

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
جامعة منتوري قسنطينة  
كلية العلوم  
قسم الفيزياء

رقم التسجيل .....  
السلسلة .....

## مذكرة

مقدمة لنيل شهادة  
الماجستير في الفيزياء  
تخصص: فيزياء المواد  
شعبة: الخزفيات

## العنوان

دراسة الخصائص الفيزيائية و النشاط الحيوي  
للهدروكسيأباتيت الطبيعي  
 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$

من طرف :  
حرايبي أسماء

## أمام لجنة المناقشة

جامعة منتوري	رئيسا	أستاذ	سليمان عاشور
جامعة منتوري	مقرر	أستاذ	عبد الحميد حرايبي
جامعة منتوري	ممتحنا	أستاذ	صلاح الدين برامة
جامعة منتوري	ممتحنا	أستاذ محاضر	زين الدين ويلى
جامعة منتوري	ممتحنا	أستاذ	حسين ميرازيق

تاريخ المناقشة ...../...../2009

## إهداء

بسم الله وبسم الرحمان، بسم الكريم المنان، بسم الذي خلق و أكرم الإنسان، بسم الذي أنعم علينا بالعلم والإيمان، أخلص نيّتي و أهدي عملي، إليك ربي، يا من بذكرك يطمئن قلبي.  
إلى من تسعد عيني برويتهما و تشتاق أذني لسماع صوتهما و يفرح قلبي بقربهما،  
إليك أمي، يا من رضاؤك سر توفيقني و حبك ومض إيماني.  
و إليك أبي، يا من ببرك اله الكون أوصاني.  
أسأل الله أن يرفع بهذا العمل مكانتكما في الدنيا و درجاتكما في الجنة.

إلى المميز و الغالي على قلبي.....الخال خير الدين  
الذي تعلمت منه الصبر و الكفاح

إلى أختي  
التي كانت سندي و مثلي الأعلى.....إلى الجميلة أحلام.  
إلى أعزاء قلبي: معاذ و صهيب و همام و بوعسرية.

إلى عائلتي الكبيرة..... من صغيرها إلى كبيرها  
خاصة الجدتين الغاليتين.

إلى أختي في الله سهام، التي كانت دوما حاضرة بنصائحها و إرشاداتها.  
إلى الصديقات: حدة و حياة و مريم و وداد،  
إلى أسماء و صفية و نجدة.

## شكر و عرفان

أنجز هذا البحث بمختبر الخزفيات بجامعة منتوري بقسنطينة، أين كان لي عظيم شرف الانضمام إليه لمدة سنتين. و بالتالي فإني أتقدم بالشكر الجزيل إلى الأستاذ سليمان عاشور - أستاذ بقسم الفيزياء كلية العلوم بجامعة منتوري - و الذي يتولى إدارة هذا المختبر، على توفيره لنا كل الإمكانيات المادية و الظروف الملائمة، كما أشكره على تفضله برئاسة لجنة المناقشة.

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

كما أتقدم بالشكر إلى الأستاذ صلاح الدين برامة و الأستاذ زين الدين ويلي و الأستاذ حسين ميرازيق، على موافقتهم المشاركة كأعضاء ممتحنين في لجنة المناقشة.

كما أتقدم بشكر خاص إلى الأستاذ نور الدين بوعواجة - أستاذ بجامعة سطيف- و الأستاذ فوزيل سحنون - أستاذ بجامعة مسيلة- و الأستاذ وليد بغريش - أستاذ بجامعة قسنطينة - على مساعدتهم المهمة. كما أشكر الأستاذ لزهرة فوغالي و الأستاذ عبد الكريم قشي و الأستاذ فرحات بوزرارة على مساعدتهم القيمة.

أتقدم أيضا بخالص الشكر للأستاذتين: ف.ز. مزاهي و ع. مسيف على نصائجهما و توجيهاتهما المفيدة. كم أتقدم بالشكر إلى كل الزميلات و الزملاء: ف. قرفة، ف. زنيخري، خ. صحراوي، س. قيطوني، ن. صبتي، ق. سعاد، ب. بودايرة، ط. بزي.

# الفهرس

8	..... مدخل عام
	<b>الفصل الأول: عموميات حول الخزفيات</b>
10	..... 1.I. تعريف الخزفيات
10	..... 2.I. طبيعة الخزفيات
10	..... 1.2.I. الطبيعة الكيميائية
11	..... 2.2.I. البنية البلورية
11	..... 3.2.I. البنية المجهرية
12	..... 3.I. خصائص الخزفيات
12	..... 1.3.I. خصائص الروابط الكيميائية
12	..... أ – الرابطة الأيونية
13	..... ب – الرابطة التكافؤية
13	..... 2.3.I. خصائص الناقلية الكهربائية و الحرارية
13	..... 3.3.I. خصائص حرارية
13	..... 4.3.I. الخصائص الميكانيكية
14	..... 5.3.I. الخصائص الكهربائية
14	..... 6.3.I. الخصائص الضوئية
14	..... 4.I. أنواع المواد الخزفية
14	..... 1.4.I. الخزفيات البنيوية
14	..... 2.4.I. الخزفيات الوظيفية
14	..... 5.I. تهيئة و تشكيل المواد الخزفية
15	..... 1.5.I. تهيئة المسحوق
15	..... 2.5.I. التشكيل
16	..... 3.5.I. التلييد
16	..... 4.5.I. التحسين و الإتقان
17	..... 6.I. دراسة نظرية حول حركية التلييد
17	..... 1.6.I. مفهوم التلييد
19	..... 2.6.I. مراحل التلييد
20	..... 3.6.I. القوى المحركة لعملية التلييد
20	..... أ – الطاقة السطحية
21	..... ب – القوة المحركة الناتجة عن التوازن بين الطورين صلب-غازي
22	..... ج – القوة المحركة الناتجة عن عيوب البنية البلورية

23	..... 4.6.I آليات التليبد
23	..... أ- التليبد في الحالة الصلبة
26	..... ب - التليبد بوجود الطور السائل
26	..... 5.6.I تنشيط التليبد

### الفصل الثاني: المواد الحيوية

29	..... 1.II تعريف عام للمواد الحيوية
29	..... 2.II بعض المواد الحيوية الصناعية
29	..... 1.2.II الخزفيات ( phosphocalcique )
30	..... 2.2.II كربونات الكالسيوم الطبيعية ( المرجان ) أو الصناعية
30	..... 3.2.II الزجاجيات الحيوية
31	..... 3.II خصائص و تصنيف المواد الحيوية
31	..... 1.3.II الموافقة الحيوية
31	..... 2.3.II تصنيف المواد الحيوية
33	..... 3.3.II تحسين المواد الحيوية لاستعمالها كبدائل عظمية
33	..... أ- وصف النسيج العظمي
34	..... ب-الخصائص الميكانيكية
35	..... 4.II تعريف الهيدروكسيأباتيت
36	..... 5.II بنية الهيدروكسيأباتيت
37	..... 6.II خصائص الهيدروكسيأباتيت
38	..... 7.II أهم الأطوار الناتجة عن عدم استقرار بنية الهيدروكسيأباتيت
38	..... 1.7.II ثلاثي كلسيوم الفوسفات
40	..... 2.7.II أكسيد الكالسيوم
41	..... 8.II الاستعمالات الطبية للهيدروكسيأباتيت

### الفصل الثالث: الطرق التجريبية و الأجهزة المستعملة

47	..... 1.III المادة الأولية
50	..... 2.III الإضافات
50	..... 1.2.III أكسيد البور ( $B_2O_3$ )
50	..... 2.2.III أكسيد الفوسفور ( $P_2O_5$ )
50	..... 3.III الطرق التجريبية المتبعة
50	..... 1.3.III تحضير العينات
53	..... 2.3.III تحضير ال SBF
54	..... 4.III طرق التحليل و القياس
54	..... 1.4.III التحليل باستعمال الأشعة السينية

55	..... 2.4.III التحليل باستعمال الأشعة ما تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR)
56	..... 3.4.III الإختبار بواسطة حمض اللبن
56	..... 4.4.III الإختبار بواسطة SBF
56	..... 5.4.III حساب الكتلة الحجمية
56	..... 6.4.III حساب نسبة التلييد
57	..... 7.4.III قياس مقاومة الشد
57	..... 8.4.III قياس الصلادة المجهرية
58	..... 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
58	..... 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 حمراء
59	..... 8.5.III جهاز قياس أبعاد الجسيمات

#### الفصل الرابع: النتائج التجريبية و مناقشتها

61	..... 1.IV دراسة تأثير زمن السحق في الهيدروكسيأباتيت
68	..... 2.IV دراسة تأثير الضغط المطبق في كثافة الهيدروكسيأباتيت
70	..... 3.IV دراسة تأثير درجة الحرارة في تلييد الهيدروكسيأباتيت
70	..... 1.3.IV تأثير درجة حرارة التلييد في الكثافة النسبية
71	..... 2.3.IV تأثير درجة حرارة التلييد في استقرار الهيدروكسيأباتيت
74	..... 3.3.IV تأثير درجة حرارة التلييد في الخصائص الميكانيكية
74	..... أ- الصلادة المجهرية
77	..... ب-مقاومة الشد
78	..... 4.IV دراسة تأثير الزمن في تلييد الهيدروكسيأباتيت
82	..... 5.IV دراسة تأثير الإضافات في تلييد الهيدروكسيأباتيت
82	..... 1.5.IV تأثير إضافة $P_2O_5$
82	..... أ- تأثير إضافة $P_2O_5$ في كثافة العينات

85	..... ب - تأثير إضافة $P_2O_5$ في الصلادة المجهرية .....
88	..... ج - تأثير إضافة $P_2O_5$ في مقاومة الشد .....
90	..... 2.5.IV تأثير إضافة $B_2O_3$ .....
90	..... أ- تأثير إضافة $B_2O_3$ في كثافة العينات .....
93	..... ب - تأثير إضافة $B_2O_3$ في الصلادة المجهرية .....
96	..... ج - تأثير إضافة $B_2O_3$ في مقاومة الشد .....
99	..... 6.IV دراسة تشكل الأباتيت على سطح الهيدروكسيأباتيت .....
100	..... 7.IV دراسة نسبة فقدان في الكتلة مع حمض اللبن للهيدروكسيأباتيت .....
101	..... 1.7.IV تأثير درجة حرارة التلييد في نسبة فقدان في الكتلة.....
101	..... 2.7.IV تأثير الإضافات في نسبة فقدان في الكتلة.....
103	..... خلاصة عامة .....
104	..... المراجع.....

## مدخل عام

يعتبر الهيكل العظمي الجزء الأساسي في جسم الإنسان، حيث يمكن أن تحدث له تشققات أو انكسارات و في كثير من الأحيان تؤدي إلى فقدان جزء مهم منه، و ذلك نتيجة بعض الأمراض أو الحوادث، قد تؤدي هذه الأخيرة إلى تعطيل وظيفة أو أكثر من وظائف الجسم. ولهذا فقد عرفت السنوات الأخيرة تطورا كبيرا في مجال المواد الحيوية، حيث حققت نتائج مهمة تخص تصميم و تطوير مواد حيوية جديدة، يجب أن تكون هذه الأخيرة قادرة على تشكيل روابط مع النسيج العظمي. و تعتبر الخزفيات الحيوية من المواد الحيوية الجيدة، حيث أنها تمتاز في معظمها بأنها مواد فعالة حيويًا و ذلك لأنها تلقى قبولا جيدا داخل النظام البيولوجي للكائن الحي فهي لا تسبب أي تسمم أو التهاب.

ويعتبر الهيدروكسيأباتيت ذي الصيغة الكيميائية  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  من بين المواد المهمة و التي تستعمل بكثرة، و ذلك لامتلاكها لخصائص شبيهة بتلك الخاصة بالعظم، ولكن يبقى أكبر مشكل تعاني منه هذه المادة هي سوء خصائصها الميكانيكية. يمكن أن يكون مصدر الهيدروكسيأباتيت طبيعي أو صناعي، 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 على دراسة عامة للخزفيات، كما اشتمل على دراسة مفصلة نوعا ما عن التليبد ذلك لما له من تأثير في خصائص العينات المدروسة.
- الفصل الثاني: تناول هذا الفصل مفاهيم عامة حول المواد الحيوية و دراسة أهم خصائصها و تصنيفها، أما في جزئه الثاني فقد تناول 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

## عموميات حول الخزفيات

### مدخل

يشتمل هذا الفصل على تعريف الخزفيات و أهم خصائصها و بنيتها و طبيعتها و كذا طرق تحضيرها و تشكيلها. كما أعطيت عناية خاصة بدراسة ظاهرة التليد من خلال دراسة القوى المحركة لها و الآليات المتحكمة فيها مع التركيز أيضا على بعض العوامل المحفزة لهذه الظاهرة.

## 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 صلدة [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 الكربيدات 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].

### 1.2.1. 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 / و تكافؤية [5].

## 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 <sub>4</sub> C ) .	- تركيب أشباه المعادن .
- نتريد الألمنيوم ( NaI ) .	- تركيب شبه معدن و معدن .
- تركيب أكاسيد مثل السبينال: MgO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- تركيب شبه معدن و مجموعة معادن .
- فليور أباتيت Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F .	- تركيب مجموعة أشباه المعادن و معدن .
- مركب السيليكات 4SiO <sub>2</sub> .Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .K <sub>2</sub> 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 بنى 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 توضع 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 عموماً 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 للحدود الحبيبية ( 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.

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  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $UO_2$ ..... هي روابط أيونية، حيث تتخلى الكاتيونات المعدنية على إلكتروناتها لأنيونات الأوكسجين مما يؤدي الى عدم توفر الكترونات 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  $2000^{\circ}\text{C}$ ، 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 الخزفيات [4].

الجدول 3.I درجة انصهار بعض الخزفيات.

المركب	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$	$\text{TiO}_2$	$\text{SiO}_2$
درجة الانصهار ( $^{\circ}\text{C}$ )	2030	2800	2600	1840	1710

### 4.3.I. الخصائص الميكانيكية

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

### 5.3.I. الخصائص الكهربائية

نتيجة للطبيعة المزدوجة للروابط ( أيونية – تساهمية ) فإن جميع الكترولونات التكافؤ للعناصر المكونة للمركب تكون مقيدة و عليه فإن الخزفيات بصفة عامة تعتبر نواقل رديئة للكهرباء ( عوازل كهربائية ). لكن رغم ذلك، توجد مجموعة من الخزفيات 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 للخزفيات، فمثلا أكسيد الألمنيوم أحادي البلورة و عديم اللون يتلون بالأحمر بوجود نسبة ضئيلة جدا من أكسيد الكروم ( $Cr_2O_3$ ).

### 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 سافا 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 لأيونات و فائقة الناقلة و أنصاف النواقل و ( الفيرو – بيزو ) الكهربائية و المغناطيسية و الضوئية و الفيزيو – كيمائية [1].

### 5.I. تهيئة و تشكيل المواد الخزفية

يجب معرفة أهم الخصائص التي تميز المواد الخزفية لنتمكن من تهيئتها و تشكيلها. قد نجدها صلدة غير قابلة للتشكيل أو هشة سريعة الانكسار أو حرارية لا تتصهر 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]:

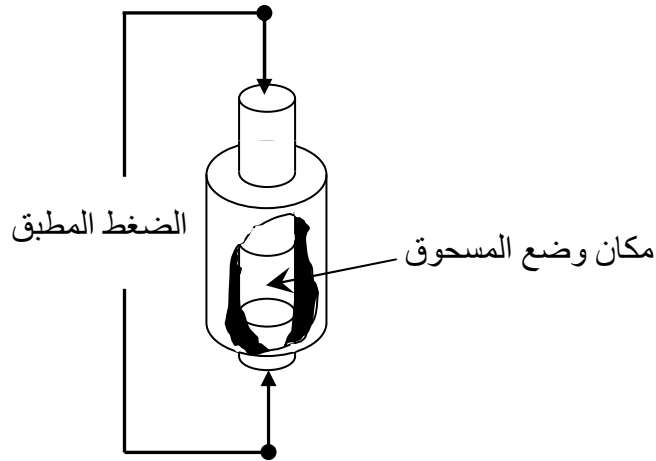
- التحضير الجاف: الكلسنة و الانحلال الحراري و السحق الميكانيكي.
  - التحضير الرطب: الترسيب انطلاقا من محلول و ذوبان أملاح و طريقة Sol\_Gel.
- و نبين فيما يلي أهم مراحل تحضير الخزفيات بصفة عامة:

### 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 معيننا 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 مناسبيا يسمح بتشكيله ( الشكل 1). 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 الأفراس 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. توجد تقنيات مختلفة للتلييد نذكر أهمها فيما يلي:

**أ – التلييد الطبيعي:** تعتبر هذه التقنية الأكثر استعمالا، إذ تتمثل في تسخين عادي للقطع الخزفية المشكلة عند درجات حرارة مرتفعة نسبيا [3].

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

**ج – التلييد التفاعلي:** تساهم التفاعلات الكيميائية داخل القطعة الخزفية في تحسين التلييد [3].

### 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. دراسة نظرية حول حركية التلبيد

### 1.6.I. مفهوم التلبيد

يعتبر التلبيد 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 للتلبيد :

#### تعريف 1

التلبيد 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

"التلبيد 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

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:

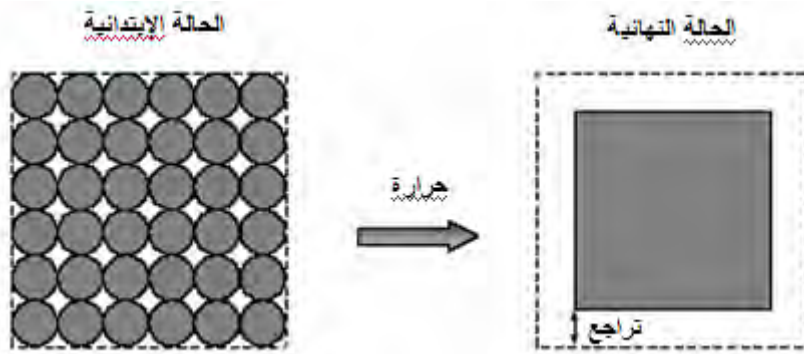
$\gamma_{sv}$ : توتر (إجهاد) السطح صلب/غاز.

$\gamma_{ss}$ : 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).



**الشكل 2.I** نظام مكون من أقراص مرتبة في شبكة

مربعة قبل و بعد التلييد.

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 )

[13،12].

## 2.6.I. 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 )

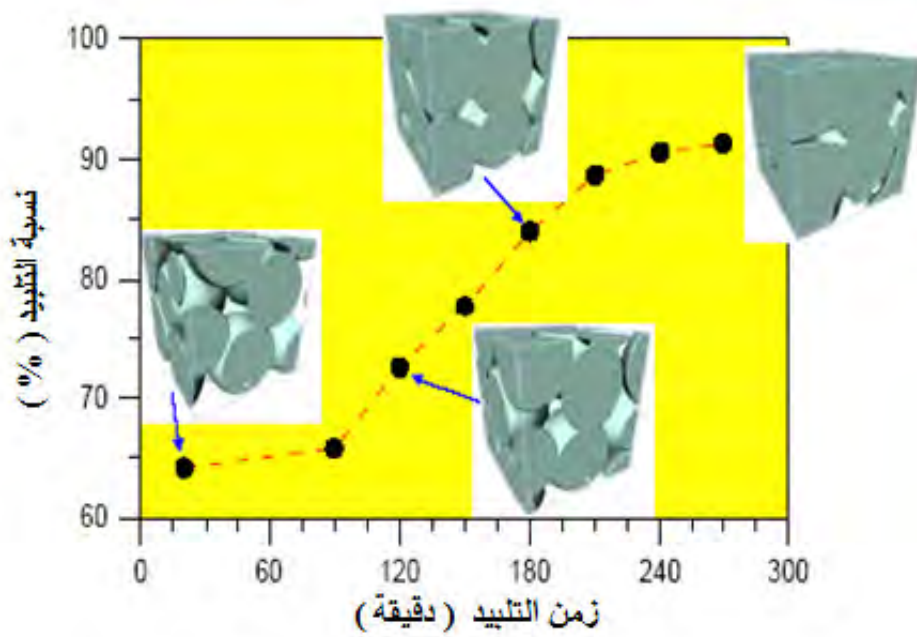
تصف تحول العينة ( تجمع لحبيبات مكدسة، بمعامل تكديس منخفض ) إلى مادة تظهر بعض التماسك الميكانيكي. هناك تشكيل الأعناق بين الحبيبات، بمعنى تكون الحدود الحبيبية الأولية، و هذا ما يفسر بداية التماسك أو التحمل (tenue) الميكانيكي. الكثافة النسبية للعينة (معامل التكدس) و حجم الحبيبات ترتفع قليلا.

### المرحلة الثانية ( التكتيف 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 متماسة (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 ابتداءا من كثافة نسبية من رتبة 94% ، عندها الشبكة (interconnecté) للمسامات تنقسم كليا إلى مسامات منعزلة الواحدة عن الأخرى. التكتيف يبطأ في حين نمو الحبيبات يصبح مهما.



الشكل 3.I مختلف مراحل التبليد.

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

### 3.6.I القوى المحركة لعملية التبليد

هي كل القوى التي تؤدي إلى الإنقاص من مساحة السطح الحر، و هذا التناقص يمكن أن يظهر بسبب تقلص الفراغات مما يعطي تكتيفا أكبر للمادة. كما أن هذه القوى تجعل النظام أو الجملة في حالة توازن ترموديناميكي أكثر استقرارا، و فيما يلي سنتطرق إلى القوى الأكثر أهمية في التبليد [16،17،18]:

#### أ- الطاقة السطحية

تتعلق هذه الطاقة بالطاقة السطحية النوعية المعطاة وفق العبارة التالية:

$$\gamma = d\omega / dA$$

حيث:  $\omega$  الطاقة السطحية الكلية

A السطح الكلي

و بالتالي فإن الطاقة السطحية تعرف بالعلاقة:

$$d\omega = \gamma dA$$

حيث:  $dA$  هو التغير في السطح.

تختلف الطاقة السطحية للمادة باختلاف شكلها، فإذا كانت المادة على شكل مسحوق تكون طاقتها السطحية معتبرة مقارنة مع طاقتها إذا كانت على شكل بلورة وحيدة، هذا التدرج في الطاقة السطحية يخلق قوة محرّكة تساهم في عملية التليد و بالتالي تكثيف المادة [19].  
و تتخلص الجملة من طاقتها السطحية خلال هذه العملية عن طريق التحام الحبيبات و نموها على حساب بعضها البعض، مما يعني التطور نحو حالة تكثيف أكبر.

ب- القوة المحركة الناتجة عن التوازن بين الطورين صلب-غازي

إن أي جسم ذو فراغات يحتوي على طور صلب و طور غازي، يفصل بينهما سطح يختلف ضغط البخار بين طرفيه حسب درجة و اتجاه انحنائه.  
فإذا كان السطح الفاصل صلب-غاز مستويا فإن ضغط البخار يكون ثابتا، أما في حالة السطوح المنحنية فإن ضغط البخار يتغير بدلالة نصف قطر انحناء السطح و يأخذ القيمة التي تعطى بعلاقة طومسن:

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

علما أن:

$$P_1 = P_0 + \Delta P$$

$R_1$  و  $R_2$ : نصفي قطري الانحناء.

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \Omega m \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_1}\right) / RT$$

تبين هذه العلاقة أن الضغط في المناطق المحدبة أكبر منه في المناطق المقعرة، فإذا كان هذا الفرق في الضغط معتبرا فذلك يؤدي إلى انتقال المادة من المناطق المحدبة نحو المناطق المقعرة.  
و نفس العبارة تبقى صالحة إذا كان الوسط الذي يغمر الطور الصلب عبارة عن سائل ( طور مذاب ).

### ج- القوة المحركة الناتجة عن عيوب البنية البلورية

إن ظاهرة انتشار الذرات و التي يقابلها في الاتجاه المعاكس انتشار الفجوات هي من أهم الظواهر التي تتحكم في التلييد، كما أن انتشار الفجوات لا يمكنه أن يتم إلا في وجود تدرج في تركيزها [20]. و تحتوي المادة في حالة التوازن على تركيز معين من الفجوات و الذي يعطى بالعلاقة التالية:

$$C_0 = \frac{n}{N} \cong \exp\left(-\frac{E_f}{KT}\right)$$

حيث:

**N**: عدد الأماكن في الشبكة البلورية.

**n**: عدد الفجوات.

**E<sub>f</sub>**: الطاقة اللازمة لتكوين فجوة.

**T**: درجة الحرارة بالكلفن.

**K**: ثابت بولتزمان.

تكون هذه العبارة صالحة في حالة حجم عنصري بعيدا عن السطح الفاصل للجسم الصلب، أما إذا كان الحجم العنصري قريبا من السطح الفاصل فهناك إما زيادة في المادة أو في الفجوات، و بالتالي فإن تركيز الفجوات سيختلف عن التركيز في حالة التوازن. و يرمز لهذا الفرق في التركيز بالرمز  $\Delta C$  و يعطى بالعلاقة التالية:

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

حيث:

**$\Omega_m$** : الحجم المولي.

**$\gamma$** : التوتر السطحي.

**R<sub>1</sub>** و **R<sub>2</sub>** نصف قطر الانحناء

تكون في هذه العبارة إشارة نصف قطر الانحناء موجبة إذا كان السطح محدبا و تكون سالبة إذا ما كان السطح مقعرا. و منه فإنه يكون هناك نقص في تركيز الفجوات في حالة السطوح المحدبة

و العكس في حالة السطوح المقعرة. و عند ارتفاع درجة الحرارة ، يؤدي هذا الفرق في تركيز الفجوات بين السطوح المحدبة و المقعرة إلى هجرتها من المناطق الأكثر تركيزا إلى المناطق الأقل تركيزا.

#### 4.6.I. آليات التلييد

من الواضح أنه حتى يحدث التكتيف لابد أن يحصل نقل للمادة، مما يؤدي و بصفة نهائية إلى نزع الفراغات.

يوجد نوعان من التلييد: التلييد في الحالة الصلبة و التلييد في الحالة السائلة. التلييد في الحالة السائلة هو طريقة لتحضير مادة انطلاقا من مساحيق لها على الأقل مكونين. يجب أن يكون واحد منها قابل للذوبان عند درجة حرارة التلييد، و بالتالي الحصول على طور سائل [22،21].  
يضمن تدفق هذا الطور (par capillarité) ، تكتيف المادة. في حالة التلييد في الحالة الصلبة، لا يحدث ذوبان أي من مكونات المسحوق الابتدائي خلال المعالجة الحرارية [24،23].

#### أ- التلييد في الحالة الصلبة

إن انتقال المادة خلال التلييد في الحالة الصلبة، مرتبط أساسا بانحناءات الأسطح التي تولد إجهادات داخل الحبيبات. نعبر عن هذه الإجهادات بواسطة قانون لابلاس. في الحالة العامة لطورين 1 و 2 موصولين بسطح منحنى، يوجد بين الطرف الأول و الطرف الآخر لهذا الأخير فرق في الضغط:

$$\Delta P = P_1 - P_\infty = \gamma_{sv} \left( \frac{1}{r'} + \frac{1}{r''} \right)$$

في هذه العبارة:

$r'$  و  $r''$ : أنصاف أقطار الانحناءات الأساسية للوصلة في نقطة معطاة.

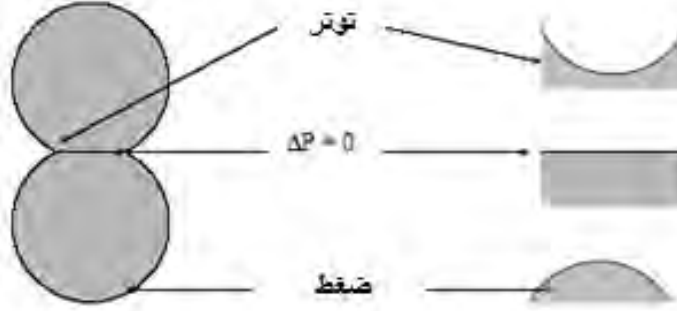
$\gamma$ : توتر السطح لهذه الوصلة.

في حالة الطور الأول يمثل حبيبة و الطور الثاني بخار في حالة توازن مع هذا الأخير. إن الفرق في الضغط الذي تخضع له المادة تحت سطح منحنى مقارنة بتلك التي تخضع لها تحت سطح مستوي، معرفة بما يلي:

$$\Delta P = P_1 - P_\infty = \gamma_{sv} \left( \frac{1}{r'} + \frac{1}{r''} \right)$$

حيث:  $\gamma_{sv}$  هو التوتر السطحي الصلب/بخار.

يكون الفرق في الضغط موجبا إذا كانت مراكز الانحناءات في الطور الأول (  $r'$  و  $r''$  موجبين ).  
و كما توضحه الصورة، يمكن اعتبار المادة على أنها في حالة ( تقلص ) ( compression ) في أسفل سطح محدب. بينما يقال أنها في حالة ضغط في أسفل سطح محدب. أخيرا، مهما كانت آلية انتقال المادة، ستوجه هذه الأخيرة بإشارة أنصاف أقطار الانحناءات.



#### الشكل 4.I التدرج في الإجهادات الناتجة عن التغير في الانحناءات.

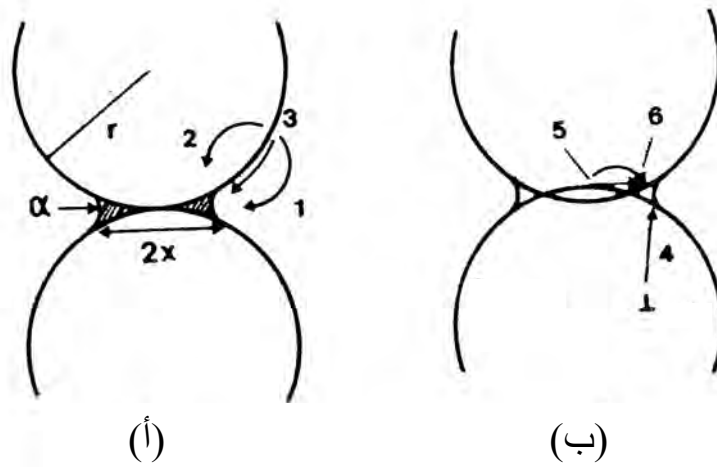
و لذلك فإن الانتقالات للمادة تتجه إلى التقارب نحو أسطح العنق ( جسر الوصل بين الحبيبات )، التي تكون تحت الشد (en tension)، إما من طرف الحدود الحبيبية، أو من طرف أسطح الحبيبات.

يمكن أن نجد عدة مسالك للانتشار [13]:

- انطلاقا من أسطح الحبيبات، يمكن أن تنتشر المادة عبر الطريق الغازي، أي أننا نتكلم عن طريقة: تبخر- تكثيف (1) أو عن الانتشار الغازي، تبعا للمرحلة الحدية. يمكن أن تمر المادة أيضا بالطبقة السطحية للعينة، أي أننا نتكلم عن الانتشار السطحي (2) أو انتشار السطح. أخيرا يمكن للمادة أن تنتقل داخل الحبيبات و نعني الانتشار الحجمي (3).



- انطلاقا من مراكز الحدود الحبيبية، المادة يمكن أن تنتقل عبر الحدود الحبيبية و هذا ما يوافق الانتشار في الحدود الحبيبية (5) أو الانتشار من نوع Coble. المادة يمكن أن تنتقل أيضا داخل الحبيبات، و هذا ما يوافق الانتشار الحجمي (6) أو انتشار Nabarro-herring.
- أخيرا، تحت تأثير ضغط خارجي، أو من أجل مواد لا بلورية، توجد آلية أخرى و هي السيلان اللزج.



الشكل 5.I آليات الانتشار انطلاقا من سطح الحبيبة (أ) و انطلاقا من الحد الحبيبي (ب).

هذه الآليات لن يكون لها نفس النتيجة على تطور البنية المجهرية للعينات. يمكن الحصول على نتيجتين مختلفتين تبعاً لطبيعة المادة. عندما يكون مصدر المادة من سطح الحبيبات، العينة تتماسك (تشكل الحدود الحبيبية)، دون تغيير الأبعاد (مركز الحبيبات لا يتحرك)، نتكلم إذا عن آلية عدم التكتيف. الحبيبات التي كانت متلامسة في البداية تبقى كذلك. في حين أنه، إذا كان مصدر المادة من مركز الحدود الحبيبية، ترابط العينة يستلزم تقارب المراكز شيئاً فشيئاً. و بالتالي فإنه يحدث في نفس الوقت تماسك و انسحاب [13].

