

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة قسنطينة 1

كلية العلوم الدقيقة

قسم الفيزياء

رقم التسجيل:

المسالة:

أطروحة

مقدمة لنيل شهادة

دكتوراه في العلوم

في الفيزياء

تخصص: علوم المواد

شعبة: الخزفيات

العنوان

دراسة الخزفيات الحويوية المكونة أساسا من الديوبسايد

من طرف:

زواي سهيلة

أمام لجنة المناقشة

رئيسا	جامعة قسنطينة 1	أستاذ	برامة صلاح الدين
مقرر	جامعة قسنطينة 1	أستاذ	حرايبي عبد الحميد
ممتحنا	جامعة قسنطينة 1	أستاذ	بودين بوبكر
ممتحنا	جامعة فرحات عباس - سطيف	أستاذ	حميدوش محمد
ممتحنا	جامعة فرحات عباس - سطيف	أستاذ	لوصيف كمال
ممتحنة	جامعة العربي بن مهيدي - أم البواقي	أستاذة محاضرة	مسيف عبلة

تاريخ المناقشة 2013/07/03

إهداء

إلى من علمني أن الأعمال الكبيرة لا تتم إلا بالصبر والعزيمة..
إلى والدي أطل الله بقاءه أهديه ثمرة من ثمار غرسه

إلى من نذرت عمرها في أداء رسالة
صنعتها من أوراق الصبر وطرزتها في ظلام الدهر
على سراج الأمل بلا فتور أو كلل
رسالة تعلم العطاء كيف يكون العطاء و تعلم الوفاء كيف يكون الوفاء..
إليك أُمي أهدي هذه الرسالة وشتان بين رسالة و رسالة

إلى من سار معي نحو الحلم ..خطوة بخطوة
بذرناه معاً .. و سنحصده معاً
وسنبقى معاً.. ياذن الله
بكل الحب.. إلى رفيق دربي.. إلى زوجي جزاك الله خيراً

إلى من أرى التفاؤل بأعينهم.. والسعادة في ضحكاتهم.. إلى إخوتي

إلى ريحانة حياتي.. إلى ابنتي

إلى من أفنقدهم.. إلى روح جدي و جدتي.

شكر و عرفان

بادنا ببهاء أحمد وأشكر المولى جل شأنه بديع السماوات و الأرض، أن شق سمعي و بصري بحوله وقوته و فضله وتوفيقه في إخراج هذا الجهد و العمل إلى النور، و الذي يعد قطرة من بحر.

كما أتقدم بالشكر الجزيل بكل ما تحمل هذه الكلمة من معاني التقدير و الاحترام للأستاذ محمد الحميد حرايبي - أستاذ بقسم الفيزياء بجامعة قسنطينة 1- الذي أشرف على هذا البحث و الذي لم يبخل علي بجهد المتواصل و أفكاره النيرة و توجيهاته و إرشاداته السديدة و طريقتة المثلى في إدارة التحفيز المعنوي و ذلك بتخصيصه لي الأوقات الثمينة من أجل إثراء هذا العمل، فشكراً أيها الأستاذ الرمزي، كما أتقدم بالشكر و التقدير إلى الأستاذ صلاح الدين برامة - أستاذ بقسم الفيزياء بجامعة قسنطينة 1- على تقبله ترؤس لجنة المناقشة.

كما أتقدم بالشكر إلى الأستاذ بودين بوبكر- أستاذ بجامعة قسنطينة 1- و كذلك الأستاذ لوصيف كمال - أستاذ بجامعة فرحات عباس: سطيف- و الأستاذ حميدوش محمد - أستاذ بجامعة فرحات عباس: سطيف- و الأستاذة مسيفه محلة - أستاذة محاضرة بجامعة العربي بن مهيدي: أم البواقي- على موافقتهم المشاركة كأعضاء ممتنعين في لجنة المناقشة.

و أتقدم بالشكر الخاص جدا والعرفان لكل من الأخذ شرفه فتحة و الزميلتين ش.سهام و مريم و الأستاذة فاطمة الزهراء مزاهي و كذا الأستاذ حفظ الله محمد القادر على مساعدتهم المطلقة .

و أتقدم بالشكر و العرفان إلى كل من ساهم في إثراء هذا البحث من قريب أو بعيد، و إلى كل الزملاء و الزميلات بوحدة بحث فيزياء المواد بجامعة قسنطينة 1- ، و كذا الزملاء و الزميلات بقسم علوم المادة بجامعة الشيخ العربي التبسي - تبسة- دون ان أنسى التقني نور الدين.

الفهرس

الفهرس

1	مدخل عام
	الجزء الأول: الدراسة المرجعية
4	الفصل الأول: عموميات حول المواد الحيوية
4	1.I. تعريف المواد الحيوية
4	2.I. خصائص المواد الحيوية
4	1.2.I. التوافق الحيوي
5	1. تسمي
5	2. حامل حيوي
5	3. نشط حيوي
5	4. ممتص
5	2.2.I. التعقيم
6	3.I. تصنيف المواد الحيوية
6	1.3.I. مواد خاملة حيوي
6	2.3.I. مواد نشطة حيوي
8	3.3.I. مواد ممتصة
10	الفصل الثاني: الخزفيات والخزفيات الحيوية
10	1.II. الخزفيات
10	1.1.II. تعريف الخزفيات
10	2.1.II. طبيعة الخزفيات
11	1. الطبيعة الكيميائية
11	2. البنية البلورية
12	3. البنية المجهرية
12	3.1.II. تحضير الخزفيات
12	1. التحضير بغرض تنشيط التليد
13	2. التشكيل
13	3. التليد
13	4. الإتقان
16	4.1.II. خصائص عامة للخزفيات
16	1. الرابطة الكيميائية
16	2. الخصائص الحرارية
17	3. الناقلية الحرارية والكهربائية
17	4. الخصائص الميكانيكية
17	2.II. الخزفيات الحيوية
19	1.2.II. دراسة بعض الخزفيات الحيوية
19	1. أكسيد الألمنيوم (Al_2O_3)
20	2. الزيركونيا (ZrO_2)
20	3. فوسفات الكالسيوم
21	2.2.II. الخزفيات الزجاجية والزجاجيات مواد فعالة حيوي
21	1. الخزفيات الزجاجية
22	2. الزجاجيات
22	1.2. تعريف الزجاجيات
22	2.2. الخصائص الحيوية للزجاجيات
23	3.2.II. آلية التصاق المواد الحيوية بالعظم
26	4.2.II. العوامل المؤثرة في انحلال المواد الزجاجية الفعالة حيوي
26	1. تأثير المحلول (الدراسة خارج الجسم)
28	2. تأثير البنية الهندسية
29	3.II. تطبيقات الخزفيات الحيوية طبيًا

29 1.3.II العظم
29 1 أشكال العظام
30 2 البنية العظمية ووظيفتها
30 1.2 دور البنية العظمية
30 2.2 الخصائص الميكانيكية للعظم
31 3.2 التركيب الكيميائي للعظم
32 3 العظم يعيد التشكل
35 4 المواد البديلة للعظم
35 2.3.II الأسنان
36 1 تركيب السن الطبيعي
38 2 مواد الأسنان البديلة
40 الفصل الثالث: دراسة مرجعية حول مركب الديوبسايد
40 1.III تعريف الديوبسايد
41 2.III الخصائص و البنية البلورية
44 3.III طرق تحضير الديوبسايد
44 1 طريقة التليد المباشر (من المواد الأولية الصلبة)
46 2 طريقة هلام- محلول رغوي
48 3 طريقة الترسيب
51 4.III الخصائص الحيوية للديوبسايد
51 1 الدراسة داخل الجسم
54 2 الدراسة خارج الجسم (في سائل الجسم المقلد (SBF))
57 الفصل الرابع: التليد ومخططات الأطوار
57 1.IV التليد
57 1.1.IV تعريف
58 2.1.IV مراحل التليد
58 3.1.IV القوى المحركة لعملية التليد
61 4.1.IV التليد بوجود الطور السائل
61 5.1.IV تنشيط التليد
62 6.1.IV التليد باستخدام منظومة موجات الميكرو
62 1 تعريف موجات الميكرو
62 2 النظرية الكهرومغناطيسية
66 2.IV مخططات الأطوار
66 1.2.IV النظام $CaO.SiO_2$
68 2.2.IV النظام $MgO.SiO_2$
68 3.2.IV النظام $SiO_2.CaO.MgO$
 الجزء الثاني: الدراسة التجريبية
71 الفصل الخامس: الطرق التجريبية والأجهزة المستعملة
71 1.V المواد الأولية
71 1.1.V الدولوميت
72 1 التركيب الكيميائي
72 2 البنية البلورية
73 3 تحضير الدولوما
77 2.1.V أكسيد السيليسيوم (SiO_2)
78 3.1.V الإضافات
78 1 أكسيد الفسفور (P_2O_5)
79 2 كربونات الصوديوم
79 2.V الطرق التجريبية المتبعة
79 1.2.V تحضير الديوبسايد
79 1 تحضير المسحوق وطرق التليد
80 2 تليد العينات المشككة

83 2.2.V دراسة النشاط الحيوي خارج الجسم
83 1. تحضير سائل الجسم المقلد (SBF)
83 1.1. الطريقة الأولى
86 2.1. الطريقة الثانية
88 2. تحضير العينات للغمس في سائل الجسم المقلد (SBF)
88 3.V طرق التحليل والقياس
88 1.3.V التحليل باستعمال أشعة X
89 2.3.V التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR)
91 3.3.V مقياس المطيافية فوق البنفسجي المرئي (UV/ VIS)
91 1. فجوة الطاقة
93 4.3.V الاختبار بواسطة حمض اللين والمحلول الملحي الفسيولوجي
93 5.3.V قياس الكتلة الحجمية
93 6.3.V حساب نسبة التلييد
94 7.3.V قياس مقاومة الشد
94 8.3.V قياس الصلادة المجهرية
95 9.3.V قياس نسبة الفراغات
96 4.V أهم الأجهزة المستعملة
96 1.4.V جهاز حيود الأشعة السينية
96 2.4.V جهاز التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء (FTIR)
96 3.4.V مقياس المطيافية فوق البنفسجي المرئي (UV/ VIS)
96 4.4.V المجهر الإلكتروني الماسح (MEB)
96 5.4.V الفرن الكهربائي
97 6.4.V فرن موجات الميكرو
97 7.4.V مقياس مقاومة الشد
98 8.4.V مقياس الصلادة المجهرية
98 9.4.V الميزان
98 10.4.V جهاز السحق
98 11.4.V جهاز بالمر
98 12.4.V المدفأة المزودة بالحركة المغناطيسية
98 13.4.V جهاز قياس الايونات بالهب
99 الفصل السادس: النتائج التجريبية ومناقشتها
99 1.VI دراسة بعض شروط تحضير وتلييد مركب الديوبسايد
100 1.1.VI دراسة تأثير درجة الحرارة والإضافة في تلييد وتبلور الديوبسايد بتقنية التلييد التقليدية (CS)
102 1. دراسة تأثير درجة الحرارة في تلييد مركب الديوبسايد
102 1.1. من دون إضافة
103 1.2. بعد الإضافة
110 2. دراسة تأثير نسبة الإضافة في تلييد مركب الديوبسايد
114 3. دراسة تأثير درجة الحرارة في تبلور مركب الديوبسايد
114 1.3. تأثير درجة الحرارة في تبلور العينات الملبدة
117 1.3. دراسة تأثير الإضافة في تبلور مركب الديوبسايد
121 2.1.VI دراسة تأثير درجة الحرارة والإضافة في تلييد وتبلور الديوبسايد باستعمال منظومة التسخين بموجات الميكرو (MS)
122 1. دراسة تأثير درجة الحرارة في تلييد مركب الديوبسايد من دون إضافة
123 2. دراسة تأثير نسبة إضافة أكسيد الفسفور P_2O_5 في تلييد مركب الديوبسايد
124 3.1.VI مقارنة نتائج التلييد باستخدام منظومة التسخين بموجات الميكرو (MS) و بتقنية التلييد التقليدية (CS)
129 2.VI دراسة بعض خصائص مركب الديوبسايد المحضر
129 1.2.VI الخصائص الميكانيكية
130 1. دراسة الخصائص الميكانيكية لمركب الديوبسايد المحضر بتقنية التلييد التقليدية (CS)
130 1.1. دراسة الصلادة المجهرية

137 2.1. دراسة مقاومة الشد
139 2. دراسة الخصائص الميكانيكية لمركب الديوبسايد المحضر بموجات الميكرو (MS)
139 1.2. دراسة الصلادة المجهرية
143 2.2. دراسة مقاومة الشد
145 2.2.VI. دراسة مقاومة التآكل الكيميائي لمركب الديوبسايد المحضر (تأثير حمض اللين و السائل الملحي الفسيولوجي)
145 1. دراسة تأثير زمن الغمس في نسبة فقدان في الكتلة لعينة من دون إضافة
146 2. دراسة تأثير نسبة إضافة أكسيد الفسفور في نسبة فقدان في الكتلة
148 3. دراسة تأثير الإضافات المختلفة في نسبة فقدان في الكتلة مع المحلول الملحي الفسيولوجي
153 3.2.VI. دراسة الخصائص الحيوية لمركب الديوبسايد المحضر
154 1. دراسة تغير الكتلة الحجمية
155 2. دراسة نسبة فقدان في الكتلة
157 3. دراسة نتائج قياس فجوة الطاقة
166 4. دراسة التغير في تركيز أيونات سائل الجسم المقلد
170 5. دراسة تغير درجة حموضة سائل الجسم المقلد
172 6. دراسة بعض العوامل المؤثرة على الخصائص الحيوية لمادة الديوبسايد الفعالة حيويًا
173 1.6. تأثير التبلور (درجة حرارة معالجة العينات)
176 2.6. تأثير إضافة نسب محددة من أكسيد الفسفور P_2O_5
178 3.VI. تحليل العينات المحضرة باستعمال الأجهزة المختلفة
178 1. التحليل باستعمال الأشعة السينية
182 2. التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه
187 3. التحليل باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح
189 الخلاصة العامة
191 المراجع

مدخل عام

مدخل عام

إن الدراسات التاريخية تبين أن الإنسان القديم استعمل الطين و الصلصال في تشكيل بعض اللوازم المنزلية التي كان يحتاجها خلال حياته اليومية (أواني، أدوات للبناء...) و يعود ذلك لتوفر هذه المادة الأولية وسهولة تشكيلها. و قد دام استخدام المواد الخزفية في المجال التقليدي حقبة طويلة من الزمن إلى القرن العشرين أين تبين أن للخزفيات خصائص فيزيائية و كيميائية لا يمكن للمعادن والمواد العضوية أن تمتلكها، مما جعل الكثير من مراكز البحث و المخابر المختصة في دراسة المواد توجه محاور أبحاثها باتجاه الخزفيات بمختلف أنواعها خلال السنوات الأخيرة من القرن الماضي. هذا الاهتمام المتزايد أدى إلى توسيع مجالات استخدام الخزفيات في التكنولوجيات الحديثة، حيث اقتحمت منتجاتها مختلف الميادين الصناعية والتي نذكر من بينها على سبيل المثال لا الحصر: منتجات كهربائية، منتجات بيئية تخص تصفية المياه و منتجات خزفية حيوية (ترميم العظام و الأسنان) و التي تندرج تحت مجموعة المواد الحيوية.

كما شهد القرن الأخير ثورة تغيير حقيقية بالانتقال من المعالجة التخفيفية للأمراض العظمية إلى التدخل الجراحي (عملية الزرع) لمعالجة الأمراض المزمنة، على هذا الأساس ملايين القطع البديلة المصنوعة من المواد الخاملة حيويًا تزرع بقبالية بقاء تقدر بخمسة عشر سنة بصفة جيدة داخل الجسم وهذا بنسبة تتراوح من 75 إلى 85 %، هذه القطع البديلة سواء منها السبائك المعدنية المحسنة أو المركبات الكيميائية الخاصة تعد أساس هذا النجاح، الذي حسن نوعية الحياة لملايين المرضى [1-5]. لكن دلت الإحصائيات على أن نسبة عالية من حاملي هذه القطع البديلة يعمرّون لأكثر من ثلاثون سنة (مدة أطول من مدى الحياة لها) [3،6]، و بغرض التوصل لعلاج طويل المدى أصبح من الضروري تطوير المواد البديلة المستخدمة من أنظمة بديلة فقط إلى أنظمة بديلة و متجددة في أن واحد تعرف بالمواد النشطة حيويًا.

إن أهمية استخدام الصنف الأخير والمتمثل في المواد الفعالة حيويًا تكمن في قدرتها على تحفيز تجديد العظم والذي يحدث عادة في إحدى عشر مرحلة رد فعل التي تؤدي إلى الانتشار المرمم للعظم وبالتالي تجديد الغشاء الرابط معه. و من بين المواد ككل جلبت المواد الخزفية النشطة حيويًا الانتباه لتقديمها إمكانية أكبر لعلاج الاعتلال العظمي داخل الجسم عن طريق استبداله بها، حيث تمكن هيننتش وزملاؤه من تركيب أول مادة نشطة حيويًا (زجاجية) بنجاح سنة 1971 م وأطلقوا عليها تسمية 45S5 وهو المركب الذي يعرف حاليًا بالخزفيات الزجاجية[®] [7]، هذه المادة تبدي عند زراعتها داخل الجسم سلسلة من ردود الأفعال التي تؤدي في الأخير لتشكيل رابطة من الزرع إلى العظم.

إن بعد أن كان استخدام المواد الخزفية في الصناعة الطبية بشكل رئيسي كأدوات خارجية أصبحت في الوقت الحالي تشكل الأغلبية الساحقة من المواد المستخدمة في عمليات الزراعة وذلك بغرض إصلاح أو

استبدال الأجزاء المتضررة (من أنسجة العظام أو الأسنان) من الجسم. كما يجب أن توفر هذه المواد الخزفية بعض الخصائص الأساسية لتستعمل كمواد حيوية والمتمثلة أولا في أن لا تسبب أي رد فعل تسممي عند زراعتها بجوار النسيج الحي، وأيضا من المهم أن تبدي هذه المواد سلوكا نشطا وحيويا، وبمعنى آخر يجب العمل على تطوير وصلة مستقرة بين الزرع والنسيج الرابط وأخيرا يجب أن تمتلك هذه المواد خصائص ميكانيكية تجاري خصائص النسيج المستبدل قدر المستطاع.

هذه الخصائص المهمة وغيرها متوفرة ببعض المواد الخزفية الخاصة الأمر الذي أهل بعضها لان يستعمل للزراعة في الغالب كبدايل للورك و الأسنان و الركبة و لمعالجة أمراض التهاب ما حول السن بالإضافة لإعادة بناء الفك أو كحشو عظمي بعد جراحة الأورام [6]. من أهم هذه المواد و المستخدمة صناعيا بعض الخزفيات الزجاجية® و الهيدروكسيدأباتيت (HA) و الديوبسايد (diopside) موضوع هذه الدراسة الذي يلتصق ذاتيا مع العظم. ولا تزال الأبحاث تقضي لاكتشاف مواد خزفية حديثة ذات خصائص باهرة.

ينتمي هذا الأخير (الديوبسايد) ذي الصيغة الكيميائية $(Ca MgSi_2O_6)$ لمجموعة مواد سيليكات الكالسيوم ذات الخصائص الحيوية الجيدة، بما في ذلك طبعا مجموعة الخزفيات الزجاجية (bioglass)، والتي تعد في هذه الأونة موضوع جد مثير للاهتمام و البحث في ما يخص تطبيقات و ترميم زراعة النسيج العظمي. إذن ينتسب الديوبسايد إلى هذه المجموعة من مواد السيليكات الحيوية والتي لها القدرة على إطلاق أيونات السيليكات بتركيز متفاوت، و الذي أصبح من المؤكد مساعده الأرومة العظمية على النمو. كما وجد أن للديوبسايد قدرة على تشكيل الاباتيت خارج الجسم في سائل الجسم المقلد (SBF) والتشكيل العظمي داخل الجسم، بل و أبعد من ذلك تأكد بأن الديوبسايد يمتلك بالإضافة لخصائصه الحيوية الجدة جيدة مقاومة شد ممتازة و صلادة مجهرية جيدة. و بذلك يمكن اعتبار الديوبسايد في الوقت الحاضر كمادة حيوية من المحتمل أن تكون رائدة في مجال صناعة العظام والأسنان البديلة.

مما سبق و نظرا للخصائص المتميزة لهذا المركب، فإن الهدف من هذا البحث هو محاولة تحضير مركبات خزفية مكونة أساسا من الديوبسايد كمرحلة أولى انطلاقا من مادة أولية محلية بسيطة متواجدة بكثرة في الجزائر بغرض تثمينها، و المتمثلة في الدولوميت $(CaCO_3.MgCO_3)$ المتحصل عليها من ضواحي مدينة باتنة. بعدها دراسة الخصائص الفيزيائية و الكيميائية و البيولوجية للعينات المحضرة أساسا من الديوبسايد.

على ضوء هذه الأهداف تم تقسيم الرسالة إلى ستة فصول.

الفصل الأول والثاني و الثالث: تم تخصيصهم للعموميات حول المواد الحيوية بصفة عامة. حيث ضم كل فصل ما يلي:

- الفصل الأول: قمنا من خلال هذا الفصل بدراسة مرجعية عامة حول المواد الحيوية.
- الفصل الثاني: عبارة عن دراسة عامة حول الخزفيات و الخزفيات الحيوية و ذلك من خلال تعريفها وتصنيفها و كذا بعض التطبيقات الطبية لها، هذا بالإضافة إلى دراسة آلية التصاقها بالأنسجة الحية.
- الفصل الثالث: عبارة عن دراسة مرجعية حول مركب الديوبسايد، من حيث خصائصه وبعض الدراسات التي اهتمت بتحضيره و الطرق المتبعة في الحصول عليه .

الفصل الرابع: قمنا من خلال هذا الفصل بدراسة ظاهرة التليبد باعتبارها أهم مرحلة في تحضير المركبات الخزفيات.

الفصل الخامس: تطرقنا فيه إلى دراسة المواد الأولية و الطرق التجريبية المستعملة في تحضير مركب الديوبسايد، بالإضافة إلى أهم الأجهزة المستعملة وكذا طرق التحليل و القياس المتبعة.

الفصل السادس: يشمل النتائج التجريبية المحصل عليها من خلال تحضير ودراسة خصائص مركب الديوبسايد ومناقشتها.

الجزء الأول: الدراسة المرجعية

الفصل الأول

عموميات حول المواد الحيوية

عموميات حول المواد الحيوية

1.1. تعريف المواد الحيوية "biomaterial"

يُمكن أن تُعرّف المواد الحيوية بأنها كل مادة صناعية بإمكانها الاتصال بالأنسجة الحي من دون أن تُسبب وهي في هذه الحالة أي ردّ فعل سامّ داخل الجسم [8]، كما أن التقرير الصادر عن الملتقى العلمي الأوروبي الذي انعقد سنة 1986 م، عرف المواد الحيوية بأنها مواد غير حية، تستعمل لمتطلبات طبية معينة بحيث تتفاعل (تتأقلم) مع النظام البيولوجي للكائن الحي.

2.1. خصائص المواد الحيوية

لكي تؤدي المواد الحيوية الغرض المطلوب منها يجب أن تمتلك بعض الخصائص الرئيسية لتستعمل بأمان عند الاتصال بالأنسجة الحية، وفي ما عدا أنه يجب أن لا تبدي هذه المواد أي رد فعل سلبي، يجب أن تكون لها مقاومة تآكل جيدة، كما أن العناصر الناتجة عن تآكل هذه المواد يجب أن يكون لها أقل احتمال ممكن لإصابة النسيج المجاور بالتسمم. بالطبع تختلف الخصائص الذاتية للمواد الحيوية لكي تلبى المتطلبات التطبيقية المختلفة فبالنسبة لبعض الأنسجة من الضروري أن تكون المادة قابلة للتفسخ لكي تستبدل بشكل تدريجي، هذا من ناحية ومن الناحية أخرى و على سبيل المثال في حالة لوحة osteosynthesis نحتاج لمادة مستقرّة و لها مقاومة جيدة بالتالي خصائص ميكانيكية ممتازة. عموما يمكن أن نلخص المتطلبات التي يجب مراعاتها في المواد الحيوية في ما يلي:

1.2.1. التوافق الحيوي

إن التعريف الشائع للتوافق الحيوي يمكن أن ينحصر في أن المادة لا تسبب أي ردّ فعل سلبي للنسيج المضيف، هذا التعريف بالغ في التبسيط لكن إذا كنا نريد أن نكون أكثر تعيينا يمكن أن نعرّف التوافق الحيوي بقدرّة المادة على إبداء ردّ فعل معين مع النسيج المضيف يتلاءم وتطبيقاتها [9]، إذ أن المادة لا يجب أن تبدي ردّ سلبي في الجسم المضيف خصوصا في الوصلة بين الزرع والنسيج. على أي حال هناك بشكل دائم تقريبا ردّ فعل تحريضي أولي عند المادة المزروعة لكن إذا استمر الالتهاب لوقت طويل يمكن أن يسبب نخر النسيج وهذا ما يجب تفاديه.

و يشير هذا التعريف ضمنا إلى أنه يجب أن يُعرَفَ ردّ فعل المادة بجوار النسيج المضيف حيث يمكن أن نميز أربعة أنواع من ردّ الفعل للمادة بجوار النسيج:

1. تسمي:

العناصر المنطلقة من المادّة المزروعة يُمكن أن تقتل خلايا الأنسجة المحيطة أو أن تسبب تهيجها.

2. حامل حيويا:

تبقى المادة المزروعة في معزل عن النسيج الأصلي، و كآلية وقائية تشكل خلايا الأرومة الليفية (fibroblast) كبسولة ليفية حول المادّة لكي تُعزَل الزرع عن النسيج المضيف.

3. نشط حيويا:

تروّج المادة المزروعة لتشكيل رابطة بينية مع النسيج، هذه الآلية تُسمح لأن يُكوّن هناك تواصل محكم بين الزرع و النسيج المضيف لتقادي الحركة النسبية في الوصلة.

4. ممتص حيويا:

تختفي المادة المزروعة بشكل تدريجي مع الوقت وتُسبَدل بالنسيج الجديد.

2.2.1. التعقيم

إن استخدام المواد الحيوية بغرض جراحي كبداية للأجزاء العظمية من جسم الإنسان عرف منذ عقود من الزمن [8]. إلا أن هذه التدخّلات الجراحية لعلاج الإصابات كانت فاشلة عموما، حتى سنة 1860م حيث تمكن ليستر من تطوير تقنيات التعقيم، و فقط أثناء القرن العشرين أُجريت عمليات الزراعة للمواد الحيوية كبداية مهمة في الميدان الطبي، الأمر الذي وجه الاهتمام لتطوير هذه المواد الجديدة و تحسين خصائصها الحيوية و بالتالي جعلها أكثر ديمومة، لتمكين الطب والأطباء من تحسين حياة الناس الذين يعانون بسبب الحوادث أو ذوي العيوب الخلقية أو أي نوع آخر من المشاكل الصحية تتعلق بإعاقة أي وظيفة من وظائف الجسم.

في الوقت الحالي هناك العديد من التقنيات التي يمكن إتباعها بغرض التعقيم من أهمها التعقيم بأكسيد الإيثيلين و التعقيم بأشعة غاما، ولا توجد تقنية واحدة مُفضّلة بدلا من الأخرى بل تتغير طبقا لنوع المادّة التي تعالج، و من المهم اختيار التقنية بدقّة و التي تُعتمدُ على المادّة التي تُريدُ مُعَالَجَتها. فعلى سبيل المثال أكسيد الإيثيلين يمكن أن يتركّ بعض المكوّنات المتبقية على المادّة التي تُؤدّي إلى ردّ فعل معادي في اختبار التسمم خارج الجسم.

بناءً على ما تقدم وطبقاً لسلوكِ المادّة المزروعة داخل الجسم يُمكن أن نقسم المواد الحيوية إلى ثلاثة أصناف مختلفة تبعا لآلية قبولها داخل النظام البيولوجي للكائن الحي. أولهم مجموعة مواد تعرف بالمواد الخاملة حيويا، تضم مجموعة مواد تلقى قبولا داخل النظام البيولوجي للكائن الحي لكن لا تتفاعل معه، و يعتبر الذهب المثل الكلاسيكي للمواد الخاملة حيويا في عمليات زراعة المواد البديلة [9]. أما القسم الثاني من المواد فيعرف بالمواد الفعالة (النشطة) حيويا وهي التي تلقى قبولا جيدا داخل النظام البيولوجي للكائن الحي، وتندمج مع النسيج [9] و أخيرا المواد الممتصة، وهذا ما نوضحه أكثر في الفقرة التالية.

3.I تصنيف المواد الحيوية

تم تصنيف المواد إلى ثلاث أقسام مواد خاملة حيويا ومواد نشطة حيويا وأخيرا ممتصة [9].

1.3.I المواد الخاملة حيويا

تعتبر المواد الخاملة حيويا من أوائل المواد المستعملة في عمليات زراعة المواد البديلة داخل جسم الكائن الحي. هذه المواد ذات خصائص ميكانيكية جيدة أي أنها مواد صلبة، إلا أنها تعيش بعد زراعتها مجاورة لخلايا النسيج الحي دون أن تتفاعل معه بالإيجاب أو السلب، أي أن المواد الخاملة حيويا لا تتسجم مع النسيج الحي [9]، الأمر الذي يتطلب تثبيتها ميكانيكيا داخل جسم الكائن الحي، كما أن هذه المواد تقريبا لا تسبب أي ردّ فعل (التهاب) وكذلك لا تقابل بالرفض من قبل الأنسجة المحيطة.

2.3.I مواد نشطة حيويا

إن أهمية استخدام هذا الصنف والمتمثل في المواد الفعالة حيويا تكمن في قدرتها على تحفيز تجديد العظم الأمر الذي يحدث عادة في إحدى عشر مرحلة ردّ فعل تُؤدّي إلى الانتشار المرمم للعظم وبالتالي

تجديد الغشاء الرابط معه. و من بين المواد ككل جلبت المواد الخزفية النشطة حيويًا الانتباه لتقديمها إمكانية أكبر لعلاج الاعتلال العظمي داخل الجسم عن طريق استبداله بها، حيث تمكن هينتش وزملاؤه من تركيب أول مادة نشطة حيويًا (زجاجية) بنجاح سنة 1971 وأطلقوا عليها تسمية 45S5 وهو المركب الذي يعرف حاليًا بالخزفيات الزجاجية®، هذه المادة تبدي عند زراعتها داخل الجسم سلسلة من ردود الأفعال التي تؤدي في الأخير لتشكيل رابطة من الزرع إلى العظم [7].

و في العقد الأخير سجل توجه كبير نحو استخدام المواد النشطة حيويًا و تعرف هذه المواد بإمكانية الالتصاق بين سطحها و النسيج وذلك عن طريق تشكيل طبقة هيدروكسيدأباتيت (hydroxyapatite) (HA) نشطة حيويًا على السطح نتيجة رد الفعل الحيوي في وصلة المادة (المزروعة) مما يفضي لتشكيل رابطة بين النسيج وتلك المادة [1، 4، 10]. و بالتالي تمتاز هذه المواد عموماً برّد فعلها الإيجابي مع النسيج و المتمثل في ردّ الفعل المهم جداً في الوصلة بين الزرع والنسيج و منه تشكّل رابطة في وصلة الزرع العظمية.

قدّم هينتش سنة 1994م فرضية لقياس النشاط الحيوي للمادة تعرف بحساب معامل الالتصاق للمواد النشطة حيويًا. الأمر الذي أفضى لاقتراح تصنيف جديد للمواد النشطة حيويًا يتعلق بتحديد ما يعرف بمعامل الالتصاق.

1. معامل الالتصاق

يمكن تحديد مستوى النشاط الحيوي للمادة وفق معامل يعرف بمعامل الالتصاق ويتعلق بالزمن ($t_{0.5bb}$) والذي يعبر عن نسبة تطور الرابطة بين المادة والنسيج المحيط، ويعرف معامل الالتصاق بالعلاقة I-I [11]:

$$I = 100/t_{0.5bb} \text{ , معامل الالتصاق}$$

حيث $t_{0.5bb}$ (اليوم) الزمن اللازم لالتصاق أكثر من 50% من سطح المادة المزروعة إلى العظم.

وبالتالي يمكن أن نميز صنفين أساسيين للمواد النشطة حيويًا:

1.1. الصنف أ:

يضم مجموعة المواد التي لها معامل التصاق يساوي أو أكبر من 8 (الشكل I-1) ومثال على ذلك 45S5 خزفيات زجاجية®. هذه المواد يمكن أن تلتصق ليس فقط بالعظم لكن حتى بالأنسجة الرخوة وبمعنى آخر و طبقا لتعريف ويلسون [12] سطح المادة يحتل كليا من طرف الخلايا الجذعية.

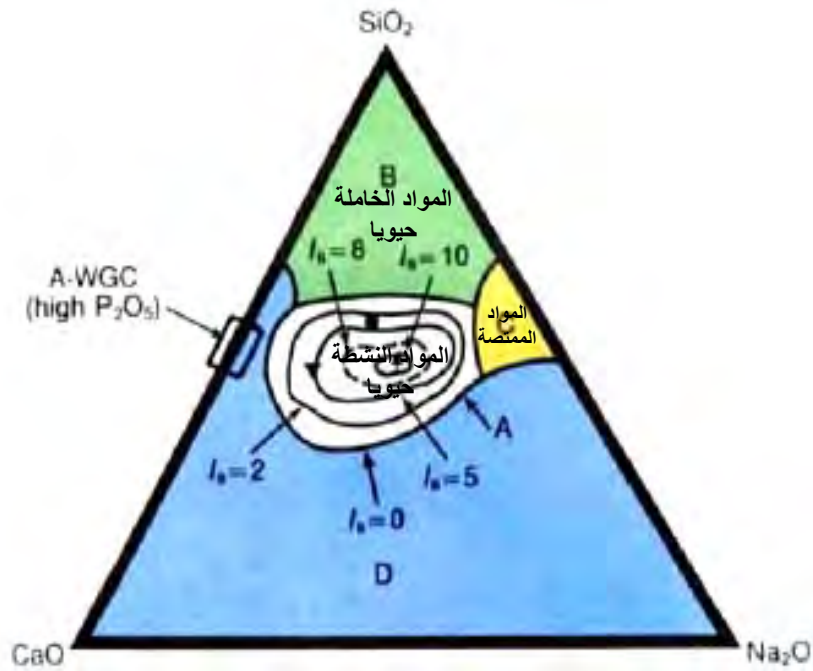
2.1. الصنف ب:

وهو يضم مجموعة المواد التي لها معامل التصاق أقل من 8 ولكن أعلى من الصفر (الشكل I-1) ومثال على ذلك: مادة الهيدروكسيدأباتيت الصناعية والتي تلتصق فقط مع النسيج العظمي القاسي. مع العلم أن وحدها المواد الزجاجية التي تمرُّ بمرحلة الحلّ السطحي الكلي في وسط السائل الفسيولوجي لكي تشكّل طبقة من هيدروكسيد كربونات الأباتيت (CHA) [13].

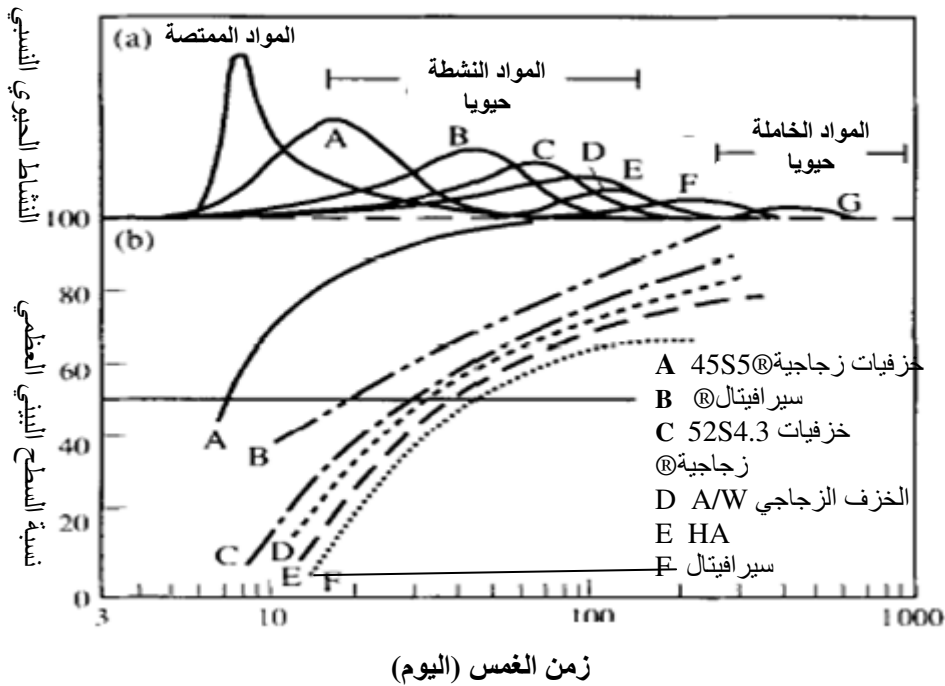
3.3.I المواد الممتصة (resorbable)

وهي تمثل مجموعة المواد التي يمكن أن تختفي بالكامل بعد الزرع، ومثال على ذلك الخياطات القابلة للتفسخ المصنوعة من متعدد حمض اللبن أو متعدد حمض غروي (جلايكولي).

و نخلص إلى أن المادّة الفعالة حيويًا تمتاز عن غيرها من المواد بجملّة من ردود الأفعال الكيماوية والحيوية التي تحدث في الوصلة بين النسيج والزرع والتي تنتهي عموما بما يدعى بالتثبيت النشط حيويًا. وأن سلوك المواد الحيوية يتفاوت من مواد خامدة إلى مادّة ممتصة وأخرى قادرة على خلق بيئة يمكن أن تحفز إنشاء رابطة بين النسيج الحي والمادّة البديلة و يوضح الشكل I-2 تعلق تشكل العظم على سطح جملة من الخزفيات الحيوية بالزمن [11].



الشكل I-1: الرسم البياني لتعلق نسبة الالتصاق العظمي و النسيج الرخو بالمواد النشطة حيويًا والخزفيات الزجاجية. كُـلُّ التراكيب لها نسبة ثابتة 6wt % من P_2O_5 . حيث أن $I_B < 8$ بالنسبة لكل 45S5 خزفيات زجاجية®، سيرافيتال® [6].



الشكل I-2: أطيف النشاط الحيوي لمجموعة الخزفيات الحيوية المزروعة [11].

الفصل الثاني

الخرفيات والخرفيات الحيوية

الخزفيات و الخزفيات الحيوية

II.1. الخزفيات

قبل آلاف السنين اكتشف البشر صنف جديد من المواد يعتمد على خاصية تحويل الصلصال عند مزجه بكمية من الماء إلى عجينة سهلة التشكيل، يتم بعد ذلك تسخينها لنحصل في النهاية على مادة صلبة. في الوقت الحاضر نحن نشهد ثورة جديدة كما في السنوات العشرون الأخيرة في كل المجالات، و تطور الخزفيات مثلا فتح إمكانيات جديدة في مجال الزراعات البديلة، إذ أن المواد الخاصة من مجموعة الخزفيات والمسماة بالخزفيات الحيوية (bioceramics) يمكن أن تصلح العظام أو المفاصل أو الأسنان كما أن لها تطبيقات أخرى مهمة مثل استخدامها لمعالجة الأورام أو لاستبدال بعض أجزاء صمامات القلب، ويمكن أن تستغل حتى كمشابك التي تمثل تراكيب مؤقتة من المواد الممتصة حتى يعيد الجسم بناء النسيج. وبالتالي الخزفيات الحيوية يمكن أن تستعمل كزراعات أو كبدايل أو كحشو، كما أن هذه المواد يمكن أن تستعمل كطلاء للمعادن (التيتانيوم مثلا) وهذا بغرض تحسين الخصائص الكيميائية الحيوية والميكانيكية في آن واحد أي إحداث التوافق الحيوي للمواد الخاملة.

II.1.1. تعريف الخزفيات

من الناحية التقليدية الخزفيات هي فن صناعة الفخار، تعتمد على خاصية تحويل الغضار أو الصلصال عند مزجه بكمية من الماء إلى عجينة لدنة سهلة التشكيل. يتم بعد ذلك تسخينها عند درجات حرارة عالية نسبيا، لنحصل في النهاية على مادة صلبة و حديثا تعرف الخزفيات حسب الجمعية البريطانية للخزفيات (1979م) على أنها مادة صلبة لا هي معدنية ولا عضوية، يتحصل عليها غالبا بالمعالجة الحرارية [14].

II.2.1. طبيعة الخزفيات

إن بنية الخزفيات جد متعددة، ابسطها احتواء المادة الخزفية على طور واحد صلب بلوري أو زجاجي، و اعقدها خزفيات على شكل مركب مكون من تجاور عدة أطوار [14].

1. الطبيعة الكيميائية

إن المواد الخرفية هي مواد صلبة ذات بنية بلورية أو لا بلورية وذات مركبات لا معدنية و لا عضوية [14]. إذ أن الخرفيات لا يمكنها أن تتكون إلا من عناصر من أشباه المعادن و تركيباتها، أو من هذه الأخيرة مع واحد أو أكثر من العناصر المعدنية، أي أن الروابط الكيميائية ذات طبيعة أيونية أو/ و تكافئية [15](الجدول 1.II) [14].

الجدول 1-II أهم التركيبات بين أشباه المعادن والمعادن المكونة للخرزفيات [14].

أمثلة	الطبيعة الكيميائية للمركبات
الكاربون (القرائيت) (C)	شبه معدن حر.
كربيد البور (B_4C)	تركيب أشباه المعادن.
نتريد الألمنيوم (NAI)	تركيب شبه معدن ومعدن.
تركيب أكاسيد مثل السبينايل	تركيب شبه معدن ومجموعة معادن.
$Al_2O_3.MgO$	
فليور أباتيت $Ca_5(PO_4)_3F$	تركيب مجموعة أشباه المعادن و معدن
مركب السيليكات $4SiO_2 .Al_2O_3.k_2O$	تركيب مجموعة أشباه معادن و معادن

2. البنية البلورية

باستطاعة مركب مكون من عناصر كيميائية مختلفة بنسب محددة أن يتبلور في توزيعات ذرية مختلفة وإنشاء بلورات ذات بنا متعددة [14]. فتأخذ البنية تعبئة متراصة إذا كانت أغلبية الروابط البلورية السائدة أيونية، ذات أكبر كثافة ممكنة، أين يحاط كل أيون بأكثر عدد ممكن من الأيونات ذات الشحنة المخالفة له، هذا في مختلف المركبات الأكسيدية، حيث تتكون البنية من تراكم ذرات الأكسجين محاطة بمختلف الأيونات المعدنية المتوضعة في مواضع ثمانية الوجوه [15]. إذا كانت الروابط التكافئية هي السائدة يتعلق ترتيب وتوضع الذرات بعدد الروابط الحرة، ليشكل بنية مماثلة لبنية الماس [15]. كما تؤثر البنية البلورية في بعض خصائص المادة مثل خاصية الكثافة ومعامل التمدد الحراري [14].

3. البنية المجهرية

تتشكل البنية المجهرية للخرفيات من تجمع بلورات صغيرة أو حبيبات ذات أبعاد لا تتعدى عموماً $1\mu\text{m}$ وذات توجهات مختلفة، وتصل بين هذه الحبيبات الحدود الحبيبية [15]. بالإضافة إلى ذلك تكاد لا تخلو معظم الخرفيات من الفراغات الموزعة في كامل حجم المادة. تؤثر نقاوة المادة الأولية المستخدمة وطرق التحضير في البنية المجهرية إذ أن البعد الحبيبي والبنية البلورية للحدود الحبيبية وتركيز الفراغات لها تأثير كبير في التصرف والسلوك الميكانيكي والحراري لهذه المواد [15]. كما تتعلق خصائص المواد الخزفية بشكل واضح بتوزيع الأطوار (بلوري، زجاجي، فراغات) في حجم المادة الخزفية وشكلها.

3.1.II تحضير الخرفيات

تمتاز الخرفيات بأنها مواد حرارية صلبة مع ذلك هي مواد هشة الأمر الذي يجعل عملية صنعها محدودة [15]. إذ تستبعد عملية تشكيلها عن طريق الصب والقولبة نظراً لدرجات انصهارها العالية. يتم تحضير معظم الخرفيات بتقنية التلييد، إذ تتحول المادة الأولية الموجودة على شكل مسحوق مضغوط إلى مادة صلبة نتيجة المعالجة الحرارية (الشكل II-1)، عند درجات حرارة مرتفعة نسبياً، لكن لا يجب أن تتعدى درجة ذوبان المادة [15]. ينتج عن هذه المعالجة أيضاً زيادة كثافة القطعة وتقلص أبعادها الخارجية [15]. تمر صناعة القطع الخزفية بأربعة مراحل أساسية نوجزها في ما يلي:

1. التحضير بغرض تنشيط التلييد

من أهم طرق تنشيط التلييد تصغير حجم الحبيبات عن طريق السحق الجيد للمواد الأولية، إذ أن حبيبات المادة الصغيرة تسمح بمساحة تلامس أكبر بين الحبيبات وبالتالي رفع فعالية التلييد [15]. إن أكثر تقنيات السحق استعمالاً في الصناعة هي السحق بواسطة الكريات، حيث يتم وضع المادة المراد سحقها داخل علب ذات شكل أسطواني قابلة للدوران حول محور ثابت أو متحرك مع الاهتزاز، كما يتم تزويدها بكرات من الألومين والماء المقطر كما هو موضح في الشكل II-2 وتعرف بعملية السحق الرطب [15].

2. التشكيل

تسمح عملية التشكيل بإعطاء المادة الأولية شكلا يتناسب والهدف منها، يتم التشكيل بإخضاع المسحوق الموجود داخل قالب خاص للضغط (الشكل 3-II) [15]، هذا ما يسمح بالتحام أولي بين الحبيبات نتيجة الاحتكاكات بين الحبيبات التي تولد ارتفاعا محليا في درجة الحرارة (كتلة حجمية أولية عالية)، إذ نحصل في النهاية على عينة متماسكة بشكل يسمح بنقلها للفرن [15].

3. التليد

تتحول العينات المشكلة خلال هذه المرحلة من مسحوق مضغوط غير متماسك جيدا إلى مادة صلبة وصلدة. كما نميز عدة تقنيات مختلفة للتليد نوجزها في ما يلي [15]:

• التليد الطبيعي

تعتبر هذه التقنية الأكثر استعمالا، إذ تتمثل في تسخين عادي للقطع الخزفية المشكلة و هذا عند درجات حرارة مرتفعة، تتطلب هذه التقنية نسبة إضافات كبيرة بهدف تنشيط التليد.

• التليد تحت الكبس

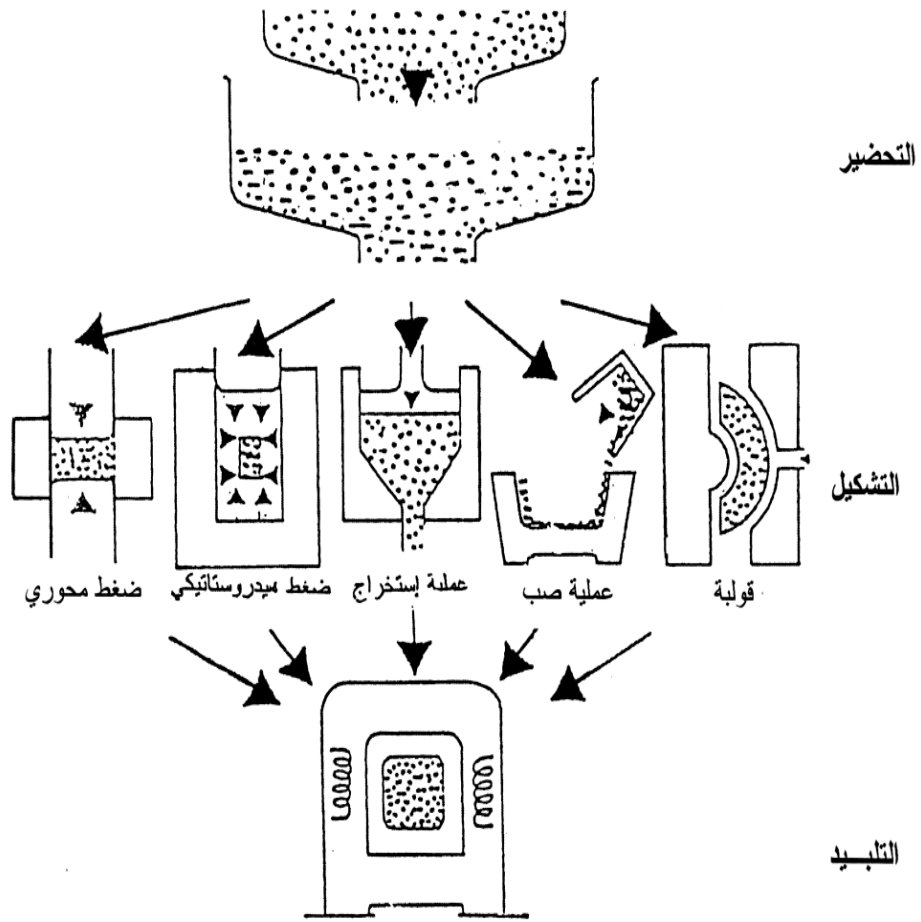
يتم في هذه التقنية التشكيل و التسخين في آن واحد، تعطي هذه الطريقة في بعض الأحيان قطع خزفية بتليد كامل.

• التليد التفاعلي

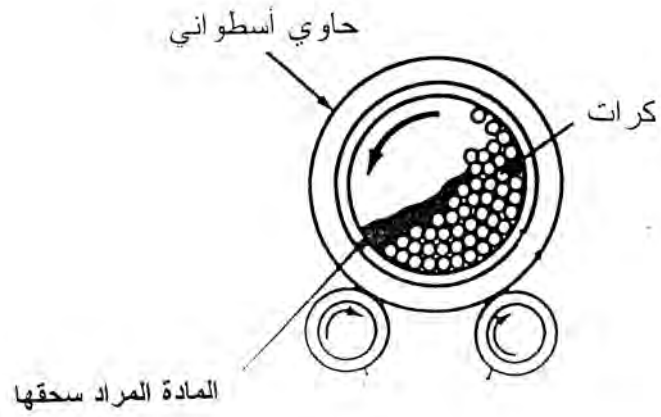
تساهم التفاعلات الكيميائية داخل القطعة الخزفية في تحسين التليد. فيحدث التفاعل بين مكونات الخليط أو نتيجة تفاعل الغازات أو السوائل الموجودة في الفراغات مع الطور الصلب المكون للعينة [15].

4. الإتقان

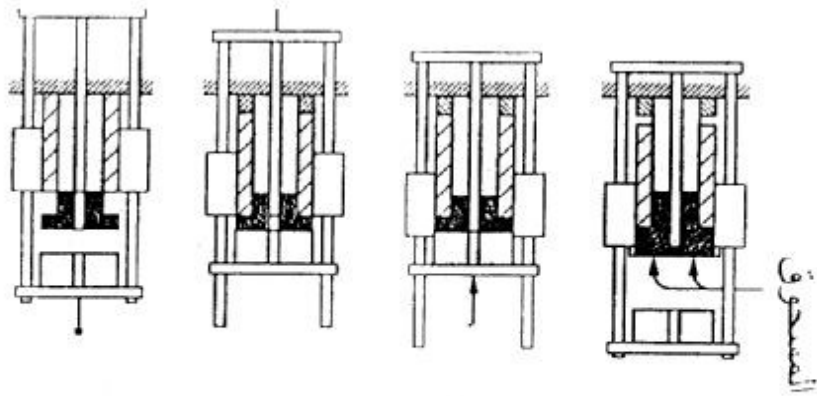
بعد عملية التليد تتحدد المميزات النهائية للقطعة الخزفية، ويصبح من غير الممكن تغيير شكلها لكن يمكن التحسين في سطحها و هذا باستعمال أدوات ماسية مناسبة للثقب و الصقل [15].



الشكل 1-I يمثل أهم مراحل تحضير قطعة خزفية [16].



الشكل II-2 تقنية السحق بالكريات [17].



تقنية الكبس المحوري

الشكل II-3 تقنية التشكيل عن طريق الكبس [15].

4.1.II. خصائص عامة للخرفيات

1. الرابطة الكيميائية

تمتاز المواد الخزفية عموماً بمقاومتها الحرارية والكيميائية العالية والتي ترجع أساساً لمتانة الرابطة الكيميائية لها [14]، التي تعتبر الميزة الأساسية للخرفيات عن باقي المواد الصلبة، إذ تتشكل الروابط الكيميائية للخرفيات من خليط لروابط أيونية وروابط تساهمية بنسب مختلفة. كما تلعب طبيعة الروابط الكيميائية دوراً أساسياً في تحديد خصائص المواد وتصنيفها (الجدول 2-II) [18].

الجدول 2-II يمثل طاقة الربط لبعض المركبات [18].

الرابطة	Si-C	Si-Si	Si-O	B-N	C-C
الطاقة (eV)	3.38	2.30	4.60	4.55	3.60

2. الخصائص الحرارية

نتيجة قوة استقرار الرابطة الكيميائية للخرفيات، تقاوم هذه الأخيرة درجات الحرارة حتى العالية منها، ففي ميدان الخرفيات توجد مواد درجة انصهارها تفوق 2000°C ، والجدول 3-II يبين درجات حرارة انصهار بعض المواد [19].

الجدول 3-II درجة انصهار بعض الخرفيات [19].

المركب	Al_2O_3	MgO	CaO	TiN	SiO_2
درجة الانصهار ($^{\circ}\text{C}$)	2070	2640	2625	2925	1700

3. الناقلية الحرارية و الكهربائية

نظرا لطبيعة الرابطة حيث تكون جميع الالكترونات التكافئية مقيدة، فإن السبيل الوحيد لنقل الحرارة هو اهتزاز الشبكة البلورية بالنسبة للناقلية الحرارية، أما الكهربائية فتوفرها الايونات عن طريق الانتشار الأيوني أو الفجوي [15]. و منه تعد الخرفيات نواقل رديئة للحرارة و الكهرباء و مع ذلك تم تحديد خرفيات ذات طبيعة نصف ناقلة و فيرو مغناطيسية و بيرو مغناطيسية وفائقة النقل [15].

4. الخصائص الميكانيكية

تملك الخرفيات قيمة عالية لمعاملات المرونة نتيجة قوة رابطةها الكيميائية، هذه الأخيرة لا تسمح بانزلاق المستويات البلورية بالنسبة لبعضها البعض كما في المعادن، لذلك توصف بأنها مواد قصفة (القوة اللازمة لخلق تشوه لدن في العينة أكبر من القوة اللازمة لكسرها) [20].

II.2. الخرفيات الحيوية (bioceramics)

بعد أن كان استخدام المواد الخزفية في الصناعة الطبية بشكل رئيسي كأدوات خارجية أصبحت في الوقت الحالي تشكل الأغلبية الساحقة من المواد المستخدمة في عمليات الزراعة وذلك بغرض إصلاح أو استبدال الأجزاء المتضررة (من أنسجة العظام أو الأسنان) في الجسم. مع العلم أنه يجب أن تتوفر المواد على بعض الخصائص الأساسية لتستعمل كمواد حيوية والمتمثلة أولا في أن لا تسبب أي رد فعل تسممي عند زراعتها بجوار النسيج الحي، وأيضا من المهم أن تبدي هذه المواد سلوك نشط حيويا، وبمعنى آخر يجب العمل على تطوير وصلة مستقرة بين الزرع والنسيج الرابط وأخيرا يجب أن تمتلك هذه المواد خصائص ميكانيكية تجاري خصائص النسيج المستبدل قدر المستطاع.

هذه الخصائص المهمة وغيرها متوفرة ببعض المواد الخزفية الخاصة والتي أهلت البعض منها لأن تستعمل للزراعة في الغالب كبدايل للورك و الأسنان و الركبة و لمعالجة أمراض التهاب ما حول السن بالإضافة لإعادة بناء الفك أو كحشو عظمي بعد جراحة الأورام [6]. من أهم هذه المواد و المستخدمة صناعيا بعض الخرفيات الزجاجية® و الهيدروكسيدأباتيت الذي يلتصق ذاتيا مع العظم و كذا الديوبسايد موضوع هذه الدراسة، ولا تزال الأبحاث تفضي لاكتشاف مواد خزفية حديثة ذات خصائص باهرة.

كما أن ما تقدم من تعريف وتصنيف للمادة الحيوية يمكن أن ينطبق كذلك على مجموعة من الخرفيات التي يطلق عليها تسمية الخرفيات الحيوية. حيث تقسم المواد الخزفية البديلة إلى ثلاثة أصناف أساسية تبعا لآلية قبولها داخل النظام البيولوجي للكائن الحي:

- أولاً- مجموعة مواد تعرف بالمواد الخاملة حيويًا وتضم مجموعة مواد تلقى قبولًا داخل النظام البيولوجي للكائن الحي لكن لا تتفاعل معه، كما أنها لا تنسجم مع النسيج الحي [9]، الأمر الذي يتطلب تثبيتها ميكانيكيًا داخل جسم الكائن الحي (الشكل II-4). من أهم المواد الخزفية الحيوية المستعملة كمواد خاملة حيويًا الألومينا (Al_2O_3)، الزر كونيا (ZrO_2) وكذلك بالنسبة لأكسيد السيلكون SiO_2 .



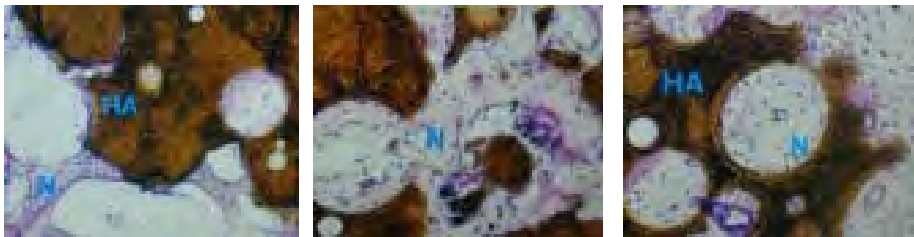
الشكل II-4 يمثل مجموعة من القطع البديلة المصنوعة من مواد خزفية خاملة.

- ثانياً - أما القسم الثاني من المواد فيعرف بالمواد الفعالة (النشطة) حيويًا التي تلقى قبولًا جيدًا داخل النظام البيولوجي للكائن الحي، وتندمج مع النسيج الحي [9]. من أهم الخزفيات الحيوية وأكثرها استخدامًا الهيدروكسيدأباتيت الجد شبيهة كيميائيًا بالعظم و ذات الصيغة الكيميائية العامة $Ca_{10}(PO_4)_6(O, OH, F)_2$. ويوضح الشكل II-5 إمكانية التصاق الهيدروكسيدأباتيت ذاتيًا بالعظم إذ أنه يمثل الصورة الملتقطة بواسطة الماسح الإلكتروني (SEM) لمادة HA مزروعة بجوار نسيج عظمي حي لفترات زمنية مختلفة.

أسبوعان

04 أسابيع

26 أسبوع



الشكل II-5 يمثل الصورة الملتقطة بواسطة الماسح الإلكتروني (SEM) لمادة HA النشطة حيويًا

مزروعة بجوار نسيج عظمي حي لفترات زمنية مختلفة.

- ثالثا - المواد الممتصة: هذه المواد تتناقص نسبة تواجدها في نفس الوقت الذي يجدد فيه النسيج المضيّف. أي أن كل هذه المواد تقريبا قابلة للتفسخ داخل النسيج الحي (الشكل II-6). كما أن جسم الإنسان يمكن أن يستوعب منتجات الحلّ الناتجة عن هذه المواد بسهولة [21]. وهي توافق النسيج بشكل جيد جدا وتلتصق بشكل مباشر إلى العظم المجدّد من دون النسيج الرابط المتوسّط كما أن التجديد العظمي أسرع بمجموعة المواد هذه والأهم هو أنها يمكن أن تستبدل بالنسيج العظمي الجديد، حيث تمتص لتظهر في النهاية بشكل مشابه للعظم وكأنه جُدد ومن أهمها $CaSO_4$ و DCP و Calcite ($CaCO_3$) و TCP ($Ca_3(PO_4)_2$).



الشكل II-6 يمثل الصورة الملتقطة لمادة ممتصة داخل نسيج عظمي حي لفترات زمنية مختلفة.

II.1.2. دراسة بعض الخزفيات الحيوية

نتطرق من خلال هذه الفقرة إلى بعض المواد التي يمكن أن تصنّف كخزفيات حيوية وفق نشاطها

1. أكسيد الألمنيوم (Al_2O_3)

إن الخصائص المميزة والنقاوة المطلوبة لأكسيد الألمنيوم أهلتها لأن يستخدم في التطبيقات الطبية الحيوية. حيث تصل مقاومة الثني له إلى 450 MPa وهذا بإضافة كميات بسيطة لأكسيد المغنيزيوم ببضعة أعشار بالمائة. كما أن لأكسيد الألمنيوم حجم حبيبي صغير و مسامية قليلة. ويبين الجدول II-4 بعض الخصائص الميكانيكية المميزة لأكسيد الألمنيوم (Al_2O_3).

2. الزركونيا (ZrO_2)

تنتج الزركونيا من سيليكات الزركونيوم ($ZrSiO_4$)، و تتأس الزركونيا ميكانيكيا مجموعة الخرفيات المستخدمة للتطبيقات الطبية الحيوية، كما أن الزركونيا معروفة بأنها أهم مادة خاملة حيويًا وخصائصها المميزة عموماً موضحة في الجدول 4-II.

الجدول 4-II أهم الخصائص المميزة لأكسيد الألمنيوم و الزركونيا.

الزركونيا ZrO_2	أكسيد الألمنيوم Al_2O_3	
6.05 – 6.09	>3.94	الكتلة الحجمية (g/cm^3)
0.2 – 0.4	<4.5	حجم الحبيبات (μm)
> 650	-	مقاومة الشد (MPa)
1300 – 900	>450	مقاومة الثني (MPa)

3. فوسفات الكالسيوم

ينتج عن جملة المعادن المتمثلة في أيون الكالسيوم (Ca^{2+})، والاورثوفوسفات orthophosphate (PO_4^{-3}) أو الميتافوسفات metaphosphates (البابير وفوسفات pyrophosphates ($P_2O_7^{-4}$) وأحياناً أيونات الهيدروكسيد أو الهيدروجين. كما يعتمد استقرار مراحل فوسفات الكالسيوم على حضور الماء ودرجة الحرارة في المعالجة.

وفي الواقع هناك عدّة أشكال لخزف فوسفات الكالسيوم الذي يعتبر مادة ذات توافق حيوي جيد. هذا و أكثر من ذلك فهي ممتصة أي أنها ستذوّب في الوسط الفسيولوجي وتتباين قابلية الذوبان لهذه المواد عن بعضها البعض ليتمكن ترتيبها كما يلي:

فوسفات الكالسيوم اللابلوري Amorphous calcium phosphate < رابع كالسيوم الفوسفات
Tetracalcium Phosphate ($Ca_4P_2O_9$) < α ثلاثي فوسفات الكالسيوم ($Ca_3(PO_4)_2$)

beta-Tricalcium Phosphate < alpha- Tricalcium Phosphate β < ثلاثي فوسفات الكالسيوم
Hydroxyapatite($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) << الهيدروكسيدأباتيت

على خلاف مركبات فوسفات الكالسيوم الأخرى الهيدروكسيدأباتيت لا ينحل كلياً في الوسط الفسيولوجي (تحت الشروط الطبيعية للوسط)، و في الحقيقة هو (HA) مستقر ترموديناميكياً عند درجة الحموضة الطبيعية للوسط المجاور، كما تتفق كل التقديرات على إمكانية التصاق العظم به. إلا أنه وُجد أن الخصائص الميكانيكية له غير مناسبة لتحمل الثقل (لا تتجاوز مقاومة الشد له 35 MPa و بإضافة نسبة 2% من الزركونيا وجد أنها تقارب 70 MPa)، الأمر المهم للتطبيقات لهذا يستعمل الهيدروكسيدأباتيت في أغلب الأحيان كطلاء على المواد مثل سبائك التيتانيوم، أين يمكن له أن يساهم بخصائصه الفعالة حيويًا بينما يحمل المكوّن المعدني الحمل [21].

• الهيدروكسيدأباتيت: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_2$

من أهم المواد الخزفية المستعملة كطلاء على السطح المعدني المثقب المستخدم كبديل تجبيري مادة الهيدروكسيدأباتيت. والتي لها أهمية كبيرة في التطبيقات العملية منذ أن لاحظ ديشاين (ducheyne) وزملاؤه سنة 1983م أن مسحوق الهيدروكسيدأباتيت المستخدم في كسو المسامات المثقبة لزرعة معدنية يمكن أن يؤثر بشكل ملحوظ على نسبة وحيوية نمو العظم عليها وهذا بالمقارنة مع المعادن المثقبة من دون طلاء [22]. وما تزال الدراسات الحيوانية والتجارب الطبيّة مستمرة منذ ذلك الحين بغرض اقتراح بدائل تجبيرية مطورة.

II.2.2. الخرفيات الزجاجية والزجاجيات مواد فعالة حيويًا

1. الخرفيات الزجاجية

تمتاز الخرفيات الزجاجية بالغياب الشبه كلي للفراغات، مع وجود طور بلوري متجانس وهي مواد ذات أساس خزفي. ويمكن إنتاج الخرفيات الزجاجية بتذويب خليط زجاجي من الأكاسيد الأولية وإعادة تشكيله ومعالجته حرارياً حتى يتبلور الناتج [23]. إن الشيء المهم في الخرفيات الزجاجية هو الحصول على حبيبات صغيرة الأبعاد تكون لها إمكانية الانتشار في الحدود الحبيبية والفراغات، وبالتالي يعطي كثافة حجمية عالية، وهي عموماً ذات التركيب الأساسي ($\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$) و من أهم

الخرفيات الزجاجية الحيوية الولستانيت (β -CaO.SiO₂) و الفلوقوبيت ((Na,K)Mg₃(AlSiO₁₀)F₂) [26-23].

2. الزجاجيات

إنّ المعلومات المتوفرة بالنسبة لقطعتي الزجاج الأقدم المسجّلة حتى الآن شحيحة وغير واضحة. فكلتا القطعتين اكتشفت في بلاد بابل، واحدة إردو والأخرى إشانانا، إنّ قطعة إردو كتلة من الزجاج المعتم تقريبا هرمية الشكل، وزجاج إشانانا قضيب ذو لون أزرق مخضر و من المحتمل انه قُولب أكثر من أنه قَطع. وقد أرّخت كلتا القطعتين بين 2200 - 2300 قبل الميلاد [27]. في الطبيعة من النادر إيجاد مواد في حالتها الزجاجية واحد من أهم الأمثلة للزجاج الطبيعي obsidian وهو زجاج بركاني غرا تيني و يُشكّل عندما تُصل الحم المائعة قشرة الأرض وتبرد بسرعة كبيرة جدا.

1.2. تعريف الزجاجيات

تعرف المواد الزجاجية على أنها مواد صلبة غير بلورية، تنتج عن عملية التبريد الجيد للسائل المُشكّل من جملة من المواد غير العضوية، طبقا لهذا التعريف يمكن أن نفكر بأنّ العديد من المواد يمكن أن تنتظم في هذا الشكل. على أية حال تجميد السائل المذاب ليس الطريقة الوحيدة للحصول على مواد زجاجية كذلك يمكن تكثيف المادة من مرحلة البخار على ركيزة باردة لكي نبقى على الشكل الغير منتظم للحالة الغازية. وعلى العموم تحمل لفظة الحالة الزجاجية معنى المواد الصلبة غير البلورية.

2.2. الخصائص الحيوية للزجاجيات

اكتشف الأستاذ هينتش من جامعة فلوريدا تركيبة زجاجية يمكن لها أن تلتصق كيميائيا بالعظم. هذه الزجاجيات استعملت في ما بعد لإعادة بناء الأنسجة الصلبة المتضررة من العظم. إنّ أهمية هذه المادة ذات البنية الزجاجية تكمن في ردّ الفعل السريع على سطحها مع المحيط، الأمر الذي يؤدي في النهاية للالتصاق بالنسيج الحي. لكن بسبب التركيب الثنائي الأبعاد في الغالب للشبكة الزجاجية نجد أن الخصائص الميكانيكية لها منخفضة نسبيا [7،1].

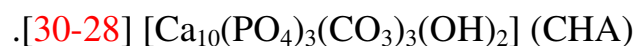
المكوّنات الأساسية عادة للزجاجيات الحيوية هي SiO₂ و Na₂O و CaO و P₂O₅. ويوضح الجدول II-5 تركيب مجمل هذه المواد .

الجدول II-5 تركيب الزجاجيات الحيوية

الخرفيات الزجاجية		الزجاجيات الحيوية				المكون
MB	A/W	52S4.3	52S4.6	45S5.4F	45S5	
52-19	34.2	55	52	45	45	SiO ₂
24-4	16.3	6	6	6	6	P ₂ O ₅
9-3	44.9	19.5	21	14.7	24.5	CaO
	0.5			9.8		CaF ₂
15-5	4.6					MgO
5-3		19.5	21	24.5	24.5	Na ₂ O
33-12						Al ₂ O ₃
			15			B ₂ O ₃

II.3.2. آلية التصاق المواد النشطة حيويًا بالعظم

من بين المواد النشطة حيويًا التي تم ذكرها في ما تقدم من دراسة المواد الزجاجية التي ندرجها كمثال تطبيقي في هذه المرحلة. مع العلم أن وحدها المواد الزجاجية التي تمرّ بمرحلة الحلّ السطحي مرورًا بجميع المراحل في وسط السائل الفسيولوجي لكي تشكل طبقة من هيدروكسيد كربونات الأباتيت

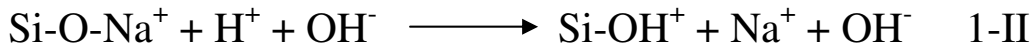


إن المواد الزجاجية كغيرها من المواد النشطة حيويًا تتأثر بالوسط الكيميائي الجديد إثر عملية زراعتها داخل جسم الكائن الحي، الأمر الذي يحدث تغيرًا كيميائيًا على سطح المادة بدلالة الزمن [31]. يحدث التغير الملاحظ نتيجة الانحلال، بسبب التركيبة الكيميائية للمحلول ودرجة الحموضة (pH) له الذي من المنتظر أيضًا تغييرها. حيث تتشكل طبقة من CHA على سطح المادة النشطة حيويًا إثر ذوبان السيليكات وأيونات الكالسيوم في النسيج المحيط، الأمر الذي يعد العامل الأساسي لسرعة الالتصاق لهذه المواد مع النسيج، إذ يحفز ظهور الهيدروكسي كربونات الأباتيت على السطح النمو الذاتي للنسيج العظمي مع المادة النشطة حيويًا [28، 30-31].

حيث نميز إحدى عشر مرحلة أساسية لاكتمال التصاق المادة النشطة حيويًا مع العظم، المراحل من الأولى إلى الخامسة هي مراحل كيميائية أما المراحل من السادسة إلى الأخيرة فتمثل الاستجابة البيولوجية.

• المرحلة الأولى

يتم خلال هذه المرحلة تبادل سريع للأيونات Na^+ و Ca^{2+} مع الأيونات H^+ و H_3O^+ للمحلول وفق المعادلة 1-I.

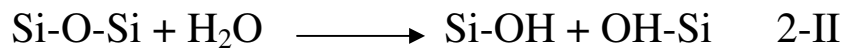


يلاحظ خلال هذه المرحلة ارتفاع درجة الحموضة للمحلول نتيجة فقد الأيونات H^+ وتعويضها بالأيونات الموجبة Na^+ كما توضحه المعادلة 1-II.

وقد بينت عدة دراسات أن كميات الصوديوم والسيليكات بالمحلول أو النسيج المجاور للقطعة النشطة حيويًا تزايد بسرعة وفق علاقة يمكن تمثيلها بيانياً بقطع مكافئ مع الزمن ($t^{1/2}$) للست ساعات الأولى من زمن التفاعل [31].

• المرحلة الثانية

إن ارتفاع تركيز المحلول (درجة الحموضة) نتيجة تبادل الأيونات H^+ و Na^+ في المرحلة الأولى من التفاعل يؤدي إلى استهداف شبكة السيليكات مما يسبب انحلالها في المحلول نتيجة تكسر طبقة من $Si-O-Si$ ، ليستمر تشكيل مجموعات $Si-OH$ على السطح البيئي مادة - محلول، كما هو موضح بالمعادلة 2-II.



كما أن كميات الصوديوم والسيليكات بالمحلول أو النسيج المجاور للقطعة النشطة حيويًا في هذه المرحلة تستقر وفق دالة خطية مع الزمن ($t^{1.0}$).

● المرحلة الثالثة

تتكون طبقة غنية من SiO_2 على السطح المستنزف.

● المرحلة الرابعة

هجرة مجموعات من Ca^{2+} و PO_4^{3-} إلى السطح الغني بطبقة SiO_2 ، تتبع بنمو طبقة لا بلورية من $CaO-P_2O_5$ نتيجة اندماج الكالسيوم و الفوسفات.

● المرحلة الخامسة

تتبلور الطبقة اللابلورية $CaO-P_2O_5$ بمشاركة الايونات السالبة OH^- و CO_3^{2-} للمحلول لتشكيل طبقة من CHA.

● المرحلة السادسة

تواصل عملية الامتزاز (Adsorption) و عكس الامتصاص (Desorption) والتي تشكل عوامل النمو الحيوي في طبقة CHA المتبلورة (يستمّر في كافة أنحاء العينة)، والذي من المنتظر منه تنشيط نمو الخلايا الجذعية.

ملاحظة:

يحدث الالتصاق نظرا للتكافؤ البيولوجي بين العظم والطبقة المتشكلة من CHA على سطح المادة الفعالة حيويًا [31]. وفق ما هو مبين في المراحل التالية:

● المرحلة السابعة

عمل الخلايا البلعمية الكبيرة لإزالة الزوائد (لنظافة الجرح) من الموقع للسماح للخلايا بالعمل بأمان.

● المرحلة الثامنة

ارتباط الخلايا الجذعية بسطح المادة النشطة حيويًا.

● المرحلة التاسعة

نمو الخلايا الجذعية لتشكل نسيج من الخلايا العظمية (أرومة عظمية).

● المرحلة العاشرة

تزايد نسيج ما بين الخلايا خارج الخلية من قبل الأرومة العظمية لتشكل العظم.

● المرحلة الحادية عشر والأخيرة

تبلور فوسفات الكالسيوم في ما بين الخلايا و من ثم ضمها للخلايا العظمية في بنية النسيج الحي.

من خلال ملاحظة هذه المراحل الإحدى عشر يمكن القول أن الالتصاق بين السطحين يحدث بسبب التكافؤ الحيوي للجزء اللاعضوي للعظم وطبقة CHA المتزايدة على سطح الزرعة النشطة حيويًا [32]، تعتبر مرحلة رد الفعل الأولى والثانية المسئولة عن حلّ المادة الزجاجية النشطة حيويًا والمؤثرة على تشكيل CHA حيث بينت العديد من الدراسات السابقة أن كميات الصوديوم والسيليكات بالمحلول أو النسيج المجاور للقطعة النشطة حيويًا تزايدت بسرعة وفق علاقة يمكن تمثيلها بيانياً بقطع مكافئ مع الزمن للست ساعات الأولى من زمن التفاعل، بعدها تستقر وفق دالة خطية مع الزمن [28-29، 31، 33]. مما يجعل من المهم بالنسبة للمواد الخزفية الحيوية دراسة قابلية الذوبان لهذه المواد مع سوائل الجسم، إذ أن قابلية الذوبان المنخفضة مع سوائل الجسم مهمة لمنحها مدى حياة أطول وضرورية لمساعدة تشكل العظم. أي أن السيطرة على نسبة قابلية الذوبان مطلوبة حيث أنها مرحلة مساعدة على التشكيل العظمي، لذا الفهم الأساسي للعوامل المؤثرة على قابلية الذوبان و النشاط الحيوي مطلوب لتطوير المواد الجديدة بهدف زراعتها بجوار النسيج في موقعه الأصلي.

II.4.3. العوامل المؤثرة في انحلال المواد الزجاجية الفعالة حيويًا

1. تأثير المحلول (الدراسة خارج الجسم)

إن لمتغيرات المحلول والمتمثلة أساساً في درجة الحموضة الأولية و تركيز الأيونات و كذا درجة الحرارة لها تأثير كبير على نسبة حلّ المادة المدروسة والمستوى النوعي لفوسفات الكالسيوم المترسب [34]، فمن الواضح أن كل من التركيز الأيوني، وكذا درجة الحموضة، سيتغيران بالزمن وهذا بالتزامن

مع عملية الحل للمادة مما سيؤثر بالتأكيد على نسبته، حيث بينت الدراسات أنه إذا ما ارتقت درجة الحموضة إلى أعلى من القيمة الحرجة نسجل حالة من التسمم المتوقعة بالنسيج المجاور في حالة الزراعة داخل النسيج الحي [35].

إن ما تقدم شرحه من المراحل التي تمر بها المادة البديلة داخل جسم الكائن الحي حتى الالتصاق النهائي، يمكن التنبؤ بها ودراستها بيولوجيا أي خارج جسم الكائن الحي وذلك باستخدام المحاليل، وهي ثلاث محاليل تجريبية أساسية يجب أن تؤخذ بعين الاعتبار بغرض الدراسة الشاملة لحل المواد النشطة حيويًا خارج الجسم والمتمثلة في:

1. المحلول الثلاثي المنظم وهو عبارة عن محلول عضوي بسيط.

2. سائل الجسم المُقلَّد (SBF) و هو مركب اصطناعي يحوي تركيز أيوني مماثل لبلازما الدم للإنسان (الجدول 6-II).

تم تركيب هذا المائع مخبريا ليمائل تقريبا بلازما دم الإنسان من حيث التركيز الأيوني ودرجة الحموضة كما يبينه الجدول 6-II [36-38]، كما يتطلب استخدام مائع SBF معطيات مماثلة لجسم الكائن الحي، كأن نعمل على تثبيت درجة حرارة وسط الدراسة عند الدرجة 37°C وهي درجة حرارة جسم الإنسان تقريبا، لهذا يعتبر الاختبار بواسطة SBF معيارا جد رائج وناجح كاختبار تمهيدي للمواد النشطة حيويًا.

الجدول 6-II تركيز الايونات (mmol.L^{-1}) في SBF وبلازما الإنسان [36-38].

