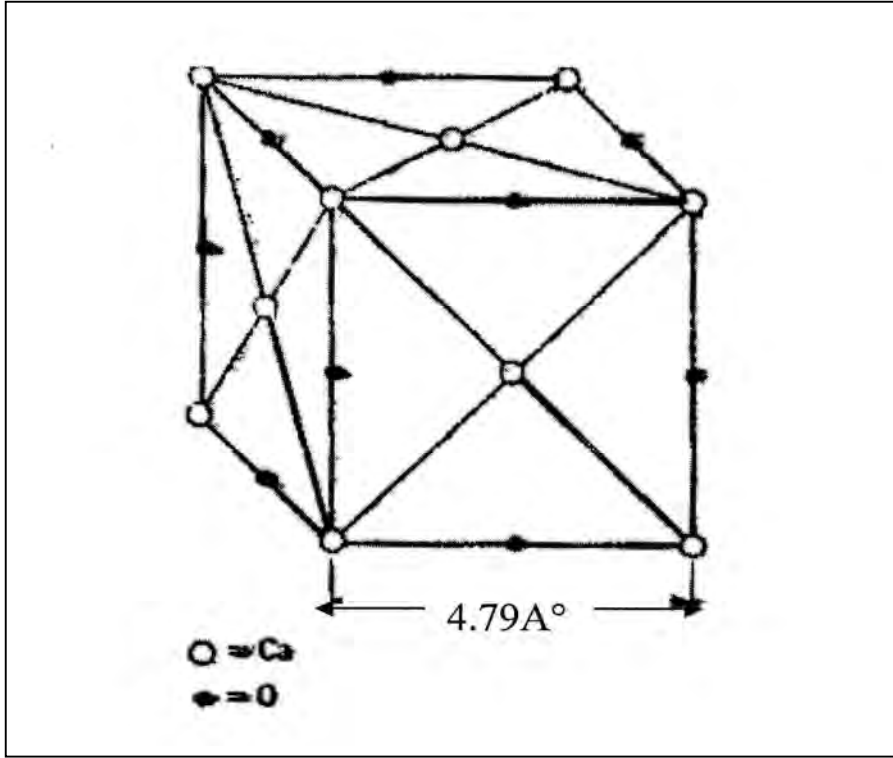
هو عبارة عن مسحوق أبيض اللون يتم استخلاصه بواسطة عملية تسخين كربونات الكالسيوم. يدخل

CaO كمادة رئيسية في صناعة الأسمنت [23،29]. وكذلك في صناعة الزجاج بمختلف أنواعه [30، 31]، [32] و النحاس والذهب [33]، كما يستعمل في تصفية الحديد وذلك بإضافته إلى خام الحديد المصهور حتى يتفاعل مع أكسيد السيليسيوم [34]. كما أنه يعتبر مادة حرارية مهمة جدا في العديد من التطبيقات الصناعية [23، 33].

يعتبر الكلس مادة غير مستقرة كيميائيا، حيث يتفاعل مع الماء بسهولة كبيرة معطيا ماءات الكالسيوم، هذه الأخيرة تكون أشد بياضا من الكلس [23].

- الخصائص الفيزيائية

بلورة الكلس عبارة عن شكلين مكعبين مركزي الوجوه ومتداخلين كما هو مبين في الشكل I-4، حيث أن إحداهما للكالسيوم والأخرى للأكسجين، وبضم ذرة أكسجين إلى ذرة كالسيوم نحصل على شبكة مكعبة بسيطة، ويكون البعد بين كل ذرتين من نفس النوع مساويا $a = 4.18 \text{ \AA}$ [23].



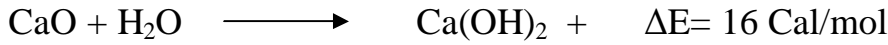
الشكل I-4 بنية الخلية الأولية لأكسيد الكالسيوم [22].

- الخصائص الميكانيكية

فيما يتعلق بالخصائص الميكانيكية فإن صلادة الكلس تتراوح ما بين 2 و 3 GPa على سلم موهس، أما معامل تمدده فهو ضئيل جدا، بحيث يقدر بحوالي $1,38 \cdot 10^{-7} \text{m}/^\circ\text{C}$ وهذا لدرجات الحرارة المحصورة ما بين 0 و 1700°C [23]. وبالنسبة لدرجة ذوبانه فهي عالية جدا (2625°C) [35].

- الخصائص الكيميائية

إن أهم خاصية كيميائية تميز أكسيد الكالسيوم هي تفاعله مع الماء، فعندما نضيف الماء يعطينا ماءات الكالسيوم مع انتشار حرارة شديدة وذلك وفقا للمعادلة التالية [22].



ناتج التفاعل عبارة عن مسحوق ذو حبيبات دقيقة جدا، والذي يرجع إلى سرعة التفاعل والطاقة العالية الناتجة عنه.

إضافة إلى تفاعله مع الماء، فإن أكسيد الكالسيوم (CaO) يتفاعل مع الأحماض سواء كانت قوية أو ضعيفة.

3.5.I أكسيد السيليسيوم (SiO_2)

يتواجد أكسيد السيليسيوم (SiO_2) في الطبيعة بنسب جيدة و بنى بلورية مختلفة مثل الكوارتز

والترديميت وكذلك الكريستوباليت، في حين نستعمل خلال هذه الدراسة أكسيد السيليسيوم النقي في الحالة اللابلورية.

الفصل الثاني

الولسطانيت والديكاسيوم سيليكات

تطرقنا في هذا الفصل إلى مخططات الأطوار، وخصائص المركبات قيد الدراسة، كما تم ذكر بعض الدراسات السابقة لبعض الباحثين في نفس المجال لإستعمالها كمراجع للمقارنة بينها و بين نتائج هذا البحث.

1.II مخططات الأطوار

نتطرق في هذه الدراسة المرجعية لمختلف المركبات التي يمكن أن تتشكل انطلاقا من SiO_2 ، CaO و B_2O_3 ، وذلك من خلال تفاعلها مع بعضها البعض.

1.1.II النظام SiO_2 - CaO

يتشكل انطلاقا من أكسيد الكالسيوم وأكسيد السيليكون أربعة أطوار وسيطية، نميز من بينها ثلاثة أطوار مستقرة حتى درجات الحرارة العالية (الشكل 1.II) [36].

1- الولسطانيت (البيتاسيليكات)

صيغته الكيميائية CaSiO_3 [37، 38]، يتشكل هذا الطور بتجمد الطور السائل المتكون من نسبة 50 % وزنا لكلا المركبين من CaO و SiO_2 عند درجة الحرارة 1544°C حيث يتبلور في بنية ثلاثية الميل [39].

2- الرنكيت (السيكي سيليكات)

صيغته الكيميائية $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ [37، 40]، وينتج هذا الطور عن تحول بيرتكتيكي عند درجة الحرارة 1464°C للتركيبية (سائل + $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) المتكون من نسبة مولية لأكسيد السيليسيوم تساوي 40 % [38، 40].

3- ثاني كلس السيليكات

صيغته الكيميائية $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ [40،41]، يتشكل هذا الطور بتجمد الطور السائل عند درجة الحرارة 2130°C [42]، ويتبلور هذا المركب في أربعة أشكال مميز من بينها طور واحد مستقر عند درجات الحرارة العادية.



هو الطور الوحيد المستقر وهذا عند درجات الحرارة العادية، كثافته تقدر بحوالي 2.97 g/cm^3 . أبعاد خليته الأولية:

$$a = 5.06\text{\AA} , b = 11.28\text{\AA} , c = 6.68\text{\AA}$$



هذا الشكل غير مستقر عند درجات الحرارة العادية لكن يمكن أن يكون مستقرا جزئيا بإضافة مثبت مثل Ba_2O_3 ، بنيته أحادية الميل، كثافته 3.28 g/cm^3 .



هذا الشكل مستقر عند درجات الحرارة العالية، بنيته البلورية سداسية، كثافته 3.04 g/cm^3 ، كما يمكن أن يتواجد هذا الشكل عند درجات حرارة منخفضة في حالة شبه مستقرة بوجود شوائب.

4- ثلاثي كلس السيليكات

صيغته الكيميائية $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ [40،38]، يتشكل هذا الطور نتيجة تحول بيرينكتيكي للتركيبية سائل+ صلب بتركيز يقدر بحوالي 25 % من أكسيد السيليسيوم عند درجة حرارة 2070°C [38]، يبقى هذا الطور مستقرا حتى درجة الحرارة 1250°C ليتحول تحولا أوتكتيكي لينتج أكسيد الكالسيوم وثاني كلس السيليكات [37،38].

2.1.II النظام $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$

يشكل أكسيد الكالسيوم مع أكسيد البور أربعة أطوار متميزة، كما هو موضح في الشكل II-2 [43]

1- ثنائي بورات الكالسيوم

صيغته الكيميائية $\text{CaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ، درجة حرارة ذوبانه في حدود 975°C .

2- بورات الكالسيوم

صيغته الكيميائية $\text{CaO.B}_2\text{O}_3$ ، يتشكل بتجمد الطور السائل عند درجة الحرارة 1150°C .

3- ثنائي كالسيوم البورات

صيغته الكيميائية $2\text{CaO.B}_2\text{O}_3$ ، ويتشكل بتجمد الطور السائل عند حوالي الدرجة 1300°C .

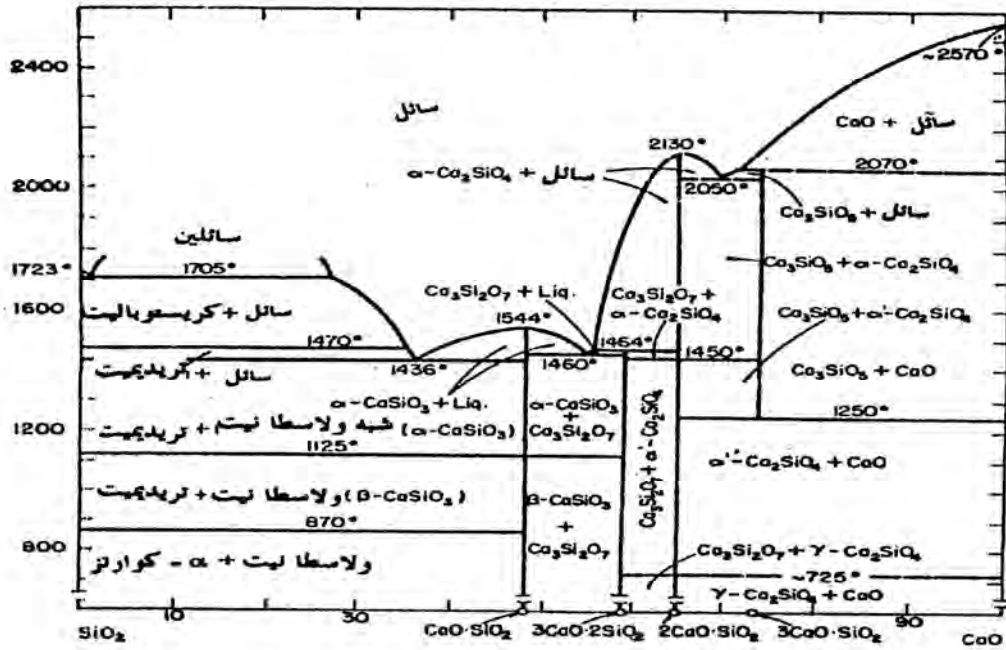
4- ثلاثي كالسيوم البورات

صيغته الكيميائية $3\text{CaO.B}_2\text{O}_3$.

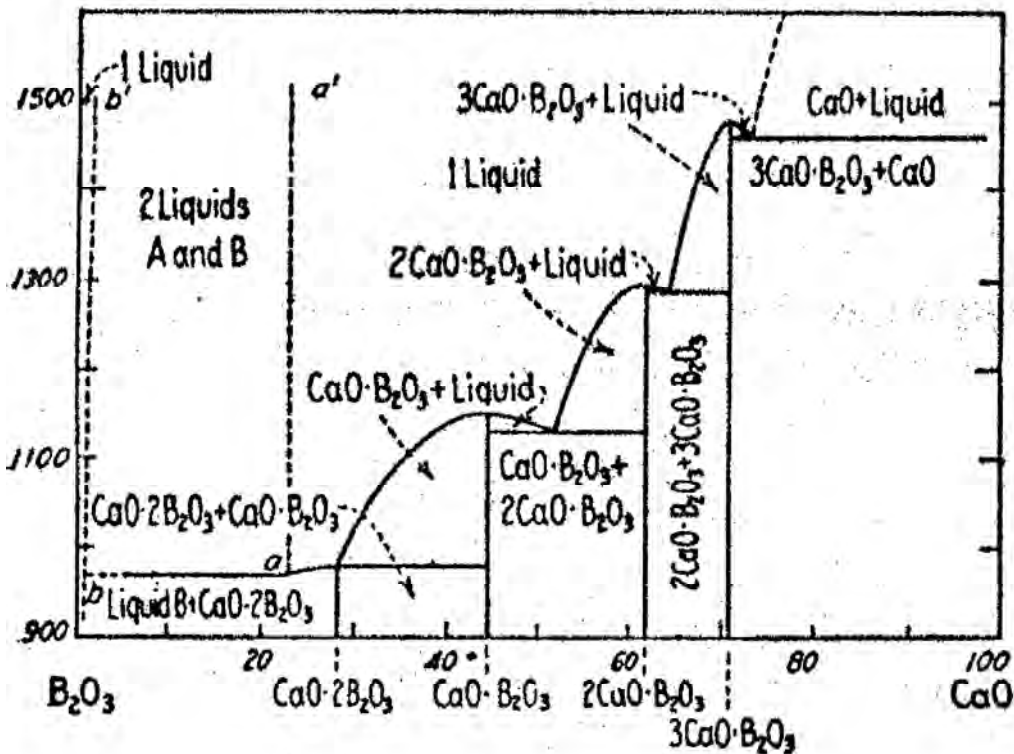
3.1.II النظام $\text{SiO}_2.\text{CaO.B}_2\text{O}_3$

تشكل جملة الأكاسيد هذه، عدة مركبات بحسب نسبة كل من الأكاسيد الداخلة في تركيب هذا النظام،

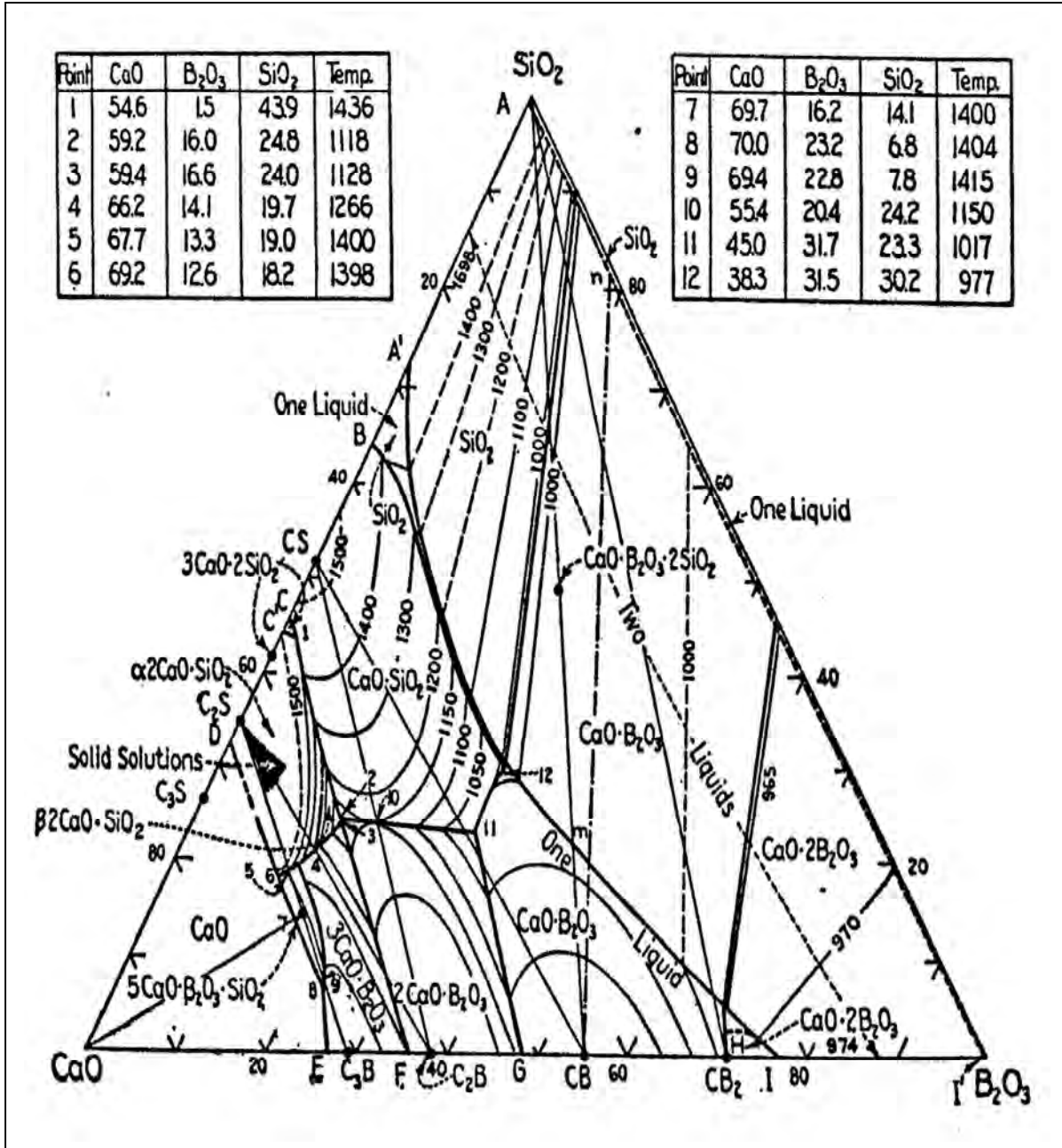
حيث يبين الشكل 3-II [43] مخطط الأطوار للنظام $\text{SiO}_2.\text{CaO.B}_2\text{O}_3$.



الشكل II-1 مخطط التوازن للنظام $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ [36].



الشكل II-2 مخطط التوازن للنظام $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ [43].



الشكل 3-II مخطط التوازن للنظام $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ [43].

2.II دراسة بعض خصائص الولستانيت

نتطرق في هذه الدراسة إلى تعريف الولستانيت وذكر بعض خصائصه، إضافة إلى بعض تطبيقاته العملية، كما نتطرق إلى الخصائص البيولوجية لهذا المركب والأبحاث التي أجريت في هذا المجال.

1.2.II تعريف الولستانيت

الولستانيت عبارة عن سيليكات الكالسيوم، يتواجد في المناجم كما يمكن أن يتواجد أحيانا في بعض الصخور البركانية، وقد أطلق عليه هذا الإسم نسبة إلى العالم الكيميائي الإنجليزي ويليام هيد ولاسطون (1766-1828) [44].

بالرغم من أن أول استعمال تجاري للولستانيت كان في العام 1933 إلا أنه لم يصبح مادة صناعية مهمة حتى العام 1950 [44].

يتكون هذا المركب أساسا من أكسيد الكالسيوم CaO و السيليكا SiO_2 ، صيغته الكيميائية $CaSiO_3$ ، له ألوان مختلفة حيث يمكن أن يكون أبيضاً أو رمادياً أو أصفر فاتحاً أو وردياً.

تتراوح صلابته ما بين 4.5 و 5 GPa، كما تقدر كثافته النظرية بحوالي 2.84 g/cm^3 .

ينقسم الولستانيت إلى نوعين، وذلك حسب العنصر الذي يأخذ مكان عنصر الكالسيوم الداخل في التركيب:

1- المنغانولستانيت: لونه وردي فاتح، وهو نوع غني بعنصر المنغنيز الذي يتبادل جزئياً مع الكالسيوم، صيغته الكيميائية تكون على الشكل: $(Ca,Mn)SiO_3$.

2- الفيروولستانيت: لونه رمادي أو بني، وهذا النوع يكون غنيا بعنصر الحديد الذي يتبادل جزئياً مع الكالسيوم، وصيغته الكيميائية تكتب بالشكل التالي: $(Ca,Fe)SiO_3$.

2.2.II الخصائص الكيميائية والبنية البلورية

ينتمي الولستانيت إلى مجموعة البيروكسينويد (PYROXENOIDES)، من عائلة البيروكسان

(PYROXENES). صيغته الكيميائية تكون على الشكل $CaSiO_3$ [44].

يظهر الولستانيت في ثلاث بني مختلفة وذلك حسب تبلوره، والمتمثلة في:

1- الولستانيت 1A: الذي يتبلور في شكل بنية بلورية ثلاثية الميل (triclinique).

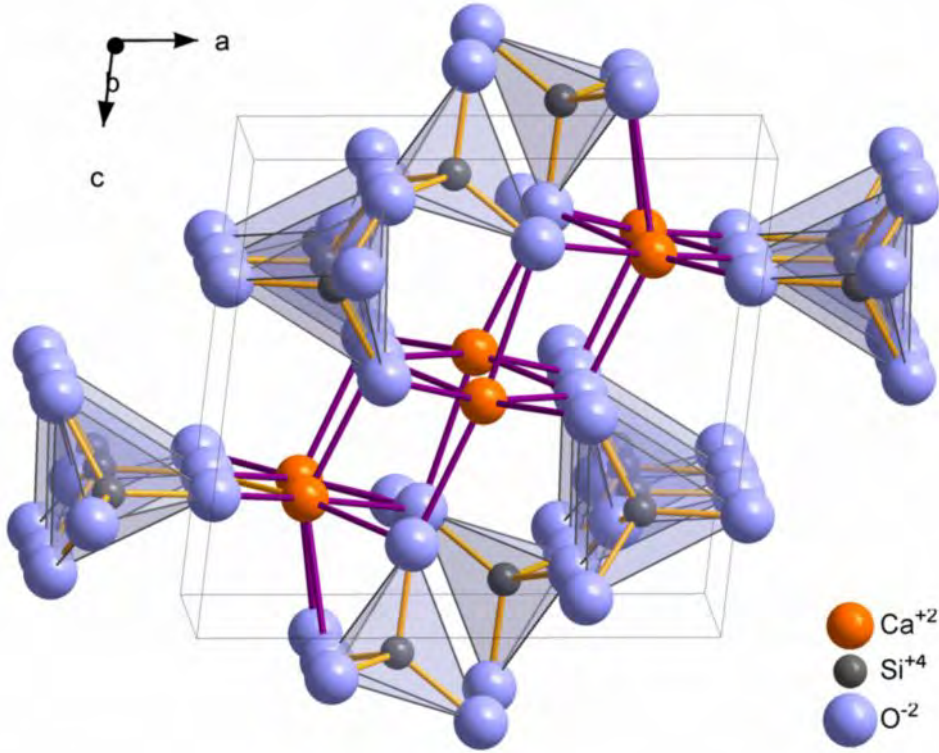
2- الولستانيت 2M: الذي يتبلور في بنية بلورية أحادية الميل (monoclinic).

3- الولستانيت 7A: الذي يتبلور في بنية بلورية ثلاثية الميل، لكن بلوراته تختلف في الشكل عن تلك

التي تميز الولستانيت 1A.

الشكل II-4 يمثل البنية البلورية للولستانيت، والتي تتميز بالوحدة المكررة المشكلة من ثلاث رباعيات

للسيليكا ملتفة أو ملتوية على شكل خيط الفتل، والسلاسل المشكّلة بواسطة رباعيات السيليكا ترتبط جانبيا من خلال الكالسيوم في ترتيب ثماني.



الشكل II-4 يمثل البنية البلورية للولسطنيت [**]

[**]: <http://fr.wikipedia.org>

3.2.II بعض تطبيقات الولسطنيت في الحياة اليومية

بفضل استقراره إلى غاية درجة الحرارة 1540°C ، ومقاومته للتآكل الكيميائي، وكونه مادة غير سامة، فإن الطلب العالمي عليه مستمر في النمو بوتيرة متزايدة. زيادة على ذلك، فإن الولسطنيت يعتبر من بين المواد المفضلة في الكثير من التطبيقات، ونذكر منها: مضادات الصدم في صناعة السيارات، أرضيات الجسور، ألياف البلاستيك، كما يستعمل في المواد البلاستيكية الحرارية.

كما وجد أن الولسطنيت مادة صلبة وتستطيع المقاومة نظرا لدرجة حرارة ذوبانها العالية. بالإضافة إلى ذلك، يستعمل الولسطنيت في صناعة كل من رقائق الكمبيوتر وأنابيب السباكة. والأبحاث لازالت متواصلة في هذا المجال من أجل اكتشاف استعمالات جديدة للولسطنيت.

II.2. 4 الخصائص البيولوجية للولسطانيت

يستعمل الولسطانيت في صناعة الخزفيات التقليدية [45]. إضافة إلى ذلك فإنه يعتبر من المواد الخزفية التي تتميز بعازلية عالية [46]. ومن التطبيقات الممكنة كذلك لمركب الولسطانيت، هي استعماله كمادة طبية فيما يخص العظم الإصطناعي وكذلك صناعة الأسنان، وهذا لأن العديد من الزجاجيات والخزفيات الزجاجية بالإضافة إلى الخزفيات التي تحتوي على CaO-SiO_2 أظهرت انسجاما حيويًا جيدًا [47،48].

يهدف تقييم فعالية استخدام الولسطانيت كمادة خزفية فعالة تلقى قبولا داخل جسم الكائن الحي، قام الباحث كسويانيوغ ليو وزملاؤه [49] بالتحضير لتجربة كما يلي:
قاموا بتوضيح الولسطانيت كمادة مغلقة على حوامل Ti-6Al-4V حيث يقدر سمك الطبقة المتوضعة بحوالي $200\mu\text{m}$ [49].

ولمعرفة مدى النشاط الحيوي لطبقة الولسطانيت المتوضعة، تم اختبار تشكل مادة الهيدروكسي أباتيت على سطحها وذلك بغمس العينات داخل مائع شبيهه ببلازما دم الإنسان من حيث التركيب والذي يرمز له بالرمز (SBF: Simulated Body Fluid). وتمت عملية الغمس للأزمنة 1 و 2 و 7 و 10 و 21 يوما مع تجديد المحلول في كل مرة عند درجة حرارة 36.5°C بدون اهتزاز. بعد غسل العينات بواسطة الأستون وتنظيفها بالماء المقطر تم تعريضها لحيود الأشعة X. كما قاموا بقياس قيمة التغير في تركيز كل من الكالسيوم، السيليسيوم والفسفور في محلول SBF.

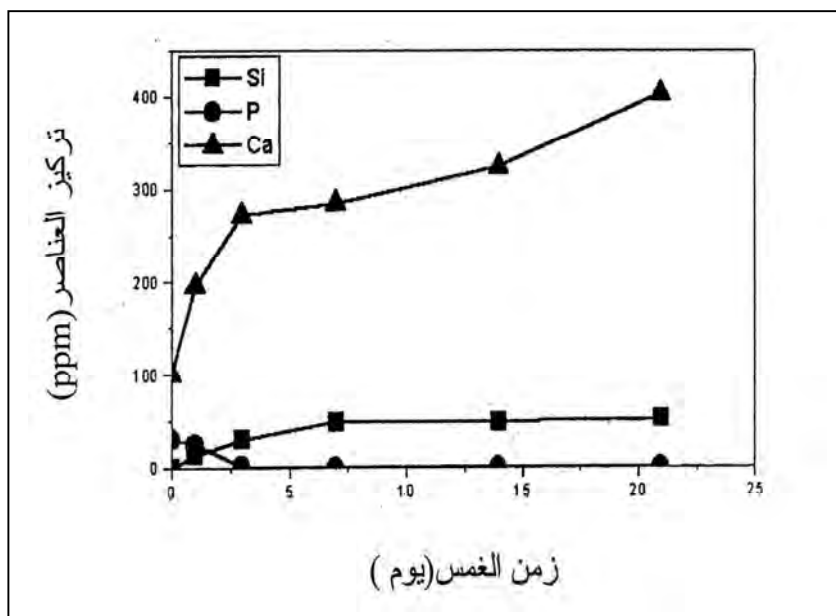
والنتائج التي تحصل عليها فريق البحث ممثلة في الشكل II-12 [49] الخاص بتغير تركيز العناصر داخل محلول SBF مع تغير زمن الغمس. أما الشكل II-13 [49]، فيمثل أطيف انعراج الأشعة السينية للعينات المغموسة في أزمنة مختلفة.

من خلال الشكل II-5 يمكن ملاحظة أن تركيز كل من الكالسيوم والسيليسيوم يرتفع بزيادة زمن الغمس. في حين أن تركيز الفوسفور ينخفض مع زيادة زمن الغمس، ويعود الإرتفاع في تركيز كل من الكالسيوم والسيليسيوم إلى ذوبان أو تحلل أيونات الكالسيوم والسيليكات من طبقة الولسطانيت [49]. وبالرغم من تشكل طبقة Ca-P التي تستهلك أيونات الكالسيوم، يبقى تركيز هذه الأخيرة أكبر من تلك المستهلكة [49]. أما فيما يخص انخفاض تركيز الفوسفور فيعود إلى تشكل كل من طبقة فوسفات الكالسيوم البلورية والأباتيت المتبلور على سطح الولسطانيت، حيث تستهلك أيونات الفوسفات المتواجدة في محلول SBF [49].

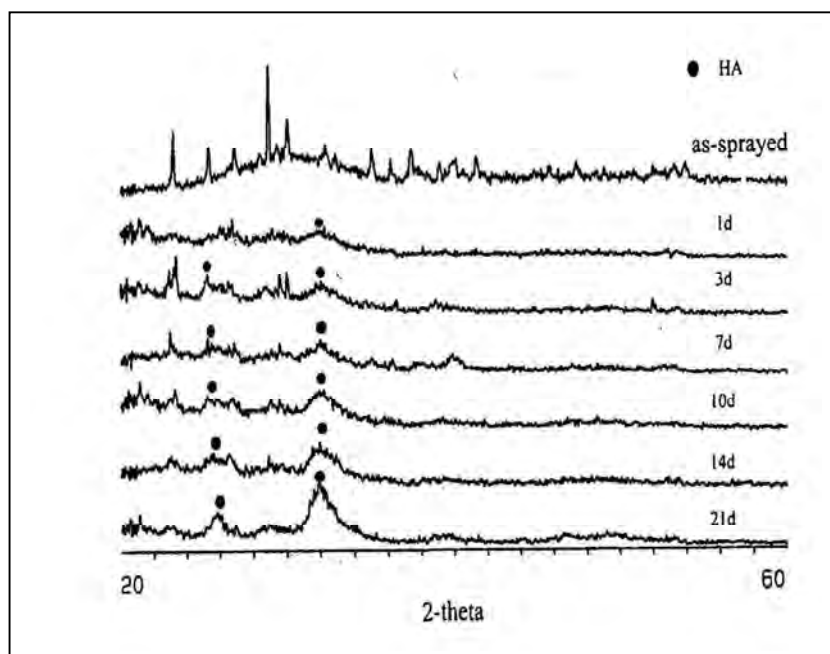
بالنسبة للشكل II-6 الذي يوضح نتائج التحليل باستعمال الأشعة السينية (DRX) للعينات المغموسة لأزمنة مختلفة، فيمكن رؤية الخط التابع للهيدروكسي أباتيت عند زاوية الأنعراج ($2\theta=32^\circ$) وذلك بالنسبة للعينات المغموسة لمدة يوم واحد. وهذا الخط يكون عريضا نتيجة لصغر أبعاد حبيبات الهيدروكسي أباتيت المتشكل.

مع زيادة زمن الغمس، الخط الأولي يصبح أكثر شدة كما يظهر الخط الثاني للهيدروكسي أباتيت عند زاوية الأنعراج ($2\theta=26^\circ$).

والنتيجة التي يمكن استخلاصها من هذا البحث هو أن مركب الولسطانيت له نشاط حيوي مميز مما يؤهله لإستعماله كمادة حيوية.



الشكل II-5 تغير تركيز العناصر Ca، Si، P داخل SBF بدلالة زمن الغمس [49]



الشكل II-6 التحليل بواسطة الأشعة السينية للولسطانيت بدلالة زمن الغمس [49].

5.2.II الخصائص الميكانيكية

هذا البحث يهدف إلى دراسة الخصائص البيولوجية والنشاط الحيوي لمركب الولسطانيت، لكن قبل ذلك تمت دراسة الخصائص الميكانيكية لهذا المركب في بحوثنا السابقة [50]. وفيما يلي نتطرق إلى ذكر مختلف الخصائص الميكانيكية من صلادة مجهرية، مقاومة الشد بالإضافة إلى نسبة فقدان في الوزن لهذا المركب عند الغمس في حمض اللبن.

1- الصلادة المجهرية لعينات الولسطانيت ذات نسب إضافة مختلفة من B_2O_3

درسنا هنا الصلادة المجهرية لعينات الولسطانيت ذات نسب إضافة مختلفة من B_2O_3 (0.5، 3 و 5 %) وذلك في مجال درجات الحرارة المحصور ما بين $950^{\circ}C$ و $1250^{\circ}C$ ، والنتائج المحصل عليها ممثلة في منحنيات تغير الصلادة المجهرية بدلالة درجة الحرارة من خلال الشكل II-7 [50]. بالنظر إلى منحنى تغير الصلادة المجهرية لعينات الولسطانيت ذات نسب إضافة مختلفة من أكسيد البور بدلالة درجة الحرارة يمكننا تمييز مجالين مختلفين لتغير الصلادة المجهرية.

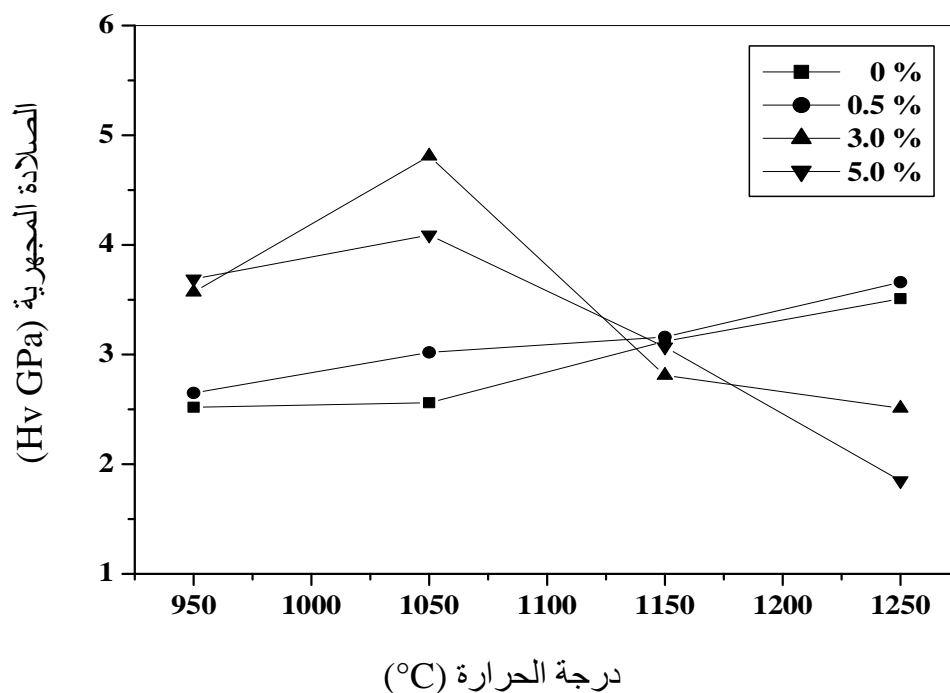
المجال 950 - $1050^{\circ}C$

نلاحظ خلال هذا المجال من درجات الحرارة الإرتفاع الواضح لقيم الصلادة المجهرية مع ارتفاع درجة الحرارة، وهذا بالنسبة لكل العينات ذات نسب الإضافة 0.5 % و 3 % و 5 % وزنا من أكسيد البور. فبالنسبة للعينات ذات نسبة 0.5 % وزنا من الإضافة تصل قيمة الصلادة المجهرية إلى حوالي 3 GPa وذلك عند درجة الحرارة $1050^{\circ}C$ ، في حين تصل الصلادة المجهرية لعينات الولسطانيت ذات نسبة 3 % وزنا من الإضافة إلى أعلى قيمة لها، حيث ترتفع من 3.6 GPa عند الدرجة $950^{\circ}C$ إلى 4.8 GPa عند درجة الحرارة $1050^{\circ}C$ ، أي بزيادة تقدر بـ 1.2 GPa. نفس الشيء نلاحظه بالنسبة للعينات ذات نسبة 5 % وزنا من الإضافة، أين ترتفع الصلادة المجهرية لتصل إلى القيمة 4.1 GPa عند درجة الحرارة $1050^{\circ}C$.

المجال 1050 - $1250^{\circ}C$

ما نلاحظه خلال هذا المجال هو أن ارتفاع وانخفاض قيم الصلادة المجهرية مع ارتفاع درجة الحرارة يختلف باختلاف نسبة إضافة B_2O_3 ، فمثلا بالنسبة للعينات ذات نسبة 0.5 % وزنا من الإضافة ترتفع قيمة الصلادة المجهرية مع ارتفاع درجة الحرارة، حيث تنتقل من 3 GPa عند الدرجة $1050^{\circ}C$ إلى 3.2 GPa عند الدرجة $1150^{\circ}C$ لتصل إلى القيمة 3.7 GPa عند وصول درجة الحرارة إلى $1250^{\circ}C$.

أما بالنسبة للعينات ذات التركيز 3 % و 5 % وزنا من الإضافة، فإن قيم الصلادة المجهرية تنخفض مع ارتفاع درجة الحرارة، فبعدما وصلت إلى أعلى قيمها عند الدرجة 1050°C أين بلغت القيمة 4.8 GPa بالنسبة للعينات ذات النسبة 3 % وزنا من الإضافة، عادت قيم الصلادة المجهرية للإنخفاض، حيث بلغت القيمة 2.5 GPa عند درجة الحرارة 1250°C . نفس الشيء حدث بالنسبة للعينات ذات نسبة 5 % وزنا من الإضافة، أين انخفضت فيها قيمة الصلادة المجهرية إلى غاية 2 GPa عند نهاية هذا المجال من درجات الحرارة.



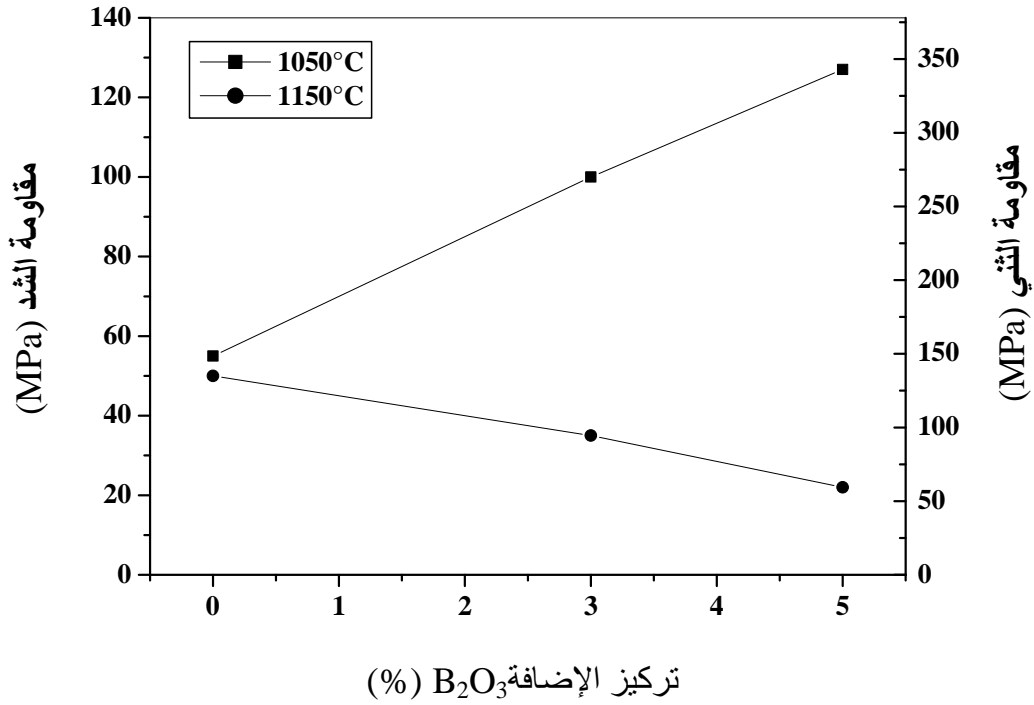
الشكل 7-II تغير الصلادة المجهرية بدلالة تغير درجة الحرارة لعينات الولىسطنيت ذات نسب مختلفة من B_2O_3 . [50]

2- مقاومة الشد

لأجل دراسة مقاومة الشد قمنا باختبار العينات المحضرة و ذات نسب مختلفة من الإضافة والمعالجة عند درجتي الحرارة 1050°C و 1150°C ، حيث عرضنا هذه العينات للضغط بشكل قطري بواسطة آلة ضاغطة، ونتائج تغير مقاومة الشد بدلالة تغيير نسبة إضافة أكسيد البور ممثلة في الشكل 8-II [50]. أما عن مقاومة الشد فيتم استنتاجها مباشرة من العلاقة [51]:

$$\sigma_f \approx 2.7 \sigma_t$$

إن ما يمكن ملاحظته انطلاقاً من منحنى تغيير مقاومة الشد بالنسبة للعينات ذات نسب الإضافة المختلفة و المعالجة عند درجتي الحرارة 1050°C و 1150°C ، هو أن تأثير الإضافة في مقاومة الشد للعينات يختلف فيما بين العينات المعالجة عند الدرجة 1050°C وتلك المعالجة عند درجة الحرارة 1150°C . فالنسبة للعينات الملبدة عند الدرجة 1050°C ، نلاحظ التأثير الإيجابي للإضافة في الزيادة من مقاومة الشد للعينات، حيث ترتفع هذه الأخيرة بزيادة نسبة إضافة أكسيد البوريك، فمثلاً بالنسبة للعينات من دون تقدر مقاومة الشد بحوالي 55 MPa ، وبزيادة نسبة الإضافة في العينات إلى 3 % وزناً ترتفع مقاومة الشد إلى 100 MPa وهذه القيمة المحققة هي بالتقريب ضعف القيمة المحققة في العينات من دون إضافة، أما بالنسبة للعينات ذات التركيز 5 % وزناً من الإضافة فمقاومة الشد تصل فيها إلى أعلى قيمها والمقدرة بحوالي 127 MPa أي بزيادة تقدر بحوالي 72 MPa عن القيمة المحصل عليها في العينات من دون إضافة، وهذا يثبت الدور الكبير للإضافة في تحسين الخصائص الميكانيكية لمركب البولسلانيت عند درجة حرارة منخفضة (1050°C). أما فيما يخص العينات الملبدة عند الدرجة 1150°C ، فنلاحظ ظهور تأثير عكسي للزيادة في نسبة الإضافة في مقاومة الشد للعينات، فنرى أن مقاومة الشد تتناقص بزيادة نسبة أكسيد البوريك، حيث تنخفض مثلاً من 50 MPa بالنسبة للعينات من دون إضافة إلى حوالي 35 MPa بالنسبة للعينات ذات نسبة 3 % وزناً من الإضافة.



الشكل 8-II تغير مقاومة الشد بدلالة تركيز أكسيد البور لعينات البولسطنيت المحضرة عند درجتي الحرارة 1050°C و 1150°C. [50]

3- تأثير حمض اللبن

هذه الدراسة هدفها معرفة مدى مقاومة عينات البولسطنيت (من دون إضافة وذات نسب إضافة مختلفة من B₂O₃ المعالجة عند درجتي الحرارة 1050°C و 1150°C) لحمض اللبن، أي معرفة فقدان في الكتلة لهذه العينات بدلالة زمن الغمس في حمض اللبن عند درجة حرارة ثابتة 36.5°C.

أ- تأثير زمن الغمس في نسبة فقدان في الكتلة لعينات ذات نسب مختلفة من الإضافة

قمنا بغمس عينات ذات النسب 0 %، 0.5 %، 3 %، 5 % وزنا من الإضافة والمحضرة عند درجتي الحرارة 1050°C و 1150°C في حمض اللبن لأزمنة مختلفة. والنتائج المحصل عليها بالنسبة للعينات المحضرة عند الدرجة 1050°C فهي ممثلة في الشكل 9-II [50]. أما العينات المعالجة عند درجة الحرارة 1150°C فهي ممثلة في الشكل 10-II [50].

عند درجة الحرارة 1050°C

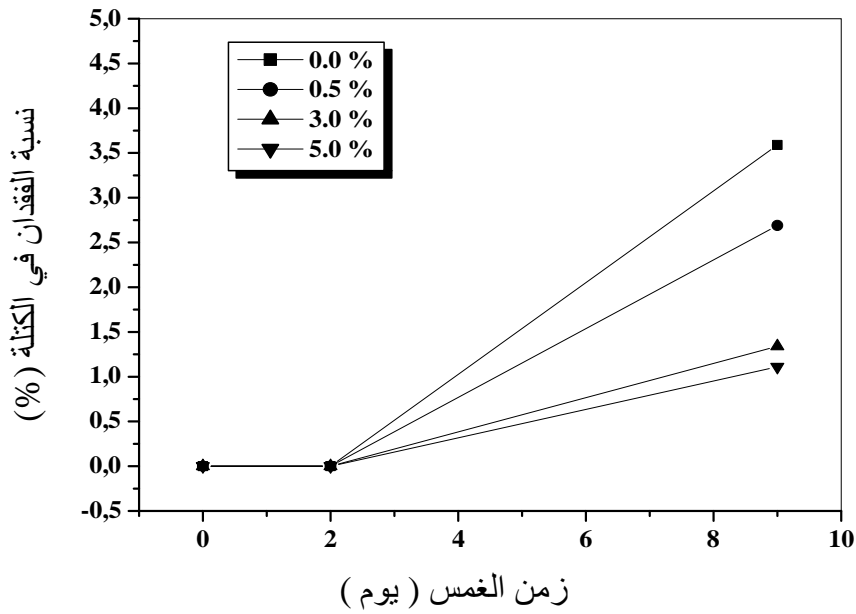
نلاحظ من خلال المنحنى الممثل في الشكل II-9 الخاص بتغير نسبة فقدان في الكتلة بدلالة تغير زمن الغمس وجود تناسب طردي بين نسبة فقدان في الكتلة و زمن الغمس، فقط عند الزمن 48 ساعة الأولى لا يكون هناك تأثير لحمض اللبن في العينات، حيث يكون فقدان في الكتلة معدوما بالنسبة لكل نسب الإضافة، وبوصول زمن الغمس إلى 216 ساعة (9 أيام) نلاحظ التأثير الواضح لحمض اللبن في العينات، فمثلا تصل نسبة فقدان في الكتلة للعينات من دون إضافة إلى 3.6 %، في حين تبلغ القيمة 2.7 % بالنسبة للعينات ذات النسبة 0.5 % وزنا من الإضافة، أما فيما يخص العينات ذات التركيز 5 % وزنا من الإضافة فتصل فيها نسبة فقدان في الكتلة إلى أدنى قيمة والمقدرة بحوالي 1.1 %.

