

الاسم واللقب	الرتبة العلمية	المؤسسة	الصفة
والي عامر	أستاذ محاضر أ	جامعة محمد بوضياف (المسيلة)	رئيسا
بلهوشات حسين	أستاذ التعليم العالي	جامعة محمد بوضياف (المسيلة)	مشرفا و مقرا
إبرير ميلود	أستاذ التعليم العالي	جامعة محمد بوضياف (المسيلة)	ممتحنا
بن علي فاروق	أستاذ محاضر أ	جامعة فرحات عباس (سطيف 1)	ممتحنا
مزاهي فاطمة الزهراء	أستاذ محاضر أ	جامعة محمد بوضياف (المسيلة)	ممتحنا

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
جامعة محمد بوضياف بالمسيلة

كلية:العلوم

قسم:الفيزياء

الرقم التسلسلي:.....

رقم التسجيل: D.PHM/3C/01/15

أطروحة

مقدمة

دكتوراه الطور الثالث (LMD)

في: الفيزياء

تخصص: هندسة المواد

العنوان

تحضير ودراسة مواد خزفية إنطلاقا من الفوسفات الطبيعي ومسحوق

الألمنيوم

من إعداد:

مختاري عفاف

تاريخ المناقشة : 2019 / 06/04

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

الاسم واللقب	الرتبة العلمي	المؤسسة	الصفة
والي عامر	أستاذ محاضر أ	جامعة محمد بوضياف (المسيلة)	رئيسا
بلهوشات حسين	أستاذ التعليم العالي	جامعة محمد بوضياف (المسيلة)	مشرفا و مقررا
إبرير ميلود	أستاذ التعليم العالي	جامعة محمد بوضياف (المسيلة)	ممتحنا
بن علي فاروق	أستاذ محاضر أ	جامعة فرحات عباس (سطيف 1)	ممتحنا
مزاوي فاطمة الزهراء	أستاذ محاضر أ	جامعة محمد بوضياف (المسيلة)	ممتحنا

السنة الجامعية :2019/2018.

إهداء

أهدي هذا البحث المتواضع والذي هو ثمرة لتحصيل علمي
الى والدي العزيز رحمه الله، الى من سهرت الليالي على تربيتي وتعليمي أمي
الغالية

إلى زوجي وابني العزيز

إلى إخوتي كل باسمه

كما أهديه إلى كافة العائلة كبيرا وصغيرا على الدعم المعنوي الذي منحوني إياه

الى جميع أساتذتنا عبر مسارنا الدراسي

إلى كل من كان لنا عوناً وسنداً في انجاز هذا البحث المتواضع

وشكراً

تشكرات

نشكر الله سبحانه وتعالى على نعمه التي لا تعد ولا تحصى، وأحمدك ربي وأشكرك على أن يسرت لي لإتمام هذا العمل المتواضع، وعلى تجاوز الصعاب التي واجهتني فله الحمد والشكر.

أتوجه بجزيل الشكر إلى من أعانني وتبغني لإنجاز هذا البحث والذي لم يخل علينا بالنصائح القيمة ومتابعته المستمرة، الأستاذ الفاضل بلهوشات حسين، الذي كان له الفضل - بعد الله سبحانه وتعالى - على البحث منذ كان البحث عنواناً وفكرة إلى أن صار رسالة وبحثاً فله مني كل الشكر والتقدير والعرفان على إشرافه على هذا البحث وكذا المساهمة في إنجازه وعلى كل ما قدمه لي من عطاء.

وأتوجه بشكري أيضاً إلى أساتذتي الموقرين أعضاء لجنة المناقشة بداية بالأستاذ والي عامر الذي أشكره على تفضله برئاسة لجنة المناقشة، وإلى الأستاذة مزاهي فاطمة الزهراء، وإلى الأستاذ بن علي فاروق، وإلى الأستاذ إبرير الميلود، لتفضلهم بقبول مناقشة هذه الرسالة فهم أهل لسد خللها سائلة الله الكريم أن يثيبهم عني خيراً.

كما لا يفوتني أن أتقدم كذلك بشكري الجزيل الأستاذ سالمي نورالدين باحث بمركز عين وسارة على مساعدته القيمة في إنجاز هذا البحث.

كما لا يفوتني أيضاً أن أتقدم بخالص التقدير والإحترام إلى كل أساتذة قسم الفيزياء بجامعة المسيلة وكذا جميع الزملاء وطلبة الدكتوراه الفضلاء بمخبر الفيزياء وكيمياء المواد بجامعة المسيلة الذين لم يدخروا جهداً في توجيهي وإمدادي لما احتجت إليه.

أشكر في الأخير جميع أفراد العائلة على تفهمهم وصبرهم وكل من ساهم من بعيد أو قريب في إنجاز هذا البحث المتواضع

الفهرس

01..... مقدمة عامة

الفصل الأول: الدراسة المرجعية

04.....	عموميات حول المواد الحيوية	1.1.1.
04.....	مقدمة	1.1.1.1.
05.....	تعريف المواد الحيوية.	2.1.1.
06.....	خصائص المواد الحيوية.	3.1.1.
06.....	التوافق الحيوي	1.3.1.1.
06.....	الخصائص الميكانيكية.	2.3.1.1.
07.....	تصنيف المواد الحيوية	4.1.1.
07.....	المواد الخاملة حيويًا	1.4.1.1.
07.....	المواد النشطة حيويًا	2.4.1.1.
08.....	معامل النشاط الحيوي.	1.2.4.1.1.
09.....	المواد المسامية	3.4.1.1.
09.....	المواد المنحلة	4.4.1.1.
11.....	أنواع المواد الحيوية	5.1.1.
11.....	مواد ذات أصل طبيعي	1.5.1.1.
11.....	من أصل بشري	1.1.5.1.1.
11.....	الطعوم العظمية الذاتية	1.1.1.5.1.1.
11.....	الطعوم العظمية المغايرة	2.1.1.5.1.1.
12.....	الكولاجين	3.1.1.5.1.1.
12.....	من أصل حيواني	2.1.5.1.1.
12.....	طعوم من مصادر مختلف	1.2.1.5.1.1.
13.....	المرجان	2.2.1.5.1.1.
13.....	من ذات أصل إصطناعي.	2.5.1.1.
13.....	البوليمرات	1.2.5.1.1.
14.....	السيراميك	2.2.5.1.1.
14.....	المعادن	3.2.5.1.1.
15.....	المركبات	4.2.5.1.1.
15.....	ميدان تطبيقات المواد الحيوية	6.1.1.

16.....	بعض المواد الحيوية	2.1.
16.....	الخزفيات الحيوية	1.2.1.
17.....	الخزفيات الخاملة حيويًا	1.1.2.1.
18.....	الخزفيات النشطة حيويًا	2.1.2.1.
19.....	الخزفيات القابلة للإمتصاص حيويًا	3.1.2.1.
19.....	الخزفيات الفوسفوكالسيكية	2.2.1.
20.....	الزجاجيات الحيوية	3.2.1.
21.....	خصائص الزجاجيات الحيوية	4.2.1.
22.....	مراجع الفصل الأول	

الفصل الثاني: فوسفات الكالسيوم

29.....	فوسفات الكالسيوم	1.11.
29.....	مقدمة	1.1.11.
29.....	عموميات على فوسفات الكالسيوم	2.1.11.
33.....	فوسفات أحادي الكالسيوم	1.2.1.11.
33.....	فوسفات ثنائي الكالسيوم	2.2.1.11.
34.....	فوسفات ثنائي الكالسيوم ثنائي هيدرات	1.2.2.1.11.
34.....	فوسفات ثنائي الكالسيوم اللامائي	2.2.2.1.11.
35.....	بيرو فوسفات الكالسيوم	3.2.1.11.
35.....	فوسفات أوكتوكالسيك	4.2.1.11.
35.....	فوسفات أوكتوكالسيك ثلاثي الميل	1.4.2.1.11.
36.....	فوسفات أوكتوكالسيك الأباتيتيك	2.4.2.1.11.
37.....	فوسفات أوكتوكالسيك غير متبلور	3.4.2.1.11.
38.....	الهيدروكسيباتيت	3.1.11.
38.....	مقدمة	1.3.1.11.
38.....	البنية الهيدروكسيباتيت	2.3.1.11.
41.....	خصائص الهيدروكسيباتيت	3.3.1.11.
43.....	البدائل في هيدروكسيباتيت	4.3.1.11.
44.....	طرق تركيب هيدروكسيباتيت	5.3.1.11.
44.....	التركيب بواسطة تفاعل صلب – صلب	1.5.3.1.11.
44.....	التركيب بواسطة الترسيب المائي	2.5.3.1.11.
45.....	التركيب بواسطة سول – جل	3.5.3.1.11.

46.....	التركيب بواسطة التحليل بالماء.....	4.5.3.1.11
46.....	طريقة المياه الحارة.....	5.5.3.1.11
47.....	طريقة ميكانيكية – كيميائية.....	6.5.3.1.11
47.....	السلوك عند درجة حرارة عالية.....	6.3.1.11
48.....	مجالات تطبيقات هيدروكسيباتيت.....	7.3.1.11
48.....	التطبيقات البيولوجية والطبية.....	1.7.3.1.11
50.....	فوسفات ثلاثي الكالسيوم.....	8. 3.1.11
50.....	فوسفات ثلاثي الكالسيوم غيرمتبلور.....	1.8.3.1.11
51.....	فوسفات ثلاثي الكالسيوم الأباتيتيك.....	2.8.3.1.11
51.....	فوسفات ثلاثي الكالسيوم α و β	3.8.3.1.11
52.....	فوسفات ثلاثي الكالسيوم β	1.3.8.3.1.11
53.....	فوسفات ثلاثي الكالسيوم α	2. 3.8.3.1.11
55.....	مراجع الفصل الثاني.....	

الفصل الثالث: الألومين

65.....	الألومين.....	1.111
65.....	عموميات حول الألومين.....	1.1.1.111
66.....	خصائص وميدان تطبيقات الألومين.....	2.1.1.111
67.....	مراحل الألومين الإنتقالي.....	3.1.1.111
68.....	الألومين – كي.....	1.3.1.111
69.....	الألومين – كابا.....	2.3.1.111
70.....	الألومين – ألفا.....	3.3.1.111
70.....	آليات الأكسدة من الألمنيوم.....	4.1.1.111
74.....	مراجع الفصل الثالث.....	

الفصل الرابع: طرق تحضير الخزفيات والتلبيد

78.....	تحضير الخزفيات.....	1.IV
78.....	المواد الأولية.....	1.1.IV
78.....	سحق المساحيق.....	2.1.IV
78.....	السحق بواسطة الطاقات العالية.....	1.2.1.IV
79.....	مبدأ السحق.....	2.2.1.IV
80.....	إختلاف طرق السحق الميكانيكي.....	3.2.1.IV
80.....	السحق الكوكبي.....	1.3.2.1.IV

81.....	الساحق التآكلي	2.3.2.1.IV
81.....	الساحق الإهتزازي	3.3.2.1.IV
82.....	العوامل التي تؤثر على طبيعة المنتج	4.2.1.IV
83.....	أنواع المواد الخاضعة للسحق	5.2.1.4.IV
83.....	النظام لدن – لدن	1.5.2.1.IV
83.....	النظام لدن- هش	2.5.2.1.IV
84.....	النظام هش- هش	3.5.2.1.IV
84.....	التشكيل	3.1.IV
84.....	ضغط المساحيق	1.3.1.IV
84.....	طريقة الكبس أحادي المحور	1.1.3.1.IV
84.....	طريقة الكبس الهيدرو ستاتيكي	2.1.3.1.IV
85.....	طريقة الصب	2.3.1.IV
85.....	التلييد	2.IV
85.....	تعريف	1.2.IV
86.....	مراحل التلييد	2.2. IV
86.....	المرحلة الإبتدائية (تشكل العنق	1.2.2. IV
86.....	المرحلة الوسيطة (التكثيف و النمو الحبيبي)	2.2.2. IV
86.....	المرحلة النهائية (تشكل الفراغات المغلقة)	3.2.2. IV
87.....	تقلص الخزفيات عند التلييد	3.2.IV
88.....	آليات التلييد	4.2.IV
90.....	التلييد في الحالة الصلبة	1.4.2.IV
91.....	آلية التلييد بوجود طور سائل	2.4.2.IV
92.....	العوامل المؤثرة على تنشيط التلييد	5.2. IV
92.....	آلية وحركية التحولات الطورية الحرارية في الحالة الصلبة	6.2.IV
92.....	النماذج النظرية للتحولات الطورية الحرارية والقوانين الحركية	1.6.2.IV
93.....	النماذج النظرية للتحولات الطورية الحرارية عند تغير درجة حرارة المعالجة	1.1.6.2.IV
96.....	مراجع الفصل الرابع	
الفصل الخامس: الطرق التجريبية المتبعة والأجهزة المستعملة		
101.....	خصائص المواد الأولية المستعملة	1.V
101.....	الفوسفات الطبيعي (PN)	1.1.V
102.....	الدراسة المجهرية للفوسفات الطبيعي	1.1.1.V

103.....	التركيبية الكيميائية والمعدنية للفوسفات الطبيعي	2.1.1.V
104.....	تحضير العينات.	2.V
106.....	أهم الطرق والاجهزة المستعملة.	3.V
106.....	التحليل البنيوي بواسطة حيود الأشعة السينية	.V 1.3
107.....	التحليل بواسطة الإنعراج الأشعة السينية في درجات حرارة مرتفعة.	1.1.3.V
107.....	التحليل بواسطة الانعراج الاشعة السينية عند درجات الحرارة العادية	2.1.3.V
108.....	التحليل الحراري التفاضلي (ATD) والتحليل الحراري الكتلي (TG)	2.3. V
109.....	التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FT-IR)	3.3. V
110.....	تحليل البنية المجهرية بواسطةالمجهر الإلكتروني الماسح (MEB)	.4.3.V
111.....	التحليل بواسطة مطيافية رامان Raman	.5.3. V
111.....	قياس الصلادة المجهرية	. 6.3.V
112.....	قياس الكتلة الحجمية	.7.3. V
113.....	مراجع الفصل الخامس	

الفصل السادس: النتائج التجريبية ومناقشتها

المحور الأول: معالجة المساحيق لخلائط الفوسفات الطبيعي ومسحوق الألمنيوم

117.....	الدراسة المواد الاولية	1.VI
117.....	الفوسفات الطبيعي Ph	.1.1.VI
118.....	التحليل بواسطة المجهر الالكتروني الماسح MEB	.1.1.1.VI
118.....	التحليل الحراري للفوسفات الطبيعي Ph	.2.1.1.VI
120.....	مسحوق الألمنيوم.	2.1..VI
120.....	التحليل بواسطة الأشعة السينية	.1.2.1.VI
121.....	التحليل الحراري للمسحوق الألمنيوم	.2.2.1.VI
122.....	معالجة المساحيق لخلائط الفوسفات الطبيعي ومسحوق الألمنيوم	.3.1 .VI
122	معالجة المساحيق قبل التلييد	1.3.1VI
122	دراسة تحليلية بواسطة حيود الاشعة السينية	1.1.3.1.VI
126	دراسة تحليلية بواسطة الاشعة تحت الحمراء	2.1.3.1.VI
129	معالجة المساحيق بعد التلييد.	2.3.1.VI
129	دراسة تحليلية بواسطة جهاز التحليل الحراري التفاضلي ATG والكتلي TG	1.2.3.1.VI
138	التحليل بواسطة حيود الاشعة السينيةDRX	2.2.3.1.VI
141	التحليل بواسطة أنماط الحيود الأشعة السينية بعد المعالجات الحراريةDRX	3.2.3.1.VI
144	التحليل الطبيعي بواسطة الاشعة تحت الحمراءFT-IR	4.2.3.1.VI

المحور الثاني: معالجة المساحيق بعد التلييد في درجات الحرارة العالية

دراسة المساحيق بعد التلييد في درجات الحرارة العالية.....	149	2.VI
دراسة تحليلية بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية.....	149	1.2.VI
دراسة تحليلية بواسطة جهاز أطياف رامان.....	154	2.2.VI
التحليل بواسطة الكتلة الحجمية والفراغات المفتوحة والمغلقة.....	160	3.2.VI
التحليل بواسطة الصلادة المجهرية.....	164	4.2.VI
التحليل بواسطة البنية المجهرية.....	165	5.2.VI
تحديد طاقة التنشيط.....	169	6.2.VI
مراجع الفصل السادس.....	181	

الخلاصة العامة

الخلاصة العامة.....	190	
---------------------	-----	--

مقدمة عامة

تظهر الأبحاث التاريخية أن الإنسان في العصور القديمة استخدم المواد الصلصالية و كذلك الطين لتشكيل بعض لوازمه التي قد يحتاجها خلال مراحل حياته، لأن هذه المواد الأولية هي مواد قابلة للتشكيل ويمكن الحصول عليها بسهولة لأنها متوفرة بكثرة، حيث تتميز المواد الخزفية على عكس المعادن و المواد العضوية بخصائص فيزيائية و كيميائية مذهلة أهلتها لتستعمل في المجال التقليدي لمدة طويلة من الزمن إلى غاية القرن العشرين، ومنذ ذلك الوقت أصبحت هذه المواد مثيرة للاهتمام بسبب الأبحاث المتعلقة بها والتي تدرج ضمن دراسة الخزفيات في مختلف أنواعها، ومنه اتجهت الأبحاث العلمية في الآونة الأخيرة إلى البحث عن مواد حيوية جديدة وذلك لإستعمالها في مختلف المجالات. نجد من أهم هذه المواد الخزفيات الحيوية التي هي عبارة عن مواد صناعية فعالة حيويًا وتستخدم في المجال الطبي، وكذلك في النظام البيولوجي للكائن الحي، كأن تكون متوافقة حيويًا مع الجسم وهي قادرة على خلق روابط بينها وبين النسيج الحي.

