

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة قسنطينة 1
كلية العلوم الدقيقة
قسم الفيزياء

رقم التسجيل:

المسلة:

رسالة

مقدمة لنيل شهادة دكتوراه في العلوم

تخصص: علوم المواد

فرع: خزفيات

العنوان

تحسين الخصائص الميكانيكية و البيوحيوية
للهدروكسيباتيت الطبيعي

من طرف:

حرايبي أسماء

أمام لجنة المناقشة:

جامعة قسنطينة 1	رئيسا	أستاذ	صلاح الدين برامة
جامعة قسنطينة 1	مقررا	أستاذ	عبد الحميد حرايبي
جامعة المسيلة	ممتحنا	أستاذ	سحنون فضيل
جامعة المسيلة	ممتحنا	أستاذ محاضر	حرايز مناد

تاريخ المناقشة: .. / .. / 2016

شكر و عرفان

أتقدم بجزيل الشكر و العرفان بكل ما تحمله هذه الكلمات من معاني التقدير و الاحترام إلى الأستاذ عبد الحميد حرايبي - أستاذ بقسم الفيزياء كلية العلوم بجامعة الإخوة منتوري-قسنطينة 1 - على اقتراحه و إشرافه على هذا البحث، و الذي لم يبخل علي بنصائحه و إرشاداته القيمة و متابعتة المتواصلة لنا، فقد كان له كل الفضل في وصولي إلى هذه المرحلة.

وكذلك إلى الأستاذ صلاح الدين برامة أستاذ بقسم الفيزياء- كلية العلوم الدقيقة بجامعة الإخوة منتوري قسنطينة 1 على تفضله برئاسة لجنة المناقشة. كما أتوجه بشكري أيضا إلى الأستاذ فضيل سحنون أستاذ بجامعة المسيلة وكذلك الأستاذ حرايز مناد أستاذ محاضر بجامعة المسيلة على موافقتهم المشاركة كأعضاء ممتحنين في لجنة المناقشة.

كما أتقدم بشكر خاص إلى الأستاذ H. OUDADESSE بجامعة RENNES1. كما أشكر الأستاذة مزاهي فاطمة - أستاذة بجامعة المسيلة - على توجيهاتها المفيدة وأخيرا أتقدم بالشكر إلى الأستاذين بودايرة بوخميس - أستاذ بجامعة بسكرة - و لزهر فوغالي - أستاذ بجامعة أم البواقي - على مساعدتهما القيمة.

كم أتقدم بالشكر إلى كل الزميلات و الزملاء بمخبر الخزفيات - كلية العلوم - بجامعة الإخوة منتوري بقسنطينة.

إهداء

ما إن نويت عنه الحديث...ضاعت حروف الكلام مني ... وفر

و ما إن نويت عنها الحديث...دقات قلبي زادت و دمعي ... حضر

دمت أي: أستاذنا و قدوة، صبورا شديدا، جبلا و سهلا، سنندا و عزوة، قولا و فعلا ... و دمت مثل

دمت أي: حنانا و دفئا، صبرا جميلا، حلما و قوة، قلبا كبيرا، نوما هنيئا ... جناحا و أرضا... و دمت منزل

جدتي...فاطمة

المدرسة...النافذة التي تطل على كل الجهات

زوجي...بوخميس

صعبة الحياة و لكن لما لا أبالي؟ ...لأن شريك حياتي هنا

إذا الحمل زاد شال عني الثقل، إذا المر زار و دار الزمن...جدار هو بوجه الزمن.

إبني...زيد

دخلت حياتي...طال يومي و العام قصر ... زدتي قوة و زدتي ضعفا ... تضحك فشمس و تبكي المطر

تهب الأعاصير وقت المحن ... تقولها أي ... تنام الرياح و يظهر قوس قزح

إخوتي...أحلام و معاذ و صهيب و همام و حاتم

بكل اختصار بكل احترام بكل فخر و كل نخجل

ماما خيروني و إن خيروني لكنتم خيارني قطعاً أجل

إلى زوجة أخي...آمنة و زوج أختي...عادل

إلى زهرتي العائلة...أسيل و نهال

إلى كل عائلة زوجي...صغيرها و كبيرها

إلى أروع صديقات...مريم و حدة و نجدة و أسماء

الفهرس

1 مدخل عام
الفصل الأول: الخزفيات و المواد الحيوية	
4 1.I تعريف الخزفيات
4 2.I طبيعة الخزفيات
5 1.2.I الطبيعة الكيميائية
5 2.2.I البنية البلورية
6 3.2.I البنية المجهرية
6 3.I خصائص الخزفيات
6 1.3.I خصائص الروابط الكيميائية
7 أ - الرابطة الأيونية
7 ب - الرابطة التكافؤية
7 2.3.I خصائص الناقلية الكهربائية و الحرارية
7 3.3.I خصائص حرارية
8 4.3.I الخصائص الميكانيكية
8 5.3.I الخصائص الكهربائية
8 6.3.I الخصائص الضوئية
9 4.I أنواع المواد الخزفية
9 1.4.I الخزفيات البنيوية
9 2.4.I الخزفيات الوظيفية
9 5.I تهيئة و تشكيل المواد الخزفية
10 1.5.I تهيئة المسحوق
10 2.5.I التشكيل
10 3.5.I التليد
11 أ- مفهوم التليد
13 ب- مراحل التليد
14 ج- تنشيط التليد
15 4.5.I التحسين و الإتقان
15 6.I تعريف عام للمواد الحيوية
16 7.I خصائص و تصنيف المواد الحيوية
16 1.7.I الموافقة الحيوية

16 2.7.I تصنيف المواد الحيوية
16 أ- المواد الحيوية الخاملة (Inertes)
17 ب- المواد الحيوية المسامية (Poreux)
17 ج- المواد الحيوية المذابة (Résorbables)
17 د- المواد الحيوية النشطة حيويًا (Bioactifs)
18 8.I المواد الحيوية الطبيعية
18 1.8. I الطعوم الذاتية (Autogreffes)
19 2.8. I الطعوم الذاتية (Allogreffes)
19 3.8. I الطعوم الهجينة (Xenogreffes)
19 9.I المواد الحيوية الصناعية
19 1.9.I الخزفيات الفوسفوكالسيكية (phosphocalcique)
20 2.9.I كربونات الكالسيوم الطبيعية (المرجان) أو الصناعية
20 3.9.I الزجاجيات الحيوية
21 10.I بعض تطبيقات المواد الحيوية

الفصل الثاني: الهيدروكسيأباتيت

24 1.II وصف النسيج العظمي
25 2.II التركيبة المعدنية للعظم
26 3.II الخصائص الميكانيكية للعظم
27 4.II آلية البناء العظمي
28 5.II تعريف الهيدروكسيأباتيت
28 6.II بنية الهيدروكسيأباتيت
30 7.II خصائص الهيدروكسيأباتيت
30 8.II أهم الأطوار الناتجة عن عدم استقرار بنية الهيدروكسيأباتيت
31 1.8.II ثلاثي كالسيوم الفوسفات
31 أ- ثلاثي كالسيوم الفوسفات ذو البنية α (α -TCP)
32 ب- كالسيوم الفوسفات ذو البنية β (β -TCP)
33 2.8.II أكسيد الكالسيوم
34 9.II آلية تشكل الأباتيت الشبيه للعظم (Bone Like-Apatite)
36 10.II الاستعمالات الطبية للهيدروكسيأباتيت
36 1.10.II العظم الإصطناعي
37 2.10.II المفصل الإصطناعي
38 3.10.II قطع مخصصة للغرس في الوسط الحيوي
38 4.10.II محفزات لتكوين العظام

39 5.10.II جذور الأسنان

الفصل الثالث: الطرق التجريبية و الأجهزة المستعملة

42 1.III المادة الأولية

46 2.III الإضافات

46 1.2.III أكسيد البور (B_2O_3)

46 2.2.III أكسيد الفوسفور (P_2O_5)

47 3.III الطرق التجريبية المتبعة

47 1.3.III تحضير العينات

51 2.3.III تحضير الـ SBF

53 4.III طرق التحليل و القياس

53 1.4.III التحليل باستعمال الأشعة السينية

54 2.4.III التحليل باستعمال الأشعة ما تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR)

55 3.4.III التحليل باستعمال انبعاث البلازما (ICP-OES)

55 4.4.III الإختبار بواسطة حمض اللبن

56 5.4.III حساب الكتلة الحجمية

56 6.4.III حساب نسبة التليد

56 7.4.III قياس مقاومة الشد

57 8.4.III قياس الصلادة المجهرية

57 9.4.III قياس أبعاد الجسيمات

58 5.III أهم الأجهزة المستعملة

58 1.5.III جهاز حيود الأشعة السينية

58 2.5.III الأفران الكهربائية

58 3.5.III الميزان

59 4.5.III جهاز السحق

59 5.5.III المجهر الإلكتروني الماسح

59 6.5.III جهاز قياس الصلادة المجهرية

59 7.5.III جهاز التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء

59 8.5.III جهاز قياس أبعاد الجسيمات

60 9.5.III جهاز الحاضنة

الفصل الرابع: النتائج التجريبية و مناقشتها

62 1.IV تأثير زمن السحق في حجم الجسيمات لمسحوق الهيدروكسيأباتيت

66	2.IV. دراسة الهيدروكسيأباتيت الطبيعي الملبد عند درجات حرارة مختلفة
66	1.2.IV. تأثير درجة حرارة التلييد في استقرار الهيدروكسيأباتيت
68	2.2.IV. تأثير درجة حرارة التلييد في كثافة عينات الهيدروكسيأباتيت
69	3.2.IV. تأثير درجة حرارة التلييد في الخصائص الميكانيكية للهيدروكسيأباتيت
69	أ- الصلادة المجهرية
72	ب - مقاومة الشد.....
74	3.IV. دراسة تأثير كل من درجة حرارة التلييد و الإضافات في الهيدروكسيأباتيت.....
75	1.3.IV. دراسة عينات الهيدروكسيأباتيت الملبدة عند 1050°C
75	أ - الاستقرار
78	ب - الكثافة النسبية و الخصائص الميكانيكية
80	ج - البنية المجهرية
80	2.3.IV. دراسة عينات الهيدروكسيأباتيت الملبدة عند 1250°C
80	أ - الاستقرار
84	ب - الكثافة النسبية و الخصائص الميكانيكية
85	ج - البنية المجهرية
85	4.IV. دراسة تأثير كل من درجة حرارة التلييد و الإضافات في تشكل الأباتيت على سطح الهيدروكسيأباتيت بعد الغمس في السائل الحيوي.....
87	1.4.IV. دراسة عينات الهيدروكسيأباتيت الملبدة عند 1050°C بعد غمسها في الـ SBF
87	أ - دراسة تغير تركيز Ca و P بدلالة تغير زمن الغمس في الـ SBF.....
89	ب - التحليل باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح.....
90	ج - التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء.....
94	2.4.IV. دراسة عينات الهيدروكسيأباتيت الملبدة عند 1250°C بعد غمسها في الـ SBF
94	أ - دراسة تغير تركيز Ca و P بدلالة تغير زمن الغمس في الـ SBF.....
95	ب - التحليل باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح.....
99	ج - التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء.....
101	خلاصة عامة
102	المراجع.....

مدخل عام

اتجهت الأبحاث في السنوات الأخيرة إلى البحث عن مواد حيوية جديدة و ذلك لتزايد الطلب عليها الراجع أساسا إلى الارتفاع المتزايد للحوادث التي تتطلب زراعة بدائل عظمية. و من بين هذه المواد الحيوية الخزفيات الحيوية، و التي تعتبر في معظمها مواد حيوية جيدة، و ذلك لأنها تلقى قبولا جيدا داخل النظام الحي. إن المواد الحيوية البديلة يجب أن تمتلك خصائص معينة، و ذلك لكي تكون مؤهلة للزراعة داخل النسيج الحي. من أهم هذه الخصائص هي خاصية الموافقة الحيوية، أي قدرتها على خلق روابط داخلية قوية مع النسيج الحي المحيط، و ذلك دون ظهور أي أعراض أو نتائج غير مرغوب فيها. أيضا يجب أن تمتلك هذه البدائل خصائص ميكانيكية جيدة، و ذلك للسماح لها بلعب دور الهيكل العظمي.

يصنف الهيدروكسيأباتيت ذي الصيغة الكيميائية $Ca_{10}(PO_4)_6OH_2$ ضمن المواد النشطة حيويا، و هذا ما أهله ليكون واحدا من أهم المواد التي تستعمل كبدايل عظمية و التي اتجهت إليها الأبحاث الطبية مؤخرا. فعلى غرار المواد البديلة المعدنية، و التي لا تشكل أي روابط مع النسيج الحي، فإن الهيدروكسيأباتيت يشكل طبقة التصاق جيدة مع النسيج الحي. إضافة إلى ذلك فهو لا يتآكل كما لا يسبب أي تسمم داخل النظام الحي.

بالرغم من صيغته الشبيهة بتلك الخاصة بالعظم و خصائصه البيولوجية الجيدة، فإن ما يحد من استعمالات الهيدروكسيأباتيت هو ضعف خصائصه الميكانيكية. و لذلك يجب العمل على تحسين خصائصه الميكانيكية و ذلك من خلال إدخال بعض الإضافات.

واستعمل في هذه الدراسة الهيدروكسيأباتيت الطبيعي و المستخلص من مصدر حيواني (عظم البقر)، حيث سوف يدرس هذا الأخير من خلال دراسة تأثير مختلف الشروط التجريبية و كذا تأثير الإضافات في خصائصه الفيزيائية كما سيدرس نشاطه الحيوي.

لقد قسمت هذه الدراسة إلى أربعة فصول، حيث خصص الفصل الأول و الثاني للدراسة المرجعية بينما تطرق الفصل الثالث و الرابع إلى الدراسة التجريبية و ذلك كما يلي:

- الفصل الأول: اشتمل في جزئه الأول على دراسة عامة للخزفيات و على دراسة مفصلة نوعا ما عن التليبد ذلك لما له من تأثير في خصائص العينات المدروسة، أما

في جزئه الثاني فقد تناول مفاهيم عامة حول المواد الحيوية و دراسة أهم خصائصها و تصنيفها.

- الفصل الثاني: تناول هذا الفصل دراسة للنسيج العظمي، كما تناول أيضا دراسة الهيدروكسيأباتيت و ذلك بصفة مفصلة.
- الفصل الثالث: درس المادة الأولية و أساليب تشكيل العينات كما تم من خلاله عرض مختلف الطرق التجريبية و الأجهزة المستعملة في هذه الدراسة.
- الفصل الرابع: تم من خلاله عرض مختلف النتائج المحصل عليها و مناقشتها.

الفصل الأول:

الخزفيات والمواد الحيوية

يشتمل هذا الفصل على تعريف الخزفيات و أهم خصائصها و بنيتها و طبيعتها و كذا طرق تحضيرها و تشكيلها.

كما يشتمل أيضا على دراسة مفصلة للمواد الحيوية، فقد تناول أهم خصائصها و تصنيفها و ذكر مختلف أنواعها سواء كانت طبيعية أو صناعية، إضافة إلى أهم تطبيقاتها.

1.1. تعريف الخزفيات

إن لكلمة خزفيات (CERAMIQUE) جذور إغريقية تتمثل في (KERAMOS) و الحاملة لمعنى الفخار [1]. فالخزفيات عبارة عن مواد حرارية صلبة لا هي عضوية و لا معدنية، لكن من الناحية المرجعية يمكن أن نميز تعريفين أساسيين يحددان الصناعة التقليدية و الصناعة التقنية للخزفيات.

فمن الناحية التقليدية تعرف الخزفيات على أنها فن صناعة الفخار و تعتمد أساسا 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 صلبة [2].

بينما من الناحية الحديثة و حسب الجمعية البريطانية للخزفيات (1979) تعرف الخزفيات على أنها مادة صلبة و مصنعة و لا هي معدنية و لا هي عضوية يتحصل عليها غالبا بالمعالجة الحرارية.

توجد الخزفيات على أشكال مختلفة مركبة أو بسيطة، أكاسيد، حراريات مثل الكريبيدات و النتريدات و البوريرات أو كربون و مشتقاته [3].

و قد تحتوي كذلك على الزجاجيات أغلبيتها أكاسيد أو هالوجينات غير بلورية [4].

2.1. طبيعة الخزفيات

إن بنية الخزفيات جد متعددة، أبسطها احتواء المادة الخزفية على طور واحد صلب بلوري أو زجاجي، و أعقدها خزفيات على شكل مركب مكون من تجاور لعدة أطوار شكلت عند درجات الحرارة العالية [2].

1.2.I. الطبيعة الكيميائية

إن المواد الخزفية هي مواد صلبة منجمية ذات بنية بلورية أو لا بلورية و ذات مركبات لا معدنية و لا عضوية [2].

أي أن الخزفيات 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 تكافؤية [5] (الجدول 1.I) [2].

الجدول 1.I أهم التركيبات بين أشباه المعادن و المعادن المكونة للخزفيات [2].

أمثلة	الطبيعة الكيميائية للمركبات
– الكربون (القرافيت) (C).	– شبه معدن حر.
– كربيد البور (B ₄ C).	– تركيب أشباه المعادن.
– نتريد الألمنيوم (NAl).	– تركيب شبه معدن و معدن.
– تركيب أكاسيد مثل السبيناك: MgO.Al ₂ O ₃ .	– تركيب شبه معدن و مجموعة معادن.
– فليور أباتيت Ca ₅ (PO ₄) ₃ F .	– تركيب مجموعة أشباه المعادن و معدن.
– مركب السيليكات 4SiO ₂ .Al ₂ O ₃ .K ₂ O.	– تركيب مجموعة أشباه معادن و مجموعة معادن.

2.2.I. البنية البلورية

إن نفس المركب الخزفي المكون من عناصر كيميائية مختلفة بنسب محددة باستطاعته أن يتبلور في توزيعات ذرية مختلفة و تكوين بلورات ذات بني متعددة الأشكال [2].

تتعلق البنية البلورية للخزفيات مباشرة بطبيعة الروابط البلورية السائدة، فإذا كانت أغلبية الروابط البلورية السائدة أيونية تأخذ البنية تعبئة متراسة، ذات أكبر كثافة ممكنة، أين يحاط كل أيون بأكبر عدد ممكن من الأيونات ذات الشحنة المخالفة له، و يحدث هذا في مختلف المركبات الأكسيدية، حيث تتكون

البنية من تراص لذرات الأوكسجين محاطة بمختلف الأيونات المعدنية المتوضعة في مواضع ثمانية الوجوه [5].

أما إذا كانت الروابط التكافؤية هي السائدة فيتعلق ترتيب و توزيع الذرات بعدد الروابط الحرة، ليشكل بنية مماثلة لبنية الماس [5]. كما للبنى البلورية المختلفة تأثير مباشر في تغيير بعض خصائص المادة و نذكر منها خاصية الكثافة و معامل التمدد الحراري [2].

3.2.I. البنية المجهرية

تتشكل البنية المجهرية للخزفيات مع تجمع بلورات صغيرة أو حبيبات ذات أبعاد لا تتعدى عموما $1/100$ من المليمتر و ذات توجهات مختلفة، و يفصل بين هذه الحبيبات طور بيني يتمثل في الحدود الحبيبية [5]. بالإضافة لذلك تكاد لا تخلو معظم الخزفيات من الفراغات الموزعة في كامل حجم المادة.

كما تتعلق البنية المجهرية بنقاوة المادة الأولية المستخدمة و بطرق التحضير، إذ أن البعد الحبيبي و البنية البلورية للحبيبات (في حالة بلورية أو زجاجية) و تركيز الفراغات لها تأثير كبير في التصرف أو السلوك الميكانيكي و الحراري لهذه المواد [5].

أما خصائص المواد الخزفية فهي ترتبط و بشكل واضح بتوزيع الأطوار (بلوري، زجاجي، فراغات) في حجم المادة الخزفية و شكلها، حيث أنه على سبيل المثال يكفي أن يكون هناك 10% حجما من الفراغات في مادة خزفية شفافة لتصبح غير شفافة [6].

3.I. خصائص الخزفيات

تختلف خصائص الخزفيات باختلاف أنواعها، حيث تلعب هذه الخصائص دورا كبيرا في تحديد سلوك المواد المدروسة و تفاعلها مع الوسط الخارجي.

1.3.I. خصائص الروابط الكيميائية

إن أهم خاصية تمتاز بها المواد الخزفية عن المواد الأخرى هي أنها تملك رابطة كيميائية جد قوية بين الذرات أو العناصر المكونة لشبكته البلورية [2]. و هذا ما يؤدي غالبا إلى خمول كيميائي. يبين الجدول 2.I طاقة الربط لبعض المركبات [7].

الجدول 2.I طاقة الربط لبعض المركبات [7].

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

نميز هنا نوعين من الروابط: الأيونية و التكافؤية (التساهمية) فقد تتواجد هاتان الرابطتان إما في نفس الوقت داخل مركب أو تكونان كل على حدى.

أ - الرابطة الأيونية

إن أغلبية الروابط الكيميائية الموجودة في الأكاسيد الخزفية مثل:

($Al_2O_3, ZrO_2, TiO_2, UO_2, \dots$) هي روابط أيونية، حيث تتخلى الكاتيونات المعدنية على الكترولونات لأنيونات الأوكسجين مما يؤدي الى عدم توفر الكترولونات حرة إلا عند درجات حرارة عالية [1].

ب - الرابطة التكافؤية

قد نجد أغلب الروابط الكيميائية في المواد الخزفية الأخرى كالكربيدات و النتريدات و البوريرات و بعض مركبات الكربون و هي روابط قوية نسبيا ذات النوع التكافئي أقل قوة من تلك الروابط الأيونية، أين تكون الإلكترونات مشتركة بين الذرات [1].

2.3.I خصائص الناقلية الكهربائية و الحرارية

نظرا لطبيعة الرابطة، فإن جميع الإلكترونات التكافؤية تكون مقيدة، لذا فالسبيل الوحيد لنقل الحرارة هو اهتزاز الشبكة البلورية. أما الناقلية الكهربائية فتتم عن طريق الانتشار الأيوني أو الفجوي، حيث تعد الخزفيات على العموم نواقل رديئة للحرارة و الكهرباء لكن هذا لا يمنع وجود خزفيات ذات طبيعة نصف ناقلة و فيرومغناطيسية و فائقة النقل [5].

3.3.I خصائص حرارية

أهم ما يترتب عن ما ذكرناه سالفًا من قوة الروابط الكيميائية هو استقرار الشبكة عند درجات حرارة عالية جدا قد تصل حتى إلى أكثر من $2000^{\circ}C$ ، تقودنا هذه الخاصية إلى استعمال هذه المواد في

مجال العزل الحراري رغم أنها لا تتحمل الإجهادات الحرارية [1]. يبين الجدول 3.I درجة انصهار بعض الخرفيات [4].

الجدول 3.I درجة انصهار بعض الخرفيات [4].

المركب	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	TiO ₂	SiO ₂
درجة الانصهار (°C)	2030	2800	2600	1840	1710

4.3.I. الخصائص الميكانيكية

بسبب قوة رابطتها الكيميائية تملك الخرفيات قيما عالية لمعاملات المرونة مقارنة مع المعادن، فقوة الرابطة هذه لا تسمح بانزلاق المستويات البلورية بالنسبة لبعضها البعض كما في المعادن، لذلك تكون بصفة عامة مواد قصفة (القوة اللازمة لخلق تشوه لدن في العينة أكبر من القوة اللازمة لكسرها) [8].

5.3.I. الخصائص الكهربائية

نتيجة للطبيعة المزدوجة للروابط (أيونية - تساهمية) فإن جميع الكترولونات التكافؤ للعناصر المكونة للمركب تكون مقيدة و عليه فإن الخرفيات بصفة عامة تعتبر نواقل رديئة للكهرباء (عوازل كهربائية). لكن رغم ذلك، توجد مجموعة من الخرفيات النصف ناقلة و الناقلة، بل و فائقة الناقلة ضمن شروط محددة [5].

6.3.I. الخصائص الضوئية

أيونات المعادن الانتقالية لها دور كبير في إعطاء الألوان للخرفيات، فمثلا أكسيد الألمنيوم أحادي البلورة و عديم اللون يتلون بالأحمر بوجود نسبة ضئيلة جدا من أكسيد الكروم (Cr₂O₃).

4.I. أنواع المواد الخزفية

من مجالات تطبيق الخزفيات يمكننا تصنيفها إلى قسمين رئيسيين [1].

1.4.I. الخزفيات البنيوية

تبين لنا معظم الخصائص المذكورة سالفًا مجالات تطبيق مفضلة كمركبات مستخدمة عند درجات حرارة عالية و أدوات القص و قطع التآكل و مصفوفات و وعاء المعادن الذائبة. ما نلاحظه في هذه التطبيقات هو اعتمادها خاصة على بنية هذه الخزفيات مما يمكننا القول بأنها خزفيات بنيوية. ما يميز هذا النوع كذلك من الخزفيات هو اعتمادها على الخصائص الميكانيكية و الحرارية عكس تلك التي تعرف بالخزفيات الوظيفية [1].

2.4.I. الخزفيات الوظيفية

نستطيع تمييز هذه الخزفيات عن سابقتها بوظيفتها كالخزفيات الناقلة للأيونات و فائقة الناقلية و أنصاف النواقل و (الفيرو - ببيزو) الكهربائية و المغناطيسية و الضوئية و الفيزيو - كيميائية [1].

5.I. تهيئة و تشكيل المواد الخزفية

يجب معرفة أهم الخصائص التي تميز المواد الخزفية لنتمكن من تهيئتها و تشكيلها. قد نجد لها صلدة غير قابلة للتشكيل أو هشة سريعة الانكسار أو حرارية لا تنصهر إلا عند درجات حرارة عالية. بالأخذ بعين الاعتبار كل هذه الخصائص فإن التعامل مع الخزفيات يتم تحت شروط و عبر مراحل جد خاصة.

تستعمل معظم الخزفيات على شكل مساحيق، و ذلك لصعوبة أو حتى استحالة التعامل معها عند درجات حرارة انصهارها العالية، مما يعني استبعاد طريقة الصب و التشكيل [4،5].

و نميز طريقتين لتحضير المسحوق [1]:

- التحضير الجاف: الكلسنة و الانحلال الحراري و السحق الميكانيكي.
- التحضير الرطب: الترسيب انطلاقًا من محلول و ذوبان أملاح و طريقة Sol_Gel.

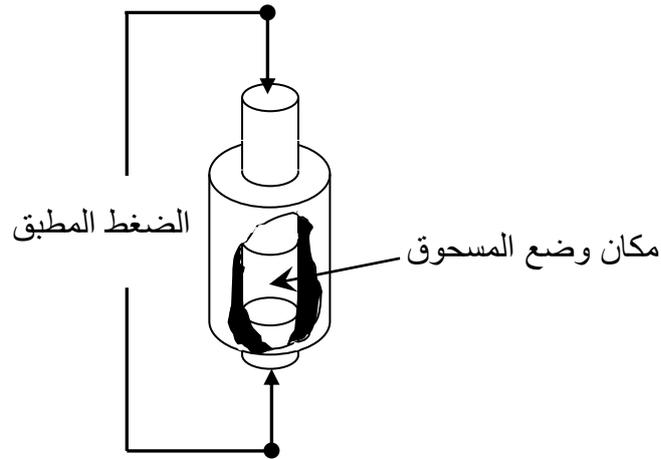
و نبين فيما يلي أهم مراحل تحضير الخزفيات بصفة عامة:

1.5.I. تهيئة المسحوق

تعتبر تهيئة المسحوق من أهم مراحل تنشيط التلييد، و هذا نظرا لاعتبارها أول مرحلة يتحدد فيها حجم و شكل الحبيبات (المسحوق) حيث أن صغر حجم الحبيبات يخلق لنا مساحات كبيرة للتلامس فيما بينها مما يؤدي إلى رفع فعالية التلييد و انخفاض درجة حرارته [5].

2.5.I. التشكيل

نقصد بالتشكيل إعطاء المادة الأولية شكلا معينا يتناسب و الهدف منها، و من أهم تقنياته الكبس المحوري. و يتم التشكيل عن طريق آلة ضغط مناسبة حيث يطبق على المسحوق الموجود داخل قالب خاص ضغطا مناسباً يسمح بتشكيله (الشكل 1.I). نحصل على التحام أولي نتيجة الاحتكاك بين الحبيبات تحت تأثير الضغط المحوري مما يؤدي إلى ارتفاع محلي في درجة الحرارة و هذا بهدف الحصول على عينة متماسكة بشكل كاف يسمح بنقلها للفرن [5].



الشكل 1.I قالب مخبري لصنع الأقراص

بواسطة الكبس المحوري.

3.5.I. التلييد

يعتبر التلييد أهم مرحلة في صناعة الخزفيات حيث تتحول فيها العينات المشكلة من مسحوق مضغوط غير متماسك جيدا إلى مادة صلبة و صلدة ذات خصائص مميزة.

أ- مفهوم التلييد

يعتبر التلييد آخر مرحلة لتحضير قطعة خزفية، كما أنه ظاهرة معقدة يصعب إيجاد تعريف دقيق لها [9]. يمكن وصفه على أنه تماسك مادة (مسحوق على سبيل المثال)، يحصل عليه بإنقاص طاقة النظام بسبب مساهمة طاقة (حرارية، ميكانيكية...) لكن دون ذوبان واحد من مكوناتها على الأقل.

وفيما يلي تعريفين أكثر دقة للتلييد :

تعريف 1

التلييد هو طريقة تتطور بالمعالجة الحرارية لنظام يتكون من جزيئات فردية (أو تجمع للفراغات)، في غياب أو تحت تأثير ضغط خارجي مطبق، بحيث تتغير على الأقل بعض أو كل خصائص النظام في اتجاه إنقاص الطاقة الحرة الإجمالية لهذا الأخير. بالموازاة مع ذلك، هذا التطور يدخل إنقاص مهم أو إجمالي في نسبة الفراغات الابتدائية. أخيراً، الطريقة تفرض أن هناك على الأقل طور صلب واحد موجود باستمرار خلال المعالجة الحرارية يضمن استقرار شكل و أبعاد النظام.

G.Cizeron, Institut de céramique française

تعريف 2

"التلييد هو التماسك بفعل الحرارة لتجمع حبيبي أكثر أو أقل تكديس، مع أو دون انصهار واحد أو مجموعة من مكوناته"

تعريف مقترح خلال سلسلة مؤتمرات سنة 1968 في :

L'Institut de Céramique française et à L'Ecole Nationale Supérieure

de Céramique Industrielle de Sévres

توجد تقنيات مختلفة للتلييد نذكر أهمها فيما يلي:

- **التلييد الطبيعي:** تعتبر هذه التقنية الأكثر استعمالاً، إذ تتمثل في تسخين عادي للقطع الخزفية المشكّلة عند درجات حرارة مرتفعة نسبياً [3].

- **التلييد تحت الشح:** في هذه التقنية يتم التشكيل و التسخين في آن واحد، و قد نحصل في بعض الأحيان على قطع خزفية بتلييد كامل [3].

- التليبد التفاعلي: تساهم التفاعلات الكيميائية داخل القطعة الخزفية في تحسين التليبد [3].

و تكون هذه العملية مصحوبة بما يلي [10، 11]:

- نقص في الأبعاد الأولية للعينة و زيادة في الكتلة الحجمية.
- نقص في الطاقة السطحية الإجمالية للمادة و ذلك نتيجة نمو الحبيبات.
- زيادة في عدد الروابط بين الحبيبات و كذا شدة التماسك بينها.
- تحسن في الخصائص الميكانيكية و الحرارية.

من وجهة نظر ترموديناميكية، طاقة السطح "E" تكتب على الشكل التالي:

$$E = A_{SV}\gamma_{SV} + A_{SS}\gamma_{SS}$$

حيث:

γ_{SV} : توتر (إجهاد) السطح صلب/غاز.

γ_{SS} : توتر السطح صلب/صلب.

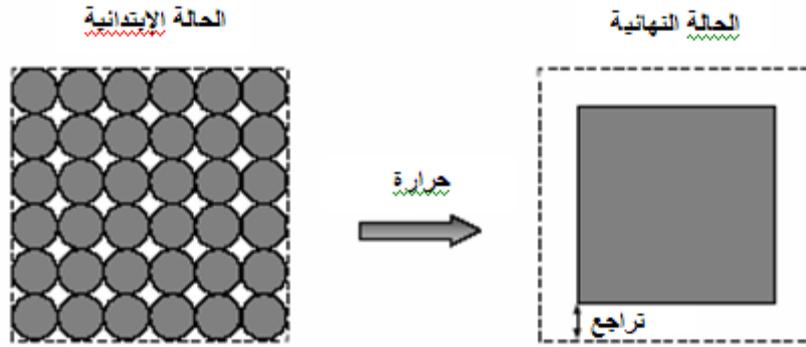
و مساحتهما على التوالي: A_{SV} و A_{SS} .

نأخذ الحالة البسيطة: نظام مكون من أقراص مرتبة في شبكة مربعة أين توتر السطح صلب/صلب أقل من توتر السطح صلب/غاز.

في الحالة الابتدائية، مساحات الحدود الحبيبية صلب/صلب صغيرة جدا بينما السطوح صلب/غاز فهي معتبرة (الشكل 2.I).

بفعل الحرارة يمكن أن تنتقل المادة. حجم الحدود الحبيبية صلب/صلب يرتفع و السطوح صلب/غاز تنخفض. النقص في الطاقة الناتج عن انخفاض السطوح صلب/غاز هو أكبر من الزيادة في الطاقة صلب/صلب، أي أن طاقة السطح الكلية 'E' تنخفض.

نحصل على الحالة النهائية مستقرة عندما تكون طاقة السطوح أصغر ما يمكن (في حجم ثابت) [12،13].



الشكل 2.I نظام مكون من أقراص مرتبة في شبكة

مربعة قبل و بعد التلييد.

ب- مراحل التلييد

الأعمال النظرية الأولى على التلييد في السلم الحبيبي طورت من طرف:

Frenkel (1945), Kuczinsky (1949), Kingery (1955) et Coble (1961)

و قد سمحت أعمالهم بتقسيمه من الناحية النموذجية إلى 3 مراحل [14،15]:

المرحلة الأولى (تشكل العنق)

تصف تحول العينة (تجمع لحبيبات مكدسة، بمعامل تكديس منخفض) إلى مادة تظهر بعض التماسك الميكانيكي. هناك تشكيل الأعناق بين الحبيبات، بمعنى تكون الحدود الحبيبية الأولية، و هذا ما يفسر بداية التماسك أو التحمل (tenue) الميكانيكي.

الكثافة النسبية للعينة (معامل التكدس) و حجم الحبيبات ترتفع قليلا.

