

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة محمد بوضياف - المسيلة

ميدان: علوم المادة

فرع: الفيزياء

تخصص: علوم المواد



كلية: العلوم

قسم: الفيزياء

رقم: .....

## مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالب: خواوي العربي

تحت عنوان

دراسة تأثير الإضافات في الخصائص الميكانيكية والفيزيائية

للهدروكسي أباتيت الطبيعي

تمت المناقشة يوم: 07 / 06 / 2017 أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا	جامعة محمد بوضياف-المسيلة	د. سحنون فوضيل
مشرفا و مقررا	جامعة محمد بوضياف-المسيلة	د. بلهوشات حسين
مناقشا	جامعة محمد بوضياف-المسيلة	د. حرايز مناد

السنة الجامعية: 2017/2016

# الإهداء

بسم الله والحمد لله الذي قدر لي على إنجاز هذه المذكرة

أهدي ثمرة هذه المذكرة

إلى الغالية أمي

حفظها الله

إلى العزيز أبي

حفظه الله

إلى إخوتي

إلى كل أصدقائي

إلى كل من يعرفني

والى كل دفعة ماستر علوم المواد 2017

# تشكرات

الحمد لله الذي قدرنا على إتمام هذا العمل

أتقدم بالشكر الجزيل إلى كل من ساهم من قريب أو من بعيد في انجاز هذا البحث وخص بالذكر الأستاذ الفاضل **بلهوشات حسين** على إشرافه وتبعه و على مساعدته المستمرة لي طيلة انجاز هذا البحث. كما اشكره كذلك على نصائحه وإرشاداته وتفهمه وإخلاصه في العمل، وكذا أتقدم بشكري إلى الأستاذ المحترم **حرايز مناد** على مساعدته المطلقة وإرشاداته كما لا يفوتني أن اشكر الأستاذ القدير **سحنون فوضيل** على قبوله دعوة رئاسة لجنة المناقشة. كما لا أنسى شكر طلبة الدكتوراه وخص بالذكر كل من **حنة عبد القادر** و **جملي عمر** و **رغدي أمينة** و **رداوي جيدة** على مساعداتهم ونصائحهم القيمة.

كما اشكر أيضا كل أساتذة قسم الفيزياء بجامعة المسيلة.

العربي خواوي

## الفهرس:

مقدمة عامة .....

### الفصل الأول

- 1-المواد الحيوية (Biomatériaux) .....1
- 2-أصناف المواد الحيوية.....2
- 2-أ-المواد الحيوية الخاملة (Inerte).....2
- 2-ب-المواد الحيوية المسامية (Poreux).....2
- 2-ج-المواد الحيوية المذابة (Résorbables).....2
- 2-د-المواد النشطة حيويًا (Bioactif).....2
- 3-بعض المواد الحيوية.....3
- 3-أ- بعض المواد الحيوية الطبيعية.....3
- 3-أ-1-الطعوم الذاتية (Autogreffes) .....3
- 3-أ-2-الطعوم المغايرة (Allogreffes).....3
- 3-أ-3- طعوم من مصادر مختلفة (Xénogreffes) .....3
- 3-ب-مواد حيوية مصنعة.....4
- 3-ب-1-الخزفيات الفوسفوكالسيكية (Phosphocalcique).....4
- 3-ب-2-كربونات الكالسيوم الطبيعية والصناعية.....4
- 4-أنواع المواد الحيوية .....4
- 4-أ- المعادن والسبائك المعدنية.....5
- 4-ب-البوليميرات.....5
- 4-ج- المواد الزجاجية.....5
- 4-د-المواد السيراميكية.....5
- 4-هـ- بعض الأمثلة لتطبيقات المواد الحيوية.....6
- 5- الهيدروكسي اباتيت.....7
- 5-أ- طرق إنتاج وتحضير الهيدروكسي اباتيت .....7
- 5-أ-1- المصدر الطبيعي.....7

- 8.....5-أ-2- المصدر الاصطناعي.
- 8.....5-أ-2-1- طريقة الترسيب (Précipitation).
- 8.....5-أ-2-2- طريقة Sol-Gel.
- 8.....5-أ-2-3- طريقة التحليل بالماء (Hydrolyse).
- 9.....5-أ-2-4- طريقة التفاعل صلب-صلب.
- 9.....5-ب- تحسين خصائص الهيدروكسي اباتيت.
- 9.....5-ب-1- درجة حرارة التليد.
- 9.....5-ب-2- خلق المسامات.
- 10.....5-ب-3- الخصائص الميكانيكية.
- 10.....6- تطبيقات الهيدروكسي اباتيت.
- 10.....6-أ- العظم الاصطناعي.
- 11.....6-ب- المفاصل الاصطناعية.
- 11.....6-ج- جذور الأسنان.
- 12.....6-د- محفزات لتكوين العظام.
- 12.....6-هـ- قطع مخصصة للغرس في الوسط الحيوي.
- 13.....7- تفكك الهيدروكسي أباتيت.
- 13.....7-أ- أكسيد الكالسيوم.
- 14.....7-ب- ثلاثي كالسيوم الفوسفات.
- 14.....8- النسيج العظمي.
- 15.....8-أ- مكونات النسيج العظمي.
- 15.....8-أ-1- المكونات الطبيعية للعظم.
- 15.....8-أ-1-1- الطور العضوي (الخلايا، المصفوفة العضوية).
- 16.....8-أ-1-2- الطور المعدني.
- 16.....8-ب- آلية بناء العظم.

## الفصل الثاني

- 1-المواد المستعملة.....18
- 1-أ-الفوسفات الطبيعي.....18
- 1-ب-البوهيميت (AlOOH).....19
- 2-الطرق المتبعة في التحضير.....19
- 2-أ-التدرج الحبيبي.....20
- 2-ب-تحضير مسحوق الفوسفات الطبيعي.....20
- 2-ج- تشكيل العينات.....20
- 2-ج- تلييد العينات.....21
- 2-د- قياس التقلص بعد التلييد.....21
- 2-هـ- قياس الكتلة الحجمية.....22
- 2-و- التحليل الحراري الكتلي و التفاضلي DTA/ TG.....22
- 2-ز- قياس الصلادة المجهرية.....23
- 2-ح- حيود الأشعة السينية.....24

## الفصل الثالث

- 1-التدرج الحبيبي.....25
- 2-نسبة التقلص بعد التلييد.....26
- 3-الكتلة الحجمية.....27
- 3-أ-الكتلة الحجمية بدون فراغات مفتوحة.....27
- 3-ب-الكتلة الحجمية بالفراغات المفتوحة.....28
- 3-ج-نسبة الفراغات المفتوحة.....29
- 4-الصلادة المجهرية.....31
- 5-التحليل الحراري.....32
- 5-أ- التحليل الحراري الكتلي TG.....32
- 5-أ-1- عينة الفوسفات الطبيعي.....32
- 5-أ-2- عينة البوهيميت.....33

- 34.....5-أ-2- عينات الهيدروكسي أباتيت بإضافة البوهيميت
- 36.....5-ب- التحليل الحراري التفاضلي DTA
- 36.....5-ب-1- عينة البوهيميت
- 37.....5-ب-2- عينات الهيدروكسي أباتيت بإضافة البوهيميت
- 38.....6- انعراج الأشعة السينية
- 43.....الخلاصة العامة
- 44.....المراجع

## مقدمة عامة

اتجهت الأبحاث العلمية في الآونة الأخيرة إلى البحث عن مواد حيوية جديدة للاستعمالات الطبية بعد أن عرفت عمليات الزرع عجزا كبيرا في تعويض العظام، وذلك لنقص أو محدودية مصدر العظام في الجسم في حالة الزرع الذاتي للعظم، ومشاكل التعفنت الناتجة عن رفض الأنسجة الحية للعظم الغريب عن الجسم. نجد من أهم هذه المواد الخزفيات الحيوية التي تلقى قبولا جيدا من طرف الأنسجة الحية كونها مواد حيوية نشطة، وعلى هذا الأساس تخضع هذه المواد البديلة لمجموعة من الشروط لكي تجعلها مؤهلة لتعويض العظام، كأن تكون متوافقة حيويًا مع الجسم و تتحاشى ظهور أي أعراض جانبية غير مرغوب فيها بعد عملية الزرع داخل الجسم الحي. وكونها قادرة على خلق روابط بينها وبين النسيج الحي فإنه لا بد أن تكون لها خصائص ميكانيكية عالية كما هي في العظام.

يعتبر الهيدروكسي أباتيت من أهم المواد الحيوية والأكثر استعمالا في مجال تعويض مادة العظام في الجسم، حيث يعد من المواد النشطة حيويًا وقدرته على تشكيل طبقة التصاق جيدة تربطه مع النسيج الحي، وليست له أي تأثيرات جانبية على الجسم، عكس المواد المعدنية التي هي قابلة للتآكل ولا ترتبط مع الوسط الحي. وبالرغم من أن للهيدروكسي أباتيت صيغة كيميائية مشابهة لصيغة العظام إلا أن له خصائص ميكانيكية ضعيفة جعلته محدود الاستعمال، وهذا الأمر الذي دفع بالباحثين لإيجاد حلول لتحسين خصائص الهيدروكسي أباتيت الميكانيكية، ومن أهم هذه الحلول هو إدخال بعض الإضافات على الهيدروكسي أباتيت.

إستعملنا في دراستنا الهيدروكسي أباتيت الطبيعي ( فوسفات الكالسيوم - جبل العنق، تبسة - الجزائر). وقمنا بدراسة تأثير البوهيميت (AIOOH) بنسب متباينة في خصائص الهيدروكسي أباتيت الفيزيائية و الميكانيكية، وفقا لشروط تجريبية معينة.

قسمنا هذه الدراسة إلى ثلاث فصول، حيث خصصنا الفصل الأول لدراسة مرجعية حول المواد الحيوية أما الفصل الثاني والثالث فقد تضمنوا الدراسة التجريبية، وذلك كما يلي:

- ✓ الفصل الأول: تضمن هذا الفصل دراسة مرجعية و مفاهيم عامة للمواد الحيوية وأنواعها وتصنيفاتها وكذا وصف النسيج العظمي وآلية تشكيل العظم.
- ✓ الفصل الثاني: تضمن هذا الفصل تعريف المادة الأولية المستعملة ومختلف الطرق التجريبية المتبعة لتشكيل العينات وكذا الأجهزة المستعملة في هذه الدراسة.
- ✓ الفصل الثالث: عرض لمختلف النتائج المتحصل عليها ومناقشتها.

# الفصل الأول

✓

✓

سنقوم في هذا الفصل بدراسة مرجعية ومفاهيم عامة للمواد الحيوية وتصنيفاتها وكذا تطبيقاتها ونتطرق إلى وصف النسيج العظمي والية تشكيل العظم



## 1- المواد الحيوية (Biomatériaux)

هي عبارة عن مواد مصنعة وقابلة للتشكيل بالشكل المناسب وغير مكلفة دون نقص أو تدني في خصائصها الفيزيائية والميكانيكية، ليست حية تستعمل لأغراض طبية وتكون متوافقة مع الأنظمة البيولوجية للجسم كالأنسجة والسوائل داخل الجسم ولا تحفز أي استجابة مناعية ضدها أي أنها ليست سامة ولا تحتوي على مواد سامة خطيرة على الجسم [1]. وتتخذ تطبيقات المواد الحيوية داخل الجسم عدة أشكال كأجزاء من أعضاء صناعية بديلة أو عبارة عن مجسات أو أقطاب مزروعة داخل الجسم أو على شكل وسائل طبية لمعالجة بعض الأمراض. حيث انه من الضروري جداً أن تتصف تلك المواد على كافة أنواعها و أشكالها المختلفة ( المعادن وسبائكها و البوليميرات و السيراميك و الزجاج...) بمواصفات خاصة جداً كالمقاومة العالية للتآكل بأنواعه المختلفة و حسب الموقع المزروعة فيه، هذا بالإضافة إلى جودة الخواص الميكانيكية المطلوبة الأخرى كالصلابة و الصلادة و المرونة وشدة تحمل الإجهادات المختلفة.... كل هذه النقاط أدت إلى وجود عدد قليل و محدود من المواد والسبائك الصالحة للإستخدام في جسم الإنسان وقد ساهم هذا النقص في تطوير مستمر للمواد المصنعة والوصول بها إلى خصائص مشابهة لخصائص المواد الطبيعية. والمواد الحيوية تختلف عن المواد ذات أصل حيوي مثل العظام. أيضا فان بعض المواد الحيوية تكون متعلقة بالتطبيق، فالمواد الحيوية الملائمة لتطبيق معين قد لا تلائم تطبيق آخر.

من الممكن تقسيم تاريخ تطور المادة الحيوية إلى ثلاث مراحل:

المرحلة الأولى قبل سنة 1850 تم استخدام المواد غير المعدنية كالخشب والعاج أو المعادن بشكلها العادي مثل الحديد، الذهب، الفضة، النحاس في تصنيع الأطراف الصناعية البسيطة كالأسنان والأنوف ومن أجل وصل العظام المكسورة حتى تلتئم. في سنة 1829 تم اختبار استخدام أسلاك الرصاص، الذهب، الفضة البلاتينيوم في الكلاب ولكن هذه المواد فشلت في تحقيق النتيجة المرجوة منها. من ناحية أخرى فإن الأشخاص لم يستطيعوا احتمال العمليات الجراحية الطويلة لتثبيت الأطراف الصناعية بدون تخدير [2].

المرحلة الثانية كانت عند التطور السريع للجراحة كإجراء مخطط له على القيام بالجراحة أنه عمل إسعافي بين سنتي 1850 و 1925، مما ساعد على هذا هو اكتشاف الأشعة السينية من قبل فيلهلم كونراد رونتغن في أوائل القرن التاسع عشر مما كشف للمرة الأولى حقيقة مشاكل العظام.

المرحلة الثالثة بدأت منذ سنة 1925 وحتى يومنا هذا، وبسبب التطور الكبير الحاصل في مختلف فروع الجراحة كتطوير مادة كروم الكوبالت وسبائك الصلب بين ثلاثينات وأربعينات القرن العشرين وتطوير



كيمياء البوليمرات والبلاستيك بين الأربعينات والخمسينات واستعمال السيراميك الحيوي وفك شيفرة العظام إنتاج الهيدروكسي أباتيت مخبريا و استخراجها من الطبيعة كالمرجان وعظام البقر (... لإصلاح واستبدال العظام والأسنان وتم تطوير طرق إنتاج البنسلين والمضادات الحيوية بكميات كبيرة [3]، مما ساعد على تقليل الالتهابات التي تحدث بعد العمليات الجراحية.

## 2- أصناف المواد الحيوية

يمكن تصنيف البدائل الحيوية إلى أربع مجموعات وهذا حسب تصنيف Larry Hench [4]:

### 2-أ- المواد الحيوية الخاملة (Inerte)

تعرف هذه المواد على أنها لا تثير أي استجابة مناعية ضدها أو تفاعل مع الوسط البيولوجي، وتبقى محافظة على خصائصها طيلة مدة زرعها في الجسم، ومن أهمها نجد الالومين  $Al_2O_3$ ، الزركون  $ZrO_2$  و التيتان Ti [5].

### 2-ب- المواد الحيوية المسامية (Poreux)

أثبتت الدراسات أن الخلايا تنمو في الفراغات والمسامات التي هي متواجدة في المواد المسامية، حيث تتشكل الروابط بين النسيج العظمي والمواد المزروعة عن طريق نمو الخلايا داخل المسامات الموجودة داخل المادة المزروعة. ويمنع زرع هاته المواد في المناطق التي يكون عليها ضغط أو اجهادات ميكانيكية كون هذه المواد ضعيفة الخصائص الميكانيكية بسبب كثرة المسامات فيها [6].

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

عند زراعة هذا النوع من المواد الحيوية في الجسم فإنه يبدأ بالانحلال والتلاشي وهذا يرجع إلى النشاط الإنزيمي والتفاعلات البيوكيميائية في الجسم، ويؤدي هذا إلى ربح وتعويض للخلايا والأنسجة، كما هو مستعمل في خيوط الجراحة. ويشترط أن لا تسبب هاته الانحلالات والتفاعلات أي تسمم أو استجابات مناعية ضدها من طرف الجسم أو الخلايا الحية [7].

### 2-د- المواد النشطة حيويا (Bioactif)

عند زرع هذا النوع من المواد الحيوية فإنها تتشكل رابطة بيوكيميائية بين المادة المزروعة والنسيج الحيوي، وتكون هذه الرابطة مستقرة ويدعى هذا بالثبيت النشط حيويا.



### 3- بعض المواد الحيوية

ونصنفها إلى صنفين وهما مواد حيوية طبيعية ومواد حيوية مصنعة.

#### 3-أ- بعض المواد الحيوية الطبيعية

يعتبر العظم من أحسن البدائل العظمية لأنه هو الوحيد الذي يعطي الخصائص المطلوبة في البدائل العظمية، وتوجد عدة أنواع من الزروع العظمية ويمكن تصنيفها حسب طبيعة التطعيم كما يلي:

#### 3-أ-1- الطعوم الذاتية (Autogreffes)

الطعوم الذاتية هي عملية زرع حيث يكون المعطي والأخذ هو نفس الشخص، ويتطلب عملية جراحية أخرى مكان الأخذ (في العموم تكون عملية الأخذ بالنسبة للعظام من منطقة الحوض في الإنسان لان العظم في هذه المنطقة في نمو دائم). تكون نسبة نجاح هاته العملية عالية جدا، كما أن هذا النوع من الزرع لا يصلح لبعض المرضى الذين لا يملكون مخزون كافي من العظام.

#### 3-أ-2- الطعوم المغايرة (Allogreffes)

يعد هذا النوع من الطعوم هو الأكثر استعمالا، حيث يكون المعطي والأخذ من نفس النوع البيولوجي ويكون من جسمين مختلفين كما هو شائع في عملية التبرع بالأعضاء، يجب على المعطي والأخذ قبل عملية الزرع إجراء عدة تحاليل إمكانية التوافق الحيوي.

#### 3-أ-3- طعوم من مصادر مختلفة (Xénogreffes)

يكون المعطي في هذا النوع من الزروع ذو طبيعة بيولوجية مختلفة عن طبيعة الأخذ (مثل أن يكون المعطي عبارة عن حيوان والأخذ إنسان). يخضع هذا الزرع لعدة علاجات وتحاليل للقضاء على العوامل المسببة للالتهابات والتعفن الناتجة عن رفض الأنسجة الحية له. ويعد هذا الأخير الأفضل من ناحية الوفرة بكمية غير محدودة [8.9].