ما يمكن أن نستخلصه هو أن فقدان في الكتلة يرتفع بزيادة زمن الغمس في حمض اللبن، وذلك بالنسبة لكل العينات ولكنه يكون في العينات ذات نسب الإضافة الأكثر منخفضا مقارنة مع العينات من دون إضافة.

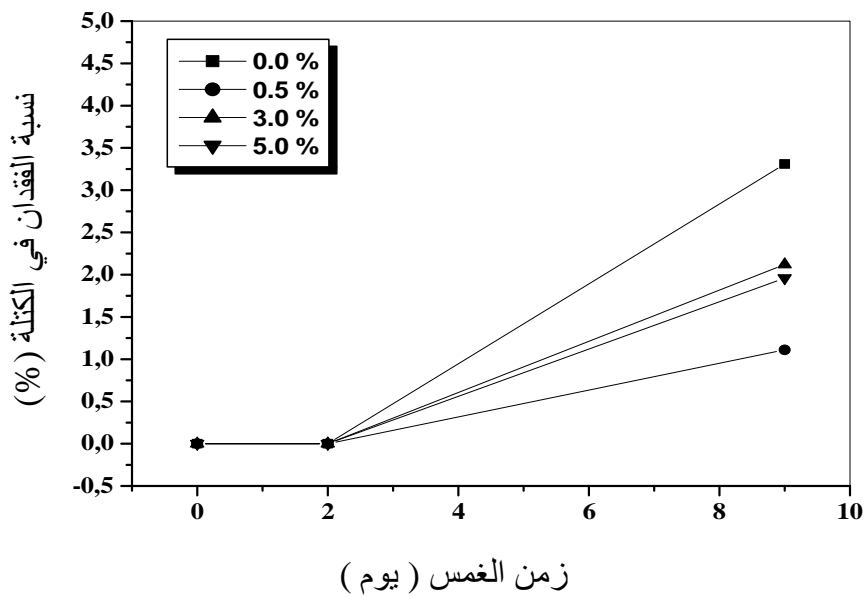
عند درجة الحرارة 1150°C

من خلال ملاحظة الشكل II-10، نجد أن التغير في نسبة فقدان في الكتلة مع تغير الزمن يكون مشابها لما هو عليه عند الدرجة 1050°C، فقط الاختلاف هنا هو بالنسبة للعينات ذات النسبة 0.5 % وزنا من الإضافة، أين تكون فيها نسبة فقدان في الكتلة هي الأصغر والأدنى مقارنة مع العينات ذات التراكيز 3% و 5 % وزنا من الإضافة، حيث تقدر بحوالي 1.1 %.

إن ارتفاع نسبة فقدان في الكتلة مع زيادة زمن الغمس الخاص بكل العينات فيعود إلى تآكل المادة تحت تأثير حمض اللبن وهذا يعتبر أمرا طبيعيا وعاديا.



الشكل 9-II تغيير نسبة الفقدان في الكتلة بدلالة تغير زمن الغمس في حمض اللبن لعينات الولسطانيت الملبدة عند الدرجة 1050°C لمدة ساعتين. [50]



الشكل 10-II تغيير نسبة الفقدان في الكتلة بدلالة تغير زمن الغمس في حمض اللبن لعينات الولسطانيت الملبدة عند الدرجة 1150°C لمدة ساعتين. [50]

3.II دراسة بعض خصائص الديكالمسيوم سيليكات

نتطرق في هذه الدراسة إلى التعريف بمركب الديكالمسيوم سيليكات (ثنائي كالمسيوم السيليكات) وذكر بعض خصائصه الكيميائية والفيزيائية بالإضافة إلى تطبيقاته البيولوجية.

1.3.II تعريف الديكالمسيوم سيليكات (ثنائي كالمسيوم السيليكات)

الدكالمسيوم سيليكات عبارة عن ثنائي كالمسيوم السيليكات، صيغته الكيميائية من الشكل Ca_2SiO_4 . تم اكتشاف هذا المركب في عام 1929 و هو مهم جدا في صناعة الإسمنت البورتلاندي (Portland cement)، له عدة أسماء منها (البيليت / Belite، لارنيت/ Larnite) [**]. يتكون هذا المركب أساسا من أكسيد الكالمسيوم CaO بنسبة % 65.12 و السيليكا SiO_2 بنسبة % 34.88، له ألوان مختلفة حيث يمكن أن يكون أبيضاً أو رمادياً. تقدر صلابته ب 6 GPa، كما تقدر كثافته النظرية بحوالي 3.28 g/cm^3 .

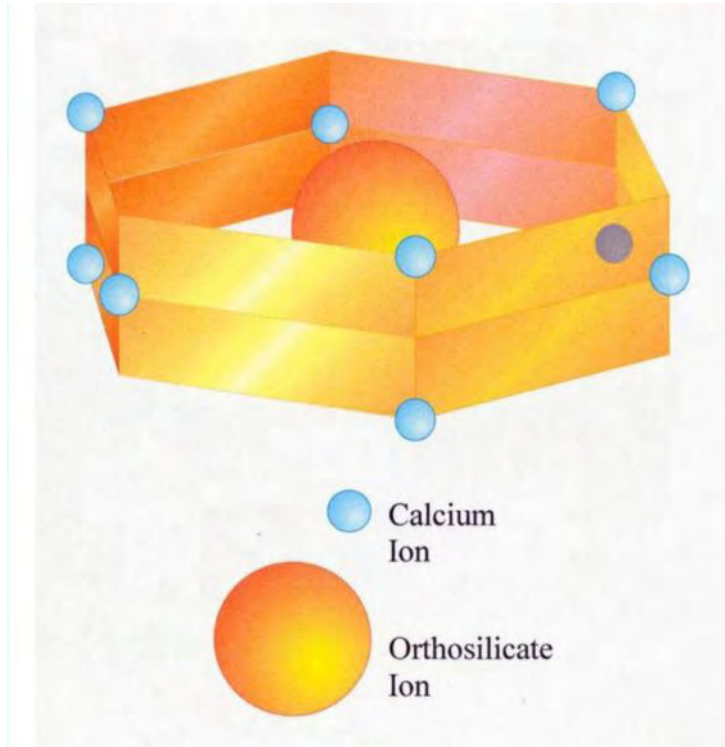
2.3.II الخصائص الكيميائية والبنية البلورية

يتم تحضير الديكالمسيوم سيليكات بالتفاعل بين CaO و SiO_2 عند درجة الحرارة 300°C . والبنية الأكثر استقرارا لهذا المركب في درجات الحرارة المنخفضة هي $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ وهي مهمة في صناعة الإسمنت، ومع ارتفاع درجة الحرارة يمر الديكالمسيوم سيليكات بعدة أطوار مختلفة والجدول 1-II يوضح مختلف الأطوار الناتجة مع تغير درجة الحرارة.

الجدول 1-II مختلف الأطوار الناتجة مع تغير درجة الحرارة. [**]

درجة الحرارة °C	الطور	البنية البلورية
>1425	α	Hexagonal
1160-1425	α'_H	Monoclinic
680-1160	α'_L	Monoclinic
500-680	β	Monoclinic
<500	γ	Orthorhombic

كما يوضح الشكل التالي البنية البلورية للديكالمسيوم سيليكات

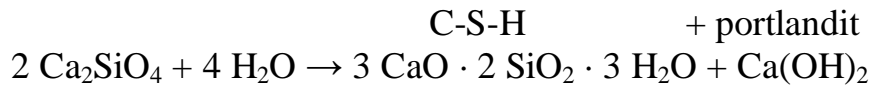


الشكل 11-II البنية البلورية للديكالمسيوم سيليكات [**]

[**]: <http://fr.wikipedia.org>

3.3.II اماهة الديكالمسيوم سيليكات.

يتفاعل الديكالمسيوم سيليكات مع الماء بقوة ليعطينا ماءات سيليكات الكالمسيوم (C-S-H) و البورتلانديت (Ca(OH)₂) حسب التفاعل التالي:



4.3.II الخصائص البيولوجية للديكالمسيوم سيليكات

منذ اكتشاف الزجاجيات البيولوجية (Bioglass) من طرف هانش (Hench) وزملائه في بداية العام 1970 [52]، أنواع مختلفة من الزجاجيات الحيوية [53-56]، الأباتيت-ولسطانيت

(AW glass-ceramics) [60-57] و الأباتيت/ β - ثلاثي كالسيوم فوسفات [61] أستعملت كمواد حيوية لترميم العظام واستبدالها. أما في الفترة الأخيرة فقد أثبت كل من لامي (Lamy) وزملاؤه [62] و ليو (Liu) وزملاؤه [63] أن الديكالسسيوم سيليكات المستعملة كطبقة مغلفة لمادة التيتانيوم في الأعضاء الإصطناعية أظهرت نشاطا حيويا جيدا.

كما أن تعدد البنى البلورية للديكالسسيوم سيليكات تمت دراسته بطريقة مفصلة وجيدة نظرا لأهمية هذا المركب في صناعة الإسمنت البورتلاندي [64-68] ، المواد الحرارية [69] و الطبقات المقاومة للتآكل والمغلفة للمعادن [70-71].

لمعرفة النشاط الحيوي للديكالسسيوم سيليكات، قام زهنغرو وزملاؤه (Zhongru Gou) [72] بدراسة النشاط الحيوي وخصائص التحلل لكل من β - Ca_2SiO_4 و γ - Ca_2SiO_4 بغمسها في محلول SBF لأزمنة مختلفة، حيث قاموا بكلسنة العينات المحضرة عند درجة الحرارة 800°C للحصول على مركب β - Ca_2SiO_4 وعند درجة الحرارة 1450°C للحصول على مركب γ - Ca_2SiO_4 . تم غمس العينات المختلفة في محلول SBF في درجة حرارة 37.0°C لأزمنة مختلفة (6 ساعات، 1، 5، 10 و 15 يوما)، بعدها تم غسل العينات برفق بواسطة الماء المقطر وتجفيفها في حرارة الغرفة.

لمعرفة نتائج الغمس، تم تعريض العينات للتحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية (DRX) و التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء (FTIR) بالإضافة إلى التحليل بواسطة ICP-OES.

1- التحليل بواسطة الأشعة السينية (DRX):

أظهرت نتائج التحليل لمختلف المساحيق قبل وبعد الغمس في محلول SBF لأزمنة مختلفة والممثلة في الشكل II-12-(a) تشكل الأباتيت على سطح العينات. حيث لوحظ تناقص شدة الخطوط المميزة لمركب β - Ca_2SiO_4 بعد 6 ساعات واختفائها بعد 5 أيام من الغمس، في حين تظهر الخطوط المميزة للهيدروكسي-أباتيت (HAp) بعد 1 يوم وتزداد شدتها بعد 15 يوما من الغمس. وبمقارنة هذه النتائج مع نتائج التحليل لعينات γ - Ca_2SiO_4 وجد أنه لم يحدث أي تغيير يذكر قبل 1 يوم من الغمس كما يظهر في الشكل II-13-(a)، و بتمديد زمن الغمس ما بين 1 يوم و15 يوما، تزداد شدة الخطوط المميزة للهيدروكسي-أباتيت بالنسبة لهذه العينات. كما تظهر المقارنة بين خطوط الإنعراج للمسحوقين المختلفين أن شدتها في عينات β - Ca_2SiO_4 تكون أكبر منها في عينات γ - Ca_2SiO_4 .

2- التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء (FTIR):

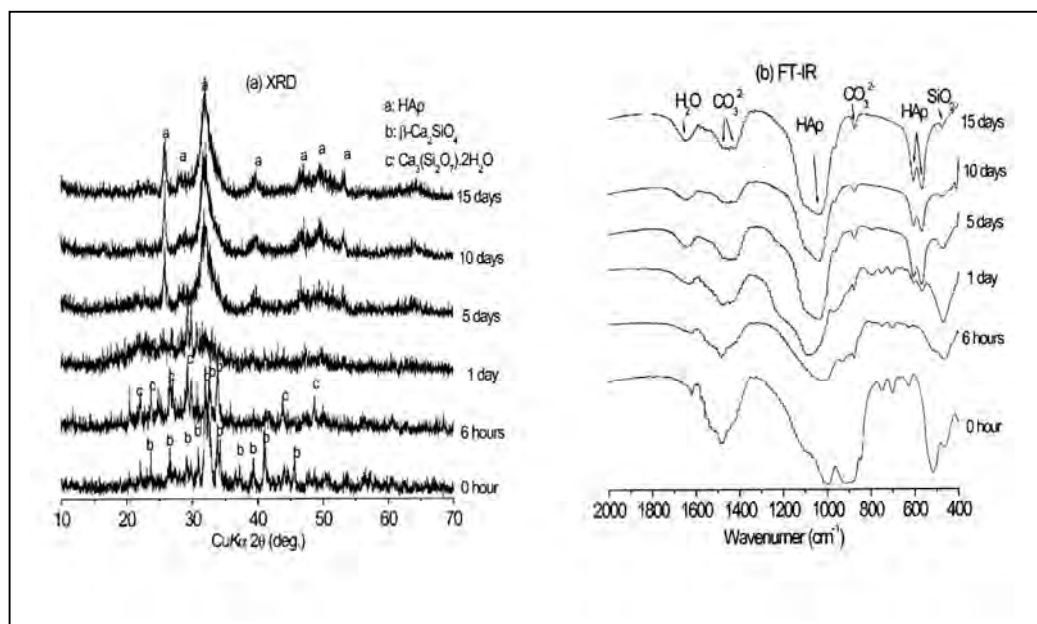
النتائج ممثلة في الشكل II-12-(b) و الشكل II-13-(b)، حيث نلاحظ أنه بزيادة زمن الغمس

تتناقص شدة شريط الإمتصاص الخاص بالسيليكات عند 472 cm^{-1} ، و بالموازات مع ذلك تظهر أشرطة امتصاص عند 566 cm^{-1} و 603 cm^{-1} بعد يوم واحد من الغمس وهي مميزة لإهتزاز الرابطة P-O (ν_4)، بالإضافة إلى أشرطة الإمتصاص ما بين $1050-1090$ ، وهذا ما يؤكد تشكل الهيدروكسي-أباتيت على سطح العينات.

زيادة على ذلك نلاحظ ظهور أشرطة الإمتصاص المميزة للرابطة C-O في CO_3^{2-} عند 1415 و 1490 cm^{-1} بعد يوم 6 ساعات من الغمس في حين يظهر شريط الامتصاص المميز للرابطة C-O في CO_3^{2-} عند 872 cm^{-1} بعد يوم واحد من الغمس بالنسبة لمختلف العينات.

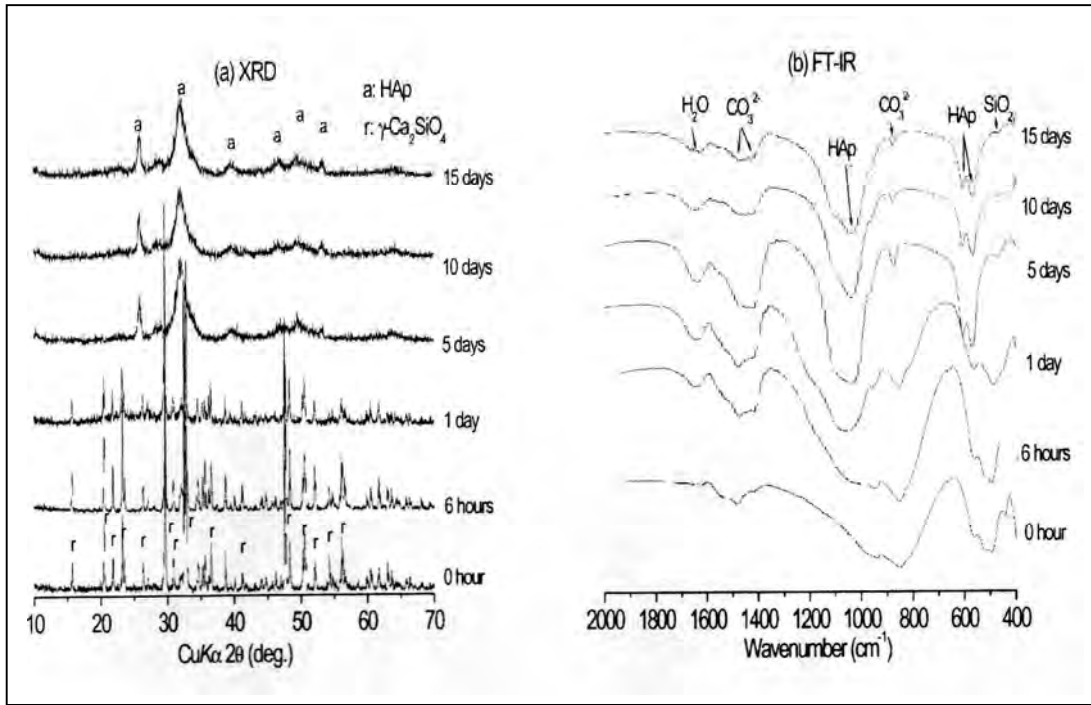
3- التحليل بواسطة ICP-OES (تغير تركيز العناصر Ca، P و Si في محلول SBF).

يمثل الشكل 14-II تغير تركيز العناصر Ca، P و Si في محلول SBF بدلالة تغير زمن الغمس. حيث نلاحظ التغيير الواضح في تركيز مختلف المحاليل بعد يوم واحد من الغمس، حيث يتزايد تركيز كل من Ca و Si وفي المقابل يتناقص تركيز P. يعود تزايد تركيز Ca و Si إلى تحلل هذه الأخيرة من العينات إلى محلول SBF في حين يعود تناقص تركيز P إلى استهلاك هذا الأخير لتشكيل الهيدروكسي-أباتيت. هذه النتائج أكدت أن كل من $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ و $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ أظهرت نشاطا حيويا كبيرا من خلال تشكيل الهيدروكسي-أباتيت (HAp) على سطح العينات بعد الغمس في محلول SBF مما يؤهلها لأن تكون مواد حيوية فعالة.

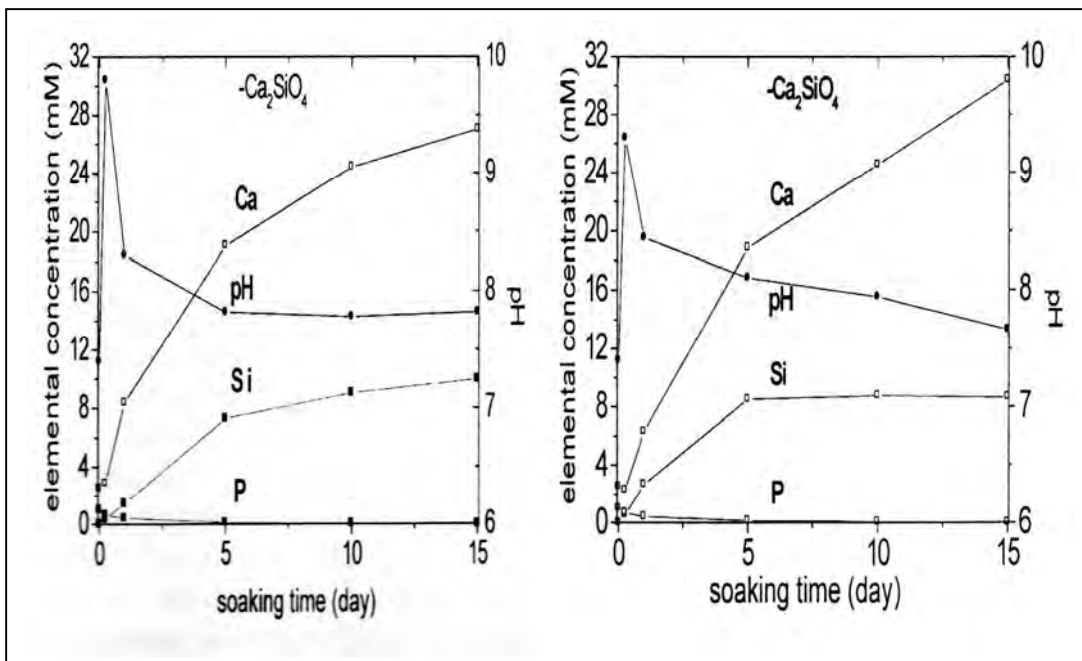


الشكل 12-II التحليل باستعمال: DRX: (a) و FTIR: (b) لمسحوق $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ المغموس في محلول

SBF لأزمنة مختلفة [72]



الشكل 13-II التحليل باستخدام: (a): DRX و (b): FTIR لمسحوق $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ المغموس في محلول SBF لأزمنة مختلفة [72]



الشكل 14-II تغير تركيز العناصر Ca، Si، P داخل SBF لمساحيق Ca_2SiO_4 بدلالة زمن الغمس [72]

4.II الهيدروكسي-أباتيت (HA)

1- التعريف و الخصائص:

الهيدروكسيل-أباتيت يعرف عموماً بإسم الهيدروكسي-أباتيت (HA)، هو الشكل الموجود في الطبيعة للكالسيوم-أباتيت وصيغته الكيميائية هي من الشكل $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ لكنه عموماً يكتب على الشكل $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ للدلالة على أن الخلية الأولية للبنية البلورية تحتوي على وحدتين (جزيئتين). الهيدروكسيل-أباتيت ينتمي إلى مجموعة الأباتيت، كما يمكن أن تستبدل أيونات OH في هذا المركب بالفليوريد والكلوريد أو الكربونات حيث ينتج عن ذلك الفليورأباتيت، الكلورأباتيت أو الكربون-أباتيت.

- يتبلور الهيدروكسي اباتيت في شكل بنية بلورية سداسية (hexagonal crystal system).

- الهيدروكسي اباتيت النقي يأخذ اللون الأبيض، أما الأباتيت الموجود في الطبيعة يمكن أن يأخذ اللون البني، الأصفر أو الرمادي.

- إن أكثر من 50 % من العظم مكون من معدن الهيدروكسي اباتيت اللاعضوي والمعروف بمعدن العظم (bone mineral) [73]، كما أن الهيدروكسي-كربونات-أباتيت هو العنصر المعدني الأساسي الموجود في مينا الأسنان، عاج الأسنان والعظام.

- بعض الغرائس الحديثة مثل الأسنان البديلة يتم تغليفها بالهيدروكسي-أباتيت الذي يتفاعل مع النسيج الحي مشكلاً طبقة ارتباط بين الغرائس و هذا الأخير.

الذات

الفصل

الطرق التجريبية والأجهزة المستعملة

- مقدمة

بسبب خصائصه الفيزيائية والكيميائية القريبة من الجزء المعدني للعظم، يعتبر الهيدروكسي-أباتيت ($HA: Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) من أفضل المواد التي تستعمل كغرائس داخل الجسم [74-76]. كما أن قابلية الإنسجام مع النسيج الحي لهذا المركب جيدة، وذلك من خلال تشكيله لطبقة التصاق مع النسيج الحي عند استعماله كغرائس. لكن خصائصه الميكانيكية الضعيفة تعتبر من أبرز العوائق أمام التطبيقات الواسعة لهذا المركب [77]. وقد حاول هانس (Hence) إضافة أكاسيد مختلفة كعوامل لتحسين خصائص HA الميكانيكية [78-80]. زيادة على ذلك فإن بعض الإضافات على غرار الزركونيا (ZrO_2) تحسن من الخصائص الميكانيكية للهيدروكسي-أباتيت دون أن تؤثر على خصائصه الحيوية [80-84]، حيث أظهر مركب $HA-ZrO_2$ صلادة كبيرة مقارنة مع HA من دون إضافات [85-90]. لكن عند استعمال بعض الأكاسيد الأخرى كعوامل تقوية لخصائص HA الميكانيكية، تؤدي هذه الأخيرة إلى تفكك الهيدروكسي-أباتيت وظهور ثلاثي كالسيوم فوسفات (TCP) كطور غالب، مما يؤثر سلباً على صلابته وخصائصه الميكانيكية [78-80، 88، 91].

لتجنب كل هذه العيوب، تمت دراسة مركبات أخرى ذات خصائص ميكانيكية وحيوية جيدة كبداية عن HA مثل الولسطانيت ($CaSiO_3$) والديكالسسيوم سيليكات Ca_2SiO_4 والتي تشهد حالياً تزايداً كبيراً في الطلب عليها من خلال تزايد إنتاج هذه الأخيرة [92-95]. وقد أجريت دراسات عديدة لتحضير الخزفيات المركزة على الولسطانيت [93، 96-102]. زيادة على ذلك، فإن بعض الباحثين أكدوا من خلال النتائج التجريبية، أن الولسطانيت هو مادة نشطة حيوية ولاحظوا أن تشكل الأباتيت على سطح خزفيات $CaSiO_3$ أكبر منه في الزجاجيات الحيوية والزجاجيات الخزفية في محلول SBF من [103-107]. وفيما يلي نتطرق إلى مختلف الطرق التجريبية التي اتبعناها لتحضير الولسطانيت و الديكالسسيوم سيليكات، وكذلك المواد الأولية والإضافات المستعملة خلال هذه الدراسة، بالإضافة إلى طرق التحليل والقياس المستعملة لتحديد بعض الخصائص. وفي الأخير التعريف بأهم الأجهزة المستعملة.

1.III المواد الأولية

لتحضير مركب الولسطانيت ذو الصيغة الكيميائية (CaO.SiO₂) انطلاقاً من مواد أولية صلبة، نحتاج إلى خلط اثنين من الأكاسيد والمتمثلة في CaO و SiO₂، وبالرجوع للدراسة النظرية نجد أن أكسيد الكالسيوم يمكن استخلاصه من كربونات الكالسيوم، بينما نستخدم أكسيد السيليسيوم المخبري.

1.1.III أكسيد الكالسيوم CaO

حتى نتحصل على أكسيد الكالسيوم الواجب إضافته لأكسيد السيليسيوم اتبعنا نفس الخطوات التي قام بها سحنون [108]، وتتمثل هذه الطريقة في استخلاص CaO انطلاقاً من كربونات الكالسيوم CaCO₃ التي تم جلبها من محجرة بونوارة ضواحي مدينة قسنطينة، ذات التركيب الكيميائي الموضح في الجدول 1.III، كما يوضح الشكل 1.III منحنى التحليل الحراري التفاضلي (ATD) والضياع في الكتلة لكربونات الكالسيوم المستعملة والذي يؤكد خروج أكسيد الكربون في المجال 700-900°C.

الجدول 1-III التركيب الكيميائي لكربونات الكالسيوم المستعملة (CaCO₃).

المكونات	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	SO ₃	Na ₂ O
(%) وزناً	00.11	00.04	00.00	55.73	00.09	00.04	00.03	00.03

■ تحضير CaO

1- الكلسنة الأولى لكربونات الكالسيوم

تم جلب كربونات الكالسيوم (CaCO₃) من محجرة بونوارة بضواحي مدينة الخروب على شكل مسحوق، حيث تتميز هذه المادة الأولية بلون أبيض ناصع وتقدر كتلتها الحجمية بحوالي 2.68g/cm³ وهذا ما يعادل 98.90% من الكثافة النظرية.

أخذنا كمية من مسحوق (CaCO₃) ووضعناها في فرن كهربائي لغرض الكلسنة عند 900°C لمدة 12 ساعة حيث يمكننا استخلاص أكسيد الكالسيوم وفق المعادلة التالية:



بعد عملية الكلسنة تحصلنا على مسحوق أكسيد الكالسيوم ذو لون أبيض و حبيبات دقيقة جدا.

2- اماهة مسحوق أكسيد الكالسيوم

من الدراسة النظرية نعلم أن مركب CaO يتفاعل بسرعة مع الماء ولهذا أخذنا كمية من المسحوق الناتج عن الكلسنة الأولى وأضفنا له كمية من الماء كافية لإحداث التفاعل التالي:

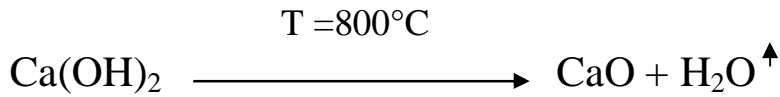


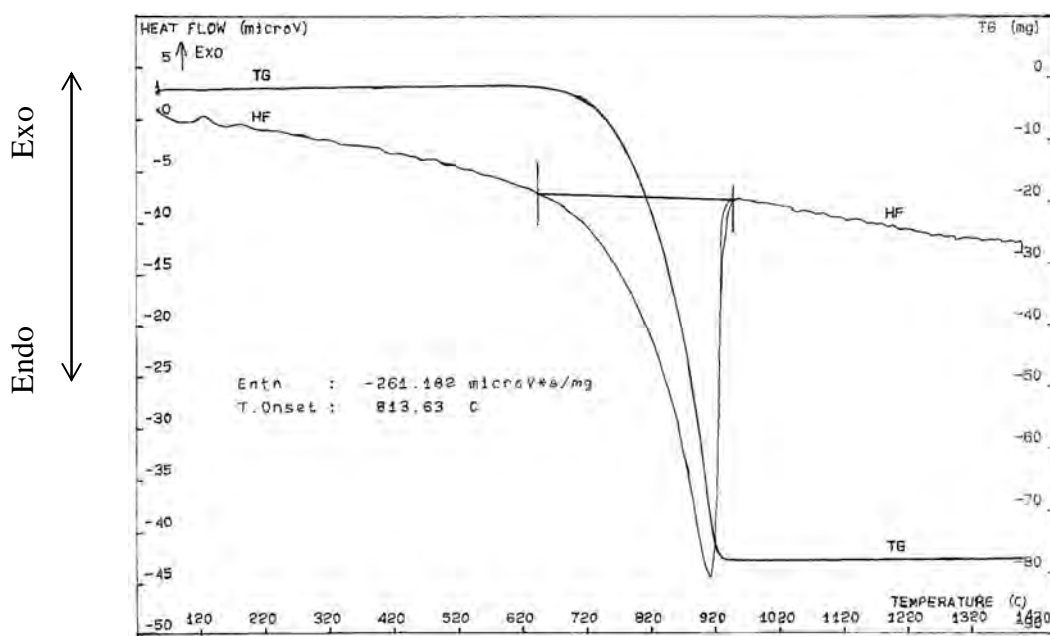
والتفاعل الحادث يكون شديدا وسريعا ومنتجا للحرارة حيث أنه بمجرد ملامسة الكلس للماء يتحلل معطيا حبيبات دقيقة جدا من ماءات الكالسيوم. وللتخلص من الماء الزائد نجفف الناتج وفقا للمعادلة التالية:



3- الكلسنة الثانية

يتفكك هيدروكسيد الكالسيوم عند درجات الحرارة الأكبر من 580°C ليعطي أكسيد الكالسيوم أما الماء فيتبخر. أما في دراستنا فقد اخترنا درجة الحرارة 800°C اعتمادا على النتائج المتحصل عليها من طرف سحنون [108]. وهذا حسب المعادلة التالية:



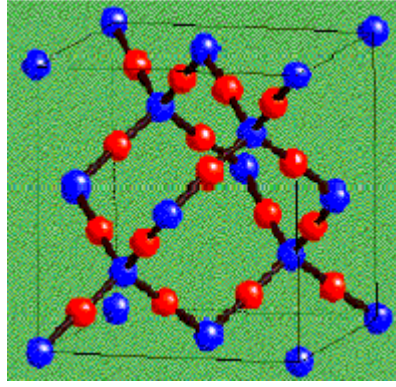


الشكل III-1 يمثل منحنى التحليل الحراري التفاضلي و الضياع في الكتلة (ATD-TG) لكاربونات الكالسيوم المستعملة (بونواة).

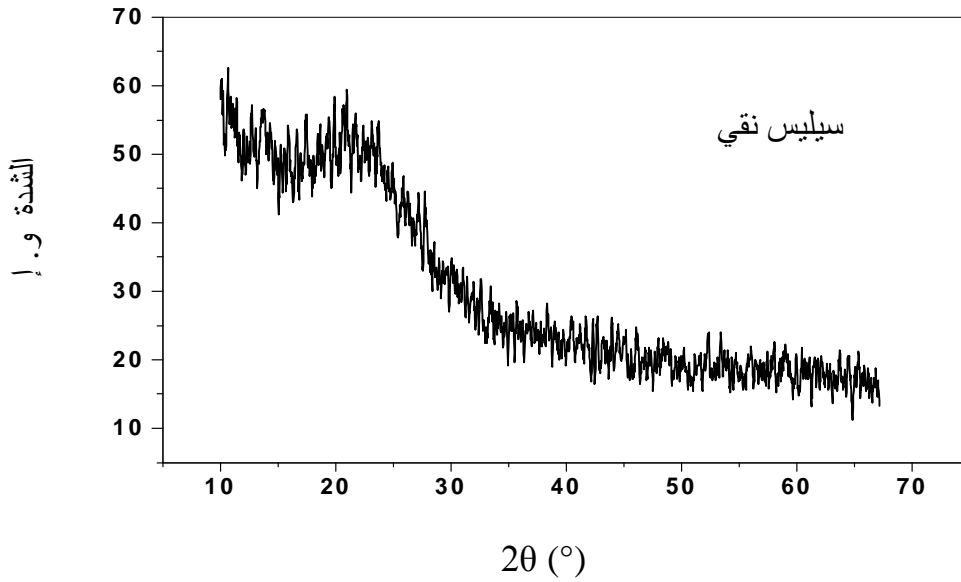
2.1.III أكسيد السيليسيوم (SiO_2)

يتواجد أكسيد السيليسيوم (SiO_2) في الطبيعة بنسب كبيرة وبني بلورية متعددة نذكر منها الكوارتز والتريديميت وكذلك الكريستوباليت، هذا الأخير يتبلور على شكل خلية مكعبة كما هو موضح في الشكل III-2. لكن خلال هذه الدراسة نستعمل أكسيد السيليسيوم النقي في حالته اللابلورية، ويبين الشكل III-3 نتائج التحليل بالأشعة السينية للسيلييس النقي عدم وجود أي خط انعراج وذلك دلالة على الحالة اللابلورية للسيلييس المستعمل.

● السيليسيوم (Si).
● الأوكسجين (O).



الشكل III-2 يمثل البنية الذرية للكرستوباليت (حسب ويكوف) [109].



الشكل III-3 يمثل طيف انعراج الأشعة السينية لأوكسيد السيليسيوم النقي.

3.1.III الإضافات (أكسيد البور)

مركب أكسيد البور (B_2O_3) هو عبارة عن مادة مخبرية عالية النقاوة، نستعمله خلال هذه الدراسة كإضافة بنسب صغيرة تتراوح من 0.5 إلى 5 % وزنا وذلك لتنشيط التلييد.
درجة حرارة ذوبان أكسيد البور تقدر ب $577^\circ C$.

2.III الطرق التجريبية المتبعة

1.2.III تحضير الولستانيت

إن ما نهدف إليه من خلال هذا البحث هو تحضير ودراسة النشاط الحيوي لمركبي الولستانيت والديكاليسيوم سيليكات انطلاقاً من مواد أولية تقريباً محلية.

1- طريقة تحضير المسحوق

بصفة عامة يبين المخطط 1.III الطرق المتبعة في تحضير وتشكيل عينات الولستانيت، نقدمه مرفقاً بشرح مبسط كما يلي:

إن تحضير مركب الولستانيت ذي الصيغة الكيميائية $(CaO.SiO_2)$ يتم بعد القيام بعملية حسابية بسيطة تبين أن نسبة كل من أكسيد السيليسيوم (SiO_2) و أكسيد الكالسيوم (CaO) الواجب إستعمالها هي 51.7% و 48.3% على التوالي.

وبعد تحديد نسبة الأكاسيد الداخلة في عملية التحضير اتبعنا الخطوات العامة التالية:

✓ سحق المواد الأولية ومجانستها.

✓ تشكيل العينات.

✓ تلييد العينات.

في هذه الطريقة نقوم بتشكيل عينات انطلاقاً من مسحوق تم تحضيره بإضافة نسبة 51.7 % من أكسيد السيليسيوم إلى نسبة 48.3% من أكسيد الكالسيوم، حيث قمنا بكلسنة أكسيد السيليسيوم عند $800^{\circ}C$ لمدة ساعتين أما أكسيد الكالسيوم فقد استخلصناه من كربونات الكالسيوم وذلك بكلسنة هذه الأخيرة عند $900^{\circ}C$ لمدة 12 ساعة، بعدها نضيف لأكسيد الكالسيوم الناتج الماء ونخلطه قليلاً فينتج لدينا خليط من الهيدروكسيد و الماء $(Ca(OH)_2+nH_2O)$ ، ثم نبخر الماء الزائد عند $150^{\circ}C$ ، وبعد ذلك نقوم بعملية كلسنة ثانية للناتج $(Ca(OH)_2)$ عند درجة حرارة $800^{\circ}C$ ، وبهذا نتحصل على مسحوق CaO مكلسن مرتين والمخطط 1.III يلخص أهم مراحل هذه الطريقة.

ثم وضعنا الخليط داخل غرفة أسطوانية بها كريات من الألومين وأضفنا له كمية من الماء المقطر تقدر بحوالي 200 ml لكل 20 g من المادة، و بعد السحق لمدة 3 ساعات يجفف المزيج عند درجة حرارة تقدر بحوالي $150^{\circ}C$ ، ثم يعرض لمعالجة حرارية عند $710^{\circ}C$ لمدة ساعتين وبعد ذلك يتم كبس العينات و تلييدها عند درجتي الحرارة $1050^{\circ}C$ و $1150^{\circ}C$ لمدة ساعتين (المخطط 1.III).

2- تشكيل العينات

بعدها تحصلنا على المسحوق النهائي قمنا بتشكيل العينات وذلك بتطبيق قيمة ضغط تقدر بـ 150 MPa حيث استعملنا جهاز كبس محوري تصل قيمة الضغط القصوى فيه إلى حوالي 2000 GPa، وبالنسبة للعينات المحصل عليها تكون عبارة عن أقراص لها قطر ثابت يقدر بـ 13 mm أما الارتفاع فيختلف من عينة إلى أخرى.

3- تلييد العينات

العينات التي تم تشكيلها نقوم بتلييدها عند درجتى الحرارة 1050°C و 1150°C لمدة ساعتين، وذلك داخل فرن كهربائي مبرمج حيث يسمح لنا هذا الأخير بالتحكم في كل من درجة حرارة التلييد وزمن التلييد وكذا سرعة التسخين.

2.2.III تحضير الديكاليسيوم سيليكات

1- طريقة تحضير المسحوق

إن تحضير مركب الديكاليسيوم سيليكات ذي الصيغة الكيميائية $(\text{Ca}_2\text{SiO}_4)$ يتم بعد القيام بعملية حسابية تبين أن نسبة كل من أكسيد السيليسيوم (SiO_2) و أكسيد الكالسيوم (CaO) الواجب استعمالها هي 34.88% و 65.12% على التوالي.

في هذه الطريقة نقوم بتشكيل عينات انطلاقاً من مسحوق تم تحضيره بإضافة نسبة 34.88% من أكسيد السيليسيوم إلى نسبة 65.12% من أكسيد الكالسيوم، حيث قمنا بكلسنة أكسيد السيليسيوم عند 800°C لمدة ساعتين، أما أكسيد الكالسيوم فقد استخلصناه بنفس الطريقة المتبعة في تحضير مركب الولسطانيت.

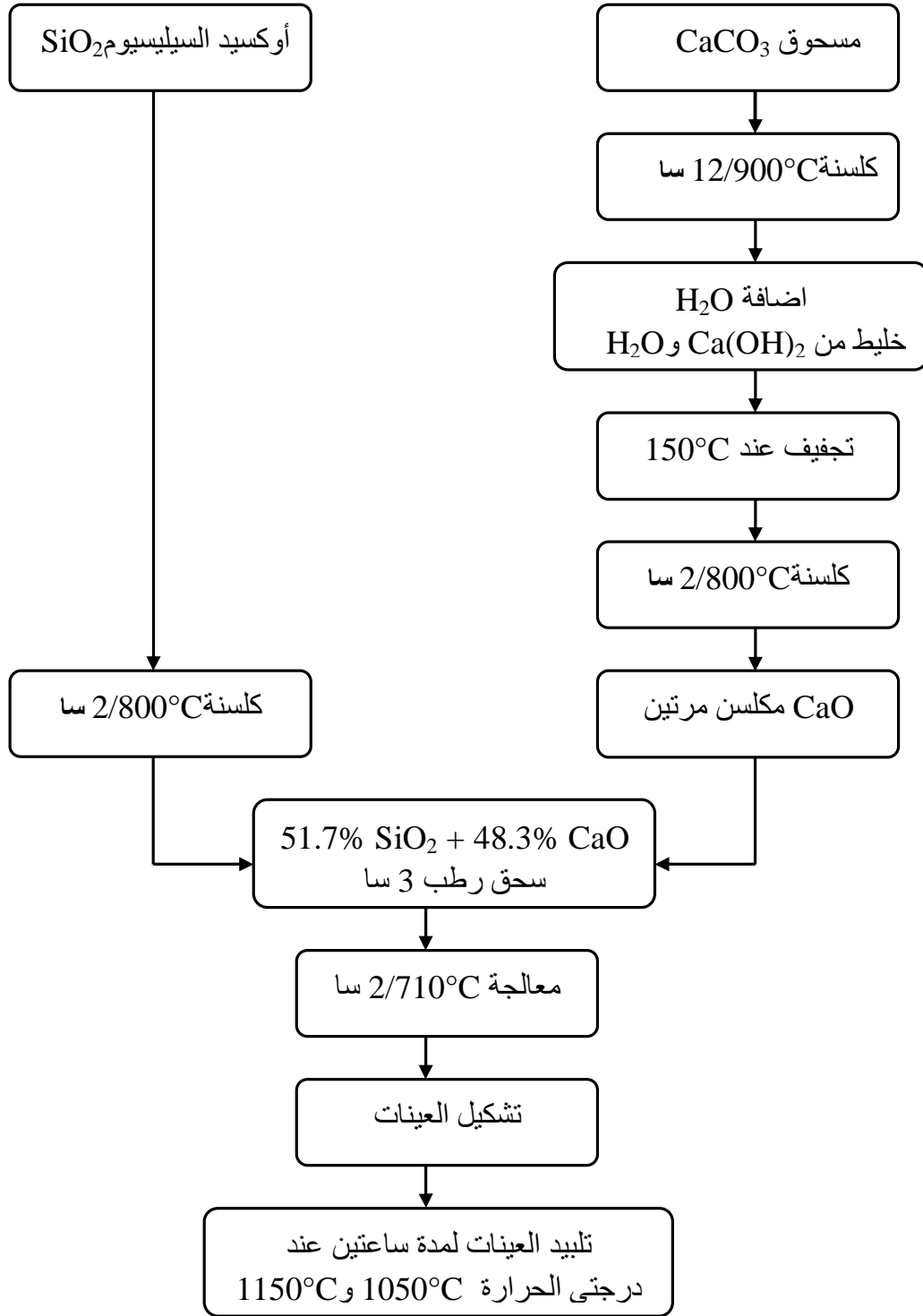
ثم وضعنا الخليط داخل غرفة أسطوانية بها كريات من الألومين مع إضافة كمية من الماء المقطر تقدر بحوالي 200 ml لكل 20 g من المادة، و بعد السحق لمدة ساعتين يجفف المزيج عند درجة حرارة تقدر بحوالي 150°C ، ثم يعرض لمعالجة حرارية عند 680°C لمدة ساعتين وبعد ذلك يتم كبس العينات و تلييدها عند درجة الحرارة 1250°C لمدة ساعتين.

2- تشكيل العينات

بعدها تحصلنا على المسحوق النهائي، قمنا بتشكيل العينات وذلك بتطبيق قيمة ضغط تقدر بـ 150 MPa ، وبالنسبة للعينات المحصل عليها تكون عبارة عن أقراص لها قطر ثابت يقدر بـ 13 mm أما الارتفاع فيختلف من عينة إلى أخرى.

3- تلييد العينات

العينات التي تم تشكيلها نقوم بتلييدها عند درجة الحرارة 1250°C لمدة ساعتين، وذلك داخل فرن كهربائي مبرمج حيث يسمح لنا هذا الأخير بالتحكم في كل من درجة حرارة التلييد وزمن التلييد وكذا سرعة التسخين.



المخطط 1.III يبين الطريقة المتبعة في تحضير الوولستانيت.

3.2.III الاختبار بواسطة محلول SBF

يمكننا هذا الاختبار من دراسة الخصائص البيولوجية للمواد النشطة حيويًا ومدى إمكانية تفاعلها مع النسيج الحي لجسم الكائن الحي، لأجل ذلك نقوم بهذا الاختبار على عينات الولسطانيت والديكالسوم سيليكات المحضرة والمتمثل في غمس العينات في كميات محددة من المائع (SBF) الذي تكون درجة حموضته pH حوالي 7.4، بعد ذلك نضعها داخل وسط مع اهتزاز وعند درجة حرارة مقارنة لدرجة حرارة جسم الإنسان (أي عند الدرجة 37 °C)، ويتم فيما بعد تعريض العينات للتحليل بواسطة أجهزة تحليل مختلفة لمعرفة ما إذا تشكل الأباتيت على العينات أو لم يتشكل.

1- التركيب الكيميائي وطريقة تحضير محلول SBF.

المحلول SBF هو عبارة عن سائل فيزيولوجي أو بلازما صناعية أين يكون تركيز الأيونات فيها قريب أو مشابه لتركيز الأيونات في بلازما الإنسان كما هو موضح في الجدول التالي:

الجدول 2-III تركيز الأيونات ب (mM) في SBF وبلازما الإنسان [20-21].

النوع	تركيز الأيونات (mM)							
	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻
SBF	142.0	5.0	1.5	2.5	148.5	4.2	1.0	0.5
بلازما الدم	142.0	5.0	1.5	2.5	103.0	27.0	1.0	0.5

لتحضير محلول (SBF-K9) اتبعنا الطريقة المقترحة من طرف Kokubo [110].

- للحصول على المحلول النهائي، نقوم بتحضير ومزج محلولين ابتدائيين هما Ca-SBF و P-SBF المميزان بتركيز العناصر الموضح في الجدول 3-III والجدول 4-III على الترتيب.