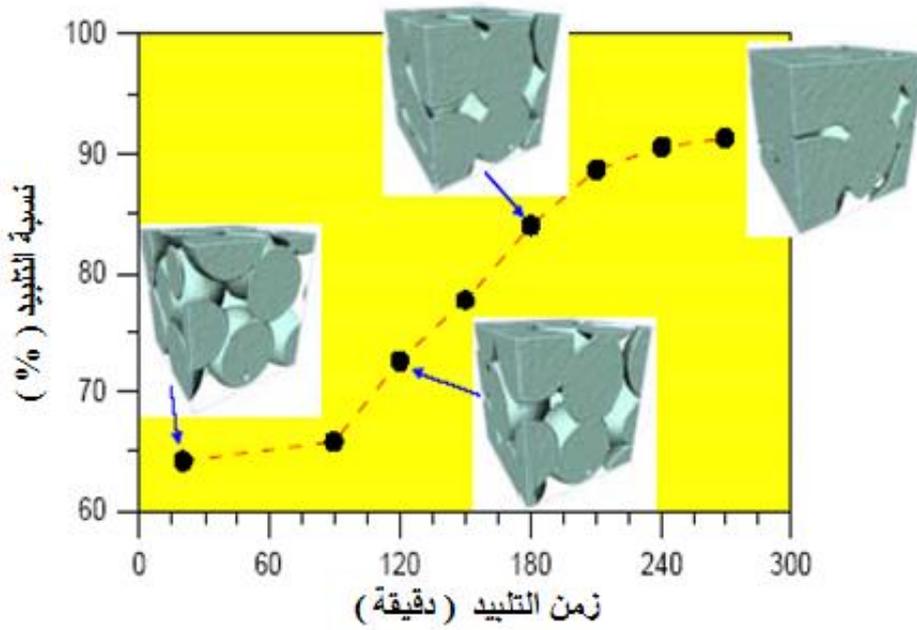
المرحلة الثانية (التكثيف و نمو الحبيبات)

تبدأ من أجل كثافة نسبية قريبة من 60%. خلال هذه المرحلة، نسبة التكدس ترتفع بصفة كبيرة، في حين نمو الحبيبات يبقى محدودا. المسامية موزعة على شكل شبكة متماسكة (interconnecté) داخل المادة.

إن هذه المرحلة لها أهمية كبرى في مراقبة تطور البنى الدقيقة للخزفيات، حيث أن أعلى نسبة من التكتيف تكون خلال هذه المرحلة.

المرحلة الثالثة (تشكل الفراغات المغلقة)

تأخذ مكانها ابتداءً من كثافة نسبية من رتبة 94%، عندها الشبكة (interconnecté) للمسامات تنقسم كلياً إلى مسامات منعزلة الواحدة عن الأخرى. التكتيف يبطأ في حين نمو الحبيبات يصبح مهماً.



الشكل 3.I مختلف مراحل التلييد.

مختلف هذه المراحل تظهر على الشكل 3.I الذي يظهر تطور نسبة التكتيف لتراكم كريات من الزجاج. كل مرحلة مبينة بصورة لهذا التراكم.

ج- تنشيط التلييد

و نقصد بتنشيط التلييد تسريع و زيادة تكتيف المادة الملبدة، و ذلك إما بخفض مدته عند درجة حرارة ثابتة، أو بخفض درجة حرارته نفسها، و يمكن تحقيق ذلك بطرق عديدة من أهمها [16]:

- زيادة مساحة التلامس بين الحبيبات و ذلك بواسطة السحق الجيد للمادة و كذا استعمال ضغط كاف مما يسمح بالالتصاق الجيد للعينات.
- استعمال الإضافات و ذلك لتشكيل طور سائل عند درجات حرارة منخفضة لأن وجود هذا الطور يسهل عملية تكثيف المادة.
- زيادة مساحة التلامس بين الحبيبات و ذلك عن طريق تطبيق ضغط خارجي عند درجات الحرارة المرتفعة.
- استعمال مسحوق ذو توزيع حبيبي، أين تقوم الحبيبات الصغيرة بملأ الفراغات الموجودة بين الحبيبات الكبيرة و الزيادة من مساحة سطوح التلامس.

4.5.I. التحسين و الإتقان

تعتبر آخر مرحلة يقام بها بعد تلييد المنتج النهائي و الذي يكون شكله غير قابل للتغيير و هذا بهدف التحسين في سطحه باستعمال أدوات ماسية مناسبة للثقب و الصقل [5].

6.I. تعريف عام للمواد الحيوية

لا تعرف المواد الحيوية بالاعتماد على مصدرها (طبيعتها)، لكن بالاعتماد على مجال استعمالها. لذلك فإنه من الصعب إعطاؤها تعريف مقنع و دقيق، خاصة و أن مجال استعمالها واسع و متنوع.

و فيما يلي التعريف الذي اقترح خلال مؤتمر للجمعية الأوروبية للمواد الحيوية و الذي كان سنة 1986 في "Chester": " مادة حيوية: مادة ليست حية تستعمل في جهاز (مركب) طبي، و تتفاعل مع الأنظمة البيولوجية " [17].

إن ما تقدم من تصنيف للمادة يمكن أن ينطبق كذلك على مجموعة من الخزفيات التي تدعى الخزفيات الحيوية. تشهد المواد الخزفية الحيوية نهضة صناعية و تطورا مستمرا مدعوما بكم كبير من الأبحاث الطبية، بهدف تطوير صناعة الخزفيات الطبية [18].

7.I. خصائص و تصنيف المواد الحيوية

1.7. I. الموافقة الحيوية

الموافقة الحيوية هي الخاصية الأساسية التي يجب أن تمتلكها أي مادة تستعمل كمادة حيوية. لطالما كان مفهوم الموافقة الحيوية مبهم لغياب عملية إحالة و رفض المادة الحيوية المزروعة. أما اليوم، فهي تسمح بالحكم و بصفة أكيدة على فعالية المادة الحيوية.

الاقتراح الأول كان سنة 1987، حيث عرف الموافقة الحيوية على أنها: " قدرة المادة على أن تستعمل مع نتيجة مناسبة للمضيف في تطبيق معين " [19].

اقترح تعريف آخر أكثر شمولية و ذلك سنة 1998 حيث عرفت الموافقة الحيوية على أنها: " مجموعة الترابطات بين المادة و الوسط المحيط، و نتائجها البيولوجية المحلية أو العامة، الأنية أو المؤجلة، العكوسة أو النهائية " [20].

ولذلك، دراسة الموافقة الحيوية لمادة ما يتطلب الفهم العام لآليات التفاعل بين المادة و الوسط البيولوجي المحيط.

2.7. I. تصنيف المواد الحيوية

إن استعمال المواد كبدايل عظمية يمكن أن يكون مرتبطا بعدة ظواهر، هذه الأخيرة تنشأ في نسيج الوصلة عظام / عينة مزروعة. في الحقيقة، لا توجد أي مادة مزروعة في نظام حي، تكون خاملة كليا: نلاحظ دوما أن هناك استجابة من قبل الأنسجة الحية [21].

و بالاعتماد على مختلف الاستجابات الملاحظة، اقترح Larry Hench تصنيف للبدائل العظمية إلى أربع مجموعات كما يلي [22]:

أ- المواد الحيوية الخاملة (Inertes)

تتمثل استجابة الأنسجة لزرع حامل أو غير نشط بيولوجيا، في تشكل كبسولة ليفية غير عضوية. لا نلاحظ أي التهاب كنتيجة، كما أنه لا تتشكل أي رابطة بين النسيج العظمي و الزرع.

سمك هذه الطبقة الليفية الواقية تتعلق بنوع المادة الحيوية الخاملة، بموقع الزرع و أيضا بالإجهادات الميكانيكية. التثبيت الملاحظ مورفولوجي لأن المصفوفة العظمية تثبتت بعيوب سطح المادة. و مع ذلك،

الوصلة نسيج عظمي / زرع تنتهي بالإتلاف في أغلب الحالات و لذلك فإن هناك ضرورة لإجراء عملية جراحية لنزع الزرع [23].

ب- المواد الحيوية المسامية: (Poreux)

تتفاعل المواد الحيوية المسامية مع الأنسجة العظمية، بوساطة تثبيت بيولوجي. هناك خلق لروابط عند الوصلة نسيج عظمي / زرع عن طريق استيطان الخلايا العظمية و بالتالي نمو النسيج العظمي داخل المسامات. و بما أن التثبيت البيولوجي الصحيح يتطلب قطر مسامات أكبر من $100\mu\text{m}$. فإن المواد الحيوية المسامية تظهر خصائص ميكانيكية أضعف من تلك التي تتمتع بها المواد المصمتة، وهذا ما يمنع استعمالها في المناطق التي تكون تحت الضغط (الخاضعة لإجهادات ميكانيكية كبيرة) [24].

ج- المواد الحيوية المذابة: (Résorbables)

تعتبر المواد الحيوية المذابة حل بديل للمشاكل التي تتعرض لها أثناء الزراعة لتجديد الأنسجة العظمية. في الحقيقة، بمجرد زراعة هذا النوع من المواد الحيوية، ينحل نتيجة لنشاطات إنزيمية، خلوية أو حتى بكتيرية. اختفاؤه يؤدي إلى ربح تعويض أني للأنسجة العظمية.

نواتج هذا الانحلال المطروحة عن طريق كلوي أو أيضي، يجب أن لا تسبب أي تسمم. على الأقل، من الضروري أن تكون حركية إعادة الامتصاص لهذه المواد قريبة من حركية البناء العظمي.

هذا الشرط الأخير من الصعب تحقيقه و يتطلب دراسة معمقة قبل عملية الزرع [25].

د- المواد الحيوية النشطة حيويًا (Bioactifs)

تسمح المواد الحيوية النشطة حيويًا بالحصول على وصلة نسيج عظمي / زرع مستقرة، تسمى تثبيت نشط حيويًا. عندما نقوم بزراعة مادة نشطة حيويًا في الجسم، تحدث مجموعة من التفاعلات البيوفيزيائية و البيوكيميائية في الوصلة نسيج عظمي / زرع. تؤدي هذه التفاعلات إلى تشكل روابط قوية بين الزرع و النسيج العظمي [26].

و فيما يلي، جدول يعطي أمثلة عن بعض المواد الحيوية في كل مجموعة [27]:

الجدول 4.I أمثلة عن مختلف المواد الحيوية [27].

نوع المادة الحيوية	أمثلة :
• خاملة	• المعادن و سبائكها، خاصة تلك ذات قاعدة من التيتان (Titane) و الزيركون (Zircone) و البوليإيثيلين (Polyethelene) و الألومين (Alumine)
• مسامية	• الهيدروكسيأباتيت (HA) و كربونات الكالسيوم
• ممتصة	• فوسفات ثلاثي الكالسيوم، سولفات الكالسيوم، حمض polyloctique
• نشطة حيويًا	• الزجاجيات النشطة حيويًا، الهيدروكسيأباتيت

8.I. المواد الحيوية الطبيعية

العظم هو أفضل بديل للمركبات العظمية (complement osseux) فهو الوحيد الذي يظهر الخصائص المطلوبة لتكامل البدائل العظمية. توجد أنواع مختلفة من الزروع العظمية و التي يمكن تصنيفها حسب طبيعة التطعيم [27].

1.8. I. الطعوم الذاتية (Autogreffes)

الطعم الذاتي هو زرع أين يكون المعطي و الأخذ هما نفس الشخص. نسبة نجاح هذا النوع من الزرع هي عظمى، لكنه يتطلب موقع جراحة ثاني كما أن بعض المرضى لا يملكون مخزون من العظام كافي لمثل هذا النوع من الزرع.

2.8. I. الطعوم المغايرة (Allogreffes)

و هي الأكثر استعمالا و تخص الحالات أي ن يكون المعطي و الآخذ من نفس النوع البيولوجي و لكن من فردين مختلفين. يرافق هذه الحالة من الزرع عدة تحاليل تهدف إلى معرفة إمكانية رفض الزرع.

3.8. I. الطعوم الهجينة (Xenogreffes)

في هذا النوع من الزراعة يكون المعطي من طبيعة بيولوجية مختلفة عن الآخذ. الزرع يخضع لسلسلة من العلاجات للتخلص من العوامل المسببة للالتهابات.

حتى و لو كان العظم هو أفضل بديل عظمي من عدة جهات نظر و ذلك لأنه يسمح الحد من الأخطار المرتبطة بالزرع العظمية مثل نقل العوامل المسببة للالتهابات (الفيروسات)، كما أنه متوفر بكميات غير محدودة. و مع ذلك، فإنه يتم تطوير عدة مواد حيوية جديدة (صناعية أو طبيعية) من أجل الحصول على بدائل عن استعمال الزرع العظمية [28،22].

9.I. المواد الحيوية الصناعية**1.9.I. الخزفيات الفوسفوكالسيكية (phosphocalcique)**

تجمع هذه العائلة العديد من البدائل العظمية، نجد مثلا: الهيدروكسيأباتيت (HA، ذو الصيغة الكيميائية $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ و النسبة $Ca/P=1,67$)، و الفوسفات ثلاثي الكالسيوم (TCP، ذو الصيغة الكيميائية $Ca_3(PO_4)_2$ ، على الشكل α أو β و النسبة $Ca/P=1,5$) أو الخزفيات ثنائية الطور (BCP، تشتمل على HA و TCP- β) [29،30].

سواء كانت هذه الخزفيات ذات طبيعة بيولوجية أو صناعية، فإنها يمكن أن تكون كثيفة أو مسامية و ذلك تبعا لاستعمالاتها. تظهر هذه الأخيرة نوعين من المسامات: مسامية ميكرونية (أقل من $10 \mu m$) مكان التبادلات الكيميائية، و مسامية ماكرونية (أكبر من $100 \mu m$) مكان الآليات البيولوجية. بالإضافة إلى ذلك، خزفيات فوسفات الكالسيوم هي (ostéoconductrices)، أي أنها تستعمل كدعامة للنمو العظمي و ذلك بفضل المسامية الماكرونية.

يمكن أن تكون أيضا مذابة حيويًا (biorésorbable)، بمعنى أنها تزول تدريجياً بواسطة الآليات الكيميائية و الخلوية التي تحفزها المسامية الميكرونية.

أخيراً، هذه المواد الحيوية لا تسبب أي تفاعلات التهاب و لا تسبب أي تسمم [31].

2.9.I. كربونات الكالسيوم الطبيعية (المرجان) أو الصناعية

الدراسات الأولى التي تناولت استعمال المرجان في الجراحة العظمية كانت سنة 1970. حيث كانت تستعمل هذه البدائل على شكل حبيبات، التي تنتج من الهيكل المعدني للمرجان (madreporaire) من نوع Porite [32].

يتميز هذا الأخير بمسامية متعددة الاتجاهات، متداخلة و قريبة من النسبة 50% و حجم مسامات محصور بين $150 \mu\text{m}$ و $200 \mu\text{m}$. هذه الخصائص الميكانيكية قريبة من تلك الخاصة بالعظم الإسفنجي. الذي يتكون أساساً من بلورات كربونات الكالسيوم ذات طور (Argonite) [33].

خلال الدراسة البيولوجية، التدرج الحيوي للمرجان يبين من خلال (Vasculature) سريعة للعينة المزروعة، متبوعة بطور إعادة امتصاص لهذه الأخيرة إلى النسيج العظمي [32،33]. مع ذلك حركة إعادة الامتصاص ترتبط بموقع الزرع و بنوع المرجان المستعمل [34،35].

كما أن كربونات الكالسيوم الصناعية لها نفس البنية البلورية للمرجان الطبيعي.

3.9.I. الزجاجيات الحيوية

دراسة الزجاجيات الحيوية أثرت في اختيار عائلة (les géopolymères) كمواد جديدة لترميم العيوب العظمية بالزرع أو الملاء (comblement). مع أن طرق صناعة الزجاجيات الحيوية و les géopolymères مختلفة، فإن كليهما بنية لا بلورية: سلسلة (تسلسل) لرباعيات الأسطح للسيليسيوم و لأوكاسيد أخرى.

البدائل الزجاجية (comblement vitreux) ناتجة عن خلط و انتشار الأوكاسيد التالية:

(F, Sr, Mg) تحسن الموافقة الحيوية للزجاج المحصل عليها. $\text{CaO}, \text{Na}_2\text{O}, \text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$. النسب النسبية لمختلف العناصر و إضافة عناصر أخرى

يمكن تصنيف هذه المواد إلى مجموعتين [36]:

- القسم أ: يجمع الزجاجيات و الخزفيات الزجاجية القادرة على خلق روابط مع مصفوفة العظم و الأنسجة الرخوية (Moux) في آن واحد.

- القسم ب: يجمع المواد الزجاجية (ostéoconducteur)، و نلاحظ هذه الخاصية عندما تسمح الوصلة بين العينة المزروعة و النظام بهجرة المصفوفة العظمية.

بمجرد وضع العينة المزروعة (l'implant) في موقعه يحمض الوسط، هذا النقص في PH ناتج عن عوامل بيولوجية (النشاط الخلوي و الإنزيمي).

الهيدروكسيأباتيت ينحل في الوسط و يترسب بعدها على سطح البديل على شكل هيدروكسيأباتيت مكرين.

تعزز هذه المرحلة ظهور روابط بين المصفوفة العظمية و الزرع (البديل) [37].

و مع ذلك فإن خصائصها الميكانيكية و ضعف إعادة الامتصاص تحد من مجال استعمالها.

10.I. بعض تطبيقات المواد الحيوية:

تستعمل المواد الحيوية في مجالات متعددة، هذه المجالات مبينة في الجدول 5.I [38]:

الجدول 5.I بعض تطبيقات المواد الحيوية [38].

أمثلة	مجال الإستعمال
- العدسات - الزروع	طب العيون
- مواد الملاء - ترميم و تقويم الأسنان - إعادة بناء الفكين	طب الأسنان
- مفاصل إصطناعية (الورك، الكوع،.....) - استبدال العظام عند الإصابة بورم أو	جراحة العظام
- صمامات القلب - قلب اصطناعي - أجهزة ضبط نبضات القلب	القلب و الأوعية الدموية
- الكلى الإصطناعية المحمولة - غسيل الكلى (Dialiseurs)	أمراض الكلى
- مواد و زروع للمواد التجميلية	الجراحة التجميلية
- الجلد الإصطناعي - المصارف الجراحية (Drains de chirurgie) - المواد اللاصقة النسيجية	الجراحة العامة

الفصل الثاني:

الهيدروكسيأباتيت

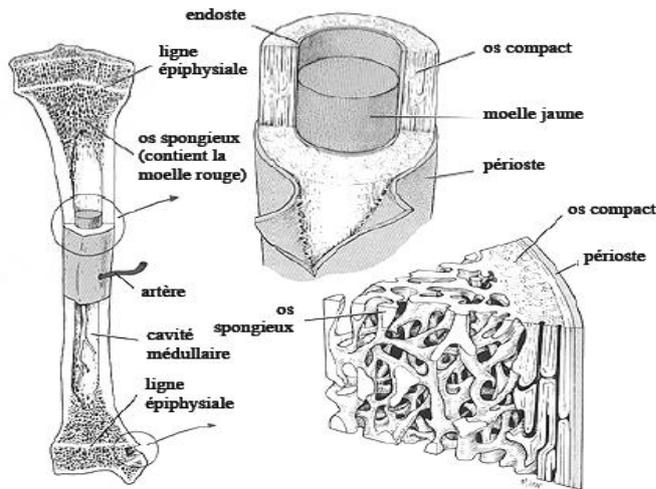
البديل العظمي المثالي هو مادة حيوية لها خصائص قريبة من تلك التي يملكها العظم، يجب أن تكون مضمونة وفعالة و متوفرة في آن واحد. من الضروري إذا معرفة البنية و الخصائص الفيزيو- كيميائية و الميكانيكية و المورفولوجية للنسيج العظمي، و ذلك من أجل معرفة البديل الأكثر ملاءمة.

1.II. وصف النسيج العظمي

يشغل العظم عدة وظائف في الجسم البشري. حيث أنه يعطي هذا الأخير بنيته و يساند و يحمي القسم اللين منه. كما يحيط بالنخاع الذي ينتج الخلايا الدموية. يحوي العظم أيضا احتياطي الجسم من الكالسيوم و الفوسفور، الذي يستفيد منه عند الحاجة. إضافة إلى ذلك، تحمي العظام الجسم من التسمم بإقصائها للمعادن الثقيلة كالرصاص Pb و الأرسونيك Ar، بالإضافة إلى عناصر مسممة أخرى تنتقل في الدورة الدموية العامة [39].

العظام تتجدد باستمرار، و تتميز نوعين منها: العظم الإسفنجي و العظم اللحائي (الشكل 1.II) [40،39]. يتكون العظم الإسفنجي من رؤوس أو امتدادات دعم تتمركز داخل الفقرات، الحوض، العظام المسطحة و حدود العظام الطويلة. يشكل 20% من الهيكل العظمي، لكنه يمثل مساحات كبيرة للتلامس (الاتصال) و هو حساس للتغيرات الأيضية. العظم اللحائي يشكل ال 80% المتبقية من الهيكل العظمي و هو متمركز أساسا في العظام الطويلة.

النسيج العظمي هو مصفوفة خلوية (extracellulaire) تتكون من الماء و من إطار (trame) عضوي-معدني و من خلايا عظمية. القسم العضوي من الإطار عضوي-معدني يتكون من 95 % من الكاولاجان من النوع 1، فيما أن الطور المعدني متكون أساسا من بلورات الهيدروكسيأباتيت المكربن السيئ التبلور. نجد أيضا في هذه الأخيرة بعض العناصر مثل: المغنزيوم و الصوديوم و البوتاسيوم أو الكلور. كما نجد آثارا لمواد أخرى: (الحديد، الفليور، الزنك،...) [39].



الشكل 1.II: بنية العظم [41].

2.II. التركيبة المعدنية للعظم:

يظهر الطور الغير عضوي في العظم على شكل هيدروكسيأباتيت ذو الصيغة الكيميائية $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ [42]. أباتيت العظم هو عبارة عن فوسفات الكالسيوم (Déficient) أين تتراوح النسبة المولية (Ca/P) بين 1.37 و 1.87 [44,43]. بالإضافة إلى ذلك، فهو يتميز بعدم انتظام داخلي للبلورة و استبدال مختلف الأيونات بنسب صغيرة مثل: الصوديوم و المغنزيوم و بعض العناصر الأخرى [47-45,42]، كما هو مبين في الجدول.

الجدول 1.II: التركيب المعدني للعظم

(Ca/P) (بالمول)	Cl	F	CO ₃	Sr,Zn, Cu	[K]	[Mg]	[Na]	[P]	[Ca]	المرجع
1.66	0.08	0.07	3.48	Sr = 0.04	0.06	0.44	0.73	12.5	26.7	[43]
1.77	—	0.04	8.00	—	—	0.46	0.77	16.0	36.7	[45]
1.75	0.2	0.08	1.60	—	0.20	0.50	0.80	15.0	34.0	[46]
1.65	0.10	0.02	5.80	أثر	0.03	0.55	0.70	11.5	24.5	[47]

إن العظم في الحقيقة غير مماثل للهيدروكسيأباتيت، و إنما هو عبارة عن أباتيت مكرن من الصنف A-B [48,47] الذي يحتوي على عناصر أساسية (Ca و P) و نسب صغير من عناصر أخرى. هذه الأخيرة لها تأثير كبير في الموافقة الحيوية [49].

تتعلق تركيبة العظم بالموضع و السن و النظام الغذائي و الأمراض [50].

3.II. الخصائص الميكانيكية

يجب أن تكون الخصائص الميكانيكية للمواد الحيوية قريبة من تلك الخاصة بالعظم لتسمح بتبادل الإجهادات بين العظم و البديل (الجدول 2.II). بصفة خاصة، يجب أن تكون مرونة المادة، المعبر عنها بمعامل يونغ متكيفة (adapté) و معامل يونغ للعظم اللحائي المحصور بين 7 و 25 GPa [22]. إذا كان معامل يونغ للمادة المزروعة مختلفا كثيرا، سيكون هناك سوء تبادل للإجهادات بين العظم و البديل، و ستكون النتيجة انحلال العظم و الزرع.

إن التحسين من المقاومة الميكانيكية، للشد أو الانضغاط، و الصلادة، هو الهدف من عدة أبحاث لتطوير مواد تملك في نفس الوقت معامل مرونة ضعيف و مقاومة مرتفعة.

الجدول 2.II الخصائص الميكانيكية للعظم و بعض المواد الحيوية [22].

المادة	E (GPa)	H _v (GPa)	K _{IC} (MPa.m-1/2)	σ _c (MPa)	σ _f (MPa)
العظم اللحائي	7,25		12 – 2		150 - 50
العظم الإسفنجي	0,5 – 0,005			12 – 2	
HA	110 – 80	6	1 – 0,6		200 - 115
زجاجيات حيوية	35	4,6	2		42
Cerabone	118	6,8	2		215
Al ₂ O ₃	410 – 380	23	6 – 5		595
PSZ	210 - 195	13	15		1000

حيث:

E: معامل يونغ، Hv: صلادة فيكارس (Vickers)، K_{Ic} : معامل التشقق، σ_c : مقاومة الضغط، σ_f : مقاومة الشد.

PSZ: أكسيد الزيركون المستقر جزئياً.

4.II. آلية البناء العظمي:

العظام الكثيفة أو الإسفنجية هي أساس التجديد المستمر، المرتبط بنمو أو تلاشي الأنسجة العظمية. عند البالغ طور البناء يستغرق 4 أشهر، أين يكون طور النمو أطول من طور التلاشي [51].

وحدات البناء العظمي (Bone Modeling Units) لها قطر يقدر بحوالي $100\mu m$. هذه الوحدات ليست فعالة في آن واحد و هي مستقلة عن بعضها البعض.

تعمل آلية البناء العظمي وفق ال 5 مراحل الآتية:

- طور الهدوء (Quiescence).
- طور التنشيط (Activation).
- طور تلاشي الأنسجة العظمية (1 إلى أسبوعين) (Résorption).
- طور الإنعكاس (Inversion).
- طور بناء الأنسجة العظمية (3 أشهر) (Production).

الأساس العظمي (Capital osseux) يزداد حتى بلوغ 20 سنة (طور النمو طور التلاشي)، هذا الأخير يبقى مستقراً خلال عدة سنوات بعدها يسيطر طور التلاشي. الأساس العظمي ينقص مع التقدم في السن.

يبدأ البناء العظمي بعد التعرض للكسر (أو بعض العيوب الأخرى). إن ظهور عيب ما يتبعه تكاثر للأوعية التي تسمح بتطوير الأنسجة الرابطة بعدها الغضروفية و تشكل خشونة على مستوى الجلد (Cal). هذا الأخير يمكن تعويضه بالنسيج العظمي الذي يتحمل البناء العظمي.

العظام تستطيع تعويض العيوب دون إدخال مادة حيوية و ذلك عندما يكون حجمها أقل من قيمة حدية (Taille critique) [53,52]. هذه المواد الحيوية تصبح ضرورية عندما تكون العيوب العظمية أكبر حجماً.

5.II. تعريف الهيدروكسيأباتيت

لقد اعتقد معظم الكيميائيين معرفتهم للبنية المعدنية للعظم و الأسنان و هذا بوجود فوسفات الكالسيوم و ذلك حسب ما لاحظه Scheele في العظم سنة 1971، لتثبت فيما بعد دراسات انعراج الأشعة السينية في القرن 19 أن التركيبة الرئيسية هي الهيدروكسيأباتيت [54]. إن كلمة أباتيت مشتقة من الكلمة الإغريقية " apatao " أي " أنا fallacieux " و ذلك للإيحاء إلى مظهرها الشبيه بالأحجار الكريمة [55].

الهيدروكسيأباتيت هو شكل طبيعي لأباتيت الكالسيوم ذو الصيغة $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ، و التي تكتب غالباً على الشكل $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ لتوضيح أن خلية البنية البلورية تحوي جزيئين. فالهيدروكسيأباتيت هو إذا العضو الهيدروكسيلي لمجموعة الأباتيت. يمكن أن يعوض الأيون OH^- بالفليور أو الكلور أو الكربونات.

يمكن أن يكون الهيدروكسيأباتيت من أصل صناعي، كما يمكن أن يكون من أصل طبيعي. و نحصل على هذا الأخير بالمعالجة الحرارية لبني بيولوجية موجودة أصلاً عند درجات حرارة مرتفعة، مثل المرجان أو العظم. تهدم هذه المعالجة الحرارية العناصر العضوية [56].

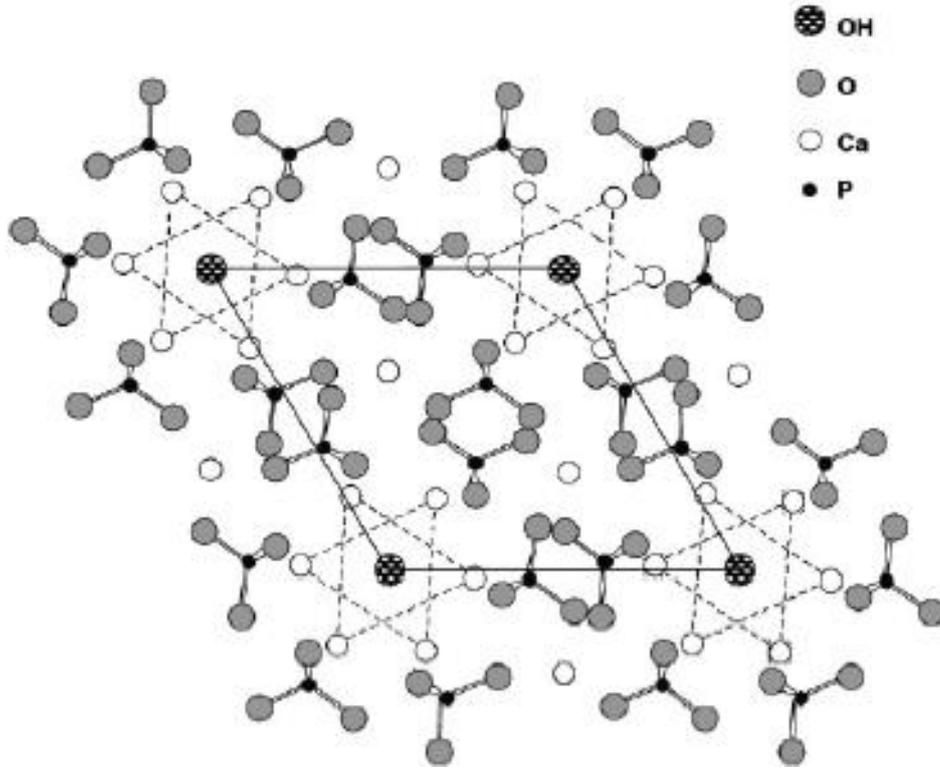
يكون مسحوق الهيدروكسيأباتيت النقي أبيضاً، أما الموجود في الطبيعة فيمكن أن يكون بنياً أو أصفر أو أخضر [55].

6.II. بنية الهيدروكسيأباتيت

يعتبر الهيدروكسيأباتيت من بين المواد الحيوية الأكثر قرباً من الطور المعدني للعظم سواء من ناحية بنيته البلورية أو تركيبه الكيميائي.

يتبلور الهيدروكسيأباتيت في النظام السداسي (Hexagonal) وفق مجموعة التناظر $P6_3/m$. أبعاد الخلية لهذه البلورات هي: $a=b=9,432 \text{ \AA}$ و $c=6,881 \text{ \AA}$ [58,57].

يوجد نوعان من الأنفاق (tunnels) العمودية على المستوي (001). الأولى ممرزة على المحاور الثلاثية للبنية و هي مشغولة ب 4 أيونات Ca^{2+} (و التي نرسم لها ب Ca1) و قطرها حوالي 2 \AA . النوع الثاني من الأنفاق يتمركز على محاور التناظر السداسية الموازية للمحور. و يكون قطرها محصور بين 3 و 3.75 \AA . و هي مشغولة بأيوني OH^- (في المراكز) و ب 6 أيونات Ca^{2+} (المسجلة Ca2) [58]. يوضح إسقاط البنية على المستوي (001) التناظر السداسي لهذه الأنفاق الشكل 2.II.



الشكل 2.II: إسقاط بنية الهيدروكسيأباتيت على المستوي (001) [58].

تتمتع أهمية هذه الأنفاق خاصة في السلوك الفيزيوي- كيميائي للهيدروكسيأباتيت و ذلك لقدرته على تحفيز التبادلات الأيونية. في الحقيقة، تتمتع الأيونات OH^- بحركية كبيرة و بالتالي يمكنها أن تعوض بسهولة، بأيونات أحادية التكافؤ (F^- أو Cl^-)، أو بأيونات ثنائية التكافؤ (CO_3^{2-}).

هناك أيضا تعويضات ممكنة في مواقع Ca^{2+} (Mg^{2+} ، Na^{2+} ، Zn^{2+} ،.....)، أيضا في المواقع PO_4^{3-} (CO_3^{2-} ، HPO_4^{2-} ) [59].

7.II. خصائص الهيدروكسيأباتيت

إن الصيغة الكيميائية للعظم تختلف نوعا ما عن صيغة الهيدروكسيأباتيت و هذا لتواجد أيونات ثنائية التكافؤ أمثال CO_3^{2-} و HPO_4^{2-} مكان أيون ثلاثي التكافؤ PO_4^{3-} . مما ينتج عنه تغير في النسبة Ca/P حيث تتراوح ما بين 1,50 و 1,70 حسب الموقع و عمر العظم [60،61].

لكن يعتبر الهيدروكسيأباتيت من أقرب الصيغ الكيميائية لصيغة العظم ، مما يجعله من أفضل المواد المستعملة في عملية تعويض و تصلح العظام التالفة. و ذلك لما يتميز به من خصائص نذكر منها ما يلي [62]:

- منسجم حيويا: حيث أننا لا نلاحظ أي تسمم أو التهاب في الوسط الموضوع فيه.
- نشط حيويا: أي أنه يبدأ في التفاعل (خلق روابط) مع الوسط المحيط.
- نسبة Ca/P=1,67 فيه قريبة من تلك الخاصة بالعظم.
- مميزاته معرفة بمورفولوجيته و حجم حبيباته و نقاوته و بنيته.

و مع ذلك فإن أكبر عامل يحد من مجالات استعماله، هو ضعف خصائصه الميكانيكية نسبيا.

8.II. أهم الأطوار الناتجة عن عدم استقرار بنية الهيدروكسيأباتيت

إن للهيدروكسيأباتيت أطوار تظهر بالمعالجة الحرارية خاصة منها عملية التليد الناتجة عموما عن عدم توفر صيغته الكيميائية المثالية وهي أساسا مرتبطة بقيمة النسبة Ca/P التي تختلف باختلاف طبيعة المواد المستعملة في استخراج هذه المادة. ومن أهم الأطوار الناتجة نذكر على سبيل المثال أهمهما توقعا وهما أوكسيد الكالسيوم CaO وثلاثي كالسيوم الفوسفات $Ca_3(PO_4)_2$ [62]. فإذا كانت نسبة Ca/P أكبر من 1.67 يكون الطور الأكثر توقعا في الظهور هو CaO، الذي يتسبب في عدم تناسق داخل العينة بسبب القوة الناتجة عن تزايد حجم $Ca(OH)_2$ [63]. أما عن الطور $Ca_3(PO_4)_2$ فيتكون

من أجل قيم Ca/P أقل من 1.67، هذا الطور يتميز بسرعة تدهوره داخل الجسم الحي (Biodégradable) [63]. وفيما يلي نعرف بالطورين السابقين أكسيد الكالسيوم CaO وثلاثي كلسيوم الفوسفات $Ca_3(PO_4)_2$ بشكل أوسع.

1.8.II. ثلاثي كلسيوم الفوسفات

من أهم الأطوار التي يمكن للهيدروكسيباتيت أن يتحلل إليها نظرا لفقره لمجالات درجات الحرارة التي يكون فيها مستقرا خاصة منها درجات الحرارة الأكبر من $1200^{\circ}C$ أو بزيادة إضافات هي ثلاثي كلسيوم الفوسفات (Tri Calcium Phosphate) ذو اللون الأبيض والصيغة الكيميائية $Ca_3(PO_4)_2$. حيث يعتبر هذا الطور من الأطوار الدخيلة غير المرغوب فيها نظرا لانحلاله السريع في الوسط الحي (Biodegradable) وقد نجد لهذا الطور بنيتان هما $\alpha-Ca_3(PO_4)_2$ و $\beta-Ca_3(PO_4)_2$ حيث أن الطور ذو البنية α من ناحية الذوبان والانحلال يكون أسرع منه إذا ما قارناه بالطور ذو البنية β والذي بدوره يكون أسرع من الهيدروكسيباتيت $\alpha-TCP > \beta-TCP > HA$ [64]. هذا ما جعل الباحثين في هذا المجال يعتقدون أن TCP ذو النسبة (Ca/P = 1.50)، يكون بمثابة مادة تزيد في نسبة الانحلال داخل المركب، لكن من جهة أخرى يستطيع أن يبطن عملية تطور التصدع داخل نفس المركب [65]. وفي ما يلي نقدم الطورين الممكنين لثلاثي كلسيوم الفوسفات ($\beta-TCP$ ، $\alpha-TCP$) لتتوقف عند خصائصها سواء كانت ايجابية أو سلبية للهيدروكسيباتيت.