## ب – التلييد بوجود الطور السائل

إنّ التخفيض من الطاقة اللازمة لإحداث أعلى تكثيف ممكن للمادة هو الهدف الأساسي من التلييد بوجود الطور السائل. فبعض المواد الحرارية تكون درجة حرارة تلييدها عالية جدا و هذا يحتاج إلى طاقة كبيرة، و للتخفيض من هذه الطاقة نضيف لها مواد أخرى تشكل طوراً أو عدة أطوار سائلة عند درجة حرارة أقل من درجة حرارة التلييد. إن وجود الطور السائل يسهل عملية تكثيف المادة، و تعتمد فعالية هذا التكتيف على [ 25,4]:

- وجود كمية كافية من الطور السائل.
- الانتشار الجيد للطور السائل بين الحدود الحبيبية.
- انحلالية الطور الصلب في الطور السائل.

إن آلية التكتيف في هذه الحالة ناتجة عن القوة الضاغطة التي يولدها الطور السائل عند توزعه على الحدود الحبيبية [25]. فالطور السائل عند إحاطته بالحبيبة يجعلها تكتسب طاقة كافية لتتحرك بسهولة مما يدفعها إلى البحث عن حالة الاستقرار.

نميز عدة آليات يساهم من خلالها الطور السائل في عملية التلييد، نذكر منها ما يلي [26]:

بوجود الطور السائل تتم إعادة ترتيب الذرات مما يؤدي إلى تعبئة أكبر.

يساهم الطور السائل في عملية التكتيف للمادة، نتيجة التشوهات اللدنة و انزلاق الحبيبات نتيجة ضغط هذا الطور السائل على سطوح الحبيبات.

في وجود الطور السائل يمكن للحبيبات الصغيرة الانتقال عبره إلى مناطق التقعر للحبيبات الكبيرة و ذلك لإحداث النمو الحبيبي و بالتالي تكثيف أكبر للمادة.

إن التلييد بوجود طور سائل رغم إيجابياته الاقتصادية من حيث تكثيف المادة و الخفض من درجة حرارة تلييدها، إلا أنه يؤثر سلباً في الخصائص الميكانيكية للمادة مما يحد من استعمالها الحرارية خاصة عند درجات الحرارة العالية.

## 5.6.I. تنشيط التلييد

و نقصد بتنشيط التلييد تسريع و زيادة تكثيف المادة الملبدة، و ذلك إما بخفض مدته عند درجة

حرارة ثابتة، أو بخفض درجة حرارته نفسها، و يمكن تحقيق ذلك بطرق عديدة من أهمها [27]:

- 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.

# الفصل الثاني المواد الحيوية

## مدخل

تتاول هذا الفصل مفاهيم عامة حول المواد الحيوية ودراسة أهم خصائصها وتصنيفها. كما عرف النسيج العظمي و مختلف خصائصه. أما في الجزء الثاني منه، فتم التركيز على دراسة مادة الهيدروكسيأباتيت، موضوع هذه الدراسة، حيث تم التطرق و بشكل أكثر شمولية إلى بنيتها وخصائصها واستعمالاتها.

## 1.II. 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 الجمعية 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 " [28].

العظام البديلة يجب أن يتقبلها نظام الجسم، كما يجب أن تكون قادرة على خلق روابط داخلية قوية مع النسيج العظمي المحيط. في مناطق الهيكل العظمي التي تكون تحت ضغط ( حمولة)، يجب أن تمتلك هذه البدائل خصائص ميكانيكية و حيوية مثالية، لكي تسمح لها بلعب دور الهيكل العظمي. أخيرا في حالة فقدان مهم في العظام، يجب على المواد الحيوية أن تعزز النمو العظمي [29]. لذا تتجه البحوث الحالية نحو ابتكار بدائل عظمية يتقبلها نظام الجسم و تظهر خصائص ميكانيكية و حيوية قريبة جدا من تلك التي يظهرها العظم.

## 2.II. بعض المواد الحيوية الصناعية

### 1.2.II. 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  $\alpha$  أو  $\beta$  و النسبة  $Ca/P=1,5$ ، أو الخزفيات ثنائية الطور ( BCP )، تشتمل على HA و TCP- $\beta$  ) [30،31].

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 حيويا ( biorésorbable )، بمعنى أنها تزول تدريجيا بواسطة الآليات الكيميائية و الخلوية التي تحفزها المسامية الميكرونية.

أخيرا، هذه المواد الحيوية لا تسبب أي تفاعلات التهاب و لا تسبب أي تسمم [32].

## II.2.2. 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 ( madréporaire ) من نوع Porite [33]. 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 أساسا من بلورات كربونات الكالسيوم ذات طور ( Argonite ) [34]. خلال الدراسة البيولوجية، التدرج الحيوي للمرجان يبين من خلال (Vasculation) سريعة للعينة المزروعة، متبوعة بطور إعادة امتصاص لهذه الأخيرة إلى النسيج العظمي [33،34]. مع ذلك حركة إعادة الامتصاص ترتبط بموقع الزرع و بنوع المرجان المستعمل [35،36]. كما أن كربونات الكالسيوم الصناعية لها نفس البنية البلورية للمرجان الطبيعي.

## II.3.2. 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 لكليهما بنية لا بلورية: سلسلة ( تسلسل ) لرباعيات الأسطح للسيليسيوم و لأكاسيد أخرى.

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

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

يمكن تصنيف هذه المواد إلى مجموعتين [37]:

- 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  
مكربن.

تعزز هذه المرحلة ظهور روابط بين المصفوفة العظمية و الزرع ( البديل ) [38].  
و مع ذلك فإن خصائصها الميكانيكية و ضعف إعادة الامتصاص تحد من مجال استعمالها.

## 3.II. خصائص و تصنيف المواد الحيوية

### 1.3.II. 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 " [39].

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، الآنية أو المؤجلة،  
العكوسة أو النهائية " [40].  
ولذلك، دراسة الموافقة الحيوية لمادة ما يتطلب الفهم العام لآليات التفاعل بين المادة و الوسط البيولوجي  
المحيط.

### 2.3.II. تصنيف المواد الحيوية

إن استعمال المواد كبدائل 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  
كلياً: نلاحظ دوماً أن هناك استجابة من قبل الأنسجة الحية [41].  
و بالاعتماد على مختلف الاستجابات الملاحظة، اقترح Larry Hench تصنيف للبدائل العظمية إلى  
أربع مجموعات كما يلي [42]:

#### أ- المواد الحيوية الخاملة ( Inertes )

تتمثل استجابة الأنسجة لزرع خامل أو غير نشط بيولوجياً، 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 [43].

#### 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 المصممة، وهذا ما يمنع استعمالها في المناطق التي تكون تحت الضغط ( الخاضعة لإجهادات ميكانيكية كبيرة ) [44].

#### ج- المواد الحيوية المذابة: ( Résorbables )

تعتبر المواد الحيوية المذابة حل بديل للمشاكل التي نتعرض 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 أبيض، 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 [45].

#### 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 [29].

و فيما يلي، جدول يعطي أمثلة عن بعض المواد الحيوية في كل مجموعة [46]:



## الجدول 1.II أمثلة عن مختلف المواد الحيوية.

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

### 3.3.II. تحسين المواد الحيوية لاستعمالها كبدايل عظمية

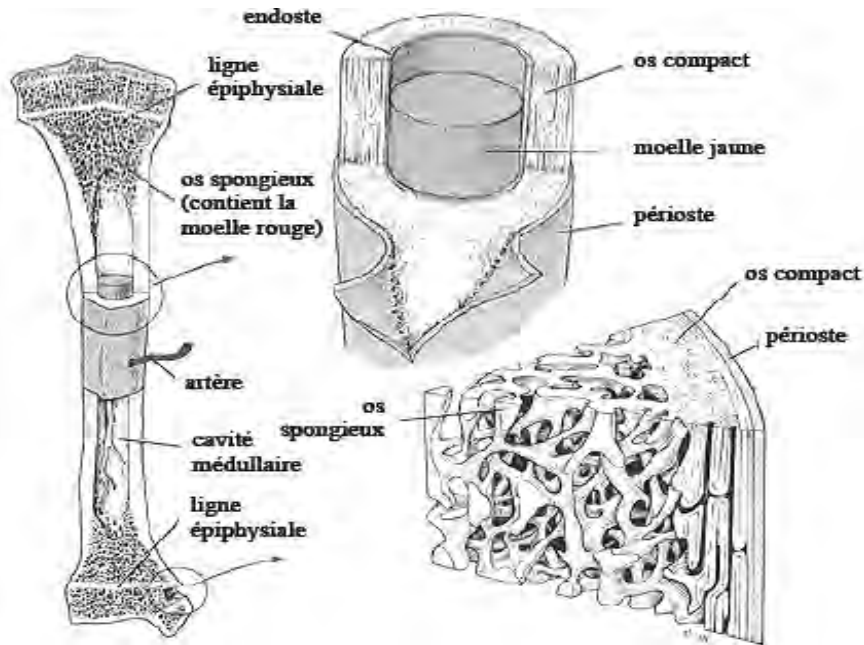
البديل العظمي المثالي هو مادة حيوية لها خصائص قريبة من تلك التي يملكها العظم، يجب أن تكون مضمونة و فعالة و متوفرة في آن واحد. من الضروري إذا معرفة البنية و الخصائص الفيزيو- كيميائية و الميكانيكية و المورفولوجية للنسيج العظمي، و ذلك من أجل معرفة البديل الأكثر ملاءمة.

#### أ- 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 [47].

العظام تتجدد باستمرار، و تتميز نوعين منها: العظم الإسفنجي و العظم اللحائي ( الشكل 1.II ) [47،48]. 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 المكرين السيئ التبلور. نجد أيضا في هذه الأخيرة بعض العناصر مثل: المغنزيوم و الصوديوم و البوتاسيوم أو الكلور. كما نجد آثارا لمواد أخرى: ( الحديد، الفلور، الزنك،....) [47].



الشكل 1.II: بنية العظم [49].

### ب- 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 [42]. 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 [42].

المادة	E (GPa)	H <sub>V</sub> (GPa)	K <sub>IC</sub> (MPa.m-1/2)	σ <sub>C</sub> (MPa)	σ <sub>f</sub> (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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	410 – 380	23	6 – 5		595
PSZ	210 - 195	13	15		1000

حيث:

E: معامل يونغ، H<sub>V</sub>: صلادة فيكارس (Vickers)، K<sub>IC</sub>: معامل التشقق، σ<sub>C</sub>: مقاومة الضغط،

σ<sub>f</sub>: مقاومة الشد.

PSZ: أكسيد الزيركون المستقر جزئياً.

## 4.II. تعريف الهيدروكسيأباتيت

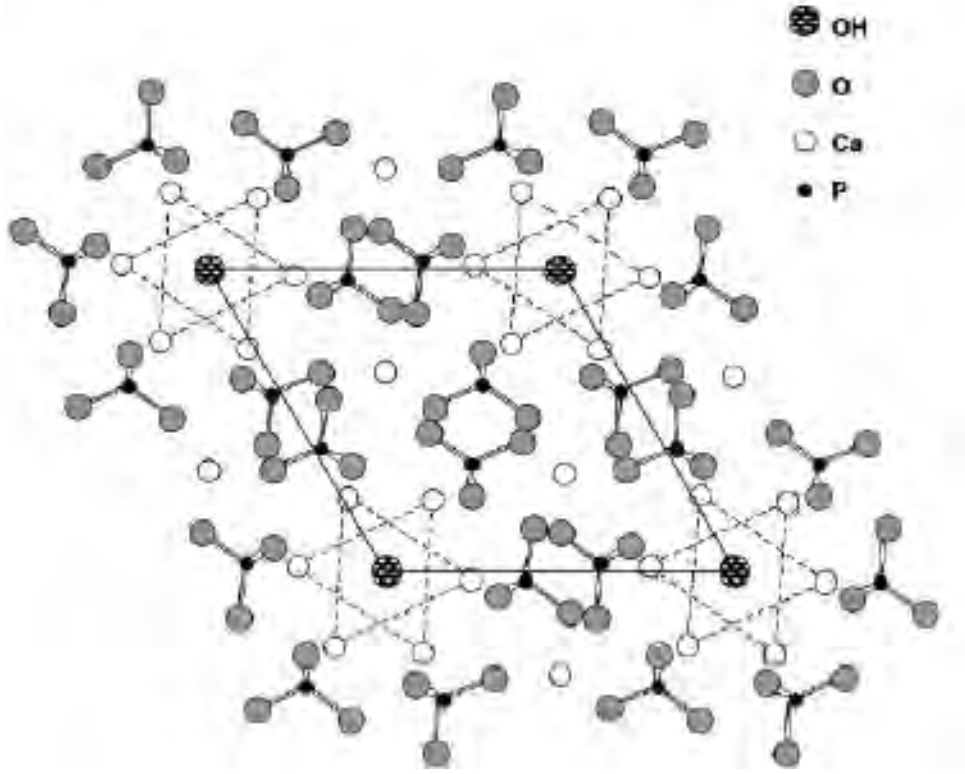
لقد اعتقد معظم الكيميائيين معرفتهم للبنية المعدنية للعظم و الأسنان و هذا بوجود فوسفات الكالسيوم و ذلك حسب ما لاحظته Scheele في العظم سنة 1971، لتثبت فيما بعد دراسات انعراج الأشعة السينية في القرن 19 أن التركيبة الرئيسية هي الهيدروكسيأباتيت [50]. إن كلمة أباتيت مشتقة من الكلمة الإغريقية " apatao " أي " أنا fallacieux " و ذلك للإيحاء إلى مظهرها الشبيه بالأحجار الكريمة [51].

الهيدروكسيأباتيت هو شكل طبيعي لأباتيت الكالسيوم ذو الصيغة Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)، و التي تكتب غالباً على الشكل Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> لتوضيح أن خلية البنية البلورية تحوي جزيئتين. فالهيدروكسيأباتيت هو إذا العضو الهيدروكسيلي لمجموعة الأباتيت. يمكن أن يعوض الأيون OH<sup>-</sup> 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 لبنى بيولوجية موجودة أصلا عند درجات حرارة مرتفعة، مثل المرجان أو العظم. تهدم هذه المعالجة الحرارية العناصر العضوية [52].  
يكون مسحوق الهيدروكسيأباتيت النقي أبيضاً، أما الموجود في الطبيعة فيمكن أن يكون بنياً أو أصفر أو أخضر [51].

## 5.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  $c=6,881 \text{ \AA}$  [54،53].  
يوجد نوعان من الأنفاق ( tunnels ) العمودية على المستوى (001). الأولى ممرضة على المحاور الثلاثية للبنية و هي مشغولة ب 4 أيونات  $\text{Ca}^{2+}$  ( و التي نرسم لها ب Ca1 ) و قطرها حوالي  $2\text{ \AA}$ . النوع الثاني من الأنفاق يتمركز على محاور التناظر السداسية الموازية للمحور. و يكون قطرها محصور بين 3 و  $3,5 \text{ \AA}$  و هي مشغولة بأيوني  $\text{OH}^-$  ( في المراكز ) و ب 6 أيونات  $\text{Ca}^{2+}$  ( المسجلة Ca2 ) [54]. يوضح اسقاط البنية على المستوى ( 001 ) التناظر السداسي لهذه الأنفاق الشكل 2.II.



الشكل 2.II: إسقاط بنية الهيدروكسيأباتيت على المستوى (001) [54].

تكمّن أهمية هذه الأنفاق خاصة في السلوك الفيزيوي - كيميائي للهيدروكسيأباتيت و ذلك لقدرته على تحفيز التبادلات الأيونية. في الحقيقة، تتمتع الأيونات  $\text{OH}^-$  بحركية كبيرة و بالتالي يمكنها أن تعوض بسهولة، بأيونات أحادية التكافؤ ( $\text{F}^-$  أو  $\text{Cl}^-$ )، أو بأيونات ثنائية التكافؤ ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). هناك أيضا تعويضات ممكنة في مواقع  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\text{Zn}^{2+}$ ،  $\text{Na}^{2+}$ ،  $\text{Mg}^{2+}$ ، .....)، أيضا في المواقع  $\text{PO}_4^{3-}$  ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ،  $\text{CO}_3^{2-}$ ، .....). [55].

## 6.II. خصائص الهيدروكسيأباتيت

إن الصيغة الكيميائية للعظم تختلف نوعا ما عن صيغة الهيدروكسيأباتيت و هذا لتواجد أيونات ثنائية التكافؤ أمثال  $\text{CO}_3^{2-}$  و  $\text{HPO}_4^{2-}$  مكان أيون ثلاثي التكافؤ  $\text{PO}_4^{3-}$ . مما ينتج عنه تغير في النسبة  $\text{Ca/P}$  حيث تتراوح ما بين 1,50 و 1,70 حسب الموقع و عمر العظم [56،57]. لكن يعتبر الهيدروكسيأباتيت من أقرب الصيغ الكيميائية لصيغة العظم ، مما يجعله من أفضل المواد المستعملة في عملية تعويض و تصليح العظام التالفة. و ذلك لما يتميز به من خصائص نذكر منها ما يلي [58]:

- منسجم حيويًا: حيث أننا لا نلاحظ أي تسمم أو التهاب في الوسط الموضوع فيه.
- نشط حيويًا: 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 نسبيًا.

## 7.II. أهم الأطوار الناتجة عن عدم استقرار بنية الهيدروكسيباتايت

إن للهيدروكسيباتايت أطوار تظهر بالمعالجة الحرارية خاصة منها عملية التليد الناتجة عموماً عن عدم توفر صيغته الكيميائية المثالية وهي أساساً مرتبطة بقيمة النسبة  $Ca/P$  التي تختلف باختلاف طبيعة المواد المستعملة في استخراج هذه المادة. ومن أهم الأطوار الناتجة نذكر على سبيل المثال أهمهما توقعاً وهما أكسيد الكالسيوم  $CaO$  وثلاثي كالسيوم الفوسفات  $Ca_3(PO_4)_2$  [58]. فإذا كانت نسبة  $Ca/P$  أكبر من 1.67 يكون الطور الأكثر توقعاً في الظهور هو  $CaO$ ، الذي يتسبب في عدم تناسق داخل العينة بسبب القوة الناتجة عن تزايد حجم  $Ca(OH)_2$  [59]. 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) [59]. وفيما يلي نعرف بالطورين السابقين أكسيد الكالسيوم  $CaO$  وثلاثي كالسيوم الفوسفات  $Ca_3(PO_4)_2$  بشكل أوسع.

### 1.7.II. ثلاثي كالسيوم الفوسفات

من أهم الأطوار التي يمكن للهيدروكسيباتايت أن يتحلل إليها نظراً لفقده لمجالات درجات الحرارة التي يكون فيها مستقرًا خاصة منها درجات الحرارة الأكبر من  $1200^\circ C$  أو بزيادة إضافات هي ثلاثي كالسيوم الفوسفات (Tri Calcium Phosphate) ذو اللون الأبيض والصيغة الكيميائية  $Ca_3(PO_4)_2$ . حيث يعتبر هذا الطور من الأطوار الدخيلة غير المرغوب فيها نظراً 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  $\alpha$  من ناحية الذوبان والانحلال يكون أسرع منه إذا ما قارناه بالطور ذو البنية  $\beta$  والذي بدوره يكون أسرع من الهيدروكسيباتايت  $\alpha-TCP > \beta-TCP > HA$  [60]. 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 يبطل عملية تطور التصدع داخل نفس

المركب [61]. وفي ما يلي نقدم الطورين الممكنين لثلاثي كلسيوم الفوسفات ( $\beta$ -TCP،  $\alpha$ -TCP) لنتوقف عند خصائصها سواء كانت ايجابية أو سلبية للهيدروكسيابتايت.

### أ- $\alpha$ -TCP

يبين الشكل 3.II خلية  $\alpha$ -TCP [62].

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

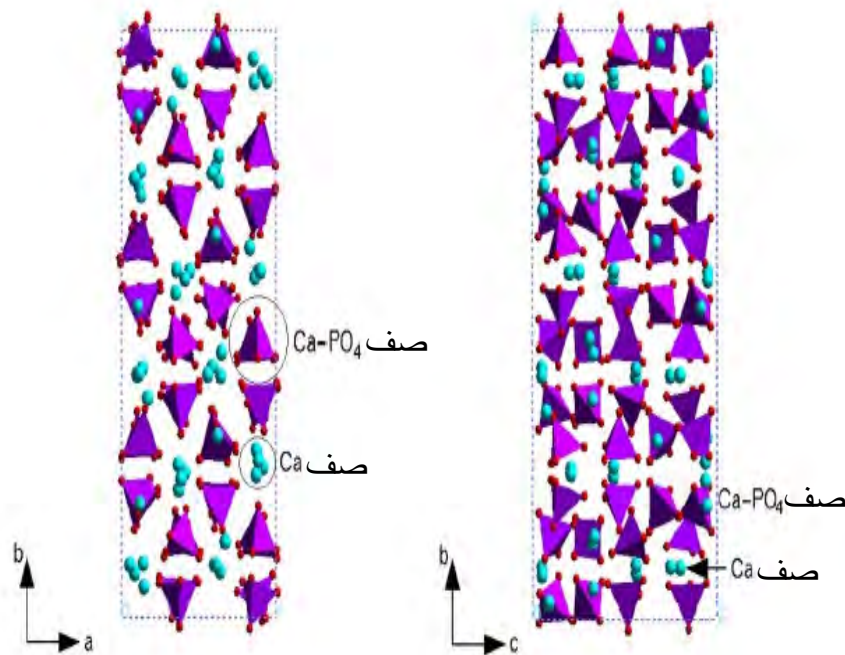
$$(a = 12.887\text{Å}, b = 27.280\text{Å}, c = 15.219\text{Å}, \beta = 126.20^\circ)$$

حيث هناك 24 وحدة ذات الصيغة  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  بمعنى 312 ذرة في خلية واحدة (اصطلاحية).

من الشكل 3.II يمكننا الجزم بأن الخلية تتكون من نوعين من الصفوف الأيونية باتجاه [001]،

إحداها متكونة من أيونات  $\text{Ca}^{+2}$  و الأخرى من الزوجين  $(\text{Ca}^{+2}, \text{PO}_4^{-3})$  [62]. يمكن لهذا الطور أن

يستقر تحت تأثير بعض الإضافات مثل: Si و Zn و Mg [63].



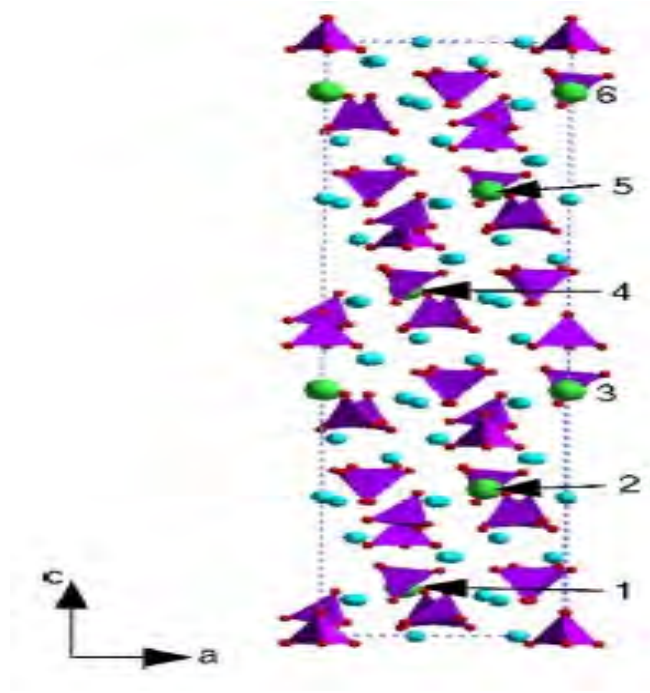
الشكل 3.II: مسقطان لوحدة خلية  $\alpha$ -TCP على المستويان (a, b) و (b, c).

### ب - $\beta$ -TCP

يبين الشكل II 4. خلية  $\beta$ -TCP [62].

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

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



الشكل 4.II : مسقط لوحدة خلية  $\beta$ -TCP على المستوي (a, c)  
ذرات الـ Ca في الخلية [62].

لهذا الطور ترتيب أحسن منه للذرات بالمقارنة مع الطور  $\alpha$ -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 [62].

## 2.7.II. أوكسيد الكالسيوم

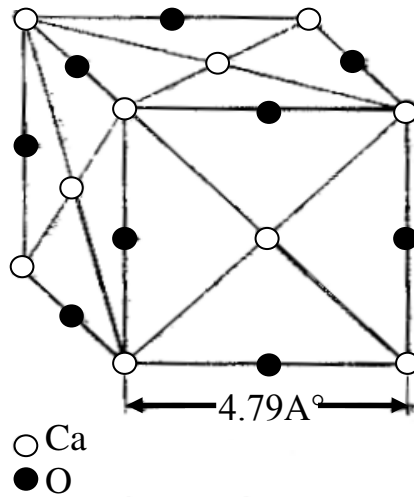
لهذا الطور صيغة كيميائية من الشكل CaO ذو لون أبيض أو رمادي له درجة حرارة ذوبان تقارب  $2572^\circ\text{C}$  ودرجة غليانه تقارب  $2850^\circ\text{C}$ ، يتفاعل مع الأكسجين والماء إذا ما تواجد في الهواء. يذوب في الماء مكونا هيدروكسيد الكالسيوم [64]. بلورة الكلس عبارة عن شكلين مكعبين ممرکزي الوجوه متداخلين الشكل 5.II أحدهما للكالسيوم و الأخرى للأوكسجين، بضم ذرة أكسجين إلي ذرة كالسيوم أو العكس نحصل على شبكة مكعبة بسيطة. 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  $1.38 \cdot 10^{-7} \text{ m}/^\circ\text{C}$  وهذا عند درجات الحرارة المحصورة ما بين  $0$  و  $1700^\circ\text{C}$  [65].



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 [66]:



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 [66].

## 8.II. الاستعمالات الطبية للهيدروكسيباتيت

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

### 1.8.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.

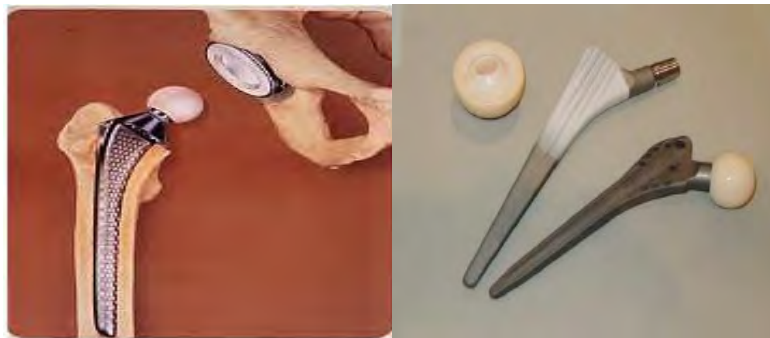
لكن هذه الخاصية تكون على حساب الخصائص الميكانيكية مما يتحدد علينا رفع هذا التحدي بتوفير الخاصيتين معا [67].



الشكل 6.II عظم اصطناعي مشابه للعظم الحقيقي الأصلي.

## 2.8.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 لتصلح العظام التالفة بالهيدروكسيباتيت وهذا بهدف تحسين الخصائص الميكانيكية للمادة المغروسة، نذكر على سبيل المثال، تغليف المفاصل الاصطناعية كما هو موضح في الشكل 7.II بهدف تسهيل عملية الالتصاق مع العظم ومنع تآكل المعدن المستعمل في الوسط الحي، كذلك تجنب تأثر الوسط الحي بما قد يسببه هذا المعدن من عوارض جانبية [68، 69].



الشكل 7.II مفاصل الورك الاصطناعية بمختلف أجزائها.

## 3.8.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 [70].



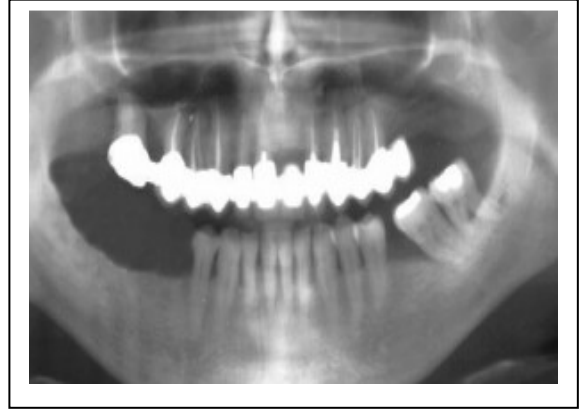
الشكل 8.II مختلف أنواع الهيدروكسيباتايت باختلاف كثافتها.

## 4.8.II. جذور الأسنان

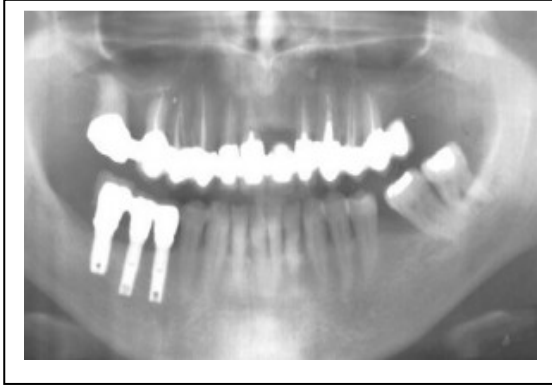
حسب ما نلاحظه في الشكل 9.II وكيفية اتصال جذر السن بالوسط الحي، يتم تغليف المادة المغروسة على مستوى البرغي المثبت بطبقة من المواد المختلفة كالهيدروكسيباتايت بهدف الحفاظ على شكلها ومنع تدهورها [71].



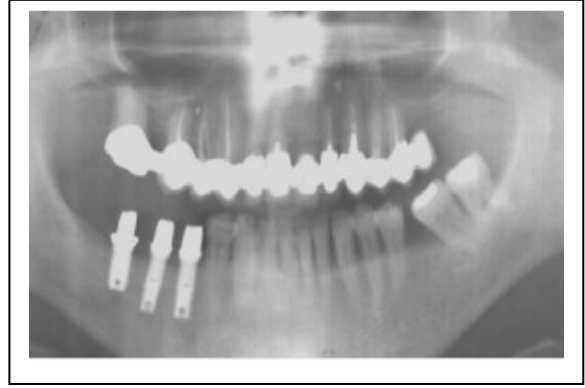
( أ )



( ب )



( ج )



( د )

(أ): نقص أسنان في الفك السفلي.

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

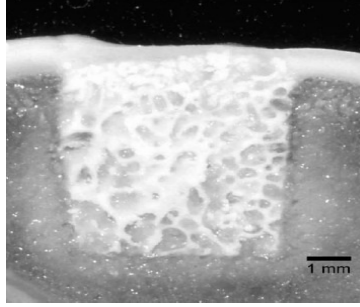
(ج): تثبيت القطعة الوسطية مع الزرع.

(د): وضع الجزء الأخير من السن.

الشكل 9.II كيفية زرع جذر سن.

## 5.8.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 [70، 72].



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

## الفصل الثالث

# الطرق التجريبية و الأجهزة المستعملة

### مدخل

تطرق هذا الفصل إلى المادة الأولية المستعملة، المتمثلة في الهيدروكسيأباتيت، و كذا الأساليب المختلفة لتحضير العينات. كما تم التركيز على تأثير الإضافات المختلفة في الخصائص الفيزيائية و النشاط الحيوي لهذه العينات.

و في الأخير تم جرد أهم الأجهزة المستعملة في هذه الدراسة.

### 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  $800^{\circ}\text{C}$  للتخلص من ثاني أكسيد الكربون  $\text{CO}_2$ .

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  $800^{\circ}\text{C}$  بواسطة الأشعة السينية عن طريق فلورة الأشعة السينية، حيث تم تحديد نسبة كل عنصر من العناصر الموجودة على حدا.