الجدول 3-III محلول Ca-SBF (بوتقة حجمها 1ل)

المركب	الوزن المضاف (g)
C ₄ H ₁₁ NO ₃	6.057
CaCl ₂	0.5549
MgCl ₂	0.6095

الجدول 4-III محلول P-SBF (بوتقة حجمها 1ل)

المركب	الوزن المضاف (g)
$C_4H_{11}NO_3$	6.057
$K_2HPO_4, 3H_2O$	0.4566
$NaHCO_3$	0.7056
KCl	0.4473
NaCl	16.1061

كل محلول ابتدائي تم تحضيره على حدا بإتباع الخطوات التالية:

- نضع أقل من 1ل من الماء المقطر في بيشر سعته 1ل، ثم نضع البيشر في حمام مائي على صفيحة معدنية قابلة للتسخين مع الإهتزاز.
- عند درجة الحرارة $37^{\circ}C$ ، نضع المواد المذكورة في الجدولين (الجدول 3-III والجدول 4-III) الواحدة تلو الأخرى وبنفس ترتيبها في الجدولين كل على حدا.
- نقوم بتعديل pH حتى الوصول إلى القيمة 7.4 بواسطة HCl 6N .
- نضع المحلول المتحصل عليه في بوتقة سعتها 1ل مع إضافة الماء المقطر الذي غسلنا به البيشر الذي تم تحضير المحلول بداخله، ثم نكمل بالماء المقطر ملء البوتقة حتى نصل إلى القيمة 1ل.
- يتم حفظ المحلولين الابتدائيين المحصل عليهما في الثلاجة حتى وقت الإستعمال.
- تقدر صلاحية المحلولين المحضرين بحوالي شهر واحد، لكن عند خلطهما مع بعض يجب استعمال المحلول الناتج خلال مدة لا تتجاوز الأربعة أيام.

2- غمس العينات في SBF

تحضير العينات للغمس في محلول SBF يتم حسب الخطوات التالية:

- سحق العينات ونخلها (tamisage) حتى الحصول على حبيبات أبعادها تتراوح ما بين $(40-100 \mu m)$.
- غمس العينات في المحلول لأزمنة غمس مختلفة (4h, 1j, 3j, 7j, 15j) وذلك بالنسبة للعينات بدون وذات نسب مختلفة من الإضافة (0.5، 3، 5 % وزنا من الإضافة B_2O_3)، حيث تكون النسبة بين المحلول والمادة $(SBF/poudre = 1.5 ml/mg)$.
- بعد الغمس يتم غسل المساحيق بحذر بواسطة الماء المقطر ثم بالإيثانول ويتم تجفيفها في الهواء، أما محلول SBF يحفظ في الثلاجة لتحليله بواسطة (ICP-OES).

3.III طرق التحليل والقياس

لدراسة المواد نستعمل طرق التحليل الفيزيائية و التي تعتبر من أهم المراحل التجريبية، حيث تعتمد هذه الأخيرة على دراسة نتائج استجابة المواد و ذلك بعد إثارتها بواسطة منابع محددة ، و بصفة عامة تكون منابع الاثارة هذه عبارة عن حزم من الجسيمات المشحونة مثل الالكترونات أو الأيونات، أو أشعة كهرومغناطيسية كأشعة γ والأشعة تحت الحمراء وأشعة X، هذه الأخيرة مكنت- منذ اكتشافها- من جمع معلومات هامة ودقيقة حول بنية المواد، مما جعل مجال استعمالها واسعا في تحليل المواد ودراستها.

1.3.III التحليل باستعمال أشعة X

التحليل باستعمال أشعة X من أهم الطرق المستعملة في تحليل المواد، وهي متعددة و كثيرة. ومن بين هذه الطرق تلك التي تعرف بطريقة المسحوق والتي تستعمل فيها أشعة سينية وحيدة اللون، حيث توجد تقنيتين أساسيتين يستخدم من خلالهما طيف الانعراج، أما الأولى فتعرف بتقنية ديبياي شرر والتي يتم فيها تسجيل الطيف على فيلم حساس عبارة عن شريط يوضع داخل غرفة تعرف بغرفة ديبياي. أما التقنية الثانية فمعلوماتها دقيقة جدا و الحصول على النتائج من خلالها يكون بسرعة، حيث يتم فيها تسجيل طيف الانعراج باستعمال عداد أين يوصل هذا الأخير بجهاز راسم يقوم برسم مخطط يتمثل في شدة الانعراج بدلالة زاوية براغ (2θ) ، حيث يمكن تأشير خطوط الانعراج بالثنائية (d_{hkl}, I) أين القيمتين I و d_{hkl} هما على التوالي شدة الانعراج والفاصلة هذه الأخيرة تحسب من قانون براغ .

$$2d_{hkl} \sin\theta = \lambda$$

وبالتالي يمكن الحصول على قائمة الثنائيات (d_{hkl}, I) انطلاقا من المخطط، والتي تكون مميزة لكل عنصر أو مركب، و قد تم إعداد مثل هذه القوائم مسبقا ووضعت على شكل كتب في نظام بطاقات تعرف ببطاقات A.S.T.M، أما مؤخرا أصبحت هذه البطاقات مبرمجة ومسجلة على أقراص مضغوطة وذلك لتسهيل استعمالها مباشرة من خلال الحاسوب. كما أن هذه البطاقات مرتبة تبعا لقيم d_{hkl} للخطوط الثلاثة الأكثر شدة لكل عنصر أو طور. وهي تعتبر كافية لتحديد ماهية مادة ما. و للقيام بعملية التحليل الكيفي لمادة مجهولة يكفي تأشير خطوط الانعراج وترتيبها حسب تزايد شدتها ثم العودة إلى بطاقات A.S.T.M للكشف عن هذا العنصر أو الطور، وتزداد هذه الطريقة تعقيدا في حالة احتواء المادة على أكثر من طور واحد، لكن الطريقة تبقى دوما نفسها حيث يتم حساب d_{hkl} لخطوط

الانعراج وترتيبها حسب شدتها ثم البحث في بطاقات A.S.T.M بالاعتماد على الخطوط الثلاثة الأكثر شدة. أما في حالة استحالة تحديد الطور فإن الخط الثاني يلغى ويعاد البحث من جديد بالاعتماد على الخط الأول والثالث والرابع وهكذا إلى غاية تحديد الطور الأول، بعد ذلك تلغى كل الخطوط التابعة لهذا الطور ثم يعاد ترتيب الخطوط المتبقية حسب شدتها والعودة في كل مرة إلى بطاقات A.S.T.M لتحديد الطور الآخر.

2.3.III التحليل باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح (MEB)

ترتكز هذه التقنية على مبدأ التفاعل الكترون - مادة وهي قادرة على إنتاج صور بتحليل عالي لسطح العينة. عند قذف سطح العينة بحزمة الكترونات أولية، ينتج عن ذلك انبعاث العديد من الأشعة التي يتم تحليلها بواسطة كواشف مختلفة، وهذا ما يسمح بتكوين صورة ثلاثية الأبعاد للسطح، وتشمل الأشعة المنبعثة كل من:

- الإلكترونات الثانوية (Electrons secondaires): هذه الإلكترونات تتميز بطاقتها الضعيفة، وبما أن هذه الإلكترونات صادرة من الطبقات السطحية فهي تسمح لنا بالحصول على معلومات تفصيلية حول سطح العينة.

- الإلكترونات الراجعة أو المنتشرة (Electrons rétrodiffusés): وهي الكترونات ناتجة عن التفاعل بين الإلكترونات الأولية ونواة كل ذرة في العينة، حيث يعاد بعث الإلكترونات في اتجاه قريب من اتجاهها الأصلي مع فقدان ضعيف في الطاقة. وهذا النوع من الإلكترونات حساس جدا للعدد الذري للذرات المكونة للعينة، حيث أن الذرات الأثقل تبعث الكترونات أكثر من الذرات الخفيفة، وبهذا تكون المناطق المكونة من ذرات ذات عدد ذري عالي تظهر أكثر لمعانا من المناطق الأخرى. هذه الطريقة تسمح بقياس التجانس الكيميائي للعينة والقيام بتحليل نوعي للعينة.

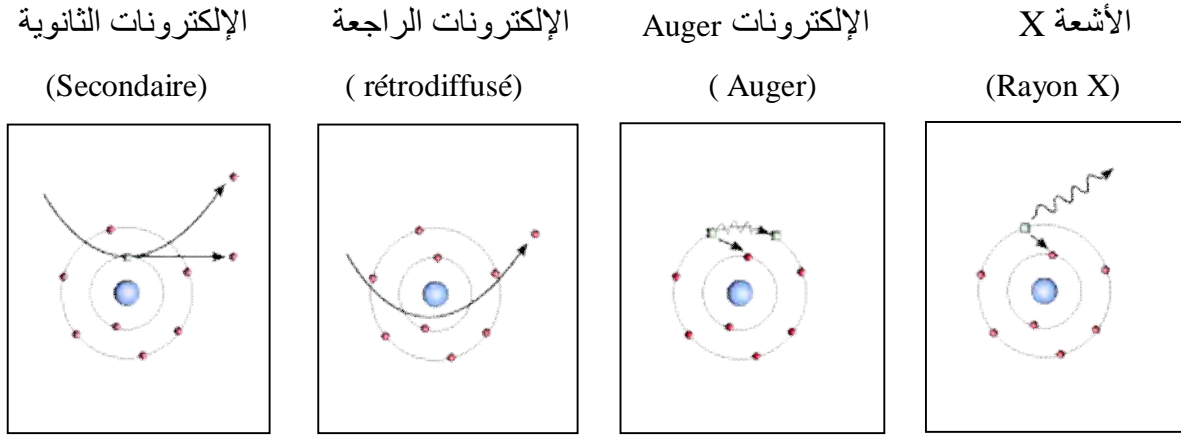
- الإلكترونات أوجي أو الأشعة X (Electrons Auger ou rayons X): عند قذف ذرة بواسطة إلكترون أولي، يمكن إثارة إلكترون في الطبقات الداخلية وتكون بذلك الذرة في حالة إثارة. العودة إلى وضعية التوازن تكون مرفوقة بانبعث الفوتونات X أو الإلكترونات Auger. الإلكترون المثار يتم تعويضه بإلكترون آت من الطبقات الخارجية أو العليا والذي يفقد قدرا من الطاقة على شكل فوتونات X. هذه الإلكترونات تسمح بإعطائنا معلومات حول تركيب العينة وبالخصوص سطح العينة.

قبل تحليل العينة العازلة كهربائيا تغطي أو تغلف هذه الأخيرة بطبقة ناقلة و رقيقة من الذهب. استعملنا نوعين من الأشعة الناتجة عن التفاعل الكترونات- مادة:

➤ الإلكترونات الثانوية للحصول على معلومات وتفصيل حول سطح العينة باستعمال جهاز MEB:

.JEOL JSM 6301F

➤ الفوتونات X، المنبعثة مع طاقات مختلفة والتي تسمح بتحليل عنصري للعينة، وقد استعملنا لأجل ذلك جهاز من نوع: JEOL JSM 6400 (EDS (Energy Dispersive X- ray Spectroscopy)).
و الشكل III-4 يمثل مختلف أنواع الإلكترونات الناتجة عن التفاعل الكترون-مادة [**].



[**]: <http://fr.wikipedia.org>

3.3.III التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء IR

الأشعة تحت الحمراء هي أشعة كهرومغناطيسية ذات طول موجة أكبر من طول الموجة الخاص بالضوء المرئي.
عندما يكون طول موجة الحزمة الضوئية قريباً أو بجوار طاقة اهتزاز الجزيء، هذه الأخيرة تقوم بامتصاص الشعاع ونسجل تناقص في شدة الأشعة المنعكسة أو الخارجة.
أطوال الموجات الممتصة من طرف الجسيمات تكون مميزة للمجموعات الكيميائية الموجودة في المادة التي تم تحليلها. تردد الموجة الكهرومغناطيسية التي تسبب الإهتزاز معطى بقانون هوك (Hook):

$$\nu(Hz) = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

حيث: k هو ثابت قوة الرابطة، وهو متناسب مع طاقة الرابطة، و كتلة الذرتين المترابطتين بواسطة هذه الرابطة.

يوجد نوعان من الإهتزازات.

- التمدد (élongation): ويسمى أيضا اهتزاز التوازن (مثل النابض)، وهذا النوع يشمل الإهتزازات

المتماثلة والغير متماثلة (v_s, v_{as}) للجسيمة على طول الروابط.

- التشوه داخل و خارج المستويات: زيادة على اهتزاز التوازن فإن زاوية الروابط يمكن أن تتغير. فهناك

تشوه أو ثني. هذه التشوهات المتماثلة والغير متماثلة (δ_p, δ_{hp}) يمكن أن نجدها داخل مستوى الرابطتين

المعنيتين أو خارجه.

هذه التقنية لا تسمح فقط بتمييز مجموعات الجسيمات، بل وكذلك يمكن أن تعطينا معلومات حول ترتيب هذه

المجموعات على مساحة أكبر، وتمييز الأطوار المختلفة لنفس المركب.

المواد المعدة للتحليل تم تحضيرها على شكل عينات رقيقة تحتوي على خليط من المادة المعنية و 98 %

وزنا من مادة KBr الجاف.

تستعمل هذه التقنية للتعرف على الأطوار البلورية واللابلورية بإعطاء معلومات عن مجموعات الجسيمات

الخاصة بمختلف الأطوار الموجودة في المادة المحللة، كما أن المنطقة المحصورة ما بين 715 و

1500cm^{-1} تعرف بمنطقة البصمة والتي تشمل حزمة من أشرطة الإمتصاص التي تمثل ماهية المركب.

4.3.III التحليل باستعمال انبعاث البلازما (ICP-OES)

هي طريقة تحليل عامة، حيث تسمح بتحليل كل عناصر الجدول الدوري. هذه الطريقة لا تتطلب إلا

القليل من المادة عند التحليل، كما أنها تسمح بتحليل عدد كبير من العناصر المكونة للمادة المحللة مهما كانت

نسبة هذه العناصر في المادة.

ترتكز هذه التقنية على قياس الضياع في الطاقة للذرة المثارة عند انتقال أحد الكتروناتها من مستوى طاقة

إلى آخر. تكون الطاقة المحررة على شكل شعاع ضوئي ذو طول موجة λ محصور ما بين الأشعة تحت

الحمراء و الفوق بنفسجية. يستعمل كاشف ضوئي لقياس شدة كل طول موجة بعد فصل مختلف أطوال

الموجات المنبعثة من الشبكة الحزمة الضوئية، وتكون شدة كل خط متناسبة مع تركيز العنصر المنبعثة منه.

لإثارة العينة وفصل الجسيمات إلى ذرات نستعمل غاز حامل مؤين جزئيا. البلازما المستعملة هي بلازما

الفضة محفوظة في قلب ملف حث أو تحريض يسري فيه تيار ذو توتر عالي، مما يؤدي إلى ارتفاع درجة

حرارة البلازما. يتم إدخال العينات في البلازما على شكل رذاذ حيث تكون هذه الأخيرة مؤينة جزئيا بفعل

درجات الحرارة العالية.

نحصل على التحليل الكمي للعينة بالمقارنة مع معيار ذو تركيز معروف.

استعملنا في هذه الدراسة مطياف انبعاث البلازما (ICP-OES. (Spectro, France)) لقياس التغير في التركيز

الأيوني لمحلول الغمس SBF بدلالة تغير زمن غمس العينات.
لتحضير العينات للتحليل نقوم بتحليل محلول الغمس في حمض النتريك (2%) HNO₃.

5.3.III حساب الكتلة الحجمية

تحسب الكتلة الحجمية لعينة ما عن طريق قياس كتلتها بواسطة ميزان حساس تصل دقة قياسه إلى 0.0001 g، وكذلك قياس أبعادها، والمتمثلة في القطر والسمك بواسطة جهاز البالمير الذي تصل دقة قياسه إلى 10 µm.

6.3.III حساب نسبة التلييد

تحسب نسبة التلييد بقسمة الكتلة الحجمية للعينة على القيمة النظرية للكتلة الحجمية للمادة المدروسة وفق العبارة التالية:

$$\text{نسبة التلييد (\%)} = (\rho_{\text{exp}} / \rho_{\text{th}}) \times 100$$

4.III أهم الأجهزة المستعملة

1.4.III جهاز حيود الأشعة السينية

تم استخدام هذا الجهاز للتعرف على الأطوار والمركبات المتشكلة، و جهاز حيود الأشعة المستعمل هو من نوع D8-Advanced من إنتاج شركة Beuker-Siemant وللقيام بعملية التحليل الكيفي للمادة يكفي تأشير خطوط الانعراج وترتيبها حسب تزايد شدتها ثم العودة إلى بطاقات A.S.T.M للكشف عن هذا العنصر أو الطور.

2.4.III المجهر الإلكتروني الماسح MEB

لدراسة البنية المجهرية للعينات قبل وبعد الغمس في السائل الحيوي استعملنا جهاز من نوع

JEOL JSM-6301F يعمل بكمون تسريع 7 kV.

أما للتحليل الكمي للعينات بواسطة EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)، فقد

استعملنا جهاز JEOL JSM-6400

3.4.III جهاز الأشعة تحت الحمراء IR

لتحليل بنية المساحيق استعملنا جهاز من نوع (Bruker Equinox 55: 4000-400 cm⁻¹).

4.4.III جهاز انبعاث البلازما ICP-OES

استعملنا جهاز من نوع ICP-OES (Spectro, France) لتحديد التغير في تركيز العناصر (Ca, Si, P) بدلالة زمن الغمس في السائل الحيوي SBF.

5.4.III الفرن الكهربائي

تتم عملية المعالجة الحرارية للعينات باستخدام فرن كهربائي من نوع Fimanferedi ذو درجة حرارة قصوى تصل إلى حوالي 1100°C وهو جهاز قابل للبرمجة حيث يمكن من التحكم في سرعة التسخين وزمن المعالجة الحرارية. استعملنا للتلييد عند درجات الحرارة العالية فرنا قابلا للبرمجة تصل درجة حرارته العظمى إلى 1600°C من نوع TCR لشركة LHOMARGY-ADAMEJL وكذلك فرنا NABERTHERM من نوع KANTHALAPM درجة حرارته القصوى تصل إلى 1400°C.

6.4.III الميزان

استعملنا ميزان من نوع KERN ARS 220-4 وذي دقة قياس تصل إلى 10⁻⁴ g.

7.4.III جهاز السحق

استعملنا جهازين للسحق وهما:

- جهاز السحق باستعمال الكريات: ومبدأ عمل هذا الجهاز يعتمد على التصادم بين كريات الألومين نتيجة الحركة الدورانية للجهاز وذلك بوجود كمية من الماء المقطر وذلك لتسهيل عملية السحق.
- جهاز السحق الميكانيكي: وتتم عملية السحق في هذا الجهاز بطريقة رطبة (مع الماء المقطر)، وتوضع المساحيق في هذا الجهاز بكميات قليلة.

8.4.III جهاز الحاضنة

استعملنا جهاز الحاضنة مبرمج على درجة الحرارة 37°C باهتزاز دوراني يقدر ب 50 دورة/الدقيقة.

الفصل الرابع

النتائج التجريبية ومناقشتها

إن الهدف المرجو من هذا البحث هو تحضير ودراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية والنشاط الحيوي لمركبي الولسطانيت والديكالسيوم سيليكات (المحضرين انطلاقاً من أكسيد الكالسيوم المستخلص من كربونات الكالسيوم المتواجدة بكثرة بمحجرة بونوارة ضواحي مدينة قسنطينة, وأكسيد السيليسيوم (SiO₂) المخبري بدلالة درجة الحرارة و نسبة الإضافات.

1-IV دراسة تأثير درجة الحرارة وإضافة B₂O₃ في نسبة تليبيد الولسطانيت

نظراً للدور الكبير الذي تلعبه درجة الحرارة في تليبيد المركبات الخزفية, ونظراً لما لتخفيض درجة الحرارة من فوائد اقتصادية من جهة وتلبية بعض المتطلبات التطبيقية من جهة أخرى, كان من الضروري البحث عن عوامل أخرى تساعد على تخفيض درجة حرارة التليبيد. وللوصول إلى ذلك, قمنا في هذه الدراسة بإضافة نسب ضئيلة من أكسيد البور (B₂O₃) والذي يساعد على تشكل الطور السائل مما يؤدي إلى تنشيط التليبيد.

لدراسة تأثير درجة الحرارة مع إضافة نسب ضئيلة من أكسيد البور في تليبيد مركب الولسطانيت وكذلك البحث عن تخفيض درجة حرارة التليبيد قمنا بالتجربة التالية:

أخذنا المسحوق الذي تم تحضيره وفق الطريقة الموضحة في (المخطط III-1) ثم قمنا بإضافة نسب مختلفة من إضافة B₂O₃ والتي تتراوح ما بين 0.5 % و 5 % وزناً, بعد ذلك قمنا بعملية سحق ومجانسة لمدة ساعتين وبعد التجفيف تم تشكيل عينات من المسحوق دون إضافات وعينات من مساحيق ذات الإضافات المذكورة أعلاه, أخضعنا فيما بعد العينات المحضرة للمعالجة الحرارية عند درجات حرارة مختلفة تتراوح ما بين 850°C و 1250°C لمدة ساعتين.

وقد تم اختيار الدرجة 850°C كبدائية لمجال دراسة التليبيد لكون التليبيد يكون واضحاً انطلاقاً من هذه الدرجة, أما اختيارنا لأكسيد البور لأجل استعماله كمادة مضافة فيعود إلى علمنا بأنه يمكن أن يتواجد في موضع عنصر السيليسيوم حيث يشكل مع الكالسيوم مركب بورات الكالسيوم (CaB₂O₄) والذي درجة ذوبانه تكون عند حوالي 985°C وهذا يساعد على تشكيل الطور السائل الذي يساعد بدوره على تنشيط التليبيد.

بالنسبة للنتائج المحصل عليها والخاصة بالكتلة الحجمية لمختلف العينات بدلالة درجة الحرارة وتركيز أكسيد البور فهي مدونة في الجدول 1-IV.

الجدول 1-IV نتائج تأثير درجة حرارة التلييد (°C) ونسبة إضافة B₂O₃ في تلييد البولسلانيت.

1250	1150	1100	1050	950	900	850		تركيز B ₂ O ₃ (Wt %)
2.61 ± 0.07	2.56 ± 0.03	2.52 ± 0.03	2.41 ± 0.01	2.40 ± 0.01	2.40 ± 0.01	2.29 ± 0.01	0	
91.8	90.10	88.8	85.0	84.4	84.4	80.7		
2.69 ± 0.07	2.72 ± 0.01	2.62 ± 0.01	2.60 ± 0.02	2.44 ± 0.03	2.41 ± 0.01	2.32 ± 0.02	0.5	
94.6	95.6	92.4	91.4	86.1	84.8	81.7		
2.45 ± 0.05	2.53 ± 0.06	2.65 ± 0.02	2.75 ± 0.04	2.73 ± 0.02	2.63 ± 0.03	2.33 ± 0.02	3	
86.4	89.1	93.2	96.8	96.2	92.6	82.0		
2.48 ± 0.07	2.70 ± 0.03	2.71 ± 0.01	2.76 ± 0.03	2.74 ± 0.01	2.67 ± 0.01	2.34 ± 0.01	5	
87.4	94.9	95.4	97.1	96.6	94.0	82.4		

نلاحظ و من خلال النتائج المحصل عليها و المدونة في الجدول 1-IV والتي تم تمثيلها في الشكل 1-IV، أن نسبة التلييد للعينات ذات نسب إضافة مختلفة والتي تتراوح ما بين 0.5 % و 5.0 % وزنا بلغت قيما معتبرة وذلك عند درجات حرارة منخفضة خاصة بالنسبة لنسبتي الإضافة 3 % و 5 % وزنا، حيث وصلت نسبة التلييد إلى أقصى قيمة لها والمقدرة بحوالي 97 % وذلك عند درجة الحرارة 1050°C في حين لم تتجاوز 85.5 % وذلك عند نفس درجة الحرارة بالنسبة للعينات من دون إضافات. على هذا الأساس تم تحديد مجال دراسة تأثير درجة الحرارة في تلييد العينات ذات نسب مختلفة من الإضافة

من 850°C إلى 1250°C, ويمكن تقسيم هذا المجال إلى ثلاث أقسام وهي كالتالي:

المجال 850°C-950

يتميز هذا المجال بالزيادة المعتبرة في نسبة التلييد وذلك بالنسبة لكل نسب الإضافة, فعلى سبيل المثال بالنسبة للعينات ذات 3% من الإضافة ترتفع نسبة التلييد من 82% عند الدرجة 850°C إلى 96% عند الدرجة 950°C أي بزيادة تقدر بحوالي 14%, ونفس الشيء بالنسبة لنسبة الإضافة 5% أين بلغت نسبة الزيادة في التلييد حوالي 14.5%.

أما فيما يخص العينات ذات نسبة الإضافة 0.5% من أكسيد البور فلم ترتفع نسبة التلييد فيها بشكل كبير مقارنة مع العينات ذات 3% و 5% من الإضافات حيث قدرت الزيادة في نسبة التلييد للعينات ذات 0.5% من الإضافة بحوالي 4%, حيث ارتفعت من 82% عند الدرجة 850°C إلى 86% عند درجة الحرارة 950°C.

إن حصولنا على نسبة تلييد عالية خلال هذا المجال والمقدرة بحوالي 96.5% بالنسبة للعينات ذات 5% من الإضافة عند درجة حرارة منخفضة (950°C) في حين لم تتجاوز نسبة التلييد للعينات من دون إضافة مقدار 84% عند نفس درجة الحرارة (950°C) يبين الدور الكبير الذي تلعبه الإضافات في تشكيل الطور السائل وبالتالي ملاً الفراغات وهذا يؤدي إلى تكثيف أحسن للمادة مقارنة مع العينات من دون إضافات.

المجال 950°C-1050

ما يمكن ملاحظته خلال هذا المجال هو وصول نسبة التلييد إلى أقصى قيمة لها وذلك بالنسبة للعينات ذات نسب 3% و 5% من الإضافة, حيث بلغت نسبة التلييد لهذه العينات 96.5% و 97% على التوالي عن درجة الحرارة 1050°C في حين لم تتجاوز قيمة 85% عند نفس الدرجة بالنسبة للعينات من دون إضافات. أما بالنسبة للعينات ذات نسبة 0.5% من الإضافة فقد ارتفعت قيمة التلييد فيها من 86% عند الدرجة 950°C إلى القيمة 91% عند الدرجة 1050°C أي بزيادة في نسبة التلييد مقدارها 5% وهي تعتبر قيمة جيدة مقارنة مع العينات من دون إضافة.

وما يمكن تمييزه كذلك هو شبه الإستقرار في نسبة التلييد بالنسبة للعينات ذات نسب 3% و 5% من الإضافة, حيث لم ترتفع هذه النسبة الخاصة بالعينات ذات 3% من الإضافة سوى بقيمة 0.6% عند ارتفاع درجة الحرارة بمقدار 100°C, في حين قدرت قيمة الزيادة في نسبة التلييد للعينات ذات 5% من الإضافة بحوالي 0.5% عند ارتفاع درجة الحرارة بنفس المقدار.

وما نخلص إليه بعد دراسة هذا المجال من درجات الحرارة هو أنه يعتبر المجال الملائم لتلييد العينات ذات

نسب الإضافات 3 % فما فوق, حيث بلغت نسبة التلييد أقصى قيمة لها و المقدرة بأكثر من 97 % , بالإضافة إلى ذلك فإن شبه الإستقرار الملاحظ خلال هذا المجال قد يعود إلى وصول عملية التلييد إلى مرحلتها النهائية ,حيث تتشكل الفراغات المغلقة ولا يعود لدرجة الحرارة القدرة على الرفع أكثر من نسبة التلييد.

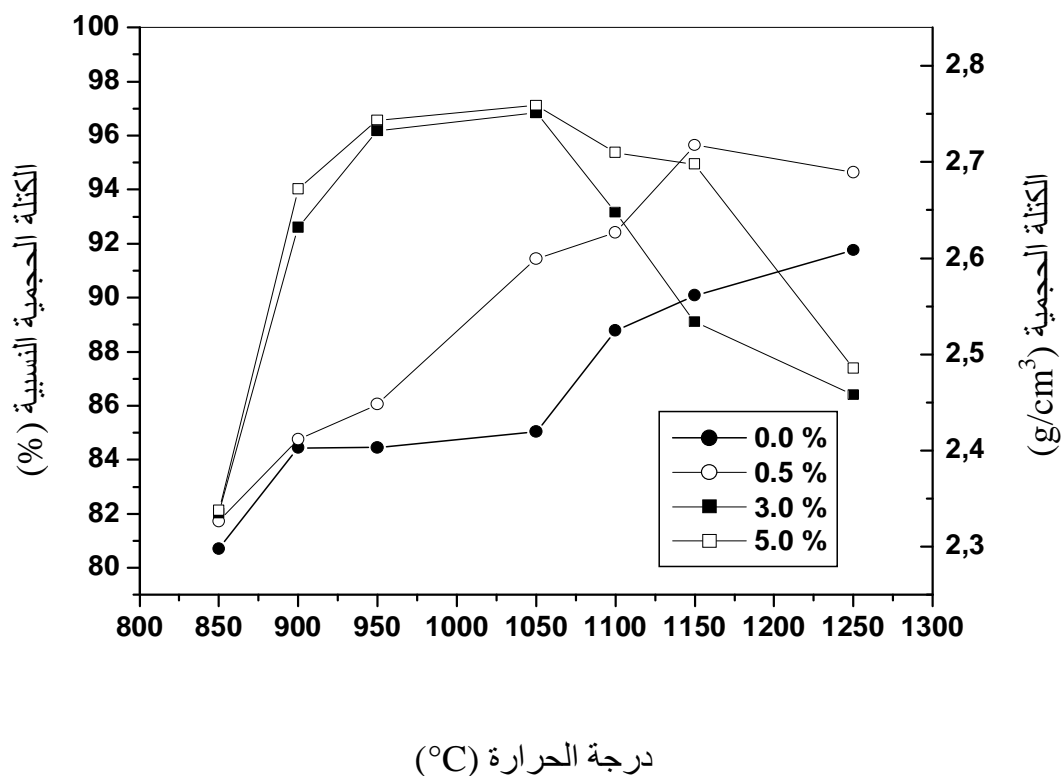
المجال 1050-1250°C

ما يميز هذا المجال من درجات الحرارة هو تباين سلوك العينات ذات نسب الإضافات المختلفة مع ارتفاع درجة الحرارة, فبالنسبة للعينات من دون إضافة تستمر نسبة التلييد في الإرتفاع مع ارتفاع درجة الحرارة حيث انتقلت هذه الأخيرة من 85 % عند 1050°C إلى حوالي 92 % عند الدرجة 1250°C. أما العينات ذات تركيز الإضافة 0.5 % فقد لاحظنا ارتفاع نسبة التلييد فيها من 91 % بالنسبة للعينات الملبدة عند درجة الحرارة 1050°C إلى حوالي 96 % عند الدرجة 1150°C وتعتبر هذه النسبة المحققة جيدة مقارنة مع النسبة المحققة في العينات من دون إضافة (90 %) عند نفس درجة الحرارة (1150°C), لكن ما نلاحظه بعد ذلك هو أن نسبة التلييد في العينات ذات 0.5 % من الإضافة تعود إلى الإنخفاض مع ارتفاع درجة الحرارة بمقدار 100°C حيث تنتقل من 96 % عند الدرجة 1150°C إلى 95 % عند الدرجة 1250°C.

أما بالنسبة للعينات ذات تركيز الإضافة 3 % و 5 % فما نلاحظه هو الإنخفاض المستمر في نسبة التلييد لهذه العينات مع ارتفاع درجة الحرارة, فعلى سبيل المثال تنخفض نسبة التلييد للعينات ذات تركيز إضافة 3 % من 97 % عند الدرجة 1050°C إلى 86 % عند الدرجة 1250°C أي تنخفض بمقدار 11 % وذلك بإرتفاع درجة الحرارة بمقدار 200°C, ونفس الشيء بالنسبة للعينات ذات 5 % من الإضافة حيث تنخفض نسبة التلييد فيها من 97 % عند درجة الحرارة 1050°C إلى 87 % عند درجة الحرارة 1250°C أي بمقدار إنخفاض في نسبة التلييد يقدر بـ 10 %.

يعود الإنخفاض الكبير في نسبة التلييد بالنسبة للعينات ذات 3 % و 5 % من الإضافة إلى التشكل المفرط للطور السائل، حيث أن أكسيد البور يشكل مع أكسيد الكالسيوم مركب بورات الكالسيوم (CaB_2O_4) والذي درجة ذوبانه منخفضة، أين يتشكل الطور السائل عند هذه الدرجة والذي يساعد على تنشيط التلييد في البداية لكن ارتفاع درجة الحرارة إلى 1250°C يؤدي إلى التشكل المفرط في نسبة الطور السائل مما يؤثر سلبا في نسبة التلييد. إضافة إلى ذلك ومع ارتفاع درجة الحرارة تخرج بعض الغازات الداخلة في التركيب الكيميائي للمواد الأولية حيث تترك وراءها فراغات كبيرة يصعب ملؤها وبالتالي انخفاض نسبة التلييد. في الأخير نستخلص من دراستنا لتأثير درجة الحرارة ونسبة إضافة أكسيد البور في تلييد البولسلانيت،

الدور الكبير للإضافات في التخفيض من درجة حرارة التلييد بمقدار 350°C , حيث تم تخفيض درجة حرارة التلييد الجيد للعينات من 1300°C بالنسبة للعينات من دون إضافة إلى 950°C بالنسبة للعينات ذات 3 و 5 % من الإضافة ويعود ذلك للدور الكبير للإضافات في تشكيل الطور السائل الذي ينشط التلييد، وبالتالي تكثيف أحسن للمادة.



الشكل IV-1 يمثل تغير نسبة التلييد بدلالة تغير نسبة إضافة B_2O_3 لعينات الولسطنيت الملبدة عند درجات حرارة مختلفة ولمدة ساعتين.

2-IV تحضير وتلييد مركب الولسطانيت

بعد تحضير العينات وتلييدها عند درجتي الحرارة 1050 و 1150 °C قمنا بدراسة تأثير كل من درجة الحرارة و نسبة الإضافة في تبلور مركبي الولسطانيت والديكالسيوم سيليكات قبل الغمس في السائل الحيوي وكذا تأثيرهما في تشكل الأباتيت على سطح عينات الولسطانيت والديكالسيوم سيليكات بعد عملية الغمس.

1-2-IV دراسة تأثير درجة الحرارة و إضافة B₂O₃ في تبلور مركب الولسطانيت قبل

الغمس في السائل الحيوي SBF

1- تأثير درجة الحرارة

قبل غمس العينات من دون إضافة والملبدة عند درجتي الحرارة 1050 و 1150 °C في السائل الحيوي قمنا بتحليل العينات من دون إضافة بواسطة الأشعة X (DRX) ، الأشعة تحت الحمراء IR و المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) لدراسة تأثير درجة الحرارة في البنية المجهرية وتبلور مركب الولسطانيت من خلال دراسة الأطوار المتشكلة باستعمال طرق التحليل السابق ذكرها.

1-1- التحليل باستعمال أشعة X (DRX)

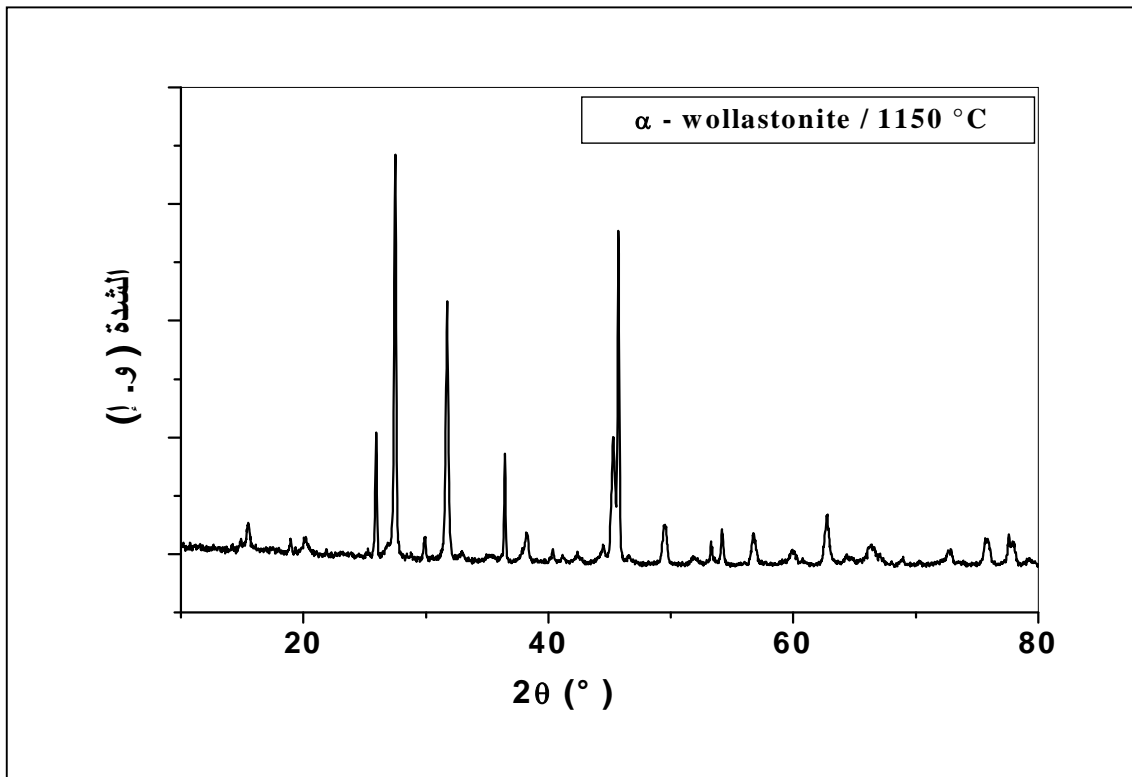
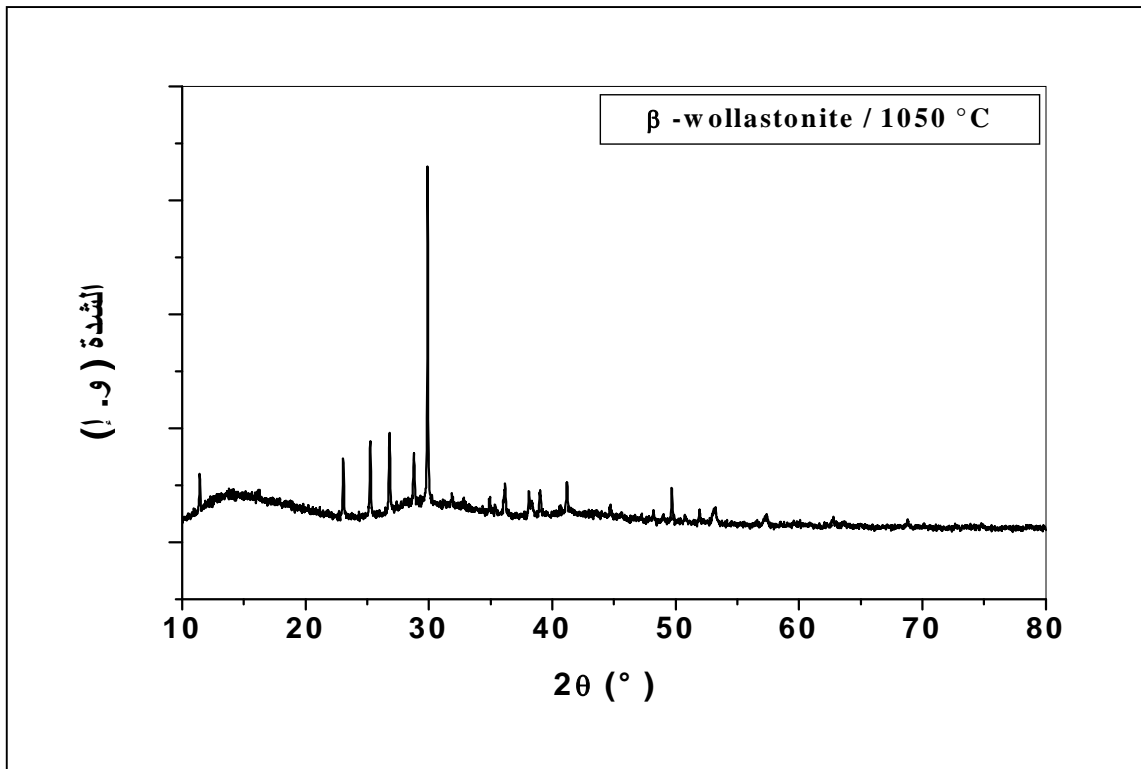
يمثل الشكل 2-IV طيف انعراج الأشعة السينية لعينات الولسطانيت من دون إضافات والملبدة عند درجتي الحرارة 1050 و 1150 °C لمدة ساعتين.

بالمقارنة بين طيفي الانعراج المحصل عليهما نجد اختلافا واضحا فيما بينهما، فبالنسبة لطيف الانعراج التابع للعينات الملبدة عند درجة الحرارة 1050 °C نلاحظ أن كل الخطوط التي تظهر فيه هي تابعة لمركب β-ولسطانيت، أما بالنسبة لطيف الانعراج الخاص بالعينات الملبدة عند درجة الحرارة 1150 °C فكل خطوطه تابعة لمركب α-ولسطانيت، والنتائج المحصل عليها مطابقة للنتائج المتحصل عليها من طرف شاكرادهار (Chakradhar) وزملائه [111]. و هذه النتائج تظهر بوضوح تأثير درجة الحرارة في تبلور مركب الولسطانيت وتغير أطواره مع ارتفاع درجة الحرارة.

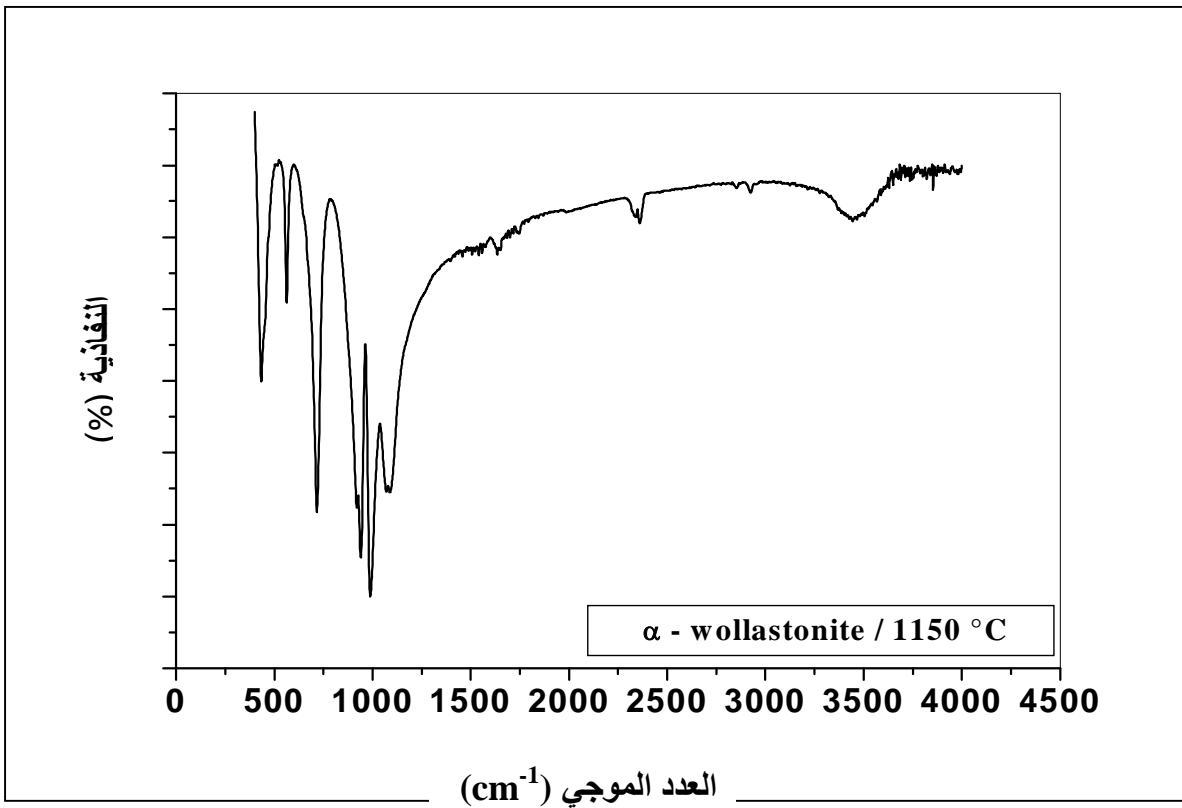
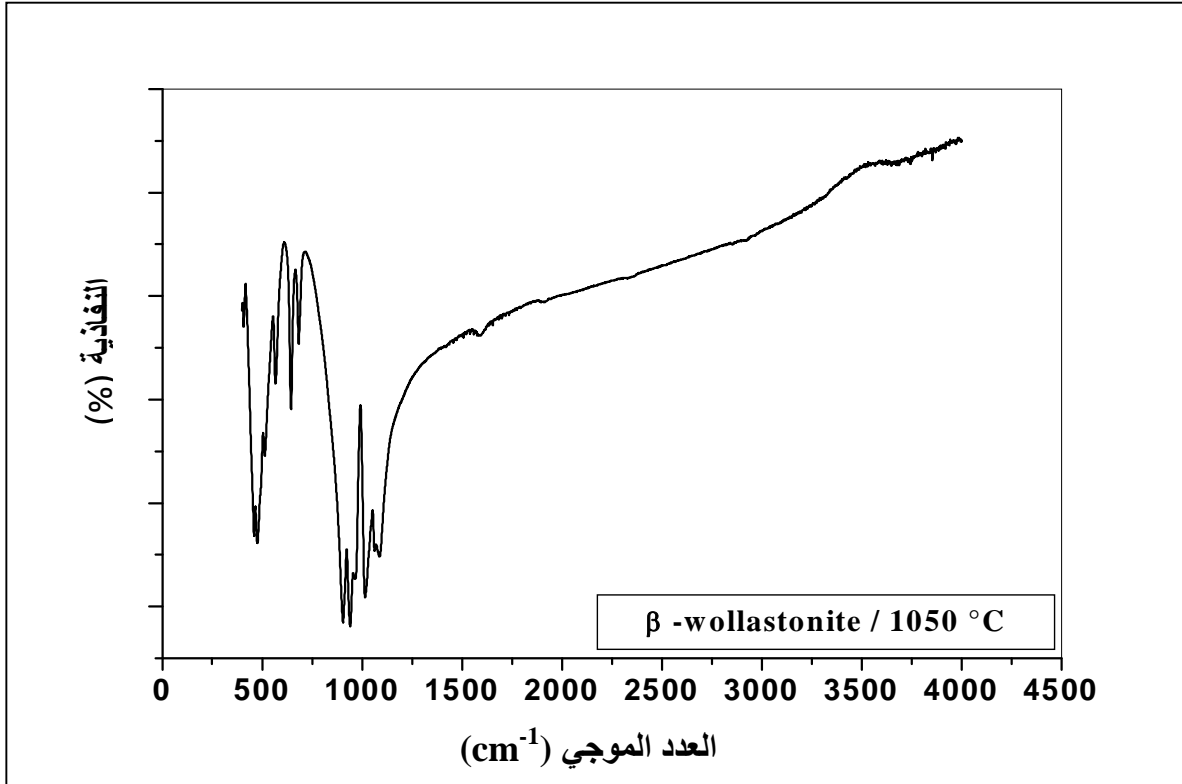
2-1- التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء IR

من خلال الشكل 3-IV الممثل لطيف الأشعة تحت الحمراء لعينات الولسطانيت الملبدة عند درجتي الحرارة 1050 و 1150 °C لمدة ساعتين، يمكن أن نلاحظ أن كل طيف هو مميز للطور التابع له [112]، حيث أن طيف الأشعة تحت الحمراء الخاص بطور β-ولسطانيت تميزه خطوط الإمتصاص للرابطة Si-O

عند ($564, 644, 684, 895, 961, 1028, 1081, 471 \text{ cm}^{-1}$)، في حين أن خطوط الإمتصاص للرابطة Si-O التابعة لمركب α -ولستانيت فتظهر عند ($434, 569, 716, 937, 997, 1084 \text{ cm}^{-1}$).