أ- ثلاثي كلسيوم الفوسفات ذو البنية α ($\alpha-TCP$)

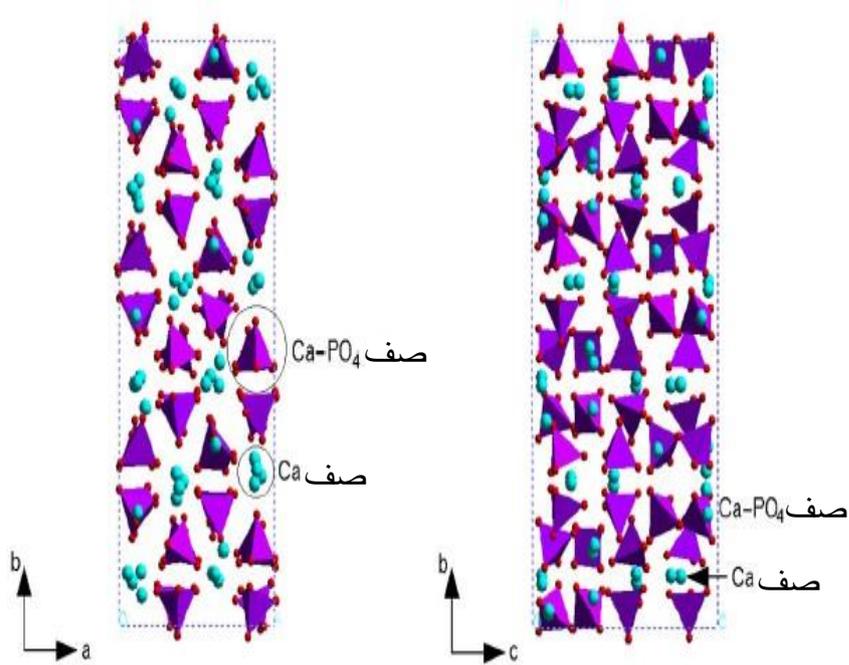
يبين الشكل 3.II خلية $\alpha-TCP$ [66].

لهذا الطور بنية أحادية الميل (Monoclinique) ويملك ثوابت الشبكة التالية:

$$(a = 12.887A^{\circ}, b = 27.280A^{\circ}, c = 15.219A^{\circ}, \beta = 126.20^{\circ})$$

حيث هناك 24 وحدة ذات الصيغة $Ca_3(PO_4)_2$ بمعنى 312 ذرة في خلية واحدة (اصطلاحية).

من الشكل 3.II يمكننا الجزم بأن الخلية تتكون من نوعين من الصفوف الأيونية باتجاه [001]، إحداهما متكونة من أيونات Ca^{+2} و الأخرى من الزوجين (Ca^{+2}, PO_4^{-3}) [66]. يمكن لهذا الطور أن يستقر تحت تأثير بعض الإضافات مثل: Si و Zn و Mg [67].



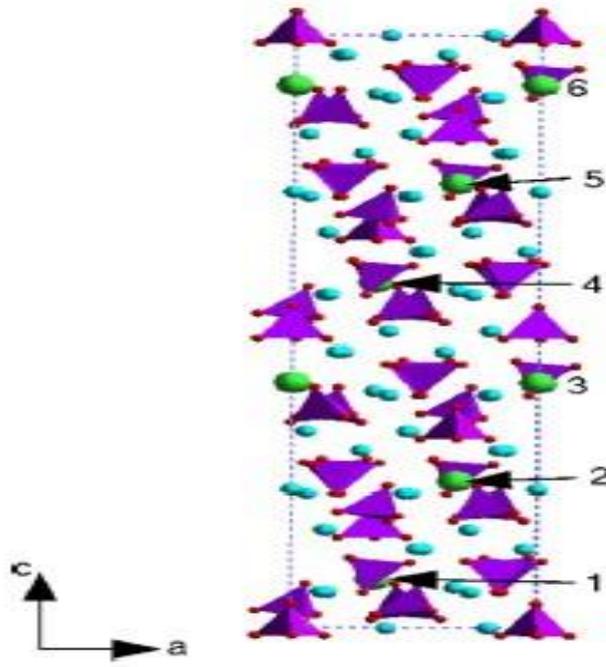
الشكل 3.II: مسقطان لوحدة خلية α -TCP على المستويان (a, b) و (b, c).

ب- ثلاثي كالسيوم الفوسفات ذو البنية β (β -TCP)

يبين الشكل II 4. خلية β -TCP [66].

لهذا الطور بنية موشور سداسي (Rhomboédrique) ويملك ثوابت الشبكة التالية:

$$(a = b = 10.439 \text{ \AA}, c = 37.375 \text{ \AA}, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ)$$



الشكل 4.II : مسقط لوحدة خلية β -TCP على المستوي (a, c)

ذرات الـ Ca في الخلية [66].

لهذا الطور ترتيب أحسن منه للذرات بالمقارنة مع الطور α -TCP. حيث يملك 21 وحدة ذات الصيغة $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ بمعنى 273 ذرة في خلية واحدة، لكن بخصوصية تتمثل في وجود 6 ذرات مشتركة فقط بأنصافها في هذه الخلية [66].

2.8.II. أوكسيد الكالسيوم

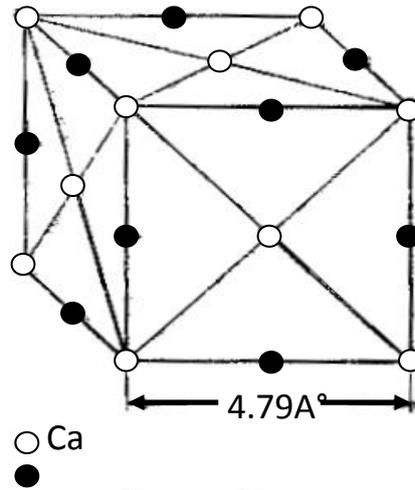
لهذا الطور صيغة كيميائية من الشكل CaO ذو لون أبيض أو رمادي له درجة حرارة ذوبان تقارب 2572°C ودرجة غليانه تقارب 2850°C ، يتفاعل مع الأكسجين والماء إذا ما تواجد في الهواء. يذوب في الماء مكونا هيدروكسيد الكالسيوم [68]. بلورة الكلس عبارة عن شكلين مكعبين مركزي الوجوه متداخلين (الشكل 5.II) أحدهما للكالسيوم و الأخرى للأوكسجين، بضم ذرة أكسجين إلي ذرة كالسيوم أو العكس نحصل على شبكة مكعبة مركزة الوجوه. قيمة البعد بين كل ذرتين من نفس النوع

يساوي $a = 4.18 \text{ \AA}$. من ناحية الخصائص الميكانيكية، فإن قساوة الكلس تتراوح ما بين 2 و 3 على سلم موهس، معامل تمدد ضئيل جدا بحيث يقدر بحوالي $1.38 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ وهذا عند درجات الحرارة المحصورة ما بين 0 و 1700°C [69].

أهم خاصية كيميائية يتميز بها أكسيد الكالسيوم هو تفاعله مع الماء، بحيث عند إضافة الماء له يعطي ماءات الكالسيوم متبوعة بحرارة شديدة منتشرة وذلك وفق المعادلة التالية [70]:



يكون ناتج التفاعل عبارة عن مسحوق ذو حبيبات دقيقة جدا، ويرجع ذلك إلى سرعة التفاعل والطاقة العالية الناتجة منه. وبالإضافة إلى تفاعله مع الماء فإن CaO يتفاعل مع الأحماض قوية كانت أم ضعيفة.



الشكل 5.II بنية الخلية الأولية لأوكسيد الكالسيوم [70].

9.II آلية تشكل الأباتيت الشبيه للعظم (Bone Like-Apatite):

يتعلق تشكل الأباتيت المركب على سطح الهيدروكسيأباتيت بعدة عوامل مثل: الكثافة و السطح النوعي و التركيب و البنية [71]. بينت الدراسات أن الملبد يندمج مع النسيج مشكلين ما يسمى الأباتيت الشبيه للعظم (Bone Like-Apatite) على السطح خاصة في العيوب [72,22]. كما بينت الدراسات أيضا أن القدرة على تشكيل هذا الأخير تنخفض مع ارتفاع درجات حرارة التليبد [73].

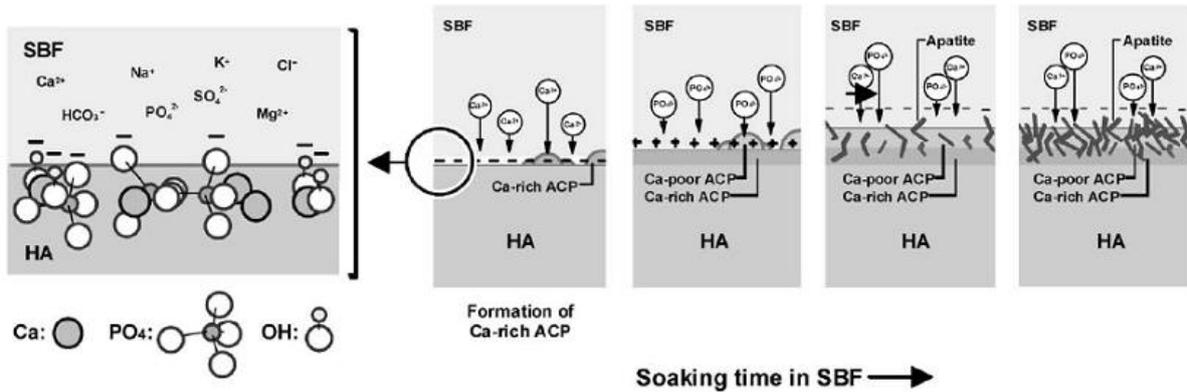
بالنسبة لـ "Kim" [71] فإن هناك ثلاث تغيرات بنيوية تحدث على مستوى سطح الهيدروكسيأباتيت المغموس في السائل الشبيه للجسم (SBF):

- التغير الأول: تشكل طبقة فوسفوكالسيكية (ACP) غنية بالكالسيوم (غير منتظمة أو نانوبلورية). هذه الطبقة المشكلة ناتجة عن تفاعل سطح الهيدروكسيأباتيت مع أيونات الكالسيوم في الـ SBF.

- التغير الثاني: تشكل الفوسفوكالسيك الفقير من الكالسيوم، يتفاعل الفوسفوكالسيك الغني بالكالسيوم مع أيونات الفوسفات في الـ SBF.

- التغير الثالث: التبلور المتتابع للفوسفوكالسيك (ACP) الفقير من الكالسيوم للأباتيت الشبيه للعظم، الذي يؤدي إلى استقرار سطح الهيدروكسيأباتيت في الـ SBF.

بعد الغمس في الـ SBF، يظهر الهيدروكسيأباتيت سطحاً مشحوناً سلبياً مبيناً مجموعات هيدروكسيلية و فوسفاتية. تتفاعل هذه الشحن السالبة مع أيونات الكالسيوم (Ca^{2+}) وهذا ما يفسر تشكيل الـ ACP الغني بالكالسيوم. إن تراكم الأيونات الموجبة لـ Ca^{2+} يجعل سطح الهيدروكسيأباتيت موجباً، هذا الأخير يجذب الأيونات السالبة للفوسفات الموجودة في الـ SBF لتشكل الـ ACP الفقير من الكالسيوم (الشكل II.6).



الشكل II.6 آلية تشكل الأباتيت الشبيه بالعظم في الـ SBF.

ينمو الأباتيت تلقائياً باستهلاكه للكالسيوم المتواجد في الـ SBF مع دمج أيونات أخرى كأيونات الصوديوم والمغنيزيوم والكاربونات وبالتالي يتشكل الطور المعدني القريب من ذلك الخاص بالعظم .

و يفسر البعض الآخر تشكل الأباتيت الشبيه بالعظم بطريقة (انحلال - ترسب) [75,74]. عند غمس الهيدروكسيأباتيت في الـ SBF ، يرتفع تركيز الأيونات الناتجة عن عناصر Ca و P في الـ SBF و ذلك نتيجة للتبادل الأيوني الذي يحصل بين أيونات Ca^{2+} للهيدروكسيأباتيت و أيونات الـ H^+ في الـ SBF. بعد أن يصل الانحلال إلى قيمة عظمى، فإن تركيز العناصر Ca و P ينخفض مع زمن الغمس في الـ SBF. هذا الانخفاض ناتج عن ترسب الأباتيت الشبيه بالعظم. تتشكل بلورات الأباتيت الأولى على مستوى العيوب مثل: الفراغات و التشققات الميكرونية. إن انحلال سطح الهيدروكسيأباتيت يجعل من هذا الأخير ، و هذا ما يشجع تثبيت بلورات الأباتيت الشبيه بالعظم المتشكلة.

على المستوى الميكروني يحدث ترسب الأباتيت و بشكل أكيد أين يكون تركيز كل من Ca و P مرتفع [75].

10.II. الاستعمالات الطبية للهيدروكسيأباتيت

للهدروكسيأباتيت تطبيقات عديدة خاصة في المجال الطبي. كطب الأسنان وتعويض العظام و نذكر على سبيل المثال:

1.10.II. العظم الاصطناعي

قد نجده كثيفا أو مساميا وهذا حسب مقتديات الحاجة حيث أن الدراسات الحيوية والممارسات الإكلينيكية أكدت بالإضافة إلى متطلبات المادة المغروسة في الوسط الحيوي من جهة و أن تكون غير ضارة و تملك مسامات مترابطة فيما بينها من جهة أخرى بهدف تسهيل نمو الخلايا الحية داخلها. لكن هذه الخاصية تكون على حساب الخصائص الميكانيكية مما يتحدد علينا رفع هذا التحدي بتوفير الخاصيتين معا [76].



الشكل 7.ii عظم اصطناعي مشابه للعظم الحقيقي الأصلي.

2.10.ii. المفصل الاصطناعي

بالإضافة إلى استعمال الهيدروكسيباتيت الكثيف والمسامي هناك نوع آخر من التقنيات المستعملة في طب العظام ألا وهي تقنية تغليف المعادن المغروسة في الوسط الحي لتصليح العظام التالفة بالهيدروكسيباتيت وهذا بهدف تحسين الخصائص الميكانيكية للمادة المغروسة، نذكر على سبيل المثال، تغليف المفاصل الاصطناعية كما هو موضح في الشكل 8.ii بهدف تسهيل عملية الالتصاق مع العظم ومنع تآكل المعدن المستعمل في الوسط الحي، كذلك تجنب تأثير الوسط الحي بما قد يسببه هذا المعدن من عوارض جانبية [78،77].



الشكل 8.ii مفاصل الورك الاصطناعية بمختلف أجزائها.

3.10.II. قطع مخصصة للغرس في الوسط الحيوي

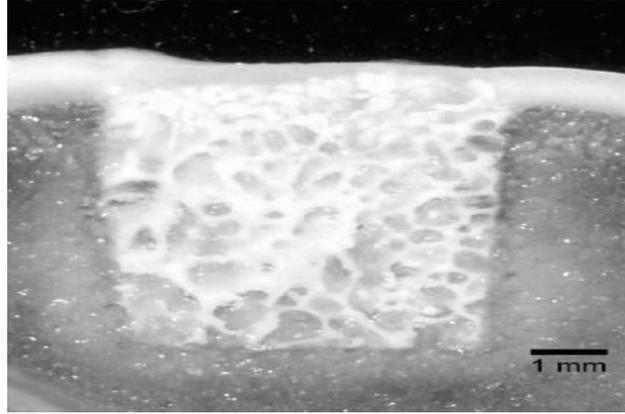
تخصص هذه القطع عادة لتسهيل عملية الزرع لإصلاح العظم التالف في منطقة صغيرة نسبياً، وذلك خاصة في العمليات الجراحية التي تتطلب سرعة التدخل [79].



الشكل 9.II مختلف أنواع الهيدروكسيأباتيت باختلاف كثافتها.

4.10.II. محفزات لتكوين العظام

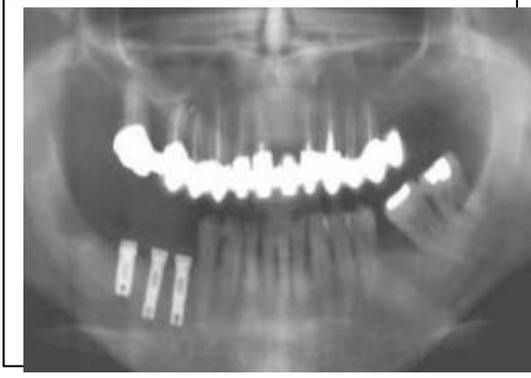
تكون عادة مسامية على شكل حبيبات لتسهيل نمو العظم داخل هذا الحشو و الشكل 10.II يبين قطعة محفزة من رتبة المليمترات مستعملة في منطقة من العظم [79،80].



الشكل 10.ii قطعة محفزة مستعملة في جزء من العظم لتسهيل النمو السريع.

5.10.ii جذور الأسنان

حسب ما نلاحظه في الشكل 11.ii وكيفية اتصال جذر السن بالوسط الحي، يتم تغليف المادة المغروسة على مستوى البرغي المثبت بطبقة من المواد المختلفة كالهيدروكسيأباتيت بهدف الحفاظ على شكلها ومنع تدهورها [81].



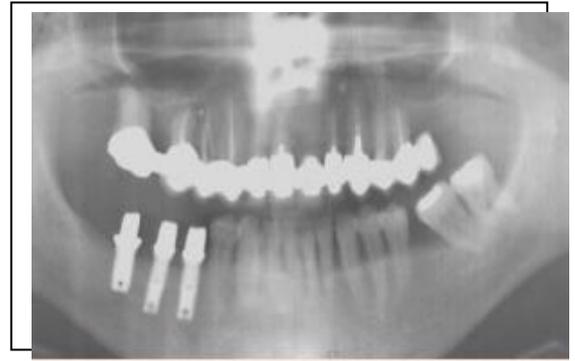
(ب)



(أ)



(د)



(ج)

(أ): نقص أسنان في الفك السفلي.

(ب): وضع الزرع و تغذيته ما بين 3 إلى 5 أشهر.

(ج): تثبيت القطعة الوسطية مع الزرع.

(د): وضع الجزء الأخير من السن.

الشكل 11.ii كيفية زرع جذر سن.

الفصل الثالث:

الطرق التجريبية و الأجهزة المستعملة

1.III. المادة الأولية

المادة الأولية المستعملة في هذه الدراسة هي: مادة الهيدروكسيأباتيت ذات المصدر الطبيعي، تحديدا الحيواني.

يجلب عظم البقر، الذي يؤخذ منه الجزء اللحائي (Cortical)، هذا الأخير يحصل على كمية معتبرة منه من العظام الطويلة.

أولا تحرق العظام بواسطة أنبوب حارق (Chalumeau) للتخلص من أكبر كمية ممكنة من المواد العضوية، بصفة خاصة الدهون والماء الموجودين بها. بعد ذلك يكلسن الناتج في الأفران عند درجة حرارة تقدر ب 800°C للتخلص من ثاني أكسيد الكربون CO_2 .

و بعد سحق يدوي أولي يكون لدينا مسحوق ذو لون أبيض و المتمثل في الهيدروكسيأباتيت.

و قد تم تحليل مسحوق الهيدروكسيأباتيت الناتج عن الكلسنة عند درجة الحرارة 800°C بواسطة الأشعة السينية عن طريق فلورة الأشعة السينية، حيث تم استخدام نوعين من العظام: العظام المستخلصة من حيوانات صغيرة السن (Y) و أخرى مستخلصة من حيوانات كبيرة في السن (O).

و النتائج المحصل عليها موجودة في الجدول الموالي:

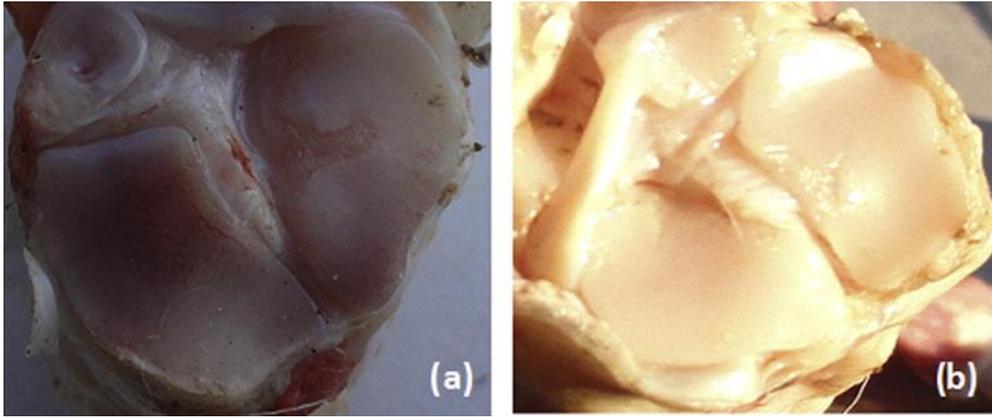
الجدول(1.III) يبين تركيز العناصر المكونة للهيدروكسيأباتيت الناتج عن

كلسنة عظم البقر عند 800°C .

العناصر المكونة	Ca	P	Na	Mg	Sr	Zn	Fe	Si	K	Ca/P
Y	38.9 ±0.6	17.9 ±0.3	0.780	0.590	0.042	0.005	-	0.010	0.051	1.68 ±0.05
O	37.0 ±0.6	17.6 ±0.3	0.781	0.705	0.042	0.006	0.050	0.002	0.069	1.63 ±0.05

يرتبط عموما التركيب الكيميائي للعظم وبصفة خاصة النسبة (Ca/P) ارتباطا وثيقا بأعمار الحيوانات المستعملة. يبين الجدول 1.III مثلا نموذجا لهذه العلاقة، ولهذا الغرض يستخدم عادة مؤشر

الفيونفتالين. في هذه الدراسة اقترحت مقارنة بسيطة وانية لتحديد الخصائص، حيث تعتمد هذه الأخيرة على النظر إلى طرفي (حدي) العظم. وقد لوحظ أن هذه الأطراف تكون وردية اللون عند الحيوانات صغيرة السن. لقد كان هناك توافق كبير بين نتائج اختبار مؤشر الفيونفتالين مع الملاحظة البصرية للعظم، حيث كانت أطراف عظام الحيوانات صغيرة السن وردية بينما تلك الخاصة بالحيوانات متوسطة وكبيرة السن بيضاء و شاحبة وهذا ما يوضحه الشكل 1.III. نظرا لأهمية النسبة (Ca/P) قبل أي دراسة فإن هذا التصنيف (البصري) له أهمية بالغة.



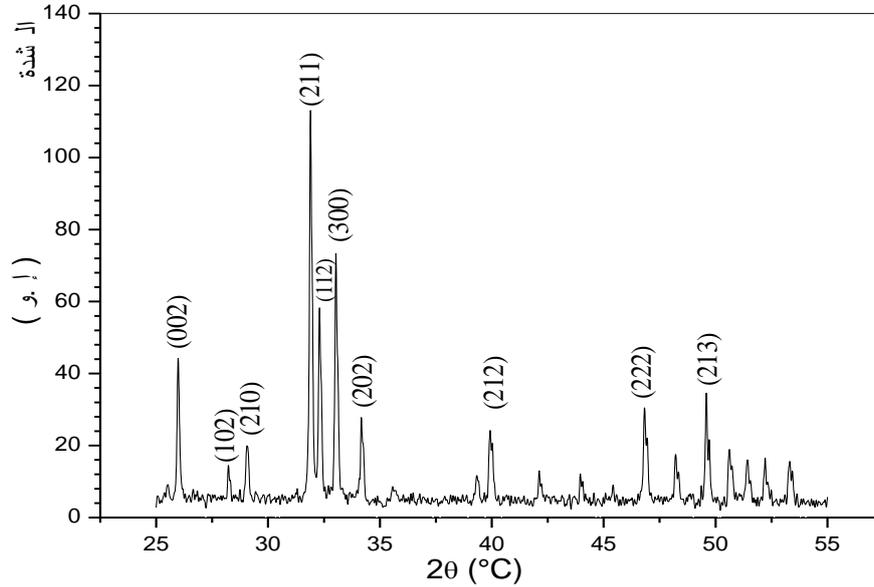
الشكل 1.III صورة موضحة لأطراف العظام المستعملة المستخلصة من حيوانات

(أ): صغيرة السن، (ب): كبيرة السن.

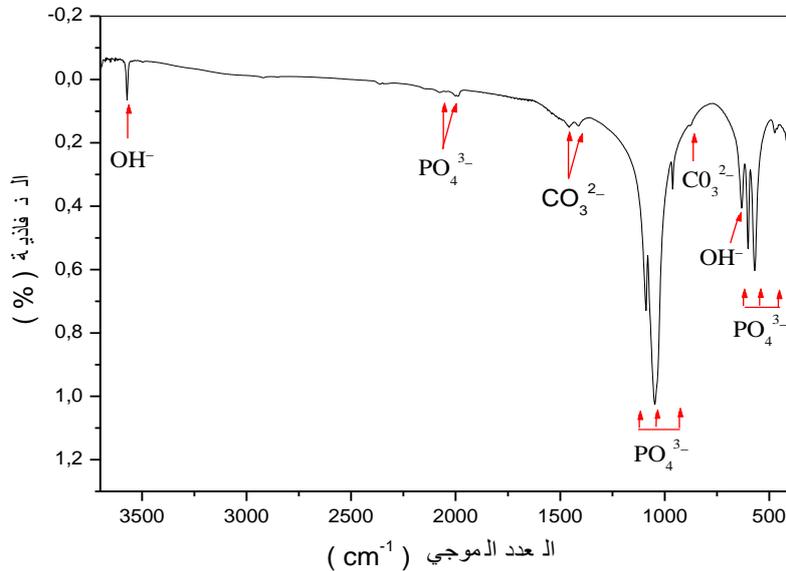
فعلى سبيل المثال، إذا كانت نسبة (Ca/P) منخفضة نسبيا (1.63%) فقد ينتج عن ذلك تحول طوري للهيدروكسيأباتيت إلى ما يقارب 47% من β -TCP أثناء عملية التليد (1200°C لمدة 2 سا) [82]. و على عكس ذلك، فإن استخدام نسبة مقارنة من (Ca/P) (1.68%) لا تؤدي إلى أي تحول طوري للهيدروكسيأباتيت. و هذه النسبة موافقة للعظم الخاص بالحيوانات صغيرة العمر و المستعملة في هذه الدراسة [84,83]. أما اللون الوردي الظاهر على هذه الأخيرة، فهو راجع إلى وجود نسبة أعلى من الكالسيوم الراجع إلى النمو العظمي. في الأخير، هذه المقاربة تستعمل كطريقة نوعية و ليست كمية.

و لقد بينت نتائج حيود الأشعة السينية الموضحة في الشكل 2.III بعد تحليلها بواسطة بطاقات تعريف العناصر A.S.T.M أن كل الخطوط تابعة للهيدروكسيأباتيت. أما التحليل بواسطة الأشعة ما تحت الحمراء فقد عزز النتيجة السابقة حيث أكد أن المادة المحصل عليها هي عبارة عن الهيدروكسيأباتيت،

و هذا ما يوضحه الشكل 3.III. هذا الأخير يبين وجود أشربة امتصاص تمتد بين 470 و 3700 cm^{-1} و التي تقابل تردد بنية كل من: OH^- و H_2O و PO_4^{3-} و $[\text{CO}_3]^{2-}$ [85].¹



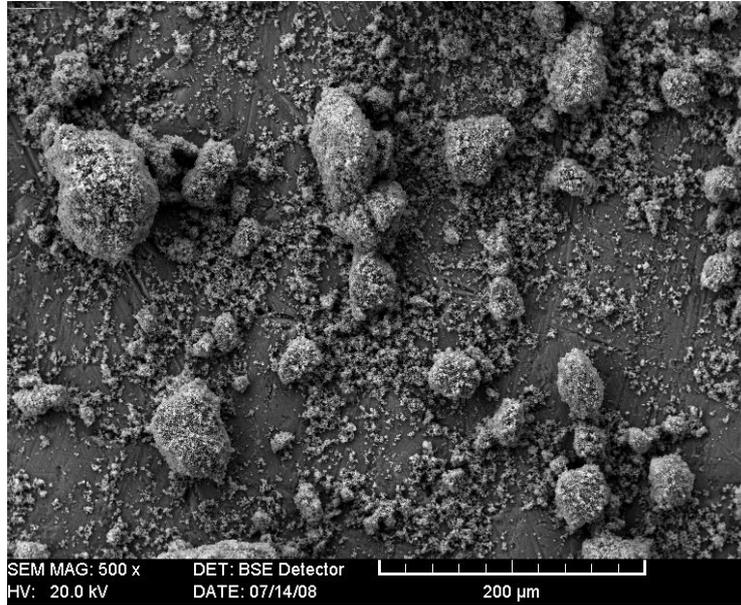
الشكل 2.III طيف انعراج الأشعة السينية للهيدروكسيأباتيت المعالجة عند 800°C لمدة 2 سا.



الشكل 3.III التحليل باستعمال الأشعة ما تحت الحمراء للهيدروكسيأباتيت

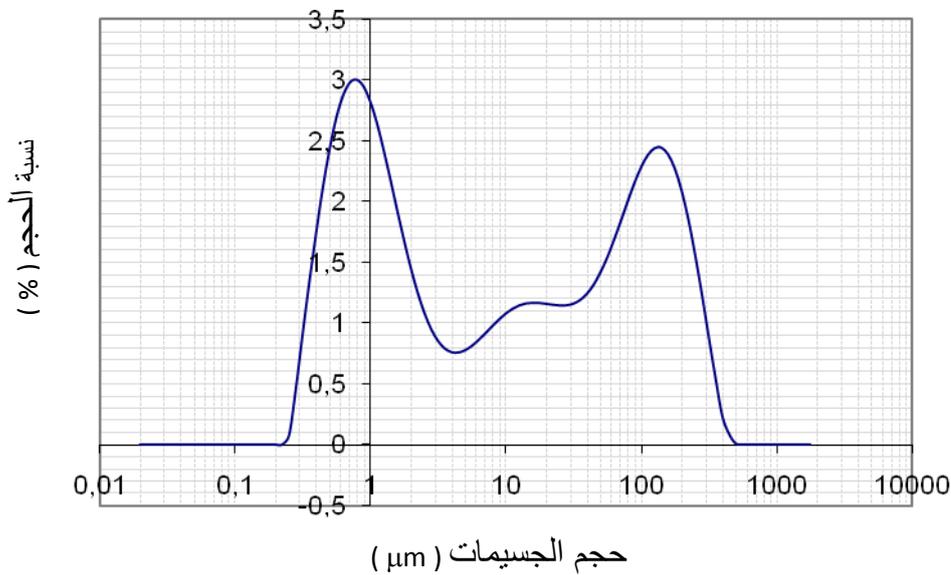
المعالجة عند 800°C لمدة 2 سا.

الملاحظة بالمجهر الإلكتروني الماسح أعطت النتيجة المبينة على الشكل الموالي. كما قمنا بدراسة التوزيع الحجمي للجسيمات (الشكل 5.III).



الشكل 4.III صورة بالمجهر الإلكتروني الماسح لجسيمات مادة الهيدروكسيباتيت المكلسن

متوسط بعدها من مرتبة أجزاء من الميكرومتر.



الشكل 5.III التوزيع الحجمي لجسيمات مسحوق الهيدروكسيباتيت

المكلسن عند 800°C قبل السحق.

نلاحظ أن التوزيع الحجمي لمسحوق الهيدروكسيأباتيت الغير مسحوق متعدد الأنماط، حيث يلاحظ بروز عدة قمم (و التي تمثل تجمعات للجسيمات). كما يلاحظ أيضا أن مجال تغير حجم الجسيمات واسع حيث يتراوح بين $0.2 \mu\text{m}$ و $500 \mu\text{m}$.

و يعتبر هذا المسحوق هو المسحوق الابتدائي الذي تعتمد عليه كل التجارب.

2.III. الإضافات

1.2.III. أكسيد البور (B_2O_3)

مركب أكسيد البور هو عبارة عن مادة مخبرية عالية النقاوة، يستعمل خلال هذه الدراسة كإضافة بنسب وزنية صغيرة تتراوح بين 0.5 و 5%. درجة حرارة ذوبان أكسيد البور هي 557°C [86].

2.2.III. أكسيد الفوسفور (P_2O_5)

مركب أكسيد الفوسفور هو عبارة عن مادة مخبرية عالية النقاوة، استعمل خلال هذه الدراسة كإضافة بنسب صغيرة تتراوح بين 0.5 و 5% وزنا.

درجة حرارة ذوبان أكسيد الفوسفور هي 580°C ، كما يعد عنصر الفوسفور (P) بالإضافة إلى الكالسيوم (Ca) من أهم العناصر لنمو كل من النبات و الحيوان على حد سواء، و بالتالي يعتبر رماد النبات و كذلك العظام من أهم منابع هذا العنصر، كما يمكن أن يتواجد أكسيد الفوسفور بنسب ضئيلة في المواد الخزفية [87].

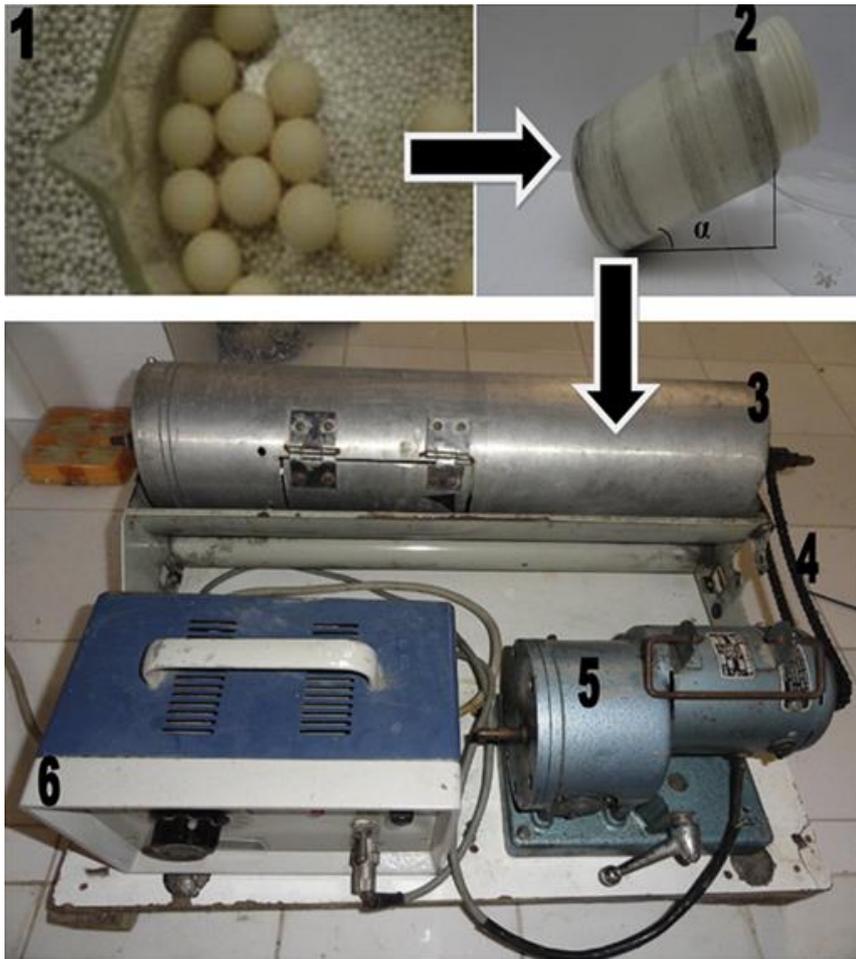
لقد أثبتت في دراسات سابقة أن لأكسيد الفوسفور أهمية كبيرة في زيادة التئوي و التبلور لبعض المواد الخزفية، فإضافة نسب معينة من أكسيد الفوسفور إلى الهيدروكسيأباتيت يعزز تشكل الطور السائل و بالتالي تحسين التليد.