### 3-ب- مواد حيوية مصنعة

#### 3-ب-1- الخزفيات الفوسفوكالسيكية (Phosphocalcique)

تحتوي هذه المجموعة العديد من المواد الحيوية المصنعة البديلة للعظم، ومن أهمها نجد الهيدروكسي أباتيت (الهيدروكسي أباتيت ذو الصيغة الكيميائية  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  ونسبة الكالسيوم على الفسفور  $Ca/P=1.67$ )، والفوسفات ثلاثي الكالسيوم (TCP) ذو الصيغة الكيميائية  $Ca_3(PO_4)_2$ ، على الشكلين  $\alpha$  و  $\beta$  والنسبة  $Ca/P=1.5$ ).

سواء كانت هاته الخزفيات ذات طبيعة بيولوجية أو مصنعة، ويمكن أن تكون كثيفة أو مسامية وذلك تبعاً لاستعمالاتها. وتظهر هذه الأخيرة نوعين من المسامات، مسامية ميكرونية (أقل من  $10\mu m$ ) تكون في مكان التبادلات الكيميائية و مسامية ماكرونية (أكبر من  $100\mu m$ ) مكان الآليات البيولوجية. وبالإضافة إلى ذلك خزفيات فوسفات الكالسيوم هي (Ostéoconductions) أي أنها تستعمل كدعامة للنمو العظمي وذلك بفضل المسامات الماكرونية الموجودة بها [10]. وهذه المواد الحيوية لا تسبب أي تفاعلات أو تعفنات ولا تسبب أي تسممات.

#### 3-ب-2- كربونات الكالسيوم الطبيعية والصناعية

تناولت الدراسات في بادئ الأمر استعمال المرجان الطبيعي كبديل عظمية في عمليات ترميم العظام سنة 1970. حيث يتميز هذا الأخير بمسامات في كل الاتجاهات، وتكون متصلة فيما بينها أي تشكل أنفاق، وبلغت نسبتها حوالي 50% وحجمها يتراوح بين  $150\mu m$  و  $200\mu m$ ، وهي مشابهة بصفة كبيرة للعظم الإسفنجي [10]. يتكون المرجان الطبيعي من بلورات كربونات الكالسيوم، كما أن كربونات الكالسيوم الاصطناعية تشبه بنسبة عالية البنية البلورية للمرجان الطبيعي.

#### 4- أنواع المواد الحيوية

من الممكن تقسيم المواد الحيوية المصنعة بشكل أساسي إلى معادن و بوليميرات و زجاج و مواد سيراميكية. كل من هذه الأصناف من الممكن أن تحتوي على العديد من المواد بأشكال مختلفة، مثل المواد الصلبة، الأغشية، الألياف أو الطلاء. وتكون باستعمالات مختلفة منها الاستبدال الهيكلي للأعضاء، وإصلاح الأعضاء التي تقوم بعمليات التبادل الكيميائي.



#### 4-1- المعادن والسبائك المعدنية

كانت المعادن والسبائك هي من أوائل المواد الحيوية المستعملة في الطب وأثبتت كفاءة كبيرة في العمليات الجراحية كاستعمال سبائك كروم-كوبالت المقاومة للصدأ بدءاً من عام 1936 عندما تم استخدامها في الجراحة العظمية. وغالباً ما تستخدم في الأطراف الصناعية العظمية.

#### 4-ب- البوليميرات

تعتبر البوليميرات من المواد التي تتناسب مع كافة التطبيقات الطبية بسبب خواصها الواسعة والمتنوعة. حيث تم استخدام البوليميرات أول مره في التطبيقات الطبية عام 1960. فقد استخدمت بوليميرات هيدروكسي ايتيل ميثاكريليت كماد زراعية في تصنيع العدسات اللاصقة الرقيقة، كما استخدمت كناقلات تقوم بتوزيع الأدوية في كل من المعالجة الموقعية. يتم استعمال المواد البوليميرية في الجراحة التجميلية كالسليكون الحيوي وغيرها.

#### 4-ج- المواد الزجاجية

يستخدم الزجاج بشكل كبير في علاج العظام وكسورها وكذا الأسنان، حيث يوضع بين أجزاء العظام المكسورة كحشو يساعد على التئامها، ويستعمل كطلاء للشرائح المعدنية التي يتم بها علاج وتثبيت العظام المكسورة، حتى لا تكون هناك حاجة لإجراء عمليات جراحية أخرى لإزالة هذه الشرائح من الجسم. يمكن أن تستمر هذه الشرائح المُعالَجة بهذا الشكل داخل الجسم لسنوات طويلة من دون أن تتسبب في أي مشكلات. في الوقت الحالي هناك اتجاه كبير لاستخدام الزجاج الحيوي كحامل للدواء، كأن يتم تحميله مثلاً بأدوية مضادة للسرطان، ثم يزرع داخل الجسم بالقرب من الورم، وهنا يحدث تحلل و إنسياب تدريجي للدواء من الزجاج لكي يعالج الجزء المصاب.

#### 4-د- المواد السيراميكية

تمتلك المواد السيراميكية خصائص عالية جداً لاستخدامها كماد حيوية إلا أنها قصفة (هشة) مقارنة مع مواد الجسم مثل العظم. لذلك فإن من أول تطبيقات المواد السيراميكية هو التغليف للمواد المعدنية من أجل تحسين سطوح التماس مع المعادن. يستعمل السيراميك الحيوي في الجراحة الحديثة وجراحة الأسنان كمسند أو كتعويض للعظام التالفة. في بداية الأمر استخدمت المواد السيراميكية الخاملة حيويًا (bioinerte) لأنها لا تدخل في أي تفاعل كيميائي مع الوسط الفيزيولوجي ولا تتأثر بهذا الوسط ومن أهمها  $ZrO_2$ . في عام 1933 تم استعمال الالومين  $Al_2O_3$  الكثيف لتعويض مادة العظم، ولم تعرف



اهتماما إلا بعد ستينيات القرن الماضي حيث أصبحت من الفروع الهامة في مجال السيراميك الحيوي ووضعت عدة شروط لاستعمالها في المجال الطبي. نذكر أهمها وهي السيراميك المنسجمة حيويًا (Biocompatible) والسيراميك النشطة حيويًا (Bioactif).

#### 4-هـ- بعض الأمثلة لتطبيقات المواد الحيوية

تطبيقات المواد الحيوية عديدة، نذكر منها ما يلي:

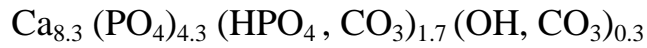
الشكل 1.I: جدول يمثل بعض الأمثلة عن استعمالات المواد الحيوية في المجال الطبي [10].

مجالات الاستعمال	بعض الأمثلة
طب العيون	- العدسات. - الزروع.
طب الأسنان	- مواد الملء. - ترميم وتقويم الأسنان. - إعادة بناء الفكين.
جراحة العظام	- مفاصل اصطناعية (الكوع، الورك،....). - استبدال العظم وترميمه.
القلب والأوعية الدموية	- صمامات القلب. - أجهزة ضبط نبضات القلب. - قلب اصطناعي.
أمراض الكلى	- كلى اصطناعية. - غسيل الكلى.
الجراحة التجميلية	- زروع ومواد تجميلية.
الجراحة العامة	- جلد اصطناعي. - المصارف الجراحية. - المواد اللاصقة النسيجية. - خيوط الجراحة.



## 5- الهيدروكسي اباتيت

اعتقد معظم الكيميائيين معرفتهم للبنية المعدنية للعظام وهذا بوجود فوسفات الكالسيوم وفي القرن 19 أثبتت دراسات الأشعة السينية أن التركيبة الأساسية للعظم هي الهيدروكسي اباتيت [11]، وكلمة اباتيت تعني مظلل وهي كلمة أطلقت على مجموعة من المعادن كالزمرد والأحجار الكريمة الأخرى [12]. يتبلور الهيدروكسي اباتيت في النظام السداسي و يتميز بصيغة كيميائية من الشكل التالي  $Ca_5(PO_4)_3X$  حيث X يكون عنصر كهروسلبي أو من مجموعة الهالوجينات أو من مجموعة (OH)، تختلف الصيغة الكيميائية نوعا ما عن الصيغة الكيميائية للعظم لوجود ايونات ثنائي التكافؤ مثل  $CO_3^{2-}$  و  $HPO_4^{2-}$  مكان ايونات ثلاثي التكافؤ  $PO_4^{3-}$  وتكتب على الشكل:



مما ينتج عن هذا الاختلاف تغير في النسبة المولية لل Ca/p حيث تتراوح ما بين 1.5 و 1.7 حسب عدة عوامل كموقع الزرع وعمر العظم، ويعتبر الهيدروكسي اباتيت بأنه اقرب الصيغ الكيميائية لصيغة العظام بنسبة Ca/p=1.67 مما يجعله أفضل المواد المستعملة في عملية تعويض وإصلاح العظام التالفة [13]. لأنه يتميز بعدة خصائص هامة نذكر منها:

-انسجامه الحيوي مع الجسم (ليست له أعراض سلبية على الوسط الحيوي (Biocompatible)).

-صيغة كيميائية مقاربة ومشابهة للعظم مما يجعله يندمج بسرعة في مكان العلاج.

-سريع التفاعل مع الوسط الحيوي (Bioactif).

كما نجد بعض السلبيات للهيدروكسي اباتيت كضعف الخصائص الميكانيكية (الصلادة ، مقاومة الانكسار، الشد، ...) بالمقارنة مع العظام الطبيعية.

## 5-أ- طرق إنتاج وتحضير الهيدروكسي اباتيت

### 5-أ-1- المصدر الطبيعي

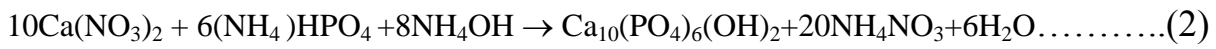
يمكننا استخراج الهيدروكسي اباتيت من مصادر طبيعية كالمرجان والتربة الغنية بفوسفات الكالسيوم المتواجدة في جبل العنق بتبسة وغيرها من المناطق الأخرى، وأيضا نستطيع إنتاجه من عظام الحيوانات وخاصة عظام البقر حيث يخضع لمعالجة حرارية للتخلص من مادة الكولاجين والبروتينات كي لا تحفز استجابة مناعية ضد هذا الأخير ويعتبر جسم غريب.

**5-أ-2- المصدر الاصطناعي**

هناك عدة طرق صناعية لإنتاج مادة الهيدروكسي اباتيت ونذكر منها:

**5-أ-2-1- طريقة الترسيب (Précipitation)**

تعتبر من بين الطرق الأكثر استعمالا حاليا و حيث تتم وفق التفاعلات التاليان:

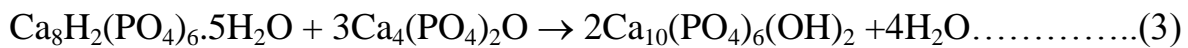
**5-أ-2-2- طريقة Sol-Gel**

تعتبر هاته الطريقة من أفضل الطرق وأحسنها استعمالا، حيث تتم المعالجة الحرارية فيها عند درجات حرارة منخفضة. تتكون طبقة الهيدروكسي اباتيت على الحامل انطلاقا من المحلول المتكون من  $(\text{Ca}(\text{NH}_3)_2)$  و  $(\text{H}_3\text{PO}_4)$  والميثانول، وتعالج بعدها حراريا في الدرجات الحرارة التالية  $300^\circ\text{C}$  و  $700^\circ\text{C}$ .

**5-أ-2-3- طريقة التحليل بالماء (Hydrolyse)**

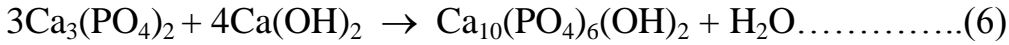
تستعمل هذه الطريقة لإنتاج الهيدروكسي اباتيت وذلك من خلال التحليل المائي لأملاح أحماض فوسفات الكالسيوم أو كربونات الكالسيوم في مكان خاص [14].

مثل  $(\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}, \text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ . ويتم استعمال ثنائي كالسيوم الفوسفات مع رباعي كالسيوم الفوسفات أو هيدروكسي كالسيوم وفق التفاعلين التاليين [15]:



**5-2-4- طريقة التفاعل صلب-صلب**

يتم التفاعل في هذه الطريقة بين المواد الصلبة مثل  $\text{CaHPO}_4$  و  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  أو  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  في درجات حرارة عالية وفق المعادلتين التاليتين [16]:

**5-ب- تحسين خصائص الهيدروكسي اباتيت**

بالرغم من صيغة الهيدروكسي اباتيت الشبيهة بتلك الخاصة بالعظم، إلا أن ضعف خصائصه الميكانيكية كانت العامل الأساسي للحد من استعماله، وكانت هذه الأخيرة المحفز الرئيسي للباحثين لتحسين وتطوير خصائصه الميكانيكية، وذلك كما يلي:

**5-ب-1- درجة حرارة التليد**

قام [17] wojciech suchanek بمجموعة من الأعمال سنة 1997 وذلك لتحسين درجة حرارة التليد للهيدروكسي اباتيت وذلك باستعمال مجموعة من الإضافات من بينها:  $\text{CaCl}_2$  .  $\text{KF}$ .  $\text{H}_3\text{BO}_3$  وأضاف خليط من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .  $\beta\text{-NaCaPO}_3$ .  $\text{NaPO}_4$ .  $\text{KCl}$  و  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  و  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  وتوصل في الأخير إلى أن إضافة  $\beta\text{-NaCaPO}_3$  هي الأحسن و الأفضل حيث أنها تحسن تليد الهيدروكسي اباتيت وتحافظ على استقرار بنيته [17].

**5-ب-2- خلق المسامات**

قام [18] Yi Fang احد الباحثين في ميدان الميكروويف، سنة 1991 بخلق مسامات في الهيدروكسي اباتيت الاصطناعي باستعمال مادة كربونات الأمونيوم  $(\text{NH}_4)\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ، نظرا لدرجة تبخرها المنخفضة  $48^\circ\text{C}$  وعدم تأثيرها على استقرار بنية الهيدروكسي اباتيت. استعمل في عملية التسخين جهاز الميكروويف، و قد تمكن من الحصول على نسبة جد مرتفعة من المسامات حيث تحصل على نسبة اكبر من 73% من المسامات داخل العينة [18].



### 5-ب-3- الخصائص الميكانيكية

تعد الخصائص الميكانيكية من أهم الخصائص المعتمد عليها في عملية الزرع داخل الجسم الحي، وهذا لتتم عملية الزرع بشكل سليم لتجنب تعرض المادة المزروعة إلى خطر الكسر والتلف داخل الجسم. تكون للمادة المزروعة خصائص ميكانيكية جيدة تؤهلها للاستعمال وتحمل مختلف الإجهادات المطبقة عليها من طرف الجسم. لهذا قام بعض الباحثين باستعمال بعض المواد لتحسين خصائص الهيدروكسي اباتيت الميكانيكية كالألومين والزيركون ( $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ )، والتي تعرف بخصائصها الجيدة في هذا المجال. لكن من جهة أخرى هذه المواد تتسبب في تحلل بنية الهيدروكسي اباتيت إلى فوسفات الكالسيوم الثلاثي من نوع  $\beta$  ( $\beta$ -TCP)، لذلك استعمل الباحث Hae-Won Kim [19]، مادة  $CaF_2$  في كلتا الحالتين لمنع هذا التحلل.

### 6- تطبيقات الهيدروكسي اباتيت

توجد تطبيقات عديدة للهيدروكسي اباتيت خاصة في المجال الطبي كطب الأسنان وتعويض العظام المكسورة ، ونذكر على سبيل المثال منها :

### 6-أ- العظم الاصطناعي

نجد العظام الاصطناعية كثيفة أو مسامية وذلك حسب الحاجة إليها، ويجب أن تكون مسامية وتكون مساماتها مترابطة لتسهيل نمو الخلايا فيها.

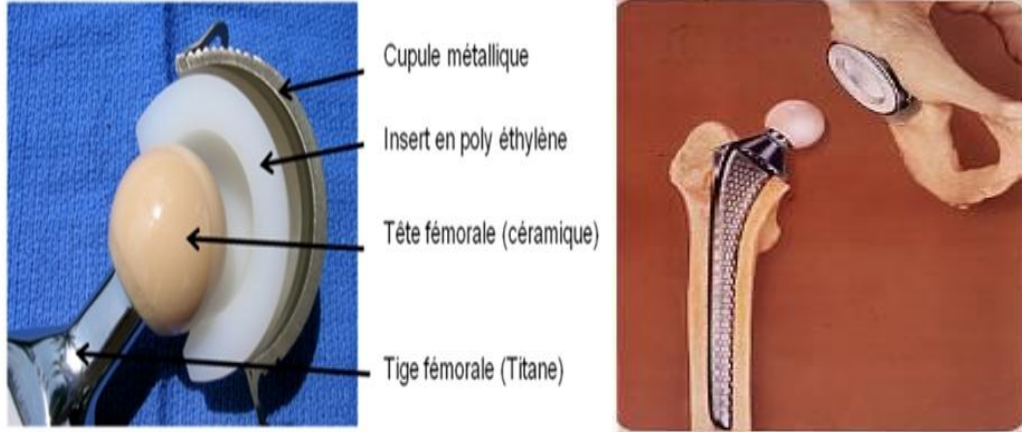


الشكل I.2: صورة لعظم اصطناعي مشابه لعظم طبيعي [20].



## 6-ب. المفاصل الاصطناعية

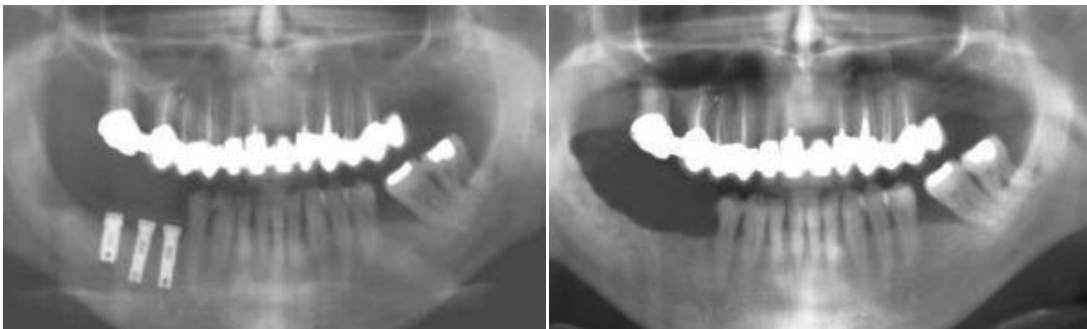
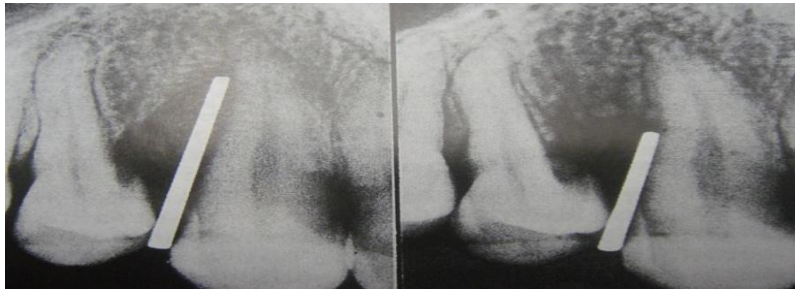
في هاته الحالة يستعمل الهيدروكسي اباتيت لتغليف المعادن لحمايتها من التآكل، وتسهيل عملية الالتصاق مع العظم [20.21].