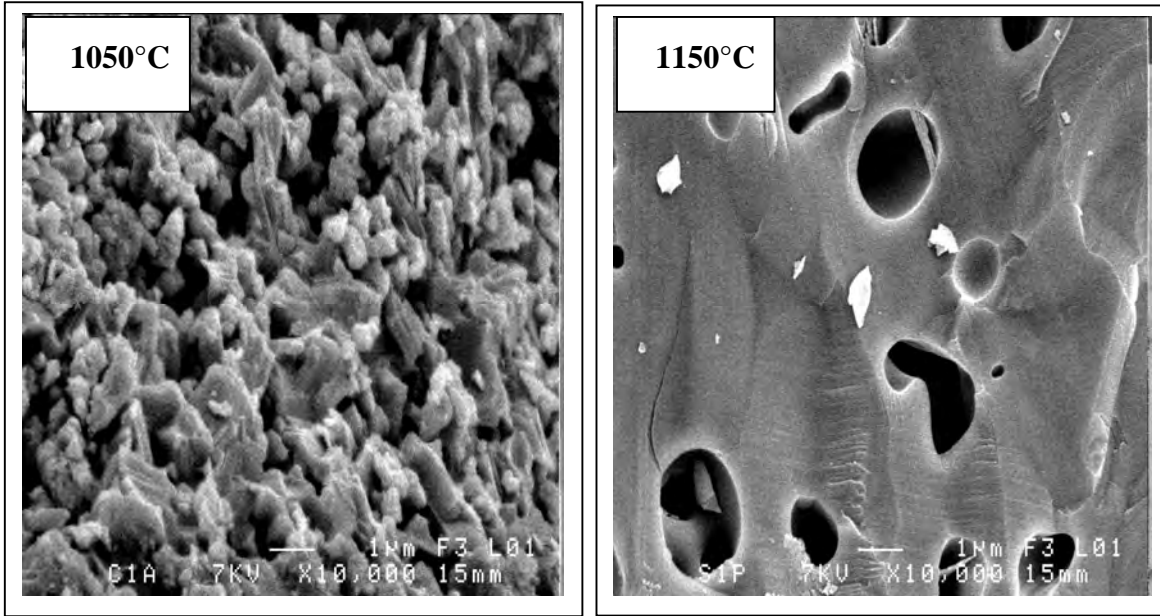
الشكل 2-IV مقارنة ما بين طيفي الانعراج للعينات المعالجة عند درجتى الحرارة 1050 و 1150°C.



الشكل 3-IV طيف الأشعة تحت الحمراء لعينات الولسطنيت المعالجة عند 1050 و 1150°C.

3-1- التحليل باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح (MEB)

تحليل عينات الولسطانيت بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح موضحة في الشكل 4-IV، حيث نلاحظ توافقا كبيرا بين الصور المحصل عليها بالمجهر الإلكتروني الماسح ونتائج الكثافة المحصل عليها من خلال دراسة الخصائص الميكانيكية لمركب الولسطانيت، حيث قدرت نسبة التلييد بحوالي 85 % عند الدرجة 1050°C في حين بلغت هذه النسبة 90 % بالنسبة للعينات الملبدة عند درجة الحرارة 1150°C مما يؤدي الى تكثيف أكبر للمادة. وتبين الصور تناقص نسبة الفراغات و زيادة حجم الحبيبات مع ارتفاع درجة الحرارة إلى غاية اندماج كل الحبيبات مع بعضها البعض لتشكل سطحا واحدا تتخلله بعض الفراغات، حيث نلاحظ انتشار كثيف للفراغات على سطح العينات المعالجة عند 1050°C والتي تظهر من خلال الصور متصلة فيما بينها، أما بالنسبة للعينات المعالجة عند 1150°C نلاحظ من خلال صور المجهر الإلكتروني الماسح بنية ذات سطح متراص تتخلله بعض الفراغات المغلقة والمعزولة عن بعضها البعض.



الشكل 4-IV صور المجهر الإلكتروني الماسح لعينات الولسطانيت المعالجة عند 1050°C و

1150°C .

2- تأثير نسبة إضافة B_2O_3 في تبلور مركب البولسطنيت

من خلال هذه الدراسة نقوم بتحليل العينات التي تحتوي على نسب مختلفة من الإضافة B_2O_3 (0.5، 3، 5 %) والمليدة عند درجتي الحرارة 1050 °C و 1150 °C بإستعمال التحليل بواسطة الأشعة X (DRX)، الأشعة تحت الحمراء IR و المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) وذلك لمعرفة مدى تأثير هذه الإضافات في تبلور مركب البولسطنيت وكذلك بنيته المجهرية.

1-2- عند درجة الحرارة 1050° C

1-1-2- التحليل بإستعمال أشعة X (DRX)

الشكل IV-5 يمثل أطيف انعراج الأشعة السينية لعينات البولسطنيت من دون إضافة ومع نسب مختلفة من الإضافة B_2O_3 والمليدة عند درجة الحرارة 1050°C. حيث تبين النتائج المحصل عليها أن كل خطوط الإنعراج تابعة ومميزة لطور β -ولسطنيت سواء بالنسبة للعينات من دون إضافة أو العينات ذات نسب إضافة مختلفة (0.5، 3، و 5 %).

بالمقارنة ما بين طيف انعراج الأشعة السينية للعينات من دون إضافة وبين طيف انعراج الأشعة السينية للعينات ذات نسب مختلفة من الإضافة، نلاحظ زيادة شدة هذه الخطوط عند إضافة نسبة 0.5% من B_2O_3 ، وبوصول نسبة الإضافة إلى 5% تصل شدة هذه الخطوط إلى أعلى قيمة لها. إن الزيادة في شدة الخطوط المميزة لطور β -ولسطنيت تؤكد على تبلور أكثر للمادة مع زيادة نسبة الإضافة، وهذا يظهر الدور الإيجابي لإضافة B_2O_3 في زيادة تبلور المادة دون التأثير في تغير طور البولسطنيت من β إلى α -ولسطنيت عند درجة الحرارة 1050°C.

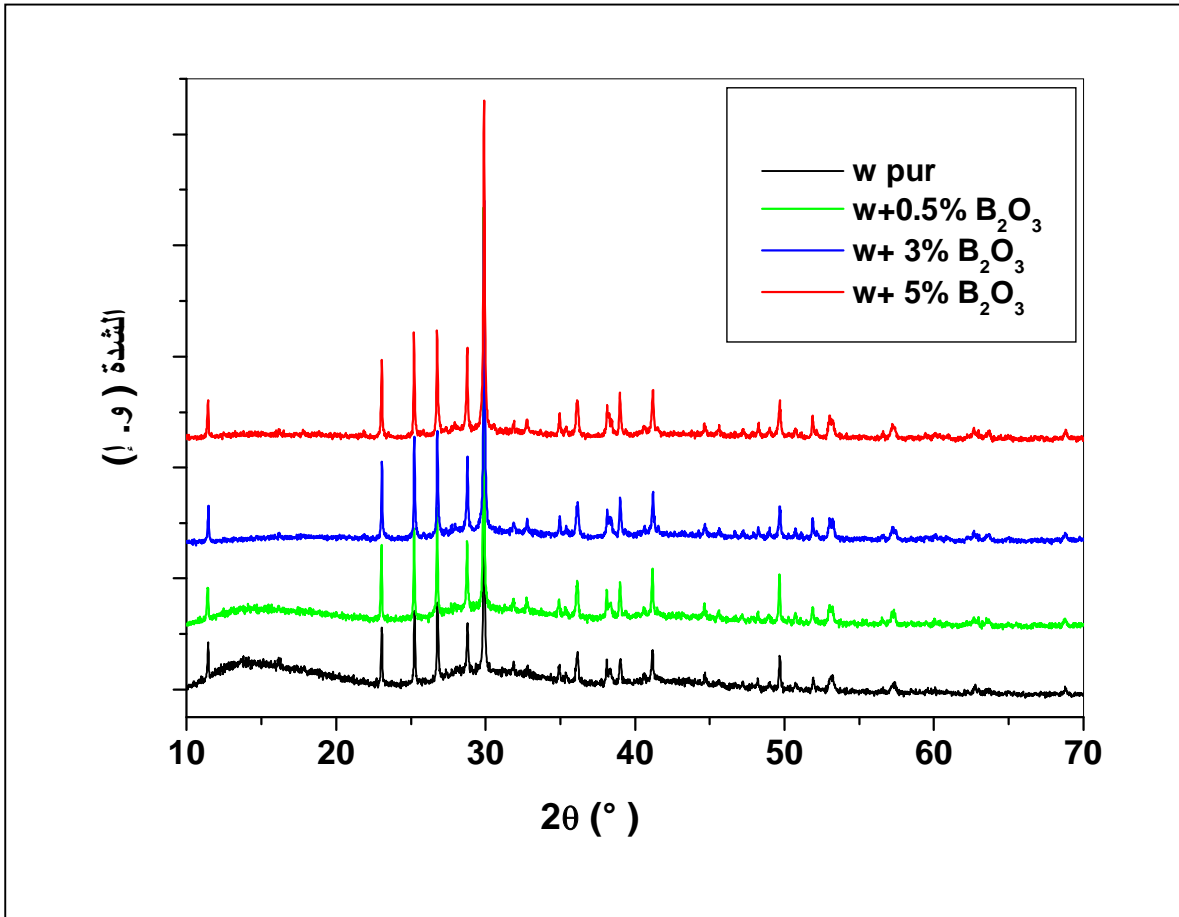
2-1-2- التحليل بإستعمال الأشعة تحت الحمراء IR

تحليل عينات البولسطنيت من دون إضافة وذات نسب مختلفة من الإضافة بإستعمال الأشعة تحت الحمراء ممثل في الشكل IV-6، حيث نلاحظ توافق هذه النتائج مع نتائج التحليل بإستعمال الأشعة X والتي تبين أن كل أطيف الأشعة تحت الحمراء - بالنسبة للعينات من دون إضافة ومع نسب مختلفة من الإضافة - هي مميزة لمركب البولسطنيت [112].

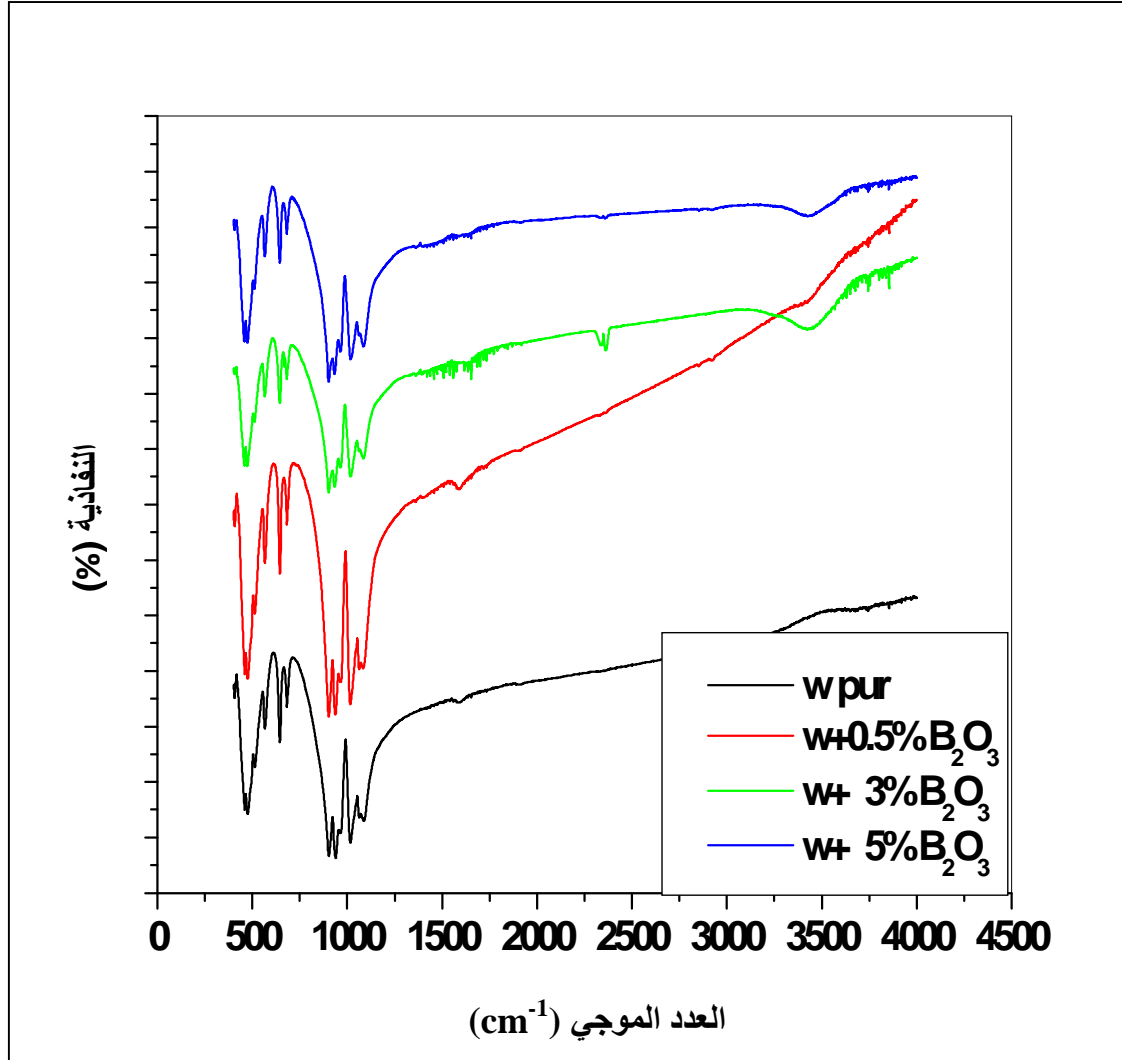
نلاحظ من خلال الشكل IV-6 أن شدة أطيف الأشعة تحت الحمراء تزداد مع إضافة 0.5 % من الإضافة، بعدها تتناقص شدة هذه الخطوط عند زيادة نسبة الإضافة ما بين 3 و 5%.

3-1-2- التحليل باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح (MEB)

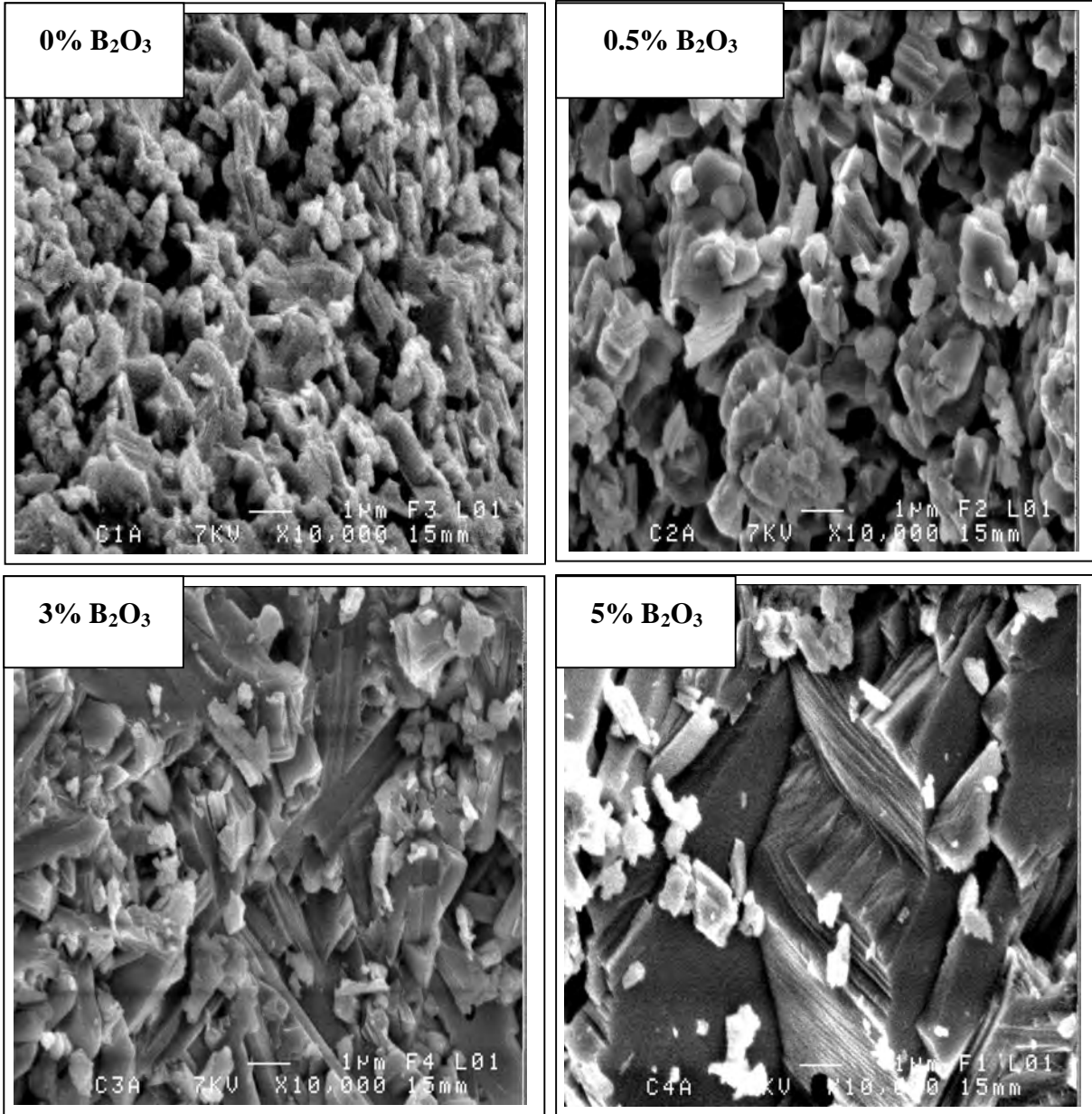
يمثل الشكل 7-IV البنية المجهرية لعينات الولسطانيت من دون إضافة ومع نسب مختلفة من الإضافة و الملبدة عند درجة الحرارة 1050°C والتي تبين بوضوح التوافق بين نتائج هذا التحليل ونتائج الكثافة المحصل عليها سابقا، حيث أن نسبة التلييد ارتفعت من 85 % بالنسبة للعينات من دون إضافة إلى 91.4 % للعينات ذات 0.5 % من الإضافة و 96.8 % في العينات ذات 3 % من الإضافة و 97 % بالنسبة للعينات ذات 5 % من B_2O_3 . حيث نلاحظ أن البنية المجهرية لعينات الولسطانيت من دون إضافة مميزة بحبيبات صغيرة تتخللها الكثير من الفراغات وهو ما يفسر نسبة التلييد المنخفضة بالنسبة لهذه العينات. أما ما يمكن ملاحظته بالنسبة للعينات ذات 0.5 % من الإضافة هو زيادة حجم الحبيبات مقارنة بالعينات من دون إضافة مع بقاء نسبة معتبرة من الفراغات. مع ارتفاع نسبة الإضافة إلى 3 و 5 % تظهر بنية متراسة لعينات الولسطانيت تختفي فيها الفراغات تقريبا ما يؤكد بشكل قاطع النتائج المحصل عليها من خلال حساب نسبة التلييد والتي تبين مدى تأثير إضافة B_2O_3 في زيادة نسبة التلييد للولسطانيت.



الشكل 5-IV مقارنة ما بين أطيف الانعراج للعينات من دون إضافة ومع نسب مختلفة من الإضافة والمعالجة عند درجة الحرارة 1050°C .



الشكل 6-IV أطياف الأشعة تحت الحمراء لعينات الولسطنيت من دون إضافة ومع نسب مختلفة من الإضافة والمعالجة عند درجة الحرارة 1050°C.



الشكل 7-IV البنية المجهرية لعينات الولسطنيت من دون إضافة ومع نسب مختلفة من الإضافة و الملبدة عند درجة الحرارة 1050°C

2-2- عند درجة الحرارة 1150° C

1-2-2- التحليل باستعمال أشعة X (DRX)

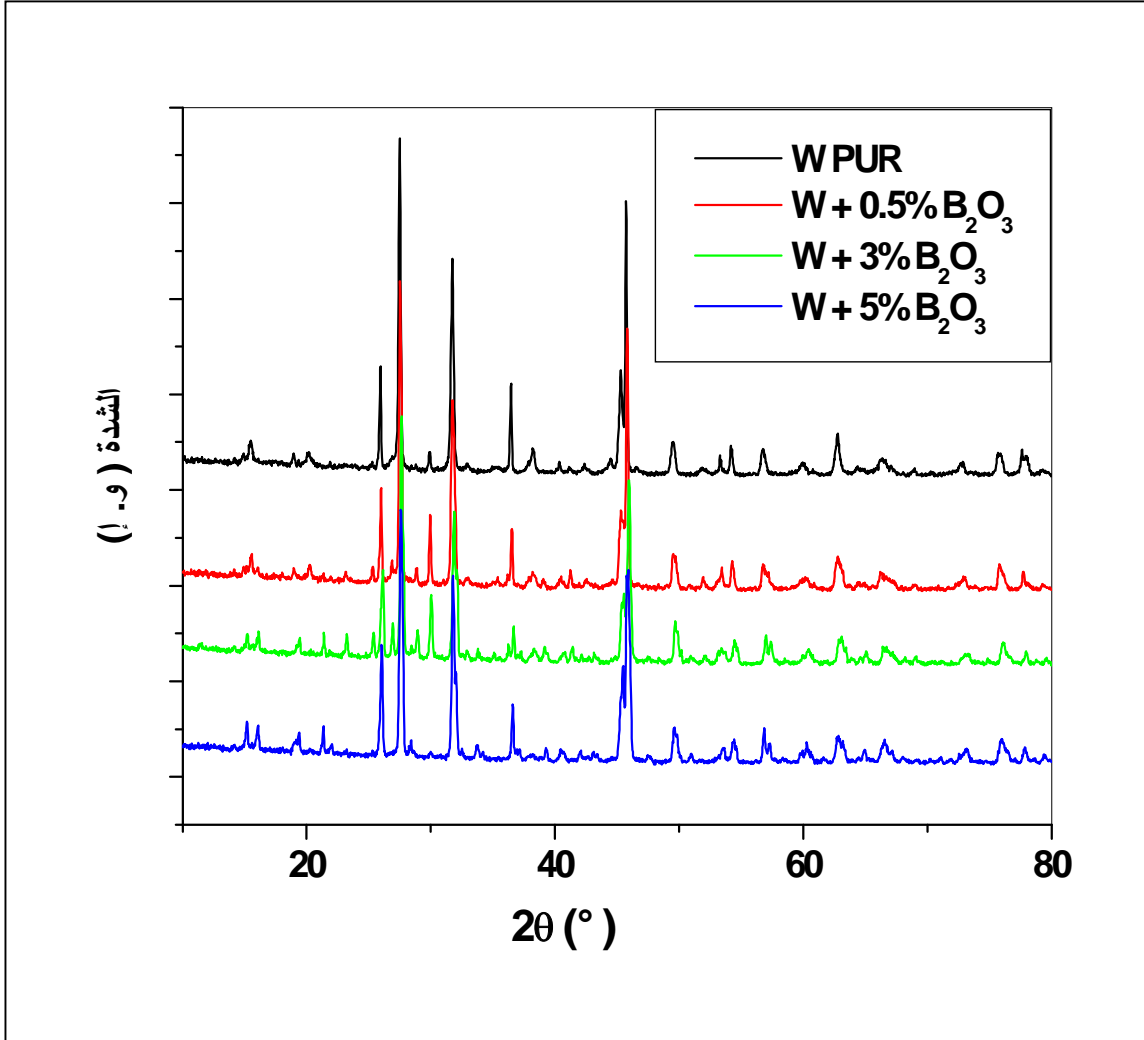
تبين النتائج المحصل عليها والموضحة في الشكل 8-IV الممثل لأطياف انعراج الأشعة السينية لعينات الولسطنيت من دون إضافة ومع نسب مختلفة من الإضافة B_2O_3 والملبدة عند درجة الحرارة 1150°C- أن كل خطوط الإنعراج خاصة بطور α - ولسطنيت [111]، بالنسبة للعينات من دون إضافة و العينات ذات نسب إضافة مختلفة (0.5، 3، و 5 %).

2-2-2- التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء IR

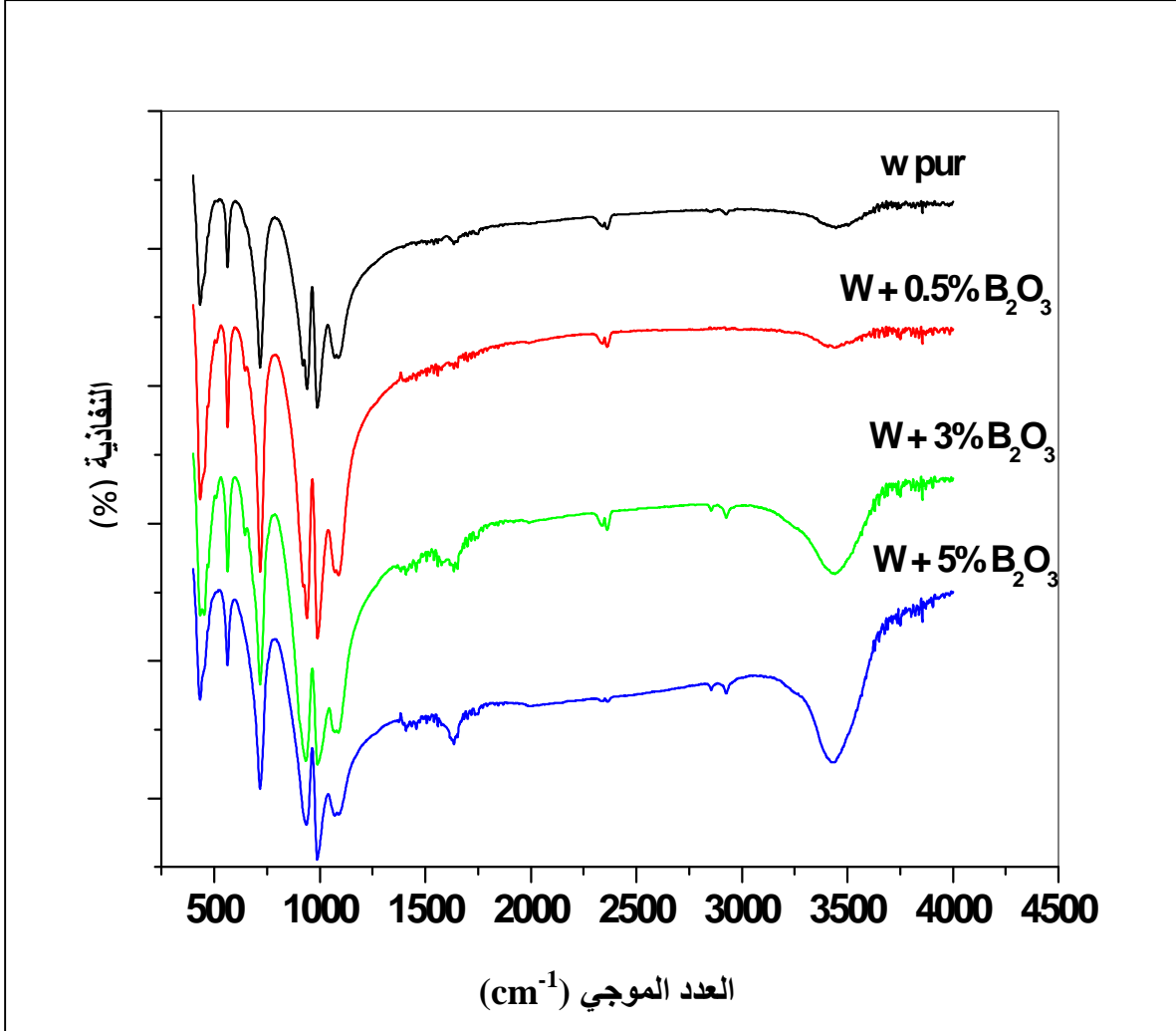
يمثل الشكل 9-IV التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء لعينات الولسطنيت من دون إضافة وذات نسب مختلفة من الإضافة ، حيث نلاحظ أن كل أطياف الأشعة تحت الحمراء بالنسبة للعينات من دون إضافة ومع نسب مختلفة من الإضافة تابعة لمركب الولسطنيت [112].

3-2-2- التحليل باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح (MEB)

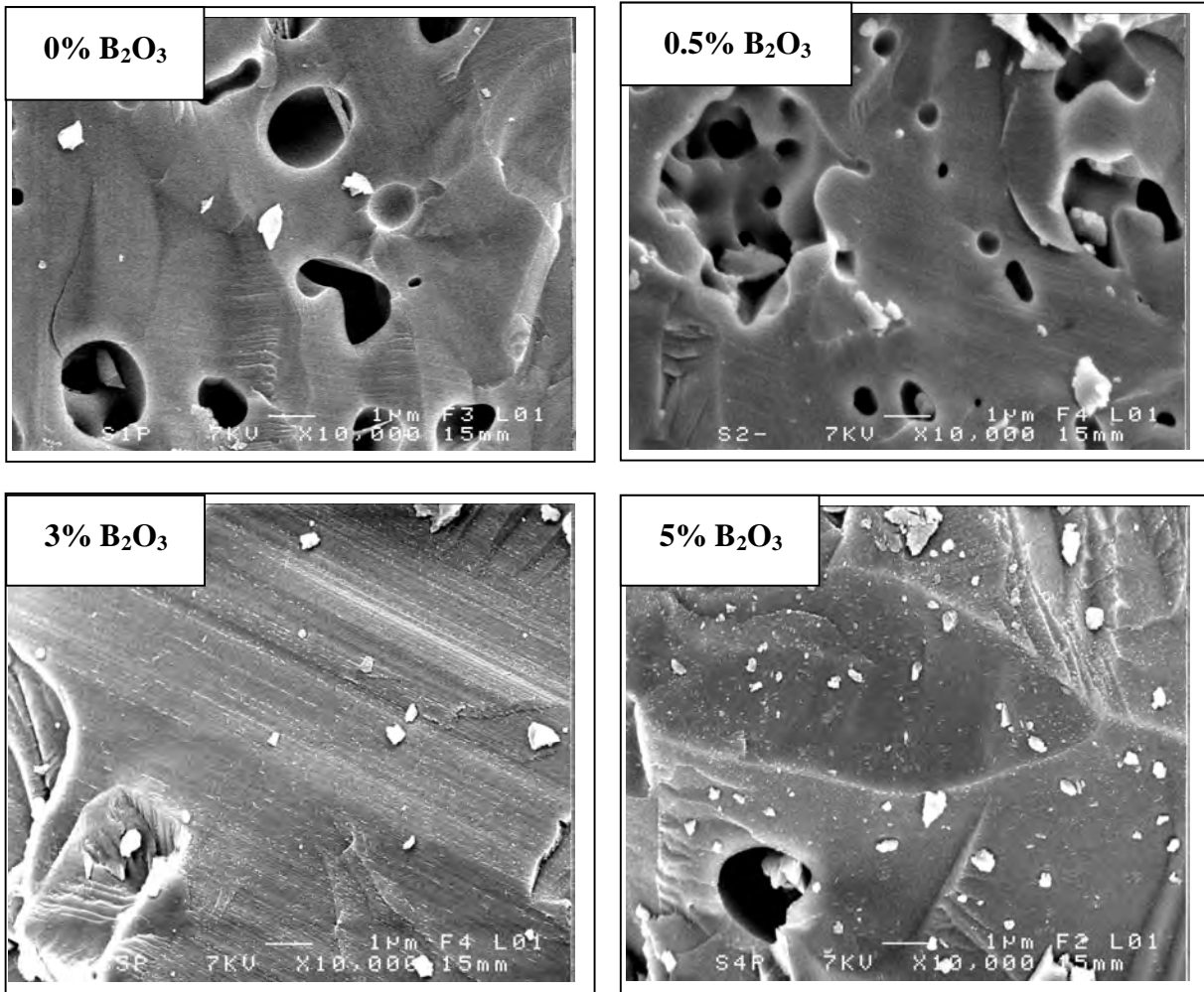
البنية المجهرية لعينات الولسطنيت من دون إضافة ومع نسب مختلفة من الإضافة و الملبدة عند درجة الحرارة 1150°C والممثلة في الشكل 10-IV تؤكد نتائج الكثافة المحصل عليها سابقا، حيث نلاحظ تشابه كبير بين الصور الخاصة بكل العينات الملبدة حيث تظهر هذه الصور بنى متراسة ذات عدد قليل جدا من الفراغات نظرا لنسبة التليبد العالية الخاصة بمختلف العينات، حيث أن نسبة التليبد تتراوح ما بين 90 % إلى 95 % بالنسبة لمختلف العينات. كما نلاحظ أن البنية المجهرية لعينات الولسطنيت من دون إضافة وكذلك العينات ذات 0.5 % من B_2O_3 يتخللها عدد أكبر من الفراغات مقارنة بعينات الولسطنيت ذات 3 و 5 % من الإضافة. هذه النتائج بدورها تمثل بوضوح تأثير إضافة B_2O_3 في نسبة تليبد مركب الولسطنيت.



الشكل 8-IV مقارنة ما بين أطياف الانعراج للعينات من دون إضافة ومع نسب مختلفة من الإضافة والمعالجة عند درجة الحرارة $1150^\circ C$.



الشكل 9-IV أطياف الأشعة تحت الحمراء لعينات الولسطنيت من دون إضافة ومع نسب مختلفة من الإضافة والمعالجة عند درجة الحرارة 1150°C.



الشكل 10-IV البنية المجهرية لعينات الولسطانيت من دون إضافة ومع نسب مختلفة من الإضافة و الملبدة عند درجة الحرارة 1150°C.

➤ ملخص حول النتائج

- تظهر النتائج المحصل عليها سابقا، أن لدرجة الحرارة تأثير كبير في تغيير طور الولسطانيت من α -CaSiO₃ إلى β -CaSiO₃ بارتفاع درجة الحرارة من 1050 إلى 1150 °C على التوالي.
- كما أن إضافة B₂O₃ بنسب مختلفة (0.5، 3، 5 %) لها تأثير واضح في نسبة تلييد وتكثيف المادة دون تغيير الطور المتشكل، وهذا التأثير يكون أكثر وضوحا في العينات المعالجة عند درجة الحرارة 1050 °C حيث تتغير بنية العينات من حبيبات تتخللها فراغات كثيرة إلى سطوح صلبة تتخللها القليل من الفراغات المعزولة مع زيادة نسبة الإضافة. أما بالنسبة للعينات المعالجة عند 1150 °C فنلاحظ أن كل العينات لها بنية متراسة وتختلف فيما بينها في عدد الفراغات المتواجدة فيها.

2-2-IV دراسة تأثير درجة الحرارة و إضافة B₂O₃ في تشكل الأباتيت على سطح

الولسطانيت بعد الغمس في السائل الحيوي SBF

من خلال هذه الدراسة نتطرق إلى تأثير درجة الحرارة في النشاط الحيوي لعينات الولسطانيت من دون إضافة وذات نسب مختلفة من الإضافة B₂O₃ (0.5، 3، 5%) و الملبدة عند 1050 °C و 1150 °C وذلك بغمس العينات المحضرة في السائل الحيوي SBF لأزمنة مختلفة (4 ساعات، 1 يوم، 3 أيام، 7 أيام و 15 يوم) داخل جهاز حاضن درجة حرارته 37 °C مع الإهتزاز، بعدها تغسل المساحيق بالماء المقطر و الإيثانول بلطف وبحذر لإزالة بقايا محلول الغمس ثم تترك لتجف في درجة حرارة الغرفة، بعد ذلك يتم تعريض العينات لإنعراج أشعة X، الأشعة تحت الحمراء IR، المجهر الإلكتروني الماسح (MEB-EDS) و التحليل باستعمال انبعاث البلازما (ICP-OES).

1- تأثير درجة الحرارة في تشكل الأباتيت على سطح الولسطانيت

1-1- دراسة تغير البنية المجهرية للعينات بدلالة تغير زمن الغمس في SBF.

1-1-1- التحليل باستعمال أشعة X (DRX)

بعد تعريض العينات لإنعراج أشعة X حصلنا على أطياف إنعراج الأشعة السينية X لعينات الولسطانيت من دون إضافة والمعالجة عند درجتى الحرارة 1050 °C و 1150 °C بدلالة زمن الغمس في محلول SBF، و الشكل 11-IV يوضح نتائج التحليل هذه.

- بالنسبة للعينات الملبدة عند درجة الحرارة 1050 °C (الشكل 11-IV) وبالمقارنة بين أطياف الانعراج المحصل عليها نجد اختلافا واضحا فيما بينها، فبالنسبة لطيف الانعراج التابع لعينة الولسطانيت التي لم تغمس في محلول SBF، كل الخطوط التي تظهر فيه هي تابعة لمركب β-ولسطانيت، لكن بعد الغمس لمدة يوم واحد تتناقص شدة هذه الخطوط حيث يظهر هذا التناقص جليا بالنسبة للعينات المغموسة لمدة 3 أيام، كما تظهر إلى جانب الخطوط المميزة للولسطانيت طبقة لا بلورية ما بين زاويتي الانعراج 2θ=25° و 2θ=35° وهي تمثل الطور اللابلوري كالسيوم- فوسفات. أما بالنسبة لطيف الانعراج الخاص بالعينات المغموسة لمدة 7 أيام في محلول SBF، فما نلاحظه أولا هو استمرار تناقص شدة الخطوط التابعة ل-β-ولسطانيت، في نفس الوقت نلاحظ ظهور خطين جديد عند زاويتي الانعراج 2θ=32° و 2θ=26° وهي خاصة بطور الهيدروكسي-كاربونات- أباتيت [112] و الذي تطرقنا إلى مراحل تشكله بالتفصيل في الفصل الأول. مع زيادة زمن الغمس إلى 15 يوما تزداد شدة الخطوط المميزة لطور الهيدروكسي-كاربونات-أباتيت دلالة على زيادة تبلور و نمو حبيبات هذا الأخير.

وعليه يمكن القول بأن مركب β -ولسطنائيت يملك القدرة على أن يكون مادة جد نشطة حيويًا.

- بالنسبة للعينات الملبدة عند درجة الحرارة $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (الشكل **11-IV**) نلاحظ نفس الإختلاف الذي وجدناه بالنسبة للعينات الملبدة عند $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، فبالنسبة لطيف الانعراج الخاص بعينة الولسطنائيت قبل الغمس في محلول SBF، نلاحظ أن كل الخطوط التي تظهر فيه هي تابعة لمركب α -ولسطنائيت، أما فيما يخص العينات المغموسة لمدة 4 ساعات، 1 يوم و 3 أيام، فنلاحظ تناقص شدة بعض الخطوط وزيادة شدة خطوط أخرى دون ظهور الخطوط المميزة للأباتيت، أما العينات التي وصل زمن الغمس فيها إلى 7 أيام فنلاحظ بوضوح ظهور الخطوط المميزة للأباتيت عند زاويتي الإنعراج $2\theta=32^{\circ}$ و $2\theta=26^{\circ}$ ، كما نلاحظ نفس الشيء في العينات المغموسة لمدة 15 يوما. زيادة على ذلك، نلاحظ ظهور طور جديد وهو $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ، كما هو موضح في الشكل **11-IV**.

هذه النتائج تثبت بوضوح أن كلا الطورين (α -ولسطنائيت و β -ولسطنائيت) أظهرنا نشاطا حيويًا جيدا من خلال تشكل مركب الهيدروكسي-كاربونات-أباتيت على سطح العينات بعد غمسها في السائل الحيوي SBF.

2-1-1- التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء IR

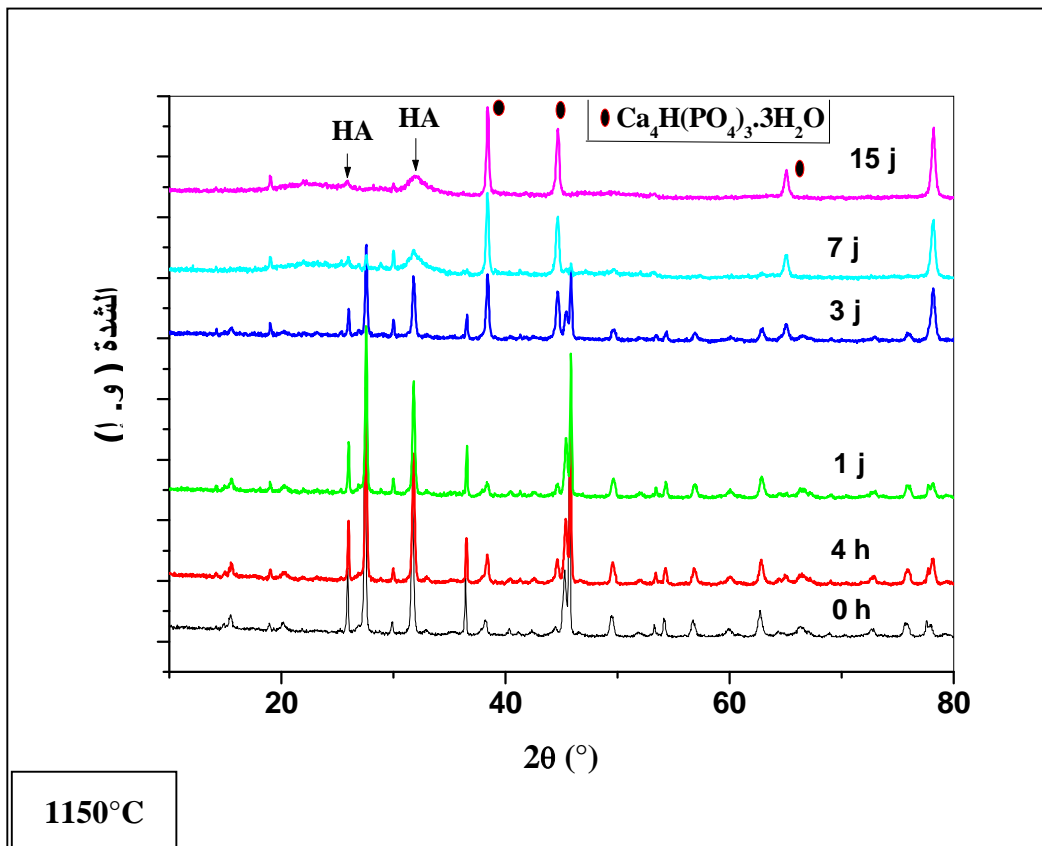
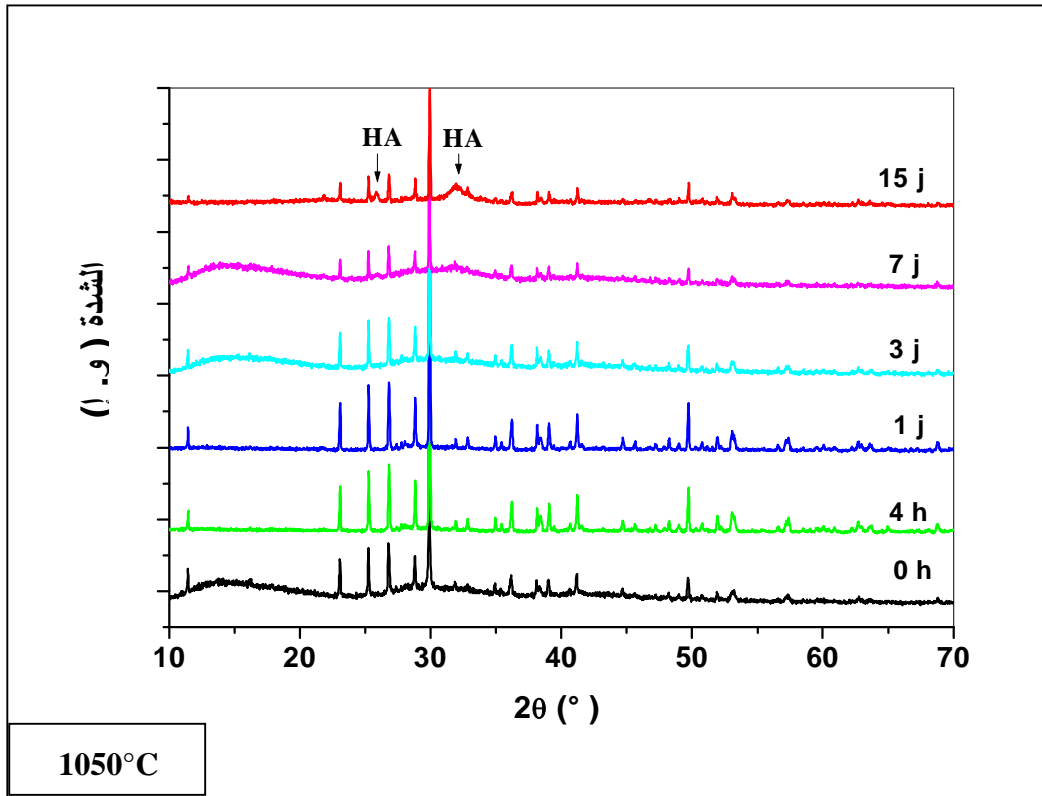
الشكل **12-IV** يمثل أطياف الأشعة تحت الحمراء لعينات الولسطنائيت من دون اضافة الملبدة عند درجتى الحرارة $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ و $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ والمغموسة في السائل الحيوي SBF لأزمنة مختلفة (4 ساعات، 1 يوم، 3 أيام، 7 أيام و 15 يوم). حيث تظهر النتائج المحصل عليها تشكل الهيدروكسي-كاربونات-أباتيت على سطح عينات الولسطنائيت التي تم تلييدها عند درجتى حرارة مختلفتين.