SO_4^{2-}	HPO_4^{2-}	HCO_3^-	Cl^-	Mg^{2+}	Ca^{2+}	K^+	Na^+	
0.5	1.0	4.2	147.8	1.5	2.5	5.0	142.0	SBF
0.5	1.0	27.0	103.0	1.5	2.5	5.0	142.0	بلازما الإنسان

3. D-MEM و α -MEM وكل منهما يوفر وسط يحوي كل من المكونات العضوية و اللاعضوية والحيوية من بلازما الدم [39].

زونج وجرينسبان [39] وجد أن الخزفيات الزجاجية® تمر بأسرع رد فعل سطحي وينتج بحجم بلوري أكبر CHA في المحلول الثلاثي المنظم منه الناتج عن محلول سائل الجسم المقلد و وسط D-MEM. وعلى أية حال بيريرا وزملاؤه [40] وجد أن تنوي CHA أسرع في SBF منه في المحلول المنظم، حيث سجل تناقص تركيز الفسفور في محلول SBF الأمر الذي يساعد على تنوي CHA. كما أن نتيجة مماثلة وجدت من قبل تسورو وزملاؤه [41] كما أنهم لاحظوا زيادة أولية في تركيز أيونات الكالسيوم مما يرفع درجة التشبع في محلول SBF الأمر الذي يسهل أكثر ترسيب CHA وأجمعت دراسات عديدة على أن D-MEM تحتوي مصلى بروتيني يتسبب تكثفه على سطح المادة الفعالة حيويًا (الزجاجية) في منع تنوي طبقة CHA [42-44].

و يمكن أن نستنتج أن هذه النتائج التجريبية رشحت في مجملها استخدام سائل الجسم المقلد SBF بغرض دراسة آلية التصاق المواد الفعالة حيويًا بالعظم خارج الجسم.

2. تأثير الشكل الهندسي

إن أي تغيير في الشكل الهندسي للمادة المدروسة يؤثر عموماً في نسبة المنطقة السطحية بالنسبة لحجم المحلول (مساحة السطح/حجم المحلول) (AS / V) الذي سيؤثر على نسبة الحل، فكمية السطح المكشوف للمحلول للتبادل الأيوني سيتغير أيضاً. ففي بعض الدراسات المتعلقة بغمر الخزفيات الزجاجية® في خارج الجسم وجد أن نسبة الحل تتناسب عكسياً مع نصف قطر العينة، بينما عملية تنوي ونمو CHA فتحدث أولاً على السطوح التي لها أكبر نصف قطر انحناء. كما أن معدل انطلاق الصوديوم والكالسيوم كان تابع للزمن من الشكل ($t^{1/2}$) و حلّ السيلكون يتغير بشكل لوغاريتمي مع الزمن. فاستنتجوا أن أثناء المراحل من 1-3 تشكل طبقة هلام السيليكا و في المراحل 4 و 5 يبدأ تنوي جزيئات CHA.

تأثير AS / V في حلّ مساحيق من المواد الفعالة حيويًا (الزجاجية) درس من قبل جرينسبان وزملاؤه [28] وهذا باستعمال تقنية الغمس لمساحيق 45S5 خزفيات الزجاجية® بأحجام مختلفة في المحلول لفترات زمنية مختلفة. النتائج المحصل عليها عموماً أكدت أن في العينات ذات النسب AS/V العالية تشكلت طبقة فوسفات الكالسيوم بسرعة لكن بقيت رقيقة حتى نهاية زمن الغمس و في النسب AS/V الأوطأ طبقات فوسفات الكالسيوم نمت ببطء أكثر لكن السمك النهائي بعد 20 ساعة من الغمس كان أثن منه بالنسب العالية AS/V ، و فسرو هذه النتائج على أن الطبقة الرقيقة في النسبة AS/V العالية قد تكون

بسبب التشكل السريع للطبقة التي تمنع التبادل الأيوني و النتيجة تشكيل طبقة فوسفات كالسيوم أولي أسرع.

هذه النتائج للدراسة خارج الجسم مهمة لمعالجة العينات النشطة حيويًا واختبار استجابتها على الأقل البيولوجية. واستكمالاً لهذه الدراسات وجد ويلسون ونوليتي [45] أن الجزيئات القابلة للامتصاص من رتبة $100 \mu\text{m}$ في القطر، بينما حفّزت الجزيئات الأكبر النمو العظمي. كما أن شيبيرس وزملاؤه [46] وجد أيضاً أن الجزيئات الزجاجية الأقل من $300 \mu\text{m}$ في القطر تمتص داخل الجسم بالكامل.

3.II. تطبيقات الخزفيات الحيوية طبيًا

لقد استخدمت الخزفيات الحيوية في العديد من المجالات إلا أنها لقيت قبولاً كبيراً في مجال طب الأسنان وترميم العظام. و لكي تطور مادة بديلة بغرض زراعتها داخل النسيج الحي من الأساسي معرفة العلاقة بين تركيبها وخصائص الأنسجة المختلفة التي من المحتمل أن تتصل بها المادة ما يجعل من الأولوية معرفتها أولاً.

1.3.II. العظم

يتكون الهيكل العظمي في الإنسان البالغ من 206 عظم تنقسم لجزأين رئيسيين هما الهيكل المحوري والهيكل الطرفي. ويتكون الهيكل المحوري من الجمجمة والعمود الفقري والأضلاع والقفص. ويتكون الهيكل الطرفي من عظام كل من الطرف العلوي و السفلي وعظام الكتف وعظام الحوض. وهو في مجمله يشكل الدعامة الهيكلية الداخلية لجسم الإنسان.

1. أشكال العظام

- العظام الطويلة (Long bones) : طويلة نسبياً ورفيعة، توجد في مناطق عدة من الجسم مثل الذراعين والخصدين، وتعد عظمة الفخذ أكبر وأثقل عظام الجسم.
- العظام القصيرة (Short bones) : تشبه الصندوق في مظهرها الخارجي، مثل عظام الرسغ والكاحل.
- العظام المسطحة (Flat bones) : سطحها رقيق ومستو وخشن مثل عظمة القص ولوح الكتف و سطح الجمجمة.

- العظام الغير منتظمة (irregular bones) : أشكالها وسطوحها صلبة ومن الأمثلة عليها : فقرات العمود الفقري والعديد من عظام الجمجمة.
- العظام السمسامية (Scleroid) : عظام مسطحة صغيرة تشبه بذور السمسم تقع بالقرب من الأربطة والمفاصل كما في عظام الرضفة في الركبة.
- العظام المسننة (Sutural bones) : عظام صغيرة ومسطحة أشكالها غير منتظمة تقع بين عظام الجمجمة المسطحة و حوافها مسننة بحيث تتداخل مع بعضها.

2. البنية العظمية ووظيفتها

1.2. دور البنية العظمية

إنّ الوظيفة الرئيسية للهيكل العظمي للإنسان هي أن تحمي الأعضاء و أن تدعم وزن الجسم [47]. كما أن الأسنان يجب أن تتحمل أيضا قوة المضغ لكن بينما تؤدّي الأسنان وظائفها في اتصال مباشر مع الوسط الخارجي (أكل / شرب) تعمل العظام داخل الجسم، في ما عدا هذه الوظيفة العظام تشكل أيضا المورد الأساسي للكالسيوم والفسفور وأخيرا لها دور أساسي فالنخاع داخلها مسئول عن تشكيل خلايا الدم.

2.2. الخصائص الميكانيكية للعظم

إذا أردنا التطرق للخصائص الميكانيكية للعظم نجد أنّها مختلفة جدا حيث تعتمد على طبيعة الدور الذي تؤديه وبمعنى آخر ترتبط بطبيعة القوة المطبقة هل هي قوة ضغط أو شدّ، كما ترجع هذه الخصائص للبنية الدقيقة (microstructure) للعظم و ذلك نتيجة التركيب غير المتجانس للعظم الذي يمكن اعتباره في الحقيقة كمادّة مركّبة، فيتكون العظم من نوعين : صلب " مضغوط" وأسفنجي، إذ تتكون قشرة العظم من العظم الصلب و هو يشكل 80% من الكتلة الكلية للهيكل العظمي في الإنسان البالغ، و بسبب كثافة القشرة العالية لا تشكل نسبتها إلا 10% فقط من المساحة السطحية لجسم الإنسان. أما العظم الأسفنجي فيحتل مساحة سطحية كبيرة.

ومما تقدم من شرح نخلص إلى أن الخصائص الميكانيكية تؤخذ كقيمة متوسطة، ويُلخص الجدول 7-II بعض الخصائص الميكانيكية لعظم طويل صلب في إنسان بالغ.

الجدول II-7 أهم الخصائص الميكانيكية المميزة للعظم الصلب.

اتجاه الاختبار مع محور العظم	موازي	عمودي
مقاومة الشد (MPa)	174-124	49
مقاومة الانضغاط (MPa)	193-170	133
مقاومة الثني (MPa)	160	-
معامل يونغ (GPa)	18.9-17	11.5
معامل الانكسار (J/m^2)	6000-98	-

3.2. التركيب الكيميائي للعظم

تظهر نتائج الفحص المجهرى لقسم عظمي أنه مركب في أغلبيته من مادتي الكولاجين و HA، وأن ترتيب العظم على طول المحور الرئيسي ذو صفة واحدة (على طول هذا المحور) الأمر الذي يعد خاصية هامة جدا. كما أن العديد من العوامل تدخل في تركيبية العظم مثل العمر و الجنس و النوع، لكنّ إجمالاً يمكن القول بأنّ حوالي نسبة 70 % وزناً تمثل الجزء المعدني من العظم و المتبقي مشكّل من مركبات عضوية وماء على اختلاف العوامل المذكورة آنفاً (الجدول II-9). ثمّ إن حوالي 70-90 % من الجزء غير المعدني هو من البروتين والكولاجين، أما المكوّنات المعدنية فإن فوسفات الكالسيوم الأكثر أهمية من بينها الذي منه الهيدروكسيدأباتيت الطبيعي، حيث تترتب بلورات HA على طول ألياف الكولاجين. مع العلم أن HA الطبيعي مختلف عن الصناعي فهو أولاً يحوي نسبة أقل من الكالسيوم بين 5 % و 10 % وثانياً أباتيت العظم يحتوي مركب الفلورين و الصوديوم و الكلور و المغنيزيوم وكل هذه المركبات لا تشكل أي عائق للبنية البلورية الجيدة له [48].

في المخطط المبين في الشكل II-7 يمكن أن نرى بنية المشاشة (epiphysis) و ساق العظم للمشاشة (diaphysis) و في حدّ أقصى للمشاشة هناك الغضروف المفصلي (articular cartilage) الذي يشكّل سطح المفصل. كما أن في ساق العظم للمشاشة جزء مجوف مركزي يحوي نخاع العظم، و يغطّي السمحاق (periosteum) كامل سطح العظم الطويل البالغ ماعدا سطح الغضروف و ضمن هذا الغشاء توجد الخلايا المسؤولة عن إنشاء و إعادة تشكيل العظم المتزايد [47، 49].

• العظم الكثيف

يوضح الشكل II-8 التمثيل المجهرى لجزء من العظم حيث يظهر العظم الكثيف مشكل من مجموعة تعرف بالعظمون (osteons) وهي ذات بنية كثيفة، يتخلل هذا الأخير (العظمون) قناة وسطى تدعى قناة osteonic أو قناة هافيرس (haversian) والتي تكون محاطة بحلقات مركزية (lamellae) من الهيكل الشبكي، كما تقع الخلايا العظمية (أوستوكيتس) بين حلقات هذا الهيكل في فراغات تدعى الفجوات (lacunae)، و تتفرع قنوات صغيرة (canaliculi) من هذه الفجوات إلى قناة osteonic لإنشاء الممرات خلال الهيكل الصلب.

و نستنتج أن العظم الكثيف هو نتيجة تراص أنظمة هافيرس بإحكام مشكلة ما يبدو كالكثلة الصلبة، وأن قنوات العظمون تحوي الأوعية الدموية والتي تنتظم بصورة موازية لمحور العظم الطويل والتي ترتبط عن طريق قنوات ثاقبة عرضية بالشرابين على سطح العظم.

• العظم الإسفنجي (Cancellous):

وهو ذو بنية أقل كثافة من العظم الكثيف. و يتشكل العظم الإسفنجي من صفائح و ترابيق (trabeculae) ودعامات متناثرة من العظم مجاورة مباشرة للتجاويف الصغيرة التي تحتوي نخاع العظم الأحمر و تتصل مع التجاويف المجاورة بقنوات (canaliculi) بدلا من قناة haversian المركزية للحصول على حاجتها من الدم (الشكل II-8). و قد يبدو بأن ترابيق العظم الإسفنجي مرتبة بطريقة عشوائية لكنها منظمة لإعطاء أقصى صلابة بصورة مشابهة للدعامات التي تستعمل لدعم البناء و تتبع ترابيق العظم الإسفنجي خطوط الإجهاد ويمكن أن يعاد ترتيبها إذا تغير اتجاه الإجهاد.

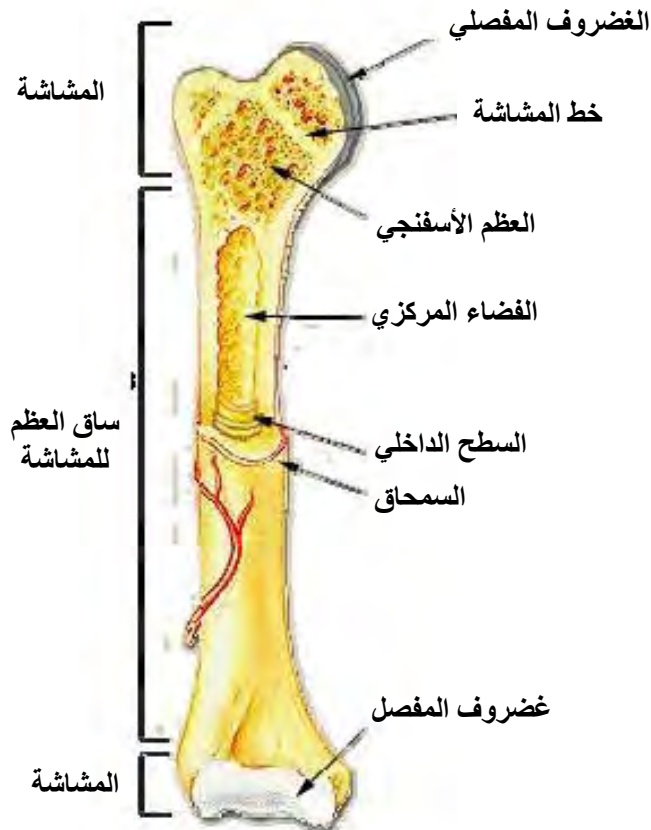
3. العظم يُعيد التشكل

إنّ الحقيقة الأكثر روعة حول العظم هو أنّه نسيج حيّ وأنّ الإجهاد الميكانيكي يمكن أن ينظّم النمو للعظم بنفسه. في 1892م جوليوس ولف في دراسته على العظم يعيد التشكيل اقترح فكرة أنّ العظم الحيّ يمكن أن يغيّر شكله الخارجي والداخلي ردّا على الإجهاد، من بعد ذلك العديد من القواعد التجريبية اقترحت حول هذه العملية أهمها أنّ قلة الإجهاد يمكن أن تسبّب تناقص الكثافة العظمية و يميل النسيج العظمي إلى الامتصاص ثانية كما أنّ انعدام الجاذبية يسبّب الخسارة العظمية، بينما الجاذبية العالية تقوّي العظام. على أية حال من المهم الإشارة إلى أنّ إعادة التشكيل للعظم تؤثر على كتلته وشكله و لكن ليس على نوعيته. النظرية الأخرى حول إعادة تشكيل العظم تعرف بالفرضية الكهربائية إذ أن فوكادا سنة

1957م اكتشف تأثير الإجهاد الكهربائي على العظام ولاحقا في سنة 1970م لاحظ موراي وبيكير إمكانية تنشيط التركيب الخلوي للبروتين الذي يركب الخلايا المنتجة للعظم (osteogenic) تحت تأثير المجال الكهربائي [47، 50].

ويمكن ترتيب مراحل إعادة تشكل العظم كالتالي [47، 50]:

- مرحلة الامتصاص: الخلايا المدمرة والماصة للعظم (osteoclasts) تجمع المتبقي من نخاع العظم و وحيدات الكرية (monocytes) تمتصّ ثانية النسيج ما بين الخلايا العظمية المعدنية.
- مرحلة ما قبل التشكل: تهاجر الأرومة العظمية (osteoblasts) إلى فجوات الامتصاص وتكتشف نشاط الخلايا المدمرة والماصة للعظم (osteoclastic) السابق.
- مرحلة التشكل: الأرومة العظمية (osteoblasts) تتكفل بإيداع نسيج ما بين الخلايا الجديدة العظمية و هي تدعى بشبيه العظم (osteoid).
- المرحلة النهائية: نمو الخلايا شبيهة العظم (osteoids) لتشكل الخلايا العظمية (osteocytes).
و يلخص الشكل II-9 مجمل هذه المراحل.



الشكل II-7 يمثل مخطط لعظمة طويلة.



الشكل II-8 التمثيل ألمجهرى للعظم.



الشكل II-9 مراحل إعادة تشكل العظم [50].

4. المواد البديلة للعظم

بسبب الخصائص الميكانيكية العالية وصلابة بعض السبائك مثل الحديد المقاوم للصدأ والتيتانيوم و معدن الكروم كوبالت تم استعمالهم على نطاق واسع في جراحة العظام كمواد بديلة وفي الوقت الحاضر ما تزال هذه المواد المفضلة في معالجة أمراض العظام الهيكلية حتى بعد التحقق من أن هذه المواد تصدر أيونات معدنية في الجسم الأمر الذي يمكن أن يؤثر سلبيًا على الأنسجة التي تحيط بالزرع. خلال الأربعين سنة الأخيرة بدأ التوجه لاستخدام الخزفيات والخزفيات الزجاجية بشكل تدريجي وهذا نظرا لخصائصها الفعالة كبديلة للنسيج لأنها تتركب عموما من الأيونات نفسها المركبة لجسم الإنسان مثل Ca^{+2} ، K^{+} ، Mg^{+2} ، Na^{+} بالإضافة لخاصية التوافق الحيوي العالية جدا بالنسبة للخزفيات [51]. مؤخرا وجدت مواد خزفية و زجاجية أيونية طبقت بنجاح كمواد بديلة للعظام وفي إعادة بناء الحائط الخلفي لقناة الأذن الخارجية و عظيماص اصطناعية لبدل الأذن الوسطى الكلي وكذلك في حشو عيوب الجمجمة وكمواد لاصقة لعقد الكسر لكن حدثت الخصائص الميكانيكية المنخفضة وصلابة هذه المواد من إمكانية استعمالهم في التطبيق السريري، فما تزال المعادن سائدة في الجراحة التجبيرية بالتالي و بصفة عامة تفتقد المواد الخزفية للثقة الميكانيكية مقارنة بالمعادن وهو المشكل الرئيسي الذي يعترض عملية زراعة المواد البديلة داخل جسم الكائن الحي مما يستدعي استخدامها على شكل مركبات مطورة صناعيا هذا ما يستدعي تكثيف الأبحاث في ميدان تطوير واستحداث مواد بديلة للتحكم في عمليات الزراعة.

والمطلب الثاني في اختيار المادة التي تصنع منها القطع المزروعة هو دراسة استجابة النسيج الحي مع المادة المزروعة والتي تخضع لمجموعة متغيرات معقدة أهمها عامل الزمن، أي ما تتطلبه المادة البديلة من زمن حتى تتفاعل مع النسيج الحي، الذي له علاقة مباشرة بالعامل الكيميائي ومدى التفاعل مع بلازما جسم الإنسان، كما تتعلق استجابة النسيج بعامل المسامية (الفراغات) و توزيع المسامات داخل حجم المادة المزروعة وهذا بالنسبة للمواد المسامية.

II.2.3. الأسنان

إن جراحة وترميم الأسنان ككل العلاجات العظمية تتطلب دراسة شاملة للمواد المستعملة وتجديدها و ذلك بغرض زيادة احتمالات النجاح لها، وتعتبر متطلبات المواد المصنعة بغرض استعمالها في عمليات زراعة الأسنان معقدة جدا، إذ انه و لسوء الحظ البيئة الفموية متغيرة جدا والأنسجة التي يجب أن تشفى ذات طبيعة مركبة في الغالب لذا من الصعب توقع و بالضبط الخصائص التي نريدها بالمادة المزروعة وكذا استجابتها الحقيقية. فالمادة عموما يجب أن تتوفر على خصائص بارزة بسبب البيئة

العدوانية جدا للفم، فعادة تتراوح درجة الحرارة في الفم بين 32 و 37°C لكن استهلاك المشروبات الباردة أو المأكولات الحارة جدا يمكن أن يرفع مدى درجة الحرارة من 0 إلى 70°C ، أيضا درجة الحموضة متغيرة جدا ويمكن أن تتراوح من 2 إلى 11 وأخيرا الإجهاد الميكانيكي العالي وقوة الحمولة (load forces) بسبب المضغ يمكن أن تصل لـ 170MPa.

1. تركيب السن الطبيعي

يوضح الشكل II-10 طبقات السنّ وتركيبها الداخلي وهذا بالإضافة إلى الأنسجة الناعمة المحيطة به. فيمثل التاج الجزء المرئي للسنّ فوق اللثة كما نميز منطقة ثانية تدعى الرقبة وهي في الحدود بين التاج والجذر التحتي و أخيرا الجذر والذي يمثل منطقة السنّ التي داخل العظم. تُشكل مينا الأسنان (Enamel) الطلاء الخزفي لتاج السن وتعمل على حمايته، هذا النسيج يتركب من 98% من بلورات HA الكبيرة $Ca_5(PO_4)_3OH$ ، وهو يشكل المادة الصلبة في السن و ترجع صلادة هذه المادة لتركيبها، وهذا كونها تتشكل من اصطفاة بلورات الأباتيت بإحكام ضمن تركيبة ما بين النسيج البروتيني. و المكون الرئيسي للسن تحت مينا السن مباشرة يعرف بعاج السن (Dentine) و له تركيبة جد مشابهة لتلك الخاصة بالعظم المضغوط وهو أقسى من ناحية السلوك الميكانيكي، يحتوي فقط على 70% من الأباتيت والجزء المتبقي مكون أساسا من الكولاجين، الأمر الذي يكسب عاج السن بنية تختلف عن بنية المينا (الشكل II-11) و أيضا خصائص فيزيائية وتركيبية كيميائية مختلفة (الجدول II-8 و 9). علاوة على ذلك المينا لا تعتبر نسيج حيّ لكن العاج كذلك حيث يحتوي القنوات التي تربط بينه وبين عصب السنّ ضمن اللبّ مما يجعل هذا الجزء من السنّ حسّاس كما أنّ العاج مغطى بطبقة لاصقة (cementum) تربطه مع غشاء غلاف السن (peridontal) الذي يسمح بدوره للجذر بأن يربط بعظم الفكّ كما أنه يحتوي على الألياف المطاطية التي تسمح بالحركة النسبية للسنّ وتمتصّ أيضا جزء من الطاقة التي تنشأ عن الحمولة المطبقة أثناء المضغ. أما الجزء المركزي المجوّف للسن فهو مملوء باللبّ الذي هو عبارة عن نسيج طري مكون من ألياف الكولاجين الموجهة بشكل عشوائي و التي تحتوي الأوعية الدموية والأعصاب و كذا أوعية لمفاوية صغيرة للسماح لخلايا الدمّ البيضاء بالوصول لهذه المنطقة. كما نميز قناة الجذر التي تربط بين اللبّ والنسيج المحيط وهذا من خلال الفتحات في الطبقة اللاصقة.

الجدول 8-II بعض الخصائص الفيزيائية للسن. [52]

النسيج	مينا السن (Enamel)	عاج السن (Dentine)
الكتلة الحجمية (g/cm^3)	2.2	1.9
معامل المطاطية (GPa)	48	13.8
مقاومة الانضغاط (MPa)	370-75	350-250
مقاومة الشد (MPa)	10	53-21
معامل يونغ (GPa)	131	12
معامل الانكسار (J/m^2)	200-13	500-200



الشكل 10-II مقطع عرضي لضرس إنسان.

2. مواد الأسنان البديلة

إنّ العوامل الكيميائية و الجرثومية و الإجهاد العالي بسبب عملية المضغ على الأسنان تشكل في مجملها تأثيرات مرهقة جدا بالنسبة لها كما أنها يمكن أن تطوّر العيوب (نخر الأسنان) و كثيرا ما تؤدي إلى فشل السنّ، الأمر الذي يتطلب تدخل طب الأسنان بغرض عرقلة هذا التدهور وحتى استبدال السن المتأذية مما يتطلب استخدام مواد بديلة يُمكنُ أن تُصنّف إلى:

- الخزفيات: من أهمها الأملاح غير العضوية (inorganic salts) التي تستخدم للحشوات، و الخزفيات البلورية و غير البلورية، مثل أكسيد الألمنيوم و بعض المواد المستحدثة التي تستعمل عموما كأغلفة للمعدن لتفادي فشل عملية الزرع، وهذا للاستفادة من الخصائص الفعالة حيويًا للمادّة الخزفية الهشة مع الملكيات الميكانيكية المطلوبة للمعدن.

- البوليمر: ، مركبات من البوليمير والراتنج (resins).

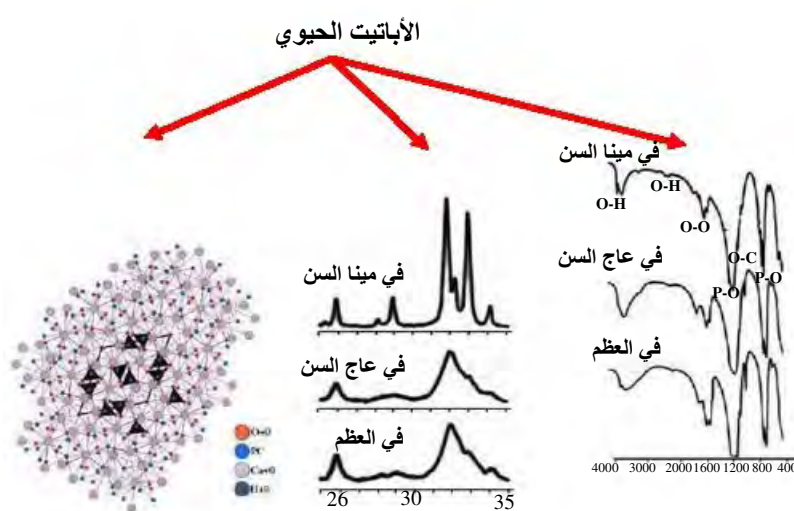
- المعادن: من أهمها السبائك و المكونات الوسطية ($Ag_2Hg_3 + Sn_7Hg + Ag_3Sn$) (intermetallic compound) فمنذ أكثر من 150 سنة تعد المركبات الوسطية الأكثر شيوعا في طب الأسنان بغرض حشوها وهذا بسبب كلفتها المنخفضة و سهولة استخدامها ومدى الحياة السريرية الطويلة لها. إلا أن هذه السبائك تحوي الزئبق الأمر الذي جعل استخدامها خصوصا للأطفال غير مستحب [53]، مع العلم أن الحشو يستعمل بشكل رئيسي بغرض إعادة السطح الإنطباقي لأسنان المؤخّرات والسطح الأدنى. كما استخدمت السبائك النبيلة (البالاديوم و البلاتين والسبائك الذهبية) أيضا على نحو واسع في طبّ الأسنان مبكرا و هذا منذ سنة 1900م تقريبا كتيجان و جسور، ومن بين المواد الأكثر استخداما في الغالب لجسور وأطقم الأسنان سبائك الكروم كوبالت، أما سبائك النيكل فتستخدم بصفة أقل بسبب تأثيرات الحساسية للنيكل.

في الوقت الحاضر أصبح التوجه أكثر نحو استخدام التيتانيوم المغلف لزراعة الأسنان. لكن الأكسدة السريعة له تجعل من غير المناسب له أن يغلف بالخزفيات فهو يكسا في أغلب الأحيان بالزجاجيات النشطة حيويًا ليحفّز تشكيل الرابطة بين الزرع وعظم الفكّ الأمر الأساسي لإنجاز عقد جيدة مع الزرع وهذا لتفادي مشاكل العدوى كعض البكتيريا التي يمكن أن تنتشر في السطح البيئي إن لم يكن محكم بشكل جيد جدا. كما تُزرع السبائك النبيلة عموما مغلفة بالخزفيات للجمع بين خاصية الخزفيات بصفاتها مواد تتميز بمقاومة جيدة للتآكل و سبائك المعادن ذات الخصائص الميكانيكية الجيدة.

و نخلص إلى أن استخدام الخزفيات في ميدان طب الأسنان لقي قبولا كبيرا سواء تعلق الأمر بعملية زراعة الأسنان أو ترميمها باستخدام حشو للأسنان من المواد الخزفية. حيث تعتمد زراعة الأسنان على دبائيس للأسنان تثبت في الفك لحمل الأسنان البديلة، تصنع عادة من المواد النشطة حيويًا المفضلة لقدرتها على الالتصاق البيولوجي بالنسيج المضيف ، هذا في ما يتعلق بعملية زراعة الأسنان أما عملية ترميمها فتتطلب استخدام مواد خزفية حيوية صلبة ومقاومة للاحتكاك، كما يجب أن تكون بنفس اللون الطبيعي للسن.

الجدول 9-II التركيب الكيميائي لمينا و عاج السن وكذا لعظم إنسان بالغ [22]

العظم	عاج السن	مينا السن	
34.8	35.1	36.5	الكالسيوم (Ca^{2+})
15.2	16.9	17.7	الفسفور (P)
1.71	1.61	1.63	نسبة (Ca/P)
0.9	0.6	0.5	الصوديوم (Na^+)
0.72	1.23	0.44	المغنيسيوم (Mg^{2+})
0.03	0.05	0.08	البوتاسيوم (K^+)
7.4	5.6	3.5	الكربونات (CO_3^{2-})
0.03	0.06	0.01	الفلوريد (F)
0.13	0.01	0.3	الكلوريد (Cl)
0.07	0.1	0.022	بايروفوسفات ($P_2O_7^{4-}$)
65.0	70.0	97.0	المجموع المعدني
25.0	20.0	1.5	المجموع العضوي
10.0	10.0	1.5	H_2O
-	-	-	أثر عناصر: Sr^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}
			Cu^{2+} , Fe^{3+}



الشكل 11-II التركيب البلوري لمادة HA و نتائج إنعراج الأشعة السينية والأطياف تحت الحمراء لكل من المينا والعاج والعظم [50].

الفصل الثالث

دراسة مرجعية حول مركب الديوبيسايد

دراسة مرجعية حول مركب الديوبسايد

بينت الدراسات الحالية أن لمجموعة مواد سيليكات الكالسيوم خصائص حيوية جد جيدة بما في ذلك طبعا مجموعة الخزفيات الزجاجية، وأنها تعد في هذه الآونة موضوع جد مثير للاهتمام و البحث في ما يخص تطبيقات و ترميم وزراعة النسيج العظمي [54].

ينتمي الديوبساد ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) إلى هذه المجموعة من مواد السيليكات الحيوية والتي لها القدرة على إطلاق أيونات السيليكات بتركيز متفاوت، و الذي أصبح من المؤكد مُساعدته الأرومة العظمية على النمو [55]. أيضا وجد أن الديوبسايد جد مشابه حيويا لمادة الولستونيت (CaSiO_3) الواسعة التطبيقات فقط لهُ نسبة حل أبطأ نسبيا [56]. كما وجد أنّ للديوبسايد قدرة على تشكيل الاباتيت خارج الجسم في سائل الجسم المقلد (SBF) والتشكيل العظمي داخل الجسم [57،58]، بل و أبعد من ذلك تأكد بأنّ الديوبسايد يمتلك بالإضافة لخصائصه الحيوية الجد جيدة مقاومة شد ممتازة و صلادة مجهرية جيدة [59]. و بذلك يمكن اعتبار الديوبسايد في الوقت الحاضر كمادة حيوية من المحتمل أن تكون رائدة في مجال صناعة العظام والأسنان البديلة.

على هذا الأساس وبناء على ما تقدم في الفصل الأول و الثاني من دراستنا هذه خصصنا هذا الفصل للدراسة المرجعية حول الديوبسايد و بعبارة أخرى جمعنا ولخصنا من خلال هذا الفصل كل ما كتب وتوفر لدينا من مراجع حول هذه المادة قيد الدراسة. إذن من بين كل أنواع الخزفيات التي تم التطرق لها في الفقرة السابقة نحاول في ما يلي تحديد تعريف واضح لمادة الديوبسايد والتطرق لبعض خصائصها.

1.III. تعريف الديوبسايد

الديوبسايد مركب إنوسيلكاتي (INOSILICATES) [17]، تم اكتشافه سنة 1890م من طرف أندرادا، و حسب دراسة أصل الكلمات أشتق اسم الديوبسايد من الكلمتين اليونانيتين (DI) و (OPSIDE) حيث تعني الأولى اثنين أو مضاعف أما الثانية فتعني النظر [17، 60]. كما يتوفر الديوبسايد في الطبيعة بمقادير محدودة، ومن النادر جدا وجوده بأحجام كبيرة. يمكن أن يكون الديوبسايد ذو لون أبيض أو رمادي أو أخضر أو أسود مخضر أو بني مصفر أو أزرق أو أصفر أو قرنفلي اللون.

يمكن أن يتواجد الديوبسايد كمركب غير عضوي بصفة خاصة في الصخور المتحولة الغنية بالكالسيوم، كما يتواجد خاصة في الصخور البركانية القاعدية والجد قاعدية [61]. ولقد تم اكتشاف تجمعات صافية (نقية) من هذا السيليكات في حالات استثنائية (شاذة) وبكميات ضئيلة في سلسلة جبال الألب الإيطالية. كما توجد كذلك أنواع نادرة من الديوبسايد، كالديوبسايد الكوكبي الشكل ذو اللون البنفسجي وكذلك الديوبسايد الأخضر بأحد المعارض بواشنطن.

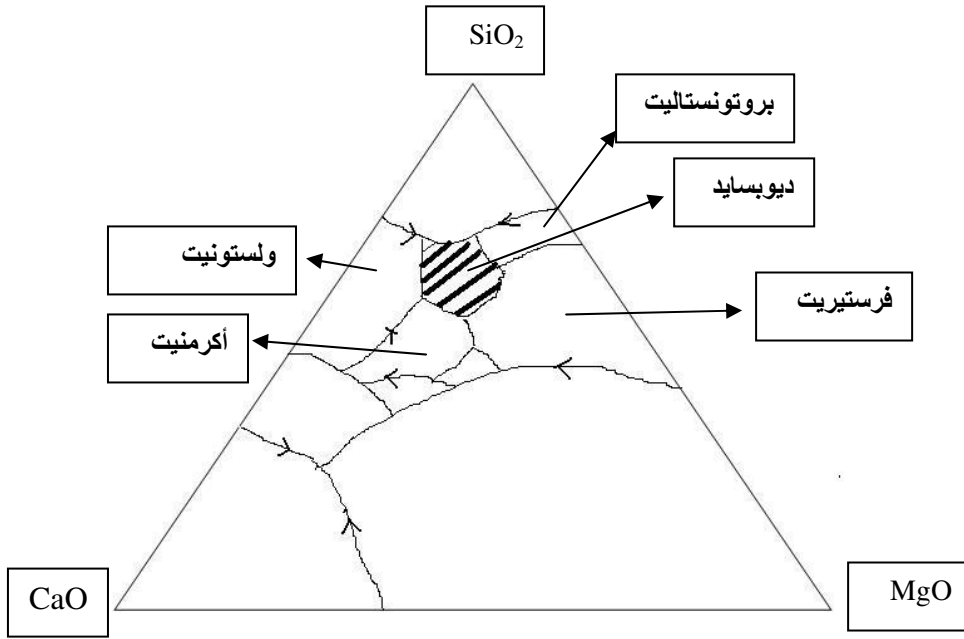
2.III. الخصائص والبنية البلورية

ينتمي الديوبسايد إلى مجموعة البيروكسان (PYROXENES) [61]. وهو مادة وجدت في نظام $\text{SiO}_2\text{-MgO-CaO}$ ويبين الشكل III-1 بأن الديوبسايد محاط من قبل الولستونيت و بروتونستاليت (Pro-enstatite). الصيغة الكيميائية للديوبسايد تكون على الشكل CaO.MgO.2SiO_2 [17]، يمكن أن يحوي الديوبسايد على أثر عدة شوائب مثل Fe و V و Cr و Mn و Zn و Al و Ti و Na و K. تقدر صلادته من 5.5 إلى 6.5 GPa [18]، كما تقدر كثافته النظرية بحوالي 3.2 g/cm^3 [17]، وثابت العزل له $\epsilon_f=7.16$.

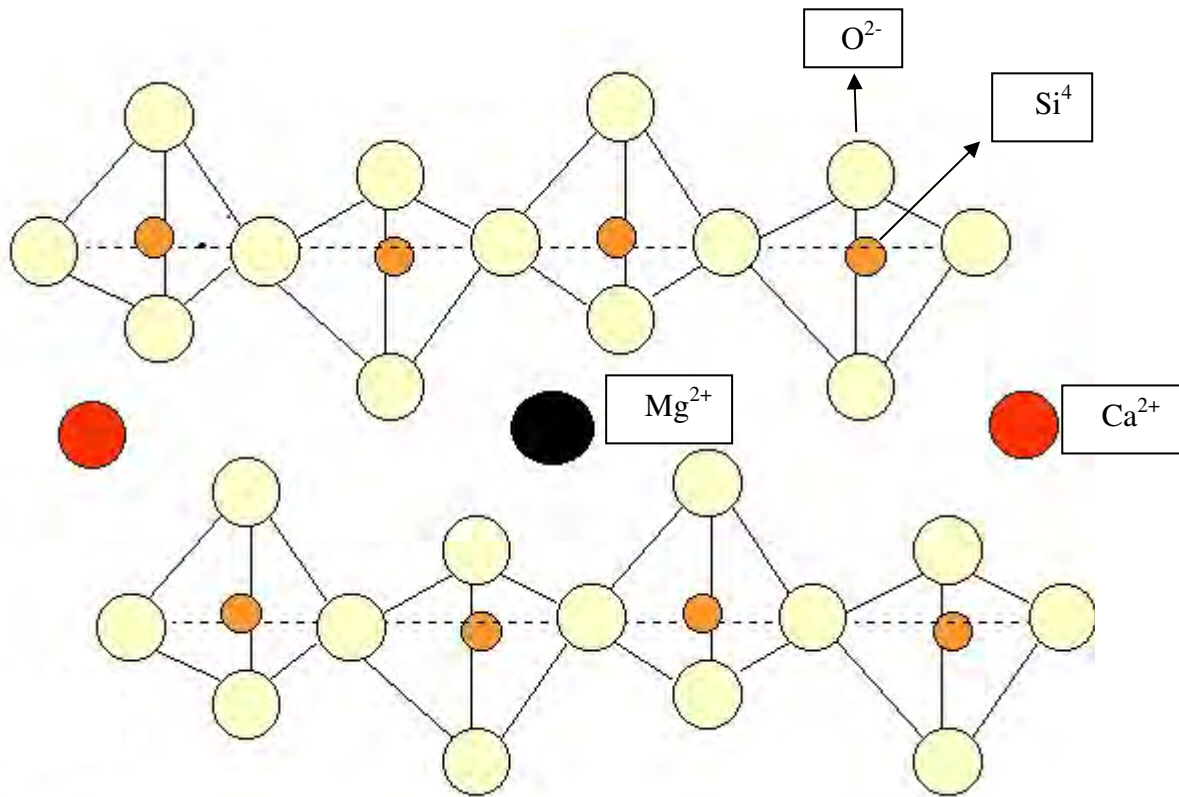
يتبلور الديوبسايد في بنية بلورية أحادية الميل (monoclinique) [61]، ويوضح الشكل III-2 البنية الذرية للديوبسايد، هذا الأخير له ثوابت الشبكة البلورية التالية [62]:

$$a = 9.76 \text{ \AA} \quad b = 8.92 \text{ \AA} \quad c = 5.25 \text{ \AA}$$

$$\beta = 105.79^\circ$$

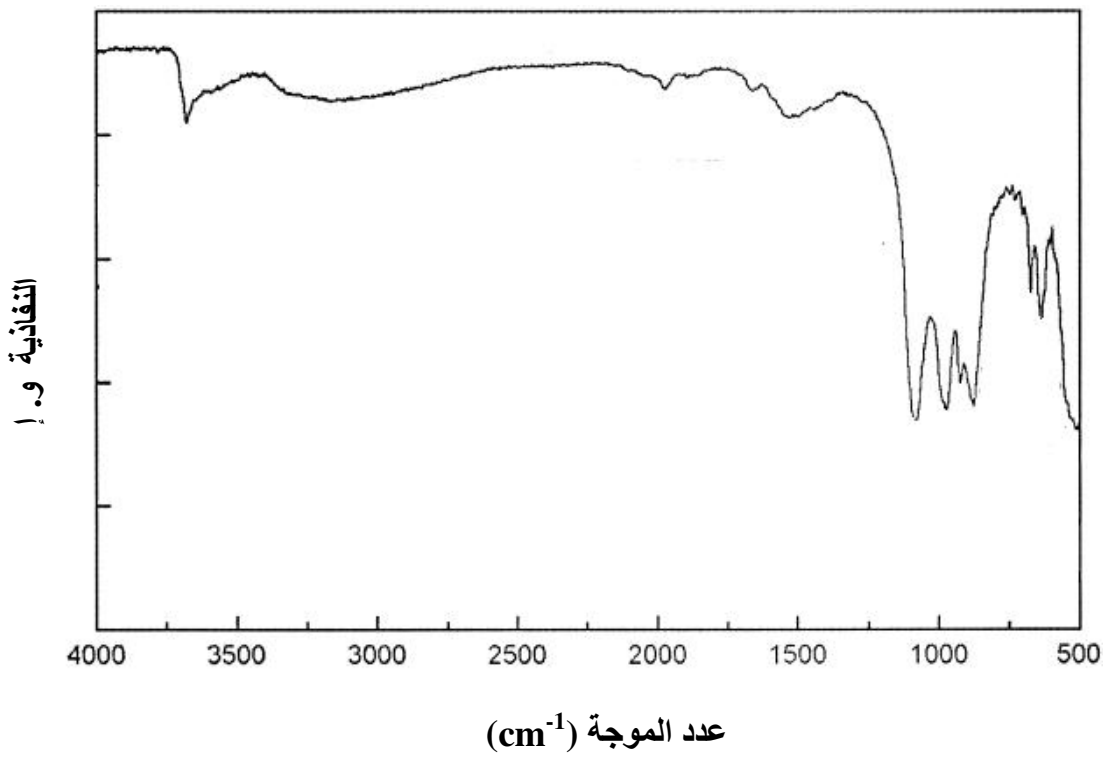


الشكل 1-III الرسم البياني لاتزان الأطوار للنظام SiO_2 - CaO - MgO مع توضيح منطقة الديوبسايد.



الشكل 2-III البنية الذرية للديوبسايد.

يوضح الشكل III-3 نتائج التحليل بواسطة الأشعة ما تحت الحمراء (FTIR) لعينة ديوبسايد مستخرجة من الطبيعة والمدروسة من طرف إلينا وزملاؤها [63] حيث نلاحظ وجود شريط امتصاص يمتد من 850 cm^{-1} إلى 1100 cm^{-1} الذي يناسب نمط اهتزاز بنية السيليكات (Si-O) الموافق لبنية الديوبسايد وكذلك نلاحظ قمة حادة عند عدد الموجة 3670 cm^{-1} هذه الأخيرة توافق اهتزاز الرابطة O-H. بينما يرجع ظهور القمة المزدوجة في المجال من 1430 cm^{-1} إلى 1515 cm^{-1} إلى تواجد المركبات CaCO_3 و MgCO_3 و الدولوميت $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ بكمية قليلة في الديوبسايد المستخرج من الطبيعة [63، 64].



الشكل III-3 منحنى التحليل بواسطة الأشعة ما تحت الحمراء FTIR لعينة ديوبسايد مستخرجة من الطبيعة [63، 64].

3.III. طرق تحضير الديوبسايد

إن الديوبسايد مركب نادر طبيعياً، الشيء الذي أدى إلى البحث عن الطرق الممكنة لتحضيره بأقل تكلفة مع الحفاظ على أهم خصائصه الفيزيائية و بنسبة تلييد جيدة. يتبع لتحضير مركب الديوبسايد نفس التقنيات المستخدمة لتحضير مختلف الخزفيات، والتي تعتمد أغلبها على تحضير المركب بإتباع واحدة من الأربعة طرق المتاحة والمتمثلة في:

- 1- التلييد من المواد الأولية الصلبة.
- 2- طريقة هلام- محلول رغوي (Sol-Gel) .
- 3- طريقة الترسيب (precipitation)
- 4- التحلل الحراري بالرش (Spray pyrolysis)

باستثناء طريقة التحلل الحراري بالرش التي تستخدم لتحضير الأفلام الرقيقة [65]، كل الطرق الأخرى تستخدم لتحضير المواد الصلبة الكثيفة. و من أهمها طريقة هلام- محلول رغوي التي تستخدم مساحيق أولية ذات جزيئات جد رفيعة، هذه الأخيرة تخط لتكوّن منتج متجانس يمكن أن يشكل عند درجات حرارة منخفضة نسبياً، إلا أن هذه الطريقة تستخدم محاليل كيميائية يمكن أن يكون لها تأثير سلبي على جسم الإنسان في حال ملامستها للجلد أو استنشاقها هذا بالإضافة لتكلفتها الجدة عالية.

تعتبر طريقة التحضير انطلاقاً من المواد الأولية الصلبة هي الطريقة البسيطة والغير مكلفة من بين الطرق كلها، لكن العينات الناتجة في أغلب الأحيان ذات حجم جزيئي كبير نسبياً، كما أن عملية التلييد في معظم الأحيان تتطلب درجة حرارة معالجة عالية، هذا بالإضافة للمراحل الإضافية في المعالجة والمعروفة بعمليات الكلسنة. و لتخطي هذه الصعوبات أجريت عدة دراسات بهدف دراسة و تحسين خصائص التلييد لكل مادة على حدا و بالتالي تحسين خصائص العينات الناتجة عن هذه الطريقة، كما أن تطور تقنيات التلييد باستخدام موجات المكرو قد جعل طريقة التلييد المباشر هي الرائدة في مجال تحضير الخزفيات بصفة عامة.

1. طريقة التلييد من المواد الأولية الصلبة

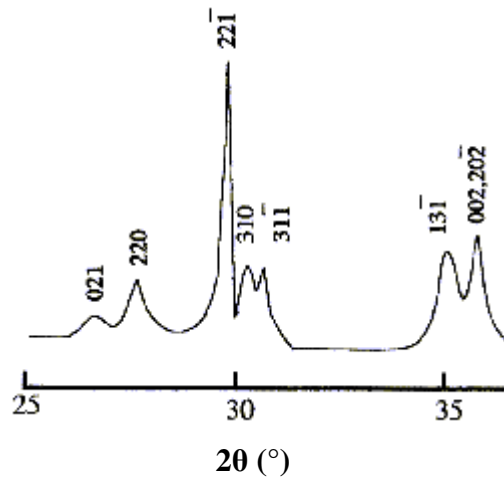
قام الباحثان نونا مي وتستيمي [59] بتحضير الديوبسايد بخلط كميات محددة من الأكاسيد الأولية CaCO_3 و MgO وكذلك SiO_2 . إذ قاما بـكلسنة المسحوق المكون من الأكاسيد الأولية MgO و SiO_2 و CaCO_3 عند الدرجة 1100°C لمدة ساعتين، ثم سحقه لمدة تسعين دقيقة في وسط متحرك مزود بكرات من الزركونيوم، و ليحصل على عينات جيدة قاما بتلييد العينات المحضرة عند درجة الحرارة 1300°C لمدة

ساعتين. يوضح الشكل III-4 نتائج انعراج الأشعة السينية للعينات المحضرة عند الدرجة 1300°C لمدة ساعتين من طرف نونا مي وتستسيمي. كما قام الباحثان نونامي وتستسيمي بقياس ودراسة بعض خصائص هذا المركب (الديوبسايد) المحضر عند درجة الحرارة 1300°C ويلخص الجدول III-1 أهمها.

الجدول III-1 بعض خصائص مركب الديوبسايد المحضر عند درجة الحرارة 1300°C من طرف

الباحثان نونا مي وتستسيمي [59]

HA	النتائج (الديوبسايد)	الخصائص
		- التركيب (%)
55.8	18.0	MgO
0	25.9	CaO
0	55.5	SiO ₂
110	300	- مقاومة الثني (MPa)
-	3.5	- الصلادة المجهرية (GPa)
47	170	- معامل يونغ (GPa)
		- نسبة فقدان الكتلة للعينات المغموسة لمدة 48 ساعة
16.5	2.8	في حمض اللين (%)
0.13	0.05	في محلول ملحي فسيولوجي (%)



الشكل III-4 يوضح نتائج التحليل بواسطة الأشعة السينية للديوبسايد الملبد عند الدرجة 1300°C لمدة ساعتين [59].

2. طريقة هلام- محلول رغوي

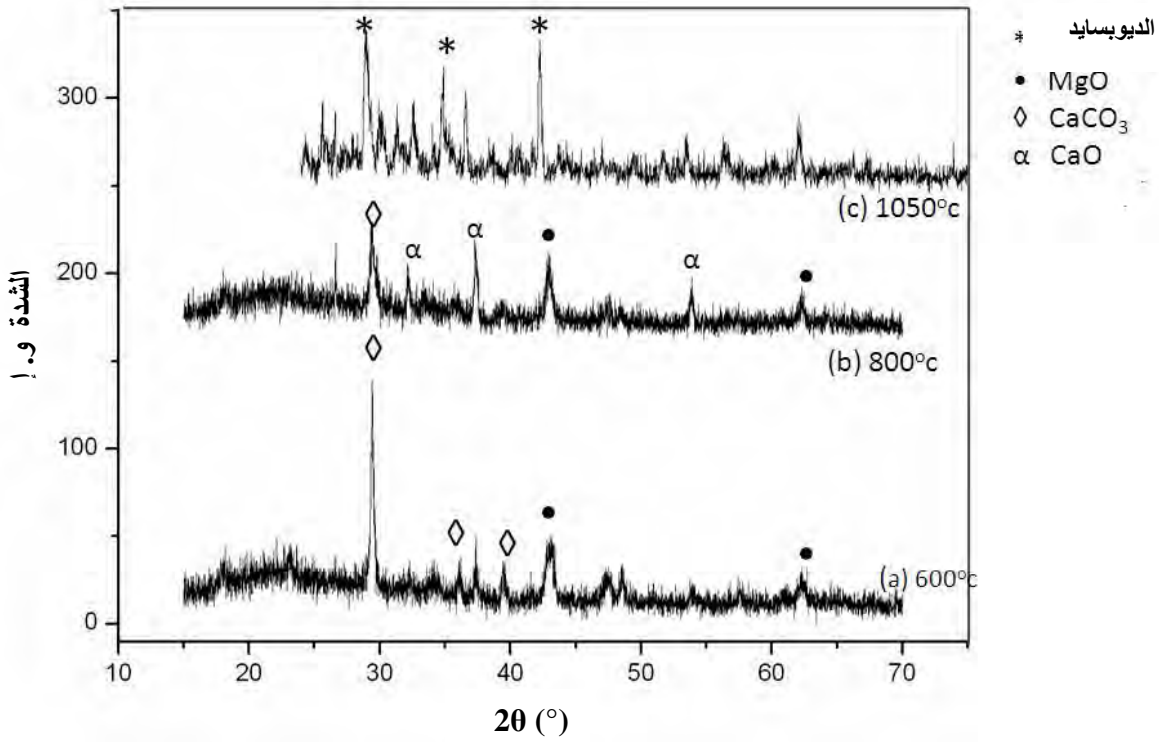
إنّ المواد الأولية التي يمكن أن تستخدم لتحضير 5g من الديوبسايد بإتباع طريقة هلام- محلول رغوي المنتهجة من طرف الباحث ناجار [66] هي:

1. مصدر للسيليكا SiO_2 (مثلا رماد الأرزّ (RHA) Rice husk ash (2.8g))
2. نترات مغنيزيوم هيكساهيدرات $(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ (5.45g)
3. نترات كالسيوم تيتراهيدرات $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ (2.8g)
4. حمض الستريك (22.37g (2.5mol))

في ما عدا RHA كلّ المواد الأخرى تعد من الدرجة المخبرية، و لتحضيره بهدف تركيب الديوبسايد يسخن RHA حتى يتغير لونه عند 700°C لمدة 6 ساعات، الرماد الناتج يحتوي تقريبا على 98.9% من SiO_2 في الحالة اللابلورية، والنسبة المتبقية عبارة عن كميات بسيطة من عنصر الكالسيوم و البوتاسيوم والحديد [67]. وتتألف مختلف المراحل المتبعة من طرف الباحث ناجار [66] بتحضير عينات من الديوبسايد باستخدام هذه المواد بطريقة هلام- محلول رغوي في ما يلي:

- 1- حل كمية RHA المعالجة في محلول حمض الستريك.
 - 2- إضافة نترات الكالسيوم ونترات المغنيسيوم ببطء مع التسخين. مع ملاحظة زيادة لزوجة المحلول المحضر بالتدريج خلال هذه المرحلة، و حتى تكتمل مرحلة تكون الهلام يعزل المحلول الناتج لمدة ساعة.
 - 3- تجفيف الهلام عند درجة الحرارة 100°C ، و من ثم طحنه يدويا باستعمال هاون.
 - 4- كلسنة المسحوق الناتج عند 1050°C لمدة ساعتين، ثم طحنه مرة ثانية وفي نهاية الطحن تشكل العينات بضغط محوري يقدر بحوالي 3 طنّ و ثابت لمدة 60 ثانية. و في الأخير لبدت العينات المحضرة عند 1100°C و لمدة ساعتين.
- العينات المحضرة عرضت للتحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية و قد دلت نتائجها على تشكل الديوبسايد النقي (الشكل III-5).

كما تمكن نوريوكي و زملاؤه من تحضير الديوبسايد بإتباع نفس التقنية (Sol-Gel) لكن باستخدام $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ كمصدر للسيليكا [68]. و الذي يعد مادة غير مستقرة في الهواء ولا يمكن أن يعالج بسهولة فهو يتهدرت بسرعة في حضور الهواء إضافة إلى التكلفة العالية جدا له.

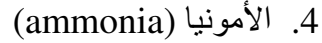
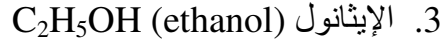
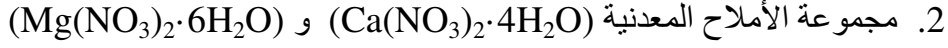
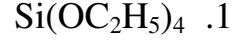


الشكل III-5 يوضح نتائج التحليل بواسطة الأشعة السينية للديوبسايد المحضر بإتباع طريقة

هلام- محلول رغوي (Sol-Gel) [66].

3. طريقة الترسيب

استخدم الباحث نوريوكي و زملاؤه [69] لتحضير مركب الديوبسايد بطريقة الترسيب (coprecipitation) المركبات التالية:



وتتلخص مختلف المراحل المتبعة من قبل الباحث نوريوكي و زملاؤه [69] لتحضير عينات من الديوبسايد بطريقة الترسيب في ما يلي:

1- يتم حل 0.125 مول من $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ و 0.125 مول من $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ في 150 ml من الإيثانول ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) مع التحريك.

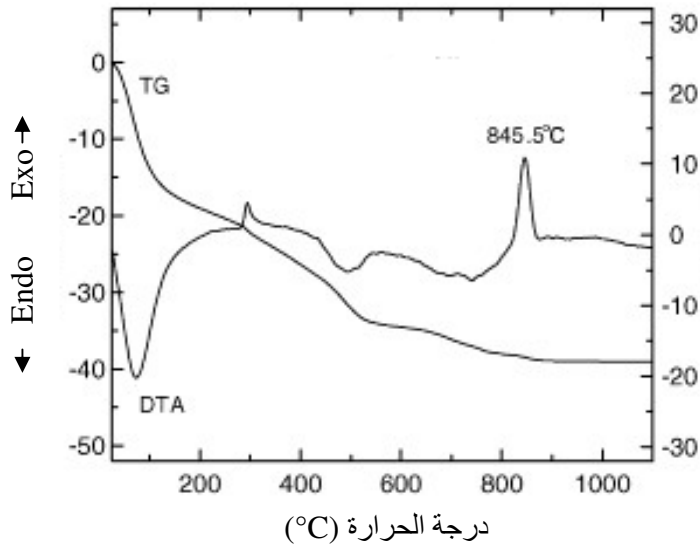
2- بعد الحل الكامل للأملاح يتم إضافة 0.250 مول من $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ، و يخلط المزيج الناتج باستمرار لمدة ساعتين.

3- مباشرة بعد ذلك تضاف الأمونيا (25 %) إلى المحلول المتجانس بهدف إنتاج الراسب، مع ملاحظة أن درجة الحموضة للعالق الناتج تعدل في المجال 10.5-10.7 أثناء عملية الترسيب.

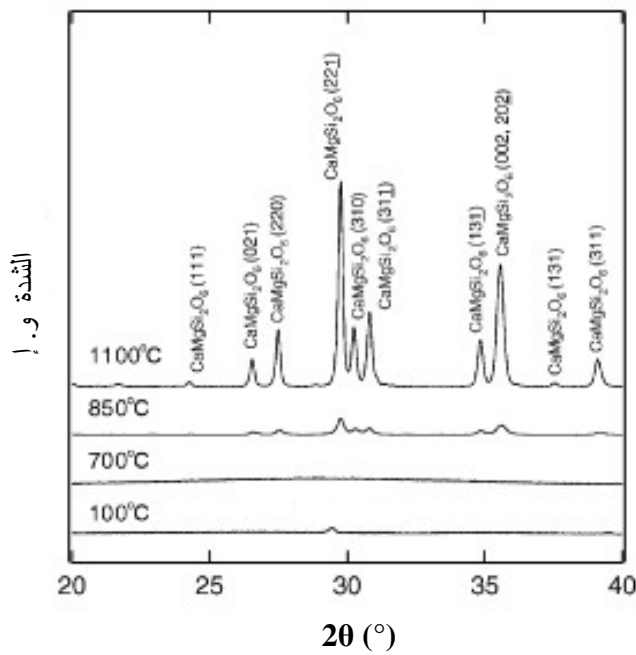
5- يرشح الراسب الناتج ويجفف عند 100°C لمدة 24 ساعة. ثم يطحن يدويا باستعمال هاون وفي هذه المرحلة قام الباحث نوريوكي و زملاؤه بتعريض العينات للدراسة بواسطة التحليل الحراري التفاضلي المبين في الشكل III-6.

6- يكلسن المسحوق الناتج عند 700°C لمدة ساعتين، ثم يطحن مرة ثانية يدويا باستعمال هاون وفي نهاية الطحن تشكل العينات بضغظ محوري يقدر بحوالي 50MPa. و كمرحلة أخيرة تلبد العينات المكبوسة عند 1100°C لمدة ساعتين.

العينات الناتجة على مدى مراحل التحضير الأنفة الذكر عرضت للتحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية و بينت نتائجها بداية تبلور مركب الديوبسايد عند 850°C و استمرار هذا التبلور حتى تشكل الديوبسايد النقي عند 1100°C (الشكل III-7).



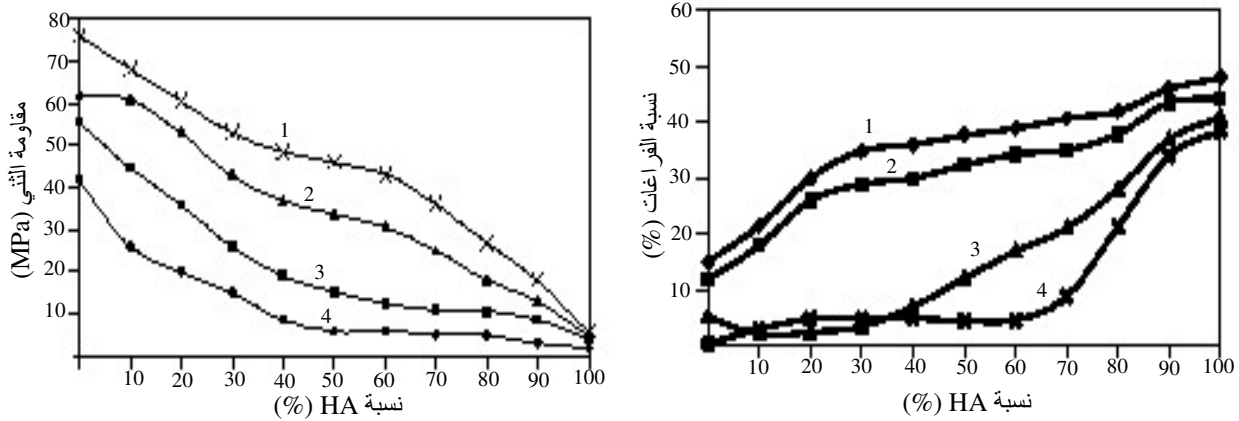
الشكل III-6 يبين منحنى TG - ATD لعينات المسحوق المحضّر بالمحضّر لمحضّر بإتباع طريقة الترسيب (coprecipitation) [69].



الشكل III-7 يوضح نتائج التحليل بواسطة الأشعة السينية للديوبسايد المحضّر بإتباع طريقة الترسيب (coprecipitation) [69].

إن الطريقة الكلاسيكية المعتمدة في تحضير مركب الديوبسايد هي طريقة خزف زجاجي، ونشير بشكل مختصر لبعض الأبحاث التي قدمت اعتماداً على هذه الطريقة.

- درس الباحث يشو كانسال و زملاؤه [70] آلية التبلور في الديوبسايد الذي يحتوي نسب من أكاسيد الأرض المختلفة (La_2O_3 , Nd_2O_3 , Gd_2O_3 , Yb_2O_3) على التوالي، و المتحصل عليه من تذويب مجموعة من المساحيق ذات النقاوة العالية SiO_2 و $CaCO_3$ و $BaCO_3$ و $MgCO_3$ و Al_2O_3 و ZnO و H_3BO_3 و La_2O_3 و Nd_2O_3 و GdO_3 و Yb_2O_3 عند درجة الحرارة $1580^\circ C$ لمدة ساعة واحدة. فوجد أن عملية التبلور للديوبسايد إنطلاقاً من الحالة الزجاجية تكون عند درجة الحرارة $850^\circ C$ وأن كثافة العينات الملبدة عند درجة الحرارة $900^\circ C$ تتراوح من 3.11 إلى 3.19 و أنها تتزايد بزيادة نسبة الأكاسيد الموجودة في الديوبسايد الزجاجي.
- كما وجد الباحث غويل و زملاؤه [71] أن إضافة نسب تتراوح من 3% إلى 13% من BaO ضرورية للحصول على عينات ذات كثافة جيدة (من 2.9 إلى 3.01) عند درجة حرارة تليد $1000^\circ C$.
- أما الباحث بوجرينكوف و زملاؤه [72] فقد أظهر أن إضافة HA إلى مساحيق الديوبسايد الزجاجية (الديوبسايد من الطبيعة) يؤدي إلى التناقص الملحوظ في مقاومة الثني للعينات الملبدة عند درجات الحرارة المختلفة و الذي يمكن إرجاعه إلى التزايد الملاحظ في نسبة الفراغات (الشكل 8-III).



الشكل 8-III يوضح تغير نسبة الفراغات و مقاومة الثني لعينات محضرة بطريقة الخزف الزجاجي

ذات نسب مختلفة من HA (الديوبسايد) عند درجة الحرارة $1050^\circ C$ (1) و $1100^\circ C$ (2)

و (3) و $1130^\circ C$ (4) و $1150^\circ C$ [72].

4.III. الخصائص الحيوية للديوبسايد

1. الدراسة داخل الجسم

بهدف تقييم فعالية استخدام الديوبسايد كمادة خزفية فعالة، في عمليات زراعة المواد البديلة داخل جسم الكائن الحي، قام الباحثان نونا مي وتستسيمي [59] بتحضير عينات من الديوبسايد بغرض زراعتها داخل ثقب تم إنجازها داخل عظم الفك السفلي لأرنب التجربة. كما قام الباحثان نونا مي وتستسيمي [59] بتجزئة الدراسة إلى قسمين.

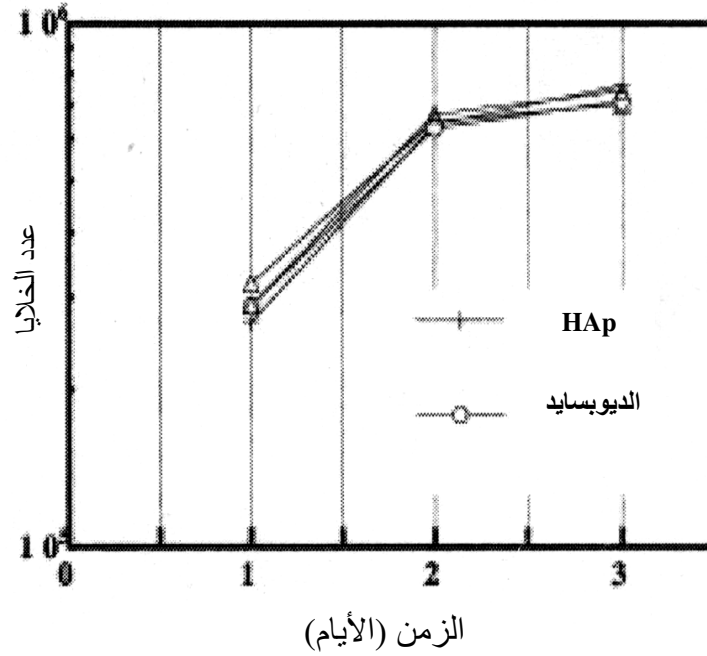
• القسم الأول

في القسم الأول من الدراسة تمت مراقبة نسبة تزايد خلايا الالتصاق الأولي على سطح عينات محضرة من عدة مواد خزفية فعالة (الهيدروكسيدأباتيد - الديوبسايد). لهذا الغرض تم تحضير عينات ذات قطر 3 mm وسمك 1 mm من الديوبسايد و الهيدروكسيدأباتيت. يلخص الشكل 9-III النتائج المحصل عليها والمبينة أن نسبة تزايد خلايا الالتصاق الأولي لمادة الديوبسايد لا تختلف كثيرا عن غيرها من المواد ذات الخصائص البيولوجية الجيدة كالهيدروكسيدأباتيت. ومنه إستنتجا أن الديوبسايد يعد مادة ذات خصائص بيولوجية جيدة بالإضافة إلى أنه غير مؤذي للجسم [59].

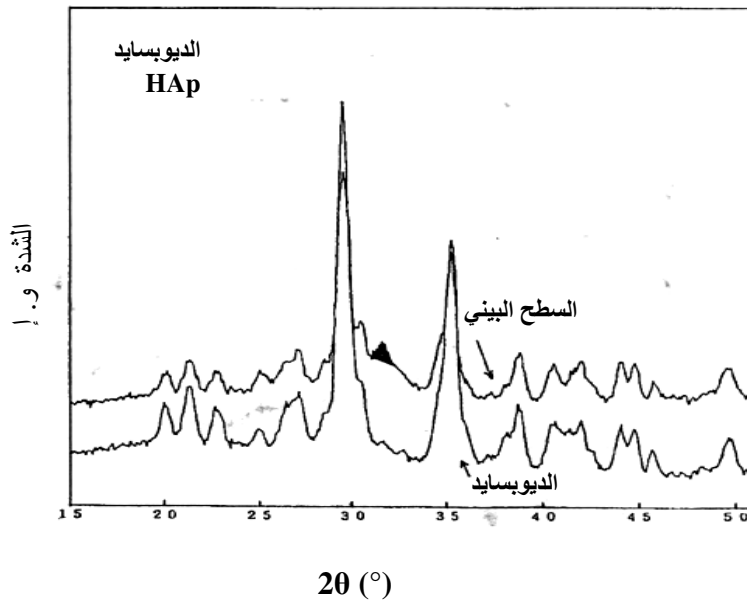
• القسم الثاني

في القسم الثاني من الدراسة قام الباحثان [59] بتحضير عينات من الديوبسايد على شكل متوازي مستطيلات ذو الأبعاد $6 \times 4 \times 3 \text{ mm}^2$ ، بهدف زراعتها داخل ثقب تم إنجازها بنفس الأبعاد داخل عظم الفك السفلي لأرنب التجربة. و بعد انقضاء اثنا عشر أسبوعا من زراعة العينات داخل جسم الأرنب، تستخرج العينات المزروعة من جسم الأرنب ثم تجفف. و يوضح الشكل 10-III نتائج التحليل بواسطة الأشعة السينية (DRX) لديوبسايد السطح البيني، حيث يتشكل الهيدروكسيدأباتيت على السطح البيني ديوبسايد- عظم. ومن ثم قام كل من نونا مي وتستسيمي بالتحليل بواسطة جهاز الماسح الإلكتروني (SEM) للسطح البيني ديوبسايد- عظم وكذلك للهيدروكسيدأباتيت (HA)- عظم (الشكل 11-III). حيث نلاحظ تغير تركيبة ديوبسايد السطح البيني المجاور للعظم اثر اثنا عشر أسبوعا من الزراعة، كما نلاحظ تدرج مكونات العظم داخل ديوبسايد السطح البيني.

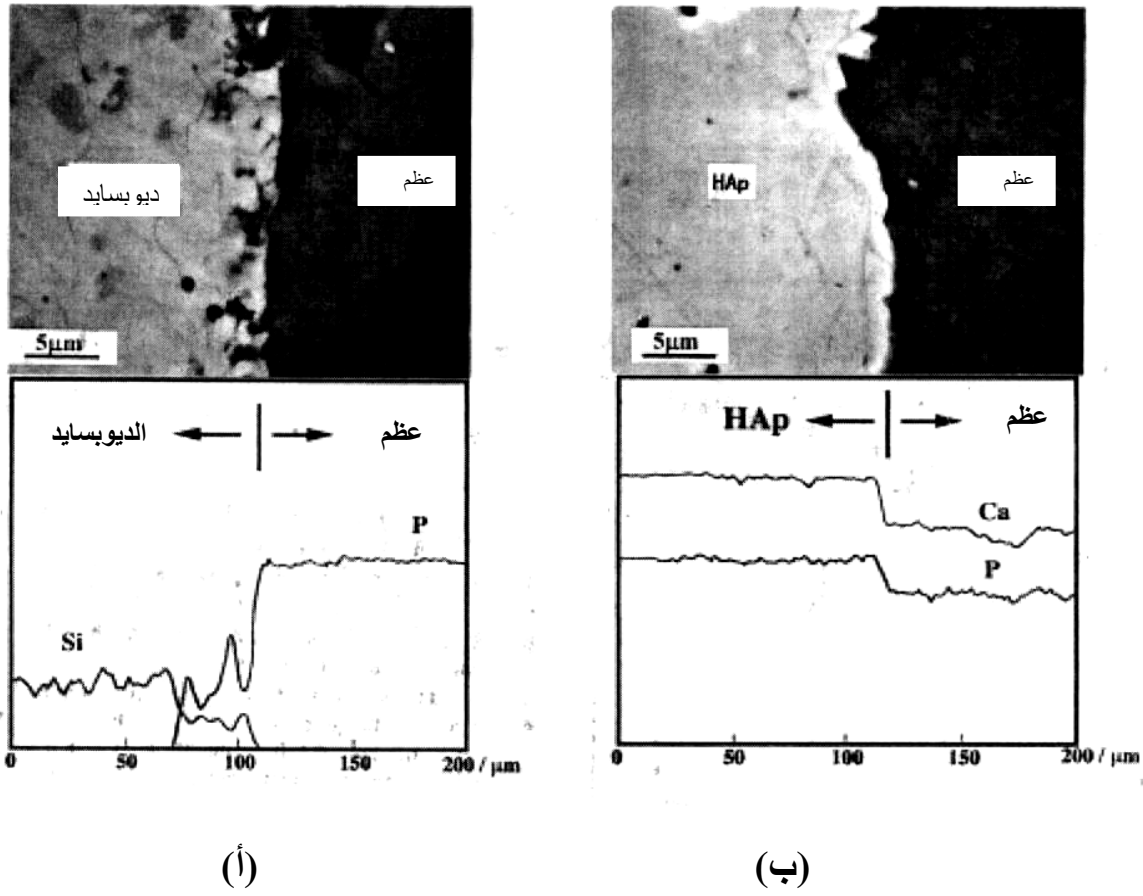
وخلص الباحثان إلى أن الديوبسايد مادة خزفية جد فعالة تكتسب بنية وتركيبية الهيدروكسيد أباتيت عند زراعتها داخل جسم الكائن الحي [59].



الشكل 9-III يمثل منحنى تزايد خلايا الالتصاق الأولي لكل من الديوبسايد و الهيدروكسيد أباتيت [59].



الشكل 10-III نتائج التحليل بواسطة الأشعة السينية (DRX) لديوبسايد السطح البيئي (ديوبسايد- عظم) [59].



الشكل 11-III يمثل الصورة الملتقطة بواسطة الماسح الإلكتروني (SEM) ونتائج (XMA) بعد 12 أسبوعاً من الزراعة للسطح البيئي [59]:
 (أ) عظم- ديوبسايد
 (ب) عظم- هيدروكسيدأباتيت (HA)

2. الدراسة خارج الجسم (في سائل الجسم المقلد (SBF))

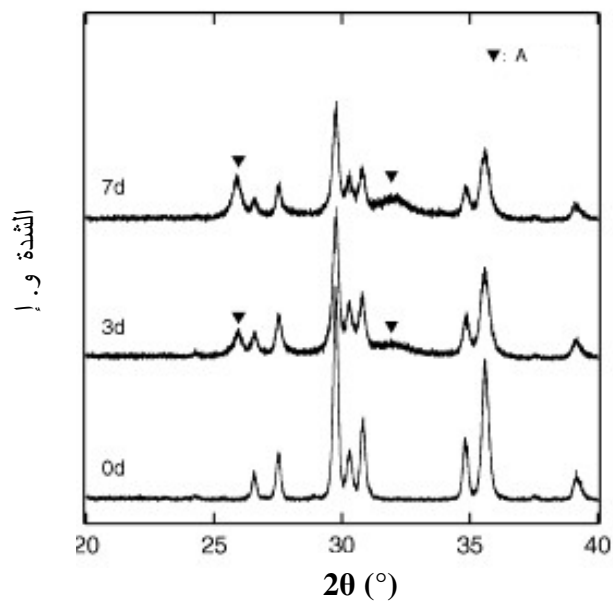
بينت الدراسات أن مركب الديوبسايد يعد مادة حيوية من الممكن زراعته داخل النسيج الحي بصفة آمنة، وأنه يندمج معه بتشكيل طبقة الأباتيت على سطحه. لذلك يعد تشكيل طبقة الأباتيت من قبل الديوبسايد ضروري كخاصية حيوية ومؤشر حقيقي على إمكانية التصاقه المباشر إلى الأنسجة الحية. إن ما تقدم شرحه عن أهمية تشكل طبقة الأباتيت داخل جسم الكائن الحي، يمكن التنبؤ به بل ودراسة مراحلها ومن ثم تحسين خصائصه من خلال الدراسة البيولوجية أي خارج جسم الكائن الحي. فلقد اقترح كوكيبو وزملاؤه سنة 1990م مائعا زائفا أطلق عليه تسمية سائل الجسم المقلد (SBF) [36-37]، وهو يعد معيارا جد رائع ونجاح كاختبار تمهيدي للمواد النشطة حيويا خارج الجسم.

بهدف دراسة فعالية تشكل الأباتيت على سطح الديوبسايد خارج الجسم، وكذا توضيح ما يرافقها من تغيرات في المادة وسائل الجسم المقلد في آن واحد، قام الباحث نوريوكي وزملاؤه [68، 69] بتحضير عينات من الديوبسايد و هذا وفق طريقتين المبينتين في الفقرة السابقة (الترسيب و هلام- محلول رغوي) لها قطر 10 mm وسمك 1.5 mm ليتم غمسها في 15 ml من سائل الجسم المقلد (SBF) لمدة ثلاث ثم سبعة أيام وعند درجة حرارة ثابتة 36.5°C .

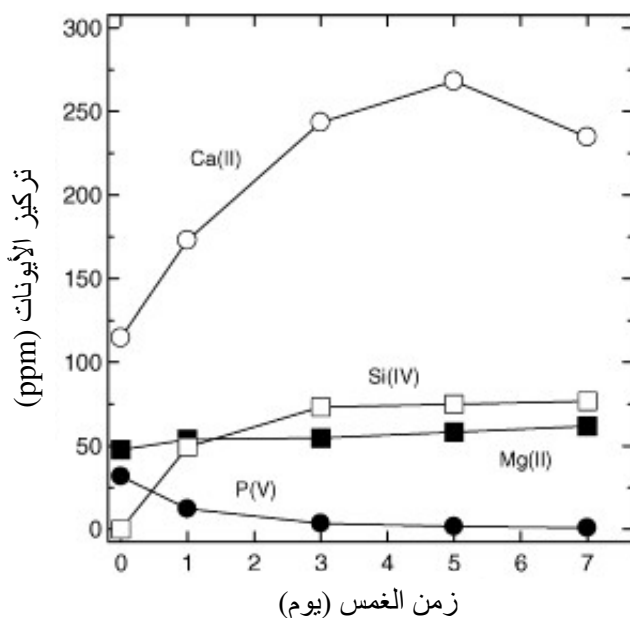
بعد الغمس في سائل الجسم المقلد و انقضاء الفترة المحددة تتم إزالة العينات من السائل و تغسل بلطف في 10 ml من الماء المقطر لمدة 5 دقائق ثم تجفف عند درجة حرارة الغرفة. و يوضح الشكل III-12 نتائج التحليل بواسطة الأشعة السينية لسطح الديوبسايد قبل وبعد الغمس في سائل الجسم المقلد و يبين الشكل III-13 نتائج التحليل لتركيز أيونات سائل الجسم المقلد قبل وبعد الغمس لفترات زمنية متباينة.