الشكل I.3: صور لمفاصل الورك الاصطناعية [21].

## 6-ج- جذور الأسنان

يتم تغليف المادة المغروسة بالهيدروكسي اباتيت للحفاظ عليها من التآكل.

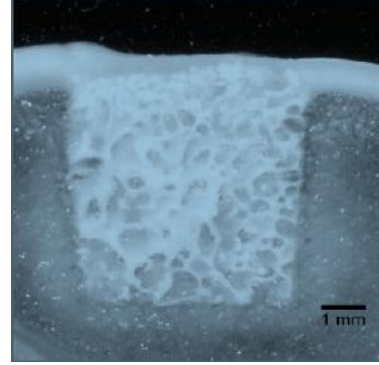


الشكل I.4: صورة لعملية زرع الأسنان [22].



## 6-د- محفزات لتكوين العظام

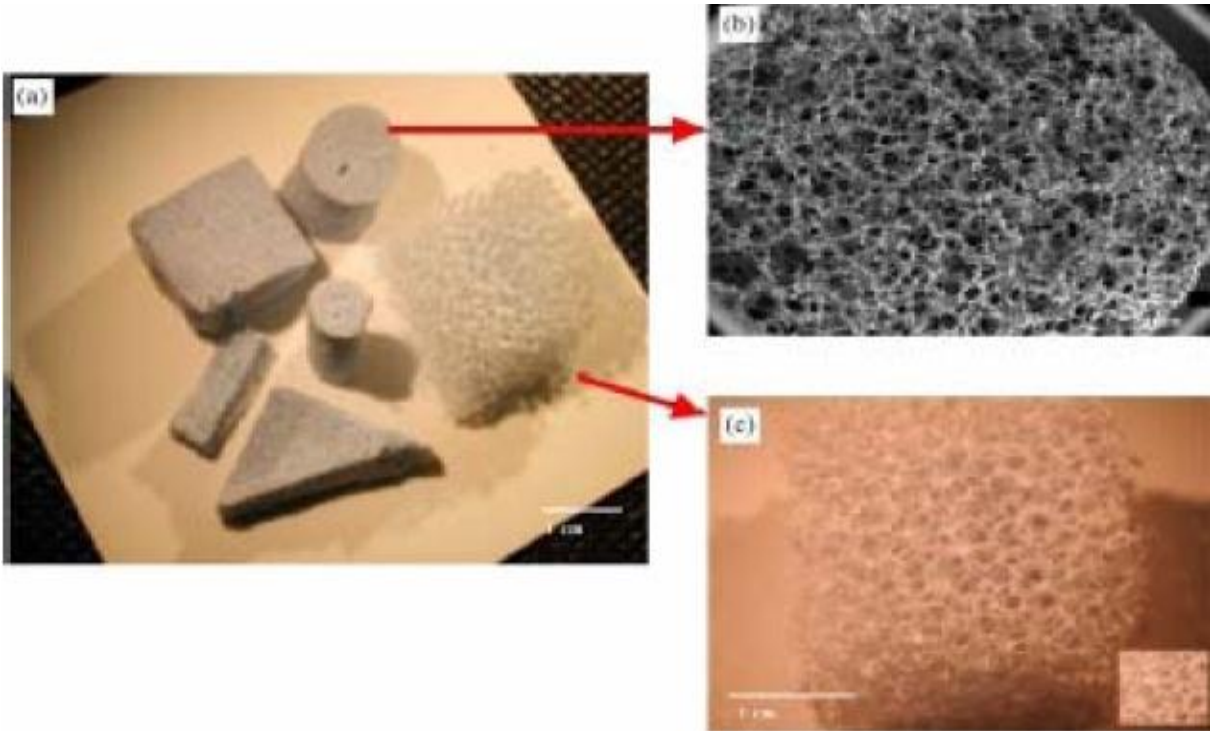
تكون عادة مسامية على شكل حبيبات لتسهيل نمو العظام داخل الحشو.



الشكل 5.I: صورة لقطع محفزة لنمو العظم [24,23].

## 6-هـ- قطع مخصصة للغرس في الوسط الحيوي

تخصص هذه القطع لتسهيل عملية الزرع، عادة لإصلاح العظام التالفة والمكسورة في مناطق صغيرة جدا، خاصة في العمليات التي تتطلب سرعة التدخل [25].



الشكل 6.I: صورة لمختلف أنواع أشكال الهيدروكسي اباتيت باختلاف كثافتها [25].

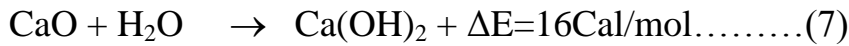


## 7- تفكك الهيدروكسي أباتيت

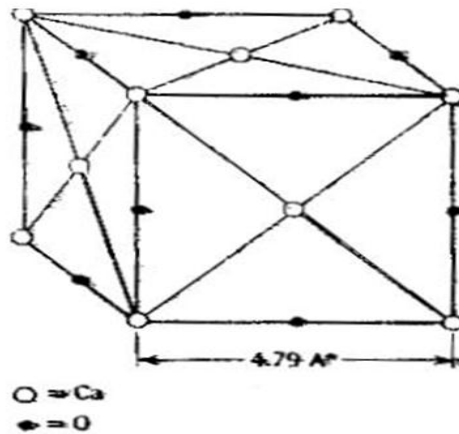
إن للهيدروكسي أباتيت أطوار مختلفة تظهر بالمعالجات الحرارية خاصة منها عملية التليد الناتجة عموما من عدم توفر المثالية في صيغته الكيميائية وهي مرتبطة أساسا بقيم النسبة Ca/P التي تختلف باختلاف طبيعة المواد المستعملة في تصنيع واستخراج هاته المادة [26]. من أهم الأطوار الناتجة نذكر على سبيل المثال أكسيد الكالسيوم CaO وثلاثي كالسيوم الفوسفات  $(Ca_3(PO_4)_2)$  (TCP) [26]. إن كانت قيم النسبة Ca/P أكبر من 1.67 يكون الطور الأكثر توقعا هو CaO، الذي يتسبب في عدم التناسق داخل العينة بسبب القوة الناتجة عن تزايد حجم  $Ca(OH)_2$  [27]. أما الطور  $Ca_3(PO_4)_2$  فيتكون من أجل قيم Ca/P أقل من 1.67، ويتميز هذا الطور بسرعة تدهوره داخل الجسم الحي (Biodégradable) [27].

## 7-أ- أكسيد الكالسيوم

لهذا الطور صيغة كيميائية من الشكل CaO ذو لون ابيض أو رمادي له درجة حرارة ذوبان تقارب  $2572^{\circ}C$ ، يتفاعل مع الأكسجين والماء إن وجد في الهواء وينوب في الماء ليكون هيدروكسيد الكالسيوم [28]. أهم خاصية يتميز بها أكسيد الكالسيوم هي تفاعله مع الماء بحيث عند إضافة الماء له يعطي ماءات الكالسيوم متنوع بحرارة شديدة [29].



ويكون ناتج التفاعل عبارة عن مسحوق ذو حبيبات دقيقة جدا ويرجع ذلك إلى سرعة التفاعل والطاقة العالية الناتجة عنه.



الشكل 7.I: بنية الخلية الأولية لأكسيد الكالسيوم [29].



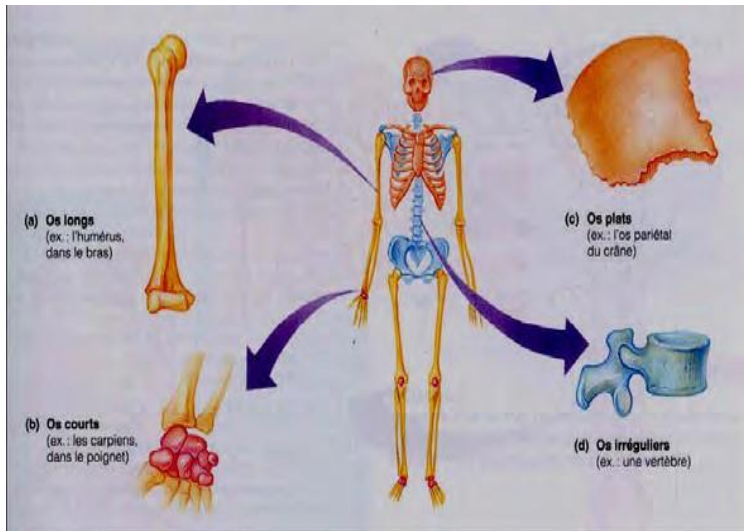
## 7-ب. ثلاثي كالسيوم الفوسفات

من أهم الأطوار التي يمكن للهيدروكسي أباتيت أن يتحلل إليها نظرا لعدم إستقراره في درجات الحرارة العالية الأكبر من  $1200^{\circ}\text{C}$  نذكر ثلاثي كالسيوم الفوسفات (Tri Calcium Phosphate)، حيث يعتبر هذا الطور من الأطوار الدخيلة الغير مرغوب فيها بسبب انحلاله السريع في الوسط الحي، وقد نجد لهذا الطور بنيتان هما  $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  و  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ، يكون الطور  $\alpha$  من ناحية الذوبان والانحلال أسرع إذا ما قارناه بالطور  $\beta$  والذي بدوره يكون أسرع من الهيدروكسي أباتيت:  $\alpha\text{-TCP} > \beta\text{-TCP} > \text{HA}$  [30].

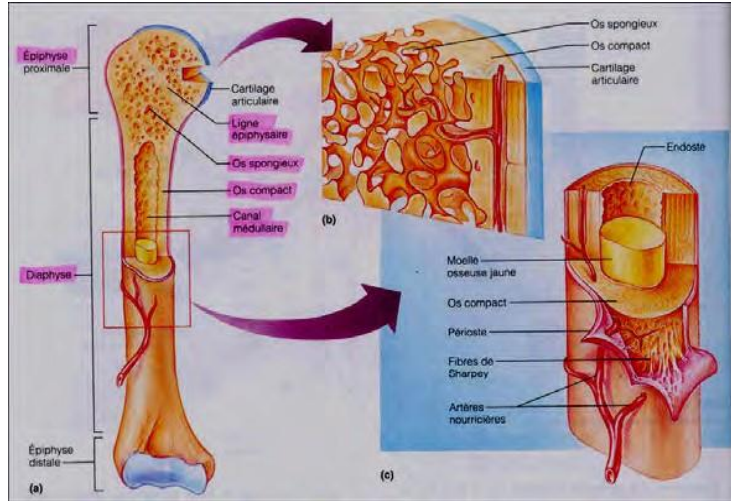
## 8- النسيج العظمي

للعظم عدة وظائف في الجسم الحي، حيث انه يعد حامل للجسم ويعطي بنية الجسم ويحمي مختلف أعضاء الجسم، كما انه منتج للخلايا الدموية. يحتوي العظم على مخزون الجسم من المعادن أمثال الكالسيوم والفسفور، وبالإضافة إلى ذلك فانه يحمي الجسم من التسممات التي تسببها بعض المعادن مثل الرصاص Pb، الارسونيك Ar،... و غيرها التي تنتقل في الدورة الدموية [31].

العظم في تجديد مستمر، وهناك نوعين منه: عظم إسفنجي وعظم لحائي [31,32]، حيث يتكون العظم الإسفنجي من رؤوس أو إمدادات دعم تتمركز داخل الفقرات و الحوض، و يشكل هذا الأخير 20% من الهيكل العظمي ويمثل مساحات كبيرة من التلامس. أما العظم اللحائي فيشكل 80% من الهيكل المتبقي للعظم ويكون في العظام الطويلة كعظام الساق، كما هو مبين في الشكلين:



الشكل I.7: صورة لأنواع العظام [33].



الشكل 8.I: صورة لبنية العظام [33].

## 8-أ- مكونات النسيج العظمي

### 8-أ-1- المكونات الطبيعية للعظم

يتكون العظم الطبيعي تقريبا من 67% من طور معدني، 21% طور عضوي و 12% ماء [34].

### 8-أ-1-1- الطور العضوي (الخلايا، المصفوفة العضوية)

\*- **الخلايا:** إن العظم في عملية بناء وهدم دائمين ويتحكم في هاته العمليات مجموعة من الخلايا، كما تتحكم الهرمونات أساسا في معدل البناء والهدم. نميز ثلاثة أنواع من الخلايا في النسيج العظمي:

#### الخلايا البناءة (Ostéoblastes)

تكون موضوعة جنبا إلى جنب مع سطح العظم، هذه الخلايا هي المسؤولة عن إنتاج مادة العظم العضوية في النسيج العظمي والتي تتكلس بعد ذلك خارج الخلايا، أبعادها متغيرة من 15 إلى 80µm [36,35].

#### الخلايا الآكلة (Ostéocytes)

هي خلايا كبيرة متعددة الانوية، تعمل هذه الخلايا على تفرغ العظم من المواد المعدنية داخل النسيج العظمي، تكون هذه الخلايا طويلة وذات سمك رقيق ( من 10 إلى 30µm).



## Ostéoclastes

هذه الخلايا هي المسؤولة عن عملية تخريب العظام القديمة على مستوى العظم.

### \*المصفوفة العضوية

تتكون أساسا من ألياف الكولاجين وهو البروتين الرئيسي ويمثل نسبة 90%، بينما تمثل نسبة 10% البروتينات الأخرى والليبيدات.

### 8-1-2-أ-الطور المعدني

يتكون القسم المعدني أساسا من الهيدروكسي اباتيت المكرين، وبعض العناصر المعدنية الأخرى أمثال: الصوديوم الكلور ، والبوتاسيوم كما أننا نجد بعض المواد الأخرى مثل ( الفلور ، الزنك ،.... ) [19].

الشكل 9.I : جدول يوضح التركيبة المعدنية للعظام من مراجع مختلفة [28].

référence	[Ca]	[P]	[Na]	[Mg]	[K]	Sr, Zn, Cu	CO <sub>3</sub>	F	Cl	(Ca/P)
[33]	26.7	12.5	0.73	0.44	0.06	Sr=0.04	3.48	0.07	0.08	1.66
[34]	36.7	16.0	0.77	0.46	-	-	0.04	0.04	-	1.77
[35]	34.0	15.0	0.80	0.50	0.20	-	0.08	0.08	0.2	1.75
[36]	24.5	11.5	0.70	0.55	0.03	traces	0.02	0.02	0.10	1.65

تتعلق التركيبة العظمية بعدة عوامل ومنها: السن، الموضع والنظام الغذائي [37].

### 8-ب- آلية بناء العظم

العظام اللحائية أو الإسفنجية هي في تجدد مستمر، حيث أن في مرحلة النمو يكون البناء يفوق الهدم ويستغرق ذلك حتى سن العشرين، ويبقى مستقرا ثم يتفوق بعد ذلك الهدم تدريجيا، حيث يفقد الجسم ما بين 0.5 حتى 1% من كتلة العظم سنويا. وتتم آلية البناء العظمي وفق الخمس مراحل الآتية:

- مرحلة الهدوء ( Quiescence ): يكون العظم في حالة راحة وتتشكل طبقة رقيقة تكون حامية للعظم.

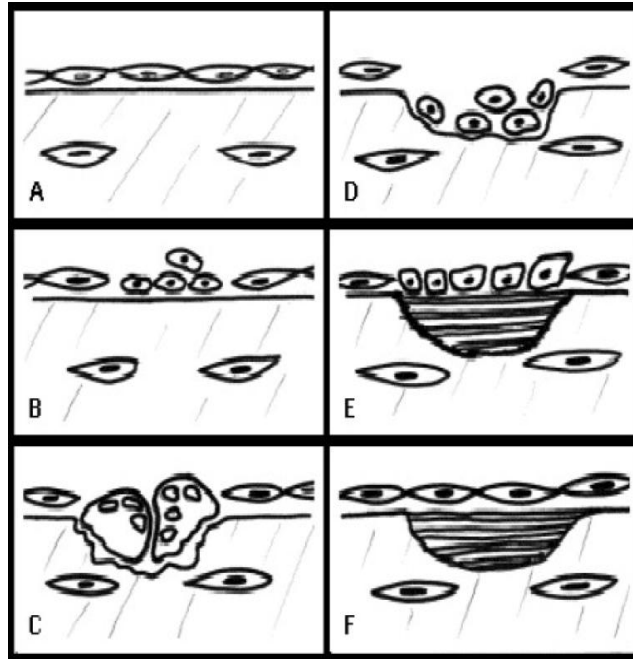


- **مرحلة التنشيط (Activation):** في هذه الحالة تأتي خلايا أحادية النواة وتقوم بقطع سلال الحماية وتتجمع على سطح العظم.

- **تلاشي الأنسجة العظمية (Résorption):** تقوم الخلايا الآكلة (Ostéoclastes) بحفر فجوة صغيرة داخل العظم ، تخرج الخلايا أحادية النواة وتعوض مكانها الخلايا البناءة (Ostéoblastes) تدوم هذه المرحلة من أسبوع إلى أسبوعين.

- **المرحلة الوسيطة (Intermédiaire):** تستوي الخلايا أحادية النواة في الفجوة وتشكل نسيج معدني جديد.

- **مرحلة بناء النسيج العظمي (Production):** تدوم هذه المرحلة مدة ثلاث أشهر حيث تمتلئ الفجوة بالنسيج الجديد والخلايا البناءة (Ostéoblastes) تقوم بتشكيل ألياف الكولاجان والبروتينات الأساسية للتعددين ثم يعود النسيج العظمي إلى الحالة الخاملة.



الشكل I.10: رسم تخطيطي لآلية بناء العظم [33].

# الفصل الثاني

نقوم في هذا الفصل بتعريف أهم المواد المستعملة في دراستنا، وكذا الأجهزة المستعملة لإجراء التجارب وتحضير العينات، ونوضح طرق العمل والقياس المتبعة.