3.III الطرق التجريبية المتبعة

1.3.III تحضير العينات

تلي عملية تحضير المادة الأولية، عملية تحضير العينات و التي تتم وفق المراحل التالية:

- مرحلة سحق و مجانسة المادة الأولية، و ذلك باستخدام الجهاز المبين في الشكل الموالي:



الشكل 6.III صورة تمثل منظرا عاما لجهاز السحق المستعمل.

- 1 - صنفا الكريات الخزفية الصلدة، 2 - قارورة من التيفلون (يصنع محورها زاوية الفا مع محور الدوران)، 3 - أسطوانة معدنية، 4 - سلسلة معدنية، 5 - محرك، 6 - مغير السرعة.

إن الجهاز المستعمل في عملية السحق في هذا الابتكار، هو جهاز صنع على مستوى المخبر و بإمكانيات جد بسيطة. حيث يتكون هذا الجهاز كما هو مبين في الشكل 6.III من: أسطوانة معدنية

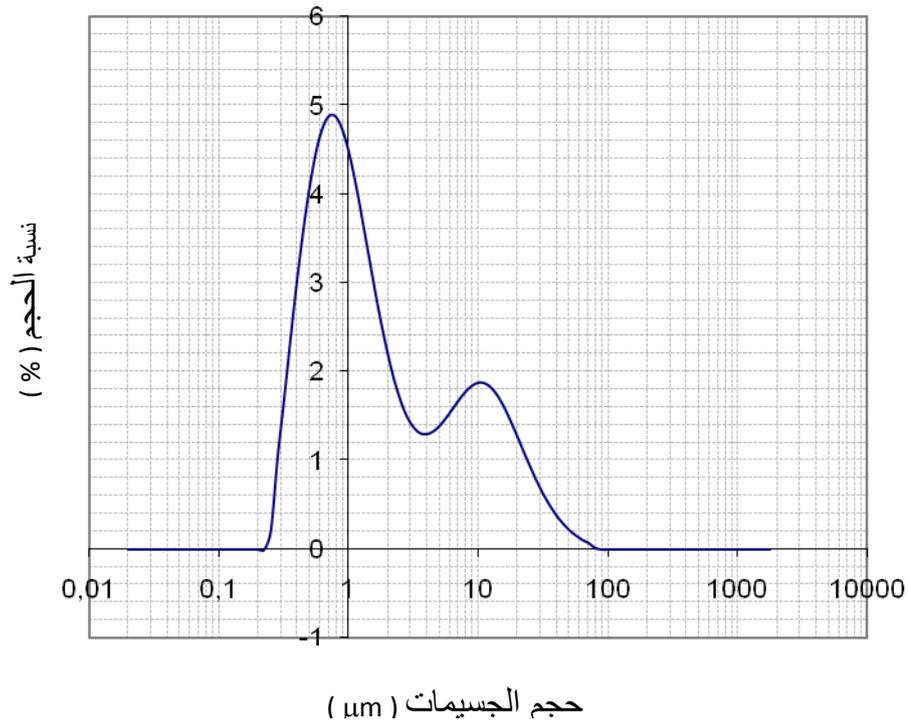
و قارورة من التيفلون و محرك و نظام تدوير (يجعل الأسطوانة تدور بسرعة ثابتة و دون توقف).
توضع القارورة بشكل مائل (لتجنب التصاق المسحوق على الجوانب) وسط الأسطوانة، و كنتيجة
للدوران تحدث اصطدامات شديدة و مستمرة بين الجسيمات و الكريات، مما ينتج عنه نقص في بعد
جسيمات المسحوق. أضف إلى ذلك فإن هذا الجهاز صمم بشكل يجعل ارتجاج أو دوران القارورة متعدد
الاتجاهات كما هو موضح في الشكل 6.III. إن هذا الجهاز مدعم أيضا بنوابض قوية و مرنة تكسب
القارورة ارتجاجات قوية مما يزيد في تحسين عملية سحق المساحيق بشكل أفضل.

إن هذا الجهاز لا يقتصر فقط على الخاصيتين المميزتين السابقتين بل يعتمد على خاصية ثالثة لا تقل
أهمية عليهما. تتمثل هذه الخاصية في كيفية إختيار شكل و نوع كريات السحق المستعملة. فقد بينت
التجارب (على خلاف المعتاد) الصلة الوطيدة بين عملية السحق من ناحية و أبعاد و نموذج توزيع كريات
السحق المستعملة من ناحية أخرى. أما الخاصية الرابعة و الأخيرة و التي لا غنى عنها أيضا فتتمثل في
استخدام سائل تحدد نوعيته بنوعية المادة المراد سحقها. و من خصال هذه الطريقة سهولة تشتيت حبيبات
المسحوق و عدم الارتفاع المفرط في درجة حرارة محتوى القارورة المستعملة.

حيث سنقوم بالسحق الرطب (سحق ما يعادل 20 g من الهيدروكسيأباتيت في 100 ml من
الماء المقطر) باستعمال كريات خزفية صلدة (الكورانديم: كريات صغيرة (d1=1.3 mm) + أوكسيد
الزركونيوم: كريات كبيرة (d2=7.6 mm) أي بنسبة 6 ~ d2/d1).

- نقوم بكبس المسحوق المحصل عليه في قوالب (الشكل 1.I)، مع إضافة نسبة من الماء المقطر
تتراوح بين 10% و 15%. و ذلك بتطبيق ضغط مساوي لـ 75 MPa.
- نقوم بعدها بتلييد العينات عند درجات حرارة مختلفة تتراوح بين 1050°C و 1300°C.

تم استعمال المسحوق الناتج عن السحق الرطب للمسحوق الابتدائي و ذلك لمدة ساعة، و هذا عند تشكيل
معظم العينات في هذه الدراسة. و الذي كان التوزيع الحجمي لجسيماته على الشكل التالي:



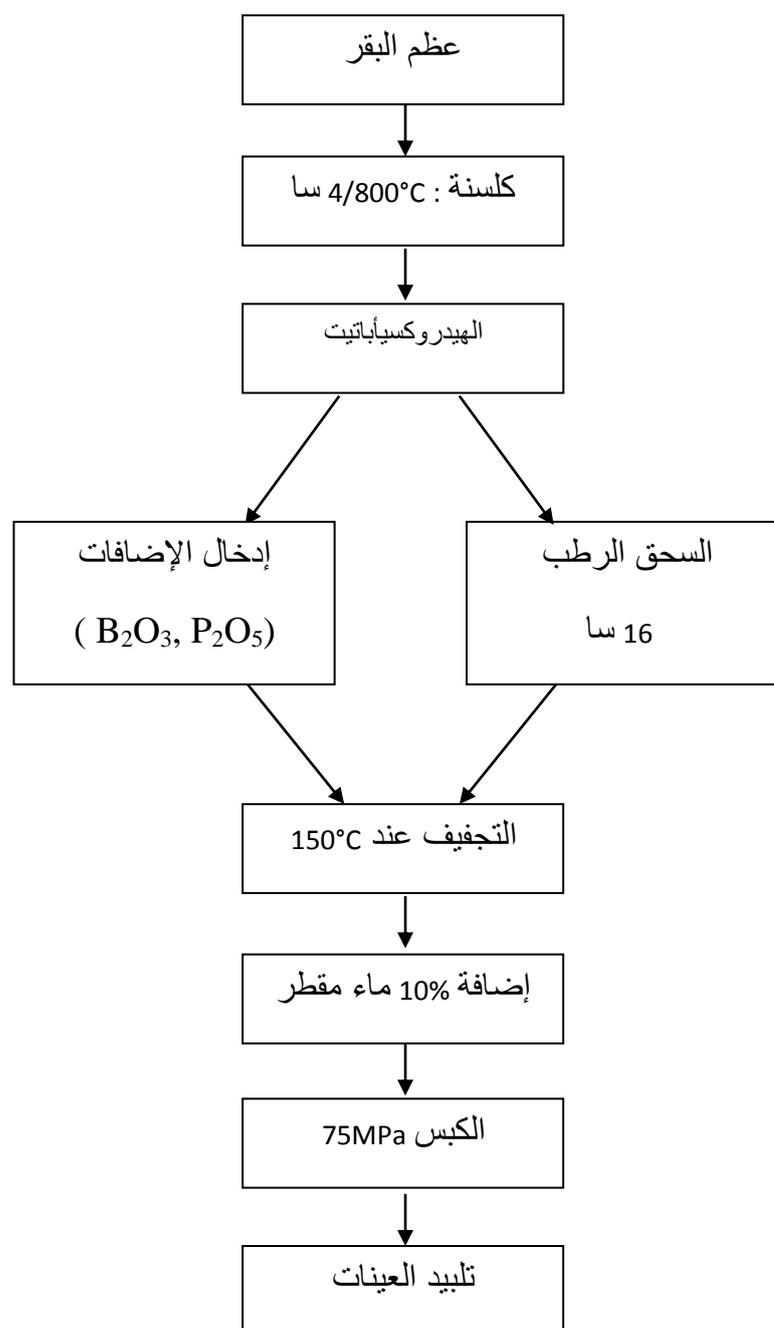
الشكل 7.III التوزيع الحجمي لجسيمات مسحوق الهيدروكسيأباتيت المكلسن

و المسحوق سحقاً ميكانيكياً رطباً لمدة ساعة.

و يلاحظ هنا أن توزيع حجم الجسيمات في هذه الحالة ثنائي النمط، حيث يلاحظ وجود قمتين: الأولى تقابل حجم جسيمات مساوي لـ $10 \mu\text{m}$ أما الثانية فتقابل القيمة $0.7 \mu\text{m}$.

ويمكن الإشارة إلى أن هذا التوزيع سيساعد في عملية تليد العينات، حيث أن الجسيمات الصغيرة ستتموضع في الفراغات الموجودة بين الجسيمات الكبيرة.

مختلف هذه المراحل موضحة على الشكل 8.III.



الشكل 8.III مراحل تحضير العينات.

2.3.III. تحضير الـ SBF

طور Kokubo و زملاؤه سائل جسم شبيه (Simulated Body Fluid) غير خلوي، له تراكيز أيونات غير عضوية مشابهة لتلك الخاصة بسائل الجسم و ذلك لتفعيل تشكيل الأباتيت في المواد النشطة حيويًا. و عادة نختصر (Simulated Body Fluid) إلى SBF أو محلول Kokubo.

التراكيز الأيونية للـ SBF معطاة في الجدول 2.III [88].

يعدل الـ PH للـ SBF إلى 7,25 عند درجة الحرارة $36,5^{\circ}\text{C}$ ، و عندما تكون قدرة العينة على تشكيل الأباتيت منخفضة فإن PH للـ SBF يعدل أحيانا إلى 7,4.

الجدول 2.III التراكيز الأيونية للـ SBF و بلازما الدم البشري.

التركيز (mmoldm^3)		الأيون
بلازما الدم البشري	SBF	
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-}

لتحضير محلول (SBF-K9) اتبعنا الطريقة المقترحة من طرف Kokubo [89].

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

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

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

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

الوزن المضاف (g)	المركب
6.057	C ₄ H ₁₁ NO ₃
0.4566	K ₂ HPO ₄ , 3H ₂ O
0.7056	NaHCO ₃
0.4473	KCl
16.1061	NaCl

يتم تحضير كل محلول ابتدائي على حدة، حيث يحفظ المحلولين المحصل عليهما في الثلاجة حتى وقت الإستعمال. تقدر صلاحية المحلولين المحضرين بحوالي شهر واحد، لكن عند خلطهما مع بعض يجب استعمال المحلول الناتج خلال مدة لا تتجاوز الأربعة أيام.

نقوم بسحق العينات المراد دراستها يدويا، بعد ذلك نقوم بغمسها في المحلول لأزمنة غمس مختلفة (3j, 7j, 14j) وذلك بالنسبة للعينات بدون و مع الإضافات (P₂O₅, B₂O₃)، حيث تكون النسبة بين المحلول والمادة (SBF/poudre = 2 ml/mg).

بعد الغمس يتم غسل المساحيق بحذر بواسطة الماء المقطر ثم بالإيثانول ويتم تجفيفها في الهواء، أما محلول الـ SBF يحفظ في الثلاجة لتحليله بواسطة (ICP-OES).

4.III طرق التحليل و القياس

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 الإلكترونات 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.

1.4.III التحليل باستعمال الأشعة السينية

طرق التحليل باستعمال الأشعة السينية كثيرة، فمن بين هذه الطرق تلك التي تعرف بطريقة المسحوق والتي يستعمل فيها إشعاع سيني وحيد اللون، توجد آليتين أساسيتين يستخدم من خلالها طيف الانعراج الأولى تعرف بآلية ديبياي شرر ويتم فيها تسجيل الطيف على فيلم حساس يتمثل في شريط يوضع داخل غرفة تعرف بغرفة ديبياي. أما الآلية الثانية فهي 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 . تسمح هذه التقنية بتأثير خطوط الانعراج حيث يرفق بكل خط قيمتين محسوبتين وهما I و d_{hkl} على التوالي الشدة والفاصلة هذه الأخيرة تحسب من قانون براغ .

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

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 A.S.T.M ، 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 مادة ما.

إن القيام بعملية التحليل الكيفي لمادة مجهولة يعتمد على تأشير خطوط الانعراج وترتيبها حسب تزايد شدتها ثم العودة إلى بطاقات A.S.T.M للكشف عن هذا العنصر أو الطور، تزداد هذه الطريقة تعقيدا في حالة احتواء المادة على أكثر من طور واحد، لكن الطريقة تبقى دوما نفسها حيث يتم حساب d_{hkl} لخطوط الانعراج وترتيبها حسب شدتها ثم البحث في بطاقات A.S.T.M بالاعتماد على الخطوط الثلاث الأكثر شدة. في حالة استحالة تحديد الطور فإن الخط الثاني يلغى ويعاد البحث من جديد بالاعتماد على الخط الأول والثالث والرابع وهكذا إلى غاية تحديد الطور الأول، بعد ذلك تلغى كل الخطوط التابعة لهذا الطور ثم يعاد ترتيب الخطوط المتبقية حسب شدتها والعودة في كل مرة إلى بطاقات A.S.T.M لتحديد الطور الآخر.

2.4.III التحليل باستعمال الأشعة ما تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR)

تعتبر تقنية مطيافية الأشعة تحت الحمراء من أسهل طرق التحليل المتبعة في المخابر، وهذا في ما يتعلق بالتحليل الفيزيوي - 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. تتركز تقنية FTIR على امتصاص المادة المدروسة للأشعة تحت الحمراء، التي يمتد عدد الموجة (التردد) لها في المجال من 4000 إلى cm^{-1} 400 (أي أنها ذات طول موجة من 2.5 إلى 25 μm) 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، و بواسطة 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 ماهية الكيميائية للمادة المدروسة.

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

هي طريقة تحليل عامة، حيث تسمح بتحليل كل عناصر الجدول الدوري. هذه الطريقة لا تتطلب إلا القليل من المادة عند التحليل، كما أنها تسمح بتحليل عدد كبير من العناصر المكونة للمادة المحللة مهما كانت نسبة هذه العناصر في المادة.

ترتكز هذه التقنية على قياس الضياع في الطاقة للذرة المثارة عند انتقال أحد الكتروناتها من مستوى طاقة إلى آخر. تكون الطاقة المحررة على شكل شعاع ضوئي ذو طول موجة λ محصور ما بين الأشعة تحت الحمراء و الفوق بنفسجية. يستعمل كاشف ضوئي لقياس شدة كل طول موجة بعد فصل مختلف أطوال الموجات المنبعثة من الشبكة الحزمة الضوئية، وتكون شدة كل خط متناسبة مع تركيز العنصر المنبعثة منه. لإثارة العينة وفصل الجسيمات إلى ذرات نستعمل غاز حامل مؤين جزئياً. البلازما المستعملة هي بلازما الفضة محفوظة في قلب ملف حث أو تحريض يسري فيه تيار ذو توتر عالي، مما يؤدي إلى ارتفاع درجة حرارة البلازما. يتم إدخال العينات في البلازما على شكل رذاذ حيث تكون هذه الأخيرة مؤينة جزئياً بفعل درجات الحرارة العالية.

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

استعملنا في هذه الدراسة مطياف انبعاث البلازما (ICP-OES. (Spectro, France)) لقياس التغير في التركيز الأيوني لمحلول الغمس SBF بدلالة تغير زمن غمس العينات.

لتحضير العينات للتحليل نقوم بتحليل محلول الغمس في حمض النتريك (2%) HNO₃.

4.4.III الإختبار بواسطة حمض اللبن

نظراً لأهمية هذه الخاصية و ارتباطها الوثيق بالتطبيقات المباشرة المرجوة من المواد الخزفية الفعالة فقد تم اختبار المواد الخزفية الفعالة للأحماض.

ولأجل هذا تحضر كميات من حمض اللبن ذات درجة حموضة معينة (PH=4.8)، و ذلك لإجراء اختبار مقاومة عينات من الهيدروكسيأباتيت بواسطة هذا الحمض، ويتم ذلك بغمس العينات المحضرة في كميات محددة من حمض اللبن داخل وسط مزود باهتزاز بسيط و عند درجات حرارة ثابتة 36.5°C. و يتم تحديد مدى تأثير العينات بالأحماض بواسطة حساب نسبة الفقدان في الكتلة لهذه العينات.

و لا ننسى أن نذكر هنا أن مقاومة الذوبان المرتفعة للمواد الخزفية الفعالة مدة حياة أطول داخل الجسم البشري.

5.4.III حساب الكتلة الحجمية

تحسب الكتلة الحجمية لعينة ما بقياس أبعادها المتمثلة في القطر والسمك، بواسطة جهاز بالمر الذي تصل دقة قياسه إلى $10 \mu\text{m}$ ، وكذلك قياس كتلة العينات بواسطة ميزان حساس تصل دقة قياسه إلى 0.0001 g .

6.4.III حساب نسبة التلييد

تحسب نسبة التلييد بقسمة الكتلة الحجمية للعينة (ρ_{exp}) على القيمة النظرية للكتلة الحجمية للمادة المدروسة (ρ_{th}) وفق العبارة التالية:

$$\rho_{\text{exp}} / \rho_{\text{th}} \times 100 = (\%) \text{ الكثافة النسبية}$$

7.4.III قياس مقاومة الشد

تتم عملية قياس المقاومة بتطبيق قوة ضغط خارجية قطريا على المساحة الجانبية للعينة، استخدمنا جهاز من نوع (form-testseidner) دقة قياسه حوالي 0.04 KN ، العينة المدروسة يجب أن تكون خالية من العيوب الداخلية والخارجية المؤثرة في خاصية المقاومة وتعطى عبارة الشد بالعلاقة التالية.

$$\sigma_t(\text{MPa}) = 2P/\pi dh$$

حيث: P: ضغط التشدخ، d و h: قطر وسمك العينة على التوالي.

8.4.III قياس الصلادة المجهرية

يتم حساب الصلادة المجهرية بتطبيق العلاقة التالية:

$$H_v \text{ (GPa)} = 1.8544 P/d^2$$

حيث: P: الوزن المطبق بالكيلوغرام الثقلي، d: قطر أثر فيكارس ويقاس بالمكرومتر.

استخدمنا لقياس الصلادة المجهرية جهاز من نوع (Leitz Wetzlar)، Germany 6844.

دقة قياسه 0.5 μm بتطبيق كتل مختلفة من 200 g إلى 4000 g.

• تقاس الأخطاء التجريبية باستعمال العلاقة التالية:

$$\Delta \sigma = \frac{1}{n} \sqrt{\sum_{1}^n (\sigma_0 - \sigma_n)^2}$$

حيث: σ_n القيمة المتوسطة و n عدد العينات المختبرة في نفس الشروط وتكون كتابة القيمة الحقيقية بالشكل التالي:

$$\sigma = \sigma_0 \pm \Delta \sigma$$

9.4.III قياس أبعاد الجسيمات

يعتمد مبدأ هذه الطريقة على التفاعل بين المسحوق المدروس و شعاع ليزري وارد. تضاء الجسيمات بواسطة حزمة ضوئية متوازية و متجانسة و أحادية اللون. تظهر أنماط الإنعراج على شكل

أهداب متركزة بالتناوب فاتح ثم داكن. تقاس شدة الإشعاع المنعرج للأنماط بواسطة كاشف و هي مرتبطة بقطر الجسيمات.

5.III. أهم الأجهزة المستعملة

1.5.III. 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.

2.5.III. الأفران الكهربائية

تتم عملية الكلسنة 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.

في عملية التليد تم استعمال فرن NABERTHERM من نوع KANTHALAPM ذو درجة حرارة قصوى تصل إلى حوالي 1400°C بسرعة تسخين لا تتجاوز $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

3.5.III. الميزان

يستعمل ميزان من نوع KsERN ARS 220-4 وذي دقة قياس $d = 0.0001 \text{ g}$.

4.5.III. جهاز السحق

جهاز سحق يعتمد على التصادم بين كريات الألومين نتيجة الحركة الدورانية الاهتزازية التي تتعرض لها و ذلك بوجود كمية من الماء المقطر.

5.5.III. المجهر الإلكتروني الماسح

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

JEOL JSM-6301F يعمل بكمون تسريع 7 kV.

أما للتحليل الكمي للعينات بواسطة EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) ، فقد استعملنا جهاز JEOL JSM-6400 .

6.5.III. جهاز قياس الصلادة المجهرية

لقد تم قياس الصلادة المجهرية لمختلف العينات بواسطة جهاز خاص بقياس الصلادة المجهرية من نوع Zwick/Roell. و الموجود على مستوى جامعة سطيف.

7.5.III. جهاز التحليل بواسطة الأشعة تحت حمراء

لتحليل بنية المساحيق استعملنا جهاز من نوع (Bruker Equinox 55: 4000-400 cm⁻¹) ، المتواجد في مختبر البنية المجهرية و العيوب بجامعة قسنطينة.

8.5.III. جهاز قياس أبعاد الجسيمات

عرف التوزيع الحجمي للجسيمات لمختلف المساحيق المدروسة بالإستعانة بجهاز قياس أبعاد جسيمات ليزري من نوع COULTER، و الموجود على مستوى المدرسة الوطنية للخزفيات الصناعية بمدينة ليموج (Limoges) – فرنسا.

9.5.III. جهاز الحاضنة

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

الفصل الرابع:

النتائج ومناقشتها

عرضت في هذا الفصل مختلف النتائج التجريبية المحصل عليها، مقرونة بمناقشتها. حيث تمت دراسة تأثير كل من درجة حرارة التلييد و نوعية الإضافة المستعملة في خصائص العينات المحضرة. كما تمت دراسة إمكانية تشكل الهيدروكسيأباتيت الكربن على سطح العينات بعد غمسها في السائل الشبيه للجسم SBF.

إن أكبر تحد يواجه هذا المجال من البحث هو إيجاد مواد حيوية جديدة، متوفرة بكثرة و يكون الحصول عليها سهل وبتكلفة بسيطة، و ذلك لتعويض تلك المواد المستعملة حالياً و التي تكون مكلفة جداً. في كثير من دول العالم، على غرار الجزائر، هناك عدة مواد أولية مهمة مثل: الكالسيوم و الدولوميت و العظام و الكاولين و الفلدسبار و الكوارتز. و هذه الأخيرة يمكن استغلالها في عدة مجالات مثل: البيوسيراميك [91,90] و أغشية السيراميك [93,92].

في هذا العمل سنستخدم الهيدروكسيأباتيت الطبيعي كمادة أولية محلية لصنع مواد حيوية [82]. يعتبر للخصائص التالية: الموافقة الحيوية و توزيع حجم الجسيمات و ضغط الكبس و الأطوار و الاستقرار الكيميائي و الخصائص الميكانيكية، أهمية كبرى و ذلك لتطوير مواد حيوية جيدة.

1.IV. تأثير زمن السحق في حجم الجسيمات لمسحوق الهيدروكسيأباتيت

في هذا الجزء قمنا بدراسة تأثير زمن السحق في حجم الجسيمات، حيث تم سحق المساحيق سحقاً رطباً (نضيف الماء المقطر) و ذلك لأزمنة مختلفة تتراوح بين 0 و 24 ساء، باستعمال جهاز سحق متعدد الاتجاهات و كرات سحق ثنائية البعد. النتائج المحصل عليها موجودة في الأشكال الموالية.

يجب الإشارة إلى أنه يمكن تقسيم خصائص حجم الجسيمات إلى فئتين رئيسيتين: متوسط حجم الجسيمات و نوع توزيع حجم الجسيمات. و يمكن تقسيم هذا الأخير إلى ثلاثة أنماط مختلفة:

- نمط متجانس (أو وحيد) يتكون من قمة واحدة، و يحصل عليه عندما توزيع حجم الجسيمات متجانس.

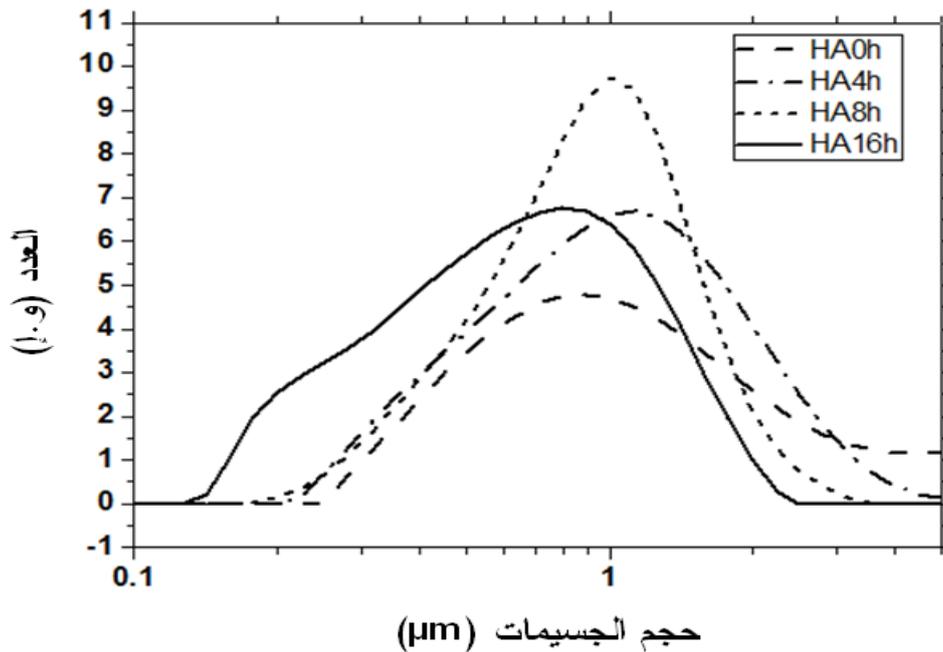
- نمط ثنائي التوزيع أي يتكون من قمتين منفصلتين أو مترابنتين، و هذا يعني أن هناك نوعين من توزيع حجم الجسيمات.

- أخيراً، نمط متعدد التوزيع و يتكون من أكثر من قمتين منفصلتين أو مترابنتين.

الشكل 4.III يوضح أن التوزيع الحجمي لمسحوق الهيدروكسيأباتيت الأولي المستعمل نمط متعدد التوزيع، حيث يلاحظ بروز عدة قمم (و التي تمثل تجمعات للجسيمات). كما يلاحظ أيضاً أن مجال تغير حجم الجسيمات واسع حيث يتراوح بين $0.2 \mu\text{m}$ و $500 \mu\text{m}$. أيضاً السحق لمدة 4 سا (الشكل 1.IV) يظهر نمط متعدد التوزيع، و لكن مع تغيير بسيط في التوزيع، خاصة بالنسبة للقمة الثالثة التي انزاحت إلى حوالي $50 \mu\text{m}$. و على عكس ذلك فإن السحق لمدة 8 سا يعطي نمط متجانس و الذي يوافق حجم جسيمات مساوي لـ $1 \mu\text{m}$. أخيراً السحق لمدة 16 سا أعطى نمط ثنائي التوزيع، حيث نلاحظ من خلال الشكل قمتين مترابنتين: الأولى عند $1 \mu\text{m}$ و الثانية عند 200nm .

نستنتج من خلال النتائج المحصل عليها أنه يتم سحق الجسيمات الكبيرة فقط خلال الأزمنة الصغيرة، أما من أجل الأزمنة الكبيرة، فإنه يتم سحق الجسيمات الصغيرة بصفة خاصة.

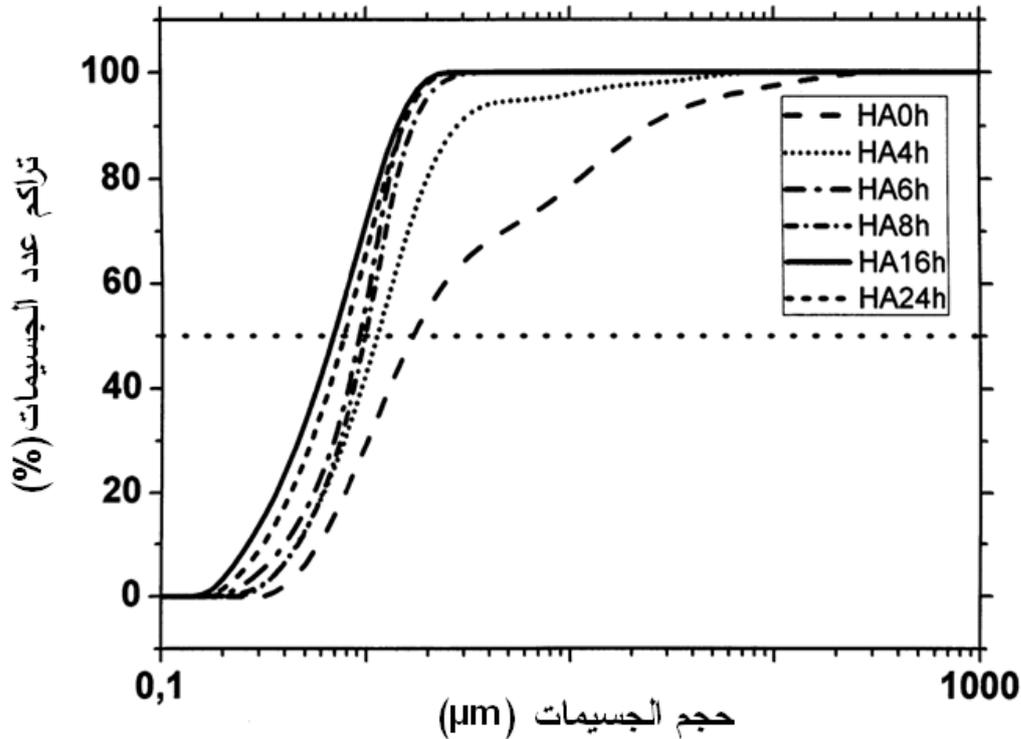
من النتائج المذكورة أعلاه فإنه يمكن القول بأن الزيادة في زمن السحق يؤدي إلى تفكيك تجمعات الجسيمات، الأمر الذي يؤدي بدوره إلى انخفاض متوسط حجم الجسيمات.



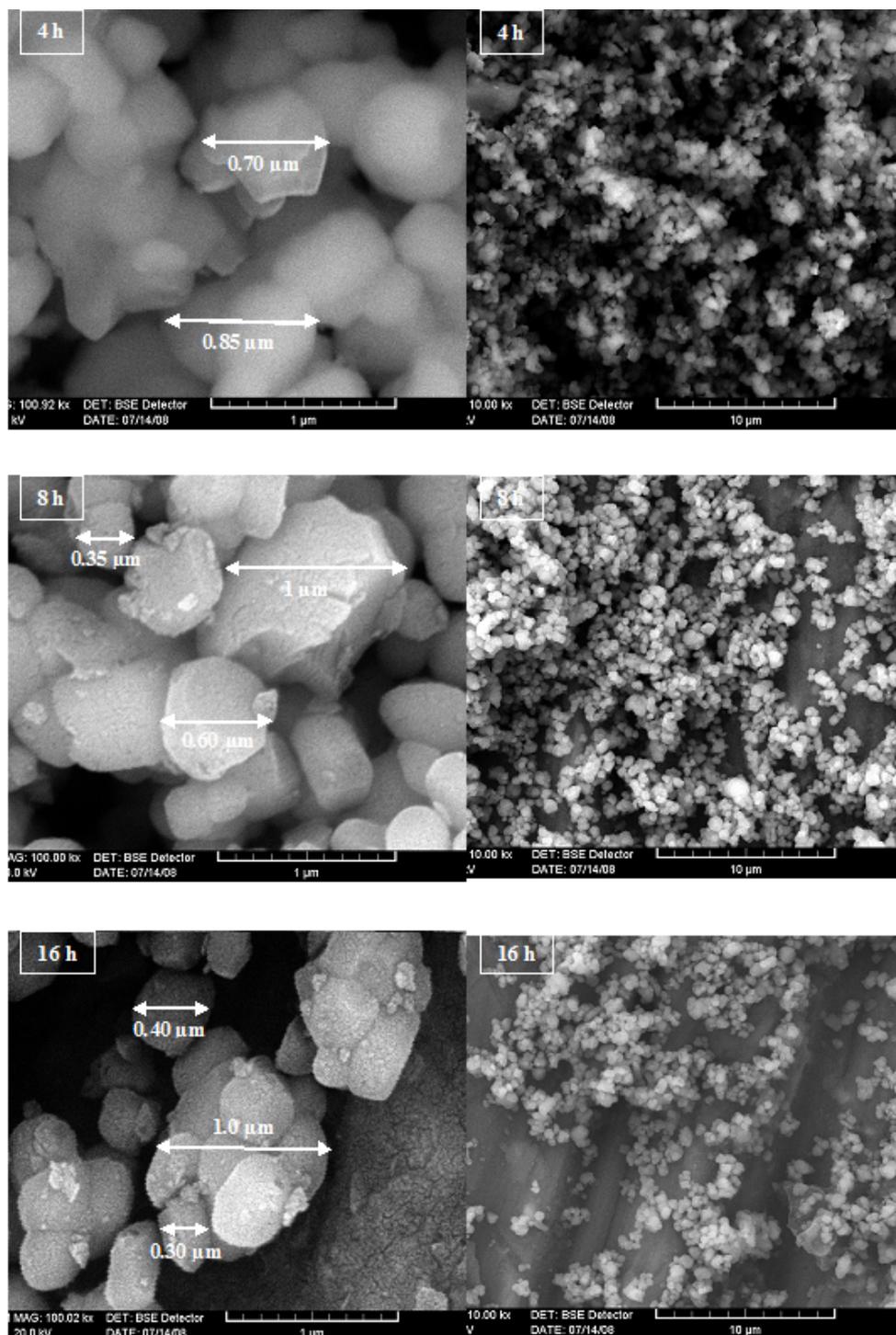
الشكل 1.IV توزيع حجم الجسيمات لمساحيق الهيدروكسيأباتيت المسحوقة لأزمنة مختلفة.