نلاحظ من خلال الشكلين تغير تركيبة ديوبسايد السطح، إذ بينت نتائج انعراج الأشعة السينية لسطح الديوبسايد قبل و بعد الغمس للديوبسايد (الشكل III-12) في سائل الجسم المقلد لمدة 3 و 7 أيام أنه بعد 3 أيام تظهر قمم جديدة حوالي 26 و 32° التي تعود إلى الأباتيت ثم أن كثافة هذه القمم قد تزايدت بزيادة زمن الغمس. كما نلاحظ تغير البنية السطحية لسطح العينات قبل وبعد الغمس (لعينات الديوبسايد) المعالجة بواسطة المجهر الماسح الإلكتروني (الشكل III-14) وتشكل مثل الجزيئات على سطح الديوبسايد بعد الغمس في سائل الجسم المقلد، الأمر الذي يؤكد تشكيل الأباتيت.

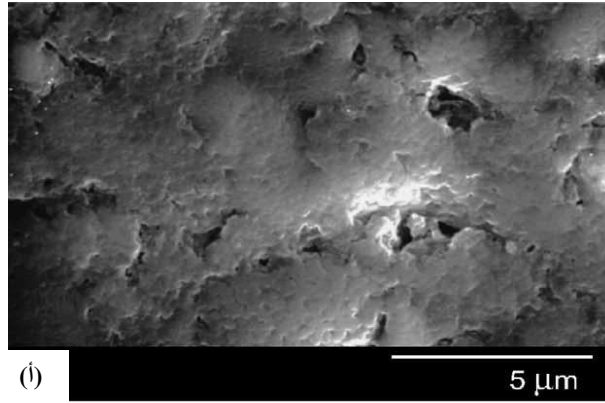
و استنتج الباحث نوريوكي و زملاؤه بأن الديوبسايد المحضر سواء وفق طريقة هلام- محلول رغوي أو بالترسيب له القدرة على تشكيل الأباتيت في خارج الجسم.



الشكل III-12 نتائج التحليل بواسطة الأشعة السينية (DRX) لسطح الديوبسايد قبل وبعد الغمس في سائل الجسم المقلد [68، 69]

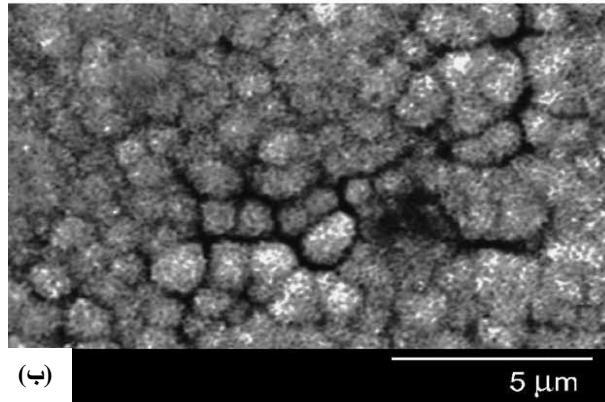


الشكل III-13 نتائج التحليل لتركيز أيونات سائل الجسم المقلد قبل وبعد الغمس في سائل الجسم المقلد لفترات زمنية مختلفة [68، 69]



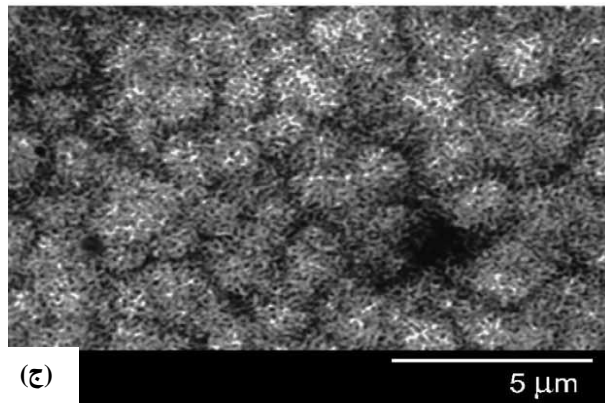
(أ)

5 μm



(ب)

5 μm



(ج)

5 μm

الشكل III-14 يمثل الصورة الملتقطة بواسطة الماسح الإلكتروني (SEM) لسطح الديوبسايد [69]:

(أ) قبل الغمس في SBF.

(ب) بعد الغمس في SBF لمدة 3 أيام.

(ج) بعد الغمس في SBF لمدة 7 أيام.

الفصل الرابع

التشييد و مخططات الأُطوار

التلييد و مخططات الأطوار

في هذا الفصل نتطرق بشيء من التفصيل إلى ظاهرة التلييد حيث نقوم بدراسة القوى المحركة لهذه الظاهرة و الآليات المتحكمة فيها، وكذا طرق تنشيط التلييد، كما سوف نقوم في هذا الفصل بشرح آلية التلييد باستخدام منظومة موجات الميكرو. هذا بالنسبة للتلييد أما في ما يخص مخططات الأطوار فندرس في هذه الفقرة إمكانية تشكيل المركبات المختلفة مع تغير درجة الحرارة و بالتحديد مركب الديوبسايد و هذا انطلاقاً من تفاعل المركبات الأساسية CaO و MgO و SiO₂

1.IV التلييد

1.1.IV تعريف

من الصعب إيجاد تعريف دقيق لظاهرة التلييد [73]، ويرجع ذلك إلى تداخل مختلف عوامل وشروط التلييد في ما بينها، لكن يمكن القول بشكل عام أن التلييد هو عملية معالجة حرارية تسمح لنظام الحبيبات الانفرادية أو لجسم ذو فراغات بالتكثيف تحت تأثير درجة الحرارة التي يجب أن تكون أقل من درجة حرارة الذوبان أي التطور نحو حالة فراغات معدومة [23، 73].

ملاحظات

- ترفق عملية التلييد بعدة ظواهر [74، 75]، أبرزها نقص الطاقة السطحية الإجمالية للمادة نتيجة نمو الحبيبات، وكذلك نقص الأبعاد الأولية للعينة وزيادة كتلتها الحجمية، بالإضافة إلى زيادة عدد الروابط بين الحبيبات وكذا شدة التماسك بينها مما يعني تحسن الخصائص الميكانيكية للعينة.
- نشير إلى أنه عادة نختار الفراغات كمعامل لوصف طرق التلييد، لكون الأبعاد الهندسية للمادة وكثافتها تتعلق مباشرة بأبعاد وشكل الفراغات سواء كانت المفتوحة منها أو المغلقة، كما تتعلق التغيرات الهندسية للمواد أثناء التلييد بعدة عوامل منها ما هو متعلق بطبيعة المادة في حد ذاتها وأبعاد وشكل حبيباتها وكذلك تواجد الطور السائل وحالات أخرى، ومنها ما هو متعلق بشروط

التلييد مثل درجة الحرارة وزمن التلييد والوسط المحيط بالإضافة لعملية ضغط المسحوق قبل وأثناء التلييد [23].

2.1.IV مراحل التلييد

تمر عملية التلييد بثلاث مراحل أساسية وفقا للمتغيرات الهندسية أثناء التطور المجهرى للحبيبات وصولا إلى الحالة المتكاثفة [76].

● تشكل العنق

يبدأ في هذه المرحلة تشكل العنق، وذلك نتيجة الالتحام الجزئي بين الحبيبات المتلامسة، الأمر الذي يؤدي إلى تغير الشكل العام للحبيبات دون حدوث نمو حبيبي.

● التكتيف ونمو الحبيبات

بعد تشكل الأعناق في ما بين الحبيبات خلال المرحلة الأولى، تبدأ المادة في التقلص كما تبدأ الحبيبات في النمو لتظهر بنية جديدة تتكون من حبيبات وفراغات مفتوحة.

● تشكل الفراغات المغلقة

في هذه المرحلة تتشكل فراغات مغلقة ذات أشكال كروية تقريبا، كما تعزل الفراغات داخل المادة نتيجة النمو الحبيبي، ويبدأ التكتيف بالتباطؤ، في هذه الحالة يمكن اعتبار التلييد قد وصل نهايته.

3.1.IV القوى المحركة لعملية التلييد

إن تلييد جسم ذو فراغات بالتطور نحو حالة تكتيف مثالية، ناشئ من قوة محركة تؤدي إلى حالة اتزان ترموديناميكية أكثر استقرارا، ونقدم في ما يلي أهم ومنابع هذه القوى [73، 75].

● الطاقة السطحية

تتناسب الطاقة السطحية مع الطاقة السطحية النوعية والسطح، حيث تعرف الطاقة السطحية النوعية

بالعبارة 1-IV.

$$\gamma = \frac{d\omega}{dA} \quad 1-IV$$

حيث: ω الطاقة السطحية الكلية

A السطح الكلي

من العبارة 1-IV نعرف الطاقة السطحية بالعبارة 2-IV.

$$d\omega = \gamma dA \quad 2-IV$$

حيث dA التغير في السطح.

تتناسب الطاقة السطحية مع شكل المادة، حيث تأخذ قيمة جد معتبرة للمادة على شكل مسحوق بينما تكون مهملة للمادة على شكل بلورة وحيدة، هذا التدرج في الطاقة السطحية يساهم كقوة محرّكة في عملية التليبيد وبالتالي تكثيف المادة [77].

تنطلق عملية التليبيد من جسم ذو حبيبات دقيقة ذات طاقة سطحية زائدة يتم التخلص منها خلال هذه العملية عن طريق التحام الحبيبات ونموها على حساب بعضها البعض، مما يعني التطور نحو حالة فراغات مهملة.

● القوة المحركة الناتجة عن السطوح المنحنية

إن أي جسم ذو فراغات يحتوي على طور صلب و طور غازي يفصل بينها سطح، يختلف ضغط البخار بين طرفيه حسب درجة واتجاه انحناء هذا السطح.

إذا كان السطح الفاصل صلب- غاز مستويا فإن ضغط البخار P_0 يكون ثابتا، أما بالنسبة للسطوح المنحنية فإن ضغط البخار يتغير بدلالة نصف قطر انحناء السطح ويأخذ القيمة P_1 التي تعطى بعلاقة طومسن (العبارة 3-IV).

$$\ln\left(\frac{P_1}{P_0}\right) = \Omega m \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) / RT \quad 3-IV$$

مع العلم أن: $P_1 = P_0 + \Delta P$

و R_1 و R_2 نصفا قطري الانحناء.

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \Omega_m \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) / RT \quad 4-IV$$

من خلال التعريف السابق، نلاحظ أن الضغط عند المناطق المحدبة أكبر منه عند المناطق المقعرة، مما يسمح تحت شروط معينة بانتقال المادة من المناطق المحدبة نحو المناطق المقعرة.

• القوة المحركة الناتجة عن عيوب البنية البلورية

بالإضافة للطاقة السطحية و تدرج الضغط، يعتبر تأثير الفجوات داخل الشبكات البلورية عاملاً جدياً مهم في دراسة التلييد، إذ تحتوي المادة عند التوازن على تركيز معين من الفجوات C_0 والتي تعطى بالعلاقة 5-IV التالية.

$$C_0 = \frac{n}{N} \approx \exp\left(-\frac{E_f}{KT}\right) \quad 5-IV$$

حيث E_f طاقة التكوين لفجوة واحدة

T درجة الحرارة بالكلفن

N عدد الأماكن في الشبكة البلورية

n عدد الفجوات

يختلف تركيز الفجوات عن حالة التوازن تبعاً لتغير شكل السطح بمقدار ΔC حسب العلاقة 6-IV.

$$\frac{\Delta C}{C_0} = -\Omega_m \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) / 2RT \quad 6-IV$$

حيث Ω_m الحجم المولي

γ التوتر السطحي

R_1 و R_2 نصف قطر الانحناء.

كما يختلف تركيز الفجوات بالقرب من السطح الفاصل، حيث نلاحظ إما زيادة في تركيز المادة بالقرب من السطح المحدب والبعيد عن منطقة العنق، حيث يأخذ نصف قطر الانحناء في العبارة 6-IV إشارة موجبة، أو زيادة في الفجوات بالقرب من السطح المقعر أي بالقرب من منطقة العنق، حيث يأخذ نصف قطر الانحناء في العبارة 6-IV إشارة سالبة، وعند رفع درجة الحرارة يتسبب التدرج في تركيز الفجوات بين السطوح المحدبة والمقعرة في هجرة الفجوات من المناطق الأكثر تركيزاً إلى المناطق الأقل تركيزاً.

4.1.IV التلييد بوجود الطور السائل

يساعد وجود الطور السائل على تنشيط التلييد، وبالتالي الخفض من درجة حرارته عن طريق حث وتسريع عملية التكتيف، حيث يساهم الطور السائل خاصة منه القابل للإحاطة بالحببيات وبصفة خاصة على الحدود الحبيبية في رفع قيمة القوة الضاغطة [78]. كما أن إحاطة الطور السائل بالحبيبية يحثها للبحث على حالة الاستقرار لأنها تكون قد اكتسبت طاقة كافية للتحرك. نميز عدة آليات يساهم من خلالها الطور السائل في عملية التلييد، نذكر من بينها [78]:

- يساهم الطور السائل في عملية التكتيف للمادة، نتيجة التشوهات اللدنة وانزلاق الحبيبات جراء ضغط الطور السائل على سطوح الحبيبات.
- يسمح الطور السائل بإعادة ترتيب الذرات وبالتالي زيادة التعبئة.
- يسمح وجود الطور السائل بإمكانية تنقل الحبيبات إلى أماكن التقعر للحبيبات الكبيرة وذلك لإحداث النمو الحبيبي وبالتالي تكتيف أكبر للمادة.
- إن التلييد بوجود طور سائل يساهم بصفة جيدة في تكتيف المادة والخفض من درجة حرارة تلييدها، إلا أن هذه العملية عملياً تعتبر تطبيقاتها محدودة نتيجة احتمال تأثيرها السلبي على الخصائص الميكانيكية.

5.1.IV تنشيط التلييد

إن الهدف من تنشيط التلييد هو تسريع وزيادة تكتيف المادة الملبدة، ويتسنى لنا تحقيق ذلك بطرق عديدة من أهمها.

- زيادة مساحة التلامس بين الحبيبات عن طريق السحق الجيد للمادة، أي تخفيض نصف قطر الحبيبات.
- زيادة مساحة التلامس بين الحبيبات عن طريق تطبيق ضغط خارجي عند درجات الحرارة المرتفعة.

- محاولة الحصول على سرعة تكثيف أكبر ما يمكن مقارنة مع سرعة نمو الحبيبات و يمكن تحقيقها بواسطة الإضافات.

6.1.IV. التلييد باستخدام منظومة موجات الميكرو

في المعالجة الحرارية التقليدية، تحول الطاقة إلى المادة من خلال سطحها وهذا وفق ظاهرة التوصيل والإزاحة و كذا الإشعاع الحراري، وبالتالي تتدرج الحرارة داخل المادة المدروسة. بينما في حالة التسخين بموجات الميكرو تزود المادة المدروسة بالطاقة مباشرة وهذا من خلال تفاعل جزيئاتها مع الحقل الكهرومغناطيسي الذي يتحول إلى طاقة حرارية تودع بها. و من ثم تمكننا هذه التقنية من التسخين المباشر والسريع وكذا المتجانس للمواد، كما أنها تؤدي إلى تقليص زمن المعالجة وتحسين النتيجة في آن واحد [79، 80].

1. تعريف موجات الميكرو

إن موجات الميكرو هي من مجموعة الأمواج الكهرومغناطيسية التي يتراوح طول موجتها من 1mm إلى 1m الموافق للترددات من 300MHz و 300GHz التي تعددت استخداماتها في مجال الاتصالات والصناعة، أما بالنسبة لاستخدامها في مجال التسخين حددت لجنة الاتصالات الفدرالية (FCC) الترددان 0.915 GHz و 2.45 GHz للأغراض الصناعية والعلمية والطبية، وقد تم حديثاً تطوير أفران تسمح بالمعالجة بترددات متغيرة من 0.9 إلى 18 GHz [81].

إن التقارير و المقالات العلمية المتوفرة حول أمواج الميكرو تقدم نتائج جد مشجعة بخصوص استخدام هذه التقنية [82-85]، التي تعتمد على تحويل الطاقة بواسطة الحقل الكهرومغناطيسي، وبالتالي يعد فهم تقنية إنشاء وانتشار موجات الميكرو، وكذا كيفية تفاعلها مع المواد أمر مهم لإتقان استخدام هذه التقنية والقدرة على تفسير نتائجها. لهذا الغرض ارتأينا تحليل العناصر المكونة للأفران العاملة بموجات الميكرو و التي تعتمد على ثلاث عناصر أساسية وهي المنبع و خطوط التوصيل و المطبق عليه وقبل التطرق لدراسة كل منها على حدا من المهم التطرق أولاً ولو بصفة مختصرة لدراسة النظرية الكهرومغناطيسية التي تعد الأساس الفيزيائي لكل هذه المكونات.

2. النظرية الكهرومغناطيسية

يولد المنبع الإشعاعات الكهرومغناطيسية التي تمر من خلال خطوط التوصيل وصولاً إلى المطبق، عند المطبق هذه الطاقة يمكن لها أن تمتص أو تنعكس على المادة المدروسة. ومن البديهي أن التحليل

النظري لكل هذه المكونات يعتمد على النظرية الكهرومغناطيسية و التي تركز على كل من الشروط الحدية و معادلات مكسوال وهي التي تمثل القوانين الفيزيائية التي تصف الحقول الكهرومغناطيسية المتغيرة مع الزمن. و تكتب في حالة مادة عازلة غير مثالية (الخزفيات في هذه الحالة) من الشكل:

$$\begin{aligned} \text{rot } \vec{E} &= -\partial \vec{B} / \partial t, & \text{div } \vec{B} &= 0 \\ \text{rot } \vec{H} &= \partial \vec{D} / \partial t + \vec{J}, & \text{div } \vec{D} &= \rho \end{aligned}$$

حيث: \vec{E} : شعاع الحقل الكهربائي.

\vec{D} و \vec{H} : شعاعي كثافة التدفق المغناطيسي و الكهربائي على التوالي.

\vec{B} : شعاع الحقل المغناطيسي.

\vec{J} : شعاع كثافة التيار.

ρ : كثافة الشحنة.

حيث يمكن ملاحظة الارتباط بين الحقل الكهربائي و المغناطيسي من خلالها، إذ أن كل منهما يمكن أن ينشئ الآخر وبالتالي تنتشر الموجة الكهرومغناطيسية. و هو الأساس الذي تم على ضوئه تركيب منابع موجات الميكرو و خطوط التوصيل و المطبقات لبناء نظام فعال بهدف معالجة المواد.

• منابع موجات الميكرو

إن الشعاع الكهرومغناطيسي ينتج في الأساس عن الشحنات المسرعة بهدف بلوغ الاستطاعة العالية و الترددات المطلوبة للتسخين بموجات الميكرو، لهذا الغرض تستخدم منابع موجات الميكرو وهي عبارة عن أنابيب مفرغة من الهواء، تحوي هذه الأنابيب المغنطرونات و أنابيب تجوال الموجة وكذا الكلايسترونات.

- المغنطرونات

تعد هذه التقنية جد فعالة و موثوق بها لإنتاج الحقل الكهرومغناطيسي، و هي المستعملة في أفران موجات الميكرو المنزلية، كما أنها متوفرة و بأقل كلفة. حيث تعتمد المغنطرونات على ظاهرة التجاوب و بالتالي هي الوحيدة القادرة على توليد حقل كهرومغناطيسي ذو تردد ثابت.

يمثل الشكل 1-IV مخطط توضيحي لأنبوب موجات الميكرو و للمغنترون حيث نلاحظ أن فرق الكمون المولد في ما بين المصعد والمهبط يسرع الكترونات التكافؤ التي اقتلعت حراريا من هذا الأخير، بالإضافة إلى الحقل الكهربائي نلاحظ أيضا الحقل المغناطيسي الناتج عن مغناطيس خارجي في المغنطرون في حركة دورانية، وبالتالي الالكترونات المسرعة نحو المصعد تتجول في اتجاه لولبي [83].

• خطوط التوصيل

تحمل خطوط التوصيل الطاقة الناتجة عند المنبع إلى الهدف، وهي عبارة عن كابلات مشتركة بالمحور تشبه تلك المستخدمة في هوائيات التلفزيون، و هي عبارة عن أنابيب مجوفة تسمح بانتشار الأمواج الكهرومغناطيسية بها وأغلبها ذات مقاطع مستطيلة الشكل. كما تجدر الإشارة إلى أنه عندما لا تمتص الطاقة الكهرومغناطيسية بصفة جيدة عند تسخين بعض المواد، فإن قدرا من الاستطاعة (الطاقة) ينعكس الأمر الذي يمكن أن يلحق الضرر بالمنابع، وبغرض حماية هذه الأخيرة تم تزويد معدات موجات الميكرو بخاص الإشعاع المنعكس، الذي له دور مماثل للصمام الثنائي في الدارات الالكترونية.

• التفاعل موجة / مادة

من أجل فهم الظواهر الفيزيائية التي تقف وراء استجابة المادة للتفاعل مع موجات الميكرو نهتم في هذه الفقرة بتوضيح أهم الخصائص الفيزيائية لهذه المواد. إن المواد العازلة تتشكل أساسا من الروابط الأيونية بين مجموعة الأيونات المعدنية السالبة من جهة و الهالوجينات المؤينة إيجابا من جهة أخرى، نتيجة قوة التجاذب لكولوم تشكل جملة من ثنائيات الأقطاب الجزيئية ذات الاتجاهات العشوائية. إذن يمكن أن نلاحظ أن هذه الأخيرة سوف تتفاعل مع موجات الميكرو المطبقة بالدوران وبالتالي صرف كميات من الطاقة الحرارية نتيجة المقاومة الداخلية للدوران. و هذا نتيجة أن الشحنة مقيدة مما ينتج عنه تأخر بين الحقل الكهربائي و الاستقطاب. هذا التأخر الزمني يعرف باسم زمن الاسترخاء و التسخين بموجات الميكرو هو نتيجة لهذا الاسترخاء العزلي للمادة. من أجل أن تولد الحرارة داخل المادة يجب أن تكون موجات الميكرو قادرة على دخول المادة وإيصال الطاقة إليها. إن ثابت العزل 'ε و معامل فقدان العازلية "ε يحددان الاستجابة العزلية و غالبا ما يعبر عن هاتين المركبتين بثابت العزل المركب *ε على الشكل:

$$\epsilon^* = \epsilon' - i \epsilon'' \dots 7-IV$$

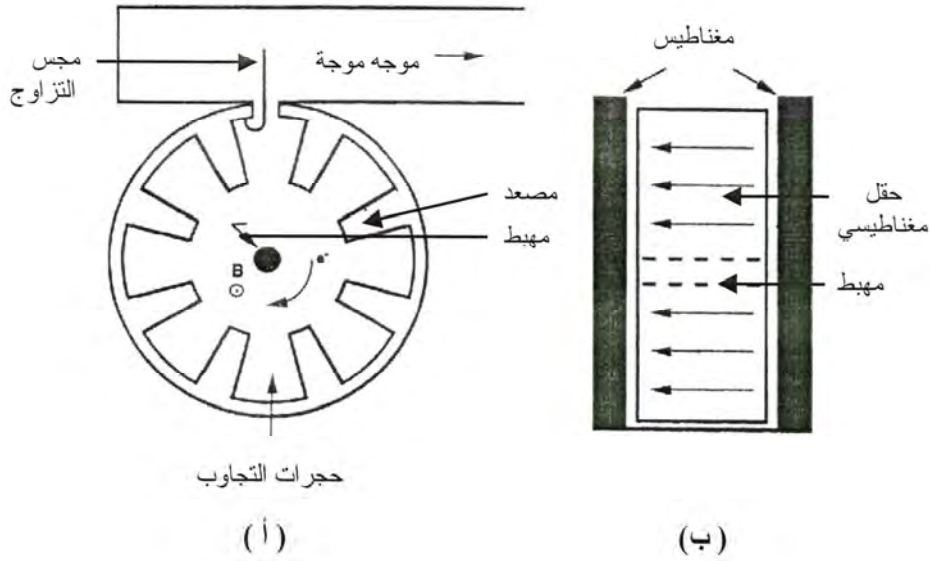
و كون أن الطاقة تمتص داخل المادة فان شدة الحقل الكهربائي كدالة في البعد بين سطح المادة و العمق المبلوغ و الذي يعطى بالعبارة.

$$d = \frac{C \epsilon_0}{2 \pi f \epsilon''} \dots\dots 8-IV$$

حيث:

- d عمق التوغل
- ϵ_0 ثابت العزل للفراغ
- f التردد

إن معرفة عمق التوغل و الكيفية التي ينخفض بها الحقل الكهربائي إبتداءا من السطح ذات أهمية خاصة في معالجة المواد السميكة، فإذا كان عمق توغل موجة الميكرو أقل بكثير من سمك المادة فإن السطح فقط هو الذي يسخن بصفة مباشرة أما باقي العينة فيسخن عن طريق ظاهرة النقل الحراري. كما أن المعادلة 8-IV المميزة لعمق التوغل تبين التناسب الجيد بين موجات الميكرو والمواد العازلة، إذ أن المواد الناقلة و ذات السعة المنخفضة لديها معاملات فقدان للعازلية عالية و بالتالي عمق توغل أقل. و كلما كان معامل فقدان العازلية أكبر كلما آل عمق التوغل إلى الصفر و تعرف المواد التي تبدي هذا السلوك على أنها عواكس لموجات الميكرو. بينما المواد ذات معاملات فقدان العازلية المنخفضة لديها عمق توغل كبير جدا، و كنتيجة لهذا تمتص هذه المواد مقدارا قليلا جدا من الطاقة و تعرف هذه المواد بالمواد الشفافة لطاقة موجة الميكرو. و بناءا على ما تقدم يمكن أن نخلص إلى أن تحول موجات الميكرو يتم وبفعالية أكبر بالنسبة للمواد التي تمتلك معاملات فقدان العازلية في منتصف مجال الناقلية بينما يحول التسخين التقليدي الحرارة بصورة أكثر فعالية بالنسبة للمواد ذات الناقلية العالية.



الشكل 1-IV مخطط توضيحي لأنبوب موجات الميكرو و للمغنترون: (أ) منظر علوي
(ب) منظر جانبي [83].

2.IV مخططات الأطوار

إن النظام الثلاثي لجملة أكسيد المغنيزيوم و أكسيد السيليسيوم و أكسيد الكالسيوم يحوي عدة مركبات نافعة (الشكل 2-IV)، حيث يتميز بالإضافة للمكونات الأساسية ستة مركبات ثنائية ناتجة عن تفاعل المكونات مثنى مثنى و أربع مركبات ثلاثية ناتجة عن تفاعل المكونات ككل، ويمثل الشكل 2-IV مسقط مخطط الأطوار لجملة $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO}$ [87،86].

1.2.IV النظام $\text{SiO}_2\text{-CaO}$

يمكن أن يشكل أكسيد السيليكون مع أكسيد الكالسيوم أربعة أطوار وسيطية موضحة في الشكل 3-IV، يتميز من بينها ثلاثة أطوار مستقرة حتى عند درجات الحرارة العالية (الشكل 3-IV) [88،86].

1. الميتاسلكات (الولسطائيت)

صيغته الكيميائية SiO_2CaO [89،86]، له بنية بلورية ثلاثية الميل، يتشكل هذا الطور بتجمد الطور السائل المتكون من نسبة 50% وزنا لكلا المركبين CaO و SiO_2 عند درجة الحرارة 1544°C حيث يتبلور في بنية ثلاثية الميل [90،86].

2. الرنكيت (السيكيسات)

صيغته الكيميائية $2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$ [89،86] ، هذا الطور ينتج من تحول بيرتكتيكي عند درجة الحرارة 1464°C للتركيبية (سائل $+ 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) المتكون من نسبة مولية لأوكسيد السيليسيوم تساوي 40% [86].

3. الأرتوسلكات (ثاني كلس السيليكات)

صيغته الكيميائية $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ [91،86] ، يتشكل هذا الطور بتجمد الطور السائل عند درجة الحرارة 2130°C [91]، يتبلور الأرتوسلكات في أربعة أشكال تميز من بينها طور واحد مستقر عند درجات الحرارة العادية.

• $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (γ)

هو الطور الوحيد المستقر وهذا عند درجات الحرارة العادية، البنية البلورية له معينة، كثافته 2.97g/cm^3 . أبعاد خليته الأولية

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

• $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (β) (لرنيت)

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

• $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (α) (برديت)

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

4. ثلاثي كلس السيليكات

صيغته الكيميائية $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ يتشكل هذا الطور نتيجة تحول بيرتكتيكي للتركيبية سائل زائد صلب بتركيز يقدر بحوالي 25% من SiO_2 عند درجة حرارة 2070°C [86]، يبقى هذا الطور مستقرا حتى درجة الحرارة 1250°C ليتحول تحولا أوتكتيكا لينتج أوكسيد الكالسيوم وثاني كلس السيليكات [86].

2.2.IV. النظام $MgO.SiO_2$

يتشكل أكسيد السيليسيوم و أكسيد المغنيزيوم طورين متميزين، كما هو موضح في الشكل 4-IV [86،92].

1. ميتاسلكات المغنيزيوم

صيغته الكيميائية $MgO.SiO_2$ ، درجة حرارة ذوبانه في حدود $1557^\circ C$ لينتج طور سائل وفورستيريت، يمكن أن يتواجد بشكل مستقر عند درجات حرارة عالية [86].

2. أورتوسلكات المغنيزيوم

صيغته الكيميائية $2MgO.SiO_2$ ، يستعمل كمادة حرارية هامة.

3.2.IV. النظام $SiO_2.CaO.MgO$ **1. الديوبسايد**

صيغته الكيميائية $CaO.MgO.2SiO_2$ ، بنيته البلورية أحادية الميل، درجة حرارة ذوبانه $1490^\circ C$ [86]، لونه أبيض ناصع كما يمكن أن يكون لونه أخضر، يوجد في الطبيعة على هيئة كتل جبلية أو صفائحية، وبصفة خاصة في الأحجار الجيرية.

2. المنتسليت

صيغته الكيميائية $CaO.MgO.SiO_2$ بنيته البلورية معينة أبعاد خليته الأولية.

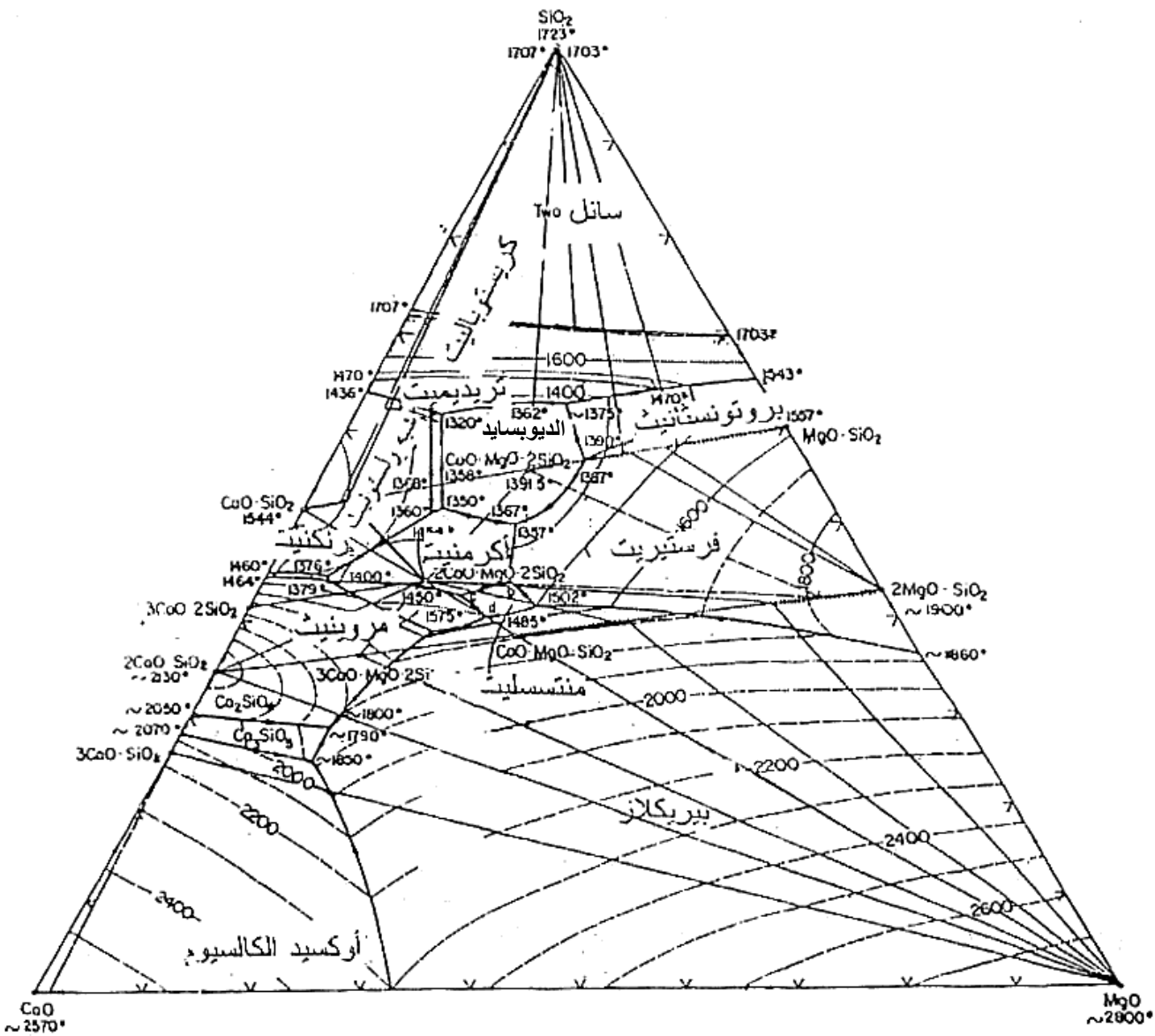
$$a = 468 \text{ \AA}, \quad b = 11.08 \text{ \AA}, \quad c = 6.77 \text{ \AA}$$

3. أكرمنيت

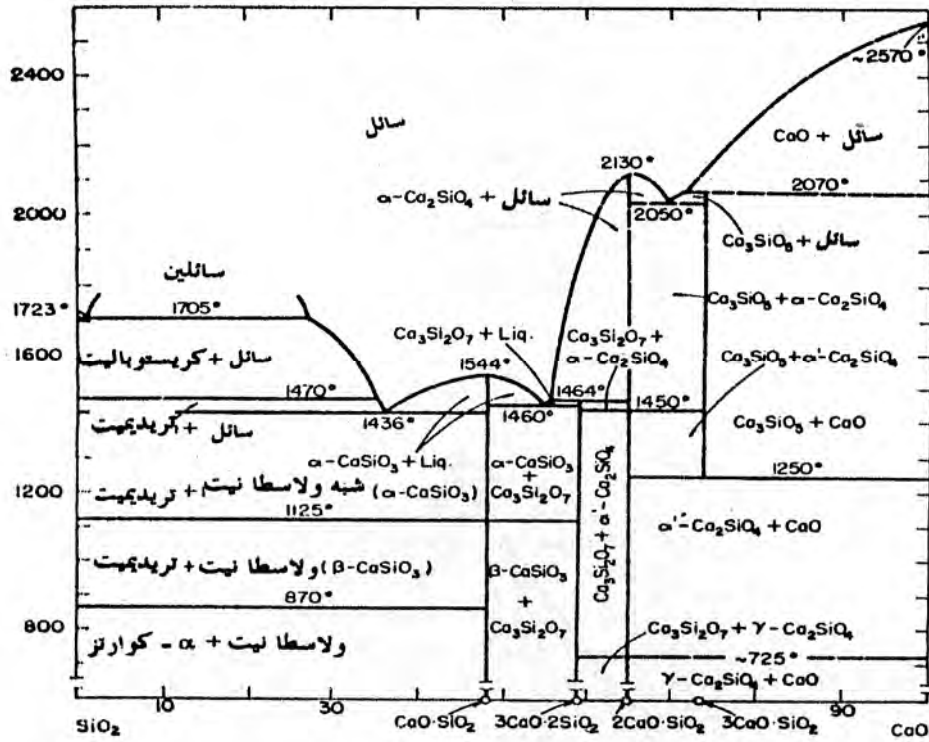
صيغته الكيميائية $2CaO.MgO.2SiO_2$ [86]

4. المرونيت

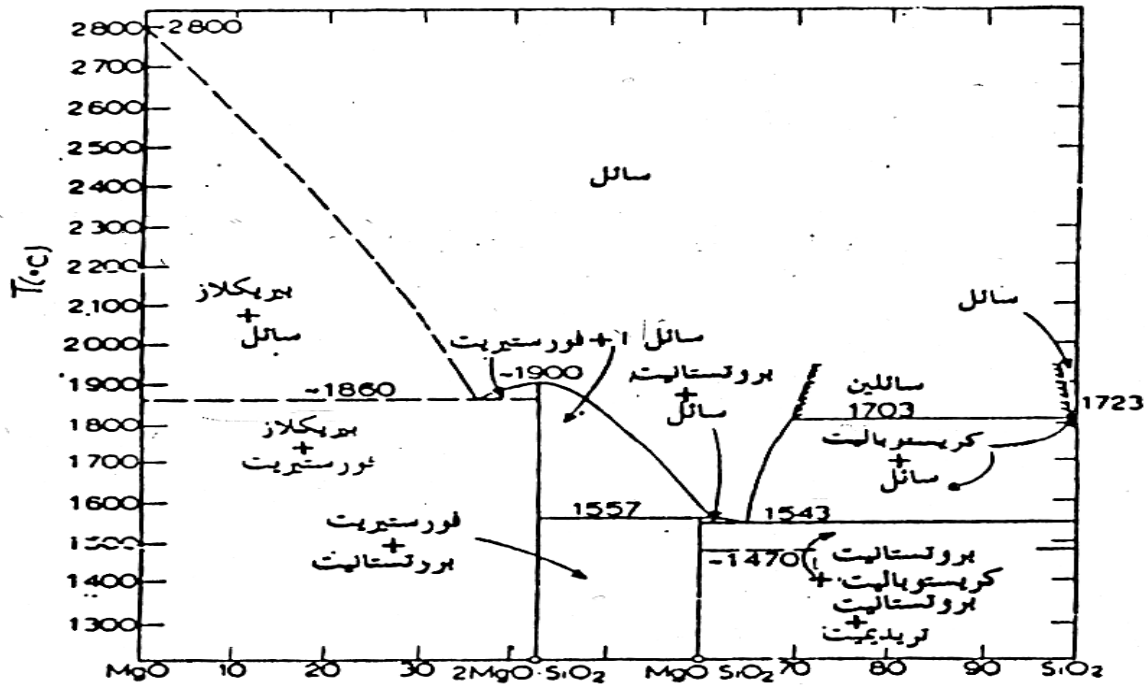
صيغته الكيميائية $3CaO.MgO.2SiO_2$ [86]



الشكل 2-IV مخطط التوازن للنظام $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO}$ [87:86]



الشكل 3-IV مخطط التوازن للنظام $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ [88:86]



الشكل 4-IV مخطط التوازن للنظام $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ [92:86]

الجزء الثاني: الدراسة التجريبية

الفصل الخامس

الطرق التجريبية والأجهزة المستعملة

الطرق التجريبية والأجهزة المستعملة

نتناول في هذا الفصل مختلف الطرق التجريبية المنتهجة لتحضير مركب الديوبسايد، والمواد الأولية المستعملة خلال هذه الدراسة وكذا الإضافات المقحمة للتأثير في عملية التلييد. و نوضح الإجراءات و القياسات الواجب استخدامها لاختبار النشاط الحيوي للمادة الخزفية المحضرة (الديوبسايد) و ذلك بدراسة احتمال تشكل طبقة غنية من الأباتيت على السطح و هذا خارج الجسم. و نتطرق بالإضافة إلى الطرق التجريبية إلى الوصف والتعريف بأهم الأجهزة والمواد الأولية المستعملة.

1.V. المواد الأولية

يتم تحضير مركب الديوبسايد ذو الصيغة الكيميائية (CaO.MgO.2SiO₂) بالاعتماد على المواد الأولية. حيث نلاحظ أنه يجب خلط ثلاثة أكاسيد وهي CaO و MgO و SiO₂، كما نعلم أن أكسيدي الكالسيوم والمغنيزيوم يمكن أن يستخلصا بنسب عالية من الدولوميت، بينما نستخدم أكسيد السيليسيوم المخبري.

1.1.V. الدولوميت

أطلق اسم الدولوميت نسبتا للباحث الفرنسي المتخصص بالمعادن ديودات دي دولوميو (1750- 1801 م) على الحجر الرسوبي ذو التركيب الكيميائي (CaCO₃.MgCO₃) [93]، كما يمكن أن يطلق كذلك على الحجر الذي يحوي على الأقل 50 % من المركب [94]. و نشير هنا إلى أن الدولوميت ليس خليطا من كربونات الكالسيوم وكربونات المغنيزيوم بل هو عبارة عن مركب كيميائي واحد حيث تشكل كربونات الكالسيوم والمغنيزيوم مركبا كيميائيا واحدا، صلابته المجهريّة تتراوح من 3.5 إلى 4GPa، و كتلته الحجمية النظرية 2.872 g/cm^3 [87].

يتواجد الدولوميت على شكل صخور في جميع أنحاء العالم وكذلك الجزائر، تشكل جيولوجيا (قديمًا ومن النادر حدوث ذلك حديثًا) إما عن طريق ترسب ماء البحر المركز بأملاح الكالسيوم وأملاح المغنيزيوم أو عن طريق تحول كربونات الكالسيوم المترسب في ماء البحر إلى دولوميت [95]. كما أن العديد من المحاولات لتربيته في التجارب بالمختبر انتهت بالفشل. لونه أبيض بينما وجود الشوائب كالمواد الكربونية أو مركبات الحديد يعطي للدولوميت ألوانا تمتد من البرتقالي إلى الأزرق فالأسود [95].

كما أن الأبحاث بدأت حول الدولوميت عام 1878م ، ليستعمل كمادة حرارية في عمليات تصفية الحديد الخام [95].

1- التركيب الكيميائي

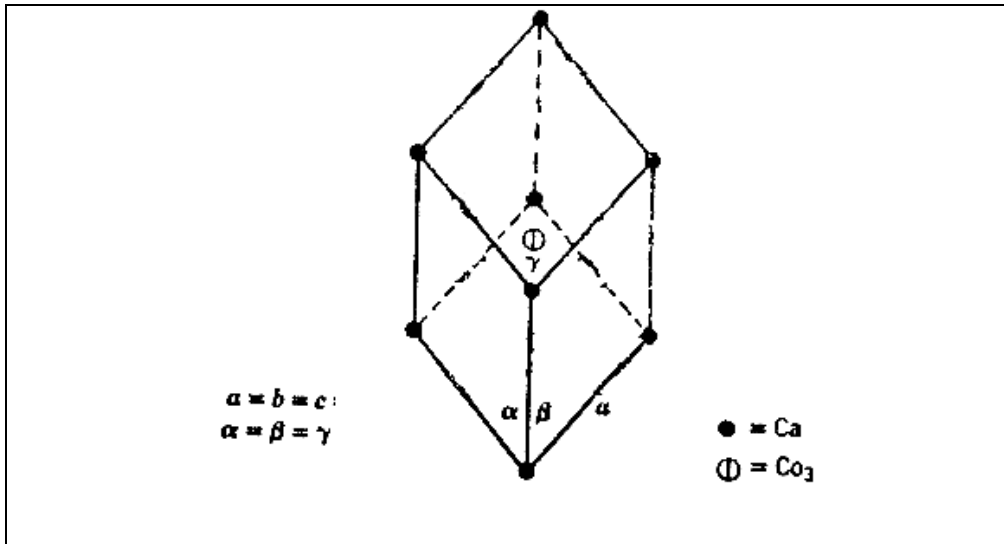
يحتوي الدولوميت على ما لا يقل عن 54.27% وزنا من كربونات الكالسيوم و 45.73% وزنا من كربونات المغنيزيوم، بعد عملية الكلسنة عند 900°C لمدة ساعتين ينتج خليط يحوي على 58.18% وزنا من أكسيد الكالسيوم و 41.82% وزنا من أكسيد المغنيزيوم.

2- البنية البلورية

الشبكة البلورية للدولوميت ثلاثية متساوية الأحرف (موشور سداسي) [96] كما هو موضح في الشكل 1-V، أبعادها البلورية:

$$\alpha = \beta = \gamma = 47.7^{\circ} \quad \text{و} \quad a = b = c = 6.02 \text{ \AA}$$

أما أكسيدي الكالسيوم و المغنيزيوم فيبلوران في بنية مكعبة لكن ببعد بلوري مختلف، نتيجة صغر ذرة المغنيزيوم ($a_0 = 4.203 \text{ \AA}$) بالنسبة لذرة الكالسيوم ($a_0 = 4.797 \text{ \AA}$).



الشكل 1-V الخلية الأولية لمركب الدولوميت [96].

3. تحضير الدولوما

لقد استعملنا خلال هذه الدراسة حجر الدولوميت الذي تم جلبه من ضواحي مدينة باتنة، و الذي يمتاز بميول لونه إلى البني الفاتح ويرمز له D_1 ، له كثافة جيدة ($\rho = 2.69 \text{ g/cm}^3$) أي 93.76 % من الكثافة النظرية للدولوميت.

لقد بينت نتائج حيود الأشعة السينية الموضحة في الشكل 2.V بعد مقارنتها بواسطة بطاقات تعريف العناصر JCPDS أن كل خطوط الانعراج تابعة لمسحوق الدولوميت D_1 ، ولم يظهر لنا في الطيف المستخلص أية شائبة أو طور آخر، الأمر الذي يثبت النقاوة العالية نسبيا للدولوميت المحلي، كما أعطى التحليل الكيميائي لهذه الأخيرة النتائج المبينة في الجدول 1.V مع ملاحظة الضياع في الوزن نتيجة التسخين.

الجدول 1.V التركيب الكيميائي للدولوميت ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) المستعملة.

المكونات	CaO	MgO	SO ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	SiO ₂
الوزن (%)	30.41	21.86	00.46	00.27	00.07	00.02	00.00

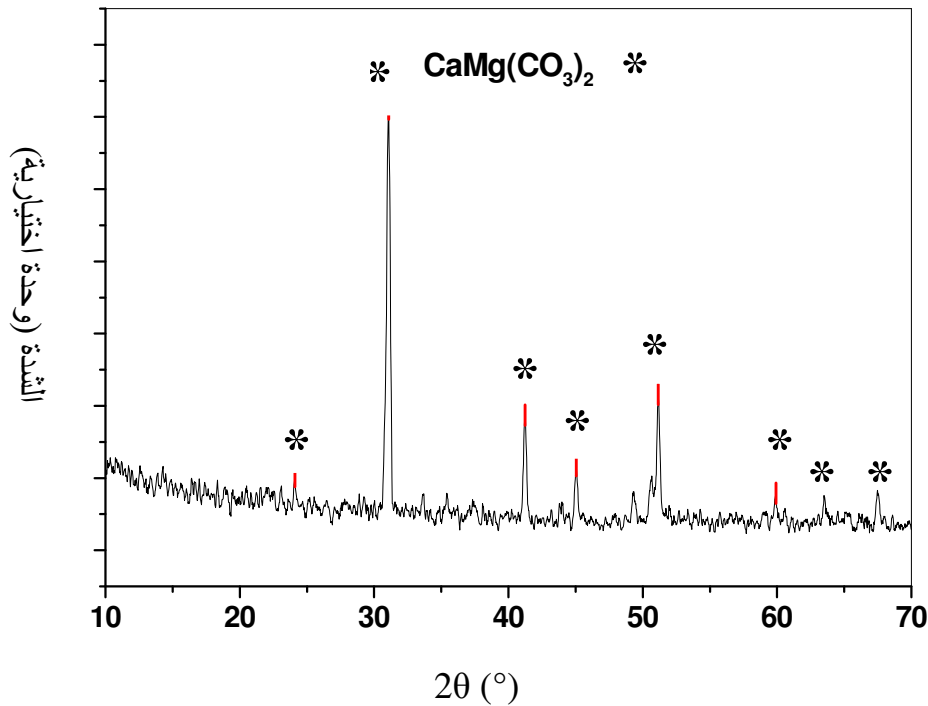
للحصول على مركب الدولوما اتبعنا خطوات واضحة [97]، والمتمثلة في:

• أولاً: كلسنة الدولوميت

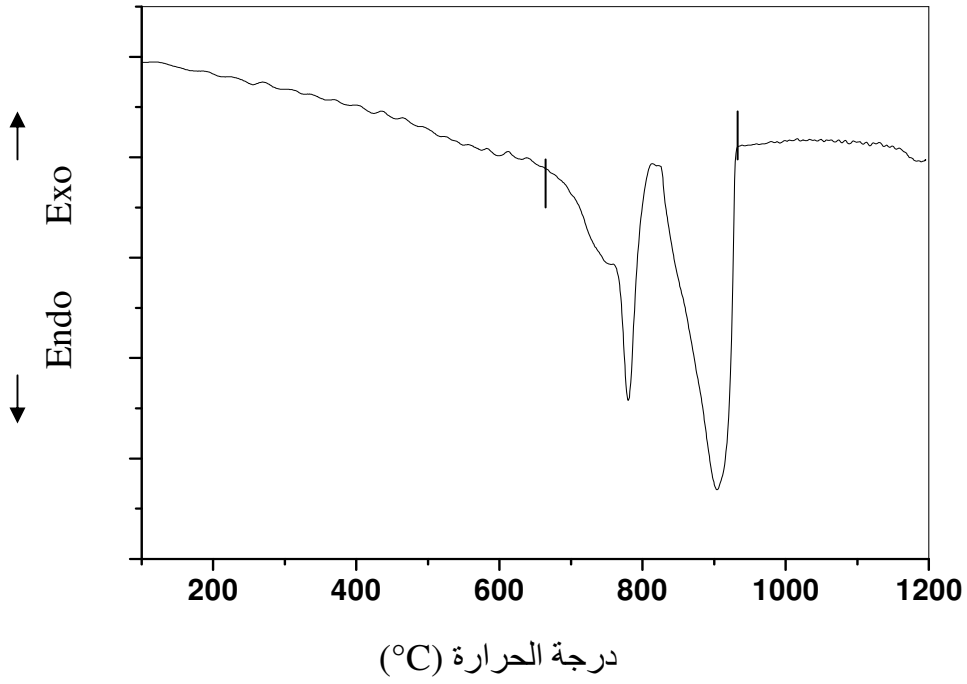
عند تسخين الدولوميت في الهواء عند درجات حرارة مختلفة، فإن عملية التفكك إلى أكسيد الكالسيوم و أكسيد المغنيزيوم لا تتحقق كلياً إلا في حدود 900°C [97،98]، إذ ينزع ثاني أكسيد الكربون من الدولوميت، و الناتج المتمثل في أكسيدي الكالسيوم والمغنيزيوم يسمى دولوما. كما نسجل فقدان الكتلة الحجمية بفقدان ثاني أكسيد الكربون وفق المعادلة 1-V.



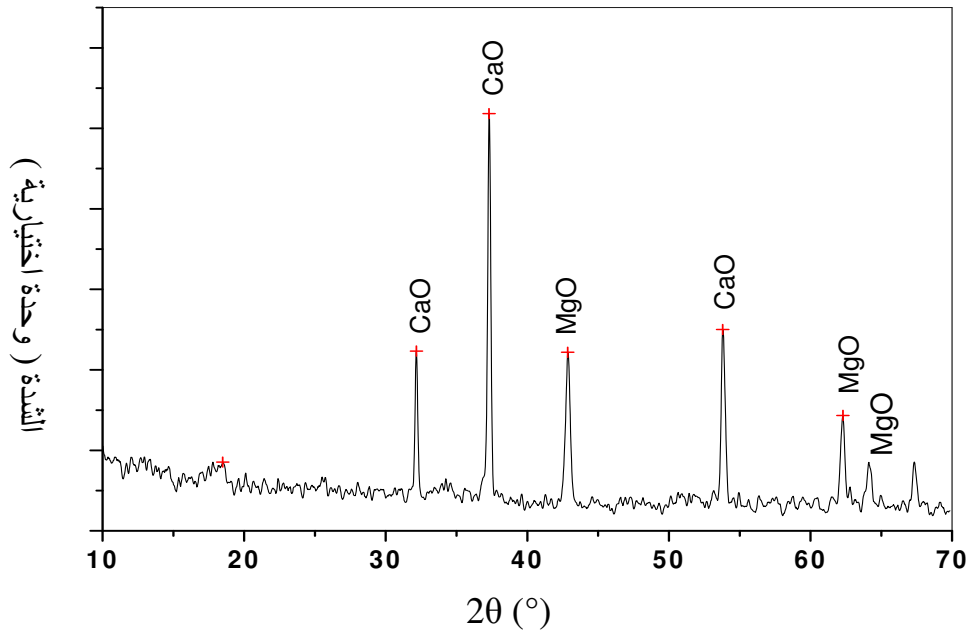
ومن هنا نستنتج إمكانية استخلاص الدولوما (CaO.MgO) انطلاقاً من الدولوميت ($\text{CaCO}_3.\text{MgCO}_3$) بواسطة عملية الكلسنة عند درجة الحرارة 900°C ، كما يبين منحنى التحليل الحراري التفاضلي (DTA) الموضح في الشكل V-3 خروج أكسيد الكربون نهائياً من الدولوما عند 900°C . لهذا الغرض نأخذ مجموعة من حجارة الدولوميت والتي من المستحسن أن نقسمها إلى قطع صغيرة ذات أبعاد أقل من 1cm، ثم نقوم بوضعها في فرن كهربائي بغرض الكلسنة عند 900°C لمدة ساعتين، لنتمكن بعدها من استخلاص خليط من أكسيدي الكالسيوم والمغنيزيوم، وفق المعادلة V-1. نحصل بعد الكلسنة على قطع حجر بيضاء وهشة، فبمجرد تعريضها إلى أدنى ضغط ميكانيكي تنفتت وتصبح عبارة عن مسحوق ذو حبيبات دقيقة جداً، قمنا بتعريض مسحوق الدولوما إلى التحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية، فتحصلنا على الطيف الموضح في الشكل V-4.



الشكل V-2 طيف انعراج الأشعة السينية لمسحوق الدولوميت.



الشكل 3-V يبين منحنى DTA لعينات الدولوميت المحلي.

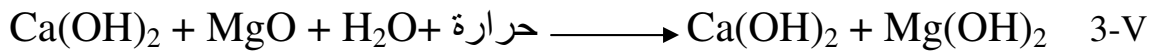


الشكل 4-V طيف انعراج الأشعة السينية لمسحوق الدولوما.

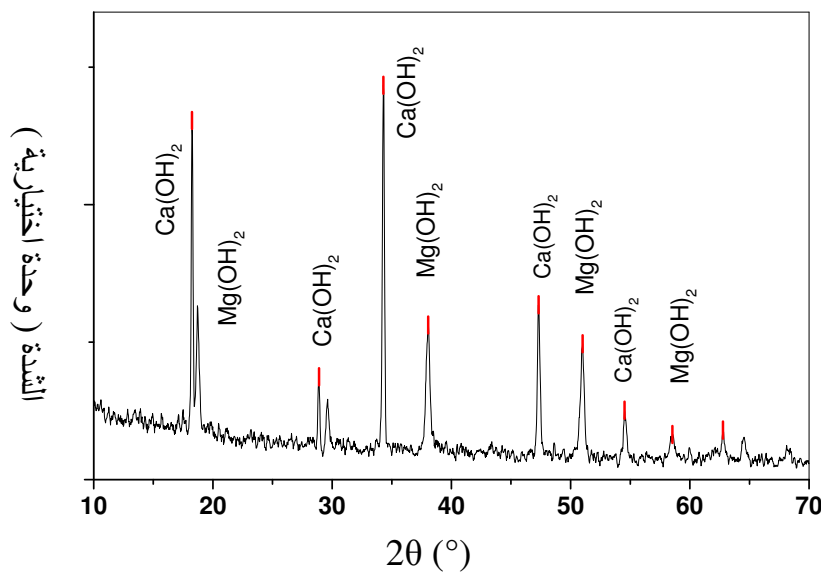
• ثانياً: هدرتة الدولوما

إن المرور بمرحلة الهدرتة ما هو إلا طريقة لتغيير شكل حبيبات الدولوما بهدف تحسين التلييد أي تخفيض درجة حرارة تكثيف الدولوما.

يحدث تغير الشكل الحبيبي بحدوث تفاعل أكسيد الكالسيوم و أكسيد المغنيزيوم مع الماء مشكلا هيدروكسيد الكالسيوم وهيدروكسيد المغنيزيوم، لهذا الغرض قمنا بإضافة 50 سنتيمتر مكعب من الماء لكل 20 غرام من الدولوما، حيث أن تشكل هيدروكسيد الكالسيوم يكون سهلا وناشرا للحرارة وفق المعادلة 2-V. بينما تشكل هيدروكسيد المغنيزيوم يحتاج إلى التسخين عند 150°C في جهاز التجفيف. ليتحول أكسيد المغنيزيوم كليا إلى هيدروكسيد وفق المعادلة 3-V، و يسمى الناتج دولوما عالي الهدرتة [97، 98].



يتحول الهيدروكسيد إلى أكسيد بتأثير درجة الحرارة، حيث ينفصل عنه الماء على شكل بخار، فيتحلل هيدروكسيد المغنيزيوم عند ($T=350^{\circ}\text{C}$)، بينما يتحلل هيدروكسيد الكالسيوم عند ($T=580^{\circ}\text{C}$) [87]. فنحصل بعد الكلسنة عند 600°C لمدة ساعتين على مسحوق الدولوما. ويوضح الشكل 5-V طيف انعراج الأشعة السينية لمسحوق الدولوما العالي الهدرتة (بعد التجفيف).

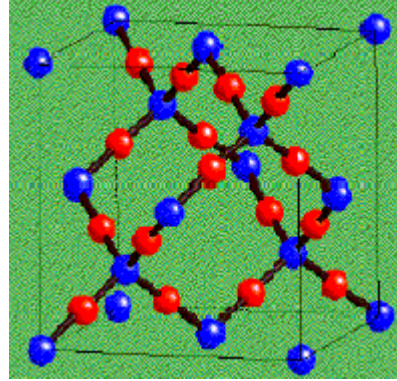


الشكل 5-V طيف انعراج الأشعة السينية لمسحوق الدولوما عالي الهدرتة.

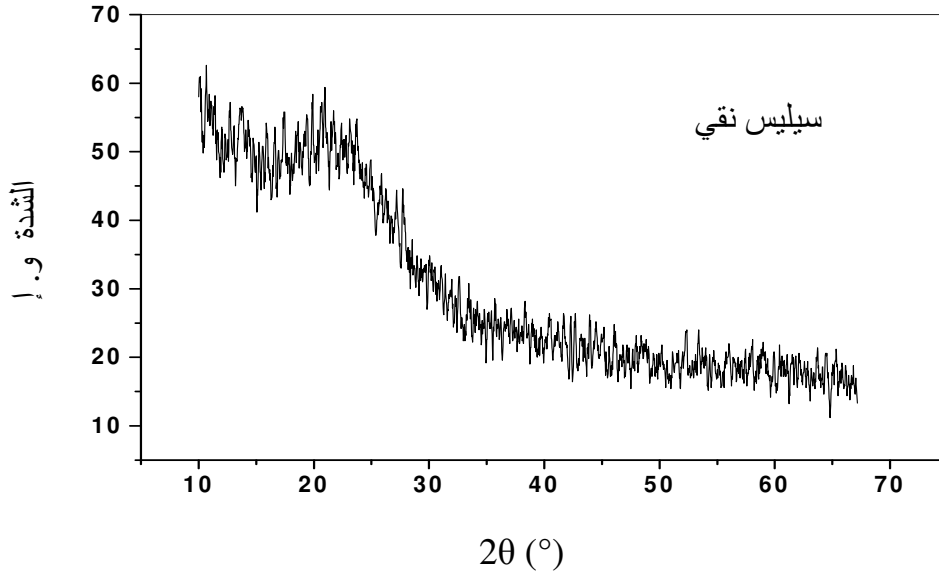
2.1.V أكسيد السيليسيوم (SiO_2)

يتواجد أكسيد السيليسيوم في الطبيعة بنسب جيدة وبنى بلورية متعددة مثل الكوارتز والتريديميت وكذلك الكريستوباليت الذي يتبلور على شكل خلية مكعبة كما هو موضح في الشكل 6-V [17]. بينما نستعمل خلال هذه الدراسة أكسيد السيليسيوم النقي في الحالة اللابلورية، ويبين الشكل 7-V نتائج التحليل بالأشعة السينية للسيلييس النقي عدم وجود أي خط انعراج وبالتالي الحالة اللابلورية للسيلييس المستعمل.

● السيليسيوم (Si).
● الأوكسجين (O).



الشكل 6-V يمثل البنية الذرية للكريستوباليت (حسب ويكوف) [17].



الشكل 7-V يمثل طيف انعراج الأشعة السينية لأكسيد السيليسيوم النقي.

3.1.V الإضافات

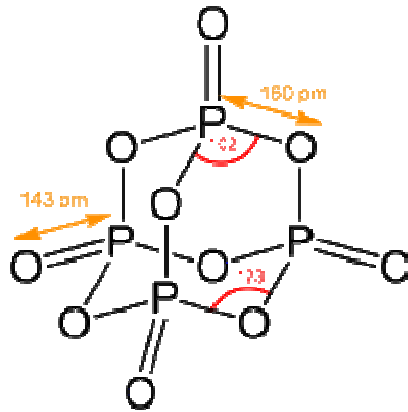
1. أكسيد الفسفور (P_2O_5)

مركب أكسيد الفسفور هو عبارة عن مادة مخبرية عالية النقاوة، أستعمل خلال هذه الدراسة كإضافة بنسب صغيرة تتمثل في 2 و 5 % وزنا بهدف تنشيط التلييد.

درجة حرارة ذوبان أكسيد الفسفور هي $340^{\circ}C$ ، ويمثل الشكل 8-V البنية الذرية له.

كما يعد عنصر الفسفور (P) بالإضافة إلى الكالسيوم (Ca) من أهم العناصر لنمو كل من النبات والحيوان على حد سواء، وبالتالي يعتبر رمد النبات وكذلك العظام من أهم منابع (مصدر) هذا العنصر [99]، كما يمكن أن يتواجد أكسيد الفسفور بنسب ضئيلة في المواد الخزفية.

لقد أثبتت في دراسات سابقة أن لأوكسيد الفسفور أهمية كبيرة في زيادة التنوي والتبلور لبعض المواد الخزفية، بالإضافة إلى أن إضافة نسب معينة من أكسيد الفسفور (إلى الهيدروكسيدأباتيت) يعزز تشكل الطور السائل وبالتالي تحسين التلييد.

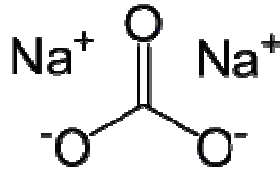


الشكل 8-V بنية أكسيد الفسفور (P_2O_5) [99].

2. كربونات الصوديوم (Na_2CO_3)

كربونات الصوديوم هو مركب كيميائي له الصيغة Na_2CO_3 ، ويدعى أيضاً بالاسم الشائع رماد الصودا أو صودا الغسيل، يتواجد بالشكل العادي على شكل بودرة بيضاء، و محاليله في الماء قلوية، يمكن أن يتواجد طبيعياً أو صناعياً.

درجة حرارة ذوبان كربونات الصوديوم هي 851°C ، ويمثل الشكل 9-V البنية البلورية. كما بين الباحث قشي أن لكربونات الصوديوم دور مهم في خفض درجة حرارة التبلور و التليد لمادة الأنورثيت المحضرة من الكاولان والكلسيت كما أثبت نفس الباحث أن لإضافة كربونات الصوديوم وبنسب قليلة (0.5%) دور كبير في تحسين بعض الخصائص الفيزيائية المميزة للمادة المدروسة [100].



الشكل 9-V بنية كربونات الصوديوم.

2.V. الطرق التجريبية المتبعة

1.2.V. تحضير الديوبسايد

إن الغاية من هذا البحث هي تحضير مركب الديوبسايد انطلاقاً من مواد أولية تقريبا محلية وبنسبة تليد جيدة.

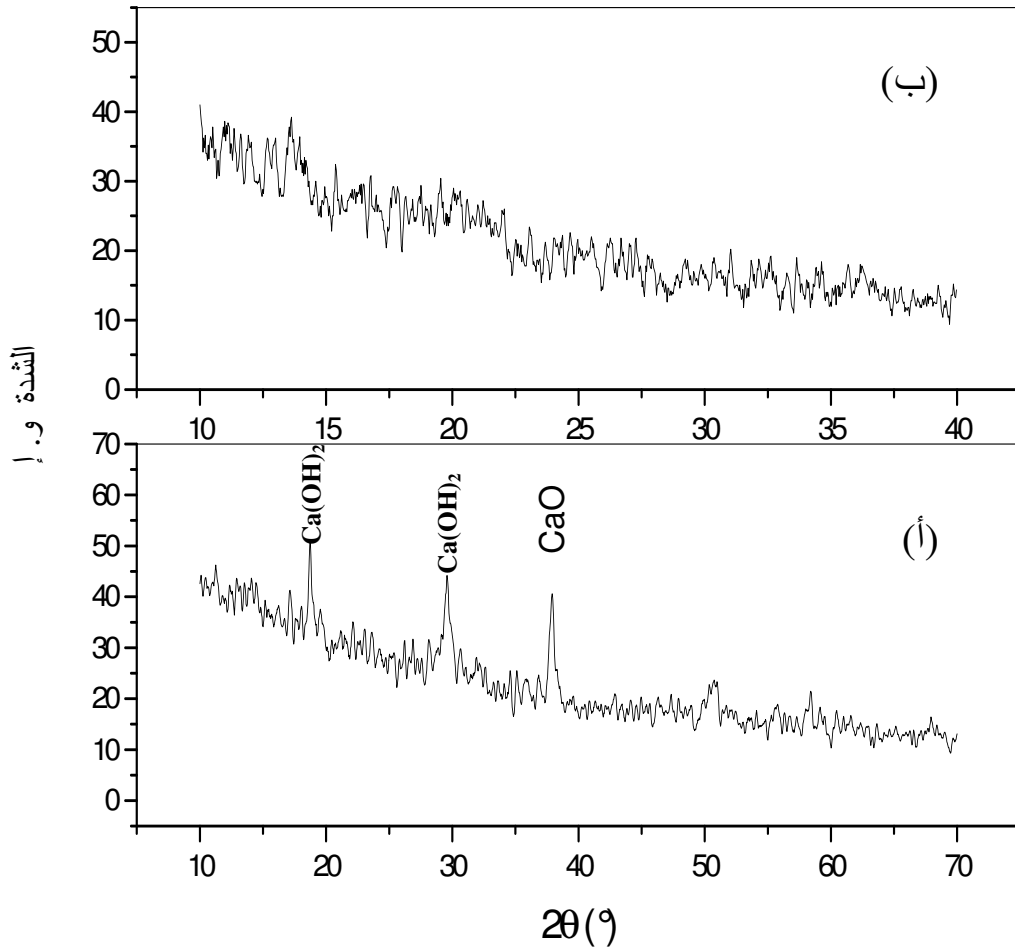
1. تحضير المسحوق وطرق التليد

بصفة عامة يبين المخطط 1-V الطريقة المتبعة في تحضير وتشكيل عينات الديوبسايد، نقدمه ملخصاً في الخطوات التالية:

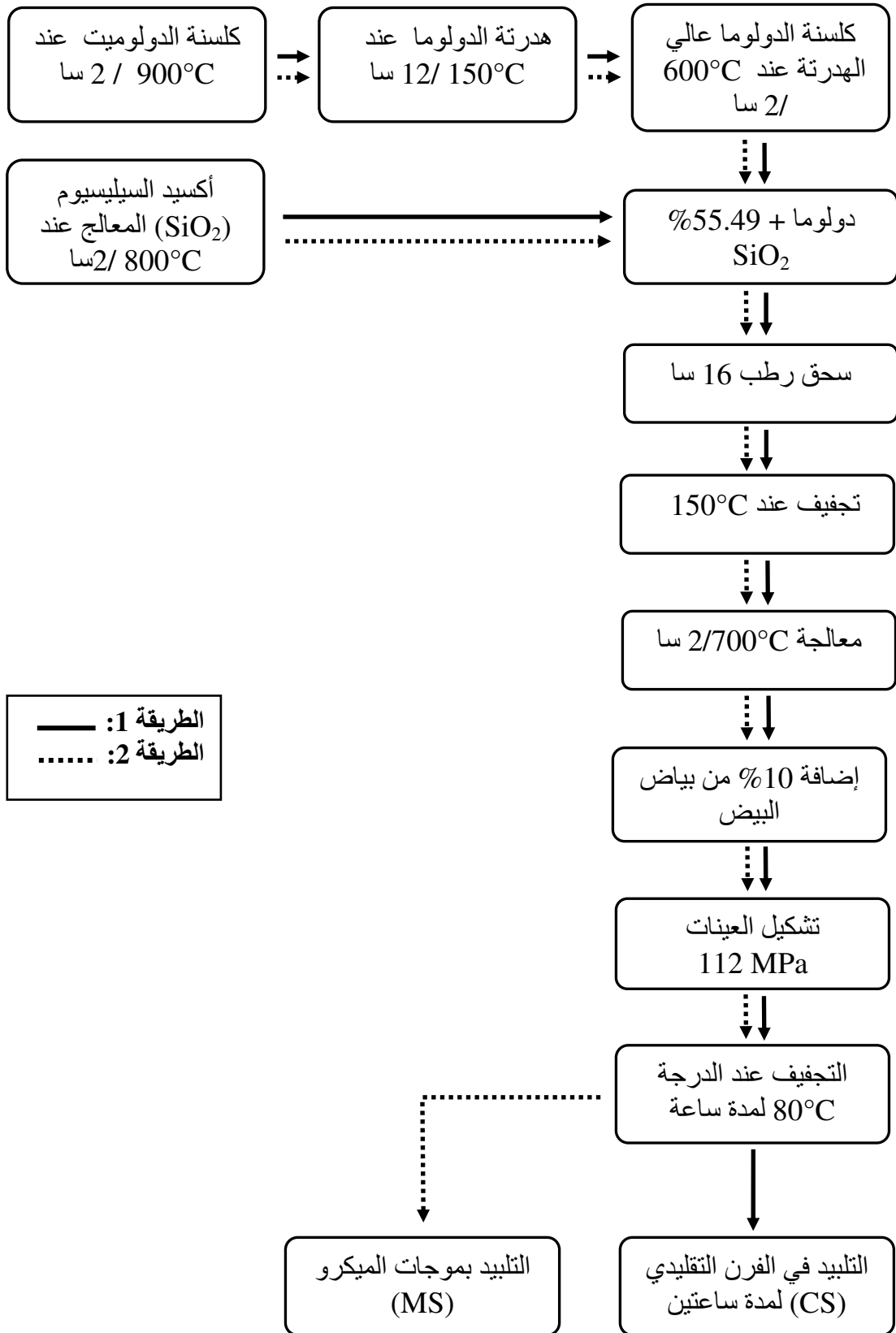
- لتحضير مركب الديوبسايد نضيف نسبة 55.49% من أكسيد السيليسيوم (SiO_2) لنواتج عملية كلسنة الدولوما عالي الهدرته، الذي يحتوي على نسبة 58.18% من أكسيد الكالسيوم (CaO) ونسبة 41.82% من أكسيد المغنيزيوم (MgO).
- سحق رطب للمزيج المحضر داخل غرفة أسطوانية مزودة بكريات من الألومين وبكميات محددة من الماء المقطر تقدر بحوالي 200 ml لكل 20 g من المادة، نلاحظ من خلال الشكل 10-V وبالتحديد من خلال طيف انعراج الأشعة السينية للمسحوق الناتج عن عملية السحق وجود خطوط انعراج تابعة للمادة الأولية المستعملة، مثلا نلاحظ خط انعراج تابع لأوكسيد الكالسيوم (CaO). كما يمكننا ملاحظة أن شدة الخطوط المنعرجة عموما ضعيفة وهذا ما قد يرجع إلى تأثير السحق الذي يؤدي إلى هدم النظام البلوري.
- تجفيف المزيج عند درجة حرارة تقارب 150°C ، ثم تعريضه للمعالجة الحرارية عند 700°C لمدة ساعتين. نلاحظ من خلال طيف انعراج الأشعة السينية للمسحوق الناتج عن عملية الكلسنة عند 700°C وهذا بعد عملية السحق لمدة 16 ساعة المبين من خلال الشكل 10-V الغياب الكلي لخطوط الانعراج. والطيف الناتج في هذه الحالة هو عبارة عن شبه هضبة الأمر الذي يرجع إلى أن المسحوق الناتج عن عملية الكلسنة هو في حالة لابلورية، مما يبين تأثير درجة الحرارة (الكلسنة) على النظام البلوري انتهاء إلى مسحوق في حالة لابلورية.
- تشكيل العينات بإضافة كميات معينة من زلال بياض البيض وذلك بكبسها تحت ضغط 112 MPa [97]، بواسطة جهاز كبس محوري، تصل قيمة الضغط القصوى له إلى حوالي 2000 MPa، لنحصل على عينات ذات قطر ثابت 13 mm وسمك متفاوت. يتبع بعملية كلسنة للعينات المشكلة عند درجة حرارة 80°C لمدة ساعتين، وهذا بهدف تنشيط التلييد وتحسين خصائص العينات الملبدة [101].

2. تلييد العينات المشكلة

بعد تحضير العينات نقوم بتلييدها بطريقتين مختلفتين، استعملنا لهذا الغرض فرن التلييد التقليدي (CS) و بموجات الميكرو (MS)، و الذي يسمح كل منهما لنا بالتحكم في كل من درجة حرارة التلييد وزمن التلييد وكذلك زمن التسخين.



الشكل 10-V يمثل أطياف الانعراج للمساحيق المعرضة: (أ) للسحق لمدة 16 ساعة و (ب) المعرضة للسحق والمعالجة حراريا عند الدرجة 700°C .



المخطط 1-V يبين الطرق المتبعة في تحضير الديوبسايد.

2.2.V. دراسة النشاط الحيوي خارج الجسم

هناك علاقة أساسية بين قدرة المادّة على التعايش مع الأنسجة الحية وقدرتها على تشكيل طبقة من الأباتيت عند نفعها في سائل مماثل لبلازما الإنسان، و بالتالي تعد التجربة خارج الجسم أداة جد مهمة وأساسية بغرض دراسة النشاط الحيوي للمواد الجديدة. إذ يقلّ الاختبار خارج الجسم استعمال حيوانات التجربة، كما أنه أصبح من المتطلبات الأساسية في الموافقة على التطبيقات السريرية. كما يزودنا الاختبار خارج الجسم بمعلومات جد مفيدة بالنسبة إلى التأثيرات المتوقعة كما يمكننا من التقييم المسبق للتجربة داخل الجسم بأقل تكلفة ممكنة.

في البحث الحالي يحضر سائل الجسم المقلد (SBF) كما هو مقترح من قبل كوكوبو [36,37]. و يوضح كل من **المخطط 2-V** و **المخطط 3-V** طريقة تحضير سائل الجسم المقلد و هو عبارة عن محلول مائي بتركيب أيوني يشبه بلازما الإنسان. و عند درجة الحرارة 37°C تتراوح درجة الحموضة له من 7.25 إلى 7.40 و هي التي يتم تعديلها بإضافة كل من ثلاثي الهيدروكسيميثيل (tris hydroxymethyl) وحمض الكلور HCl للمحلول الملحي المحضر من تشكيلة واسعة من المواد وبكميات محددة و الموضحة في **الجدول 2-V**.

1. تحضير سائل الجسم المقلد

سائل الجسم المقلد هو محلول شبه مستقر يحتوي على أيونات الكالسيوم و هو مشبع بأيونات الفوسفات اللازمة لتشكيل الأباتيت. لذا من المهم الحرص على تحضير هذا لمحلول بعناية خاصة وهذا وفق طريقتين مختلفتين.

1.1. الطريقة الأولى

تعتمد الطريقة الأولى على المزج المباشر لتشكيلة واسعة من المواد وبالترتيب الموضح في **الجدول 2-V** حيث من الممكن استخدام المحلول الناتج مباشرة أو الاحتفاظ به فقط لبضعة أيام في الثلاجة وهذا بإتباع الخطوات التالية:

• أولاً: التنظيف:

تنظف كلّ القناني المطلوبة والتي من ضمنها القوارير و الكؤوس ... الخ بغمرها في محلول حمض الهيدرو كلوريك (HCl) المخفف لعدة ساعات بغرض تعقيمها. وبعد إزالتها من المحلول تغسل القناني بالماء المقطر جيداً.

- **ثانياً: حل المواد الكيميائية:**

- ويقصد به تحضير محلول مائي بتركيب أيوني يشبهه بلازما الإنسان وذلك بإتباع الخطوات التالية:
- نضع 750 ml (= cm^3) من الماء المقطر. نحرّك الماء ونبقي درجة حرارته عند 37°C وهذا باستخدام المدفأة المزودة بالحركة المغناطيسية.
- نضيف كلّ المواد الكيميائية الواحد بعد الآخر وفق الترتيب و الكميات الموضحة في الجدول V-2 إلى الماء حتى المركب 8 (Na_2SO_4).
- إضافة المركب 9 ($((\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2)$) وهذا يجب أن يكون بكميات قليلة بأقل من 1g، لتفادي الزيادة المحلّية في درجة حموضة المحلول.

- **ثالثاً: تعديل درجة الحموضة (لو غار يتم تركيز أيون الهيدروجين):**

- بعد إضافة ثلاثي الهيدروكسي ميثيل وفق الترتيب في الجدول، ندقّق في درجة حرارة المحلّول في الكأس (37°C)، ثم نضع الكترود (القطب الكهربائي) لمقياس تركيز أيون الهيدروجين في المحلّول. عند قياس pH المحلول في هذه الحالة وعند درجة الحرارة 37°C نجد أن درجة حموضة المحلول تقريباً 8.5. عندئذ نأخذ بالسحاحة 10 ml من حمض الهيدرو كلوريك بغرض تعديل pH المحلول إلى 7.40.
- بعد تعديل درجة الحموضة، يُحوّل المحلّول من الكأس إلى قارورة زجاجية ذات سعة حجمية 1000ml. من ثم يغسل الكأس بالماء المقطر عدة مرات ويُضاف المحلّول إلى القارورة.
- نضيف الماء المقطر إلى المحلّول حتى يُعدّل الحجم الكليّ للحلّول إلى 1000ml.

- **رابعاً: التخزين:**

- نشطف قنينة التخزين و التي من المفضل أن تكون من متعدد الأثيلين أو polystyrene وذات سعة 1000ml بقليل من محلول سائل الجسم المقلد المحضّر ثلاث مرات على الأقل. ثم نحول المحلّول من القارورة إلى قنينة التخزين.