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

الفوسفات الطبيعي (Ph) مصطلح عام يصف تجمعات المعادن الطبيعية التي تحتوي على تركيز عال من معادن الفوسفات. حوالي 80 % من إنتاج الصخور الفوسفاتية في العالم مستمدة من الرواسب البحرية التي تتكون أساسًا من الأباتيت. بالإضافة إلى ذلك، تمتلك الجزائر مناجم فوسفات كبيرة تقع في شرق البلاد في جبل العنق (تبسة) تشكلت من خلال العمليات الجيولوجية، و تحتوي المواد الفوسفاتية على كميات عالية من أكسيد الفوسفور (P_2O_5) وهو المادة الخام الرئيسية لتصنيع مركبات الفوسفات المختلفة وأكسيد الكالسيوم (CaO) في شكل أباتيت معًا. لديها استخدام واسع في العديد من القطاعات، من الزراعة في شكل الأسمدة إلى الصناعة في شكل مواد كيميائية.

إن تقنية السحق عالي الطاقة هي عملية من عمليات التحضير لإنتاج مواد جديدة حيث تتسبب في كسر المساحيق و الالتحام مرة أخرى بين الجزيئات المتكونة، وهذه التقنية تؤدي في نهاية المطاف إلى خليط ذري بين ذرات عناصر البداية حيث أن السحق عالي الطاقة يستقر في مراحل التوازن، و يستخدم كوسيلة لتفعيل بعض ردود الأفعال أو لتشكيل مراحل جديدة، بسبب الطاقة التي يتم إدخالها أثناء السحق.

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو تحضير و تطوير مواد خزفية تتكون أساسا من الفوسفات الطبيعي المحلي و مسحوق الألمنيوم التجاري، حيث تركّز هذه الدراسة على التفاعل بين الفوسفات الطبيعي ومسحوق الألمنيوم، ومن خلال هذه الدراسة تشكلت عدة أطوار و أن المنتج النهائي يتكون أساسا من الهيدروكسيباتيت، اليليميت و الماينيت.

بالإضافة إلى ذلك، تمت دراسة تأثير زمن السحق و التلييد على تشكيل خلاط الفوسفات الطبيعي والألمنيوم، حيث قمنا بسحق هذه الخلاط في أزمنة مختلفة باستخدام تقنية السحق عالي الطاقة. ينقسم هذا العمل إلى ستة فصول:

✓ الفصل الأول: تضمن هذا الفصل دراسة مرجعية و مفاهيم عامة حول المواد الحيوية بمختلف أنواعها و مجالات إستعمالها.

✓ الفصل الثاني: سيتم تخصيصه لعرض تقديمي ببليوغرافي للمفاهيم العامة المتعلقة ببعض الخصائص الفيزيائية و الكيميائية الأكثر أهمية لفوسفات الكالسيوم وكذلك للهيدروكسيباتيت وأهم الأطوار المتشكلة من تحلله مثل فوسفات ثلاثي الكالسيوم ($\alpha - TCP$ و $\beta - TCP$).

✓ الفصل الثالث: يقدم بعض المفاهيم العامة المتعلقة بالألومين الانتقالي والألومين ألفا و لقد قمنا أيضًا بتقديم ملخص لعمليات التصنيع الخاصة بهذه المواد.

✓ الفصل الرابع: سيحدد في هذا الفصل تقنيات وطرق إعداد هذه المواد وكذلك أهم التحولات التي تحدث خلال المعالجة الحرارية.

✓ الفصل الخامس: سيحدد خصائص المواد الخام المستخدمة ويوضح بالتفصيل الأساليب و التقنيات التجريبية المستخدمة خلال هذا العمل.

✓ أخيرًا ، يقدم الفصل الأخير من هذا العمل للدراسة التجريبية نتائج ومناقشات. وهو مخصص لتحضير وتقديم خصائص خلاط الفوسفات الطبيعي و مسحوق الألمنيوم التي تم الحصول عليها عن طريق تفاعلات التلييد.

الفصل الأول

الدراسة المرجعية

مدخل

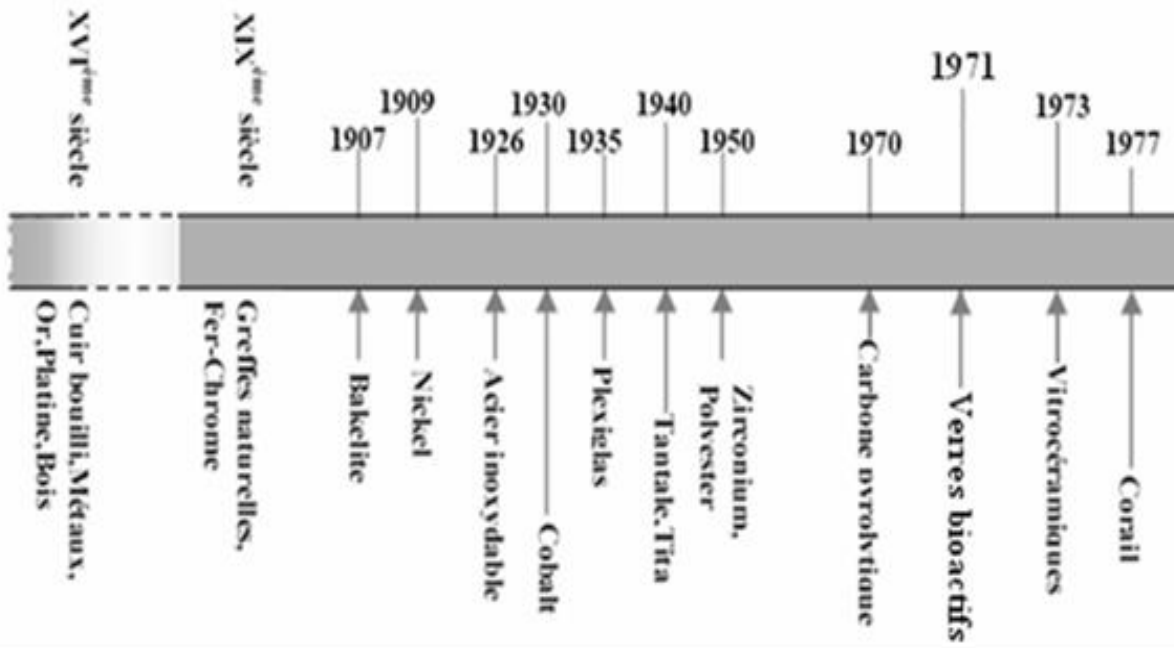
تناولنا في هذا الفصل دراسة مرجعية عن المواد الحيوية و أهم خصائصها، كما تطرقنا أيضا إلى التعريف بأنواعها المختلفة، وميادين تطبيقها، كما تناولنا أيضا أهم الخزفيات الحيوية الأكثر إستعمالا.

1.I. عموميات حول المواد الحيوية :

1.1.I. مقدمة :

لقد قام الإنسان قديما بإستبدال الأعضاء الحيوية و الأنسجة الصلبة من خلال مواد إصطناعية أو طبيعية، حيث قام إيتروسان بإستبدال الأسنان المفقودة بقطع من عظام الأبقار، وكذلك تمت المحاولة من قبل المصريين قديما إستبدال الأعضاء أو الأجزاء التالفة بمواد خارج الجسم لعدة قرون ولكن بسبب نقص المعرفة بالخصائص الفيزيائية و البيولوجية الضرورية بآنت بالفشل، وبعد ذلك تم إجراء العديد من المحاولات الأخرى للزرع ولكن معظمها فشلت، خاصة بسبب عدم وجود تعقيم أو معرفة ما إذا كانت المواد المستخدمة سامة أم لا [1]، كما إستخدم الصينيون كذلك مزيجا من الأسنان لعلاج التسوس [2].

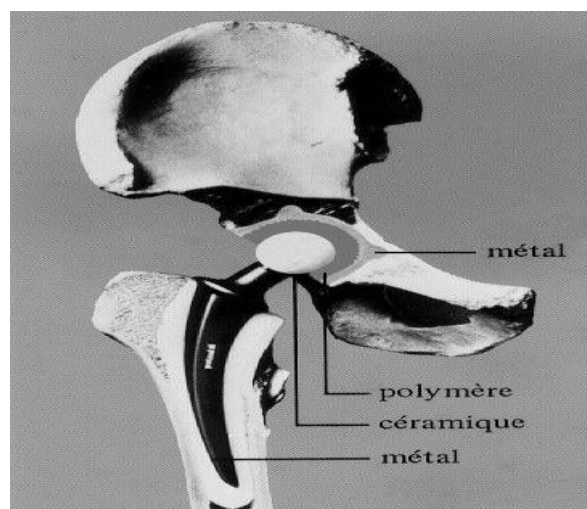
لقد عرفت السنوات الأخيرة تطورا كبيرا في مجال المواد الحيوية والغرض من ذلك هو السماح بتصنيع أعضاء لمساعدة الجسم على إصلاح وظائف أعضائه المصابة وإعادة بناء الأنسجة الصلبة التالفة [3]، حيث يوضح الشكل I-1 أدناه بعض المواد الحيوية التي ظهرت مع مرور الزمن [4].



الشكل I-1: ظهور التسلسلي لبعض المواد الحيوية مع مرور الزمن [4].

2.1.I. تعريف المواد الحيوية :

إنَّ المواد الحيوية لا تُعرف بالاعتماد على طبيعتها أي مصدرها، و لكن بالاعتماد على معرفة مجال إستعمالها، فهي عبارة عن مواد مصنعة أصلها طبيعي أو إصطناعي وقابلة للتشكيل وغير مكلفة دون نقص أو تدني في خصائصها الفيزيائية و الميكانيكية. أستخدمت في صناعة الأطراف الصناعية أو الأدوات الطبية الأخرى من أجل زراعتها في جسم الانسان مثل: المساعدات السمعية القابلة للزرع، مفاصل الورك الاصطناعي (الشكل I-2)، العين الزجاجية [5]. بحيث تهدف إلى أن تكون على إتصال مباشر مع الأنسجة الحية و السوائل البيولوجية للمعالجة أو إستبدال أي نسيج أو عضو في الجسم من دون أن تُسبب أي رد فعل مُعادي داخل الجسم [6]، حيث قام مؤتمر تشيستر (المملكة المتحدة) التابع للجمعية الأوروبية للمواد الحيوية، والمعروف بإسم مؤتمر توافق الآراء في عامي 1986م و 1991م، بتقديم تعريف أبسط نوعا ما بأن المواد الحيوية هي مواد غير حية تستعمل لمتطلبات طبية معينة بحيث تتوافق (تتأقلم) مع النظام البيولوجي للكائن الحي [7 - 8]، وقد تكون هذه المواد إما معدنية أو لدائن أو مركبات الكربون أو حتى مواد خزفية حيث تأخذ أشكالا مختلفة من خلال الوظيفة التي ستؤديها .



الشكل I-2: مثال عن إستخدام بعض أنواع المواد البديلة في جسم الإنسان

(المفصل الصناعي - إستبدال مفصل الورك) [9].

3.1.1. خصائص المواد الحيوية :

يتطلب استخدام المواد الحيوية كبدايل للعظام، شرط أن تمتلك جميع الخصائص الرئيسية وذلك لإستعمالها بأمان عند الإتصال بالأنسجة الحية، وأن لا تُبدي أي رد فعل سلبي. تختلف الخصائص الذاتية من مادة إلى أخرى وذلك لكي تُلبى المتطلبات التطبيقية المختلفة فبالنسبة لبعض الأنسجة من الضروري أن تكون المادة قابلة للإنحلال لكي تستبدل بشكل تدريجي هذا من جهة و من جهة أخرى وعلى سبيل المثال في حالة لوحة osteosynthesis تحتاج لمادة مستقرّة ولها مقاومة جيدة و خصائص ميكانيكية ممتازة [7]. عموماً تتلخص خصائص المواد الحيوية التي يجب مراعاتها في النقاط الأساسية التالية :

1.3.1.1. التوافق الحيوي (Biocompatibility):

هي الخاصية الأساسية التي يجب أن تمتلكها أي مادة من المواد الحيوية وذلك لملاّ النسيج العظمي بحيث يجب أن لا تحرر المادة الحيوية مواد سامة أو تُثَلّف الأنسجة المحيطة بها [4]. تعريف التوافق الحيوي منذ زمن طويل غير واضح ودقيق وذلك لرفض المادة الحيوية المزروعة، أما اليوم فهي تسمح بالتحكم في فعالية المادة الحيوية لأمد طويل .

يعرف الإقتراح الأول في عام 1987م التوافق الحيوي بأنه " قدرة مادة ما على إستخدامها مع إستجابة مناسبة للمضيف في تطبيق معين " [10]. ثم أقرّح تعريف أكثر إكتمالا في عام 1998م حيث عُرف أن التوافق الحيوي هو "مجموعة من العلاقات المتبادلة بين المادة والوسط المحيط به ، و نتائج البيولوجية المحلية أو العامة ، الفورية أو المؤجلة ، عكسها أو النهائية " [11].

2.3.1.1. الخصائص الميكانيكية:

تُخضع المواد الحيوية إلى إجهادات ميكانيكية كبيرة مماثلة لتلك التي يتحملها العظم، ولذلك فمن المهم أن تكون لهذه المواد خواص ميكانيكية جيدة لمنع تاكلها ميكانيكيا أو كسرها في الإنشاء أثناء الجراحة أو في وقت التحميل وكذلك يجب معرفة التشوهات الميكانيكية للمادة الحيوية التي ترتبط بهيكلها وتكوينها [12 - 13]. تعتمد الصلابة الميكانيكية للمواد الحيوية بشكل أساسي على تكوينها وطريقة تصنيعها [14].

تتلخص الخواص الميكانيكية لبدايل العظام في مايلي: المرونة و الصلابة ، وقوة الإنضغاط ومعامل يونغ مثل: الأطراف الإصطناعية في مفصل الورك أو ملاّ فراغات هشاشة العظام بالإسمنت الأكريليكي .

كما توجد للمواد الحيوية خصائص أخرى مهمة للغاية تتمثل في الخصائص الفيزيائية يجب معرفتها مثل : الكثافة و التمدد الحراري. أما بالنسبة للخصائص الكيميائية للسطح فهي مهمة جدا تشمل: مقاومة الإنحلال، الأكسدة، التآكل، القدرة على تكوين واجهة عظمية في حالة الأطراف الإصطناعية في الورك وتعبئة العظام بمواد من نوع سيراميك فوسفوكالسيك [15].

4.1.I. تصنيف المواد الحيوية :

يمكن ربط عدة ظواهر تحدث عن طريق استخدام المواد الحيوية كبداية للعظام حيث تنشأ هذه الظواهر في نسيج العظام و العينة المزروعة . عموما ، لا توجد مادة مزروعة في الكائن الحي خاملة تماما بحيث يتم دائما ملاحظة الإستجابة من قبل الأنسجة الحية [16]، قد تؤدي التفاعلات بين البيئة البيولوجية المتمثلة في الأنسجة الصلبة و اللينة المحيطة بالمادة المزروعة إلى تفاعلات غير مرغوبة (إلتهابية ، سرطانية.... إلخ) ومنه تم إقتراح تصنيف المواد الحيوية من قبل Hench إلى أربع مجموعات كمايلي [17]:

1.4.1.I المواد الخاملة حيويًا (bioinert):

تُعد المواد الخاملة حيويًا من أوائل المواد المستعملة في عمليات الزرع داخل جسم الكائن الحي ، و تتجلى إستجابة الأنسجة لزرع خامل أو غير نشط بيولوجيا في تشكيل كبسولة ليفية غير عضوية ، بحيث أنه لم يلاحظ أي تفاعل إلتهابي عند وضعه، كما أنها لم تتشكل أي رابطة بين النسيج العظمي و الزرع. يعتمد سمك هذه الطبقة الليفية الواقية بنوع المادة الحيوية الخاملة وموقع الزرع وأيضا بالإجهادات الميكانيكية [18، 4].

2.4.1.I المواد النشطة حيويًا (bioactive) :

في عام 1969م تم وضع مفهوم واضح ودقيق للمادة النشطة حيويًا لأول مرة من قبل Hench في جامعة فلوريدا [19] كمايلي " المادة النشطة حيويًا هي المادة التي تنشأ من إستجابة بيولوجية محددة في واجهة المادة والتي تؤدي إلى تكوين رابطة بين الأنسجة و المواد "، ومنذ ذلك الحين توسع مجال السيراميك بشكل كبير ليشمل العديد من المركبات الزجاجية ، السيراميكية- الزجاجية و السيراميك.

وفي تعريف آخر: هي مواد متوافقة حيويًا تتمثل في كونها مادة وسيطية بين المواد المنحلة و المواد الخاملة حيويًا، تتمتع بخاصية مميزة تتمثل في خُلُق إتصال مباشر مع العظم دون تكوين ذراع ليفي مما يزيد من إمكانية تكاملها، تكمن هذه القدرة في إمكانية الالتصاق بين سطحها والنسيج وذلك عن طريق تشكيل طبقة على سطحها النانوي البلوري من الهيدروكسيباتيت النشط حيويًا على السطح، مما يؤدي إلى تشكيل رابطة بين النسيج وتلك المادة بسبب نتيجة رد الفعل الحيوي في صلة المادة المزروعة [20]. تمتاز هذه المواد برّد فعلها الإيجابي مع النسيج في الوصلة بين الزرع و النسيج ومنه يتم تشكيل رابطة في وصلة الزرع العظمية على غرار معادن العظم التي تتلامس مع السوائل البيولوجية [21].

وفي عام 1971م تم تركيب أول مادة نشطة حيويًا (زجاجية) بنجاح من قبل Hench و زملاؤه وأطلقوا عليها إسم 45S5 وهو المركب الذي يعرف بالخزفيات الزجاجية ® إنَّ هذه المادة تُبدّي عند زراعتها سلسلة من ردود الأفعال داخل الجسم التي تُؤدّي في الأخير لتشكيل رابطة من الزرع إلى العظم [22].

في سنة 1944م تم إقتراح فرضية هامة من قبل Hench وذلك بقياس النشاط الحيوي للمادة والذي يعرف كذلك بحساب معامل الالتصاق للمواد النشطة حيويًا مما أدى إلى تصنيف جديد لها حسب معامل النشاط الحيوي .