- بالنسبة للعينات الملبدة عند $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$: نلاحظ أن أطياف الأشعة تحت الحمراء الخاصة بعينات الولسطنائيت قبل الغمس في السائل الحيوي هي تابعة لطور β -ولسطنائيت [113]، وبعد غمس العينات لمدة 4 ساعات في السائل الحيوي SBF نلاحظ تناقص شدة خطوط الإمتصاص المميزة لمركب الولسطنائيت إلى غاية 3 أيام من الغمس، ومع زيادة زمن الغمس إلى 7 أيام نلاحظ اختفاء وزوال شريط الإمتصاص الخاص بالماء (H_2O) عند 1650 cm^{-1} كما نلاحظ ظهور خطوط وأشرطة امتصاص تختلف عن تلك الخاصة بمركب الولسطنائيت قبل الغمس. حيث يظهر شريط إمتصاص عند 802 cm^{-1} وهو مميز لإهتزاز الرابطة المميزة لـ $[\text{CO}_3]^{2-}$ [114]. و بمقارنة هذه النتائج مع النتائج المحصل عليها من طرف الباحثين الآخرين فإن أشرطة الإمتصاص عند 566 cm^{-1} ، 609 cm^{-1} هي خاصة بإهتزاز الرابطة P-O (ν_4) المميزة لبلورات للهيدروكسي-أباتيت [115]، كما نلاحظ أن أشرطة الإمتصاص حول 1100 cm^{-1} بالنسبة للعينات المغموسة في SBF تختلف عن تلك التي تظهر حول 1000 cm^{-1} بالنسبة لعينات الولسطنائيت قبل الغمس، أما الأولى

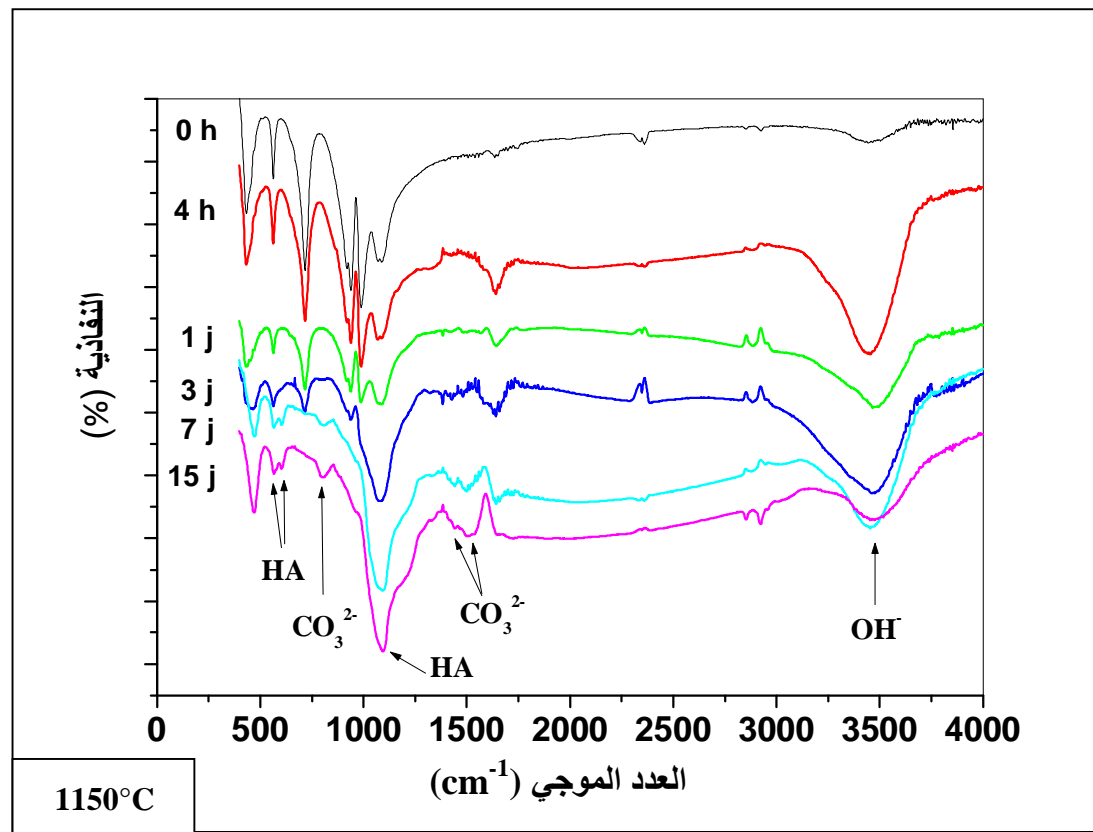
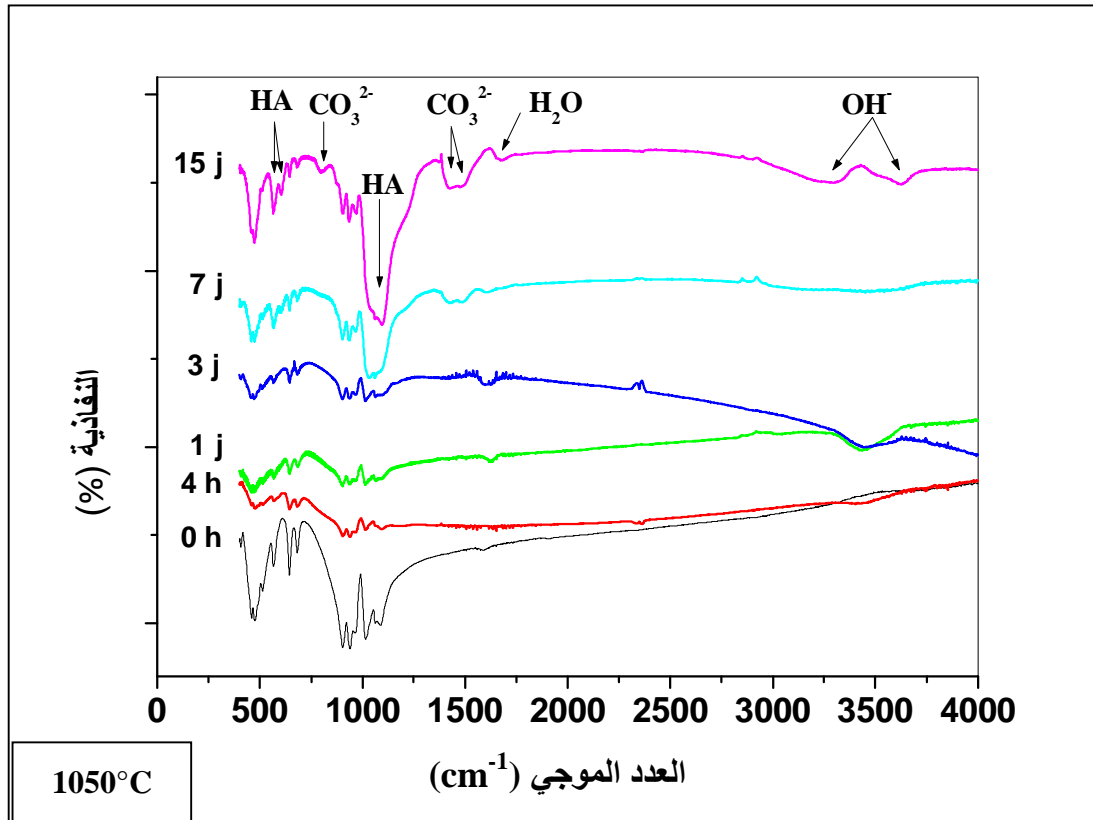
فهي خطوط الإمتصاص الخاصة بالفوسفات (الرابطة P-O) (v3) [116]، في حين أن الثانية تمثل خطوط الإمتصاص الخاصة بالسيليكات O-Si-O [117، 118]. كما نلاحظ ظهور شريط امتصاص حول 3500 cm^{-1} المميز ل OH^- بعد 4 ساعات من الغمس، ما يمكن ملاحظته كذلك، هو ظهور خطي امتصاص عند 1426 و 1487 cm^{-1} المميزين للرابطة C-O الخاصة ب CO_3^{2-} وهذا ما يؤكد أن الهيدروكسي-أباتيت المتشكل يحتوي على الكربون لذا يطلق عليه اسم الهيدروكسي-كربونات-أباتيت (HCA). أما بعد الغمس لمدة 15 يوما تزداد شدة الخطوط المميزة للهيدروكسي-كربونات-أباتيت التي تمثل زيادة في تبلور هذا المركب مع زيادة زمن الغمس في SBF.

أما بالنسبة للعينات الملبدة عند $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ فنلاحظ أنه خلال ساعات الغمس الأولى (4 ساعات، 1 يوم) تتناقص شدة خطوط الإمتصاص المميزة لطور α -ولسطنيت وتزايد شدة شريط الإمتصاص الخاص ب OH^- حول 3500 cm^{-1} دلالة على امائة هذا الأخير، وبوصول زمن الغمس الى 3 أيام نلاحظ بداية ظهور خطوط الإمتصاص المميزة للأباتيت (خطوط الإمتصاص المميزة للرابطة (P-O)). بزيادة زمن الغمس حتى 7 أيام نلاحظ ظهور كل الخطوط المميزة للهيدروكسي-أباتيت، زيادة على ذلك نلاحظ ظهور خطوط امتصاص ما بين 1400 و 1550 cm^{-1} والتي تدل على وجود الكربون في الأباتيت المتشكل، وهو ما يعرف بالهيدروكسي-كربونات-أباتيت. وببلوغ زمن الغمس 15 يوما تزداد شدة هذه الخطوط دلالة عاى تبلور أكبر للهيدروكسي-كربونات-أباتيت.

أن نتائج التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء تبين أن بداية تشكل الأباتيت في α -ولسطنيت تكون أبكر وأسرع منها في عينات β -ولسطنيت ، حيث يبدأ تشكل HCA المتبلور بعد 3 أيام من الغمس في السائل الحيوي SBF بالنسبة للأولى في حين يتأخر إلى 7 أيام في الثانية، وهذا لا يظهر بوضوح في نتائج التحليل باستعمال الأشعة X (DRX).



الشكل 11-IV مقارنة ما بين أطياف الانعراج للعينات من دون إضافة المعالجة عند درجتي الحرارة 1050°C و 1150°C و المغموسة في السائل الحيوي SBF لأزمنة مختلفة.



الشكل 12-IV أطياف الأشعة تحت الحمراء لعينات الولسطانيت من دون إضافة والمغموسة في السائل الحيوي SBF لأزمنة مختلفة.

3-1-1- التحليل باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح (MEB-EDS)

تظهر الصور المأخوذة بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح لعينات الولسطانيت من دون إضافة و الملبدة عند درجة الحرارة 1050°C و الممثلة في الشكل **IV-13-أ)** ظهور وتشكل طور جديد على سطح هذه العينات، هذا الطور هو الهيدروكسي-كاربونات-أباتيت كما تم اثباته من خلال نتائج التحليل بواسطة DRX و FTIR ، حيث نلاحظ ظهور حبيبات صغيرة و متفرقة على سطح عينات الولسطانيت بعد يوم من غمسها في السائل الحيوي SBF، هذه الحبيبات هي عبارة عن فوسفات - الكالسيوم اللابلوري. مع زيادة زمن الغمس إلى 3 أيام نلاحظ انتشار أكثر لهذه الحبيبات دون أن تغطي سطح العينات كليا، وبلوغ زمن الغمس إلى 7 أيام نلاحظ ظهور طبقة كثيفة ومتجانسة من بلورات الهيدروكسي-كاربونات-أباتيت تغطي كليا سطح عينات الولسطانيت، أما بعد 15 يوما من الغمس تزداد طبقة الهيدروكسي-كاربونات-أباتيت كثافة وتجانسا وهو ما يطابق النتائج التي أظهرتها التحاليل بواسطة DRX و FTIR ، حيث لاحظنا زيادة شدة الخطوط المميزة لهذا المركب ما بين 7 و 15 يوما.

يبين التحليل الكمي بواسطة EDS لهذه العينات الممثل في الشكل **IV-13-ب)** أن الأباتيت المتشكل يحتوي على الكاربونات (هيدروكسي-كاربونات-أباتيت (HCA))، حيث بلغت النسبة Ca/P ما بين 2.11 و 2.47 بالنسبة للعينات المغموسة في محلول SBF لمدة 7 و 15 يوما على التوالي، وهذه النسبة هي أعلى من تلك الموجودة في الهيدروكسي-أباتيت (تتراوح هذه النسبة ما بين 1.37 و 1.87) [119، 120] مما يؤكد أن هيدروكسي-أباتيت كاربوني تشكل على سطح العينات، وهو ما يوافق النتائج المحصل عليها من طرف الباحثين الآخرين [121-123] وكذلك النتائج التي تحصلنا عليها عن طريق التحليل بواسطة DRX و FTIR.

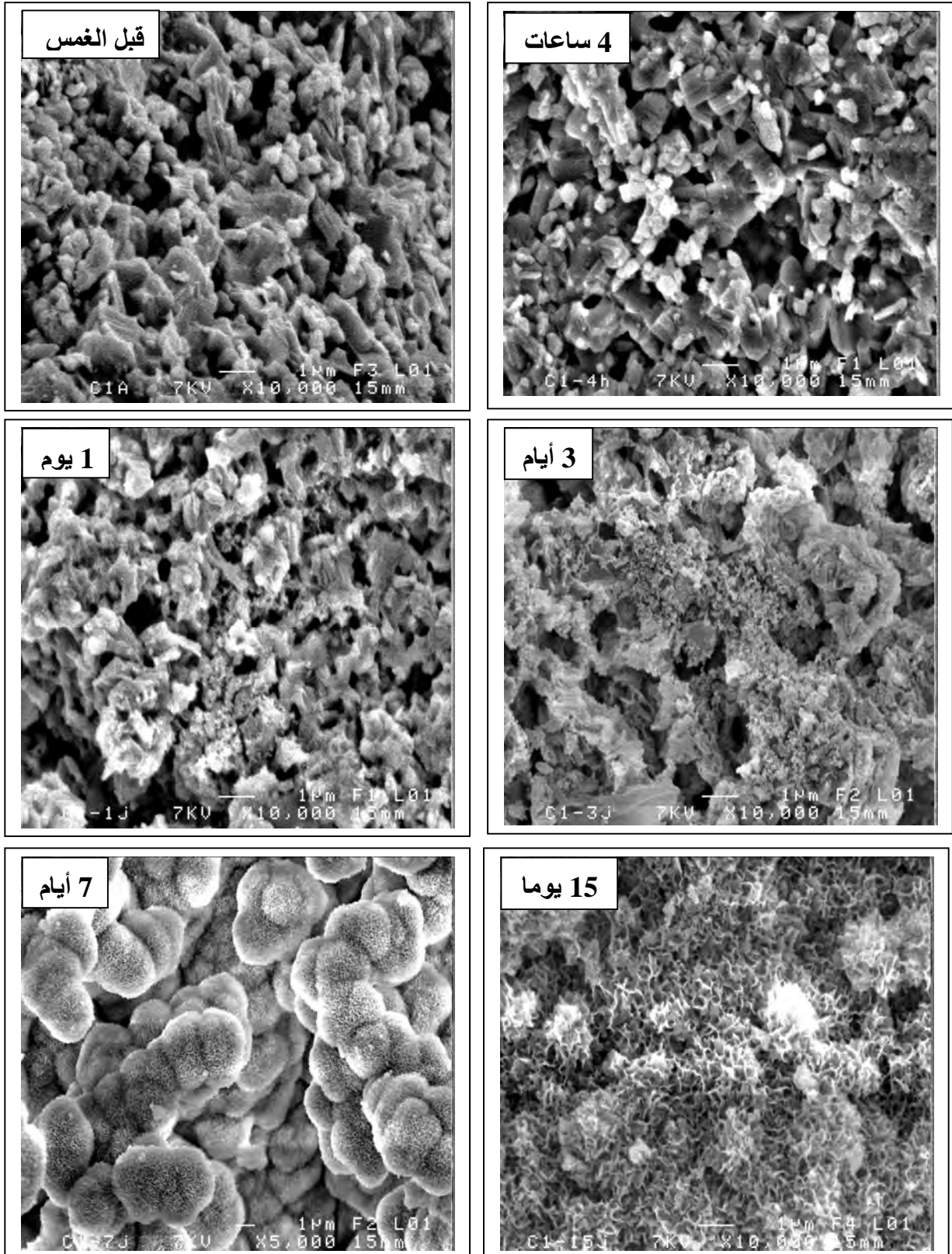
- أما بالنسبة للبنية المجهرية لعينات الولسطانيت من دون إضافة و المعالجة عند درجة الحرارة 1150°C و المغموسة في SBF لأزمنة مختلفة فهي مبينة في الشكل **IV-14-أ)**، حيث نرى بوضوح أن ظهور حبيبات الفوسفات-كالسيوم اللابلوري يكون بعد 4 ساعات من الغمس في SBF حيث يزيد انتشار هذه الحبيبات على سطح العينات المغموسة وداخل الفراغات مع زيادة زمن الغمس إلى 3 أيام. بوصول زمن الغمس إلى 7 أيام نلاحظ أن هذه الحبيبات تنمو وتتراص فيما بينها مشكلة طبقة كثيفة ومتبلورة من الهيدروكسي-كاربونات-أباتيت والتي تزداد كثافة مع زيادة زمن الغمس إلى 15 يوما.

يبين التحليل بواسطة EDS لهذه العينات الممثل في الشكل **IV-14-ب)** أن النسبة Ca/P تقدر بحوالي 2.0 بالنسبة للعينات المغموسة لمدة 3 أيام ما يؤكد تبلور طبقة الفوسفات-كالسيوم الى هيدروكسي-كاربونات-أباتيت، في حين قدرت ب 1.72 بالنسبة للعينات المغموسة في محلول SBF لمدة 7 و 15 يوما، هذه الأخيرة هي قريبة من النسبة الخاصة بالهيدروكسي-أباتيت.

- تظهر نتائج التحليل بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح والتحليل الكمي (MEB-EDS) أن بداية ظهور حبيبات الأباتيت اللابلورية تكون بعد 4 ساعات من الغمس للعينات المعالجة عند 1150°C و 1 يوم من الغمس للعينات المعالجة عند 1050°C ، كما أن تبلور هذا المركب يكون بعد 3 أيام من الغمس بالنسبة للعينات المعالجة عند 1150°C و 7 أيام بالنسبة للعينات المعالجة عند 1050°C حيث بلغت نسبة P في الأولى 19.63 % بعد 3 أيام في حين لم تتجاوز 3.9 % في الثانية و في نفس مدة الغمس في محلول SBF. كما يمكن أن نلاحظ بوضوح من خلال نتائج التحليل الكمي (EDS) لمختلف العينات ما يلي:

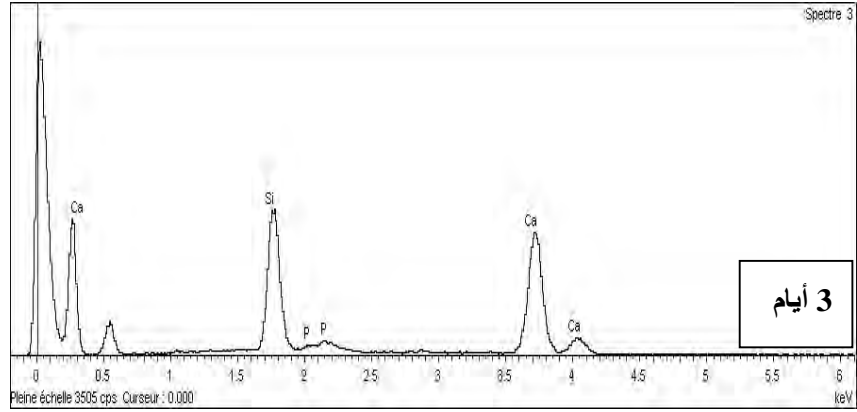
- استمرار تناقص نسبة Si بزيادة زمن الغمس من 3 أيام إلى 15 يوماً مروراً بسبعة أيام، و بالموازات مع ذلك نلاحظ زيادة نسبة كل من Ca و P بزيادة زمن الغمس في العينات المعالجة عند 1150°C ، وهذا يدل على استمرار تشكل الهيدروكسي-كاربونات-أباتيت عن طريق استهلاك أيونات Ca و P من المحلول.

- في العينات المعالجة عند 1050°C تتزايد نسبة P بزيادة زمن الغمس من 3 إلى 15 يوماً، في حين تتناقص نسبة Si وتزايد نسبة Ca بشكل ضئيل جداً بتغير زمن الغمس ما بين 3 و 7 أيام، لكن بوصول زمن الغمس إلى 15 يوماً نلاحظ ظاهرة عكسية، حيث تتزايد نسبة Si على سطح العينات، ونستنتج من ذلك تشكل جديد لجيل السيليس (gel de Silice)، ما يدل بدوره على استمرار هدرته الولسطانيت من خلال تحلل عنصر Ca من المادة إلى محلول SBF.

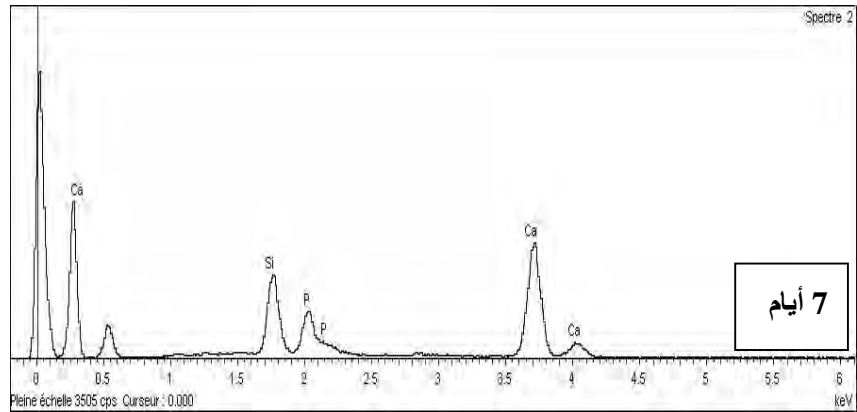


الشكل 13-IV (أ). البنية المجهرية لعينات الولسطنيت من دون إضافة و الملبدة عند درجة الحرارة 1050°C والمغموسة في SBF لأزمنة مختلفة.

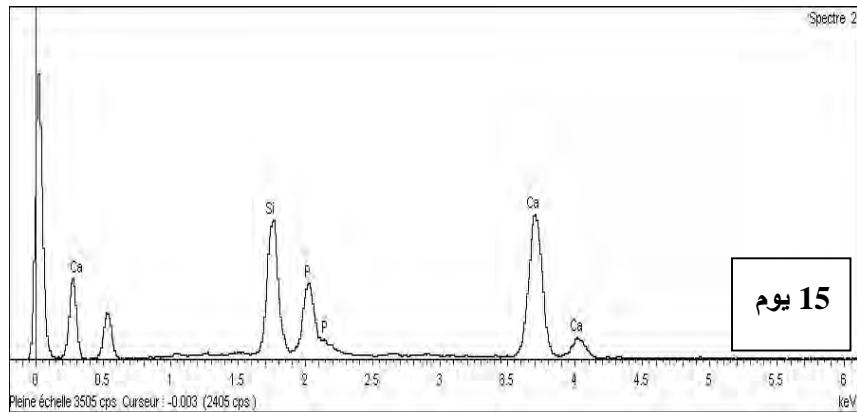
Elément	%Masse	% Atomique
Si K	6.49	43.54
P K	0.64	3.91
Ca K	11.18	52.54
Totaux	18.32	



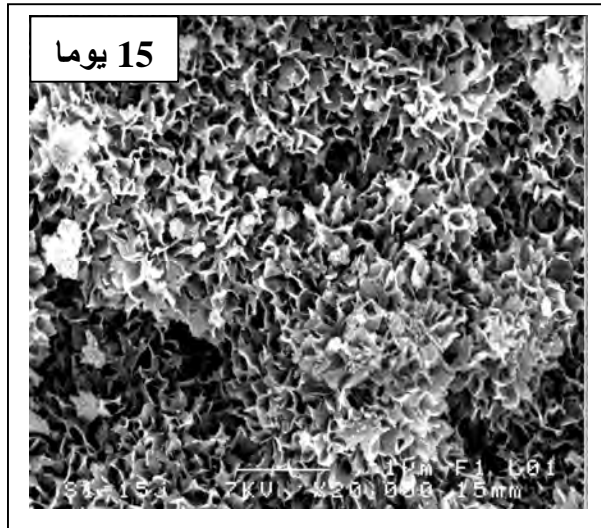
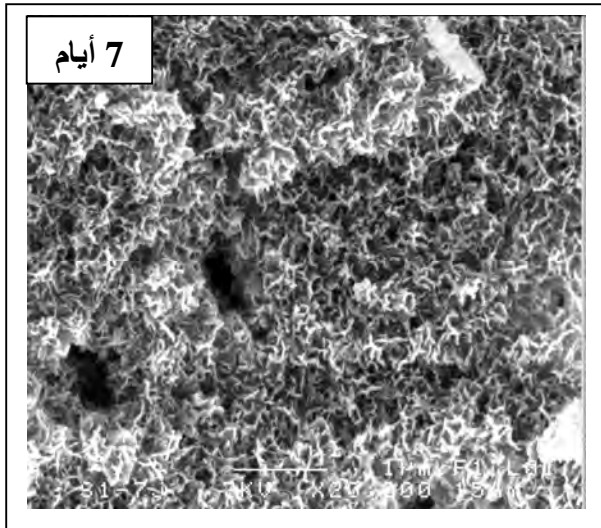
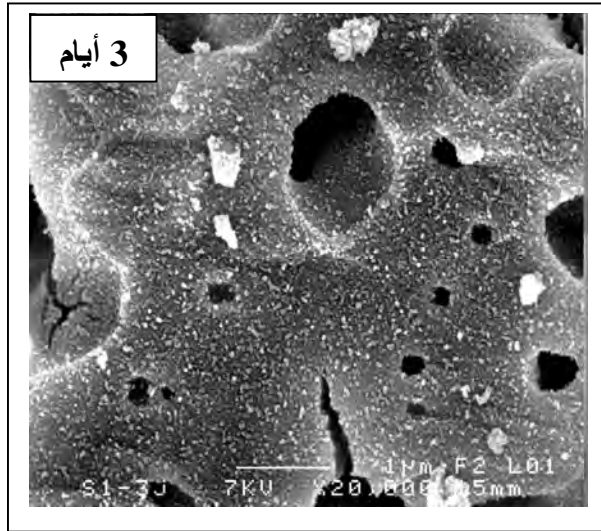
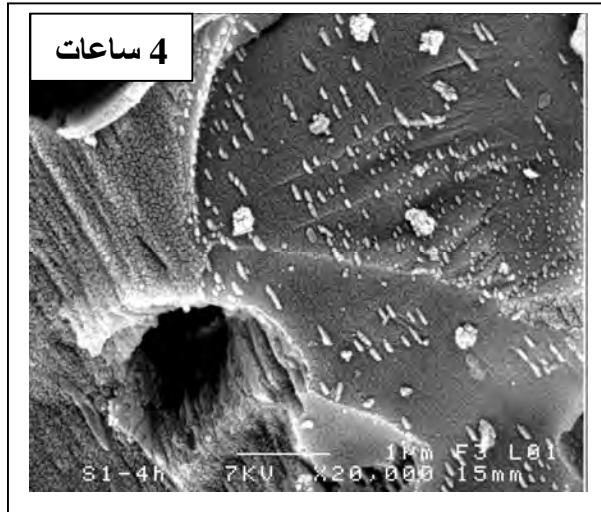
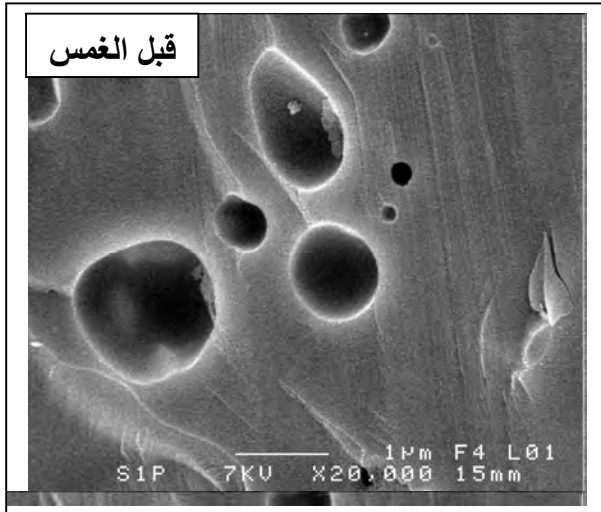
Elément	%Masse	% Atomique
Si K	3.58	25.94
P K	3.25	21.32
Ca K	10.40	52.74
Totaux	17.23	



Elément	%Masse	% Atomique
Si K	5.82	31.03
P K	4.58	22.15
Ca K	12.53	46.82
Totaux	22.93	

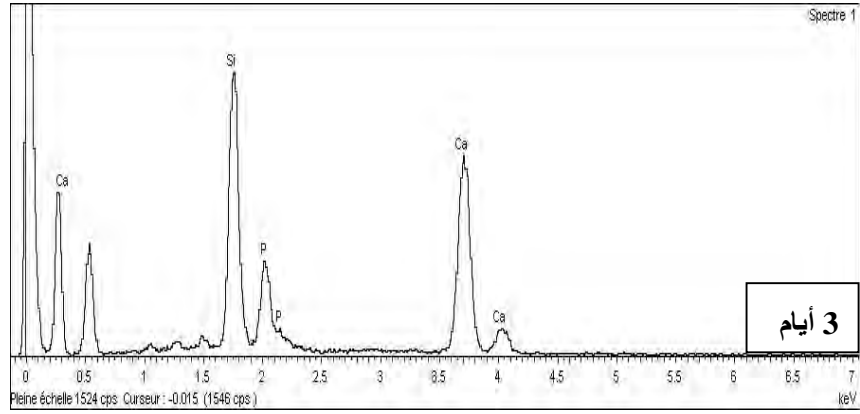


الشكل 13-IV (ب). التحليل بواسطة EDS لعينات البولسلانيت من دون إضافة و الملبدة عند درجة الحرارة 1050°C بدلالة زمن الغمس في SBF.

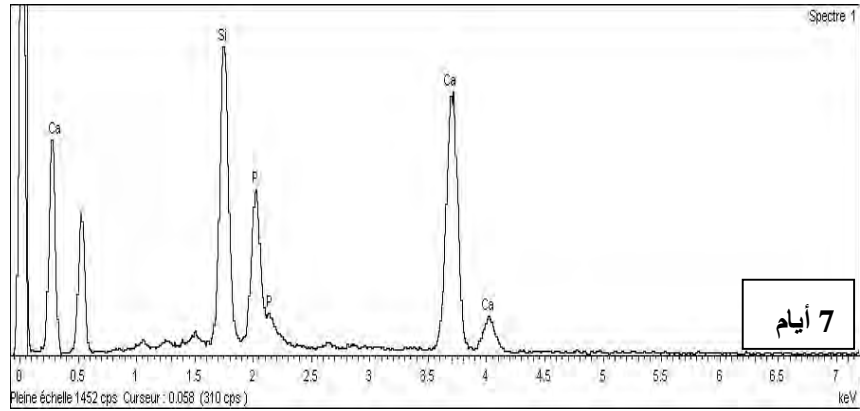


الشكل 14-IV (أ). البنية المجهرية لعينات الولسطنيت من دون إضافة و الملبدة عند درجة الحرارة 1150°C والمغموسة في SBF لأزمنة مختلفة.

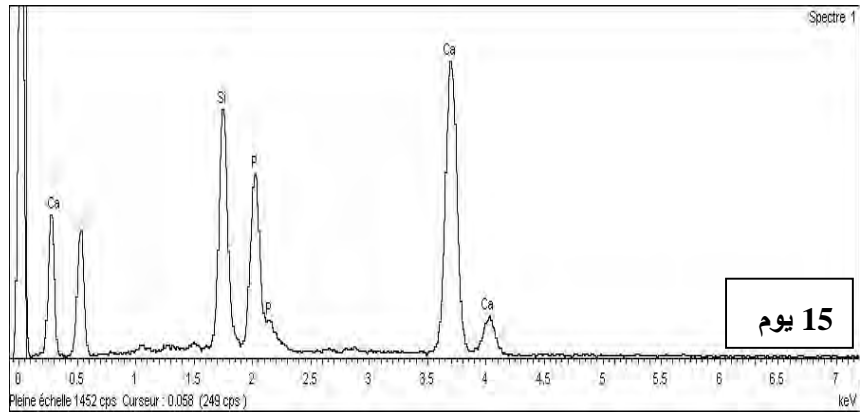
Elément	% Masse	% Atomique
Si K	33.20	39.65
P K	18.13	19.63
Ca K	48.67	40.72
Totaux	100.00	



Elément	% Masse	% Atomique
Si K	27.98	33.69
P K	22.32	24.37
Ca K	49.70	41.94
Totaux	100.00	



Elément	% Masse	% Atomique
Si K	21.71	26.62
P K	24.25	26.96
Ca K	54.04	46.42
Totaux	100.00	



الشكل 14-IV (ب). التحليل بواسطة EDS لعينات البولسطنيت من دون إضافة و الملبدة عند درجة الحرارة 1150°C بدلالة زمن الغمس في SBF.

2-1- دراسة تغير تركيز الأيونات Ca, P, Si بدلالة تغير زمن الغمس في SBF

يمثل الشكل 15-IV تغير تركيز العناصر Ca, P, Si بدلالة تغير زمن الغمس في SBF لعينات الولسطانيت من دون إضافة والمعالجة عند درجتي الحرارة 1050 و 1150°C. من خلال الشكل 15-IV يمكن أن نقسم التغير في تركيز العناصر Ca, P و Si داخل محلول SBF إلى مرحلتين أو قسمين، المرحلة الأولى ما بين 4 ساعات و 7 أيام من الغمس أما الثانية فهي ما بين 7 و 15 يوما من الغمس في محلول SBF.

- بالنسبة للتغير في تركيز Ca: نلاحظ خلال المرحلة الأولى من الغمس تزايد هذا الأخير مع زيادة زمن الغمس إلى 7 أيام، حيث يبلغ قيمته العظمى والمقدرة بحوالي 130 ppm بالنسبة للعينات الملبدة عند 1150°C في حين لم تتجاوز 106 ppm بالنسبة للعينات الملبدة عند 1050°C، أما في المرحلة الثانية ما بين 7 و 15 يوما فنلاحظ تناقص تركيز Ca بالنسبة للعينات المعالجة عند 1150°C، في المقابل نلاحظ استمرار تزايد تركيز Ca في المحلول دلالة على استمرار تحلل هذا الأخير من المادة إلى المحلول وذلك في العينات المعالجة عند 1050°C.

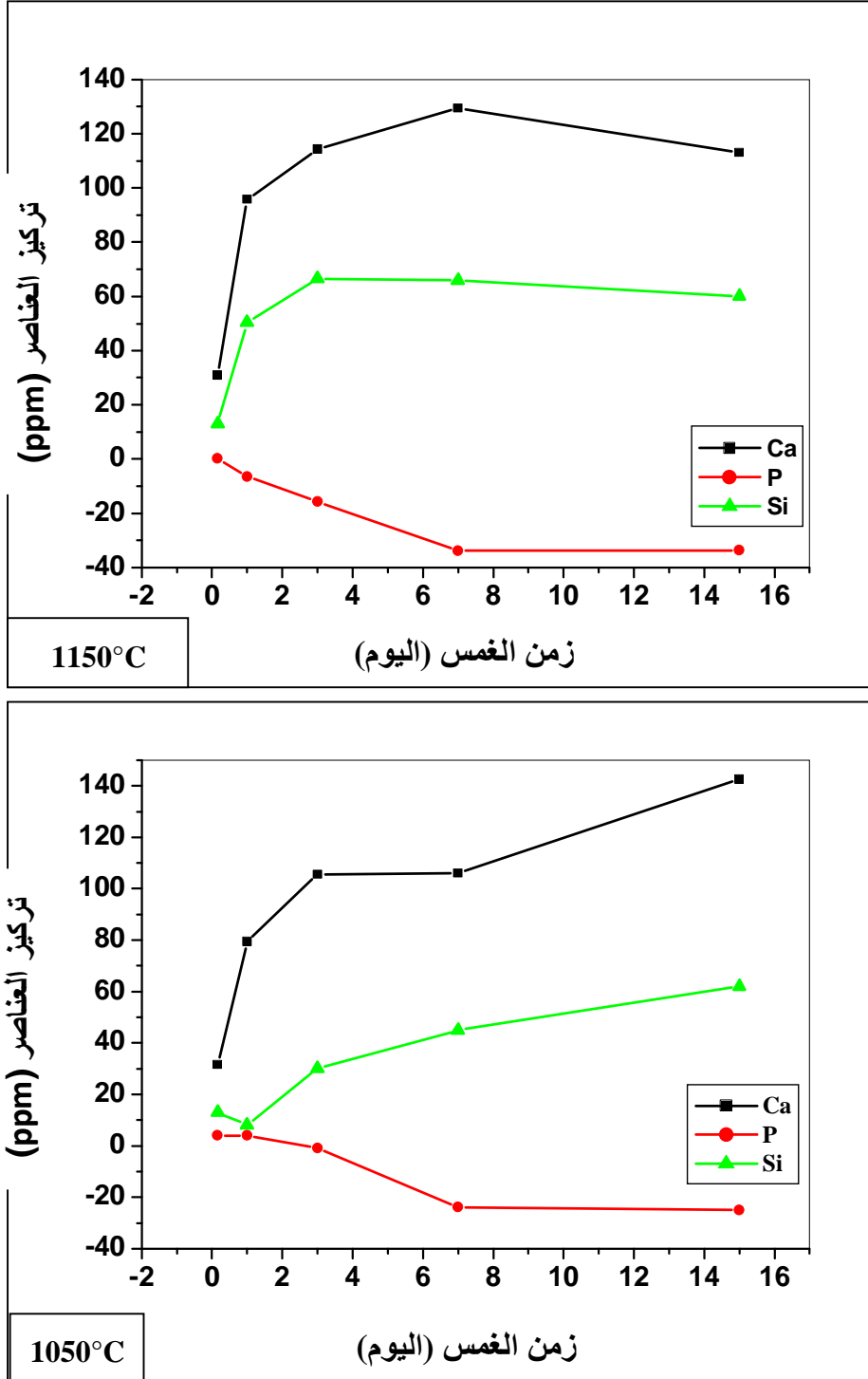
- بالنسبة للتغير في تركيز Si: نلاحظ خلال المرحلة المحصورة ما بين 4 ساعات و 3 أيام تزايد في التركيز مع زيادة زمن الغمس إلى 3 أيام (66.5 ppm)، بعدها يتناقص هذا التركيز بشكل طفيف إلى غاية بلوغ زمن الغمس 7 أيام إلى 15 يوما وذلك بالنسبة لمحلول SBF الذي يحتوي على العينات الملبدة عند 1150°C، في حين يبقى تركيز Si في تزايد مستمر ما بين 1 يوم و 15 يوما من الغمس حيث يبلغ القيمة 62 ppm بالنسبة للعينات المعالجة عند 1050°C.

- بالنسبة للتغير في تركيز P: تظهر نتائج التحليل تناقص سريع وكبير لهذا العنصر داخل محلول SBF بالنسبة للعينات الملبدة عند 1150°C، حيث يصل إلى حوالي 34 ppm بعد 7 أيام من الغمس وبعدها يبقى ثابتا إلى غاية نهاية زمن الغمس. نفس المنحى في التناقص نلاحظه بالنسبة للعينات الملبدة عند 1050°C والفرق الملاحظ هو عدم وجود تناقص في تركيز P ما بين 4 ساعات و يوم واحد من الغمس في SBF، كما أن التناقص الملاحظ ما بين 1 يوم و 7 أيام يكون بشكل بطيء وبقيمة لم تتجاوز 25ppm-، أما بإمتداد زمن الغمس ما بين 7 أيام و 15 يوما فنلاحظ ثباتا في تركيز P طوال مدة الغمس.

إن الزيادة في تركيز كل من Ca و Si سببها تحلل أيونات الكالسيوم والسيليكات من مركب الولسطانيت، في حين أن التناقص في تركيز P داخل المحلول يعود إلى تشكل كل من فوسفات-كالسيوم اللابلوري و الأباتيت المتبلور على سطح عينات الولسطانيت.

إن تشكيل المركب Ca-P يكون عن طريق إستهلاك أيونات Ca و P الموجودة في محلول SBF، فإذا كان منحى تركيز Ca متزايدا فهذا يدل على أن نسبة الأيونات المتحللة من الولسطانيت أكبر من تلك المستهلكة

لتشكيل الأباتيت، أما إذا كان هذا المنحى متناقصا فهذا يعني أن آلية تشكل الأباتيت غالبية على آلية تحلل
الولسطنيت. النتائج المحصل عليها تبين أن عينات الولسطنيت الملبدة عند 1150°C أظهرت تفاعلا أكبر
من عينات الولسطنيت الملبدة عند 1050°C عند غمسها في السائل الحيوي SBF .



الشكل 15-IV التغير في تركيز Ca ، P ، Si داخل محلول SBF لعينات الولسطنيت الملبدة عند 1050 و 1150°C بدلالة زمن الغمس

➤ ملخص حول النتائج

من خلال مقارنة النتائج المحصل عليها بعد الغمس في محلول SBF، يمكن القول أن لدرجة الحرارة تأثير واضح في النشاط الحيوي وتشكل الهيدروكسي-كاربونات-أباتيت على سطح العينات، وذلك من خلال التغيير في الطور المتشكل وكذلك الزيادة في كثافة العينات بزيادة درجة الحرارة.

- ان تشكل الهيدروكسي-كاربونات-اباتيت على سطح عينات α -ولسطنائيت يكون اسرع منه في عينات β -ولسطنائيت، حيث تظهر حبيبات الأباتيت اللابلوري بعد 4 ساعات من زمن الغمس بالنسبة لعينات α -ولسطنائيت في حين لا تظهر هذه الحبيبات على سطح عينات β -ولسطنائيت إلا بعد يوم واحد من الغمس.

- كما أظهرت النتائج أن تحلل Ca في عينات α -ولسطنائيت يكون أكبر منه في β -ولسطنائيت خلال الأيام الأولى من الغمس، وكما هو معروف فإن تشكل الأباتيت متعلق بنسبة تحلل عنصر Ca من المادة إلى المحلول، حيث أن العينات التي تطرح نسبة أكبر من أيونات Ca تشكل عدد أكبر من مجموعات Si-OH بالتبادل مع ايونات H_3O^+ الموجودة في محلول SBF وبسرعة تزيد من النشاط الأيوني للأباتيت [124]، و زيادة النشاط الأيوني تؤدي إلى تسريع تنوي وتخلق الأباتيت، وبمجرد أن تتشكل ذرات الأباتيت تكبر وتتمو تلقائيا من خلال استهلاك أيونات الكالسيوم والفوسفات من SBF، الشيء الذي ينتج عنه تناقص في تركيز كل من هذين العنصرين في المحلول كما توضحه نتائج التحليل بواسطة (ICP-OES).

وقد ذكر هانش (Hench) [74] بأن عملية تشكل HAp على سطح العينات المغموسة في محلول SBF تمر بخمس مراحل، كما أن السليكا المهذرت (hydrated silica) يمكن أن يشكل أماكن أو مواقع مفضلة لتنوي وتخلق الهيدروكسي-أباتيت على سطح الخزفيات الحيوية.

زيادة على ذلك فقد أظهر الباحث كوكيبو و زملاؤه (Kokubo et al) [20] أن تشكل الهيدروكسي-اباتيت مرتبط وحساس بشكل كبير لتركيز ايونات OH^- في محلول SBF، والزيادة في pH المحلول تساعد على توضع HAp على سطح عينات الخزفيات الزجاجية (AW).

2- تأثير نسبة إضافة B_2O_3 في تشكل الأباتيت على سطح الولسطانيت

لدراسة تأثير نسبة الإضافة في تشكل الأباتيت على سطح عينات الولسطانيت ذات نسب مختلفة من الإضافة (0.5، 3 و 5 %) والمعالجة عند 1050 و $1150^{\circ}C$ ، قمنا بغمس هذه الأخيرة لأزمنة مختلفة في محلول SBF، وفيما يلي نتائج التحليل لهذه العينات بواسطة طرق التحليل المتبعة في هذا البحث.

1-2- عند درجة الحرارة $1050^{\circ}C$

1-1-2- دراسة تغير البنية المجهرية للعينات بدلالة تغير زمن الغمس في SBF

1-1-1-2 التحليل باستعمال أشعة X (DRX)

يمثل الشكل 16-IV أطياف انعراج الأشعة السينية لعينات الولسطانيت ذات نسب مختلفة من

الإضافة B_2O_3 (0.5، 3، 5 %) والمليدة عند درجة الحرارة $1050^{\circ}C$ والمغموسة في السائل الحيوي SBF لأزمنة مختلفة.

بالنسبة للعينات المغموسة لمدة 3 أيام في السائل الحيوي نلاحظ أن كل خطوط الانعراج تابعة لطور β -ولسطانيت مهما كانت نسبة الإضافة، كما أن شدة هذه الخطوط تزداد مع زيادة نسبة الإضافة. في حين لا نلاحظ أي ظهور لخطوط الانعراج المميزة للأباتيت.

بعد 7 أيام من الغمس في SBF نلاحظ استمرار تناقص شدة الخطوط التابعة لـ β -ولسطانيت من جهة و ظهور الخطين المميزين لطور الهيدروكسي-كاربونات-أباتيت عند زاويتي الانعراج $2\theta=32^{\circ}$ و $2\theta=26^{\circ}$. ومع زيادة زمن الغمس إلى 15 يوماً تزداد شدة هذه الخطوط.