- تخزين القنينة في الثلاجة في درجة حرارة من 5 إلى 10°C. ويوضح الجدول 3-V التركيز الأيوني النهائي لسائل الجسم المُقَدِّ وبلازما الإنسان.

الجدول 2-V المركبات اللازمة لإعداد سائل الجسم المقلد وفق الترتيب المبين.

P SBF	Ca SBF	SBF[]	المركبات	الترتيب
الكمية (g)	الكمية (g)	الكمية (g)		
16.1061	/	7.996	NaCl	1
0.7056	/	0.350	NaHCO ₃	2
0.4473	/	0.224	KCl	3
0.4566	/	0.228	K ₂ HPO ₄ .3H ₂ O	4
/	0.6095	0.305	MgCl ₂ .6H ₂ O	5
X ml	X ml	35 ml	محلول 1N- HCl	6
/	0.5549	0.368	CaCl ₂ .H ₂ O	7
/	/	0.071	Na ₂ SO ₄	8
6.057	6.057	6.057	(CH ₂ OH) ₃ CNH ₂	9
X ml	X ml	10ml	المحلول المخفف 1N- HCl	10

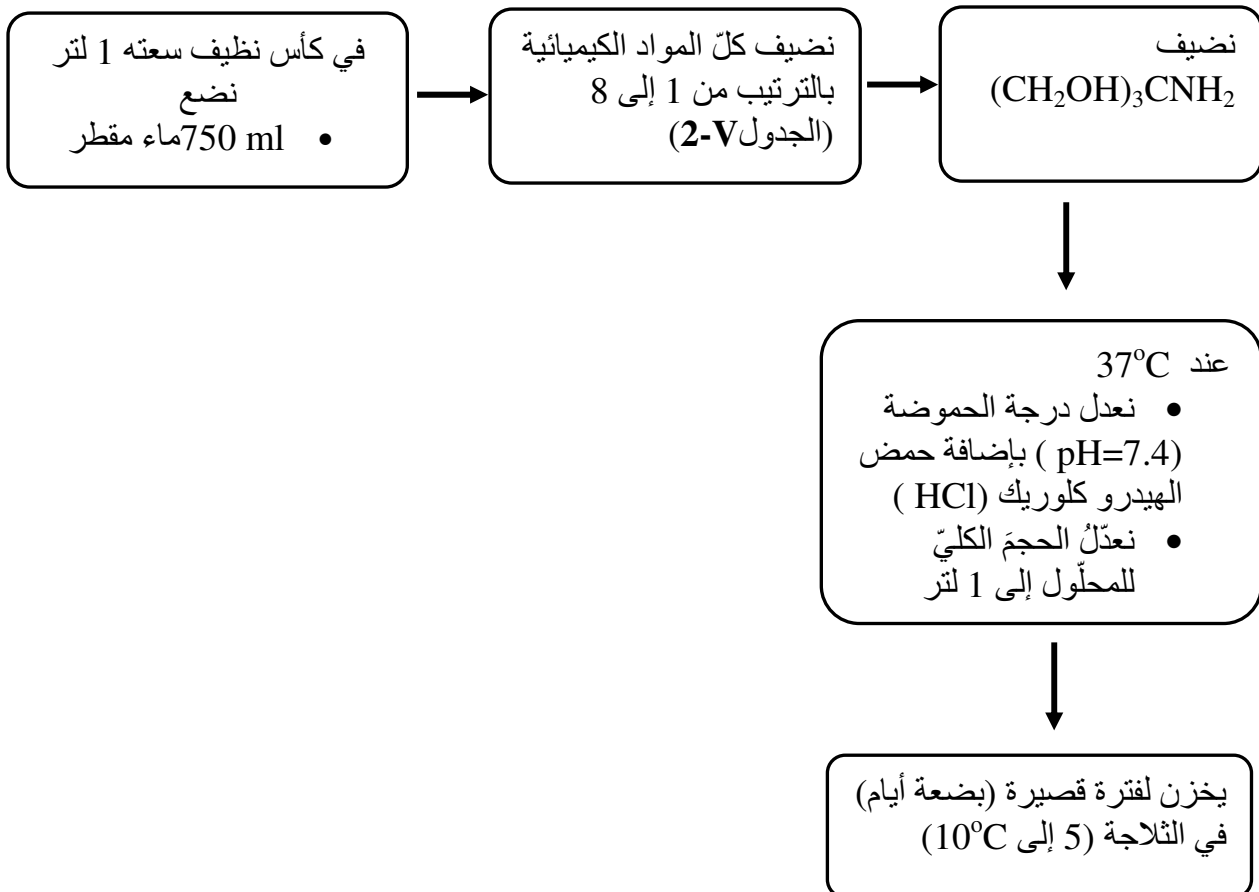
الجدول 3-V التركيز الأيوني النهائي لسائل الجسم المقَدِّ وبلازما الإنسان.

بلازما الإنسان (mM/L)	سائل الجسم المقلد (mM/L)	الأيون
142.0	142.0	Na ⁺
5.0	5.0	K ⁺
1.5	1.5	Mg ²⁺
2.5	2.5	Ca ²⁺
103.0	147.8	Cl ⁻
27.0	4.2	HCO ₃ ⁻
1.0	1.0	HPO ₄ ²⁻
0.5	0.5	SO ₄ ²⁻

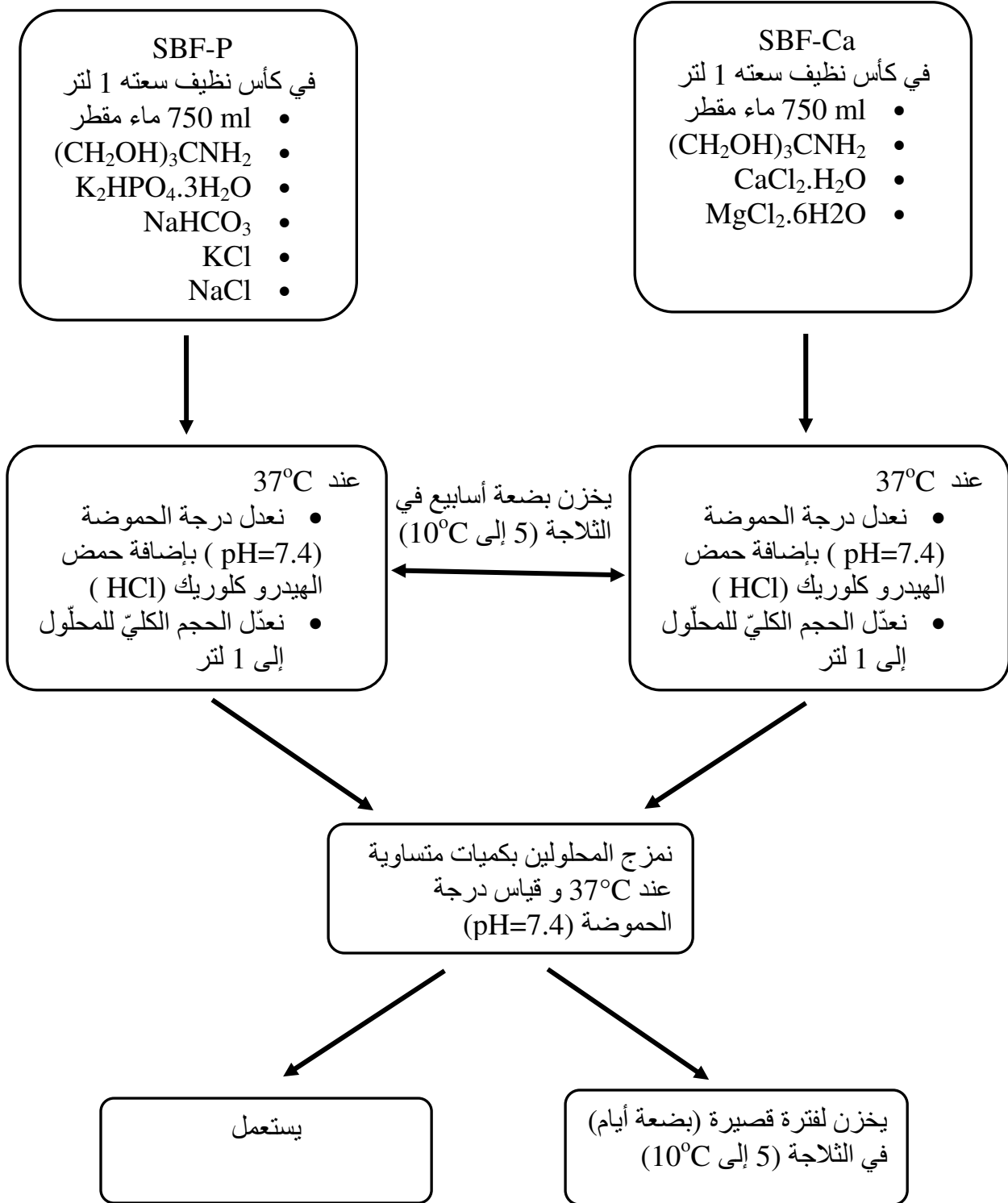
2.1. الطريقة الثانية

في الطريقة الثانية يتم تحضير سائل الجسم المقلد بإتباع نفس الخطوات الموضحة سابقا بالنسبة للطريقة الأولى، لكن على مرحلتين وعلى شكل محلولين SBF-Ca و SBF-P ويوضح الجدول 2-V تشكيلة المواد والكمية المكونة له و يوضح المخطط 3-V مراحل تحضيره، مع العلم أن تعديل درجة الحموضة يتم لكليهما، من ثم يتم الاحتفاظ بكل منهما على حدا في الثلاجة وهذا لبضعة أسابيع. و عند الحاجة للتحضير النهائي لسائل الجسم المقلد يتم مزجهما وبكميات متساوية و هذا في درجة الحرارة 37°C لنحصل في الأخير على نفس المحلول المحضر وفق الطريقة الأولى. و ما يميز المحلول المحضر وفق هذه الطريقة عن المحلول الأول هو إمكانية الاحتفاظ به مطولا (بضعة أسابيع) في الثلاجة قبل استخدامه.

ويوضح الجدول 3-V التركيز الأيوني النهائي لسائل الجسم المقلد وبلازما الإنسان .



المخطط 2-V يوضح مراحل تحضير سائل الجسم المقلد وفق الطريقة الأولى.



المخطط 3-V يوضح مراحل تحضير سائل الجسم المقلد وفق الطريقة الثانية.

2. تحضير العينات للغمس في سائل الجسم المقلد

كلّ عينات الديوبسايد الخزفية المعالجة حرارياً بغرض الدراسة البيولوجية يتم صقلها و تلميعها على أوراق الصقل ومن ثمّ تنظيفها بالغسيل فوق الصّوتي في منظف الحّمّام فوق الصّوتي، و هذا طبعا بعد قياس كثافتها. وهذا بغرض غمسها في سائل الجسم المقلد بكميات محددة تقدر بحوالي 100 mg لكل 10 ml. و خلال هذه الفترة تفحص درجة حموضة سائل الجسم المقلد للعينات، و بعد إزالتها (العينات) من سائل الجسم المقلد تغسل بلطف في 10ml من الماء المُقَطَّر لمدة 5 دقائق ثم تجفف عند درجة حرارة الغرفة. من ثم نقيس مرة ثانية وزن و كثافة هذه العينات.

كما أنه من الممكن أن تتطلب دراسة بعض العوامل المؤثرة على الخصائص الحيوية لمادة الديوبسايد خارج الجسم أن يتمّ طحن العينات و الذي يتم بتتبع الخطوات التالية:

- 1- سحق العينات المعالجة.
- 2- غربلة المساحيق الناتجة ومجانستها ($\leq 200 \mu\text{m}$).
- 3- غمس العينات المحضرة في كميات محددة تقدر بحوالي 10 mg لكل 10 ml من السائل الحيوي بهدف دراسة تأثير SBF على المساحيق المحضرة لفترات زمنية مختلفة و عند درجة حرارة محددة في وسط مزود باهتزاز بسيط..

3.V. طرق التحليل والقياس

تعتمد الطرق الفيزيائية المستعملة في تحليل المواد على دراسة نتائج استجابة هذه الأخيرة، بعد عملية إثارتها بواسطة منابع للإثارة، وهي عبارة عن حزم من جسيمات مشحونة مثل الالكترونات أو الأيونات، أو أشعة كهرومغناطيسية كالأشعة γ والأشعة X، هذه الأخيرة منحنتنا منذ اكتشافها فرصة جمع معلومات هامة ودقيقة حول بنية المواد، هذا ما جعلها تستعمل كثيرا بهدف تحليل المواد ودراستها.

1.3.V. التحليل باستعمال أشعة X

طرق التحليل باستعمال أشعة X كثيرة، فمن بين هذه الطرق تلك التي تعرف بطريقة المسحوق والتي يستعمل فيها إشعاع سيني وحيد اللون، بألية دقيقة في معلوماتها ويتم التسجيل فيها باستعمال عداد حيث يوصل هذا الأخير بجهاز راسم يقوم برسم مخطط أي شدة كمية الإشعاع بدلالة زاوية براغ 2θ هذه التقنية

تسمح بتأثير خطوط الانعراج حيث يرفق بكل خط قيمتين محسوبتين وهما I و d_{hkl} على التوالي الشدة والمسافة الشبكية هذه الأخيرة تحسب من قانون براغ .

$$2d_{hkl} \sin\theta = \lambda \quad 4-V$$

ومنه يمكن الحصول على قائمة الثنائيات (d_{hkl}, I) انطلاقا من المخطط، هذه القائمة تكون مميزة لكل عنصر أو مركب، مثل هذه القوائم تم إعدادها مسبقا ووضعت على شكل كتب في نظام بطاقات تعرف ببطاقات JCPDS ، ومؤخرا أصبحت هذه البطاقات مبرمجة ومسجلة على أقراص مضغوطة 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 المادة.

إن القيام بعملية التحليل الكيفي لمادة مجهولة يعتمد على تأثير خطوط الانعراج وترتيبها حسب تزايد شدتها ثم العودة إلى بطاقات JCPDS للكشف عن هذا العنصر أو الطور، تزداد هذه الطريقة تعقيدا في حالة احتواء المادة على أكثر من طور واحد، لكن الطريقة تبقى دوما نفسها.

كما يمكن تحديد قطر الحبيبات (grain size) للعينات من خلال علاقة Scherrer:

$$D = \left(\frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \right) \quad 5-V$$

حيث: D حجم الحبيبات، K معامل الشكل ، β العرض عند منتصف خط الانعراج.

2.3.V. التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR)

تعتبر تقنية مطيافية الأشعة تحت الحمراء من أسهل طرق التحليل المتبعة في المخابر، وهذا في ما يتعلق بالتحليل الفيزيائي- كيميائي للمواد، حيث تسمح هذه التقنية بمعرفة الطبيعة الكيميائية للمواد، وذلك بواسطة مماثلة بعض أشرطة الامتصاص الموجودة في طيف المادة المدروسة، حيث يمثل كل شريط نمط الاهتزاز لرابطة كيميائية معينة بين ذرتين (مثلا الجدول 4-V).

ترتكز تقنية FTIR على امتصاص المادة المدروسة للأشعة تحت الحمراء، التي يمتد عدد الموجة (التردد) لها في المجال من 4000 إلى 400 cm^{-1} (أي أنها ذات طول موجة من 2.5 إلى $25 \mu\text{m}$) الموافق لمجال طاقة اهتزاز الجزيئات داخل المادة، بالتالي عندما تسقط حزمة أشعة ذات أطوال موجة (طاقة) مجاورة لطاقة اهتزاز جزيئات المادة تقوم هذه الأخيرة بامتصاص الإشعاع الوارد (المناسب).

نستخدم لهذا الغرض مطياف بتحويل فورييه، حيث يعمل على إرسال حزمة من الأشعة تحت الحمراء على العينة المدروسة، لتسقط في ما بعد هذه الأشعة على الكاشف، ليحولها بدوره إلى إشارة كهربائية، وبواسطة عملية تحويل رياضية تسمى بتحويل فورييه للإشارة الملتقطة، نحصل على طيف انعراج يمثل عدد الموجة بدلالة الامتصاص (الانتقال).

ومنه للقيام بعملية التحليل الكيفي للمادة المدروسة يكفي تحديد التناسب بين أطوال الموجات الفعالة (الامتصة) مع المجموعات الكيميائية الحاضرة في المادة، وقد تم وضع جداول خاصة لاستعمالها لتحديد الماهية الكيميائية للمادة المدروسة.

و يلخص **الجدول 4-V** بعض أطوال الموجات الفعالة (الامتصة) و المجموعات الكيميائية المناسبة لها والتي من المتوقع مصادفتها خلال هذه الدراسة.

الجدول 4-V بعض أطوال الموجات الفعالة (الامتصة) و المجموعات الكيميائية المناسبة لها.

النمط الإهتزازي	العدد الموجي (cm^{-1})
O-Mg-O انحناء [71]	470
O-Mg-O انحناء [71]	510
O-Si-O انحناء [71]	630
O-Si-O انحناء [71]	670
Si-O امتداد [71]	865
Si-O امتداد [71]	920
Si-O امتداد [71]	965
Si-O امتداد [71]	1075
P=O امتداد	1350-1080
P-O (v2) امتداد في الأباتيت [102]	470
P-O (v4) انحناء / زجاجي [103]	550، 560
P-O (v4) امتداد في الأباتيت [102، 104]	570، 603
P-O (v1) امتداد في الأباتيت [102، 104]	966، 963
C-O امتداد [102، 104]	1426 - 1494
P- امتداد في الأباتيت [102]	1096، 1045
O-H امتداد في H_2O	3600-3300
O-H امتداد في OH^- [102-104]	3570
H-O-H انحناء في H_2O [102]	1651

3.3.V مقياس المطيافية فوق البنفسجي/ المرئي (UV/ Vis)

إن مبدأ عمل مقياس المطيافية يعتبر جد سهل، حيث يعتمد على تمرير حزمة ضوئية شدتها I_0 داخل المادة المدروسة هذه الأخيرة تنفذ بشدة I_t و من خلال المعادلة الرياضية (المعادلة 6-V) $I_t = I_0 e^{-\alpha t}$ يمكننا تحديد معامل الامتصاص المادة بالنسبة لكل طول موجة.

لهذا الغرض استخدمنا عينات مصقولة قدر الإمكان بهدف أن تكون بنفس السمك كلها وأن تكون سطوحها الخارجية متوازية، كما أنه من المهم جدا اختيار الموضع الجد مناسب للعينات و بمعنى أوضح التثبيت من مرور الحزمة عبرها (أقل سمك ممكن للعينات).

1. فجوة الطاقة

فجوة الطاقة هي المنطقة التي يحرم على الإلكترونات التمنطق بها، و هي معرفة فقط بالنسبة للعوازل وأشباه الموصلات، و تشير فجوة الطاقة عموما إلى الاختلاف في الطاقة بين قمة منطقة التكافؤ وقاع حزمة التوصيل، كما أن انتقال الإلكترون يُمكن أن يكون مباشر أو غير مباشر (الشكل 11-V). حيث تُعني فجوة الطاقة المباشرة بأنّ الطاقة الدنيا لنقطة التوصيل توجد مباشرة فوق الطاقة القصوى لحزمة التكافؤ في فضاء الزخم (متناظرة).

• تحديد نطاق فجوة الطاقة (Eg)

الامتصاص هو التقنية الأساسية المتبعة لقياس فجوة الطاقة للعينات المدروسة [105]. ولتكن I_0 كثافة السريان باتجاه واحد للأشعة الكهرومغناطيسية الساقطة على عينة سُمكها t وكثافة الضوء المرسل (النافذ) لها هو I_t ، حيث:

$$I_t = I_0 e^{-\alpha t} \quad 6-V$$

حيث α معامل الامتصاص

وهو يختلف وفق طول موجة الفوتون وأيضا من مادة إلى أخرى.

- بالنسبة للانتقال المباشر (الشكل 11-V):

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^n \quad 7-V$$

$h\nu$: طاقة الفوتون

α : معامل الامتصاص.

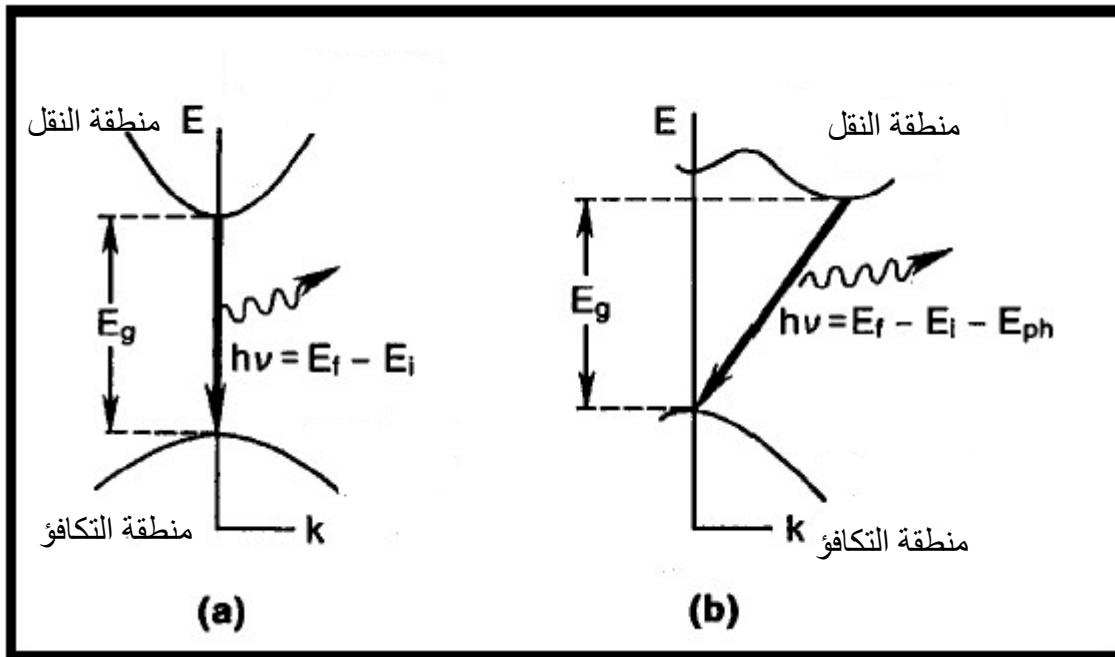
$n = 1/2$ الانتقالات المسموحة.

- للانتقالات غير المباشرة (الشكل 11-V):

$$\alpha h\nu = (h\nu - E'_g)^n \quad 8-V$$

هنا $n = 2$ للانتقالات المسموحة.

لذا رسم البيان $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة $h\nu$ ، يعطي قيمة فجوة الطاقة.



الشكل 11-V يبين حالتى الانتقال بين منطقة التكافؤ والنقل (a) انتقال مباشر و (b) غير مباشر [106].

4.3.V. الاختبار بواسطة حمض اللبن والمحلل الملحي الفسيولوجي

لقد تم إدراج اختبار مقاومة المواد الخزفية الفعالة للأحماض والوسط الحيوي، نظرا لأهمية هذه الخاصية وارتباطها الوثيق بالتطبيقات المباشرة المرجوة من المواد الخزفية الفعالة. لهذا الغرض تحضر كميات من حمض اللبن ذات درجة حموضة معينة (pH = 4) وأخرى من المحلول الملحي الفسيولوجي، لإجراء اختبار مقاومة عينات الديوبسايد بواسطة حمض اللبن و المحلول الملحي الفسيولوجي، وذلك بغمس العينات المحضرة في كميات محددة من حمض اللبن في وسط مزود باهتزاز بسيط و عند درجات حرارة ثابتة 37 °C. كما يتم تحديد مقاومة العينات للأحماض بواسطة حساب نسبة فقدان في الكتلة للعينات المدروسة. وهذا وفق العبارة

$$W\% = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad 9-V$$

حيث: m_i الكتلة الابتدائية

m_f الكتلة النهائية

$W\%$ نسبة الفقد

و تجدر الإشارة هنا إلى أن مقاومة الذوبان المرتفعة (مقاومة الذوبان للمواد الخزفية الفعالة مع سائل الجسم) مهمة لمنح المواد الخزفية الفعالة مدى حياة أطول.

5.3.V. قياس الكتلة الحجمية

يتم قياس الكتلة الحجمية لعينة ما بواسطة قياس أبعادها المتمثلة في القطر والسمك، بواسطة جهاز البالمر الذي تصل دقة قياسه إلى 10 µm، وكذلك قياس كتلة العينات بواسطة ميزان حساس تصل دقة قياسه إلى 0.0001 g، كما يمكن قياسها كذلك باستخدام تقنية الماء المزاح.

6.4.V. حساب نسبة التليد

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

$$\frac{\rho_{exp}}{\rho_{th}} \times 100 = (\%) \text{ نسبة التلييد} \quad 10-V$$

7.4.V. قياس مقاومة الشد

تتم عملية قياس المقاومة بتطبيق قوة ضغط خارجية قطريا على المساحة الجانبية للعينة، العينة المدروسة يجب أن تكون خالية من العيوب الداخلية والخارجية المؤثرة في خاصية المقاومة وتعطى عبارة الشد بالعلاقة التالية.

$$\sigma_t \text{ (MPa)} = 2P/\pi dh \quad 11-V$$

حيث

P: قوة التشدخ.

h و d: قطر وسمك العينة على التوالي.

ويمكن إستنتاج مقاومة الثني (σ_f) من خلال العلاقة التالية:

$$\sigma_t \approx 2.7 \sigma_f \quad 12-V$$

8.3.V. قياس الصلادة المجهرية

يتم حساب الصلادة المجهرية بتطبيق العلاقة التالية:

$$Hv \text{ (GPa)} = 1.8544 P/d^2 \quad 13-V$$

حيث:

P: الوزن المطبق بالكيلو غرام الثقلي.

d: قطر فيكارس ويقاس بالميكرومتر.

• تقاس الأخطاء التجريبية باستعمال العلاقة التالية:

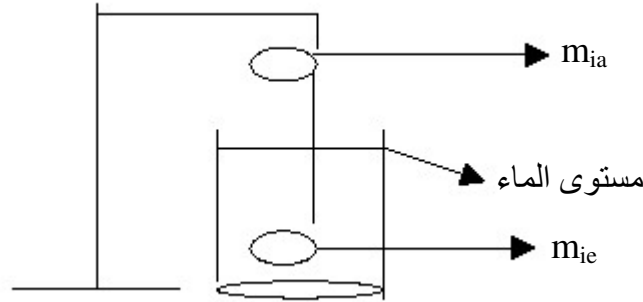
$$\Delta \sigma = \frac{1}{n} \sqrt{\sum_1^n (\sigma_0 - \sigma_n)^2} \quad 14-V$$

حيث: σ_n القيمة المتوسطة و n عدد العينات المختبرة في نفس الشروط وتكون كتابة القيمة الحقيقية بالشكل التالي: $\sigma = \sigma_0 \pm \Delta\sigma$

9.3.V. قياس نسبة الفراغات

لحساب نسبة الفراغات الظاهرية و الفراغات المغلقة و من ثم استنتاج نسبة الفراغات المفتوحة نقوم بقياسات مختلفة لكتلة العينة المدروسة (الشكل V-12) كما يلي:

- m_a كتلة العينة بعد تعريضها للتسخين حتى درجة الحرارة 150°C و لمدة ساعة.
- m_{ia} كتلة العينة المشبعة بالماء القطر في الهواء.
- m_{ie} كتلة العينة المشبعة بالماء المقطر في الماء.



الشكل V-12 يبين الحالات المختلفة لقياس الكتلة للعينة بهدف حساب نسبة الفراغات

و يتم أولاً حساب نسبة الفراغات الظاهرية بتطبيق العلاقة التالية:

$$PT(\%) = \frac{m_{ia} - m_{ie} - \left(\frac{m_{ia} \cdot d}{d_{th}} \right)}{m_{ia} - m_{ie}} \cdot 100 \quad 15-V$$

حيث :

d كثافة الماء المقطر عند درجة حرارة الغرفة (مثلاً عند 27°C نعلم أن $d = 0,99655 \text{ g/ml}$).

d_{th} الكثافة النظرية للمادة المدروسة (3.2 g/cm^3)

كما يتم حساب نسبة الفراغات المفتوحة بتطبيق العلاقة التالية:

$$PO(\%) = \frac{m_{ia} - m_a}{m_{ia} - m_{ie}} 100 \quad 16-V$$

ومنه يمكن استنتاج نسبة الفراغات المغلقة PF(%) لنفس العينة من العبارة التالية:

$$PF(\%) = PT(\%) - PO(\%) \quad 17-V$$

4.V. أهم الأجهزة المستعملة

1.4.V. جهاز حيود الأشعة السينية

تم استخدام هذا الجهاز للتعرف على الأطوار والمركبات المتشكلة، 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.V. جهاز التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء (FTIR)

استعملنا جهاز من نوع NICOLE AVATAR 360 mFT.

3.4.V. مقياس المطيافية فوق البنفسجي/ المرئي (UV/ Vis)

تم استخدام جهاز من النوع Shimadzu 3101 PC

4.4. V. المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)

استعملنا جهاز من نوع HITACHI, JSM-6301 F.

5.4.V. الفرن الكهربائي

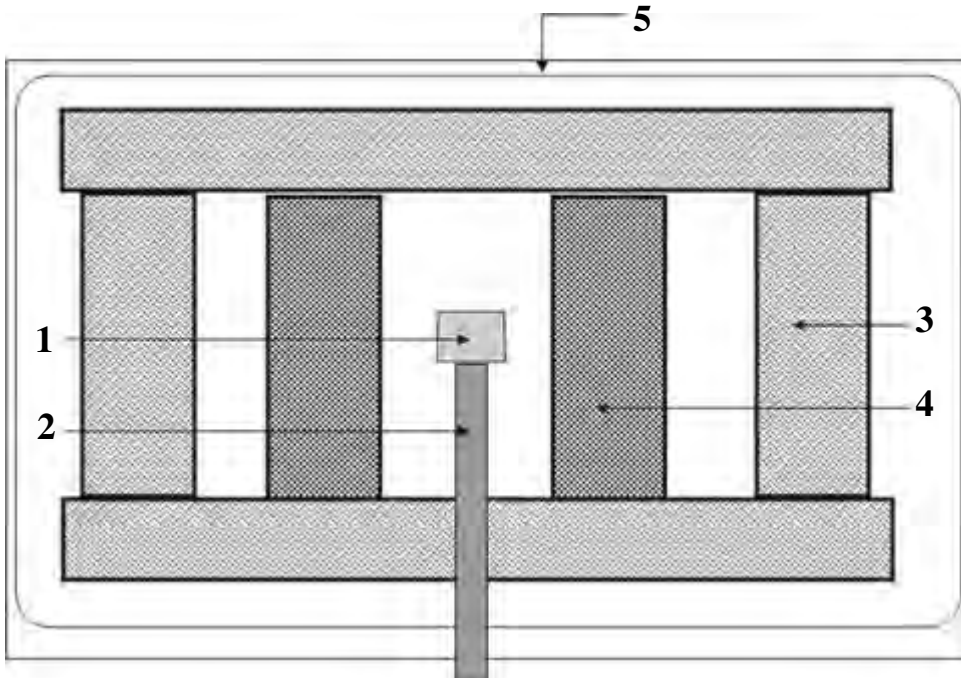
تتم عملية المعالجة الحرارية للعينات باستخدام فرن كهربائي من نوع Fimanferedi ذو درجة حرارة قصوى تصل إلى حوالي 1100°C مزود بإمكانية البرمجة لسرعة التسخين ودرجة الحرارة وزمن

المعالجة الحرارية. كما استعملنا للتلييد عند درجات الحرارة العالية فرن قابل للبرمجة تصل درجة حرارته العظمى إلى 1600°C من نوع TCR لشركة LHOMEY-ADAMEJL

6.4.V. فرن موجات الميكرو

تتم عملية المعالجة الحرارية (التلييد) للعينات في الهواء باستخدام فرن موجات ميكرو صنع في المخبر تصل درجة حرارة التلييد القصوى له إلى (1550°C ~)، و الذي تم تعديله من فرن موجة ميكرو تجاري (منزلي) [85].

و يبين الشكل 13-V مخطط للجهاز المستعمل في تلييد العينات بموجات الميكرو.



الشكل 13-V مخطط توضيحي لفرن موجات الميكرو. 1 العينة، 2 المزوجة الحرارية، 3 نظام العزل الحراري، 4 عناصر تسخين مقحمة، 5 حجرة موجات الميكرو.

7.5.V. مقياس مقاومة الشد

استخدمنا جهاز من نوع (form-testseidner) دقة قياسه حوالي 0.04 KN

8.4.V. مقياس الصلادة المجهرية

استخدمنا لقياس الصلادة المجهرية جهاز من نوع (Leitz Wetzlar)، Germany 6844. دقة قياسه $0.5 \mu\text{m}$.

9.4.V. الميزان

يستعمل ميزان من نوع Ks ERN ARS 220-4 وذو دقة قياس $d = 10^{-4} \text{ g}$.

10.4.V. جهاز السحق

يعتمد على التصادم بين كريات الألمين نتيجة الحركة الدورانية التي تتعرض لها وذلك بوجود كمية من الماء المقطر لتسهيل عملية السحق.

11.4.V. جهاز البالمر

يستعمل جهاز البالمر لقياس قطر وسمك العينات الملبدة وتصل دقة قياسه إلى $10 \mu\text{m}$.

12.4.V. المدفأة المزودة بالحركة المغناطيسية

تستعمل المدفأة المزودة بالحركة المغناطيسية بغرض مزج ومجانسة المحاليل والمركبات الكيميائية المختلفة عند درجة حرارة محددة.

13.4.V. جهاز قياس الأيونات باللهب (flame photometers)

يستعمل لقياس تركيز أيونات سائل الجسم المقلد جهاز من نوع Jenway PFP7.

الفصل السادس

النتائج التجريبية ومناقشتها

النتائج التجريبية ومناقشتها

يشتمل هذا الفصل على أهم النتائج التجريبية المحصل عليها ومحاولة مناقشتها بالاستناد إلى الدراسة المرجعية و بعض الأبحاث التي أجريت في نفس السياق حيث قمنا في مرحلة أولى بدراسة بعض شروط تحضير وتلييد مركب الديوبسايد باستخدام منظومة التسخين بموجات الميكرو (MS) و بتقنية التلييد التقليدية (CS) ثم في مرحلة ثانية وبعد الحصول على مركب الديوبسايد بنسبة تلييد مقبولة، قمنا بدراسة بعض الخصائص لهذا الأخير، كالخصائص الميكانيكية و مقاومة التآكل الكيميائي لمركب الديوبسايد المحضر و كذا دراسة تأثير الإضافات المختلفة في هذه الخصائص. و في المرحلة الأخيرة من هذا البحث قمنا بدراسة الخصائص الحيوية لمركب الديوبسايد المحضر.

1.VI. دراسة بعض شروط تحضير وتلييد مركب الديوبسايد

إن الهدف من هذا البحث هو محاولة تحضير مادة الديوبسايد الخزفية الفعالة و التي تكتسب بنية و تركيبية الهيدروكسيدأباتيت عند زراعتها داخل جسم الكائن الحي انطلاقا من مواد أولية محلية بسيطة و متواجدة بكثرة في مختلف بقاع العالم و في الجزائر بوجه خاص و المتمثلة في الدولوميت المتواجدة بضواحي مدينة باتنة و أكسيد السيليسيوم (SiO_2) النقي. و يتم ذلك ككل المركبات الخزفية التي يعتمد تحضيرها على عملية التلييد، اتبعنا الطريقة الموضحة في المخطط 1-V (الفصل السابق) و هي أفضل طريقة تسمح بتوفير أكبر قدر ممكن من مساحات التلامس أثناء عملية التلييد، هذا بالإضافة إلى سعينا للحصول على عينات لا تعاني من أي تشققات و أكثر تكاثف قبل عملية التلييد لتكون أكثر تلييد بعدها. و بهدف دراسة و تحسين شروط التلييد لمركب الديوبسايد قمنا بإضافة نسب قليلة من بعض الأكاسيد التي نعتقد أنها سوف يكون لها دور كبير في رفع نسبة التلييد.

و تتمثل المرحلة المهمة من هذا البحث في استعمال منظومة التسخين بموجات الميكرو (MS) لمدة 15 دقيقة بغرض تلييد مجموعة العينات المحضرة من دون إضافة و بإضافته أكسيد الفسفور و مقارنة النتائج المتحصل عليها مع تلك الخاصة بتقنية التلييد التقليدية (CS).

وأيضا يتعلق هذا البحث بدراسة و تحسين خصائص الديوبسايد الفيزيائية المميزة خاصة الميكانيكية منها و مقاومة التآكل الكيميائي لها وكذا البيولوجية إذ أن من بين الأهداف الأساسية لهذا البحث هو إثبات إمكانية تشكل HA على سطح عينات الديوبسايد المحضرة.

1.1.VI دراسة تأثير درجة الحرارة والإضافة في تليد وتبلور الديوبسايد بتقنية التليد التقليدية (CS)

تعتبر المعالجة الحرارية للعينات الخزفية عن طريق التليد أهم مرحلة لتحضير القطعة الخزفية، ويتناسب تأثير هذه العملية مع درجة الحرارة، ويهدف تحقيق المتطلبات التطبيقية المرجوة من المواد الخزفية المحضرة وكذلك لتحسين الفوائد الاقتصادية نحاول دائما البحث عن تخفيض درجة حرارة التليد، ولتحقيق هذا الغرض قمنا في هذه الدراسة بإضافة نسب ضئيلة من أكسيد الفسفور (P_2O_5) بنسبة 2.0 و 5.0% و كربونات الصوديوم (Na_2CO_3) بنسبة 0.5 و 1.0% وأيضا أكسيد الألمين (Al_2O_3) بنسبة 0.5 و 1.0% الذي نعتقد أنها تؤثر على تنشيط التليد.

على ضوء ما تقدم من دراسة لعوامل التليد لمركب الديوبسايد و المتمثلة في كل من حجم وشكل الحبيبات للمساحيق الأولية ودرجة وزمن المعالجة و طريقة وكيفية تحضير المساحيق [107] و سعيا منا لدراسة تأثير درجة الحرارة في تليد عينات الديوبسايد مع إضافة نسب من أكسيد الفسفور و كربونات الصوديوم و أيضا أكسيد الألمين في تليد وتبلور مركب الديوبسايد، وكذا محاولة تخفيض درجة حرارة التليد قمنا بإجراء التجربة التالية:

أخذنا المسحوق المحضر وفق الطريقة لمبينة في المخطط 1-V (من الفصل الخامس)، ثم قمنا بإضافة نسب مختلفة من أكسيد الفسفور بنسبة 2.0% و 5.0% و كربونات الصوديوم بنسبة 0.5% و 1.0% وأيضا أكسيد الألمين بنسبة 0.5% و 1.0%، و بعد عملية السحق والمجانسة لمدة أربع ساعات قمنا بتشكيل العينات بعد إضافة كميات من بياض البيض وهذا بالنسبة للمساحيق من دون إضافات أو المساحيق ذات الإضافات المذكورة أعلاه، وبعد عملية التجفيف لكل العينات المحضرة قمنا بمعالجة العينات عند درجات حرارة مختلفة لمدة ساعتين، وقد تم اختيار الدرجة $1100^{\circ}C$ كبداية لمجال دراسة التليد لكون بداية التليد تكون بصورة واضحة انطلاقا من هذه الدرجة ($1100^{\circ}C$) وهذا تبعا للدراسة المرجعية.

بعد حساب كثافة التليد لمختلف العينات بدلالة درجة الحرارة و تركيز الإضافات المختلفة تم تدوين النتائج المحصل عليها في الجدول 1-VI (لقد تم تحضير ثلاث عينات في نفس الشروط وهذا تقاديا لأخطاء التجربة ومن خلالها تم حساب الخطأ التجريبي).

الجدول VI-1 نتائج تأثير درجة حرارة التلييد (°C) ونسبة الإضافة المختلفة في تلييد الديوبسايد (الكتلة الحجمية g/cm^3).

1325	1300	1275	1250	1225	1200	1150	1100	
2.92±	3.08±	3.00±	2.76±	2.66±	2.24±	1.89±	1.76±	0
0.03	0.01	0.01	0.01	0.03	0.03	0.05	0.06	
91.2	96.2	93.7	86.2	83.1	70.0	59.0	55.0	
		2.92±	3.03±	3.01±	2.60±	2.02±	1.83±	2
		0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.05	
		91.2	94.6	94.0	81.2	63.1	57.1	
		2.98±	3.09±	3.08±	2.83±	2.13±	2.11±	5
		0.01	0.02	0.01	0.03	0.02	0.03	
		93.1	96.5	96.2	88.4	66.0	65.9	
		3.02±	3.10±	2.89±	2.63±	2.08±	2.04±	0.5
		0.01	0.01	0.03	0.04	0.04	0.03	
		94.6	96.9	90.3	82.2	65.0	63.7	
		3.05±	3.14±	2.99±	2.71±	2.19±	2.15±	1.0
		0.01	0.01	0.04	0.03	0.02	0.03	
		95.3	98.1	93.0	84.6	68.4	67.1	
		2.9±	2.85±	2.24±	2.03±	1.65±	1.62±	0.5
		0.01	0.02	0.02	0.02	0.03	0.06	
		90.6	89.0	70.0	63.4	51.5	50.6	
		2.17±	1.73±	1.63±	/	/	/	1.0
		0.02	0.03	0.05				
		67.8	54.0	50.9	/	/	/	

تركيز P_2O_5 (%)

تركيز Na_2CO_3 (%)

تركيز Al_2O_3 (%)

1. دراسة تأثير درجة الحرارة في تلييد مركب الديوبسايد

يمكننا دراسة تأثير درجة الحرارة من جانبين أساسيين، أولاً من جانب تأثيرها في تلييد الديوبسايد و هذا من خلال دراسة تغير كثافة التلييد بدلالة تغير درجة الحرارة، ثم من جانب تأثيرها في عملية التبلور و ذلك من خلال تعريض العينات المختلفة إلى الأشعة السينية و تسجيل الأطياف الموافقة لها.

1.1 من دون إضافة

إن النتائج المتحصل عليها انطلاقاً من دراسة تأثير درجة الحرارة في تلييد مركب الديوبسايد مدونة في الجدول 1-VI وممثلة في الشكل 1-VI تبين أنه يمكن تقسيم منحنى تغير نسبة التلييد بدلالة درجة الحرارة إلى ثلاث مجالات أساسية وسوف نحاول تفسير سلوكية كل مجال على حدى.

المجال 1150-1275°C

في هذا المجال المتميز بدرجات الحرارة المنخفضة، نلاحظ الزيادة المعتبرة في نسبة التلييد بدلالة درجة الحرارة خلال هذا المجال الأول لدرجات الحرارة، مثلاً انتقلت نسبة التلييد بالنسبة للعينات المدروسة (من دون إضافة) من 59% عند الدرجة 1150°C إلى 70% من أجل معالجة حرارية عند 1200°C أي بزيادة تقدر بحوالي 11% في هذه المرحلة، ثم تنتقل نسبة التلييد إلى 86% عند درجة حرارة 1250°C أي بزيادة في نسبة التلييد خلال هذه المرحلة تقدر بحوالي 16% عند ارتفاع درجة الحرارة بمقدار 50°C، وكذلك ترتفع نسبة التلييد عند رفع درجة الحرارة من 1250°C إلى 1275°C بزيادة تقدر بحوالي 7% حيث تصل نسبة التلييد في نهاية هذا المجال لدرجات الحرارة (1275°C) إلى 93%. أي أن التغير الكلي لنسبة التلييد خلال هذا المجال لدرجات الحرارة (1150-1275°C) يقدر بنسبة 34% عند زيادة درجة الحرارة بمقدار 125°C.

إن ارتفاع نسبة التلييد وبشكل سريع و معتبر مع ارتفاع درجة الحرارة خلال هذا المجال يعد أمراً طبيعياً لكون عملية التلييد في مراحلها الأولى، أي أن العينات في هذه الحالة تحوي فراغات مفتوحة كبيرة وكثيرة نسبياً ووفق ما تقدم شرحه في الدراسة النظرية لمراحل التلييد، يمكننا القول أن خصائص المراحل الأولى للتلييد تجعل لدرجة الحرارة دوراً بارزاً ومعتبراً في تخفيض نسبة الفراغات والتكثيف السريع للحبيبات، حيث يتسبب رفع درجات الحرارة في إكساب الحبيبات طاقة زائدة تجعلها تبحث عن حالة الاستقرار الأمر الذي يؤدي إلى إعادة الانتشار والتوزيع وبالتالي ملاءمة الفراغات وإعادة ترتيب وتكثيف المادة.

المجال 1275°C-1300°C

إن أول ما نلاحظه خلال هذا المجال هو وصول نسبة التلييد إلى أقصى قيمة لها، حيث بلغت 96.2% عند درجة حرارة المعالجة 1300°C، كما نلاحظ في هذه المرحلة أن نسبة التلييد للعينات تتزايد مع درجات الحرارة لكن بصورة بطيئة مقارنة بالمرحلة السابقة. حيث تبلغ الزيادة في نسبة التلييد 3% و هي نسبة قليلة مقارنة مثلاً مع الزيادة في نسبة التلييد في مجال درجات الحرارة 1200-1225°C والمقدرة بحوالي 13%.

هذا ما يعني أن التلييد قد أصبح في مراحله الأخيرة مما يعني تشكل الفراغات المغلقة الأمر الذي يجعل التخلص منها يتطلب طاقة أكبر مما كانت عليه، كما أصبحت البنية البلورية للمادة أكثر استقراراً.

المجال 1300-1325°C

إن ما يميز هذا المجال هو الانخفاض في نسبة التلييد خلال هذا المجال لدرجات الحرارة والمحصول من 1300 إلى 1325°C، حيث تتناقص نسبة التلييد بمقدار 5% عند رفع درجة الحرارة بمقدار 25°C، أي أن نسبة التلييد تنخفض من 96.2% عند درجة الحرارة 1300°C إلى 91.2% عند درجة الحرارة 1325°C.

إن انخفاض نسبة التلييد مع ارتفاع درجة الحرارة في هذا المجال قد يعود إلى ضغط بعض الغازات الداخلة في التركيب الكيميائي للمواد الأولية المستعملة بسبب ارتفاع درجة الحرارة على الفراغات المغلقة في هذه المرحلة المتأخرة من التلييد.

إن ما يمكن أن نستخلصه من خلال دراستنا لتأثير درجة الحرارة في تلييد مركب الديوبسايد من دون إضافة هو إمكانية تلييد مركب الديوبسايد جيداً وبنسبة تلييد تفوق 96% عند درجة الحرارة 1300°C.

2.1 دراسة تأثير درجة الحرارة في تلييد مركب الديوبسايد بعد الإضافة

إن البحث عن تخفيض درجة حرارة التلييد يعد أحد الأهداف التي نتطلع إليها وذلك نظراً لما لتخفيض درجة الحرارة من تلبية لبعض المتطلبات التطبيقية و من فوائد اقتصادية. ونرمي من خلال هذه الدراسة إلى محاولة تحقيق ذلك من خلال إضافة نسب ضئيلة من بعض الأكاسيد. ومما سبق وسعياً منا لدراسة تأثير الإضافة قماً بإضافة نسب ضئيلة من P_2O_5 أو Na_2CO_3 أو Al_2O_3 .

نلاحظ من خلال النتائج المدونة في الجدول VI-1 رد الفعل المتباين لنسب تلييد العينات مع الإضافات المختلفة المستخدمة بغرض دراسة تأثير كل من درجة الحرارة ونسب الإضافة في تلييد مركب الديوبسايد، فبينما ارتفعت نسب التلييد بالنسبة للعينات ذات نسبة إضافة من أكسيد الفسفور وكربونات

الصوديوم و التي بلغت قيمة معتبرة وذلك عند درجات حرارة منخفضة مقارنة مع النتائج المحصل عليها بالنسبة للعينات من دون إضافة، وهذا بوصول نسبة التلييد إلى أعلى قيمة لها عند درجة الحرارة 1250°C (98.14 %) بينما كانت قيمة نسبة التلييد عند نفس درجة الحرارة تناهز 87 % وهذا بالنسبة للعينات من دون إضافة، و قد انهارت نسبة التلييد بالنسبة للعينات ذات نسب إضافة من أكسيد الألمين إلى 50.93 % عند درجة الحرارة 1225°C بينما كانت قيمة نسبة التلييد عند نفس درجة الحرارة تفوق 84 % وهذا بالنسبة للعينات من دون إضافة.

وعليه يمكن تجزئة دراسة تأثير الإضافة في تلييد مركب الديوبسايد إلى قسمين قسم أول يمثل دراسة تأثير إضافة أكسيد الفسفور أو كربونات الصوديوم في نسبة تلييد عينات الديوبسايد المحضرة و قسم ثان يتعلق بدراسة تأثير إضافة نسب من أكسيد الألمين.

أ- دراسة تأثير درجة الحرارة في تلييد مركب الديوبسايد بعد إضافة أكسيد الفسفور (P_2O_5) و كربونات الصوديوم (Na_2CO_3)

نلاحظ من خلال نتائج تأثير درجة الحرارة في كثافة التلييد للعينات بإضافة أكسيد الفسفور أو كربونات الصوديوم المدونة في الجدول 1-VI أنه يمكن تحديد مجال دراسة تأثير درجة الحرارة في تلييد العينات ذات إضافة مختلفة من 1150 إلى 1275°C فقط، كما يمكننا تقسيم تأثير درجات الحرارة في العينات ذات نسب مختلفة من الإضافة أيضا إلى ثلاث مجالات متميزة.

المجال 1225°C -1150

إن ما يميز هذا المجال هو الزيادة المعتبرة والسريعة لنسبة التلييد وهذا بالنسبة لكل نسب الإضافة المختلفة من P_2O_5 ، ونفس الشيء نلاحظه بالنسبة للعينات بإضافة نسب مختلفة من Na_2CO_3

- بالنسبة لإضافة نسب من أكسيد الفسفور (P_2O_5) (الشكل 1-VI) ترتفع نسبة التلييد في المرحلة الأولى من هذا المجال للعينات ذات نسبة إضافة 2 % من 63 % عند 1150°C إلى 81 % عند 1200°C أي بزيادة في نسبة التلييد تقدر بحوالي 18 % ، وكذلك الأمر عند نسبة إضافة 5 % وزنا من P_2O_5 حيث ارتفعت نسبة التلييد من 66 % عند الدرجة 1150°C إلى 88 % عند الدرجة 1200°C ، أي أن نسبة التلييد ترتفع بشكل سريع في هذا المجال لدرجات الحرارة.

نلاحظ في المرحلة الثانية من هذا المجال لدرجات الحرارة أي في المجال من 1200 إلى 1225°C استمرار ارتفاع نسبة التلييد مع ارتفاع درجة الحرارة وهذا بالنسبة لمختلف نسب الإضافة المدروسة (2 % و 5 %). فترتفع نسبة التلييد بالنسبة للعينات ذات نسبة إضافة 2.0 و 5.0 % من 81 و 88 % عند درجة الحرارة °C 1200 إلى 94 و 95 % على التوالي عند درجة الحرارة °C 1225، أي بزيادة في نسبة التلييد تقدر بحوالي 13 % و هذا بالنسبة للعينات ذات نسبة الإضافة 2.0 %، وبزيادة 7 % بالنسبة للعينات ذات نسبة إضافة 5.0 % من أكسيد الفسفور.

• بالنسبة لإضافة كربونات الصوديوم (Na₂CO₃) (الشكل 2-VI)

نفس الشيء الملاحظ بالنسبة لتأثير أكسيد الفسفور نلاحظه على العينات ذات النسب المختلفة من كربونات الصوديوم. فعلى سبيل المثال بالنسبة للعينات ذات 1.0 % وزنا من كربونات الصوديوم ترتفع نسبة التلييد من 68.4 % عند الدرجة °C 1150 إلى 84.6 % عند الدرجة °C 1200 لتصل إلى غاية 93.0 % عند الدرجة °C 1150 أي بزيادة في نسبة التلييد تقدر بحوالي 16 % في المرحلة الأولى، ثم بحوالي 8 % بالنسبة للمرحلة الثانية، أي ارتفعت في المجموع بحوالي 25 % عند ارتفاع درجة الحرارة بمقدار °C 75.

إن الملفت للانتباه خلال هذه المرحلة هو حصولنا عند نهايتها على قيم جد جيدة بنسبة تلييد 96.4 % بالنسبة للعينات ذات نسبة إضافة 5.0 % وزنا من أكسيد الفسفور و نسبة تلييد 93.0 % بإضافة 1 % من Na₂CO₃ وذلك عند درجات حرارة منخفضة نسبيا (1225°C)، بينما لم تبلغ نسبة التلييد بالنسبة للعينات من دون إضافة سوى 83 % عند نفس درجة الحرارة (1225°C)، الأمر الذي يعتقد أنه يعود إلى الدور الكبير لإضافة أكسيد الفسفور أو كربونات الصوديوم في تشكيل الطور السائل وبالتالي ملأ الفراغات مما يؤدي إلى تكثيف أحسن للمادة مقارنة مع العينات من دون إضافة.

المجال 1225°C-1250°C

إن أول ما نلاحظه خلال هذا المجال هو وصول نسبة التلييد إلى أقصى قيمة لها، وهذا بالنسبة لجميع العينات التي تحوي نسب إضافة سواء من أكسيد الفسفور أو كربونات الصوديوم، وبالمقارنة مع العينات من دون إضافة والمدروسة سابقا نجد أن العينات من دون إضافة لا يكتمل تلييدها حتى في نهاية هذا المجال المدروس لدرجات الحرارة (1250°C) حيث تبلغ نسبة تلييد هذه العينات في نهاية هذا المجال 86 %.

• بالنسبة لإضافة نسب من أكسيد الفسفور (P_2O_5) (الشكل 1-VI) إن ما يمكن ملاحظته هو أن نسبة 86 % عند $1250^\circ C$ المشار لها سابقا بالنسبة للعينات من دون إضافة تعتبر ضعيفة مقارنة مع ما تم تحقيقه في بداية هذا المجال لدرجات الحرارة ($1225^\circ C$) عند نسبة إضافة 5.0 % وزنا من أكسيد الفسفور حيث بلغت نسبة التلييد 96.2 %، كما بلغت نسبة التلييد لنفس نسبة و نوع الإضافة 96.5 % عند درجة الحرارة $1250^\circ C$ ، أي بزيادة في نسبة التلييد تقدر بحوالي 10 % عن العينات المحضرة من دون إضافة عند نفس درجة الحرارة $1250^\circ C$. هذا بالإضافة إلى ملاحظة الاستقرار في نسبة التلييد خلال هذا المجال لدرجات الحرارة، وهذا بالنسبة لكل نسب الإضافة المدروسة. مثلا عند درجة الحرارة $1250^\circ C$ بالنسبة لنسبة الإضافة 2.0 % وزنا من P_2O_5 تصل نسبة التلييد إلى 94.6 % أي بزيادة في نسبة التلييد تقدر بأقل من 1 % عند ارتفاع درجة الحرارة بمقدار $25^\circ C$ ، كما ترتفع نسبة التلييد للعينات ذات نسبة إضافة 5.0 % من 96.2 % عند درجة الحرارة $1225^\circ C$ إلى نسبة تلييد 96.5 % عند درجة الحرارة $1250^\circ C$ أي بزيادة جد بسيطة في نسبة التلييد.

• بالنسبة لإضافة كربونات الصوديوم (Na_2CO_3) (الشكل 2-VI) إن ما يميز إضافة كربونات الصوديوم في هذا المجال من درجات الحرارة هو وصول نسبة التلييد إلى أقصى قيمة لها مسجلة خلال هذه الدراسة و المتمثلة في 98.1 % عند نسبة إضافة 1.0 % وزنا من الإضافة وعند درجة الحرارة $1250^\circ C$ فقط. بالإضافة إلى ذلك نلاحظ خلال هذا المجال لدرجات الحرارة تراجع حدة الزيادة في نسبة التلييد مع درجة الحرارة ، وهذا بالنسبة لكل نسب الإضافة من كربونات الصوديوم المدروسة. فمثلا بالنسبة للعينات المضاف إليها 0.5 % وزنا من Na_2CO_3 وعند درجة الحرارة $1250^\circ C$ تصل نسبة التلييد إلى 96.9 % أي بزيادة في نسبة التلييد تقدر بأقل من 7 % عند ارتفاع درجة الحرارة بمقدار $25^\circ C$ ، كما ترتفع نسبة التلييد للعينات ذات نسبة إضافة 1.0 % من 93.0 % عند درجة الحرارة $1225^\circ C$ إلى نسبة تلييد 98.1 % عند درجة الحرارة $1250^\circ C$ أي بزيادة 5 % في نسبة التلييد. أي أن الملاحظة الخاصة من خلال المنحنى المبين في الشكل أن نسبة التلييد لا تتغير كثيرا مع تغير درجة الحرارة بإضافة أكسيد الفسفور بينما الزيادة ما تزال ملحوظة لنسبة التلييد عند أي نسبة إضافة من كربونات الصوديوم. إن ما يمكن قوله حول هذا المجال لدرجات الحرارة و بصفة عامة بالنسبة للعينات ذات نسب مختلفة من الإضافة هو وصول نسبة التلييد إلى أقصى قيمة لها. على سبيل المثال بلغت نسبة التلييد 96.5 % بالنسبة للعينات ذات نسبة 5.0 % وزنا من أكسيد الفسفور و إلى 98.1 % بالنسبة للعينات ذات نسبة 1.0 % وزنا

من كربونات الصوديوم وهذا فقط عند درجة الحرارة 1250°C . كما يمكننا القول أن شبه الاستقرار في نسبة التلييد خلال هذا المجال لدرجات الحرارة يجعل مجال درجات الحرارة من 1225°C إلى 1250°C هو الجد ملائم لتلييد مركب الديوبسايد وهذا بإضافة أكسيد الفسفور أو كربونات الصوديوم على حد سواء.

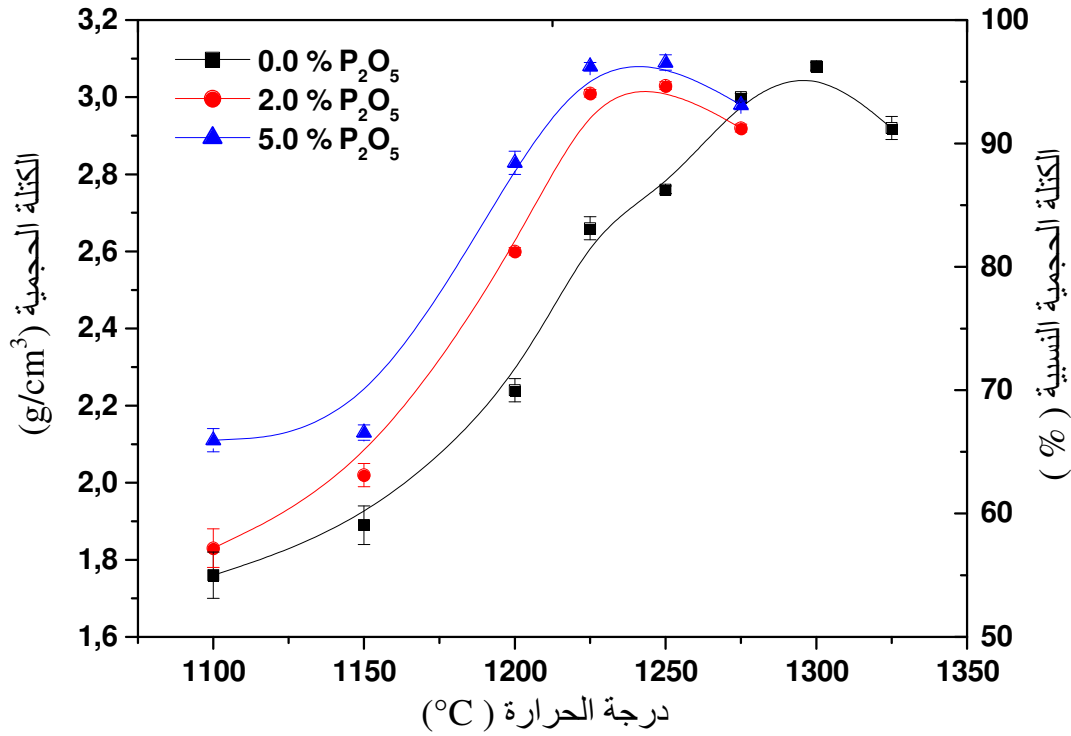
المجال 1275°C - 1250°C

إن ما يميز هذا المجال هو عودة انخفاض نسبة التلييد بالنسبة للعينات ذات نسب مختلفة من الإضافة بينما تستمر نسبة التلييد للعينات من دون إضافة في الارتفاع.

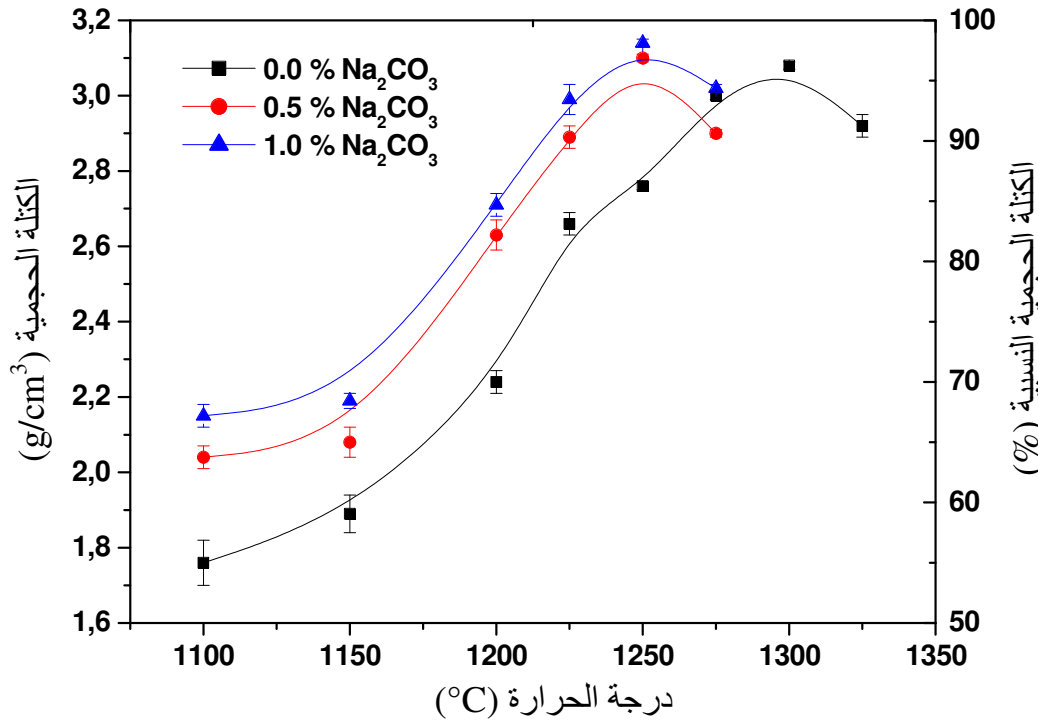
- بالنسبة لإضافة نسب من أكسيد الفسفور (P_2O_5) (الشكل 1-VI) بالنسبة للعينات ذات نسب مختلفة من إضافة أكسيد الفسفور تنخفض نسبة التلييد للعينات ذات إضافة 2.0 % من 94.6 % بالنسبة للعينات الملبدة عند درجة الحرارة 1250°C إلى 91.2 % عند درجة الحرارة 1275°C ، أي أن الانخفاض بمقدار 3 % خلال هذا المجال وهو تقريبا نفس الشيء بالنسبة للعينات ذات نسبة إضافة 5.0 %.

- بالنسبة لإضافة نسب من كربونات الصوديوم (Na_2CO_3) (الشكل 2-VI) إن ما يمكن ملاحظته بالنسبة للعينات ذات نسب مختلفة من إضافة كربونات الصوديوم في هذا المجال من درجات الحرارة هو أيضا الانخفاض المحسوس في نسبة التلييد للعينات، فمثلا العينة 1.0 % وزنا من Na_2CO_3 تنخفض نسبة التلييد لها من 98.1 % عند 1250°C إلى 95.6 % عند 1275°C أي بمقدار أقل من 3 % عند ارتفاع درجة الحرارة بمقدار 25°C .

إن انخفاض نسبة التلييد مع ارتفاع درجة حرارة التلييد بالنسبة لمختلف أنواع الإضافة المدروسة (أكسيد الفسفور أو كربونات الصوديوم) قد يعود إلى خروج بعض الغازات الداخلة في التركيب الكيميائي للمواد الأولية المستخدمة و التي تترك وراءها فراغات كبيرة نسبيا و التي يصعب ملؤها في هذه المرحلة المتقدمة من التلييد.



الشكل 1-VI يمثل تغير نسبة التلييد مع تغير درجة الحرارة للعينات من دون إضافة و بإضافة نسب من أكسيد الفسفور (P₂O₅) في المجال من 1100 إلى 1325°C لمدة ساعتين.



الشكل 2-VI يمثل تغير نسبة التلييد بدلالة نسبة إضافة كربونات الصوديوم (Na₂CO₃) لعينات ملبدة عند درجات حرارة مختلفة ولمدة

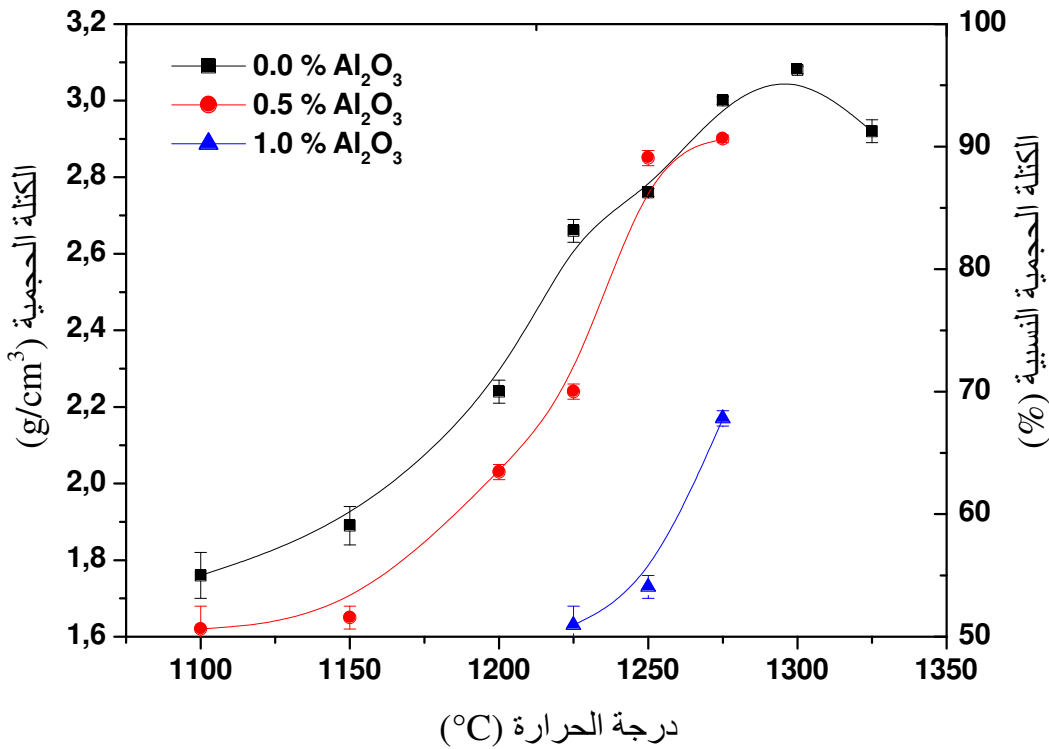
إن ما يمكن استخلاصه من خلال دراستنا لتأثير درجة الحرارة ونسبة إضافة أكسيد الفسفور أو كربونات الصوديوم في تلييد مركب الديوبسايد، هو الدور الكبير للإضافات في إزاحة درجة حرارة التلييد وذلك بتخفيض درجة حرارة التلييد الجيد للعينات ذات نسب إضافة مختلفة من أكسيد الفسفور إلى 1225°C عن درجة حرارة تلييد العينات من دون إضافة 1300°C . و النتيجة الجد مهمة أيضا هي إمكانية تلييد مركب الديوبسايد بأقصى قيمة له (98.1%) عند درجات حرارة منخفضة نسبيا (1250°C) بالنسبة للعينات ذات نسب إضافة 1% من كربونات الصوديوم.

عموما يمكن أن ترجع النتائج الجد جيدة لنسب تلييد العينات ذات تركيز مختلف من الإضافة (أكسيد الفسفور أو كربونات الصوديوم) عن العينات من دون إضافة إلى الدور الكبير للإضافة إلى تشكيل الطور السائل وبالتالي ملأ الفراغات مما يسمح بتكثيف أحسن للمادة.

ب- دراسة تأثير درجة الحرارة في تلييد مركب الديوبسايد بعد إضافة أكسيد الألمين (Al_2O_3)

نلاحظ من خلال نتائج تأثير درجة الحرارة في كثافة التلييد للعينات بإضافة كميات صغيرة من بعض الأكاسيد المدونة في الجدول VI-1 أن أسوأ نسب تلييد لمركب الديوبسايد هي المسجلة نتيجة إضافة نسب من Al_2O_3 . فعلى سبيل المثال لم تتجاوز نسبة التلييد 54% عند إضافة 1% من Al_2O_3 عند درجة الحرارة 1250°C بينما بلغت نظيرتها عند إضافة كربونات الصوديوم 98.1%. هذا من جهة ومن جهة أخرى و بالاستناد إلى الشكل VI-3 نلاحظ أن كثافة العينات من دون إضافة هي أيضا قد بلغت نسباً أعلى من تلك المسجلة بالنسبة لعينات الديوبسايد الملبدة عند نفس درجات الحرارة وهذا بإضافة نسب من Al_2O_3 ، فمثلا تنخفض نسبة التلييد من 93% للعينات من دون إضافة و الملبدة عند درجة الحرارة 1275°C إلى 90.6% بالنسبة للعينات ذات النسب 0.5% من Al_2O_3 و لتتخفض أيضا بالنسبة لتريز 1.0% وزنا لتصل إلى حوالي 67.8% عند نفس درجة حرارة التلييد.

كما لاحظنا أنه كلما زادت نسبة الإضافة كلما تناقصت معها نسبة التلييد أي أنه وعلى عكس ما حدث مع بقية الإضافات فإن التناسب بالنسبة لإضافة أكسيد الألمين تناسب عكسي حيث انخفضت نسبة التلييد من 70.0% بالنسبة للعينات ذات 0.5% وزنا من أكسيد الألمين إلى 50.9% عند إضافة 1.0% وزنا من نفس الإضافة. أي أنه كلما زادت نسبة الإضافة من أكسيد الألمين كلما زادت الفراغات وبالتالي تراجعت نسبة التلييد.



الشكل 3-VI يمثل تغير نسبة التلييد مع تغير درجة الحرارة للعينات من دون إضافة و بإضافة نسب من أكسيد الألومين (Al_2O_3) في المجال من 1100 إلى 1325°C لمدة ساعتين.

2. دراسة تأثير نسبة الإضافة في تلييد مركب الديوبسايد

لقد لاحظنا من خلال دراستنا لتأثير درجة الحرارة في نسبة التلييد وجود ثلاث مجالات متميزة لتغير نسبة التلييد مع درجة الحرارة حيث ترتفع نسبة التلييد في بادئ الأمر بشكل كبير ثم تتناقص نسبة التزايد في مجالها الثاني و من ثم تنخفض في مجالها الثالث. وللوقوف أكثر على تأثير نسبة إضافة Na_2CO_3 و P_2O_5 في تلييد مركب الديوبسايد قمنا برسم المنحنيات الموضحة في الشكل 4-VI الممثل لتغير نسبة التلييد بدلالة نسبة إضافة P_2O_5 كما قمنا برسم منحنى تغير نسبة التلييد بدلالة نسبة إضافة Na_2CO_3 عند درجات الحرارة 1150°C و 1200°C و 1250°C و 1275°C الممثل في الشكل 5-VI .

عند درجة الحرارة 1150°C

نلاحظ من خلال المنحنى الممثل لتغير نسبة التلييد عند درجة الحرارة 1150°C مع نسبة الإضافة (P_2O_5 أو Na_2CO_3) تزايد نسبة التلييد مع تركيز الإضافة.

إذن عموماً نلاحظ التناسب الطردي بين نسبة الإضافة ونسبة التلييد للعينات، مثلاً ترتفع نسبة التلييد وفق هذا التناسب من 59% للعينات من دون إضافة إلى 63% و 65% بالنسبة للعينات ذات نسبة إضافة 2.0% وزناً من P_2O_5 و 0.5% وزناً من Na_2CO_3 على التوالي وذلك يعني ارتفاع نسبة التلييد ما بين العينات من دون إضافة إلى العينات ذات 2% وزناً من P_2O_5 بنسبة 4% و العينات ذات 0.5% وزناً من Na_2CO_3 بنسبة 6%. كما يتواصل تزايد نسبة التلييد للعينات مع زيادة نسبة الإضافة لتصل نسبة التلييد إلى 66.0% و 68.4% بالنسبة للعينات ذات نسب إضافة 5.0% وزناً من P_2O_5 و 1.0% وزناً من Na_2CO_3 على التوالي.

بصفة عامة نستنتج أن زيادة نسبة التلييد للعينات الملبدة عند درجة الحرارة $1150^\circ C$ بنسبة 7.0% و 9.4% في ما بين العينات من دون إضافة إلى العينات ذات نسبة إضافة 5.0% وزناً من P_2O_5 و 1.0% وزناً من Na_2CO_3 على التوالي. و التي يمكن أن تعود أساساً إلى الدور الكبير الذي يلعبه كل من أكسيد الفسفور و كربونات الصوديوم في تكوين الطور السائل، والذي يساعد على انتشار الحبيبات وبالتالي التخفيض من نسبة الفراغات مما يؤدي إلى ارتفاع نسبة التلييد.

عند درجة الحرارة $1200^\circ C$

من خلال المنحنيات الممثلة لتغير نسبة التلييد بدلالة نسبة إضافة P_2O_5 أو Na_2CO_3 للعينات الملبدة عند الدرجة $1200^\circ C$ والتي تنتمي إلى مجال التزايد السريع لنسبة التلييد للعينات المدروسة وفق زيادة درجة الحرارة، نلاحظ أن زيادة نسبة التلييد عند هذه الدرجة أيضاً لها نفس خصائص التزايد عند درجة الحرارة $1150^\circ C$ ، حيث تنتقل نسبة التلييد من 70% بالنسبة للعينات من دون إضافة إلى 81% بالنسبة للعينات ذات نسبة إضافة 2.0% وزناً من أكسيد الفسفور أي بتحسّن في نسبة التلييد يصل إلى 11% و إلى 82.2% للعينات ذات نسبة إضافة 0.5% وزناً من كربونات الصوديوم بتحسّن في نسبة التلييد يصل إلى 12%. أما بالنسبة للعينات ذات نسبة إضافة 5.0% وزناً من P_2O_5 و 1.0% وزناً من Na_2CO_3 فتصل نسبة التلييد إلى 88.4% و 84.6% على التوالي، أي أن الارتفاع في نسبة التلييد يقدر بحوالي 18% و 14.6% بين العينات من دون إضافة وتلك التي تحوي نسبة 5.0% وزناً من الإضافة P_2O_5 و 1.0% وزناً من Na_2CO_3 على التوالي.

الأمر الذي قد يعود إلى دور الإضافة (Na_2CO_3 أو P_2O_5) في تشكيل الطور السائل والذي يساعد على انتشار الحبيبات وبالتالي تخفيض نسبة الفراغات.

عند الدرجة 1250°C

إن أول ما يمكن أن نلاحظه عند هذه الدرجة (1250°C) هو نسبة التلييد العالية بالنسبة لكل العينات والتي وصلت مباشرة إلى 96.5 % بالنسبة لنسبة الإضافة 5.0 % وزنا من P_2O_5 . وفاقت كل النتائج المسجلة ببلوغها أعلى نسبة تلييد محققة خلال هذه الدراسة 98.1 % بالنسبة لنسبة الإضافة 1.0 % وزنا من Na_2CO_3 ، وهي نسبة لم تتمكن من تحقيقها حتى عند درجات حرارة أكثر ارتفاعا (1300°C) بالنسبة للعينات من دون إضافة.

إن ما يمكن قوله بالدرجة الأولى هو أن الدرجة 1250°C ملائمة جدا لتلييد مركب الديوبسايد بعد إضافة أكسيد الفسفور أو كربونات الصوديوم بينما كانت درجة الحرارة المناسبة لتلييد مركب الديوبسايد من دون إضافة 1300°C هذا ما يبين الدور الكبير الذي يلعبه كل من أكسيد الفسفور و كربونات الصوديوم في تكوين الطور السائل والذي يساعد على انتشار الحبيبات وبالتالي التخفيض من نسبة الفراغات وهو ما يؤدي إلى ارتفاع نسبة التلييد.

كما نلاحظ الارتفاع السريع لنسبة التلييد مع نسبة الإضافة من 86 % للعينات من دون إضافة إلى 94.6 % عند نسبة إضافة 2.0 % وزنا و إلى 96.5 % لنسبة الإضافة 5.0 %. و تتزايد هذه النسب نوعا ما بالنسبة لإضافة كربونات الصوديوم فتصل إلى 96.9 % عند نسبة إضافة 0.5 % وزنا و إلى 98.1 % لنسبة الإضافة 1.0 % وزنا فقط من كربونات الصوديوم.