1.2.4.1.I. معامل النشاط الحيوي :

هو المعامل الذي يحدد مستوى النشاط الحيوي للمادة بحيث يتعلق بالزمن ($t_{0.5bb}$) ويعبر عن نسبة تطور الرابطة بين المادة و النسيج المحيط، يحسب معامل النشاط الحيوي بالعلاقة التالية:

$$I_B = 100/t_{0.5bb} \dots \dots \dots (I.1)$$

حيث $t_{0.5bb}$ الزمن اللازم للإلتصاق أكثر من 50 % من سطح المادة المزروعة على العظم .

ومنه يمكننا أن نميز نوعين أساسيين للمواد النشطة حيويًا :

- **الصف أ :** وهي المجموعة التي تحتوي على معامل نشاط حيوي أكبر أو يساوي 8 مثل : 45S5 (الخزفيات الزجاجية ®) : إن هذه المواد يمكنها أن تلتصق بالعظم وحتى بالأنسجة الرخوة وبمفهوم آخر حسب تعريف ويلسون فإن سطح المادة يُحتل كليًا من طرف الخلايا الجذعية [23].
- **الصف ب :** وهي مجموعة المواد التي تضم معامل النشاط الحيوي الأقل من 8 ولكن أعلى من الصفر مثل : مادة الهيدروكسيباتيت الصناعية والتي تلتصق فقط بالنسيج العظمي القاسي .

عموما المواد الزجاجية هي وحدها التي تمر بمرحلة الحلّ السطحي الكلي في وسط السائل الفزيولوجي لكي تشكل طبقة من هيدروكسي كربونات الأباتيت (CHA) [24].

3.4.1.I. المواد المسامية :

إنّ الفكرة التي أدت إلى استخدام المواد المسامية تكمن في إمكانية نمو الخلايا الحية في مسامات المواد المزروعة وحتى من خلالها، و ذلك لإنتاج سطح تلامسي كبير جدا بين الزرع و الأنسجة مما يسهل الحصول على وصلة قوية للغاية ولهذا الغرض يتم استعمال هذا النوع لتسهيل النمو داخل الكائن الحي مع شرط التثبيت لها وعدم تحركها من مكانها كي تتم العملية بشكل سليم ويضمن نجاح الزرع ، يشترط أن تكون هذه المسامات من رتبة $50 \mu m$ [25] أو $100 > [26]$ أو $80-160 [27]$ أو $500-1000 [28]$ وهي متصلة فيما بينها وتمثل حوالي 30 % من الحجم الكلي. إن وجود عدد كبير من المسامات يسبب في انخفاض كبير في الخواص الميكانيكية التي يسهل إختراقها مما يحد من استخدامها في مجالات محددة أو في المواقع التي يوجد فيها قيود ميكانيكية قليلة .

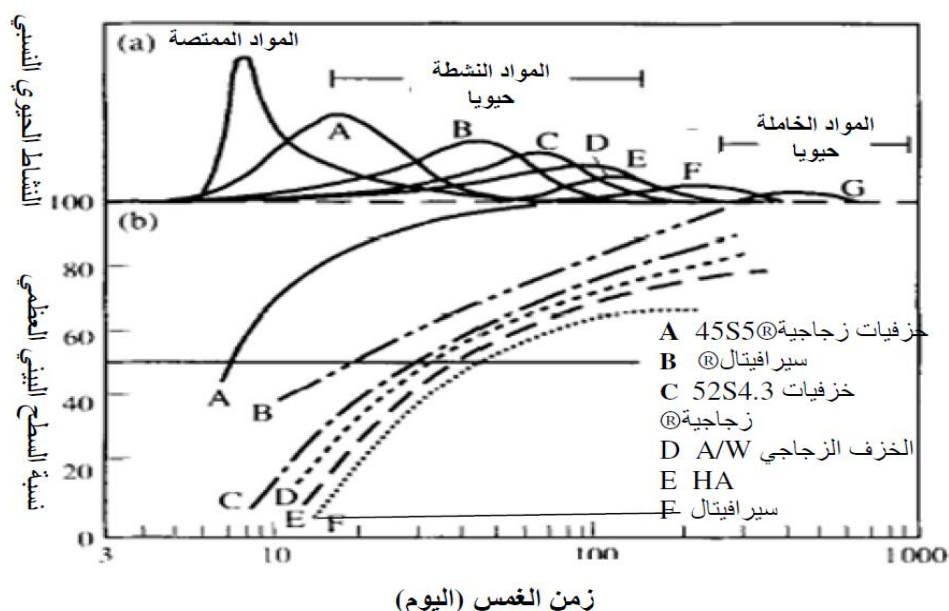
4.4.1.I. المواد المنحلة (Resorbable) :

يرى بعض الباحثين أن المواد الحيوية القابلة للإنحلال هي الحل البديل للمشاكل التي تُواجههم خلال عملية الزرع على المدى الطويل عن طريق السماح بتجديد الأنسجة العظمية، في الواقع هذا النوع من المواد الحيوية عند زراعتها تنحل نتيجة لنشاطات إنزيمية، خلوية أو حتى بكتيرية وإختفائها يؤدي إلى تعويض أني للأنسجة العظمية، بحيث أن جسم الإنسان يمكن أن يستوعب منتجات الحلّ الناتجة عن هذه المواد بكل سهولة [29]، وكذلك هي مواد قابلة للإنحلال داخل النسيج الحي مصنوعة من متعدد حمض اللبن أو متعدد حمض غروي التي تؤدي إلى تحلل المياه و ثاني أكسيد الكربون.

نواتج إنحلال هذه المادة عن طريق كلوي، يجب أن لا تسبب أي تسمم، على العموم من الضروري أن تكون حركية الإنحلال هذه المواد قريبة من حركية البناء العظمي، حيث يصعب تحقيق هذا الشرط الأخير بشكل خاص ويتطلب دراسة شاملة قبل تنفيذ عملية الزرع [30].

نستنتج في الأخير أن المادة الفعالة حيويًا تتميز عن غيرها من كل المواد بمجموعة من ردود الأفعال الكيميائية و الحيوية التي تحدث في الوصلة بين النسيج والزرع والتي تدعى " التثبيت النشط حيويًا " . وفيمايلي يبين (الجدول 1-I) أمثلة عن بعض المواد الحيوية في كل مجموعة .

تختلف سلوكيات المواد الحيوية من مواد خاملة إلى مواد منحلة وأخرى تستطيع أن تُخلق محيط يمكن أن يُحفز على إنشاء رابطة بين النسيج الحي والمادة البديلة. يبين (الشكل I-3) تسلسل التفاعلات التي تحدث على سطح الزجاج النشط حيويًا عندما يتشكل رابط العظم .



الشكل I-3: يمثل أطياف النشاط الحيوي لمختلف الخزفيات الحيوية المزروعة [17,19].

أمثلة	نوع المادة الحيوية
- المعادن وسبائكها ، خاصة تلك المواد ذات قاعدة من التيتان (Titane) والزيركون (Zircone) و البوليتيلين (Polyethelene) والألومين (Alumine) - الهيدروكسيباتيت (HAp) وكربونات الكالسيوم . - فوسفات ثلاثي الكالسيوم ، سulfates الكالسيوم ، حمض (Polyloctique). - الزجاجيات النشطة حيويًا ، الهيدروكسيباتيت .	- خاملة - مسامية - منحلة - نشطة حيويًا

الجدول I-1: يبين بعض الأمثلة عن مختلف المواد الحيوية [31].

5.1.I. أنواع المواد الحيوية :

يمكن استخدام المواد الحيوية كبداية للعظام أو كتغليف للمواد، تم تصنيفها إلى نوعين رئيسيين:

- مواد ذات أصل طبيعي .
- مواد ذات أصل إصطناعي .

دراسة هذه الأنواع المختلفة تسمح بإنشاء رابطة كيميائية بين المواد والأنسجة العضوية ويُنتج هذا الارتباط عن نشاط حيوي يتميز بتتابع تفاعلات فيزيائية كيميائية (ذوبان ، ترسب ...) عند الواجهة الزرع/الأنسجة .

1.5.1.I. مواد ذات أصل طبيعي :

وهي تقسم إلى قسمين : من أصل بشري ومن أصل حيواني .

1.1.5.1.I. من أصل بشري: يعتبر عظم الإنسان المادة الحيوية الأكثر توافقاً من المواد الأخرى وذلك لملاءمة النسيج العظمي حسب مايلي :

1.1.1.5.1.I. الطعوم العظمية الذاتية (autograft):

هي عبارة عن نسيج عظمي بشري مأخوذ من نفس الشخص، أي تُأخذ عينة من جزء العظم للمريض ونقلها إلى موقع آخر لنفس المريض وترتبط هذه العملية بأمان حيوي ممتاز [32]. تعتبر الطعوم الذاتية أفضل مادة تطعيم لفائدتها الأساسية في قدرتها على التحمل المناعي التام .

نسبة نجاح هذا النوع من الزرع كبيرة جداً، لكنه يتطلب موقع جراحة ثاني كما أن بعض المرضى لا يملكون مخزون كافٍ من العظام لمثل هذا النوع من الزرع وتعتبر المنطقة الدرقية ومنطقة الحدة الفكية من أكثر المناطق شيوعاً للحصول على الطعوم الذاتية من داخل الفم ومن جهة أخرى قد يؤخذ الطعم الذاتي من منطقة الحوض التي في الأسنان لأن العظم في هذه المنطقة في نمو دائم .

2.1.1.5.1.I. الطعوم العظمية المغيرة (allograft):

هي عبارة عن نسيج عظمي بشري مأخوذ من شخص آخر، أي من جسمين مختلفين ولكن نفس النوع البيولوجي يعد هذا النوع من الطعوم الأكثر استعمالاً ويمكن الحصول عليه من المتبرعين أو من الجثث وهو شائع في عملية التبرع بالأعضاء، و يرافق هذه الحالة من الزرع إجراء فحوصات المناعية المتعارف عليها مثل : توافق في الزمرة الدموية و مستضدات الخلايا للمفاوية بين الأخذ و المعطي .

3.1.1.5.1.I الكولاجين :

هو بروتين خارج الخلية موجود في الفقاريات التي تشكل ألياف غير قابلة للذوبان. وهو أحد المكونات الرئيسية للعديد من الأنسجة مثل العظام والأسنان والغضاريف والأوتار والأربطة والقرنية والجلد والأوعية الدموية[33]. في العظم يتم إنتاج الكولاجين عن طريق بانيات العظم وتشكل الصفائح التي تعطي العظام مقاومتها للتمدد. غضروف الكولاجين يسمح للمفاصل بمقاومة قوى الشد وقد أستخدمت في سد الفجوات العظمية و في إصلاح السطوح المفصليّة كتعزيز الرباط .

2.1.5.1.I من أصل حيواني:

1.2.1.5.1.I. طعوم من مصادر مختلفة (xenografts):

و تتمثل في تطعيم الأنسجة البشرية من أنواع الحيوانات وتتميز هذه الطعوم بالبنية المسامية كعظام بعض الحيوانات المشابهة لبنية العظم البشري مما يجعلها مفيدة في حالات التطعيم وملاً العيوب العظمية . تم تطوير طرق فيزيائية وكيميائية متعددة لإزالة جميع المكونات العضوية التي تمتلك القدرة على تحريض مولدات الضد وبذلك يصبح أكثر تقبلاً من الناحية الحيوية ويعد هذا النوع من الطعوم الأفضل من ناحية الوفرة بكميات غير محدودة .

حتى تعتبر الطعوم العظمية مثالية يجب أن تحقق الصفات التالية :

- **الاندخال العظمي (Osseointegration)**: ويقصد بها قدرة الطعم على الارتباط و الاندماج مع سطح العظم دون وجود نسيج ليفي يفصل بينهما.
- **الحث العظمي (Osteoinduction)**: ويقصد بها قدرة الطعم على تحريض تمايز الخلايا الجذعية وكذلك الحث على تكوين العظام في مواقع العظام الإضافية [8].
- **التوصيل العظمي (Osteoconduction)**: ويقصد بها قدرة الطعم العظمي على دعم النمو السطحي للعظم وهي كذلك الخاصية السلبية للمواد الحيوية لاستعادة نمو العظام ، عن طريق إجتياح الأوعية الدموية و الخلوية من النسيج العظمي المتلقي في إتصال مع المادة . و يعتمد التوصيل العظمي جزئياً على حجم المسام للمادة الحيوية [34].
- **التشكل العظمي (Osteoformation)**: ويقصد بها قدرة الطعم على تحريض الخلايا الصانعة للعظم من أجل تشكيل عظم جديد [35].

2.2.1.5.1.I. المرجان :

تم إستعمال المرجان في الجراحة العظمية منذ سنة 1970م حيث كانت تستعمل هذه المواد البديلة على شكل حبيبات التي تُنتج من الهيكل المعدني للمرجان (madreporaire) من نوع porite [35] ، وهو يتكون أساسا من كربونات الكالسيوم بنسبة 97 % والتي تكون على شكل كريستال (Aragonite) [36] تتميز ببنية مسامية تسمح لها باختراق العظام وتكون متداخلة فيما بينها، بحيث قدرت نسبتها حوالي 50% وبلغ حجم المسامات بين 150 µm و 200 µm . تشبه هذه الخصائص الميكانيكية تماما تلك الموجودة في العظم الإسفنجي .

أثناء الدراسة البيولوجية، لوحظ أن التدرج الحيوي للمرجان يبين من خلال (Vasculature) السريعة للعينة المزروعة، وتكون متنوعة بطور إعادة الإمتصاص لهذه الأخيرة إلى النسيج العظمي وترتبط حركية إعادة الإمتصاص بموقع الزرع وكذلك بنوع المرجان المستعمل [36 - 39] .

2.5.1.I. من ذات أصل إصطناعي :

أدت العيوب المتعددة للطعوم ذات الأصل الحيواني مثل: التخريب، والفيروسات وكذلك بالنسبة للطعوم من أصل بشري في إعطاء كميات معتبرة من العظم في حالة الطعوم الذاتية أو الطعوم المغايرة، مما أدى إلى البحث عن بدائل جديدة للعظام، وعلى وجه الخصوص المنتجات الإصطناعية، حيث لا تشكل هذه المنتجات الجديدة مخاطر معدية، وهي متوفرة بكميات لا نهائية ويمكن تكرارها من حيث بنيتها وخصائصها الفيزيائية والبيولوجية، تمت دراسة أنواع مختلفة من المواد وإستخدامها وفقاً للتطبيقات معينة [40] .

1.2.5.1.I. البوليمرات :

تستخدم البوليمرات على نطاق واسع في مجال المواد الحيوية خاصة في جراحة العظام و من أهم البوليمرات الجديدة التي تستخدم بشكل متزايد هي بولي لاكتيدات [41 - 42] . وعلى الرغم من عدم قابليتها للحقن، يتم التحكم في إمتصاص هذه المواد بواسطة التركيبة التي تحتوي على جزيئات ذات مطابقة مختلفة والتي تتحلل إلى حمض اللاكتيك. بالإضافة إلى ذلك، فإن خواصها الميكانيكية عالية تسمح لها بالإشارة إلى مناطق عظمية عالية الضغط مثل العمود الفقري. وأخيراً ، يمكن أن تكون مركبة بربطهم بشحنة معدنية يعزز الإندخال العظمي osseointegration [43] .

من الممكن بالطبع وصف السلوك الميكانيكي لهذه المواد بواسطة منحني الإجهاد والانفعال لتحديد معامل يونغ والصلابة، وعوامل أخرى تتمثل في: درجة الحرارة والبيئة المحيطة تؤثر على الخصائص الميكانيكية، وبالتالي فإن مقارنة المواد البوليمرية المختلفة تفرض علينا التحقق من الشروط التجريبية .

2.2.5.1.I. السيراميك :

تم إكتشاف منذ القدم صنف جديد في علم المواد ألا وهو السيراميك الذي هو عبارة عن عنصر صلب وغير عضوي وغير معدني. تتميز بدرجة حرارة إنصهار عالية وسلوك هش، والتي تحدد مجالات تطبيقها. وهي تشمل أكاسيد، كبريتيدات، بوريدات، نيتريد، كربيد، مركبات بين المعادن، وقد شهد الوقت الحالي تطوراً كبيراً للخزفيات مثل : فتح إمكانية جديدة في مجالات الزراعة البديلة، إذ أن المواد الخاصة من مجموعة الخزفيات تسمى بالخزفيات الحيوية يمكن أن تصلح العظام أو المفاصل أو الأسنان كما أن لها تطبيقات أخرى مهمة مثل : إستخدامها في معالجة الأورام أو إستبدال بعض أجزاء صمامات القلب، ويمكن أن تستغل حتى كمشابك التي تمثل تراكيب مؤقتة من المواد المصمتة حتى يعيد الجسم بناء نسيج و بالتالي الخزفيات الحيوية يمكن أن تستخدم كزراعات أو كبدائل أو كحشو كما يمكن أن تستخدم كطلاء للمعادن (التيتانيوم مثلاً) وهذا بغرض تحسين الخصائص الكيميائية الحيوية و الميكانيكية في آن واحد، أي إحداث التوافق الحيوي للمواد الخاملة[7].

3.2.5.1.I. المعادن :

إن هذه المواد تستخدم أساساً لخصائصها الميكانيكية العالية مثل بعض المعادن : الحديد المقاوم للصدأ ، التيتانيوم، الكروم و الكوبالت و كنتيجة لهذا تم إستعمال هذه المواد أساساً في جراحة العظام (زرع الورك، ومسامير، وتثبيت ...) وكذلك في زراعة الأسنان بسبب توافقها الحيوي بشكل جيد. تم إحصاء المرضى في جميع أنحاء العالم و وُجد ما يقارب المليون مريض سنوياً تم إستبدال لهم بعض أجزاء الجسم كالمفاصل في الركبة و الرجل والأطراف الصناعية [8] ومع ذلك، بعض الحالات من دراسات المتابعة التي بدأت تظهر الآثار الضارة الناجمة عن هذه المعادن تسمى سابقاً بالمواد الخاملة، والتي تتفاعل في الواقع ببطء مع الوسط المحيط مثل: التآكل الكهروكيميائي والمتانة، وآليات التحلل غير الكهروكيميائي بما في ذلك تفاعلات البروتين / المعادن، وردود الفعل المناعية وفطر الحساسية، التكيف مع الخواص الميكانيكية أو خصائص الاحتكاك ومشاكل الحطام. على وجه الخصوص، يؤدي تحلل الجزء الداخلي من مفصل الورك إلى إطلاق حطام صغير جداً يؤدي إلى تفاعل التهابي للنسيج العظمي متبوعاً بظاهرة انحلال العظم [44 - 45].