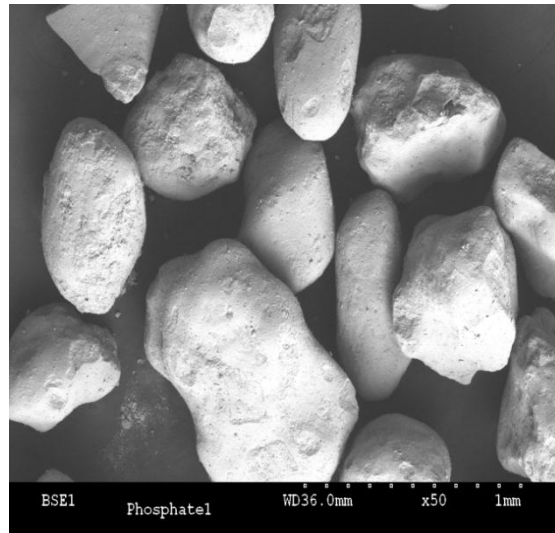
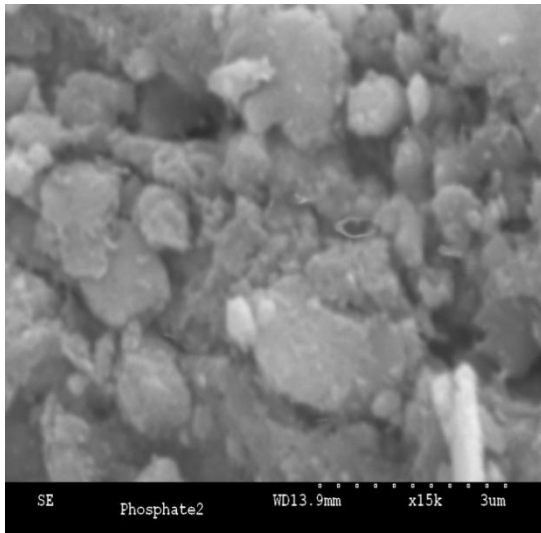
## 1- المواد المستعملة

### 1-أ- الفوسفات الطبيعي

استعملنا في دراستنا هذه فوسفات الكالسيوم المتواجد بجبل العنق في ولاية تبسة (الجزائر)، حيث أن فوسفات جبل العنق عبارة عن هيدروكسي اباتيت ويحتوي على نسبة عالية من الفسفور ومن جهة أخرى فهو يحتوي على نسبة ضعيفة من الشوائب، كما يمثل الجدول التالي مكونات الفوسفات المستعمل.

الشكل II.1: جدول يوضح المركبات الكيميائية للفوسفات الطبيعي [39].

العنصر	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	P.F
النسبة الوزنية%	2.3	0.41	53.16	26.74	0.69	0.85	3.26	0.1	0.75	11.74



الشكل II.2: صور بالمجهر الإلكتروني الماسح لعينة الفوسفات الطبيعي.

### 1-ب- البوهيميت (AlOOH)

هو عبارة عن جبسيت (Al(OH)<sub>3</sub>) مكلسن وفق المعادلة التالية

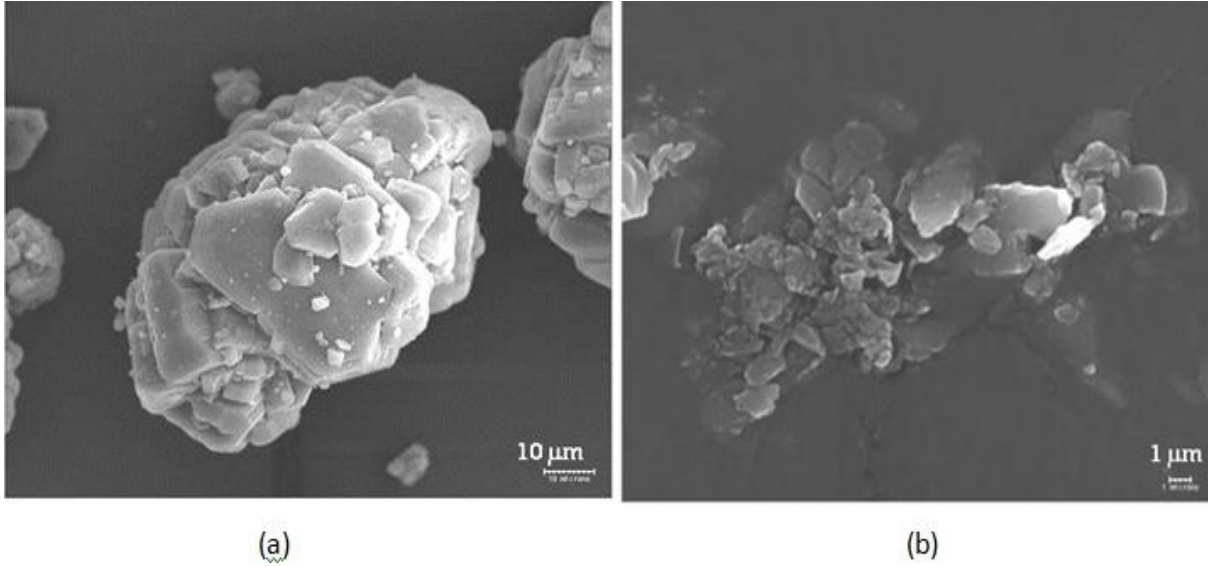


يكون أكثر استقرارا في درجات الحرارة بين 100 و 350°C.



الشكل II.1: جدول يوضح المركبات الكيميائية للبوهميت [40].

العنصر	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	P.F
النسبة الوزنية%	3.86	88.34	0.89	0.18	0.096	0.34	0.08	0.07	06



الشكل II.3: صور بالمجهر الإلكتروني المساح لعينة البوهميت : (a) صورة لتجمع حبيبي، (b) صورة لمسحوق [41].

## 2- الطرق المتبعة في التحضير

قمنا بعدة طرق في تحضيرنا لمسحوق الهيدروكسي اباتيت مع إضافة البوهميت بنسب متفاوتة ومن بين هاته الطرق ما يلي :

### 2-أ- التدرج الحبيبي

قمنا بترتيب المناخل بحيث يكون القطر الأكبر من الأعلى ويتدرج إلى الأصغر، استعملنا مناخل ذات أقطار مختلفة كما يلي : 40μm, 63, 100, 160, 200, 300, 500, 800, 1000. نضع كتلة معلومة من الفوسفات الطبيعي في المنخل العلوي ونشغل الهزاز مدة ساعة من الزمن، ثم قمنا بقياس المحجوز على كل منخل وسجلنا النتائج في جدول على شكل نسب وفق العلاقة التالية :

$$W (\%) = 100 * m_i / m_0$$



بحيث:

$W(\%)$ : تمثل نسبة الفوسفات المحجوزة في كل منخل.

$m_i$ : تمثل كتلة الفوسفات المحجوزة في كل منخل.

$m_0$ : كتلة الفوسفات الأولية الموضوعة في المنخل العلوي.

## 2-ب- تحضير مسحوق الفوسفات الطبيعي

أخذنا مسحوق الفوسفات الطبيعي المحجوز فوق المنخل ذو القطر  $100\mu\text{m}$ ، حيث نأخذ في كل مرة 50g من المسحوق وذلك باستعمال ميزان كهروميكانيكي KERN ARS 220-4 و نضيف إليها 40ml من الماء المقطر. قمنا بعملية السحق وذلك باستعمال الساحق الآلي من نوع Planétaire (pulverisette 6)، حيث يتكون من اسطوانة و كريات من الزيركون كتلتها 150 غرام. قطر الكرية الواحدة حوالي 15mm ويتسع حجم الاسطوانة ل 250ml. مدة السحق كانت خمس ساعات بسرعة 300 دورة في الدقيقة، ثم نقوم بتجفيف المسحوق في فرن من نوع Memmert (UNB400) في درجة حرارة حوالي  $120^\circ\text{C}$  لمدة 24 ساعة ثم نسحقه يدويا، وبعدها نضيف إليه نسب كتلية مختلفة 0%، 6.25%، 12.5%، 18.75%، 25%، 31.25%، 37.5% وزنا من البوهيميت (AlOOH). نقوم بعدها بسحقها مجددا باستعمال نفس الساحق الآلي بنفس الشروط، بعد ذلك نجفف الناتج ونسحقه يدويا ونمرره في منخل ذو قطر  $100\mu\text{m}$ .

## 2-ج- تشكيل العينات

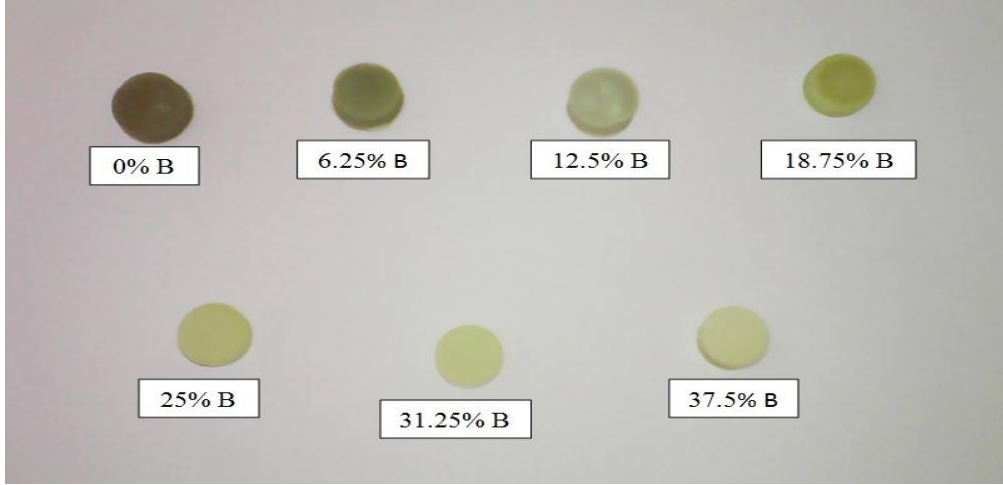
تم كبس العينات المحضرة داخل قالب من الفولاذ المعالج باستعمال جهاز كبس هيدروستاتيكي من نوع Euro Labo يدوي تصل قيمة الكتلة التي يمكن أن يطبقها إلى 15 طن، أما أبعاد العينات لمختلف أنواع المساحيق المدروسة فهي ذات قطر ثابت ( $d=13\text{mm}$ ) و أوزان متقاربة، حيث طبقنا كتلة واحدة قدرها 1.3 طن على جميع المساحيق بحيث توافق هذه الكتلة ضغطا مقداره 100MPa.

## 2-ج- تلييد العينات

بعد الانتهاء من عملية تحضير العينات، قمنا بتلييدها في فرن من نوع ST-1800MX-III تصل درجة حرارته القصوى إلى  $1800^\circ\text{C}$ ، بسرعة 5 درجات في الدقيقة عند درجات حرارة مختلفة 1000،



1100، 1200، 1300، 1350، 1400، 1450، 1500 درجة مئوية، وبعد مرور حوالي ساعتين كنا نبرد العينات ببطء داخل الفرن باستعمال نفس شروط التسخين.



الشكل II.4: صورة للعينات بمختلف تراكيز (AlOOH) ملبدة في درجة حرارة 1500°C.

## 2-د- قياس التقلص بعد التليد

بعد الانتهاء من عملية المعالجة الحرارية قمنا بقياس نسبة التقلص بواسطة (البالمر) حيث تبلغ دقة القياس 0.01mm ، وبتطبيق العلاقة التالية :

$$R(\%)=100*(D_0-D_i)/D_i$$

حيث

R(%) : النسبة المئوية للتقلص.

D<sub>i</sub>: قطر العينة بعد عملية التليد.

D<sub>0</sub>: قطر العينة الابتدائي قبل التليد وهو (13.00 mm).

## 2-هـ- قياس الكتلة الحجمية

قمنا بقياس الكتلة الحجمية باستعمال طريقة أرخميدس وذلك بقياس كتلة العينة في الهواء أولاً، ثم نقوم بعملية تفريغ العينة من الهواء تحت ضغط منخفض ونعوضه بواسطة الكزيلان Xylène، ثم نقوم



بقياس الكتلة الجديدة في الهواء ثم في الماء. تطبق العلاقات التالية للحصول على الكتلة الحجمية ونسبة الفراغات المفتوحة في العينات.

$$D_{\text{bulk}} (\text{g/cm}^3) = \frac{m_1 d_e}{(m_2 - m_3) - (m_2 - m_1) \frac{d_e}{d_x}}$$

$$D_{\text{eff}} (\text{g/cm}^3) = \frac{m_1}{m_2 - m_3} d_e$$

$$\text{P.O} (\%) = 100 \left( \frac{m_2 - m_1}{m_2 - m_3} \right) \frac{d_e}{d_x}$$

بحيث

$D_b$ : الكتلة الحجمية للعينه بدون فراغات مفتوحة.

$D_{\text{eff}}$ : الكتلة الحجمية للعينه بالفراغات مفتوحة.

P.O: النسبة المئوية للفراغات المفتوحة.

$m_1$ : كتلة العينه في الهواء.

$m_2$ : كتلة العينه المملوءة بالكزيران في الهواء.

$m_3$ : كتلة العينه المملوءة بالكزيران في الماء.

$d_e$ : الكتلة الحجمية للماء وتساوي  $(0.9989 \text{ g/cm}^3)$ .

$d_x$ : الكتلة الحجمية للكزيران وتساوي  $(0.88 \text{ g/cm}^3)$ .

## 2-و- التحليل الحراري الكتلي و التفاضلي DTA/ TG

استخدمنا جهاز التحليل الحراري الكتلي التفاضلي من نوع (labsyveo) ، واستعملنا جهاز تغير الكتلة بدلالة درجة الحرارة من نوع DW5470H-3 STA ، ومبدأ الطريقتين كما يلي:

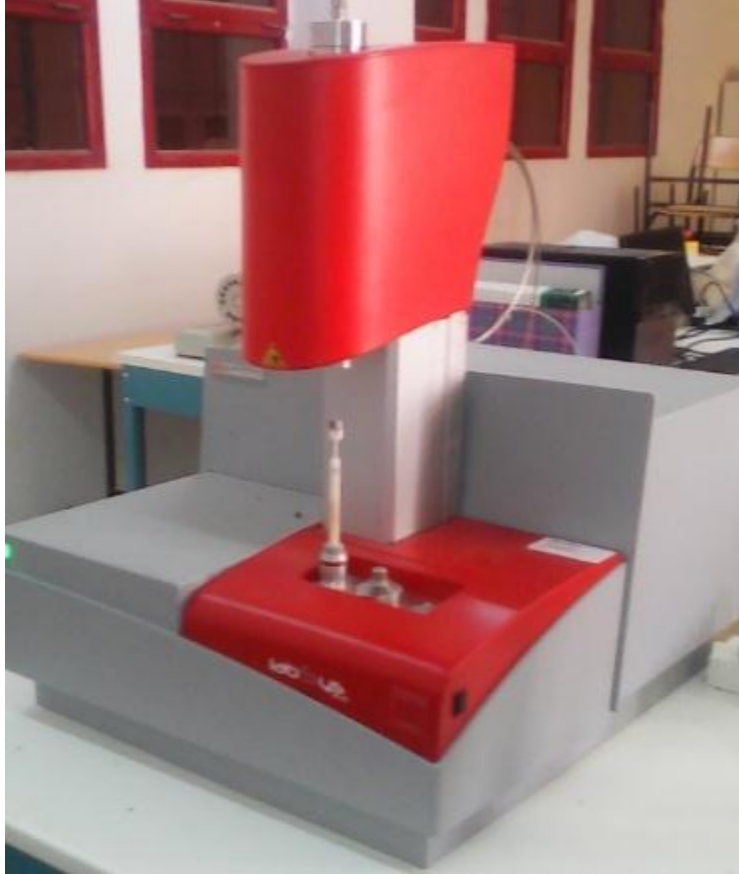
### - مبدأ تقنية TG

يقوم الجهاز في هذه الطريقة بالقياس المستمر لكتلة العينه التي يجرى عليها التحليل، أثناء تعرضها لتغير منتظم في درجة الحرارة ( في هذه التجربة كانت سرعة التسخين حوالي  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  )، أين يتم تسجيل المعلومات على شكل منحنى لنسبة تغير الكتلة بدلالة درجة الحرارة  $\Delta m/m_0 = f(T^\circ)$ .



## - مبدأ تقنية DTA

في هذه الطريقة يتم تغير درجة حرارة العينة بدلالة درجة حرارة المرجع بالتزامن ( استعملنا في هذه التجربة سرعة تسخين قدرها  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  )، حيث يقاس الفرق في درجة الحرارة بين العينة والمرجع والذي يرتبط بتغيرات الطاقة داخل العينة، أين يتم تسجيل المعلومات على شكل منحني لتغير الفرق في درجة الحرارة بدلالة درجة الحرارة  $\Delta T=f(T^{\circ})$ .



الشكل II.5: صورة لجهاز التحليل الحراري الكتلي التفاضلي من نوع (labysevo)

## 2-ز- قياس الصلادة المجهريّة

قبل البدء بعملية قياس الصلادة المجهريّة يجب على العينة المدروسة أن تكون مصقولة جيداً، لذا قمنا بعملية الصقل الميكانيكي في جهاز خاص بالصقل من نوع MP-2B Grinder Polisher ، يعمل بالماء للتبريد والورق الكاشط ( استعملنا ورق كاشط من رتبة 150 . 400 . 800 . 1200 . 4000-1200 ) وبعد



الصقل الجيد قمنا بقياس الصلادة المجهرية بواسطة الجهاز التالي Zwick/Roell Indentec ZHV، حيث يتم حساب الصلادة بالعلاقة التالية:

$$Hv = 1.8544 * P/d^2$$

حيث:

P: الوزن المطبق بالغرام.

d: هو قطر فيكرس بالميكرومتر (μm).

قمنا بالقياس عدة مرات في كل عينة وأخذنا القيمة المتوسطة للقياسات وكذا قياس الخطأ في القياس.