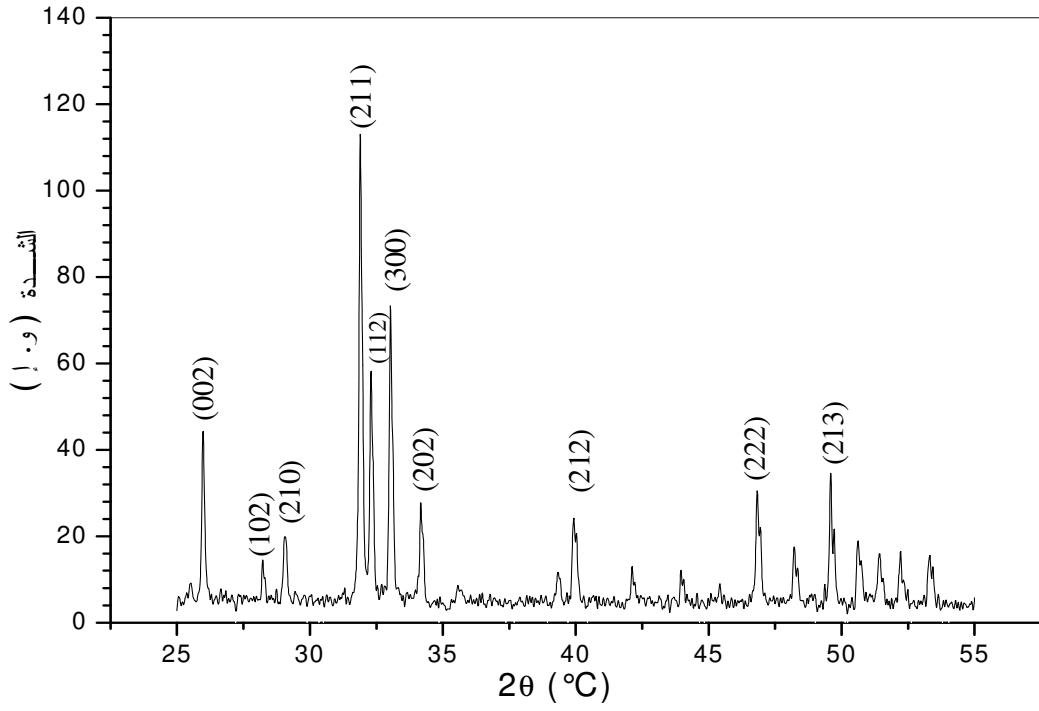
و النتائج المحصل عليها موجودة في الجدول الموالي و التي ترفق معها القيم النظرية [73]:

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

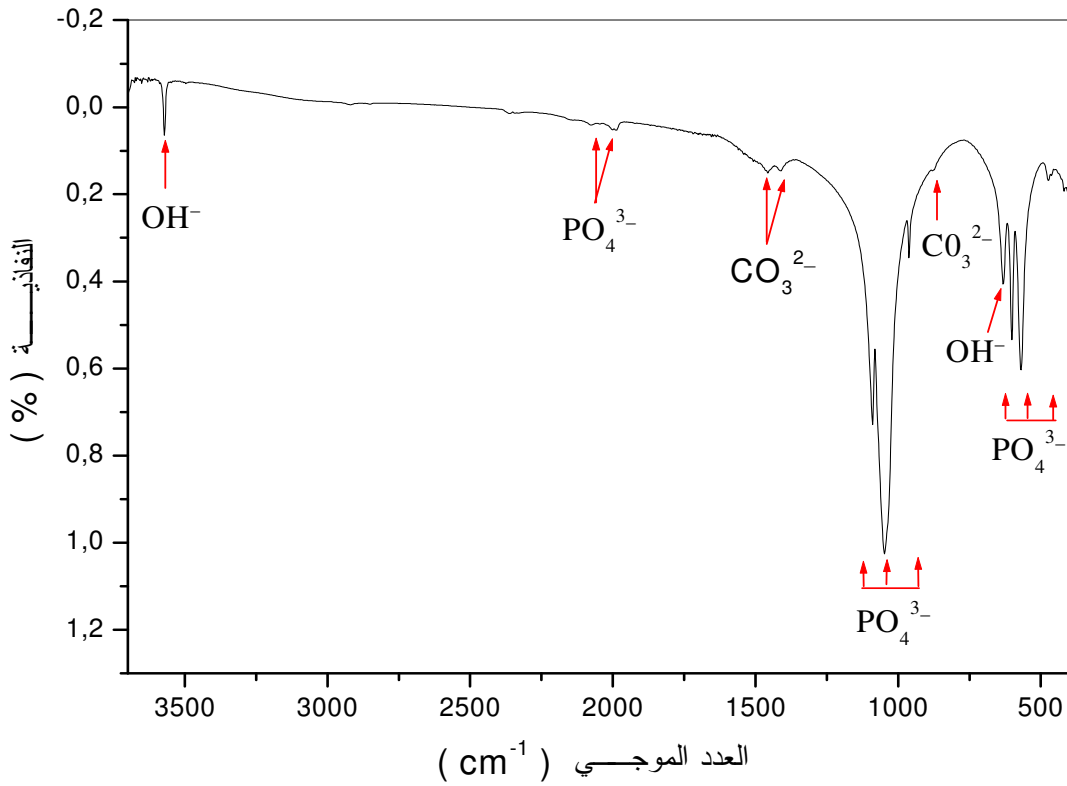
كلسنة عظم البقر عند  $800^{\circ}\text{C}$ .

العناصر المكونة	O	Na	Mg	Si	P	S	Ca	Sr
التركيز (%)	39.300	0.628	0.536	0.022	16.700	0.022	42.900	<<
التركيز النظري (%)	-	-	-	-	18.500	-	39.890	-

و لقد بينت نتائج حيود الأشعة السينية الموضحة في الشكل 1.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 2.III. هذا الأخير يبين وجود أشربة امتصاص تمتد بين 470 و  $3700\text{ cm}^{-1}$ ، و التي تقابل تردد بنية كل من:  $\text{OH}^-$  و  $\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{PO}_4^{3-}$  و  $\text{CO}_3^{2-}$  [74].



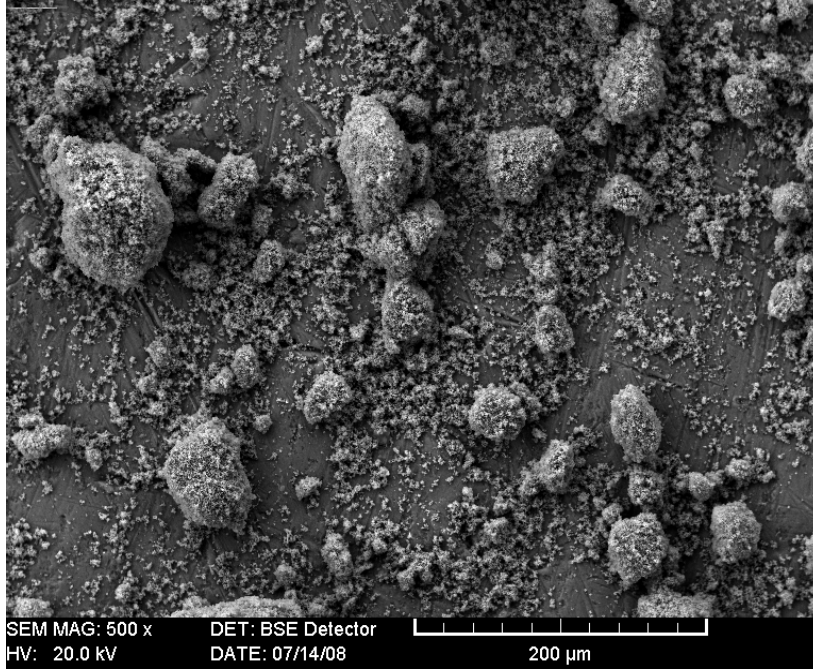
الشكل 1.III طيف انعراج الأشعة السينية للهيدروكسيأباتيت المعالجة عند 800°C لمدة 2 سا.



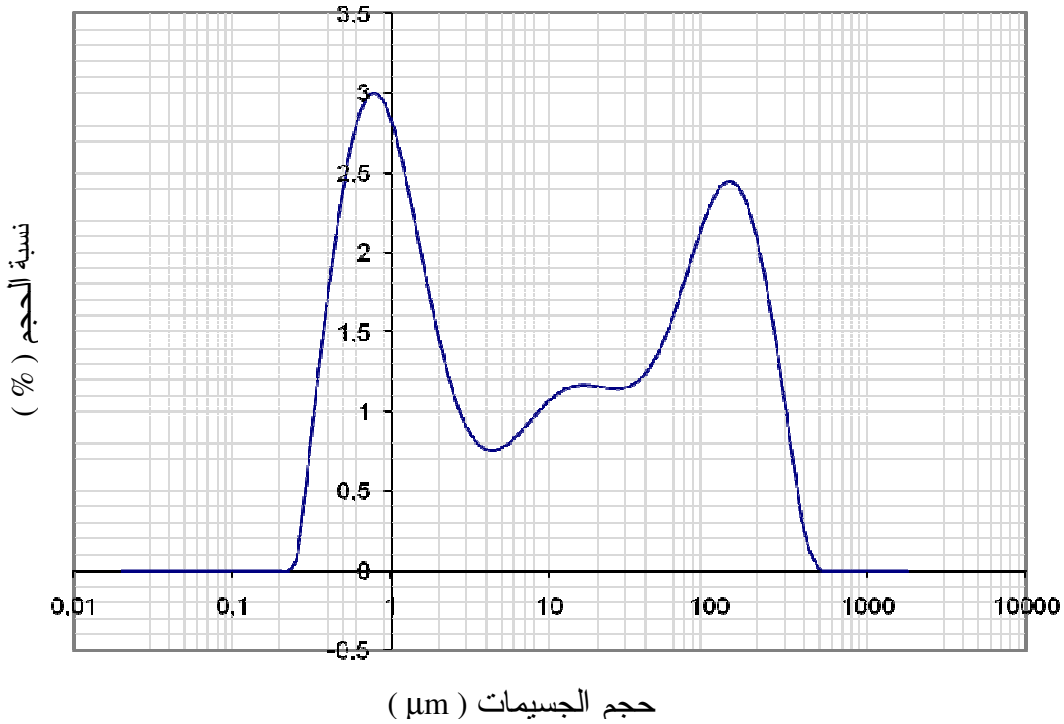
الشكل 2.III التحليل باستعمال الأشعة ما تحت الحمراء للهيدروكسيأباتيت المعالجة عند 800°C لمدة 2 سا.



الملاحظة بالمجهر الإلكتروني الماسح أعطت النتيجة المبينة على الشكل الموالي. كما قمنا بدراسة التوزيع الحجمي للجسيمات ( الشكل 3.III ).



الشكل 3.III صورة بالمجهر الإلكتروني الماسح لجسيمات مادة الهيدروكسيأباتيت المكلسن متوسط بعدها من مرتبة أجزاء من الميكرومتر.



الشكل 4.III التوزيع الحجمي لجسيمات مسحوق الهيدروكسيأباتيت 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 التي توافق النسب الحجمية 3 و 5% على الترتيب. و يعتبر هذا المسحوق هو المسحوق الابتدائي الذي تعتمد عليه كل التجارب.

### 2.III. الإضافات

#### 1.2.III. أكسيد البور ( $\text{B}_2\text{O}_3$ )

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  $557^\circ\text{C}$  [75].

#### 2.2.III. أكسيد الفوسفور ( $\text{P}_2\text{O}_5$ )

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  $580^\circ\text{C}$ ، كما يعد عنصر الفوسفور ( P ) بالإضافة إلى الكالسيوم ( Ca ) من أهم العناصر لنمو كل من النباتات و الحيوان على حد سواء، و بالتالي يعتبر رماد النباتات و كذلك العظام من أهم منابع هذا العنصر، كما يمكن أن يتواجد أكسيد الفوسفور بنسب ضئيلة في المواد الخزفية [76]. لقد أثبتت في دراسات سابقة أن لأكسيد الفوسفور أهمية كبيرة في زيادة التتوي 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:

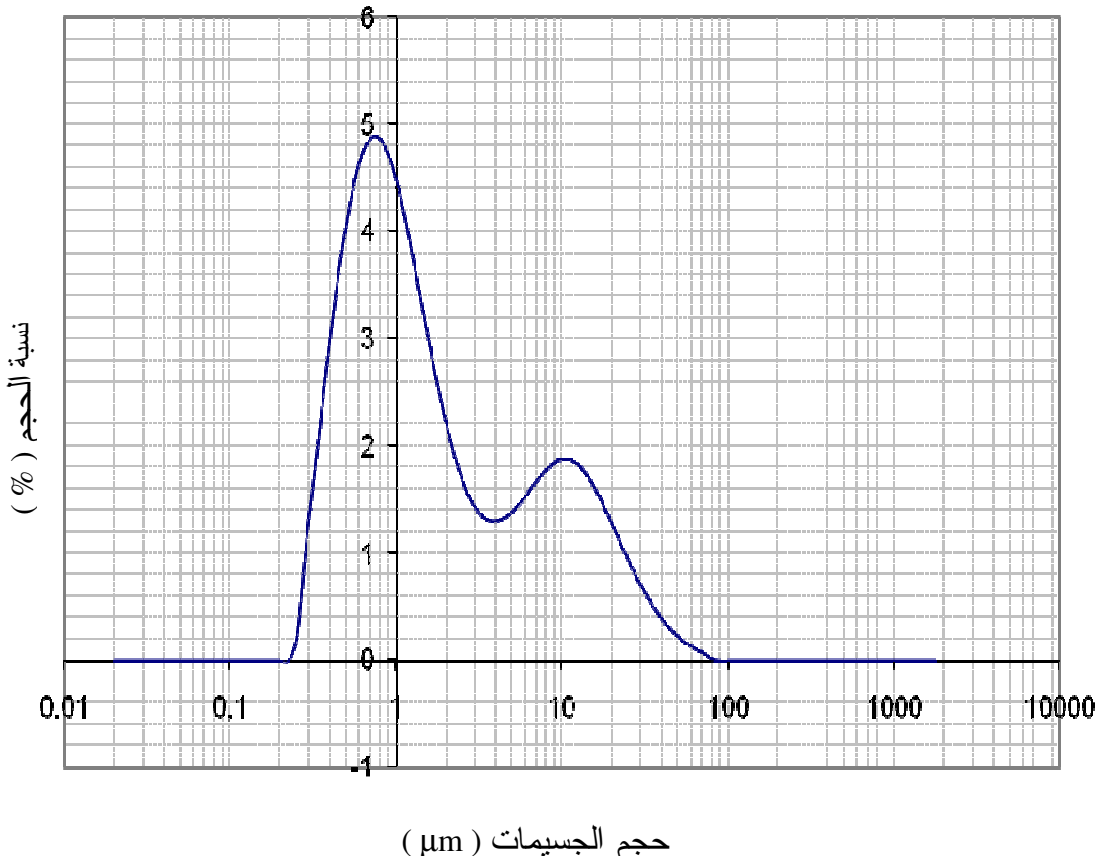
• مرحلة سحق و مجانسة المادة الأولية، و التي تتم في آن واحد و بطريقتين:

1- السحق الميكانيكي باستعمال جهاز السحق.

2- السحق باستعمال كريات من الألومين.

- 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.

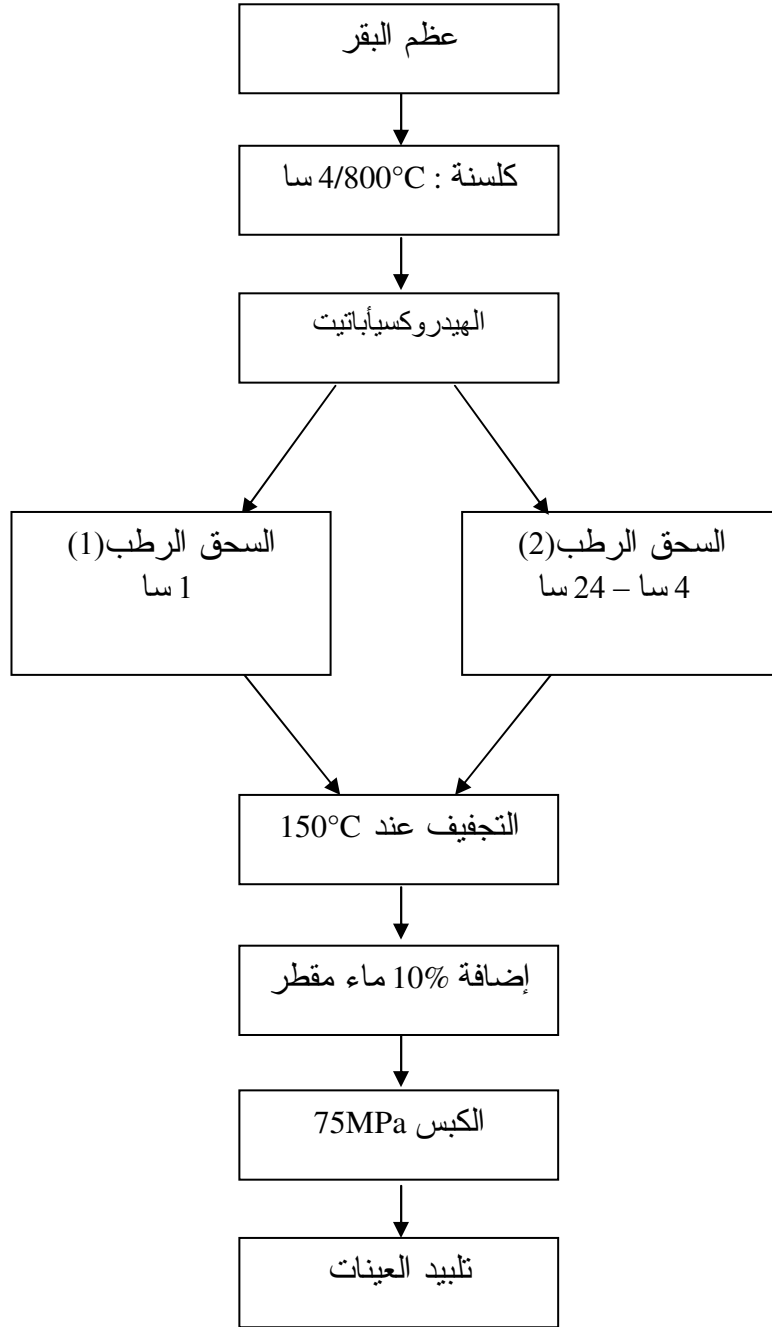
تم استعمال المسحوق الناتج عن السحق الميكانيكي الرطب للمسحوق الإبتدائي و ذلك لمدة ساعة، و هذا عند تشكيل معظم العينات في هذه الدراسة. و الذي كان التوزيع الحجمي لجسيماته على الشكل التالي:



**الشكل 5.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 µm أما الثانية فتقابل القيمة 0.7 µm. ويمكن الإشارة إلى أن هذا التوزيع سيساعد في عملية تلييد العينات، حيث أن الجسيمات الصغيرة ستتموضع في الفراغات الموجودة بين الجسيمات الكبيرة.

مختلف هذه المراحل موضحة على الشكل 6.III.



الشكل 6.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 [77]. 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 الـ PH للـ SBF يعدل أحيانا إلى 7,4. لتحضير الـ 1l من الـ SBF نأخذ 750 ml من الماء المقطر و نضيف له العناصر الموجودة في الجدول 3.III بالترتيب مع التسخين (  $36,5^{\circ}\text{C}$  ) و التحريك (Magnetic Stiring). حيث ننتظر حتى يذوب العنصر كي نضيف الذي بعده و في الأخير ( 10 ) نقوم بتعديل الـ PH. نضع 30 mg في 60 ml من محلول الـ SBF، ثم نضعه في وسط ثابت درجة الحرارة (  $36,5^{\circ}\text{C}$  ) و مزود باهتزازات بسيطة، و في أزمنة غمس مختلفة.

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

التركيز ( $\text{mmol}\backslash\text{dm}^3$ )		الأيون
بلازما الدم البشري	SBF	
142,0	142,0	$\text{Na}^+$
5,0	5,0	$\text{K}^+$
1,5	1,5	$\text{Mg}^{2+}$
2,5	2,5	$\text{Ca}^{2+}$
103,0	147,8	$\text{Cl}^-$
27,0	4,2	$\text{HCO}_3^-$
1,0	1,0	$\text{HPO}_4^{2-}$
0,5	0,5	$\text{SO}_4^{2-}$

### الجدول 3.III العناصر اللازمة لتحضير الـ I من SBF.

الترتيب	العنصر	الكمية
1	NaCl	7,996 g
2	NaHCO <sub>3</sub>	0,350 g
3	KCl	0,224 g
4	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·E3H <sub>2</sub> O	0,228 g
5	MgCl <sub>2</sub> ·E6H <sub>2</sub> O	0,305 g
6	Hcl	40 cm3
7	CaCl <sub>2</sub>	0,278 g
8	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,071 g
9	(CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub> CNH <sub>2</sub>	6,057 g
10	HCl	الكمية المناسبة لتعديل الـ PH

### 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  $\gamma$  والأشعة X، هذه الأخيرة منحنتا 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 بالآلية 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 2 $\theta$ . تسمح هذه التقنية بتأثير خطوط الانعراج حيث يرفق بكل قيمتين محسوبتين وهما I و d<sub>hkl</sub> على التوالي الشدة والفاصلة هذه الأخيرة تحسب من قانون براغ .

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

ومنه يمكن الحصول على قائمة الثنائيات ( $d_{hkl}, I$ ) انطلاقاً من المخطط، هذه القائمة تكون مميزة لكل عنصر أو مركب، مثل هذه القوائم تم إعدادها مسبقاً ووضعت على شكل كتب في نظام بطاقات تعرف ببطاقات A.S.T.M ، ومؤخراً أصبحت هذه البطاقات مبرمجة ومسجلة على أقراص مضغوطة لتسهيل استعمالها مباشرة من خلال الحاسوب. كما أن هذه البطاقات مرتبة تبعاً 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 تأثير خطوط الانعراج وترتيبها حسب تزايد شدتها ثم العودة إلى بطاقات A.S.T.M للكشف عن هذا العنصر أو الطور، تزداد هذه الطريقة تعقيداً في حالة احتواء المادة على أكثر من طور واحد، لكن الطريقة تبقى دوماً 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 المخبر، وهذا في ما يتعلق بالتحليل الفيزيوي - كيميائي للمواد. حيث تسمح هذه التقنية بمعرفة الطبيعة الكيميائية للمواد، وذلك بواسطة ممانلة بعض أشرطة الامتصاص الموجودة في طيف المادة المدروسة، حيث يمثل كل شريط نمط الاهتزاز لرابطة كيميائية معينة بين ذرتين. تركز 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  $25 \mu m$ ) الموافق لمجال طاقة اهتزاز الجزيئات داخل المادة ، بالتالي عندما تسقط حزمة أشعة ذات أطوال موجة (طاقة) مجاورة لطاقة اهتزاز جزيئات المادة، تقوم هذه الأخيرة بامتصاص الإشعاع الوارد (المناسب).

نستخدم لهذا الغرض مطياف بتحويل فورييه، حيث يعمل على إرسال حزمة من الأشعة تحت الحمراء على العينة المدروسة، لتسقط في ما بعد هذه الأشعة على الكاشف، ليحولها بدوره إلى إشارة كهربائية، 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

المدرسة يكفي تحديد التناسب بين أطوال الموجات الفعالة (الامتصاص) مع المجموعات الكيميائية الحاضرة في المادة، وقد تم وضع جداول خاصة لاستعمالها لتحديد الماهية الكيميائية للمادة المدروسة.

### 3.4.III الإختبار بواسطة حمض اللبن

نظرا 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  $36.5^{\circ}\text{C}$  و يتم تحديد مدى تأثير العينات بالأحماض بواسطة حساب نسبة فقدان في الكتلة لهذه العينات.

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

### 4.4.III الإختبار بواسطة SBF

يمكننا هذا الاختبار من دراسة الخصائص البيولوجية للمواد النشطة حيويًا و مدى إمكانية تفاعلها مع النسيج الحي لجسم الكائن الحي.

### 5.4.III حساب الكتلة الحجمية

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

### 6.4.III حساب نسبة التلييد

تحتسب نسبة التلييد بقسمة الكتلة الحجمية للعينة (  $\rho_{\text{exp}}$  ) على القيمة النظرية للكتلة الحجمية للمادة المدروسة (  $\rho_{\text{th}}$  ) 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 بالكيلو غرام الثقلي، d: قطر أثر فيكارس ويقاس بالمكرومتر.

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

دقة قياسه 0.5  $\mu\text{m}$  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:  $\sigma_n$  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  $1100^{\circ}\text{C}$  مزود بإمكانية البرمجة لسرعة التسخين ودرجة الحرارة وزمن المعالجة الحرارية.

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

#### 3.5.III الميزان

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

#### 4.5.III جهاز السحق

استخدمنا نوعين:

- جهاز سحق ميكانيكي من نوع (RETSCH).
- 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

تمت الملاحظة المجهرية لمختلف العينات المدروسة بواسطة مجهر إلكتروني ماسح من نوع VEGATS 5130MM و المصنع من طرف TESCOAN، المتواجد في مختبر البنية المجهرية و العيوب بجامعة قسنطينة.

### 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

جهاز التحليل بواسطة الأشعة تحت حمراء المستعمل من نوع IR 300 و المصنع من طرف Thermo-Nicolet، 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.

## الفصل الرابع

# النتائج التجريبية و مناقشتها

### مدخل

عرضت في هذا الفصل مختلف النتائج التجريبية المحصل عليها، مقرونة بمناقشتها. حيث تمت دراسة تأثير كل من درجة حرارة و زمن التليد، و مختلف الإضافات في خصائص العينات المحضرة. مع التركيز على بعض الخصائص الميكانيكية و النشاط الحيوي.

## 1.IV. دراسة تأثير زمن السحق في الهيدروكسيأباتيت

في هذه المرحلة سنقوم بدراسة تأثير زمن السحق في حجم جسيمات مسحوق المادة الأولية، حيث سنقوم بالسحق الرطب ( نضيف الماء المقطر ) باستعمال الكريات: كريات صغيرة (1) + كريات كبيرة (2). السحق يكون لأزمنة مختلفة تتراوح بين 0 و 24 سا. النتائج المحصل عليها موجودة في الأشكال الموالية.

يجب الإشارة إلى أنه يمكن تقسيم التوزيع الحجمي للجسيمات للمساحيق المسحوقة إلى ثلاثة أنماط مختلفة:

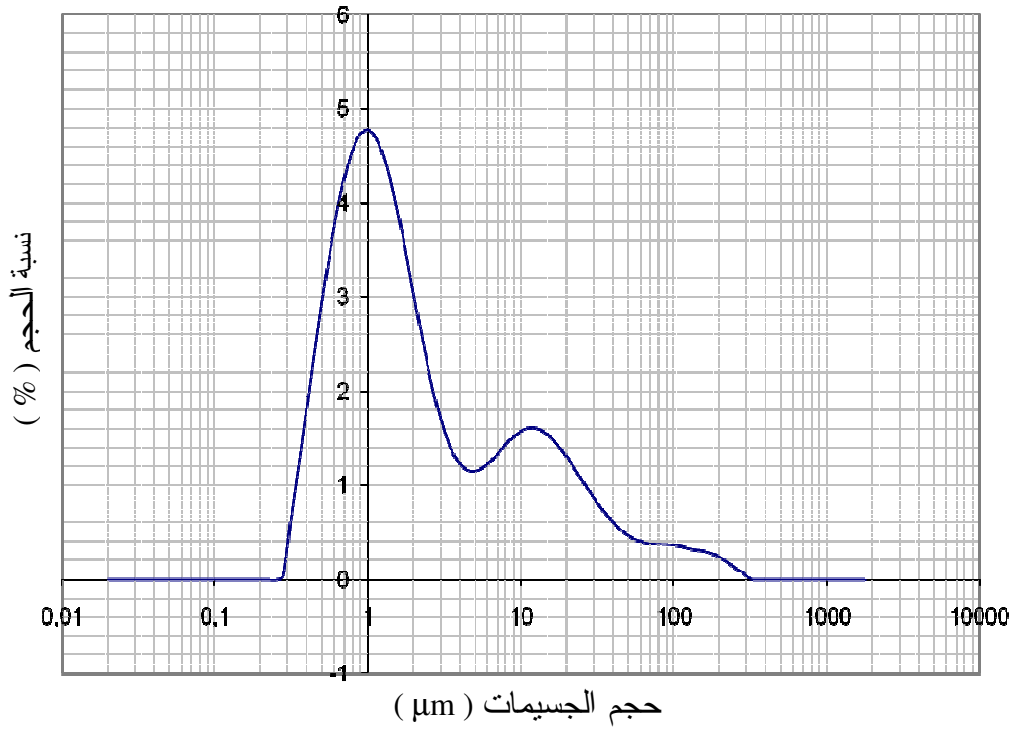
- نمط متجانس ( أو وحيد ) يتكون من قمة واحدة.
- نمط ثنائي التوزيع أي يتكون من قمتين منفصلتين أو مترابنتين.
- أخيراً، نمط متعدد التوزيع و يتكون من أكثر من قمتين منفصلتين أو مترابنتين.

من خلال الشكل 1.IV-أ، نلاحظ أن لمسحوق الهيدروكسيأباتيت الابتدائي المستعمل في هذه الدراسة نمط متعدد التوزيع و هذا ما يوافق القمم الثلاثة الملاحظة في الشكل: القمة الأولى تقابل حجم جسيمات مساوي لـ  $1 \mu m$  و التي تمثل أكبر نسبة من المسحوق أما القمتين الثانية و الثالثة فتوافقان حجم جسيمات مساوي لـ  $10 \mu m$  و  $100 \mu m$  على التوالي.

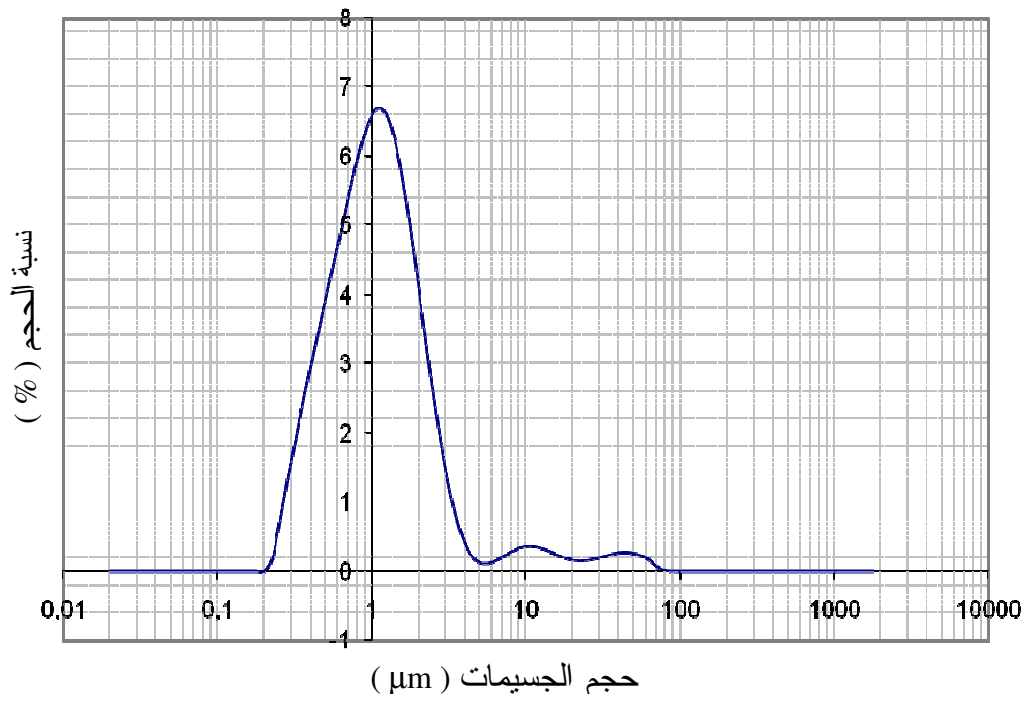
أما بعد السحق لمدة 4 ساعات و هذا ما يوافق الشكل 1.IV-ب، فيبقى للمسحوق نمط متعدد التوزيع و لكن نلاحظ تغير طفيف في بعد الجسيمات خاصة بالنسبة للقمة الثالثة التي أصبحت  $50 \mu m$ . كما نلاحظ أيضاً نقص في ارتفاع هذه القمم: حيث أن هناك زيادة في ارتفاع القمة الأولى و نقص في ارتفاع القمة الثانية و الثالثة و هذا يدل على أنه خلال هذه المرحلة تم سحق الجسيمات الكبيرة.

أما بالنسبة للمنحنيين 1.IV-ج و د، أي بالنسبة للسحق لمدة 6 و 8 ساعات، فقد أصبح للمسحوق نمط متجانس حيث نلاحظ زوال القمتين الموافقتين للأحجام الكبيرة و بقاء قمة واحدة توافق حجم جسيمات مساوي لـ  $1 \mu m$ . إذاً، يعطي السحق لمدة 6 ساعات نفس النتيجة مقارنة مع السحق لمدة 8 ساعات.