4.2.5.1.I. المركبات :

إن المشكلة التي تثيرها حقيقة أن مادة بيولوجية لا تستطيع تلبية جميع متطلبات التطبيق المستهدف أدت بشكل طبيعي إلى قيام الباحثين بتطوير مواد مركبة تمتلك خصائص العديد من المواد. تتكون المواد المركبة من جزأين أو أكثر متميزين. على الرغم من أن المادة النقية يمكن أن تتكون من وحدات فرعية متميزة (حبيبات أو جزيئات) يتم تصنيع المواد المركبة عن طريق مزج مكونين، صلبهما، ضغطهما أو التفاعل بينهما كيميائياً. عادة، يتم طلاء أو تشريب الألياف مع طور البوليمر، قبل التسخين والضغط لتكثيف التجميع. يتم تكييف المركبات بشكل خاص للمواد الحيوية التي تتطلب مجموعة من الخصائص: استبدال المفاصل الكاملة، لوحات تعزيز العظام، ملغم الأسنان. و لتحسين osseointegration في الأنسجة العظمية قام بعض الباحثين بتغطية المعادن الاصطناعية بطبقة من فوسفات الكالسيوم المتكيفة بيولوجياً. في الآونة الأخيرة ، تم تحميل مواد enpolylactide مع فوسفات الكالسيوم، والتي من ناحية جعلت من الممكن توفير resorbability والخواص الميكانيكية للبوليمر والقوة العظمية للخزف [1].

أستخدمت المركبات الوسيطة منذ أكثر من 150 سنة (Ag_3Sn ، Ag_2Hg_3 ، Sn_7Hg) في طب الأسنان و ذلك لغرض حشوها وهذا بسبب تكلفتها المنخفضة و سهولة إستخدامها إلا أن هذه المركبات تحتوي على الزئبق السامة الأمر الذي جعل إستخدامها غير مرغوب فيه [46].

من بين نقاط الضعف في المركبات: خطر تشتت المرحلة الثانية أو ضعف التفاعل بين المرحلتين (إحداث تخفيض في الأداء الميكانيكي). عموماً ، المواد المركبة تحتفظ بأداء حقيقي أفضل بكثير من المواد الحيوية المصنوعة من عنصر واحد. هذا هو السبب في إستخدامها بشكل متزايد في التطبيقات الطبية الحيوية.

6.1.I. ميدان تطبيقات المواد الحيوية :

تطبيقات المواد الحيوية عديدة، نذكر منها ما يلي:

مجالات الاستعمال	بعض الأمثلة
طب العيون	- العدسات. - الزروع .
طب الأسنان	-مواد حشو للأسنان. -ترميم وتقويم الأسنان. - إعادة بناء الوجه و الفكين.
جراحة العظام	-مفاصل اصطناعية (الكوع، الورك،.....) - إستبدال العظم وترميمه.
القلب و الأوعية 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.

جدول 2-I: بعض الأمثلة عن استعمالات المواد الحيوية في المجال الطبي [47].

2.I. بعض المواد الحيوية

1.2.I. الخزفيات الحيوية :

تُستخدم الخزفيات الحيوية في العديد من العمليات الطبية لملء العيوب في الأسنان والعظام، ولإصلاح الطعوم العظمية، والكسور، أو الأطراف الاصطناعية للعظام، وإستبدال الأنسجة المريضة كزروع داخل الجسم، بالمواد الحيوية. وتتنوع الخزفيات الحيوية من أكسيد السيراميك (الذي يتسم بأنه مادة خاملة لا تحدث آثاراً كيميائية في الجسم) إلى الأنواع التي يتم إمتصاصها داخل الجسم بعد إستكمال تكون الأنسجة التي أستبدلت بها شديدة التوافق حيويًا مع الأنسجة الحية، ويجب ألا تكون سامة أو مسببة للحساسية أو مسرطنة أو مسخية، وتعد نوعاً من أنواع المواد الحيوية. وتختلف الخزفيات المستخدمة طبياً في التركيب عن خزفيات البورسلين بقدر إقتراب بعضها من تركيب المواد المكونة لأنسجة الجسم، كما يتكون بعضها من أكاسيد معدنية قوية التحمل.

يمكن تصنيف الخزفيات الحيوية البديلة إلى ثلاث أصناف أساسية تبعا لآلية قبولها داخل النظام البيولوجي للكائن الحي و اعتمادا على تفاعلها مع الوسط الفسيولوجي .

1.1.2.I. الخزفيات الخاملة حيويا :

هو السيراميك الذي عندما يكون مستقرا ويجد إستجابة في وسط فسيولوجي للكائن الحي. في هذه الفئة ، لا تتفاعل مع الجسم ولا تنسجم مع النسيج الحي بسبب عزله عن طريق التغليف الليفي، ويتم تثبيتها ميكانيكيا داخل الجسم [48].

من أهم المواد الخزفية الحيوية المستعملة كمادة خاملة حيويا الألومين Al_2O_3 و الزركونيا ZrO_2 وهي مواد عالية النقاوة ولديها كثافة عالية لضمان الخواص الميكانيكية الجيدة لعملية الزرع و تستخدم على نطاق واسع في جراحة العظام لتحقيق رأس عظمة الفخذ من الورك الإصطناعي التام أو في زراعة الأسنان و يمثل الجدول 3-I أهم الخصائص الفيزيائية للمواد الخزفية الحيوية للألومين و الزركونيا .

الخصائص الفيزيائية	الألومين	الزركونيا	عظم الرص	عظم الإسفنجي
التركيب %	$99.8 < Al_2O_3$	$97 < ZrO_2$		
الكثافة ($g.cm^{-3}$)	$3.93 <$	6,05	2.1 - 1.6	
حجم الحبيبات (μm)	6 - 3	0.4 - 0.2		
خشونة السطح (μm)	0.02	0.008		
حد المرونة في الضغط (MPa)	4500	2000	230 - 100	12 - 2
حد المرونة في الثني (MPa)	595	1000	150 - 50	
معامل يونغ (GPa)	400	150	30 - 7	0.5 - 0.05
المتانة K_{Ic} ($MPa.m^{1/2}$)	6 - 5	15	12 - 2	

الجدول 3-I : أهم الخصائص الفيزيائية للمواد الخزفية الحيوية Al_2O_3 و ZrO_2 و مقارنتها مع تلك التي في العظم [1].

2.1.2.I. الخزفيات النشطة حيويًا :

تُخلق تفاعلات سطحية بين الزروع وأنسجة الجسم في البداية ثم مع العظم، إذن هي الخزفيات الحيوية التي تجد إستجابة داخل المحيط البيولوجي للكائن الحي بإستجابة مع النسيج. غالباً ما يتم تنفيذ عملية إعادة تشكيل العظام بدون تغيير الغرسة.

ومن أهم المواد الخزفية النشطة (الفعّالة) حيويًا هي الزجاج الحيوي Bioglass® و السيراميك الفوسفوكالسيكي مثل : الهيدروكسيباتيت $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ و فوسفات تريكالسيك $\beta - TCP$ (أنظر للجدول 4-I).

الخصائص الفيزيائية	الزجاج الحيوي Bioglass®	الهيدروكسيباتيت HAp	فوسفات تريكالسيك β -TCP
المركبات (%) (وزنًا)			
Na ₂ O	24.5	0	0
CaO	24.5	56.8~	54.2
MgO	0	0	0
SiO ₂	45	0	0
P ₂ O ₅	6	43.2~	45.8
الكثافة (g.cm ⁻³)	2.66	3.16	3.07
حد المرونة في الضغط (MPa)	-	1000-500	687-460
حد المرونة في الثني (MPa)	42	200-115	154-140
معامل يونغ (GPa)	35	100-80	90-33

الجدول 4-I: المركبات الكيميائية و الخصائص الميكانيكية للخزفيات النشطة حيويًا [1].

3.1.2.I. الخزفيات القابلة للإمتصاص حيويًا :

هي المواد ذات قابلية ذوبان عالية في الجسم الكائن الحي أي مُصممة لتتحلل تدريجيًا مع مرور الوقت ويتم إستبدالها تدريجيًا بنسيج المضيف، وهي تشكل الحل الممتاز إذا كانت الخواص الميكانيكية (قبل تجديد العظام) جيدة. الأنسجة الطبيعية قادرة على إصلاح نفسها ويتم تحويلها باستمرار عن طريق تجديد مجموعات الخلايا. إن الكميات الكبيرة من المواد القابلة للإمتصاص يمكن إستيعابها، ولذلك من الضروري أن تكون منتجات التحلل غير سامة ويمكن أن تستوعبها عملية الأيض. إذا لم يكن كذلك، قد تحدث الالتهابات هذا القيد يحد من المواد القابلة للاستخدام في الممارسة العملية ومن أهم المواد الممتصة هي :



2.2.I. الخزفيات الفوسفوكالسيكية :

إن هذه المجموعة المتميزة والهامة جدا، تتكون فيها العديد من بدائل العظام حيث نجد مثل : فوسفات الكالسيوم الذي ينتج عن جملة من المعادن وهي أيون الكالسيوم (Ca^{+2}) و الأورثوفوسفات PO_4^{-3} orthophosphate أو الميتافوسفات metaphosphates (البايروفوسفات $P_2O_7^{-4}$ pyrophosphates) وأحيانا أيون الهيدروكسيد أو الهيدروجين كما يعتمد فوسفات الكالسيوم في إستقراره على وجود الماء ودرجة الحرارة في المعالجة.

تعتبر فوسفات الكالسيوم مادة قابلة للإمتصاص أي أنها تتحلل في الوسط الفيسيولوجي ولديها توافق حيوي ممتاز تختلف قابلية الذوبان لهذه المواد لتتمكن من تمايزها عن بعضها البعض ليتم ترتيبها كما يلي :

فوسفات الكالسيوم اللابلوري Amorphous Calcium phosphate < رابع كالسيوم الفوسفات $(Ca_4P_2O_9)$
 α < Tetracalcium phosphate ثلاثي فوسفات الكالسيوم alpha-tricalcium phosphate
 β < $Ca_3(PO_4)_2$ ثلاثي فوسفات الكالسيوم $Ca_3(PO_4)_2$ < beta-tricalcium phosphate
 الهيدروكسيباتايت Hydroxyapatite $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$.

هناك أيضا الهيدروكسيباتيت (HAp) ذو الصيغة الكيميائية $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ و النسبة $\text{Ca} \setminus \text{P} = 1.67$ [49 - 50] وهو من المواد التي لا تتحلل كليا في الوسط الفيزيولوجي ومستقر ترموديناميكيا عند درجة الحموضة الطبيعية للوسط المجاور. ويعتبر من أهم المواد الخزفية التي تستعمل كطلاء على السطح المعدني المثقب المستخدم كبديل تجبيري.

إن هذه الخزفيات تُعد ذات طبيعة بيولوجية أو صناعية ومنه يمكن أن تكون كثيفة أو مسامية وذلك حسب استعمالاتها. تُبرز الخزفيات الفوسفوكاليسيكية نوعين من المسامات، وهي المسامات ميكرونية التي تكون أقل $10\mu\text{m}$ وهي تعتبر مكان التبادلات الكيميائية ومسامات ماكرونية التي تكون أكبر من $100\mu\text{m}$ وهي تقع في مكان الآليات البيولوجية عموما تعتبر الخزفيات فوسفات الكالسيوم كدعامة للنمو العظمي وذلك بسبب المسامات الميكرونية ولا تسبب أي تفاعلات إلتهاب ولا أي تسمم [51].

3.2.I. الزجاجيات الحيوية (bioglasses):

يُعرف Hench الزجاجيات الحيوية على أنها " زجاج ينتج لغرض يؤدي إلى إستجابات فيزيولوجية محددة ، لها سطح تفاعلي يحتوي على أيونات الكالسيوم والسليكا والفوسفات، ولها درجة الحموضة القلوية في واجهة النسيج [52] ". وأفضل الزجاجيات الحيوية المعروفة هي 45S5-Bioglass، فهي تقدم توافق بيولوجي ممتاز، وإمتصاص قوي في الوسط الفيزيولوجي ولكن أيضا توجد لها هشاشة ميكانيكية كبيرة. إن الشيء المهم جدا الذي تحتوي عليه هو حصولها على حبيبات صغيرة الأبعاد بحيث تكون لها إمكانية الإنتشار في الحدود الحبيبية و الفراغات وتعطي كثافة حجمية عالية، يستخدم هذا النوع من المواد بشكل متكرر لزراعة العظام وزراعة الأسنان. و مكوناتها الأساسية هي SiO_2 ، Na_2O ، CaO ، P_2O_5 ويوضح الجدول 5-I تركيب مجمل للزجاجيات الحيوية المزروعة طبيا .

تكون معظم الزجاجيات النشطة المدروسة والمستعملة بشكل رئيسي من أكاسيد السيليكون (SiO_2) والصوديوم (Na_2O) و الكالسيوم (CaO) و الفوسفور (P_2O_5). الزجاج الأكثر إستخداما والأكثر نشاطا بيولوجيا هو كوب من bioglass 45S5 (مكون من 45 % SiO_2 ، 24.5 % من Na_2O ، 24.5 % أكسيد الكالسيوم و 6 % P_2O_5). يتم تصنيف هذا الزجاج الحيوي كمادة نشطة بيولوجيا في الصنف A، والتي تقابل أعلى مؤشر نشط بيولوجي. ويرجع هذا النشاط الحيوي إلى قدرة المجال الحيوي عند غمره في الوسط الفيزيولوجي.

الخصائص	الزجاج الحيوي 2145S5	S45PZ	الزخفيات الزجاجية ceravital	الزخفيات الزجاجية Cerabone A/W	الزخفيات الزجاجية IImapant LI	الزخفيات الزجاجية Bioverit
المركبات (% وزنا)						
Na ₂ O	24.5	24	10 – 5	0	4.6	8 – 3
K ₂ O	0		3 – 0.5	0	0.2	8 – 3
MgO	0		5 – 2.5	4.6	2.8	21 – 2
CaO	24.5	22	35 – 30	44.7	31.9	34 – 10
Al ₂ O ₃	0		0	0	0	15 – 8
SiO ₂	45.0	45	50 – 40	34.0	44.3	54 – 19
P ₂ O ₅	6.0	7	50 – 10	16.2	11.2	10 – 2
CaF ₂	0			0.5	5.0	23 – 3
B ₂ O ₃	0	2				
الأطوار	زجاج	زجاج	زجاج الأباتيت	زجاج الأباتيت β-Wollastonite	زجاج الأباتيت β-Wollastonite	زجاج الأباتيت phologopite

الجدول 5-I: المركبات الكيميائية للزجاجيات الحيوية التي يتم زرعها طبيا [17،19].

4.2.I. خصائص الزجاجيات الحيوية :

تكمّن أهمية هذه المواد التي تركيبها الزجاجية في رد الفعل السريع على سطحها مع المحيط وهذا الأمر يؤدي في النهاية إلى الالتصاق بالنسيج الحي وقد نجد أن لها خصائص ميكانيكية منخفضة بسبب التركيب الثنائي للأبعاد في غالب الشبكة الزجاجية، كما يمكن أن تتشكل على سطحها وفي الوسط الفسيولوجي، طبقة من كربونات الهيدروكسي اباتيت . خلال وقت الغمر ، تحدث تغيرات كيميائية و هيكلية على سطح الزجاج حيث تتطور النظائر النشطة على سطحها ، بعد حدوث انحلال سطحي ، وهي طبقة HAp كربونانية تشبه الطور المعدني للعظم [53]. كلما أن الزجاج قابل للذوبان أكثر، كلما كان نمو العظام ملحوظاً [54]. لهذا جذبت الزجاجيات النشطة بيولوجيا الانتباه لإصلاح عيوب العظام.

- [1] M. Hubert. Modélisation de la transformation de biomatériaux par un modèle de percolation. Médecine humaine et pathologie. Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, Français. (2011).
- [2] S. Baroth. Développement de céramiques phosphocalciques injectables pour la reconstruction osseuse. Thèse de doctorat , Université de Nantes , France (2009).
- [3] F. Barrère. T. Mahmood, K. De Groot, C .van Blitterswijk. Advanced biomaterials for skeletal tissue regeneration: Instructive and smart functions. Material Science and Engineering. , R59, 38-71 (2008).
- [4] S. Yala, Modification de la surface de l'hydroxyapatite par greffage de polymère (polypyrrole), Thèse de Magister, Université Abderrahmane Mira-Bejaia. Algérie (2010).
- [5] T. Crouzie, Films multicouches à base de polysaccharides: étude de la composition interne et délivrance du facteur de croissance BMP-2. Thèse de Doctorat, Université Montpellier II, France. (2010).
- [6] H. Ohgushi, M. Ishimura, T. Habata, S. Tamai, Porous ceramics for intra-articular depression fracture, Biomaterials and bioengineering handbook, Edition: Marcel Dekker, New York, 397-405. (2000).
- [7] س. زاوي ، دراسة الخزفيات الحيوية المكونة أساسا من الديبوسايد . مذكرة دكتوراه ، جامعة قسنطينة 1 (2013) .
- [8] D.F. Williams, Definitions in biomaterials 2nd Concensus Meeting, Eur. Soc. Biomat, Chester, UK, Ed Elsevier (September 1991).
- [9] J. P. Marcier, G. Zambelli, W. Kurz, Introduction à la science des matériaux, presses polytechniques 16, 452,483- 484. (1999).
- [10] D. F. Williams, Tissue Biomaterial interactions, Journal of Materials Science, 1987 (22) 3421-3445.