## 2-ح- حيود الأشعة السينية

طرق التحليل باستعمال الأشعة السينية كثيرة، فمن بين هذه الطرق تلك التي تعرف بطريقة المسحوق والتي يستعمل فيها إشعاع سيني وحيد اللون، يتم تسجيل المعلومات فيها باستعمال جهاز حيث يقوم هذا الأخير بقياس شدة الإشعاع I بدلالة زاوية براغ θ. تنعرج الأشعة عند اصطدامها بالمستويات البلورية وفق علاقة براغ:

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

θ: زاوية إنعراج الأشعة

n: رتبة الإنعراج

$d_{hkl}$ : البعد بين المستويات البلورية

λ: طول موجة الأشعة السينية

# الفصل الثالث

في هذا الفصل سنعرض مختلف النتائج التجريبية المتحصل عليها  
ومناقشتها، حيث تمت دراسة تأثير إضافة البوهيميت في الخصائص  
الفيزيائية والميكانيكية للهيدروكسي اباتيت الطبيعي.

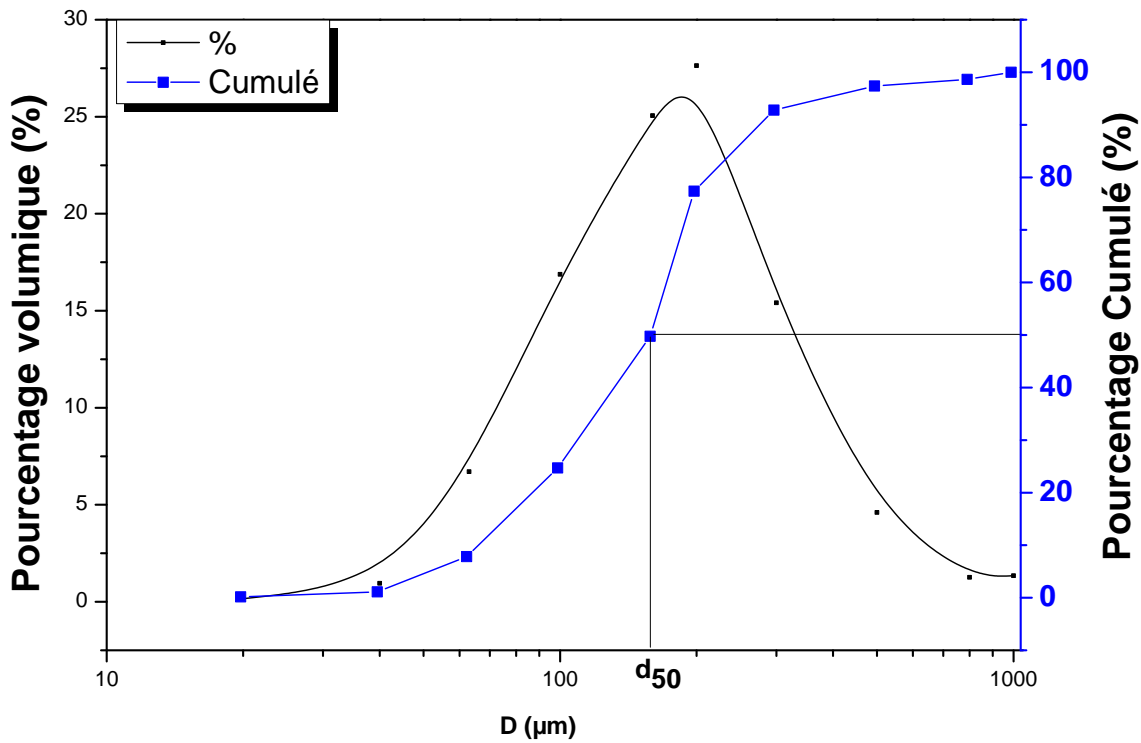


## 1- التدرج الحبيبي

يمثل الشكل 1.III منحنيات التدرج الحبيبي لمسحوق الهيدروكسي اباتيت الطبيعي الأولي (فوسفات جبل العنق- تبسة).

يمثل المنحنى (1) نسبة الوزن المحجوز من الفوسفات في كل منخل بدلالة قطر المناخل حيث يبدأ المنحنى بالارتفاع تدريجيا من  $50\mu\text{m}$  إلى أن يبلغ أعلى قيمة عند  $200\mu\text{m}$  ثم يبدأ بالانخفاض إلى غاية  $800\mu\text{m}$ ، من خلال هذا المنحنى نلاحظ بأن الهيدروكسي اباتيت الطبيعي ذو نمط حبيبي واحد أي أن التوزيع الحبيبي محصور بين  $100$  و  $300\mu\text{m}$ . لذلك قمنا باختيار الحبيبات ذات الأقطار المحصورة بين  $100$  و  $160\mu\text{m}$  من مسحوق الفوسفات في دراستنا لأنها تمثل النسبة الأكبر.

يمثل المنحنى (2) نسبة المحجوز التراكمي من مسحوق الفوسفات الطبيعي على كل منخل بدلالة قطر المناخل، حيث يكون المنحنى ثابت تقريبا إلى غاية  $100\mu\text{m}$  ثم يبدأ في الارتفاع تدريجيا و يثبت مرة أخرى عند بلوغ حوالي  $800\mu\text{m}$ . من خلال هذا المنحنى نستطيع تحديد حجم متوسط الحبيبات  $d_{50}=162\mu\text{m}$ .



الشكل 1.III: منحنى التدرج الحبيبي لمسحوق الهيدروكسي أباتيت.



## 2- نسبة التقلص بعد التليد

يمثل الشكل III.2 منحنيات نسبة تقلص عينات الهيدروكسي اباتيت المضاف إليها البوهيميت بنسب مختلفة بدلالة درجة حرارة التليد.

بالنسبة للعينتين 0% و 6.25% من تركيز البوهيميت: من خلال المنحنيين نجد تذبذب واضح في نسبة التقلص يكون محصور بين 8 و 14%، وهذا راجع إلى خروج الغازات والإنفخات التي تحدث للعينات. بالنسبة للعيونة ذات تركيز 12.5% من البوهيميت: نلاحظ ثبات في نسبة التقلص حوالي 5% بين درجتي الحرارة 1000 و 1100°C، ثم تبدأ نسبة التقلص بالارتفاع تدريجيا حتى تصل إلى 13% عند درجة حرارة التليد 1300°C، تبقى هذه النسبة تقريبا ثابتة عند درجات الحرارة 1350، 1400، 1450 و 1500°C.

بالنسبة للعيونة ذات تركيز 18.75% من البوهيميت: نلاحظ ثبات في نسبة التقلص من 4 حتى 6% خلال درجات الحرارة 1000، 1100، 1200، 1300، 1350°C. ثم تبدأ بالارتفاع إلى أن تصل إلى نسبة 15% عند درجة الحرارة 1500°C.

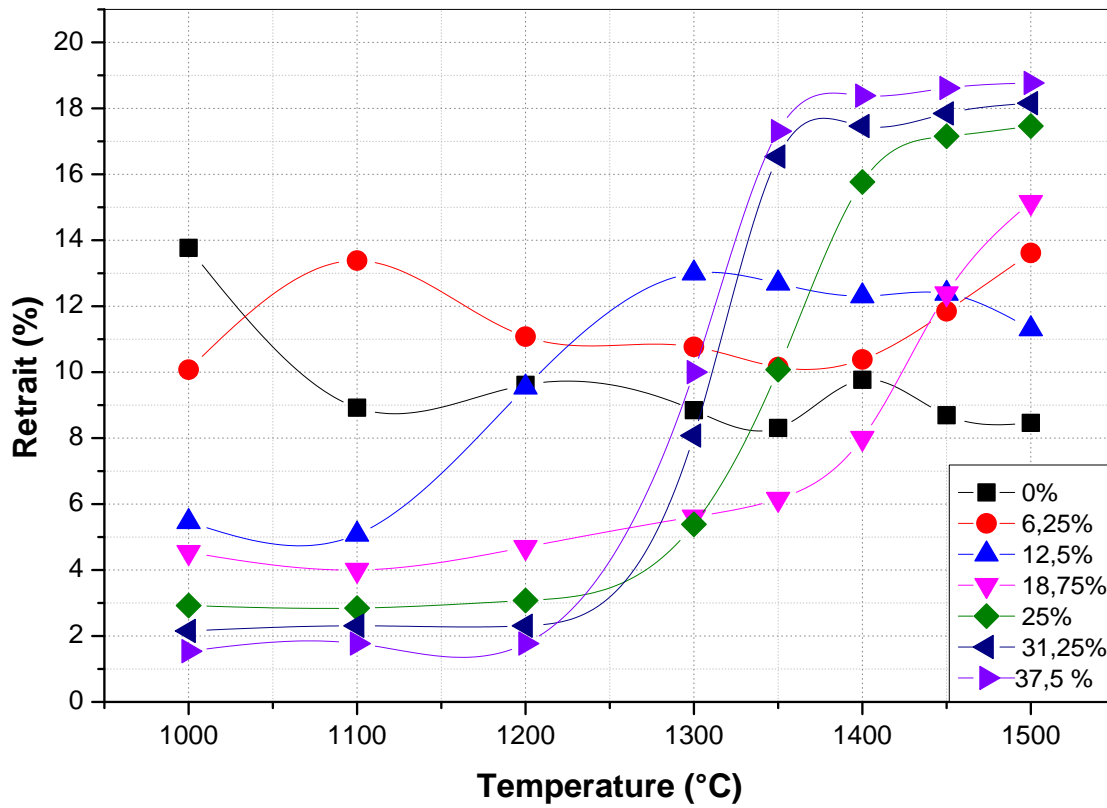
بالنسبة للعينات ذات التركيز 25، 31.25 و 37.5% من البوهيميت: من خلال هذه المنحنيات يمكننا تقسيمها إلى ثلاث مراحل.

-المرحلة الأولى (من 1000 إلى 1200°C): ثبات في نسبة التقلص في هذه المرحلة من عملية التليد ونلاحظ بأن هذه النسبة محصورة بين 1 و 3%.

-المرحلة الثانية (من 1200 إلى 1400°C): ارتفاع في نسبة التقلص في هذه المرحلة من 3 إلى غاية 16% بالنسبة للعيونة ذات تركيز 25% من البوهيميت، 17.5% بالنسبة للعيونة ذات تركيز 31.25% من البوهيميت و نسبة 18.5% للعيونة ذات تركيز 37.5%.

-المرحلة الثالثة (من 1400 إلى 1500°C): نجد أن نسبة التقلص تثبت عند هاته المرحلة بنسب محصورة بين 17 و 19%.

من خلال منحنيات نسبة التقلص بدلالة درجة حرارة التليد للعينات نجد أن إضافة البوهيميت قد ساهمت بشكل ملحوظ في عملية التليد، حيث أن نسبة التقلص تزداد بزيادة البوهيميت حيث نسبة التقلص للعيونة ذات التركيز 37.5% من البوهيميت عند 1500°C بلغت 19%، بينما العيونة ذات تركيز 12.5% من البوهيميت لم تتجاوز نسبة التقلص فيها 15%.



الشكل 2.III: نسبة تقلص العينات مختلفة تراكيز AlOOH بدلالة درجة الحرارة.

### 3- الكتلة الحجمية

#### 3-أ- الكتلة الحجمية بدون فراغات مفتوحة

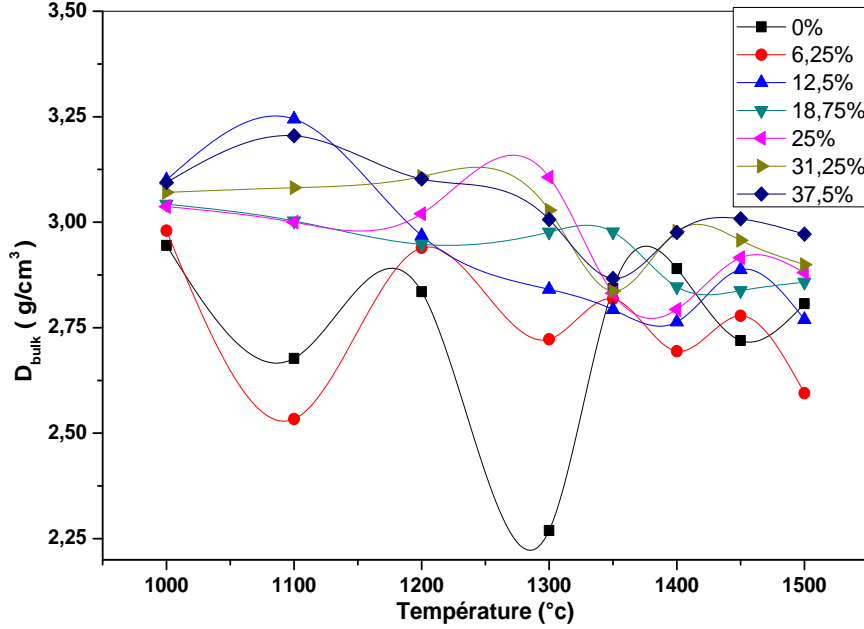
يمثل الشكل 3.III منحنيات تغير الكتلة الحجمية بدون فراغات مفتوحة لعينات الهيدروكسي اباتيت مختلفة تركيز البوهيميت بدلالة درجة حرارة التليد.

بالنسبة للعينات ذات تراكيز 0% و 6.25% من البوهيميت: نلاحظ تذبذب في قيم الكتلة الحجمية وهذا راجع إلى انتفاخ العينات وخروج الغازات كما ذكرنا سابقا في تفسيرنا لمنحنيات نسبة التقلص.

بالنسبة للعينات ذات تركيز 12.5%، 18.75%، 25%، 31.25% و 37.5% من البوهيميت: نلاحظ أن قيم الكتلة الحجمية بدون فراغات مفتوحة محصورة بين 3 و 3.25g/cm<sup>3</sup> وهذا بين درجات حرارة 1000 و 1300°C، ثم تنخفض هذه القيم عند درجة حرارة 1350°C، وتبقى هذه القيم محصورة بين



و  $2.875$  و  $3\text{g/cm}^3$ . نستطيع تفسير هذا الانخفاض بتشكل فراغات مغلقة عند درجة حرارة  $1350^\circ\text{C}$ ، والتحام الحبيبات وبدء عملية التليد للعينات.



الشكل 3.III: الكتلة الحجمية بدون فراغات مفتوحة للعينات بدلالة درجة حرارة التليد.

### 3-ب. الكتلة الحجمية بالفراغات المفتوحة

يمثل الشكل 4.III منحنيات الكتلة الحجمية بالفراغات المفتوحة لعينات الهيدروكسي اباتيت مختلفة تراكيز البوهيميت بدلالة درجة حرارة التليد.

\*بالنسبة للعينات 0%، 6.25% و 12.5% من تركيز البوهيميت : نلاحظ تذبذب في قيم الكتلة الحجمية بالفراغات المفتوحة وهذا راجع كما ذكرنا سابقا لانتفاخ العينات بسبب خروج الغازات من العينات.

\*بالنسبة للعينات 18.75%، 25%، 31.25% و 37.5% من تركيز البوهيميت: نميز ثلاث مراحل:

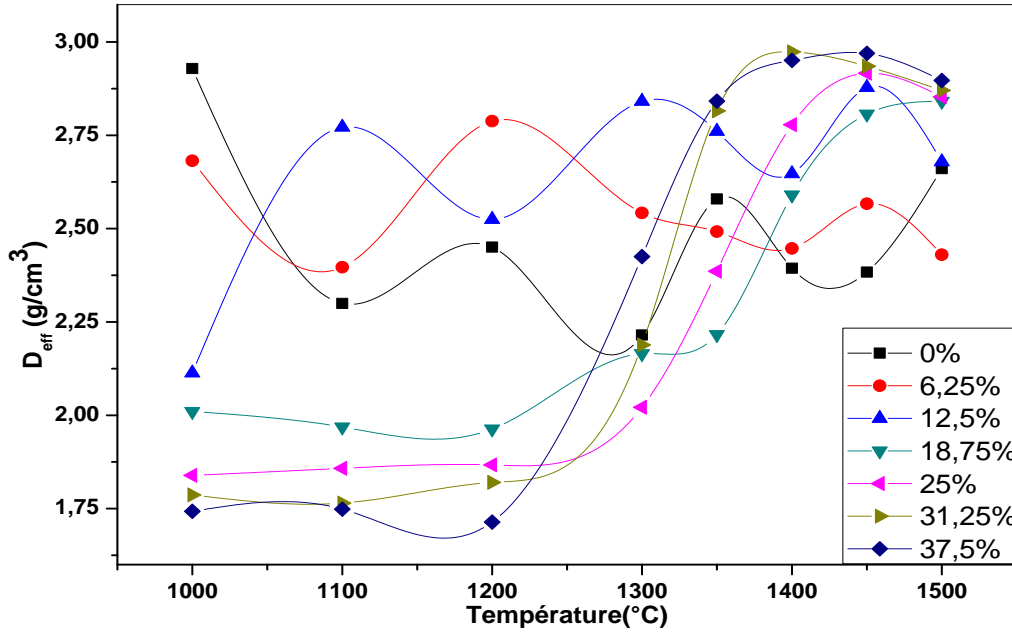
المرحلة الأولى (من 1000 إلى  $1200^\circ\text{C}$ ): في هذه المرحلة تكون قيم الكتلة الحجمية بالفراغات المفتوحة بالتقريب ثابتة لكل العينات حيث تكون محصورة بين  $1.75$  و  $2\text{g/cm}^3$ .

المرحلة الثانية ( من 1200 إلى  $1400^\circ\text{C}$ ): تبدأ الكتلة الحجمية بالفراغات المفتوحة بالارتفاع تدريجيا في هاته المرحلة إلى أن تصل إلى قيم عظمى لها وتكون محصورة بين  $2.875$  و  $3\text{g/cm}^3$ .



المرحلة الثالثة (من 1400 إلى 1500°C): في هذه المرحلة نلاحظ أن قيم الكتلة الحجمية بالفراغات المفتوحة للعينات تكون تقريبا ثابتة و محصورة بين القيمتين 2.875 و 3g/cm<sup>3</sup>.

من خلال منحنيات الكتلة الحجمية بالفراغات المفتوحة للعينات نستنتج أن إضافة البوهيميت ساهمت بشكل ملحوظ في زيادة الكتلة الحجمية.



الشكل 4.III: الكتلة الحجمية بالفراغات المفتوحة للعينات بدلالة درجة حرارة التليد.

### 3-ج- نسبة الفراغات المفتوحة

يمثل الشكل 5.III منحنيات تغير نسبة الفراغات المفتوحة لعينات الهيدروكسي اباتيت مختلفة تراكيز البوهيميت بدلالة درجة حرارة التليد.

\*بالنسبة للعينات ذات تركيز 0% و 6.25% من البوهيميت: نلاحظ تذبذب في قيم نسبة الفراغات المفتوحة.