لكن هذا النوع من المنحنيات لا يقدم مزيداً من المعلومات عن كل من عدد الجسيمات المتراكمة و متوسط حجم الجسيمات. و لذلك أعيد رسم منحنى عدد الجسيمات المتراكمة (%) مقابل حجم الجسيمات (μm) و ذلك بالنسبة لأزمنة سحق مختلفة (الشكل 2.IV). حجم الجسيمات الموافق لـ 50 % من عدد الجسيمات المتراكمة مبيّن في الشكل الموالي. هذا الأخير يبيّن أن متوسط حجم الجسيمات ينزاح نحو قيم أقل عند زيادة زمن السحق. فعلى سبيل المثال متوسط حجم الجسيمات للهيدروكسيأباتيت المسحوق لمدة 0 و 4 و 8 و 16 سا باستخدام جهاز السحق كانت: 2 و 1 و 0.8 و $0.65 \mu\text{m}$ على الترتيب. هذه القيم موافقة لعدد جسيمات تراكمي مساوي لـ 50 % . إضافة إلى ذلك يمكن لهذا المنحنى أن يعطينا نسبة أي حجم جسيمات معطى و بالنسبة لزمن سحق معين. و تعتبر هذه المعلومة مهمة جداً في بعض التطبيقات.

من خلال ملاحظة البنية المجهرية بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح لمختلف المساحيق و الموضحة على الشكل 3.IV ، نجد أنها تتوافق مع النتائج المحصل عليها في الشكلين 1.IV و 2.IV.



الشكل 2.IV تراكم عدد الجسيمات (%) بدلالة حجم جسيمات الهيدروكسيأباتيت المسحوق لأزمنة مختلفة.



الشكل 3.IV البنية المجهرية لمسحوق الهيدروكسيأباتيت المسحوق لأزمنة مختلفة.

فبالنسبة للسحق لمدة 4 سا فنلاحظ وجود عدد كبير من التجمعات للجسيمات و ذلك بالنسبة للتكبيرين. و على العكس من ذلك، فبعد السحق لمدة 8 سا نلاحظ نقص في حجم الجسيمات حيث تكاد تكون من أجزاء الميكرومتر. و لكن في حالة التكبير الكبير نلاحظ أن هناك بعض الجسيمات التي يكون حجمها حوالي $1 \mu\text{m}$. و من أجل زمن سحق أطول، فنلاحظ أن الجسيمات التي من رتبة الميكرومتر تقنت إلى جسيمات أصغر. كما يبين الشكل أنه عند السحق لمدة 8 أو 16 سا فإن توزيع حجم الجسيمات يكون متجانسا.

2.IV. دراسة الهيدروكسيأباتيت الطبيعي الملبد عند درجات حرارة مختلفة

تعتبر المعالجة الحرارية للعينات الخزفية عن طريق التليد أهم مرحلة لتحضير القطعة الخزفية، بحيث تكون لدرجة الحرارة تأثيرا كبيرا على هذه العملية [3].

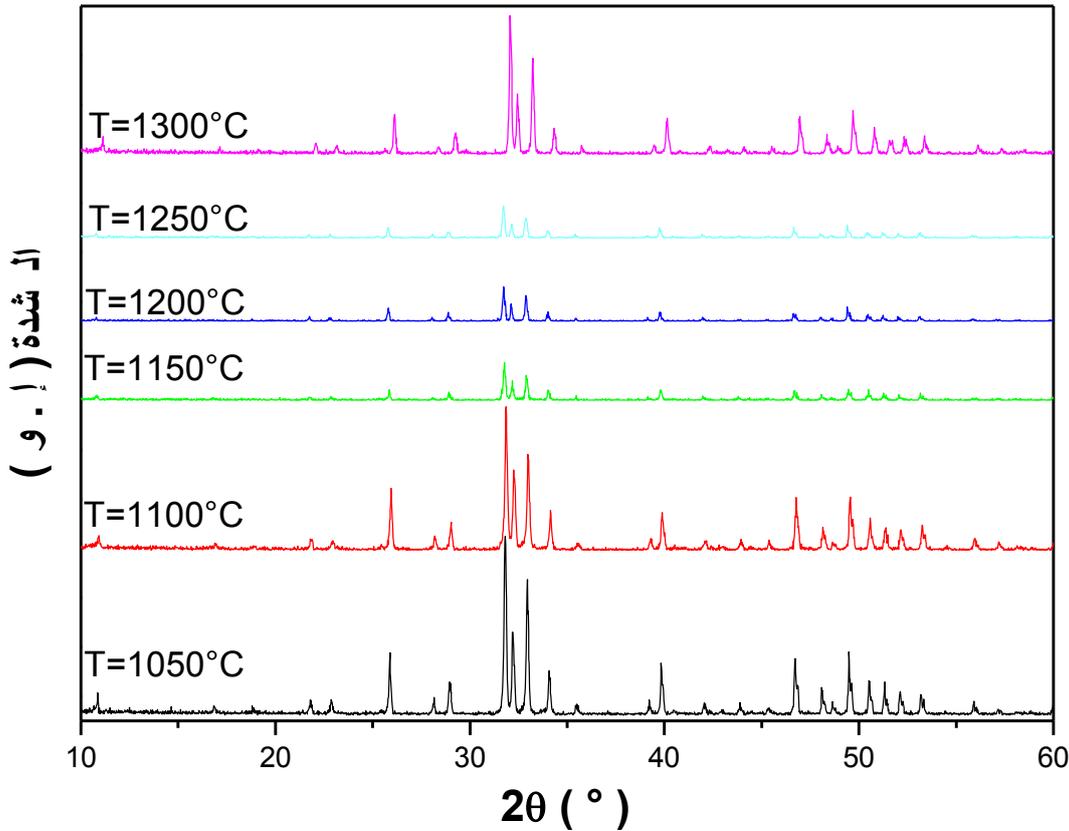
في هذا الجزء، قمنا بدراسة تأثير درجة حرارة التليد في كل من الكثافة النسبية و استقرار الهيدروكسيأباتيت و كذلك خصائصه الميكانيكية. قمنا بتغيير درجة حرارة التليد من 1050°C إلى 1300°C (زمن التليد هو 2 سا)، مع تثبيت ضغط الكبس عند القيمة 75 MPa ، علما أن عملية الكبس تتم بعد إضافة الماء المقطر إلى مسحوق الهيدروكسيأباتيت بنسبة 10 %.

1.2.IV تأثير درجة حرارة التليد في استقرار الهيدروكسيأباتيت

استعملنا الأشعة السينية و الأشعة تحت الحمراء من أجل معرفة مدى استقرار الهيدروكسيأباتيت عند تغير درجة حرارة التليد، وذلك بمعرفة مختلف الأطوار و الروابط الموجودة عند مختلف درجات الحرارة المدروسة و التي تتراوح بين 1050°C و 1300°C . يبين الشكلين 4.IV و 5.IV أطيف إنعراج الأشعة السينية و منحنيات التحليل بالأشعة تحت حمراء، على التوالي، عند مختلف درجات الحرارة.

نلاحظ من خلال هذه المنحنيات أنه لا يوجد أي تحول طوري للهيدروكسيأباتيت عند مختلف درجات الحرارة، و بالتالي يعتبر الهيدروكسيأباتيت مستقرا [85].

نلاحظ أنه بالنسبة لدرجات الحرارة: 1150 و 1200 و 1250°C شدة خطوط الطيف ضعيفة مقارنة مع باقي المنحنيات و يعود ذلك إلى إختلاف جهد التسريع.

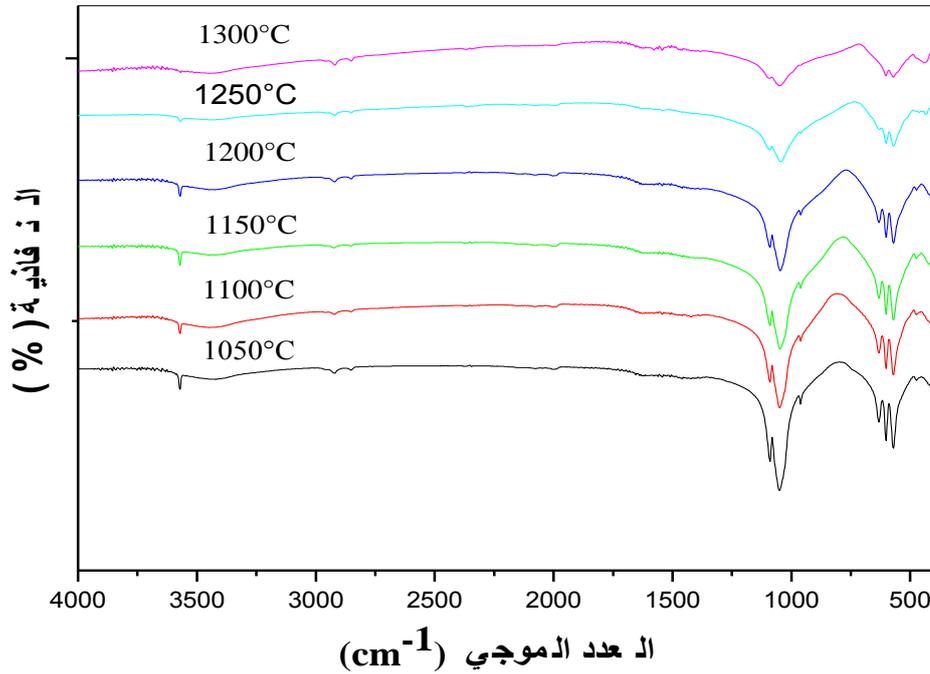


الشكل 4.IV طيف إنعراج الأشعة السينية لعينات ملبدة عند درجات

حرارة مختلفة و لمدة ساعتين.

يؤكد التحليل بواسطة الأشعة ما تحت الحمراء أن مختلف الروابط الموجودة خاصة بالهيدروكسيأباتيت، حيث نلاحظ وجود أشرطة الامتصاص المذكورة سابقا في الفصل الثالث. غير أننا نلاحظ انخفاض شدة أشرطة الامتصاص الخاصة بـ OH^- و CO_3^{2-} مع ارتفاع درجة حرارة التليد، حيث تختفي هذه الشرائط عند درجة الحرارة العالية 1300°C . تم الحصول على نفس النتائج في بحوث أخرى [85].

وهذه النتائج المحصل عليها تؤكد مدى الارتباط بين كل من استقرار الهيدروكسيأباتيت و النسبة ، كما تؤكد مدى أهمية الملاحظة البصرية للعظام المقترحة في الفصل الثالث.

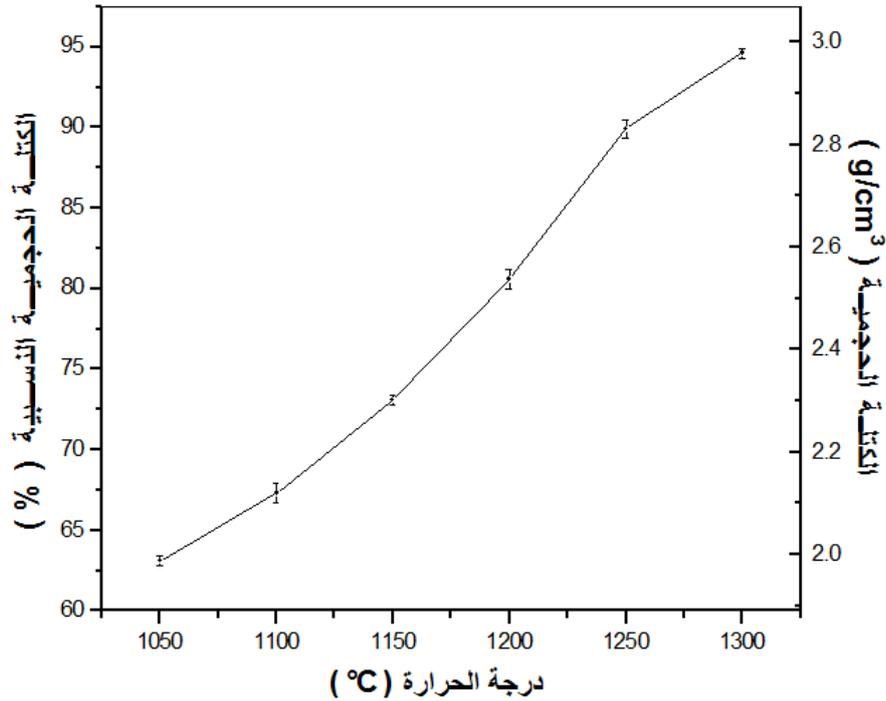


الشكل 5.IV التحليل بواسطة الأشعة ما تحت الحمراء لعينات ملبدة عند درجات حرارة مختلفة لمدة ساعتين.

2.2.IV تأثير درجة حرارة التليد في كثافة عينات الهيدروكسيأباتيت

تمّ قياس كتلة و حجم العينات لحساب الكثافة النسبية؛ علماً أنّ الكثافة النظرية للهيدروكسيأباتيت هي: $3,147 \text{ g/cm}^3$.

يبين المنحنى 6.IV الممثل لتغيرات الكثافة النسبية بدلالة تغير درجات الحرارة ارتفاع الكثافة النسبية بارتفاع درجة الحرارة. حيث ترتفع الكثافة النسبية من % 63,1 عند 1050°C إلى % 94,6 عند 1300°C . بالنسبة لدرجات الحرارة الأقل من 1250°C ، يكون الارتفاع في الكثافة النسبية ناتج بصفة أساسية عن ارتفاع نسبة التكديس؛ حيث تكتسب الحبيبات طاقة إضافية بفعل درجة الحرارة، و للعودة إلى حالة الاستقرار تتخلص الحبيبات من هذه الطاقة من خلال إعادة توزيعها و بالتالي التخلص من الفراغات. يكون هذا الارتفاع في الكثافة النسبية ناتج أيضاً عن النمو الحبيبي، علماً أنّ نقص الفراغات يكون هو المسيطر خلال هذه المرحلة أين تكون عملية التكتيف أكثر نشاطاً.



الشكل 6.IV تغير الكتلة الحجمية النسبية بدلالة تغير درجة حرارة التليد.

بالنسبة لدرجات الحرارة الأكبر من 1250°C ، يكون الارتفاع في الكثافة النسبية ناتج بصفة أساسية عن نمو الحبيبات الذي يكون مهما خلال هذه المرحلة مقارنة بنقص الفراغات، حيث تتشكل الفراغات المغلقة. نلاحظ أن التكثيف يكون بطيئا خلال هذه المرحلة [14، 15].

3.2.IV تأثير درجة حرارة التليد في الخصائص الميكانيكية الهيدروكسيأباتيت

قمنا بدراسة تأثير درجة الحرارة في بعض الخصائص الميكانيكية، و المتمثلة أساسا في الصلادة المجهرية و مقاومة الشد.

أ- الصلادة المجهرية

قمنا بدراسة الصلادة المجهرية لعينات ملبدة عند درجات حرارة مختلفة باستعمال اختبار فيكارس. تمّ الإختبار على عينات مصقولة جيدا.

قمنا باختبار فيكارس مبدئي لإختيار الكتلة المناسبة لقياس صلادة عينات الهيدروكسيأباتيت، و ذلك بتطبيق كتل مختلفة تتراوح بين 200 g و 700 g على عينة ملبدة عند 1300°C . و قد تم اختيار الكتلة 300 g لأنها القيمة المناسبة (بعد الأثر أقل من البعد الحبيبي).

تمّ تطبيق هذه الكتلة (300 g) على مختلف العينات لمدة 15 ثا. تغير الصلادة المجهرية بدلالة تغير درجة حرارة التليد لمسحوق الهيدروكسيأباتيت المسحوق سحقا رطبا لمدة 16 سا ممثل في الشكل 7.IV.

يمكن تقسيم هذا المنحنى إلى جزأين، في الجزء الأول تتزايد قيمة الصلادة المجهرية ببطء و ذلك بالنسبة للعينات الملبدة عند درجات حرارة تتراوح بين 1050 و 1200°C لمدة 2 سا. و على عكس ذلك، ففي الجزء الثاني نلاحظ أن تزايد قيمة الصلادة المجهرية يكون كبيرا و ذلك بالنسبة للعينات الملبدة عند درجات حرارة تتراوح بين 1200 و 1300°C لمدة 2 سا. حيث ارتفعت قيمة الصلادة المجهرية من 0.61 GPa عند 1050°C إلى 4.7 GPa عند 1300°C . كذلك نلاحظ أن تغيرات الصلادة المجهرية توافق تغيرات الكثافة النسبية، فمع ارتفاع الأولى ترتفع الثانية أي أن هناك علاقة طردية بينهما.

بالنسبة لدرجة الحرارة المنخفضة، تكون الكثافة النسبية منخفضة بسبب ارتفاع نسبة الفراغات و هذا ما يجعل قيم الصلادة المجهرية ضعيفة، حيث أن الأثر يكون كبيرا لأن الفراغات تساعد على توغل الكتلة المطبقة (indentateur). أما عند درجات الحرارة العالية، أين تكون الكثافة النسبية عالية و الحبيبات متراصة جيدا، يصعب على الكتلة المطبقة التوغل فيكون الأثر صغيرا و بالتالي قيمة الصلادة كبيرة (هناك علاقة عكسية بين بعد الأثر و قيمة الصلادة).

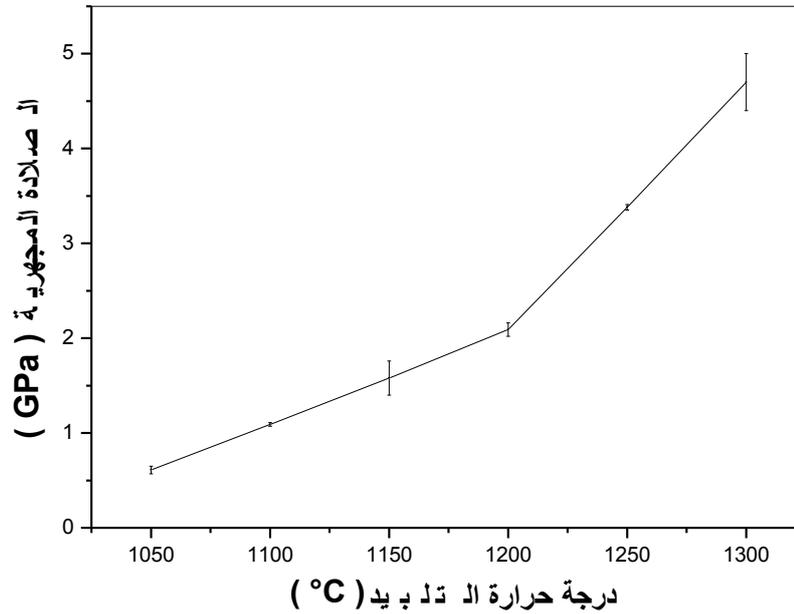
إنّ أكبر قيمة محصل عليها للصلادة مساوية لـ 4.7 GPa، و ذلك عند 1300°C ، التي نجد أنها قيمة مرتفعة نوعا ما مقارنة مع تلك المحصل عليها في دراسات أخرى: 0.9 GPa [94] و 2.8 GPa [95] و ذلك عند نفس درجة الحرارة. و قد حصل على قيمة صلادة أعلى نسبيا (3.5 GPa) في المركب HA/TiO₂ و عند نفس الشروط [95]. و أيضا تعتبر هذه القيمة على توافق مع تلك الخاصة بالعظام الصلبة (4.7 GPa) [96].

إضافة إلى ذلك، قيم الصلادة المجهرية هي كبيرة جدا مقارنة مع تلك المحصل عليها في نفس النوع من العينات و الملبدة عند 1300°C : 0.80 GPa [94] و 0.24 GPa [97]. [97] يؤكد أنه عندما يكون

متوسط بعد الجسيمات أو الحبيبات لمسحوق الهيدروكسيأباتيت الملبد أكبر من $1 \mu\text{m}$ ، فإن ذلك يؤدي إلى انخفاض كبير في قيمة الصلادة المجهرية (0.24 GPa).

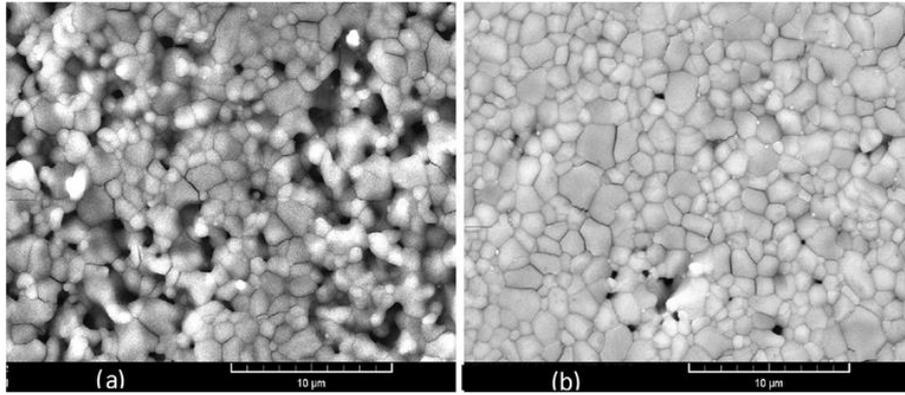
متوسط حجم الجسيمات للمسحوق الأولي المستعمل و متوسط حجم الحبيبات يساوي: 1-2 و $3 \mu\text{m}$ على الترتيب، و يرجع هذا الانخفاض الحاد في قيمة الصلادة المجهرية إلى أن متوسط الحجم الحبيبي كبير و الذي يكون مرتبط بنمو حبيبي مهم في هذه المساحيق الملبدة [10]. و لكن بالنسبة للعينات المستعملة في هذا العمل لم يكن متوسط حجم الحبيبات و نمو الحبيبات كبيرا و هذا راجع إلى عدة عوامل: درجة حرارة التليد منخفضة نسبيا و حجم الجسيمات من رتبة أجزاء من الميكرومتر (الأشكال 1- 3) و متوسط حجم الحبيبات أصغر بالنسبة لعينات الهيدروكسيأباتيت الملبدة (الشكل 8.IV).

و بالتالي يمكن اعتبار قيم الصلادة المجهرية المحصل عليها مهمة جدا بالنسبة للعديد من تطبيقات المواد الحيوية.



الشكل 7.IV تغير الصلادة المجهرية بدلالة تغير درجة حرارة التليد لعينات

الهيدروكسيأباتيت المعالجة عند درجات حرارة مختلفة.



الشكل 8.IV البنية المجهرية لمسحوق الهيدروكسيأباتيت الملبد عند $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$

(أ) : 15 ثا و (ب) : 2 سا.

ب- مقاومة الشد

بالإضافة إلى الصلادة المجهرية قمنا بدراسة تغير مقاومة الشد، و ذلك بتعريض العينة قطريا إلى ضغط بواسطة ضاغطة هيدروستاتيكية حتى يتم التشذخ في العينة.

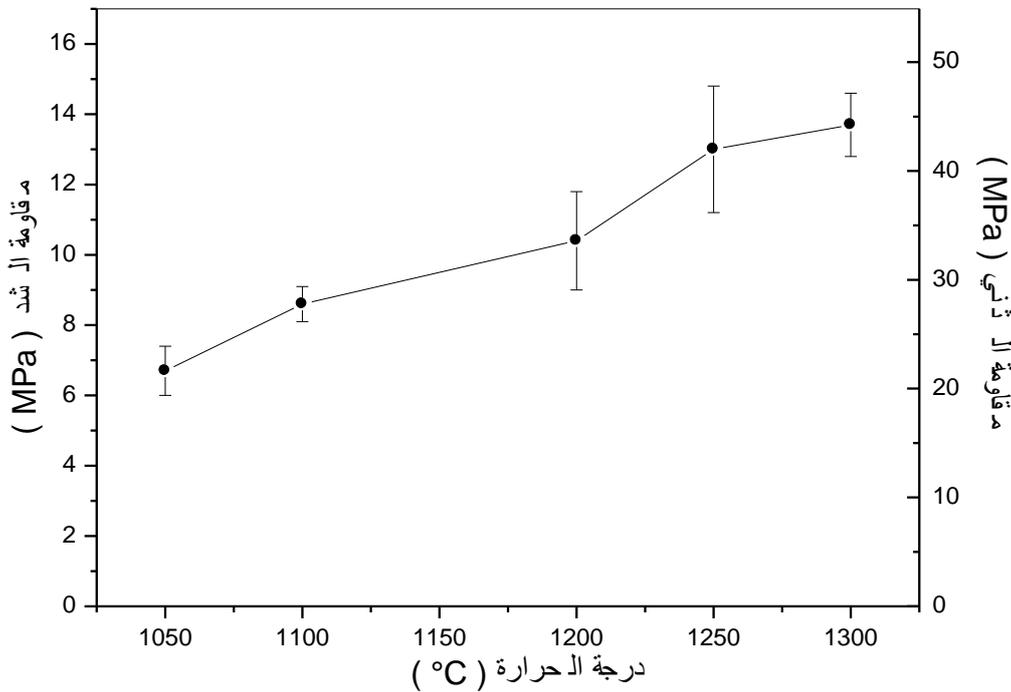
المنحنى الذي يمثل تغير مقاومة الشد لعينات الهيدروكسيأباتيت المحضرة بنفس الطريقة بدلالة تغير درجة حرارة التلييد مبين في الشكل 9.IV. هذا الأخير يبين أن قيمة مقاومة الشد ارتفعت من 18 إلى 37 MPa و ذلك بالنسبة لعينات ملبدة عند درجات حرارة تتراوح بين 1050 و $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$. إضافة إلى ذلك صور المجهر الإلكتروني الماسح لأسطح العينات الملبدة عند 1050 و $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ لمدة 2 سا مبينة في الشكل 10.IV، و التي تبين أنه كلما كانت العينات أكثر كثافة تكون مقاومتها للشد أكبر.

عند ملاحظة القيمة العظمى المحصل عليها في هذا العمل 37 MPa و ذلك من خلال تلييد مسحوق الهيدروكسيأباتيت عند $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ لمدة 2 سا، فنجد أنها تتوافق مع البنية المجهرية الممتلئة في الشكلين و الذي يمكن أن نلاحظ بوضوح من خلالها صغر متوسط حجم الحبيبات ($1\text{ }\mu\text{m}$) المرتبط بغياب النمو الحبيبي الكبير. حيث تعتبر هذه القيمة أكبر بقليل من تلك المحصل عليها (35 MPa) في أبحاث أخرى و التي اهتمت بدراسة الخزفيات الحيوية التي تتكون أساسا من الهيدروكسيأباتيت [94, 98-101].

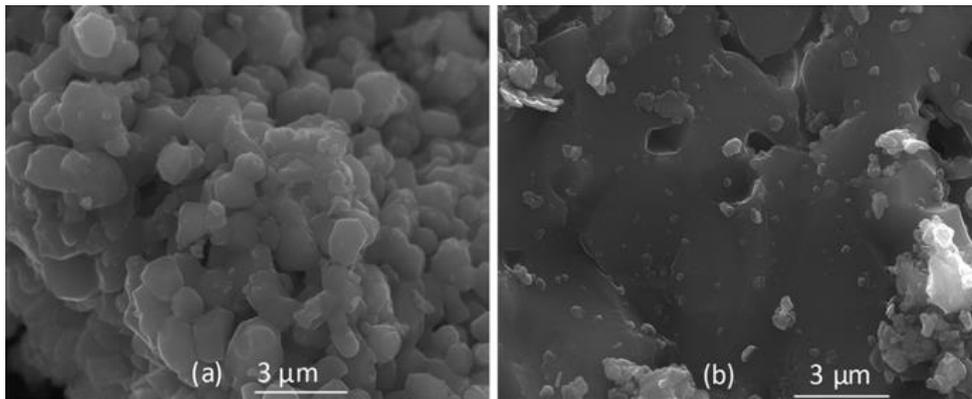
في الحقيقة، قيم كل من الصلادة المجهرية و مقاومة الشد لها أهمية كبيرة في العديد من تطبيقات الهيدروكسيأباتيت. يمكن أن نستنتج أن هناك علاقة وطيدة بين الكثافة و التغيرات في البنية المجهرية (

متوسط بعد الحبيبات و نوع الطور و توزيع الفراغات و نسبة الفراغات) و بين قيم مقاومة التني للعينات، و لكن تعتبر الكثافة النسبية و حجم الحبيبات هي العوامل المسيطرة، مع الإشارة إلى أن ارتفاع في الكثافة النسبية يكون مرفقا بانخفاض نسبة الفراغات في العينات و بالتالي الزيادة من مقاومتها للتني [104-102].

أعطى Werner et al [105] مثالا جيدا للعلاقة بين متوسط بعد الجسيمات للمسحوق الابتدائي و الخصائص الأخرى مثل: التليبد و الخصائص الميكانيكية. أيضا بينوا صعوبة تكثيف العينات عندما يكون بعد الجسيمات من رتبة النانومتر. مثلا كانت قيم مقاومة التني المحصل عليها بالنسبة لعينات ملبدة عند 1250 و 1300 و 1350 و 1400 °C هي 26 و 36 و 18 و 12 MPa على التوالي، و ذلك باستخدام طريقتهم في تحضير العينات. كما يمكن الملاحظة أنه حصل على أقل قيمة 12 MPa عند درجة حرارة أعلى 1400 °C و التي توافق كثافة نسبية مرتفعة (90 %). و هذا ما يؤكد أن ارتفاع درجة حرارة التليبد و كثافة العينات لا تؤدي بالضرورة إلى رفع قيمة مقاومة التني.



الشكل 9.IV تغير مقاومة الشد بدلالة تغير درجة حرارة التليبد لعينات الهيدروكسيأباتيت المعالجة عند درجات حرارة مختلفة.



الشكل 10.IV البنية المجهرية لعينات ملبدة عند 1050 °C (أ) و 1250 °C (ب) لمدة 2 سا

الخصائص الميكانيكية لعينات الهيدروكسيأباتيت المحصل عليها كافية لكي تؤهله لكي يستعمل كمادة خزفية حيوية و في عدة تطبيقات [105]. و مع ذلك، انخفاض قيمة مقاومة التني قد تحد من استعماله في بعض المجالات مثل الخزفيات التي تستعمل في مجال طب الأسنان. و لذلك فإن إضافة بعض الأكاسيد لتحسين خصائصه الميكانيكية يعتبر ضروريا.

3.IV. دراسة تأثير كل من درجة حرارة التليد و الإضافات في الهيدروكسيأباتيت

نظرا للكلفة العالية للتليد، فإن من أهم النتائج المرجوة هي تخفيض درجة حرارة التليد من خلال إضافة مادة مساعدة على تراص الجسيمات للحصول على كثافة عالية عند درجة حرارة أقل. علما أن تحسين الكثافة النسبية غالبا ما يؤدي إلى تحسين الخصائص الميكانيكية [106,4].

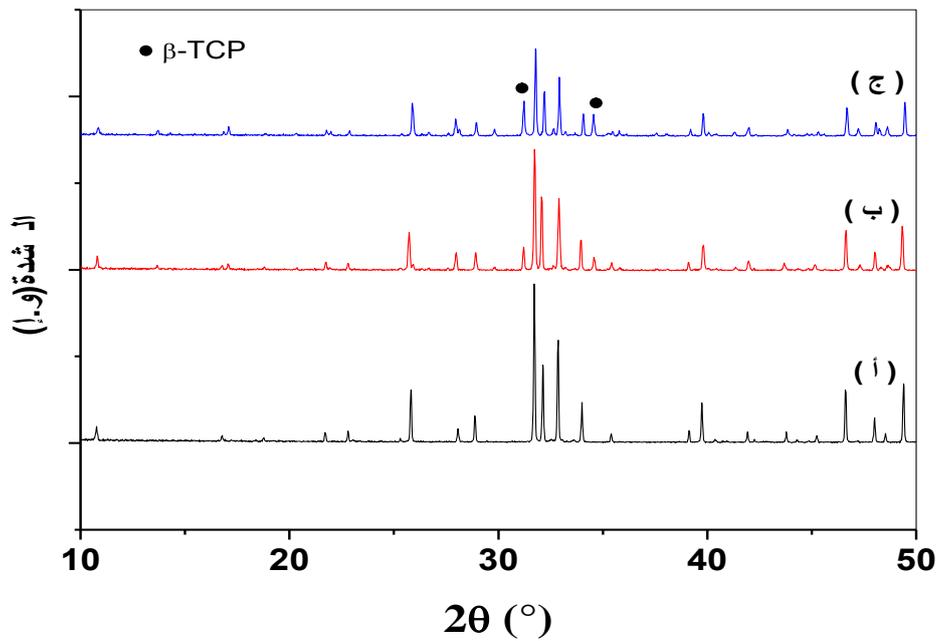
في هذا الجزء، قمنا بدراسة تأثير درجة حرارة التليد في كل من الكثافة النسبية و الخصائص الميكانيكية و استقرار الهيدروكسيأباتيت و كذلك بنيته المجهرية، و ذلك عند درجتي الحرارة 1050°C و 1250°C. كذلك سنسلط الضوء على تأثير الإضافات المستعملة و المتمثلة في B_2O_3 و P_2O_5 .

1.3.IV. دراسة عينات الهيدروكسيأباتيت الملبدة عند 1050°C

من أجل تحضير العينات المدروسة، نقوم بتحضير ثلاثة مساحيق مختلفة: الأول عبارة عن مسحوق الهيدروكسيأباتيت الطبيعي و الثاني نضيف له 3% من B_2O_3 ، أما الثالث فنضيف له 3% من P_2O_5 . ثم قمنا بالسحق لمدة 16 ساعة و ذلك بهدف السحق و المجانسة في آن واحد. عملية الكبس تتم بعد إضافة الماء المقطر إلى المسحوق بنسبة 10 % مع تثبيت ضغط الكبس عند القيمة 75 MPa. بعدها تلبد العينات عند درجة الحرارة 1050°C .

أ - الاستقرار

استعملنا الأشعة السينية و الأشعة تحت الحمراء من أجل معرفة مدى استقرار الهيدروكسيأباتيت بعد إضافة مختلف الأكاسيد، وذلك من خلال دراسة، وذلك بمعرفة مختلف الأطوار و الروابط الموجودة في كل العينات المدروسة. يبين الشكلين 11.IV و 12.IV أطياف انعراج الأشعة السينية و منحنيات التحليل بالأشعة تحت حمراء، على التوالي.



الشكل 11.IV طيف انعراج الأشعة السينية لعينات ملبدة عند 1050°C .

(أ) : HAP، (ب) : HAP+3%B₂O₃، (ج) : HAP+3%P₂O₅.

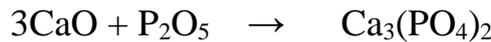
بينت نتائج حيود الأشعة السينية بعد تحليلها بواسطة بطاقات تعريف العناصر A.S.T.M أنه بالنسبة للمنحنى (أ) و الذي يمثل عينات الهيدروكسيأباتيت من دون إضافات فإن كل الخطوط تابعة للهيدروكسيأباتيت. أما بالنسبة للمنحنيين (ب) و (ج)، فنلاحظ ظهور خطوط طيف جديدة غير تابعة للهيدروكسيأباتيت الموافقة للقيمتين 31.17° و 34.53°، هذه الخطوط الجديدة تابعة لخطوط الطيف الخاصة بثلاثي كالسيوم الفوسفات الطور β (Tri Calcium Phosphate β: β-TCP) ذو الصيغة الكيميائية: (β-Ca₃(PO₄)₂) [107].

أي أن هناك تفكك للهيدروكسيأباتيت عند هذه الدرجة و بالنسبة للإضافتين، و ذلك وفق المعادلة التالية [85]:



أما الـ CaO الناتج عن هذا التحول، ففي حالة إضافة الـ B₂O₃، فإن هذا الأخير يشكل معه طور زجاجي لا بلوري و لذلك لم يظهر في أطيف انعراج الأشعة السينية.