- [11] P. Exbrayat, La biocompatibilité des matériaux dentaires, Journal des Biomateriaux Dentaires (13) , 177-202 (1998) .
- [12] B. J. Vernon. Introduction to Engineering Materials . 2nd Ed. MacMillan Co. Simon & Schuster, Book , New York, (1983).
- [13] I.J. Levinson , Statics and strength of materials. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, (1971).
- [14] H. Autefage, rôle osteoinducteur d'un revêtement d'apatite carbonatée nanocristalline Sur des céramiques de phosphatede calcium biphasique, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France (2009).
- [15] H. Breme, V. Biehl, J. Helsen. Metals and Implants. Metals as Biomaterials. 1998: 37 71.
- [16] L.G. Donaruma, L. L. Hench, E. C. Ethridge, Biomaterials - an interfacial approach, Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition, (21) 677. (1983).
- [17] L. L. Hench, Bioceramics : From Concept to Clinic, Journal of the American Ceramic Society, (74) 1487-1510. (1991).
- [18] أ. حراي ، تحسين الخصائص الميكانيكية و البيولوجية للهيدروكسي أباتيت الطبيعي ، رسالة دكتوراه جامعة منتوري قسنطينة ، الجزائر ، (2016).
- [19] W. Cao , L. L. Hench, Bioactive Materials, Ceramics International, (22), 493. (1996).
- [20] L. L. Hench, Bonding mechanism at the interface of ceramic prosthetic materials, Part. I, J. Biomed. Res., Vol. 5(6), pp. 117-141. (1971).
- [21] H. Takadama. and T. Kokubo. in vitro evaluation of bone bioactivity. Bioceramics and their clinical applications, Kokubo T., Woodhead publishing in materials: 165-182 (2008).
- [22] L. L. Hench, Mechanisms of interfacial bonding between ceramics and bone, J. Biomed. Mater. Res., Vol. 2, pp. 485-497. (1971).

- [23] J. Wilson, A.E. Clark, E. Douek, J. Kriegger, W.K. Smith, J.S. Zomet, Clinical application of bioglass implants, *Bioceramics*, vol.7, ed.6, Edition: H. Andersson & A. Yli-Urpo, Butterworth-Heinemann, Oxford (1994).
- [24] K. E. Wallace, R. G. Hill, J. T. Pembroke, C. J. Brown, P. V. Hatton. « Influence of sodium oxide content on bioactive glass properties », *J. materials science: Materials in Medicine*, Vol. 10, pp. 697–701. (1999).
- [25] Z. B. Friedenberg, W. H. Simon, Bone growth in Tenon sponge. *Surg Gynecol Obstet* (116:588) 92. (1963).
- [26] S. Hulbert, Investigations of the potential of ceramics for surgical applications. In : Bement Jr AL, editor. *Biomaterials*. Seattle : University of Washington press, P.3)77.(1971).
- [27] B.A. Rahm, J.Nei, A. Leutenegger, R. Mathys, S.M. Perren. Integration of synthetic apatite of various pore size and density in bone. In : Christel P, Meunier A, Lee AJC, editors. *Biological and biomedical performance biomaterials*. Amsterdam : Elsevier science Publ, P.21)6.(1986).
- [28] P. Predecki, J.E. Stephan, B.A. Auslaender, V.L. Mooney, K. Kirkland, kinetics of bone growth into cylindrical channels in aluminum oxide and titanium, *J. Biomed Mater Res* (6:375)400. (1972).
- [29] B. H. Robert, *Engineering Mineralogy of Ceramic Materials*, proceeding of the international school earth and planetary sciences Siena (2001).
- [30] L. L. Hench, Bioactive ceramics, in *Bioceramics: materials characteristics versus in vivo Behaviour*, Ed. P. Ducheyne & J. Lemons of NY Academy of science, 54 (1988).
- [31] A. C. Derrien, Synthèse et caractérisation physico - chimique de géopolymères. Application: cinétique de minéralisation de géopolymères et du biomatériau CaCO_3 Synthétique, Thèse n° d'ordre 3042, Université de Rennes1, France (2004).

- [32] O. Richart, Les substituts osseux en hydroxyapatite : nouveau procédé de fabrication de pièces macroporeuses à gradient de porosité, Thèse de l'Université de Valenciennes, (1998).
- [33] S. Menashi, A Study of some physical properties of collagen, Thesis from university of London, (1977).
- [34] H. Petite, Medecine/ sciences, Vol. 18, pp. 995- 1002 (2002).
- [35] W. R , Moore, S. E, Graves, G.L , Bain, Synthetic bone graft substitutes, Journal of surgery, 71, 6, 354-361. (2001).
- [36] G. Guillemin, J. L. Patat, J. Fournie, M. Chetail, The Use of Coral as a bone graft substitute, Journal of Biomedical Materials Research, (21) 557-567. (1987).
- [37] G. Guillemin, A. Meunier, P. Dallant, P. Cristel, J. C. Pouliquen, L. Sedel, Comparison of coral resorption and bone apposition with two natural Corals of different porosities, Journal of Biomedical Materials Research, (23) 765-779. (1989).
- [38] 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, (169) 339-346. (1993).
- [39] H. Oudadesse, A. Cderrien, A. Lucas-Girot, S. Martin, G. Cathelineau, T. Sauvage, G. Blondiaux, In Vivo Mineral Composition Evolution of a Synthetic CaCO_3 Aragonite Used as Biomaterial for Osseous Substitution, Instrumentation Science and Technology, (32) 545-554. (2004).
- [40] E. Rguiti, Frittage, Propriétés mécaniques et fonctionnalisation de bioceramiques mono et diphasées, Thèse de doctorat, Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis (2011).
- [41] BL .Eppley, AM Sadove, RJ .Havlik. Resorbable plate fixation in pediatric craniofacial surgery. Plast Reconstr Surg. Jul;100(1):1-7; discussion 8-13. (1997).

- [42] P .Zhang, Z .Hong, T .Yu, X .Chen, X .Jing. In vivo mineralization and osteogenesis of nanocomposite scaffold of poly(lactide-co-glycolide) and hydroxyapatite surface-grafted with poly(l-lactide). *Biomaterials*. (2008).
- [43] DP .Link, J .van den Dolder, JJ .van den Beucken, VM .Cuijpers, JG Wolke, AG . Mikos, et al. Evaluation of the biocompatibility of calcium phosphate cement/PLGA microparticle composites. *J Biomed Mater Res A*. 1;87(3):760-9. (2008).
- [44] TP. Schmalzried. The posterior stabilized total knee prosthesis. Assessment of polyethylene damage and osteolysis after a ten-year-minimum follow-up. *J Bone Joint Surg Am*;78(9):1446-1447. (1996).
- [45] AM. Young, CJ. Sychterz, RH. Hopper, Jr, Engh CA. Effect of acetabular modularity on polyethylene wear and osteolysis in total hip arthroplasty. *J Bone Joint Surg Am*;84-A(1):58-63. (2002).
- [46] T. J. Bertr, J. W. Osborne, Effect of zinc in two gamma-2 dental amalgam systems, *Dental Materials*, 1 (3), 98-100 (1985).
- [47] F. Z. Mezahi, Caractérisations physico-chimiques et Cinétique de bioactivité des biomatériaux: Hydroxyapatite & Verre bioactif 52S4 élaboré par fusion et par voie sol-gel , Thèse de Doctorat, Université de Constantine (Algérie), (2009).
- [48] D. Bernache-Assollant, Les biocéramiques : élaborations et propriétés, *L'Industrie Céramique et Verrière*, n°883, 6/93, pp. 421-436.
- [49] K. De Groot, Ceramics of Calcium phosphates: preparation and properties, In : K. De Groot, editor. *Bioceramics of Calcium Phosphate* - Boca Raton : CRC press, P100 - 114. (1983).
- [50] 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 : Material characteristics versus in vivo Behavior*, New York : Annals of New York Academy Sciences , p268-277. (1998).

- [51] G. Daculsi, O. Malard, E.Goyenvallé, Efficacité et performance des substituts osseux pour remplacer les allogreffes et autogreffes, ITBM-RBM, 2005 (26) 218- 222.
- [52] L. L. Hench, Bioactive materials: The potential for tissue regeneration, Society for Biomaterials 24th Annual Meeting, San Diego, April 22-26, , pp. 511-517. (1988).
- [53] K. E. Wallace, R. G. Hill, J. T. Pembroke, C. J. Brown, P. V. Hatton, J.Mater.Sci: Mater in Med, Vol. 10, pp. 697- 701(1999).
- [54] P. Ducheyne, Q. Qiu, Biomaterials, Vol. 20, pp. 2287-2303. (1999)

الفصل الثاني

فوسفات الكالسيوم

مدخل

تناولنا في هذا الفصل المفاهيم العامة المتعلقة ببعض الخصائص الفيزيائية و الكيميائية الأكثر أهمية لفوسفات الكالسيوم وكذلك للهيدروكسيباتيت وأهم الأطوار المتشكلة من تحلله مثل $\alpha - TCP$ و $\beta - TCP$.

1.II. فوسفات الكالسيوم :**1.1.II. مقدمة :**

شهدت العصور الأخيرة تطورا ملحوظا في مجال المواد الحيوية، لأن هذه المواد تمتاز بقدرتها على تشكيل روابط مع النسيج العظمي، و من أهمها فوسفات الكالسيوم التي أستخدمت على نطاق واسع في مجالات طب الأسنان و العظام، وكان هذا في عام 1926م عندما قام Do jong [1] بعدة أبحاث عن طريق إستخدام حيود الأشعة السينية و وجد أن هناك تشابه بين معادن العظام مع معادن فوسفات الكالسيوم التي تمتلك بنية الأباتيت. تكون فوسفات الكالسيوم نشطة بيولوجيًا وفقًا لصيغتها، لأن خصائصها مشابهة لتلك الأنسجة العظمية الطبيعية [2].

تم إجراء أول عملية زرع بإستخدام مادة خزفية حيوية تعتمد على فوسفات الكالسيوم الإصطناعي في أوائل القرن العشرين، عندما تم إختبار التأثير التحفيزي على تكون العظم، وقد أستخدمت المواد الخزفية الحيوية قاعدتها فوسفات ثلاثي الكالسيوم (TCP) لعلاج بعض العيوب العظمية التي خُلقت قبل الجراحة للآرانب. بعد نهاية القرن العشرين، تم إستخدام المواد القائمة على فوسفات الكالسيوم في مختلف الأبحاث التي أجريت في مجال جراحة اللثة [3 ، 4]، ومنه تم الإبلاغ عن النتائج الأولى لزرع بعض أسطوانات هيدروكسيباتيت كبديل عن جذور الأسنان [3،5]. وفي عام 1980م ، حقق إستخدام فوسفات الكالسيوم في التطبيقات السريرية تقدماً ملحوظاً [3].

تُشكل فوسفات الكالسيوم فئة متميزة من المواد الحيوية بسبب توافقها الحيوي الممتاز، وإمكانية قابليتها للتحلل الحيوي والفاعلية البيولوجية المحتملة وهي : فوسفات ثنائي الكالسيوم، بيروفوسفات الكالسيوم، فوسفات ثماني الكالسيوم، الهيدروكسيباتيت و فوسفات ثلاثي الكالسيوم .

2.1.II. عموميات على فوسفات الكالسيوم :

تتكون عائلة فوسفات الكالسيوم من المعادن أي مزيج من أيونات الكالسيوم (Ca^{2+}) و أورثوفوسفات (PO_4^{3-})، ميتافوسفات أو البيروفوسفات ($P_2O_7^{4-}$) وأحيانا الهيدروجين أو أيونات الهيدروكسيد، توجد فوسفات الكالسيوم في كل من النظم البيولوجية وكذلك في الطبيعة و في البيئة [6]. بسبب التشابه الكيميائي مع المكون المعدني للنسيج البشري الصلب (العظام والأسنان)، تم إستخدام فوسفات الكالسيوم لإعادة بناء وإصلاح الآفات العظمية أو العيوب الناتجة عن بعض الحوادث أو التي حدثت بعد الأمراض [3،7].

تعتمد خصائص ذوبان فوسفات الكالسيوم على خصائصها الفيزيائية و الكيميائية ، وعلى وجه الخصوص النسبة المولية Ca / P ، والبنية البلورية ، و pH و السطح المحدد [8]، سوف تلعب نسبة Ca / P ودرجة الذوبان دوراً رئيسياً في الخواص الجوهرية للمادة الحيوية في الوسط الفيزيولوجي.

أجرى Liu وآخرون [9] أبحاثاً تتمثل في دراسة تأثير Ca / P من فوسفات الكالسيوم على الأداء البيولوجي، وقد تم الحصول على مجموعة من فوسفات الكالسيوم مع نسبة Ca/P بين 0.5 و 2.5 عن طريق التعديل الستوكيومتري (نسبة Ca/ P) للمواد المتفاعلة الأولية اللازمة لترسيب فوسفات الكالسيوم. حيث يمثل الجدول 1-II تصنيف النسبة المولية Ca / P حسب قيم العددية النسبية ومختلف الأطوار المتشكلة .

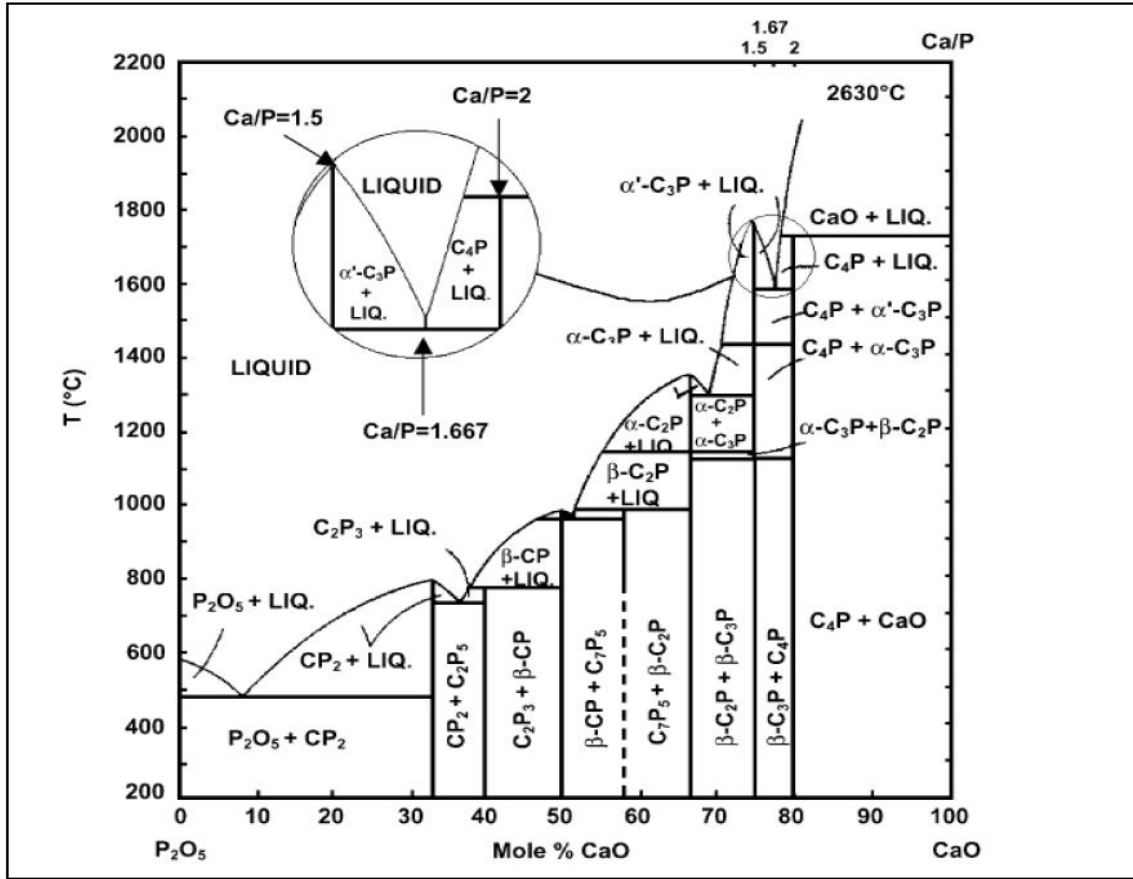
العينة	نسبة Ca / P	الأطوار المتشكلة
العينة الأولى	بين 0.5 و 0.75	ظهور أطوار جديدة من TCP و $Ca_2P_2O_7$.
العينة الثانية	بين 1.0 و 1.33	وجود الطور الثابت و وحيد هو TCP
العينة الثالثة	1.5	بروز الطور TCP وظهور كمية صغيرة من الطور HAp
العينة الرابعة	1.6	بروز HAp
العينة الخامسة	بين 2.0 و 2.5	يبدأ الطور CaO بالظهور من الطور HAp ، وهي المرحلة الأكثر إنتشاراً

الجدول 1-II: تصنيف النسبة المولية Ca / P حسب قيم العددية النسبية ومختلف الأطوار المتشكلة [9].

كما نستنتج من الجدول أن :

- متوسط حجم الحبيبات ومتوسط حجم المسام يتناقص مع زيادة نسبة Ca / P .
 - تتخفض مسامية ركائز فوسفات الكالسيوم مع زيادة نسبة Ca / P .
- مما أنتج أن نسبة Ca / P من فوسفات الكالسيوم هو عامل مهم جدا يجب أخذه في الاعتبار عند إختيار فوسفات الكالسيوم لمختلف تطبيقات العظام [10].

في عام 1967 ، قام Kreidler وآخرون [11] بتأسيس مخطط طور $CaO - P_2O_5$ الوارد في الشكل 1-II.

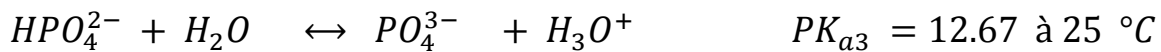
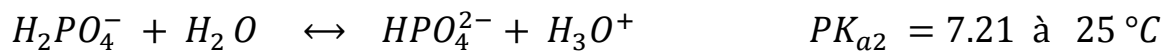
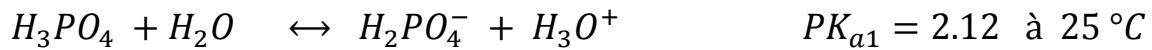


الشكل II-1: مخطط الطور لنظام $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$ ، CaO - P_2O_5 ($P = \text{P}_2\text{O}_5$ ، $C = \text{CaO}$) ، [11].