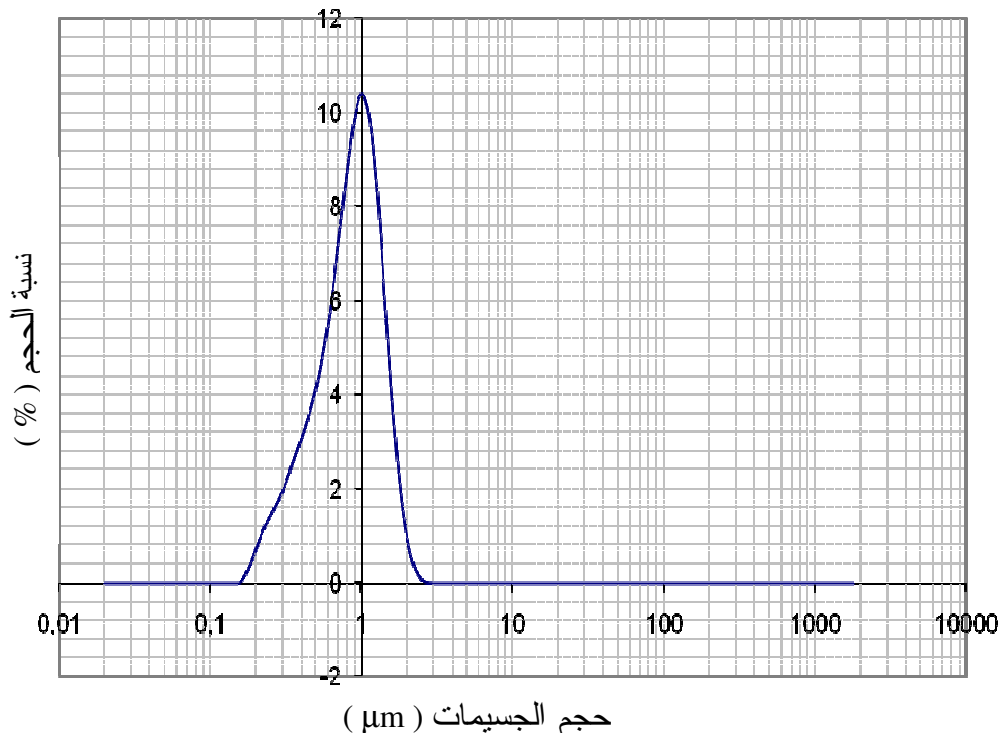
أخيراً بالنسبة للسحق لمدة 12 و 24 ساعة فنلاحظ أن التوزيع أصبح ثنائي النمط، حيث نلاحظ وجود قمة بارزة توافق حجم حبيبي من رتبة  $0.8 \mu m$  كما نلاحظ وجود قمة ثانية تمثل الجسيمات التي لها حجم جسيمات من رتبة  $0.25 \mu m$  في حالة السحق لمدة 12 ساعة و من رتبة  $1 \mu m$  في حالة السحق لمدة 24 ساعة. يمكن أن 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.



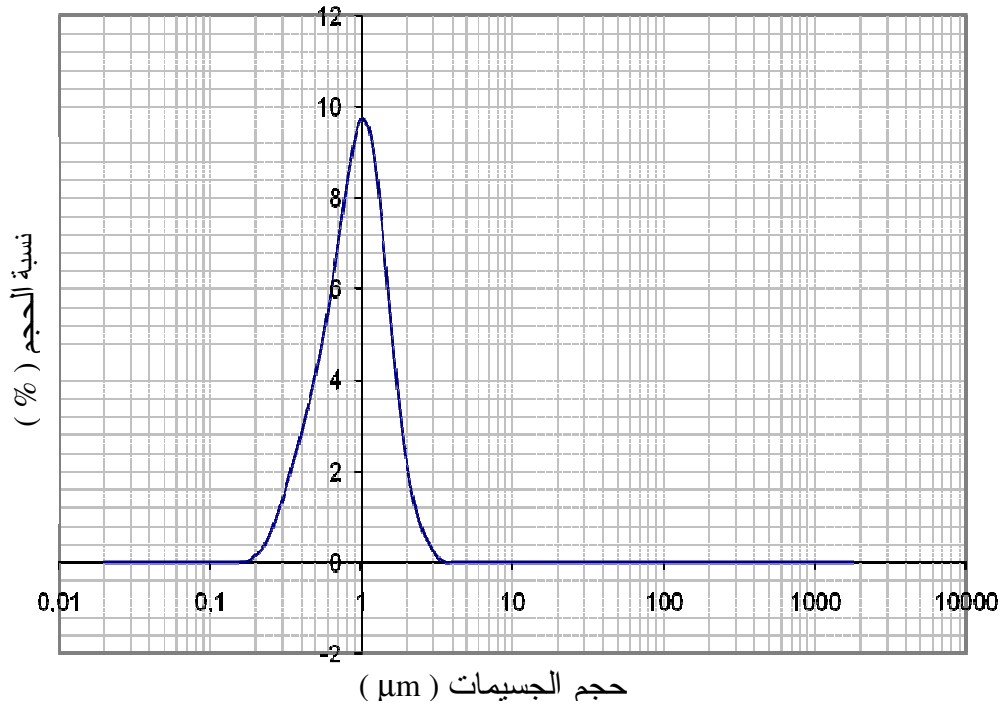
( أ )



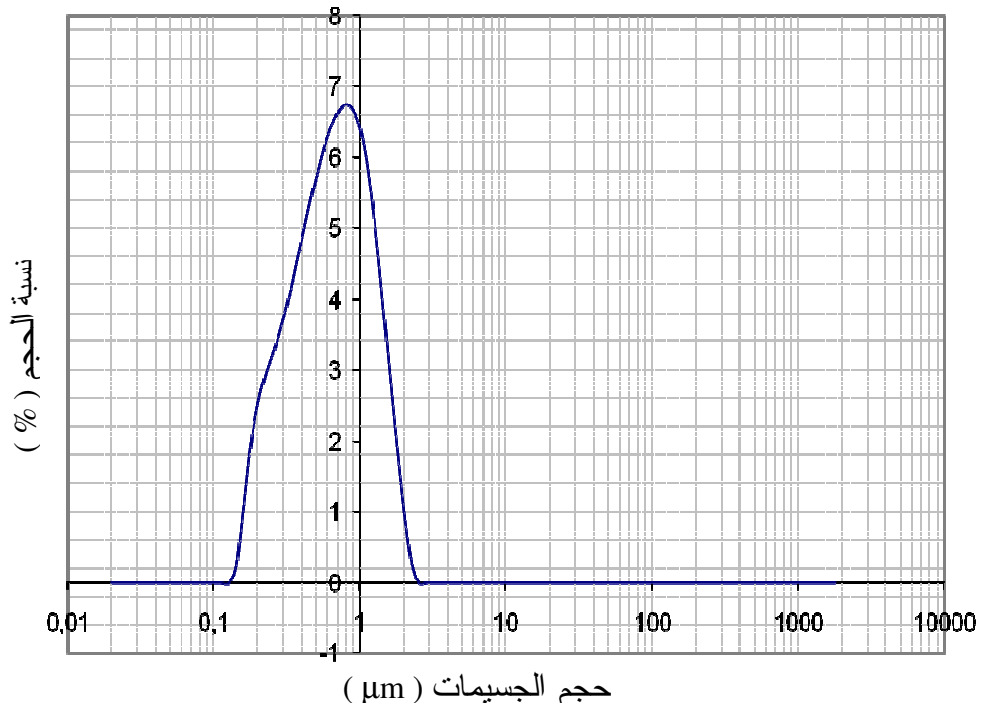
( ب )



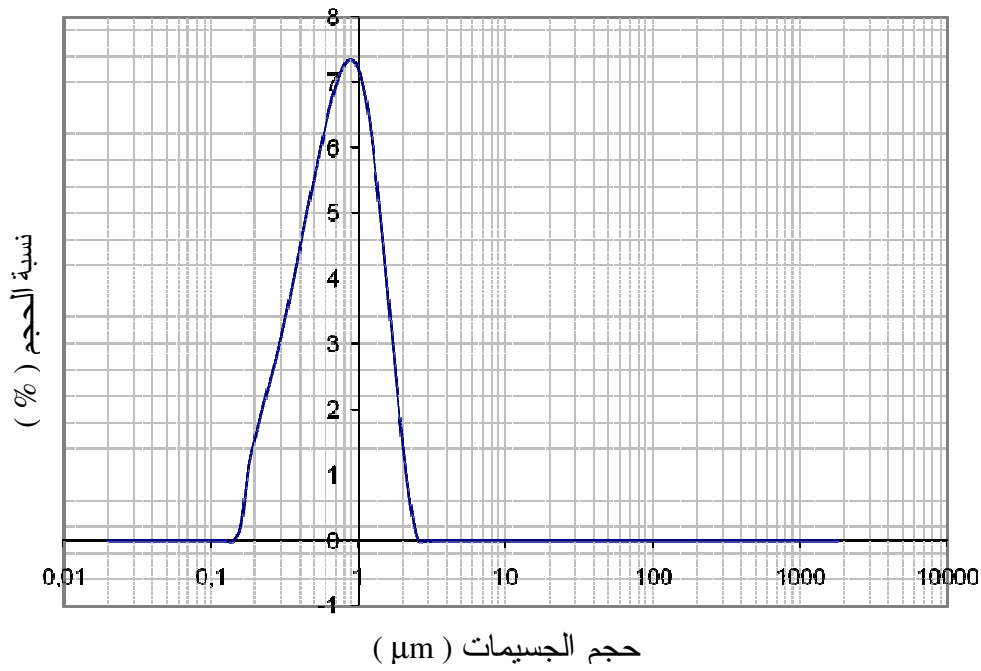
( ج )



( د )



( و )



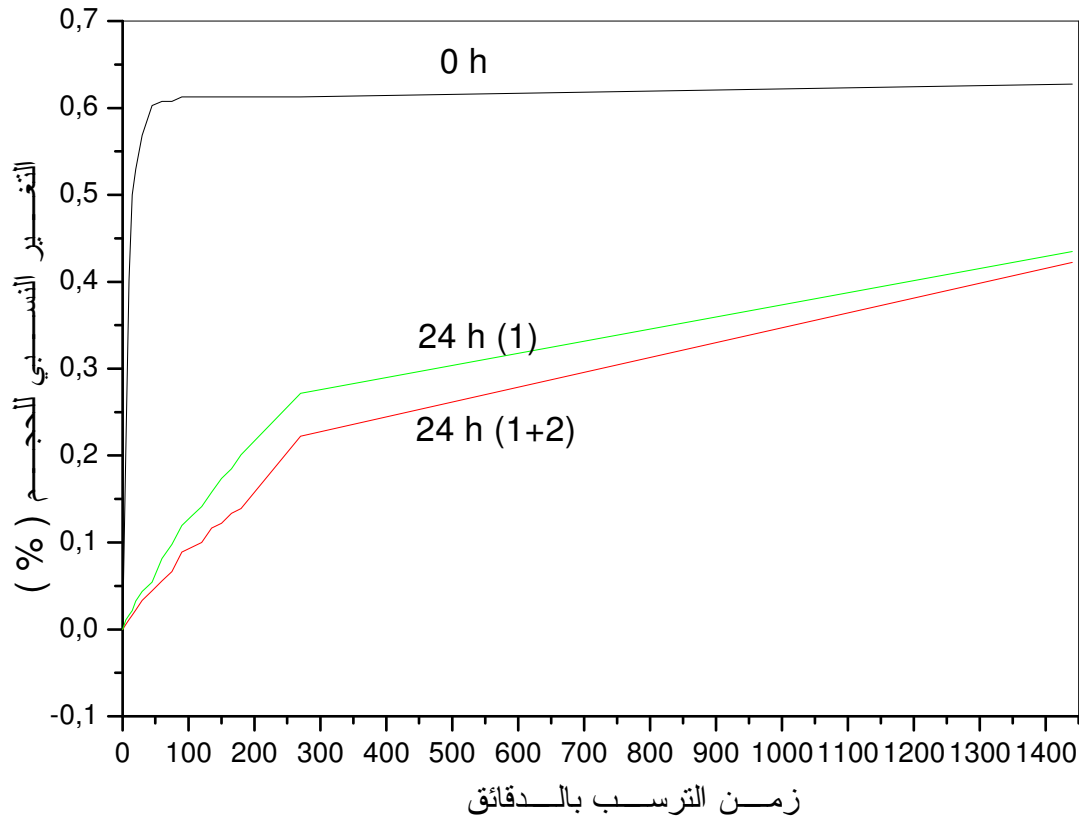
( هـ )

الشكل 1.IV توزيع حجم الجسيمات لمساحيق مسحوة لأزمنة مختلفة:  
 (أ): 0 سا ، (ب): 4 سا ، (ج): 6 سا ، (د): 8 سا ، (و): 16 سا ، (هـ): 24 سا.



لقد استعملنا طريقة تقليدية نوعا ما لفصل الجسيمات عن بعضها البعض تبعا لحجمها، و ذلك بالاعتماد على الزمن اللازم لترسيبها؛ حيث أنه كلما كان حجم الجسيمات أصغر كلما كان زمن الترسيب أقل.

قمنا بسحق ما يعادل 20 g من الهيدروكسيأباتيت في 100 ml من الماء المقطر بإستعمال كريات السحق خلال أزمنا مختلفة. بعد ذلك، تمّ إفراغ المزيج في أنابيب اختبار مدرجة من أجل تسجيل تغير الحجم مع مرور الزمن. يبين الشكل 2.IV النتائج المحصل عليها.



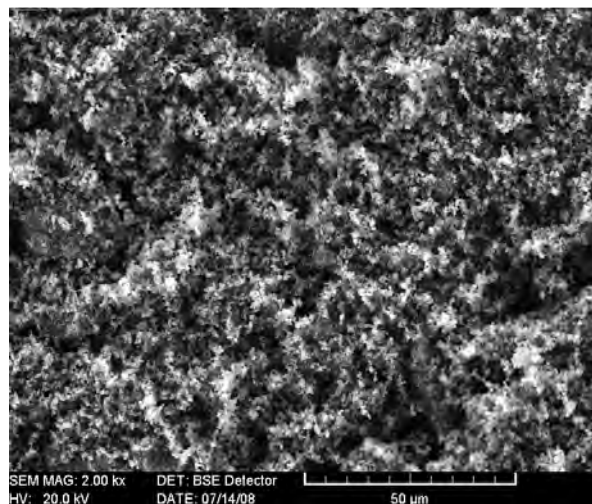
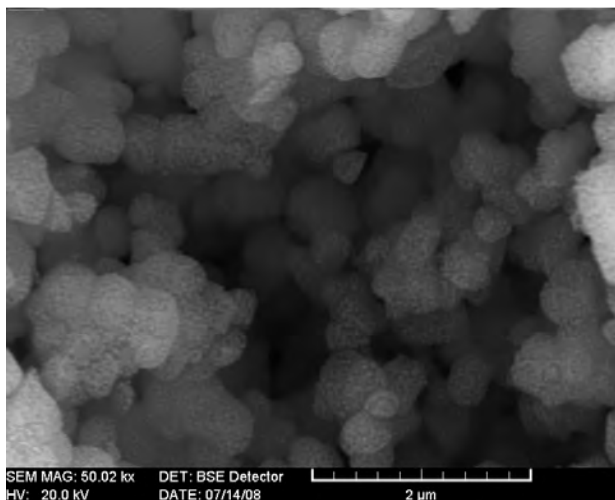
**الشكل 2.IV** تغير التغير النسبي للحجم بدلالة تغير زمن السحق

حيث 1: كريات صغيرة، 2: كريات كبيرة.

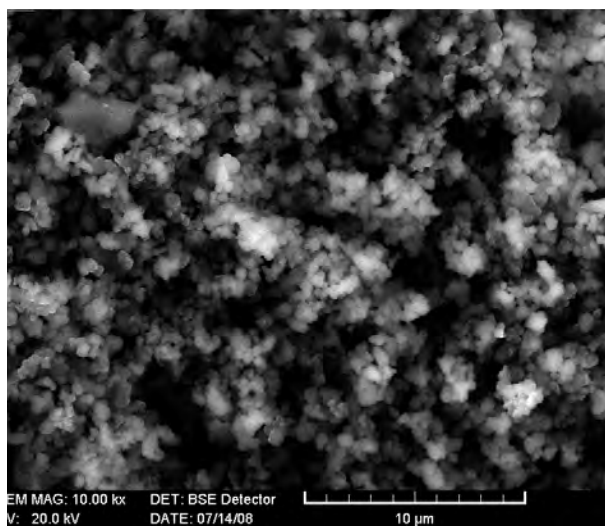
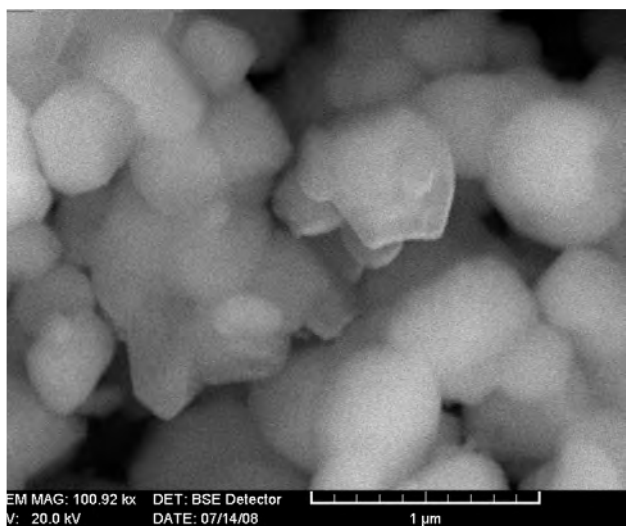
نلاحظ أنّ هذه النتائج تتوافق مع النتائج المحصل عليها سابقا، حيث نلاحظ أنه كلما كان زمن السحق أكبر كان التغير النسبي للحجم أقل ( أي زمن ترسيب أقل ). كما نلاحظ أنه من أجل نفس زمن السحق، فإن السحق بإستعمال كريات سحق مختلفة الأحجام له تأثير كبير و هذا راجع إلى أن التشتت في هذه الحالة يكون أحسن.

و هذه النتائج تثبت إلى حد ما فعالية هذه الطريقة التقليدية.

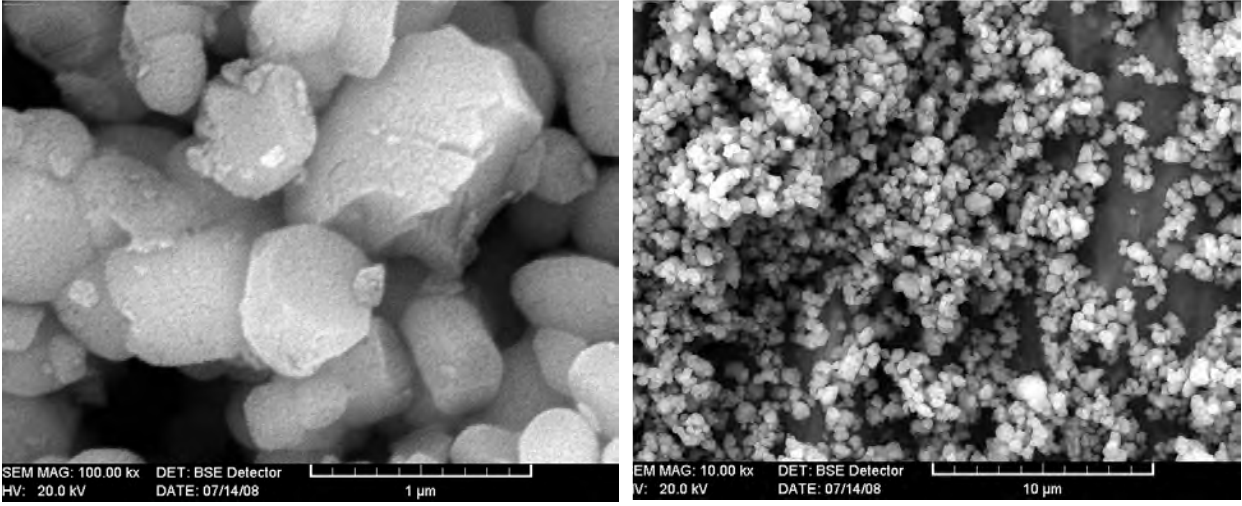
تمت ملاحظة جسيمات مختلف المساحيق الناتجة بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح كما هو موضح في الشكل 3.IV.



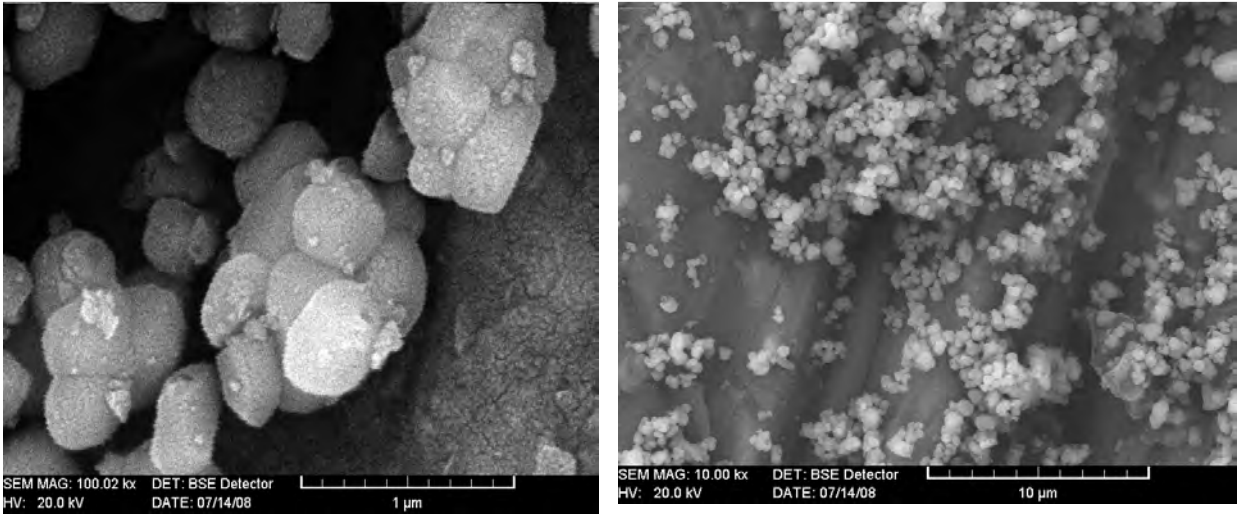
( أ )



( ب )



( ج )



( د )

### الشكل 3.IV البنية المجهرية لحبيبات ناتجة عن السحق لأزمنة مختلفة

( أ ) : 0 سا، ( ب ) : 4 سا، ( ج ) : 8 سا، ( د ) : 16 سا.

حصلنا على الصور الموجودة على اليمين في حالة التكبير الصغير أما الموجودة على اليسار فحصل عليها في حالة التكبير الكبير، إن النتائج المحصل عليها تتطابق مع النتائج السابقة. نلاحظ أيضا وجود تجمعات للجسيمات من أجل أزمنة صغيرة، هذه الأخيرة تتفكك في حالة أزمنة سحق كبيرة.

## 2.IV. دراسة تأثير الضغط المطبق في كثافة الهيدروكسيأباتيت

نظرا لأهمية عملية الكبس و تأثيرها البالغ في عملية التليد، قمنا بدراسة تأثير الضغط المطبق في كثافة العينات [5].

يكبس مسحوق الهيدروكسيأباتيت بعد سحقه سحقاً رطباً ( السحق 1 )، لمدة ساعة، تحت ضغط يتراوح بين 37,5 MPa و 225 MPa. لتسهيل عملية الكبس، قمنا بإضافة قطرات من الماء المقطر بنسبة 10 % . ثم قمنا بعد ذلك بتليد العينات عند درجة الحرارة 1300°C لمدة ساعتين.

تمّ قياس كتلة و حجم العينات لحساب الكثافة النسبية؛ علماً أنّ الكثافة النظرية للهيدروكسيأباتيت هي: 3,147 g/cm<sup>3</sup>.

يبين الجدول 1.IV و الشكل 4.IV النتائج المحصل عليها لمختلف العينات الخاصة بتغير الكثافة النسبية بدلالة تغير ضغط الكبس.

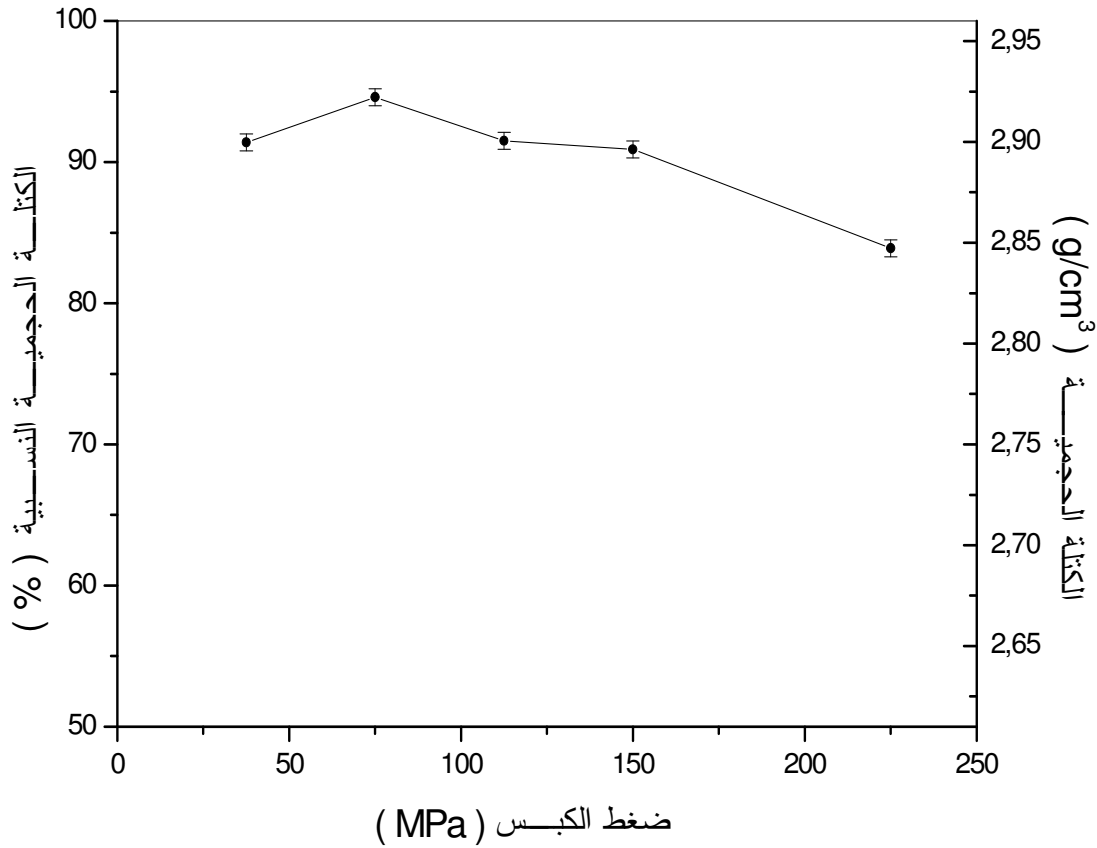
الجدول 1.IV تغير الكثافة النسبية بدلالة ضغط الكبس للعينات، الملبدة عند 1300°C.

الضغط المطبق (MPa)	37.5	75.0	112.5	150.0	225.0
الكتلة الحجمية ( g/cm <sup>3</sup> )	2.88 ± 0.02	2.98 ± 0.02	2.88 ± 0.02	2.86 ± 0.02	2.64 ± 0.02
الكثافة النسبية (%)	91.4 ± 0.6	94.6 ± 0.6	91.5 ± 0.6	90.9 ± 0.6	83.9 ± 0.6

نلاحظ أنّه يمكن تقسيم المنحنى 4.IV إلى مجالين رئيسيين:

- المجال الأول: بين 37,5 MPa و 75 MPa، و الذي تتزايد فيه قيمة الكثافة النسبية مع تزايد قيمة الضغط المطبق؛ أين تصل إلى قيمة أعظمية (95 %) عند الضغط 75MPa.

- المجال الثاني: بين 75 MPa و 225 MPa، فنلاحظ أن قيم الكثافة النسبية تتناقص بالرغم من تزايد قيم الضغط.



الشكل 4.IV تغير الكثافة النسبية بدلالة تغير ضغط الكبس لعينات معالجة عند  $1300^{\circ}\text{C}$ .

يرجع تزايد الكثافة النسبية في المجال الأول مع إرتفاع الضغط إلى زيادة تراص الحبيبات أي تزايد مساحة التلامس بين الحبيبات، مما يؤدي إلى تنشيط التليد [27]. عند ضغط مساوي لـ 75 MPa، نحصل على كثافة نسبية عظمى و ذلك لأن تراص الحبيبات وصل إلى حده الأقصى. إن زيادة الضغط عن هذه القيمة تؤدي إلى تشقق العينات، حيث أن الضغط يولد قوة تخزينها الحبيبات على شكل تقلص مرن، عند إزالة هذا الضغط تتشقق هذه العينات. و هذا ما يفسر الانخفاض في الكثافة النسبية في المجال الثاني.

إن؛ من أجل الحصول على عينات ذات كثافة نسبية مرتفعة و لا تحتوي على شقوق، إستعملنا ضغط مساوي لـ 75 MPa.

و قد حصلنا على نفس النتيجة التي تحصلت عليها ف. مزاهي [74].

### 3.IV. دراسة تأثير درجة الحرارة في تلييد الهيدروكسيأباتيت

تعتبر المعالجة الحرارية للعينات الخزفية عن طريق التلييد أهم مرحلة لتحضير القطعة الخزفية، بحيث تكون لدرجة الحرارة تأثيراً كبيراً على هذه العملية [3]. في هذا الجزء، قمنا بدراسة تأثير درجة حرارة التلييد في كل من الكثافة النسبية و استقرار الهيدروكسيأباتيت و كذلك خصائصه الميكانيكية. قمنا بتغيير درجة حرارة التلييد من  $1050^{\circ}\text{C}$  إلى  $1300^{\circ}\text{C}$ ، مع تثبيت ضغط الكبس عند القيمة  $75\text{ MPa}$ ، علماً أنّ عملية الكبس تتم بعد إضافة الماء المقطر إلى مسحوق الهيدروكسيأباتيت بنسبة  $10\%$ .

#### 1.3.IV. تأثير درجة حرارة التلييد في الكثافة النسبية

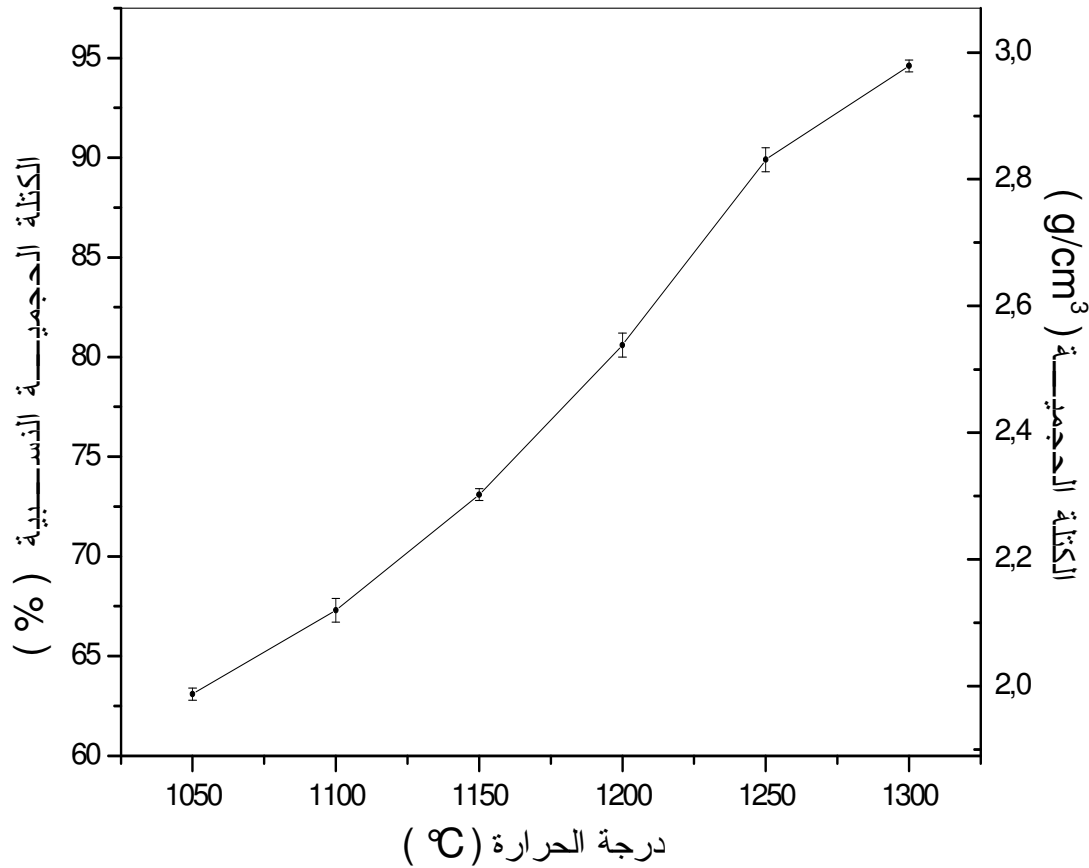
يبين الجدول 2.IV قيم الكثافة النسبية المحصل عليها عند مختلف درجات الحرارة، و الممثلة أيضاً في الشكل 5.IV.