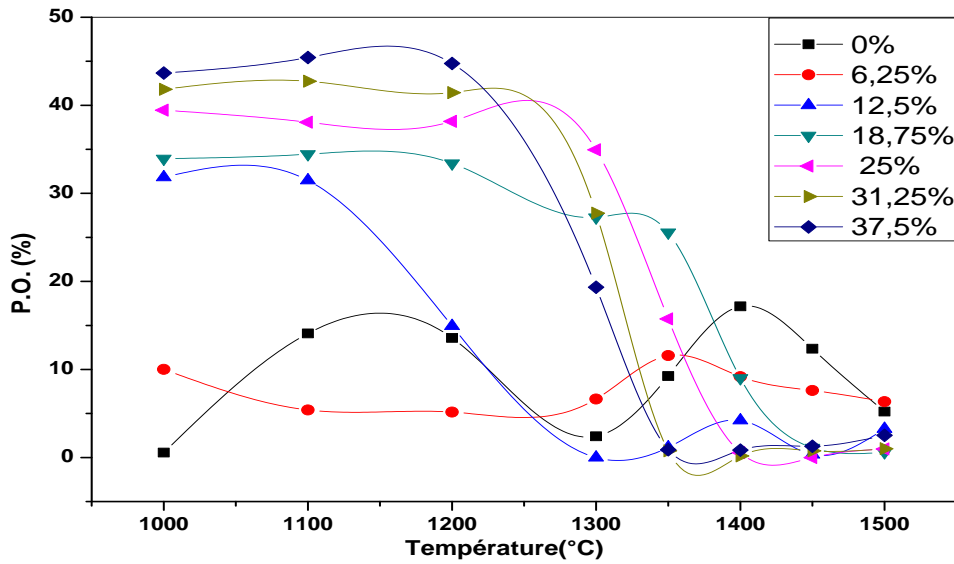
\* بالنسبة للعيينة ذات تركيز 12.5% من البوهيميت : نلاحظ أولا ثبات في نسبة الفراغات المفتوحة عند درجتى الحرارة 1000 و 1100°C عند نسبة قدرها 32% ، ثم تبدأ هذه النسبة في التناقص تدريجيا حيث تبلغ عند درجة الحرارة 1300°C نسبة الفراغات المفتوحة 0%، وبعد 1350°C تبدأ قيم نسبة الفراغات المفتوحة بالتذبذب بين 0 و 5%.



\*بالنسبة للعينة ذات تركيز 18.75% من البوهيميت: نجد قيم نسبة الفراغات المفتوحة ثابتة في درجات الحرارة 1000، 1100 و 1200°C عند قيمة 35% ثم تنخفض إلى القيمة 30% عند درجتي الحرارة 1300 و 1350°C، وتبدأ قيم نسبة الفراغات المفتوحة بالانخفاض إلى أن تصل إلى قيم محصورة بين 0 و 5% وذلك عند درجات الحرارة 1450 و 1500°C.

\*بالنسبة للعينات ذات التراكيز 25%، 31.25% و 37.5% من البوهيميت: نلاحظ أن قيم نسبة الفراغات المفتوحة تكون ثابتة بن درجات الحرارة 1000 و 1200°C عند قيم محصورة بين 40 و 45%، ثم تبدأ بالانخفاض تدريجاً عند درجة الحرارة 1300°C إلى أن تنعدم تقريباً عند درجة حرارة 1350°C بالنسبة للعينتين ذات تركيز 31.25% و 37.5% من البوهيميت أما بالنسبة للعينة ذات التركيز 25% فتتعدم نسبة الفراغات المفتوحة فيها عند درجة حرارة 1400°C، وبعدها تثبت قيم نسبة الفراغات المفتوحة بين القيمتين 0 و 5% في درجتي الحرارة 1450 و 1500°C.

من خلال منحنى تغيرات نسبة الفراغات المفتوحة لعينات الهيدروكسي اباتيت مختلفة تراكيز البوهيميت بدلالة درجات حرارة التليد نستنتج أن إضافة البوهيميت قد ساهمت في التخلص وغلق الفراغات المفتوحة.



الشكل 5.III: نسبة الفراغات المفتوحة بدلالة درجة حرارة التليد.



#### 4- الصلادة المجهرية

تم قياس الصلادة المجهرية لعينات الهيدروكسي اباتيت مختلفة تراكيز البوهيميت المعالجة عند درجات حرارة مختلفة، تمت عملية القياس بعد صقل جيد للعينات، وهذا باستعمال اختبار فيكرس.

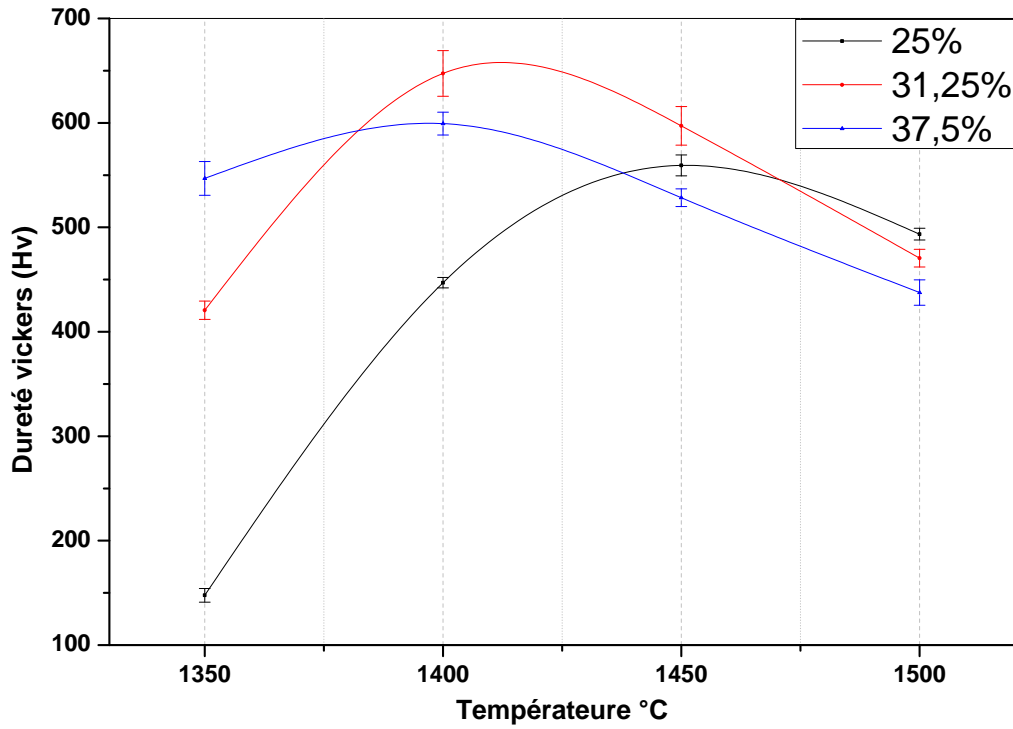
يمثل الشكل 6.III منحنيات تغير الصلادة المجهرية بدلالة درجة حرارة التليد لعينات من الهيدروكسي اباتيت ذات تراكيز مختلفة من البوهيميت .

\*بالنسبة للعينة ذات تركيز 25% من البوهيميت: تكون قيمة الصلادة المجهرية ضعيفة جدا وتبلغ حوالي 150Hv عند درجة الحرارة  $1350^{\circ}\text{C}$ ، ثم ترتفع الصلادة المجهرية حتى تبلغ 550Hv عند درجة الحرارة  $1450^{\circ}\text{C}$  وبعدها تبقى ثابتة.

\*بالنسبة للعينة ذات تركيز 31.25% من البوهيميت: تكون قيمة الصلادة المجهرية عند درجة الحرارة  $1350^{\circ}\text{C}$  حوالي 420Hv ثم ترتفع إلى أن تبلغ 640Hv عند درجة الحرارة  $1400^{\circ}\text{C}$  ثم تنخفض تدريجيا إلى القيمة 500Hv عند درجة الحرارة  $1500^{\circ}\text{C}$ .

\*بالنسبة للعينة ذات تركيز 37.5% من البوهيميت: تكون قيمة الصلادة المجهرية عند درجة الحرارة  $1350^{\circ}\text{C}$  حوالي 540Hv ثم ترتفع إلى أن تبلغ 600Hv عند درجة الحرارة  $1400^{\circ}\text{C}$  ثم تبدأ بالانخفاض تدريجيا إلى القيمة 450Hv عند درجة الحرارة  $1500^{\circ}\text{C}$ .

من خلال منحنيات تغير الصلادة المجهرية لعينات الهيدروكسي اباتيت مختلفة تراكيز البوهيميت نجد أن أكبر قيمة للصلادة المجهرية هي القيمة الموافقة للعينة ذات تركيز 31.25% من البوهيميت عند درجة الحرارة  $1400^{\circ}\text{C}$  حيث بلغت 640Hv، الإرتفاع الملاحظ للصلادة المجهرية عند درجة الحرارة العالية ( $1400-1500^{\circ}\text{C}$ ) راجع إلى تشكل عدة أطوار مختلفة أدت إلى زيادة في الكتلة الحجمية مما أدى إلى الزيادة في الصلادة المجهرية.



الشكل 6.III: الصلادة المجهرية Hv لعينات الهيدروكسي اباتيت بدلالة درجة حرارة التلييد.

## 5- التحليل الحراري

### 5-أ- التحليل الحراري الكتلتي TG

#### 5-أ-1- عينة الفوسفات الطبيعي

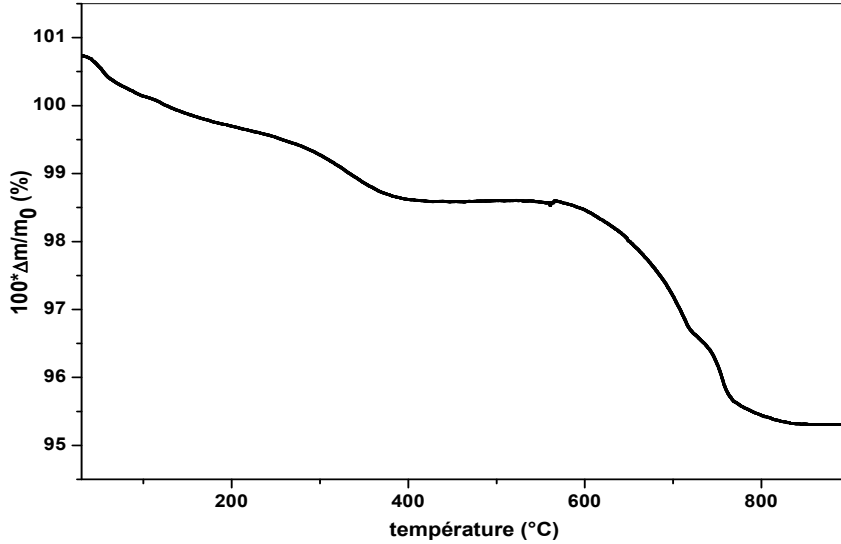
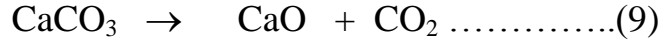
يمثل الشكل 7.III منحنى تغير الكتلتي بدلالة درجة الحرارة لعينة من الفوسفات الطبيعي الخالية من إضافة البوهيميت، حيث من خلال المنحنى نميز ثلاث تغيرات كبيرة للكتلة بدلالة درجة الحرارة.

التغير الأول يكون من 50 إلى 150°C: تناقص في نسبة كتلة العينة راجع إلى خروج ماء الرطوبة من العينة.

التغير الثاني يكون من 250 إلى 400°C: تناقص في نسبة كتلة العينة بحوالي 1% ويرجع هذا التناقص إلى احتراق المواد العضوية وخروج أكسيد الكبريت (SO<sub>3</sub>) [39].



التغير الثالث يكون من 600 إلى 850°C: تناقص في نسبة كتلة العينة بحوالي 3.5% وهذا راجع إلى خروج غاز ثاني أكسيد الكربون (CO<sub>2</sub>) اثر تفكك (CaCO<sub>3</sub>) وفق المعادلة التالية:



الشكل 7.III: منحنى التحليل الحراري الكتلتي TG لعينة الفوسفات الطبيعي.

### 5-أ-2- عينة البوهيميت

يمثل الشكل 8.III منحنى تغير النسبة المئوية لكتلة عينة من البوهيميت بدلالة درجة الحرارة. من خلال المنحنى نلاحظ وجود ثلاث تغيرات لكتلة العينة بدلالة درجة الحرارة.

التغير الأول يكون من 50 إلى 150°C: تناقص في نسبة كتلة البوهيميت بسبب خروج ماء الرطوبة.

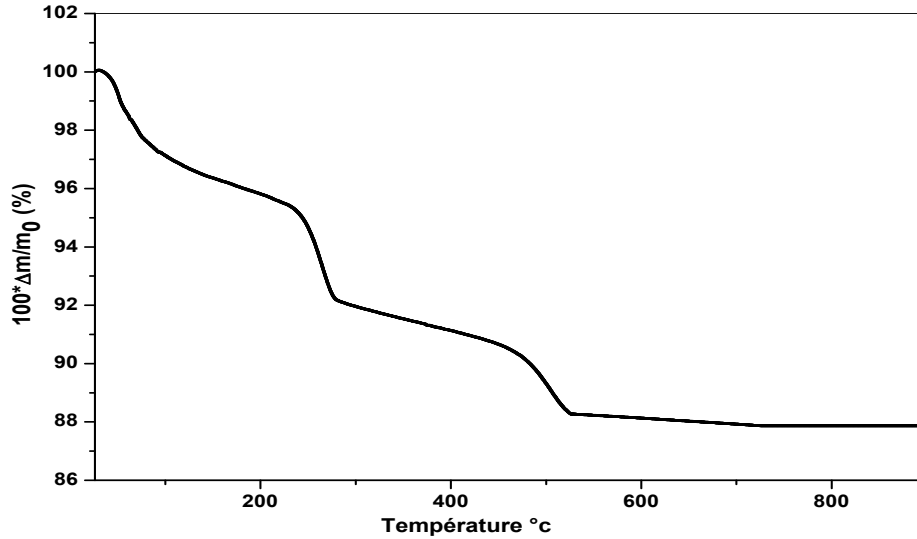
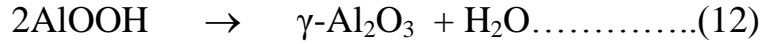
التغير الثاني يكون من 250 إلى 300°C: تفكك الجيبسيت إلى البوهيميت بخروج جزيئة ماء (H<sub>2</sub>O) وفق المعادلة التالية:



ظهور الجيبسيت راجع إلى استعمالنا الماء المقطر في عملية السحق حيث تتحول سطوح حبيبات البوهيميت إلى جبسيت باكتسابها جزيئة H<sub>2</sub>O وفق المعادلة العكسية لتفكك الجيبسيت إلى بوهيميت:



التغير الثالث يكون من 450 إلى 500°C: يرجع تناقص نسبة الكتلة إلى تفكك البوهيميت وتحوله الى طور عابر من أطوار الالومين وهو الطور غاما (Gamma) وفق المعادلة التالية :



الشكل 8.III: منحنى التحليل الحراري الكتلتي TG لعينة البوهيميت (AlOOH).

### 5-أ-2- عينات الهيدروكسي أباتيت بإضافة البوهيميت

يمثل الشكل 9.III منحنيات تغير الكتلة بدلالة درجة الحرارة لعينات الهيدروكسي اباتيت مختلفة تراكيز البوهيميت. من خلال المنحنيات نميز وجود أربع تغيرات في كتل العينات بدلالة درجة الحرارة.

التغير الأول يكون من 200 إلى 300°C: يمثل تناقص في الكتلة وهو راجع إلى خروج جزيء H<sub>2</sub>O من الجبسيات ليتحول إلى بوهيميت في جميع التراكيز. نلاحظ وجود تدرج في التناقص الكتلتي كل ما زادت نسبة البوهيميت.

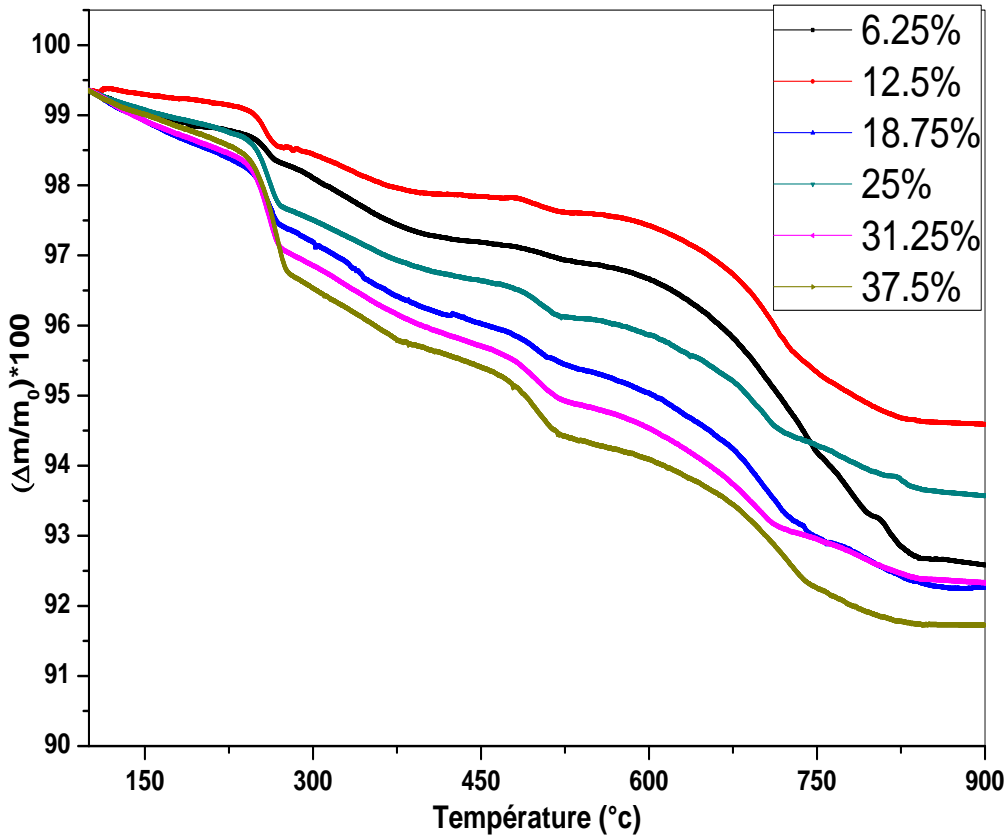
التغير الثاني يكون من 300 إلى 400°C: يمثل تناقص في الكتلة راجع إلى احتراق المواد العضوية الموجودة في الفوسفات الطبيعي وخروج غاز SO<sub>3</sub> ، حيث نلاحظ انه كلما زاد تركيز البوهيميت قل التناقص في الكتلة.