غالبية أورتوفوسفات الكالسيوم، المسجلة في (الجدول II-2) هي الأملاح التي تنتج عن التخلص من الحموضة المختلفة لحمض الفوسفوريك بواسطة أكسيد الكالسيوم. كما توجد أيضا فوسفات المختلطة مثل : whitlockite، $\text{I}'\text{OCP}$ أو الأباتيت والتي يمكن أن تحتوي على كل من أيونات PO_4^{3-} أو HPO_4^{2-} . ومن الممكن أيضًا الحصول على المزيد من المركبات الأساسية مثل الهيدروكسيباتيت و (TTCP) Tetracalcium orthophosphate.

تمثل معادلات تفاعل الحمض القاعدي التالية التخلص المتتالي لمختلف حموضة حمض الفوسفوريك

[12]:



يشمل الجدول II -2. مجموعة متنوعة من أورثو فوسفات الكالسيوم التي تحتوي على نظام $Ca(OH)_2-H_3PO_4$. تتعلق هذه المركبات مع أطوار بلورية معينة أو مراحل غير متبلورة تم تحديدها بواسطة حيود الأشعة السينية وطيف الأشعة تحت الحمراء.

النسبة Ca/P	الاختصار	الصيغة الكيميائية	أورتوفوسفات الكالسيوم
			فوسفات
0.50	MCPA	$Ca(H_2PO_4)_2$	لامائي
0.50	MPCM	$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	مونوهيدرات
			فوسفات ثنائي الكالسيوم
1.00	DCPA	$CaHPO_4$	لامائي (monéteite)
1.00	DCPD	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	ثنائي الهيدرات (brushite)
			فوسفات ثماني الكالسيوم
1.33	OCPT	$Ca_8(PO_4)_4(HPO_4)_2 \cdot 5H_2O$	ثلاثي الميل
1.33	OCPa	$Ca_8(HPO_4)_{2.5}(PO_4)_{3.5}(OH)_{0.5}$	الأباتيتيك
1.33	OCPam	$Ca_8(PO_4)_4(HPO_4)_2 \cdot n H_2O$	غير متبلور
			فوسفات ثلاثي الكالسيوم
1.50	TCP (α , β)	$Ca_3(PO_4)_2$	β أو α
1.50	TCPa	$Ca_9(PO_4)_5(HPO_4)(OH)$	الأباتيتيك
1.50	ACP	$Ca_9(PO_4)_6 \cdot n H_2O$	غير متبلور
			هيدروكسيأباتيت فوسفوكالسيوم
1.67	HAP	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	Stoichiométrique
1.67-1.33	PCA	$(Ca_{10-x} \square_x)((PO_4)_{6-x}(HPO_4)_x)((OH)_{2-x} \square_x)$	non-stoichiométrique
2.00	TTCP	$Ca_4(PO_4)_2O$	فوسفات tétracalcique

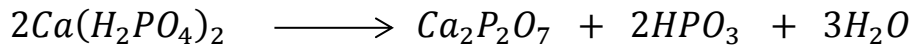
الجدول II-2: مختلف أورتوفوسفات الكالسيوم [12].

سنقدم أولاً بعض الخصائص الفيزيائية و الكيميائية الأكثر أهمية لفوسفات الكالسيوم الغير المُذابة بترتيب تصاعدي لنسبة Ca / P أي: فوسفات أحادي الكالسيوم، فوسفات ثنائي الكالسيوم و فوسفات أوكتوكالسيك. كما سوف نتطرق إلى تعريف شامل للهيدروكسياباتيت و أهم الأطوار الناتجة عن عدم إستقرار بنية الهيدروكسياباتيت مثل : فوسفات ثلاثي الكالسيوم .

1.2.1.II. فوسفات أحادي الكالسيوم :

يوجد فوسفات أحادي الكالسيوم في شكل لا مائي ورطب، وهو مركب غير عضوي من الصيغة الكيميائية $Ca(H_2PO_4)_2$ ، يمتلك فوسفات أحادي الكالسيوم نسبة Ca / P تساوي 0.5، و يوجد عادة على شكل مونوهيدرات $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ حيث يتم تقديم التنوع لا مائي في موشورات ثلاثية الميل التي تثبت بسرعة الرطوبة في الغلاف الجوي لإعطاء مونوهيدرات. فوسفات أحادي الهيدرات و فوسفات اللامائية هي عبارة عن أملاح عديمة اللون وشكلها صلب .

فوسفات أحادي الكالسيوم مونوهيدرات MPCM موجودة في بلورات بيضاء، وقد تم تحديد بنيتها في النظام المعيني القائم (orthorhombic) وهو مستقر في درجة الحرارة المنخفضة، ومن خلال الزيادة تدريجيا في درجة الحرارة، يفقد فوسفات مونوهيدرات مياهه من التبلور بين $100^\circ C$ و $110^\circ C$ ليعطي الملح اللامائي وهذا بدوره يخضع لسلسلة من التبخر عندما تتم الزيادة في التسخين بين $150^\circ C$ و $200^\circ C$ ، فإنه يتحول إلى خليط من بيرو فوسفات وحمض الميتافوسفوريك وفقا للتفاعل التالي [13]:



2.2.1.II. فوسفات ثنائي الكالسيوم :

يسمى أيضاً بفوسفات أحادي الأحماض المترسب، نادراً ما يوجد هذا الفوسفات في الحالة الطبيعية، و يكون على شكل بلورات عديمة اللون أو بيضاء أو صفراء [13] .

يتبلور فوسفات ثنائي الكالسيوم في شكلين مختلفين اللذان يمتلكان نسبة Ca / P تساوي 1:

❖ فوسفات ثنائي الكالسيوم ثنائي هيدرات (DCPD ou Brushite) التي صيغتها الكيميائية من



❖ ملح لا مائي (DCPA أو monetite)، التي صيغتها الكيميائية من الشكل $CaHPO_4$.

II.1.2.2.1. فوسفات ثنائي الكالسيوم ثنائي هيدرات (Brushite):

يمكن الحصول على Brushite في وسط مائي إما عن طريق مُحايِدة حامض الفوسفوريك بالجير [14]، أو بواسطة تحلل مزدوج لملح الكالسيوم وملح الفوسفات [15]. حيث تقدر كثافتها عند درجة حرارة 15 °C حوالي $d=2.317\text{g/cm}^3$.

تم تحديد البنية البلورية لهذا المركب من قبل Jones [16] بواسطة حيود أشعة إكس وكذلك بواسطة الباحث Curry [17] عن طريق استخدام الحيود النيوتروني. يتبلور Brushite في النظام أحادي الميل (monoclinic) (بمجموعة فضائية: Ia). وقد أظهرت كذلك الدراسات التي أجريت من قبل Hall [18] أن بنية Brushite هي مماثلة لتلك التي من الجبس (gypse) $(CaSO_4 \cdot 2H_2O)$ ، حيث أبعاد الخلية البلورية الأولية Brushite هي :

$$a = 5,812 \text{ Å}^\circ, \quad b = 15,180 \text{ Å}^\circ, \quad c = 6,239 \text{ Å}^\circ \text{ et } \beta = 116^\circ 25'.$$

ويمكن اعتبار بنية Brushite ناتجة عن تكديس (تراص) أوراق مُموجة التي تحتوي على سلاسل متوازية ومرتبطة وتكون مشكلة من رباعي الأسطح PO_4^{3-} وأيونات الكالسيوم في حالة تناوب. بلورات Brushite هي عادة تكون صفائح وأحيانا إبر [19]. تبعد الصفائح عن بعضها البعض بمسافة : $b/2$ في وضعها الطبيعي إلى المحور b ويتم إدخال جزيئات الماء فيما بينهما، حيث تتكون الشبكة من 4 جزيئات من $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ ، ولكن مواقع ذرات الهيدروجين ليست معروفة.

II.2.2.1.2. فوسفات ثنائي الكالسيوم اللامائي (monetite):

يمكن الحصول على (monetite) من خلال المُحايِدة [20]، أو عن طريق التحلل المزدوج [21] أو بسبب التحلل الحراري Brushite (التسخين عند 180 °C).

يتبلور monetite في بنية ثلاثية الميل (triclinic) [22] (بمجموعة فضاء: P-1 [23]) حيث أبعاد الخلية الأولية تكون كالتالي [18]:

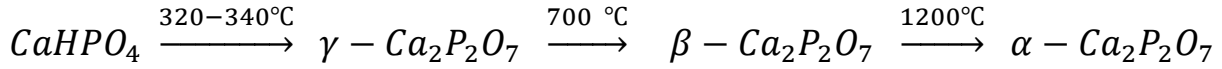
$$a = 6,906 \text{ Å}^\circ; \quad b = 8,577 \text{ Å}^\circ; \quad c = 6,634 \text{ Å}^\circ; \quad \alpha = 93,99^\circ; \quad \beta = 91,50^\circ; \quad \gamma = 127,6^\circ$$

تتكون شبكة monetite كذلك من 4 جزيئات من $CaHPO_4$ وهي شبيهة جدا ببنية Brushite من ناحية توزيع الصفائح و السلاسل المتوازية التي يتم ربطها بهذا التسلسل $Ca-PO_4-Ca$ و تكون أيونات الكالسيوم Ca^{2+} متناسقة مع 7 أو 8 أكسجين و مثل Brushite أيضا لم يتم تحديد موقع ذرات الهيدروجين بشكل جيد بالنسبة monetite.

3.2.1.II. بيروفوسفات الكالسيوم :

تتميز بيروفوسفات الكالسيوم بنسبة P / Ca تساوي 1، وهي تحتوي على ثلاثة أشكال متأصلة (allotropiques) : α ، β ، γ التي تأتي من تكثيف فوسفات ثنائي الكالسيوم، خاصة من monetite ($CaHPO_4$).

الطريقة الرئيسية للتركيب بيروفوسفات الكالسيوم هي تسخين monetite :



يتبلور بيروفوسفات β في النظام التربيعي (quadratic) (بمجموعة الفضاء: $P4_1$) [24]، حيث أبعاد الخلية الأولية هي كما يلي:

$$a = b = 6,684 \text{ \AA}^\circ , \text{ et } c = 24,144 \text{ \AA}^\circ$$

أما بالنسبة إلى بيروفوسفات α يتبلور في النظام أحادي الميل monoclinic (بمجموعة فضائية: $P2_1 / n$) [25]، حيث أبعاد الخلية الأولية هي كما يلي [25]:

$$a = 12,661 \text{ \AA}^\circ ; b = 8,542 \text{ \AA}^\circ ; c = 5,315 \text{ \AA}^\circ ; \beta = 90,3^\circ$$

4.2.1.II. فوسفات أوكتوكالسيك :

يتميز فوسفات أوكتوكالسيك (OCP) بنسبة مولية تقدر ب: $Ca/P = 1.33$ ، يمكن أن يوجد في شكلين بلوريين هما : ثلاثي الميل (triclinic) أو الأباتيت (apatitic)، وأيضاً كذلك في شكل غير متبلور، يتم تحديد الحصول على هذه المراحل من خلال شروط التركيب .

1.4.2.1.II. فوسفات أوكتوكالسيك ثلاثي الميل :

يحتوي فوسفات أوكتوكالسيك ثلاثي الميل (OCP_t) على الصيغة الكيميائية التالية : $Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4 \times 5H_2O$ ، لكن كمية المياه المرتبطة بالهيكل غالباً ما تكون متغيرة [26].

يمكن وجود فوسفات أوكتوكالسيك ثلاثي الميل (OCP_t) في المراحل المتوسطة من ترسيب HAp و من الأباتيت الذي يشبه معادن العظام [26] وكثيراً ما يوجد كذلك في الأسنان وغيرها من الأمراض المتعلقة بالتكلس [26 - 27] ، وهو عموماً في شكل بلورة جيدة جداً ويتميز عن طريق مورفولوجيا معينة باللون الوردي الرملي [19].

يتبلور فوسفات أوكتوكالسيك ثلاثي الميل (OCP_t) في النظام ثلاثي الميل (بمجموعة الفضاء : $P\bar{1}$) حيث أبعاد الخلية الأولية هي كالتالي [28]:

$$a = 19,692 \text{ \AA}, b = 9,523 \text{ \AA}, c = 6,835 \text{ \AA}, \alpha = 90,15^\circ, \beta = 92,54^\circ \text{ et } \gamma = 108,65^\circ.$$

يمكن الحصول على فوسفات أوكتوكالسيك ثلاثي الميل بطريقتين أساسيتين : إما عن طريق التحلل المائي Brushite [29 - 30] ، أو عن طريق التفكك المزدوج [31].

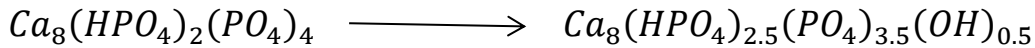
تم إقتراح فوسفات أوكتوكالسيك ثلاثي الميل OCP_t كمؤشر محتمل على الأباتيت، وبحسب Brown [32]، فإنه يوفر نموذجاً لهيكل الواجهة الهيدروكسياباتيت المائي . من جهة أخرى، فإن نمط تبلور الصفائح يشبه طريقة البلورات النانوية في النسيج العظمي. ومع ذلك، لم تؤكد أي أدلة بنيوية قابلة للإنتاج على وجود الـ OCP_t في المراحل المبكرة من التمدن، خاصة في حالة العظام.

أظهر Fowler [33]، أثناء دراسة أطياف الأشعة تحت الحمراء وأطياف رامان عن وجود شكلين من فوسفات أوكتوكالسيك ثلاثي الميل OCP_t : شكل (A) OCP ، يلاحظ عادة في كريات " KBr الجافة"، والشكل آخر (B) OCP ، لوحظ في nujol، هذان الشكلان من OCP_t مع الترتيبات المختلفة لمجموعات الأربعة من HPO_4^{2-} وجزيئات الماء في الطبقة المائية، يوحي بأن درجة الترطيب تلعب دوراً رئيسياً.

II.2.4.2.1. فوسفات أوكتوكالسيك الأباتيتيك :

فوسفات أوكتوكالسيك أباتيتيك (OCP_a) هو مركب apatitic يحتوي أقل نسبة Ca / P ، يتم تشكيله عن طريق التجفيف في فرن عند $80^\circ C$ من جل (OCP (gel) غير المتبلور (OCP_{am}))، أثناء التجفيف يتبلور OCP_{am} ويخضع للتحلل المائي الجزئي لنصف من المجموعة PO_4^{2-} .

حيث يحدث التفاعل أثناء التجفيف على النحو التالي [34]:



OCP غير متبلور

OCP الأباتيتيك

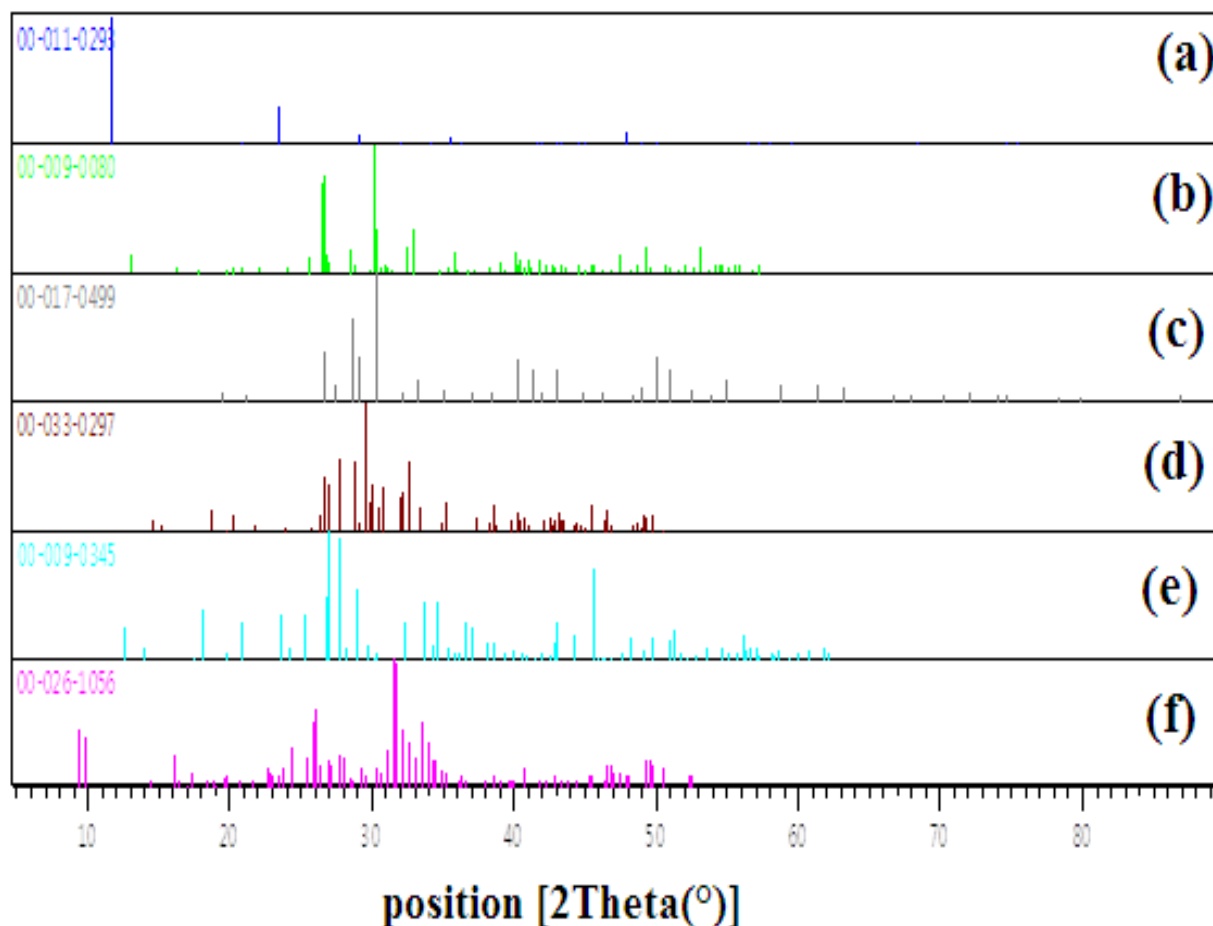
يستخدم فوسفات أوكتوكالسيك أباتيتيك OCP_a كدعامة للأدوية المزروعة وذلك بسبب قدرتها المذهلة على الضغط، بالإضافة إلى ذلك كونه أباتيت غير ملائم، فهو قابل للذوبان نسبياً ويتحلل بسرعة.