الجدول 2.IV تغير الكثافة النسبية مع تغير درجة حرارة التلييد.

درجة حرارة التلييد ( $^{\circ}\text{C}$ )	1050	1100	1150	1200	1250	1300
الكتلة الحجمية ( $\text{g/cm}^3$ )	1.99 $\pm 0.01$	2.12 $\pm 0.02$	2.30 $\pm 0.01$	2.54 $\pm 0.01$	2.83 $\pm 0.01$	2.98 $\pm 0.02$
الكثافة النسبية (%)	63.1 $\pm 0.3$	67.3 $\pm 0.6$	73.1 $\pm 0.3$	80.6 $\pm 0.3$	89.9 $\pm 0.3$	94.6 $\pm 0.6$

يبين المنحنى الممثل لتغيرات الكثافة النسبية بدلالة تغير درجات الحرارة ارتفاع الكثافة النسبية بارتفاع درجة الحرارة. حيث ترتفع الكثافة النسبية من  $63,1\%$  عند  $1050^{\circ}\text{C}$  إلى  $94,6\%$  عند  $1300^{\circ}\text{C}$ . بالنسبة لدرجات الحرارة الأقل من  $1250^{\circ}\text{C}$ ، 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.

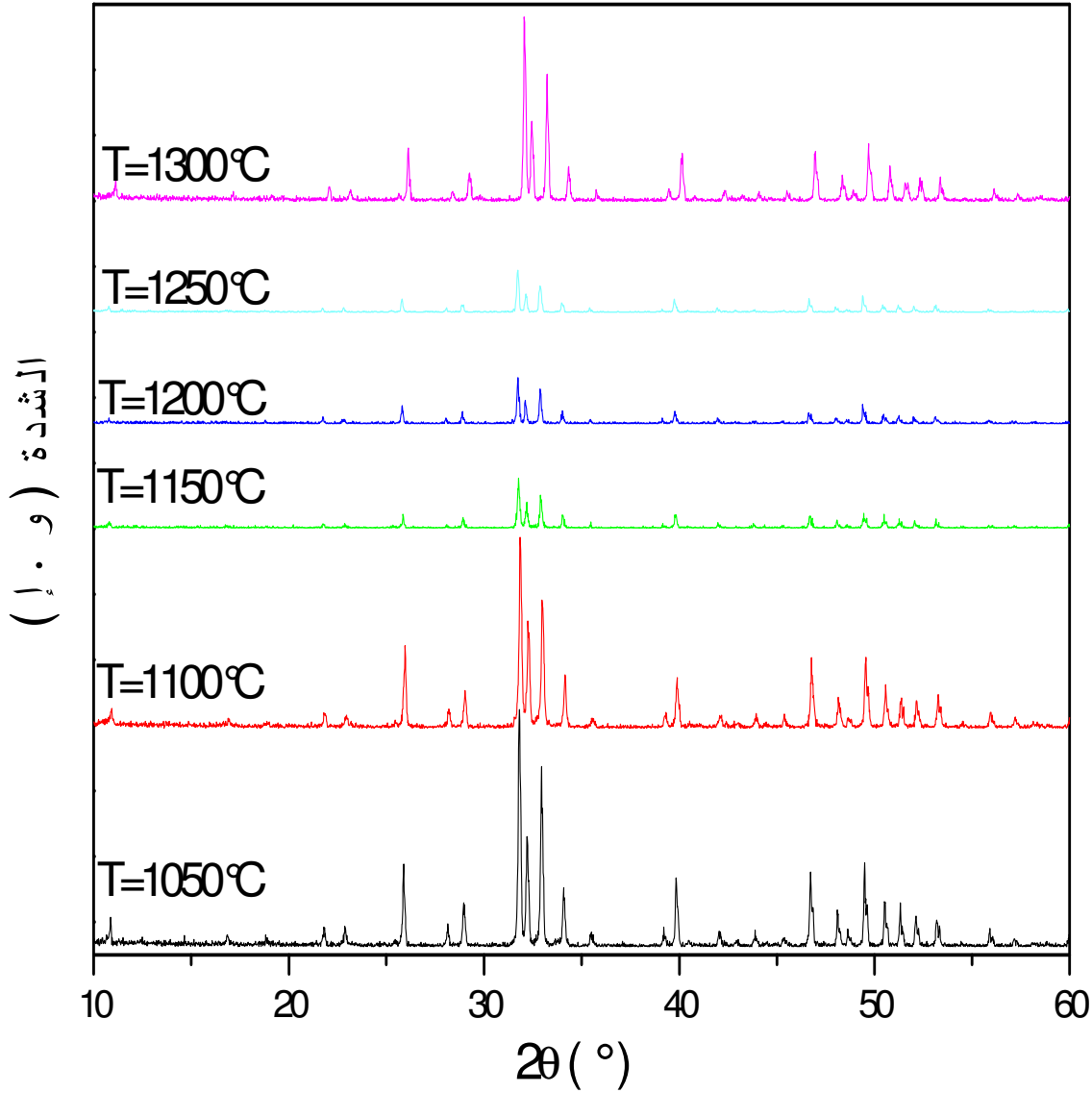
بالنسبة لدرجات الحرارة الأكبر من  $1250^{\circ}\text{C}$ ، يكون الارتفاع في الكثافة النسبية ناتج بصفة أساسية عن نمو الحبيبات الذي يكون مهماً خلال هذه المرحلة مقارنة بنقص الفراغات، حيث تتشكل الفراغات المغلقة. نلاحظ أن التكثيف يكون بطيئاً خلال هذه المرحلة [14، 15].



الشكل 5.IV تغير الكثافة الحجمية النسبية بدلالة تغير درجة حرارة التليد.

#### 2.3.IV تأثير درجة حرارة التليد في استقرار الهيدروكسيأباتيت

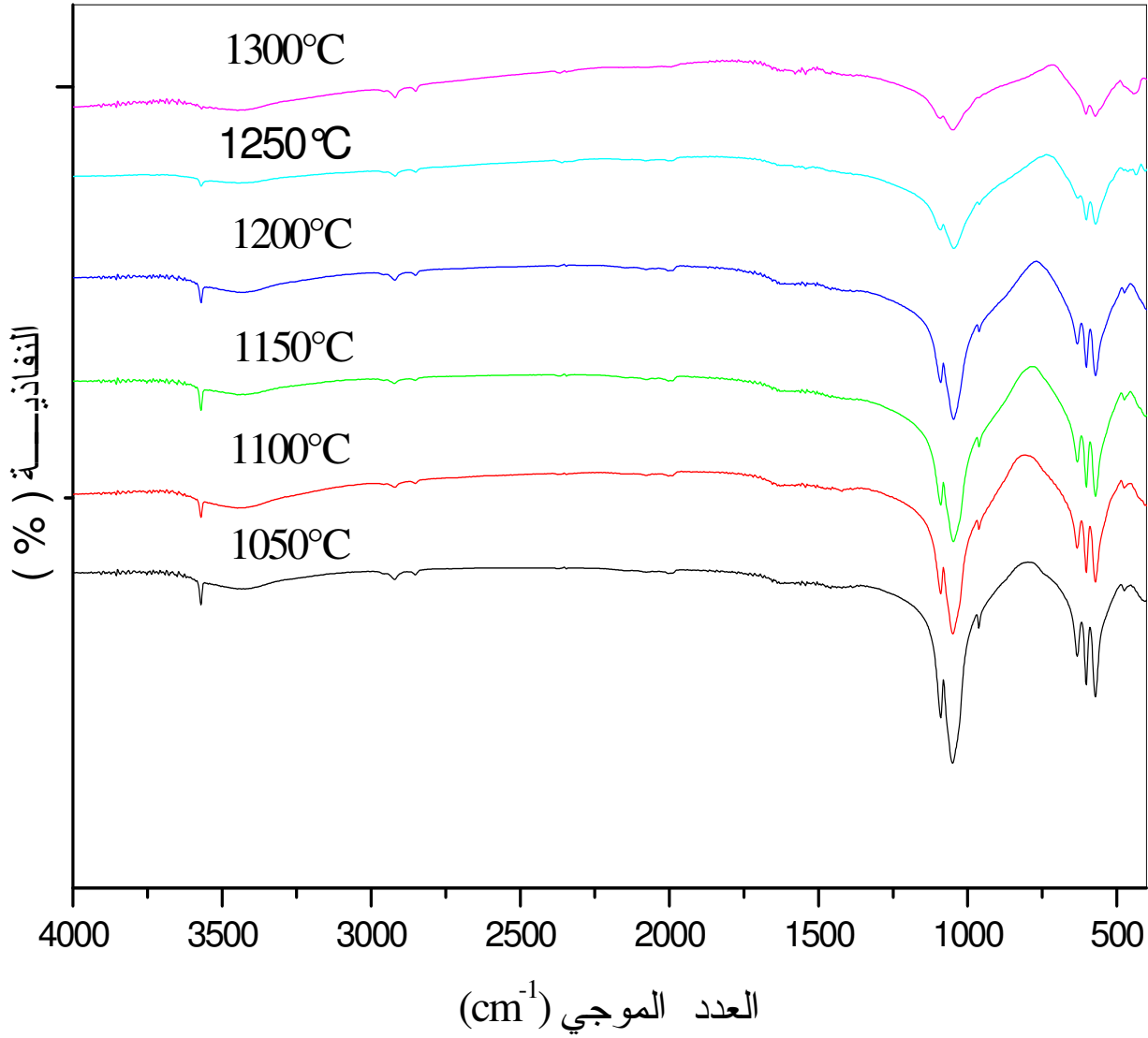
إستعملنا الأشعة السينية و الأشعة تحت الحمراء من أجل معرفة مدى استقرار الهيدروكسيأباتيت عند تغير درجة حرارة التليد، وذلك بمعرفة مختلف الأطوار و الروابط الموجودة عند مختلف درجات الحرارة المدروسة. يبين الشكلين 6.IV و 7.IV أطياف إنعراج الأشعة السينية و منحنيات التحليل بالأشعة تحت الحمراء، على التوالي، عند مختلف درجات الحرارة.



**الشكل 6.IV** طيف إنعراج الأشعة السينية لعينات ملبدة عند درجات حرارة مختلفة و لمدة ساعتين.

نلاحظ من خلال هذه المنحنيات أنه لا يوجد أي تحول طوري للهيدروكسيأباتيت عند مختلف درجات الحرارة، و بالتالي يعتبر الهيدروكسيأباتيت مستقرا [74].  
 نلاحظ أنه بالنسبة لدرجات الحرارة: 1150 و 1200 و  $1250^{\circ}\text{C}$  شدة خطوط الطيف ضعيفة مقارنة مع باقي المنحنيات و يعود ذلك إلى إختلاف جهد التسريع.





**الشكل 7.IV** التحليل باستخدام الأشعة ما تحت الحمراء لعينات ملبدة عند درجات حرارة مختلفة لمدة ساعتين.

يؤكد التحليل بواسطة الأشعة ما تحت الحمراء أن مختلف الروابط الموجودة خاصة بالهيدروكسيأباتيت، حيث نلاحظ وجود أشرطة الإمتصاص المذكورة سابقا في الفصل الثالث. غير أننا نلاحظ إنخفاض شدة أشرطة الإمتصاص الخاصة بـ  $\text{OH}^-$  و  $\text{CO}_3^{2-}$  مع إرتفاع درجة حرارة التليد، حيث تختفي هذه الشرائط عند درجة الحرارة العالية  $1300^\circ\text{C}$ . تم الحصول على نفس النتائج في بحوث أخرى [74].

### 3.3.IV. تأثير درجة حرارة التليد في الخصائص الميكانيكية

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

#### أ- الصلادة المجهرية

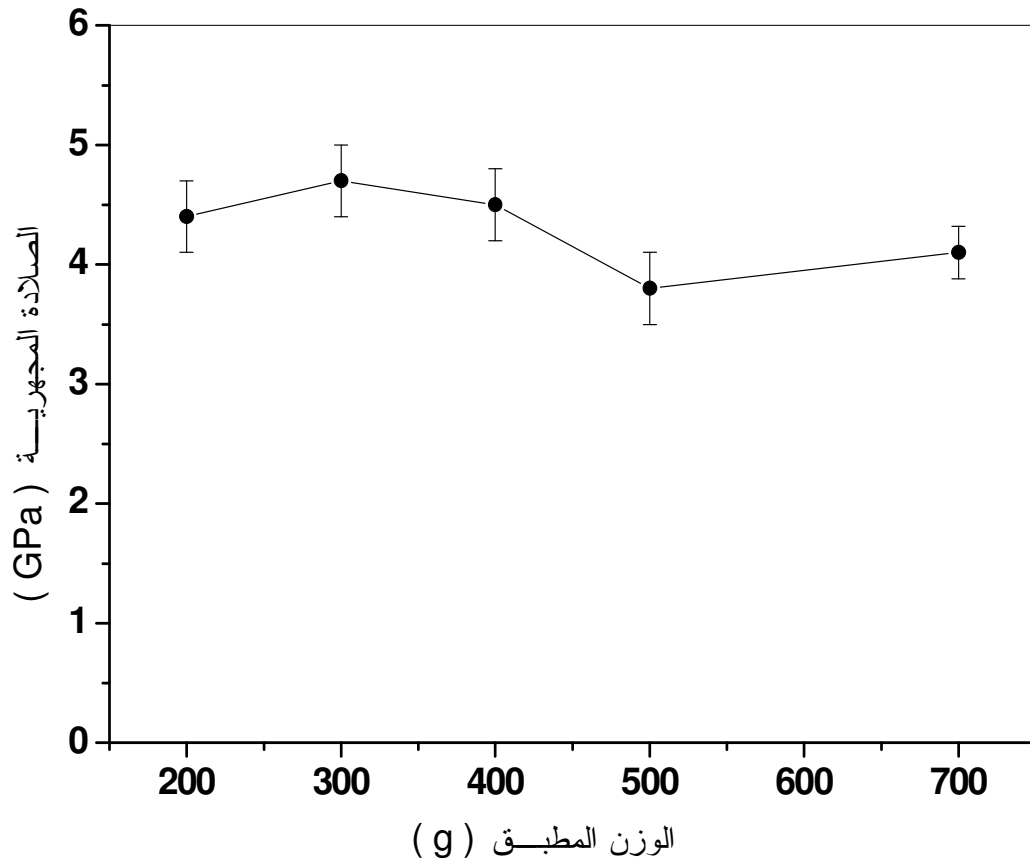
قمنا بدراسة الصلادة المجهرية لعينات ملبدة عند درجات حرارة مختلفة باستعمال اختبار فيكارس. تمّ الإختبار على عينات مصقولة جيدا.

قمنا بإختبار 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  $1300^{\circ}\text{C}$ . النتائج المحصل عليها مدونة في الجدول 3.IV، كما تم تمثيلها بيانيا في الشكل 8.IV. نلاحظ من خلال النتائج المحصل عليها أن قيم الصلادة تتعلق بالكتلة، حيث لاحظنا أنه مع زيادة الكتلة المطبقة فإن صلادة العينة ترتفع في البداية ثم تنخفض ثم ترتفع قليلا. و لكن مع الأخذ بعين الاعتبار قيمة الأخطاء، فإنه يمكن اعتبارها ثابتة على كل المجال، حيث أن قيمها تكون جميعها حوالي 4 GPa. بما أننا نقوم بدراسة الصلادة المجهرية فإننا نختار كتلة متوسطة و ذلك للحصول على أثر صغير قابل للقياس، خاصة في حالة درجات الحرارة المنخفضة. إختارنا الكتلة 300 g و التي تقابل أكبر قيمة للصلادة.

#### الجدول 3.IV تغير الصلادة المجهرية بدلالة تغير الكتلة المطبقة لعينات ملبدة

عند  $1300^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعتين.

الكتلة المطبقة ( g )	200	300	400	500	700
الصلادة ( GPa )	$4.4 \pm 0.3$	$4.7 \pm 0.3$	$4.5 \pm 0.3$	$3.8 \pm 0.3$	$4.1 \pm 0.3$



**الشكل 8.IV** تغير الصلادة المجهرية بدلالة تغير الكتلة المطبقة لعينات ملبدة عند  $1300^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعتين.

تم تطبيق هذه الكتلة (300 g) على مختلف العينات لمدة 15 ثا. النتائج المحصل عليها مدونة في الجدول الموالي:

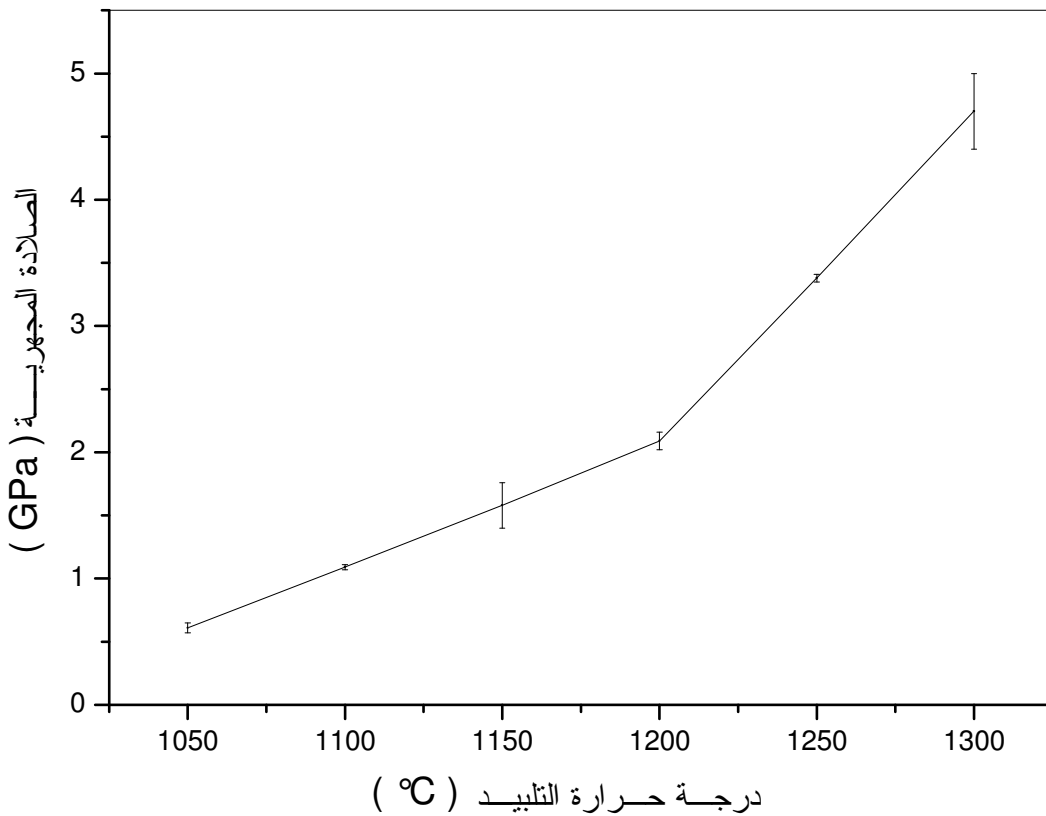
**الجدول 4.IV** تغير الصلادة المجهرية بدلالة تغير درجة حرارة التليد لعينات الهيدروكسيباتيت المعالجة عند درجات حرارة مختلفة.

درجة الحرارة ( $^{\circ}\text{C}$ )	1300	1250	1200	1150	1100	1050
الصلادة (GPa)	$4.7 \pm 0.3$	$3.38 \pm 0.03$	$2.09 \pm 0.07$	$1.58 \pm 0.18$	$1.09 \pm 0.02$	$0.61 \pm 0.04$

نلاحظ من خلال المنحنى 9.IV أنه تزداد قيمة الصلادة المجهرية للعينات مع ارتفاع درجة الحرارة ، حيث أنها ارتفعت من 0.61 GPa عند  $1050^{\circ}\text{C}$  إلى 4.7 GPa عند  $1300^{\circ}\text{C}$ . كما

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 ). أمّا عند درجات الحرارة العالية، أين تكون الكثافة النسبية عالية و الحبيبات مترابطة جيدا، يصعب على الكتلة المطبقة التوغل فيكون الأثر صغيرا و بالتالي قيمة الصلادة كبيرة ( هناك علاقة عكسية بين بعد الأثر و قيمة الصلادة ).



**الشكل 9.IV** تغير الصلادة المجهرية بدلالة تغير درجة حرارة التلبيد لعينات الهيدروكسيأباتيت المعالجة عند درجات حرارة مختلفة.

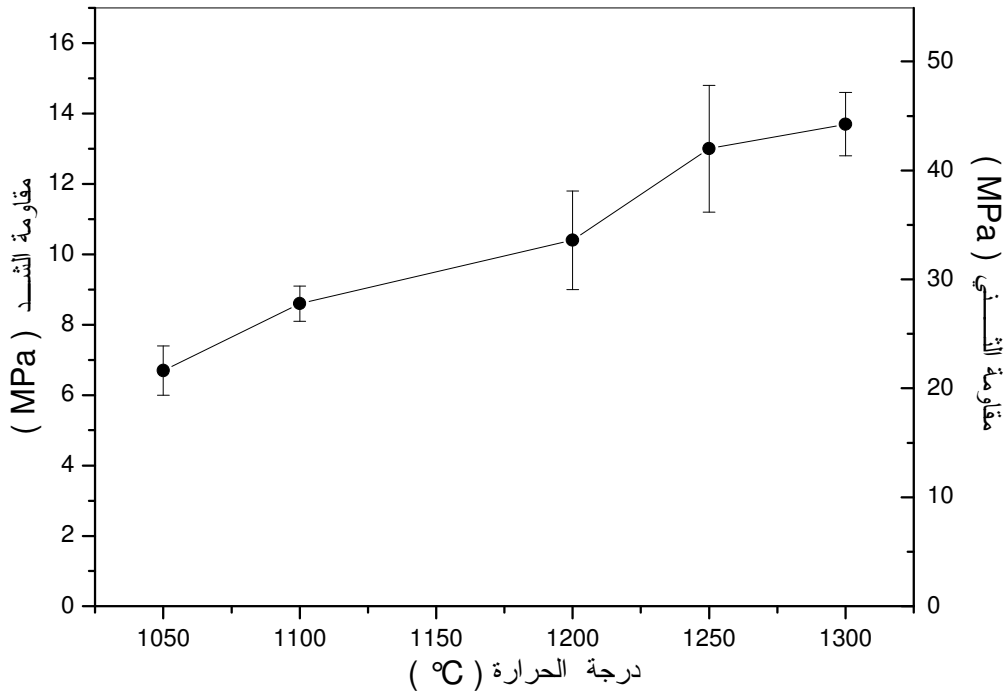
إن أكبر قيمة محصل عليها للصلادة مساوية لـ 4.7 GPa، و ذلك عند 1300°C، التي نجد أنها قيمة معتبرة بالمقارنة مع بعض قيم الصلادة المجهرية المحصل عليها في بعض الدراسات الأخرى. وجدت أن قيمة الصلادة في أحد الدراسات مساوية لـ 3.31 GPa [78]، أما في دراسة أخرى فوجدت القيمة 1.3 GPa [80,79]، وذلك عند نفس درجة الحرارة. يرجع هذا الاختلاف في النتائج إلى أن مصدر الهيدروكسيأباتيت مختلف في الحالة الأولى أما في الثانية فالاختلاف راجع إلى تغير الشروط التجريبية.

## 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. قمنا بقياس مقاومة الشد لعينات ملبدة عند درجات حرارة مختلفة، و مختلف النتائج المحصل عليها مدونة في الجدول 5.IV، و مبينة في الشكل 10.IV.

**الجدول 5.IV** تغير مقاومة الشد بدلالة تغير درجة حرارة التليد لعينات الهيدروكسيأباتيت المعالجة عند درجات حرارة مختلفة.

1300	1250	1200	1100	1050	درجة الحرارة (°C)
$13.7 \pm 0.9$	$13.0 \pm 1.8$	$10.4 \pm 1.4$	$8.6 \pm 0.5$	$6.7 \pm 0.7$	مقاومة الشد (MPa)



**الشكل 10.IV** تغير مقاومة الشد بدلالة تغير درجة حرارة التليد لعينات الهيدروكسيأباتيت المعالجة عند درجات حرارة مختلفة.

من خلال المنحنى المحصل عليه نلاحظ أن تغير كل من مقاومة الشد و الثني يتناسبان مع تغير الكثافة النسبية و كذلك مع تغير الصلادة المجهرية، حيث أنه كلما إزدادت درجة حرارة التليد تحسنت مقاومة الشد. و هذا لأنه بزيادة درجة الحرارة تزداد الكثافة النسبية و تصبح حبيبات المادة متراصة

جيدا و صلابتها عالية أيضا، و هذا ما يجعل العينات تتحمل قوة أكبر من تلك التي تلبد عند درجات حرارة منخفضة.

إذا قارنا قيم مقاومة الشد المحصل عليها لمختلف عينات الهيدروكسيأباتيت مع تلك الخاصة بالعظم اللحائي [42]، نجد أنها ضعيفة.

#### 4.IV. دراسة تأثير الزمن في تلييد الهيدروكسيأباتيت

يعتبر زمن التلييد من أهم العوامل المؤثرة في ظاهرة التلييد، حيث أنه يؤثر و بصفة مهمة في البنية البلورية ( المجهرية )، لذا قمنا بدراسة عينات ملبدة عند  $1250^{\circ}\text{C}$  و لأزمنة مختلفة تتراوح بين 30 و 720 دقيقة مع تثبيت باقي الشروط الأخرى ( شروط السحق: السحق 1 لمدة 1 سا، شروط الكبس: 75 MPa و نسبة الماء المقطر المضافة 10% ).

قمنا بحساب كل من الكتلة الحجمية و الكثافة النسبية لمختلف العينات كما هو مبين في الجدول 6.IV و الشكل 11.IV.

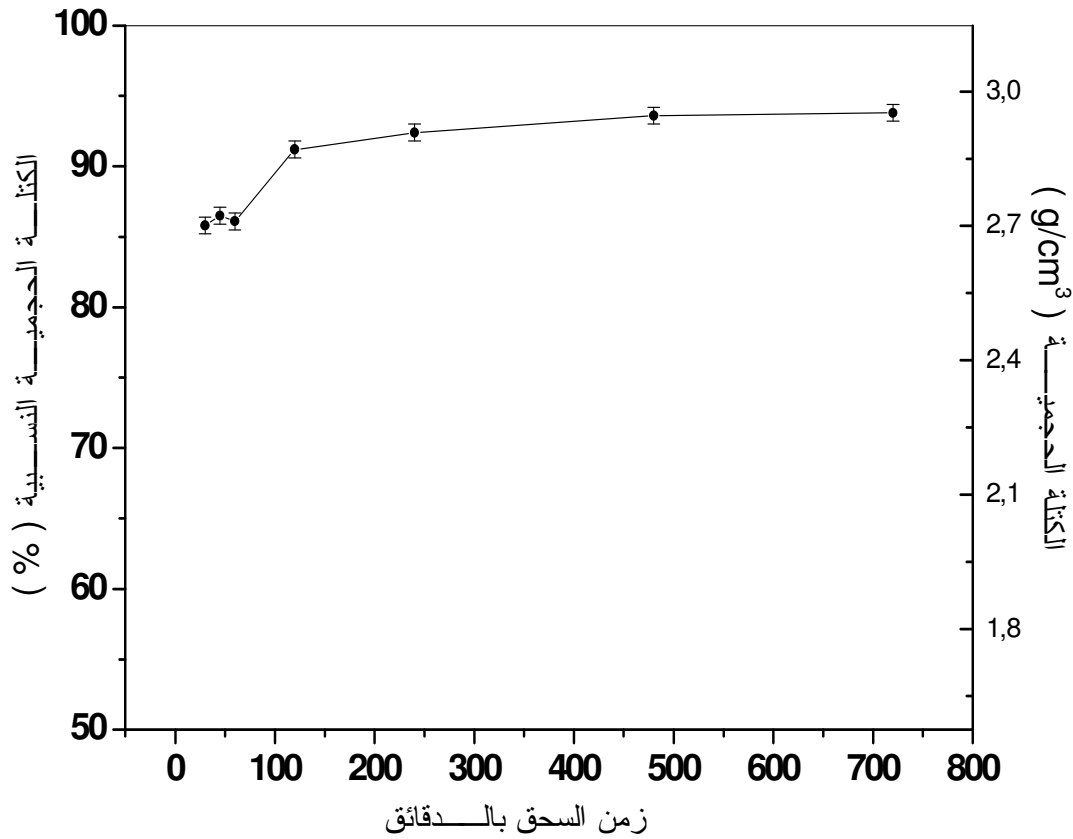
الجدول 6.IV تغير الكثافة النسبية مع تغير زمن التلييد للعينات الملبدة عند  $1250^{\circ}\text{C}$ .

720	480	240	120	60	45	30	زمن التلييد ( دقيقة )
2.93 $\pm 0.02$	2.95 $\pm 0.02$	2.80 $\pm 0.02$	2.87 $\pm 0.02$	2.71 $\pm 0.02$	2.72 $\pm 0.02$	2.70 $\pm 0.02$	الكتلة الحجمية ( $\text{g/cm}^3$ )
93.9 $\pm 0.6$	93.6 $\pm 0.6$	92.4 $\pm 0.6$	91.2 $\pm 0.6$	86.1 $\pm 0.6$	86.5 $\pm 0.6$	85.8 $\pm 0.6$	الكتلة الحجمية النسبية (%)

من خلال النتائج المحصل عليها، نلاحظ أنه يمكن تقسيم المنحنى إلى ثلاثة أجزاء أجزاء: الجزء الأول: من أجل زمن تلييد محصور بين 30 و 60 دقيقة، تكون الكتلة الحجمية ثابتة تقريبا و يعود ذلك إلى أن هذا الزمن غير كاف للتخلص من نسبة الفراغات الموجودة داخل العينة أصلا.

الجزء الثاني: يوافق زمن تلييد محصور بين 60 و 120 دقيقة، نلاحظ زيادة معتبرة في كثافة العينات تصل إلى حوالي 5% و يعود هذا الارتفاع إلى انخفاض نسبة الفراغات في العينة و ذلك لتوفر الطاقة و الزمن اللازمين لهجرة هذه الأخيرة إلى السطح.

الجزء الثالث: و ذلك من أجل زمن تلييد محصور بين 120 و 720 دقيقة، و الذي نلاحظ خلاله ارتفاع نسبة التلييد، لكن هذا الارتفاع محدود جدا مقارنة بالجزء الثاني حيث أنه لا يتجاوز 1% في أغلب الحالات. فخلال هذه المرحلة من التلييد تصبح نسبة الفراغات جد محدودة، و تكون الأفضلية في هذه الحالة للنمو الحبيبي.

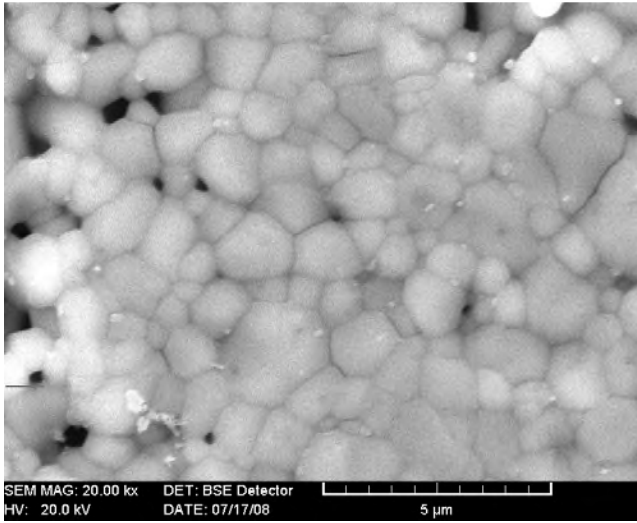


الشكل 11.IV تغير الكثافة النسبية بدلالة تغير زمن التليد لعينات ملبدة عند  $1250^{\circ}\text{C}$ .

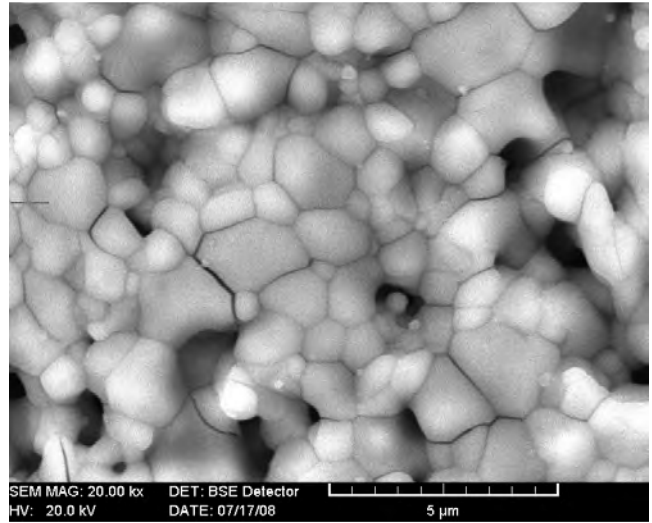
للتأكد من هذه النتائج قمنا بملاحظة العينات المدروسة بالمجهر الإلكتروني الماسح، و ذلك من أجل ملاحظة البنية المجهرية بصفة عامة و النمو الحبيبي بصفة خاصة .