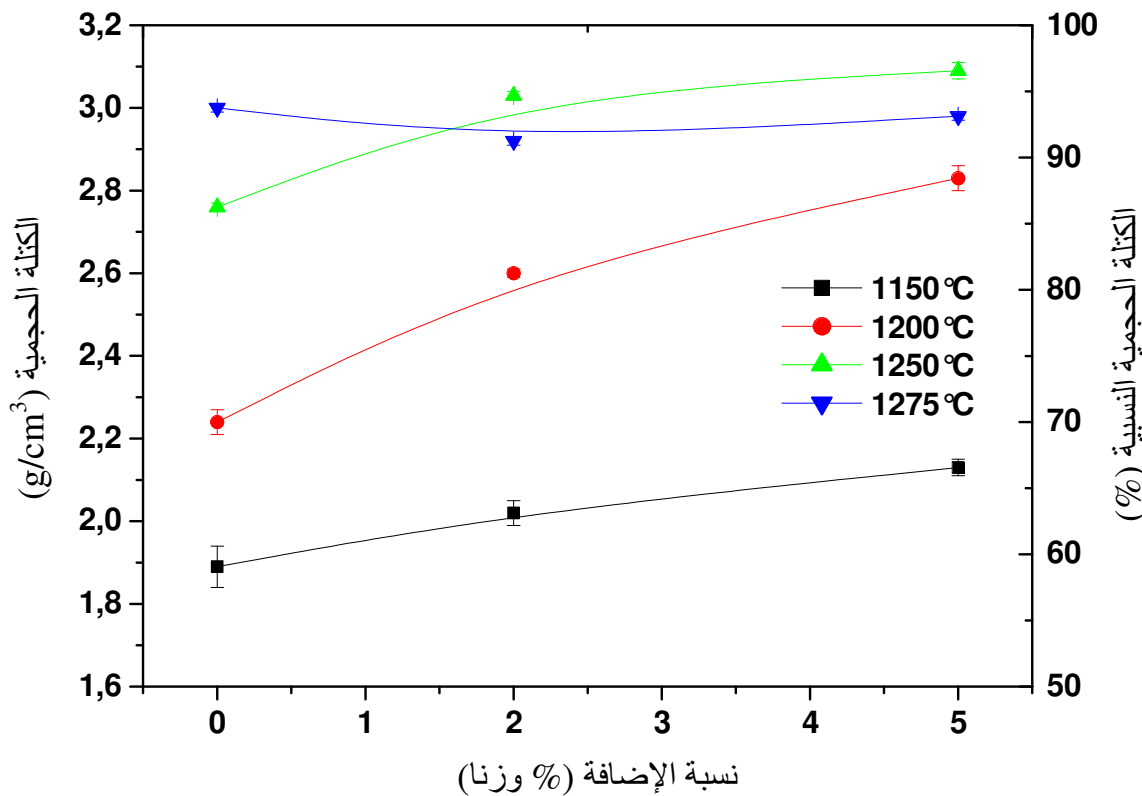
ترجع الزيادة الملحوظة لنسبة التلييد بين العينات من دون إضافة وتلك ذات نسب مختلفة من الإضافة (أكسيد الفسفور أو كربونات الصوديوم) إلى تشكل الطور السائل وبالتالي تحسن نسب التلييد.

عند الدرجة 1275°C

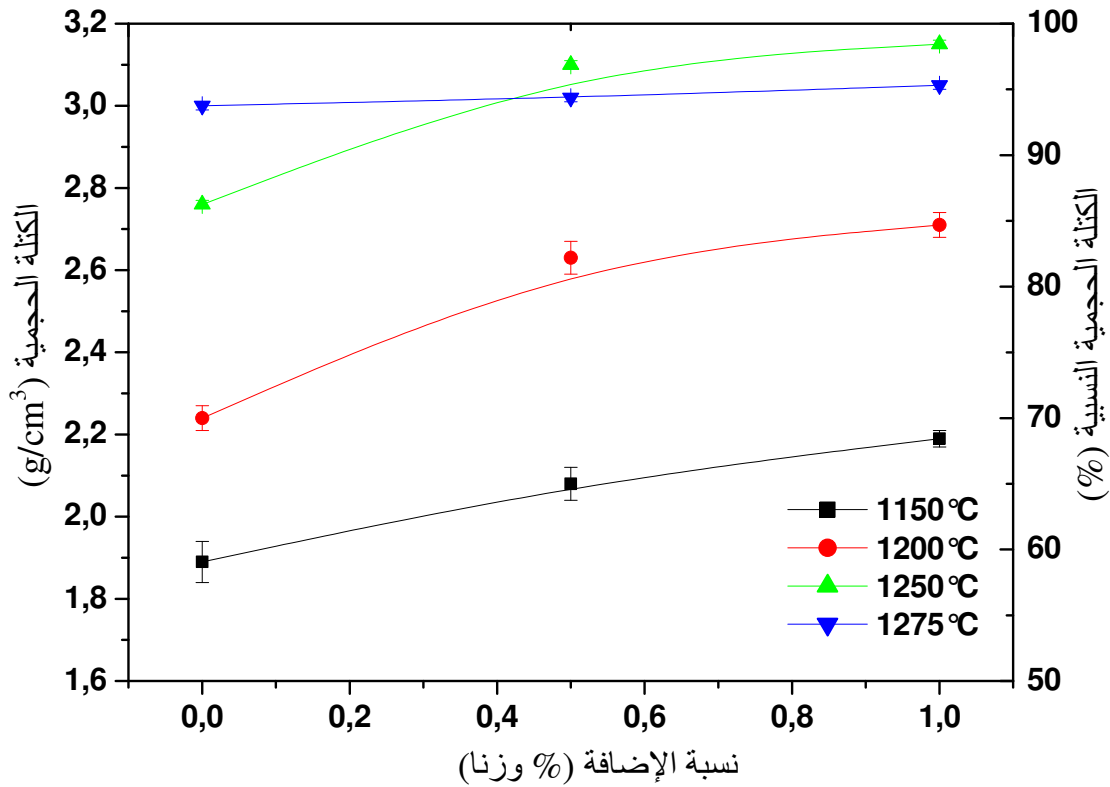
إن أول ما نلاحظه عند هذه الدرجة هو انخفاض نسبة التلييد مقارنة مع درجات الحرارة المدروسة سابقا، كما يتناسب الانخفاض في نسبة التلييد مع تركيز الإضافة P_2O_5 أو Na_2CO_3 المختلفة، حيث تتناسب نسبة التلييد طرديا مع تركيز الإضافة المختلفة. على سبيل المثال تنتقل نسبة التلييد من 91.2 % بالنسبة للعينات ذات تركيز 2.0 % وزنا من أكسيد الفسفور إلى 93.1 % بالنسبة للعينات ذات تركيز 5.0 % وزنا. بينما ترتفع نسبة التلييد من 94.6 % بالنسبة للعينات ذات تركيز 0.5 % وزنا من كربونات الصوديوم إلى 95.6 % بالنسبة للعينات ذات تركيز 1.0 % وزنا.

وعليه يمكن القول أن للإضافة P_2O_5 أو Na_2CO_3 دور جيد في الحفاظ على نسبة التلييد نتيجة الدور الكبير الذي يلعبه الطور السائل في ملاء الفراغات في هذه المرحلة من التلييد بالنسبة للعينات ذات نسب مختلفة من الإضافة P_2O_5 .

كما نلاحظ من خلال منحنى تأثير تركيز الإضافة في نسبة التلييد عند درجة حرارة التلييد 1275°C التباين في سلوك العينات من دون إضافة من جهة والعينات ذات نسب مختلفة من الإضافة، وهذا نتيجة الانزياح الملاحظ في مجالات التلييد المختلفة للعينات ذات تركيز مختلف من الإضافة عن العينات من دون إضافة. إن ما يمكن قوله حول تأثير إضافة أكسيد الفسفور و كربونات الصوديوم في تلييد مركب الديوبسايد هو الدور الكبير لإضافة P_2O_5 و كربونات الصوديوم في رفع نسبة التلييد عموماً، و كذلك تخفيض درجة حرارة التلييد للعينات ذات تركيز من أكسيد الفسفور بحوالي 75°C ، و للعينات ذات تركيز من كربونات الصوديوم بحوالي 50°C وهذا خاصة بالنسبة للعينات ذات نسبة 1.0 % وزناً من كربونات الصوديوم. هذه الأخيرة تعد الأحسن في مجال نسب الإضافة ككل إلى مركب الديوبسايد لكونها تمنحنا عند درجة الحرارة 1250°C أحسن نسبة تلييد خلال هذه الدراسة.



الشكل 4-VI يمثل تغير نسبة التلييد بدلالة تغير نسبة إضافة P_2O_5 وزناً لعينات ملبدة عند درجات حرارة مختلفة لمدة ساعتين.



الشكل 5-VI يمثل تغير نسبة التلبيد بدلالة تغير نسبة إضافة Na_2CO_3 ووزن العينات ملبدة عند درجات حرارة مختلفة لمدة ساعتين.

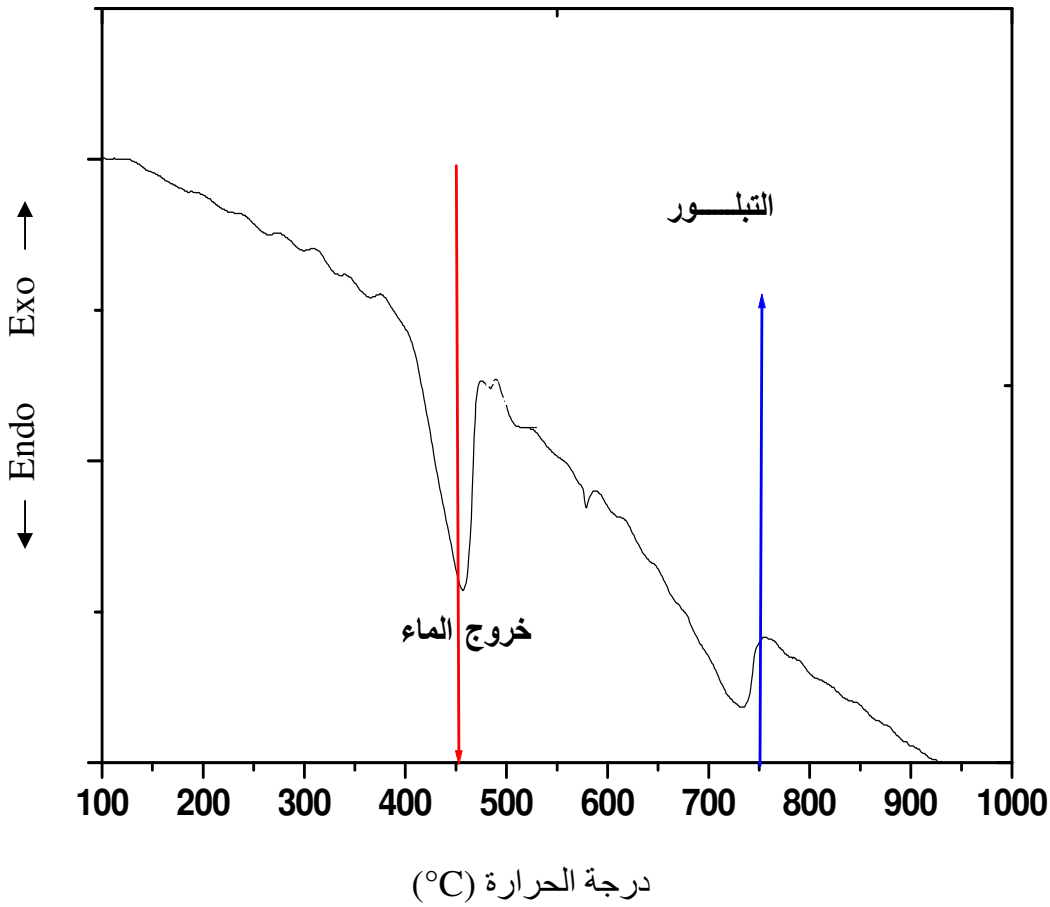
3. دراسة تأثير درجة الحرارة و الإضافة في تبلور مركب الديوبسايد

1.3 تأثير درجة الحرارة في تبلور العينات

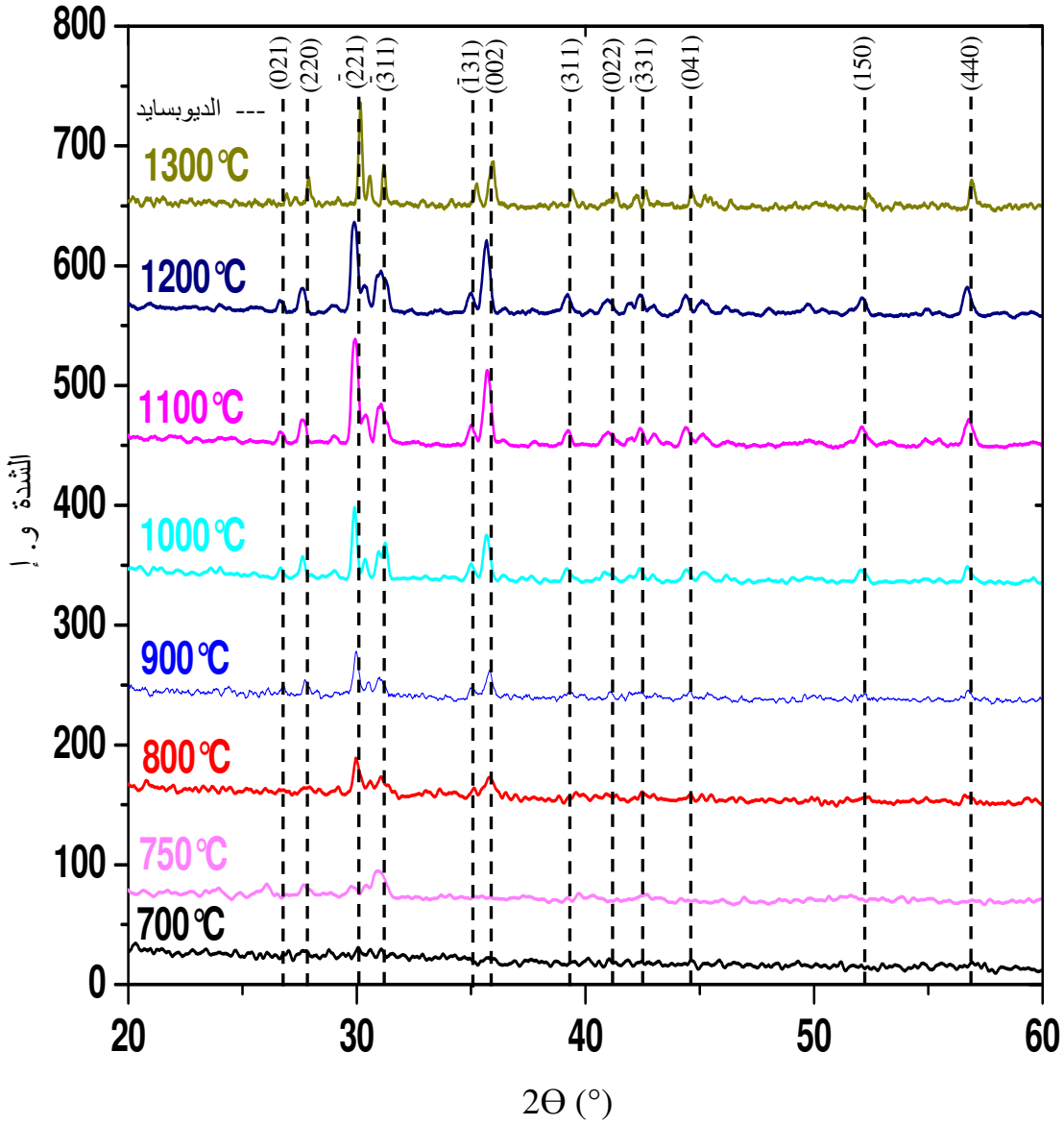
لدراسة تأثير درجة الحرارة في نسبة تبلور مركب الديوبسايد، قمنا بتعريض العينات المعالجة عند درجات حرارة مختلفة من دون إضافة إلى انعراج أشعة X باستعمال شعاع وحيد اللون لمنبع النحاس ذو طول موجة ($\lambda_{K\alpha}=0.154 \text{ nm}$) في مجال درجات الحرارة من 700°C إلى 1300°C هذا الأخير يتناسب مع الغرض من إجراء هذه الدراسة.

كما نعلم من خلال نتائج التحليل الحراري التفاضلي المبينة في الشكل 6-VI أن تبلور مركب الديوبسايد يبدأ تقريبا عند درجة الحرارة 750°C . هذا ما سوف يجعلنا نلاحظ أن خطوط الانعراج التابعة لمركب الديوبسايد ليست موجودة بالنسبة للعينات المعالجة عند درجة حرارة أقل من 750°C (الشكل 7-VI). كما نلاحظ أيضا من الشكل 7-VI الذي يمثل مقارنة بين أطيف الانعراج المسجلة عند درجة الحرارة التدرج في شدة

خطوط الانعراج وتزايدها بزيادة درجة حرارة المعالجة. الأمر الذي يرجع إلى مواصلة تبلور مركب الديوبسايد مع درجة الحرارة. و مع اختلاف درجات حرارة المعالجة المدروسة لم نلاحظ ظهور أي خط انعراج تابع لأي مركب آخر. الأمر الذي قد يرجع إلى التناسب الجيد بين الأكاسيد الأولية و المتمثلة في CaO و MgO المحضرة من الدولوميت و كذلك SiO₂ المخبري.



الشكل VI-6 يبين منحنى DTA لعينات الديوبسايد من دون إضافة.

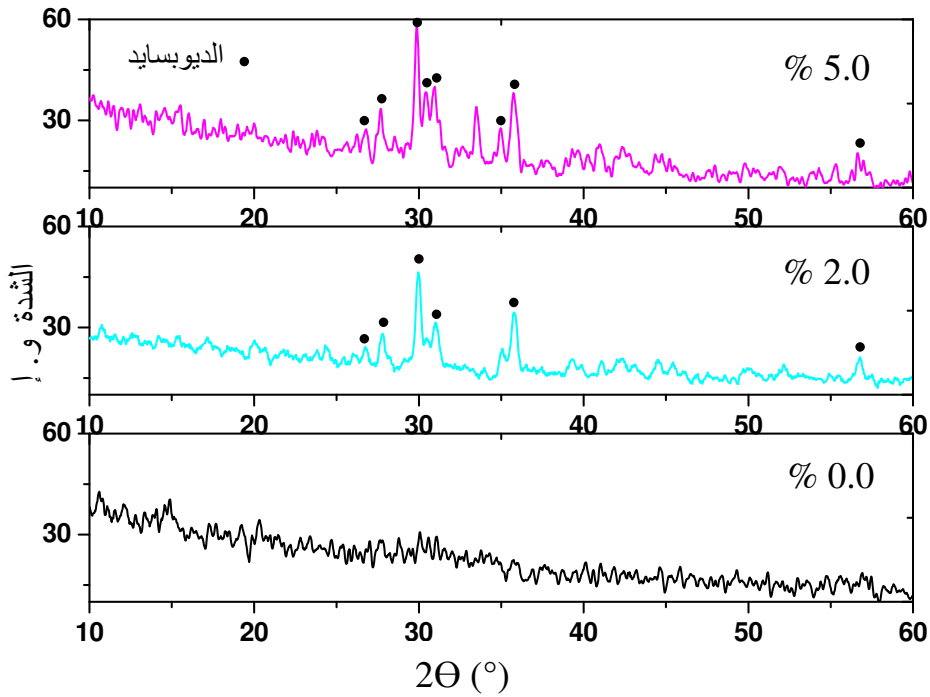


الشكل 7-VI مقارنة ما بين أطياف الانعراج للعينات من دون إضافة معالجة عند درجات حرارة مختلفة لمدة ساعتين.

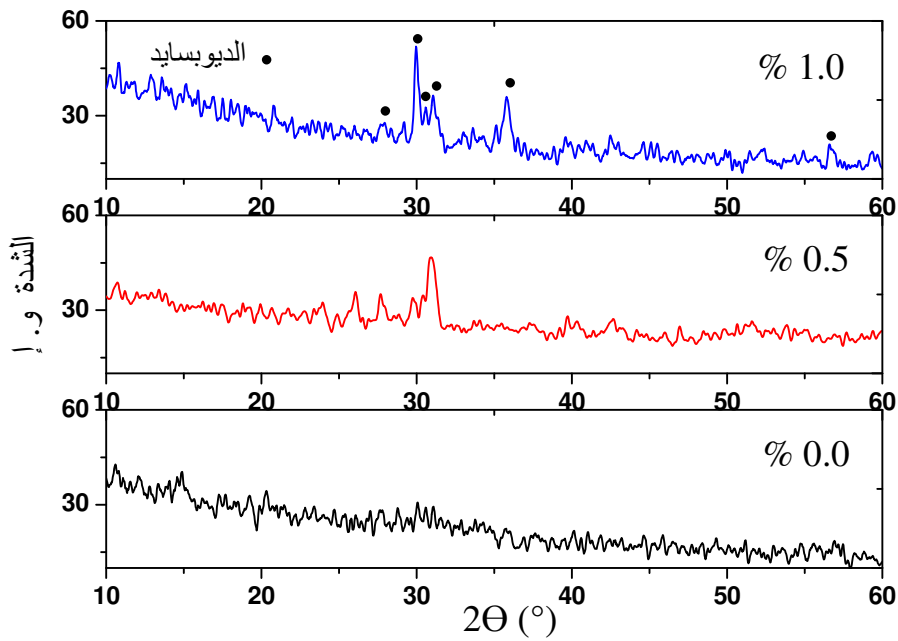
2.3. دراسة تأثير الإضافة في تبلور مركب الديوبسايد

لقد لاحظنا من خلال دراسة تأثير درجة الحرارة في نسبة تلييد العينات المحضرة أن إضافة نسب صغيرة من أكسيد الفسفور أو كربونات الصوديوم للمساحيق المحضرة يؤدي إلى رفع نسبة تلييد العينات المحضرة بصفة واضحة. كذلك يتضح تأثير إضافة نسب معينة من الإضافة (2.0% و 5.0%) من أكسيد الفسفور و (0.5% و 1.0%) من كربونات الصوديوم في تبلور مركب الديوبسايد وذلك من خلال مقارنة أطياف الانعراج المسجلة عند درجة الحرارة 740°C وهذا بالنسبة لتركيز مختلفة من الإضافة P_2O_5 (الشكل 8-VI) أو Na_2CO_3 (الشكل 9-VI). يمثل الشكل 8-VI والشكل 9-VI مقارنة بين أطياف الانعراج المسجلة عند درجة الحرارة 740°C الذي يبين بداية تبلور مركب الديوبسايد بالنسبة للعينات ذات نسب إضافة من أكسيد الفسفور و كربونات الصوديوم على التوالي، فبينما نلاحظ أن المساحيق من دون إضافة تبقى في حالة طور لا بلوري عند الدرجة 740°C نجد أن بداية تبلور مركب الديوبسايد بالنسبة للعينات 2.0% و 5.0% من أكسيد الفسفور و العينات 0.5% و 1.0% من كربونات الصوديوم الشيء الذي يعد أمراً طبيعياً إذا علمنا أن كثافة التلييد بالنسبة لهذه العينات أكبر بكثير مما حصلنا عليه بالنسبة للعينات من دون إضافة على مدى الدراسة.

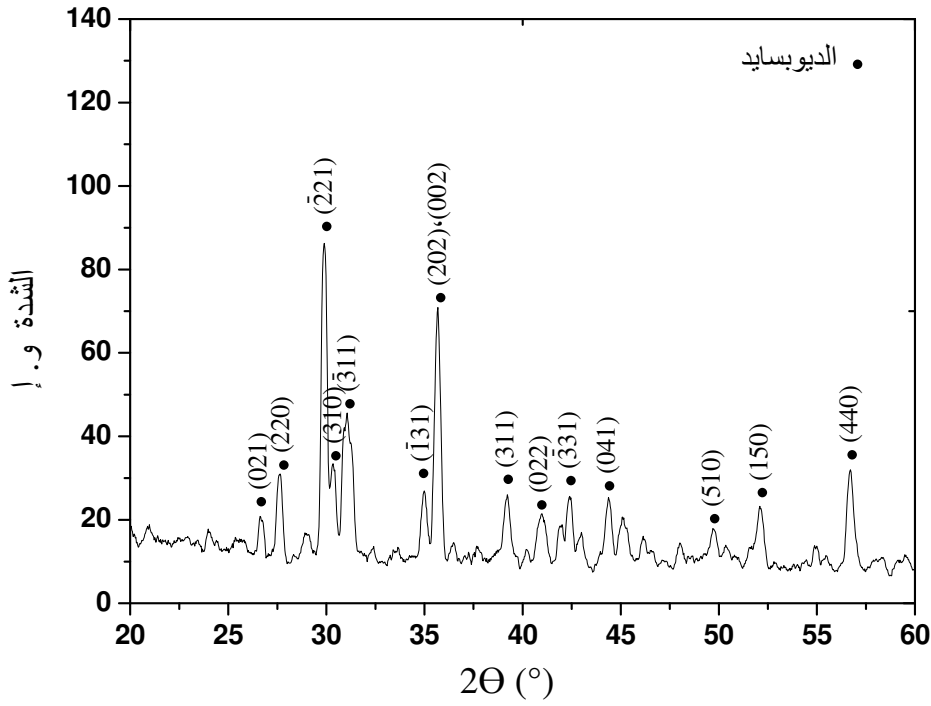
إن ما يمكن أن نستخلصه من خلال دراسة تأثير الإضافة بنسب قليلة من أكسيد الفسفور وكربونات الصوديوم في تبلور مركب الديوبسايد هو أنه يمكن بلورة مركب الديوبسايد عند درجة حرارة أقل من 750°C بوجود إضافة من مركب أكسيد الفسفور أو كربونات الصوديوم. من خلال ملاحظة الأشكال 10-VI، 11 و 12 التي توضح أطياف الانعراج التابعة للعينات الملبدة عند درجة الحرارة 1250°C من دون إضافة (الشكل 10-VI) و بإضافة 5% من أكسيد الفسفور (الشكل 11-VI) و أيضا بإضافة 1% من كربونات الصوديوم (الشكل 12-VI) أن العينات الملبدة بالإضافة (P_2O_5 أو Na_2CO_3) عند درجة الحرارة 1250°C في حالة طور بلوري أكثر حيث نلاحظ عليها خطوط انعراج أدق.



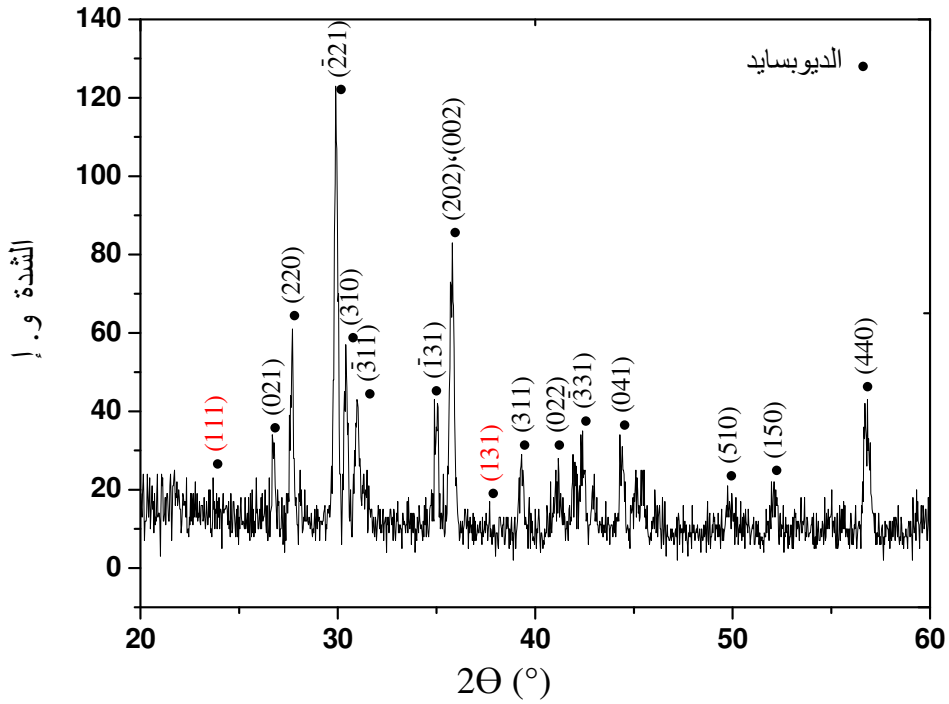
الشكل 8-VI يمثل أطيف الانعراج للعينات ذات نسب مختلفة من الإضافة P_2O_5 المعالجة عند درجة الحرارة $740^\circ C$.



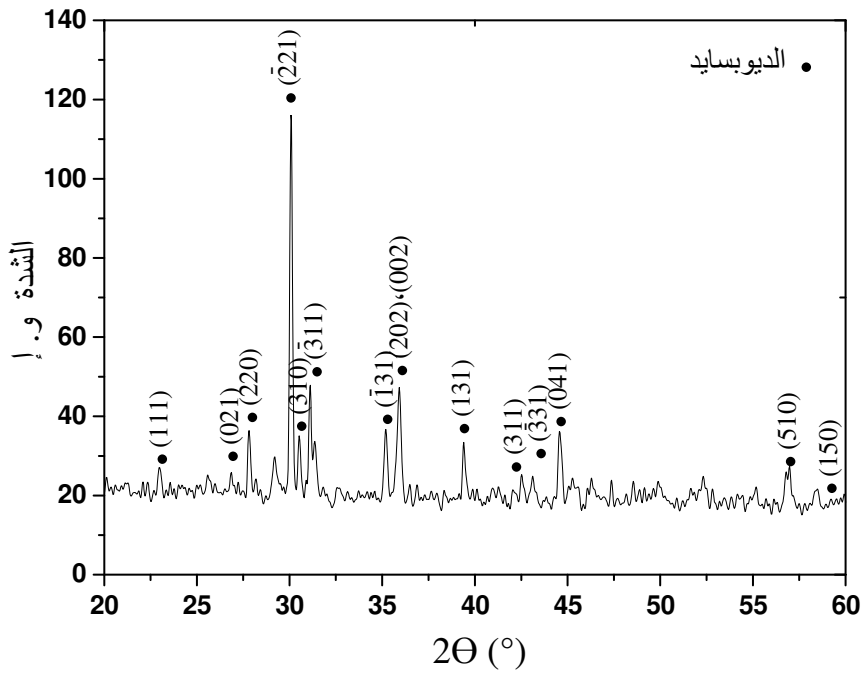
الشكل 9-VI يمثل أطيف الانعراج للعينات ذات نسب مختلفة من الإضافة Na_2CO_3 المعالجة عند درجة الحرارة $740^\circ C$.



الشكل 10-VI يمثل طيف الانعراج لعينة ديوبسايد من دون إضافة معالجة عند درجة الحرارة 1250°C .



الشكل 11-VI يمثل طيف الانعراج لعينة ديوبسايد بها نسبة 5% من P_2O_5 المعالجة عند درجة الحرارة 1250°C .



الشكل VI-12 يمثل طيف الانعراج لعينة ديوبسايد ذات نسبة 1% من Na_2CO_3 المعالجة عند درجة الحرارة 1250°C .

2.1.VI دراسة تأثير درجة الحرارة والإضافة في تليبد الديوبسايد باستعمال منظومة التسخين بموجات الميكرو (MS)

تتمثل المرحلة المهمة من هذا البحث في استعمال منظومة التسخين بموجات الميكرو (MS) لمدة 15 دقيقة بغرض تليبد مجموعة العينات المحضرة من دون إضافة و بإضافة أكسيد الفسفور بنسب تقدر بحوالي 2 % و 5 %.

بعد دراسة تليبد مركب الديوبسايد بتقنية التليبد التقليدية (CS) قمنا بتليبد العينات المحضرة وفق الطريقة الثانية (MS) من دون إضافة وبنسب مضافة من أكسيد الفسفور تقدر بحوالي 2 % و 5 % لمدة 15 دقيقة. كما وقع اختيارنا على إضافة مركب أكسيد الفسفور (P_2O_5) من بين الإضافات المدروسة سابقا أولا لأن الدراسة النظرية لبعض المركبات الخزفية الطيبة بينت أنها تحوي في معظمها أكسيد الفسفور بالإضافة إلى أن هذا المركب يشكل طبيعيا بنية العظم، أي أن هذه الإضافة تتناسب مع الغاية من تحضير مركب الديوبسايد ذي الخصائص البيولوجية الجيدة، وثانيا إلى نتائج الدراسة العملية في الفقرات السابقة والتي أثبتت إمكانية تشكيله لطور سائل يساعد على تنشيط التليبد بالإضافة إلى دوره الرائد المتوقع في تحسين الخصائص الميكانيكية وكذا رفع مقاومة التآكل للمادة.

بعد عملية التليبد للعينات المحضرة وفق ما هو مبين في المخطط V-1 من الفصل السابق. تم قياس كتلة وحجم العينات وبالتالي حساب كثافة التليبد و باعتبار الكثافة النظرية للديوبسايد $3.2g/cm^3$ قمنا بحساب نسبة التليبد. نتائج القياس المحصل عليها للكتلة الحجمية (و نسبة التليبد) للعينات الملبدة مدونة في

الجدول 2-VI.

الجدول 2-VI: نتائج قياس الكتلة الحجمية (نسبة التليبد) لعينات الديوبسايد من دون إضافة و بإضافة 2.0 % و 5.0 % من P_2O_5 بدلالة درجة حرارة التليبد لمدة 15 دقيقة.

درجة الحرارة (°C)							تركيز P_2O_5 (% وزنا)
1125	1100	1075	1050	1025	1000	900	
3.06	2.95	2.84	2.62	2.53	2.24	1.8	0.0
(95.62)	(92.18)	(88.75)	(81.87)	(79.06)	(68.75)	(56.25)	
		3.03	2.91	2.9	2.65	1.76	2.0
		(94.68)	(90.93)	(90.62)	(82.81)	(55.00)	
		3.04	2.97	2.94	2.74	1.84	5.0
		(95.00)	(92.81)	(91.87)	(85.62)	(57.50)	

من أجل دراسة و مقارنة النتائج المحصل عليها للكتلة الحجمية بمنظومة التسخين بموجات الميكرو

قمنا برسم المنحني الممثل في الشكل VI-13

إن أول ما نلاحظه من خلال النتائج المدونة في الجدول VI-2 أعلاه وكذا المبينة في الشكل VI-13، هو أن نسبة التلييد جد عالية بالنسبة لكل العينات الملبدة بموجات الميكرو لمدة 15 دقيقة فقط . كما نلاحظ أنه يمكن تقسيم النتائج المحصل عليها إلى ثلاث أقسام، القسم الأول يتعلق بدراسة تأثير درجة الحرارة في تلييد عينات الديوبسايد من دون إضافة وهذا باستخدام منظومة التلييد بموجات الميكرو، أما الثاني فيخصص لدراسة تأثير نسبة الإضافة من أكسيد الفسفور وهذا باستخدام نفس التقنية المذكورة. أما القسم الثالث والأخير فقد تم تخصيصه لمقارنة نتائج التلييد باستخدام منظومة التسخين بموجات الميكرو و تقنية التلييد التقليدية.

1. دراسة تأثير درجة الحرارة في تلييد مركب الديوبسايد بموجات الميكرو (MS) من

دون إضافة

إن ما يمكن ملاحظته من خلال منحنى تغير نسبة التلييد للعينات من دون إضافة بدلالة درجة حرارة تلييد مركب الديوبسايد بموجات الميكرو هو ارتفاع كثافة التلييد على مدى مختلف درجات الحرارة المدروسة. ففي بادئ الأمر تكون هذه الزيادة سريعة، فتنتقل من 68.75 % عند درجة الحرارة 1000°C إلى 79.06 % عند درجة الحرارة 1025°C ، أي بزيادة في نسبة التلييد مقدرة بأكثر من 10 % . ثم تعود وتنخفض هذه الزيادة مع زيادة درجة الحرارة، مسجلة نسبة زيادة تقدر بحوالي 3% فقط في المجال من 1100°C إلى 1125°C هذه الأخيرة التي سجلت عندها أحسن نسبة تلييد (95.62%) لمركب الديوبسايد بموجات الميكرو (MS) من دون إضافة.

إن ما يمكن قوله بالنسبة لتلييد الديوبسايد من دون إضافة كتجربة في منظومة التسخين بموجات الميكرو أن عملية التلييد ناجحة تماما، وهذا بالأخذ بعين الاعتبار زمن المعالجة الذي لم يتجاوز 15 دقيقة في فرن موجات الميكرو هذا مقارنة مع زمن المعالجة بالأفران الكلاسيكية المقدرة بحوالي ساعتان ما يجعل المدة الكلية للمعالجة تعد أطول بحوالي 24 مرة من المسجلة بالنسبة لفرن موجات الميكرو (الشكل VI-14). كما قمنا بتعريض العينات الناتجة عن عملية التلييد لمدة 15 دقيقة وهذا عند درجات حرارة مختلفة للتحليل بواسطة إنعراج الأشعة السينية بهدف توضيح تبلور مركب الديوبسايد.

من خلال الشكل VI-15 الذي يوضح المقارنة بين أطيف الانعراج التابعة للتلييد عند درجات الحرارة المختلفة (900°C و 1000°C و 1050°C و 1125°C) أن العينات المعرضة للتلييد بموجات الميكرو

و فقط عند درجات الحرارة 900°C و 1000°C في حالة طور بلوري للديوبسايد بصفة ملحوظة أكثر من تلك المسجلة لعينات الديوبسايد الملبدة بتقنية التلييد التقليدية عند نفس درجات الحرارة. كما أن خطوط الانعراج التابعة لمركب الديوبسايد موجودة بالنسبة للعينات المعالجة عند درجة الحرارة ككل كما أنها تتدرج ارتفاعا بارتفاع درجة حرارة التحضير (الشكل VI-15)

ونظرا للنتائج الجيدة المتحصل عليها بالنسبة لتلييد عينات الديوبسايد من دون إضافة، ولأن البحث عن تخفيض درجة الحرارة التلييد أحد أهداف هذا البحث التي نتطلع إليها. و ذلك نظرا لما لتخفيض درجة الحرارة من فوائد اقتصادية من ناحية و لأنها تلي بعض المتطلبات التطبيقية من ناحية أخرى. نلاحظ أن هذا الهدف تجسد أولا بتحسين طريقة التحضير المتبعة أولا و قبل كل شيء وثانيا في نجاح عملية التلييد بمنظومة التسخين بموجات الميكرو ولكن وكما الحال بالنسبة للمعالجة بالأفران الكلاسيكية يكون لإضافة نسب قليلة من الأكاسيد دور كبير في زيادة تخفيض درجة حرارة التلييد نظرا لتشكيل الطور السائل الذي يساعد على تنشيط التلييد. الأمر الذي دفعنا لدراسة تأثير إضافة P_2O_5 في تلييد مركب الديوبسايد بمنظومة MS.

2. دراسة تأثير نسبة إضافة أكسيد الفسفور P_2O_5 في تلييد مركب الديوبسايد

نتائج دراسة تأثير إضافة أكسيد الفسفور P_2O_5 في تلييد الديوبسايد بتقنية MS مبينة من خلال رسم منحنى تغير نسبة التلييد مع تغير درجة الحرارة الممثلة في الشكل VI-16.

عند الدرجة 1000°C

نلاحظ من خلال الجدول VI-2 الممثل لتغير نسبة التلييد بطريقة موجات الميكرو بدلالة نسبة إضافة P_2O_5 للعينات الملبدة عند الدرجة 1000°C ، أنه كلما زادت نسبة الإضافة كلما زادت معها نسبة التلييد أي أن هناك تناسب طردي بينهما حيث ترتفع نسبة التلييد من 68.75 % بالنسبة للعينات من دون إضافة إلى 82.81 % بالنسبة للعينات ذات 2 % ثم ترتفع إلى 85.62 % للعينات ذات 5 %. إذن لإضافة نسب ضئيلة من P_2O_5 دور كبير في رفع نسبة التلييد، حيث ارتفعت ما بين العينات من دون إضافة إلى العينات ذات 5 % وزنا من P_2O_5 بنسبة 16 % و هي نسبة معتبرة، الأمر الذي يمكن إرجاعه أساسا إلى الدور الكبير الذي تلعبه أكسيد الفسفور في تكوين الطور السائل والذي يساعد على انتشار الحبيبات وبالتالي تخفيض نسبة الفراغات الذي يؤدي إلى ارتفاع نسبة التلييد.

عند الدرجة 1025°C-1050°C

إن أول ما نلاحظه عند هاتين الدرجتين هو تناقص حدة تغير نسبة التلييد. فمثلا عند الدرجة 1025°C تنتقل نسبة التلييد من 79.06% بالنسبة للعينات من دون إضافة إلى 90.62% بالنسبة للعينات ذات 2% ثم ترتفع إلى 91.87% للعينات ذات 5%. أي أن نسبة التلييد تغيرت خلال هذه الدرجة بنسبة 12%. كذلك انخفض مدى تغير نسبة التلييد عند الدرجة 1050°C بنسبة غير بعيدة عن مثيلتها عند الدرجة 1050°C و تقدر هذه النسبة بحوالي 10%. الأمر الذي يمكن إرجاعه إلى عدم اكتمال عملية التلييد حتى هذه الدرجة مما يسمح باستمرار دور أكسيد الفسفور في تكوين الطور السائل والذي يساعد على انتشار الحبيبات وبالتالي تخفيض نسبة الفراغات الذي يؤدي إلى ارتفاع نسبة التلييد.

عند الدرجة 1075°C

إن ما نلاحظه عند هذه الدرجة هو أن نسبة التلييد لا تتغير كثيرا مع تغير إضافة أكسيد الفسفور عكس ما لاحظناه عند درجات الحرارة المنخفضة. فمثلا تنتقل نسبة التلييد عند الدرجة 1075°C من 88.75% بالنسبة للعينات من دون إضافة إلى 94.68% بالنسبة للعينات ذات 2% ثم ترتفع قليلا إلى 95.00% للعينات ذات 5%. أي أن نسبة التلييد لم تتغير خلال هذه الدرجة إلا بنسبة 6%. إن أول ما يمكن استنتاجه لهذه الدراسة أن الدرجة 1075°C ملائمة لتلييد مركب الديوبسايد وعليه لا يمكننا أن نلاحظ تأثيرا كبيرا في نسبة التلييد مع زيادة إضافة أكسيد الفسفور، وإنما المهم في كل هذا هو تحسن نسبة التلييد بحوالي 5.8% بإضافة نسب ضئيلة من أكسيد الفسفور والتي لم تتعدى 2.0% وزنا. و أن وصول نسبة التلييد إلى اعلي قيمة لها بالنسبة لإضافة 5% قد يعود إلى تكون الطور السائل بنسبة مناسبة ساعدت على التلييد الجيد بنسبة تحسن مقدرة بحوالي 0.3% عن العينات ذات 2% وزنا من أكسيد الفسفور.

إن ما يمكن قوله حول تأثير إضافة أكسيد الفسفور في تلييد مركب الديوبسايد بتقنية موجات الميكرو هو الدور الكبير لهذه الإضافة في خفض درجة حرارة التلييد بوصولها إلى 95.00% عند درجة حرارة منخفضة نسبيا (1075°C).

2.1.VI. مقارنة نتائج التلييد باستخدام منظومة التسخين بموجات الميكرو (MS) بتقنية التلييد التقليدية (CS)

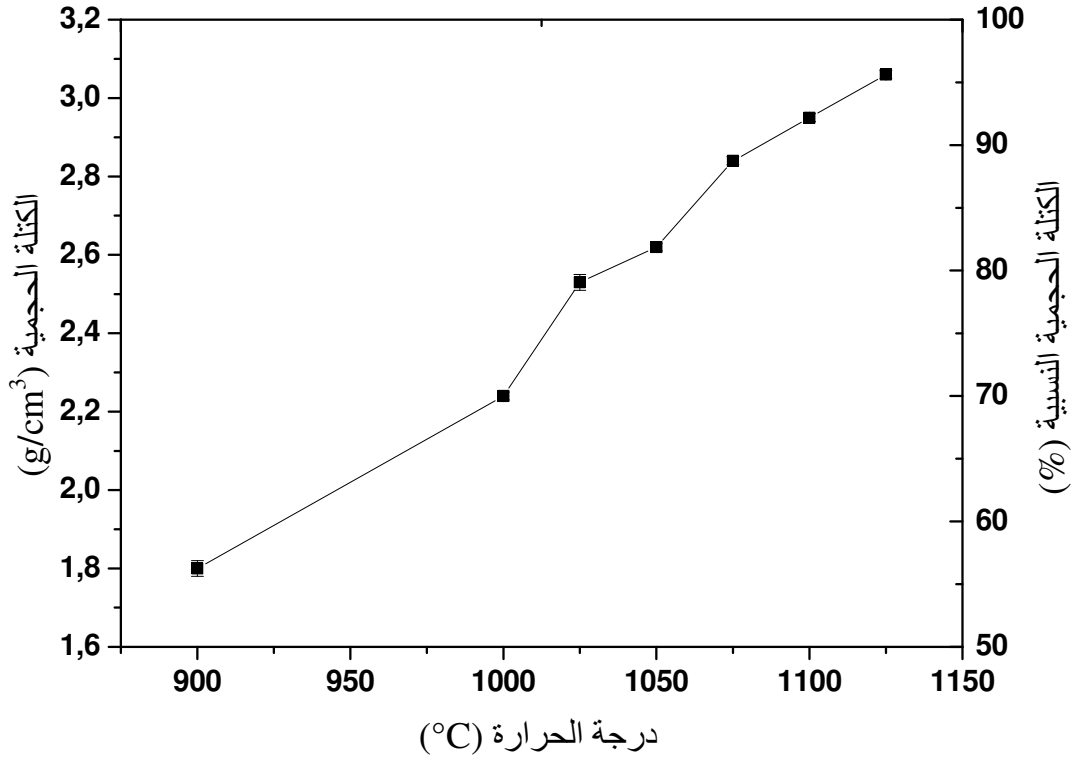
نلاحظ من خلال المنحنيات المبينة في الشكل VI-17 الممثل لبيان تغير نسبة التلييد باختلاف طرق التلييد المتبعة حيث أن نسبة تلييد تتغير بشكل واضح وكبير مع تغير طرق التلييد المتبعة. فتلييد العينات من

دون إضافة بموجات الميكرو فقط لمدة 15 دقيقة كان سريعا جدا مقارنة بنتائج تلييد العينات نفسها بتقنية التلييد التقليدية لمدة ساعتين، فقد تم انتقال نسبة التلييد بالنسبة للعينات المدروسة (من دون إضافة) من 59 % بتقنية التلييد التقليدية عند الدرجة 1150°C إلى 95.62 % من أجل معالجة حرارية عند 1125°C بموجات الميكرو ، أي بإزاحة تقدر بحوالي 36.62 % في نسبة التلييد، أي أن تلييد العينات يكتمل تقريبا بموجات الميكرو عند درجة الحرارة 1125°C من دون إضافة بينما يتم ذلك بتقنية التلييد التقليدية عند درجة الحرارة 1300°C أي بإزاحة درجة حرارة التلييد بمقدار 175°C .

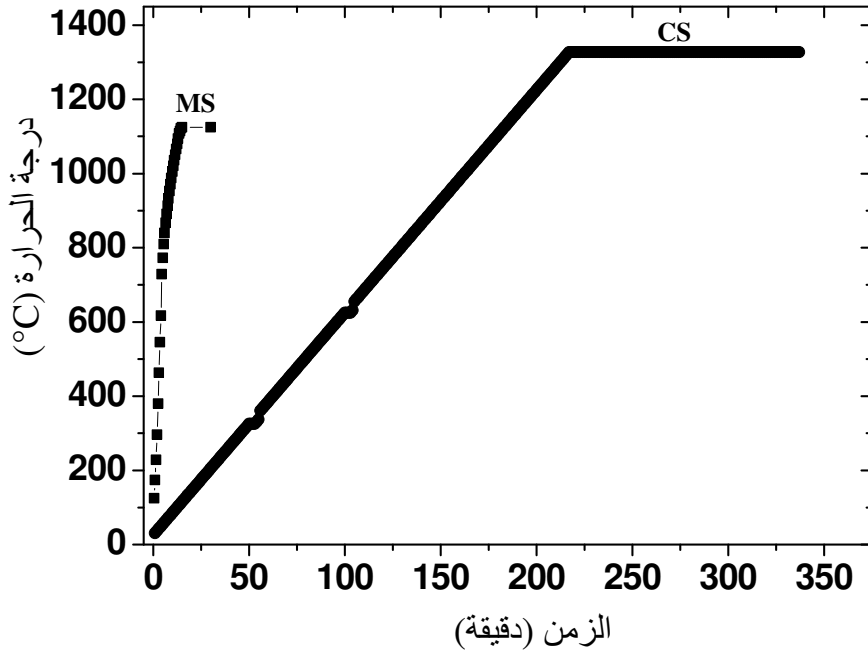
بصفة عامة نسبة التلييد بموجات الميكرو تصل إلى نسبة جد مقبولة وعند درجات حرارة جد منخفضة مقارنة بتلك المسجلة بالنسبة لتقنية التلييد التقليدية وعند درجات حرارة تلييد جد عالية وخلال أزمنة طويلة.

على العموم كل ما يمكن قوله بالنسبة للعينات الملبدة من دون إضافة يمكن أيضا ملاحظته بالنسبة للعينات ذات نسب إضافة مختلفة من أكسيد الفسفور. فبالنسبة لطريقة التلييد التقليدية تصل نسبة التلييد بإضافة 2.0 % و 5.0 % من P_2O_5 إلى 94.68 % و 95.00 % على التوالي وهذا عند المعالجة لمدة 15 دقيقة في فرن موجات الميكرو عند درجة الحرارة 1075°C فقط. وتعتبر نسبة التلييد المحصل عليها مرتفعة بالنسبة لتلك الخاصة بتقنية التلييد التقليدية لمدة ساعتين وعند درجة الحرارة 1100°C و المساوية ل 57.1 % و 65.9 % وهذا بالنسبة لإضافة 2.0 % و 5.0 % من P_2O_5 على التوالي و 81.25 % و 88.40 % عند درجة الحرارة 1200°C وهذا أيضا بالنسبة لنفس نسب الإضافة من P_2O_5 وعلى التوالي. إن ما يمكن استخلاصه من خلال دراستنا لتأثير كل من درجة الحرارة و الإضافة هو إمكانية تلييد مركب الديوبسايد عند درجة حرارة منخفضة (اقل من 1075°C) بنسبة تلييد 95.00 % وذلك بإضافة نسب ضئيلة من أكسيد الفسفور وهذا عند المعالجة لمدة 15 دقيقة في فرن موجات الميكرو.

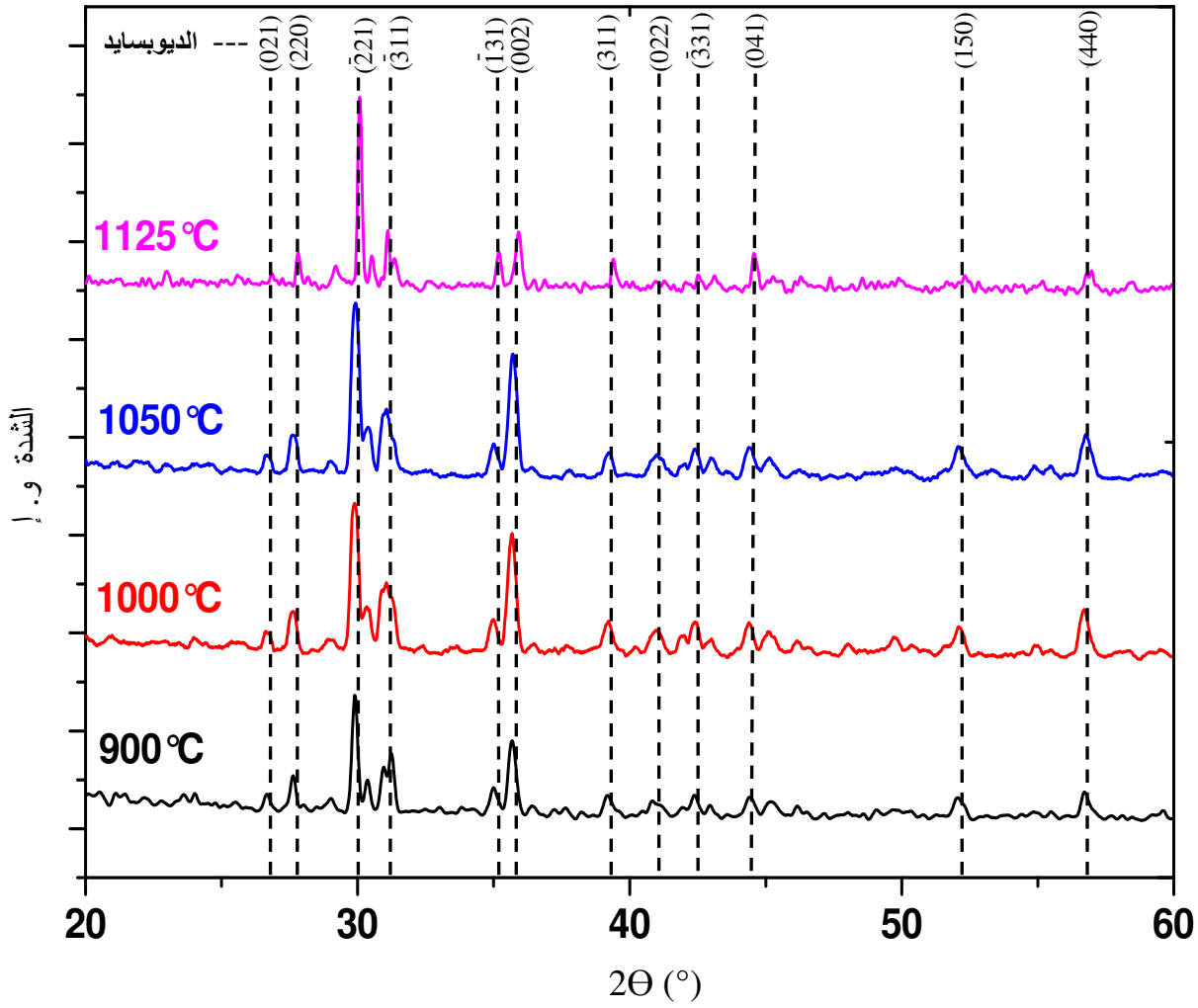
كما نلاحظ من خلال منحنى تأثير طرق التلييد المتبعة (CS و MS) على قطر الحبيبات للعينات الملبدة عند درجات الحرارة المختلفة المبين في الشكل 18-VI و التي تم حسابها من خلال العلاقة V-5 (الفصل الخامس)، التباين في قطر الحبيبات للعينات من دون إضافة المحضرة وفق تقنية التلييد التقليدية و تلك المحضرة بموجات الميكرو. إذ تبين أن قطر حبيبات العينات المحضرة وفق MS أصغر بكثير من العينات المحضرة وفق CS و هذا عند مختلف درجات الحرارة الأمر الذي يمكن إرجاعه للاختلاف الجذري للبنية الدقيقة (microstructural) الذي من المتوقع تأثيره وبصفة كبيرة على الخصائص المميزة للمادة المدروسة.



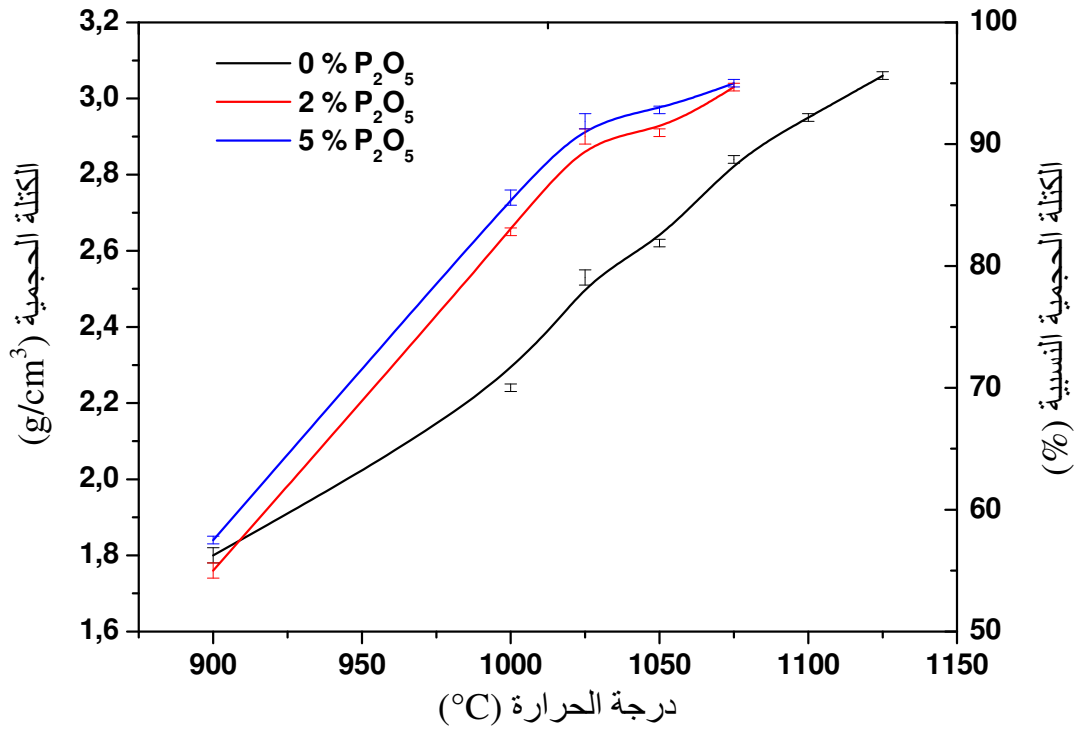
الشكل VI-13 تغيير نسبة التلييد لعينات الديوبسايد الملبدة من دون إضافة بموجات الميكرو (MS).



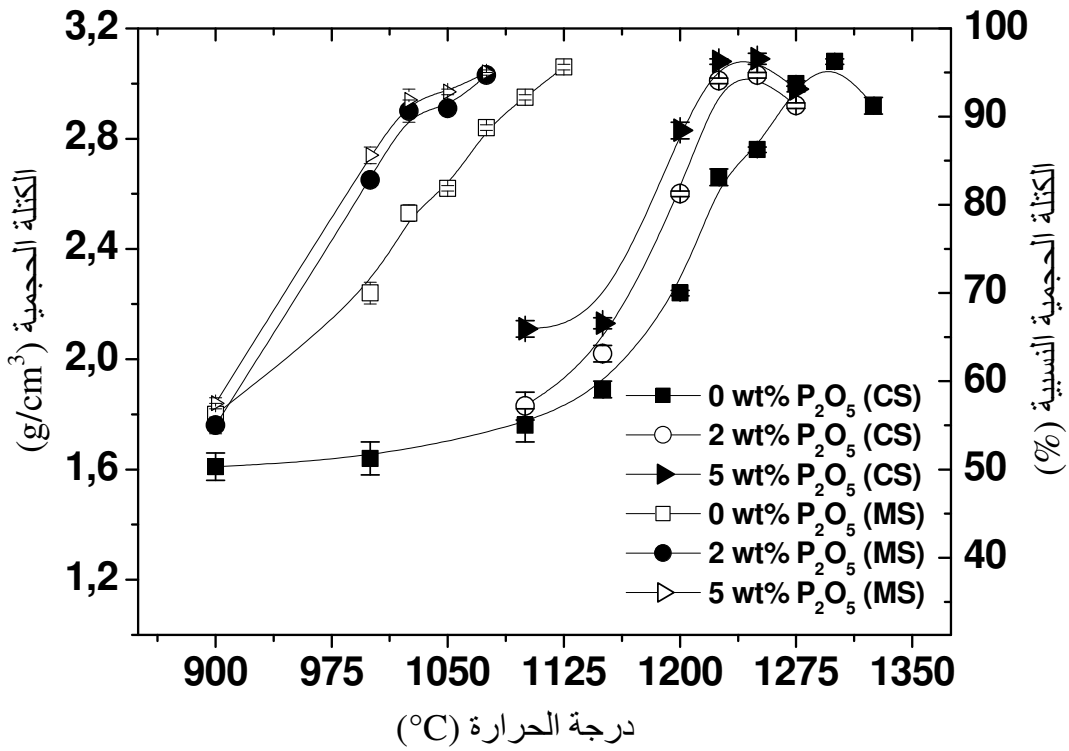
الشكل VI-14 مقارنة المدة الكلية للمعالجة بالأفران الكلاسيكية (CS) مع تلك المسجلة بالنسبة لفرن موجات الميكرو (MS).



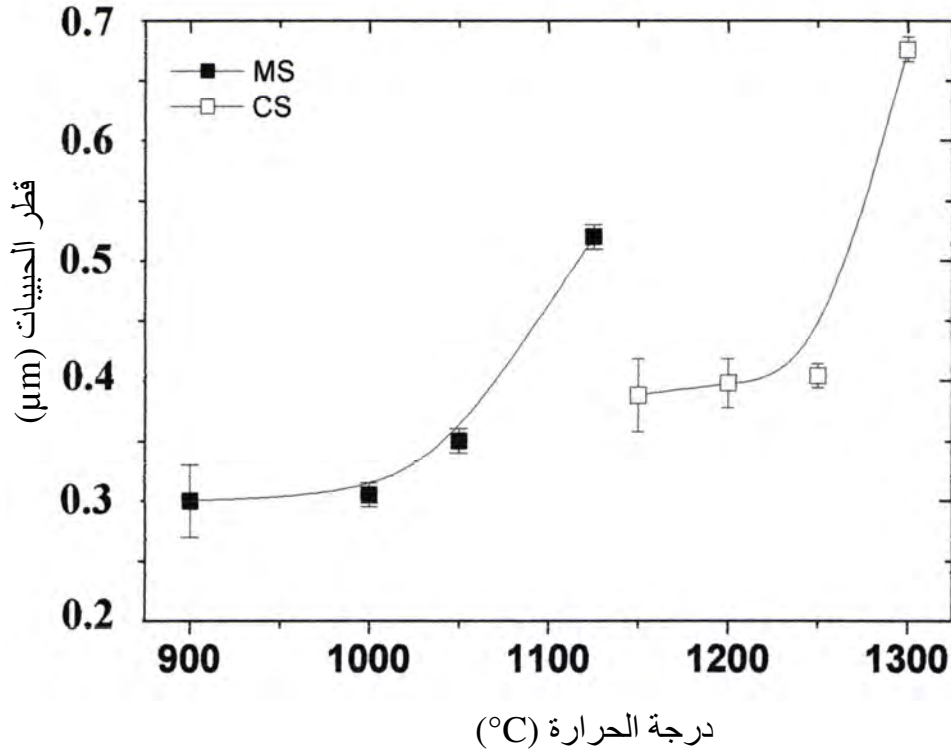
الشكل VI-15 مقارنة ما بين أطيف الانعراج لعينات الديوبسايد من دون إضافة المعالجة بموجات الميكرو (MS) عند درجات حرارة مختلفة لمدة 15 دقيقة



الشكل 16-VI تغير نسبة التلييد لعينات الديوبسايد بإضافة نسب من أكسيد الفسفور الملبدة بموجات الميكرو (MS).



الشكل 17-VI مقارنة تغير نسبة التلييد في ما بين طريقة التلييد التقليدية (CS) و موجات الميكرو (MS).



الشكل VI-18 مقارنة تغير قطر الحبيبات للعينات المحضرة بطريقة التلييد التقليدية (CS) و موجات الميكرو (MS) عند درجات الحرارة المختلفة.

2.VI دراسة بعض خصائص مركب الديوبسايد المحضر

بعد ما تمكنا في ما تقدم من دراسة من تحضير مركب الديوبسايد بنسبة تلييد جيدة وكذا دراسة تغير هذه الأخيرة و كل من درجة الحرارة و الإضافات المدروسة وهذا بتقنيتي التلييد المتبعة. ولأن مركب الديوبسايد يعد مادة خزفية فعالة حيويًا ارتأينا دراسة بعض الخصائص المتعلقة بتطبيقاته عمليًا و من بين هذه الخصائص درسنا الخصائص الميكانيكية ومقاومة التآكل الكيميائي و كذا الخصائص الحيوية (البيولوجية).

1.2.VI الخصائص الميكانيكية

تتمثل دراستنا للخصائص الميكانيكية لمركب الديوبسايد الملبد باستخدام منظومة التسخين بموجات الميكرو (MS) و بتقنية التلييد التقليدية (CS).

1. دراسة الخصائص الميكانيكية لمركب الديوبسايد المحضر بتقنية التلييد التقليدية (CS)

يمكننا دراسة الخصائص الميكانيكية لمركب الديوبسايد المحضر بتقنية التلييد التقليدية ، في جانبين أساسيين، يتعلق الأول بالصلادة المجهرية والثاني بدراسة مقاومة الشد (الثني).

1.1 دراسة الصلادة المجهرية

لقد قمنا بدراسة الصلادة المجهرية للعينات الملبدة بتقنية التلييد التقليدية عند درجات حرارة مختلفة وذات تراكيز متباينة من الإضافات المدروسة وهذا باختيار الكتلة المناسبة لقياس الصلادة المجهرية لعينات الديوبسايد المحضرة والتي تم تحديدها بحوالي 700 g [107] وهذا باستعمال اختبار فيكارس. نتائج قياس الصلادة المجهرية للعينات من دون إضافة تم تدوينها في الجدول VI-3 بينما تمثل الأشكال VI-19-20-21 بيانات تغير الصلادة المجهرية للعينات من دون إضافة و بإضافة تركيز مختلف من أكسيد الفسفور و كربونات الصوديوم و أكسيد الألمين بدلالة درجة الحرارة على التوالي.

(أ) من دون إضافة

نلاحظ من خلال تغير الصلادة المجهرية للعينات من دون إضافة بدلالة درجة الحرارة وجود ثلاث مجالات متميزة لتغير الصلادة المجهرية تشبه إلى حد كبير مجالات تغير التلييد لنفس العينات. و من خلال الشكل VI-19 يتبين لنا التغير السريع للصلادة المجهرية التي تزداد بزيادة درجة الحرارة، وهذا في المجال الأول لدرجة الحرارة (من 1150°C إلى 1275°C). مثلا نلاحظ ارتفاع الصلادة المجهرية من 1.0 GPa عند درجة الحرارة 1150°C إلى 3.2 GPa عند درجة الحرارة 1200°C ، ثم تصل الصلادة المجهرية في نهاية هذا المجال أي عند درجة الحرارة 1275°C إلى 4.5 GPa أي أن الصلادة المجهرية قد ارتفعت خلال هذا المجال لدرجات الحرارة بحوالي 3.5 GPa ، بينما لم ترتفع الصلادة المجهرية سوى بحوالي 0.2 GPa عند رفع درجة الحرارة من 1275°C إلى 1300°C (المجال الثاني لدرجات الحرارة). أما خلال المجال الأخير لدرجات الحرارة والذي يتراوح ما بين 1300 و 1325°C فتتخفض الصلادة المجهرية قليلا من 4.7 GPa إلى 4.2 عند درجة الحرارة 1325°C.

الجدول 3-VI نتائج تغير الصلادة المجهرية (GPa) بدلالة درجات حرارة (°C) تليد عينات الديوبسايد المحضرة من دون إضافة و بوجود الإضافات المختلفة.

درجة الحرارة (°C)	1150	1200	1225	1250	1275	1300	1325
0.0	1.0±	3.2±	3.7±	4.1±	4.5±	4.7±	4.2±
	0.3	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2
تركيز P ₂ O ₅ (%)	1.3±	6.6±	7.0±	7.1±	5.3±		
	0.1	0.3	0.2	0.2	0.1		
	1.4±	6.8±	7.4±	7.5±	5.5±		
	0.3	0.2	0.1	0.1	0.2		
تركيز Na ₂ CO ₃ (%)	1.5±	4.5±	5.2±	5.7±	4.1±		
	0.3	0.2	0.2	0.1	0.2		
	1.8±	4.7±	5.3±	6.0±	4.3±		
	0.1	0.6	0.4	0.4	0.1		
تركيز Al ₂ O ₃ (%)	/	1.4±	3.1±	4.8±	4.9±		
		0.3	0.3	0.1	0.1		
	/	/	/	/	2.2±		
					0.4		

و لأن أحد الأهداف الأساسية من وراء هذه الدراسة هو العمل على تحسين الخصائص الميكانيكية قدر المستطاع. وهذا نظرا للنتائج الهزيلة لقياس الصلادة المجهرية للعينات من دون إضافة، قمنا بإضافة أكسيد الفسفور و كربونات الصوديوم وكذا أكسيد الألمين أملين تحسين هذه الخصائص.

ب) دراسة الصلادة المجهرية للعينات ذات نسبة إضافة

نتائج قياس الصلادة المجهرية المحصل عليها للعينات ذات نسب مختلفة للإضافة والتي تتمثل في كل من مركب أكسيد الفسفور (P₂O₅) بنسبة 2.0 % و 5.0 % و كربونات الصوديوم (Na₂CO₃) بنسبة 0.5 % و 1.0 % وأيضا أكسيد الألمين (Al₂O₃) بنسبة 0.5 % و 1.0 % تم تدوينها في الجدول 3-VI

وهذا عند درجات حرارة مختلفة، بينما منحنيات تغير الصلادة المجهريّة بدلالة درجة الحرارة موضحة في الأشكال 21-20-19-VI.

• بالنسبة لإضافة نسب من أكسيد الفسفور (P_2O_5)

إن أول ما نلاحظه بالنسبة لقيم الصلادة المجهريّة هو تزايدها السريع مع زيادة درجة الحرارة أولاً وهذا بالنسبة لجميع العينات ذات تركيز مختلف من الإضافة P_2O_5 . فعلى سبيل المثال ترتفع قيمة الصلادة المجهريّة للعينات ذات نسبة 5.0 % وزنا من P_2O_5 من 6.8 GPa عند درجة الحرارة $1200^\circ C$ إلى 7.4 GPa عند درجة الحرارة $1225^\circ C$ فقط. وكذلك الأمر بالنسبة للعينات ذات نسبة إضافة 2.0 % وابتداء من هذه الدرجة نلاحظ شبه الاستقرار لمنحنى تغير الصلادة المجهريّة للعينات ذات نسبة معينة من الإضافة، الأمر الذي قد يعود إلى نسبة التليد الجيدة للعينات في هذا المجال فنلاحظ مثلاً بالنسبة للعينات ذات نسبة إضافة 2.0 % زيادة جد طفيفة للصلادة المجهريّة من 7.0 GPa إلى 7.1 GPa.

كما يمكن ملاحظة أنه بعد بلوغ قيمة الصلادة المجهريّة الحد الأقصى المسجل خلال هذه الدراسة (7.5 GPa) عند درجة الحرارة $1250^\circ C$ تنخفض الصلادة المجهريّة للعينات ذات التراكيز المختلفة من أكسيد الفسفور مع رفع درجة الحرارة، على خلاف ما نلاحظه في العينات من دون إضافة أين يستمر تزايد الصلادة المجهريّة التي هي عموماً ضعيفة. الأمر الذي يمكن أن يعود لتناسب هذه الأخيرة مع نسبة التليد. ونخلص هنا إلى أن تغير الصلادة المجهريّة خلال هذه الدراسة لدرجات الحرارة يتناسب مع تزايد نسبة التليد وعليه نستنتج التعلق الوثيق للصلادة المجهريّة بنسبة التليد.

ويمكن القول أن تأثير إضافة أكسيد الفسفور لم يقتصر على تحسين نسبة التليد وخفض درجة حرارته، بل تعدى ذلك إلى رفع قيمة الصلادة المجهريّة للعينات بطريقة جد معتبرة. وعليه تحسين الخصائص الميكانيكية للعينات المحضرة.

• بالنسبة لإضافة نسب من كربونات الصوديوم (Na_2CO_3)

نلاحظ من البيان الممثل لتغير الصلادة المجهريّة بدلالة درجة الحرارة ارتفاع الصلادة المجهريّة بشكل سريع مع ارتفاع درجة الحرارة في المجال $1150^\circ C$ إلى $1225^\circ C$ و تصل إلى أقصى قيمة لها عند درجة الحرارة $1250^\circ C$ وهذا بالنسبة لإضافة Na_2CO_3 (الشكل 20-VI)، وعلى سبيل المثال بالنسبة للعيّنة 1% ترتفع الصلادة المجهريّة من 1.8GPa عند الدرجة $1150^\circ C$ إلى 5.3GPa عند الدرجة $1225^\circ C$ لتصل إلى أقصى قيمة مسجلة لها بإضافة كربونات الصوديوم وهي حوالي

6.0GPa عند الدرجة 1250°C و هي أعلى من تلك المسجلة بالنسبة للعينات من دون إضافة بكثير إلا أنها تعد منخفضة نوعا ما بالنسبة لتلك المسجلة عند إضافة أكسيد الفسفور وهذا عند نفس درجة الحرارة. بينما تعود وتتنخفض الصلادة المجهرية للعينات مع ارتفاع درجة الحرارة إلى أن تصل إلى حوالي 4.3GPa عند الدرجة 1275°C بالنسبة للعينات ذات 1% من كربونات الصوديوم. إذن ما يمكن قوله حول تغير الصلادة المجهرية مع درجة الحرارة هو أنها تتبع في سلوكها تغير نسبة التآييد كما كان الحال بالنسبة لسلوك العينات من دون إضافة، مع ملاحظة إزاحة قيم الصلادة المجهرية نحو درجات الحرارة الدنيا بحوالي 100°C.

• بالنسبة لإضافة نسب من أكسيد الألومين (Al_2O_3)

لقد تطرقنا في ما تقدم من دراسة إلى تتبع تغير نسبة تآييد مركب الديوبسايد بدلالة كل من درجة الحرارة و إضافة نسب 0.5% و 1.0% من أكسيد الألومين، أين أيقنا أن هذه الإضافة تسبب صعوبة تآييد مركب الديوبسايد. و هو السبب أيضا حسب اعتقادنا في تدني نتائج الصلادة المجهرية لعينات الديوبسايد المحضرة عند درجات الحرارة المختلفة ليس إلا بالنسبة للعينات ذات نسب من الإضافات الأخرى المدروسة، بل أيضا بالنسبة للعينات من دون إضافة الضعيفة أصلا (الشكل VI-21). وبالرغم من هذا يبقى التناسب الطردي للصلادة المجهرية مع درجة الحرارة قائما حيث ارتفعت الصلادة المجهرية سريعا مع ارتفاع درجة الحرارة في المجال 1200°C إلى 1250°C لتصل أقصى قيمة لها بالنسبة لهذه الإضافة عند درجة الحرارة 1250°C وهذا بالنسبة للعينة 0.5% إذ ارتفعت الصلادة المجهرية من 1.4GPa عند الدرجة 1150°C إلى 4.8GPa عند الدرجة 1250°C لتصل إلى أقصى قيمة وهي حوالي 4.9GPa عند الدرجة 1275°C و هي أدنى من تلك المسجلة بالنسبة لنظيراتها من العينات ذوات الإضافة بكثير إلا أنها تعد مماثلة نوعا ما بالنسبة لتلك المسجلة بالنسبة للعينات من دون إضافة.

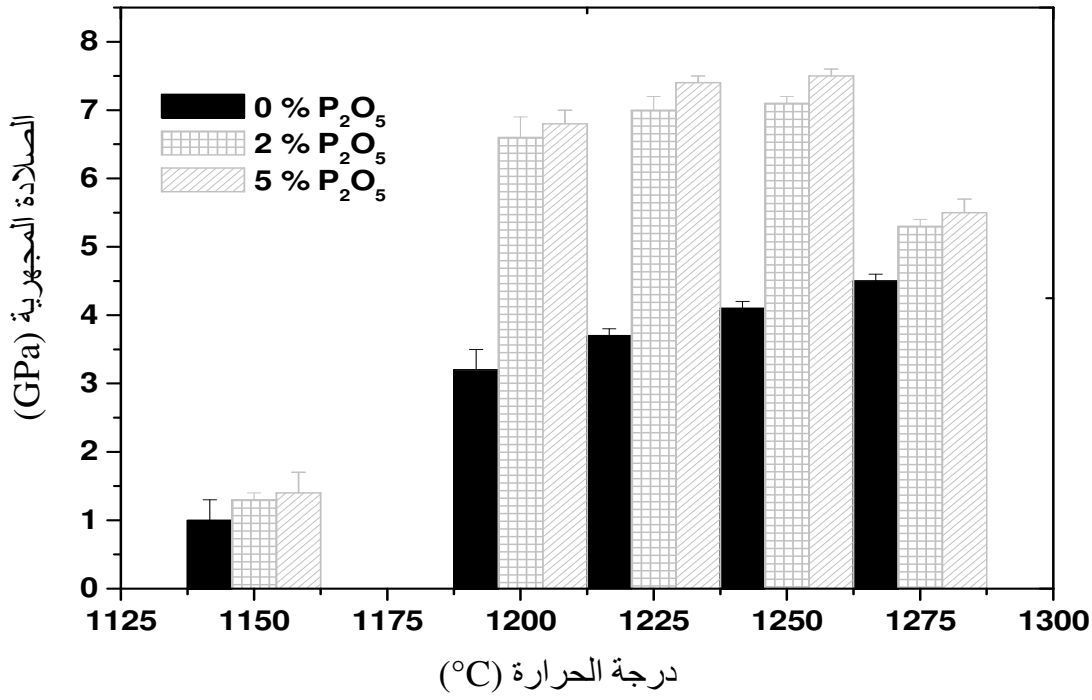
ج) تأثير الإضافة في الصلادة المجهرية لعينات الديوبسايد

لدراسة تأثير إضافة كل من أكسيد الفسفور بنسبة 2.0% و 5.0% و كربونات الصوديوم بنسبة 0.5% و 1.0% وأيضا بنفس النسب من أكسيد الأليمين (Al_2O_3) قمنا برسم منحنى تغير الصلادة المجهرية بدلالة تغير نسبة الإضافة فكانت المنحنيات المبينة في الشكل VI-22 بصورة واضحة تأثير إضافة أكسيد الفسفور في الصلادة المجهرية للعينات المحضرة عند مختلف درجات الحرارة (1200°C و 1250°C و 1275°C).