التغير الثالث يكون من 450 إلى 500°C: يمثل تناقص في الكتلة يرجع إلى خروج جزيء H<sub>2</sub>O من البوهيميت وتحوله إلى غاما (Gamma)، يزداد هذا التناقص مع زيادة تركيز البوهيميت مما يدل على انه مرتبط أساسا بخروج الماء من البوهيميت.

التغير الرابع يكون من 600 إلى 850°C: هو عبارة عن تناقص في الكتلة راجع إلى تفكك جزيئات CaCO<sub>3</sub> وخروج غاز CO<sub>2</sub>.

من خلال منحنيات التحليل الحراري الكتلتي لعينات الهيدروكسي اباتيت المضاف إليها نسب مختلفة من البوهيميت، نلاحظ التأثير المتبادل بين الفوسفات والبوهيميت في التغير الكتلتي لكل منهما.



الشكل 9.III: التحليل الحراري الكتلتي TG لعينات الهيدروكسي اباتيت مختلفة تراكيز البوهيميت.



## 5-ب- التحليل الحراري التفاضلي DTA

### 5-ب-1- عينة البوهيميت

يمثل الشكل 10.III منحنى التحليل الحراري التفاضلي لعينة من البوهيميت، من خلال المنحنى نميز ثلاث تحولات طورية للعينة.

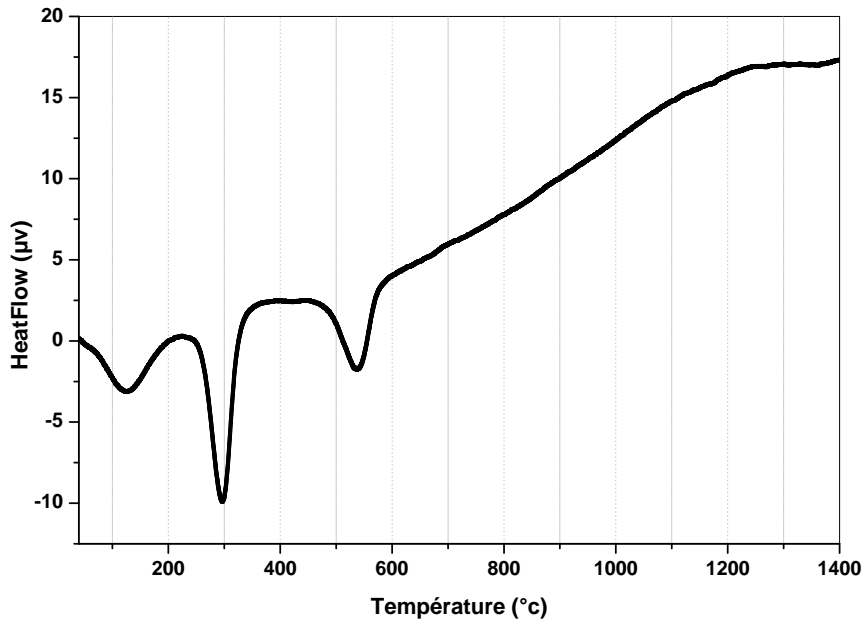
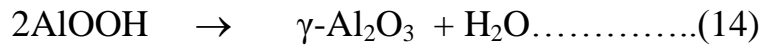
التحول الأول ( من 50 إلى 150°C): ويمثل هذا التحول خروج ماء الرطوبة من عينة البوهيميت.

التحول الثاني (من 250 إلى 350°C): يحدث للعينة تحول طوري حيث يتفكك الجبسيت إلى بوهيميت و جزيء H<sub>2</sub>O وفق المعادلة التالية:



ظهور الجبسيت راجع كما ذكرنا سابقا لاستعمال الماء في عملية السحق.

التحول الثالث (من 450 إلى 600°C): وهو راجع إلى تحول البوهيميت إلى غاما Gamma، وذلك بتفكك البوهيميت وخروج H<sub>2</sub>O وفق المعادلة التالية:



الشكل 10.III: منحنى التحليل الحراري التفاضلي DTA لعينة البوهيميت.



## 5-ب-2- عينات الهيدروكسي أباتيت بإضافة البوهيميت

يمثل الشكل 11.III منحنيات التحليل الحراري التفاضلي DTA لعينات الهيدروكسي أباتيت المضاف إليها نسب مختلفة من البوهيميت، تتميز هذه المنحنيات بوجود أربع تحولات طورية تحدث للعينات.

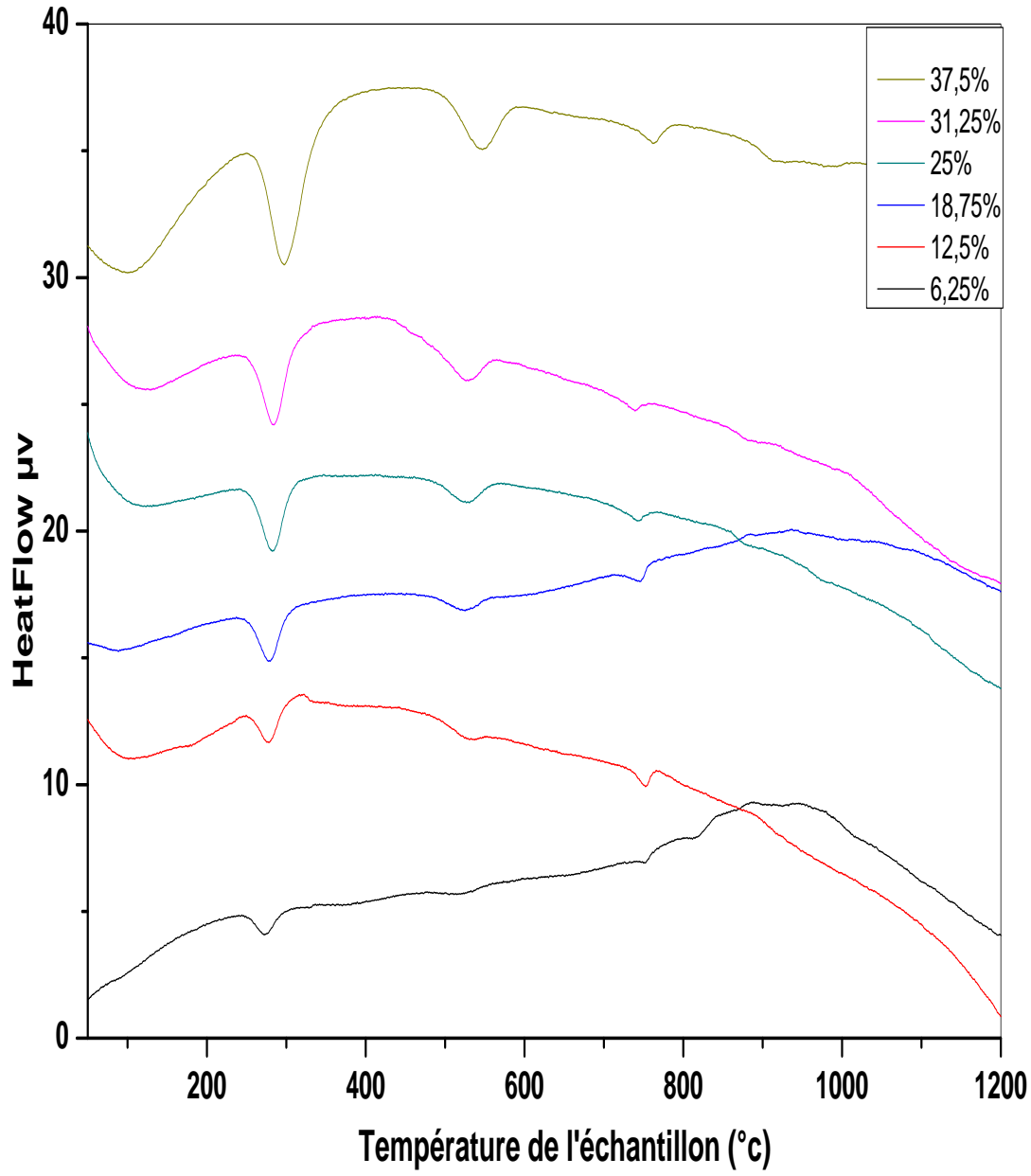
التحول الأول ( من 50 إلى 150°C): ويتمثل هذا التحول في خروج ماء الرطوبة من العينات.

التحول الثاني ( من 250 إلى 350°C): حيث يمثل تحول الجبسيت إلى بوهيميت عن طريق خروج جزيء  $H_2O$ . نلاحظ وجود تدرج في هذا التحول حيث انه كلما زادت نسبة البوهيميت زاد مجال تحول الجبسيت إلى بوهيميت.

التحول الثالث ( من 450 إلى 600°C): ويتمثل هذا التحول في خروج جزيء  $H_2O$  من البوهيميت الذي يتحول إلى غاما Gamma، إذ أنه كلما زاد تركيز البوهيميت في عينات الهيدروكسي أباتيت زاد عرض مجال هذا التحول.

التحول الرابع ( من 700 إلى 800°C): يتمثل هذا التحول في خروج غاز ثاني أكسيد الكربون  $CO_2$  من الفوسفات الطبيعي بتفكك كربونات الكالسيوم  $CaCO_3$ .

من خلال منحنيات التحليل الحراري التفاضلي لعينات الهيدروكسي أباتيت المضاف إليها البوهيميت بنسب مختلفة، نجد أن هناك تأثير متبادل بين الفوسفات و البوهيميت.



الشكل 11.III: التحليل الحراري التفاضلي DTA لعينات الهيدروكسي اباتيت

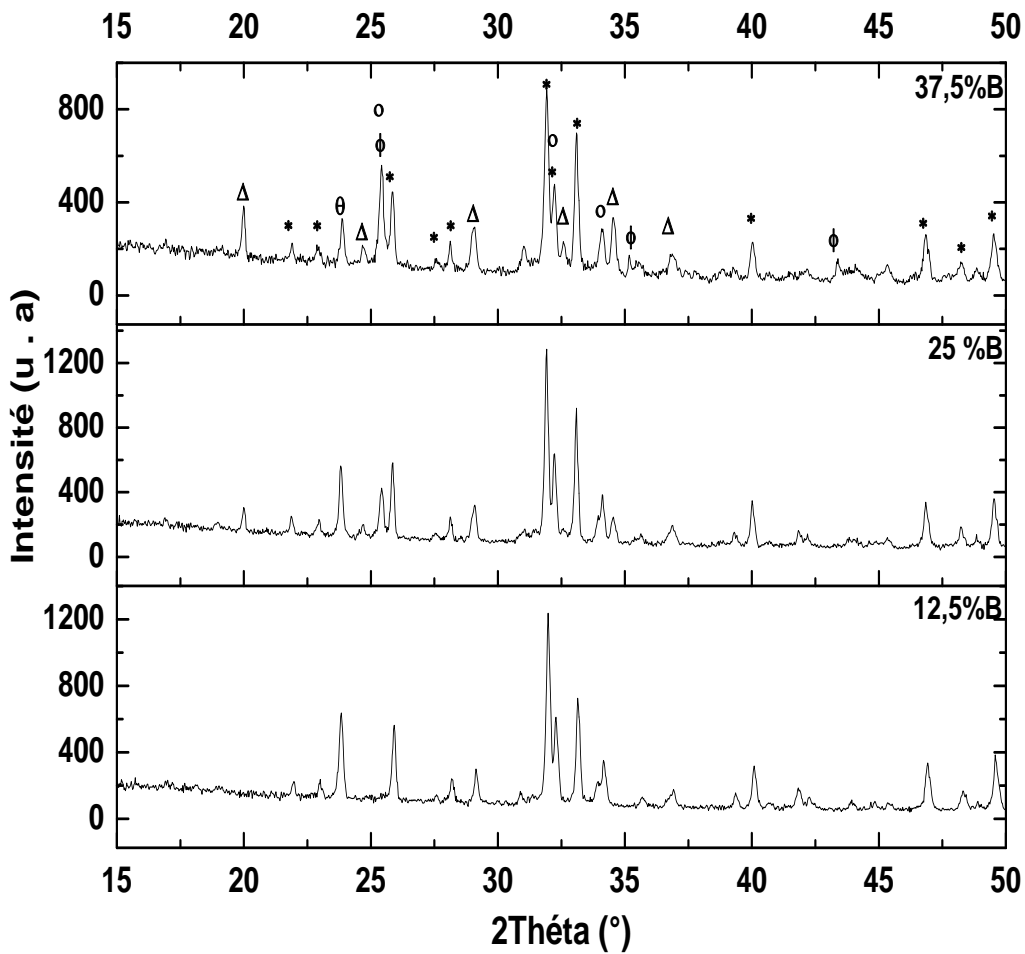
مختلفة تراكيز البوهيميت.

### 6- انعراج الأشعة السينية

يمثل الشكل 12.III أطراف انعراج الأشعة السينية لعينات الهيدروكسي اباتيت مضاف إليها البوهيميت بنسب 12.5%، 25% و 37.5% ملبدة عند درجة حرارة 1300°C.



نلاحظ بأن العينة المصنوعة من 12.5% من البوهيميت تتكون من الهيدروكسي أباتيت كطور أم مع وجود نبضات لأطوار أخرى عبارة عن أطوار حرارية تدخل في تركيب الإسمنت الحراري مثل الكروتيت ( $Krotite, CA : CaAl_2O_4$ ) و الغروسييت ( $Grossite, CA_2 : CaAl_4O_7$ ). بالنسبة للعينة المصنوعة من 25% و 37.5% من البوهيميت فنلاحظ زيادة في نسبة الكروتيت والغروسييت مع نقصان في نسبة الهيدروكسي أباتيت. كما نلاحظ نبضات خاصة بالألومين- $\alpha$  بالإضافة إلى ظهور طور جديد وهو الهيبونيت ( $Hibonite, CA_6 : CaAl_{12}O_{18}$ ) وهذا راجع إلى كمية الألومين المعتبرة.



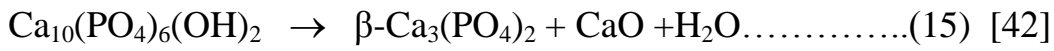
الشكل 12.III: أطياف انعراج الأشعة السينية لعينات الهيدروكسي أباتيت / بوهيميت ملبدة عند  $1300^{\circ}C$

حيث: (\*) : الهيدروكسي أباتيت، ( $\theta$ ): الكروتيت ( $CA$ )، ( $\Delta$ ): الغروسييت ( $CA_2$ )، ( $\Phi$ ): الألومين

و ( $Al_2O_3$ ) و ( $o$ ): الهيبونيت ( $CA_6$ ).

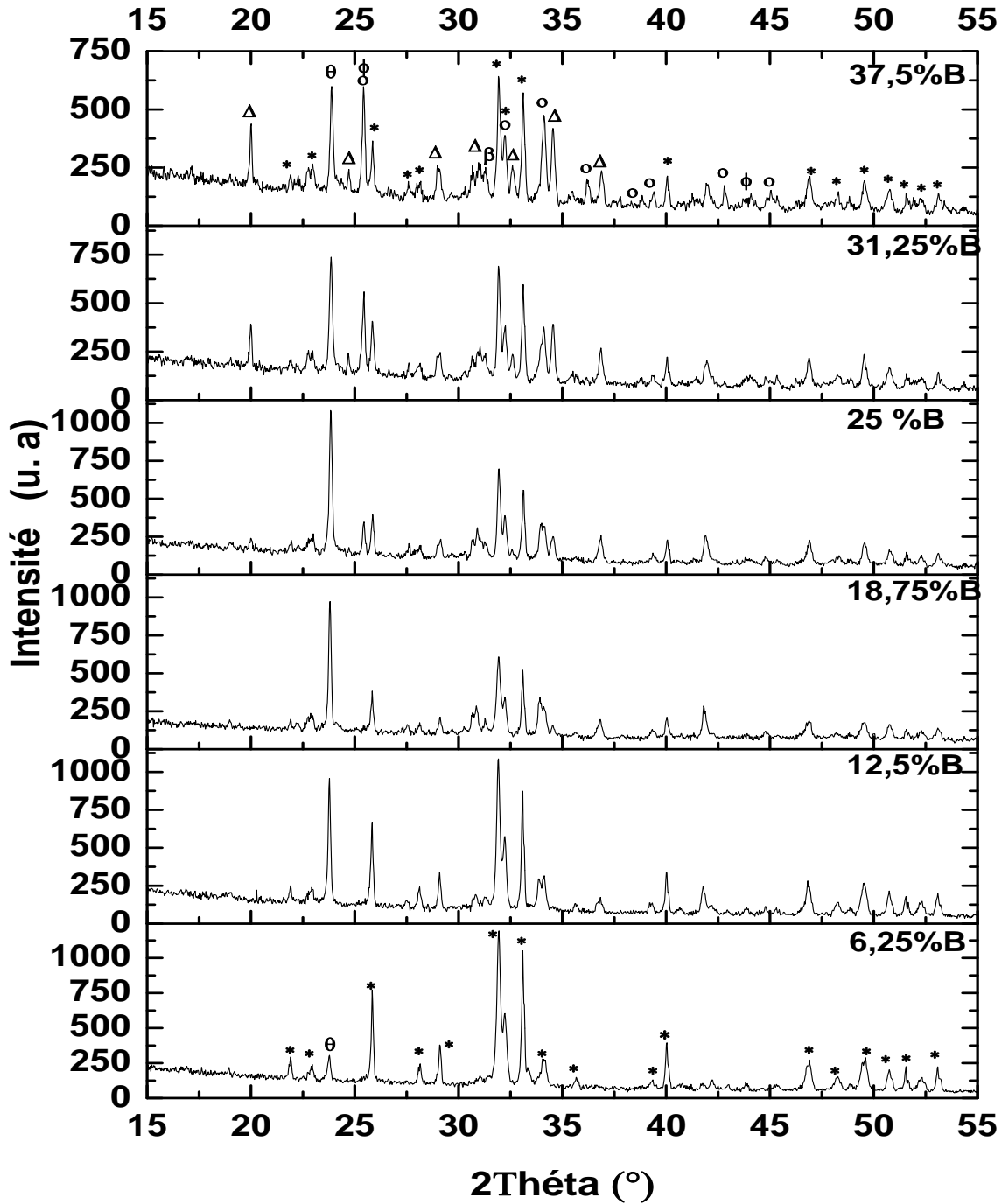


يمثل (الشكل III.13) أطياف انعراج الأشعة السينية لعينات الهيدروكسي أباتيت المضاف إليها البوهيميت بنسب مختلفة و المعالجة عند درجة حرارة 1500°C. بالنسبة للعينة المصنوعة من 6.25% بوهيميت: نلاحظ أنها تتكون أساسا من الهيدروكسي-أباتيت كطور أم، مع القليل جدا من الكروتيت (CA) وهذا راجع إلى الكمية القليلة من الألومين المتواجدة بالعينة و التي تقدر بحوالي 5% بعد خروج الماء الداخل في تكوين البوهيميت. بالنسبة للعينات المصنوعة من 12.5%، 18.75% و 25% بوهيميت: نلاحظ زيادة في نسبة الكروتيت مع تراجع في نسبة الهيدروكسي-أباتيت، ويدل هذا على تفكك الهيدروكسي-أباتيت إلى ثلاثي كالسيوم الفوسفات من نوع (β-TCP) و أكسيد الكالسيوم (CaO) وفق المعادلة التالية:



يتفاعل الألومين المتواجد بالعينات مع أكسيد الكالسيوم ليتشكل لنا الكروتيت.