يوضح الشكل 12.IV البنية المجهرية بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) لمختلف العينات الملبدة عند  $1250^{\circ}\text{C}$  خلال أزمنة مختلفة. نلاحظ توافق البنى المجهرية مع النتائج السابقة: فمن أجل أزمنة تليد صغيرة نلاحظ نقص في حجم و عدد الفراغات الموجودة في العينات مما يؤدي إلى إرتفاع نسبة التليد، أما بالنسبة للأزمنة الكبيرة فنلاحظ زيادة في حجم الحبيبات.

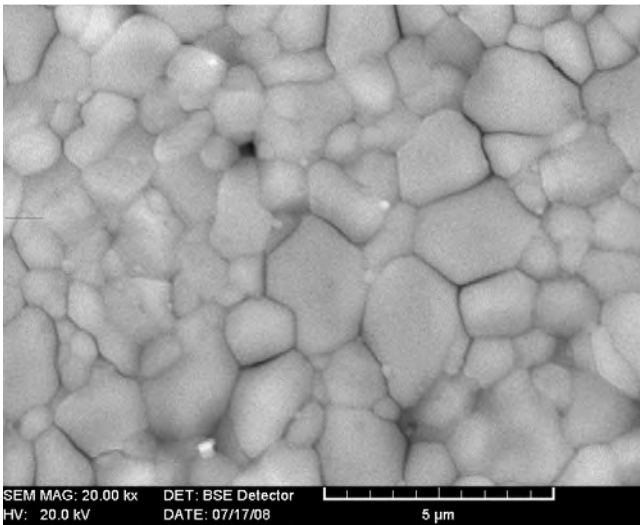
كذلك نلاحظ أنه في أغلب الحالات يكون التوزيع ثنائي؛ أي هناك نوعين من الحبيبات: الأولى صغيرة و الثانية كبيرة ( من حيث أبعادها ). إنّ هذا النوع من التوزيع يحسن من خصائص العينات: فالحبيبات الصغيرة تحسن الخصائص الميكانيكية، أما الكبيرة فتحسن من خاصية عدم التآكل ( Usure ).



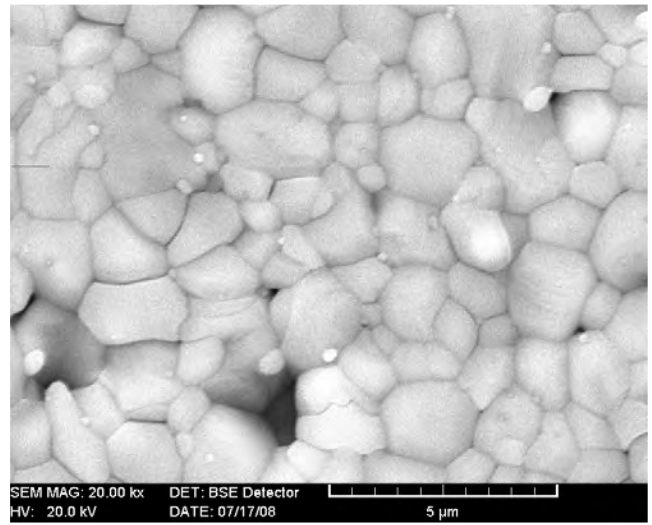
(ب)



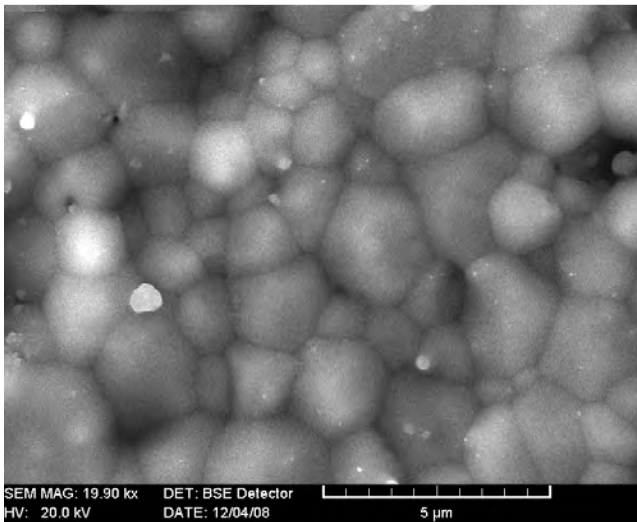
(أ)



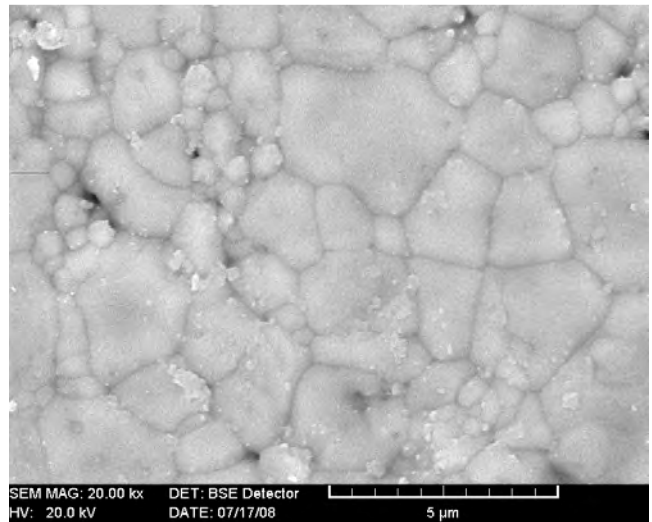
(د)



(ج)



(هـ)



(و)

الشكل 12.IV البنية المجهرية لعينات ملبدة لأزمنة مختلفة

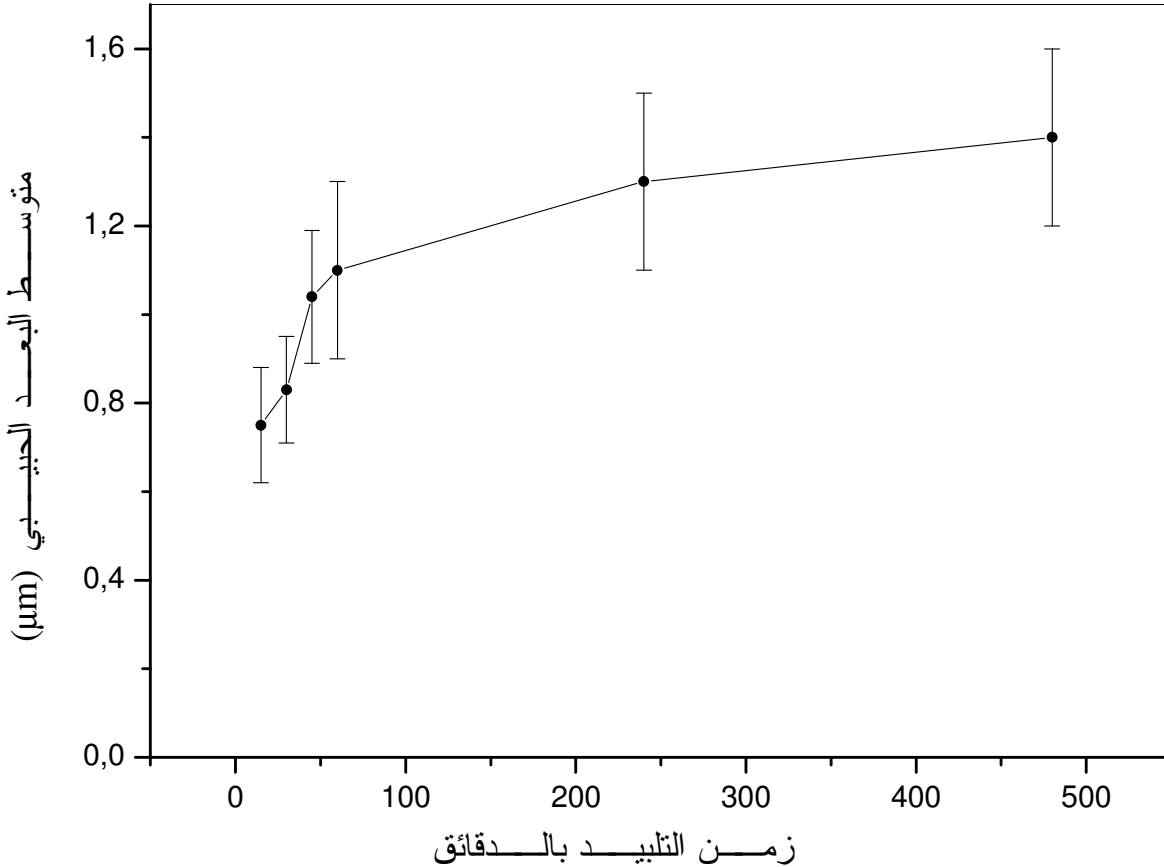
(أ) : 15 د، (ب) : 30 د، (ج) : 45 د، (د) : 60 د، (و) : 240 د، (هـ) : 480 د.



قمنا بحساب متوسط البعد الحبيبي لمختلف العينات ( أزمنة تلييد مختلفة ) باستعمال طريقة التقاطعات. حيث أنه بالنسبة لكل بنية مجهرية نقوم برسم مستقيم و نحسب عدد التقاطعات في هذا المستقيم ثم نستنتج البعد الحبيبي، و نكرر العملية 50 مرة. ثم نستنتج متوسط البعد الحبيبي لكل عينة. النتائج المحصل عليها مدونة في الجدول 7.IV و ممثلة على الشكل 13.IV [10].

**الجدول 7.IV** تغير متوسط البعد الحبيبي بدلالة تغير زمن التلييد لعينات ملبدة عند  $1250^{\circ}\text{C}$ .

زمن التلييد (د)	15	30	45	60	240	480
متوسط البعد الحبيبي ( $\mu\text{m}$ )	$0.75 \pm 0.13$	$0.83 \pm 0.12$	$1.04 \pm 0.15$	$1.1 \pm 0.2$	$1.3 \pm 0.2$	$1.4 \pm 0.2$



**الشكل 13.IV** تغير متوسط البعد الحبيبي بدلالة زمن التلييد لعينات الهيدروكسيأباتيت الملبدة عند  $1250^{\circ}\text{C}$ .

يلاحظ من خلال المنحنى 13.IV أنه مع زيادة زمن التلييد يرتفع متوسط البعد الحبيبي خاصة من أجل الأزمنة الكبيرة، و هذا يتوافق مع النتائج المحصل عليها سابقا.

## ملاحظة:

لقد قمنا بنفس الدراسة على عينات ملبدة عند  $1300^{\circ}\text{C}$  و في نفس الشروط السابقة، و لكننا لم نتمكن من ملاحظة ظاهرة النمو الحبيبي، حيث أن هذه الأخيرة تحدث خلال أزمنة صغيرة و تكون سريعة بسبب درجة الحرارة المرتفعة. و نفس الشيء بالنسبة لدرجات الحرارة المنخفضة، و لكن على عكس الحالة السابقة نحتاج إلى أزمنة كبيرة لملاحظة هذه الظاهرة، و حتى في هذه الحالة تكون معتبرة.

## **5.IV. دراسة تأثير الإضافات في تليد الهيدروكسيأباتيت**

لتحسين الكثافة النسبية لعينات الهيدروكسيأباتيت النقي و أيضا من أجل تحسين خصائصه الميكانيكية، أضفنا بعض المركبات الكيميائية مثل:  $\text{P}_2\text{O}_5$  و  $\text{B}_2\text{O}_3$ . فنظرا 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 يؤدي إلى تحسين الخصائص الميكانيكية [25,4].

### **1.5.IV. تأثير إضافة $\text{P}_2\text{O}_5$**

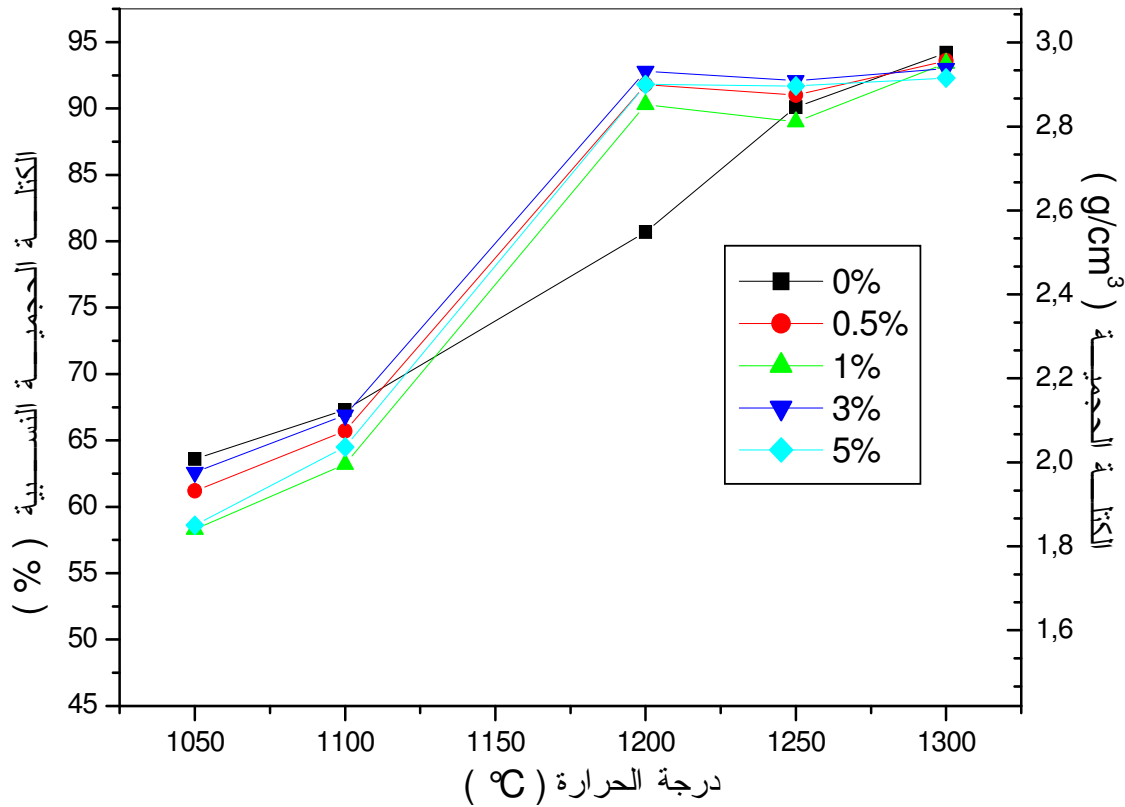
من أجل تحضير العينات المدروسة، أضفنا للهيدروكسيأباتيت نسب مختلفة من  $\text{P}_2\text{O}_5$  تتراوح بين 0.5 و 5% وزنا، ثم قمنا بالسحق 1 للمسحوق و ذلك بهدف السحق و المجانسة في آن واحد. بعدها تليد العينات عند درجات حرارة مختلفة مع المحافظة على الشروط التجريبية الأخرى.

#### **أ- تأثير إضافة $\text{P}_2\text{O}_5$ في كثافة العينات**

إن مختلف النتائج المحصل عليها مدونة في الجدول 8.IV و ممثلة في الشكل 14.IV. يبين المنحنى 14.IV أن الكثافة النسبية للعينات، التي تحتوي على  $\text{P}_2\text{O}_5$ ، قد بلغت قيمة معتبرة عند درجة حرارة منخفضة مقارنة بالعينات دون إضافة. حيث أن الكثافة النسبية بلغت أعلى قيمة لها و هي 93% تقريبا و ذلك عند  $1200^{\circ}\text{C}$  و حصلنا على نسبة تقارب 81% عند نفس درجة الحرارة و لكن في العينات بدون إضافة، أي سجلنا ارتفاع الكثافة النسبية بما يعادل 12%. يمكن تقسيم هذا المنحنى إلى ثلاث مجالات و ذلك حسب درجة حرارة التليد:

**الجدول 8.IV** تغير الكثافة النسبية بدلالة تغير درجة حرارة التلييد و نسب إضافة  $P_2O_5$ .

الكثافة النسبية ( % )					درجة الحرارة (°C)
1300	1250	1200	1100	1050	0.0 %
94.2	90.1	80.7	67.3	63.6	0.5 %
93.6	91.0	91.8	65.7	61.2	1.0 %
93.4	89.0	90.3	63.2	58.3	3.0 %
93.0	92.1	92.8	66.9	62.6	5.0 %
92.3	91.7	91.8	64.5	58.6	



**الشكل 14.IV** تغير الكثافة النسبية بدلالة تغير درجة حرارة التلييد و نسب إضافة  $P_2O_5$ .

المجال الأول: ( 1050 – 1100°C )

نلاحظ خلال هذا المجال انخفاض طفيف في الكتلة الحجمية النسبية عند تغير نسبة  $P_2O_5$  من 0 % إلى 5. % قد يرجع هذا الانخفاض إلى انخفاض درجة الحرارة و بالتالي فإن الطاقة الناتجة غير كافية للتخلص من الفراغات المتكونة بسبب ذوبان  $P_2O_5$  الذي يمتاز بدرجة انصهار منخفضة (580°C). بالإضافة إلى ذلك فإننا نلاحظ ارتفاع نسبي في الكثافة النسبية عند ارتفاع درجة الحرارة من 1050°C إلى 1100°C.

إذا خلال هذه المرحلة لم يكن للإضافات تأثير إيجابي في الكثافة النسبية، حيث حصلنا على نتائج مقاربة مع تلك المحصل عليها في العينات دون إضافات.

المجال الثاني: ( 1100 – 1200°C )

في هذا المجال نلاحظ ارتفاعا سريعا و مهما في الكثافة النسبية و هذا بالنسبة لكل العينات و مهما كانت نسبة الإضافة. لقد أدت إضافة 0.5 % من  $P_2O_5$  إلى ارتفاع الكثافة النسبية من 81% إلى 92% عند درجة الحرارة 1200°C أي بنسبة 13. % هذه القيمة هي تقريبا نفسها مهما كانت نسبة الإضافة. يمكن القول هنا أن درجة الحرارة 1200°C و إضافة  $P_2O_5$  ساعدا على تحسين الكثافة النسبية. إن الزيادة في الكثافة النسبية راجعة إلى اكتساب الحبيبات لطاقة حرارية كافية تسمح لها بإعادة توزيعها و بالتالي التخلص من الفراغات الموجودة في العينات خلال عملية الكبس و المتكونة بسبب الطور السائل الناتج عن ذوبان  $P_2O_5$ . إن درجة حرارة إنصهار  $P_2O_5$  في جوار 580°C و بالتالي فإنه خلال التليد يعمل هذا الطور السائل على إعادة توزيع الحبيبات حيث يساعد على إنزلاق الحبيبات خاصة الصغيرة منها التي تعمل على ملئ الفجوات المتكونة عند تلاحم الحبيبات الكبيرة و بالتالي ينخفض حجم الفراغات و نتيجة لذلك ترتفع الكثافة النسبية للعينات الملبدة.

المجال الثالث: ( 1200 – 1300°C )

نلاحظ في هذا المجال نوعين من الاستجابة للعينات لدرجة الحرارة، الأولى تخص العينات دون إضافات و الثانية تخص العينات ذات نسب إضافة مختلفة. فبالنسبة للهيدروكسيأباتيت النقي، نلاحظ أن نسبة التليد ترتفع مع ارتفاع درجة الحرارة، خاصة في المجال بين 1200 و 1300°C. لقد بلغت قيمة الزيادة في الكثافة النسبية حوالي 14 % في هذا المجال. هذه الزيادة ناتجة عن نقص الفراغات نتيجة لإعادة توزيع الحبيبات داخل العينات لاكتسابها لطاقة حرارية كبيرة.

أما في الحالة الثانية أي بالنسبة للعينات ذات نسب إضافة مختلفة، فنلاحظ أن هناك استقرار في نسبة التليد و هذا بالنسبة لكل النسب، و هذا الاستقرار ناتج عن تشكل الفراغات المغلقة و هذا لأن التليد وصل إلى مرحلته الأخيرة.

و بالتالي فإنه للحصول على عينات كثيفة عند درجات حرارة أقل، فإن درجة الحرارة المناسبة هي  $1200^{\circ}\text{C}$  أما قيمة نسبة الإضافة فليس لها تأثير كبير لأننا حصلنا على نفس نسبة التلييد تقريبا في كل الحالات لذلك نستعمل أقل نسبة أي % 0.5 وزنا.

#### ب - تأثير إضافة $\text{P}_2\text{O}_5$ في الصلادة المجهرية

كما ذكرنا في الدراسة النظرية، فيجب على البدائل العظمية أن تكون صلدة و هذا لكي تحقق الأهداف المصطرة لها.

لقد استعملنا نفس الشروط المستعملة عند دراسة صلادة العينات بدون إضافة، و النتائج المحصل عليها مدونة في الجدول 9.IV و ممثلة في المنحنى 15.IV. و نلاحظ من خلال المنحنى أنه يمكن تقسيمه إلى ثلاثة مجالات أساسية:

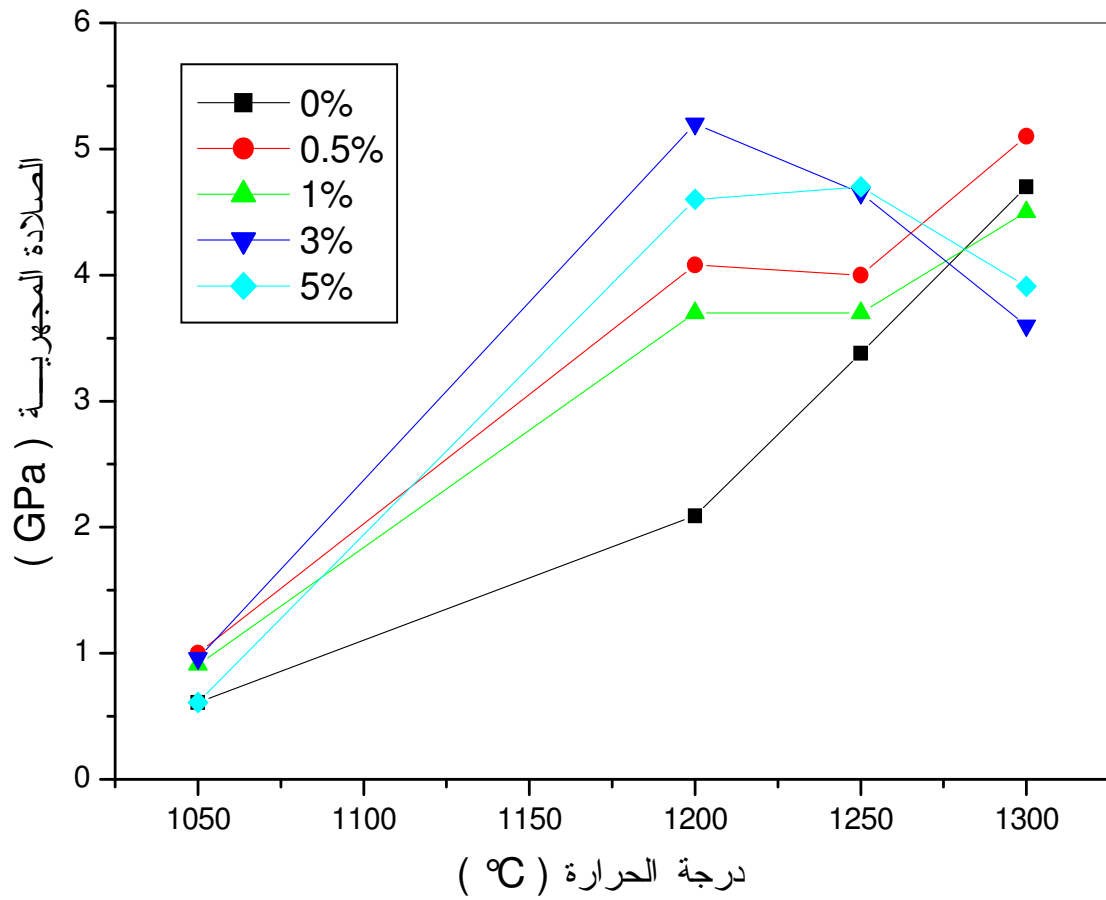
المجال الأول: ( $1050-1200^{\circ}\text{C}$ )

يتميز هذا المجال بارتفاع مهم في قيم الصلادة المجهرية و هذا بالنسبة لجميع العينات، مع أو دون إضافة، و من أجل مختلف نسب الإضافة.

فبالنسبة للعينات دون إضافة ارتفعت قيمة الصلادة المجهرية للعينات من 0.61 GPa عند  $1050^{\circ}\text{C}$  إلى 2.09 GPa عند  $1200^{\circ}\text{C}$ . أما بالنسبة للعينات ذات نسب مختلفة من الإضافات فقد ارتفعت قيمة الصلادة من 0.61 GPa عند  $1050^{\circ}\text{C}$  إلى 4.6 GPa عند  $1200^{\circ}\text{C}$  و هذا بالنسبة للعينات ذات نسبة إضافة مساوية لـ % 5 وزنا من  $\text{P}_2\text{O}_5$ ، أما بالنسبة للعينات ذات نسب إضافة مساوية لـ 0.5 و 1 و % 3 فقد ارتفعت من حوالي 1 GPa عند  $1050^{\circ}\text{C}$  إلى 4.08 و 3.7 و 5.2 GPa على الترتيب عند  $1200^{\circ}\text{C}$ .

الجدول 9.IV تغير الصلادة المجهرية بدلالة تغير درجة حرارة التلييد و نسب إضافة  $P_2O_5$ .

الصلادة المجهرية ( GPa )					التركيز (%)
5.0	3.0	1.0	0.5	0.0	درجة الحرارة
0.61 ± 0.01	0.96 ± 0.01	0.91 ± 0.13	1.00 ± 0.01	0.61 ± 0.04	1050°C
4.6 ± 0.5	5.2 ± 0.2	3.7 ± 0.2	4.08 ± 0.08	2.09 ± 0.07	1200°C
4.7 ± 0.2	4.65 ± 0.08	3.7 ± 0.3	4.0 ± 0.6	3.38 ± 0.03	1250°C
3.91 ± 0.08	3.6 ± 0.5	4.5 ± 0.2	5.1 ± 0.3	4.7 ± 0.7	1300°C



الشكل 15.IV تغير الصلادة المجهرية بدلالة تغير درجة حرارة التلييد و نسب إضافة  $P_2O_5$ .

نلاحظ أيضا أنه عند  $1050^{\circ}\text{C}$  فإن قيم الصلادة لكل العينات متقاربة جدا، أي أنه عند هذه الدرجة لا يوجد أي تأثير للإضافات في صلادة العينات. بينما نلاحظ أنه عند  $1200^{\circ}\text{C}$  هناك تباين واضح في قيم الصلادة لمختلف العينات، حيث سجلنا أدنى قيمة لها في العينات بدون إضافات و المساوية لـ  $2.09\text{ GPa}$  و سجلنا أعلى قيمة لها في العينات ذات نسبة إضافة مساوية لـ  $3\%$  و التي بلغت  $5.2\text{ GPa}$  ، بينما سجلنا  $3.7$  و  $4.08$  و  $4.6\text{ GPa}$  بالنسبة للعينات ذات نسب إضافة مساوية لـ  $1$  و  $0.5$  و  $5\%$  على الترتيب.

ما نلاحظه أيضا هو أن تغيرات الصلادة المجهرية موافقة إلى حد قريب لتغير الكتلة الحجمية النسبية.

#### المجال الثاني: ( $1200-1250^{\circ}\text{C}$ )

نلاحظ من خلال هذا المنحنى أن قية الصلادة المجهرية ترتفع مع ارتفاع درجة الحرارة حيث ارتفعت من  $2.09\text{ GPa}$  عند  $1200^{\circ}\text{C}$  إلى  $3.38\text{ GPa}$  عند  $1250^{\circ}\text{C}$  و هذا ما يوافق تغير الكتلة الحجمية النسبية. بينما نلاحظ استقرار قيم الصلادة المجهرية للعينات ذات نسب الإضافة التالية:  $0.5$  و  $1$  و  $5\%$  وزنا، و يرجع هذا الاستقرار أساسا إلى استقرار قيم الكثافة النسبية و التي تتناسب مع قيم الصلادة المجهرية. أما بالنسبة للعينات ذات نسبة الإضافة  $3\%$  فإننا نلاحظ انخفاضا في قيمة الصلادة المجهرية و هذا من  $5.2\text{ GPa}$  عند  $1200^{\circ}\text{C}$  إلى  $4.65\text{ GPa}$  عند  $1250^{\circ}\text{C}$ ، و لكن في هذه الحالة النتيجة لا تتماشى مع النتيجة المحصل بالنسبة لتغير الكثافة النسبية، قد يعود ذلك إلى البنية المجهرية أو تشكل طور جديد عند  $1250^{\circ}\text{C}$  و هذا الأخير له صلادة مجهرية ضعيفة.

#### المجال الثالث: ( $1250-1300^{\circ}\text{C}$ )

خلال هذه المرحلة لاحظنا أن الصلادة المجهرية للعينات دون إضافات ترتفع و هذا يوافق النتائج المحصل عليها سابقا حيث بلغت قيمتها  $4.7\text{ GPa}$  عند  $1300^{\circ}\text{C}$ . أما بالنسبة للعينات ذات نسب إضافة مختلفة فنلاحظ حالتين: الأولى خاصة بالعينات ذات نسبة إضافة مساوية لـ  $0.5$  و  $1\%$  أما الثانية فخاصة بالعينات ذات نسب إضافة مساوية لـ  $3$  و  $5\%$ . ففي الحالة الأولى نلاحظ ارتفاعا في قيم الصلادة المجهرية فبالنسبة للحالتين سجلنا ارتفاعا في قيم الصلادة المجهرية بما يقارب  $1\text{ GPa}$ ، فعند  $1250^{\circ}\text{C}$  كانت هذه القيم أكبر من تلك المحصل عليها في العينات دون إضافات بينما عند  $1300^{\circ}\text{C}$  فحصلنا على نفس النتيجة تقريبا في كل العينات. أما في الحالة الثانية فحصلنا على نفس النتيجة بالنسبة للإضافتين، فقد بلغت قيمة الصلادة المجهرية  $4.6\text{ GPa}$  عند  $1250^{\circ}\text{C}$  و هي أكبر من تلك المحصل عليها في باقي العينات. كما حصلنا على قيم أقل من  $4\text{ GPa}$  وهذه القيمة أقل من تلك المحصل عليها في باقي العينات.

و بالتالي فإنه في هذا المجال تكون لنسبة الإضافات تأثير عكسي في الصلادة المجهرية، حيث كلما كانت النسبة الوزنية للإضافة كبيرة كانت قيمة الصلادة المجهرية صغيرة.

و منه فإنه إذا أردنا الحصول على عينات كثيفة و صلدة و هذا عند درجة حرارة منخفضة، فإن نسبة الإضافة المناسبة هي 3% وزنا و ذلك عند 1200°C.