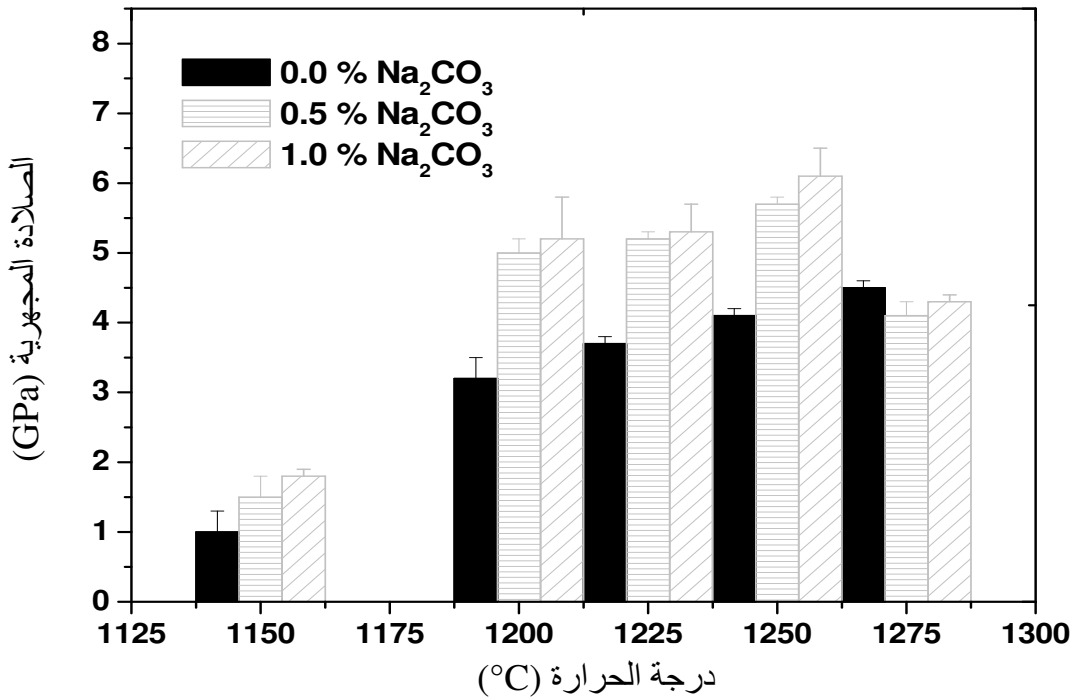
إن النتائج المحصل عليها للصلادة المجهرية للعينات من دون إضافة والتي بلغت 4.7 GPa بالنسبة للعينات الملبدة عند درجة الحرارة 1300°C تعد مقبولة نسبياً مقارنة مع الصلادة المجهرية للديوبسايد حسب الدراسة المرجعية والتي تقدر بحوالي 5.5 GPa، كما أنها تعد نتيجة جد مقبولة إذا ما قورنت بالمادة الحيوية الأكثر استخداماً HA (0.61GPa) [108]، بينما فاقت النتائج المسجلة للصلادة المجهرية للعينات ذات نسب مختلفة من إضافة أكسيد الفسفور بحوالي 2% و 5% و كربونات الصوديوم بنسبة 0.5% و 1.0% قيم الصلادة المجهرية للديوبسايد المرجعي لتبلغ أقصى قيم تجريبية لها وهي حوالي 6.0GPa بإضافة 1.0% وزناً من كربونات الصوديوم و حوالي 7.5GPa بالنسبة للعينات ذات نسبة إضافة 5.0% من P_2O_5 وهذا عند درجة الحرارة 1250°C فقط.

إن ما يمكن استخلاصه من خلال دراسة تأثير كل من درجة الحرارة وتركيز الإضافة المختلفة في الصلادة المجهرية هو التعلق الكبير لتغير الصلادة بتغير كثافة التليد مع بعض الاستثناءات البسيطة بالنسبة لإضافة كربونات الصوديوم أين لم تتوافق (نوعاً ما) نتائج نسبة التليد مع النتائج المسجلة بالنسبة للصلادة المجهرية. كما أن إضافة كل من أكسيد الفسفور وكربونات الصوديوم لعينات الديوبسايد قد ساهم بصفة جيدة في تحسين نتائج الصلادة المجهرية للعينات المدروسة بينما أدت إضافة نسب من أكسيد الألمين إلى تدهورها.

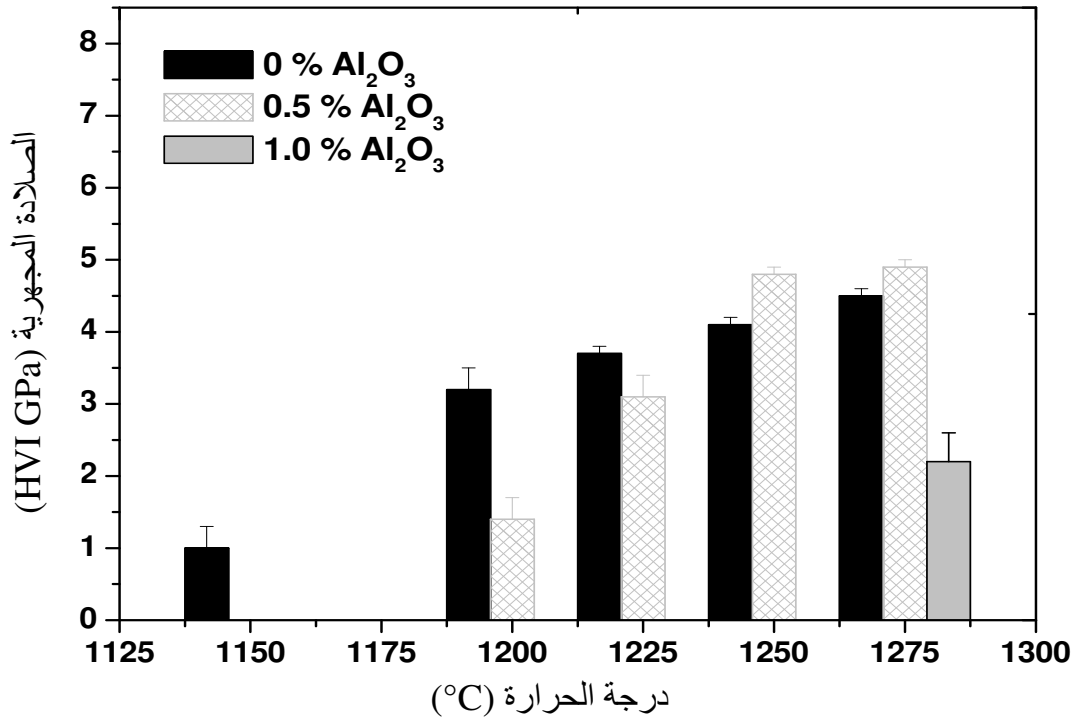
كما نعلم من الدراسة المرجعية أن أهم ما يعيق إقحام المواد الخزفية الفعالة في عملية الزراعة داخل الجسم هو الخصائص الميكانيكية الرديئة لها. الأمر الذي نعتقد أنه يجعل التحسن الذي سجلناه في الصلادة المجهرية لمركب الديوبسايد بإضافة نسب ضئيلة من أكسيد الفسفور أو كربونات الصوديوم نتيجة جيدة في إطار تحسين الخصائص الميكانيكية للمادة الخزفية الفعالة المدروسة ألا وهي مركب الديوبسايد.



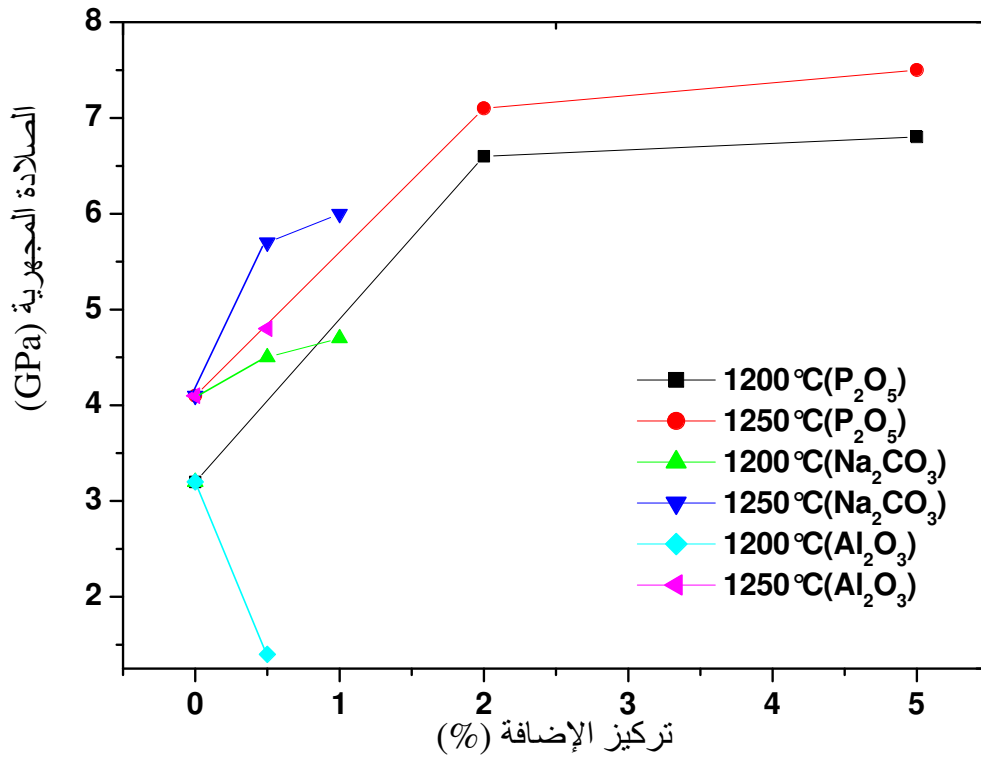
الشكل 19-VI تغير الصلادة المجهرية بدلالة تغير درجة الحرارة لعينات الديوبسايد ذات نسب مختلفة من أكسيد الفسفور P₂O₅



الشكل 20-VI تغير الصلادة المجهرية بدلالة تغير درجة الحرارة لعينات الديوبسايد ذات نسب مختلفة من كربونات الصوديوم Na₂CO₃



الشكل VI-21 تغير الصلادة المجهرية بدلالة تغير درجة الحرارة لعينات الديوبسايد بإضافة نسب من أكسيد الألومين (Al₂O₃).



الشكل VI-22 تغير الصلادة المجهرية بدلالة تركيز الإضافة المختلفة لعينات الديوبسايد عند درجتَي الحرارة 1200°C و 1250°C.

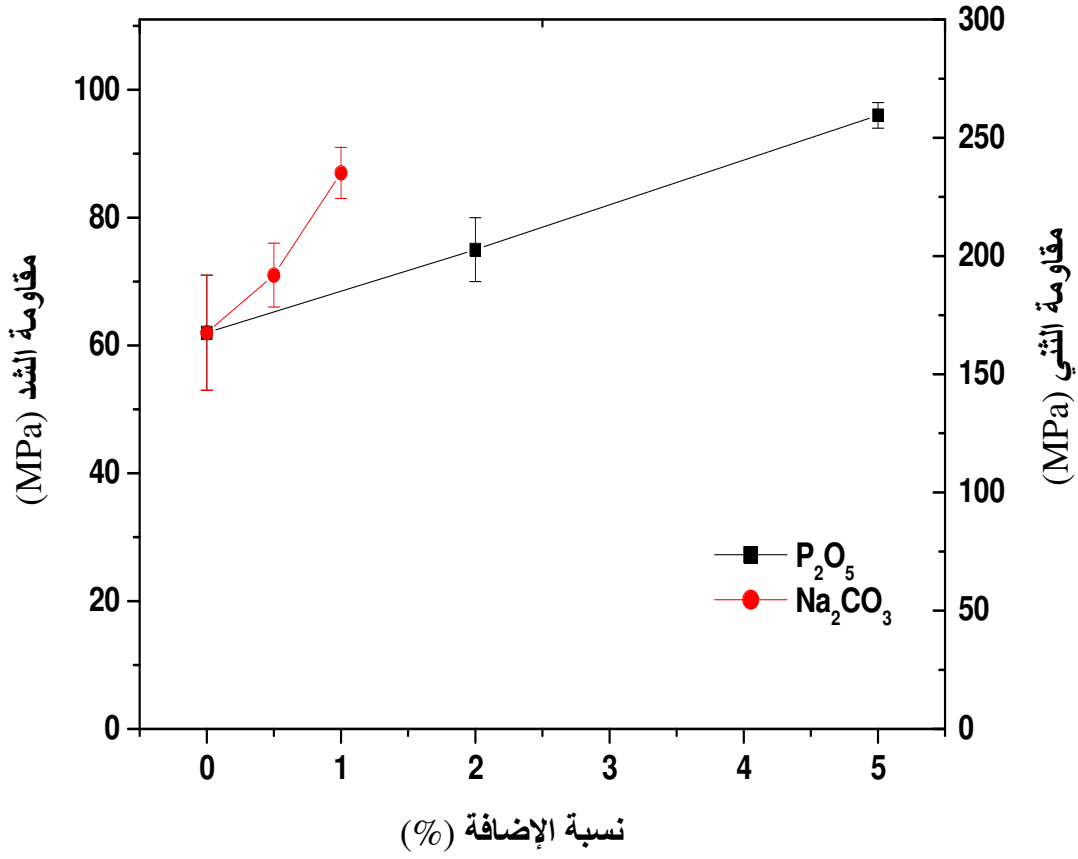
2.1 مقاومة الشد

قمنا في هذه الفقرة بدراسة تغير مقاومة الشد لبعض عينات الديوبسايد المحضرة وفق تغير عدد من الإضافات وذلك بتعريض العينة قطريا إلى الضغط وذلك بواسطة ضاغطة هيدروستاتيكية حتى يتم التشدخ في العينة، و من خلال العلاقة المذكورة في الفصل السابق (الفصل الخامس) تم حساب مقاومة الشد ولتفادي الأخطاء التجريبية استعملنا ثلاث عينات محضرة في نفس الشروط.

قمنا بدراسة تغير مقاومة الشد بدلالة تغير نسبة إضافة أكسيد الفسفور (2% و 5%) و كربونات الصوديوم (0.5% و 1.0%) وذلك عند درجة الحرارة 1250°C التي تعتبر الأحسن في مجال درجات حرارة التلييد المدروسة. فحصلنا على النتائج التي قمنا بتمثيلها من خلال المنحنيات الممثلة في الشكل VI-23.

نلاحظ من خلال الشكل VI-23 الممثل لتغير مقاومة الشد بالنسبة للعينات ذات نسبة إضافة مختلفة والمحضرة عند درجة الحرارة 1250°C أن مقاومة الشد تزداد مع زيادة تركيز الإضافة بنفس الشكل تقريبا الذي ترتفع به نسبة التلييد مع الإضافة. حيث ترتفع مقاومة الشد من 62 MPa بالنسبة للعينات من دون إضافة لتصل إلى حوالي 75 MPa بالنسبة للعينات ذات نسبة 2.0% وزنا من أكسيد الفسفور وإلى حوالي 71 MPa بالنسبة للعينات ذات نسبة 0.5% وزنا من كربونات الصوديوم، ثم ترتفع بالنسبة لهذه الأخيرة (كربونات الصوديوم) إلى حوالي 87 MPa بالنسبة للعينات ذات نسبة 1.0% وزنا، لتصل مقاومة الشد إلى أقصى قيمة لها (96 MPa) وهذا بالنسبة للعينات ذات نسبة إضافة 5.0% من أكسيد الفسفور.

وهذا كما هو الحال بالنسبة لتغير نسبة التلييد وكذا الصلادة المجهرية مع تركيز الإضافة حيث ترتفع كل منهما (نسبة التلييد و الصلادة المجهرية) مع زيادة تركيز الإضافة بنوعيتها.



الشكل VI-23 تغير مقاومة الشد بدلالة تركيز الإضافة للعينات المحضرة عند درجة الحرارة $1250^{\circ}C$.

2. دراسة الخصائص الميكانيكية لمركب الديوبسايد المحضر بموجات الميكرو (MS)

كما كان عليه الحال بالنسبة لدراسة الخصائص الميكانيكية لمركب الديوبسايد المحضر بتقنية التليبد التقليدية، قمنا أولاً بدراسة الصلادة المجهرية لمركب الديوبسايد المحضر بتقنية موجات الميكرو من ثم تطرقنا لدراسة مقاومة الشد له.

1.2. الصلادة المجهرية

قمنا بدراسة الصلادة المجهرية للعينات الملبدة بتقنية التليبد بموجات الميكرو عند درجات حرارة مختلفة وذات تراكيز مختلفة من P_2O_5 (0% و 2% و 5%) وهذا باستعمال اختبار فيكارس وبتطبيق كتلة 700 g [107]. فكانت النتائج المدونة في الجدول 4-VI والممثلة في الشكلين 25-24-VI لمنحنى تغير الصلادة المجهرية بدلالة درجة الحرارة وتركيز إضافة P_2O_5 على التوالي.

الجدول 4-VI نتائج دراسة تغير الصلادة المجهرية (GPa) لعينات الديوبسايد الملبدة في فرن موجات الميكرو بدلالة درجة الحرارة وتركيز إضافة أكسيد الفسفور (P_2O_5)

درجة الحرارة (°C)							تركيز P_2O_5 (% وزناً)
1125	1100	1075	1050	1025	1000	0.0	
± 4.6	± 3.3	± 2.3	± 2.0	± 1.9		0.1	
0.1	0.1	0.2	0.4	0.1			
		± 7.1	± 6.5	± 6.5	± 6.0	2.0	
		0.2	0.3	0.2	0.3		
		± 7,4	± 6,9	± 6,8	± 6,7	5.0	
		0.1	0.2	0.3	0.1		

(أ) تأثير درجة الحرارة

نلاحظ من المنحنى الممثل لتغير الصلادة المجهرية بدلالة درجة حرارة التليبد في فرن موجات الميكرو (الشكل 24-VI) ارتفاع الصلادة المجهرية بشكل سريع مع ارتفاع درجة الحرارة في المجال 1075°C إلى 1125°C حيث تصل إلى أقصى قيمة لها عند هذه الدرجة (1125°C)

بالنسبة للعينات من دون إضافة والمقدرة بحوالي 4.6 GPa. أما بالنسبة للعينات 2% وزنا من أكسيد الفسفور فارتفع الصلادة المجهرية من 6 GPa عند درجة الحرارة 1000°C إلى 6.5GPa عند الدرجة 1025°C لتثبت عند هذا الحد وصولاً إلى درجة الحرارة 1050°C لتصل أقصى قيمة لها عند درجة الحرارة 1075°C والمقدرة بحوالي 7.1GPa.

هذا من جهة ومن جهة أخرى فقد حصلنا على قيم جد جيدة للصلادة المجهرية 7.4GPa بالنسبة للعينات ذات نسب 5% وزنا من P₂O₅ والمليدة بموجات الميكرو (MS) عند درجة الحرارة 1075°C فقط و لمدة 15 دقيقة مع العلم أنها قدرت للعينات من دون إضافة بحوالي 4.6 GPa في أحسن قياس لها وهذا عند درجة الحرارة 1125°C، بينما لم تتجاوز 4.1GPa بالنسبة للعينات المليدة بتقنية التلييد التقليدية (CS) عند الدرجة 1250°C لمدة ساعتين، وهذا ما هو مبين في الشكل VI-25.

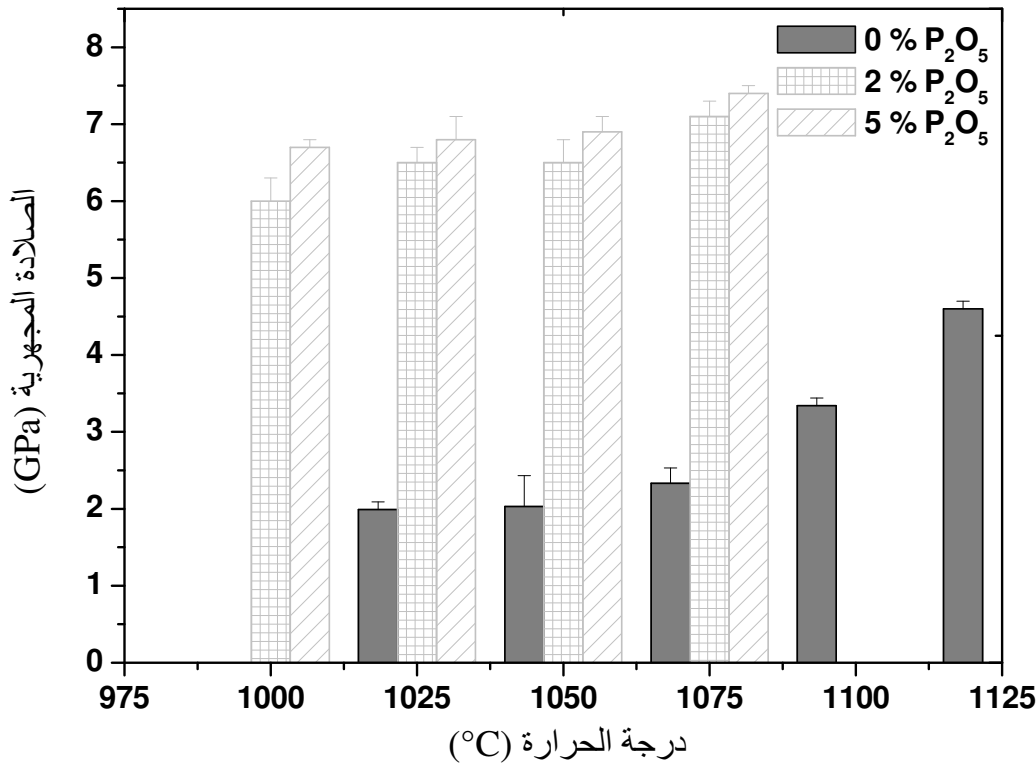
إذا ما يمكن قوله حول تغير الصلادة المجهرية مع تغير درجة الحرارة و كذا مقارنة النتائج بتلك الخاصة بتقنية التلييد التقليدية هو أن تغير الصلادة يتبع في سلوكه تغير نسبة التلييد بدلالة درجة الحرارة. كما تأتي كل هذه النتائج الجيدة لقياس الصلادة المجهرية لتتوج نجاح عملية تلييد مركب الديوبسايد المحضر بتقنية موجات الميكرو (MS).

(ب) تأثير إضافة P₂O₅ في الصلادة المجهرية

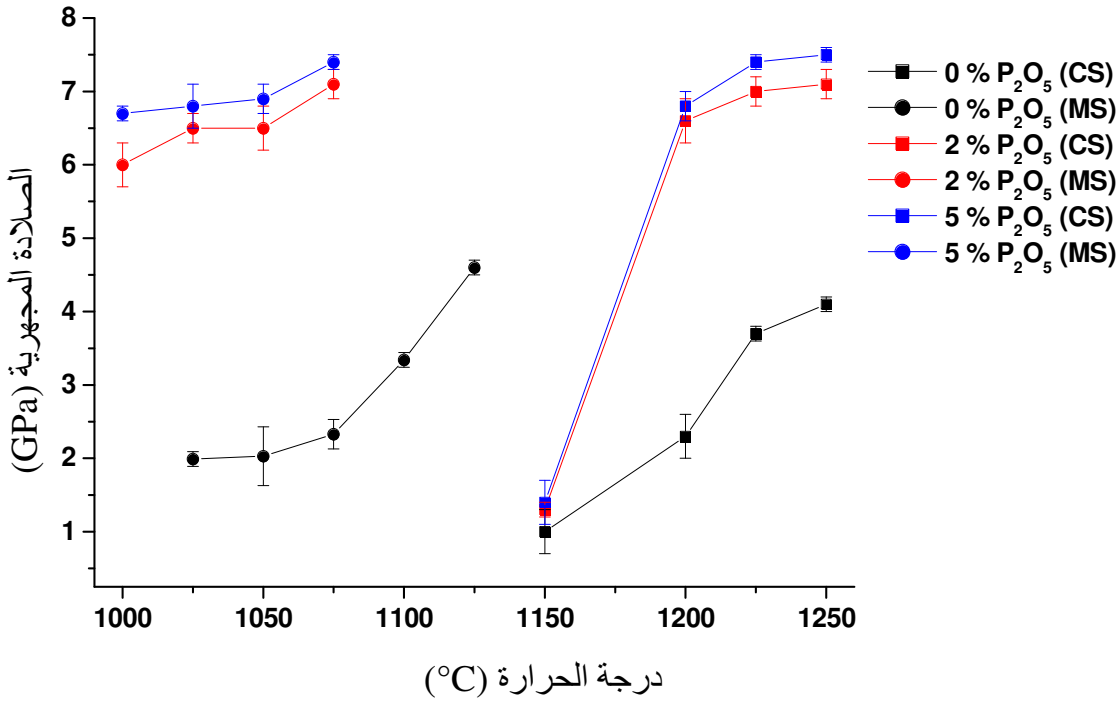
لدراسة تأثير إضافة أكسيد الفسفور في الصلادة المجهرية للعينات المليدة بموجات الميكرو، قمنا برسم منحنيات تغير الصلادة المجهرية بدلالة تغير تركيز الإضافة P₂O₅ وهذا بالنسبة لدرجات الحرارة المختلفة (1025°C و 1050°C و 1075°C) والموضحة في الشكل VI-26. إن ما نلاحظه من خلال هذه المنحنيات هو ارتفاع الصلادة المجهرية مع زيادة تركيز إضافة أكسيد الفسفور وهذا بالنسبة لمختلف درجات الحرارة المدروسة، وعلى سبيل المثال انتقلت الصلادة المجهرية من 2.0 GPa بالنسبة للعينات من دون إضافة وعند درجة الحرارة 1050°C إلى حوالي 6.5GPa بالنسبة للعينات ذات تركيز 2% وزنا فقط من أكسيد الفسفور، من ثم بلغت 6.5GPa بالنسبة للعينات ذات تركيز 5% وزنا فقط من أكسيد الفسفور وهذا عند نفس درجة الحرارة (1050°C).

من خلال دراستنا لتأثير كل من درجة حرارة التلييد بموجات الميكرو و تركيز P₂O₅ في الصلادة المجهرية لمركب الديوبسايد المحضر بموجات الميكرو، نستخلص أولاً نجاح عملية التلييد بموجات الميكرو لعينات الديوبسايد المختلفة من دون إضافة وبإضافة نسب ضئيلة من P₂O₅ عند درجات

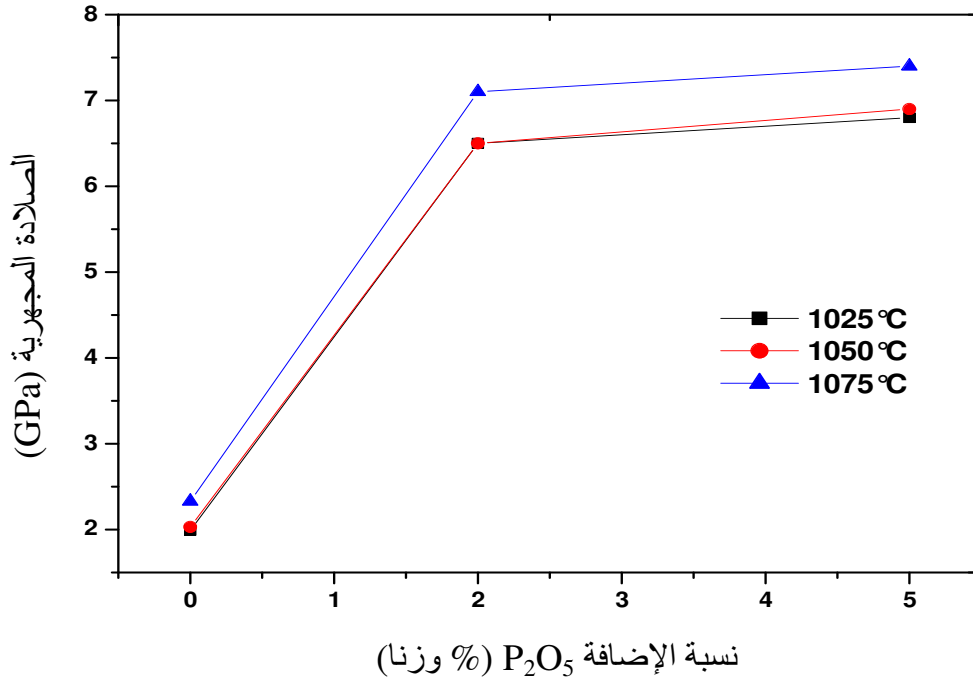
حرارة منخفضة نسبيا (1075°C و 1125°C)، محققة قيم صلادة مجهرية جد جيدة (7.4GPa) بإضافة 5% من P_2O_5 وهذا مقارنة مع الدراسة المرجعية التي تؤكد أن الصلادة المجهرية لمركب الديوبسايد تقدر بحوالي 5.5GPa وهذا عند درجات حرارة أكبر بكثير، هذا من جهة ومن جهة أخرى وجدنا أن الصلادة المجهرية تتعلق بشكل كبير بنسبة التليد للعينات، فكلما كانت العينات ذات تليد جيد كلما تميزت بصلادة أكثر فأكثر، كما نسجل الدور الكبير لإضافة نسب ضئيلة من أكسيد الفسفور في رفع الصلادة المجهرية.



الشكل VI-24 الصلادة المجهرية بدلالة تغير درجة الحرارة لعينات الديوبسايد ذات نسب مختلفة من أكسيد الفسفور P_2O_5 والملبدة بموجات الميكرو (MS).



الشكل 25-VI مقارنة تغير الصلادة المجهرية ما بين طريقة التليد التقليدية (CS) و بموجات الميكرو (MS).



الشكل 26-VI تغير الصلادة المجهرية بدلالة تغير نسبة إضافة P₂O₅ وزنا لعينات ملبدة عند درجات حرارة مختلفة بموجات الميكرو (MS) ولمدة 15 دقيقة.

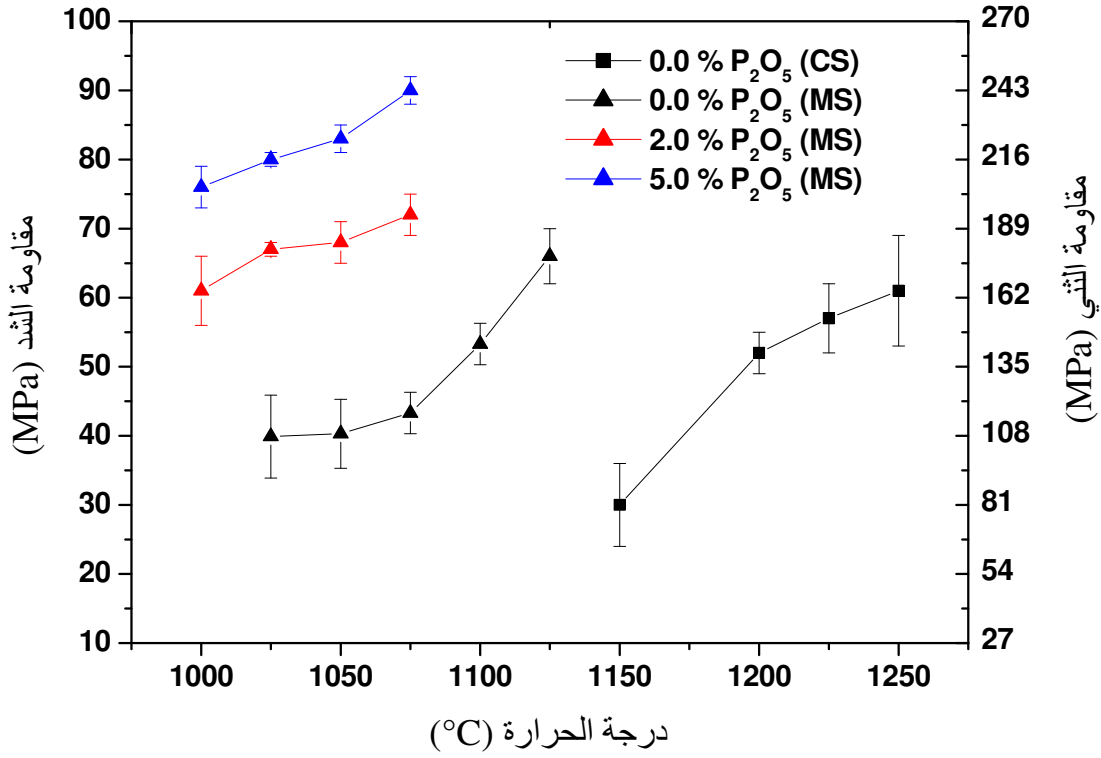
2.2. مقاومة الشد

لدراسة مقاومة الشد بالنسبة للعينات الملبدة بتقنية موجات الميكرو و المحضرة عند درجات حرارة مختلفة وذات نسب مختلفة من مركب P_2O_5 نقوم بتطبيق قوة شد قطرية و من خلال العلاقة المذكورة في الفصل الرابع من هذا البحث قمنا بحساب مقاومة الشد. والنتائج المحصل عليها تم تدوينها في الجدول 5-VI بينما المنحنيات المبينة لتغير مقاومة الشد للعينات الملبدة بموجات الميكرو والطريقة الكلاسيكية مع تغير درجة الحرارة موضحة في الشكل 27-VI.

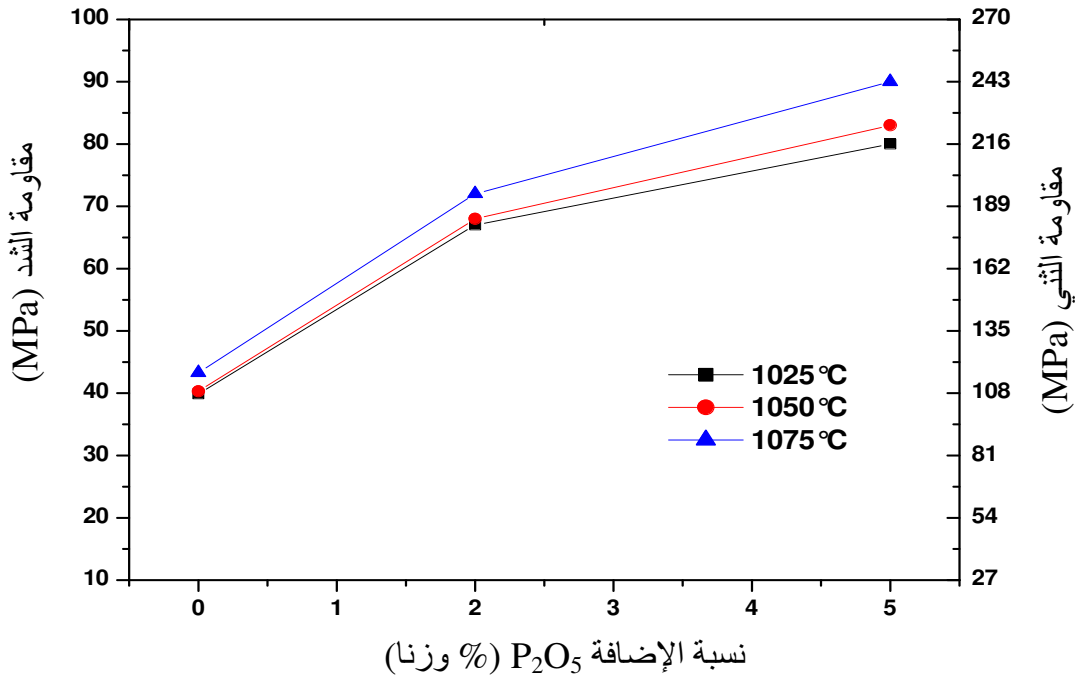
الجدول 5-VI نتائج دراسة تغير مقاومة الشد (MPa) لعينات الديوبسايد الملبدة في فرن موجات الميكرو بدلالة درجة الحرارة وتركيز إضافة P_2O_5

درجة الحرارة (°C)						
1125	1100	1075	1050	1025	1000	
66	53,3	43,3	40,3	39,9		0.0
4±	3±	3±	5±	6±		P ₂ O ₅ تركيز (% وزنا)
		72	68	67	61	2.0
		3±	3±	1±	5±	
		90	83	80	76	5.0
		2±	2±	1±	3±	

من الجدول أعلاه ومنحنى تغير مقاومة الشد بدلالة درجة حرارة التليد للعينات بالطريقة التقليدية وبمنظومة موجات الميكرو (الشكل 27-VI)، نلاحظ أن مقاومة الشد للعينات المحضرة بالطريقة الأخيرة مرتفعة بشكل واضح، حيث تفوق 66MPa بالنسبة للعينات من دون إضافة والملبدة عند درجة الحرارة 1125°C، متجاوزة نتيجة نظيرتها الملبدة وفق تقنية التليد التقليدية عند درجة الحرارة 1250°C والمقدرة بحوالي 61MPa. هذا في ما يتعلق بالعينات من دون إضافة أما بالنسبة للعينات الملبدة بموجات الميكرو و بإضافة نسب محددة من أكسيد الفسفور نجد أن مقاومة الشد ترتفع بالنسبة لها بزيادة كل من درجة الحرارة و نسبة الإضافة. فمقاومة الشد أحسن بالنسبة لكل العينات الملبدة عند درجة الحرارة 1075°C منها للعينات الملبدة عند 1050°C لتصل إلى أقصى قيمة لها خلال هذه الدراسة بالنسبة للعينات ذات نسبة 5% من P_2O_5 و الملبدة بموجات الميكرو عند درجة الحرارة 1075°C وهذا لمدة 15 دقيقة (الشكل 28-VI).



الشكل 27-VI مقارنة تغير مقاومة الشد ما بين طريقة التليد التقليدية (CS) و بموجات الميكرو (MS).



الشكل 28-VI تغير مقاومة الشد بدلالة تغير نسبة إضافة P₂O₅ وزنا لعينات ملبدة عند درجات حرارة مختلفة بموجات الميكرو (MS) ولمدة 15 دقيقة.

أخيرا ما يمكن استخلاصه من خلال دراستنا لمقاومة الشد، أنها تتعلق بشكل كبير بتغير كل من كثافة التليد و أيضا نسب الإضافة من أكسيد الفسفور. كما نستخلص الدور الكبير للتليد بموجات الميكرو في تحسين مقاومة الشد للعينات المحضرة عند درجات حرارة منخفضة وخلال أزمنة قصيرة هذا على غرار التحسن الذي سجلناه باستخدام هذه التقنية بالنسبة لكل من نسبة التليد والصلادة المجهرية.

2.2.VI دراسة مقاومة التآكل الكيميائي لمركب الديوبسايد المحضر (تأثير حمض اللبن و السائل الملحي الفسيولوجي)

لمعرفة تأثير كل من حمض اللبن والسائل الفسيولوجي في كتلة العينات من دون إضافة وكذلك ذات نسب مختلفة من الإضافة، قمنا عموما بغمس مجموعة من العينات المحضرة عند درجات الحرارة 1300°C و 1250°C و 1225°C في كميات محددة من حمض اللبن والسائل الفسيولوجي وذلك عند درجة حرارة ثابتة 37°C وفي وسط مزود باهتزاز بسيط.

1. تأثير زمن الغمس في نسبة الفقدان في الكتلة لعينة من دون إضافة

النتائج المحصل عليها بالنسبة للعينات الملبدة عند درجة الحرارة 1300°C و المغموسة لفترات زمنية مختلفة مدونة في الجدول 6-VI وممثلة في الشكل 29-VI .

الجدول 6-VI نتائج دراسة تغير نسبة الفقدان في الكتلة بدلالة تغير زمن الغمس في كل من حمض اللبن والسائل الملحي الفسيولوجي للعينات الملبدة عند الدرجة 1300°C .

7	3	2	1	الزمن (يوم)	
± 2.53	± 0.46	± 0.24	± 0.16	حمض اللبن	نسبة الفقدان في
0.06	0.01	0.03	0.03		
					الكتلة (%)
± 1.35	± 0.27	± 0.13	± 0.02	المحلول الملحي	
0.02	0.04	0.01	0.01	الفسيولوجي	

نلاحظ من خلال النتائج المدونة أعلاه والممثلة في الشكل VI-29 أن نسبة فقدان الكتلة للعينات المغموسة تتناسب طردياً مع الزمن، فمثلاً تقدر نسبة فقدان الكتلة للعينات الملبدة عند درجة الحرارة 1300°C ومغموسة في حمض اللبن لمدة 48 ساعة بحوالي 0.24 % ثم ترتفع نسبة فقدان الكتلة بزيادة مدة غمس العينات وذلك لمدة ثلاث أيام إلى حوالي 0.46 %، أما بالنسبة للعينات المغموسة لمدة سبع أيام فتقدر نسبة فقدان الكتلة بحوالي 2.53 %.

من خلال الدراسة المرجعية المبينة في الفصل الثالث أن نسبة فقدان الكتلة للديوبسايد المدروس من طرف نونامي والمحضر عند درجة الحرارة 1300°C لمدة ساعتين أيضاً تقدر بحوالي 2.8 % وهذا بالنسبة للعينات المغموسة لمدة 48 ساعة، تعتبر هذه النسبة لفقدان الكتلة (2.8 %) جد مرتفعة مقارنة بما تم تحقيقه من خلال هذه الدراسة حيث حصلنا على نسبة فقدان الكتلة تقدر بحوالي 0.24 % وذلك لنفس مدة الغمس المدروسة (48 ساعة). وبتمديد مدة الغمس للعينات المدروسة لمدة 7 أيام حصلنا على نسبة فقدان الكتلة تقدر بحوالي 2.35 % وتعتبر هذه الأخير نتيجة جد جيدة مقارنة مع الدراسة المرجعية.

وعلى غرار النتائج المسجلة بالنسبة للغمس في حمض اللبن لاحظنا أيضاً تزايد نسبة فقدان الكتلة للعينات المغموسة في السائل الفسيولوجي مع زمن الغمس. و لكن بأقل حدة عما كان عليه الفقد بالنسبة لنظيراتها المغموسة في حمض اللبن، مثلاً قدرت نسبة فقدان الكتلة للعينات الملبدة عند درجة الحرارة 1300°C ومغموسة في المحلول الملحي الفسيولوجي لمدة 24 ساعة بحوالي 0.02 % من ثم ارتفعت نسبة فقدان الكتلة بزيادة مدة غمس العينات وذلك لمدة ثلاث أيام إلى حوالي 0.27 % . أما بالنسبة للعينات المغموسة لمدة سبع أيام فقدرت نسبة فقدان الكتلة بحوالي 1.35 %.

إن ارتفاع نسبة فقدان الكتلة مع الزمن يعد أمراً طبيعياً جداً وذلك لتآكل المادة تحت تأثير حمض اللبن أو المحلول الملحي الفسيولوجي. كما أن النسبة الجد ضعيفة (نسبة فقدان الكتلة خلال 48 ساعة) المحققة خلال الدراسة السابقة لفقدان الكتلة للعينات من دون إضافة قد تعود إلى نجاعة طريقة التحضير المتبعة.

2. دراسة تأثير نسبة إضافة أكسيد الفسفور في نسبة فقدان الكتلة

تطرقنا في ما تقدم من دراسة لتأثير إضافة أكسيد الفسفور في نسبة ودرجة حرارة التليد للعينات المدروسة. أين استنتجنا إزاحة درجة حرارة التليد للعينات بحوالي 75°C . كما تبين من خلال دراسة تأثير نسبة إضافة P_2O_5 في الصلادة المجهريّة التحسن الجد جيد للخصائص الميكانيكية للعينات المحضرة. على هذا الأساس قمنا بدراسة تأثير كل من حمض اللبن و المحلول الملحي الفسيولوجي في العينات ذات نسبة إضافة 2 و 5 % من أكسيد الفسفور عند درجتي الحرارة 1225°C و 1250°C .

قمنا بالإضافة إلى دراسة تأثير مدة الغمس في نسبة فقدان الكتلة في عينات الديوبسايد من دون إضافة بدراسة تأثير إضافة نسب معينة من أكسيد الفسفور على نسبة فقدان الكتلة لعينات الديوبسايد ذات نسب إضافة مختلفة. لكن هذه المرة قمنا بغمس العينات المدروسة لفترة زمنية محددة (48 ساعة). ويلخص الجدول 7-VI النتائج المسجلة لفقدان في الكتلة بدلالة تغير نسبة الإضافة لعينات محضرة عند درجة الحرارة 1225°C و 1250°C عند غمسها لمدة يومين في حمض اللبن والمحلل الملحي الفسيولوجي.

الجدول 7-VI تغير نسبة الفقدان في الكتلة بدلالة تغير نسبة الإضافة لعينات محضرة عند درجة الحرارة 1225°C و 1250°C عند غمسها لمدة يومين في حمض اللبن والمحلل الملحي الفسيولوجي.

نسبة الإضافة (%)			5	2	0
نسبة الفقدان في الكتلة (%)	حمض اللبن	1225°C	$0.21 \pm$	$0.41 \pm$	$1.14 \pm$
			0.02	0.09	0.06
	السائل	1250°C	$0.19 \pm$	$0.20 \pm$	$1.12 \pm$
			0.01	0.02	0.06
الفسيولوجي		1225°C	$0.02 \pm$	$0.17 \pm$	$0.75 \pm$
			0.01	0.01	0.03
		1250°C	$0.01 \pm$	$0.11 \pm$	$0.35 \pm$
			0.00	0.01	0.02

نلاحظ من خلال النتائج المدونة في الجدول 7-VI والموضحة في الشكل 30-VI الذي يبين تغير نسبة الفقدان في الكتلة بدلالة تغير تركيز الإضافة P_2O_5 لعينات معالجة عند الدرجة 1225°C و 1250°C ومغموسة في حمض اللبن والمحلل الملحي الفسيولوجي وكذلك الشكل 31-VI الشكل 32-VI المبين لتغير نسبة الفقدان في الكتلة بدلالة درجة حرارة التليد لعينات ذات نسب مختلفة من P_2O_5 والمغموسة لمدة 48 ساعة في حمض اللبن و المحلول الملحي الفسيولوجي على التوالي، حيث نلاحظ تأثير إضافة نسبة من أكسيد الفسفور في خفض نسبة فقدان الكتلة للعينات المدروسة. على سبيل المثال تتراجع نسبة فقدان الكتلة

للعينات الملبدة عند درجة الحرارة 1225°C من 1.14 % بالنسبة للعينات من دون إضافة إلى 0.41 % بالنسبة للعينات ذات نسبة إضافة 2.0 % أي بتراجع في نسبة الفقد يقدر بحوالي 0.7 %، وكذلك بالنسبة للعينات الملبدة عند درجة الحرارة 1250°C تناقصت نسبة الفقد في الكتلة من 1.12 % بالنسبة للعينات من دون إضافة إلى 0.20 % بالنسبة للعينات ذات نسبة إضافة 2.0 % أي بحوالي 0.9 % من التراجع في نسبة الفقد في الكتلة مع حمض اللبن.

كما نسجل الدور الكبير لإضافة نسب ضئيلة من مركب P_2O_5 في خفض نسبة الفقدان في الكتلة لمركب الديوبسايد مع المحلول الملحي الفسيولوجي، فقد انخفضت من 0.35 % للعينات من دون إضافة إلى حوالي 0.01 % بإضافة 5.0 % وزنا من P_2O_5 .

كما أن ما يمكن قوله حول تأثير إضافة أكسيد الفسفور في نسبة الفقدان في الكتلة لعينات الديوبسايد هو الدور الكبير للإضافة في خفض نسبة الفقدان في الكتلة وصولاً إلى نسبة 0.19 % فقط في حمض اللبن و 0.01 % في المحلول الملحي الفسيولوجي بالنسبة للعينات ذات نسبة إضافة 5 % وزنا من P_2O_5 وهذا عند درجة حرارة التلييد 1250°C .

3. دراسة تأثير الإضافات المختلفة في نسبة الفقدان في الكتلة مع المحلول الملحي الفسيولوجي

لمعرفة مدى تأثير الإضافات المختلفة على نسبة الفقدان في الكتلة لمركب الديوبسايد المحضر. قمنا بدراسة تأثير مدة الغمس في المحلول الملحي الفسيولوجي على نسبة الفقدان في الكتلة في عينات الديوبسايد من دون إضافة و بإضافة نسبة 5.0 % وزنا من أكسيد الفسفور (P_2O_5) و 1.0 % وزنا من كربونات الصوديوم (Na_2CO_3) و نفس النسبة من أكسيد الألمين (Al_2O_3)، حيث قمنا بغمس العينات المدروسة لفترات زمنية محددة (2 و 7 و 15 يوماً). لهذا الغرض قمنا بغمس العينات المدروسة لفترات زمنية متباعدة تقدر بيومين و 7 أيام وأخيراً 15 يوماً وهذا طبعا في المحلول الملحي الفسيولوجي وعند درجة حرارة ثابتة 37°C و في وسط مزود بيهتزاز بسيط. فكانت النتائج الموضحة في الجدول 8-VI والمنحنيات المبينة في الشكل 33-VI.

الجدول 8-VI نتائج تأثير الإضافة في نسبة فقدان في الكتلة (%) لعينات معالجة عند الدرجة 1250°C بدلالة زمن الغمس

نوعها	نسبة الإضافة (%)	0	5.0	1.0	0.5
		(P ₂ O ₅)	(Na ₂ CO ₃)	(Al ₂ O ₃)	
زمن الغمس	2	0.35±	0.01±	0.06±	1.33±
(يوم)	7	0.02	0.00	0.01	0.01
	15	1.4±	0.15±	0.26±	2.8±
		0.01	0.01	0.01	0.02
		2.9±	0.38±	0.48±	3.5±
		0.01	0.01	0.02	0.05

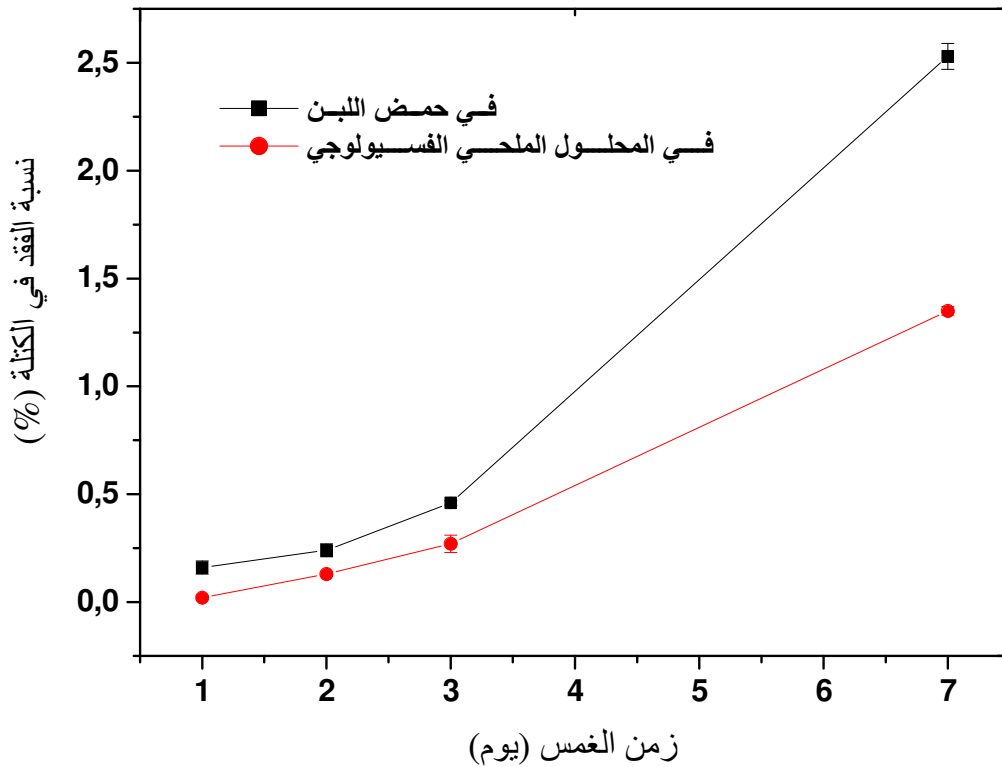
نلاحظ من المنحنى الممثل لتغير فقدان في الكتلة بدلالة زمن الغمس في المحلول الملحي الفسيولوجي ارتفاع نسبة الفقد في الكتلة مع زيادة زمن الغمس وهذا بالنسبة لكل من عينات الديوبسايد من دون إضافة و كذا لمختلف أنواع الإضافة المدروسة.

كما نلاحظ من الجدول أعلاه والمنحنى الممثل لتغير فقدان في الكتلة بدلالة زمن الغمس (الشكل 33-VI) هو تناقص نسبة فقدان في الكتلة بشكل كبير للعينات بإضافة نسبة 5.0% وزنا من أكسيد الفسفور (P₂O₅) و 1.0% وزنا من كربونات الصوديوم (Na₂CO₃) عن نظيراتها من دون إضافة و هذا بالنسب لكل أزمنة الغمس. فعلى سبيل المثال بالنسبة للعينة من دون إضافة كانت نسبة الفقد في الكتلة لها عند الغمس لمدة 7 أيام في المحلول الملحي الفسيولوجي 1.4% بينما لم تتجاوز نسبة 0.15% و 0.26% للعينات بإضافة نسبة 5.0% وزنا من أكسيد الفسفور (P₂O₅) و 1.0% وزنا من كربونات الصوديوم (Na₂CO₃) على التوالي وهذا تحت نفس شروط الغمس. هذا بالنسبة لإضافة كل من أكسيد الفسفور (P₂O₅) وكربونات الصوديوم (Na₂CO₃) أما العينات بإضافة نسبة 1.0% وزنا من الأليمن (Al₂O₃) و على خلاف ما لاحظناه بالنسبة لنوعي الإضافة المدروسة سابقا (P₂O₅ و Na₂CO₃) فإن نسبة الفقد في الكتلة لها ارتفعت عن العينات من دون إضافة، حيث انتقلت من 0.35% بالنسبة للعينات من دون إضافة إلى حوالي 1.33% بالنسبة للعينات ذات تركيز 0.5% وزنا من أكسيد الأليمن وهذا عند الغمس لمدة يومين.

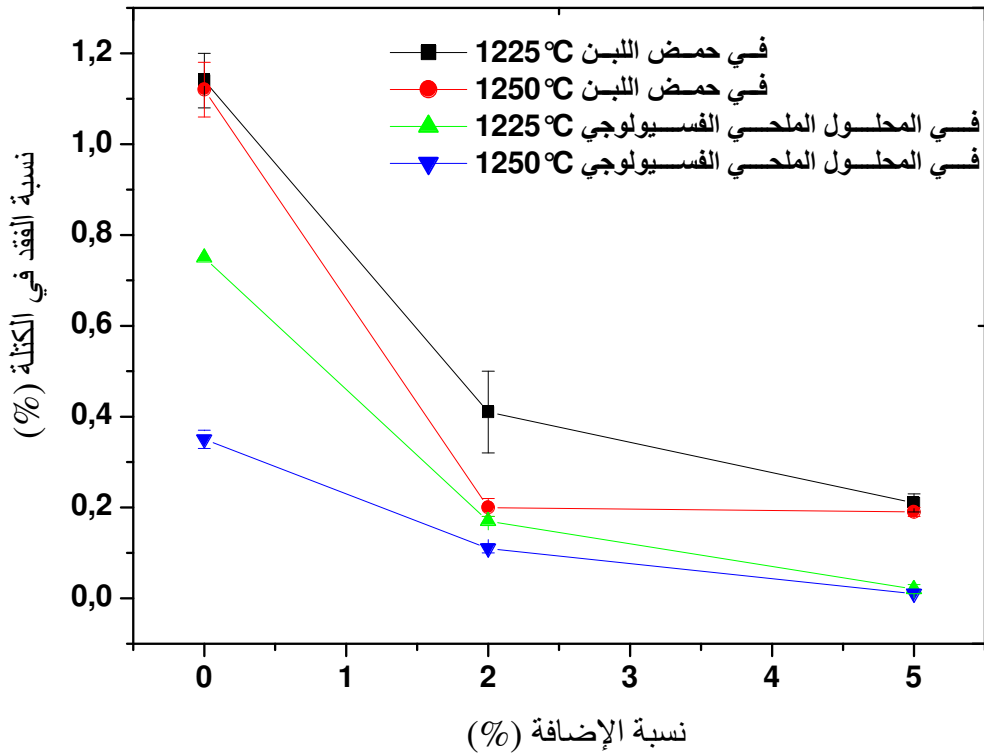
من خلال دراستنا لتأثير كلا من زمن الغمس و نوع الإضافة في نسبة فقدان في الكتلة لمركب الديوبسايد المحضر، نستخلص أن الفقد في الكتلة لا يتعلق فقط بنسبة التليد للعينات حيث سجلنا التحسن الكبير في نسبة

الفقد للعينات ذات نسبة التليبد الأعلى بل يتناسب أيضا وبشكل كبير مع نوعية الإضافة وما له من تأثير على الخصائص الفيزيائية للمادة المدروسة.

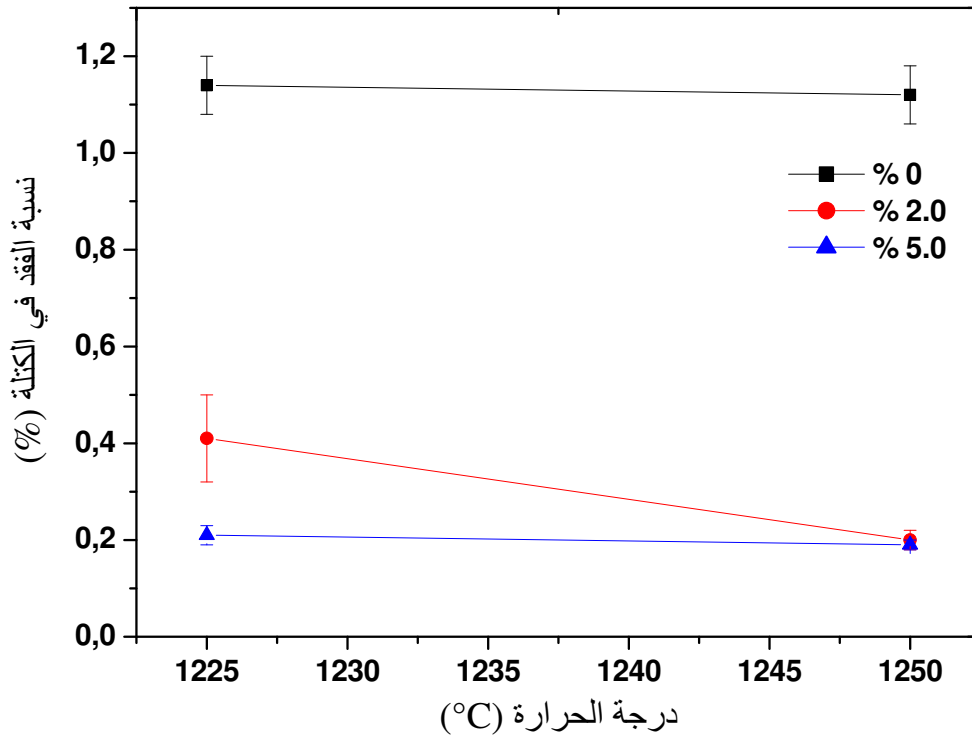
وكما نعلم يتعلق بحثنا بعملية تحضير مادة الديوبسايد الخزفية الجد فعالة و التي من المتوقع أن تكتسب بنية وتركيبية الأباتيت عند زراعتها داخل جسم الكائن الحي، هذا بالإضافة إلى دراسة و تحسين خصائص الديوبسايد المميزة و التي تأتي على رأسها مقاومة التآكل الكيميائي (مع حمض اللبن و المحلول الملحي الفسيولوجي) و على هذا الأساس نشير في الأخير إلى الدور الكبير لإضافة كميات محددة من أكسيد الفسفور (5%) وكربونات الصوديوم بنسبة 1% والتي كانت جد إيجابية في تحسين مقاومة التآكل لمادة الديوبسايد المدروسة، بينما إضافة تركيز 0.5% وزنا من أكسيد الألومين فلم يكن لها أي جدوى في تحسين أي من خصائص الديوبسايد المميزة ونذكر هنا على وجه الخصوص تدهور نتائج مقاومة التآكل الكيميائي لها.



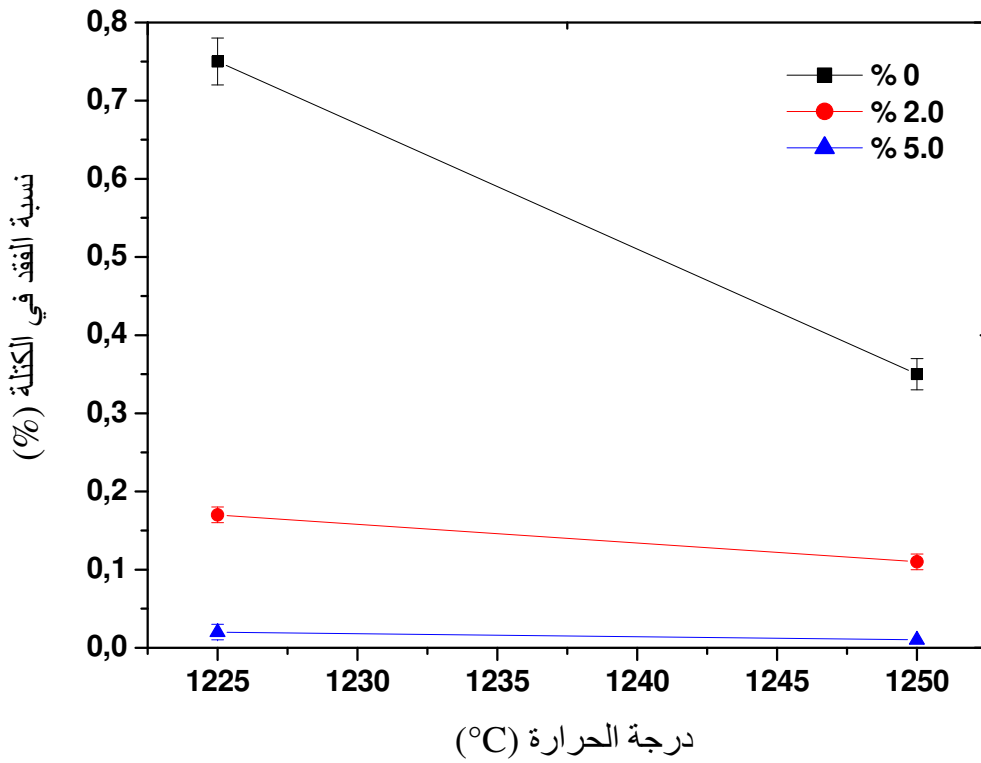
الشكل VI-29 تغير نسبة الفقد في الكتلة بدلالة تغير زمن الغمس في حمض اللبن و المحلول الملحي الفسيولوجي لعينات ملبدة عند الدرجة 1300°C .



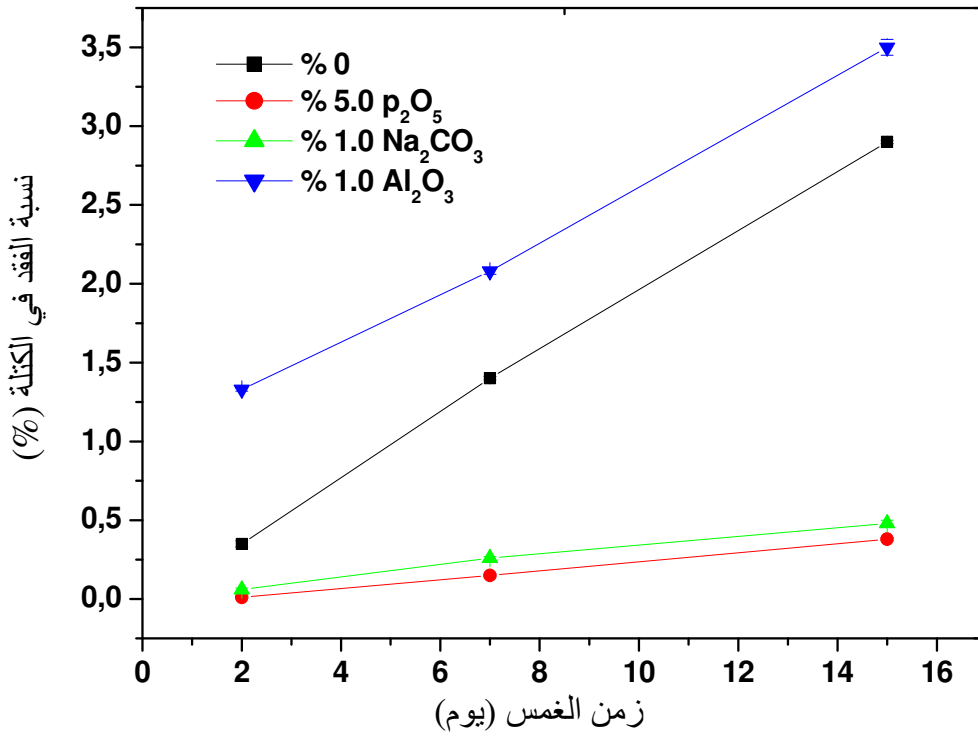
الشكل 30-VI: تغيير نسبة الفقد في الكتلة بدلالة تغيير تركيز الإضافة P₂O₅ لعينات معالجة عند الدرجة 1225°C و 1250°C ومغموسة في حمض اللبن والمحلول الملحي الفسيولوجي .



الشكل 31-VI: تغيير نسبة الفقد في الكتلة بدلالة درجة حرارة التلبيد لعينات ذات نسب مختلفة من P₂O₅ والمغموسة لمدة 48 ساعة في حمض اللبن.



الشكل 32-VI تغيير نسبة الفقد في الكتلة بدلالة درجة حرارة التليد لعينات ذات نسب مختلفة من P_2O_5 والمغموسة لمدة 48 ساعة في المحلول الملحي الفسيولوجي.



الشكل 33-VI تغيير نسبة الفقد في الكتلة بدلالة تغير زمن الغمس في المحلول الملحي الفسيولوجي لعينات ملبدة بإضافات مختلفة وعند الدرجة $1250^{\circ}C$.

3.2.VI. دراسة الخصائص الحيوية لمركب الديوبسايد المحضر

قمنا في ما تقدم من دراسة بتحضير مركب الديوبسايد، المتوقع استخدامه كبديل عظمية من خلال الدراسات المرجعية، و نعلم عموماً أنه عند زراعة أي مادة حيوية في جوار النسيج الحي كالعظم مثلاً، لا يمكنها أن تندمج معه إلا عن طريق تشكيل طبقة من الأباتيت على سطحها، لذلك يعد تشكيل هذه الطبقة على سطح مركب الديوبسايد المحضر ضروري لاعتباره مادة حيوية وامتلاكه خاصية الالتصاق المباشر إلى العظام الحية.

على هذا الأساس يعد اختبار غمس الديوبسايد المحضر في سائل الجسم المقلد أساسياً لتأكيد مميزاته الحيوية. وكما نعلم فإن الهدف من هذا البحث وكمرحلة أساسية هو دراسة الخصائص الحيوية لمركب الديوبسايد المحضر خارج الجسم، ومن ثم العوامل المؤثرة على هذه الخصائص الفعالة حيويًا خارج الجسم و المتمثلة أساساً في تأثير درجة التبلور و الإضافات و أيضاً مناقشة آلية حل المادة ونمو طبقة الأباتيت على سطح مركب الديوبسايد أثناء الاختبار خارج الجسم. لذا قمنا في هذه الدراسة بإجراء عدة تجارب خارج الجسم بغرض تحري التأثيرات المختلفة على الخصائص الحيوية لمركب الديوبسايد خارج الجسم. مما سبق وسعياً منا إلى البحث عن الطريقة التي تتشكل من خلالها طبقة HCA المتبلورة والذي من المنتظر منه تنشيط نمو الخلايا الجذعية في الحالة العملية، قمنا أولاً بتحضير سائل الجسم المقلد بغرض الدراسة خارج الجسم والتي تعتمد أساساً على مرحلتين أساسيتين (أنظر الفصول السابقة)

إن دراسة بعض الخصائص المميزة يتطلب استخدام العينات من دون سحقها ولا مجانستها كما هو الحال بالنسبة لدراسة تغير كل من الكتلة الحجمية و فقدان في الكتلة و كذا فجوة الطاقة، و لأن الهدف الأول لهذه المرحلة من البحث هو إثبات إمكانية تشكل الأباتيت على سطح عينات الديوبسايد فقط. لهذا الغرض وبعد تحضير سائل الجسم المقلد قمنا بالغمس المباشر لعينات الديوبسايد المصقولة في سائل الجسم المقلد وهذا باعتبار نسبة SBF إلى وزن العينة (0.1 ml/mg)، بعد الغمس في سائل الجسم المقلد و انقضاء الفترة المحددة للغمس يتم إزالة العينات من السائل، و تغسل بلطف في 10 ملي لتر من الماء المقطر لمدة 5 دقائق من ثم تجفف في درجة حرارة الغرفة.

و لمعرفة تأثير سائل الجسم المقلد على العينات المدروسة وبغرض تقييم التغيرات المتوقعة على العينات المغموسة لفترات مختلفة قمنا بدراسة تغير كل من الكتلة الحجمية و نسبة فقدان في الوزن و كذا تغير فجوة الطاقة لعينات الديوبسايد بدلالة تغير زمن الغمس. و بهدف تقديم تفسير أوضح للنتائج المتحصل عليها قمنا بتحليل ودراسة تغير تركيز أيونات سائل الغمس (SBF) وهذا ما تجسده الفقرة التالية من هذه الدراسة.

1. دراسة تغير الكتلة الحجمية

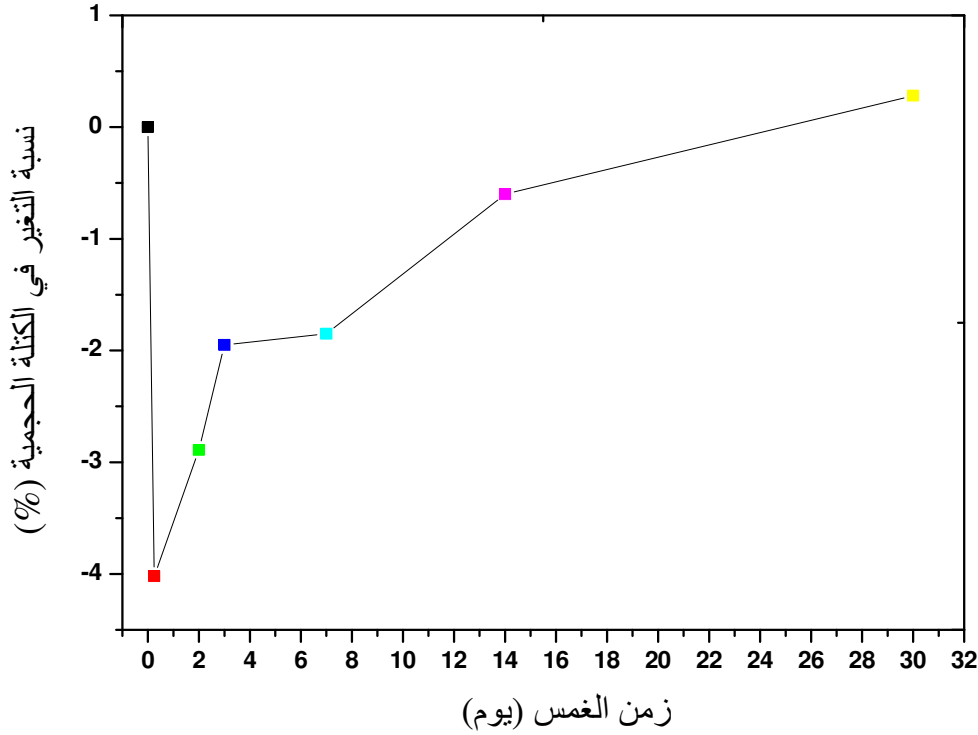
إنّ قياس الكتلة الحجمية لعينات الديوبسايد، قبل وبعد الغمس في سائل الجسم المقلد لفترات مختلفة يعد أداة مفيدة جداً في تبيان درجة التغير بتركيب المادة الفعالة حيويًا المدروسة (الديوبسايد).

إن التغير في الكتلة الحجمية قبل وبعد النقع في سائل الجسم المقلد بدلالة زمن المعالجة موضحة في الجدول 9-VI و نتائج قياسها ممثلة بالمنحني المبين في الشكل 34-VI

الجدول 9-VI تغير الكتلة الحجمية لعينات الديوبسايد المغموسة في سائل الجسم المقلد بدلالة زمن المعالجة

زمن الغمس (اليوم)	1/4	2	3	7	14	30
نسبة التغير في الكتلة الحجمية (%)	-4.02	-2.89	-1.95	-1.85	-0.6	0.28

من خلال الملاحظة الأولية لنتائج تغير نسبة الكتلة الحجمية بدلالة مدة الغمس في سائل الجسم المقلد لعينات الديوبسايد عند درجة حرارة 37°C لفترات زمنية مختلفة والمبينة في الجدول 9-VI و الممثلة في الشكل 34-VI. نجد أن سائل الجسم المقلد قد أثر على كُّلّ العينات المغموسة، إذ أبدت العينات المغموسة من 6 ساعات إلى غاية 14 يوما انخفاضا متباينا في الكتلة الحجمية مع سائل الجسم المقلد، أما العينات المغموسة لمدة 30 يوما فهي الوحيدة التي أظهرت زيادة في الكتلة الحجمية وهذا بالنسبة لحالتها الابتدائية قبل الغمس. الأمر الذي يمكن إرجاعه مبدئيا إلى إمكانية التفاعل بين المادة المغموسة وسائل الجسم المقلد. أي أن العينات في مجملها قد تعرضت إلى تغيرات في الكتلة الحجمية مع سائل الجسم المقلد والتي من المتوقع أن تكون مرفقة بجملة من التغيرات الأساسية في بنيتها.



الشكل VI-34 نسبة تغير الكتلة الحجمية بدلالة زمن الغمس في سائل الجسم المقلد (SBF) عند الدرجة 37°C لعينات ديوبسايد محضرة عند 1300°C .

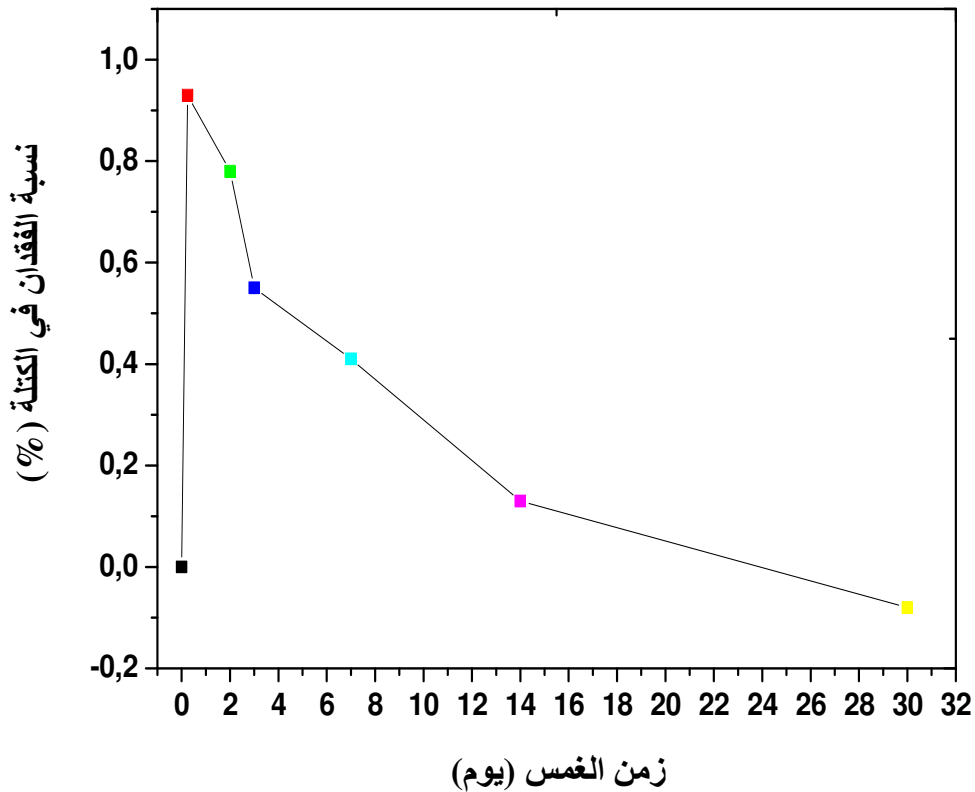
2. دراسة نسبة فقدان في الكتلة

يعد قياس فقدان في الكتلة مع سائل الجسم المقلد أيضا مقياس جيد لدراسة التغيرات و معرفة تأثير سائل الجسم المقلد على العينات المدروسة من حيث الكتلة. و يوضح الجدول VI-10 و الشكل VI-35 نتائج قياس الفقد في الكتلة للعينات المدروسة بدلالة زمن الغمس في سائل الجسم المقلد (SBF).

الجدول VI-10 نتائج قياس نسبة الفقد في الكتلة لعينات الديوبسايد بدلالة زمن الغمس في سائل الجسم المقلد (SBF).

زمن الغمس (اليوم)	1/4	2	3	7	14	30
نسبة الفقد في الكتلة (%)	0.93	0.78	0.55	0.41	0.13	-0.08

من خلال ملاحظة نتائج تغير نسبة فقدان في الكتلة بدلالة مدة الغمس في سائل الجسم المقلد لعينات الديوبسايد عند درجة حرارة 37°C لفترات زمنية مختلفة والمبينة في الجدول أعلاه، نجد أنه من الواضح جداً تأثير سائل الجسم المقلد على كُّلّ العينات المغموسة و أن هذا التغير يتوافق تماماً مع التغير الملاحظ بالنسبة لتغير الكتلة الحجمية للعينات المدروسة إذ أبدت العينات المغموسة من 6 ساعات إلى غاية 14 يوماً انخفاضاً متبايناً في الوزن مع سائل الجسم المقلد، الأمر الذي يمكن إرجاعه إلى إمكانية انحلال المادة المغموسة في سائل الجسم المقلد كمرحلة أولى من التفاعل. أما العينات المغموسة لمدة 30 يوماً فهي الوحيدة التي أظهرت زيادة في الوزن عن حالة قبل الغمس. و التي من المتوقع أن تكون قد تعرضت لتغير أساسي في بنيتها سمح بزيادة وزنها وكتلتها الحجمية في هذه الفترة من الغمس.



الشكل VI-35 تغير نسبة الفقد في الكتلة بدلالة تغير زمن الغمس في سائل الجسم المقلد (SBF) عند درجة الحرارة 37°C لعينات الديوبسايد المحضرة عند الدرجة 1300°C .

3. قياس فجوة الطاقة

إن فجوة الطاقة لكلِّ العينات قَبْلَ وَبَعْدَ الغمس في محلول سائل الجسم المُقَدِّد يمكن أن يتم قياسها من نتائج التحليل بمقياس المطيافية فوق البنفسجي/ المرئي (UV/ Vis) (الشكل VI-36). هذه النتائج ستزودنا بالمعلومات الكافية حول تشكيل طبقة الأباتيت، إذ أن تشكل طبقة الأباتيت لا بدَّ أن يكون مرفق بتغيُّر في فجوة الطاقة للعينات. و ذلك عن طريق قياس معامل الامتصاص و النفاذية وكذا طاقة الإرسال، التي تحسب باستعمال أطيايف إرسال العينات قبل وبعد الغمس في سائل الجسم المُقَدِّد لفترات زمنية مختلفة. القيم المتحصل عليها لكل العينات تمثل باعتبار تغير $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة $h\nu$ (eV) وهذا بغرض استعمالها لحساب فجوة الطاقة للعينات وفق العلاقة المبينة في الفصل الخامس من هذه الدراسة.