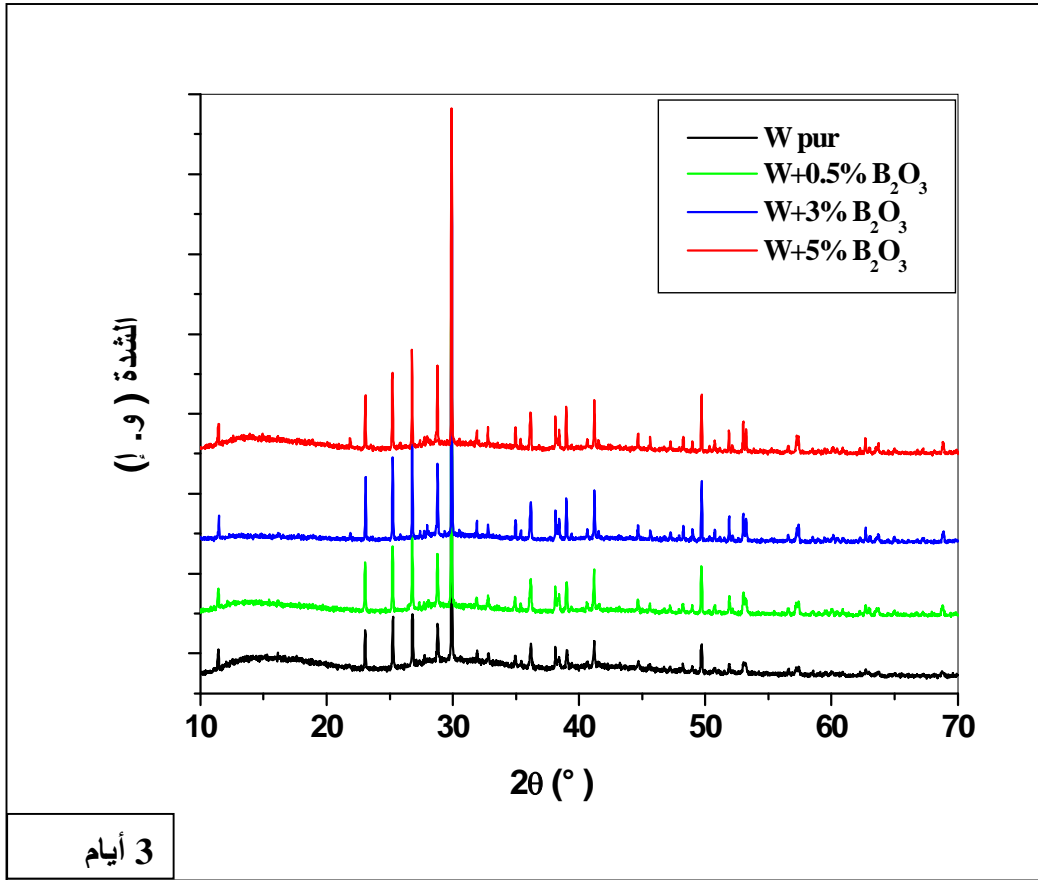
2-1-1-2 التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء IR

نتائج التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء والممثلة في الشكل 17-IV تؤكد نتائج التحليل

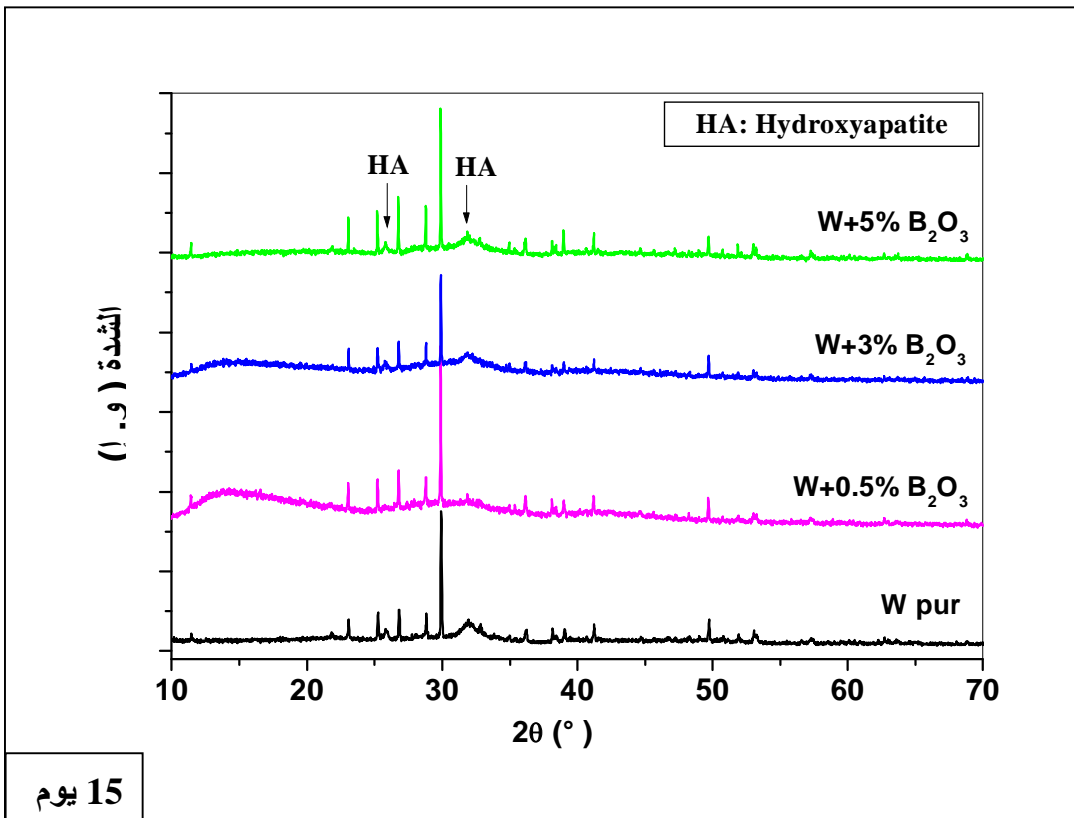
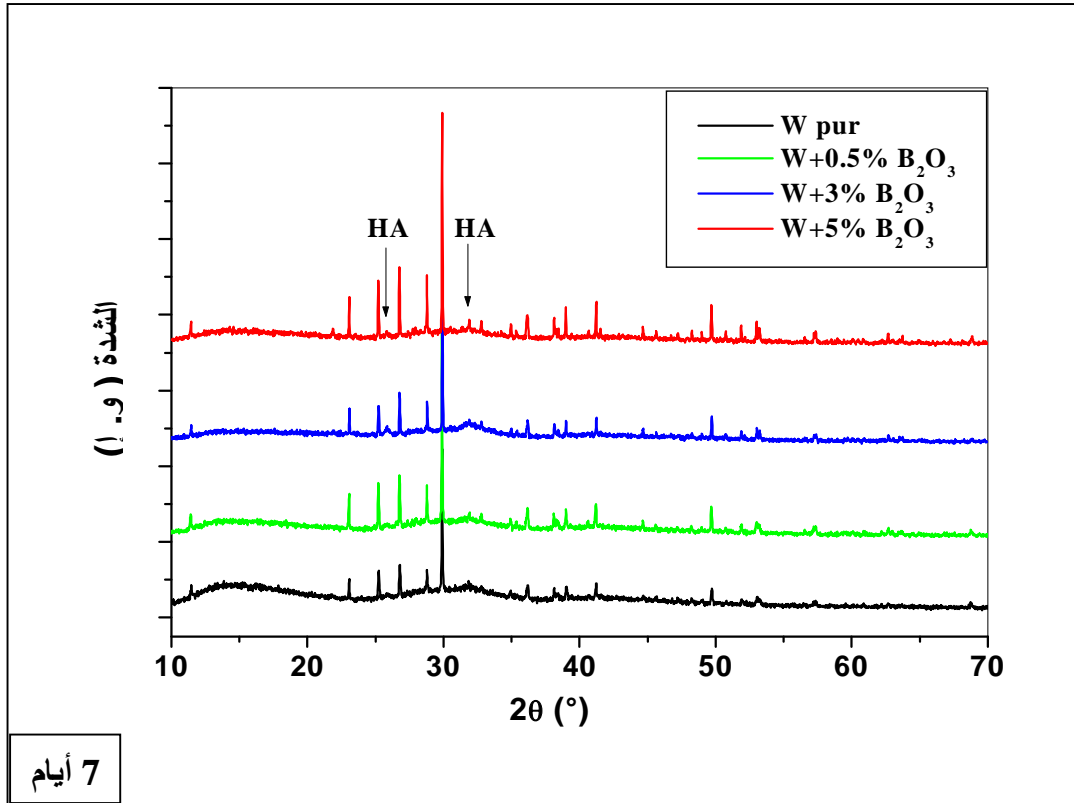
بواسطة DRX، حيث أن كل العينات (من دون إضافة وذات نسب مختلفة من الإضافة) أظهرت نشاطاً حيوياً من خلال تشكل الهيدروكسي-كاربونات-أباتيت على سطحها بعد غمسها في السائل الحيوي SBF لمدة 7 أيام وذلك من خلال ظهور أشرطة الإمتصاص المميزة لهذا الطور، والتي تزداد شدتها بوصول زمن الغمس إلى 15 يوماً. حيث نلاحظ زيادة في شدة شريط الإمتصاص المميز لـ OH^{-1} حول 3500 cm^{-1} ، وكذلك ظهور أشرطة الإمتصاص الخاصة بالفوسفات (الرابطه P-O) عند 566 cm^{-1} و 609 cm^{-1} ، وكذلك حول 1100 cm^{-1} . كما نلاحظ ظهور خط الإمتصاص المميز للرابطه P-O عند 469 cm^{-1} . بالإضافة إلى ذلك نلاحظ ظهور أشرطة الإمتصاص الخاصة بالكاربونات عند 1426 cm^{-1} و 1487 cm^{-1} زيادة على شريط الإمتصاص عند 796 cm^{-1} الشيء الذي يؤكد أن الأباتيت المتشكل على سطح كل العينات هو

هيدروكسي-كاربونات-أباتيت والذي يرمز له ب (HCA).

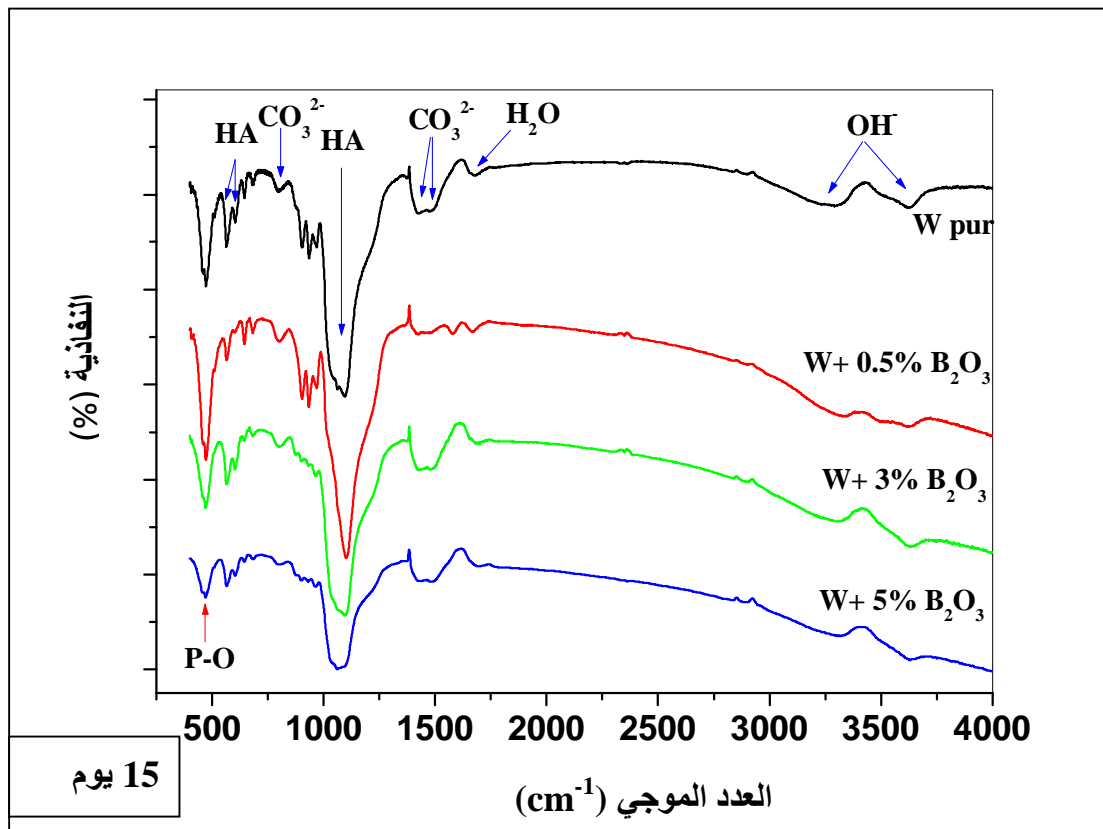
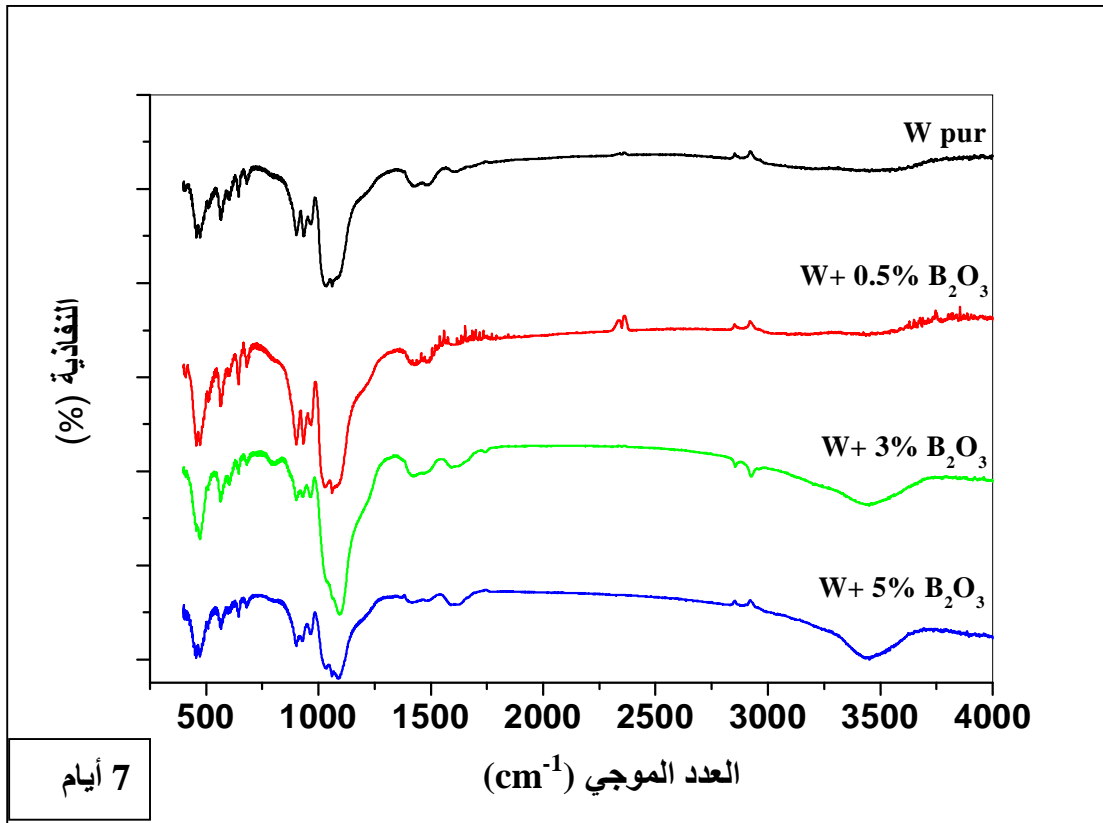
- ما يمكن ملاحظته كذلك، هو زيادة شدة الخطوط المميزة للهيدروكسي-كاربونات-أباتيت بزيادة نسبة الإضافة إلى 3 %، في حين تتناقص شدة هذه الخطوط بالنسبة للعينات ذات 5 % من B_2O_3 وهذا بالنسبة للعينات المغموسة في محلول SBF لمدة 7 و 15 يوما.



تابع للشكل 16-IV



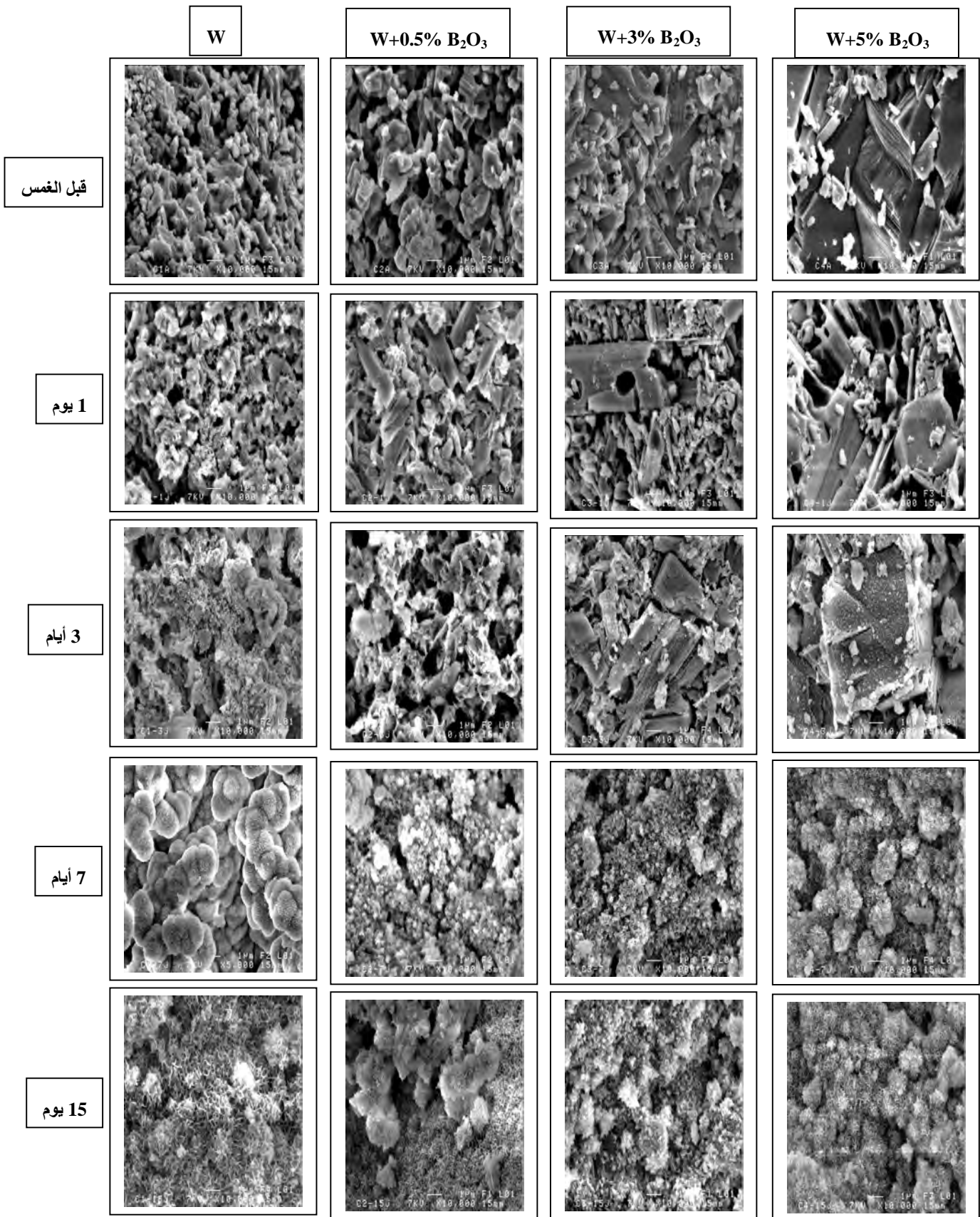
الشكل 16-IV مقارنة ما بين أطياف الانعراج للعينات ذات نسب مختلفة من الإضافة و المعالجة عند 1050°C و المغموسة في السائل الحيوي SBF لأزمنة مختلفة.



الشكل 17-IV أطياف الأشعة تحت الحمراء لعينات الولسطنيت ذات نسب مختلفة من الإضافة و المعالجة عند 1050°C والمغموسة في السائل الحيوي SBF لأزمنة مختلفة.

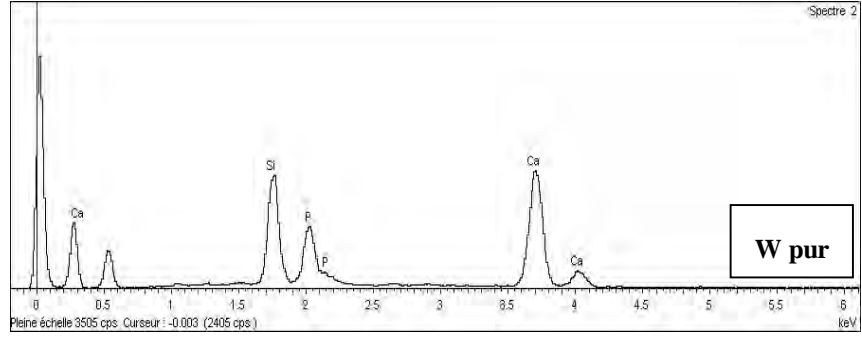
3-1-1-2 التحليل باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح (MEB)

من خلال صور المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) الممثلة في الشكل **IV-18-18**-(أ) نلاحظ تشكل وظهور طور جديد على سطح كل عينات الولسطنيت (من دون إضافة وذات نسب مختلفة من الإضافة) والمغموسة في السائل الحيوي SBF. حيث تظهر حبيبات متفرقة و ذات شكل كروي على سطح العينات المغموسة لمدة 3 أيام، ومع زيادة زمن الغمس إلى 7 أيام يستمر نمو هذه الحبيبات و تلاحمها إلى أن تشكل طبقة كثيفة ومتراصة من الأباتيت على سطح عينات الولسطنيت وداخل الفراغات الموجودة. أما بعد 15 يوما من الغمس في السائل الحيوي SBF تزداد طبقة الأباتيت المتشكلة كثافة وسمكا بالنسبة لمختلف العينات. وبحساب النسبة Ca/P من خلال نتائج التحليل بواسطة EDS والممثلة في الشكل **IV-18-18**-(ب) وجدنا أنها تتراوح ما بين 1.9 و 2.45 مع اختلاف نسبة الإضافة، وهذه النسبة أعلى من تلك الخاصة بالهيدروكسي-أباتيت، مما يؤكد تشكل الهيدروكسي-كاربونات-أباتيت على سطح العينات [121-123].

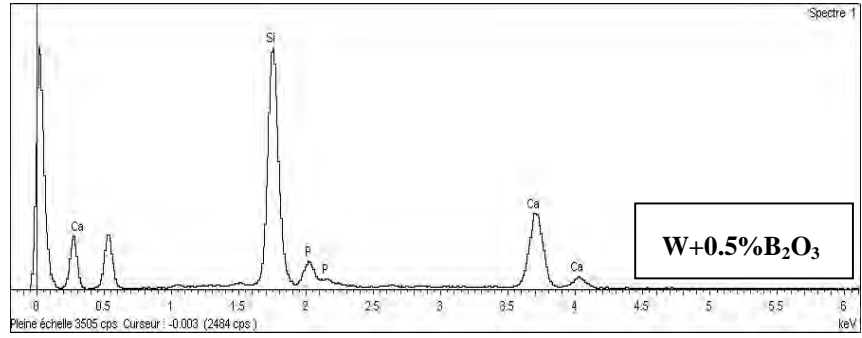


الشكل 18-IV (أ) البنية المجهرية لعينات الولسطنيت ذات نسب مختلفة من الإضافة و المعالجة عند درجة الحرارة 1050°C و المغموسة في SBF لأزمنة مختلفة.

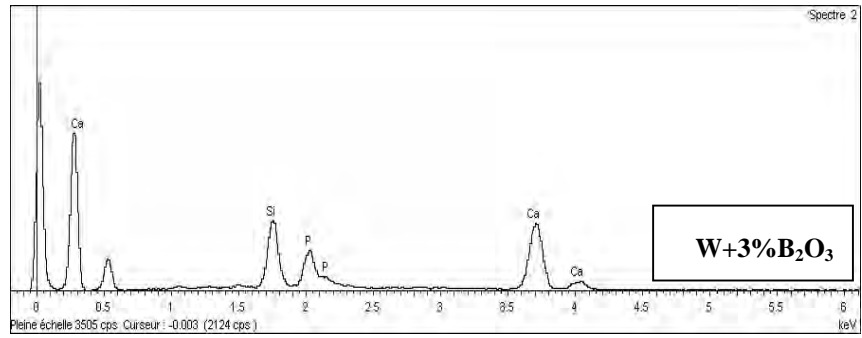
Elément	%Masse	%Atomique
Si K	5.82	31.03
P K	4.58	22.15
Ca K	12.53	46.82
Totaux	22.93	



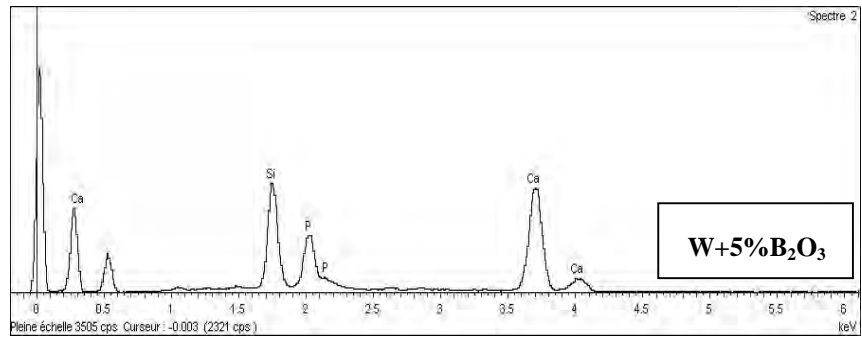
Elément	%Masse	%Atomique
Si K	12.60	59.13
P K	2.77	11.79
Ca K	8.84	29.07
Totaux	24.20	



Elément	%Masse	%Atomique
Si K	3.66	31.37
P K	3.04	23.62
Ca K	7.49	45.00
Totaux	14.18	



Elément	%Masse	%Atomique
Si K	6.01	31.75
P K	4.79	22.96
Ca K	12.23	45.29
Totaux	23.03	



الشكل 18-IV (ب). التحليل بواسطة EDS لعينات الولسطانيت ذات نسب إضافة مختلفة والمعالجة عند درجة الحرارة 1050°C والمغموسة في SBF لمدة 15 يوما.

2-1-2- دراسة تغير تركيز الأيونات Ca, P, Si بدلالة تغير زمن الغمس في SBF

يمثل الشكل 19-IV التغير في تركيز العناصر Ca، P و Si داخل محلول SBF الخاص بعينات

الولسطنائيت ذات نسب مختلفة من الإضافة والمعالجة عند درجة الحرارة 1050°C بدلالة تغير زمن الغمس. وتظهر النتائج تغيرا واضحا في تركيز هذه العناصر بالنسبة لمختلف العينات وذلك بنفس المنحى وبمقادير مختلفة، حيث نلاحظ تزايدا في تركيز كل من Ca و Si في حين يتناقص تركيز P مع زيادة زمن الغمس.

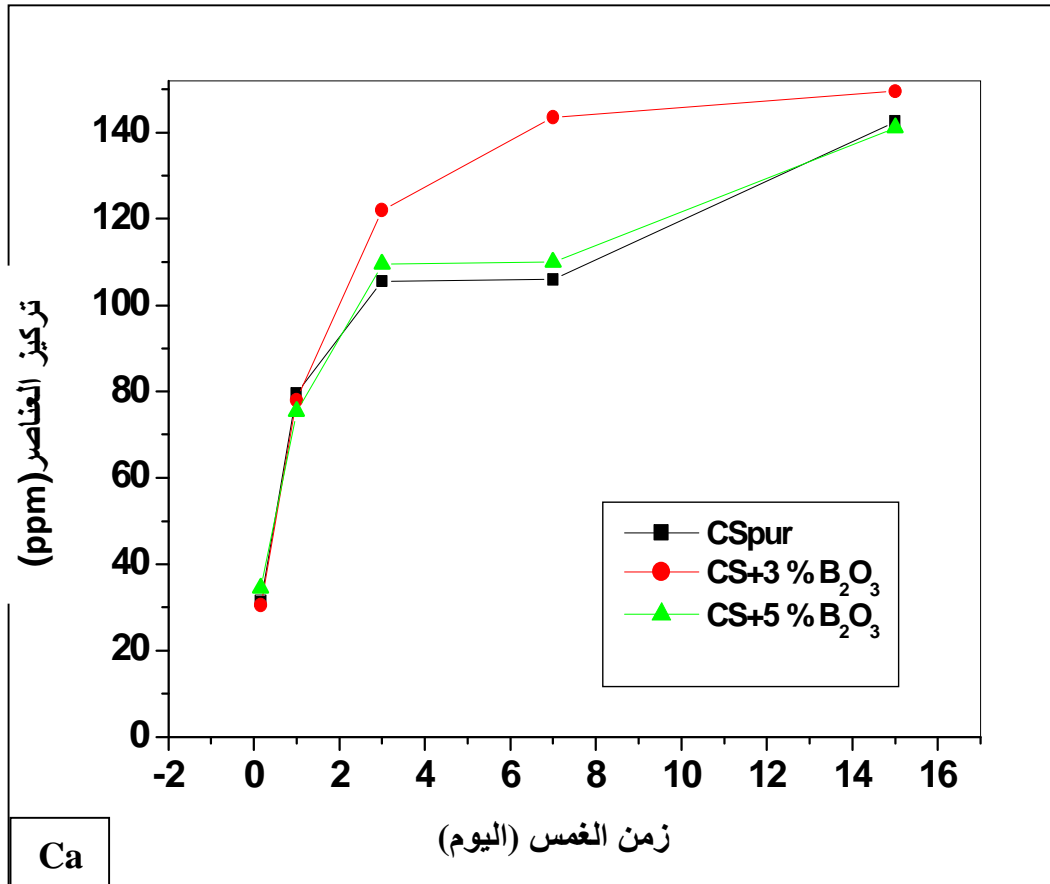
- التغير في تركيز Ca: بالنسبة للعينات من دون إضافة وذات 5 % من إضافة B₂O₃ نلاحظ تزايد تركيز هذا الأخير ما بين 4 ساعات و 3 أيام من زمن الغمس حيث يبلغ القيم 105 و 109 ppm على التوالي، في حين يستقر ما بين 3 و 7 أيام من زمن الغمس، وبعد هذه المدة نلاحظ تزايدا جديدا لتركيز Ca إلى نهاية زمن الغمس حيث تصل إلى القيمة 142 ppm. أما فيما يخص العينات التي تحتوي على نسبة 3 % من الإضافة، فنلاحظ تزايد تركيز Ca مع زيادة زمن الغمس إلى غاية 7 أيام حيث تبلغ قيمتها العظمى والمقدرة بحوالي 143 ppm، أين تبقى تقريبا ثابتة إلى غاية وصول زمن الغمس إلى 15 يوما.

إن الزيادة الكبيرة في تركيز Ca ما بين 4 ساعات و 3 أيام يعود إلى تحلل الكالسيوم من الولسطنائيت، أما ثبات هذه النسبة بالنسبة للعينات ذات 0 و 5 % من الإضافة ما بين 3 و 7 أيام فسيبها هو أن آلية تشكل الأباتيت تكون بنفس القيمة مقارنة مع آلية تحلل Ca، وتناقص شدتها بالنسبة للعينات ذات 3 % من الإضافة فيعود سببه إلى أن آلية التحلل تكون غالبية على آلية تشكل الأباتيت والتي تتعادل بعد بلوغ زمن الغمس 15 يوما. هذه النتائج توافق نتائج التحليل بواسطة FTIR الذي يظهر زيادة في شدة الخطوط المميزة للأباتيت في العينات ذات 3 % من الإضافة وتناقصها في العينات ذات 5 % من الإضافة.

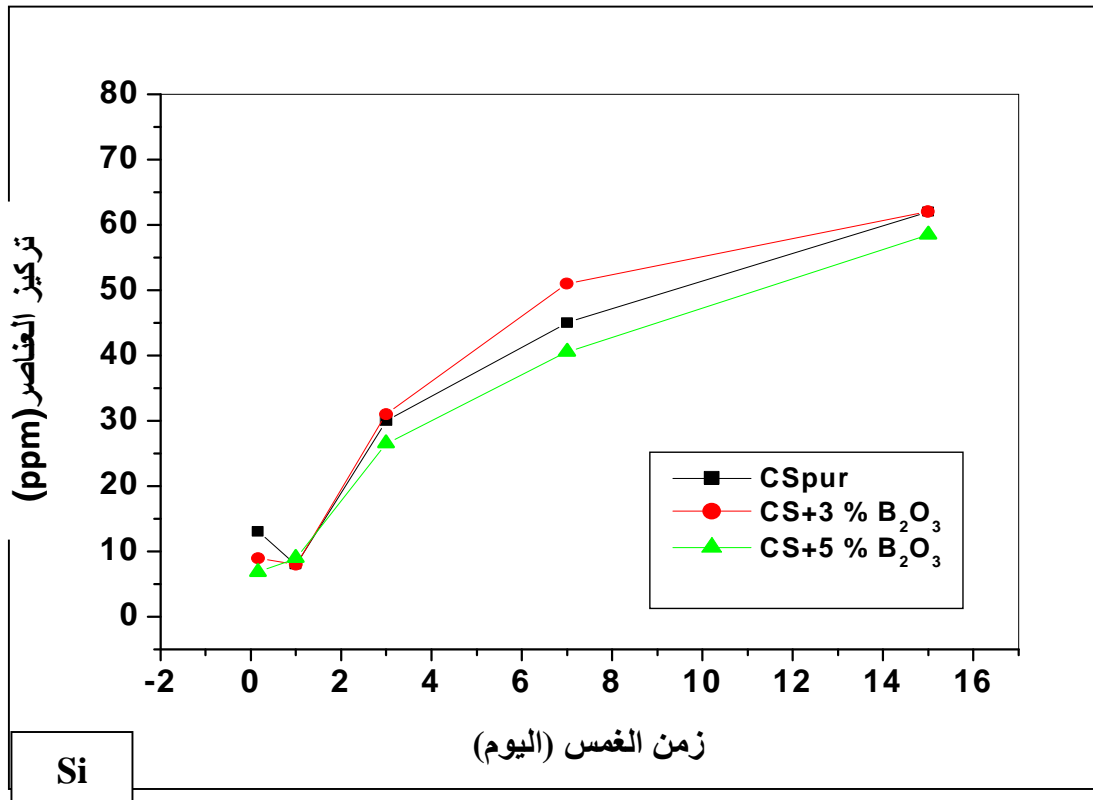
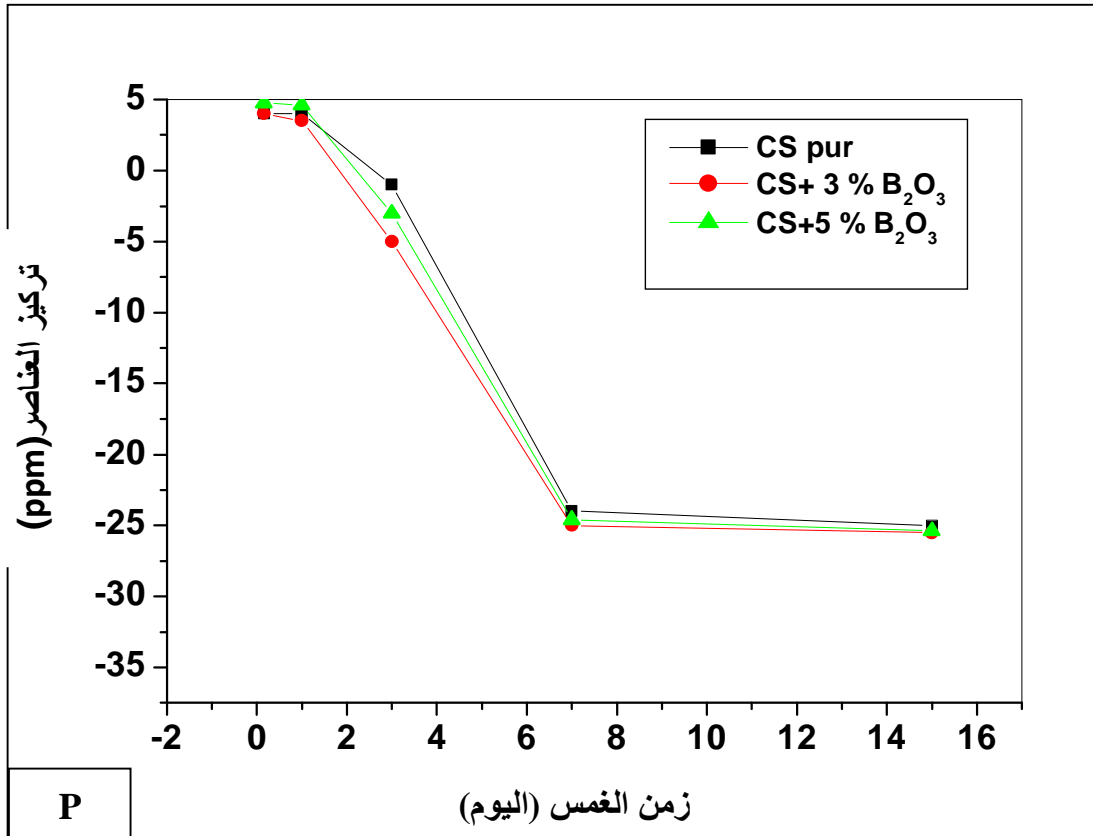
- التغير في تركيز P: مع تغير زمن الغمس ما بين 4 ساعات و 1 يوم نلاحظ تناقصا طفيفا جدا (لا يتجاوز 0.5 ppm) بالنسبة لكل العينات، و انطلاقا من ذلك والى غاية وصول زمن الغمس إلى 7 أيام نلاحظ تناقصا كبيرا ومعتبرا بالنسبة لمختلف العينات حيث ينخفض تركيز P من حوالي 4 إلى 25 ppm - ، بعد ذلك تبقى هذه القيمة ثابتة إلى نهاية زمن الغمس، كما يمكن أن نلاحظ بوضوح أن التناقص في العينات ذات نسب مختلفة من الإضافة يكون أكبر منه في العينات من دون إضافة. ويعود هذا التناقص إلى هجرة أيونات P من محلول SBF نحو سطح عينات الولسطنائيت المغموسة في هذا الأخير وذلك لتشكيل الأباتيت الكربوني (HCA).

- التغير في تركيز Si: نلاحظ تزايدا في تركيز هذا الأخير في محلول SBF مع زيادة زمن الغمس بالنسبة لمختلف العينات، كما نلاحظ ارتفاع نسبة التركيز بزيادة نسبة الإضافة إلى 3 % حيث قدرت ب 51 ppm مقارنة بالعينات من دون إضافة أين قدرت ب 45 ppm، في حين لم تتجاوز 41 ppm بالنسبة للعينات ذات

5 % من الإضافة بعد 7 أيام من الغمس. بوصول زمن الغمس إلى 15 يوما يبلغ تركيز Si القيمة 62 ppm بالنسبة للعينات من دون إضافة وذات 3 % من الإضافة في حين لا يتجاوز 58.5 ppm بالنسبة للعينات ذات 5 % من الإضافة، وهذا التزايد المستمر دلالة على تواصل تحلل أيونات Si من الولسطانيت.



تابع للشكل 19-IV



الشكل 19-IV التغير في تركيز Si و P ، Ca داخل محلول SBF لعينات الولسطانيت ذات نسب مختلفة من الإضافة والمليدة عند 1050°C بدلالة زمن الغمس.

2-2- عند درجة الحرارة 1150 C

1-2-2-1- دراسة تغير البنية المجهرية للعينات بدلالة تغير زمن الغمس في SBF

1-1-2-2- التحليل باستعمال أشعة X (DRX)

يمثل الشكل 20-IV أطياف انعراج الأشعة السينية لعينات الولسطنيت ذات نسب مختلفة من الإضافة B_2O_3 (0.5، 3، 5 %) والمعالجة عند درجة الحرارة $1150^{\circ}C$ بعد غمسها في السائل الحيوي SBF لأزمنة مختلفة.

بعد غمس مختلف العينات لمدة 3 أيام في السائل الحيوي نلاحظ أن كل خطوط الإنعراج تابعة لطور α -ولسطنيت مهما كانت نسبة الإضافة، كما أن شدة هذه الخطوط تكون في العينات ذات 5 % من الإضافة أعلى منها في العينات الأخرى. و خلال زمن الغمس هذا، لا نلاحظ أي ظهور لخطوط الإنعراج المميزة للأباتيت.

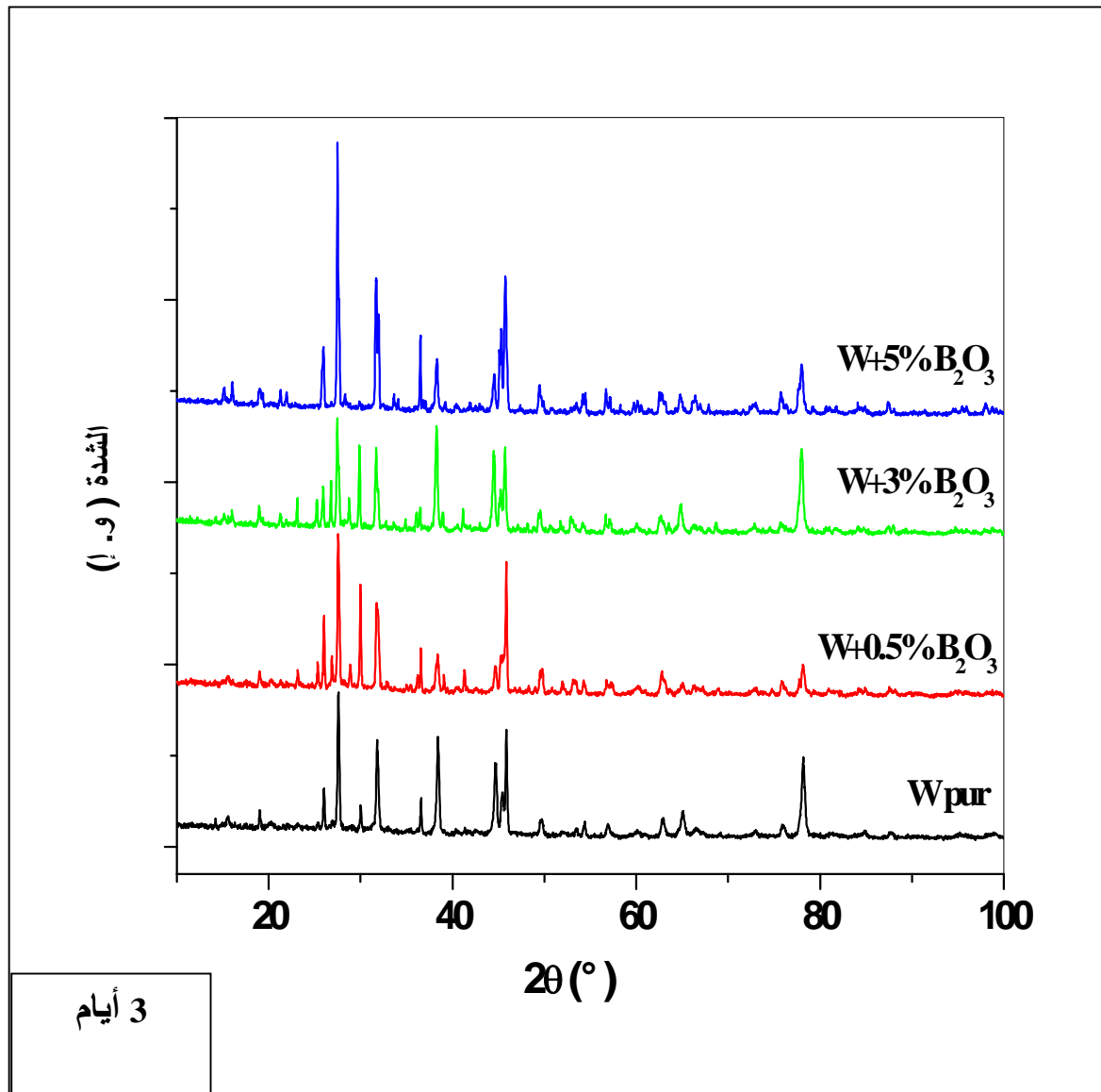
بعد 7 أيام من الغمس في المحلول الحيوي SBF نلاحظ تناقصا في شدة الخطوط التابعة لـ α -ولسطنيت من جهة و ظهور الخطين المميزين لطور الهيدروكسي-كاربونات-أباتيت عند زاويتي الانعراج $2\theta=32^{\circ}$ و $2\theta=26^{\circ}$ بالنسبة للعينات من دون اضافة وذات 0.5 و 3 % من الإضافة في حين نلاحظ تناقصا في شدة خطوط الإنعراج للعينات ذات 5 % من الإضافة دون أن تظهر الخطوط المميزة للهيدروكسي-كاربونات-أباتيت. مع زيادة زمن الغمس إلى 15 يوما تظهر الخطوط المميزة لطور الهيدروكسي-كاربونات-أباتيت بالنسبة لكل العينات، كما تكون شدتها أكبر من تلك الظاهرة عند غمس العينات لمدة 7 أيام. ترجع زيادة شدة الخطوط الظاهرة عند زاويتي الانعراج $2\theta=32^{\circ}$ و $2\theta=26^{\circ}$ إلى تبلور ونمو أكبر لطبقة الهيدروكسي-كاربونات-أباتيت بإستهلاك أيونات الكالسيوم والفوسفات من محلول SBF.