### ج - تأثير إضافة P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> في مقاومة الشد

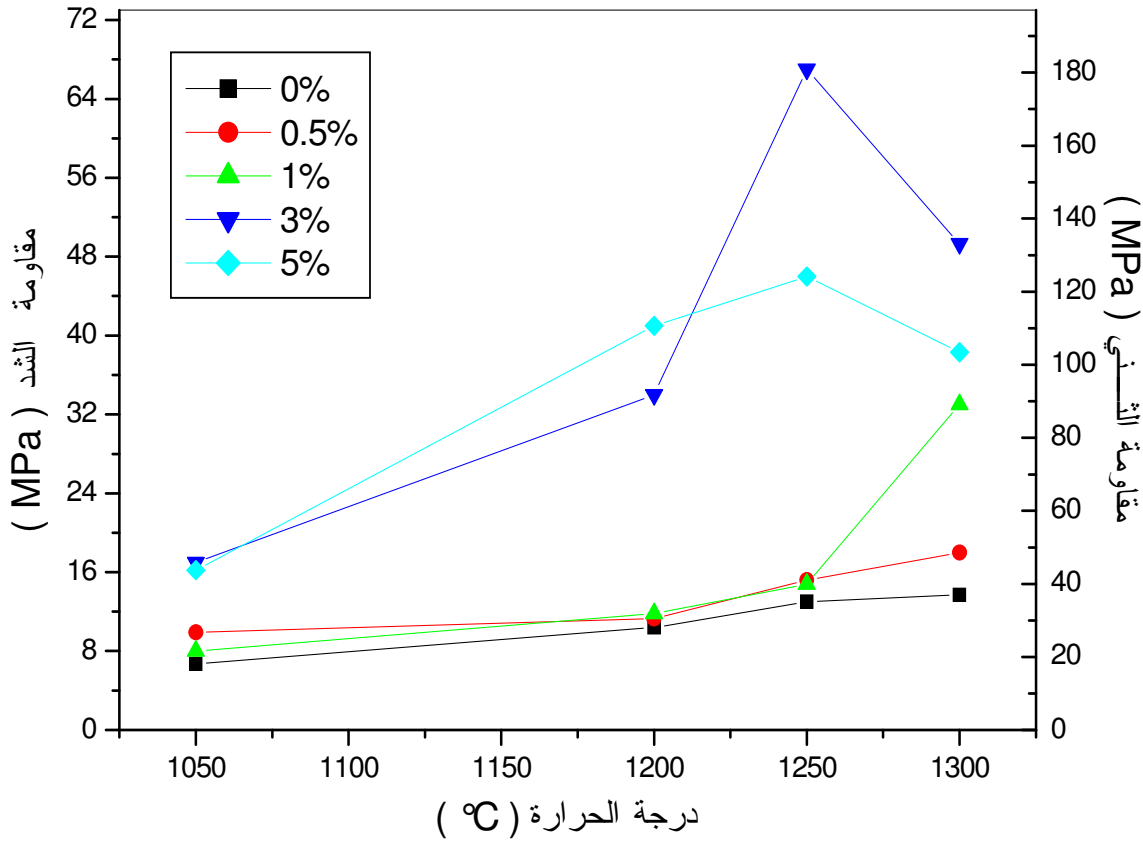
يجب على المواد المستعملة كبداية أن تتحمل ضغطا كبيرا و ذلك لقيامها بوظائفها المرجوة منها على أحسن وجه. و بما أن الخصائص الميكانيكية للهيدروكسيأباتيت ضعيفة حاولنا إقحام هذه الإضافة و بنسب وزنية مختلفة، لدراسة مدى تأثيرها في مقاومة الشد. و فيما يلي قمنا بقياس مقاومة الشد لعينات ذات نسب إضافة وزنية مختلفة و ملبدة عند درجات حرارة مختلفة. النتائج المحصل عليها مدونة في الجدول 10.IV و ممثلة على الشكل 16.IV.

الجدول 10.IV تغير مقاومة الشد بدلالة تغير درجة حرارة التليد و نسب إضافة P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

مقاومة الشد ( MPa )					التركيز (%) درجة الحرارة
5.0	3.0	1.0	0.5	0.0	
16.2 ± 1.9	17 ± 3	8.0 ± 1.2	9.9 ± 1.1	6.7 ± 0.7	1050°C
41 ± 1.8	34 ± 4	11.8 ± 1.3	11.3 ± 2	10.4 ± 1.4	1200°C
46 ± 6	67 ± 8	14.8 ± 1.2	15.2 ± 1.9	13.0 ± 1.8	1250°C
38.3 ± 1.4	49.3 ± 1.7	33 ± 4	18 ± 2	13.7 ± 0.9	1300°C

و من خلال ملاحظة المنحنى المحصل عليه يمكن تقسيمه إلى ثلاثة أجزاء، و ذلك كما يلي:





الشكل 16.IV تغير مقاومة الشد بدلالة تغير درجة حرارة التلييد و نسب إضافة  $P_2O_5$ .

الجزء الأول: ( 1050-1200°C )

حيث نلاحظ خلال هذا المجال ارتفاع قيم مقاومة الشد مع ارتفاع درجة حرارة التلييد و هذا من أجل العينات ذات نسب إضافة وزنية مرتفعة (3 و 5%). أما بالنسبة لباقي العينات فقد حصلنا على قيم مقاومة شد مستقرة نوعا ما و مساوية لتلك المحصل عليها في العينات بدون إضافة، فعند  $1050^{\circ}C$  حصلنا على قيمة عظمى مساوية لـ 16 MPa تقريبا و هذا بالنسبة للعينات ذات نسب إضافة وزنية مساوية لـ 3 و 5%، بينما حصلنا على قيمة منخفضة و هي نفسها تقريبا و هذا بالنسبة لبقية العينات. أما عند  $1200^{\circ}C$  فقد حصلنا على مقاومة شد أكبر في العينات ذات نسب إضافات مرتفعة، حيث سجلنا أكبر قيمة لها في العينات ذات نسب الإضافة: 3 و 5% و التي بلغت حوالي 40 MPa، كم حصلنا على مقاومة شد تقارب 11 MPa و هذا بالنسبة للعينات ذات نسب إضافة مساوية لـ 0 و 0.5 و 1% على التوالي.

و بالتالي فإن مقاومة الشد لم تتأثر بنسب الإضافات الصغيرة حيث وجدت نفس القيم المحصل عليها في العينات دون إضافة، بينما أثرت النسب الكبيرة في مقاومة الشد تأثيرا إيجابيا، حيث رفعت من قيمة هذه الأخيرة بنسبة لا بأس بها.

الجزء الثاني: ( 1200-1250°C )

و الذي نلاحظ من خلاله أنه من أجل العينات ذات نسب إضافة مساوية لـ 0 و 0.5 و 1 %، فإن قيم مقاومة الشد مستقرة تقريبا. بينما سجلنا ارتفاع في قيم هذه الأخيرة و ذلك بالنسبة لبقية العينات، وقد كان هذا الارتفاع في العينات ذات نسبة الإضافة 3 % أكبر مما كان عليه في العينات ذات نسبة إضافة مساوية لـ 5 %.

حيث بلغت مقاومة الشد للعينات ذات نسبة الإضافة 3 % القيمة 67 MPa و هذا عند 1250°C، بينما حصلنا على قيمة مقاومة شد مساوية لـ 46 MPa و هذا في حالة نسبة الإضافة 5 %، أما بالنسبة لبقية العينات فقد حصلنا على نفس قيمة مقاومة الشد تقريبا وبالغلة حوالي 14 MPa. و منه فقد كانت استجابة العينات في هذه المرحلة شبيهة بتلك المحصل عليها في المرحلة السابقة و لكن في هذه الحالة نلاحظ أن استجابة العينات ذات نسبة الإضافة 3 % تصبح أفضل من الإضافة بنسبة 5 % و هذا مع ارتفاع درجة الحرارة.

الجزء الثالث: ( 1250-1300°C )

و الذي نلاحظ من خلاله أن تأثير الإضافات على عكس ما كان عليه في المراحل السابقة، ففي هذه المرحلة فإن إضافة نسب كبيرة من الإضافات ينقص من قيمة مقاومة الشد، بينما النسب الصغيرة تزيد من قيمتها.

و منه إذا أردنا الحصول على قيمة مقاومة شد مرتفعة فإننا نستعمل نسبة إضافة مساوية لـ 3 % و هذا عند العمل عند درجات حرارة أكبر من 1200°C، أما إذا كنا نعمل عند درجات حرارة أقل فإن التركيز الوزني الأكثر ملاءمة فهو 5 % وزنا.

#### 2.5.IV. تأثير إضافة B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

من أجل تحضير العينات المدروسة قمنا بإضافة نسب مختلفة من B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> تتراوح بين 0.5 و 5%، ثم نقوم بالسحق 1 للمسحوق بهدف السحق و المجانسة في آن واحد. و نحافظ على الشروط التجريبية الأخرى، و نقوم بتلييد العينات عند درجات حرارة مختلفة.

##### أ- تأثير إضافة B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> في كثافة العينات

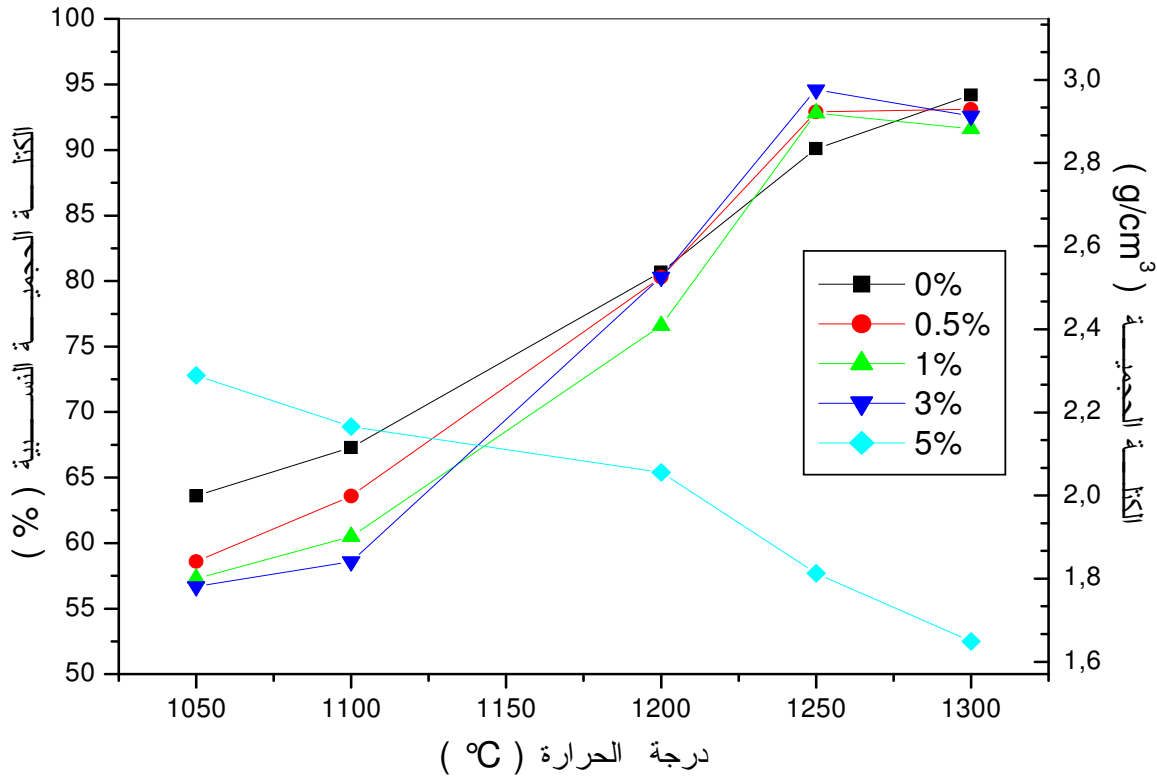
يعتبر التلييد أهم مرحلة من مراحل تحضير قطعة خزفية كما يعتبر الأكثر كلفة، و لذلك فإن من بين أهم الأهداف المسطرة عند دراسة الخزفيات هو التخفيض من درجة حرارة التلييد من خلال إضافة

مادة معينة للحصول على كثافة عالية عند درجة حرارة أقل. و هذا ما قمنا بدراسته خلال هذا الجزء. قمنا بحساب الكتلة الحجمية لمختلف العينات، و التي دونت في الجدول 11.IV و مثلت في المنحنى 17.IV .

إن التأمل في هذه النتائج المحصل عليها يبين أن إضافة نسب مختلفة من  $B_2O_3$  لا يؤثر كثيرا في الكتلة الحجمية النسبية للعينات، خاصة عند درجات الحرارة المنخفضة. كما نلاحظ أن تأثير نسبة الإضافة البالغة 5% مختلف عن باقي النسب و يمكن القول أنه معاكس له. يمكن تقسيم هذا المنحنى إلى جزئين و ذلك حسب درجة حرارة التليد و بالاعتماد على تغيرات الكتلة الحجمية النسبية للعينات، و التي قمنا بمناقشة قيمها و ذلك بالأخذ بعين الاعتبار تأثير كل من درجة الحرارة و نسبة الإضافة.

**الجدول 11.IV** تغير الكثافة النسبية بدلالة تغير درجة حرارة التليد و نسب إضافة  $B_2O_3$ .

الكثافة النسبية ( % )					درجة الحرارة (°C)
1300	1250	1200	1100	1050	0.0 %
94.2	90.1	80.7	67.3	63.6	0,5 %
93.1	92.9	80.3	63.6	58.6	1.0 %
91.6	92.8	76.6	60.5	57.3	3.0 %
92.6	94.6	80.3	58.6	56.7	5.0 %
52.5	57.7	65.4	68.9	72.8	



الشكل 17.IV تغير الكثافة النسبية بدلالة تغير درجة حرارة التلبيد و نسب إضافة  $B_2O_3$ .

الجزء الأول: ( 1050-1200°C )

نلاحظ خلال هذه المرحلة انخفاض الكتلة الحجمية النسبية للعينات ذات نسبة إضافة مساوية 5% و هذا على عكس باقي العينات التي نلاحظ فيها ارتفاع الكثافة النسبية، كما أن قيم الكتلة الحجمية المحصل عليها في العينات ذات نسب الإضافة التالية: 0.5 و 1 و 3% تكون أقل من تلك المحصل عليها في حالة العينات بدون إضافة و مع ارتفاع درجة الحرارة تقترب هذه القيم من بعضها أكثر، و تبلغ عند 1200°C حوالي 80% بالنسبة للعينات ذات نسب إضافة مساوية لـ 0 و 0.5 و 3% بينما حصلنا على قيمة 76% بالنسبة للنسبة لـ 1% وزنا.

أما بالنسبة للعينات ذات نسبة إضافة مساوية لـ 5% فقد انخفضت الكتلة الحجمية النسبية من 72.8% عند 1050°C إلى 65.4% عند 1200°C، فالقيمة الأولى أكبر من تلك المحصل عليها في العينات دون إضافة بحوالي 8% أما القيمة الثانية فهي أكبر من تلك المحصل عليها في عينات من دون أي إضافة.

إن ارتفاع قيمة الكتلة الحجمية للعينات ذات نسبة إضافة مساوية % 5، راجع إلى وجود كمية كافية من الطور السائل الناتج عن ذوبان الطور الناتج عن الإضافة، و هذا الطور السائل ينقل الحبيبات الصغيرة لتتمركز في الفراغات بين الحبيبات الكبيرة و بالتالي الحصول على نسبة تلييد أحسن. أما انخفاض الكتلة الحجمية النسبية فقد يرجع إلى تبخر هذا الطور السائل.

الجزء الثاني: ( 1200-1300°C )

نلاحظ خلاله أن الكتلة الحجمية النسبية في العينات ذات نسب إضافة مساوية لـ % 5 تتخفض بحوالي % 12 في هذا المجال، حيث وصلت قيمة هذه الأخيرة حوالي % 52.5 و ذلك عند 1300°C، و بالتالي فإننا نكون قد حصلنا على نسبة فراغات كبيرة و عند درجة حرارة عالية. هذا الانخفاض يعود إلى وجود كمية كبيرة من الطور السائل الناتج عن ذوبان الإضافة، فبعد تبخر هذه الأخيرة تترك فراغات و هذا ما يخفض من قيمة الكتلة الحجمية.

أما بالنسبة لباقي العينات فلاحظنا أيضا أن الكتلة الحجمية النسبية ترتفع مع ارتفاع درجة الحرارة، كما لوحظ أيضا أن قيم الكتلة الحجمية النسبية المحصل عليها في هذه العينات هي جد متقاربة، مع وجود فارق بسيط جدا بينها و الذي يكون واضحا قليلا عند 1250°C، أين سجلت قيم أكبر في العينات ذات نسب إضافة مختلفة و قد حصل على أكبر قيمة في حالة نسبة الإضافة % 3 و التي بلغت % 94.6 و هذا مقابل بالنسبة للعينات دون إضافة. و يعود ذلك إلى وجود كمية معتبرة من الطور السائل، و التي يكون لها تأثير إيجابي في هذه الحالة و يحسن من نسبة التلييد. و بعد هذا تستقر قيم الكتلة الحجمية النسبية و ذلك يعود إلى الحجم الضئيل للطور السائل، فبعد تبخره لا يترك فراغات كبيرة و بالتالي لا تتأثر الكتلة الحجمية النسبية بذلك.

بالتالي فإن إضافة نسب مختلفة من  $B_2O_3$  لا يؤثر كثيرا في الكثافة النسبية للهيدروكسيأباتيت و هذا في حالة الإضافات الضئيلة. و على عكس ذلك، فإنه من أجل نسبة الإضافة المساوية لـ % 5 كان التأثير واضحا، فعند درجات الحرارة المنخفضة زادت من الكثافة النسبية و بنسبة معتبرة تقارب الـ % 8، بينما عند درجات الحرارة العالية فإن قيمة هذه الأخيرة تتخفض و بالتالي نحصل على عينات متماسكة.

#### ب - تأثير إضافة $B_2O_3$ في الصلادة المجهرية

كما ذكر في الدراسة النظرية، فإن البدائل العظمية تتعرض لاحتكاكات مهمة و هذا في غالب الأحيان لذا عليها أن تكون صلدة و هذا لكي تحقق الأهداف المسطرة لها.

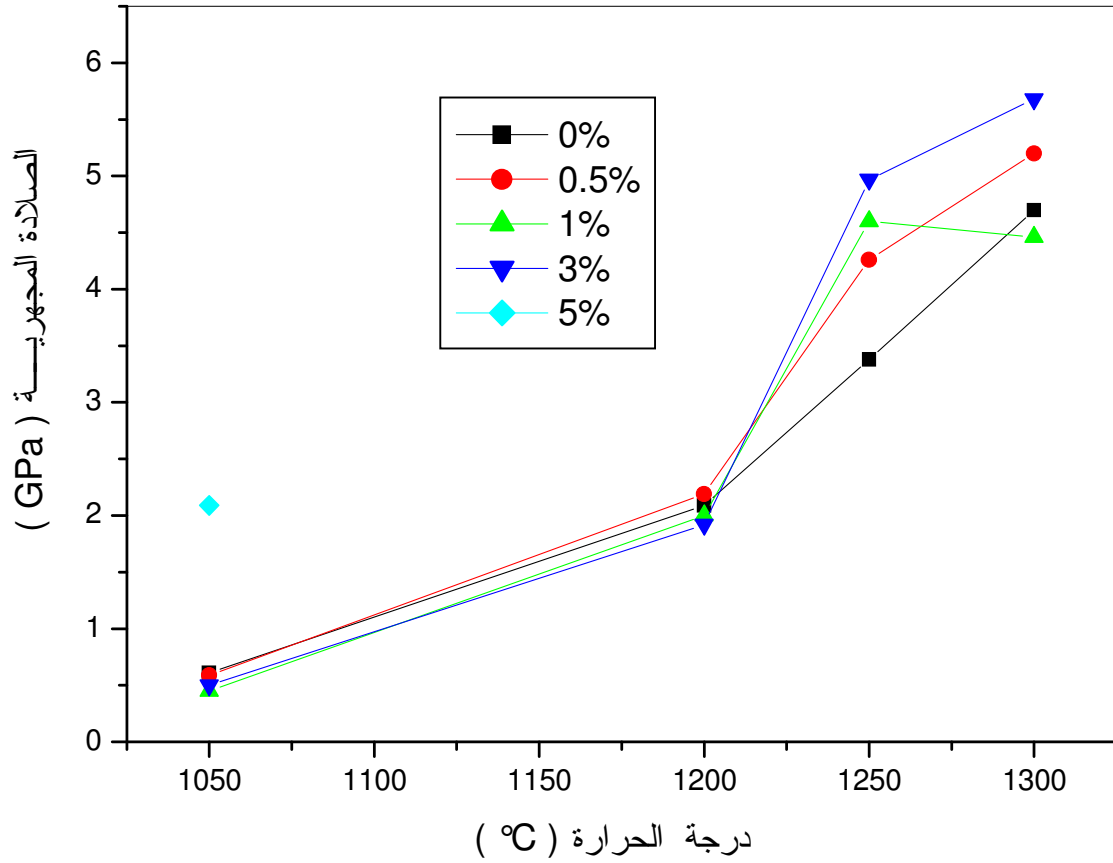
حيث أننا استعملنا نفس الشروط المستعملة عند دراسة صلادة العينات بدون إضافة، و النتائج المحصل عليها لمختلف العينات مدونة في الجدول 12.IV و ممثلة في الشكل 18.IV.

و قبل الشروع في مناقشة النتائج المحصل عليها، تجدر الإشارة إلى أن قياس الصلادة المجهرية لم يكن ممكن للعينات ذات نسبة إضافة مساوية لـ 5 % وزنا و هذا عند مختلف درجات الحرارة، ما عدا عند 1050°C أين أمكن قياسها ووجدت القيمة 2.09 GPa بينما وجدت في العينات دون إضافة القيمة 0.61 GPa، و هذا يوافق تغير الكتلة الحجمية النسبية. و تعود عدم إمكانية القياس إلى تشوه العينات نتيجة احتوائها على كمية كبيرة من الطور السائل.

من خلال ملاحظة المنحنى وجد أنه يمكن تقسيمه إلى قسمين أساسيين و هذا حسب درجة الحرارة و بالاعتماد على تغير قيم الصلادة المجهرية للعينات غير المشوهة، و ذلك كما يلي:

**الجدول 12.IV** تغير الصلادة المجهرية بدلالة تغير درجة حرارة التليد و نسب إضافات  $B_2O_3$ .

الصلادة المجهرية ( GPa )					التركيز ( % ) درجة الحرارة
5.0	3.0	1.0	0.5	0.0	
2.09 ± 0.09	0.50 ± 0.08	0.45 ± 0.01	0.59 ± 0.04	0.61 ± 0.04	1050°C
/	1.92 ± 0.08	2.00 ± 0.03	2.19 ± 0.12	2.09 ± 0.07	1200°C
/	4.97 ± 0.11	4.6 ± 0.2	4.26 ± 0.09	3.38 ± 0.03	1250°C
/	5.68 ± 0.14	4.46 ± 0.01	5.2 ± 0.2	4.7 ± 0.7	1300°C



الشكل 18.IV تغير الصلادة المجهريية بدلالة تغير درجة حرارة التلييد و نسب إضافات  $B_2O_3$ .

المجال الأول: (1050-1200°C)

حيث يتميز هذا المجال بارتفاع قيم الصلادة المجهريية مع ارتفاع درجة الحرارة و هذا بالنسبة لجميع العينات، مع أو دون إضافة، وبالنسبة لجميع نسب الإضافات أيضا. كما لوحظ أيضا أنه لم يكن أي تأثير للإضافة في صلادة العينات حيث حصلنا على نفس القيمة في جميع العينات حيث بلغت عند 1050°C ما يقارب القيمة 0.5 GPa ثم ارتفعت لتصل 2.0 GPa عند 1200°C.

و بالتالي فإنه لا توجد أية فائدة من استعمال هذه الإضافة في هذه المجال، ما عدا النسبة 5% التي أعطتنا نتيجة جيدة. كما لوحظ أن هذه النتائج توافق النتائج المحصل عليها عند دراسة الكتلة الحجمية النسبية.

المجال الثاني: ( 1200-1300°C )

يلاحظ خلال هذه المرحلة ارتفاع مهم في قيم الكتلة الحجمية النسبية و هذا بالنسبة لجميع العينات، حيث يكون هذا الارتفاع أكبر كلما كانت نسبة الإضافة أكثر، كما أن الفارق بين قيم الصلادة لمختلف العينات يزداد مع ارتفاع درجة الحرارة ليثبت تقريبا ابتداء من درجة الحرارة 1250°C. فمثلا عند درجة الحرارة 1250°C لوحظ أن قيم الصلادة المجهرية ترتفع مع زيادة نسبة الإضافة حيث سجلت أدنى قيمة في العينات دون إضافة و المساوية لـ 3.38 GPa بينما سجلت أعلى قيمة في العينات ذات نسبة إضافة مساوية لـ 3 % و التي بلغت 4.97 GPa. و تواصل قيم الصلادة المجهرية في الإرتفاع لتصل أعلى قيم لها عند 1300°C و هذا بالنسبة لجميع العينات، حيث سجلت أعلى قيمة للصلادة على الإطلاق في العينات ذات نسبة إضافة مساوية لـ 3 % و التي بلغت 5.68 GPa.

يلاحظ أيضا خلال هذه المرحلة أن هذه النتائج لا تتعلق أو تتناسب مع النتائج المحصل عليها عند دراسة الكثافة النسبية للعينات و بالتالي فإن تغير قيم الصلادة المجهرية للعينات لا ترتبط فقط بالكتلة الحجمية النسبية بل بالأطوار الموجودة في العينة أيضا، فإذا كانت هذه الأخيرة تتمتع بصلادة مجهرية كبيرة فإنها ترفع من صلادة العينات المدروسة.

و بالتالي فإن إضافة B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> قامت بتحسين الصلادة المجهرية لمختلف العينات، و بخاصة العينات ذات نسبة إضافة تساوي 3 % و ذلك عند 1250 و 1300°C ، أين سجلت قيم صلادة مجهرية أكبر بكثير من تلك التي سجلت في عينات من دون أي إضافة.

### ج - تأثير إضافة ال B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> في مقاومة الشد

كما ذكر في الدراسة النظرية، فيجب على المواد المستعملة كبدائل عظمية أن تتحمل ضغطا كبيرا و ذلك لقيامها بوظائفها المرجوة منها على أحسن وجه. و بما أن الخصائص الميكانيكية للهيدروكسيأباتيت ضعيفة حاولنا إقحام هذه الإضافة و بنسب وزنية مختلفة، لدراسة مدى تأثيرها في مقاومة الشد لها. و فيما يلي قمنا بقياس مقاومة الشد لعينات ذات نسب إضافة وزنية مختلفة و ملبدة عند درجات حرارة مختلفة.

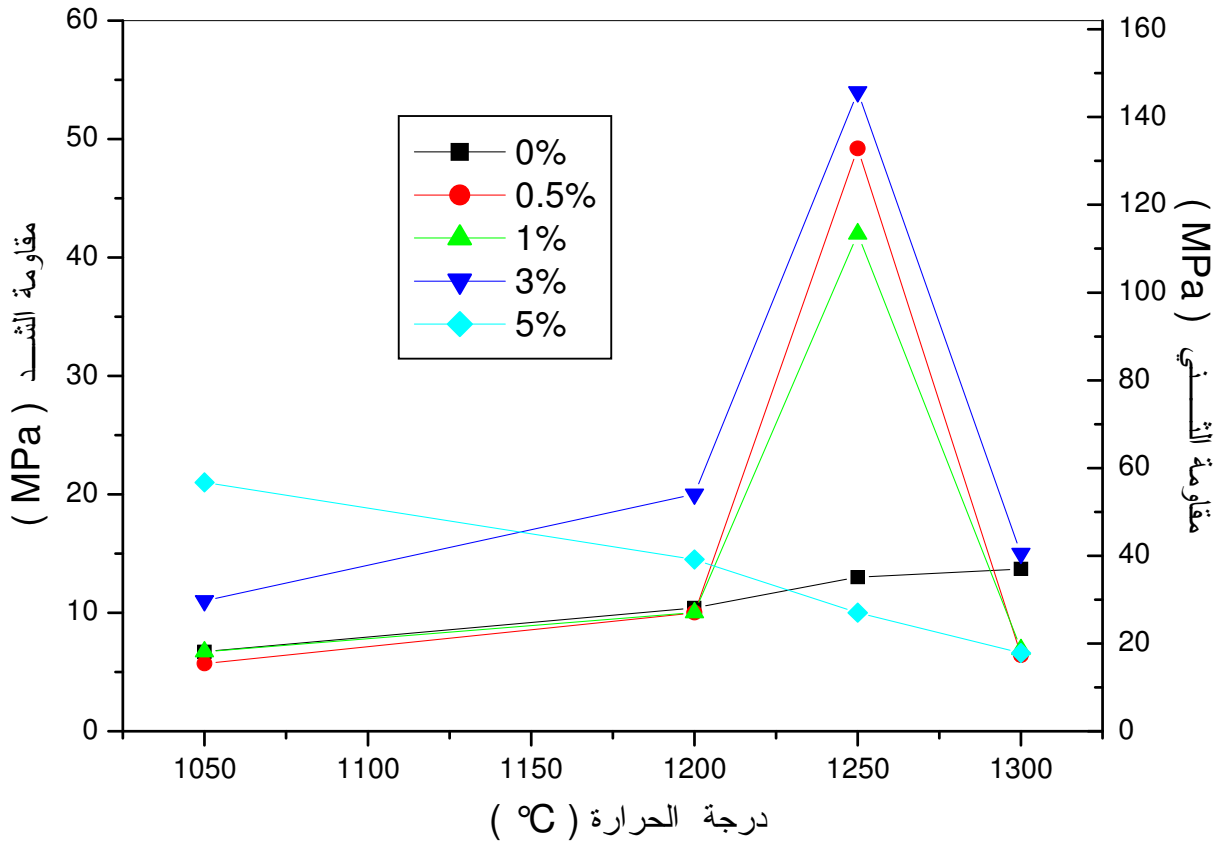
النتائج المحصل عليها مدونة في الجدول 13.IV و ممثلة على الشكل 19.IV.

و من خلال ملاحظة المنحنى المحصل عليه أمكن تقسيمه إلى ثلاثة أجزاء، و ذلك اعتمادا على استجابة العينات لدرجة حرارة التلييد و كذلك نسبة الإضافات و ذلك كما يلي:



الجدول 13.IV تغير مقاومة الشد بدلالة تغير درجة حرارة التلييد و نسب إضافة  $B_2O_3$ .

مقاومة الشد ( MPa )					التركيز (%)	درجة الحرارة
5.0	3.0	1.0	0.5	0.0		
21.0 ± 0.3	11.0 ± 0.3	6.7 ± 1.2	5.7 ± 1.4	6.7 ± 0.7		1050°C
14.5 ± 0.8	20 ± 5	10 ± 3	10 ± 3	10.4 ± 1.4		1200°C
10 ± 2	54 ± 8	42.0 ± 1.2	49.2 ± 1.9	13.0 ± 1.8		1250°C
6.6 ± 1.2	15 ± 7	6.9 ± 0.3	6.4 ± 1.8	13.7 ± 0.9		1300°C



الشكل 19.IV تغير مقاومة الشد بدلالة تغير درجة حرارة التلييد و نسب إضافة  $B_2O_3$ .

## الجزء الأول: ( 1050-1200°C )

حيث نلاحظ خلال هذا المجال ارتفاع قيمة مقاومة الشد مع ارتفاع درجة حرارة التليد و هذا من أجل العينات ذات نسبة إضافة وزنية % 3، بينما تتخفف قيمتها في العينات ذات نسبة إضافة مساوية لـ % 5 و أما بالنسبة لباقي العينات فقد حصلنا على قيم مقاومة شد مستقرة نوعا ما و مساوية لتلك المحصل عليها في العينات بدون إضافة.

فعند 1050°C حصلنا على قيمة عظمى تساوي 21 MPa تقريبا و هذا بالنسبة للعينات ذات نسبة إضافة وزنية مساوية لـ % 5، كما وجدت القيمة 11 MPa في العينات ذات نسبة إضافة وزنية مساوية لـ % 3، بينما حصلنا على قيمة منخفضة و هي نفسها تقريبا و هذا بالنسبة لبقية العينات. وبالتالي فإن للإضافة تأثير إيجابي عند هذه الدرجة حيث أنه كلما زادت نسبة الإضافة زادت قيمة مقاومة الشد.

أما عند 1200°C فيمكن ملاحظة الآتي: قيمة مقاومة الشد مستقرة في العينات ذات نسب إضافة مساوية لـ 0 و 0.5 و % 1، أما بالنسبة للعينات ذات نسبة إضافة وزنية مساوية لـ % 3 فقد ارتفعت لتصل إلى 20 MPa، و في حالة الإضافة % 5 فقد انخفضت مقاومة الشد إلى 14.5 MPa. و ما يمكن استخلاصه هنا هو أن نسب الإضافة الصغيرة لم يكن لها أي تأثير، بينما نسبة الإضافة % 3 كان لها تأثير إيجابي على كامل المجال، أما النسبة % 5 فقد كان لها تأثير عكسي.

## الجزء الثاني: ( 1200-1250°C )

و الذي يمكن أن يلاحظ من خلاله أن مقاومة الشد تتخفف مع ارتفاع درجة الحرارة و هذا في العينات ذات نسبة إضافة وزنية قيمتها % 5، بينما يلاحظ العكس في باقي العينات أي ترتفع قيم مقاومة الشد مع ارتفاع درجة الحرارة. و قد كان هذا الارتفاع معتبرا في العينات دون إضافة بينما كان جد مهم في باقي العينات.

حيث أنه عند 1250°C سجلت قيم مرتفعة لمقاومة الشد للعينات ذات نسب الإضافات التالية: 0.5 و 1 و % 3، و التي بلغت 49 و 42 و 54 MPa على الترتيب. و قد بلغت 13 MPa في العينات دون إضافات.