إن نتائج حساب فجوة الطاقة المحصل عليها لعينات الديوبساييد من دون إضافة والتي تم نفعها في سائل الجسم المُقَدِّد لفترات تتراوح من 6 ساعات إلى 30 يوماً وهذا عند درجة الحرارة 37°C ممثلة في الجدول VI-11، بينما منحنى تغير فجوة الطاقة بدلالة زمن الغمس ممثلة في الشكل VI-37. إن ما نلاحظه من خلال منحنى تغير فجوة الطاقة مع زمن الغمس عموماً هو إمكانية تحديد مجالي تغير متميزين لتناسب فجوة الطاقة مع زمن الغمس في هذه الحالة.

الجدول VI-11 نتائج قياس فجوة الطاقة لعينات الديوبساييد بدلالة زمن الغمس في سائل الجسم المقلد (SBF).

زمن الغمس (اليوم)	0	1/4	2	3	5	7	14	21	30
فجوة الطاقة (eV)	1.76	1.85	2.12	2.01	1.90	1.79	1.73	1.68	1.60

• المجال 0- 48 ساعة:

نلاحظ في هذا المجال لزمن النقع في سائل الجسم المُقَدِّد الارتفاع السريع لقيم فجوة الطاقة. فعلى سبيل المثال ترتفع قيمة فجوة الطاقة من 1.76 eV النسبة لعينات الديوبساييد قبل الغمس في سائل الجسم المُقَدِّد (الشكل VI-38) إلى 1.85 eV للعينات الغموسة عند درجة الحرارة 37°C لمدة 6 ساعات فقط

(الشكل VI-39). و من ثم إلى 2.12 eV عند الغمس لمدة يومين (الشكل VI-40). أي زيادة في فجوة الطاقة تقدر بحوالي 0.36 eV وهذا خلال 48 ساعة من النقع فقط في سائل الجسم المقلد. بناء على ما تقدم نلاحظ أن تغير فجوة الطاقة خلال هذا المجال الزمني القصير لمدة النقع يتناسب مع نسب الانخفاض في الكتلة عند الغمس في سائل الجسم المقلد وعليه يمكن أن نستنتج التعلق الوثيق لتغير فجوة الطاقة بنسبة الانخفاض في الوزن مبدئياً خلال هذا المجال من زمن الغمس، على أي حال العينات التي سجلنا بها تزايد في فجوة الطاقة لاحظنا أن لها نسب انخفاض في الوزن في سائل الجسم المقلد. كما تجدر الإشارة إلى أن هذه العينات أصبحت أكثر ثقباً بسبب نسبة الترشيح العليا المسجلة حيث لاحظنا ارتفاع نسبة الفراغات مع زمن الغمس في سائل الجسم المقلد بشكل سريع ومعتبر عند أزمنة الغمس الأولى (6 ساعات و يومين) حيث انتقلت (نسبة الفراغات) من 4.7 % بالنسبة للعينات قبل الغمس إلى حوالي 11.5 % بالنسبة للعينات المغموسة لمدة يومين (في SBF). هذا يقودنا إلى الاعتقاد بأن الحالة اللابلورية (amorphization) هي الصفة المميزة لهذه العينات، لذا فجوة الطاقة في هذه العينات بعد الغمس في سائل الجسم المقلد أعلى.

• المجال يومين- 30 يوم:

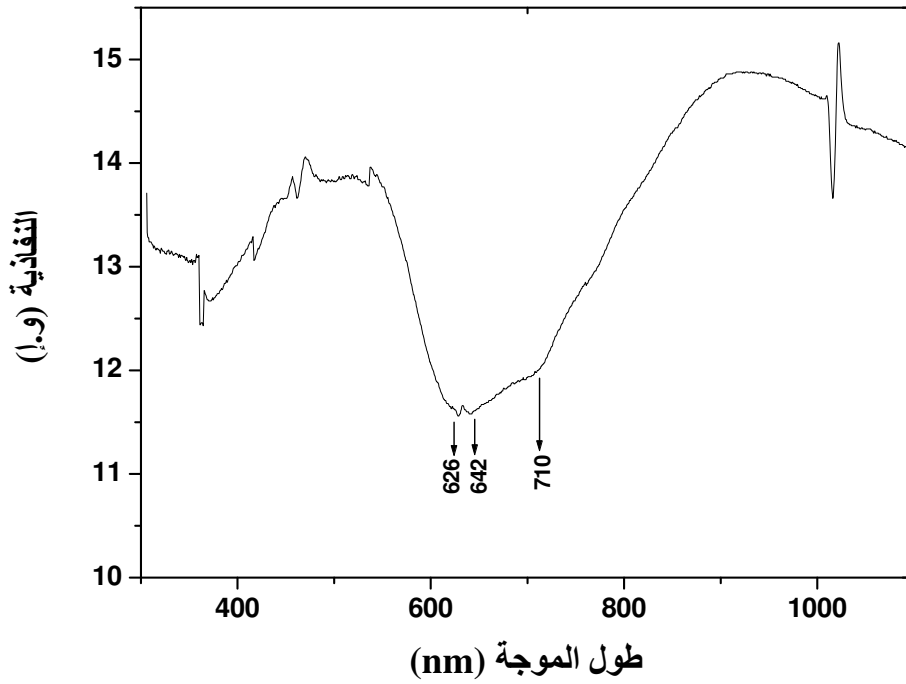
إن ما يميز هذا المجال من زمن النقع هو انخفاض فجوة الطاقة بالنسبة للعينات المنقوعة في سائل الجسم المقلد لفترة أكثر من 48 ساعة، و هذا بعد أن تزايدت فجوة الطاقة خلال المجال الأول من دراسة تأثير النقع في سائل الجسم المقلد على عينات الديوبسايد المحضرة وفق نفس الشروط الابتدائية. لتصل فجوة الطاقة إلى أقصى قيمة لها، حيث بلغت 2.12 eV عند الغمس لمدة يومين (الشكل VI-40)، لتأخذ بعدها في التناقص بنفس شدة التزايد المسجلة تقريباً في المجال الأول، الأمر الذي يجعلنا نتوقع أن العينات المدروسة قد اكتسبت خصائص مختلفة في سائل الجسم المقلد في هذا المجال الثاني لزمن الغمس.

إن ما يميز أكثر هذا المجال هو أنه نفسه يمكن أن نقسمه إلى مرحلتين أولى تمتد من يومين إلى سبعة أيام من الغمس في سائل الجسم المقلد، تمتاز بالانخفاض السريع لفجوة الطاقة للعينات ذات فترات نقع مختلفة بينما تستمر فجوة الطاقة للعينات في التناقص لكن بأقل حدة في المرحلة الثانية الممتدة من 7 أيام إلى نهاية هذا المجال الثاني والأخير. فعلى سبيل المثال تنخفض فجوة الطاقة للعينات من 2.01 eV بالنسبة للعينات المغموسة عند درجة الحرارة 37°C لمدة ثلاث أيام (الشكل VI-41) إلى 1.79 eV عند النقع لمدة سبع أيام (الشكل VI-43). أي أن الانخفاض في فجوة الطاقة بمقدار 0.33 eV خلال هذه المرحلة الأولى من هذا المجال أي في مدى أربع أيام فقط من النقع في سائل الجسم المقلد. وهو ما يختلف بالنسبة للمرحلة الثانية و الأخيرة لهذا المجال. فمثلاً تنخفض فجوة الطاقة للعينات من 1.73 eV بالنسبة للعينات المغموسة لمدة أربعة عشر يوماً (الشكل VI-44) إلى 1.68 eV عند النقع لمدة واحد وعشرون يوماً (الشكل VI-45) ثم إلى

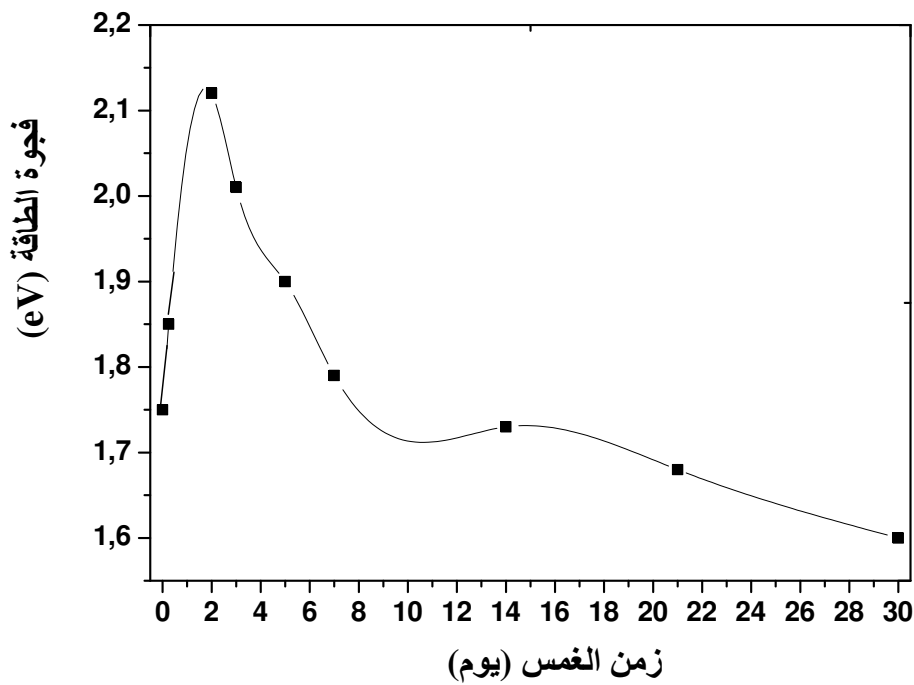
1.6 eV فقط عند النقع لمدة ثلاثون يوما كاملة (الشكل VI-46)، أي أن فجوة الطاقة للعينات قد انخفضت فقط بمقدار 0.19% عند الغمس لهذا المجال بمقدار ثلاث وعشرون يوما كاملة وهذا لعينات الديوبسايد من دون إضافة والمحضرة تحت نفس الشروط الابتدائية. و هي نسبة منخفضة تماما إذا ما قارناها بتلك المسجلة في المرحلة الأولى من هذا المجال الثاني والأخير.

من خلال مقارنة هذه النتائج بنتائج انعراج الأشعة السينية (الشكل VI 53، 54) يُمكن أن نلاحظ بأن كل هذه العينات تُشكّل طبقة الأباتيت اللابلورية و (أو) البلورية في حالة الاتجاه المتناقص في فجوة الطاقة. إذ أن تشكيل طبقة الأباتيت يسبب انخفاض نسبة الفراغات المسجل أيضا بالنسبة لهذه العينات حيث لاحظنا أنه بالنسبة لأزمنة الغمس (ثلاث أيام فما أكثر) أخذت نسبة الفراغات في لانخفاض بشكل تدريجي و منتظم تقريبا من 11.44% بالنسبة للعينات المغموسة لمدة ثلاث أياما وصولا إلى نسبة فراغات 9.49% و المسجلة بالنسبة للعينات المغموسة لمدة 30 يوما كاملة في سائل الجسم المقلد. كما لاحظنا أيضا التراجع في تناقص الكثافة (الكتلة الحجمية) للعينات الأمر الذي يُفسر تناقص فجوة الطاقة.

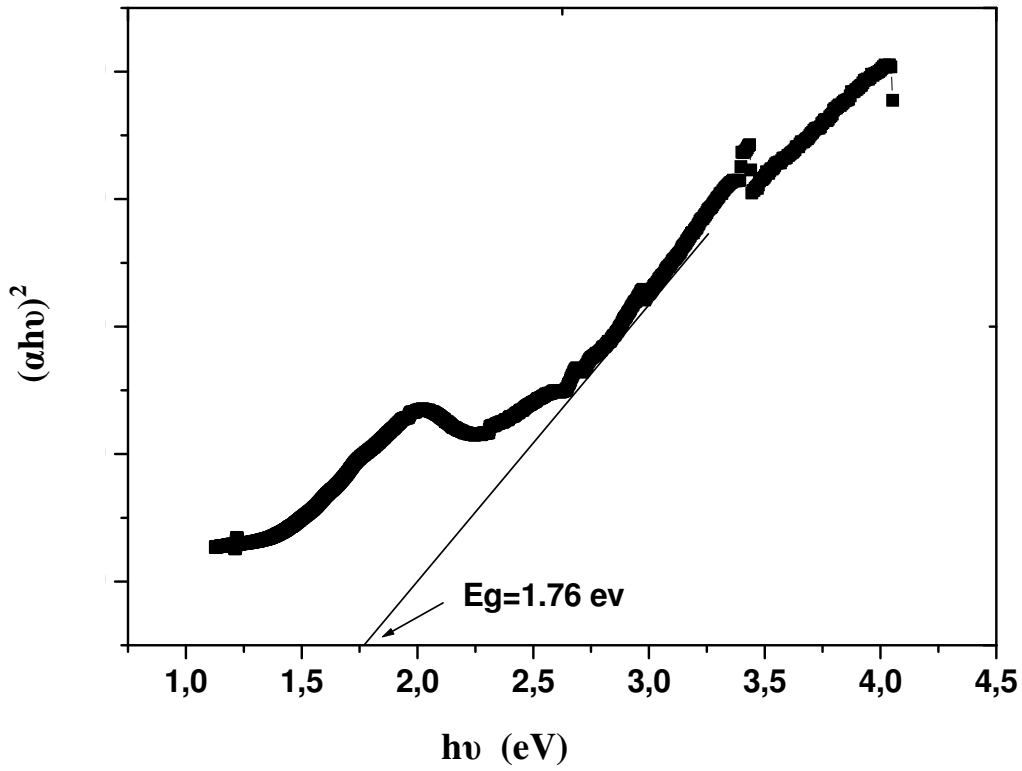
إن ما يمكن استخلاصه من خلال دراستنا لتأثير زمن الغمس في سائل الجسم المقلد في فجوة الطاقة للديوبسايد، أن هذا الأخير و كغيره من المواد النشطة حيويًا يتأثر بالوسط الكيميائي الجديد إثر عملية غمسه داخل سائل الجسم المقلد (زراعته داخل جسم الكائن الحي)، الأمر الذي يحدث تغيرا كيميائيا على سطح المادة بدلالة الزمن. فيحدث التغير الملاحظ في المجال الأول للدراسة نتيجة الانحلال بسبب التركيبية الكيميائية للمحلول ودرجة الحموضة له الذي سجلنا أيضا تغيرها، و بالتالي يمكن أن نستنتج ذوبان السيليكات وأيونات الكالسيوم في المحلول (النسيج المحيط). والتي أثبتت نتائج قياس فجوة الطاقة المتحصل عليها خلال هذه الدراسة أنها في حدود 48 ساعة من النقع (الشكل VI-47)، الأمر الذي يعد العامل الأساسي لسرعة الالتصاق لهذه المادة المدروسة أي الديوبسايد مع النسيج، حيث من المتوقع أن تتشكل طبقة من HA على سطح المادة النشطة حيويًا إثر نهاية المجال الأول و استمرار نموها وتبلورها على سطح المادة الحيوية على مدى المجال الثاني الملاحظ مما يمكن أن يفسر تناقص فجوة الطاقة (الشكل VI-47) بتطور هذه الطبقة من HA التي من المنتظر منها أن تحفز النمو الذاتي للنسيج العظمي على السطح مع المادة النشطة حيويًا .



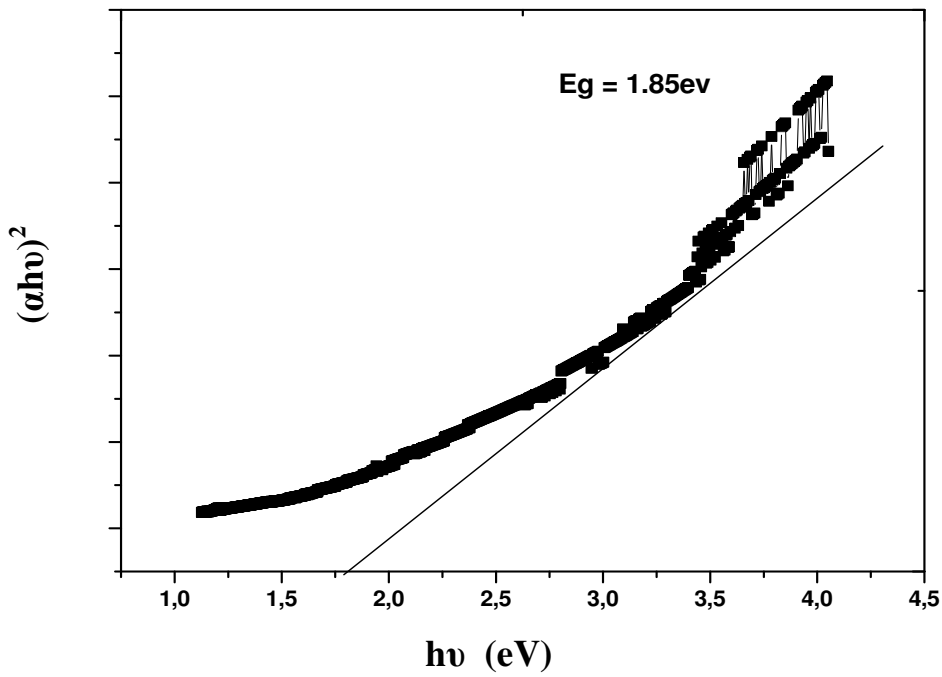
الشكل VI-36 منحنى التحليل بمقياس المطيافية فوق البنفسجي/ المرئي (UV/ Vis) لعينة ديوبسايد الملبدة عند درجة الحرارة 1300°C لمدة ساعتين قبل الغمس في SBF



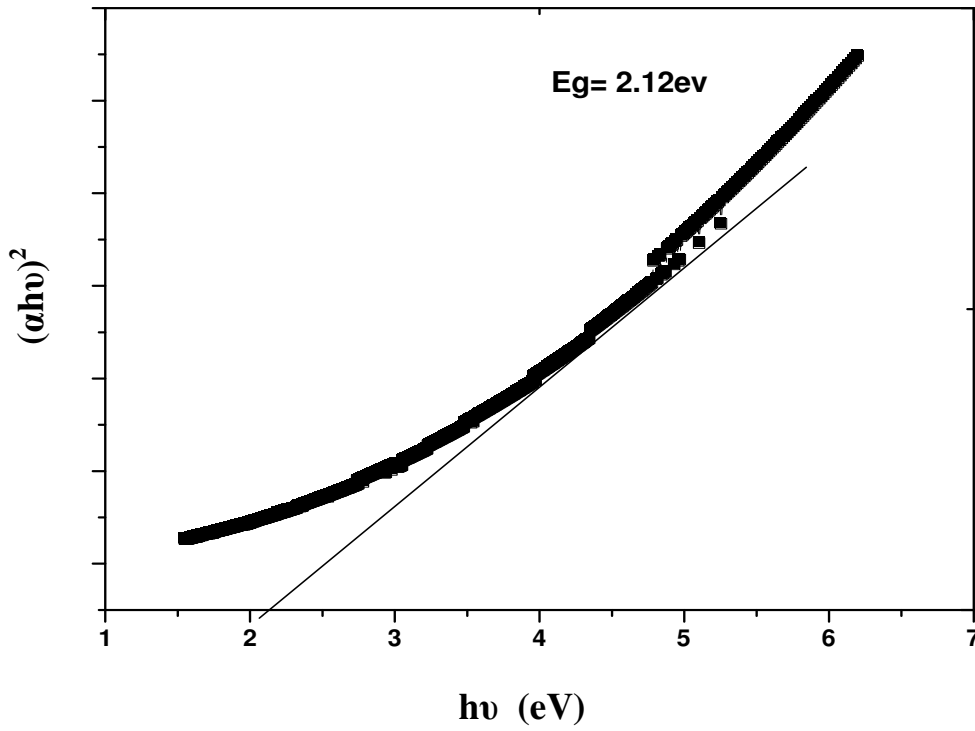
الشكل VI-37 تغير فجوة الطاقة بدلالة تغير زمن الغمس في سائل الجسم المقلد (SBF) لعينات معالجة عند الدرجة 1300°C .



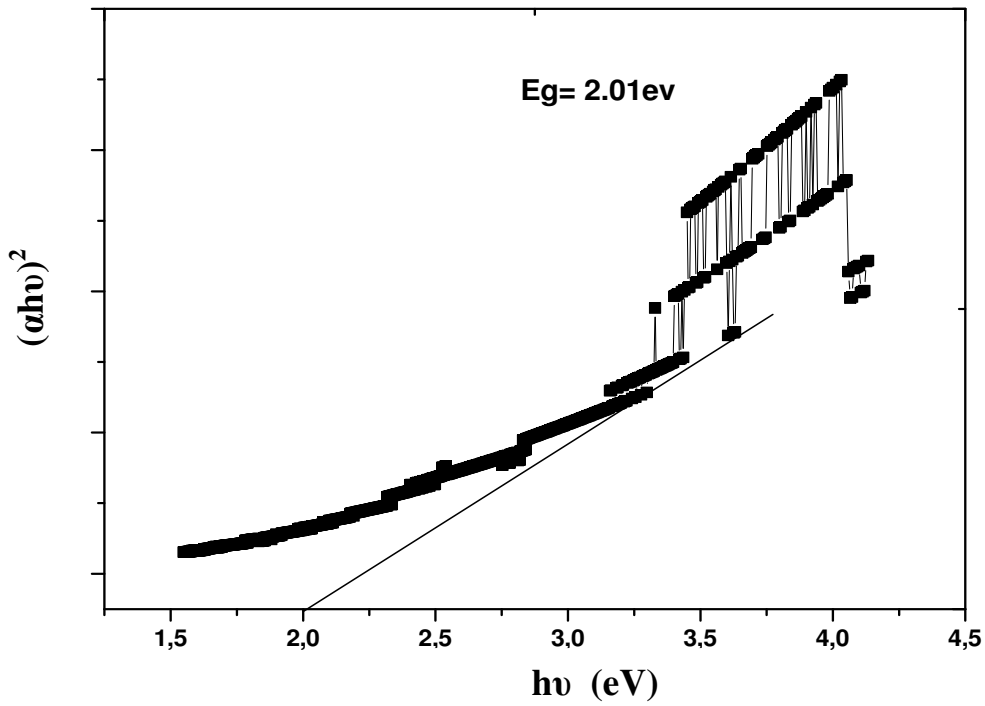
الشكل VI-38 عينة ديوسايد قبل الغمس في SBF



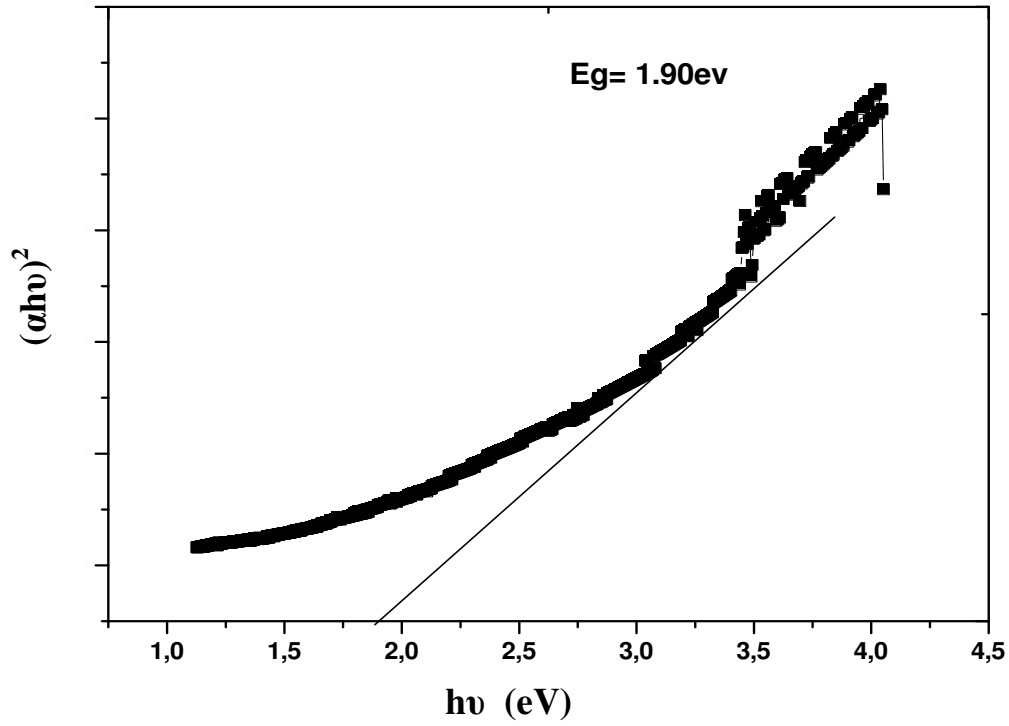
شكل VI-39 عينة ديوسايد بعد الغمس في SBF لمدة 6 ساعات.



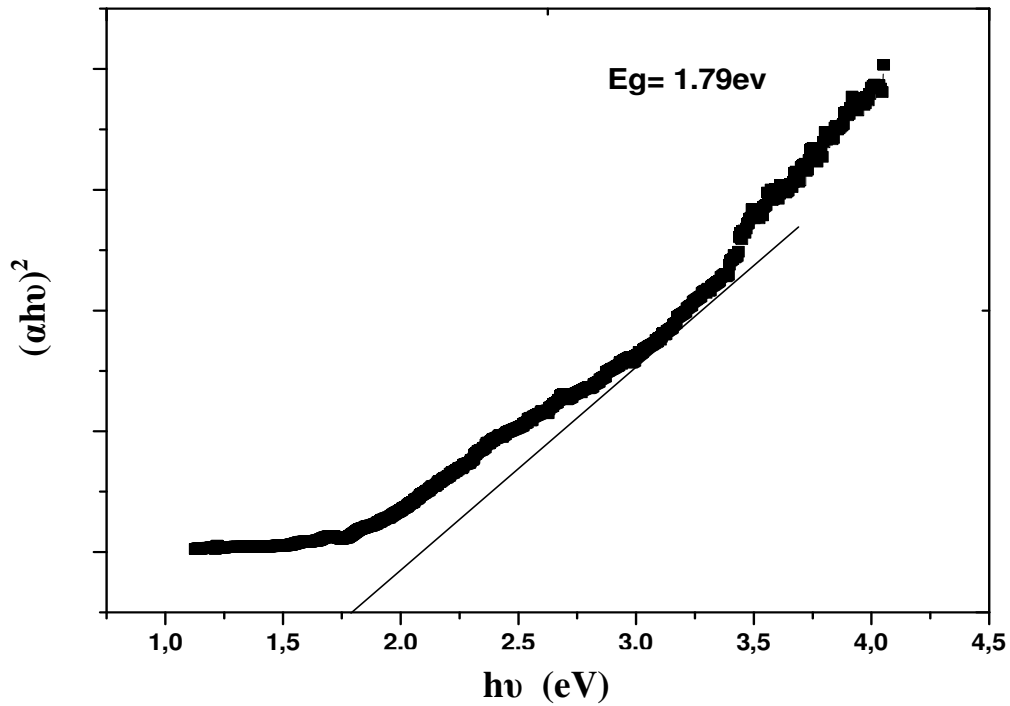
الشكل 40-VI عينة ديوبسايد بعد الغمس في SBF لمدة يومين.



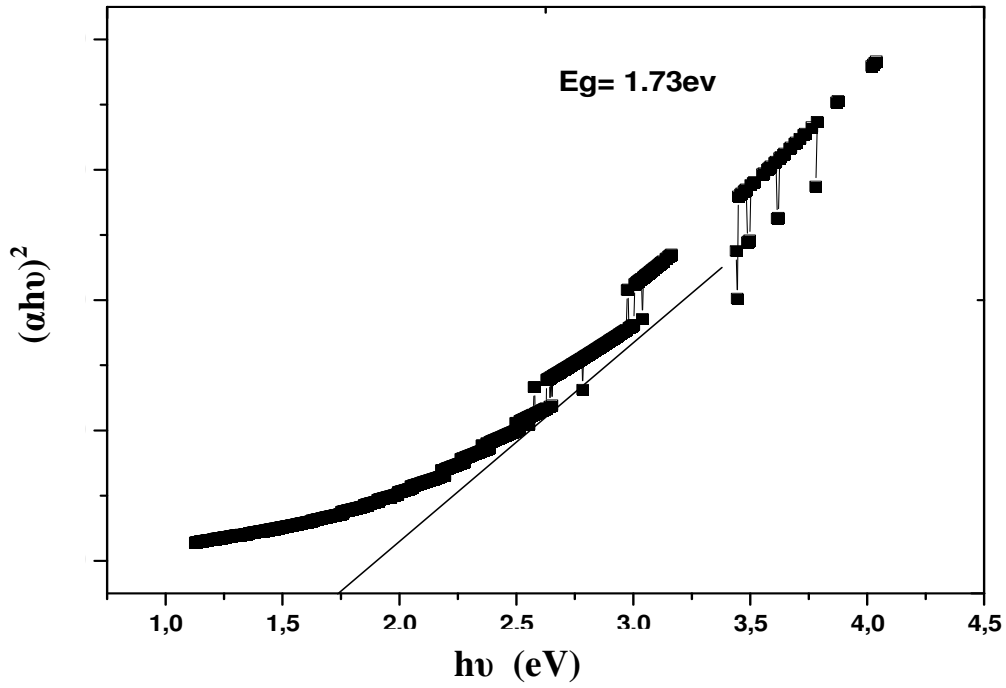
الشكل 41-VI عينة ديوبسايد بعد الغمس في SBF لمدة 3 أيام.



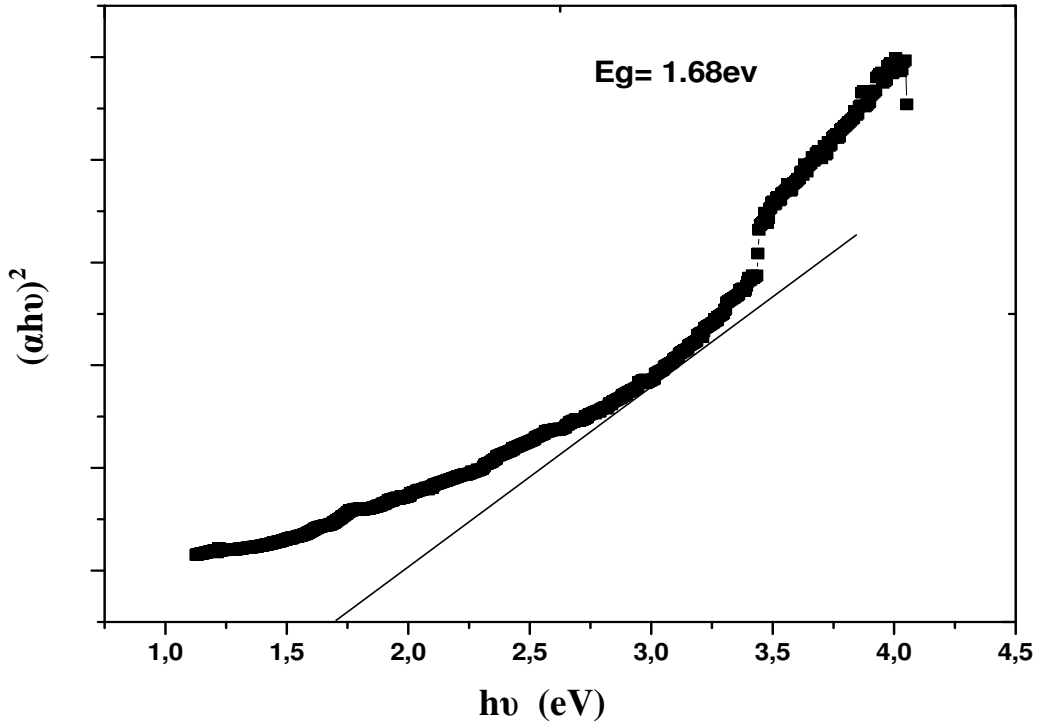
الشكل 42-VI عينة ديوبسايد بعد الغمس في SBF لمدة 5 أيام.



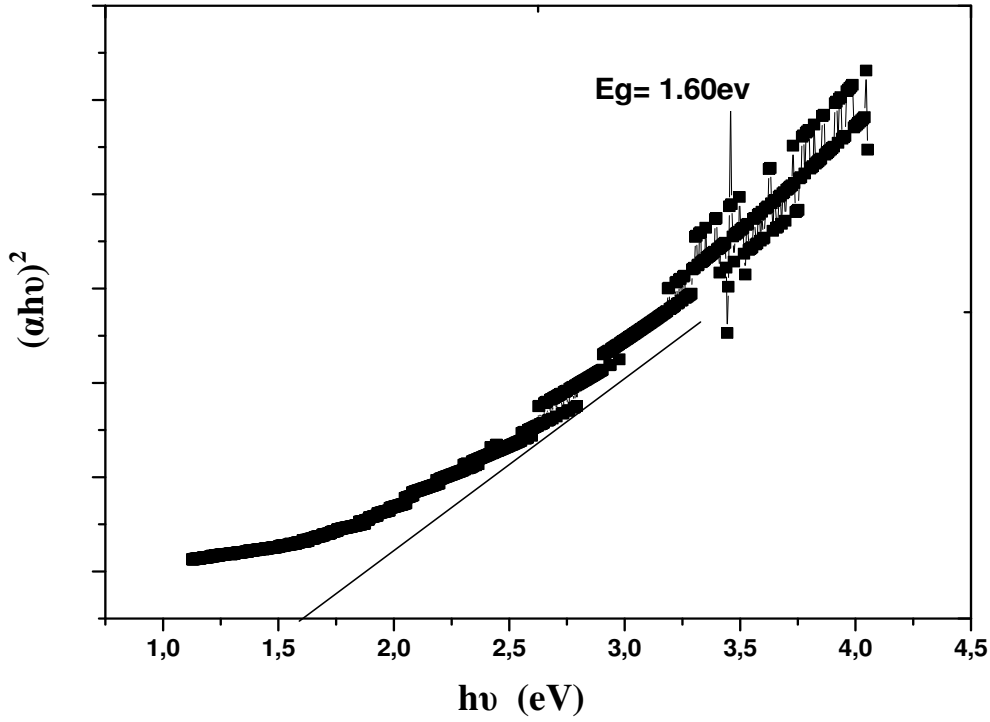
الشكل 43-VI عينة ديوبسايد بعد الغمس في SBF لمدة 7 أيام.



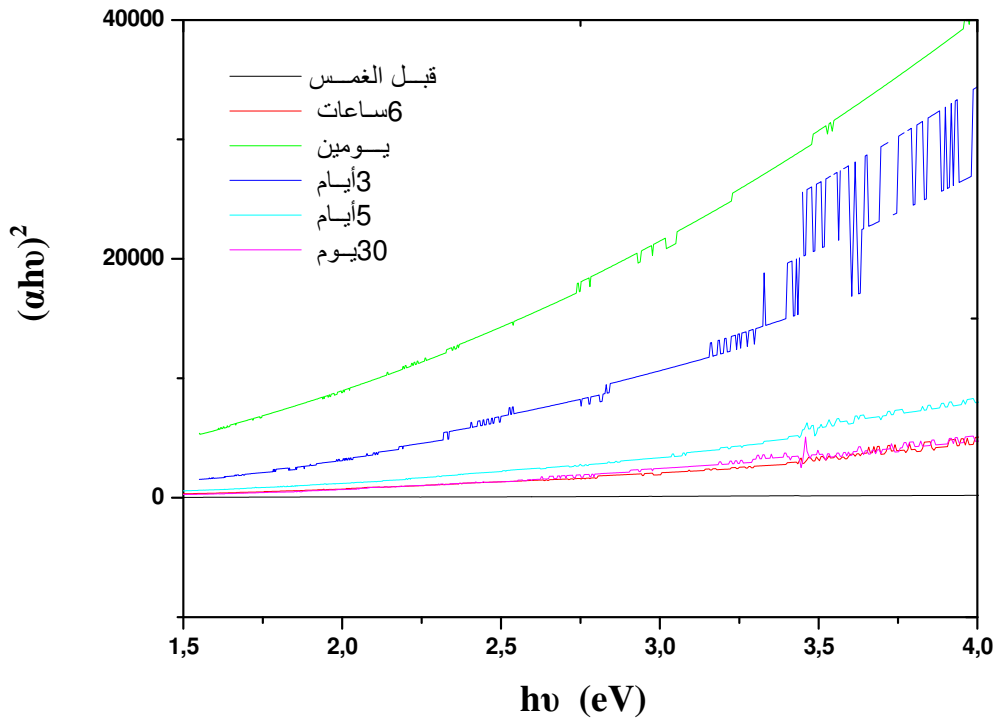
الشكل 44-VI عينة ديوبسايد بعد الغمس في SBF لمدة 14 يوم.



الشكل 45-VI عينة ديوبسايد بعد الغمس في SBF لمدة 21 يوم.



الشكل VI-46 عينة ديوبسايد بعد الغمس في SBF لمدة 30 يوم.



الشكل VI-47 نتائج قياس فجوة الطاقة لعينة ديوبسايد قبل وبعد الغمس في سائل الجسم المقلد (SBF) لفترات زمنية مختلفة.

4. دراسة التغير في تركيز أيونات سائل الجسم المقلد SBF

من أجل توضيح مراحل تشكل الأباتيت على سطح عينات الديوبسايد وما يحدث من انحلال لمادة الديوبسايد الفعالة حيويًا عند غمسها في سائل الجسم المقلد، وهذا عن طريق إطلاق كل من أيونات الكالسيوم Ca^{+2} والمغنيزيوم Mg^{+2} و من ثم تشكل الأباتيت. قمنا بقياس التركيز الأيوني لسائل الجسم المقلد قبل وبعد الغمس للعينات خلال فترات زمنية مختلفة. يبين الجدول 12-VI تغير تركيز كل من أيونات الكالسيوم والمغنيزيوم و الفسفور في سائل الجسم المقلد الموافقين لتغييرات الانحلال بدلالة زمن الغمس.

الجدول 12-VI تغير تركيز أيونات كل من الكالسيوم و المغنيزيوم و الفسفور في سائل الجسم المقلد الموافقة لمتغيرات الانحلال بدلالة زمن الغمس.

زمن الغمس (اليوم)	0	1/4	2	3	7	14	21	30
تركيز Ca^{+2} (ppm)	100	107	111	111	110	107	107	96
تركيز Mg^{+2} (ppm)	36	44	46	42	38	37	37	37
تركيز P (ppm)	31	30	30	25	21	16	13	11

إن أول ما يمكن ملاحظته بالنسبة للنتائج الموضحة في الجدول أعلاه أن هناك نسبة ضئيلة من أيونات الكالسيوم Ca^{+2} والمغنيزيوم Mg^{+2} النافذة إلى سائل الجسم المقلد مباشرة بعد 48 ساعة الأولى للغمس في سائل الجسم المقلد، الأمر الذي يدفعنا لاقتراح أن مرحلة النمو للمركب الجديد (HA) على السطح المشبع تتم بالتزامن مع عملية الانحلال وهذا مباشرة بعد يومين للغمس في سائل الجسم المقلد. وبناءً على ذلك يمكن تقسيم النتائج المسجلة إلى ثلاث مراحل أساسية:

• مرحلة الانحلال: 0-48 ساعة

في المرحلة الأولى من النقع أطلق الديوبسايد أيونات الكالسيوم و المغنيزيوم ففي هذه المرحلة وجدنا أن تركيز أيون الكالسيوم Ca^{+2} في سائل الجسم المقلد قد ارتفع شيئاً ما من 100 إلى

107 ppm و هذا عند نَقَع الديوبسايد في سائل الجسم المقلد عند 37°C لمدة 6 ساعات ثم إلى 111 ppm (الغمس لمدة يومين) و لنفس فترة الغمس هذه وتحت نفس الشروط سجلنا أيضا الارتفاع النسبي في تركيز أيونات المغنيزيوم في سائل الجسم المقلد من 36 إلى 46 ppm الأمر الذي يُشير إلى الانحلال الجزئي لمركب الديوبسايد، وهذا بتبادل أيونات الكالسيوم والمغنيزيوم من شبكة الديوبسايد مع H_3O^+ من سائل الجسم المقلد المحيط هذا فقط في بعض المناطق أين تصبح طبقة السيليكا سطحية.

ومن خلال ما تقدم من شرح نخلص إلى أنه يتم خلال هذه المرحلة من الغمس فقط الانحلال الجزئي لمركب الديوبسايد مع إطلاق أيونات الكالسيوم والمغنيزيوم (الشكل VI-48) وهذا وفق المعادلة التالية:



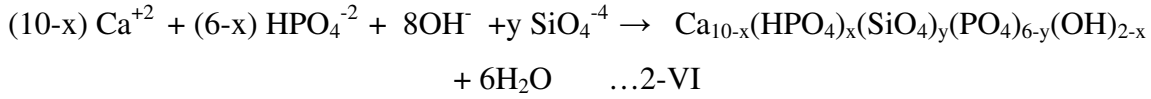
• مرحلة التوازن بين ظاهرة الانحلال و الترسب: يومين - 21 يوم

إن ما يلاحظ في هذا المجال هو الاستقرار النسبي لتركيز أيونات الكالسيوم عند الحد 111 ppm وبالتالي توقف الزيادة المسجلة خلال المرحلة الأولى من الغمس للديوبسايد في سائل الجسم المقلد (الشكل VI-49).

يمكن إرجاع هذا التباطؤ في الذوبان الجزئي لأيونات الكالسيوم في سائل الجسم المقلد، لبداية تشكل طبقة الأباتيت التي يمكن أن تنمو أنيا باستهلاك أيونات الكالسيوم و الفسفور المحيطة في سائل الجسم المقلد وهذا عند المسامية المثقبة الناتجة عن عملية الانحلال في المرحلة الأولى من التفاعل هذا طبعا بالموازاة مع استمرار عملية الانحلال لمادة الديوبسايد في آن واحد.

كما أنه عند نَقَع الديوبسايد في سائل الجسم المقلد عند 37°C للفترة الممتدة من يومين إلى 21 يوم وجدنا أن تركيز أيونات الفسفور قد تناقص بصفة ملحوظة خلال هذا المجال من 30 إلى 13 ppm، الأمر الذي يُشير إلى انتشار تشكل الأباتيت على السطح الخزفي مع تواصل حل أجزائه المتبقية.

إذن في هذه المرحلة من التفاعل ديوبسايد - سائل الجسم المقلد، تسمح لنا التقديرات بالجزم ببداية تنوي طبقة الأباتيت على السطح المثقّب للمادة المشحون سلبا عن طريق جذب أيونات الكالسيوم الموجبة (الأصلية في سائل الجسم المقلد والمنحلة في آن واحد) و كذلك فوسفات سائل الجسم المقلد وهذا بالاعتماد على أيونات السيليكات بالديوبسايد لينتج سيليكون الهيدروكسيدأباتيت على سطحها (الشكل VI-48) وهذا وفق المعادلة:



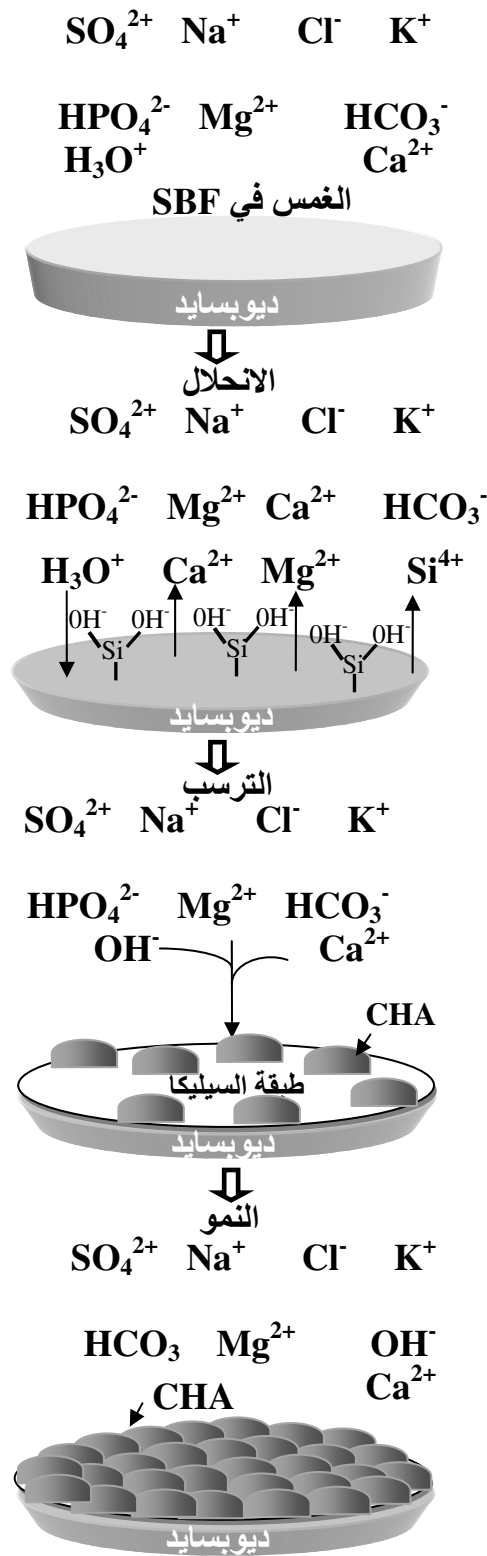
حيث : $0 < x < 1$

• مرحلة التشبع والنمو 21 – 30 يوم

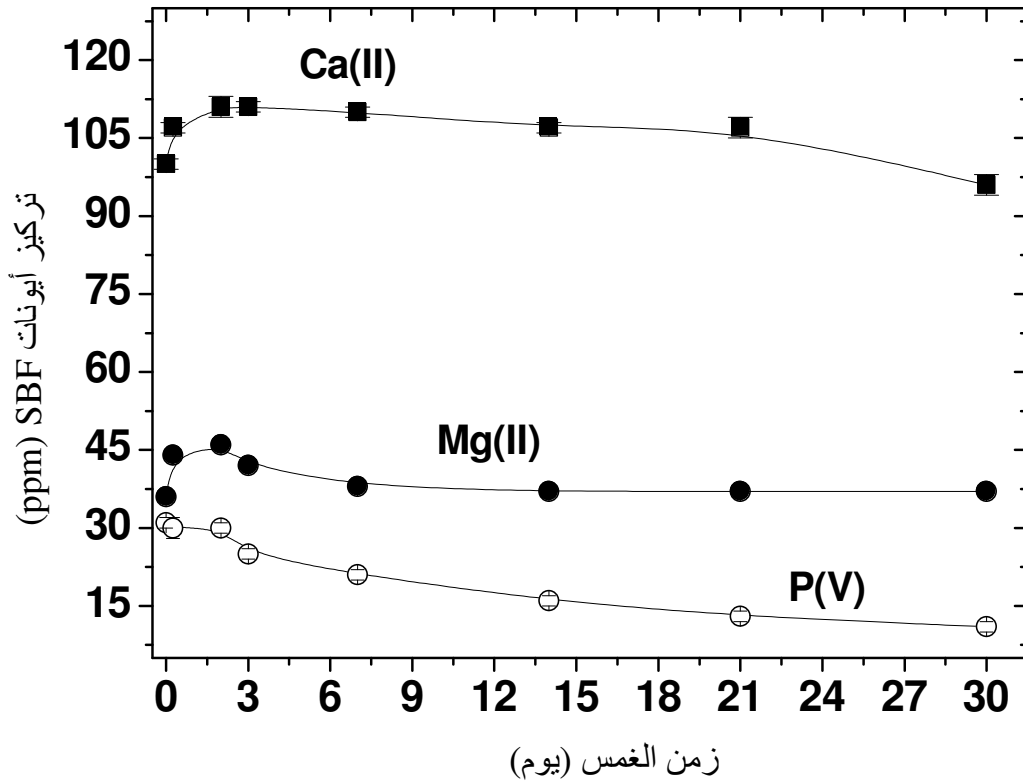
إن أول ما نلاحظه في هذه المرحلة الثالثة والأخيرة هو تناقص تركيز أيونات الكالسيوم بصفة ملحوظة من 107 إلى 96 ppm و تواصل تناقص تركيز أيونات الفسفور لكن بأقل حدة عن ما كان عليه الأمر في المرحلة السابقة فقد سجلنا انخفاضه فقط من 13 إلى 11 ppm و هذا عند نَقَع الديوبسايد في سائل الجسم المقلد عند 37°C للفترة الممتدة من 21 إلى 30 يوم (الشكل 49-VI). أما تركيز أيونات المغنيزيوم في سائل الجسم المقلد فلم يتغير طوال هذه المرحلة من التجربة وبقي ثابتا عند الحد 37 ppm.

الأمر الذي يُشير إلى تشكيل الأباتيت على كل السطح الخزفي. وهذا طبعا وفق المعادلة 2-VI، إلا أنه و بعد 21 يوم من النَقَع في سائل الجسم المقلد تَباطأت نسبة الانحلال والتشكيل بشكل تدريجي بسبب نضوب أيونات الفسفور و تناقص أيونات الكالسيوم في سائل الجسم المقلد الراجع لصعوبة عمليات انتشار الأيونات عبر شبه طبقة الأباتيت الجديدة، وصولا إلى توقف عملية تشكيل الأباتيت بالكامل.

إن أهم ما يمكن استنتاجه من الدراسة البيولوجية لمادة الديوبسايد خارج الجسم (مع SBF) هو توافقها التام مع ما تقدم شرحه من المراحل التي تمر بها المادة البديلة داخل جسم الكائن الحي حتى الالتصاق النهائي (دراسة مرجعية). كما أن النتائج الموضحة أعلاه لاختبار مركب الديوبسايد الناتج عن الدولوميت المحلية في سائل الجسم المقلد و بالتالي دراسة قابلية الذوبان لهذه المادة مع سوائل الجسم بينت أن هذه المادة حيوية كما هو الحال بالنسبة للديوبسايد الصناعية [38، 68-69]. كما أن للديوبسايد خاصتنا قابلية ذوبان منخفضة مع سوائل الجسم هذه النتيجة مهمة فمن خلال دراستنا المرجعية وجدنا أن قابلية الذوبان المنخفضة مهمة لمنح مدى حياة أطول وضرورة لمساعدة تشكل العظم، أي أن السيطرة على نسبة قابلية الذوبان مطلوبة حيث أنها مرحلة أساسية و مُسَاعِدَة للتشكيل العظمي [109].



الشكل VI-48 مخطط توضيحي لمراحل التفاعل ديوبسايد - سائل الجسم المقلد.



الشكل VI-49 تغيير تركيز أيونات الكالسيوم والمغنيزيوم وكذا الفسفور بدلالة تغير زمن الغمس في سائل الجسم المقلد (SBF) لعينات معالجة عند الدرجة 1300°C .

5. دراسة تغير درجة حموضة سائل الجسم المقلد SBF

قمنا بقياس درجة الحموضة لسائل الجسم المقلد للعينات المغموسة عند درجة الحرارة 37°C و لفترات زمنية مختلفة، وقد كانت النتائج المبينة في الجدول VI-13، بينما منحى تغير درجة الحموضة بدلالة زمن الغمس للعينات ممثل في الشكل VI-50.

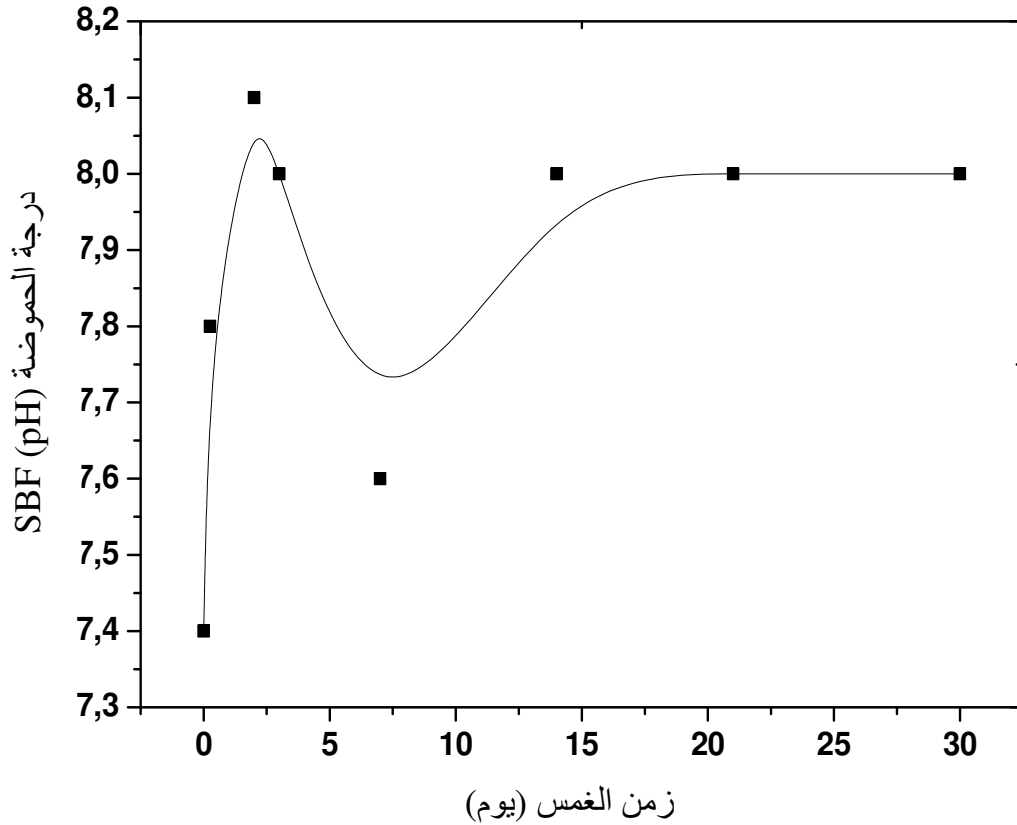
الجدول VI-13 تغيير درجة الحموضة (pH) لسائل الجسم المقلد (SBF) الموافق بدلالة زمن الغمس.

زمن الغمس (اليوم)	30	21	14	7	3	2	1/4	0
درجة الحموضة (pH)	8.0	8.0	8.0	7.6	8.0	8.1	7.8	7.4

أثناء النقع في سائل الجسم المقلد تغيرت قيمة درجة الحموضة نسبيا له، فانتقلت من 7.4 عند بداية النقع إلى 8.0 (الشكل 50-VI) وهذا بعد النقع لمدة 30 يوما، و من خلال النتائج الممثلة في الشكل 50-VI المبين لتغير درجة الحموضة مع زمن الغمس نلاحظ التوافق المبدئي لها مع مراحل التفاعل المبينة في الفقرة السابقة، حيث افترضنا وجود ثلاث مراحل للتفاعل.

ففي المرحلة الأولى من النقع و الممتدة من بداية النقع إلى 48 ساعة لاحظنا إطلاق الديوبسايد أيونات الكالسيوم و المغنيزيوم وهذا وفق المعادلة 1-VI، وفي هذه المرحلة أيضا وجدنا أن درجة حموضة سائل الجسم المقلد قد ارتفعت من 7.4 إلى 7.8 و هذا عند نَقع الديوبسايد في سائل الجسم المقلد عند 37°C لمدة 6 ساعات ثم إلى 8.1 عند نهاية هذا المجال (يومين). الأمر الذي يعد نتيجة حتمية لتناقص أيونات H_3O^+ في سائل الجسم المقلد الذي نعتقد أنه يرجع لتبادلها مع أيونات Ca^{+2} و Mg^{+2} لشبكة الديوبسايد.

كما أن ما يلاحظ في المجال الثاني من الدراسة والذي يمتد من يومين إلى 21 يوما هو استمرار التغير في درجة الحموضة لسائل الجسم المقلد، ففي هذا المجال تناقصت درجة الحموضة ابتداء من الغمس لمدة يومين (8.1) إلى 7 أيام من الغمس أين بلغت درجة الحموضة 7.6 لتعود وترتفع في المرحلة الثالثة والأخيرة من هذا المجال لتصل عند نهاية المرحلة الأخيرة إلى $\text{pH}=8$ بالنسبة للعينات المغموسة لمدة 21 يوما. ما نعتقد أنه يؤكد صحة الفرضية السابقة باستمرار عملية الانحلال لمادة الديوبسايد في سائل الجسم المقلد أولا باستهلاك H_3O^+ بالتزامن مع بداية تشكل طبقة الأباتيت التي يمكن أن تنمو أنيا باستهلاك OH^- . أما في المجال الثالث والأخير من الدراسة فقد لاحظنا أن درجة الحموضة لسائل الجسم المقلد لم تتغير على مدى هذه المرحلة من التجربة وبقيت ثابتة عند ($\text{pH}=8$). الأمر الذي يرجع لتباطؤ نسبة الانحلال والتشكيل بشكل واضح مع سائل الجسم المقلد الراجع لتوقف التبادل الأيوني عبر شبه طبقة الأباتيت الجديدة، وبالتالي توقف عملية التبادل.



الشكل VI-50 تغير درجة الحموضة (pH) سائل الجسم المقلد (SBF) بدلالة تغير زمن الغمس لعينات محضرة عند الدرجة 1300°C .

6. دراسة بعض العوامل المؤثرة على الخصائص الحيوية لمادة الديوبوسايد الفعالة حيويًا

قمنا في هذه الفقرة من الدراسة بإجراء عدة تجارب خارج الجسم، من أجل الوقوف على مجمل العوامل التي يمكن لها أن تؤثر في الخصائص الحيوية للمادة المدروسة، وهذا طبعًا خارج الجسم، وتتمثل العوامل التي تمت دراستها في تأثير كل من نسبة الإضافة من أكسيد الفسفور و كذا التبلور (درجة حرارة تلييد العينات) للمادة في آلية و عمليات الانحلال والنمو أثناء الاختبار خارج الجسم. مع العلم (من خلال دراسات مرجعية أخرى) أن مجمل هذه العوامل تسيطر على الخصائص الحيوية للمادة الفعالة حيويًا عند دراسة مميزاتها خارج الجسم.

أجريت الاختبارات خارج الجسم لتقييم الخصائص الحيوية لمادة الديوبوسايد في هذه المرحلة من الدراسة على العينات في شكل مسحوق. ولهذا الغرض وبعد تحضير سائل الجسم المقلد قمنا بتتبع الخطوات التالية:

- 1- سحق العينات من دون إضافة المعالجة عند 1300°C و 800°C و كذا العينات ذات نسب مختلفة من P_2O_5 ومن دون إضافة و الملبدة عند 1250°C .
- 2- قمنا أيضا بغريلة المساحيق الناتجة ومجانستها ($200 \mu\text{m} \leq$).
- 3- من ثم قمنا بغمس العينات المحضرة في كميات محددة من السائل الحيوي SBF باعتبار نسبة SBF إلى المسحوق تقدر بحوالي 1.0ml لكل 1.0mg (1.0ml/mg) لفترات زمنية مختلفة تتراوح من 6 ساعات إلى 21 يوم، كما أن كل العينات المحضرة غمست في سائل الجسم المقلد عند درجة حرارة 37°C و في وسط مزود باهتزاز بسيط.
- 4- بعد انقضاء الفترة المحددة للغمس أزيل السائل عن العينات من ثم غسلت بلطف بالماء المقطر لمدة دقيقة ثم جففت في درجة حرارة الغرفة.

1.7 تأثير التبلور (درجة حرارة معالجة العينات)

قمنا بقياس التركيز الأيوني لسائل الجسم المقلد قبل وبعد الغمس للعينات خلال الفترات الزمنية المختلفة. و يبين الجدول 14-VI نتائج قياس تركيز أيونات الكالسيوم في سائل الجسم المقلد الموافقة لتغييرات الانحلال بدلالة زمن الغمس.

الجدول 14-VI تغيير تركيز أيونات الكالسيوم في سائل الجسم المقلد (SBF) بدلالة زمن الغمس لمسحوق عينات الديوبسايد من دون إضافة المحضرة عند درجات حرارة مختلفة.

زمن الغمس (اليوم)	0	1/4	2	3	7	14	21
1300°C	100	102	110	80	73	71	70
1250°C	100	103	80	65	65	65	65
800°C	100	82	70	64	60	60	60

تركيز Ca^{2+}
(ppm)

بينت النتائج الموضحة في الجدول أعلاه بالنسبة لقياس تركيز أيونات الكالسيوم في سائل الجسم المقلد تباين رد الفعل لكل منها.

- بالنسبة لمسحوق العينات المعالجة عند 1300°C لاحظنا التزايد المباشر لتركيز أيونات الكالسيوم إلى أن يصل خلال 48 ساعة الأولى من الغمس إلى أكبر قيمة له (110ppm). من ثم لاحظنا التناقص الحاد (بنفس شدة التزايد تقريباً) في تركيزها ليصل إلى 80ppm عند الغمس لمدة ثلاث أيام (الشكل VI-51)، ما يجعلنا نعتقد أنها بداية مرحلة جديدة للتفاعل على سطح الديوبسايد بعد مرحلة الانحلال الأولى، هذا التناقص يستمر لكن بأقل حدة حتى سبع أيام من الغمس أين يصل التركيز إلى 73ppm بعد ذلك يمضي التناقص في تركيز أيونات الكالسيوم بنسبة أوطأ ليثبت تقريباً بالنسبة للغمس لمدة سبعة أيام فما فوق و هذا في المدى 70-73 ppm.

- ما نلاحظه من منحنى تغير تركيز أيونات الكالسيوم في سائل الجسم المقلد مع درجة حرارة معالجة عينات الديوبسايد الممثل في الشكل VI-51 هو عدم وجود تغير واضح في المراحل الأساسية لتغير تركيز أيونات الكالسيوم مع زمن الغمس بالنسبة للعينات المحضرة عند درجة الحرارة 1250°C عن تلك المعالجة عند 1300°C .

فتميز بالنسبة للعينات المحضرة عند درجة الحرارة 1250°C أيضاً مرحلة من الانحلال لكن هذه المرة (بالنسبة للعينات المعالجة عند 1250°C) خلال الست ساعات الأولى من الغمس كما أنه من الواضح أنها أقل حدة عما كانت عليه بالنسبة للعينات المحضرة عند 1300°C (110ppm) إذ أن تركيز أيونات الكالسيوم للحل لم يتجاوز 103ppm وذلك عند نهاية مرحلة الانحلال. كما لاحظنا انخفاض تركيز أيونات الكالسيوم وهي الصفة المميزة لمرحلة النمو لكن هذه المرة بأكثر حدة ليصل إلى 65ppm عند الغمس لمدة ثلاث أيام، من ثم لم نلاحظ أي تغير لباقي فترات الغمس المدروسة.

- بينما تميز رد فعل مسحوق العينات المعالجة عند درجة الحرارة 800°C بالنفاذية الفورية والعالية للكالسيوم وهذا بتناقص تركيزه في سائل الجسم المقلد المعالج لمدة ست ساعات فقط إلى 82 ppm، وبالتالي احتمال بداية مرحلة تشكيل HA على سطح الديوبسايد المعالج عند درجة الحرارة 800°C من دون المرور على مرحلة الانحلال الأولى، و يستمر انخفاض تركيز أيونات الكالسيوم مع زمن الغمس لكن بشدة متناقصة ليصل إلى 70 ppm عند الغمس ليومين كاملين ثم إلى 64 ppm للعينات

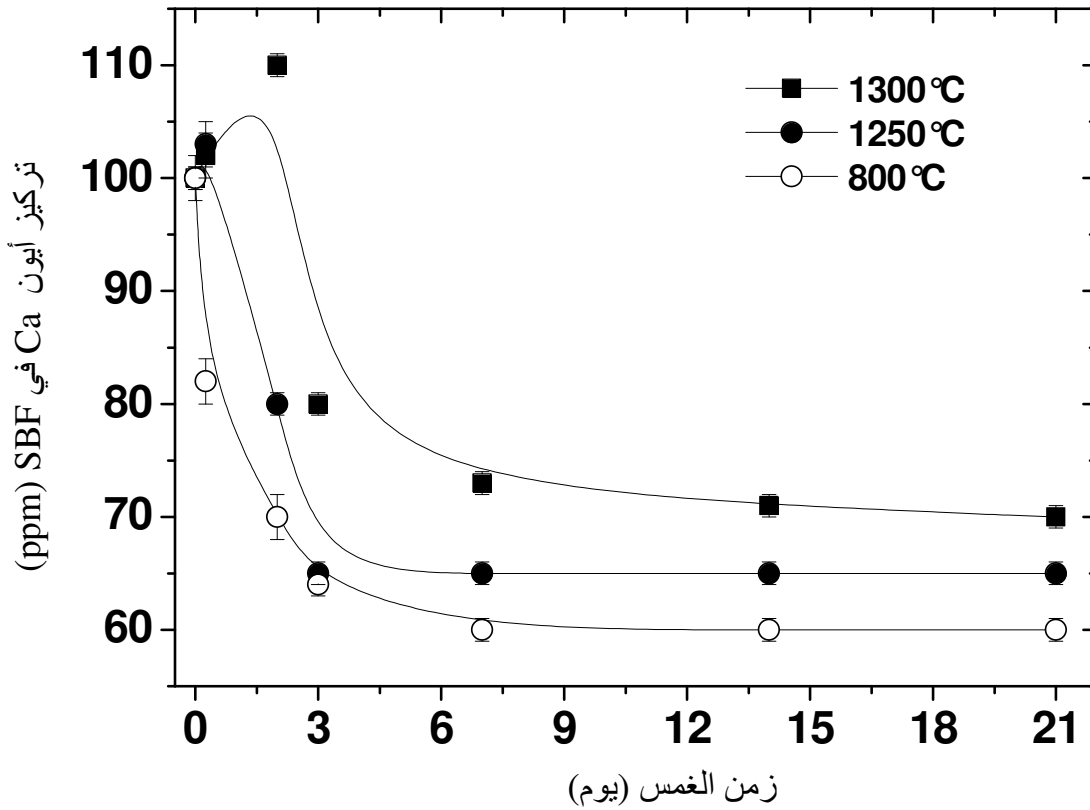
المغموسة لمدة ثلاث أيام و بالنسبة للغمس لمدة سبعة أيام كان تركيز أيونات الكالسيوم 60 ppm ليستقر عندها تركيز أيونات الكالسيوم بالنسبة للغمس في المجال من 14 إلى 21 يوماً.

استناداً إلى النتائج المبينة أعلاه، نجد أنه من الواضح تباين السلوك البيولوجي لعينات الديوبسايد المعالجة عند 1300°C و 1250°C من جهة و تلك المحضرة عند 800°C من جهة أخرى عند الدراسة خارج الجسم، وهذا ما يؤكد مدى تعلق الخصائص البيولوجية بالبنية البلورية [110].

إن هذا السلوك و الذي يتميز بإعادة الترتيب في البنية على المستوى الذري لا يتم بصفة تلقائية بل يتم في البداية بتشكيل مناطق صغيرة جداً من الطور الجديد والتي تعرف بالنويات و التي يمكن لها و تحت شروط معينة أن تنمو (هذه البذور) بالتدرج لتشكّل في النهاية بلورات جديدة ذات حجم معتبر. مع العلم أنه عند تنوي طور جديد عادة ما يتشكل في المواضع غير المستمرة داخل الطور الأصلي و التي تمثل الفراغات في العينات المحضرة عند 800°C و التي نعتبرها أحسن مثال عليها خلال هذه الدراسة و التي تشكل أحسن دعم لها (للطور الجديد)، الأمر الذي نعتقد انه يفسر التناقص المباشر المسجل في تركيز أيونات الكالسيوم لهذه العينات أي بداية مرحلة تشكل HA دون المرور بمرحلة الانحلال.

و من الناحية الترموديناميكية لكي يحدث ظهور طور جديد يجب أن تتناقص الطاقة الحرة، و كما نعلم فان تكون طور جديد على حساب طور متجانس يتم عن طريق التنوي و الذي يؤدي إلى تشكيل سطح فاصل وبالتالي تغيير الطاقة الحرة للجملة. و عند وصول البذرة لحجم كافي تتناقص الطاقة الحرة لتصبح سالبة و عند إذ تنمو البذور بصفة تلقائية.

و نخلص إلى أن الطور اللابلوري يسمح بنمو طبقة فوسفات الكالسيوم العظمية أسرع عند الاختبار خارج الجسم إذا ما قورن بالأطوار المتبلورة (عند 1250°C و 1300°C)، أي أن لمادة الديوبسايد غير مكتملة التبلور خصائص حيوية تجعلها أكثر كفاءة بيولوجية من تلك المكتملة التبلور، إلا أن خصائصها الميكانيكية الضعيفة و المبينة سابقاً يُمكن أن تحد من استقرارها عند الزراعة بجوار النسيج الحي و بالتالي هذه المواد وبهذه الخصائص يُمكن أن تكون ضارة خصوصاً على المدى البعيد.



الشكل 51-VI تغير تركيز أيونات الكالسيوم بدلالة تغير زمن الغمس في سائل الجسم المقلد (SBF) لمسحوق عينات ديوبسايد معالجة عند درجات حرارة مختلفة.

2.7. تأثير إضافة نسب محددة من أكسيد الفسفور P_2O_5

لمعرفة مدى تأثير نسبة إضافة أكسيد الفسفور على الخصائص البيولوجية (الحيوية) لمركب الديوبسايد المحضر عند درجة الحرارة $1250^{\circ}C$ قمنا بقياس تغير تركيز أيونات الكالسيوم في سائل الجسم المقلد لجملة من العينات المحضرة عند درجة الحرارة $1250^{\circ}C$ من دون إضافة وبإضافة نسبة 2% و 5% من أكسيد الفسفور لهذا الغرض قمنا بسحق هذه العينات ومجانستها بقطر أقل أو يساوي إلى $200 \mu m$ و من ثم غمسها في سائل الجسم المقلد (6 ساعات- 21 يوم) و هذا وفق المراحل المبينة سابقا. فكانت النتائج المبينة في الجدول 15-VI والمنحني المبين الشكل 52-VI.

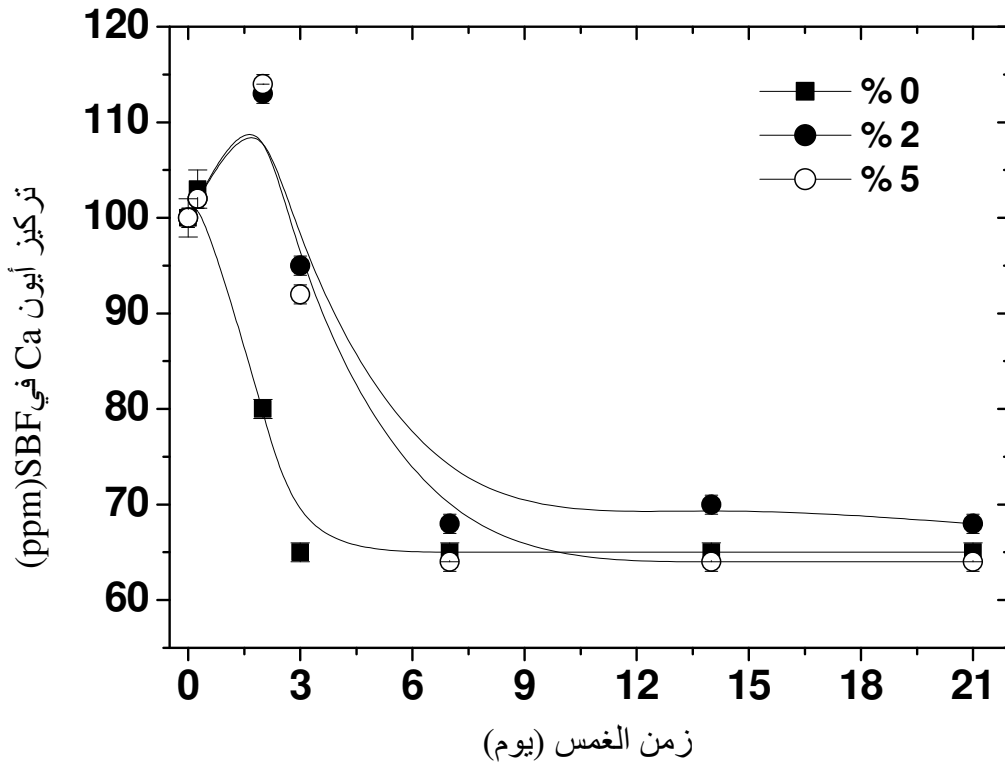
الجدول 15-VI تغيير تركيز ايونات الكالسيوم في سائل الجسم المقلد (SBF) بدلالة زمن الغمس لمسحوق عينات الديوبسايد من دون إضافة و بإضافة نسب من P_2O_5 والمحصرة عند $1250^\circ C$.

زمن الغمس (اليوم)	0	1/4	2	3	7	14	21
تركيز Ca^{+2} (ppm)	100	103	80	65	65	65	65
%0	100	102	113	95	68	70	68
%2	100	102	114	92	64	64	64
%5	100	102	114	92	64	64	64

ما نلاحظه من منحنى تغيير تركيز ايونات الكالسيوم في سائل الجسم المقلد مع زمن الغمس لعينات الديوبسايد من دون إضافة وإضافة نسب من أكسيد الفسفور هو عدم وجود تغيير بالنسبة لمراحل الانحلال والنمو لمختلف العينات المدروسة، و لكن مع ذلك أخذ تركيز الكالسيوم قيم مرتفعة نسبيا بالنسبة للعينات مع وجود الإضافة 2% و 5% أين بلغ 113 ppm و 114 ppm على التوالي عند يومين من الغمس في سائل الجسم المقلد وهذا طبعا خلال مرحلة الانحلال و مقارنة مع تلك المقاسة للعينات من دون إضافة (103 ppm) للست ساعات الأولى من الغمس في سائل الجسم المقلد من ثم يعود وينخفض تركيز الكالسيوم لمختلف العينات و لباقي أزمنة الغمس مع ملاحظة أيضا أن كمية الكالسيوم الممتصة من طرف العينات بنسب إضافة من أكسيد الفسفور أعلى من تلك المسجلة للعينات من دون إضافة (الشكل VI-52)، وعلى سبيل المثال تراجع تركيز أيونات الكالسيوم للعينات ذات 5% وزنا من P_2O_5 إلى 64 ppm عند الغمس لمدة سبعة أيام أي أنه قد تم خلال مرحلة التنوي والنمو هذه (ابتداء من يومين حتى سبعة أيام) امتصاص حوالي 50 ppm بينما كانت الكمية الممتصة خلال الفترة الممتدة من ست ساعات إلى سبعة أيام للعينات من دون إضافة 35 ppm ، وقد لاحظنا أيضا الثبات النسبي لنسبة أيونات الكالسيوم في سائل الجسم المقلد المستخلص من مختلف العينات لباقي أزمنة الغمس.

إذن توافقت مراحل التفاعل ديوبسايد - سائل الجسم المقلد بالنسبة للعينات من دون وبنسب من الإضافة في ماعدا الاختلافات البسيطة المشار إليها سابقا، و التي تسمح لنا التقديرات بالجزم بأنها ترجع إلى تأثير أكسيد الفسفور على البنية البلورية إذ نعلم أن نسبة تليدها مثلا أعلى (نسبة فراغات أقل) مما تطلب مرحلة حل أطول بسبع مرات عن العينات من دون إضافة و بالتالي إزاحة بداية تنوي طبقة الأباتيت على السطح المثقّب للعينات بإضافة نسب من أكسيد الفسفور للسبب نفسه، لكن الملاحظ أن عملية التنوي والنمو للأباتيت قد كانت بأكثر فعالية (نسبة امتصاص أعلى) بالنسبة للعينات ذات 5% من أكسيد الفسفور.

إن أهم ما نستخلصه من دراستنا لتأثير إضافة أكسيد الفسفور في الخصائص الحيوية لمركب الديوبسايد هو أن هذا الأخير يتميز بخصائص حيوية مهمة تسمح باستعماله في مجال التطبيقات البيولوجية سواء كان من دون إضافة أو بإضافة نسب مختلفة من أكسيد الفسفور مع ما يميز كل منهما من خصائص وشروط التحضير، كما أن هذه الخصائص تتوافق تماما وما يميز أهم المواد الحيوية [113].



الشكل VI-52 تغير تركيز أيونات الكالسيوم بدلالة زمن الغمس في سائل الجسم المقلد (SBF) لمسحوق عينات ديوبسايد من دون إضافة وبوجود نسب من أكسيد الفسفور معالجة عند الدرجة 1250°C .