2-1-2-2- التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء IR

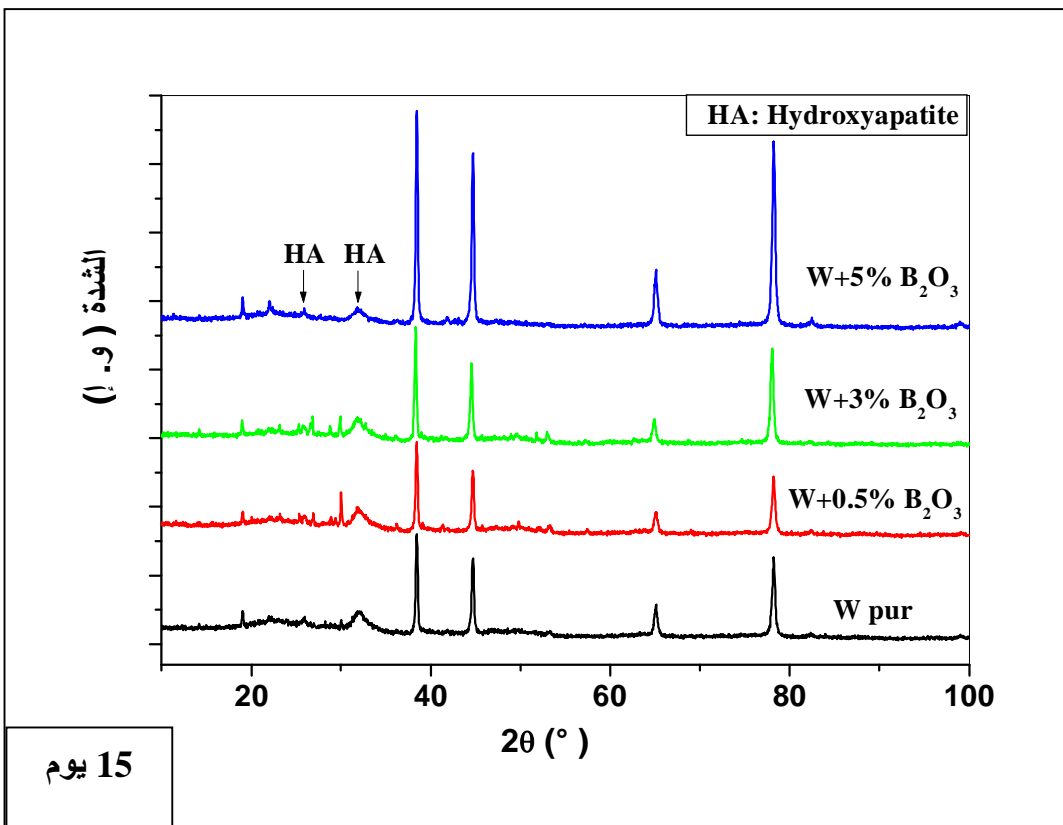
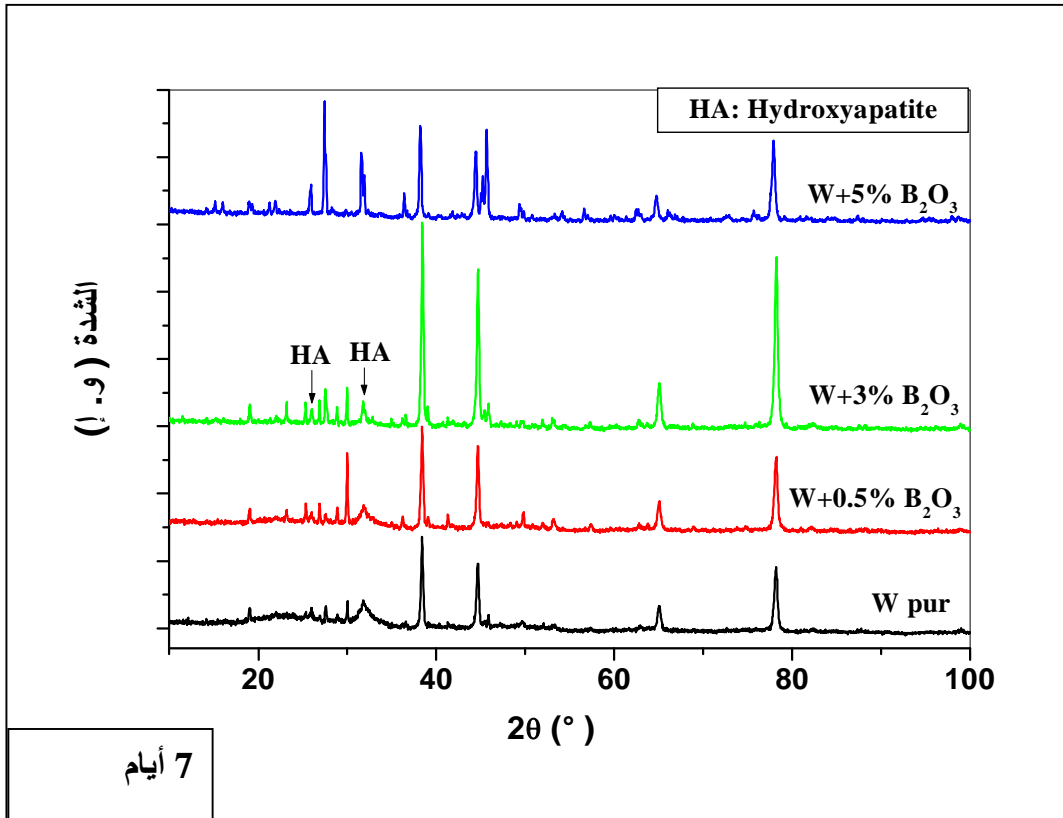
الشكل 21-IV يظهر نتائج التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء لمختلف العينات (من دون

إضافة وذات نسب مختلفة من الإضافة)، حيث أن كل العينات أظهرت نشاطا حيويا من خلال تشكل الهيدروكسي-كاربونات-أباتيت على سطحها بعد غمسها في السائل الحيوي SBF لمدة 7 أيام وذلك من خلال ظهور أشرطة الإمتصاص المميزة لهذا الطور، حيث نلاحظ ظهور شريط الإمتصاص المميز ل OH^{-1} حول 3500 cm^{-1} ، وكذلك ظهور أشرطة الإمتصاص الخاصة بالفوسفات (الرابطه P-O) عند 566 cm^{-1} و 609 cm^{-1} حول 1100 cm^{-1} ، بالإضافة إلى ذلك نلاحظ ظهور أشرطة الإمتصاص الخاصة بالكاربونات عند 1426 cm^{-1} و 1487 cm^{-1} وكذلك عند 794 cm^{-1} الشيء الذي يؤكد أن الأباتيت المتشكل على سطح كل العينات هو هيدروكسي-كاربونات-أباتيت (HCA)، كما أن أشرطة الإمتصاص هذه تكون

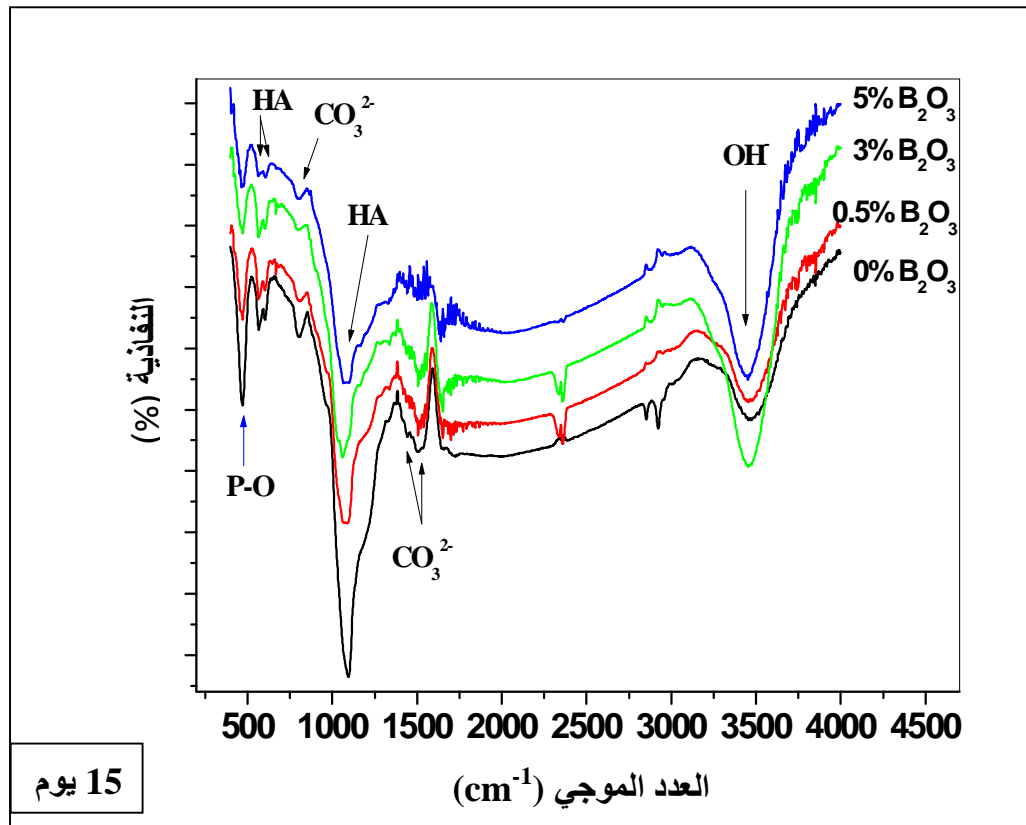
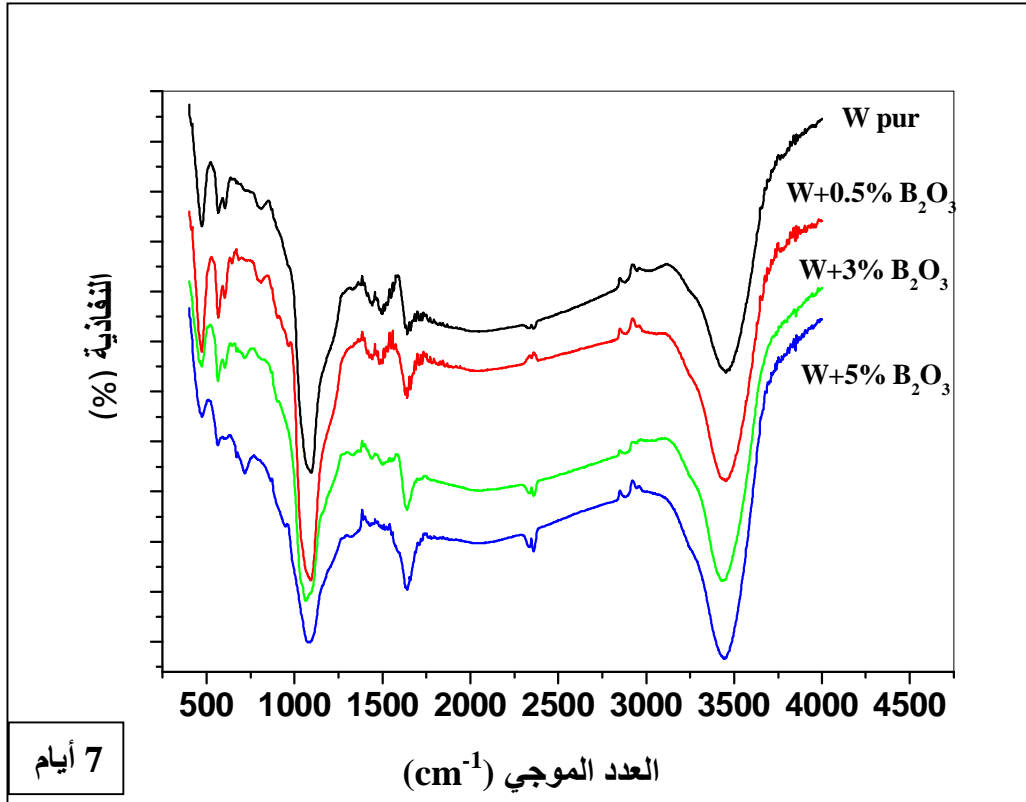
أقل شدة في العينات ذات 5 % من الإضافة مقارنة بالعينات الأخرى. و بوصول زمن الغمس إلى 15 يوما
تزداد شدة كل أشربة الإمتصاص بالنسبة لمختلف العينات.



تابع للشكل 20-IV



الشكل 20-IV مقارنة ما بين أطياف الانعراج للعينات ذات نسب مختلفة من الإضافة و المعالجة عند 1150°C و المغموسة في السائل الحيوي SBF لأزمنة مختلفة.

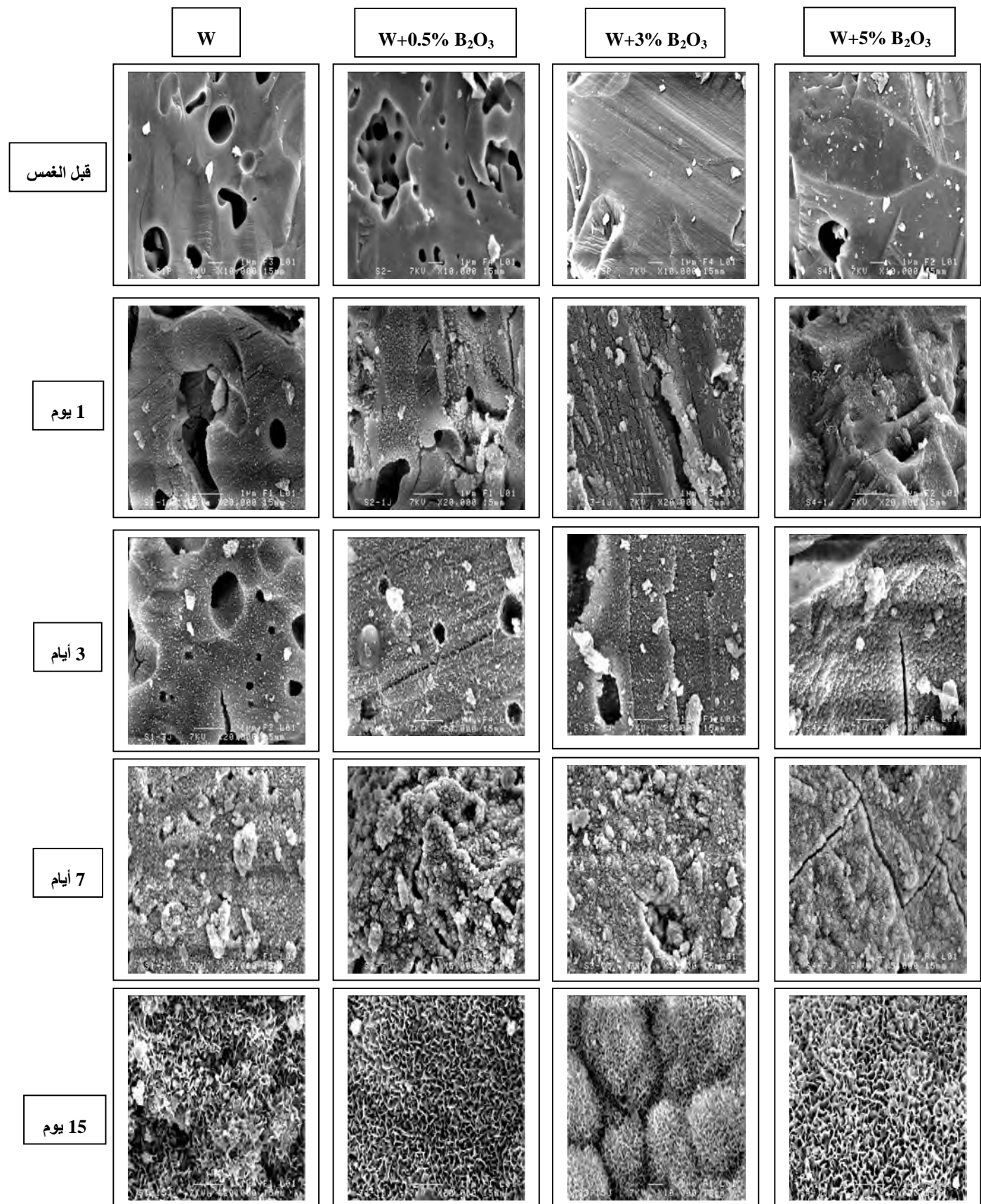


الشكل 21-IV أطياف الأشعة تحت الحمراء لعينات الولسطنيت ذات نسب مختلفة من الإضافة و المعالجة عند 1150°C والمغموسة في السائل الحيوي SBF لأزمنة مختلفة.

3-1-2-2 التحليل باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح (MEB)

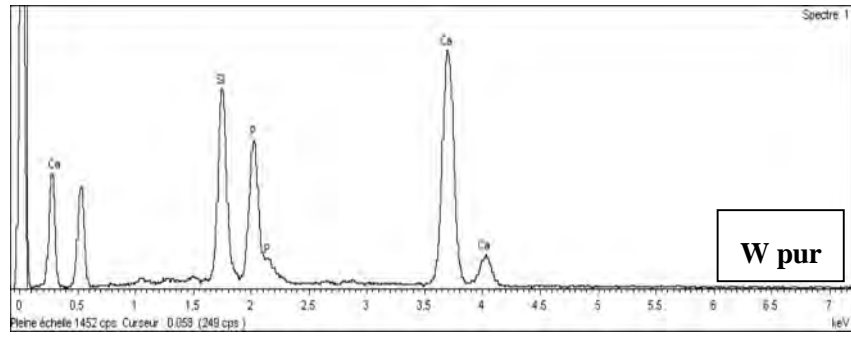
تحليل مختلف العينات المغموسة في المحلول الحيوي SBF لأزمنة مختلفة بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) ممثل في الشكل IV-22- (أ)، حيث نلاحظ ظهور طور جديد على سطح كل عينات الولسطنيت (من دون إضافة وذات نسب مختلفة من الإضافة) المغموسة في SBF. حيث تظهر حبيبات متفرقة و ذات حجم صغير جدا و شكل كروي على سطح العينات المغموسة لمدة 1 يوم، أما بعد 3 أيام من الغمس في المحلول الحيوي نلاحظ زيادة في حجم و عدد الحبيبات المتشكلة على سطوح العينات وداخل الفراغات. مع زيادة زمن الغمس إلى 7 أيام يستمر نمو هذه الحبيبات و تلاحمها إلى أن تشكل طبقة كثيفة و مترابطة من الأباتيت تغطي كل سطوح عينات الولسطنيت. و بوصول زمن الغمس إلى 15 يوما تزداد كثافة و سماكة طبقة الأباتيت المتشكلة. تظهر هذه النتائج أن إضافة B_2O_3 لا تؤثر سلبا على تشكل طور الهيدروكسي-أباتيت في الوقت الذي تزيد فيه من كثافة و صلابة عينات الولسطنيت عند درجات حرارة منخفضة.

بالنظر إلى نتائج التحليل الكمي بواسطة EDS (الشكل IV-22- (ب)) لعينات الولسطنيت من دون إضافة وذات نسب مختلفة من الإضافة و المغموسة في محلول SBF لمدة 15 يوما و بحساب النسبة Ca/P لمختلف العينات، وجدنا أنها تتراوح ما بين 1.71 و 1.84، و هذه النسبة متوافقة مع النسبة الخاصة بالهيدروكسي-أباتيت (1.37-1.87).

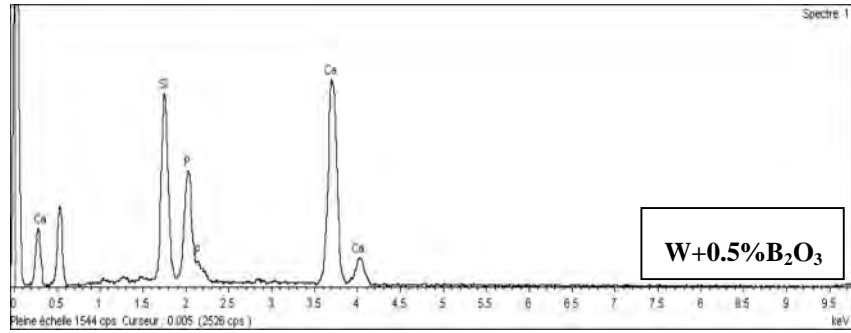


الشكل 22-IV (أ) البنية المجهرية لعينات الولسطنيت ذات نسب مختلفة من الإضافة و المعالجة عند درجة الحرارة 1150°C و المغموسة في SBF لأزمنة مختلفة.

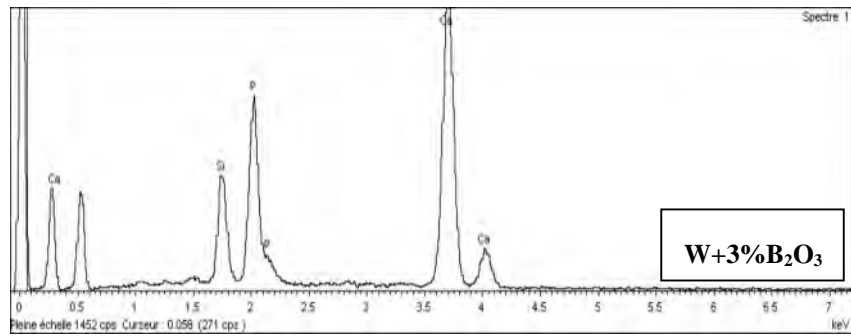
Elément	%Masse	% Atomique
Si K	21.71	26.62
P K	24.25	26.96
Ca K	54.04	46.42
Totaux	100.00	



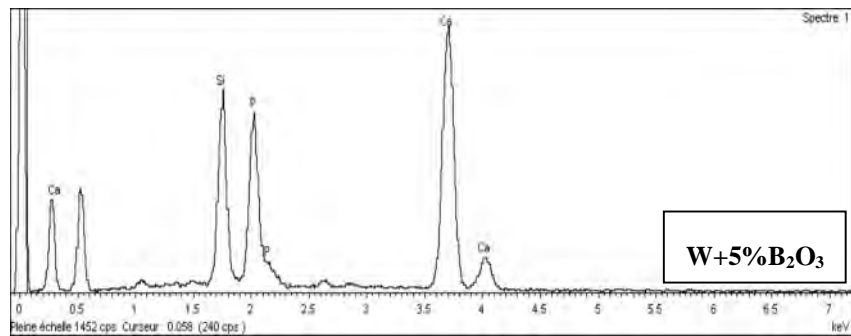
Elément	%Masse	% Atomique
Si K	23.24	28.45
P K	22.66	25.15
Ca K	54.09	46.40
Totaux	100.00	



Elément	%Masse	% Atomique
Si K	11.90	15.02
P K	27.15	31.07
Ca K	60.95	53.91
Totaux	100.00	



Elément	%Masse	% Atomique
Si K	19.67	24.25
P K	24.99	27.93
Ca K	55.34	47.81
Totaux	100.00	



الشكل 22-IV (ب). التحليل بواسطة EDS لعينات الالوسطانيت ذات نسب إضافة مختلفة والمعالجة عند درجة الحرارة 1150°C والمغموسة في SBF لمدة 15 يوما.

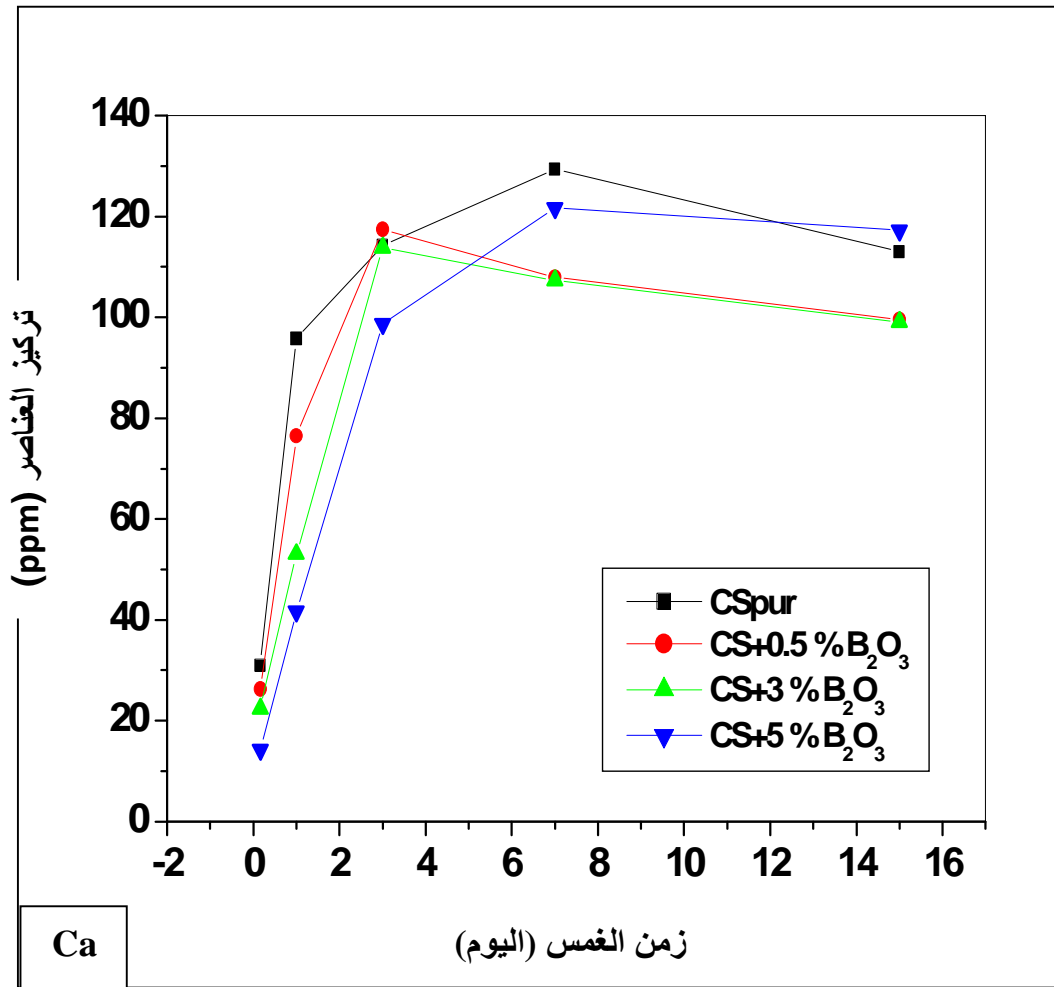
2-2-2- دراسة تغير تركيز الأيونات Ca, P, Si بدلالة تغير زمن الغمس في SBF

الشكل 23-IV يمثل التغير في تركيز العناصر Ca، P و Si داخل محلول SBF الخاص بعينات

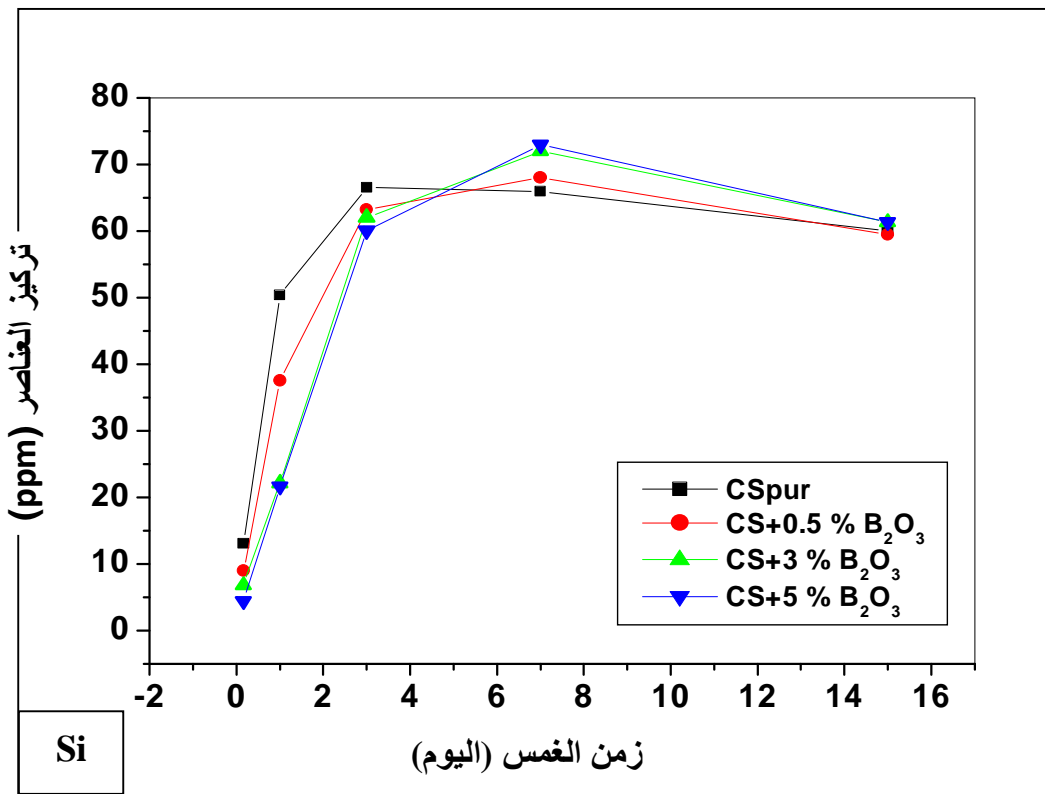
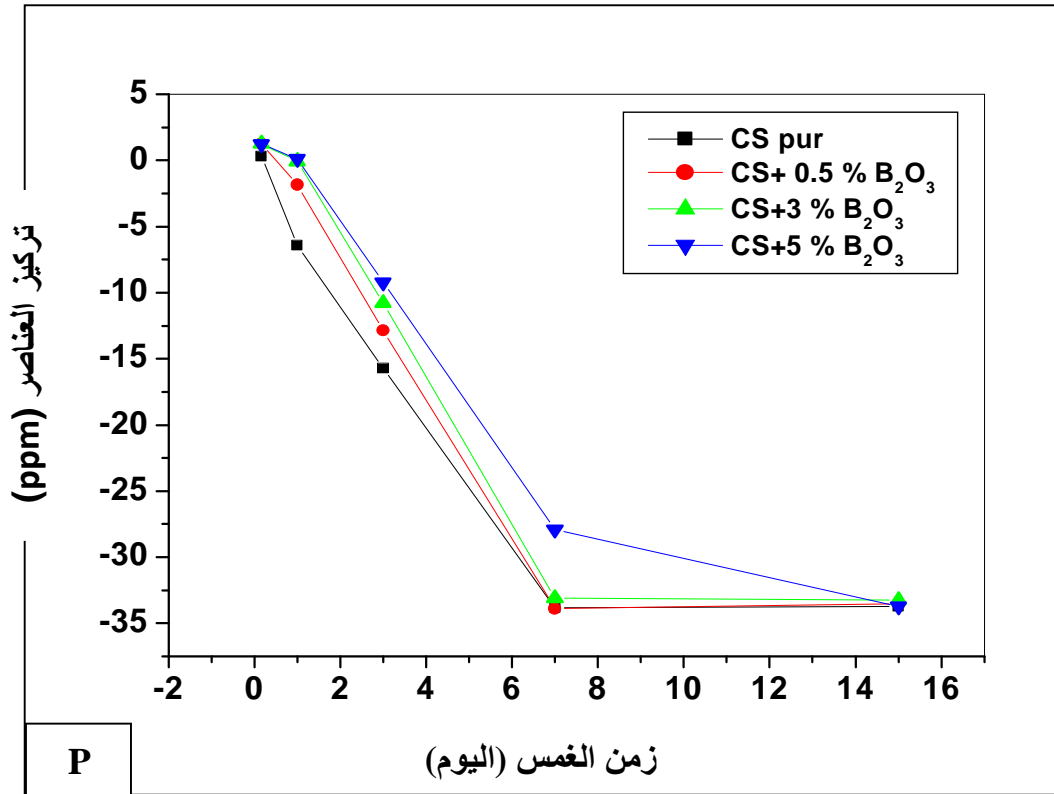
الولسطنائيت ذات نسب مختلفة من الإضافة والمعالجة عند درجة الحرارة 1150°C بدلالة تغير زمن الغمس. يمكن أن نلاحظ بوضوح تغير تركيز هذه العناصر بالنسبة لمختلف العينات وذلك بنفس المنحى وبمقادير مختلفة، حيث يتزايد تركيز كل من Ca و Si في حين يتناقص تركيز P مع زيادة زمن الغمس. - التغير في تركيز Ca: نلاحظ خلال مرحلة الغمس المحصورة ما بين 4 ساعات و 3 أيام زيادة تركيز هذا الأخير في محلول SBF، لكن مقدار هذه الزيادة يقل بزيادة نسبة الإضافة، أما خلال المرحلة الممتدة ما بين 3 و 7 أيام نلاحظ تواصل الزيادة في تركيز Ca وبلوغه لقيمته العظمى في العينات من دون إضافة وذات 5 % من الإضافة حيث وصلت إلى حوالي 130 و 122 ppm على التوالي، في حين يبدأ التركيز في التناقص بالنسبة للعينات ذات 0.5 و 3 % من الإضافة. ويعود التزايد في تركيز Ca إلى تحلل أيونات هذا العنصر من الولسطنائيت إلى المحلول الحيوي. أما ما بين 7 و 15 يوم من الغمس نلاحظ بداية تناقص تركيز أيونات الكالسيوم مع زيادة زمن الغمس حيث تنخفض بقيمة 17 ppm بالنسبة للمحلول الخاص بالعينات من دون إضافة في حين تنخفض بمقدار 5 ppm في محلول العينات ذات 5 % من الإضافة. وهذا الانخفاض سببه هجرة أيونات الكالسيوم من السائل الحيوي إلى سطح عينات الولسطنائيت المغموسة فيه، وهذا تزامنا مع آلية تشكل الأباتيت على سطح هذه الأخيرة. بالنسبة لمحاليل SBF الخاصة بالعينات ذات 0.5 و 3 % من الإضافة فنلاحظ أن تركيز Ca يبلغ قيمته العظمى عند 3 أيام من الغمس و المقدر ب 118 ppm ومع نهاية زمن الغمس يصل إلى 99 ppm.

من خلال هذه النتائج يمكن أن نلاحظ بوضوح أن آلية تشكل الأباتيت في العينات ذات 0.5 و 3 % من الإضافة تكون أسرع وأكثر منها في العينات من دون إضافة وذات 5 % من الإضافة. - التغير في تركيز P: نلاحظ من خلال النتائج، تناقص تركيز P مع زيادة زمن الغمس إلى غاية 7 أيام أين يصل إلى قيمته الدنيا (-33.5 ppm) في العينات من دون إضافة وذات 0.5 و 3 % من الإضافة، وفي المدة المحصورة ما بين 7 و 15 يوما من الغمس تبقى هذه القيمة ثابتة في كل العينات ما عدا العينات ذات 5 % من B₂O₃ حيث يتواصل تناقص التركيز فيها إلى غاية بلوغ زمن الغمس 15 يوما. كما أن مقدار هذا التناقص يتغير مع تغير نسبة الإضافة في العينات المغموسة، حيث يقل مقدار التناقص مع زيادة نسبة الإضافة B₂O₃. ويعود هذا التناقص إلى هجرة أيونات P من محلول SBF نحو سطح عينات الولسطنائيت المغموسة في هذا الأخير وذلك لتشكيل الأباتيت. - التغير في تركيز Si: نلاحظ تزايدا في تركيز هذا الأخير مع زيادة زمن الغمس بالنسبة لمختلف العينات، حيث يبلغ قيمته العظمى و المقدر ب (67 ppm) بالنسبة للمحلول الخاص بالعينات من دون إضافة بعد 3

أيام من الغمس. و بإمتداد زمن الغمس ما بين 3 و 7 أيام، نلاحظ ثبات التركيز في العينات من دون إضافة وتواصل الزيادة في هذا التركيز بالنسبة للعينات ذات نسب مختلفة من الإضافة، زيادة على ذلك يمكن أن نلاحظ أن مقدار هذه الزيادة يرتفع بزيادة نسبة الإضافة حيث يسجل أعلى قيمة له في العينات ذات 5 % من الإضافة أين قدرت ب 73 ppm. خلال زمن الغمس المحصور ما بين 7 و 15 يوما ينخفض تركيز أيونات Si بحوالي 7 ppm في العينات من دون إضافة، في حين يتناقص في المحلول الذي يحوي العينات ذات 5 % من الإضافة بقيمة تقدر بحوالي 12 ppm.



تابع للشكل 23-IV



الشكل 23-IV التغير في تركيز Si و P ، Ca داخل محلول SBF لعينات الولسطانيت ذات نسب مختلفة من الإضافة والملبدة عند 1150°C بدلالة زمن الغمس.

➤ ملخص حول النتائج

بمقارنة نتائج التحليل بواسطة (ICP-OES) لعينات الولسطنيت المعالجة عند درجتي الحرارة 1050 °C و 1150 °C والتي تحتوي نسب مختلفة من الإضافة، نلاحظ أن إضافة نسبة 0.5 إلى 3 % من B_2O_3 تحسن وتزيد في النشاط الحيوي للولسطنيت سواء بالنسبة للطور β - ولسطنيت أو α - ولسطنيت في حين أن إضافة نسبة 5 % من هذه الإضافة ليس لها تأثير كبير على هذه العينات في المراحل الأولى من الغمس (ما بين 4 و 7 أيام)، حيث ارتفع تركيز عنصر Si في محلول SBF إلى أعلى قيمة له (62 ppm) بالنسبة للعينات ذات 3 % من الإضافة والمعالجة عند 1050 °C بسبب الإماهة (الهدرته) العالية، في حين انخفض إلى قيمة أقل في العينات ذات 5 % من الإضافة مقارنة بالعينات من دون إضافة. نفس الشيء يمكن ملاحظته بالنسبة للعينات المعالجة عند درجة الحرارة 1150 °C، حيث يرتفع تركيز Si مع زيادة نسبة الإضافة إلى أن يصل إلى حوالي 72 ppm بالنسبة للعينات ذات 3 % من الإضافة. كما يمكن أن نرى بوضوح أن نسبة تحلل Si للعينات المعالجة عند درجة الحرارة 1150 °C أكبر منها بالنسبة للعينات المعالجة عند 1050 °C.

يمكن القول بأن إضافة نسب مختلفة من B_2O_3 لعينات الولسطنيت تجعل نسبة الهدرته فيها عالية، والهدرته العالية تزيد من تركيز أيونات Ca المتحللة من المادة إلى المحلول الشيء الذي ينتج عنه مجموعات كثيرة من Si-OH والتي تعتبر مواقع مفضلة لتشكل الهيدروكسي-كاربونات-أباتيت على سطح العينات المغموسة في محلول SBF، كما تم تفسيره من طرف زهونغرو (Zhongru) وزملائه [72]. هذه النتائج تؤكد على التأثير الإيجابي لإضافة B_2O_3 في النشاط الحيوي لعينات الولسطنيت سواء المعالجة عند 1050 °C أو المعالجة عند 1150 °C.

3-IV تحضير وتلييد مركب الديكالمسيوم سيليكات

1-3-IV دراسة تأثير درجة الحرارة في تبلور مركب الديكالمسيوم سيليكات قبل الغمس في

السائل الحيوي SBF

1- تأثير درجة الحرارة

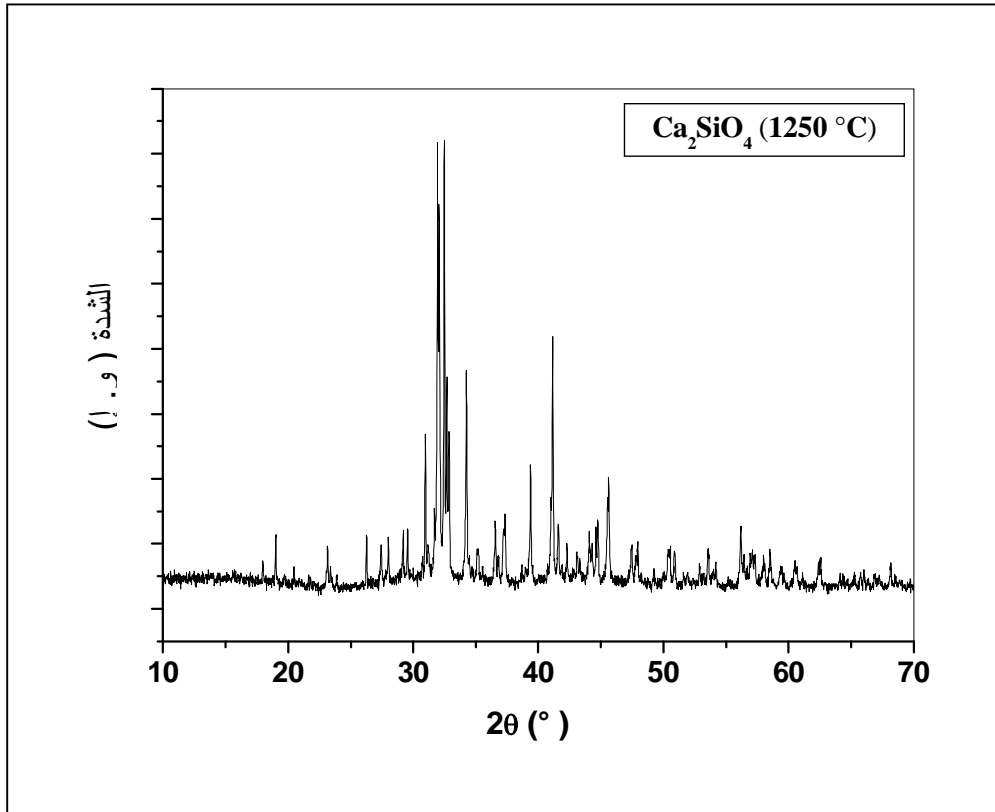
بعد تلييد العينات عند درجة الحرارة 1250°C ، عرضنا هذه الأخيرة للتحليل بواسطة انعراج

الأشعة X، حيث يمثل الشكل 24-IV طيف انعراج الأشعة السينية لهذه العينات.

يمكن أن نلاحظ بوضوح ظهور خطوط الإنعراج المميزة لمركب الديكالمسيوم سيليكات ($\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$)،

وهذه النتائج متوافقة مع ما تحصل عليه الباحثون الآخرون ونذكر على سبيل المثال: Zhongru Gou

وزملاؤه [72].



الشكل 24-IV طيف انعراج الأشعة السينية لعينات الديكالمسيوم سيليكات المعالجة عند درجة الحرارة

1250°C .

IV-3-2 دراسة تأثير درجة الحرارة في تشكل الأباتيت على سطح الديكالسسيوم سيليكات بعد

الغمس في السائل الحيوي SBF

بعد تلييد العينات قمنا بسحقها تحضيراً لغمسها في المحلول الحيوي SBF لأزمنة مختلفة (4 ساعات و 15 يوماً) وذلك لدراسة النشاط الحيوي لمركب الديكالسسيوم سيليكات ومدى تفاعله مع المحلول الحيوي من خلال تشكل الأباتيت على سطح العينات. ولدراسة التغيرات الحاصلة على سطح العينات المغموسة قمنا بتعريضها للتحليل بواسطة الأشعة السينية (DRX) ، التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء (FTIR) و أخيراً التحليل بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح (MEB).

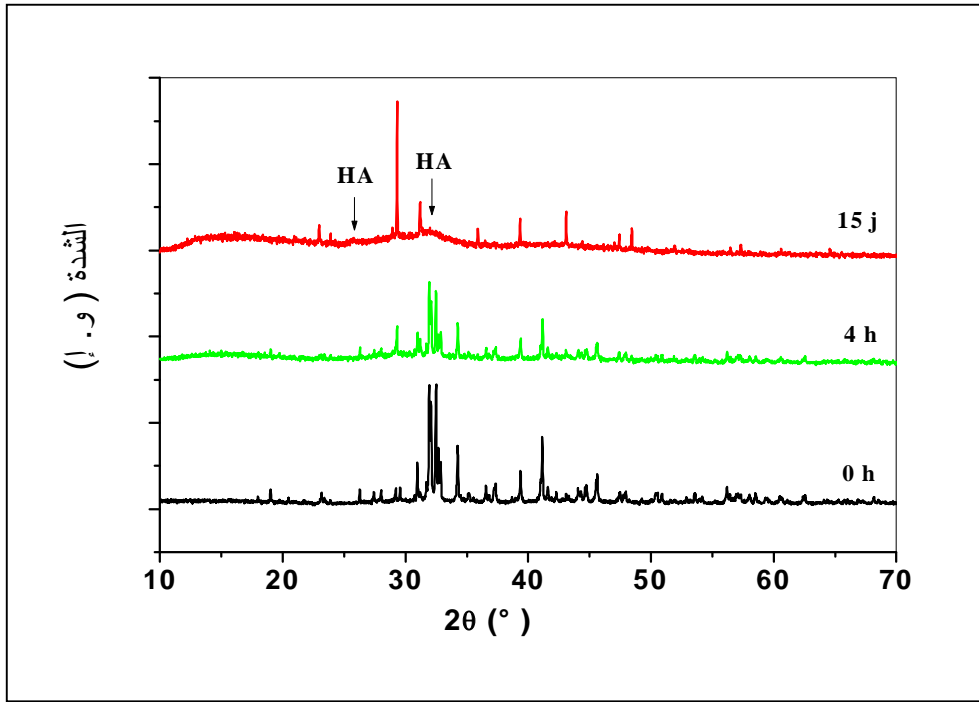
1- دراسة تغير البنية المجهرية للعينات بدلالة تغير زمن الغمس في SBF

1-1- التحليل باستعمال أشعة X (DRX)

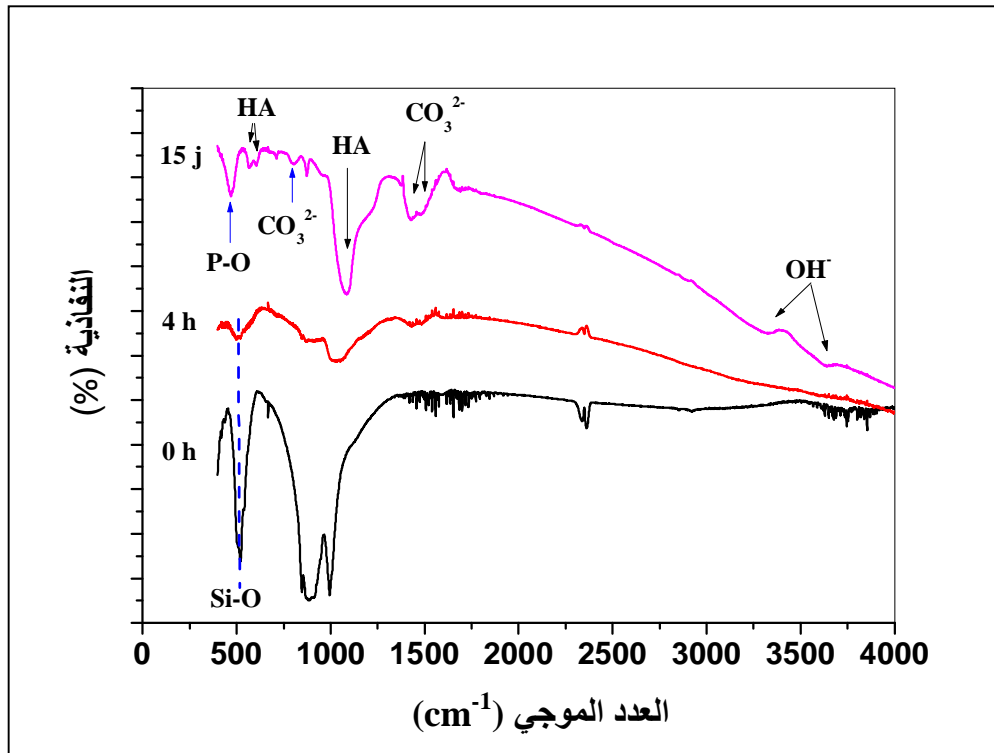
يمثل الشكل IV-25 أطياف انعراج الأشعة السينية لعينات الديكالسسيوم قبل وبعد الغمس في محلول SBF لأزمنة مختلفة. حيث نلاحظ بوضوح تناقص شدة الخطوط المميزة لمركب الديكالسسيوم سيليكات بعد 4 ساعات من الغمس، في حين تظهر الخطوط المميزة للهيدروكسي-أباتيت (HAp) في طيف إنعراج الأشعة السينية للعينات المغموسة لمدة 15 يوماً وذلك عند زاويتي الانعراج $2\theta = 26^\circ$ و $2\theta = 32^\circ$.