و بالتالي فقد كان للإضافات دورا مهما في هذه المرحلة، أين سجلت أعلى قيم لها و ذلك بالنسبة لنسب الإضافات 0.5 و 1 و % 3، بينما كان تأثير هذه الإضافات سلبيا في حالة النسبة % 5.

الجزء الثالث: ( 1250-1300°C )

والذي يلاحظ من خلاله انخفاض قيم مقاومة الشد مع ارتفاع درجة الحرارة و هذا في جميع

العينات، باستثناء العينات دون إضافات التي تستقر فيها تقريبا قيم مقاومة الشد.

ف عند 1300°C وجدت نفس قيمة مقاومة الشد في العينات ذات نسبتي الإضافة 0 و 3%، بينما وجدت قيم أقل في باقي العينات.

ويعود سبب انخفاض مقاومة الشد إلى تبخر الطور السائل الذي يخلف فراغات، فهذه الأخيرة تؤثر سلبا في مقاومة الشد للعينات.

خلاصة القول إذا أردنا الحصول على قيمة مقاومة شد مرتفعة فإننا نستعمل نسبة الإضافة 3% و هذا بالمعالجة عند درجتي الحرارة 1200°C و 1250°C، أما إذا كانت عند درجة الحرارة 1050°C فإن التركيز الوزني الأكثر ملاءمة فهو 5%. أما عند درجات حرارة أعلى فلا فائدة من إقحام أي إضافة. كما يمكن الملاحظة أيضا أن تغيرات قيم مقاومة الشد توافق تغيرات الكثافة النسبية للعينات إلى حد بعيد.

و بما أنه لا توجد دراسة تخص هذا النوع من الإضافات ( عند دراسة الهيدروكسيأباتيت )، فإنه ليس لدينا قيما تجريبية للمقارنة. و مع ذلك فإن قيم الخصائص الميكانيكية المحصل عليها تعتبر جيدة، و ذلك إذا قمنا بمقارنتها بالنتائج المحصل عليها في حالة الهيدروكسيأباتيت النقي. إذا قمنا بمقارنتها بخصائص العظم اللحائي فنجد أنها جد متقاربة [42].

تعتبر الخصائص الميكانيكية المحصل عليها عند إضافة P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> و B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> أفضل من تلك المحصل عليها عند استعمال إضافات أخرى: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و TiO<sub>2</sub> و ZrO<sub>2</sub> [74].

#### 6.IV. دراسة تشكل الأباتيت على سطح الهيدروكسيأباتيت

يعتبر الهيدروكسيأباتيت من المواد الحيوية النشطة، لذا فإن من أهم الخصائص التي عليه أن

يمتاز بها، هي إمكانية تشكل الأباتيت على سطحه عند وضعه في السائل الفيزيولوجي الشبيه.

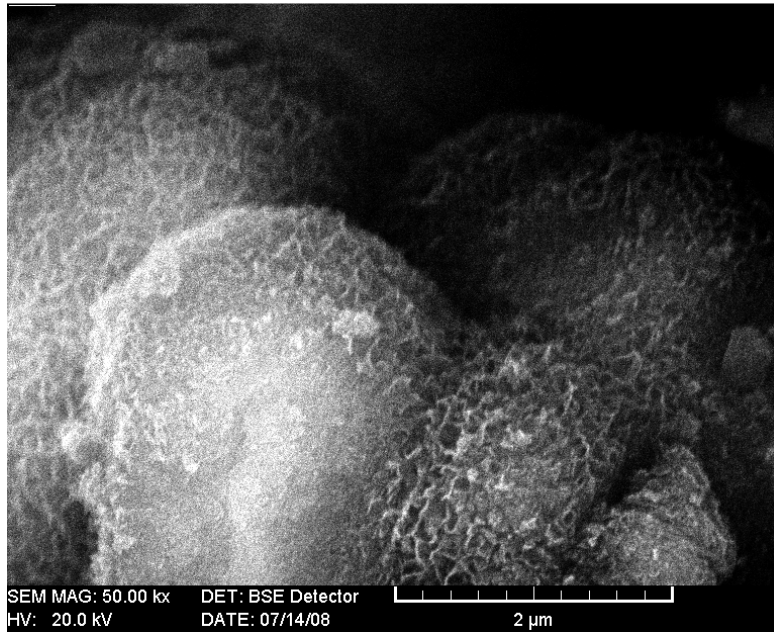
و للتأكد من ذلك قمنا بما يلي:

قمنا بتلييد عينات الهيدروكسيأباتيت عند 1200°C و ذلك لمدة ساعتين، بعد ذلك قمنا بسحق العينات

يدويا و بواسطة منخل ( tam ) اخترنا جزء من المسحوق و المكون من الجسيمات التي تكون أبعادها

محصورة بين 200 و 400 µm.

غمسنا مسحوق الهيدروكسيأباتيت المحصل عليه في السائل الفيزيولوجي الشبيه [77]، و ذلك حسب النسبة التالية: نضع 30 mg من المسحوق في 60 ml من السائل. و يكون هذا الغمس لأزمنة مختلفة، مع تثبيت درجة الحرارة ( 36.5°C ) و في وسط مزود باهتزازات. و قد قمنا بالملاحظة بالمجهر الإلكتروني الماسح لمسحوق الهيدروكسيأباتيت المغموس في الـ SBF لمدة 21 يوم ( الشكل 21.IV )، و التي تبين تكون طبقة سطحية نانومترية البعد من الهيدروكسيأباتيت على شكل عصي.



الشكل 21.IV الملاحظة بالمجهر الإلكتروني الماسح لعينات مغموسة في SBF لمدة 21 يوم.

و يجب الإشارة إلى أنّ سمك الطبقة المتشكلة صغير جداً، و لذلك فإن التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء لا يظهر شيئاً.

#### 7.IV. دراسة نسبة فقدان في الكتلة مع حمض اللبن للهيدروكسيأباتيت

قمنا خلال هذا المرحلة بدراسة تأثير كل من درجة حرارة التليد و الإضافة في نسبة فقدان في الكتلة لعينات الهيدروكسيأباتيت المحضرة المغموسة في حمض اللبن لأزمنة مختلفة.

#### 1.7.IV. تأثير درجة حرارة التلييد في نسبة فقدان في الكتلة

من أجل دراسة تأثير درجة حرارة التلييد في نسبة فقدان في الكتلة، قمنا بتلييد عينات الهيدروكسيأباتيت عند درجات حرارة مختلفة. تغمس هذه العينات في حمض اللبن و ذلك لأزمنة مختلفة، قمنا بعدها بحساب نسبة فقدان في الكتلة في كل عينة. النتائج المحصل عليها موجودة في الجدول الموالي.

الجدول 14.IV تغير نسبة فقدان في الوزن مع تغير درجة حرارة التلييد.

				درجة الحرارة ( °C )	
1300	1250	1200	1050	1j	نسبة الفقدان في الوزن (%)
0.000	0.000	0.000	0.000	3j	
0.000	0.000	0.000	0.010	5j	

من خلال ملاحظة النتائج المحصل عليها نجد أنه لم يكن هناك فقدان في الوزن في أغلب العينات، ما عدا العينات الملبدة عند  $1050^{\circ}\text{C}$ ، و التي بدأ فقدان في الوزن يظهر ابتداءً من اليوم الثالث مع أنّ هذا الأخير ضعيف جداً. يرجع هذا الفقدان في الوزن إلى انخفاض الكثافة النسبية، أي ارتفاع نسبة الفراغات، و هذا ما يجعل الروابط بين الحبيبات أضعف وبالتالي يكون التفكك أسهل ( يتغلغل السائل في الفراغات ). أما في باقي العينات فلم يكن هناك أي فقدان في الوزن و ذلك لارتفاع الكثافة النسبية و تحسن الخصائص الميكانيكية.

#### 2.7.IV. تأثير الإضافات في نسبة فقدان في الكتلة

بعد الذي حصلنا عليه من نتائج إيجابية من خلال دراستنا لتأثير الإضافات في كل من الصلادة المجهريّة و مقاومة الشد للعينات المدروسة، أردنا في هذه المرحلة أن نعرف مدى فعالية هذه الإضافات في خفض من نسبة فقدان في الكتلة لعينات الهيدروكسيأباتيت المحضرة. نسبة الإضافة المستعملة في هذه التجربة هي النسبة 3% و ذلك سواء بالنسبة لـ  $\text{B}_2\text{O}_3$  أو  $\text{P}_2\text{O}_5$ ، وهذا لأن هذه النسبة توافق خصائص ميكانيكية جيدة و ذلك عند  $1250^{\circ}\text{C}$ . النتائج المحصل عليها مدونة في الجدول 15.IV.

#### الجدول 15.IV تغيير نسبة فقدان في الوزن مع تغيير الإضافات لعينات

ملبدة عند 1250°C.

3% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0%	درجة الحرارة (°C)	
0	0	0	1j	نسبة فقدان في الوزن (%)
0	0	0	3j	
0	0	0	5j	

في هذه الحالة لاحظنا عدم وجود أي فقدان في الوزن في مختلف العينات، و يرجع ذلك إلى ارتفاع الكثافة النسبية و تحسن الخصائص الميكانيكية. و بالتالي فإن هذه الإضافات لم تخفض من مقاومة العينات لحمض اللبن، لكن من أجل معرفة ما إذا كانت ستحسن من هذه المقاومة فيجب غمس العينات لمدة أطول.

## خلاصة عامة

إن من أهم نتائج هذا البحث هو التمكن من تحضير الهيدروكسيأباتيت ذو الصيغة الكيميائية  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  والذي تم استخلاصه من عظم البقر.

و أول قمنا به هو دراسة تأثير ضغط الكبس في كثافة العينات حيث وجدنا أن الضغط المناسب هو 75 MPa، كما درسنا تأثير كل من درجة الحرارة و زمن التلييد في خصائص الهيدروكسيأباتيت، حيث وجد أنه مع ارتفاع درجة الحرارة ترتفع الكثافة و الخصائص الميكانيكية للعينات، أما زمن التلييد فكان له التأثير الكبير في نمو الحبيبات. كما لم يهمل تأثير زمن السحق في حجم الحبيبات و ذلك عبر ثلاثة مراحل، فقد تم الحصول على حجم حبيبات من رتبة أجزاء من الميكرو. أما بالنسبة لتأثير الإضافات والمتمثلة في  $\text{P}_2\text{O}_5$  و  $\text{B}_2\text{O}_3$  في خصائص الهيدروكسيأباتيت، فقد كان جلياً. فبالنسبة للإضافة الأولى فقد خفضت درجة حرارة التلييد إلى حدود  $1200^\circ\text{C}$  حيث قاربت نسبة التلييد 93 % و هذا بالنسبة لكل النسب كما قفزت قيمة الصلادة المجهريية إلى 5.2 GPa عند نفس درجة الحرارة، بالنسبة لنسبة الإضافة 3 % مقارنة مع 2.1 GPa المحصل عليها بدون إضافات. أما بالنسبة لقيمة مقاومة الشد فقد قفزت إلى 67 Mpa عند  $1250^\circ\text{C}$  و هذا بالنسبة لنفس الإضافة في حين بقيت قيمتها متدنية في حدود 13 Mpa بالنسبة للعينات الخالية من الإضافات، كما يجدر بنا الإشارة إلى أن هذه الإضافة تحافظ على استقرار الهيدروكسيأباتيت. أما في حالة الإضافة الثانية ( $\text{B}_2\text{O}_3$ )، فإنها لم تؤثر في كثافة العينات وتم الحصول على صلادة مجهريية مساوية إلى 4.97 و 5.68 GPa عند  $1250^\circ\text{C}$  و  $1300^\circ\text{C}$  على الترتيب، و هذا بالنسبة للعينات ذات نسبة الإضافة 3 % مقارنة مع 3.4 و 4.7 GPa بالنسبة للعينات دون أية إضافة، كما أن هذه الإضافة لم تحافظ على استقرار الهيدروكسيأباتيت. كما بين هذا العمل إمكانية تشكل الأباتيت على سطح الهيدروكسيأباتيت في أزمنة غمس مختلفة في سائل فسيولوجي (SBF)، و كذا مقاومة هذا الأخير لحمض اللبن، حيث كانت نسبة الفقدان في الوزن منخفضة نسبياً.

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

[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, 1986 A7290, p1-23.
[3]	J. L. Chermant, Les Céramiques Thermomécaniques, Presse du CNRS, 1989 p1-23.
[4]	G. Aliprandi, Matériaux réfractaires et céramiques techniques, édition septimapolis, 1979.
[5]	M. Chaupai, Technique de l'ingénieur, 1996 A.2010, p10-17.
[6]	W. D. Kingrey, H. K. Bowen, D. D. Ruhlman, Introduction to Ceramics, 2 <sup>nd</sup> Ed. John Wiley and Sons, New York, 1975 p560.
[7]	J. Philibert, Recueil de Communication, Deuxième Séminaire des Sciences des Matériaux, Université de Constantine, 1985 p2-16.
[8]	V. Vatain, Manuel et Sédimentologie, Ed.Thecnip, 1967.
[9]	G. Cizeron, Le Frittage, Institut de Céramique, France, 1968 p1-7.
[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, 1993 p165-222.
[14]	J. Frenkel, Viscous flow of Crystalline bodies Under the action of Surface Tension, J. Appl. Phys., 1945 9(5) p385-391.
[15]	R. L. Coble, Sintering Crystalline Solids. II Experimental test of Diffusion models in powder compacts, J. Appl. Phys, 1961 32(5): p793-99.
[16]	D. B. Assolant, Chimie-Physique du Frittage, Editions Hermès, Paris, 1993.
[17]	A. I. Jounne, Frittage d'un ensemble Phase Solide plus Phase Vitreuse cas des Faïence, des Grés et des porcelaines, L'école Nsup. De Ceram. Industrielle, 1991 p57-79.
[18]	S. Soumiya, y. Hirata, Am. Ceram. Soc. Bull, 1991 70(10).
[19]	G. Bernache, M. Soustelle, C. Monty, H. Postor, J. M. Chaix, Ed. Hermès, Paris, 1993 p. 167-90.
[20]	M. Soustelle, Modélisation macroscopique des Transformations physico-chimiques, Masson, Paris, 1990.
[21]	J. M. Chaix, Le Frittage en phase liquide, in chimie-physique du Frittage, Hermès : Paris, 1993 p. 251-283.
[22]	R. M. German, G. L. Messing, R. G. L. Cornwall, Sintering Technology, New York : Marcel Dekker, INC, 1996.



[23]	N. J. Shaw, Densification and coarsening during Solid State Sintering of Ceramics: a review of the models. II. Grain Growth. Powder metall. Int., 1989 21(5) : p.31-33.
[24]	N. J. Show, R. J. Brook, Structure of grain Coarsening during the sintering of alumina, J. Am. Ceram. Soc., 1986 69(2): p.107-10.
[25]	C. A. Jouenne, Le Frittage, Institut de Céramique Française, France, 1968 57.
[26]	R. W. Cann, P. Haasen, E. J. Kramen, Materiel Science and Technology, 11, VCH. Verlagsgeslls chaft, 1993.
[27]	J. Peyssou, Le Frittage, Institut de Céramique Française, France, 1968 42.
[28]	D. F. Williams, Definitions in Biomaterials, Consensus Conference of The European Society for Biomaterials, Chester, UK, 1986.
[29]	W. CAO, L. L. HENCH, Bioactive Materials, Ceramics International, 1996 (22), 493.
[30]	K. De Groot, Ceramics of Calcium phosphates: preparation and properties, In : K. De Groot, editor. Bioceramics of Calcium Phosphate-Bocaraton : CRC press, 1983 p100-114.
[31]	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 , 1998 p268-277.
[32]	G. Daculsi, O. Malard, E.Goyenvalle, Efficacité et performance des substituts osseux pour remplacer les allogreffes et autogreffes, ITBM-RBM, 2005 (26) 218-222.
[33]	G. Guillemin, J. L. Patat, J. Fournie, M. Chetail, The Use of Coral as a bone graft substitute, Journal of Biomedical Materials Research, 1987 (21) 557-567.
[34]	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, 1989 (23) 765-779.
[35]	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, 1993 (169) 339-346.
[36]	H. Oudadesse, A. CDerrien, A. Lucas-Girot, S. Martin, G. Cathelineau, T. Sauvage, G. Blondiaux, In Vivo Mineral Composition Evolution of a Synthetic CaCo <sub>3</sub> Aragonite Used as Biomaterial for Osseous Substitution, Instrumentation Science and Technology, 2004 (32) 545-554.
[37]	L. L. Hench, Biomaterials, a forecast for the future, Biomaterials (19), 1998 1419.
[38]	L. L. Hench, J. Wilson, Biocompatibility of Silicates for medical use, Ciba Found. Symp., 1986 231.
[39]	D. F. Williams, Tissue-Biomaterial interactions, avevew, Journal of Materials Science, 1987 (22) 3421-3445.
[40]	P. Exbrayat, La Biocompatibilité des matériaux dentaires, Journal des Biomateriaux Dentaires, 1998 (13) 177-202.
[41]	L. G. Donaruma, Biomaterials – an interfacial approach L. L. Hench, E. C. Ethridge, Academic, London, 1982, 385pp, Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition, 1983 (21) 677.
[42]	L. L. Hench, Bioceramics: from concept to clinic, Journal of the American Society,

	1991 (74) 1487-1510.
[43]	D. Mainard, F. Gouin, D. Chauveaux, B. Loty, Les Substitus Osseux en 2001, Ed. Romillat, 2001.
[44]	S. Hulbert, Investigation of the potent of ceramics for surgical applications, In : Bement Jr AL, editor. Biomaterials Seattle: University of Washington press, 1971 p. 3 77.
[45]	L. L. Hench, Bioactive ceramics, in Bioceramics: materials characteristics versus in vivo Behaviour, Ed. P. Ducheyne & J. Lemons of NY Academy of science, 1988, 54.
[46]	A. C. Derrien, Synthèse et caractérisation physico-chimique de géopolymères. Application : cinétique de minéralisation de géopolymères et du biomatériau CaCO <sub>3</sub> Synthétique, Thèse n° d'ordre 3042, Université de Rennes1, 2004.
[47]	R. Coujard, J. Poirier, J. Rocardot, Précis d'histologie humaine, Paris, 1980 P210-230.
[48]	D. W. Fawcett, A Text book of histology, 11th edition, Philadelphia, 1986 P199-216.
[49]	A. Spence, Basic medical anatomy, Benjamin / Cummings, 1990.
[50]	J. R. Van Wazer, 'Phosphorus and its compounds', Newyork, ed. Inter sciences, 1958 vol. 1 p 530.
[51]	B. Wopenka, J. D. Pasteris, Amineralogical perspective on the apatite in bone, Materials Science and Engineering: 2005 C.25(2) 131.
[52]	D. McConnel, Apatite. Its Crystal Chemistry, Mineralogy, Utilisation and Biologic occurrences, 1973, springer-Verlag.
[53]	M. I. Kay, R. A. Young, A. S. Posner, Crystal Structure of Hydroxyapatite, Nature, 1964 (204) 1050-1052.
[54]	G. Montel, G. Bonel, J. C. Tromb, J. C. Heugheboert, C. Ray, Progrès dans le domaine de la chimie de composes phosphors solides à Structure d'apatite. Application à la biologie et au Traitement des minerais Pure et Appl. Chem., 1980 (52) 973-987.
[55]	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.
[56]	J. Black, Ceramics and Composites, Orthopedic Biomaterials in Research and Practice, Newyork, Ny: Churchill Livingstone Inc., 1988 191-211.
[57]	M. Jarcho, Calcium phosphate ceramics as hard tissue. Prosthetics, Clin. Orthop 1981 259-78,.
[58]	S. Joschek, B. Nies, R. Kortz, A. Gopferich, Chemical and Physico-chemical characterization of porous Hydroxyapatite Ceramics Made of Natural Bone, Biomaterials 21. 2000 pp. 1645-1658.
[59]	A. Abadou, D. B. Assolant, Sintering Hydroxyapatite with different additives, In Forth EuroCeramics (Biomaterials), Vol.8, ed. A. Ravoglioli. 1995 Pp. 185-190.
[60]	Y. Chen, X. Miao, Thermal and Chemical stability of fluorohydroxyapatyte Ceramics with different uorine Contents, Biomaterials, 2004 8 Avril.
[61]	T.Nonami and F.Wakai, Evaluation of crack propagation in Hydroxyapatite by

	Double-torsion method in air.
[62]	X. Yin, M. J. Stott, A. Rubio, $\alpha$ - and $\beta$ - Tricalcium phosphate: A Density functional study. Physical review b68, 2003 205205.
[63]	X. Yin, L. Calderin, M. J. Stott, M. Sayer, Biomaterials 23, 2002 4155.
[64]	S. Budaveri, The Merch Index. 11 <sup>TH</sup> Edition. Merk and CO., Rahway Nj. 1692 Calcium oxide. 1989 ed.
[65]	R. S. Bouynton, Chemistry and Technology of Lime and Limestone, 1. 1966
[66]	Y. G. Shi and G. L. Missing, J. Am. Ceram. Soc., 1984 p67-109.
[67]	H. R. Ramay, M. Zhang., Preparation of porous Hydroxyapatite scaffolds By Combination of the gel-casting and polymer sponge methods, Biomaterials 24, 2003 3293-3302.
[68]	E. Wintermantel, S. W. Ha, Medizintechnik mit biocompatiblen werkstoffen und verfahren, springer, Heidelberg, 2002.
[69]	D. F. Williams, Medical and dental Materials, Vol. 14, VHC, Weinheim, 1992.
[70]	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.
[71]	G. A. Niznick, DDS, MSD, Achieving Osseo integration in soft bone: the search for improved results, Oral health, August 2000.
[72]	D. Tadic, M. Epple, Mechanically Stable implants of Synthetic bone mineral by cold isostatic pressing, Biomaterials 24, 2003 4565-4571.
[73]	D. Belamri, Thèse de Magister, Université de Constantine (Algérie),2005.
[74]	F. Mezahi, Thèse de Doctorat, Université de Constantine (Algérie),2009.
[75]	S. Chahlate, Thèse de Magister, Université de Constantine (Algérie),2005.
[76]	Chad Hale, K. C. Olson, Muextension. Missouri. Edu/xplor/,Beblished by Muextension university of Missouri. Columbia, 2002 G 2081, p 1-8.
[77]	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, 24, (990 721-734.
[78]	U. Karacayli, O. Gunduz, S. Salman, L. S. Ozeygin, S. Agathopoulos, F. N. Oktar, Effect of Sintering Temperature on Mechanical Properties and Microstructure of Sheep-bone Derived Hydroxyapatite, ICBME 2008, Proceedings23, 2009, PP. 1271-1274.
[79]	S. Goren, H. Gokbayrak, S. Altinatas, Key Eng Mater, 2004, 264-268.
[80]	H. Gokbayrak, Production of Hydroxyapatite ceramics, M. S. Thesis, Bogazici University, 1996.

# دراسة الخصائص الفيزيائية و النشاط الحيوي للهيدروكسيأباتيت الطبيعي

## ملخص

إن الهدف الأساسي من هذا البحث هو دراسة الهيدروكسيأباتيت ذو الصيغة الكيميائية  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  و الذي تم استخلاصه من عظم البقر. هذا الأخير متوفر بكثرة، و بالتالي يعتبر مصدرا جيدا خاصة و أنه غير مكلف. فقد درس تأثير مختلف الشروط التجريبية 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).

أول ما يستخلص من هذا البحث هو التأثير الكبير لدرجة حرارة و زمن التلييد في خصائص الهيدروكسيأباتيت، حيث وجد أنه مع ارتفاع درجة الحرارة ترتفع الكثافة و الخصائص الميكانيكية للعينات، أما زمن التلييد فكان له التأثير الكبير في نمو الحبيبات. كما لم يهمل تأثير زمن السحق في حجم الحبيبات. فقد تم الحصول على حجم حبيبات من رتبة أجزاء من الميكرو. أما بالنسبة لتأثير الإضافات و المتمثلة في  $P_2O_5$  و  $B_2O_3$  في خصائص الهيدروكسيأباتيت، فقد كان جليا. فبالنسبة للإضافة الأولى فقد خفضت درجة حرارة التلييد إلى حدود  $1200^\circ C$  حيث قاربت نسبة التلييد  $93\%$  و هذا بالنسبة لكل النسب كما قفزت قيمة الصلادة المجهريية إلى  $5.2\text{ GPa}$  عند نفس درجة الحرارة، بالنسبة لنسبة الإضافة  $3\%$  مقارنة مع  $2.1\text{ GPa}$  المحصل عليها بدون إضافات. أما بالنسبة لقيمة مقاومة الشد فقد قفزت إلى  $67\text{ Mpa}$  عند  $1250^\circ C$  و هذا بالنسبة لنفس الإضافة في حين بقيت قيمتها متدنية في حدود  $13\text{ Mpa}$  بالنسبة للعينات الخالية من الإضافات. أما في حالة الإضافة الثانية  $(B_2O_3)$ ، فإنها لم تؤثر في كثافة العينات و تم الحصول على صلادة مجهريية مساوية إلى  $4.97$  و  $5.68\text{ GPa}$  عند  $1250^\circ C$  و  $1300^\circ C$  على الترتيب، و هذا بالنسبة للعينات ذات نسبة الإضافة  $3\%$  مقارنة مع  $3.4$  و  $4.7\text{ GPa}$  بالنسبة للعينات دون أية إضافة. كما بين هذا العمل إمكانية تشكل الأباتيت على سطح الهيدروكسيأباتيت في أزمنة غمس مختلفة في سائل فسيولوجي (SBF)، و كذا مقاومة هذا الأخير لحمض اللبن، حيث كانت نسبة فقدان في الوزن منخفضة نسبيا.

# Etude des propriétés physiques et la bioactivité de l'hydroxyapatite naturelle

## 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. Ce mémoire a été également consacré à l'étude de l'influence de diverses conditions expérimentales et des additions de  $\text{P}_2\text{O}_5$  et  $\text{B}_2\text{O}_3$  sur la densification, la microdureté, la bioactivité et la compatibilité de HA.

Pour mieux caractériser les différents échantillons élaborés, plusieurs techniques ont été utilisées. Les plus importants sont Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et Infra-Rouge (IR) et Diffraction des Rayons X (DRX).

Le Premier résultat tiré de cette recherche est l'effet de la température et le temps de frittage sur les propriétés de HA. Où on a constaté une corrélation étroite entre la température de frittage et les propriétés mécaniques de ces échantillons. En effet, le temps de frittage a un influence important sur la croissance de grains. En plus, l'effet du temps de broyage sur la taille des particules n'a pas été négligé. Des poudres de tailles moyennes de grains de quelques dizaines de micron ont été obtenues. Quant à l'influence des additions de  $\text{P}_2\text{O}_5$  et  $\text{B}_2\text{O}_3$  sur les propriétés de HA, il a été évident. L'addition de  $\text{P}_2\text{O}_5$  a réduit la température de frittage à la limite de  $1200^\circ\text{C}$ , où un taux de densification d'environ 93% est obtenue pour les différentes additions. En ce qui concerne la micro-dureté, la valeur de 5.2 GPa a été obtenue pour l'addition de 3%  $\text{P}_2\text{O}_5$  dans les mêmes conditions. Cette valeur est largement supérieur celle (2.1 GPa) obtenue pour les échantillons sans ajouts. Quant à la valeur de la résistance en tension une valeur de 67 MPa, a été mesurée pour les échantillons avec addition de 3%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , nettement supérieure celle (13 MPa) des échantillons sans addition et frittés à  $1250^\circ\text{C}$ . Dans le cas du deuxième type d'addition ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ), il n'a pas d'incidence positive sur la densité des échantillons frittés. Les valeurs de la microdureté 4.97 et 5.68 GPa, ont été mesurées pour les échantillons avec addition de 3%  $\text{P}_2\text{O}_5$  et frittés à 1250 et  $1300^\circ\text{C}$ , respectivement. Ces valeurs sont également relativement supérieurs aux 3.4 et 4.7 GPa, mesurées pour des échantillons sans additions. Finalement, la possibilité de formation de l'Apatite à la surface de HA lors de leur immersion dans "Simulated Body Fluid (SBF)", a été confirmée. De plus, ces échantillons ont une bonne résistance à l'acide lactique (le taux de la perte de poids est relativement faible).

---

**Mots clefs:** hydroxyapatite, frittage,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , Bioactivité, SBF.

# Study of physical properties and the 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 various experimental conditions and  $\text{P}_2\text{O}_5$  et  $\text{B}_2\text{O}_3$  additions on sintering, microhardness, bioactivity and compatibility of HA have also been taken into account.

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) and X-ray Diffraction (XRD).

The first result from this research is the effect of temperature and time of sintering on the properties of HA. Where there was a close correlation between the sintering temperature and mechanical properties of these samples. Indeed, the sintering time has a significant influence on the growth of grains. In addition, the effect of milling time on particle size has not been overlooked. Powders of sub-micron particle sizes have been obtained. The influence of  $\text{P}_2\text{O}_5$  and  $\text{B}_2\text{O}_3$  additions on HA properties was also studied. The addition of  $\text{P}_2\text{O}_5$  decreased the sintering temperature to a maximum of  $1200^\circ\text{C}$ , where the rate of densification of about 93% is obtained for the various additions. As far as micro-hardness is concerned, a value of 5.2 GPa was obtained for 3 wt%  $\text{P}_2\text{O}_5$  addition, under the same conditions. This value is much higher than that (2.1 GPa) obtained for samples without additions. A relatively higher tensile strength value of 67 MPa, was measured for samples with 3 wt%  $\text{P}_2\text{O}_5$  addition, well above that (13 MPa) of samples without addition and sintered at  $1250^\circ\text{C}$ . In the case of the second addition type ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ), it has no positive effect on samples densification. Micro-hardness values of 4.97 and 5.68 GPa were measured for samples with 3 wt%  $\text{P}_2\text{O}_5$  addition and sintered at 1250 and  $1300^\circ\text{C}$ , respectively. These values are also relatively higher than the 3.4 and 4.7 GPa, measured for samples without additions. Finally, it has also been found that Apatite formation on HA surface during its immersion in "Simulated Body Fluid (SBF), was confirmed. In addition, these samples resisted well to lactic acid (the weight loss ratio was relatively low).

---

**Key words:** hydroxyapatite, sintering,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , Bioactivity, SBF.

# دراسة 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 مختلف الشروط التجريبية 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).

أول ما يستخلص من هذا البحث هو التأثير الكبير لدرجة حرارة و زمن التليد في خصائص الهيدروكسيأباتيت، حيث وجد أنه مع ارتفاع درجة الحرارة ترتفع الكثافة و الخصائص الميكانيكية للعينات، أما زمن التليد فكان له التأثير الكبير في نمو الحبيبات. كما لم يهمل تأثير زمن السحق في حجم الحبيبات. فقد تم الحصول على حجم حبيبات من رتبة أجزاء من الميكرو. أما بالنسبة لتأثير الإضافات و المتمثلة في  $P_2O_5$  و  $B_2O_3$  في خصائص الهيدروكسيأباتيت، فقد كان جليا. فبالنسبة للإضافة الأولى فقد خفضت درجة حرارة التليد إلى حدود  $1200^\circ C$  حيث قاربت نسبة التليد  $93\%$  و هذا بالنسبة لكل النسب كما قفزت قيمة الصلادة المجهريية إلى  $5.2 \text{ GPa}$  عند نفس درجة الحرارة، بالنسبة لنسبة الإضافة  $3\%$  مقارنة مع  $2.1 \text{ GPa}$  المحصل عليها بدون إضافات. أما بالنسبة لقيمة مقاومة الشد فقد قفزت إلى  $67 \text{ Mpa}$  عند  $1250^\circ C$  و هذا بالنسبة لنفس الإضافة في حين بقيت قيمتها متدنية في حدود  $13 \text{ Mpa}$  بالنسبة للعينات الخالية من الإضافات. أما في حالة الإضافة الثانية ( $B_2O_3$ )، فإنها لم تؤثر في كثافة العينات و تم الحصول على صلادة مجهريية مساوية إلى  $4.97$  و  $5.68 \text{ GPa}$  عند  $1250^\circ C$  و  $1300^\circ C$  على الترتيب، و هذا بالنسبة للعينات ذات نسبة الإضافة  $3\%$  مقارنة مع  $3.4$  و  $4.7 \text{ GPa}$  بالنسبة للعينات دون أية إضافة. كما بين هذا العمل إمكانية تشكل الأباتيت على سطح الهيدروكسيأباتيت في أزمنة غمس مختلفة في سائل فسيولوجي (SBF)، و كذا مقاومة هذا الأخير لحمض اللبن، حيث كانت نسبة فقدان في الوزن منخفضة نسبيا.

---

الكلمات المفتاحية: الهيدروكسيأباتيت، التليد،  $P_2O_5$ ،  $B_2O_3$ ، السائل الفسيولوجي، النشاط الحيوي.