و في حالة إضافة الـ P₂O₅، فإن هذا الأخير تفاعل مع الـ CaO مشكلا الـ β-TCP، و ذلك وفق المعادلة التالية:



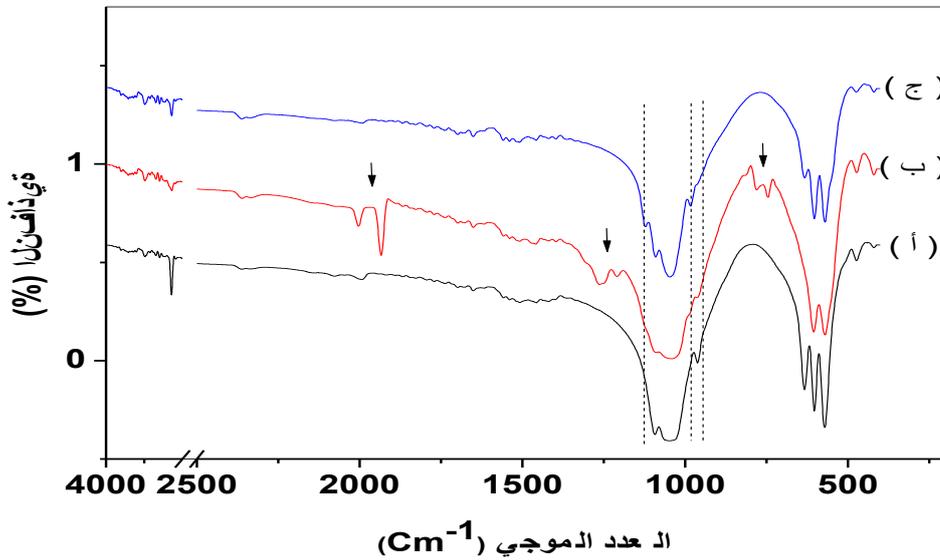
كذلك يمكن أن نلاحظ أن نسبة تفكك الهيدروكسيأباتيت لم تكن نفسها بالنسبة للإضافتين، و من أجل معرفة هذه النسبة سنقوم بحساب درجة تفكك الهيدروكسيأباتيت و الذي يساوي النسبة بين قيمة الخط الأكبر للـ β-TCP و بين مجموع قيمتي الخط الأكبر للـ β-TCP و الخط الأكبر للهيدروكسيأباتيت:

$$\text{درجة تفكك الهيدروكسيأباتيت} = I(\beta\text{-TCP}) / (I(\beta\text{-TCP}) + I(\text{HA}))$$

و القيم المحصل عليها مبينة في الجدول الموالي:

الجدول 1.IV درجة تفكك الهيدروكسيباتيت لعينات ملبدة عند 1050°C

HAP+3%P ₂ O ₅	HAP+3%B ₂ O ₃	HA	درجة تفكك الهيدروكسيباتيت (%)
28	16	0	



الشكل 12.IV التحليل باستعمال الأشعة ما تحت الحمراء لعينات ملبدة عند 1050°C.

(أ) : HAP ، (ب) : HAP+3%B₂O₃ ، (ج) : HAP+3%P₂O₅.

من خلال هذا الجدول نلاحظ أن نسبة التفكك في العينات التي تحتوي على 3%P₂O₅ (28 %) تكون أكبر من تلك التي تحتوي على 3%B₂O₃ (16 %). أي أن الإضافة الأولى حفزت تفكك الهيدروكسيباتيت أكثر من الإضافة الثانية. مع العلم أن الـ β -TCP المحصل عليه عند إضافة

3%P₂O₅ ناتج عن تفكك الهيدروكسيأباتيت من جهة و عن تفاعل الـ P₂O₅ مع الـ CaO من جهة أخرى.

التحليل بواسطة الأشعة ما تحت الحمراء عزز نتيجة التحليل باستعمال الأشعة السينية، حيث أكد أن المادة المحصل عليها في المنحنى (أ) هي عبارة عن الهيدروكسيأباتيت، حيث يبين هذا الأخير وجود أشرطة امتصاص تمتد بين 470 و 3700 cm⁻¹ ، و التي تقابل تردد بنية كل من: OH⁻ و PO₄⁻³ و CO₃⁻² (الشكل 3.III). أما بالنسبة للمنحنيين (ب) و (ج)، فنلاحظ ظهور أشرطة امتصاص جديدة موافقة للترددات التالية: 943 cm⁻¹ و 975 cm⁻¹ و 1121 cm⁻¹ و التي تمثل أشرطة الامتصاص لمجموعات الـ PO₄⁻³ المميزة للطور β-TCP [109]. لكن بالنسبة للمنحنى (ب)، فبالإضافة إلى أشرطة الامتصاص الخاصة بكل من الهيدروكسيأباتيت و الـ β-TCP، نلاحظ ظهور أشرطة امتصاص جديدة عند الترددات: 740 cm⁻¹ و 778 cm⁻¹ و 1933 cm⁻¹ و التي تدل على وجود طور ثالث في هذه الحالة. هذا الطور نتج عن تفاعل الـ CaO الناتج عن تفكك الهيدروكسيأباتيت مع الإضافة المستعملة و المتمثلة في الـ B₂O₃ و الذي من المرجح أن يكون طور زجاجي.

ب - الكثافة النسبية و الخصائص الميكانيكية

قمنا بحساب الكثافة النسبية لمختلف العينات المحضرة، كما قمنا بقياس الصلادة المجهرية لفيكرس من خلال تطبيق كتلة مساوية لـ 300g لمدة 15 ثا. أيضا قمنا بقياس مقاومة الشد و ذلك بتعريض العينة قطريا إلى ضغط بواسطة ضاغطة هيدروستاتيكية حتى يتم التشذخ في العينة. النتائج المحصل عليها مدونة في الجدول 1.IV.

بالنسبة للعينات التي تحتوي على إضافات و التي تتكون من طورين: الهيدروكسيأباتيت و الـ β-TCP، فإن الكثافة النظرية للعينات تحسب من خلال العلاقة التالية:

$$\rho_{th} = \rho_{th} (HA) * C (HA) + \rho_{th} (\beta-TCP) * C (\beta-TCP) [108]$$

حيث:

$$\rho_{th} (HA) = 3.147 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{th} (\beta-TCP) = 3.056 \text{ g/cm}^3$$

عند حساب الكثافة لم نأخذ بعين الاعتبار الأكاسيد المضافة و هذا لأن كمية هذه الأخيرة صغيرة، فهي لم تظهر على أطياف الانعراج كما أن كثافتها قريبة جدا من كثافة الأطوار الأخرى.

الجدول 2.IV الكثافة النسبية و الخصائص الميكانيكية لعينات ملبدة عند 1050°C

E(MPa)	σ_T (MPa)	H_v (GPa)	d (%)	
22.98	6.7± 0.7	0.61± 0.04	63.6	HAP
20.38	11.0± 0.3	0.50± 0.08	62.9	HAP+3%B ₂ O ₃
38.18	17± 3	0.96 ± 0.01	57.2	HAP+3%P ₂ O ₅

من خلال النتائج المتحصل عليها نلاحظ ما يلي:

بالنسبة للعينات من دون إضافة، نلاحظ أن الكثافة النسبية منخفضة إلى حد ما، و هذا راجع إلى أن درجة الحرارة تعتبر منخفضة نسبيا و بالتالي فإن الطاقة الناتجة عنها غير كافية لإعادة توزيع الحبيبات للتخلص من الفراغات. و هذا ما يفسر ضعف خصائصها الميكانيكية.

أما بالنسبة للعينات التي تحتوي على إضافات، فنلاحظ انخفاض الكثافة النسبية. هذا الانخفاض راجع إلى تفكك الهيدروكسيأباتيت، الذي يرافقه تشكل طور جديد و المتمثل في الـ β -TCP و كذلك وجود بخار الماء [109]. كذلك نلاحظ أن الكثافة النسبية في العينات التي تحتوي على B₂O₃ أكبر من الكثافة النسبية في العينات التي تحتوي على P₂O₅، و هذا لأن نسبة التفكك في هذه الأخيرة تكون أكبر. أي أنه كلما زادت نسبة التفكك، انخفضت الكثافة النسبية.

كذلك تبين النتائج في الجدول أعلاه أن إدخال الإضافات حسن من الخصائص الميكانيكية للعينات. كذلك تبين أن الخصائص الميكانيكية المحصل عليها في العينات التي أضفنا لها 3% من B₂O₃، أقل من الخصائص الميكانيكية المحصل عليها في العينات التي أضفنا لها 3% من P₂O₅، و ذلك على الرغم من انخفاض الكثافة النسبية و ارتفاع نسبة التفكك (28 %) في هذه الأخيرة. و يرجع ذلك إلى أن الخصائص الميكانيكية للـ P₂O₅ جيدة و أحسن من الخصائص الميكانيكية للطور الزجاجي المتشكل و الـ B₂O₃. و تعتبر هذه الخصائص المحصل عليها عند إدخال الأكاسيد جيدة مقارنة مع تلك المذكورة في بحوث أخرى [101, 94].

من أجل بعض الاستخدامات التي تحتاج إلى نسبة معتبرة من الفراغات، فتعتبر هذه العينات التي أضفنا لها الأكاسيد مناسبة لأن لديها خصائص ميكانيكية جيدة و بالأخص تلك التي تحتوي على الـ P_2O_5 .

ج - البنية المجهرية

قمنا بملاحظة العينات المدروسة بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح، النتيجة المحصل عليها مبينة في الشكل 13.IV. نلاحظ أنه لدينا نفس التوزيع الحبيبي تقريبا في مختلف العينات، حيث أن بعد الجسيمات في مختلف العينات من رتبة $1\mu m$. كما نلاحظ أن النمو الحبيبي بسيط و نسبة الفراغات معتبرة خاصة في العينات التي أضفنا لها P_2O_5 . و هذا يوافق النتائج المحصل عليها سابقا (الجدول 2.IV).

2.3.IV. دراسة عينات الهيدروكسيأباتيت الملبدة عند $1250^\circ C$

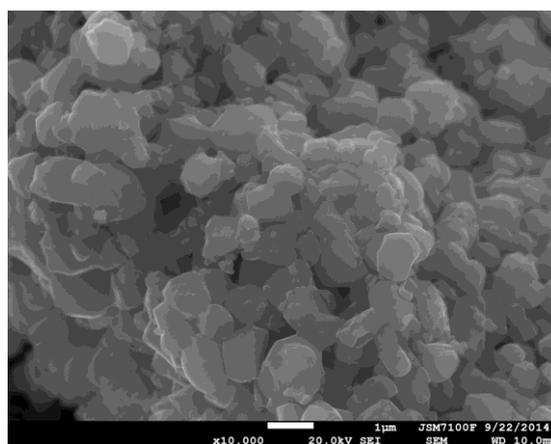
نقوم بتحضير العينات المدروسة بنفس الطريقة السابقة، و لكن هذه المرة تلبد العينات عند درجة الحرارة $1250^\circ C$.

أ - الاستقرار

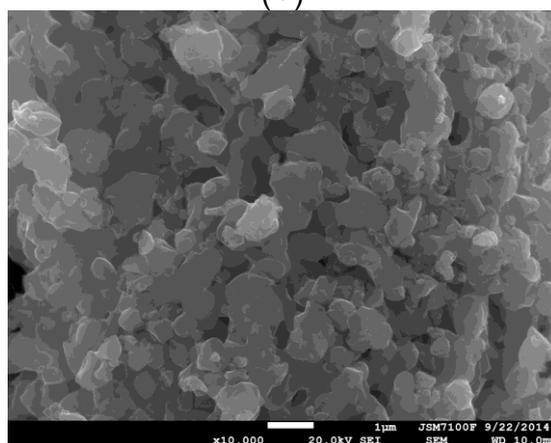
إستعملنا الأشعة السينية و الأشعة تحت الحمراء من أجل معرفة مدى استقرار الهيدروكسيأباتيت عند $1250^\circ C$ و ذلك بعد إدخال مختلف الإضافات، وذلك بمعرفة مختلف الأطوار و الروابط الموجودة في مختلف العينات المدروسة. يبين الشكلين 14.IV و 15.IV أطياف انعراج الأشعة السينية و منحنيات التحليل بالأشعة تحت حمراء، على التوالي.

بينت نتائج حيود الأشعة السينية بعد تحليلها بواسطة بطاقات تعريف العناصر A.S.T.M أنه بالنسبة للمنحنى (أ) و الذي يمثل عينات الهيدروكسيأباتيت من دون إضافات فإن كل الخطوط تابعة للهيدروكسيأباتيت. أما بالنسبة للمنحنيين (ب) و (ج)، فبالإضافة إلى خطي الطيف التي ظهرت عند $1050^\circ C$ ، فنلاحظ ظهور خطوط طيف جديدة غير تابعة للهيدروكسيأباتيت و التي ظهرت عند: 13.62° و 29.71° و 32.48° . هذه الخطوط الجديدة تابعة أيضا لخطوط الطيف الخاصة بثلاثي

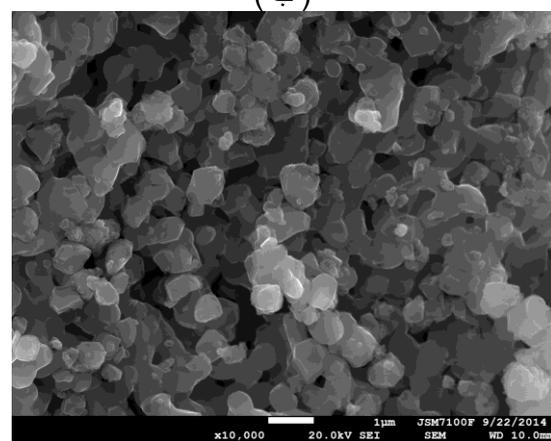
كالمسليم الفوسفات الطور β (Tri Calcium Phosphate β : β -TCP) ذو الصيغة الكيميائية:
 β -Ca₃(PO₄)₂.



(أ)



(ب)



(ج)

الشكل 13.IV الملاحظة بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح لعينات ملبدة عند 1050°C .

(أ) : HAP، (ب) : HAP+3%B₂O₃، (ج) : HAP+3%P₂O₅.

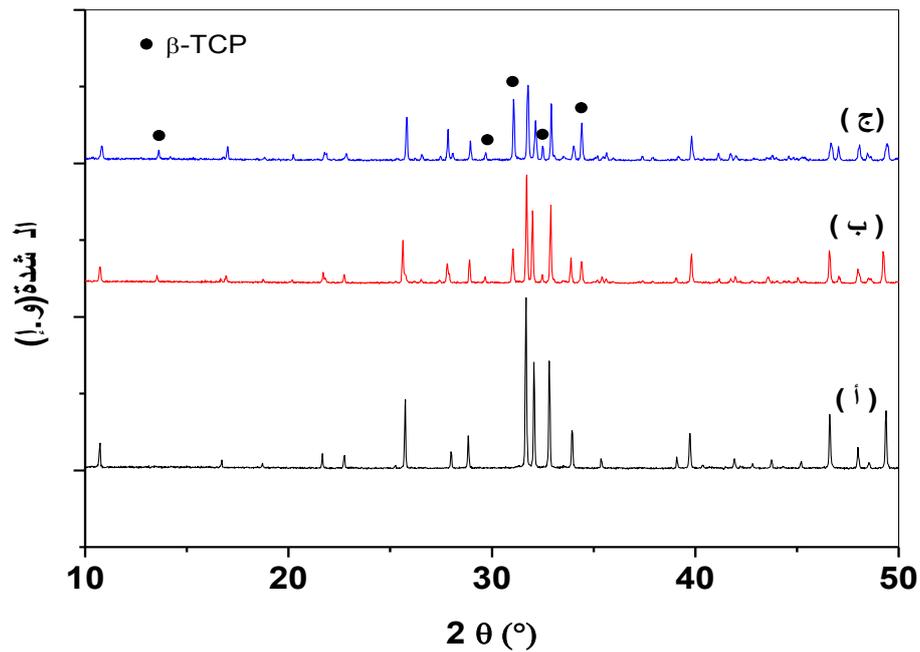
نلاحظ أيضا أنه عند درجة الحرارة 1250°C خطوط الطيف الخاصة بثلاثي كالسيوم الفوسفات الطور β يكون عددها أكبر منه في حالة العينات الملبدة عند 1050°C ، و ذلك يدل على أن كمية β -TCP المتشكل في هذه الحالة يكون أكبر، و ذلك بالنسبة لنوعي الإضافة المستعملة. و من أجل التأكد من ذلك نقوم بحساب درجة التفكك لمختلف العينات و النتائج المحصل عليها مدونة في الجدول الموالي:

الجدول 3.IV درجة تفكك الهيدروكسيأباتيت لعينات ملبدة عند 1250°C

HAP+3%P ₂ O ₅	HAP+3%B ₂ O ₃	HA	
44	24	0	درجة تفكك الهيدروكسيأباتيت (%)

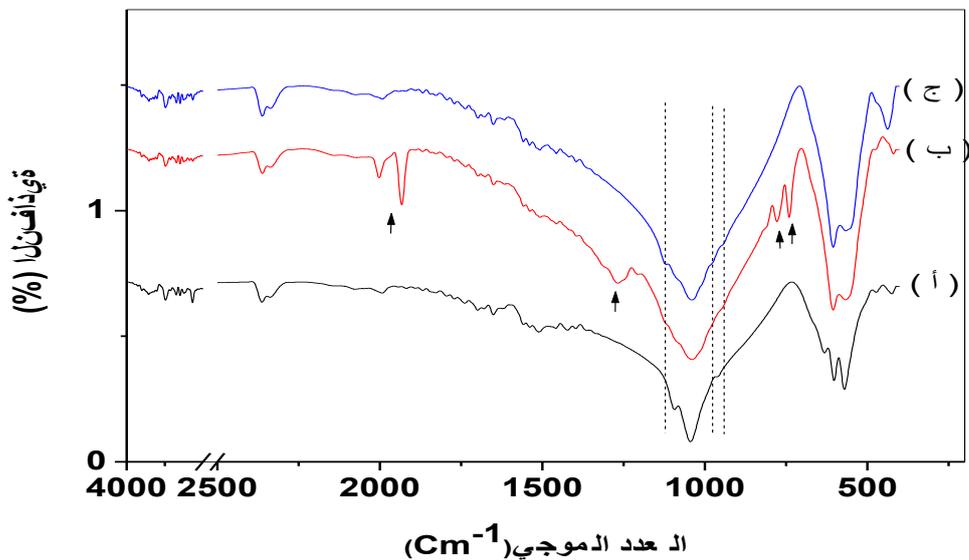
نلاحظ من خلال الجدول أن درجة تفكك الهيدروكسيأباتيت عند إضافة الـ P₂O₅ تكون أكبر من درجة تفككه في حالة إضافة الـ B₂O₃. كما نلاحظ أنه من أجل نفس النوع من الإضافة، فإن درجة تفكك الهيدروكسيأباتيت تزداد مع ارتفاع درجة حرارة التليد.

أما التحليل بواسطة الأشعة ما تحت الحمراء فهو يؤكد نتائج حيود الأشعة السينية، حيث أكد أن المادة المحصل عليها في المنحنى (أ) هي عبارة عن الهيدروكسيأباتيت، أما بالنسبة للمنحنيين (ب) و (ج)، فنلاحظ ظهور أشرطة امتصاص جديدة موافقة للترددات التالية: 943 cm^{-1} و 975 cm^{-1} و 1121 cm^{-1} والتي تمثل أشرطة الامتصاص لمجموعات الـ PO₄³⁻ المميزة للطور β -TCP [109]. لكن بالنسبة للمنحنى (ب)، فبالإضافة إلى أشرطة الامتصاص الخاصة بكل من الهيدروكسيأباتيت و الـ β -TCP، نلاحظ ظهور أشرطة امتصاص جديدة عند الترددات: 740 cm^{-1} و 778 cm^{-1} و 1933 cm^{-1} والتي تدل على وجود طور ثالث في هذه الحالة. هذا الطور يمكن أن يكون قد نتج عن تفاعل الـ CaO الناتج عن تفكك الهيدروكسيأباتيت مع الإضافة المستعملة و المتمثلة في الـ B₂O₃. و يرجح أن يكون الطور المتشكل طور زجاجي لا بلوري.



الشكل 14.IV طيف انعراج الأشعة السينية لعينات ملبدة عند 1250°C .

(أ) : HAP ، (ب) : $\text{HAP}+3\%\text{B}_2\text{O}_3$ ، (ج) : $\text{HAP}+3\%\text{P}_2\text{O}_5$.



الشكل 15.IV التحليل باستخدام الأشعة ما تحت الحمراء لعينات ملبدة عند 1250°C .

(أ) : HAP ، (ب) : $\text{HAP}+3\%\text{B}_2\text{O}_3$ ، (ج) : $\text{HAP}+3\%\text{P}_2\text{O}_5$.

ب - الكثافة النسبية و الخصائص الميكانيكية

نقوم بقياس الكثافة النسبية و الخصائص الميكانيكية لمختلف العينات الملبدة عند 1250°C ، و ذلك باستخدام نفس الشروط التجريبية السابقة. النتائج المحصل عليها مدونة في الجدول الموالي:

الجدول 4.IV الكثافة النسبية و الخصائص الميكانيكية لعينات ملبدة عند 1250°C

E(MPa)	σ_T (MPa)	H_v (GPa)	d (%)	
89.55	13.0 ± 1.8	3.38 ± 0.03	90.1	HAP
86.12	54 ± 8	4.97 ± 0.11	95.2	HAP+3%B ₂ O ₃
72.74	67 ± 8	4.65 ± 0.08	93.9	HAP+3%P ₂ O ₅

من خلال ملاحظة النتائج المحصل عليها نلاحظ ما يلي:

الكثافة النسبية المحصل عليها مرتفعة عند هذه الدرجة مقارنة بتلك المحصل عليها عند درجة الحرارة 1050°C ، و ذلك بالنسبة لمختلف العينات. حيث أن الطاقة التي تكتسبها الحبيبات في هذه الحالة تعتبر كافية لإعادة توزيعها، و بالتالي التخلص من نسبة كبيرة من الفراغات. كما أن النمو الحبيبي في هذه الحالة أيضا يكون معتبرا. و إذا ما قارنا الكثافة النسبية للعينات من دون إضافة مع تلك التي تحتوي على الإضافة، فنلاحظ أن إدخال نسبة من B₂O₃ و P₂O₅ رفع من قيمة الكثافة النسبية بحوالي 4% و 2% على التوالي. و قد حصلنا على كثافة نسبية أقل عند إضافة P₂O₅ و ذلك لارتفاع نسبة التفكك. هذه الزيادة تعتبر مهمة جدا، لأنه من أجل نفس درجة الحرارة حصلنا على كثافة أحسن، و هذا ما يسمح لنا باقتصاد الطاقة.

أما بالنسبة للخصائص الميكانيكية، فقد كان لدرجة الحرارة تأثيرا كبيرا عليها، حيث لاحظنا ارتفاعا كبيرا في قيم كل من الصلادة المجهرية و مقاومة الشد مقارنة بالقيم المحصل عليها عند درجة الحرارة 1050°C . فبالنسبة للعينات من دون إضافة، ارتفعت قيمة الصلادة المجهرية من 0.61 GPa إلى 3.38 GPa بينما ارتفعت قيمة مقاومة الشد من 6.7 MPa إلى 13 MPa.

أما عند درجة الحرارة 1250°C ، فإن إدخال الإضافات كان له تأثير كبير في الخصائص الميكانيكية للهيدروكسيأباتيت. فعند إضافة الـ B₂O₃ ارتفعت قيمة الصلادة المجهرية من 3.38 GPa إلى 4.97

GPa ، بينما ارتفعت قيمة مقاومة الشد من 13 MPa إلى 54 MPa. أما عند إضافة الـ P_2O_5 فقد ارتفعت قيمة الصلادة المجهرية من 3.38 GPa إلى 4.65 GPa ، بينما ارتفعت قيمة مقاومة الشد من 13 MPa إلى 67 MPa. أي أننا حصلنا تقريبا على نفس الخصائص الميكانيكية في الحالتين و ذلك إذا ما أخذنا بعين الاعتبار الأخطاء. و يرجع هذا الارتفاع في الخصائص الميكانيكية أساسا إلى ارتفاع قيمة الكثافة النسبية.

و إذا ما قارنا النتائج المتحصل عليها مع تلك المقررة في أعمال أخرى [94, 97, 110]، نجد أنها جيدة خاصة بالنسبة للعينات التي على إضافات. و هذا ما يؤهلها كي تستعمل كبدائل عظمية.

ج - البنية المجهرية

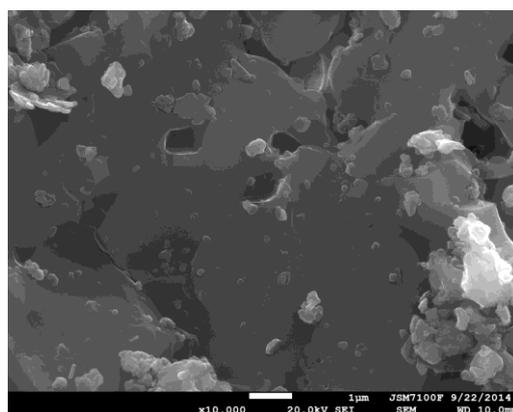
قمنا بملاحظة العينات المدروسة بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح، النتيجة المحصل عليها مبينة في الشكل 16.IV و الذي نلاحظ من خلاله ما يلي:

على عكس ما لاحظناه في العينات الملبدة عند $1050^{\circ}C$ ، أين كانت الفراغات أكثر و حجم الحبيبات أقل. البنية المجهرية لمختلف العينات الملبدة عند $1250^{\circ}C$ كثيفة، حيث نلاحظ أن الفراغات قليلة و متباعدة بينما الحبيبات تكون متلاحمة لدرجة يصعب فيها ملاحظة الحدود الحبيبية، و هذا ما يفسر خصائصها الميكانيكية الجيدة.

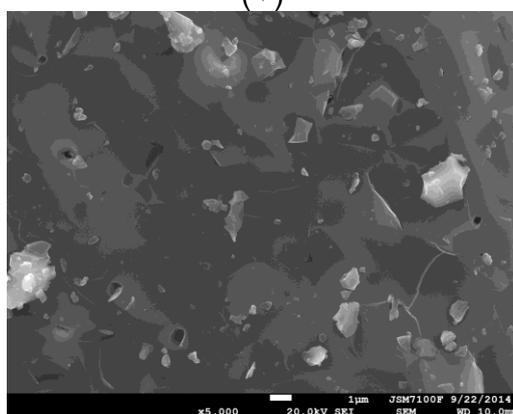
4.IV. دراسة تأثير كل من درجة حرارة التليد و الإضافات في تشكل الأباتيت

على سطح الهيدروكسيأباتيت بعد الغمس في السائل الحيوي

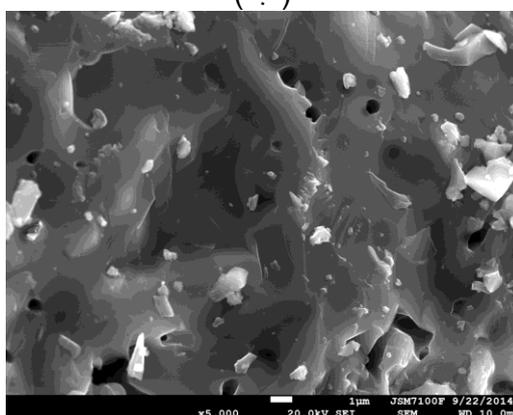
من خلال هذه الدراسة نتطرق إلى تأثير درجة الحرارة في النشاط الحيوي لعينات الهيدروكسيأباتيت مع و دون إضافة و الملبدة عند 1050 و $1250^{\circ}C$ وذلك بغمس العينات المحضرة في السائل الحيوي SBF لأزمنة مختلفة (3 أيام، 7 أيام و 14 يوم) داخل جهاز حاضن درجة حرارته $37^{\circ}C$ مع الاهتزاز، بعدها تغسل المساحيق بالماء المقطر و الإيثانول بلطف وبحذر لإزالة بقايا محلول الغمس ثم تترك لتجف في درجة حرارة الغرفة، بعد ذلك يتم تعريض العينات لانعراج أشعة X، الأشعة تحت الحمراء IR، المجهر الإلكتروني الماسح (MEB-EDS) و التحليل باستعمال انبعاث البلازما (ICP-OES).



(أ)



(ب)



(ج)

الشكل 16.IV الملاحظة بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح لعينات ملبدة عند 1250°C .

(أ) : HAP ، (ب) : $\text{HAP}+3\%\text{B}_2\text{O}_3$ ، (ج) : $\text{HAP}+3\%\text{P}_2\text{O}_5$.

1.4.IV. دراسة عينات الهيدروكسيأباتيت الملبدة عند 1050°C بعد غمسها في الـ SBF**أ - دراسة تغير تركيز Ca و P بدلالة تغير زمن الغمس في SBF**

يمثل الشكل 17.IV تغير تركيز Ca بدلالة تغير زمن الغمس في SBF لمختلف عينات الهيدروكسيأباتيت مع و بدون إضافة والمعالجة عند درجة الحرارة 1050°C. و التي تم غمسها في الـ لأزمنة مختلفة تتراوح بين 3 و 14 يوم، و الذي نلاحظ من خلاله ما يلي:

- بالنسبة للعينات بدون إضافة و تلك التي تحتوي على الـ P_2O_5 فنجد أن لها نفس السلوك تقريبا. حيث نلاحظ ارتفاع تركيز Ca في محلول الـ SBF و ذلك حتى زمن غمس موافق لـ 3 أيام. يرجع ارتفاع تركيز Ca في الـ SBF إلى انحلال العينات. و بالتالي فهذا الارتفاع يرافقه انخفاض في تركيز هذا العنصر في العينات. بعد ذلك ينخفض تركيز الـ Ca و ذلك حتى زمن غمس موافق لـ 7 أيام ثم يستقر هذا التركيز. إن الاستقرار في تركيز Ca يدل على أن هناك توازن بين انحلال و استهلاك هذا الأخير، أو أنه لا يوجد انحلال أو ترسب للـ Ca.

يمثل الشكل 18.IV تغير تركيز P بدلالة تغير زمن الغمس في SBF لمختلف عينات الهيدروكسيأباتيت مع و بدون إضافة والمعالجة عند درجة الحرارة 1050°C. و الذي نلاحظ من خلاله ما يلي:

- بالنسبة للعينات بدون إضافة و تلك التي تحتوي على الـ P_2O_5 فنجد أن لها نفس السلوك. حيث نلاحظ ارتفاع تركيز P في محلول الـ SBF إلى بالنسبة للأولى 36ppm و 33ppm بالنسبة للثانية و ذلك عند زمن غمس موافق لـ 7 أيام. يرجع ارتفاع تركيز P في الـ SBF إلى انحلال العينات، و بالتالي فهذا الارتفاع يرافقه انخفاض في تركيز هذا العنصر في العينات. بعد ذلك ينخفض تركيز الـ P بنسبة صغيرة و هذا يدل على أن هناك ترسب بسيط لهذا الأخير على سطح العينات.

- بالنسبة للعينات التي تحتوي على 3% من B_2O_3 فنلاحظ انخفاض مستمر في تركيز الـ P خلال هذه المرحلة و ذلك مع زيادة زمن الغمس. و هذا يدل على أن عملية الترسيب بدأت عند غمس العينات لـ 3 أيام فقط.

من خلال مقارنة الشكلين السابقين نلاحظ أن تغيرات تركيز كل من الـ Ca و P متشابهة، حيث أنه عند ارتفاع الأول يرتفع الثاني و على العكس، عندما ينخفض الأول ينخفض الثاني. و هذه النتيجة تتوافق مع نظرية Kim [71] و التي تنص على ما يلي: بعد الغمس في الـ SBF، يظهر الهيدروكسيأباتيت سطحا مشحونا سلبيا مبينا مجموعات هيدروكسيلية و فوسفاتية. تتفاعل هذه الشحن السالبة مع أيونات الكالسيوم

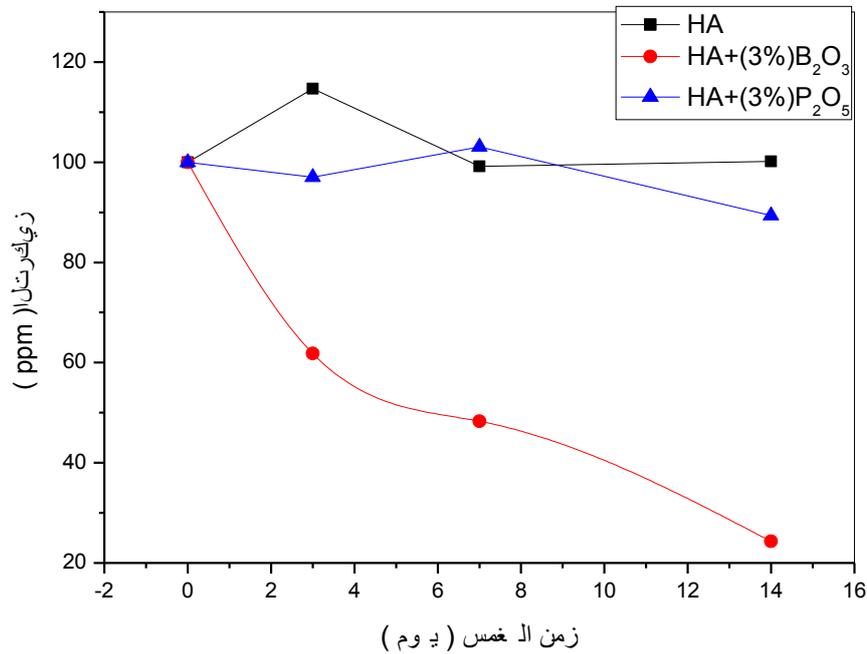
(Ca^{2+}) وهذا ما يفسر تشكيل الـ ACP الغني بالكالسيوم. إن تراكم الأيونات الموجبة لـ Ca^{2+} يجعل سطح الهيدروكسيأباتيت موجبا، هذا الأخير يجذب الأيونات السالبة للفوسفات الموجودة في الـ SBF لتشكيل الـ ACP الفقير من الكالسيوم (الشكل II.6).

كما نلاحظ أنه بالرغم من أن العينات التي أضفنا لها الـ B_2O_3 تحتوي على نسبة أقل من الـ β -TCP، مقارنة مع العينات التي أضفنا لها الـ P_2O_5 ، إلا أننا حصلنا على أكبر نسبة للترسب أي تشكل طبقة الأباتيت. ويرجع ذلك إلى عدة عوامل:

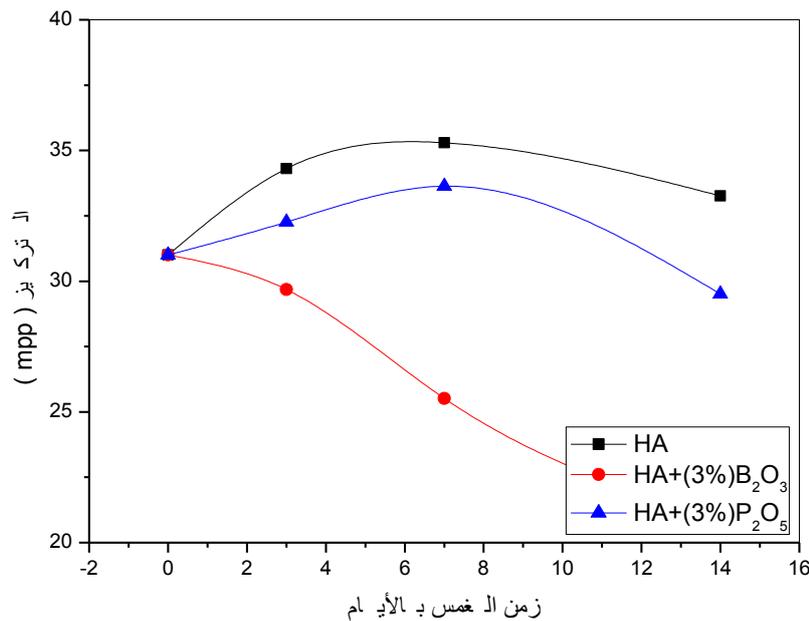
- وجود طور الـ β -TCP، الذي يزيد من نسبة الانحلال أي تشكل طبقة الأباتيت [111].