3.4.2.1.II. فوسفات أوكتوكالسيك غير متبلور :

أثبت Zahidi [35] عن وجود فوسفات أوكتوكالسيك غير متبلور (OCP_{am})، و يتم الحصول عليه في الماء / الإيثانول المتوسط بنسبة 50-50 % من حيث الحجم. تتمثل طريقة التركيب لهذا المركب من تحلل مزدوج لإثنين من المحاليل التي تكون فيها متساوية المولية، عند $37^{\circ}C$ و pH درجة الحموضة قاعدية، تحتوي على التوالي على ملح الكالسيوم وأيونات أورتوفوسفات، يمكن الحصول على هذا المركب فقط في الماء و الإيثانول.

عموما، فإن الإيثانول يؤدي إلى انخفاض في ثابت العزل الكهربائي، ويعزز الأنواع البروتونية مثل : أيونات HPO_4^{2-} ، بينما يقوم بتثبيت فوسفات الكالسيوم غير المتبلور [35 - 36].

يوضح الشكل II -2 مخطط الأشعة السينية DRX لمختلف فوسفات الكالسيوم التي درست سابقا .



الشكل II -2: أنماط حيود الأشعة السينية لمختلف أورتوفوسفات الكالسيوم (a): فوسفات ديكالسيوم ثنائي

الهيدرات ، (b) : فوسفات ديكالسيوم اللامائي، (c): بيروفوسفات الكالسيوم γ ، (d) : بيروفوسفات الكالسيوم β

، (e) : بيروفوسفات الكالسيوم α ، (f) : فوسفات أوكتوكالسيك ثلاثي الميل).

3.1.II. الهيدروكسيباتيت :

1.3.1.II . مقدمة :

تعتبر عائلة فوسفات الكالسيوم مهمة جدا بسبب العدد الكبير من المركبات التي تحتوي عليها و تأثيرها في الطبيعة و البيئة المعيشية. الهيدروكسيباتيت هو الشكل الأكثر إستقرارا و غير القابل للذوبان في جميع فوسفات الكالسيوم، و هو الذي يبقى في الطبيعة سواء في الفوسفات أو الرسوبيات البيولوجية، و أعتبر من أهم المواد البديلة للعظام الذي أستعملت خاصة في مجال طب العظام و الأسنان وذلك بسبب تشابهها الكيميائي و البيولوجي مع الطور المعدني للعظم البشري [37 - 39]، وأثبتت الدراسات التي قام بها scheele في سنة 1971م بإستخدام إنعراج الأشعة السينية أن التركيبة الرئيسية للبنية المعدنية للعظم و الأسنان هي الهيدروكسيباتيت [40]، يتم تشكيل معظم الهيدروكسيباتيت من خلال زيادة في درجة حرارة عالية (على سبيل المثال التلبد)، الذي يعطي بنية متبلورة بشكل جيد، يتميز الهيدروكسيباتيت بخاصية مميزة تتمثل بنشاطه الحيوي، وقدرته بعد الزرع على تشكيل رابطة كيميائية مع الأنسجة الصلبة المحيطة [41 - 42].

1.3.1.II . بنية الهيدروكسيباتيت :

ينتمي الهيدروكسيباتيت إلى مجموعة الأباتيت المعدنية وصيغته الكيميائية هي $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ، و هو فوسفات الكالسيوم ونسبة Ca / P الخاصة به هي 1.67 [43 - 44]. يتبلور في بنية بلورية سداسية hexagonal مع مجموعة فضاء من التماثل $P6_3/m$. في حالة ستوكيومترية مادة HAp (بدون بدائل أو فجوات) تتمثل أبعاد خليتها الأولية كمايلي [45 - 46] :

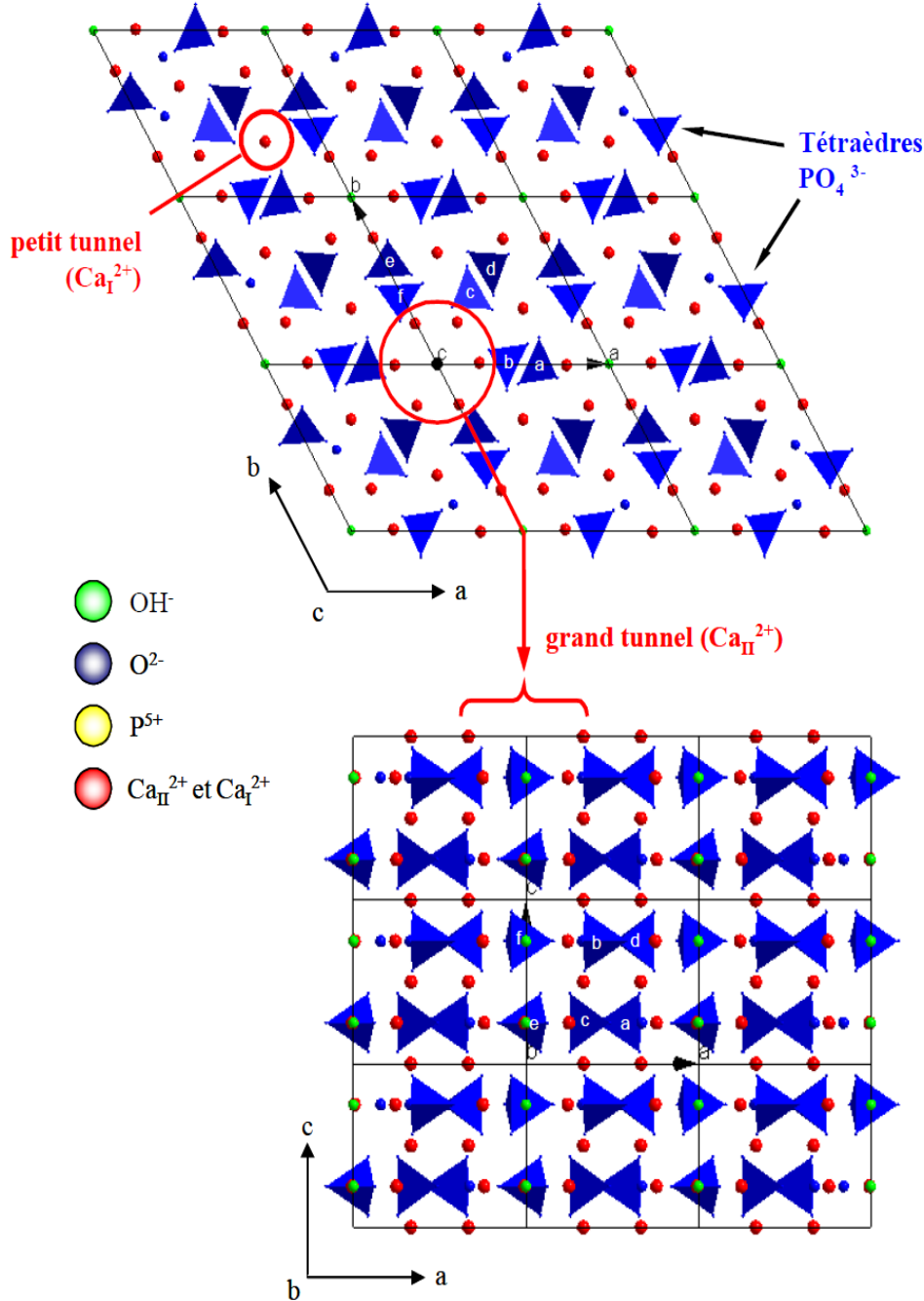
$$a=b= 9,418 \text{ \AA}, \quad c= 6,881 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad \beta = 120^\circ$$

حيث يقدر حجم الشبكة حوالي $V= 528,80 \text{ \AA}^3$ [45] و الكتلة الحجمية النظرية هي 3.156 g/cm^3

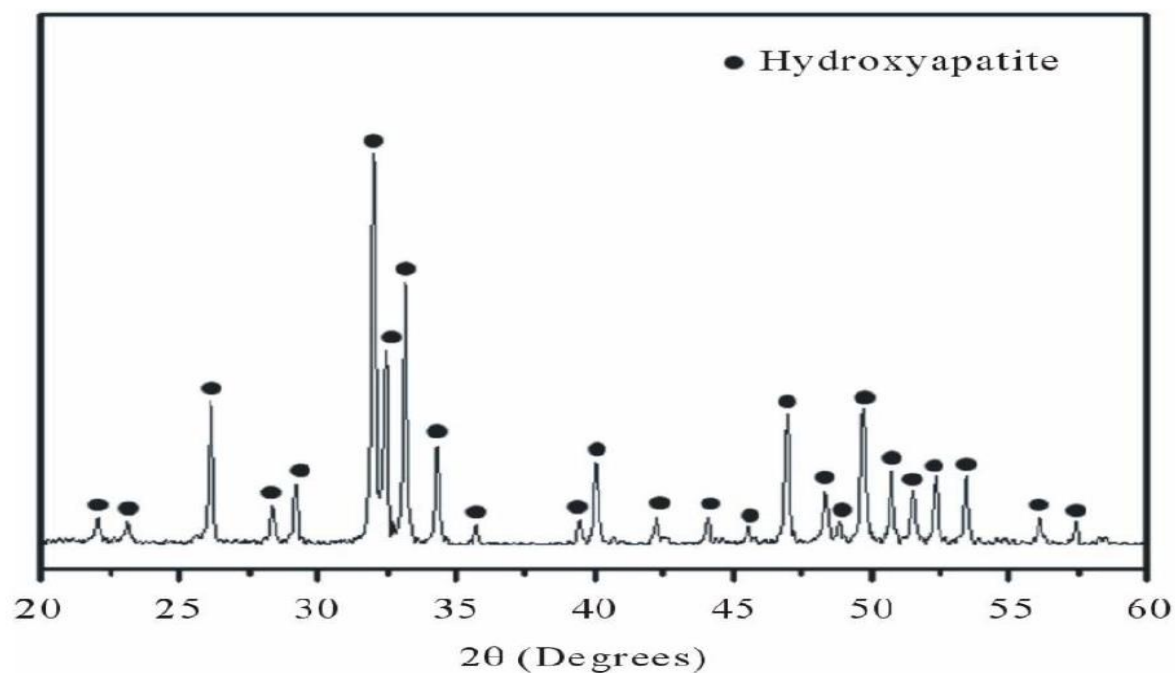
ويظهر الشكل II-3 البنية البلورية للهيدروكسيباتيت، حيث يتكون HAp من تكديس أيونات رباعيات الفوسفات التي تشكل نوعين من الأنفاق (tunnels) الموازية للمحور c:

- **النفق الأول :** لديهم قطر صغير بحيث يبلغ قطر النفق حوالي $2,5 \text{ \AA}$ ، ويكون مُحْتَلًا من طرف الكاتيونات $Me (Me_I)$ في حالة HAp، هو Ca_I ، يوجد في الشبكة أربعة كاتيونات وهي تمثل التماثل C_h وتوضع على المحاور الثلاثية وتحيط بها تسعة ذرات أكسجين من رباعي PO_4 [45، 47 - 48].
- **النفق الثاني :** يكون لديهم قطر أكبر، بين 3 و $4,5 \text{ \AA}$ ، ويكون مُحْتَلًا بأيونات الهيدروكسيد، أنها تحتوي على ما تبقى من الكاتيونات Ca^{2+} الكاتيونات ويرمز له Ca_{II} أي تحتوي كل شبكة على ستة الكاتيونات، وتقع هذه في محيط الأنفاق ولها تناظر من نوع Cs، إنها تشكل مثلثات متساوية الأضلاع. عند الأضلاع $z = 1/4$ و $3/4$ يقابلها 60° حول المحور الحلزوني. وهي متناسقة مع 7 ذرات أكسجين أي

فهي محاطة بستة ذرات أكسجين من رباعي الأسطح PO_4 وآخر من مجموعة الهيدروكسيد OH^- ، الأيونات الموجودة في الأنفاق لديها القليل من الاتصال ببقية الشبكة والتي تشكل المبنى المستقر ، والتي تعطي الأباتيت خصائص التبادل الأيوني و المقبولة من الجزيئات الصغيرة (H_2O ، O_2 ، ...). [47] - [49]. ويظهر الشكل II-4 نمط الإنعراج للأشعة السينية للهيدروكسيباتيت .

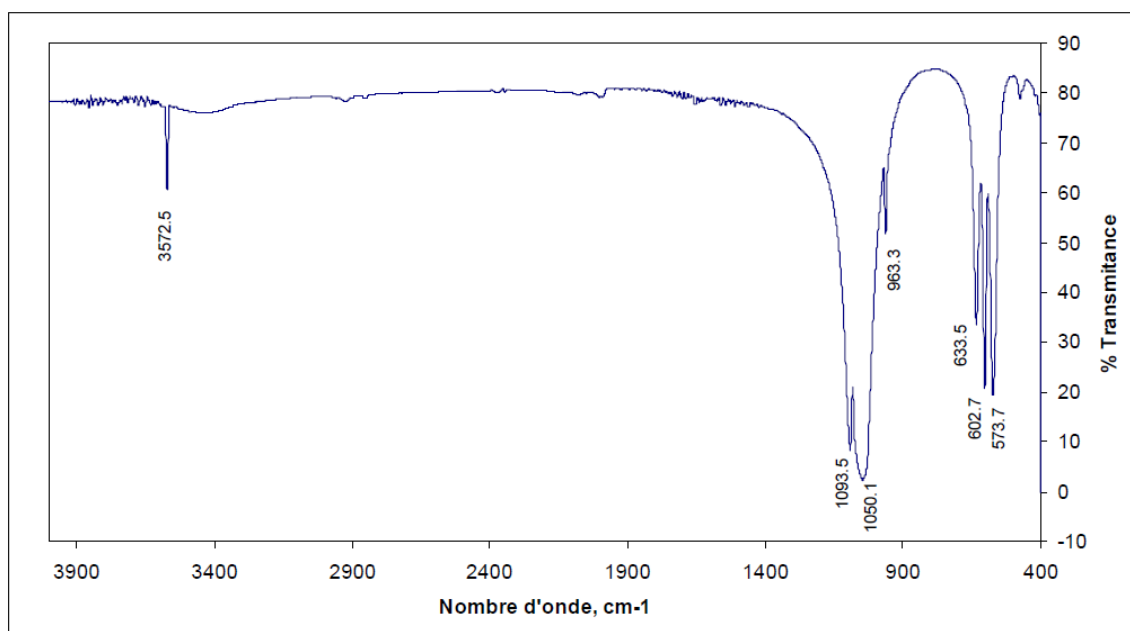


الشكل II-3: إسقاطات هيكل هيدروكسيباتيت على المستويات الإنعراج (001) و (010) [47].



الشكل II-4 : نمط حيود الأشعة السينية للهيدروكسيباتيت [10].

يظهر طيف الأشعة تحت الحمراء للهيدروكسيباتيت في الشكل II-5 و يتم عرض مواضع وشدة القمم les bandes في الجدول II-3 .



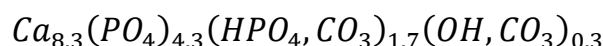
الشكل II-5 : طيف الأشعة تحت الحمراء للهيدروكسيباتيت [50].

عدد الموجات (cm^{-1})	الشدة	الإستناد
3572	متوسطة	OH^- (ν_s)
1093	قوية	PO_4^{3-} (ν_3)
1050	قوية جدا	PO_4^{3-} (ν_3)
963	قوية	PO_4^{3-} (ν_1)
630	متوسطة	OH^-
602	قوية	PO_4^{3-} (ν_4)
573	قوية	PO_4^{3-} (ν_4)
474	متوسطة	PO_4^{3-} (ν_2)

الجدول 3-II : مواقع وشدة القمم للهيدروكسيباتايت [50].

3.3.1.II. خصائص الهيدروكسيباتايت :

إن الصيغة الكيميائية للعظم تحتوي على أيونات ثنائية التكافؤ مثل : CO_3^{2-} و HPO_4^{2-} أما بالنسبة للهيدروكسيباتايت فهي تحتوي على أيون ثلاثي التكافؤ PO_4^{3-} مما يؤدي إلى الاختلاف نوعا ما بين هاتين الصيغتين وتكتب على الشكل التالي :



مما ينتج عنه تغيير في النسبة المولية Ca / P حيث تتراوح ما بين 1.50 و 1.70 وذلك حسب الموقع وعمر العظم [42 ، 51].

لكن يعتبر الهيدروكسيباتايت من أقرب الصيغ الكيميائية لصيغة العظم، مما يجعله من أفضل المواد المستعملة في عملية تعويض وتصليح العظام التالفة وذلك لما يتميز به من خصائص نذكر منها مايلي [52]:

- ❖ **منسجم حيويًا :** ليست له أعراض جانبية في الوسط الحي حيث أننا لا نلاحظ أي تسمم أو التهاب في الوسط الموضوع فيه .
- ❖ **نشط حيويًا :** سريع التفاعل مع الوسط الحي أي أنه يبدأ في خلق روابط مع الوسط المحيط .
- ❖ **نسبة Ca/ P= 1.67** وهي قريبة من تلك الخاصة بالعظم .
- ❖ **مميزاته :** معرفة بمورفولوجيته وحجم حبيباته ونقاوته وبنيته .
- ❖ **الصيغة الكيميائية :** وتكون قريبة من الصيغة الكيميائية للعظم بحيث تجعله يندمج بسرعة و بسهولة في مكان العلاج .

ومن وجهة أخرى قد نجد للهيدروكسيباتيت نقائص في هذا المجال نذكر أهمها [53]:

❖ ضعف الخصائص الميكانيكية كمقاومة الإنكسار K_{IC} التي نجدها في حدود $1\text{MPa.m}^{1/2}$ وهي ضعيفة مقارنة بالعظم $2-12\text{MPa.m}^{1/2}$ و **الجدول II-4** يبين الفرق في الخصائص الميكانيكية بين كل من الأسنان وقشرة العظم وكذا هيدروكسيباتيت [54 - 58]. كما يقدم **الجدول II-5** بعض الخصائص الحرارية و الميكانيكية للهيدروكسيباتيت.