3.VI تحليل العينات المحضرة باستعمال الأجهزة المختلفة

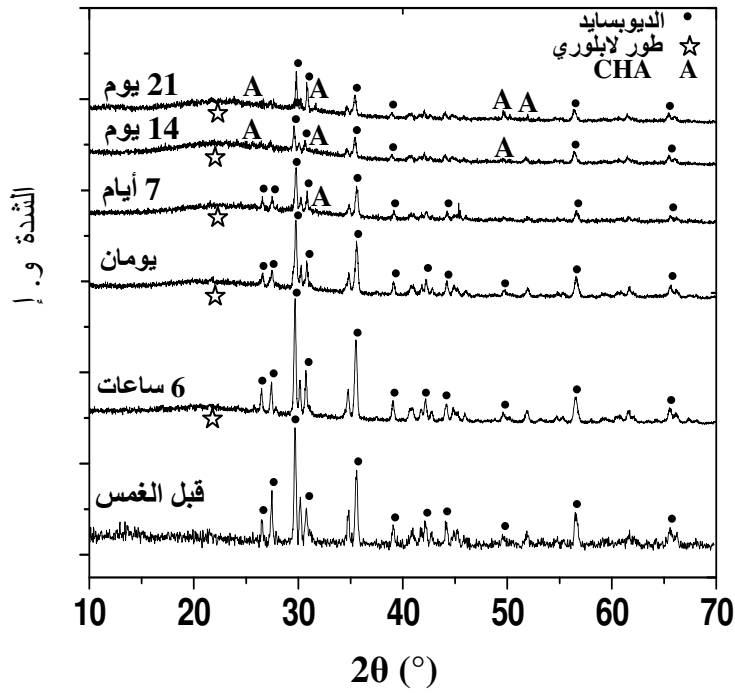
1. التحليل باستعمال الأشعة السينية

من خلال دراستنا للخصائص الحيوية لمركب الديوبسايد المحضر و ذلك بقياس كل من فجوة الطاقة و التركيز الأيوني لسائل الجسم المقلد قبل وبعد الغمس للعينات خلال الفترات الزمنية المختلفة، اتضح لنا أن تشكل طبقة HA المنتظر منها أن تحفز النمو الذاتي للنسيج العظمي على سطح المادة النشطة حيويًا يكون إثر الانحلال الأولي للمادة الحيوية مع سائل الجسم المقلد و أنها (HA) تنمو وتتبلور على سطح المادة

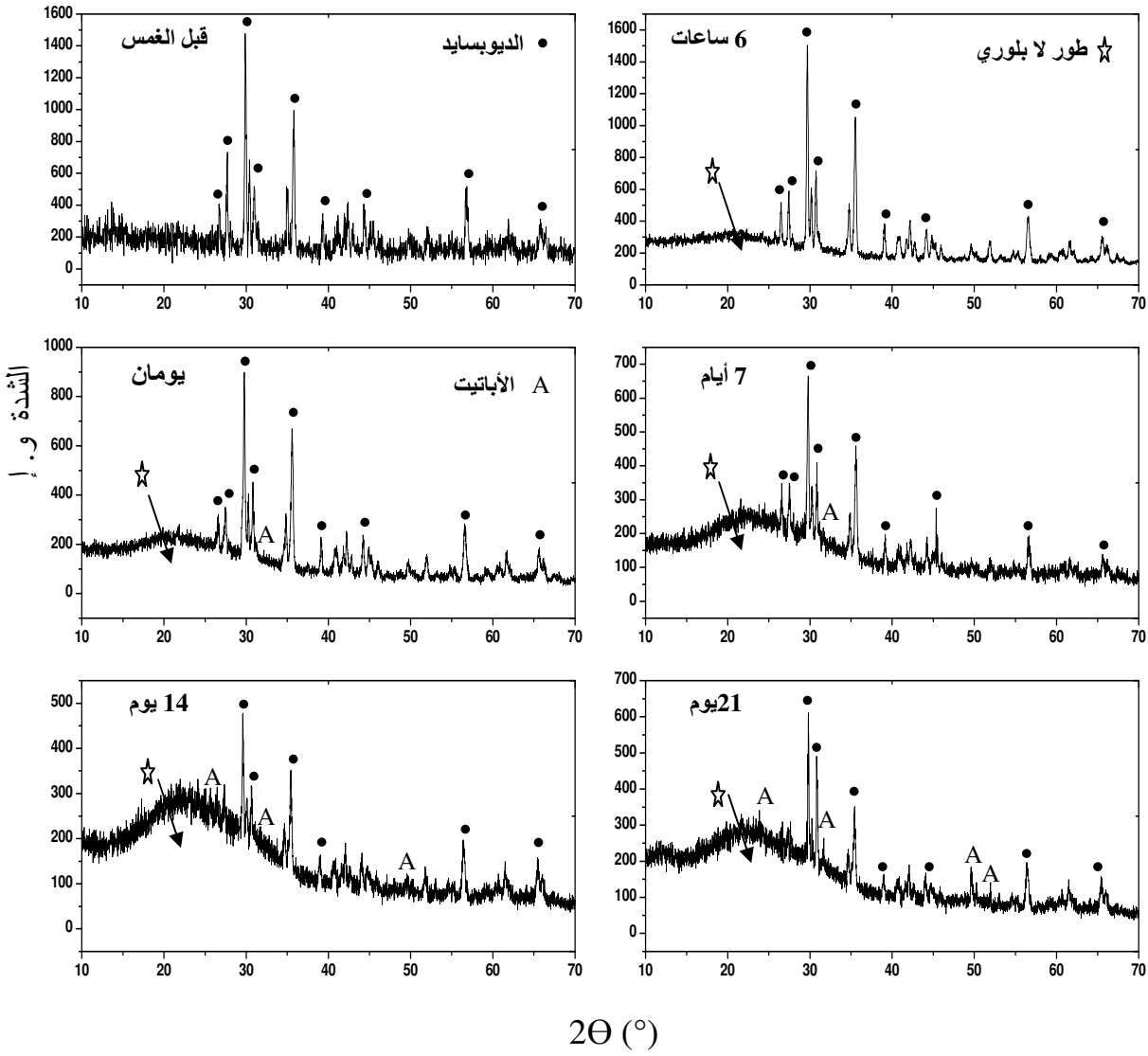
الحيوية كمرحلة أخيرة من هذا التفاعل الملاحظ. ولتوضيح هذا التأثير جيدا ارتأينا إجراء مقارنة بين أطيف الانعراج للعينات قبل الغمس والمغموسة في سائل الجسم المقلد لفترات زمنية مختلفة و قد كانت النتائج الموضحة في الشكلين VI-53 و 54.

أين لاحظنا أن مختلف خطوط الانعراج المميزة لمركب الديوبسايد تكون أقل شدة كلما زادت مدة الغمس في سائل الجسم المقلد (الشكل VI-53)، مثلا بالنسبة للخط الأول لهذا لمركب ($2\theta=29.84^\circ$) تراجعت شدته بصفة جد ملحوظة بالنسبة للعينات المغموسة في سائل الجسم المقلد لمدة 14 يوم هذا بالإضافة إلى اضمحلال خطوط الانعراج المميزة لمركب الديوبسايد عند زاويتي الانعراج 26.64° و 27.58° لنفس الفترة. الأمر الذي يؤكد فرضية الانحلال الجزئي لمركب الديوبسايد المطروحة عند تحليل نتائج قياس تركيز الأيونات المختلفة في محلول الانحلال (SBF).

و ما يميز أيضا مجمل أطيف الانعراج للعينات المغموسة ظهور الطور اللابلوري المبين في الشكل VI-54 الذي يمكن إرجاعه مثلا بالنسبة للعينات المغموسة حتى يومان إلى أنها أصبحت أكثر ثقوبا نتيجة الانحلال المستمر لأيونات المادة مع سائل الجسم المقلد مع العلم أن قياس فجوة الطاقة لهذه العينات قد أفضى إلى نفس الاستنتاج الحالي (حل مركب الديوبسايد). مع العلم أن الطور اللابلوري يسمح بنمو طبقة فوسفات الكالسيوم العظمية أسرع عند الاختبار خارج الجسم [111]، وبالتالي يمكن إرجاع الطور اللابلوري المميز لبقية العينات المغموسة حتى 14 يوم إلى نمو طبقة لا بلورية من $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ نتيجة اندماج الكالسيوم و الفوسفات على السطح الغني بطبقة من SiO_2 أي تنوي بذور الطور الجديد (بالموازاة مع استمرار عملية الانحلال للمادة الأم)، مع العلم أنه عند تنوي طور جديد عادة ما يتشكل في المواضع غير المستمرة داخل الطور الأصلي و التي تمثل الفراغات الناتجة عن الانحلال في هذه الحالة. هذه البذور تنمو بالتدرج لتشكل في النهاية بلورات جديدة ذات حجم معتبر. فقد لاحظنا ظهور الخط الأول للهيدروكسيد الأباتيت عند زاوية الانعراج 31.82° [111-114] بالنسبة لعينات الديوبسايد المغموسة لمدة 7 أيام في سائل الجسم المقلد و أن هذا الخط يكون أكثر شدة كلما زادت فترة الغمس ويتضح ذلك بالنسبة لطيف الانعراج المبين لعينات الديوبسايد المغموسة لمدة 21 يوم، كما ظهر على هذا الأخير ثلاث خطوط أخرى مميزة للأباتيت عند زوايا الانعراج 25.9° و 49.54° و 53.25° [111-114] وهو الشيء الذي يعود إلى تبلور الأباتيت على سطح الديوبسايد المنحل.



الشكل VI-53 مقارنة ما بين أطيف الانعراج لعينات الديوسبايد قبل و بعد الغمس في سائل الجسم المقلد لفترات زمنية مختلفة.



الشكل VI-54 أطياف الانعراج لعينات الديوبوسايد قبل و بعد الغمس في سائل الجسم المقلد من 6 ساعات إلى 21 يوم.

2. التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR)

إن الملاحظ من خلال منحنى التحليل بواسطة الأشعة ما تحت الحمراء FTIR الممثل في الشكل 55-VI لعينة ديوبسايد محضرة عند درجة الحرارة 1300°C لمدة ساعتين قبل الغمس في سائل الجسم المقلد هو وجود شريط امتصاص يمتد من 850 cm^{-1} إلى 1100 cm^{-1} الذي يوافق الترددات 1075cm^{-1} و 975cm^{-1} و 925cm^{-1} و 856cm^{-1} المميزة لبنية السيليكات (Si-O) والذي يعتبر النمط المميز للديوبسايد [63، 71، 115، 116]. كما أن القمة المضاعفة عند 1515cm^{-1} و 1430cm^{-1} في أطياف عينات الديوبسايد الصناعية مماثلة لتلك البازلتية الطبيعية و هي قريبة من الأشرطة الماصة لمجموعة الكربونات CO_3^{-2} في الكلست و الدولوميت [63-64، 117]

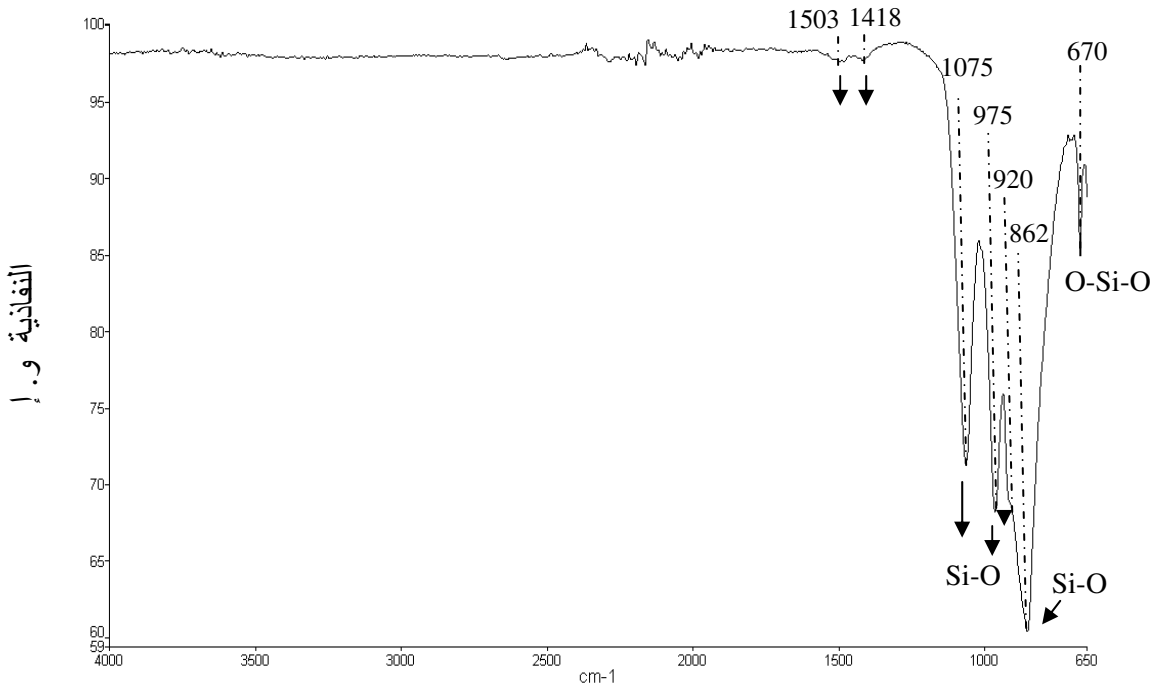
قمنا بتعريض كل المساحيق المدروسة في سائل الجسم المقلد والمجففة إلى التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء فتحصلنا على الأطياف الممثلة في الأشكال المرتبة من الشكل 56-VI إلى 61-VI. من الملاحظ أن الاختلافات بين مختلف العينات ليست ظاهرة بصفة واضحة إلا أن المدقق في الأطياف سيكشف الاختلافات بين الأطياف المختلفة. و التي تؤكد عموما تشكيل مرحلة الأباتيت لمسحوق الديوبسايد المدروسة، و هذا نتيجة ملاحظة وجود أنماط الاهتزاز الأساسية للرابطة PO_4 في 966cm^{-1} و 1022cm^{-1} و 1150cm^{-1} في الأباتيت [118-119]، و يمكن أن نقرأ أيضا من الأطياف المسجلة للرابطة H-O-P عند 866cm^{-1} أيضا المميز ل HPO_4 في الأباتيت [103]. كما لاحظنا وجود نمط اهتزاز مميز آخر عند 3570 cm^{-1} و الذي يرجع و بشكل واضح لحضور مجموعة OH^- التابعة لمرحلة الأباتيت [103]. و من بين المعلومات التي توفرها لنا أطياف الأشعة تحت الحمراء المتحصل عليها بعد الغمس عموما حضور الماء الذي يمكن أن يكون في المنطقة من 3300 إلى 3600 cm^{-1} و عند 1651 cm^{-1} ، و كذا حضور مجموعات الكربونات (CO_3) في المساحيق حول المنطقة (1450 cm^{-1}) و بالضبط عند 1426 و 1494 cm^{-1} [103].

إن ما يمكن ملاحظته من خلال الأطياف الخاصة بالعينات المغموسة لمدة 6 ساعات في SBF والمبينة في الشكل 56-VI هو انخفاض نمط السيليكات، حيث لاحظنا وجود ثلاث أنماط من الاهتزاز الأساسية المميزة للسيليكات (862 cm^{-1} و 1070 cm^{-1} المنزاح من 1075 و أيضا 975cm^{-1}) و أن هذه الأنماط المميزة ذات عمق أقل و سمك أكبر من تلك المسجلة بالنسبة للعينات قبل الغمس. ما يرجح فرضية التفاعل الأولي بين مساحيق الديوبسايد ومحلول الغمس الحيوي (SBF) المعروفة بمرحلة الانحلال للمساحيق المغموسة في سائل الجسم المقلد، و هذا بالتزامن مع حضور أول الأنماط المميزة للماء الذي يمكن أن يكون في المنطقة من 3300 إلى 3600 cm^{-1} و أيضا عند 1651cm^{-1} .

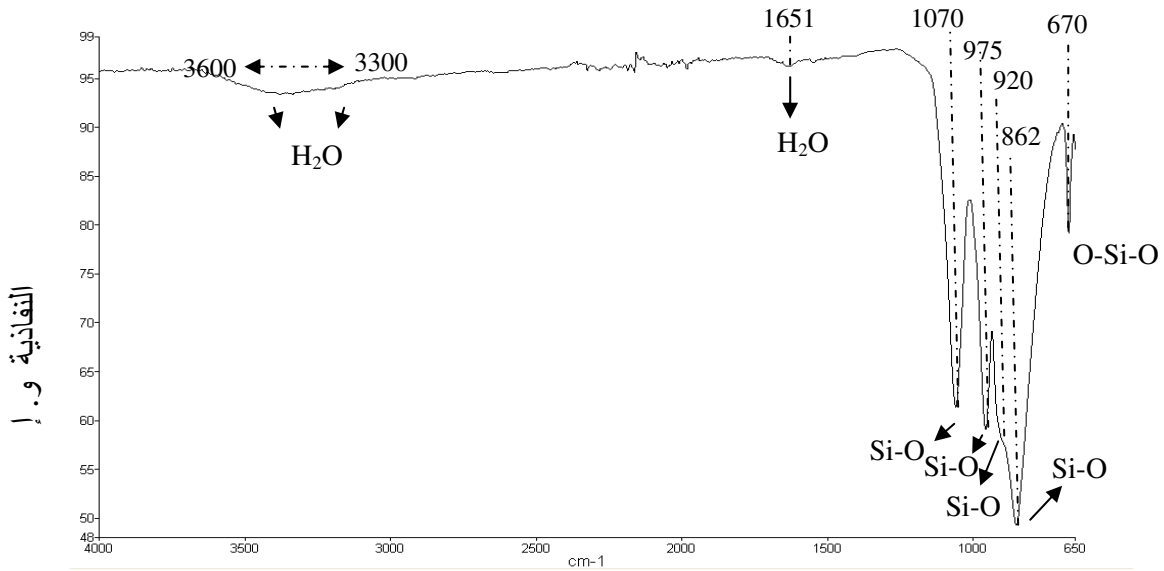
إنّ تشكيل طبقة الأباتيت المتوقعة تبدأ بانخفاض نمط السيليكات و إزاحته الملاحظة بالنسبة للأطياف الخاصة بالعينات المغموسة لمدة يومين من الغمس في SBF والمبينة في الشكل VI-57، حيث أبدت الأطياف الخاصة بالمساحيق المغموسة في SBF ليومين أنماط اهتزاز جديدة و التي يُمكن أن تعود إلى تشكل طبقة لا بلورية من $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ على سطح مادة الديوبسايد فبعد يومين من الغمس يمكن أن نرى قمة حول 1060cm^{-1} و التي تشير إلى بداية تشكل مرحلة Ca-P [26] و أيضا نتيجة ملاحظة وجود أنماط الاهتزاز الأساسية للرابطة PO_4 عند 966cm^{-1} ، كما لاحظنا ظهور المجموعة المميزة للكربونات CO_3 في هذه المساحيق كحديبة في المنطقة 1450cm^{-1} .

كما توضح بقية الأطياف المسجلة لأزمنة الغمس الممتدة من 3 إلى 7 أيام في سائل الجسم المقلد والممثلة في الأشكال VI-58-59 بأن قمم الفوسفات أصبحت حادة أكثر فأكثر و أنها ذات شدة متزايدة مع زمن الغمس في إشارة واضحة على نمو طبقة الأباتيت خارج الجسم على سطح المادة المدروسة. كما لاحظنا ظهور المجموعة المميزة للكربونات CO_3 في هذه المساحيق كنمطين متمايزين عند 1426 و 1494cm^{-1} . كما أبدت الأطياف الخاصة بالمساحيق المغموسة في سائل الجسم المقلد لمدة 21 يوم و 30 يوما كاملة والممثلة في الشكلين VI-60-61 نمط اهتزاز جديد و الذي يُمكن أن يعود أيضا إلى تشكل طبقة الأباتيت على سطح مادة الديوبسايد فبعد 21 يوم من الغمس يمكن أن نرى قمة للرابطة H-O-P عند 866cm^{-1} المميزة لبنية HPO_4 في الأباتيت، هذا بالإضافة لوجود أنماط الاهتزاز الأساسية للرابطة PO_4 عند 966cm^{-1} و 1060cm^{-1} . كما لاحظنا بالنسبة للمساحيق المغموسة لمدة 30 يوما وجود نمط اهتزاز مميز آخر عند 3570cm^{-1} و الذي يرجع و بشكل واضح لحضور مجموعة OH^- التابعة لمرحلة الأباتيت كما لاحظنا وجود المجموعة المميزة للكربونات CO_3 في هذه المساحيق.

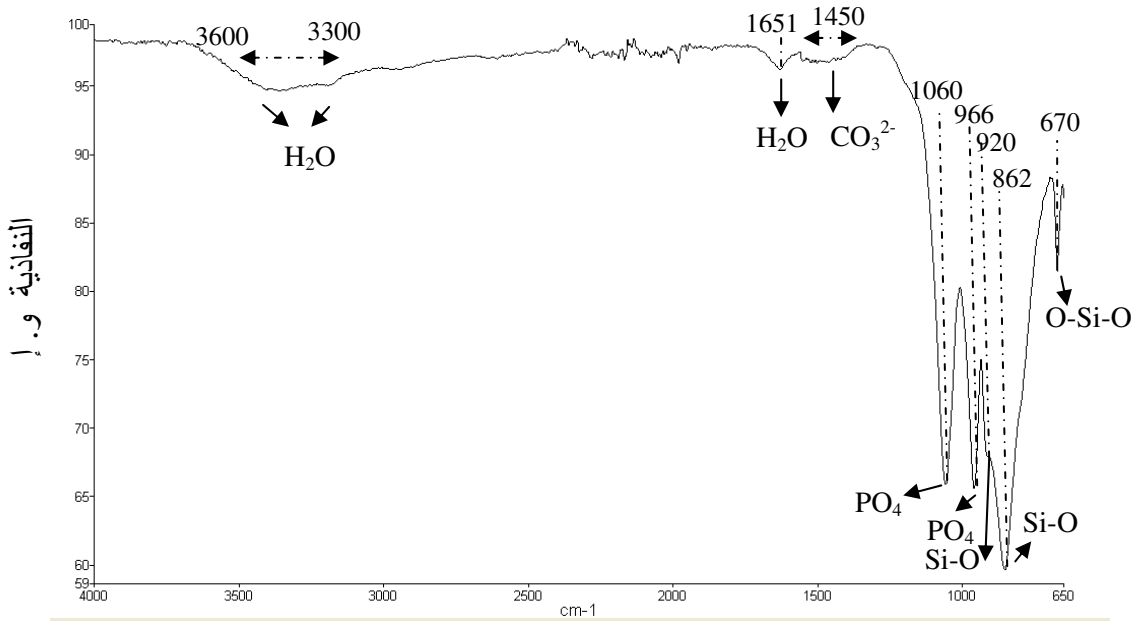
و من خلال ما تقدم من شرح نستطيع القول أن هذه النتائج تؤكد أن الأباتيت المشكل على سطح الديوبسايد في سائل الجسم المقلد هو كربونات الأباتيت (CHA)، الذي يماثل تركيب أباتيت العظام الحية.



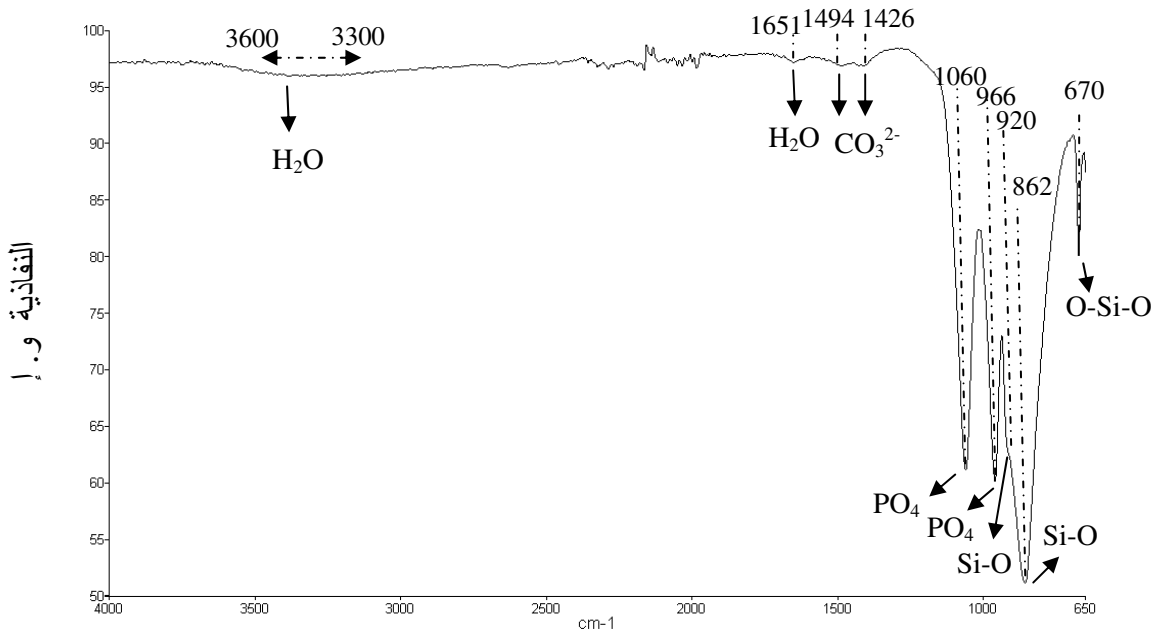
الشكل VI- 55 يمثل منحنى التحليل بواسطة الأشعة ما تحت الحمراء FTIR لعينة ديوسايد الملبدة عند درجة الحرارة 1300°C قبل الغمس في SBF



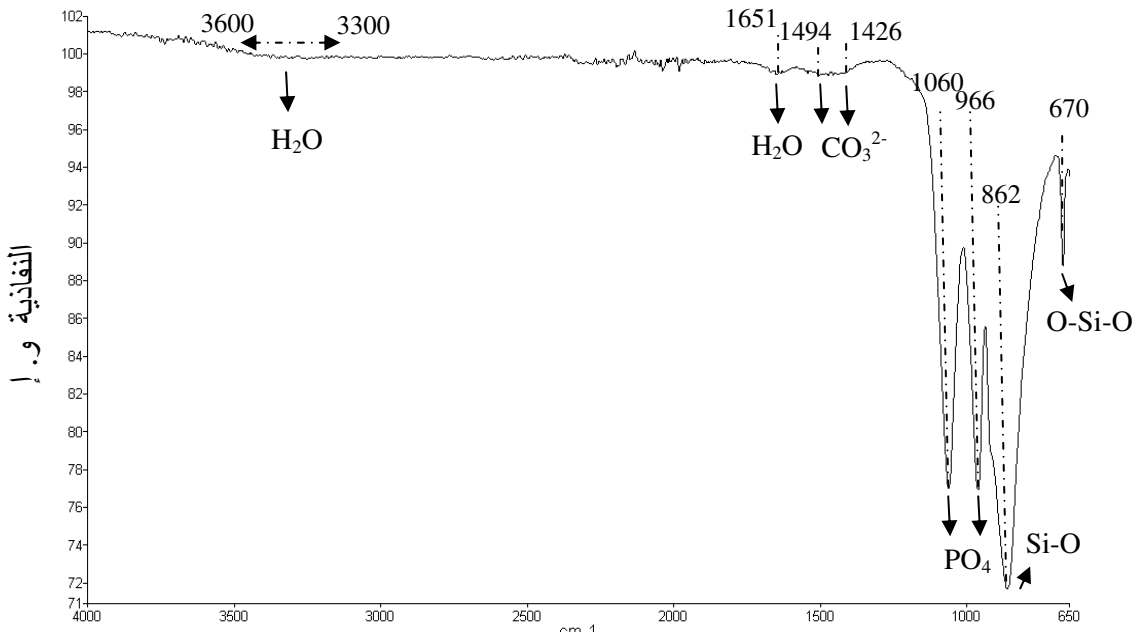
الشكل VI- 56 يمثل منحنى التحليل بواسطة الأشعة ما تحت الحمراء FTIR لعينة ديوسايد الملبدة عند درجة الحرارة 1300°C بعد الغمس لمدة 6 ساعات في SBF



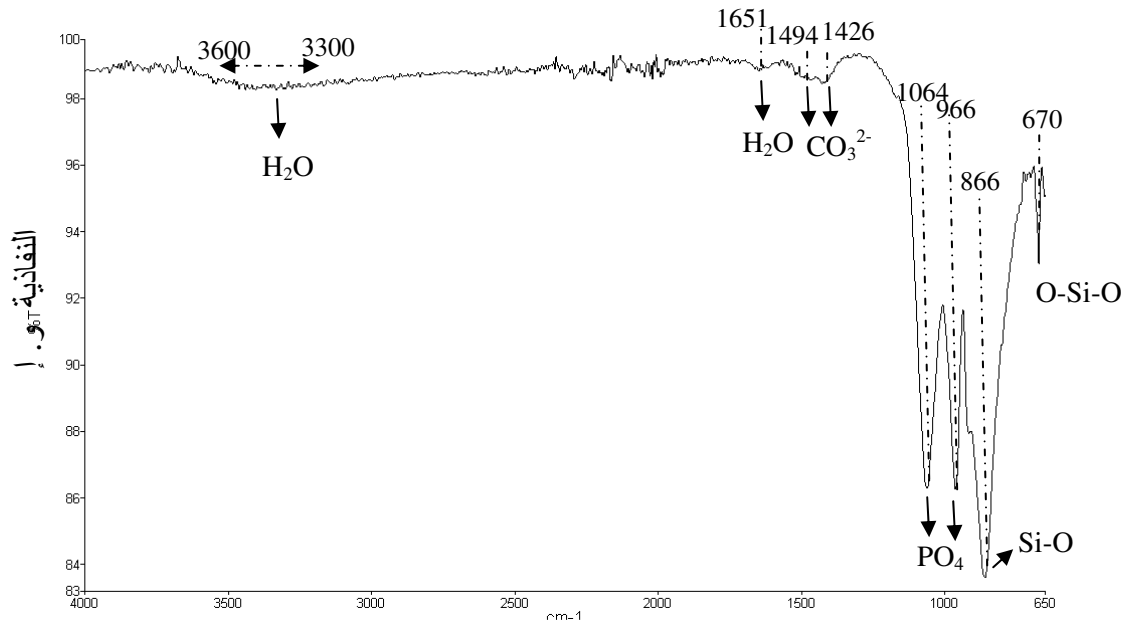
الشكل VI-57 يمثل منحنى التحليل بواسطة الأشعة ما تحت الحمراء FTIR لعينة ديوسايد ملبدة عند درجة الحرارة 1300°C بعد الغمس لمدة يومين



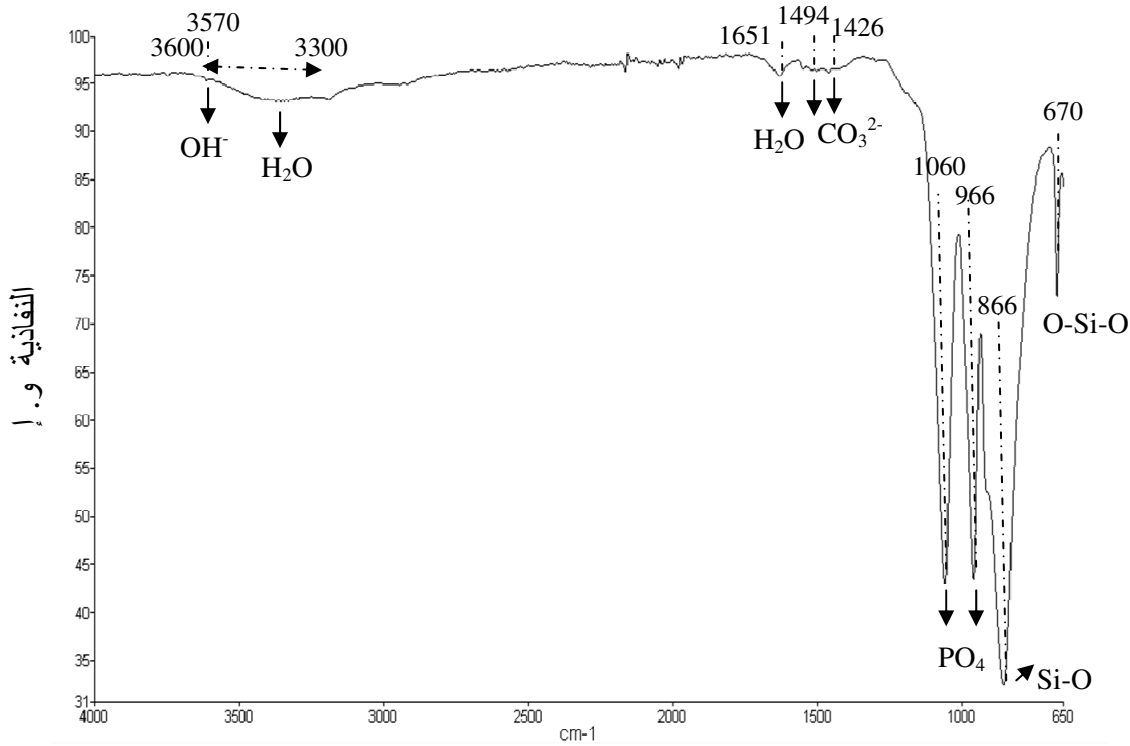
الشكل VI-58 يمثل منحنى التحليل بواسطة الأشعة ما تحت الحمراء FTIR لعينة ديوسايد ملبدة عند درجة الحرارة 1300°C بعد الغمس لمدة ثلاث أيام



الشكل VI- 59 يمثل منحنى التحليل بواسطة الأشعة ما تحت الحمراء FTIR لعينة ديوبسايد ملبدة عند درجة الحرارة 1300°C لمدة ساعتين بعد الغمس مدة 7 أيام



الشكل VI- 60 يمثل منحنى التحليل بواسطة الأشعة ما تحت الحمراء FTIR لعينة ديوبسايد ملبدة عند درجة الحرارة 1300°C لمدة ساعتين بعد الغمس مدة 21 يوم



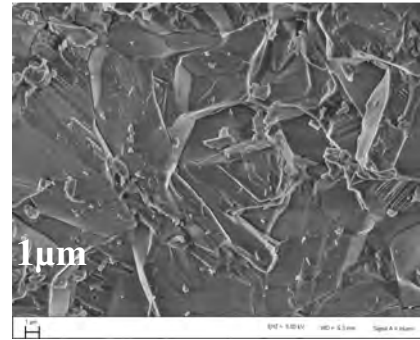
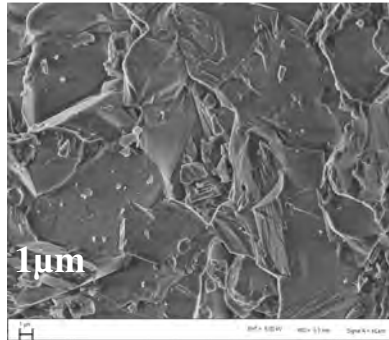
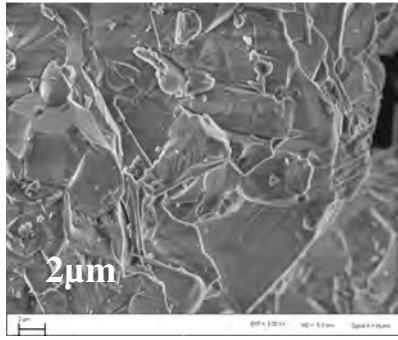
الشكل VI-61 يمثل منحنى التحليل بواسطة الأشعة ما تحت الحمراء FTIR لعينة ديوبسايد ملبدة عند درجة الحرارة 1300°C بعد الغمس مدة 30 يوم

3. التحليل باستعمال المجهر الالكتروني الماسح (MEB)

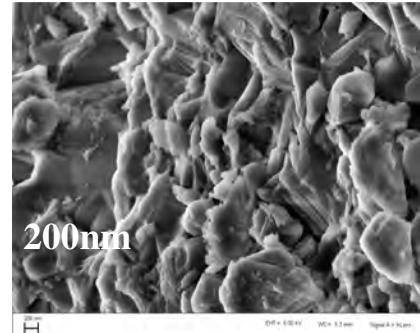
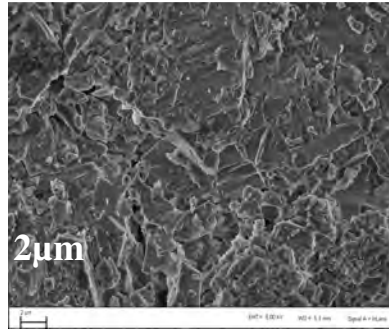
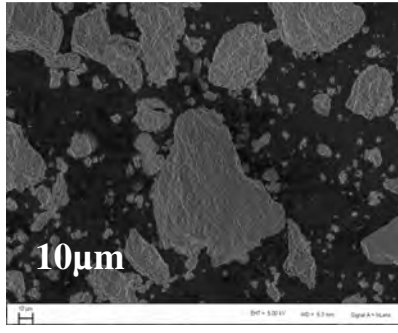
عند زراعة المواد الفعالة حيويًا في جسم الكائن الحي، يمكن أن تندمج مع النسيج العظمي الحي عن طريق تشكل طبقة الأباتيت الشبه عظمية على سطحها، لذلك يعد تشكل الأباتيت على سطح هذه المواد شرط أساسي لزراعتها داخل النسيج الحي.

علما أنه وبالاستناد إلى المعرفة التجريبية يُمكن أن نميز بسهولة المواد الطبية الحيوية و هذا باستخدام بيئة الجسم المُقلد (سائل الجسم المُقلد في 37°C) و تعريض العينات الناتجة للتحليل باستعمال المجهر الماسح الالكتروني لدراسة تغير الشكل المورفولوجي وهذا بهدف مراقبة تشكيل الأباتيت على سطح الديوبسايد. على هذا الأساس قمنا بتعريض المساحيق قبل الغمس والمغموسة لفترات مختلفة في سائل الجسم المُقلد إلى التحليل بواسطة المجهر الالكتروني الماسح.

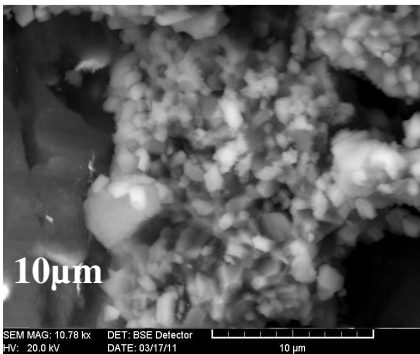
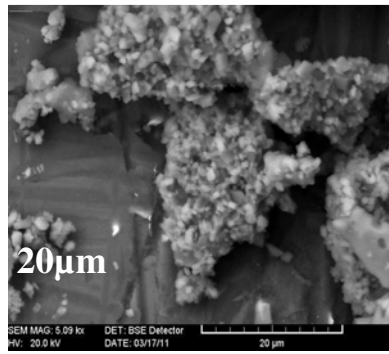
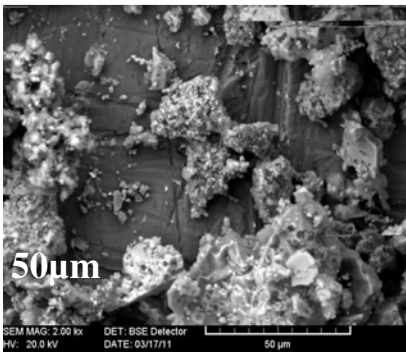
و يبين الشكل VI-62 أن عينات الديوبسايد المحضرة عند 1300°C قبل الغمس ذات خصائص ميكانيكية جيدة وأنه عند الغمس لمدة 6 ساعات يتآكل سطح الحبيبات من ثم تنتوى بذور الطور الجديد عند الغمس لمدة 7 أيام، هذه البذور تنمو وبالتدرج (14 يوم) لتتشكل طبقة الأباتيت عند الغمس لمدة 21 يوم.



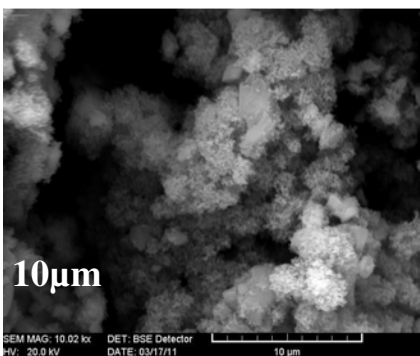
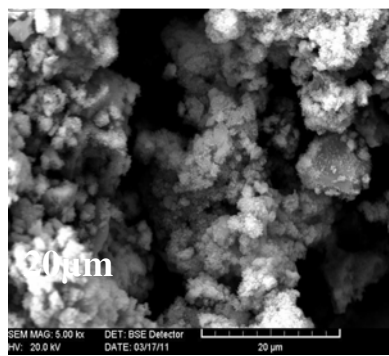
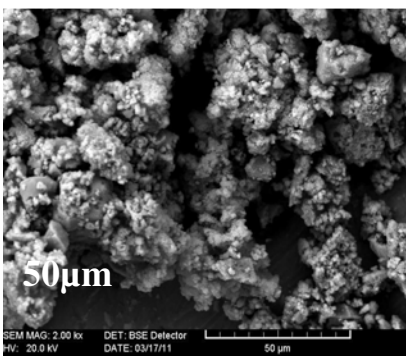
قبل الغمس



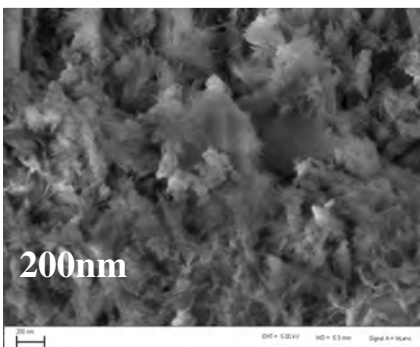
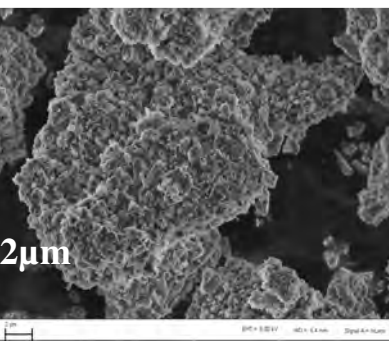
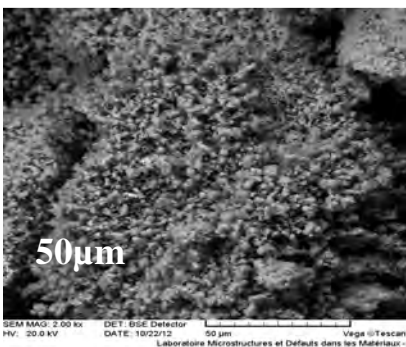
6 ساعات



7 أيام



14 يوم



21 يوم

الشكل VI-62 الشكل المورفولوجي لعينات الديوبسايد المحضرة عند 1300°C قبل و بعد الغمس في SBF

خلاصة عامة

يمكننا تلخيص أهم النتائج المتحصل عليها خلال هذا البحث في النقاط التالية:

- تمكنا من تحضير مركب الديوبسايد ذي الصيغة الكيميائية (CaO. MgO. 2SiO₂) انطلاقاً من مادة محلية بسيطة والمتمثلة في الدولوميت (CaCO₃.MgCO₃) وذلك من خلال استخلاص الدولوما من هذه الأخيرة (الدولوميت). مع تحكنا و بشكل مرن في كثافته.
- انتهجنا ميكانيزمين مختلفين للتلييد، أعطت الطريقة الثانية ومن دون إضافات نسب تلييد مقبولة و التي تمتاز بتلييد العينات باستخدام منظومة التسخين بموجات الميكرو (MS) لمدة 15 دقيقة، علماً أن العينات قد تم تشكيلها بإضافة كميات معينة (10%) من زلال بياض البيض، الذي يتبع بعملية كلسنة للعينات عند درجة حرارة 80°C لمدة ساعة، وهذا بهدف تنشيط التلييد وتحسين خصائص العينات الملبدة. فقدرت نسبة التلييد للعينات المحضرة عند درجة الحرارة 1125°C فقط بحوالي 95.7% من الكثافة النظرية لمركب الديوبسايد (3.2 g/cm³) وهي تعد نتيجة جد مشجعة إذا ما تمت مقارنتها بنتائج الطريقة الأولى والمتمثلة في استخدام تقنية التلييد التقليدية (CS) لمدة 120 دقيقة حيث تحصلنا على عينات ذات نسبة تلييد تقدر بحوالي 96.2% وهذا عند درجة حرارة 1300°C.
- تطرقنا في نقطة أخرى مهمة من هذه الدراسة لتأثير إضافة كل من أكسيد الفسفور و كربونات الصوديوم في نسبة ودرجة حرارة التلييد للعينات المدروسة. أين استنتجنا إزاحة درجة حرارة التلييد للعينات بحوالي 75°C. وهذا عند إضافة 1% وزناً من كربونات الصوديوم و أيضاً 5% وزناً من أكسيد الفسفور، كما سجلنا باعتماد MS خفض درجة حرارة التلييد الجيد للعينات إلى 1075°C و بنسبة تلييد 95.7% وهذا بإضافة نسبة ضئيلة (5%) وزناً من أكسيد الفسفور.
- بالإضافة لما سبق فقد لاحظنا التحسن الجيد للخصائص الميكانيكية حيث تحصلنا على صلادة مجهرية تتراوح من 6 إلى 7.5GPA وهذا بالنسبة لمختلف نسب الإضافة من P₂O₅ و مقاومة ثني 260 MPa وهذا بإضافة 5% من P₂O₅.
- لاحظنا تأثير إضافة نسب من أكسيد الفسفور و كربونات الصوديوم في خفض نسبة فقدان الكتلة للعينات المدروسة (مع حمض اللبن أو المحلول الملحي الفسيولوجي)، وهذا بتناقص نسبة فقدان في الكتلة بشكل كبير للعينات بإضافة نسب (P₂O₅) و (Na₂CO₃) عن نظيراتها من دون إضافة و هذا بالنسبة لكل أزمنة الغمس. و على سبيل المثال بالنسبة للعينة من دون إضافة كانت نسبة الفقد في

الكتلة لها عند الغمس لمدة يومان في حمض اللبن 1.12% بينما لم تتجاوز نسبة 0.15% للعينات بإضافة نسبة 5% وزنا من P_2O_5 وهذا تحت نفس شروط الغمس.

- قمنا في المرحلة الأخيرة و الأساسية من بحثنا المتعلق بمركب الديوبسايد بدراسة خصائصه البيولوجية، و الذي يعد اختبار غمس العينات المحضرة في سائل الجسم المقلد (SBF) لفترات زمنية مختلفة أساسية لتأكيد مميزاتها الحيوية. النتائج المحصل عليها إجمالاً للتحليل بواسطة DRX و FTIR و UV-VIS و MEB تبين إجمالاً أن تشكل طبقة الأباتيت HCA المنتظر منها أن تحفز النمو الذاتي للنسيج العظمي على سطح عينات الديوبسايد (المحضر) النشط حيويًا يكون إثر الانحلال الأولي للمادة الحيوية مع سائل الجسم المقلد و أنها HCA تنمو وتتبلور على سطح المادة الحيوية بعد 24 ساعة من الغمس كمرحلة أخيرة من هذا التفاعل الملاحظ. ونخلص أخيراً إلى أن مركب الديوبسايد المحضر له قابلية لأن يكون مادة نشطة حيويًا.

المراجع

- [1] L. L. Hench, J. Wilson, « Introduction to Bioceramics », World Scientific, Singapore, (1993) Chapters 4 and 6.
- [2] B. D. Ratner, A. S. Hoffman, F. J. Schoen, J. E Lemmons, « An Introduction to Materials in Medicine », Biomaterials Science (1996), p. 484.
- [3] L. L. Hench, J. Wilson, « Clinical Performance of Skeletal Prostheses », Edition: Chapman and Hall, London (1996), all chapters.
- [4] W. Cao, L. L. Hench, « Bioactive Materials », Ceramics International, Vol. 22 (1996), pp. 493-507.
- [5] L. L. Hench, « Biomaterials: A forecast for the future », Biomaterials, Vol. 19 (1998), pp. 1419-1423.
- [6] L. L. Hench, « Bioceramics: From concept to clinic », J. Am. Ceram. Soc., Vol. 74(7) (1991), pp. 1487-1510.
- [7] L. L. Hench, « Mechanisms of interfacial bonding between ceramics and bone », J. Biomed. Mater. Res., Vol. 2 (1971), pp. 485-497.
- [8] H. Ohgushi, M. Ishimura, T. Habata, S. Tamai, « Porous ceramics for intra-articular depression fracture », Biomaterials and bioengineering handbook, Edition: Marcel Dekker, New York (2000), pp. 397-405.
- [9] Department of Metals and Materials Engineering, « Ceramics for Non-Ceramists: Body of Basic Knowledge for Materials Engineering Courses », The University of British Columbia, Vancouver (1998), www.mmat.ubc.ca/other/courses/mmat382.
- [10] L. L. Hench, « Bonding mechanism at the interface of ceramic prosthetic materials », Part. I, J. Biomed. Res., Vol. 5(6) (1971), pp. 117-141.
- [11] L. L. Hench, W. Cao, « Bioactive materials », Ceram. Int., Vol. 22 (1996), pp. 493-507.
- [12] J. Wilson, A.E. Clark, E. Douek, J. Kriegger, W.K. Smith, J.S. Zomet, « Clinical application of bioglass implants », Bioceramics, vol.7, ed.6, Edition: H. Andersson & A. Yli-Urpo, Butterworth-Heinemann, Oxford (1994).
- [13] K. E. Wallace, R. G. Hill, J. T. Pembroke, C. J. Brown, P. V. Hatton. « Influence of sodium oxide content on bioactive glass properties », J. materials science: Materials in Medicine, Vol. 10 (1999), pp. 697-701.
- [14] L. Ecraivain, « Technique de l'Ingénieur », A. 7290 (1986), pp. 1-23.
- [15] M. Chaupai. « Technique de l'Ingénieur », A. 2010 (1996), pp. 10-17.
- [16] J. L. Chermant, « Les Céramiques Thermomécaniques », Presse du CNRS (1989), pp. 20-40.

- [17] W. D. Kingrey, H. K. Bowen and D. D. Ruhlman, « Introduction to Ceramics », Edition: John Wiley & sons, New York (1975), pp. 414-560.
- [18] J. Philibert, Recueil de Communication, Deuxième Séminaire des Sciences des Matériaux, Université de Constantine (1985), pp. 2-16.
- [19] F. Bouzrara, Thèse de Magister, Université de Constantine, Algérie (1998).
- [20] A. Vatain, « Manuele et sédimentologie », Edition: Thecnip (1967).
- [21] B. H. Robert, Engineering Mineralogy of Ceramic Materials, proceeding of the international school earth and planetary sciences Siena (2001).
- [22] W. Suchanek & M. Yoshimura, « Processing and Properties of HA-Based Biomaterials for Use as Hard Tissue Replacement Implants », J. Mater. Res. Soc., Vol. 13(1) (1998), pp. 94-103.
- [23] G. Aliprandi, « Matériaux Réfractaires et Céramiques Techniques », Edition : Septima, Paris (1996).
- [24] L. Floroian, « Biocompatibility and Physical Properties of Doped Bioactive Glass Ceramics », Bulletin of the Transilvania University of Brasov, Series VI, Vol. 3 (52) (2010).
- [25] V. A. Dubok, « Powder Metallurgy and Metal Ceramics », Vol. 39 (2000), pp. 381-391
- [26] E. Roumeli, O. M. Goudouri, C. P. Yoganand, L. Papadopoulou, N. Kantiranis, V. Selvarajan and K. M. Paraskevopoulos, « Study of the Bioactive Behavior of Hydroxyapatite/SiO₂-CaO-MgO Glass-Ceramics Synthesized by Transferred Arc Plasma (TAP) », Ashdin Publishing: Bioceramics Development and Applications, Vol. 1 (2011), 4 pages.
- [27] A. Engle, The Egyptian Interlude, Reading in glass history, Phoenix publication, Jerusalem (1974).
- [28] D. C. Greenspan, J. P. Zhong, G.P. Latorre, « Effect of surface area to volume ratio on in vitro surface reactions of bioactive glass particulates », In Bioceramics 7, Edition: O. H. Andersson & A. Yli-Urpo (1994), pp. 28 –33.
- [29] D. C. Greenspan, J. P. Zhong, Z. F. Chen, G. P. Latorre, « The evaluation of degradability of melt and sol-gel derived Bioglass® in vitro. In Bioceramics 10, Edition: L. Sedel & C. Rey, (1997), pp. 391–394.
- [30] D. C. Greenspan, J. P. Zhong, D. L. Wheeler, « Bioactivity and biodegradability: Melt vs sol-gel derived Bioglass® in vitro and in vivo », In Bioceramics 11, Edition: R. Z. Legeros, J. P. Legeros (1998), pp. 345–348.
- [31] L. L. Hench, J. M. Polak, « Future Strategies for Tissue and Organ Replacement » (2002), pp. 6-8
- [32] J. J. Vidueau, V. Dupuis, « Phosphates and biomaterials », European Journal of Solid State Inorganic Chemistry, Vol. 28 (1991), pp. 303–343.

- [33] J. D. Rinehart, T. D. Taylor, Y. Tian, « Real-time dissolution measurement of sized and unsized calcium phosphate glass fibres », *J. Biomed. Mater. Res.*, Vol. 48(6) (1999), pp. 833–840.
- [34] M. M. Pereira, A. E. Clark, L. L. Hench, « Effect of texture on the rate of hydroxyapatite formation on gel-silica surface », *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 78(9) (1995), pp. 2463–2468.
- [35] M. M. Pereira, L. L. Hench, « Mechanisms of hydroxyapatite formation on porous gel-silica substrates », *J. Sol-Gel Sci. and Tech.*, Vol. 7 (1996), pp. 59–68.
- [36] T. Kokubo, S. Ito, Z. T. Huang, T. Hayashi, S. Sakka, T. Kitsugi, T. Yamamuro, « Solution able to reproduction in vivo surface-structure changes in bioactive glass-ceramics », *J. Biomed. Mater. Res.*, Vol. 24 (1990), p. 331.
- [37] T. Kokubo, *Biomaterials* 12, (1991), pp. 153–163.
- [38] M. A. Sainz, P. Pena, S. Serena, A. Caballero, « Influence of design on bioactivity of novel $\text{CaSiO}_3\text{-CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ bioceramics: In vitro simulated body fluid test and thermodynamic simulation », *Acta Biomaterialia*, Vol. 6 (2010), pp. 2797–2807.
- [39] J. P. Zhong, D. C. Greenspan, « Bioglass® surface reactivity: From in-vitro to in-vivo », In *Biomaterials* 10, Editions: L. Sedel, C. Rey, (1997), pp. 391–394.
- [40] M. M. Pereira, A. E. Clark, L. L. Hench, « Calcium phosphate formation on sol-gel-derived bioactive glasses in vitro », *J. Biomed. Mater. Res.*, Vol. 28(1994), pp. 693–698.
- [41] K. Tsuru, C. Ohtsuki, A. Osaka, T. Iwamoto, J. D. Mackenzie, « Bioactivity of sol-gel derived organically modified silicates », *J. Mater. Science: Materials in Medicine*, Vol. 8(1997), pp. 157–161.
- [42] R. Rohanizadeh, M. Padrines, J. M. Bouler, D. Couchoural, Y. Fortun, G. Daculsi, « Apatite precipitation after incubation of biphasic calcium-phosphate ceramic in various solutions: Influence of seed species and protein », *J. Biomed. Mater. Res.*, Vol. 42(4) (1998), pp. 530–539.
- [43] R. Kuijjer, S. Bouwmeester, M. Drees, D. Surtel, E. Terwindt-Rouwenhorst, A. J. Van Der Linden, C. A. Van Blitterswijk, S. K. Bulstra, « The polymer polyactive as a bone-filling substance: An experimental study in rabbits », *J. Mat. Sci.: Materials in Medicine*, Vol. 9 (1998), pp. 449–455.
- [44] M. Padrines, R. Rohanizadeh, C. Damiens, D. Heymann, Y. Fortun, « Inhibition of apatite formation by vitronectin », *Connective Tissue Research*, Vol. 41(2) (2000), pp. 101–108.
- [45] J. Wilson, D. Noletti, « Bonding of soft tissue to Bioglass », In *Bioceramics* 3, Edition: S. Hubbert, (1990), pp. 283–302.
- [46] E. Schepers, P. Ducheyne, L. Barbier, S. Schepers, « Bioactive glass particles of narrow size range: A new material for the repair of bony defects », *Implant Dentistry*, Vol. 2 (1993), pp.

151-156.

- [47] Y. C. FUNG, « Biomechanics, mechanical properties of living tissues », Springer- Verlag, New York, (1993).
- [48] S. L. Gunderson & R.C. Schiavone, « International Encyclopedia of Composites », Edition: S. M. Lee, New York: VCH, Vol. 5 (1991).
- [49] J. P. Bilezikian, G. R. Lawrence & A. R. Gideon, « Principles of Bone Biology », Academic Press, USA, (1996).
- [50] M. Vallet-Regí & J. M. González-Calbet, « Calcium phosphates as substitution of bone tissues », Progress in Solid State Chemistry, Vol. 32 (2004), pp.1-31.
- [51] A. F. Lemos, Theses: « Fabrication and Characterization of Modified Macro porous Bioceramics for Bone Regeneration », Porto, Portugal (2008).
- [52] A. U. JIN YAP, « Engineering materials for biomedical applications », Edition: N.J. Hackensack (World Scientific), Singapore (2004), chap.5.
- [53] T. J. BERRT, J. W. OSBORNE, « Effect of zinc in two gamma-2 dental amalgam systems », Dental Materials, Vol. 1(3) (1985), pp. 98-100.
- [54] C. Wu, Y. Ramamswamy, H. Zreiqat, « Porous diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) scaffold: A promising bioactive material for bone tissue engineering », Acta Biomaterialia, Vol. 6 (2010), pp. 2237-2245.
- [55] C. Wu & J. Chang, « In vitro bioactivity of akermanite ceramics », J. Biomed. Mat. Res., Vol. 76(1) (2006), pp. 73-80.
- [56] C. Wu & J. Chang, « Degradation, bioactivity and cytocompatibility of diopside, akermanite and bredigite ceramics », J. Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomater., Vol. 83(1) (2007), pp. 153-160.
- [57] S. Xu, K. Lin, Z. Wang, J. Chang, L. Wang, J. Lu, « Reconstruction of calvarial defect of rabbits using porous calcium silicate bioactive ceramics », Biomaterials, Vol. 29(17) (2008), pp. 2588-2596.
- [58] S. Nakajima, Y. Kurihara, Y. Wakatsuki, H. Noma, « Physicochemical characteristics of new reinforcement of ceramic implant », Shikwa Gakuho, Vol. 90(4) (1990), p. 525.
- [59] T. Nonami, S. Tsutsumani, « Study of diopside ceramics for biomaterials », J. Mater. Sci. Mater. Med., Vol. 10(8) (1999), pp.475-479.
- [60] P. Bariand, J. P. Poirot, « Larousse des pierres précieuses », (1998), pp.142-143.
- [61] V. E. Hamilton, « Thermal infrared emission spectroscopy of the pyroxene mineral series », J. Geophys. Res., Vol. 105 (2000), pp. 9701-9716.

- [62] M. H. Battey, « Mineralogy for student », Edition: Oliver & Boyd, (1972), pp. 256-257 et 260.
- [63] E. V. Kalinkina, A. M. Kalinkin, W. Forsling, V. N. Makarov, « Sorption of atmospheric carbon dioxide and structural changes of Ca and Mg silicate minerals during grinding: I. Diopside », *Int. J. Miner. Process.*, Vol. 61 (2001), pp. 273–288.
- [64] O. A. Zalkind, A. M. Kalinkin, E. V. Kalinkina & V. N. Makarov, « Determination of Carbon Dioxide in Finely Dispersed Diopside Using IR Spectroscopy », *J. Analytical Chem.*, Vol. 59(7) (2004), pp. 639–641.
- [65] W. Xue, X. Liu, X. Zheng, C. Ding, « Plasma-sprayed diopside coatings for biomedical applications », *Surface & Coatings Technology*, Vol. 185 (2004), pp. 340–345
- [66] R. Nagar, Thesis: « Preparation of Diopside by Novel Sol-Gel Method Using Rice Husk Ash as Silica Sours », National Institute of Technology, Rourkela (2011).
- [67] J. P. Nayak, S. Kumar, J. Bera, « Sol-gel synthesis of bioglass-ceramics using rice husk ash as a source of silica and its characterization », *J. of Non-Crystal. Solids*, Vol. 356 (2010), pp.1447-1451
- [68] N. Y. Iwata, G. Lee, Y. Tokuoka, N. Kawashima, « Preparation of Diopside with apatite forming ability by sol-gel process using metal alkoxide and metal salts », *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Vol. 33 (2004), pp. 1–6
- [69] N. Y. Iwata, G. Lee, Y. Tokuoka, N. Kawashima, « Sintering behaviour and apatite formation of diopside prepared by co-precipitation process », *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces*, Vol. 34 (2004), pp. 239-245.
- [70] I. Kansal, A. Goel, D. U. Tulyaganov, M. F. Ferreira, « Effect of some rare-earth oxides on structure, devitrification and properties of diopside based glasses », *Ceramics International*, Vol. 35 (2009), pp. 3221–3227.
- [71] A. Goel, D. U. Tulyaganov, I. K. Goel, E. R. Shaaban, M. F. Ferreira, « Effect of BaO on the crystallization kinetics of glasses along the Diopside–Ca-Tschermak join », *J. of Non-Crystal. Solids*, Vol. 355 (2009), pp. 193–202.
- [72] V. M. Pogrebenkov, V. V. Shumkova, V. V. Pogrebenkova, « Apatite-Diopside Bioglass Ceramic Composites », *Glass and Ceramics*, Vol. 61 (2004), pp. 3 – 4.
- [73] G. Cizeron, « Le Frittage », Institut de Céramique, France (1968), pp. 1-25.
- [74] A. Harabi, Ph. D. Thesis, Manchester (1990).
- [75] Y. Jorand, Thèse d'état, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France (1991).
- [76] S. Somiya & Y. Hirata, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol 70 (1991), p. 10.

- [77] G. Bernache, M. Soustelle, C. Monty, H. Pastor and J. M. Chaix. Ed, Hermès. Paris 1993: 167-190.
- [78] R. W. Cann, P. Haasen, E. J. Kramen, Material Science and Technology, Edition: V. Chaf, VCH, Vol. 11 (1993).
- [79] E.T. Thostensio, T-W. Chou, Microwave processing: fundamentals and application. Composites: Part A30 (1999), pp. 1055-1071.
- [80] M. A. Janney, H. D. Kimrey, « Diffusion-controlled processing in micro-wave fired oxide ceramics », Edition In: W. B. Sutton, Microwave processing of materials II, Materials research Society Proceeding, Vol. 189, Pittsburgh: Materials Research society (1991), pp. 251-227.
- [81] R. J. Lauf, D. W. Bible, A. C. Johnson, C. A. Everliegh, « 2-18 GHz broad-band microwave heating systems », Microwave Journal, Vol. 36(11) (1993), pp. 24-27.
- [82] Y. Fange, D. K. Agrawel, D. M. Roy, R. Roy, « Fabrication of porous hydroxyapatite ceramics by microwave processing », J. Mater. Res., Vol. 7(2) (1992).
- [83] W. H. Sutton, M. H. Brooks, IJ Chabinsky, Microwave processing of materials, Materials Research Society Proceeding, Vol. 124, Pittsburgh: Materials Research society, (1988).
- [84] A. Harabi, D. Belamri, N. Karboua, F-Z. Mezahi, « Sintering of bioceramics using a modified domestic microwave oven- Natural hydroxyapatite sintering ». J. Therm. Anal. Calorim., Vol. 10 (2010).
- [85] A. Harabi, N. Kerboua, S. Achour, « Élément chauffant à micro-onde (2.45 GHz) à haute température (~1550°C) », **Patent**, 6 pages, INAPI, N° 110223, ALGERIA, 20 Mars 2011.
- [86] I-H. Jung, A. S. Decterov, A. D. Pelton, « Critical thermodynamic evaluation and optimization of the CaO–MgO–SiO₂ system », J. Euro. Ceram. Soc., Vol. 25 (2005), 313–333.
- [87] R. C. Weast, Handbook of Chemistry and Physics, Crc press, b-85, (1977).
- [88] G. Eriksson, P. Wu, M. Blander, A. D. Pelton, « Critical evaluation and optimisation of the thermodynamic properties and phase diagrams of the MnO-SiO₂ and CaO–SiO₂ systems », Can. Metall. Q., Vol. 33 (1994), pp. 13–21.
- [89] J. H. Chesters, « Réfractaires Production and Properties », Published by the Iron and Steel Institute, London (1973), p. 262.
- [90] R. G. Berman, « Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system sodium oxide-potassium oxide-calcium oxide magnesium oxide-iron oxide (FeO)-iron oxide (Fe₂O₃)-alumina-silicatitania- water-carbon dioxide », J. Petrol., Vol. 29 (1988), pp. 445–522.
- [91] C. Brousse, R. C. Newton, O. J. Kleppa, « Enthalpy of formation of forsterite, enstatite, akermanite, monticellite and merwinite at 1073K determined by alkali borate solution calorimetry ». Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 48 (1984), pp. 1081–1088.

- [92] P. Wu, G. Eriksson, A. D. Pelton, M. Blander, « Prediction of the thermodynamic properties and phase diagrams of silicate systems evaluation of the FeO–MgO–SiO₂ System». *ISIJ Int.*, Vol. 33 (1993), pp. 26–35.
- [93] Heinrich, « Minerals in hot water », *Am. Mine.*, Vol. 71(1986), pp. 655-673.
- [94] L. Y. Chang, R. A. Howie, J. Zussman, « Rock-forming minerals », (2nd edition), v. 5B, non-silicates, (1996), pp. 189–218.
- [95] S. J. Burns, J. A. Mckenzie, C. Vasconcelos, « Dolomite formation and biogeochemical cycles in the Phanerozoic », *Sedimentology*, Vol. 47 (2000), pp. 49–61.
- [96] R. S. Boynton, « Chemistry and Technology of Lime and limestone», Edition: John Wiley and Sons, (1966), p. 5.
- [97] A. Harabi, S. Zouai, « Un procédé d'élaboration du diopside bioactive, à partir de la dolomite locale et de SiO₂, en utilisant des fours conventionnel et micro-ondes », **Patent**, 6 pages, INAPI, N° 110726, ALGERIA, 20 octobre 2011.
- [98] M. ANOUNE, Thèse de Magister, Université de Constantine, Algérie (1994).
- [99] C. Hale, K. C. Olson, Published by Muexteension University of Missouri, Columbia, G 2081, (2002), pp. 1-8.
- [100] A. Guechi, Thèse de Doctorat en Science, Université de Constantine, Algérie (2011).
- [101] S. Zouai, F. Mezahi, S. Achour and A. Harabi, « A Process for Sintering of Diopside Prepared from Dolomite », *Mater. Sci. Forum*, Vols. 492-493 (2005), pp. 235-240.
- [102] A. C. Tas, « Combustion synthesis of calcium phosphate bioceramic powders », *J. Europ. Ceram. Soc.*, Vol. 20 (2000), pp. 2389-2394.
- [103] E. Kontonasaki, T. Zobra, L. Papadopoulou, E. Pavlidou, X. Chatzistavrou, K. Paraskevopoulos, P. Koidis, « Hydroxy Carbonate Apatite Formation on Particulate Bioglass In Vitro as a Function of Time », *J. Cryst. Res. Technol.*, Vol. 37 (2002), pp. 1165–1171
- [104] B. Mihailova, B. Kolev, C. Balarew, E. Dyulgerova, L. Konstantinov, « Vibration spectroscopy study of hydrolyzed precursor for sintering calcium phosphate bio-ceramics », *J. Mater. Scie.*, Vol. 36 (2001), pp. 4291-4297.
- [105] I. Bala, Thesis: « Glass and Glass Sealants as Bioceramics », School of Physics & Material Sciences: Thapar University, Patiala (2008).
- [106] S. Calusi, Thesis: « Set-up and applications of microanalysis techniques on materials of technological and cultural heritage interest by using external microbeams of few MeV energy ions », University degli Studi, Torino (2010).
- [107] S. Zouai, These de Magister, Université de Constantine, Algérie, (2004).

- [108] F. Mezahi, A. Harabi, S. Zouai, S. Achour, D. Bernache-Assollant, « Effect of Stabilised ZrO_2 , Al_2O_3 and TiO_2 on Sintering of Hydroxyapatite », *Mater. Sci. Forum*, Vols. 492-493 (2005), pp. 241-248.
- [109] R. G. Carrodeguas, E. Córdoba, A. H. De Aza, S. De Aza, P. Pena, « Bone-Like Apatite-Forming Ability of $Ca_3(PO_4)_2$ - $CaMg(SiO_3)_2$ Ceramics in Simulated Body Fluid », *Key Eng. Mater.*, Vols. 396-398 (2009), pp. 103-106.
- [110] D. Shi, G. Jiang, X. Wen, « In Vitro Bioactive Behavior of Hydroxylapatite Coated Porous Al_2O_3 », *J. Biomed. Mater. Res.*, Vol. 53 (2000), pp. 457-466.
- [111] E. Saiza, M. Goldman, J. M. Gomez-Vegaa, A. P. Tomsiaa, G. W. Marshallb, S. J. Marshallb, « In vitro behavior of silicate glass coatings on Ti_6Al_4V », *Biomaterials*, Vol. 23 (2002), pp. 3749-3756
- [112] I. Kansal, D. U. Tulyaganov, A. Goel, M. J. Pascual, J. M. F. Ferreira, « Structural analysis and thermal behavior of diopside-fluorapatite-wollastonite-based glasses and glass-ceramics », *Acta Biomaterialia*, Vol. 6 (2010), pp. 4380-4388
- [113] M. Zhang, C. Liu, J. Sun, X. Zhang, « Hydroxyapatite/diopside ceramic composites and their behavior in simulated body fluid », *Ceram. Int.*, Vol. 37 (2011), pp. 2025-29 .
- [114] T. Yoshimi, N. Sugiyama, Y. Takeoka, M. Rikukawa, K. Oribe and M. Aizawa, «Changes of Material Properties of Inorganic/Organic Hybrids Fabricated by Infiltration of Poly (L-Lactic Acid) Into Open Pores of Porous Hydroxyapatite Ceramics in a Simulated Body Fluid » *J. Austr. Ceram. Soc.*, Vol. 47(1) (2011), pp. 18-22.
- [115] M. S. Rutstein, W. B. White, « Vibrational spectra of high-calcium pyroxenes and pyroxenoids », *Am. Mineral.*, Vol. 56 (1971), pp. 877-887.
- [116] R. Jindal, R. Jayaganthan, I. V. Singh, R. Conradt, « Synthesis and characterization of clinopyroxene based glasses and glass-ceramics along diopside ($CaMgSi_2O_6$)-jadeite ($NaAlSi_2O_6$) join », *Ceram. Int.*, Vol. 37 (2011), pp. 741-748.
- [117] G. Fine, E. Stolper, « Dissolved carbon dioxide in basaltic glasses: concentrations and speciation Earth Planet », *Sci. Lett.*, Vol. 76 (1985), pp. 263-278.
- [118] H. K. Varma, Y. Yokogawa, F. F. Espinosa, Y. Kawamoto, K. Nishizawa, F. Nagata, T. Kameyama, « Porous calcium phosphate coating over phosphorylated chitosan film by a biomimetic method », *Biomaterials*, Vol. 20 (1999), pp. 879-884.
- [119] M. Zhang, C. Liu, X. Zhang, S. Pan, Y. Xue, « Al_2O_3 /diopside ceramic composites and their behavior in simulated body fluid », *Ceram. Int.*, Vol. 36 (2010), pp. 2505-2509.

مُنْخَص

Study of diopside based bioceramics

Abstract

- The objective of this work is to prepare diopside $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, with excellent mechanical and bioactivity properties, from raw dolomite ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) available in our country. This compound may be used in the medical field on the restoration of the bone and the dental industry.
- In this work, two different methods were used for diopside sintering. The second method is efficient, the use of a modified domestic microwave oven (Microwave Sintering: MS) for 15 minutes to sinter the samples prepared as we pressed powders prepared with the addition of 10% weight of the egg white to a relative density of more than 95.7% (at 1125 °C), this is a good result when compared to that of the first method (Conventional Sintering: CS) for 120 minutes at a sintering temperature of 1300 °C (96.2%), using CS technique.
- Among the main results, the additions of P_2O_5 and Na_2CO_3 shifted the sintering temperature by 75 °C for samples of 5 wt% P_2O_5 (1% Na_2CO_3). Another important result was that diopside can be sintered with MS at a sintering temperature of 1075 °C and 95% for samples with 5 wt% P_2O_5 .
- Finally, interesting values of micro-hardness (6 to 7.5 GPa) for samples with differing wt% P_2O_5 at a sintering temperature of 1225 °C. and then a bending strength of about 260 MPa of diopside have been obtained for samples containing 5 wt% P_2O_5 at 1250 °C for 2 hours.
- The effect of different amounts of (P_2O_5) and (Na_2CO_3) on the decrease in the rate of mass loss of the samples (with lactic acid and physiological solution) was considered essentially good. For example (with lactic acid), the mass loss ratio for samples without addition was equal to 1.12% and reduced to about 0.19% (5 times stronger) for samples containing 5 wt% P_2O_5 and sintered at 1250 °C for 2 hours.
- After some days of immersion in simulated body fluid (SBF), morphology (results: XRD, FTIR, UV-Vis, SEM) of the sample surface was modified and an apatite layer (CHA) was formed. Therefore, the bioactivity of diopside by the possibility of formation of apatite on the surface of diopside immersed in SBF was confirmed.

Key words:

- Diopside
- Sintering
- Bioactivity
- Physiological solution
- Simulated Body Fluid (SBF)

Etude des biocéramiques à base du diopside

Rrésumé

- L'objectif de ce travail est de préparer un matériau de diopside $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, ayant des propriétés mécaniques et chimiques excellentes, à partir de matières premières comme la dolomite ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) disponibles dans notre pays. Ce composé est utilisé dans le domaine médical sur la restauration de l'os et l'industrie dentaire.
- Dans ce travail nous avons fritté le diopside avec deux méthodes différentes. La deuxième méthode est efficace, à l'utilisation d'un four micro-ondes domestique modifié (MS) pendant 15 minutes pour le frittage des échantillons préparés, tel que nous avons pressé les poudres élaborées avec l'addition de 10% de poids du blanc d'œuf pour obtenir une densité de frittage plus que 95.7 % (1125°C), c'est un bon résultat comparant avec la première méthode (CS) pendant 120 minutes à une température de frittage 1300°C (96.2%) qui est basée sur la technique de frittage conventionnelle.
- Parmi les principaux résultats obtenus, c'est le rôle important des additions de P_2O_5 et Na_2CO_3 dans le décalage de la température de frittage par 75°C, pour les échantillons de 5% P_2O_5 (1% Na_2CO_3). Un autre important résultat c'est que le diopside peut encore être fabriqué avec MS à une température de frittage 1075°C et 95% pour les échantillons avec 5% de P_2O_5 .
- Enfin, on a obtenus des bonnes valeurs de la microdurtée (6-7,5 GPa) pour les échantillons avec différents % de P_2O_5 à une température de frittage 1225°C. puis on a une résistance à la flexion d'environ 260 MPa a été obtenue pour diopside contenant 5% en masse de P_2O_5 à la température 1250°C durant 2 h
- L'effet de l'ajout d'un pourcentage (P_2O_5) et (Na_2CO_3) sur la diminution du taux de perte de masse des échantillons (avec L'acide lactique et solution physiologique) étudiés a été jugé essentiellement bon. Par exemple (avec l'acide lactique), le rapport de perte en masse pour les échantillons sans addition égal à 1.12% a été réduit à environ 0.19% (5 fois plus résistant) pour les échantillons contenant 5% en masse de P_2O_5 et frittés à 1250°C durant 2 jours.
- Après certains jours d'immersion dans SBF, la morphologie (résulte: DRX, FTIR, UV-Vis, MEB) de la surface des échantillons a été modifiée et une couche d'apatite a été formée. Donc, la bioactivité du diopside par la possibilité de formation d'apatite (HCA) sur la surface de diopside immergé dans le liquide corporel simulé (SBF) a été confirmée.

Mots -Clés :

- Diopside
- Frittage
- Bioactivité
- Solution physiologique
- Liquide corporel simulé (SBF)

دراسة الخزفيات الحويوية المكونة أساساً من الديوبسايد

- يهدف هذا البحث لتحضير مركب الديوبسايد ذي الصيغة الكيميائية $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ والذي له خصائص ميكانيكية وكيميائية جيدة وهذا انطلاقاً من مادة محلية بسيطة والمتمثلة في الدولوميت ($\text{CaCO}_3.\text{MgCO}_3$) المتوفرة في بلدنا، كما يستخدم هذا المركب في المجال الطبي المتعلق بترميم العظام وصناعة الأسنان.
- انتهجنا ميكانيزمين مختلفين للتلييد، أعطت الطريقة الثانية ومن دون إضافات نسب تلييد مقبولة والتي تمتاز بتلييد العينات باستخدام منظومة التسخين بموجات الميكرو (MS) لمدة 15 دقيقة، علماً أن العينات قد تم تشكيلها بإضافة كميات معينة (10%) من زلال بياض البيض، الذي يتبع بعملية كلسنة للعينات عند درجة حرارة 80°C لمدة ساعة، وهذا بهدف تنشيط التلييد وتحسين خصائص العينات الملبدة. فقدت نسبة التلييد للعينات المحضرة عند درجة الحرارة 1125°C فقط بحوالي 95.7% من الكثافة النظرية لمركب الديوبسايد (3.2 g/cm^3) وهي تعد نتيجة جد مشجعة إذا ما تمت مقارنتها بنتائج الطريقة الأولى والمتمثلة في استخدام تقنية التلييد التقليدية (CS) لمدة 120 دقيقة حيث حصلنا على عينات ذات نسبة تلييد تقدر بحوالي 96.2% وهذا عند درجة حرارة 1300°C .
- تطرقنا في نقطة أخرى مهمة من هذه الدراسة لتأثير إضافة كل من أكسيد الفسفور و كربونات الصوديوم في نسبة ودرجة حرارة التلييد للعينات المدروسة. أين استنتجنا إزاحة درجة حرارة التلييد للعينات بحوالي 75°C . وهذا عند إضافة 1% وزناً من كربونات الصوديوم و أيضاً 5% وزناً من أكسيد الفسفور، كما سجلنا باعتماد MS خفض درجة حرارة التلييد الجيد للعينات إلى 1075°C و بنسبة تلييد 95.7% وهذا بإضافة نسبة ضئيلة (5%) وزناً من أكسيد الفسفور.
- بالإضافة لما سبق فقد لاحظنا التحسن الجد جيد للخصائص الميكانيكية حيث حصلنا على صلادة مجهرية تتراوح من 6 إلى 7.5GPA وهذا بالنسبة لمختلف نسب الإضافة من P_2O_5 ومقاومة ثني 260 MPa وهذا بإضافة 5% من P_2O_5 .
- لاحظنا تأثير إضافة نسب من أكسيد الفسفور و كربونات الصوديوم في خفض نسبة فقدان الكتلة للعينات المدروسة (مع حمض اللين أو المحلول الملحي الفسيولوجي)، وهذا بتناقص نسبة فقدان في الكتلة بشكل كبير للعينات بإضافة نسب (P_2O_5) و (Na_2CO_3) عن نظيراتها من دون إضافة وهذا بالنسبة لكل أزمنة الغمس. وعلى سبيل المثال بالنسبة للعينات من دون إضافة كانت نسبة الفقد في الكتلة لها عند الغمس لمدة يومان في حمض اللين 1.12% بينما لم تتجاوز نسبة 0.15% للعينات بإضافة نسبة 5% وزناً من P_2O_5 وهذا تحت نفس شروط الغمس.
- قمنا في المرحلة الأخيرة والأساسية من بحثنا المتعلق بمركب الديوبسايد بدراسة خصائصه البيولوجية، والذي يعد اختبار غمس العينات المحضرة في سائل الجسم المقلد (SBF) لفترات زمنية مختلفة أساسي لتأكيد مميزاتها الحيوية. النتائج المحصل عليها إجمالاً للتحليل بواسطة DRX و FTIR و UV-Vis و SEM تبين إجمالاً أن تشكل طبقة الأباتيت HCA المنتظر منها أن تحفز النمو الذاتي للنسيج العظمي على سطح عينات الديوبسايد (المحضر) النشط حيويًا يكون إثر الانحلال الأولي للمادة الحيوية مع سائل الجسم المقلد و أنها HCA تنمو وتتبلور على سطح المادة الحيوية بعد 24 ساعة من الغمس كمرحلة أخيرة من هذا التفاعل الملاحظ. ونخلص أخيراً إلى أن مركب الديوبسايد المحضر له قابلية لأن يكون مادة نشطة حيويًا.

الكلمات المفتاحية:

- الديوبسايد
- المحلول الملحي الفسيولوجي
- التلييد
- سائل الجسم المقلد
- النشط حيويًا