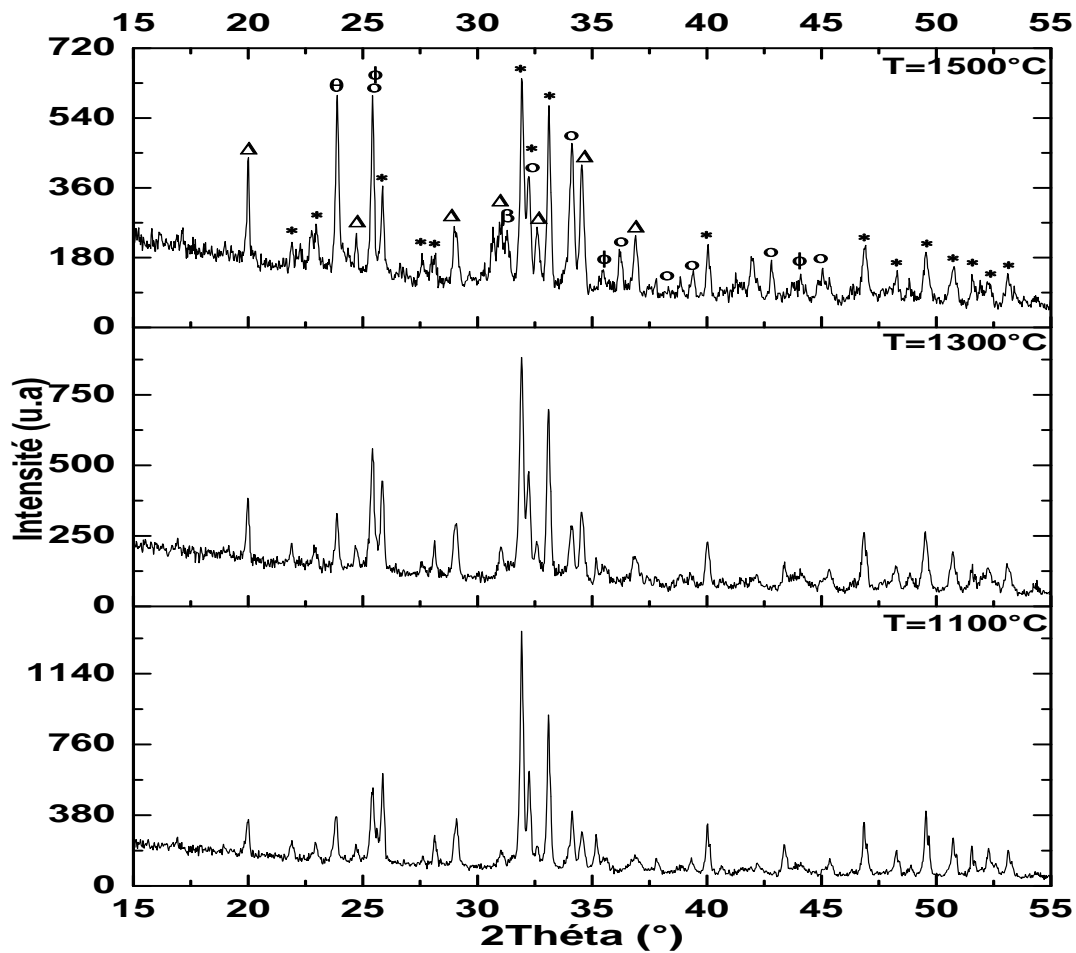
بالنسبة للعينة المصنوعة من 31.25% بوهيميت: نلاحظ ظهور طور جديد وهو الغروسييت (CA<sub>2</sub>). بالنسبة للعينة المصنوعة من 37.5% بوهيميت: نلاحظ بالإضافة إلى تشكل الأطوار السابقة الكروتيت والغروسييت ظهور طور جديد و هو الهيبونيت (CA<sub>6</sub>)، وهذا راجع إلى الكمية المعتمدة من الألومين في العينة و ذلك بعد خروج الماء الداخل في تكوين البوهيميت.



الشكل 13.III: أطيف انعراج الأشعة السينية لمسحوق عينات الهيدروكسي-أباتيت / بوهيميت بتراكيز مختلفة و الملبدة عند درجة حرارة 1500°C حيث: (\*) : الهيدروكسي-أباتيت، (θ) : الكروتيت (CA)، (Δ) : الغروسييت (CA<sub>2</sub>)، (Φ) : الألومين (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ، (β) : ثلاثي كالسيوم الفوسفات من نوع (β-TCP) و (o) : الهيونيت (CA<sub>6</sub>).



من خلال أطياف إنعراج الأشعة السينية لعينة الهيدروكسي-أباتيت المضاف إليها 37.5% بوهيميت و الملبدة عند درجات حرارة مختلفة (الشكل III.14) نلاحظ ظهور عدة نبضات للألومين تتناقص سعتها بزيادة درجة الحرارة مما يدل على تفاعل الألومين مع CaO الناتج من تفكك  $CaCO_3$  الموجود في الفوسفات الطبيعي. بالإضافة إلى الهيدروكسي أباتيت نلاحظ تشكل أطوار أخرى جديدة و هي: الكروتيت، الهيبونيت و الغروسييت. تزداد نسبة هذه الأطوار مع زيادة درجة الحرارة. من خلال دراستنا لحيود الأشعة السينية نستنتج أن إضافة البوهيميت (AIOOH) وارتفاع درجة الحرارة يساعدان على تفكك الهيدروكسي أباتيت و تشكل الأطوار الحرارية التالية: الكروتيت، الهيبونيت و الغروسييت.



الشكل III.14: أطياف انعراج الأشعة السينية لعينات مصنوعة من 37.5% من البوهيميت ملبدة عند درجات حرارة مختلفة حيث: (\*): الهيدروكسي أباتيت، (θ): الكروتيت، (Δ): الغروسييت، (Φ): الألومين، (β): ثلاثي كالسيوم الفوسفات من نوع (β-TCP) و (o): الهيبونيت .



## الخلاصة العامة

إن من أهم النتائج المتحصل عليها في هذا البحث المتواضع هو معرفتنا لتأثير إضافات البوهيميت في الخصائص الميكانيكية والفيزيائية للهيدروكسي-أباتيت الطبيعي ( الفوسفات الطبيعي المتواجد بجبل العنق تبسة-الجزائر).

أول ما قمنا به هو تحديد التدرج الحبيبي ومعرفة متوسط حجم الحبيبات  $d_{50}$  للفوسفات الطبيعي قبل عملية السحق. كما قمنا بدراسة إدخال الإضافات والمتمثلة في البوهيميت (AIOOH) بنسب 6.25%، 12.5%، 18.75 %، 25%، 31.25% و 37.5% وذلك عند درجات الحرارة 1000، 1100، 1200، 1300، 1350، 1400، 1450 و  $1500^{\circ}\text{C}$ . حيث أننا لاحظنا أن هذا الأخير قد ساهم في عملية التليد وغلقت الفراغات المفتوحة عند درجات الحرارة الأكبر من  $1300^{\circ}\text{C}$  بالنسبة للعينات التي تحتوي على نسب أكبر من 18.75% من البوهيميت، مع تحسين في الخصائص الميكانيكية حيث بلغت قيمة الصلادة المجهرية 640Hv بالنسبة للعينة ذات تركيز 31.25% من البوهيميت عند درجة الحرارة  $1400^{\circ}\text{C}$ . كما أن هذه الإضافة أدت إلى تفكك الهيدروكسي-أباتيت والحصول على أطوار جديدة مثل الكروتيت، الهيونيت، الغروسيت و  $\beta$ -TCP.

## المراجع:

- [1] D.F.Williams, «Definitions in Biomaterials», Second Consensus Meeting, Eur. Soc. Biomater., Edition : Elsevier, Chester, UK (September 1991).
- [2] D. F. Williams, Definitions in Biomaterials, Consensus Conference of The European Society for Biomaterials, Chester, UK, (1986).
- [3] Society for Biomaterials, Chester, UK, (1986). Department of Metals and Materials Engineering. Ceramics for Non-Ceramists: Body of Basic Knowledge for Materials Engineering Courses .The University of British (1998).
- [4] L. L. Hench, J. Am. Ceram. Soc, Vol.81 (7) (1998), 1705-1727.
- [5] V. A. Dubok, Powd. Metall. And Metal Cer., Vol.39 (2000), 7-8.
- [6] S. Hulbert, Investigation of the potent of ceramics for surgical applications, In : Bement Jr AL, editor. Biomaterials Seattle: University of Washington press, 1971, 377.
- [7] 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.
- [8] G. Daculsi, O. Malard and E. Goyenvalle Efficacité et performance des substituts osseux pour remplacer les allogreffes et autogreffes ITBM-RBM, 2005 (26) 218-222
- [9] L. L. Hench, Bioceramics: from concept to clinic, Journal of the American Society, 1991 (74) 1487-1510.
- [10] حرابي أسماء، تحسين الخصائص الميكانيكية و البيولوجية للهيدروكسيأباتيت الطبيعي، رسالة دكتوراه، جامعة منتوري قسنطينة 2016
- [11] J. R. Van Wazer, Phosphorus and its compounds, New-york, ed. Inter sciences, 1958 vol. 1 p 530.
- [12] B. Wopenka, J. D. Pasteris, A mineralogical perspective on the apatite in bone, Materials Science and Engineering: 2005 C. 25 (2) 131.
- [13] S. Joschek, B. Nies, R. Kartz, A. Gopferich, Chemical and Physico-chemical characterization of porous Hydroxyapatite Ceramics Made of Natural Bone, Biomaterials 21. (2000) 1645-1658.
- [14] R. Z. Le Geros & J. P. Le Geros, “Dense hydroxyapatite”. In An introduction to bioceramics Edition: L. L. Hench & J. Wilson, World Scientific (1993).
- [15] A. Spence, Basic medical anatomy, Benjamin / Cummings, 1990.
- [16] W. F. De Jong, Rec. Trav. Chim. Vol. 45 (1926), 445-448.

- [17] S. Wojciech and Y. Masahiro, processing and properties hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants, *J.Mater. Res.*, Vol 13. No1, 1988.
- [18] ج. بلعمري ، دراسة خصائص الهيدروكسيباتيت المستخلصة من عظم البقر، 2005، رسالة ماجستير جامعة منتوري قسنطينة
- [14] H-W. Kim, Y-J Noh, Y-H Koh, H. EeKim and H. M. Kim, *Biomaterials*, Vol.23(20) (2002), 4113-4121.
- [19] E. Wintermantel, S. W. Ha, *Medizintechnik mit biocompatiblen werkstoffen und verfahren*, springer, Heidelberg, (2002).
- [20] D. F. Williams, *Medical and dental Materials*, Vol. 14, VHC, Weinheim, (1992).
- [21] G. A. Niznick, DDS, MSD, Achieving Osseo integration in soft bone: the search for improved results, *Oral health*, August (2000).
- [22] 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).
- [23] D. Tadic, M. Epple, Mechanically Stable implants of Synthetic bone mineral by cold isostatic pressing, *Biomaterials*, Vol. 24, (2003), 4565-4571.
- [24] R. Coujard, J. Poirier, J. Rocardot, *Précis d'histologie humaine*, Paris, (1980), 210-230.
- [25] D. W. Fawcett, *A Text book of histology*, 11<sup>th</sup> edition, Philadelphia, (1986), 199-216.
- [26] S. Joschek, B. Nies, R. Kortz, A. Gopferich, Chemical and Physico-chemical characterization of porous Hydroxyapatite Ceramics Made of Natural Bone, *Biomaterials*. Vol. 21. (2000), 1645-1658.
- [27] A. Abadou, D. B. Assolant, Sintering Hydroxyapatite with different additives, In *Forth EuroCeramics (Biomaterials)*, Vol.8, ed. A. Ravoglioli. (1995), 185-190.
- [28] S. Budaveri, *The Merch Index*. 11<sup>th</sup> Edition. Merk and CO., Rahway Nj. 1692 Calcium oxide. (1989).
- [29] Y. G. Shi and G. L. Missing, *J. Am. Ceram. Soc.*, (1984), 67-109.
- [30] Y. Chen, X. Miao, Thermal and Chemical stability of fluorohydroxyapatite Ceramics with different uorine Contents, *Biomaterials*, 8 Avril (2004).
- [31] G. Chomette, M. Auriol, *Ency. Med. Chir., Stomatologie et odontologie*, Editions: Techniques, Paris(1992).
- [32] J.P. Dadoune et P. Hadjiiski «Histologie», Edition: flammariion, Paris (1990).
- [33] F. Mezahi, *Thèse de Doctorat, Université de Constantine (Algérie)*, (2009).
- [34] N. K. Aras, G. Yiimaz, S. Alkan, F. Korkusuz, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, Vol. 239 (1), (1999), 79-86.

- [35] F. C. M. Driessens, Bull. Soc. Chim. Belg., Vol.89 (1980), 663-689.
- [36] H. Aoki, «Science and medical applications of hydroxyapatite», Edition: Takayama Press System Centre, Tokyo(1991).
- [37] R. Z. Le Geros & J. P. Le Geros, « Dense hydroxyapatite». In An introduction to bioceramics, Edition: L. L. Hench & J. Wilson, World Scientific (1993).
- [38] L. Teot, J. Vidal, Eds., Le tissu osseux. Biologie de l'appareil locomoteur, Edition: Vigot, Montpellier (1989).
- [39] H. Dilmi, Mémoire de Master, Elaboration et caractérisation de biocéramiques à partir de phosphate naturel, Université de M'sila (Algérie), (2015).
- [40] H. Belhouchet, Thèse de Doctorat, élaboration et caractérisation D'un composite a dispersoïdes a Base d'alumine et de zircon, Université Ferhat Abbas-Setif Ufas (Algerie),(2008).
- [41] H. Belhouchet, H. Makri, M. Hamidouche, N. Bouaouadja, V. Garnier and G. Fantozzi, Elaboration and characterization of multiphase composites obtained by reaction sintering of boehmite and zircon, Journal of the Australian Ceramic Society Volume 50 [2], 2014, 135 – 146
- [42] S. Nath, K. Biswas, K. Wang, R.K. Bordia, B. Basu, J. Am. Ceram. Soc. 93, 1639 (2010).

## ملخص:

إن الهدف الأساسي من هذا البحث هو دراسة تأثير الإضافات في الخصائص الميكانيكية والفيزيائية للهيدروكسي أباتيت الطبيعي (الفوسفات الطبيعي المستخرج من جبل العنق تبسة-الجزائر). أولاً قمنا بدراسة التدرج الحبيبي للفوسفات الطبيعي وكذا معرفة متوسط حجم الحبيبات، ثم قمنا بتحضير عينات من الهيدروكسي أباتيت مضاف إليها نسب مختلفة من البوهيميت (AIOOH) (0، 6.25، 12.5، 18.75، 25، 31.25 و 37.5%). استعملنا لهذا الغرض عدة تقنيات لدراسة الخصائص الميكانيكية والفيزيائية لهذا الأخير ومن أهمها جهازي التحليل الحراري الكتلتي TG والتفاضلي DTA، جهاز قياس الصلادة المجهرية وكذا إنعراج الأشعة السينية. بينت النتائج المتحصل عليها تشكل عدة أطوار مختلفة مثل: الكروتيت، الغروسييت و الهيبونيت في العينات التي تحتوي على نسب مرتفعة من البوهيميت. إضافة البوهيميت أدت إلى تحسين الخصائص الميكانيكية للهيدروكسي أباتيت.

**كلمات مفتاحية:** الفوسفات الطبيعي، الهيدروكسي أباتيت، البوهيميت (AIOOH)،  $\beta$ -TCP.

## Abstract :

The main objective of this work is to study the effect of additives on the mechanical and physical properties of natural hydroxyapatite (natural phosphate extracted from Djebel el-Onk Tebessa-Algeria). First, we studied the particle size distribution of natural phosphate, as well as the determination of the average grain size, and then we prepared samples of hydroxyapatite with different boehmite ratios (AIOOH) (0. 6.25, 12.5, 18.75, 25, 31.25 and 37.5%). We used several techniques such as differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetric (TG), micro-hardness, and X-ray diffraction. The results obtained show the formation of several phases such as Krotite, Grossite and Hibanite in the case of high boehmite ratios. The addition of boehmite shows a beneficial effect on the mechanical properties of the hydroxyapatite.

**Keywords:** Natural phosphate, Hydroxyapatite, Boehmite (AIOOH),  $\beta$ -TCP.

## RESUME :

L'objectif principal de ce travail est d'étudier l'effet des additifs sur les propriétés mécaniques et physiques de l'hydroxyapatite naturelle (phosphate naturel extrait de Djebel el-Onk Tébéssa-Algérie). Tout d'abord, nous avons étudié la distribution granulométrique de phosphate naturel, ainsi que la détermination de la taille moyenne des grains, puis nous avons préparé des échantillons d'hydroxyapatite avec différents rapports de boehmite (AIOOH) (0. 6,25. 12,5. 18,75. 25. 31,25 et 37,5%). Nous avons utilisé à cet effet plusieurs techniques de caractérisation tels que : l'analyse thermique différentielle (ATD) thermogravimétrique (TG), la micro-dureté, ainsi que la diffraction des rayons X. Les résultats obtenus, montrent la formation de plusieurs phases comme la krotite, grossite et l'hibonite dans le cas des teneurs élevées de boehmite. L'ajout de boehmite montre un effet bénéfique sur les propriétés mécaniques du l'hydroxyapatite.

**Mots-clés:** Phosphate naturel, Hydroxyapatite, Boehmite (AIOOH),  $\beta$ -TCP.