1-2- التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء IR

من خلال الشكل IV-26 الممثل لأطياف الأشعة تحت الحمراء، نلاحظ تناقص شدة شريط الإمتصاص الخاص بالسيليكات SiO_2 عند 513 cm^{-1} وكل الخطوط المميزة لمركب الديكالسسيوم سيليكات بعد أربع ساعات من الغمس في محلول SBF، وبوصول زمن الغمس إلى 15 يوماً نلاحظ ظهور أشربة امتصاص جديدة عند 569 و 606 cm^{-1} الممثلة للإهتزاز (ν_4) المميز للرابطة P-O، بالإضافة إلى أشربة الإمتصاص حول 1100 cm^{-1} و الممثلة للإهتزاز (ν_3) للرابطة P-O. ووفقاً للمرجع [115] فإن أشربة الإمتصاص الجديدة المذكورة سابقاً، كلها مميزة لبلورات الهيدروكسي-أباتيت HAp مما يؤكد تشكل هذا الأخير على سطح العينات المغموسة في محلول SBF. كما نلاحظ ظهور خط امتصاص عند 466 cm^{-1} المميز للرابطة P-O. أما بالنسبة لخطوط الإمتصاص الخاصة بمجموعة OH^- فيمكن ملاحظتها عند 3321 و 3627 cm^{-1} . زيادة على ذلك، نلاحظ ظهور خطوط الإمتصاص للرابطة C-O الخاصة ب CO_3^{2-} عند 1426 و 1487 cm^{-1} بالإضافة إلى شريط الإمتصاص عند 796 cm^{-1} مؤكدة أن الأباتيت المتشكل كربوني، والذي يعرف بإسم: الهيدروكسي-كاربونات-أباتيت (HCA).



الشكل 25-IV مقارنة ما بين أطياف الانعراج لعينات الديكالمسيوم سيليكات المعالجة عند درجة الحرارة 1250°C و المغموسة في السائل الحيوي SBF لأزمنة مختلفة.



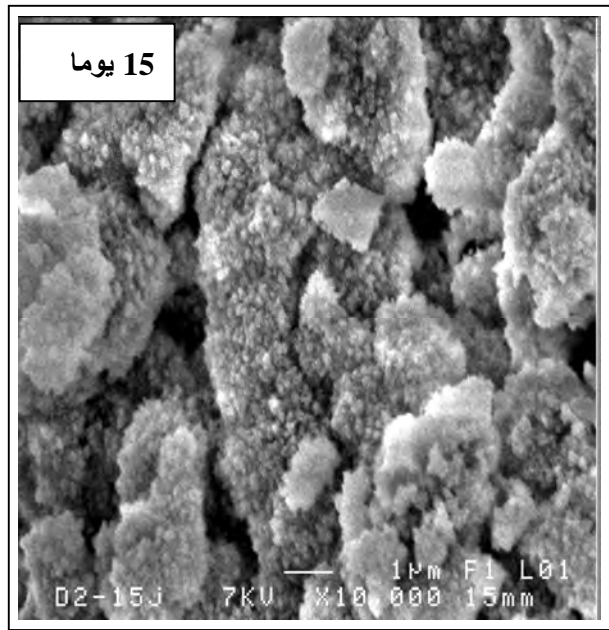
الشكل 26-IV أطياف الأشعة تحت الحمراء لعينات الديكالمسيوم سيليكات المعالجة عند 1250°C والمغموسة في السائل الحيوي SBF لأزمنة مختلفة.

3-1- التحليل باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح (MEB-EDS)

من خلال صور المجهر الإلكتروني الماسح MEB الظاهرة في الشكل 27-IV (أ)، وبالمقارنة بين سطح عينات الديكالمسيوم سيليكات قبل وبعد الغمس لمدة 4 ساعات، نلاحظ بداية ظهور حبيبات صغيرة الحجم وكروية الشكل منتشرة على سطح العينات والتي يحتمل أنها تعود إلى مركب الفوسفات-كالمسيوم اللابلوري، وبتمدد زمن الغمس إلى غاية 15 يوما نلاحظ تشكل طبقة كثيفة ومتراصة من الأباتيت بعد نمو الحبيبات الصغيرة وزيادة حجمها مع زيادة زمن الغمس. وبالرجوع إلى نتائج التحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية DRX والتحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء (FTIR)، يمكننا التأكيد على أن الطبقة الجديدة المتشكلة على سطح عينات الديكالمسيوم سيليكات بعد 15 يوما من الغمس في محلول SBF هي: الهيدروكسي-كاربونات-اباتيت (HCA).

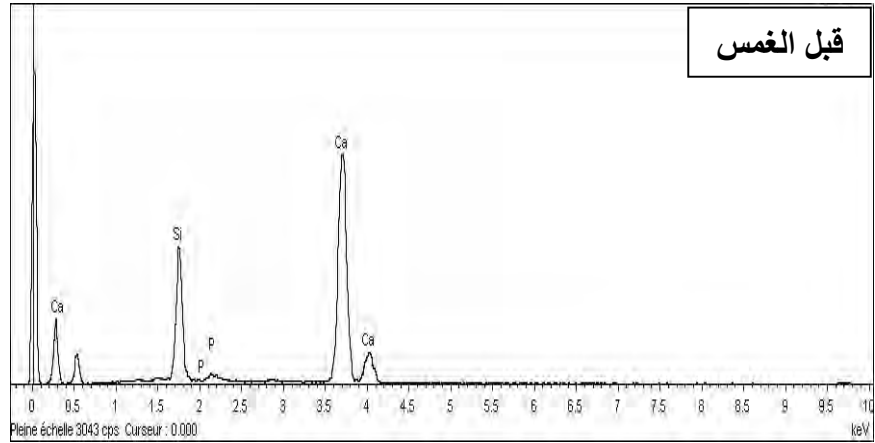
بالنظر إلى نتائج التحليل الكمي بواسطة EDS الممثلة في الشكل 27-IV (ب) لعينات الديكالمسيوم سيليكات المغموسة في محلول SBF لأزمنة مختلفة، وبمقارنة نتائج التحليل قبل وبعد الغمس لمدة 4 ساعات، نلاحظ ارتفاع نسبة كل من Si من 31 إلى 44 % و P من 0 إلى 6.2 % في حين انخفضت نسبة Ca من 69 إلى 49.7 %. ويعود انخفاض نسبة Ca إلى تحلل هذا الأخير من المادة إلى محلول SBF في حين يعود ارتفاع نسبة عنصر P إلى هجرة أيونات هذا الأخير من المحلول إلى سطح الديكالمسيوم سيليكات لتشكيل مركب الهيدروكسي-اباتيت، أما الزيادة الملاحظة في نسبة Si فتعود إلى تشكل طبقة من جال (gel) السيليس على سطح العينات المغموسة في المحلول بسبب تبادل الأيونات بين المادة والمحلول (SBF).

بوصول زمن الغمس إلى 15 يوما، نلاحظ انخفاض نسبة Si وزيادة نسبة P إلى حوالي 16.6 %، في حين تبقى نسبة Ca تقريبا ثابتة، مما يدل على تشكل طبقة من الأباتيت على سطح العينات المغموسة، وبحساب النسبة Ca/P وجدنا أنها تقدر بحوالي 2.9، و هذه النسبة هي أعلى من تلك الخاصة بالهيدروكسي-اباتيت (1.37-1.87) وهذا يؤكد نتائج التحليل بواسطة FTIR التي أثبتت أن الهيدروكسي-اباتيت المتشكل على سطح العينات يحتوي على الكربون والذي يعرف بإسم الهيدروكسي-كاربونات-اباتيت (HCA) [121]-[123].

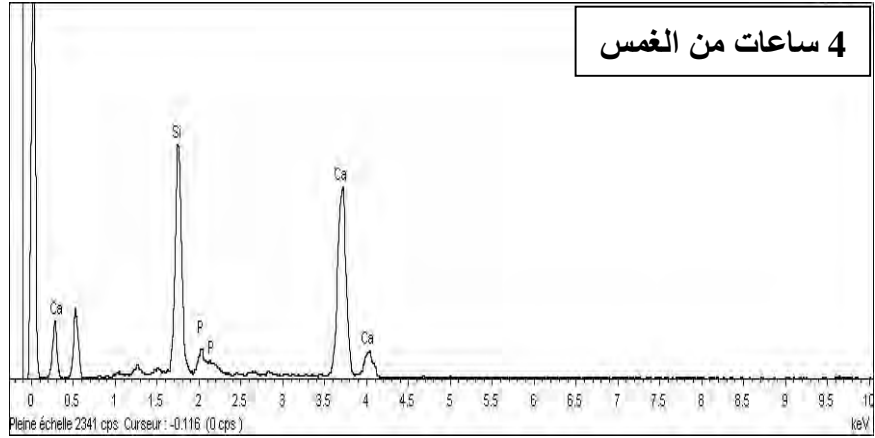


الشكل 27-IV (أ) البنية المجهرية لعينات الديكاليسيوم سيليكات المعالجة عند درجة الحرارة 1250°C والمغموسة في SBF لأزمنة مختلفة.

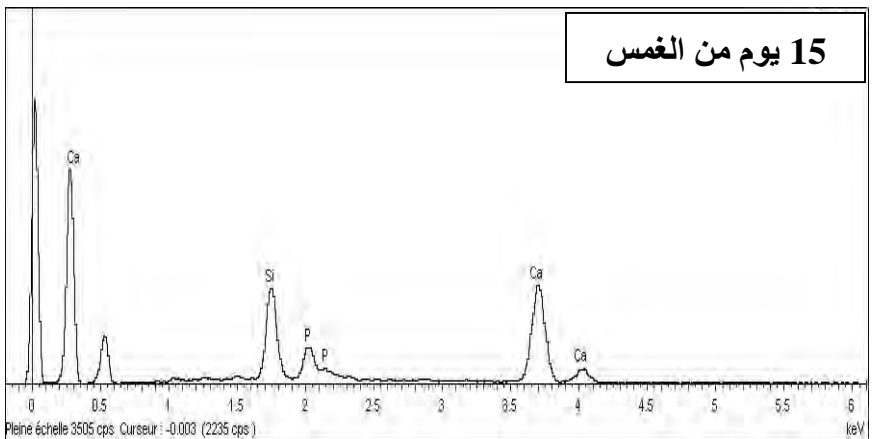
Elément	% Masse	% Atomique
Si K	24.08	31.17
P K	-0.17	-0.19
Ca K	76.09	69.02
Totaux	100.00	



Elément	% Masse	% Atomique
Si K	36.17	44.08
P K	5.64	6.23
Ca K	58.19	49.69
Totaux	100.00	



Elément	% Masse	% Atomique
Si K	4.14	34.04
P K	2.23	16.60
Ca K	8.56	49.36
Totaux	14.93	



الشكل 27-IV (ب) التحليل بواسطة EDS لعينات الديكالسسيوم سيليكات المعالجة عند درجة الحرارة 1250°C والمغموسة في SBF لأزمنة مختلفة.

الخلاصة

إن أهم ما يستخلص من هذا البحث هو تحضير كل من مركبي الولسطنيت ذو الصيغة الكيميائية $(CaSiO_3)$ ، والديكاليسيوم سيليكات ذو الصيغة الكيميائية (Ca_2SiO_4) انطلاقاً من أكسيد الكالسيوم المستخلص من كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ المتواجدة بكثرة في الجزائر، وأكسيد السيليسيوم (SiO_2) المخبري. حيث تم تحضير العينات بالكبس المباشر للمساحيق الناتجة عن عملية السحق لمدة 3 ساعات والمكسنة عند درجة الحرارة $710\text{ }^\circ\text{C}$ لمدة ساعتين، وتليبيدها عند درجتي الحرارة $1050\text{ }^\circ\text{C}$ و $1150\text{ }^\circ\text{C}$ لمدة ساعتين بالنسبة لعينات الولسطنيت من دون اضافة ومع نسب مختلفة من الإضافة (B_2O_3) ، أما عينات الديكاليسيوم سيليكات فقد تم تليبيدها عند درجة الحرارة $1250\text{ }^\circ\text{C}$ لمدة ساعتين. ولدراسة النشاط الحيوي للمركبات المحضرة، تم غمس العينات المختلفة في السائل الحيوي SBF لأزمنة مختلفة تتراوح ما بين 4 ساعات و 15 يوم.

قمنا بدراسة تأثير كل من درجة الحرارة و نسبة الإضافة في تبلور مركبي الولسطنيت والديكاليسيوم سيليكات قبل الغمس في السائل الحيوي وكذا تأثيرهما في تشكل الأباتيت على سطح عينات الولسطنيت والديكاليسيوم سيليكات بعد عملية الغمس. كما استعملت عدة تقنيات لدراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمركبات المحضرة، والمتمثلة في تقنية انبعاث البلازما الطيفي (ICP-OES)، التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء IR، المجهر الإلكتروني الماسح (MEB)، والتحليل باستعمال الأشعة X.

حيث بينت النتائج أن كل من درجة الحرارة والكثافة وإضافة أكسيد البور B_2O_3 لها تأثير كبير على النشاط الحيوي للمركبات المحضرة.

بالنسبة للولسطنيت، فقد بينت النتائج أن تغير درجة الحرارة ما بين $1050\text{ }^\circ\text{C}$ و $1150\text{ }^\circ\text{C}$ يؤدي إلى تغير طور الولسطنيت من β -ولسطنيت عند درجة الحرارة $1050\text{ }^\circ\text{C}$ إلى α -ولسطنيت عند $1150\text{ }^\circ\text{C}$ ، كما بينت النتائج إمكانية تشكل الهيدروكسي-كربونات-أباتيت على سطح عينات الولسطنيت، إضافة إلى ذلك فقد أظهرت النتائج أن تشكل الهيدروكسي-أباتيت على سطح عينات α -ولسطنيت يكون أسرع من تشكله على سطح عينات β -ولسطنيت. حيث يبدأ تشكل الهيدروكسي-كربونات-أباتيت بعد 4 ساعات من الغمس في السائل الحيوي بالنسبة لعينات α -ولسطنيت في حين يبدأ تشكله في عينات β -ولسطنيت بعد يوم من الغمس في السائل الحيوي. والسبب في هذا يعود إلى سرعة امهارة (هدرته) α -ولسطنيت مقارنة بطور β -ولسطنيت، حيث أن سرعة تحلل العناصر من المادة المغموسة إلى المحلول تؤدي إلى تشبع هذا الأخير مما يؤدي بدوره إلى توضع الهيدروكسي-أباتيت على سطح هذه العينات.

وقد أثبتت النتائج أن إضافة أكسيد البور B_2O_3 - الذي يعتبر من الأكاسيد النشطة حيوياً - بنسب مختلفة

(0.5% , 3% , 5%) تحسن من الخصائص الفيزيائية والكيميائية للولسطنيت كما تزيد في النشاط الحيوي لهذا المركب.

أما بالنسبة لمركب الديكاليسيوم سيليكات، فقد بينت النتائج المحصل عليها مدى النشاط الحيوي لهذا المركب كذلك، حيث بدأ تشكل الهيدروكسي-كاربونات- أباتيت بعد أربع ساعات من غمس العينات في السائل الحيوي . SBF

يمكن القول في الأخير، أن هناك العديد من العوامل المؤثرة في النشاط الحيوي لهذه المواد. ونتائج هذا العمل تؤكد أن كل من الولسطنيت من دون إضافة ومع نسب مختلفة من الإضافة وكذلك الديكاليسيوم سيليكات أظهرت نشاطا حيويا جيدا من خلال تشكل الهيدروكسي-أباتيت في محلول SBF، مما يؤهلها لأن تكون بدائل حيوية فعالة داخل جسم الكائن الحي.

المراجع

- [1] L. Ecravain, "Technique de l'Ingénieur", A 7290, p 1-23 (1986).
- [2] J. L. Chermant, "Les Céramiques Thermomécaniques", Presse du CNRS, p 20-40 (1989).
- [3] M. Chaupai, "Technique de l'Ingénieur", A. 2010, p 10-17 (1996).
- [4] A. Vatain, "Manuel et Sédimentologie", Ed. Thecnip, (1967).
- [5] Department of Metals and Materials Engineering. (1998). "Ceramics for Non-Ceramists: Body of Basic Knowledge for Materials Engineering Courses". The University of British Columbia. Vancouver. www.mmat.ubc.ca/other/courses/mmat382.
- [6] V. A. Dubok, "Powder Metallurgy and Metal Ceramics", Vol. 39, p. 381-391, (2000).
- [7] G. Aliprandi, "Matériaux Réfractaires et Céramiques Techniques", Ed. Septima, Paris (1996).
- [8] P. Ducheyne, G. W. Hastings, CRC metal and ceramic biomaterials, Vol. 1, ISBN 0-8493-6261-x, (1984).
- [9] J. F. Shackelford, MSF bioceramics applications of ceramic and glass materials in medicine, ISBN 0-87849-822-2, (1999).
- [10] H. Oonishi, H. Aoki, K. Sawai, Bioceramics, Vol. 1, ISBN 0-912791-82-9
- [11] MD. O'Donnell, SJ. Watts, RG. Hill, RV. Law, "The effect of phosphate content on the bioactivity of soda-lime-phosphosilicate glasses", J. Mater. Sci. Mater in Med, 20 (8), 1611-8, (2009).
- [12] T. Yamamuro, L. L. Hench, J. Wilson, CRC Handbook of bioactive ceramics, Vol II, ISBN 0-8493-3242-7, (1990).
- [13] D. Muster, Biomaterials hard tissue repair and replacement, ISBN 0-444-88350-9, (1992).
- [14] T. J. Kinnari, et al, Journal of Biomedical Materials Research Part A Published online 22 April 2008 in Wiley InterScience, (2007).
- [15] L. Hao, J. Lawrence, K. S. Chian, "Osteoblast cell adhesion on a laser modified zirconia based bioceramics", Journal of Materials Science : Materials in Medicine, Vol. 16, p. 719-726, (2005).
- [16] PN. De Aza, F. Guitian, S. De Aza, "Bioactivity of wollastonite ceramics : in vitro evaluation", Scr. Metall. Mater, Vol. 31, p. 1001-1005, (1994).
- [17] PN. De Aza, Z. Luklinska, MR. Anseau, F. Guitian, S. De Aza, "Reactivity of wollastonite-tricalcium phosphate Bioeutectic ceramic in human parotid saliva", Biomaterials, Vol. 21, p.

1735-1741, (2000).

- [18] L. L. Hench, J. M Polak, "Future Strategies for Tissue and Organ Replacement", p. 6-8 (2002).
- [19] X. Liu, C. Ding, P.K. Chu, "Mechanism of apatite formation on wollastonite coatings in simulated body fluids", *Biomaterials*, Vol. 25, p. 1755-1761, (2004).
- [20] T. Kokubo, H. Kushitani, S. Sakka, T. Kitsugi, T. Yamamuro, "Solution able to reproduction in vivo surface – structure changes in bioactive glass-ceramics A-w", *J. Biomed. Mater. Res*, Vol. 24, p. 721-734, (1990).
- [21] E. Saiz, M. Goldman, J.M. Gomez-Vega, A.P. Tomsia, G.W. Marshall, S.J. Marshall, "Elsevier Science Ltd", *Biomaterials*, Vol. 23, p. 3749–3756, (2002).
- [22] Y. G. Shi and G. L. Messing, *J. Am. Ceram. Soc.*, p 67-109, (1984).
- [23] R. S. Bouynton, "Chemistry and Technology of Lime and limestone", 1, (1966).
- [24] D. Kessler and W. Sligh, *U. S. Bull of Stond, Tech Paper*, 497 (1927).
(1950). ,69", *U. S. Bull. Mines*, p. 44 [25] S. Windes, "Physical Properties of Mine Rock
- [26] A. P. Watkinson and J. K. Brimacombe, "Metallurgical Transaction", p. 138-369, (1982).
- [27] W. W. Wendlandt, "Thermal Methods of Analysis, John Wiley & Sons", p. 16, (1974).
- [28] R. S. Foster, Research Report to the nat r lime, (1946).
- [29] Sous la direction de Paul Pascal, *Nouveau Traité e chimie Minérale*, p. 27, (1966).
- [30] A. Paul and A. Youssefi, *J. Mater. Sci.*, Vol. 3, p. 7, (1978).
- [31] T. Hayashi and H. Saito, *J. Mater. Sci.*, Vol. 15, p. 1971, (1980).
- [32] T. Kokubo and S. S. Sakka, *J. Mater. Sci.*, Vol. 21, p. 586, (1986).
- [33] K. A. Gutshisk, *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, Vol. 70, p. 873, (1991).
- [34] P. Williams. M. Sunderland and G. Briggs, *Ironmaking and Stelmaking*, Vol. 9, p. 150, (1982).
- [35] L. L. Wong and R. C. Bradt, *J. Am. Ceram. Bull.*, Vol. 69, p. 1184, (1990).
- [36] R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, Crc press, b-85, (1977).
- [37] J. H. Chesters, *Réfractaires Production and Properties*, Published by the Iron and Steel Institut, London, P. 262, (1973).
- [38] P. R. Johan and Amoan, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 75, P. 1333-37, (1992).
- [39] M. A. Hilmi, "Métallurgie", Ed. Angelot, egypte, P 100-300, (1977).
- [40] A. I. Jounne, "Frittage d'un Ensemble Phase Solide plus Phase Vitreuse cas des Faience, des Grés et des Porcelaines", *L'école Nsup. de ceram. Industrielle*, p. 57-79, (1991).

- [41] A. Ibinez and J. Mgondolez, *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, Vol. 69, p 238-54, (1992).
- [42] J. Peyssou, "Le Frittage", Institut de céramique française, France, p. 165, (1968).
- [43] M. Ernest. Levin, R. Carl, Robbins and F.Howard,McMurdie,"Phase Diagrams For Ceramists", Edited and Published by the Am.Ceram.Soc.INC,p.103 and 224, (1964).
- [44] A. peter, and S. Robinson, "Wollastonite A Versatile Functional Filler", *Paint and Coatings industry Magazine*, November, (2002).
- [45] Milan Vukovich. "Effect of wollastonite substitute in a semivitreous dinnerware body". *J Am ceram Sos*, Vol. 39, p. 323-329, (1956).
- [53.46] N. Shigeo Hayashi, K. Otsuka, Akiyama Kokada, T. Yno, "Preparation of diopside fine powders by spray pyrolysis and its sinterability", *J Ceram Sos Jpn*, Vol. 97, p. 742-6, (1989).
- [47] T. Kokubo, S. Ito, M. Shigematsu, S. Sakka, T. Yamamuro. "Fatigue and life time of bioactive glass-ceramic A-W containing Apatite and Wollastonite", *J Mater Sci*, Vol. 22, p.4067-4070. (1987).
- [48] Y. Abe,T. Kokubo,T. Yamanuro. "Apatite coating on ceramics, metals and polymers utilizing a biological process". *J Mater Sci Mater Med*, Vol. 1, p. 233-238, (1990).
- [49] X. Liu, C. Ding, Z.Wang, "apatite formation on the surface of plasma sprayed wollastonite coating immersed in simulated body fluids", *Biomaterials*, Vol. 22, p. 2007-2012, (2001).
- [50] A. Harabi, S. Chehlatt, " A preparation process of an interesting bioactive wollastonite, using native calcite and SiO₂", Patent, INAPI, No. 110208, Algeria, (2011).
- [51] A. Harabi and T. J. Davies, *Br. Ceram. Trans.J*, 94, p. 97-103, (1995).
- [52] L. L. Hench, R. J. Splinter, W. C. Allen and T. K. Greenlee, "Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials", *J. Biomed. Mater. Res. Symp*, 36, 117, (1971).
- [53] H. A. Örfjan and H. K. Kaj, "On the bioactivity of silicate glass", *J. Non-Cryst. Solids*, 129, 145, (1991).
- [54] H. W. Yan, K. Zhang, C. F. Blanford, L. F. Francis and A. Stein, "In vitro hydroxycarbonate apatite mineralization of CaO-SiO₂ sol-gel glasses with a three-dimensionally ordered macroporous structure", *Chem. Mater*, 13, 1374, (2001)
- [55] F. Branda, F. Arcobello-Varlese, A. Costantini and G. Luciani, "Effect of the substitution of M₂O₃(M=La, Y, In, Ga, Al) for CaO on the bioactivity of 2.5CaO.2SiO₂ glass, *Biomaterials*, 23, 711 (2002).
- [56] I. Izquierdo-Barba, A. J. Sanlinas and M. Vallet-Regi, "In vitro calcium phosphate formation on sol-gel glasses of the CaO-SiO₂ system", *J. Biomed. Mater. Res*, 47, 243, (1999).
- [57] T. Kokubo, "A/W Glass-ceramics : Processing and properties", In *An Introduction to*

- Bioceramics. Ed, L. L. Hench and J. Wilson, World Scientific, USA , PP. 75, (1993)
- [58] K. Ono, T. Yamamuro, T. Nakamura, Y. Kakutani and T. Kitsugi, "Apatite-wollastonite containing glass-ceramic-fibrin mixture as a bone defect filler", *J. Biomed. Mater. Res*, 22, 869,(1988).
- [59] T. Kokubo, "Surface chemistry of bioactive glass-ceramics", *J. Non-Cryst. Solids*, 120, 138, (1990).
- [60] S. B. Cho, F. Miyaji, T. Kokubo and T. Nakamura, "Induction of bioactivity of a non-bioactive glass-ceramic by a chemical treatment", *Biomaterials*, 18, 1479, (1997).
- [61] R. Z. Legeros, S. Lin, R. Rohanizadeh, D. Mijares, JP. Legeros, "Biphasic calcium phosphate bioceramics: preparation, properties and applications", *J. Mater. Sci. Mater Med*, 14, p. 201-9, (2003).
- [62] D. Lamy, A. C. Pierrc and R. B. Heimann, "Hydroxyapatite coatings with a bond coating of biomedical implants by plasma projection", *J. Mater. Res*, 11, 680, (1996).
- [63] X. Y. Liu, S. Y. Tao and C. X. Ding, "Bioactivity of plasma sprayed dicalcium silicate coatings", *Biomaterials*, 23, 963, (2002).
- [64] K. D. Smith, A. J. Majumdar and F. Ordway, "Re-examination of the polymorphism of dicalcium silicate", *J. Am. Ceram. Soc*, 44, 405, (1961).
- [65] S. N. Ghosh, P. B. Rao, A. K. Paul and K. Raina, "The chemistry of dicalcium silicate mineral", *J. Mater. Sci*, 14, 1554, (1979).
- [66] G. W. Groves, "Phase transformations in dicalcium silicate, *J. Mater. Sci*, 18, 1615, (1983).
- [67] C. J. Chan, W. M. Kriven and J. F. Young, "Physical stabilization of the β - γ transformation in dicalcium silicate", *J. Am. Ceram. Soc*, 75, 1621, (1992).
- [68] I. Nettekshp, J. L. Shull and W. M. Kriven, "Chemical preparation and phase stability of Ca_2SiO_4 and Sr_2SiO_4 powders", *J. Eur. Ceram. Soc*, 11, 291, (1993).
- [69] J. L. Rodriguez, M. A. Rodriguez, S. De Aza and P. Pena, "Reaction sintering of zircon-dolomite mixtures ", *J. Eur. Ceram. Soc*, 21, 343, (2001).
- [70] W. Vogon, L. Hsu and A. R. Stetson, "Thermal barrier coatings for thermal insulation and corrosion resistance in industrial gas turbine", *Thin Solid Films*, 84, 75, (1981).
- [71] F. Jansen, X. H. Wei, M. R. Dorfman, J. A. Peters and R. D. Nagy, "Performance of dicalcium silicate coating in hot-corrosive environment", *Surface and Coating Technology*, 149, 57, (2002).
- [72] G. Zhongru, C. Jiang, "Synthesis and in vitro bioactivity of dicalcium silicate powders", *J. Eur. Ceram. Soc*, 24, p. 93-99, (2004).

- [73] Junqueira, Luis Carlos, Jose Carneiro, Basic Histology, Text & Atlas (10th ed.), McGraw-Hill Companies, p. 144, (2003).
- [74] LL. Hench. Bioceramics: From concept to clinic. J Am Ceram Soc, 74, 1487-510, (1991).
- [75] FZ. H. Mezahi, Oudadesse, A. Harabi, A. Lucas-Girot, Y. Le Gal, H. Chair, G. Cathelineau. "Dissolution kinetic and structural behaviour of natural hydroxyapatite vs. thermal treatment". J Therm Anal Calorim,95,21-29, (2009)
- [76] A. Harabi, D. Belamri, N. Karboua, FZ. Mezahi. "Sintering of bioceramics using a modified domestic microwave oven: Natural hydroxyapatite sintering". J Therm Anal Calorim.,104,283-9, (2011)
- [77] LL. Hench, J. Wilson. Advanced series in ceramics: An introduction of bioceramics. In: Hench LL, Wilson J, editors. World Scientific Publishing: Singapore; Vol 1. pp. 1-24, (1993).
- [78] J. Huaxia, PM. Marquis. "Sintering behaviour of hydroxyapatite with 20 wt% of Al₂O₃". J Mater Sci, 28, 1941-45, (1993)
- [79] YM. Kong, S. Kim, HE. Kim. "Reinforcement of hydroxyapatite bioceramic by addition of ZrO₂ coated with Al₂O₃". J Am Ceram Soc, 82 [11], 2963-68, (1999).
- [80] Ramachandra R Rao, TS. Kannan. "Synthesis and sintering of hydroxyapatite–zirconia composites". Mater Sci Eng, C20 [1-2], 187-93, (2002).
- [81] VV. Silva, FS. Lameiras, RZ. Domingues. "Microstructural and mechanical study of zirconia-hydroxyapatite (ZH) composite ceramics for biomedical applications". Compos Sci Tech, 61 [2], 301-10, (2001).
- [82] E. Champion, S. Gautier, D. Bernache-Assollant. "Characterization of hot pressed Al₂O₃-platelet reinforced hydroxyapatite composites". J Mater Sci: Mater Med, 7 [2], 125-30, (1996).
- [83] T. Kokubo, HM. Kim, M. Masakazu Kawashita. "Novel bioactive materials with different mechanical properties". Biomaterials, 24, 2161-75,(2003).
- [84] LM. Epure, S. Dimitrievska, Y. Merhi, LH. Yahia. "The effect of varying Al₂O₃ percentage in hydroxyapatite/Al₂O₃ composite materials: morphological, chemical and cytotoxic evaluation". J. Biomed Mater Res (A), 83A [4], 1009-23, (2007).
- [85] J. Zhang, M. Iwasa, N. Kotobuki, T. Tanaka, M. Hirose, H. Ohgushi, D. Jiang. "[Fabrication of hydroxyapatite-zirconia composites for orthopedic applications](#)". J Am Ceram Soc, 89 [11], 3348-55, (2006).
- [86] KA. Khalil, SW. Kim, HY. Kim. "Consolidation and mechanical properties of nanostructured hydroxyapatite-(ZrO₂ + 3 mol% Y₂O₃) bioceramics by high-frequency induction heat sintering". Mater Sci Eng A. 456 [1-2], 368-72, (2007).

- [87] A. Rapacz-Kmita, A. Slosarczyk, Z. Paszkiewicz. "Mechanical properties of HAp-ZrO₂ composites". *J Eur Ceram Soc.* 26, 1481-88, (2006).
- [88] JM. Wu, TS. Yeh. "Sintering of hydroxyapatite-zirconia composite materials". *J Mater Sci.* 23, 3771-77, (1988).
- [89] Z. Evis, M. Usta, I. Kutbay. "Hydroxyapatite and zirconia composites: Effect of MgO and MgF₂ on the stability of phases and sinterability". *Mater Chem and Phy*, 110, 68–75, (2008).
- [90] J. Suwanprateeb, R. Sanngam, W. Suvannapruk, T. Panyathanmaporn. "Mechanical and in vitro performance of apatite–wollastonite glass ceramic reinforced hydroxyapatite composite fabricated by 3D-printing". *J Mater Sci: Mater Med.*, 20, 1281-9, (2009).
- [91] HW. Kim, YJ. Noh, YH. Koh, HEe. Kim, HM. Kim. "Effect of CaF₂ on densification and properties of hydroxyapatite-zirconia composites for biomedical applications". *Biomaterials*, 23 [20], 4113-21, (2002).
- [92] A. Kartal, S. Akpinar. Synthesis of wollastonite by using various raw materials. *Trans Tech Publications Ltd, Istanbul, Turkey*, pp. 2469–2472, (2004).
- [93] CR. Chang, JH. Jean. "Crystallization kinetics and mechanism of low-dielectric, low-temperature, cofirable CaO-B₂O₃-SiO₂ glass-ceramics". *J Am Ceram Soc*, 82,1725-32, (1999).
- [94] RPS. Chakradhar, BM. Nagabhushana, GT. Chandrappa, JL. Rao, KP. Ramesh. " EPR study of Fe³⁺ and Ni²⁺ doped macroporous CaSiO₃ ceramics". *Applied Magnetic Resonance*, 33, 137-152, (2008).
- [95] MA. Encinas-romero, SS. Aguayo, SJ. Castillo, BFF. Castillon, VM. Castano. " Synthesis and characterization of hydroxyapatite- wollastonite composite powders by sol-gel processing". *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 5, 401-11, (2008).
- [96] HP. Wang, SQ. Xu, Lu SQ, SL. Zhao, BL. Wang. Dielectric properties and microstructures of CaSiO₃ ceramics with B₂O₃ addition. *Ceramics International.* 35, 2715-18, (2009).
- [97] HP. Wang, QL. Zhang, H. Yang, HP. Sun. "Synthesis and microwave dielectric properties of CaSiO₃ nanopowder by th solgel process". *Ceramics International.* 34, 1405-8, (2008).
- [98] A. Binnaz, Y. Hazar. "Preparation and in vitro bioactivity of CaCO₃ powders". *Ceramics International.* 33,687-92, (2007).
- [99] LH. Long, LD. Chen, J. Chang. "Low temperature fabrication and characterizations of b-CaSiO₃ ceramics". *Ceramics International.* 32, 457-60, (2006).
- [100] CC. Chiang, SF. Wang. "Densification and microwave dielectric properties of CaO-B₂O₃-SiO₂ system glass-ceramics". *Ceramics International.* 34, 599-604, (2008).
- [101] KL. Lin, J. Chang, GF. Chen, ML. Ruan, CQ. Ning. "A simple method to synthesize

- single-crystalline -wollastonite nanowires". *Journal of Crystal Growth*. 300, 267-71, (2007).
- [102] T. Endo, S. Sugiura, M. Sakamaki, H. Takizawa, M. Shimada. "Sintering and mechanical properties of β -wollastonite". *Journal of Materials Science*. 29, 1501-6, (1994).
- [103] K. Ono, T. Yamamuro, T. Nakamura . T. Kokubot, "Quantitative study on osteo conduction of Apatite-Wollastonite containing glass-ceramic granules, hydroxyapatite granules, and alumina granules". *Biomaterials*, 11, p. 265-71, (1990).
- [104] PN. De Aza, F. Guitian, S. De Aza . "Morphological studies of pseudowollastonite for biomedical application". *J Microsc.*182, 24-31,(1996).
- [105] PN. De Aza, F. Guitian, S. De Aza . " Bioeutectic: a new ceramic material for human bone replacement". *Biomaterials*. 18, 1285-91, (1997).
- [106] T. Kokubo, S. Ito, Z. Huang, T. Hayashi, S. Sakka, T. Kitsugi, T. Yamamuro. "Ca-P-rich layer formed on high- strength bioactive glass-ceramic A-W", *J. Biomed. Mater. Res*, 24, p. 331-43, (1990).
- [107] P. Siriphannon, S. Hayashi, A. Yasumori, K. Okada. "Preparation and sintering of CaSiO_3 from coprecipitated powder using NaOH as precipitant and is apatite formation in simulated body fluid solution". *J Mater Res*. 14, 529-36, (1999).
- [108] F. Sahnoune, Thèse de Magister, Université de Constantine, Algérie, (1993).
- [109] W.D. Kingery, H.K. Bowen et D.R. Uhlmann, "Introductinon to ceramics" John Wiley and Son. New York, (1976).
- [110] T. Kokubo, H. Kushitani, C. Ohsuki, S. Sakka, T. Yamamura, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* Vol. 3, pp. 79-83, (1992).
- [111] R. P. Sreekanth Chakradhar, B. M. Nagabhushana, G. T. Chandrappa, K. P. Ramesh, J. L. Rao, " Solution combustion derived nanocrystalline macroporous wollastonite ceramics", *Mater. Chemistry and physics*, 95, p. 169-175, (2006).
- [112] X. Liu, C. Ding, Z. Wang, "Apatite formed on the surface of plasma-sprayed wollastonite coating immersed in simulated body fluid", *Biomaterials*, 22, p. 2007-2012, (2001).
- [113] S. Atalay, H. I. Adiguzel, F. Atalay, *Mater. Sci Eng. A* 304-306, p.796-799, (2001).
- [114] J. Wong, C. A. Angell, "Glass structure by spectroscopy", New York: Marcel Dekker, (1976).
- [115] B. O. Fowler, "Vibrational assignments for calcium, strontium, and barium hydroxyapatite utilizing isotopic substitution", *Inorg. Chem*, 13, 194, (1974).
- [116] J. Weng, Q. Liu, JGC. Wolke, X. Zhang, K. de Groot, "Formation and characteristics of the apatite layer on plasma-sprayed hydroxyapatite coatings in simulated body fluid",

Biomaterials, 18, p. 1027-35, (1997).

[117] RM. Almeida, "Detection of LO mode in ν -SiO₂ by infrared diffuse reflectance spectroscopy", J. Non-Cryst. Solids, 119, p. 238-41, (1990).

[118] C. Ohtsuki, T. Kokubo, T. Yamamura, "Mechanism of apatite formation on CaO-SiO₂-P₂O₅ glasses in a simulated body fluid", J. Non-Cryst. Solids, 143, p. 84-92, (1992).

[119] D. Mc Connell, « Apatite- Its Crystal Chemistry, Mineralogy, Utilization, and Geologic and Biologic Occurrences » , Edition: Springer Verlag, Vienna-Heidelberg-New York (1973).

[120] A. S. Posner, Physiol. Rev. 49(4), pp. 760-792, (1969).

[121] A. Ravaglioli, A. Krajewski, V. Biasini, R. Martinetti, C. Mangano, G. Venini, "Interface between hydroxyapatite and mandibular human bone tissue", Biomaterials, 13, p. 162-7, (1992).

[122] ZB. Luklinska, W. Bonfield, "Morphology and ultrastructure of the interface between hydroxyapatite-polyhydroxybutyrate composite implant and bone", J. Mater. Sci. Mater. Med, 8, p. 379-83, (1997).

[123] PN. De Aza, ZB. Luklinska, MR. Anseau, F. Guitian, S. De Aza, "Transmission electron microscopy of the interface between bone and pseudowollastonite implant", J. Microsc Oxford, 201, p. 33-43, (2001).

[124] P. Li, C. Ohtsuki, T. Kokubo, K. Nakanishi, N. Soga, and K de Groot, "The role of hydrated Silica, Titania, and Alumina in inducing apatite on implants", J. Biomed. Mater. Res, 28, p. 7-15 (1994).

تحضير و دراسة الخزفيات الحيوية المكونة أساسا من الولسطانيت

ملخص

إن أهم ما يمكن أن نلخص به هذا البحث هو تحضيرنا لكل من مركبي الولسطانيت ذو الصيغة الكيميائية $(CaSiO_3)$ من دون إضافة ومع نسب مختلفة من (B_2O_3) ، والديكاليسيوم سيليكات ذو الصيغة الكيميائية (Ca_2SiO_4) انطلاقا من أكسيد الكالسيوم المستخلص من كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ المتواجدة بكثرة في الجزائر، وأكسيد السيليسيوم (SiO_2) المخبري. كما استعملت عدة تقنيات لدراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمركبات المحضرة، والمتمثلة في تقنية انبعاث البلازما الطيفي (ICP-OES)، التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء (IR)، المجهر الإلكتروني الماسح (MEB-EDS)، والتحليل باستعمال الأشعة X.

حيث بينت النتائج أن كل من درجة الحرارة والكثافة وإضافة أكسيد البور B_2O_3 لها تأثير كبير على النشاط الحيوي للمركبات المحضرة.

بالنسبة للولسطانيت، فقد بينت النتائج أن تغير درجة الحرارة ما بين $1050^\circ C$ و $1150^\circ C$ يؤدي الى تغير طور الولسطانيت من β - ولسطانيت عند درجة الحرارة $1050^\circ C$ إلى α - ولسطانيت عند $1150^\circ C$ ، إضافة إلى ذلك فقد أظهرت النتائج أن تشكل الهيدروكسي-أباتيت على سطح عينات α - ولسطانيت يكون أسرع من تشكله على سطح عينات β - ولسطانيت. كما أن إضافة أكسيد البور زيادة على تحسينها للخصائص الميكانيكية للولسطانيت فهي أيضا حسنت من النشاط الحيوي للولسطانيت من خلال تشكل الهيدروكسي-أباتيت على سطح كل العينات ذات نسب مختلفة من الإضافة.

أما بالنسبة لمركب الديكاليسيوم سيليكات، فقد بينت النتائج المحصل عليها مدى النشاط الحيوي لهذا المركب كذلك، حيث بدأ تشكل الهيدروكسي-كربونات-أباتيت بعد أربع ساعات من غمس العينات في السائل الحيوي SBF.

إن نتائج هذا العمل تؤكد أن كل المركبات المحضرة أظهرت نشاطا حيويا جيدا من خلال تشكل الهيدروكسي-كربونات-أباتيت بعد غمسها في محلول SBF، مما يؤهلها لأن تكون بدائل حيوية فعالة داخل جسم الكائن الحي.

الكلمات المفتاحية: الولسطانيت - الديدكاليسيوم سيليكات - أكسيد البور - النشاط الحيوي - محلول SBF .

Elaboration et étude des biocéramiques à base de wollastonite

Résumé

Dans ce travail, nous avons procédé à l'élaboration des biomatériaux bioactives: wollastonite (CaSiO_3) (sans et avec l'addition de (B_2O_3)) et la dicalcium silicate (Ca_2SiO_4) à partir de deux composés : l'oxyde de calcium (CaO) extrait du carbonate du calcium et l'oxyde de silicium synthétique (SiO_2).

- Nous avons utilisé plusieurs techniques pour étudier les propriétés physiques et chimiques des composés préparés, y compris: la spectroscopie d'émission au plasma (ICP-OES), spectroscopie infrarouge (IR), microscopie électronique à balayage (MEB-EDS), et l'analyse par diffraction des rayons X.

Les résultats obtenus montrent que plusieurs facteurs influencent la bioactivité de l'hydroxy-apatite, tels que la température et la densité et l'ajout de d'oxyde de bore (B_2O_3).

- Pour la wollastonite: les résultats montrent que le changement de température entre 1050 et 1150 °C, conduire à un changement de la phase de wollastonite de β - CaSiO_3 à la température 1050 °C à α - CaSiO_3 à 1150 °C. En plus; les résultats ont montré que la formation d'hydroxyde - apatite sur la surface des échantillons α - CaSiO_3 est plus rapide que sur la surface des échantillons de β - CaSiO_3 .

- L'addition de l'oxyde de bore, en plus de l'amélioration des propriétés mécaniques de la wollastonite, il a également amélioré la bioactivité de la wollastonite par la formation de l'hydroxyde - apatite sur la surface de tous les échantillons.

- En ce qui concerne le dicalcium silicates, les résultats obtenus ont également montré une bioactivité significative de ce composé, où il a commencé la formation d'hydroxy - carbonate - apatite sur la surface des échantillons, après quatre heures d'immersion dans la solution SBF.

- Les résultats de ce travail confirment que tous les composés préparés ont montré une bioactivité, par la formation d'hydroxy - carbonate - apatite sur sa surface après immersion dans la solution SBF.

Mots clefs : wollastonite - dicalcium silicate - oxyde de bor- bioactivité - solution SBF.

Preparation and study of wollastonite based bioceramics

Abstract

In this work, we have prepared both wollastonite (CaSiO_3) (with and without addition of (B_2O_3)), and dicalcium silicate (Ca_2SiO_4) from the local raw material: calcium oxide (CaO) extracted from CaCO_3 and laboratory silicon oxide (SiO_2).

- Several techniques were used to study the physical and chemical properties of these biomaterials, including: the Induced Coupled Plasma (ICP-OES), X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM-EDS), Infra-Red spectroscopy (IR).

- From the results; we can note that both the temperature and density and the addition of boron oxide B_2O_3 have a significant impact on the bioactivity of the prepared compounds.

- For the wollastonite, the results show that the change in temperature between 1050 and 1150 °C, resulted in a phase transition of CaSiO_3 from $\beta\text{-CaSiO}_3$ at 1050 °C to $\alpha\text{-CaSiO}_3$ at 1150 °C, in addition to that, the results showed that the formation of hydroxy-apatite on the surface of samples $\alpha\text{-CaSiO}_3$ is faster than that on the surface of $\beta\text{-CaSiO}_3$.

- The addition of boron oxide, in addition to the improvement of the mechanical properties of the wollastonite, it also improved the bioactivity of wollastonite through the formation of hydroxy-apatite on the surface of all samples soaked in the SBF solution.

- For the dicalcium silicates, the results obtained also showed significant bioactivity of this compound, by carbonated apatite formation on its surface, in a very short time (after four hours of immersion in the SBF solution).

- The results of this work suggest that both wollastonite and dicalcium silicate have an excellent in vitro bioactivity as shown by the formation of hydroxy-carbonate-apatite on its surface in SBF solution, and are potential candidates as tissue repair biomaterials.

Key words: wollastonite - dicalcium silicate - boric oxide- bioactivity - SBF solution.