- انخفاض الخصائص الميكانيكية و الكثافة النسبية.

- وجود الطور الزجاجي الذي يزيد من نسبة الانحلال و الترسيب.



الشكل 17.IV التغير في تركيز Ca داخل محلول SBF لعينات الهيدروكسيأباتيت الملبدة عند $1050^{\circ}C$ بدلالة زمن الغمس.



الشكل 18.IV التغير في تركيز P داخل محلول SBF لعينات الهيدروكسيأباتيت الملبدة عند 1050°C بدلالة زمن الغمس.

ب - التحليل باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح

يمثل الشكل 19.IV البنية المجهرية لمختلف عينات الهيدروكسيأباتيت مع و بدون إضافة والمعالجة عند درجة الحرارة 1050°C . و التي تم غمسها في الـ SBF لأزمنة مختلفة. و نلاحظ من خلاله ما يلي:

بالنسبة للعينات التي لا تحتوي على أية إضافة و العينات التي تحتوي على 3% من P_2O_5 فنلاحظ عدم ظهور طبقة الأباتيت حتى اليوم 14، حيث يكون سمك هذه الطبقة في العينات التي تحتوي على 3% من P_2O_5 أكبر منه في العينات بدون إضافة. أما بالنسبة للعينات التي تحتوي على 3% من B_2O_3 فنلاحظ ظهور طبقة الأباتيت ابتداء من اليوم الثالث للغمس، حيث نلاحظ أنه كلما زاد زمن الغمس زاد سمك هذه الأخيرة. كما نلاحظ أن طبقة الأباتيت المتشكلة في مختلف العينات تكون متجانسة.

و بالتالي نلاحظ أنه عند إدخال الـ P_2O_5 ، فإن هذه الأخيرة لم يكن لها أي تأثير في الموافقة الحيوية للهيدروكسيأباتيت. حيث لم تتشكل طبقة الأباتيت إلا بعد مرور 14 يوماً، و لكن على الأقل لم يكن لها

تأثير سلبي. أما إضافة الـ B_2O_3 فقد كان له تأثير كبير حيث خفض زمن تشكل طبقة الأباتيت من 14 يوم بالنسبة للعينات دون إضافة إلى 3 أيام فقط.

و تتوافق هذه النتائج مع تغير تركيز الأيونات في السائل الشبيه للجسم.

يبين الشكل 20.IV التحليل الكمي بواسطة EDS لمختلف العينات الملبدة عند $1050^\circ C$. و الذي نلاحظ من خلاله أن هنالك ترسب للأباتيت في مختلف العينات، حيث نلاحظ أن نسبة كل من Ca و P مرتفعة. فقد سجلنا أقل نسبة تركيز في العينات التي لا تحتوي على أية إضافة، أي أن نسبة الأباتيت المترسب صغيرة في هذه الحالة. أما بالنسبة للعينات التي تحتوي على الـ P_2O_5 ، فقد سجلنا نسبة متوسطة. بينما بالنسبة للعينات التي تحتوي على الـ B_2O_3 فقد سجلنا نسبة تركيز عظمى، و هذا منطقي لأن ترسب الأباتيت في هذه العينات بدأ قبل باقي العينات. نتائج التحليل الكمي بواسطة EDS لمختلف العينات توافق التي تحصلنا عليها عن طريق التحليل باستعمال انبعاث البلازما (ICP-OES).

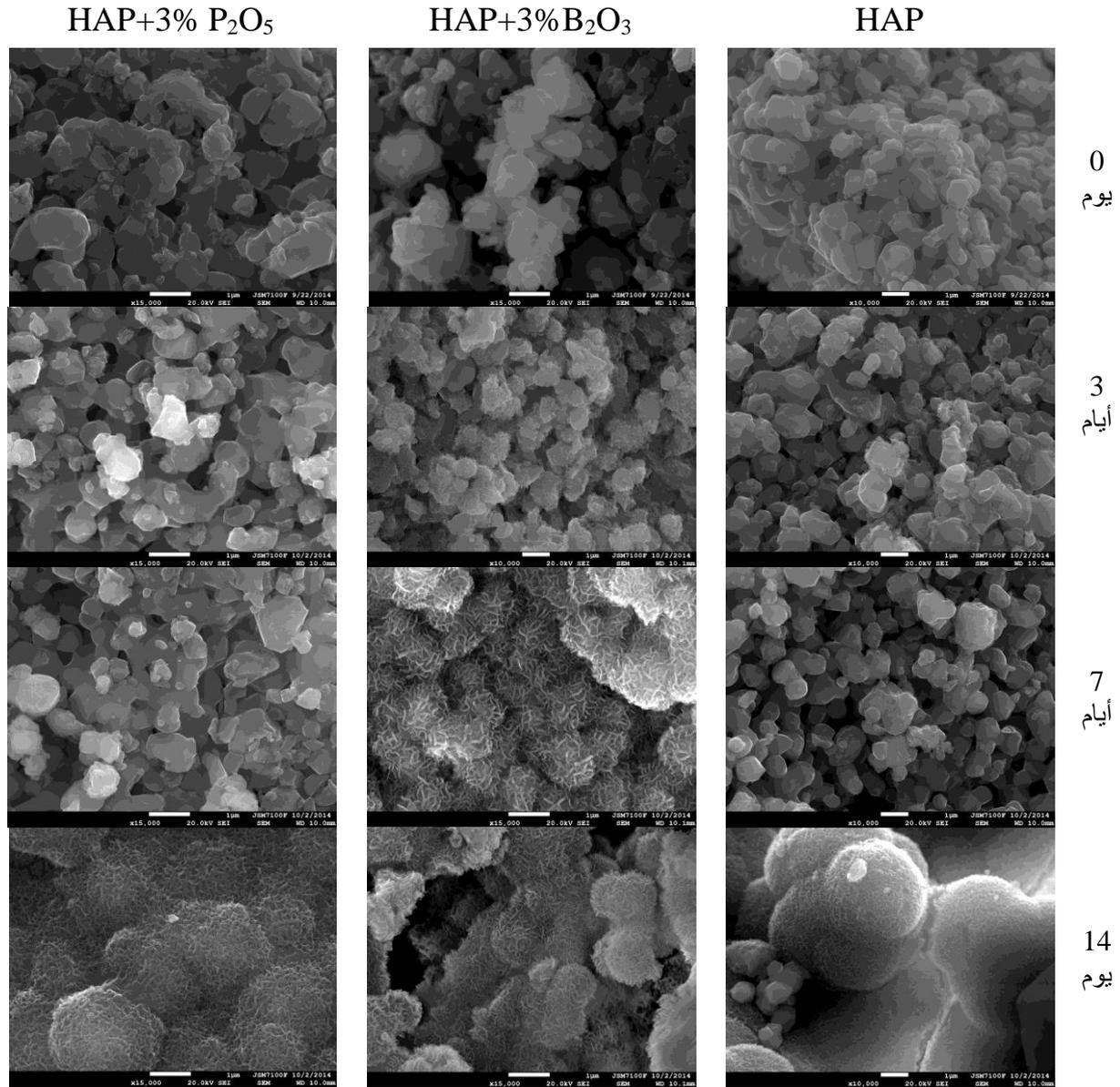
ج - التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء

تمثل الأشكال الموالية (21.IV و 22.IV و 23.IV) أطياف الأشعة تحت الحمراء لعينات الهيدروكسيأباتيت مع و بدون إضافة و الملبدة عند $1050^\circ C$ ، و التي نلاحظ من خلالها ما يلي:

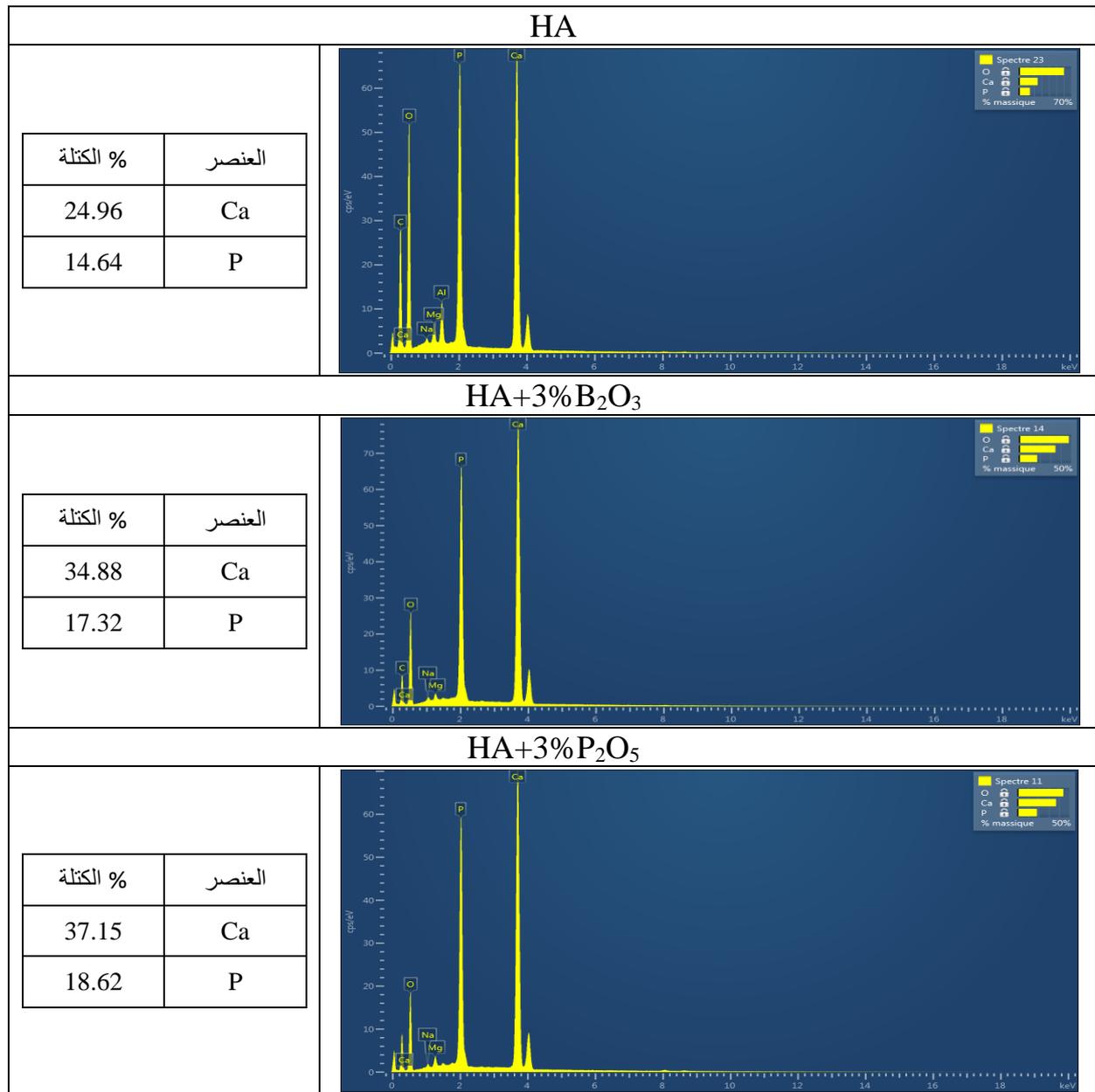
بما أن العينات المستخدمة في هذه الدراسة هي عبارة عن هيدروكسيأباتيت، و بعد غمس هذه الأخيرة في السائل الشبيه للجسم فإن الطور الذي ينتج هو عبارة عن أباتيت مكرين، و هو شبيه جدا للهيدروكسيأباتيت فقد كان غير ممكن أن نعرف إمكانية تشكل طبقة الأباتيت عن طريق التحليل بواسطة الأشعة السينية. أما بواسطة التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء فهو صعب أيضا، لأن الاختلاف الوحيد الواضح هي الأشرطة المميزة للكربونات و التي تظهر عند 1420 و 1480 cm^{-1} كذلك الزيادة في شدة كل من مجموعة الفوسفات و الهيدروكسيل [85].

بالنسبة للعينات التي لا تحتوي على أية إضافة و العينات التي تحتوي على 3% من P_2O_5 لاحظنا ظهور هذه الأشرطة عند غمس هذه الأخيرة لمدة 14 يوم في الـ SBF. و هذه النتيجة تتوافق مع النتائج المتحصل عليها باستعمال التحليل باستعمال انبعاث البلازما (ICP-OES) و جهاز المسح الإلكتروني (MEB).

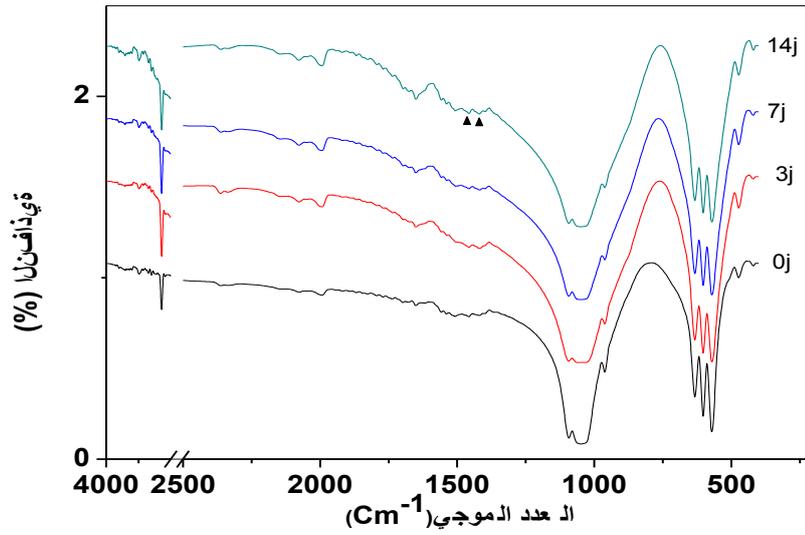
أما بالنسبة للعينات التي تحتوي على 3% من B_2O_3 فكان من المفروض أن نلاحظ ظهور هذه الأشرطة ابتداءً من اليوم الثالث للغمس، و لكن هذه الأخيرة لم تظهر حتى اليوم الـ 14 من الغمس. و لكن شدة أشرطة الفوسفات تتزايد ابتداءً من اليوم الـ 3 للغمس.



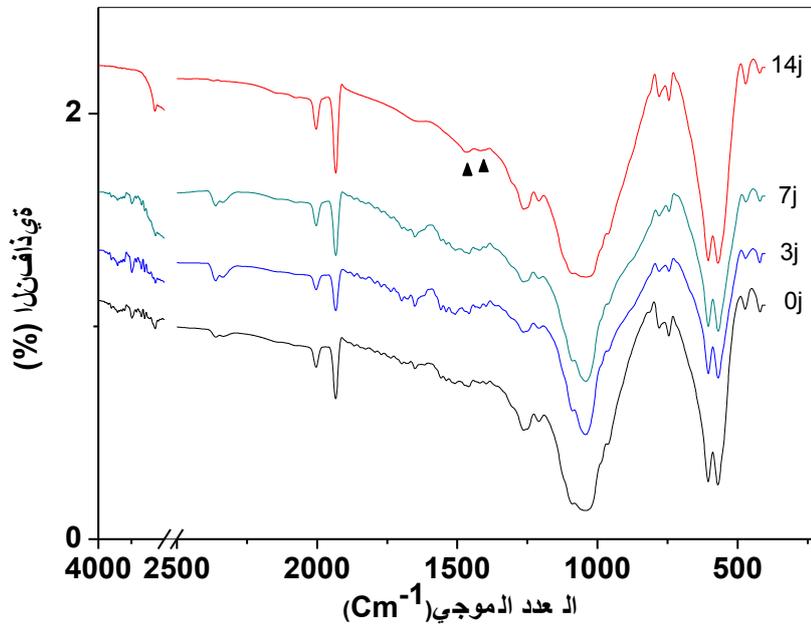
الشكل 19.IV الملاحظة بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح لمختلف العينات الملبدة عند $1050^{\circ}C$ بعد غمسها في الـ SBF لأزمنة مختلفة.



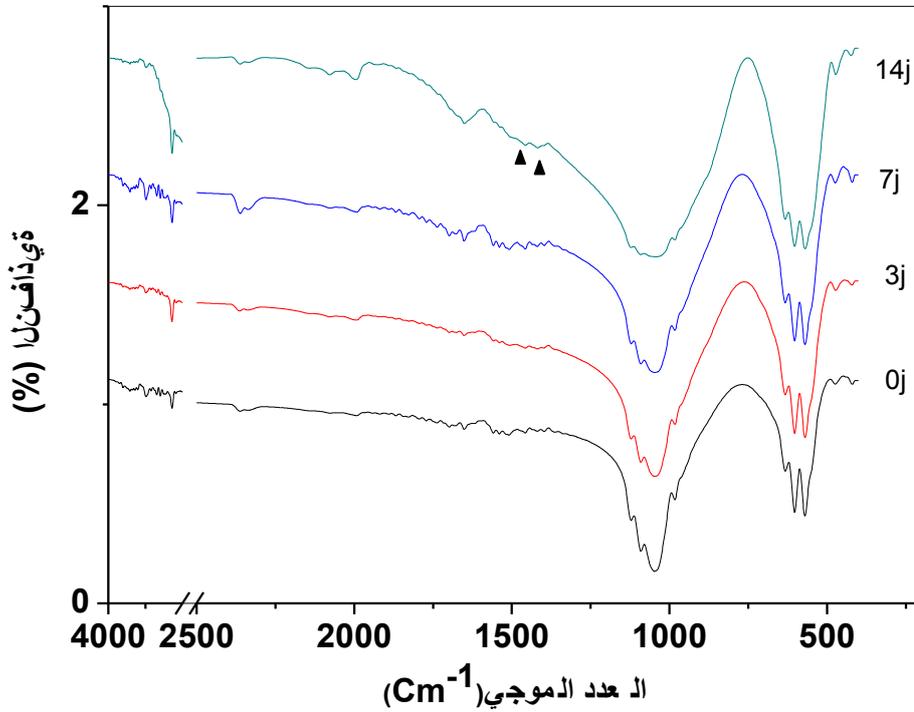
الشكل 20.IV التحليل بواسطة EDS لمختلف العينات الملبدة عند 1050°C بعد غمسها في الـ SBF لمدة 14 يوم.



الشكل 21.IV التحليل باستعمال الأشعة ما تحت الحمراء لعينات الهيدروكسيأباتيت الملبدة عند 1050°C بعد غمسها في الـ SBF لأزمنة مختلفة.



الشكل 22.IV التحليل باستعمال الأشعة ما تحت الحمراء لعينات الهيدروكسيأباتيت التي تحتوي على 3% من B_2O_3 و الملبدة عند 1050°C بعد غمسها في الـ SBF لأزمنة مختلفة.



الشكل 23.IV التحليل باستعمال الأشعة ما تحت الحمراء لعينات الهيدروكسيأباتيت التي تحتوي على 3% من P_2O_5 و الملبدة عند $1050^\circ C$ بعد غمسها في الـ SBF لأزمنة مختلفة.

2.4.IV. دراسة عينات الهيدروكسيأباتيت الملبدة عند $1250^\circ C$ بعد غمسها في الـ SBF

أ - دراسة تغير تركيز Ca و P بدلالة تغير زمن الغمس في SBF

يمثل الشكل 24.IV تغير تركيز Ca بدلالة تغير زمن الغمس في SBF لمختلف عينات الهيدروكسيأباتيت مع و بدون إضافة والمعالجة عند درجة الحرارة $1250^\circ C$.

- بالنسبة لتغيرات الـ Ca: فنلاحظ ارتفاع تركيز Ca في محلول الـ SBF و ذلك بالنسبة لمختلف العينات. حيث كلما زاد زمن الغمس، زادت نسبة الـ Ca في المحلول. حيث بلغ هذا الارتفاع إلى حوالي 118 ppm. و يقابل هذا الارتفاع، انخفاض نسبة هذا الأخير في العينات، و هذا دليل على أنه لدينا انحلال لمختلف العينات. أي أنه لا يوجد ترسب للأباتيت على سطح العينات.

أما بالنسبة لعينات الهيدروكسيأباتيت التي لا تحتوي على أية إضافات، و المغموسة لمدة 7 أيام، فنلاحظ من خلال المنحنى انخفاض في نسبة الـ Ca. و هذه النتيجة تعتبر غير منطقية، و بالتالي فمن المرجح أن يكون هناك خطأ تجريبي عند قياس قيمة التركيز.

يمثل الشكل 25.IV تغير تركيز P بدلالة تغير زمن الغمس في SBF لمختلف عينات الهيدروكسيأباتيت مع و بدون إضافة والمعالجة عند درجة الحرارة 1250°C . حيث يمكن أن نقسم هذا التغير في تركيز الـ P إلى مرحلتين: المرحلة الأولى بين 0 و 3 أيام من الغمس، أما المرحلة الثانية فهي بين 3 و 14 يوم من الغمس.

- بالنسبة للمرحلة الأولى: فنلاحظ ارتفاع تركيز P في محلول الـ SBF و ذلك بالنسبة لمختلف العينات. حيث كان هذا الارتفاع كبيرا بالنسبة لكل العينات و بنفس القيمة تقريبا، حيث بلغ هذا الارتفاع حوالي 35 ppm.

يرجع ارتفاع تركيز P في الـ SBF إلى تحلل العينات، و بالتالي فهذا الارتفاع يرافقه انخفاض في تركيز هذا العنصر في العينات.

- بالنسبة للمرحلة الثانية: فنلاحظ استقرار في تركيز P، و ذلك بالنسبة لكل العينات. إن الاستقرار في تركيز Ca يدل على أن هناك توازن بين انحلال و استهلاك هذا الأخير.

و من خلال مقارنة تغيرات الـ Ca مع تغيرات الـ P، نلاحظ أنه لم يحدث ترسب للأباتيت عل سطح مختلف العينات و ذلك راجع إلى:

- ارتفاع الكثافة النسبية للعينات، و التي تحد من عملية الانحلال، و بالتالي ترسب طبقة الأباتيت.

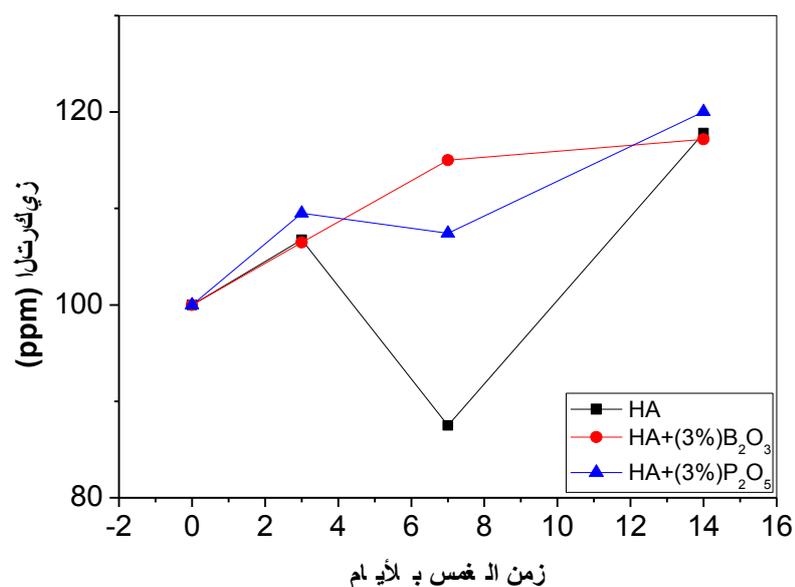
- ارتفاع الخصائص الميكانيكية للعينات، و التي تزيد من مقاومة العينات للتحلل.

- مع ارتفاع درجة الحرارة، تزداد شدة خط الـ OH⁻، و التي حسب Kim تحد من عملية الترسيب.

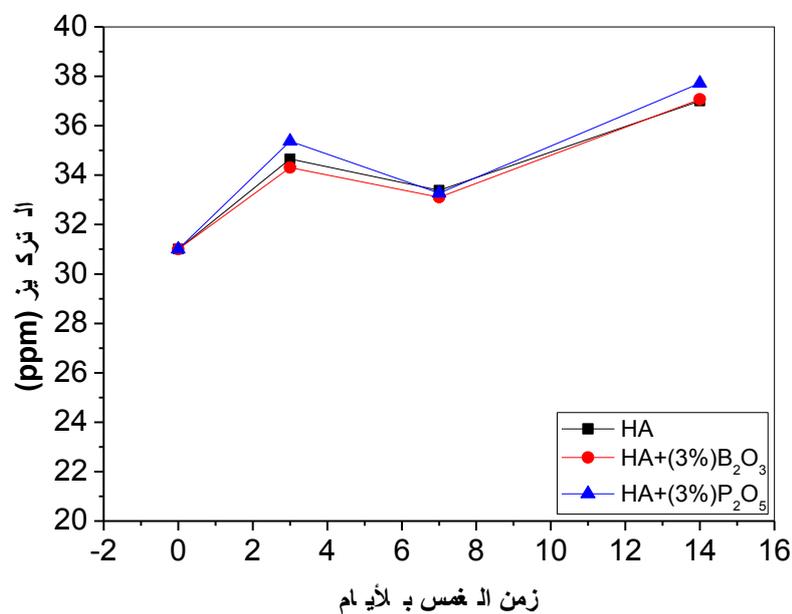
و بالتالي عند درجة الحرارة 1250°C ، نحتاج إلى زمن غمس أطول.

ب - التحليل باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح

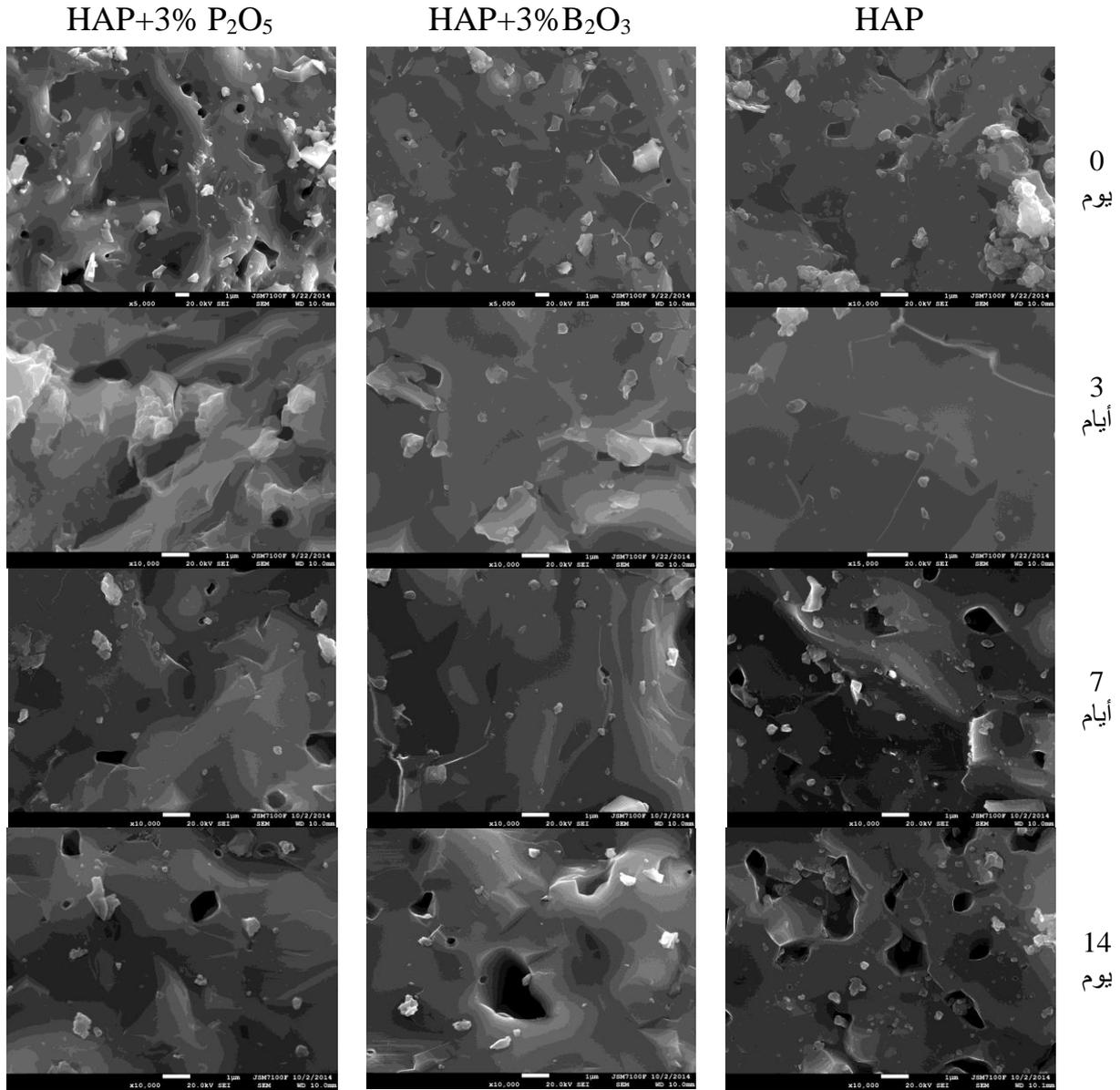
من خلال ملاحظة البنية المجهرية لمختلف العينات (الشكل 26.IV)، فلا نلاحظ أي تغير في هذه الأخيرة. و هذا يدل على أن زمن الغمس غير كافي، و بالتالي نحتاج إلى زمن غمس أطول. و هذا راجع إلى ارتفاع الكثافة النسبية لهذه العينات.



الشكل 24.IV التغير في تركيز Ca داخل محلول SBF لعينات الهيدروكسيأباتيت الملبدة عند 1250°C بدلالة زمن الغمس.

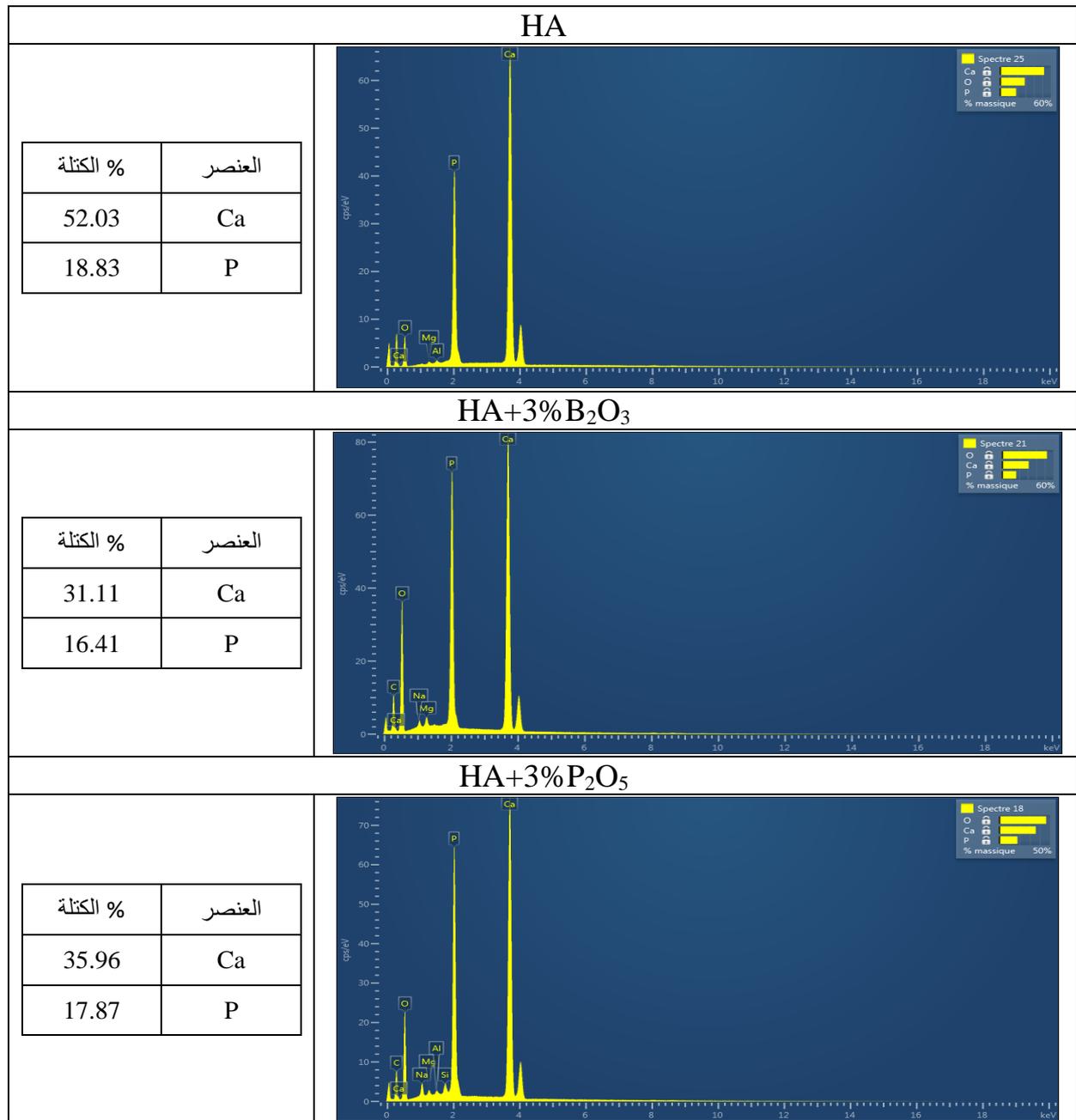


الشكل 25.IV التغير في تركيز P داخل محلول SBF لعينات الهيدروكسيأباتيت الملبدة عند 1250°C بدلالة زمن الغمس.



الشكل 26.IV الملاحظة بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح لمختلف العينات الملبدة عند 1250°C بعد غمسها في الـ SBF لأزمنة مختلفة.

يبين الشكل 27.IV التحليل الكمي بواسطة EDS لمختلف العينات الملبدة عند 1250°C. و على عكس النتيجة المسجلة عند ، فقد سجلنا أكبر نسبة لتركيز كل من Ca و P في العينات التي لا تحتوي على أية إضافة، أما بالنسبة للعينات التي تحتوي على الـ B₂O₃، فقد سجلنا نسبة متوسطة. بينما بالنسبة للعينات التي تحتوي على الـ P₂O₅ فقد سجلنا نسبة تركيز منخفضة.

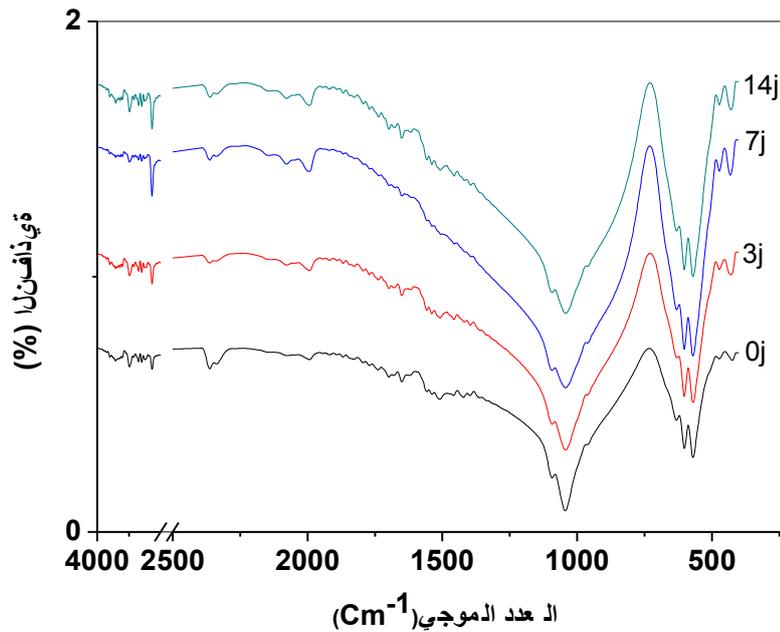


الشكل 27.IV التحليل بواسطة EDS لمختلف العينات الملبدة عند 1250°C بعد غمسها في الـ SBF لمدة 14 يوم.

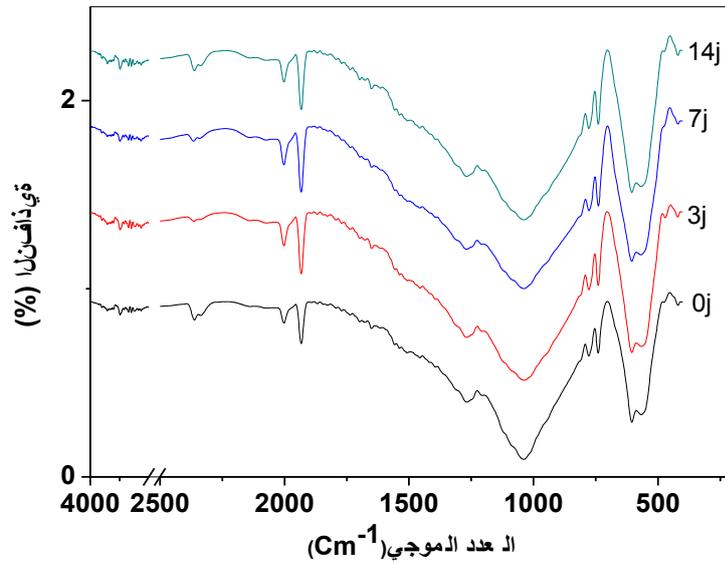
ج - التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء

تمثل الأشكال الموالية (28.IV و 29.IV و 30.IV) أطياف الأشعة تحت الحمراء لعينات الهيدروكسيأباتيت مع و بدون إضافة و الملبدة عند 1250°C ، و التي نلاحظ من خلالها ما يلي:

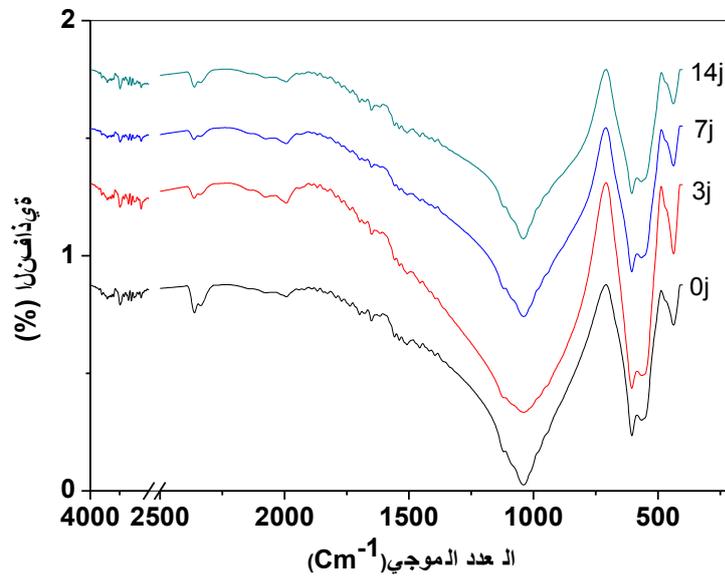
بما أن العينات المستخدمة في هذه الدراسة هي عبارة عن هيدروكسيأباتيت، و بعد غمس هذه الأخيرة في السائل الشبيه للجسم فإن الطور الذي ينتج هو عبارة عن أباتيت مكرين، و هو شبيه جدا للهيدروكسيأباتيت فقد كان غير ممكن أن نعرف إمكانية تشكل طبقة الأباتيت عن طريق التحليل بواسطة الأشعة السينية. أما بواسطة التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء فهو صعب أيضا، لأن الاختلاف الوحيد هو الرابطة الهيدروكسيلية. و في هذه الحالة لم نلاحظ أي اختلاف في مختلف العينات.



الشكل 28.IV التحليل باستعمال الأشعة ما تحت الحمراء لعينات الهيدروكسيأباتيت الملبدة عند 1250°C بعد غمسها في الـ SBF لأزمنة مختلفة.



الشكل 29.IV التحليل باستعمال الأشعة ما تحت الحمراء لعينات الهيدروكسيأباتيت التي تحتوي على 3% من B_2O_3 و الملبدة عند 1250°C بعد غمسها في الـ SBF لأزمنة مختلفة.



الشكل 30.IV التحليل باستعمال الأشعة ما تحت الحمراء لعينات الهيدروكسيأباتيت التي تحتوي على 3% من P_2O_5 و الملبدة عند 1250°C بعد غمسها في الـ SBF لأزمنة مختلفة.

خلاصة عامة

إن من أهم نتائج هذا البحث هو التمكن من تحضير الهيدروكسيأباتيت ذو الصيغة الكيميائية $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ و الذي تم استخلاصه من عظم البقر. و أول ما قمنا به هو دراسة تأثير زمن السحق في حجم الجسيمات للهيدروكسيأباتيت الطبيعي. كما قمنا بدراسة الهيدروكسيأباتيت الملبد عند درجات حرارة مختلفة، و قد وجدنا أن هذا الأخير مستقر، حيث أنه عند مختلف درجات الحرارة كان الطور الوحيد الحاضر هو الهيدروكسيأباتيت. أيضا كان لهذا الأخير خصائص ميكانيكية معتبرة. كما قمنا بدراسة تأثير إدخال بعض الإضافات و المتمثلة في P_2O_5 و B_2O_3 بنسبة 3% في الهيدروكسيأباتيت و ذلك عند درجتى الحرارة $1050^{\circ}C$ و $1250^{\circ}C$. مع أن إدخال الإضافات عند $1050^{\circ}C$ لم يرفع من نسبة التلييد إلا أنه حسن من الخصائص الميكانيكية، خاصة عند إضافة الـ B_2O_3 ، حيث ارتفعت قيمة الصلادة المجهرية إلى 0.96 GPa مقارنة مع 0.61 GPa المحصل عليها بدون إضافات. أما بالنسبة لقيمة مقاومة الشد فقد ارتفعت من 6.7 MPa إلى 17 MPa . أما عند $1250^{\circ}C$ فقد كان تأثير الإضافات جليا، حيث قاربت نسبة التلييد 93 %، أما بالنسبة لقيمة مقاومة الشد فقد قفزت إلى 67 Mpa و ذلك في العينات التي تحتوي على 3% من B_2O_3 في حين بقيت قيمتها متدنية في حدود 13 Mpa بالنسبة للعينات الخالية من الإضافات. كما يجدر بنا الإشارة إلى أن إدخال هذه الإضافة أدى إلى التحول الطوري للهيدروكسيأباتيت إلى β -TCP، و تكون نسبة هذا الأخير أكبر عند درجة الحرارة $1250^{\circ}C$. أما عند غمس هذه العينات في سائل فسيولوجي (SBF) لأزمنة مختلفة فقد لاحظنا أنه عند درجة الحرارة $1050^{\circ}C$ ، فإن ظهور طبقة الأباتيت على سطح العينات كان بعد مرور 14 يوم و ذلك في العينات التي لا تحتوي على إضافة و تلك التي تحتوي على الـ P_2O_5 . أما بالنسبة للعينات التي تحتوي على الـ B_2O_3 فقد كان ظهور هذه الطبقة أسرع، حيث ظهرت بعد مرور 3 أيام فقط من الغمس. في حين أنه عند درجة الحرارة $1250^{\circ}C$ لم نلاحظ تشكل طبقة الأباتيت على سطح مختلف العينات و ذلك راجع إلى ارتفاع الكثافة النسبية لهذه الأخيرة.

إن مثل هذه الخصائص تؤهل هذا المركب لاستعماله في مختلف مجالات البدائل العظمية و زراعة الأسنان.

المراجع

- [1] C. Janot et B. Ilschner, *Traité des matériaux*, N°19 : Matériaux émergents, Edition Presses Poly techniques et Universitaires Romandes, (2001).
- [2] L. Ecraivain, *Technique de l'ingénieur*, A7290, pp. 1-23 (1986).
- [3] J. L. Chermant, *Les Céramiques Thermomécaniques*, Presse du CNRS, p1-23 (1989).
- [4] G. Aliprandi, *Matériaux réfractaires et céramiques techniques*, édition septimapolis, (1979).
- [5] M. Chaupai, *Technique de l'ingénieur*, A.2010, pp. 10-17 (1996).
- [6] W. D. Kingrey, H. K. Bowen, D. D. Ruhlman, *Introduction to Ceramics*, 2nd Ed. John Wiley and Sons, New York, pp. 560 (1975).
- [7] J. Philibert, *Recueil de Communication*, Deuxième Séminaire des Sciences des Matériaux, Université de Constantine, pp. 2-16 (1985).
- [8] V. Vatain, *Manuel et Sédimentologie*, Ed.Thecnip, (1967).
- [9] G. Cizeron, *Le Frittage*, Institut de Céramique, France, p1-7 (1968).
- [10] A. Harabi, Ph. D. Thesis, Manchester Material Science Centre, U. K., (1990).
- [11] Y. Jorand, *Thèse d'état*, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, (1991).
- [12] R. M. German, *Sintering Theory and practice*, Wiley-interscience publication, ed. John Wiley and Sons, Newyork (1996).
- [13] Bernache-Assollant, *Les mécanismes de densification en phase Solide*, in chimie-physique du frittage, Hermès, Paris, pp.165-222 (1993).
- [14] J. Frenkel, *Viscous flow of Crystalline bodies Under the action of Surface Tension*, J. Appl. Phys. Vol. 9(5), pp. 385-391 (1945).
- [15] R. L. Coble, *Sintering Crystalline Solids. II Experimental test of Diffusion models in powder compacts*, J. Appl. Phys. Vol. 32(5), pp. 93-99 (1961).
- [16] J. Peyssou, *Le Frittage*, Institut de Céramique Française, France, 42 (1968).
- [17] D. F. Williams, *Definitions in Biomaterials*, Consensus Conference of The European Society for Biomaterials, Chester, UK, (1986).
- [18] Department of Metals and Materials Engineering. "Ceramics for Non-Ceramists: Body of Basic Knowledge for Materials Engineering Courses".The University of British (1998).
- [19] D. F. Williams, *Tissue-Biomaterial interactions*, aveview, Journal of Materials Science. Vol. 22, pp. 3421-3445 (1987).
- [20] P. Exbrayat, *La Biocompatibilité des matériaux dentaires*, Journal des Biomatériaux Dentaires. Vol. 13, pp. 177-202 (1998).
- [21] *Biomaterials – an interfacial approach*, L. L. Hench, E. C. Ethridge, Academic, London, 1982, 385pp, Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition. Vol.

- 21, pp. 677-682 (1983).
- [22] L. L. Hench, Bioceramics: from concept to clinic, *Journal of the American Society*. Vol. 74, pp. 1487-1510 (1991).
- [23] D. Mainard, F. Gouin, D. Chauveaux, B. Loty, *Les Substituts Osseux en 2001*, Ed. Romillat, (2001).
- [24] S. Hulbert, Investigation of the potent of ceramics for surgical applications, In : Bement Jr AL, editor. *Biomaterials Seattle: University of Washington press*, p. 3 77 (1971).
- [25] L. L. Hench, Bioactive ceramics, in *Bioceramics: materials characteristics versus in vivo Behaviour*, Ed. P. Ducheyne & J. Lemons of NY Academy of science, 54 (1988).
- [26] W. CAO, L. L. HENCH, *Bioactive Materials*, *Ceramics International*, (22) 493 (1996).
- [27] A. C. Derrien, Synthèse et caractérisation physico-chimique de géopolymères. Application : cinétique de minéralisation de géopolymères et du biomatériau CaCo₃ Synthétique, Thèse n° d'ordre 3042, Université de Rennes1 (2004).
- [28] G. Daculsi, O. Malard and E. Goyenvalle Efficacité et performance des substituts osseux pour remplacer les allogreffes et autogreffes ITBM-RBM. Vol. 26, pp. 218-222 (2005).
- [29] K. De Groot, *Ceramics of Calcium phosphates: preparation and properties*, In : K. De Groot, editor. *Bioceramics of Calcium Phosphate-Bocaraton : CRC press*, pp. 100-114 (1983).
- [30] K. De Groot, Effect of porosity and physico-chemical properties on The Stability, resorption and Strength of Calcium phosphate Ceramics in : P. Ducheyne and J. Lemons, editors. *Bioceramics : Materiel characteristics versus in vivo Behavior*, New York : *Annals of New York Academy Sciences* , pp. 268-277 (1998).
- [31] G. Daculsi, O. Malard, E. Goyenvalle, Efficacité et performance des substituts osseux pour remplacer les allogreffes et autogreffes, ITBM-RBM. Vol. 26, pp. 218-222 (2005).
- [32] G. Guillemin, J. L. Patat, J. Fournie, M. Chetail, The Use of Coral as a bone graft substitute, *Journal of Biomedical Materials Research*. Vol. 21, pp. 557-567 (1987).
- [33] G. Guillemin, A. Meunier, P. Dallant, P. Cristel, J. C. Pouliquen, L. Sedel, Comparison of caral resorption and bone apposition with tow natural Corals of diffrent porosities, *Journal of Biomedical Materials Research*. Vol. 23, pp. 765-779 (1989).
- [34] J. L. Irigary, H. Oudadesse, G. Blondiaux, D. Collangettes, Kinetics of The Diffusion of some elements evaluated by neutron activation in a coral implanted in vivo, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. Vol. 169, pp. 339-346 (1993).
- [35] H. Oudadesse, A. CDerrien, A. Lucas-Girot, S. Martin, G. Cathelineau, T. Sauvage, G. Blondiaux, In Vivo Mineral Composition Evolution of a Synthetic CaCO₃ Aragonite Used as Biomaterial for Osseous Substitution, *Instrumentation Science and Technology*. Vol. 32, pp. 545-554 (2004).
- [36] L. L. Hench, *Biomaterials, a forecast for the future*, *Biomaterials* (19), 1419

- (1998).
- [37] L. L. Hench, J. Wilson, Biocompatibility of Silicates for medical use, Ciba Found. Symp., 231 (1986).
- [38] N. Passuti, G. Daculsi, Presse Méd., Vol. 18, pp. 28-31 (1989).
- [39] R. Coujard, J. Poirier, J. Rocardot, Précis d'histologie humaine, Paris, pp. 210-230 (1980).
- [40] D. W. Fawcett, A Text book of histology, 11th edition, Philadelphia, pp. 199-216 (1986).
- [41] A. Spence, Basic medical anatomy, Benjamin / Cummings, (1990).
- [42] W. F. De Jong, Rec. Trav. Chim., Vol. 45, pp. 445-448 (1926).
- [43] D. Mc Connell, "Apatite- Its Crystal Chemistry, Mineralogy, Utilization, and Geologic and Biologic Occurrences", Edition: Springer Verlag, Vienna-Heidelberg-New York (1973).
- [44] A. S. Posner, Physiol. Rev. 49(4), pp. 760-792 (1969).
- [45] F. C. M. Driessens, Bull. Soc. Chim. Belg., Vol. 89, pp. 663-689 (1980).
- [46] H. Aoki, " Science and medical applications of hydroxyapatite", Edition: Takayama Press System Centre , Tokyo (1991).
- [47] R. Z. Le Geros & J. P. Le Geros, " Dense hydroxyapatite". In An introduction to bioceramics Edition: L. L. Hench & J. Wilson, World Scientific (1993).
- [48] J. Elliot, "Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates", Edition: Elsevier (1994).
- [49] K. A. Hing, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, Vol. 362, pp. 2821–2850 (2004).
- [50] N. K. Aras, G. Yiimaz, S. Alkan, F. Korkusuz, J. Radioanal. Nucl. Chem., Vol. 239 (1), pp. 79-86 (1999).
- [51] A. C. DERRIEN, thèse de doctorat, université de Rennes 1, pp. 1-213 (2004).
- [52] SCHMITZ J.P., HOLLIGER J.O., The critical size defect as an experimental model for craniomandibulofacial nonunions, Clin. Orthop. Rel. Res. (205), 299 (1986).
- [53] HOLLIGER J.O., KLEINSCHMIDT J.C., The critical size defect as an experimental model to test bone repair materials, J. Craniofac. Surg. (1), 60 (1990).
- [54] J. R. Van Wazer, 'Phosphorus and its compounds', Newyork, ed. Inter sciences, vol. 1 pp. 530 (1958).
- [55] B. Wopenka, J. D. Pasteris, Aminerological perspective on the apatite in bone, Materials Science and Engineering: C.25 (2) 131(2005).
- [56] D. McConnel, Apatite. Its Crystal Chemistry, Mineralogy, Utilisation and Biologic occurrences, springer-Verlag (1973).
- [57] M. I. Kay, R. A. Young, A. S. Posner, Crystal Structure of Hydroxyapatite, Nature.

Vol. 204, pp. 1050-1052 (1964).

- [58] G. Montel, G. Bonel, J. C. Tromb, J. C. Heugheboert, C. Ray, Progrès dans le domaine de la chimie de composés phosphorés solides à Structure d'apatite. Application à la biologie et au Traitement des minerais Pure et Appl. Chem. Vol. (52), pp. 973-987 (1980).
- [59] I. Gutowska, Z. Machoy, B. Machalinski, The role of bivalent metals in hydroxyapatite Structures as revealed by molecular modeling with the hyperchem software, Journal of Biomedical Materials Research Part A, (75A) 788-793 (2005).
- [60] J. Black, Ceramics and Composites, Orthopedic Biomaterials in Research and Practice, Newyork, Ny: Churchill Livingstone Inc., pp. 191-211 (1988).
- [61] M. Jarcho, Calcium phosphate ceramics as hard tissue. Prosthetics, Clin. Orthop, pp. 259-78 (1981).
- [62] S. Joschek, B. Nies, R. Kortz, A. Gopferich, Chemical and Physico-chemical characterization of porous Hydroxyapatite Ceramics Made of Natural Bone, Biomaterials. Vol. 21. pp. 1645-1658 (2000).
- [63] A. Abadou, D. B. Assolant, Sintering Hydroxyapatite with different additives, In Forth EuroCeramics (Biomaterials), Vol.8, ed. A. Ravoglioli. pp. 185-190 (1995).
- [64] Y. Chen, X. Miao, Thermal and Chemical stability of fluorohydroxyapatite Ceramics with different urine Contents, Biomaterials, 8 Avril (2004).
- [65] T. Nonami and F. Wakai, Evaluation of crack propagation in Hydroxyapatite by Double-torsion method in air, Water and Toluene, journal of ceramic society of Japan. Vol. 103(6) , pp.648-652 (1995).
- [66] X. Yin, M. J. Stott, α - and β - Tricalcium phosphate: A Density functional study. Physical review B 68, 205205 (2003).
- [67] X. Yin, L. Calderin, M. J. Stott, M. Sayer, Biomaterials 23, 4155 (2002).
- [68] S. Budaveri, The Merch Index. 11TH Edition. Merk and CO., Rahway Nj. 1692 Calcium oxide. (1989).
- [69] R. S. Bouynton, Chemistry and Technology of Lime and Limestone, 1. (1966).
- [70] Y. G. Shi and G. L. Missing, J. Am. Ceram. Soc., pp 67-109 (1984).
- [71] H. M. Kim, T. Himeno, T. Kokubo, T. Nakamura, Biomaterials. Vol. 26, pp. 4366-4373 (2005).
- [72] M. Neo, T. Nakamura, C. Ohtsuki, T. Kokubo, T. Yamamuro, J. Biomed. Mater.

- Res. Vol. 27, pp. 999-1006 (1993).
- [73] J. Niwa, Bone Fracture. Vol. 5, pp. 124-128 (1983).
- [74] M. M. Monteiro, N. C. C. da Rocha, A. M. Rossi, G. de A. Soares, J. Biomed. Mater. Res. Vol. 65A, pp. 299–305 (2003).
- [75] J. Weng, Q. Liu, J.G.C. Wolke, X. Zhang, K. Groot, Biomaterials. Vol. 18, pp.1027-1035 (1997).
- [76] H. R. Ramay, M. Zhang., Preparation of porous Hydroxyapatite scaffolds By Combination of the gel-casting and polymer sponge methods, Biomaterials. Vol. 24, pp. 3293-3302 (2003).
- [77] E. Wintermantel, S. W. Ha, Medizintechnik mit biocompatiblen werkstoffen und verfahren, springer, Heidelberg, (2002).
- [78] D. F. Williams, Medical and dental Materials, Vol. 14, VHC, Weinheim, (1992).
- [79] T. Ito, T. Sato, virtual environment for Collaborative design on hard tissue implant, Proceedings 14th European Simulation Symposium, A. Verbraeck, W. Krug, EDs.(C)SCS Europe BVBA, (2002).
- [80] D. Tadic, M. Epple, Mechanically Stable implants of Synthetic bone mineral by cold isostatic pressing, Biomaterials, Vol. 24, pp. 4565-4571 (2003).
- [81] G. A. Niznick, DDS, MSD, Achieving Osseo integration in soft bone: the search for improved results, Oral health, August (2000).
- [82] A. Harabi, E. Harabi, *Mater. Sci. Eng.* Vol. C 51, pp. 206 (2015).
- [83] E. Harabi, A. Harabi, F.Z. Mezahi, S. Zouai, N. Karboua, S. Chehalatt, *Des. Wat. Treat.* Vol. 57, pp. 5297 (2016).
- [84] A. Harabi, E. Harabi, S. Chehalatt, S. Zouai, N. Karboua, L. Foughali, *Des. Wat. Treat.* Vol. 57, pp. 5303 (2016).
- [85] F. Mezahi, Thèse de Doctorat, Université de Constantine (Algérie), (2009).
- [86] S. Chahlate, Thèse de Magister, Université de Constantine (Algérie), (2005).
- [87] Chad Hale, K. C. Olson, Muextension. Missouri. Edu/xplor/,Beblished by Muextension university of Missouri. Columbia, G 2081, p 1-8 (2002).
- [88] T. Kakubo, H. Kuchitani, S. Sakka, T. Kitsugi, T. Yamamuro, Solutions able to reproduce in vivo surface – structure changes in bioactive glass-ceramic A-W, J. Biomed.Mater.Res. Vol. 24, pp. 721-734 (1990).

- [89] T. Kokubo, H. Kushitani, C. Ohsuki, S. Sakka, T. Yamamura, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* Vol. 3, pp. 79-83 (1992).
- [90] S. Chehlatt, A. Harabi, H. Oudadesse, E. Harabi, *Acta. Phys. Pol. A*, Vol. 127, pp. 925 (2015).
- [91] S. Zouai, A. Harabi, N. E. Karboua, E. Harabi, S. Chehlatt, S. E. Barama, S. Zaiou, F. Bouzerara, F. Guerfa, *Mater. Sci. Eng., C*, Vol. 61, pp. 553-563 (2016).
- [92] A. Harabi, B. Boudaira, F. Bouzerara, L. Foughali, F. Zenikheri, A. Guechi, B. Ghouil, *S. Condom, Acta. Phys. Pol., A*, Vol. 127, pp. 1164 (2015).
- [93] A. Guechi, A. Harabi, S. Condom, F. Zenikheri, B. Boudaira, F. Bouzerara and L. Foughali, *Desalin. Water Treat.*, Vol. 57, pp. 5246–5252 (2016).
- [94] F.Z. Mezahi, A. Harabi, S. Zouai, S. Achour, D. Bernache-Assollant, *Mater. Sci. Forum* 492–493, 241–248 (2005).
- [95] W. Que, K.A. Khor, J.L. Xu, L.G. Yu, *J. Eur. Ceram. Soc.* Vol. 28, pp. 3083–3090 (2008).
- [96] A. Harabi, S. Chehlatt, *J. Therm. Anal. Calorim.* Vol. 111, pp. 203–211 (2013).
- [97] S. Salman, O. Gunduz, S. Yilmaz, M.L. Ovecoglu, R.L. Snyder, S. Agathopoulos, F.N. Oktar, *Ceram. Int.* Vol. 35, pp. 2956–2971 (2009).
- [98] G. Goller, F.N. Oktar, S. Agathopoulos, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* Vol. 37, pp. 111–115 (2006).
- [99] A. Harabi, E. Harabi, Patent, 08 pages, INAPI N° 140271. Algeria, May 11th (2014).
- [100] A. Harabi, E. Harabi, Patent, 08 pages, INAPI N° 140272. Algeria, May 11th (2014).
- [101] V.V. Silva, F.S. Lameiras, R.Z. Domingues, *Compos. Sci. Technol.* Vol. 61, pp. 301–310 (2001).
- [102] F. Ren, E.D. Case, A. Morrison, M. Tafesse, M.J. Baumann, *Philos. Mag.* Vol. 89, pp. 1163–1182 (2009).
- [103] J.W. Choi, Y.M. Kong, H. E Kim, *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 81, pp. 17423–17448 (1998).
- [104] G. Goller, F.N. Oktar, *Mater. Lett.* Vol. 56, pp. 142–147 (2002).

- [105] J. Werner, B. Linner-Krcmar, W. Friess, P. Greil, *Biomaterials*. Vol. 23, pp. 4285–4294 (2002).
- [106] C. A. Jouenne, *Le Frittage*, Institut de Céramique Française, France, 57, (1968).
- [107] L. Boilet, M. Descamps, E. Rguiti, A. Tricoteaux, J. Lu, F. Petit, V. Lardot, F. Cambier, A. Leriche, *ceramics international*. Vol. 39, pp. 283-288 (2013).
- [108] A. Harabi, D. Belamri, N. Karboua, F.Z. Mezahi, *J. Therm. Anal. Calorim.* Vol. 104, pp. 283–289 (2011).
- [109] H.-W. Kim, Y.-J. Noh, Y. -H. Koh, H.-Ee Kim and H.-M. Kim, *Biomaterials*, Vol. 23 (20), pp. 4113-4121 (2002).
- [110] A. Harabi, F. Guerfa, E. Harabi, M. T. Benhassine, L. Foughali, S. Zaiou, *Materials Science and Engineering C*. Vol. 65, pp. 33–42 (2016).
- [111] C. P. A. T. Klein, *Biomaterials*. Vol. 11, pp. 509-511 (1990).

تحسين الخصائص الفيزيائية و النشاط الحيوي للهيدروكسيأباتيت الطبيعي

ملخص

إن الهدف الأساسي من هذا البحث هو دراسة الهيدروكسيأباتيت ذو الصيغة الكيميائية $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ والذي تم استخلائه من عظم البقر. هذا الأخير متوفر بكثرة، و بالتالي يعتبر مصدرا جيدا خاصة و أنه غير مكلف. فقد درس تأثير زمن السحق و درجة الحرارة و الإضافات في كثافة و صلادة و استقرار الهيدروكسيأباتيت، و كذا دراسة نشاطه الحيوي.

فقد إستعملت لهذا الغرض عدة تقنيات لدراسة الخصائص الكيميائية و الفيزيائية للعينات المحضرة أهمها جهاز المسح الإلكتروني (MEB) و مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR) و انعراج الأشعة السينية (DRX) و التحليل باستعمال انبعاث البلازما (ICP-OES).

أول ما قمنا به هو دراسة تأثير زمن السحق في حجم الجسيمات للهيدروكسيأباتيت الطبيعي. أيضا قمنا بدراسة تأثير درجة الحرارة في استقرار الهيدروكسيأباتيت الطبيعي، و قد لاحظنا أن هذا الأخير مستقر، حيث أنه عند مختلف درجات الحرارة كان الطور الوحيد الحاضر هو الهيدروكسيأباتيت. كما قمنا بدراسة تأثير إدخال بعض الإضافات و المتمثلة في P_2O_5 و B_2O_3 بنسبة 3% في الهيدروكسيأباتيت و ذلك عند درجتَي الحرارة $1050^\circ C$ و $1250^\circ C$. مع أن إدخال الإضافات عند $1050^\circ C$ لم يرفع من نسبة التلييد إلا أنه حسن من الخصائص الميكانيكية، خاصة عند إضافة الـ B_2O_3 ، حيث ارتفعت قيمة الصلادة المجهرية إلى 0.96 GPa مقارنة مع 0.61 GPa المحصل عليها بدون إضافات. أما بالنسبة لقيمة مقاومة الشد فقد ارتفعت من 6.7 MPa إلى 17 MPa. أما عند $1250^\circ C$ فقد كان تأثير الإضافات جليا، حيث قاربت نسبة التلييد 93 %، أما بالنسبة لقيمة مقاومة الشد فقد قفزت إلى 67 Mpa و ذلك في العينات التي تحتوي على 3% من B_2O_3 في حين بقيت قيمتها متدنية في حدود 13 Mpa بالنسبة للعينات الخالية من الإضافات. كما يجدر بنا الإشارة إلى أن إدخال هذه الإضافات أدى إلى التحول الطوري للهيدروكسيأباتيت إلى β -TCP، و تكون نسبة هذا الأخير أكبر عند درجة الحرارة $1250^\circ C$. أما عند غمس هذه العينات في سائل فسيولوجي (SBF) لأزمنة مختلفة فقد لاحظنا أنه عند درجة الحرارة $1050^\circ C$ ، فإن ظهور طبقة الأباتيت على سطح العينات كان بعد مرور 14 يوم و ذلك في العينات التي لا تحتوي على إضافة و تلك التي تحتوي على الـ P_2O_5 . أما بالنسبة للعينات التي تحتوي على الـ B_2O_3 فقد كان ظهور هذه الطبقة أسرع، حيث ظهرت بعد مرور 3 أيام فقط من الغمس. في حين أنه عند درجة الحرارة $1250^\circ C$ لم نلاحظ تشكل طبقة الأباتيت على سطح مختلف العينات و ذلك راجع إلى ارتفاع الكثافة النسبية لهذه الأخيرة.

Amélioration des propriétés mécaniques et biologiques de l'Hydroxyapatite naturel

Résumé

L'objectif principal de ce travail est d'étudier l'hydroxyapatite (HA: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) qui a été extrait d'os de bovins. Cette dernière disponible en abondance et, par conséquent, est une bonne source qui n'est pas particulièrement coûteuse. L'effet du temps de broyage, la température de frittage et l'addition de P_2O_5 et B_2O_3 sur la densité, la microdureté, la bioactivité et la compatibilité de l'Hydroxyapatite ont été étudiés.

Pour mieux caractériser les différents échantillons élaborés, plusieurs techniques ont été utilisées. Les plus importants sont: spectroscopie infrarouge (IR), microscopie électronique à balayage (MEB-EDS), l'analyse par diffraction des rayons X et la spectroscopie d'émission au plasma (ICP-OES).

Dans la première partie nous avons étudié l'effet de broyage sur la taille des particules de l'Hydroxyapatite naturel. De plus, nous avons étudié l'effet de la température de frittage sur la stabilité de l'Hydroxyapatite naturel. Nous avons trouvé que ce dernier est stable, de sorte que, à toutes les températures la seule phase présente était l'Hydroxyapatite. Aussi, ce dernier possède des propriétés mécaniques significatives. En outre, nous avons étudié l'effet de l'introduction de certains additifs en Hydroxyapatite, tel que P_2O_5 et B_2O_3 avec un pourcentage de 3% aux températures suivantes: 1050°C et 1250°C . Bien que l'introduction des additions à 1050°C n'a pas enlevé le pourcentage de frittage, mais il a amélioré les propriétés mécaniques, en particulier lorsque on ajoute le B_2O_3 , où la valeur de la microdureté a augmenté à 0,96 GPa, comparativement à 0,61 GPa obtenu sans additions. En ce qui concerne la valeur de la résistance à la traction a augmenté de 6,7 MPa à 17 MPa. tandis que à 1250°C , l'effet des additions était évident, où le pourcentage de frittage atteint 93%, et la valeur de la résistance à la traction a bondi à 67 MPa dans les échantillons contenant 3% de B_2O_3 par rapport à une valeur faible dans la gamme de 13 MPa pour les échantillons sans additions. ces additifs ont conduit à la transformation de l'Hydroxyapatite en β -TCP, en différents pourcentages, et ce dernier était plus grand à 1250°C . Lorsque l'immersion de ces échantillons dans le SBF pour différents moments on a remarqué que, lorsque la température est 1050°C , la couche d'apatite apparaisse sur la surface des échantillons qui ne contiennent pas des additions et celles qui contiennent le P_2O_5 était au bout de 14 jours. Mais pour les échantillons contenant le B_2O_3 l'apparition de la couche d'apatite était plus rapide, et qui apparaisse après seulement 3 jours d'émersion. Alors qu'à la température 1250°C , on ne remarque la couche d'apatite sur la surface des différents échantillons et cela est dû à la densité relative élevée.

Mots clefs: Hydroxyapatite, β -TCP, P_2O_5 , B_2O_3 , SBF, Bioactivité.

Improvement of mechanical properties and bioactivity of natural Hydroxyapatite

Abstract

The main objective of this research is to study the hydroxyapatite (HA: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) which was extracted from cortical bovine. This latter because of both its abundance and high purity may be considered as an exciting starting material for cheap bio-ceramics production. The effect of milling time, sintering temperature and P_2O_5 and B_2O_3 additions on density, microhardness, bioactivity and compatibility of Hydroxyapatite have been studied.

In order to accomplish the above objectives, many techniques have been used to study and characterize the chemical and physical properties of prepared samples. The most important of them are Scanning Electronic Microscope (SEM), Infra-Red (IR), X-ray Diffraction (XRD) and the Induced Coupled Plasma (ICP-OES).

In the first part the effect of milling time on the natural hydroxyapatite particles size has been studied. In addition, we studied the effect of sintering temperature on natural hydroxyapatite stability. and found that this latter is stable, so that at all temperatures the only phase present was Hydroxyapatite. Also, this latter has significant mechanical properties. In addition, we studied the effect of the introduction of certain additives in Hydroxyapatite as P_2O_5 and B_2O_3 with a percentage of 3% at the following temperatures: 1050 ° C and 1250 ° C.. Although the introduction of the additions at 1050 ° C has not removed the percentage of sintering, but improved mechanical properties, in particular when B_2O_3 is added, where the value of microhardness increased to 0.96 GPa compared to 0.61 GPa obtained without additions and the value of the tensile strength increased from 6.7 MPa to 17 MPa. At 1250 ° C, the effect of additions was evident where the sintering percentage reached 93%, and the value of the tensile strength has jumped to 67 MPa in the samples containing 3% of B_2O_3 compared to a low value in the range of 13 MPa for samples without additions. these additives led to the transformation of the hydroxyapatite in β -TCP, in different percentages. We can also observe that the β -TCP percentage was higher when the sintering temperature is 1250 ° C. After the immersion of the different samples in SBF for different times, it was found that when the temperature is 1050 ° C, for the samples without additions and those containing P_2O_5 the apatite layer appears on the surface of samples after 14 days. But for samples containing B_2O_3 the appearance of the apatite layer was quicker, and that appears after only 3 days of immersion. While at the temperature 1250 ° C, any apatite layer has been observed on the surface of the different samples and this is due to the high relative density.

Key words: Hydroxyapatite, β -TCP, P_2O_5 , B_2O_3 , SBF, Bioactivity.