المادة	الأسنان البشرية	قشرة العظم	هيدروكسيباتيت
معامل الشد σ_f (MPa)	550-250	230-100	900-300
معامل يونغ E (MPa)	90-10	30-7	120-80
قيمة الصلادة H_v vickers	340	-	530-450
معامل بواسون ν	-	-	0.28
مقاومة الإنكسار K_{IC} ($\text{MPa.m}^{1/2}$)	-	12-2	-

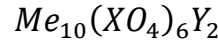
الجدول II-4: الخصائص الميكانيكية للأسنان البشرية وقشرة العظم و هيدروكسيباتيت [54 - 58].

الخاصية	درجة الحرارة (K)	القيمة
الناقلية الحرارية	283	0.72
$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	1352	2.16
الحرارة النوعية	1300-293	766
$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$		0.15
$\text{cal g}^{-1} \text{K}^{-1}$		
الحرارة الكامنة للتبخر kJ kg^{-1}	-	15.4
نقطة الانصهار (K)	-	1923
درجة حرارة القطرة (K)	-	1923
الكثافة الحجمية النظرية g cm^{-3}	-	3.15
التوسعية الحرارية	293	13.3
$\times 10^{-6} \text{K}$	1093	13.3
معامل يونغ (Gpa)	-	90
الصلادة knoop	-	3450
معامل بواسون	-	0.3
حد المرونة	-	50
الإجهاد المتبقي	-	30-20

الجدول II-5: الخصائص الحرارية الفيزيائية والميكانيكية HAP [46، 50].

II.4.3.1. البدائل في الهيدروكسياباتيت :

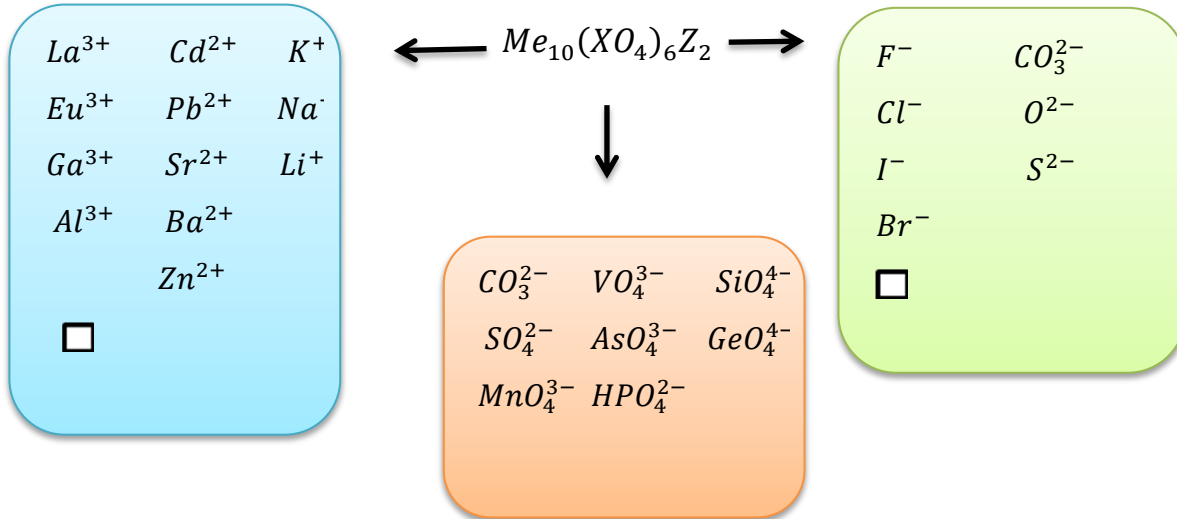
ينتمي الهيدروكسياباتيت إلى عائلة بلورات الأباتيت التي تحتوي على الصيغة الكيميائية العامة :



حيث Me يُمثل كاتيونات ثنائية التكافؤ (Ca^{2+} ، Sr^{2+} إلخ) و XO_4 مجموعة أنيونات ثلاثية التكافؤ (PO_4^{3-} ، AsO_4^{3-} إلخ) و Y أيون أحادي التكافؤ (OH^- ، F^- إلخ) [59].

يتمتع HAp بخصائص هيكلية جذابة تمنحه من حيث القدرة الكبيرة على التكيف على إستبدال كل من موقع الكالسيوم وكذلك موقع الفوسفور أو الهيدروكسيل [60].

في بنية الهيدروكسياباتيت، يمكن إستبدال أيونات الكالسيوم Ca^{2+} بالكاتيونات الأخرى مثل: ثنائية التكافؤ Cd^{2+} وغيرها و أحادية التكافؤ K^+ وغيرها وأيضا ثلاثية التكافؤ La^{3+} وغيرها أو الفجوات (□) ، ويمكن أيضا إستبدال المجموعة الأنيونية PO_4^{3-} بالمجموعات الأنيونية الأخرى مثل : ثنائية التكافؤ CO_3^{2-} أو ثلاثية التكافؤ VO_4^{3-} أو رباعية التكافؤ SiO_4^{4-} ، وأخيرًا يمكن إستبدال أنيونات الهيدروكسيل OH^- بالأنيونات أو المجموعات الأيونية الأحادية التكافؤ F^- ، ثنائية التكافؤ O^{2-} أو أيضا بالفجوات (□) حيث يوضح الشكل II - 6 رسم تخطيطي لمجموعة الكاتيونات و الأنيونات التي يمكن أن تستبدل بها مجموعة الهيدروكسياباتيت .



الشكل II - 6: البدائل المختلفة في مصفوفة الأباتيت.

الهيدروكسيباتيت لديها إذن هيكل مستقر للغاية على الرغم من الاختلافات في ستوكيومترية المادة، تلعب طبيعة أيونات الإستبدال (الشعاع الأيوني ، الشحنة ...) دورًا هامًا في أبعاد الخلية الأولية للشبكة ، وموضع الأيونات، والتوزيع بين مواقع الكالسيوم من النوع الأول والثاني، والتشوه الزاوي وأطوال الروابط .

علاوة على ذلك ، هذه الاختلافات الستوكيومترية تُعدل الخصائص الفيزيائية الكيميائية (التغير في نسبة Ca / P ، إنخفاض في التبلور) والديناميكا الحرارية (إنخفاض في الإستقرار الحراري وزيادة في الإنحلالية) [61].

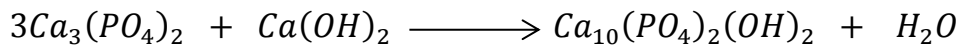
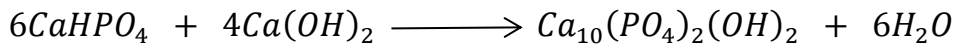
II.5.3.1. طرق تركيب الهيدروكسيباتيت :

توجد طرق تركيبية رئيسية تستخدم لتحضير الهيدروكسيباتيت مثل: تفاعل صلب - صلب ، ترسيب مائي وطريقة سول جل.

II.5.3.1.1. التركيب بواسطة تفاعل صلب - صلب (Synthesis by solid-state):

يتمثل التركيب عن طريق تفاعل صلب - صلب في جلب خليط من المواد الصلبة، تكون في درجة حرارة عالية على شكل أملاح أو أكاسيد صلبة مع نسبة محددة Me / X [62]، ويستند هذا المبدأ على التآكل ، وعموماً يكون بين $900^{\circ}C$ و $1100^{\circ}C$ ، للمتفاعلات الصلبة بكميات ستوكيومترية . نسبياً، هذا التركيب البسيط يسمح بإنتاج كميات كبيرة من المواد التي لها بنية وخصائص مرغوبة.

يمكن أن تكون المواد الصلبة المستخدمة عبارة عن خليط من كربونات الكالسيوم و هيدروكسيد الكالسيوم $Ca(OH)_2$ مع $Ca_3(PO_4)_2$ أو $CaHPO_4$ للحصول على HAp نقي وفق المعادلات التالية [63]:



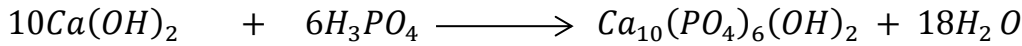
هذه الطريقة ليست بالضرورة مثالية لأنها تتطلب الكثير من الطاقة (درجة حرارة عالية جداً)، ولكنها تسمح من ناحية أخرى للحصول على مركبات ثنائية الطور بسهولة من نوع TCP / HAp أو HAp / CaO مما يجعل من الممكن الحصول على نسبة $Ca / P > 1.67$ [60] .

II.5.3.1.2. التركيب بواسطة الترسيب المائي (Synthesis by aqueous precipitation):

تعتبر هذه العملية التركيبية الأكثر استخداماً في تصنيع مسحوق هيدروكسيباتيت [48]. يتم تنفيذ التركيبات في المرحلة المائية وفقاً لطريقتين مختلفتين: طريقة التحلل المزدوج وطريقة المحايدة (neutralization) . هذه العمليات تستخدم حالياً للإنتاج الأباتيت الصناعي .

❖ **طريقة التحلل المزدوج:** يتكون في إضافة بطريقة يتم التحكم فيها بحلّ الملح الكاتيوني Me في محلول ملح أنيوني XO_4 ، ثم يتم غسل المترسب وتجفيفه. هذه التقنية أيضاً تجعل من الممكن الحصول على الأباتيت المختلطة (التي تحتوي على كاتيونين مختلفين) مع التحكم في نسبة Me_1 / Me_2 . يتم إدخال الكاتيونات في نفس الوقت إلى التفاعل مع معرفة نسبة Me_1 / Me_2 التي تكون مطلوبة، مما يسمح من الممكن تجنب الفصل خلال الترسيب. العيوب الرئيسية لهذه الطريقة تأتي من تنفيذها والتي تتطلب الكثير من المواد ولكن سرعة التركيب التي هي بطيئة نوعاً ما [64].

❖ **طريقة المحايدة :** تتمثل في تحييد محلول ماء الجير $Ca(OH)_2$ بإضافة محلول من حامض الفسفوريك H_3PO_4 وفقاً للتفاعل التالي:



يعتمد الترسيب على انحلال $Ca(OH)_2$ وذلك لنشر Ca^{2+} و OH^- ، بالإضافة إلى التحلل المائي لـ H_3PO_4 مما يجعل التحكم في مجمع التفاعل من أجل الحصول على الخصائص المرغوبة للمسحوق. ومع ذلك ، فإن هذه الطريقة لا تزال مثيرة للاهتمام للتطبيق الصناعي، فإنه يسمح للحصول على كميات كبيرة من هيدروكسيباتيت نقية مع القليل من المواد. بشكل عام، تؤدي معظم التوليفات الرطبة إلى تكوين HAp ستوكيومترى (نسبة Ca / P $\neq 10/6$) [65].

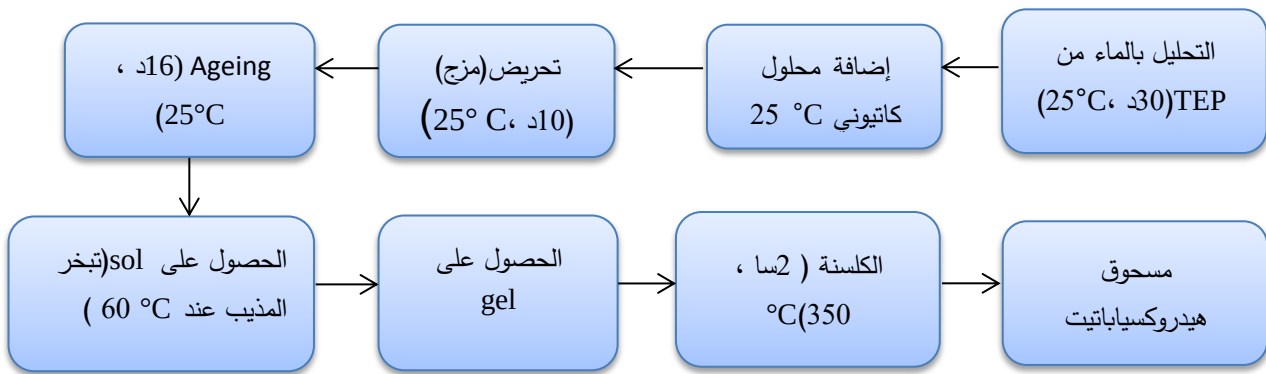
3.5.3.1.II التركيب بواسطة سول - جل (sol-gel):

وهي من التقنيات المكتشفة قديماً لكن العمل بها بدأ في ستينات القرن الماضي مع تزايد استخدام هذه التقنية لما فيها من ميزات لا تتواجد في الطرق التقليدية الأخرى . وقد استقطب هذا التركيب من السيراميك HAp مؤخراً الكثير من الإهتمام [66] .

تبدأ هذه الطريقة بإذابة مساحيق حبيبات المواد الأولية سابقة التحضير و التي يطلق عليها السوالف، وهي غالباً ما تكون من الأكاسيد الكحولية (ألكوكسيدات) التي تمتلك الصيغة العامة التالية $M(RO)_x$ ، ونتيجة للتفاعلات المصاحبة لإذابة السوالف في المحلول يتكون ما يعرف بالصول أو المحلول الغروي وهو أشبه بمائع تعلق به رواسب الحبيبات النانوية فائقة النعومة . نستطيع استخدام الصول الناتج عن عملية الإذابة هذه لتشبييع و غمس أسطح المواد و المنتجات الفلزية و غير الفلزية حيث تترسب جزيئاته على أسطحها في صورة طبقات يمكن التحكم في سمكها وفقاً للعرض و الاستخدام الذي من أجله غطيت الأسطح بها ، كما يستخدم الصول في تغطية أسطح المعدات لحمايتها من التآكل و يهيأ الصول بعد إزالة الماء منه لتكوين الهلام (الجال) الذي يجف تجفيفاً سريعاً للحصول على مواد هلامية وهي عبارة عن جسيمات نانوية رخوة و غير متماسكة تتمتع بلزوجة عالية ، وقد عرفت طريقة الصول - الجال تطوراً كبيراً خلال السنوات الأخيرة وتعد من أفضل الطرق وأكثرها إستعمالاً و ذلك لأسباب التالية [67]:

- ❖ قدرتها على إنتاج كميات ضخمة من الحبيبات النانوية متجانسة التركيب و البنية و تتمتع بنقاوة عالية .
- ❖ تعد هذه الطريقة الأكثر تكلفة في عملية التحضير .
- ❖ تنتج من خلالها مواد نانوية لمعظم السبائك و المواد السيراميكية عند درجات حرارة منخفضة .
- ❖ تتميز هذه الطريقة بالميزة المزدوجة لاستخدام درجات حرارة قريبة جداً من المحيط وبالتالي تكون فعالة في إستهلاك الطاقة وتسمح بمزيج من سلائف الكالسيوم والفوسفور على المستوى الجزيئي مما يؤدي إلى زيادة التجانس في HAp .

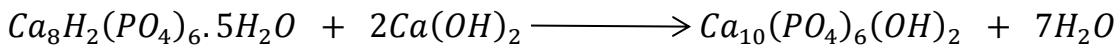
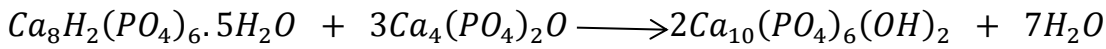
حيث يمثل الشكل 7-II رسم تخطيطي للخطوات الرئيسية للتركيب بطريقة sol-gel



الشكل 7-II: رسم تخطيطي للخطوات الرئيسية للتركيب بطريقة sol-gel [68].

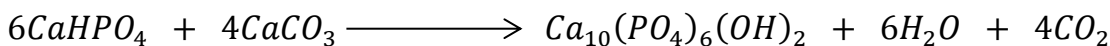
4.5.3.1.II. التركيب بواسطة التحليل بالماء (voie Hydrolyse):

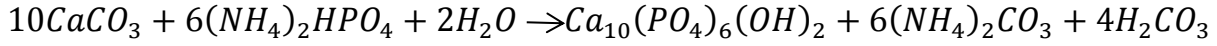
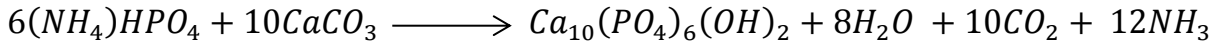
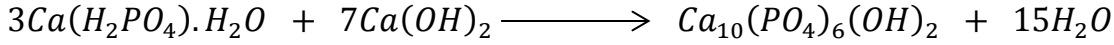
تساعد هذه الطريقة على تشكيل هيدروكسيباتيت إنطلاقاً من التحليل المائي لمختلف أملاح أحماض فوسفات الكالسيوم أو كربونات الكالسيوم في محيط خاص [69] مثال: $(Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot H_2O)$ ، $(CaHPO_4 \cdot 2H_2O)$ ، مؤخرًا تم إستعمال ثماني فوسفات الكالسيوم مع رباعي فوسفات كالسيوم أو هيدروكسيد الكالسيوم وفق التفاعلين التاليين [70]:



5.5.3.1.II. طريقة المياه الحارة :

تنتج هذه الطريقة لنا أحجام للهيدروكسيباتيت من رتبة النانومتر وهذا من تفاعل مختلف للمحاليل الكالسيوم و الفوسفور في درجات حرارة معتدلة [69] وكمثال على ذلك نذكر التفاعلات التالية [71 - 72]:





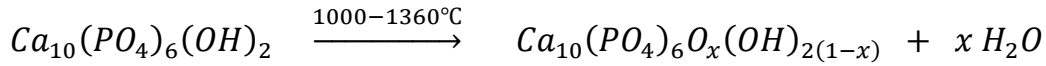
6.5.3.1.II. طريقة ميكانيكية – كيميائية : نستنتج من التسمية أن هذه الطريقة تعتمد عموماً على الطرق الميكانيكية كالخلط (نخص بالذكر هنا الخلط بالكريات و الخلط الأرضي) و بعدها التفاعل الكيميائي [69] نذكر على سبيل المثال:

❖ خلط $CaCO_3$ و $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ بالطرق المذكورة أعلاه ، ثم يتم تلييد الخليط في درجة حرارة $(1350^\circ C - 100^\circ C)$ [73] .

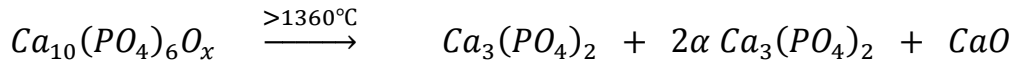
❖ خلط $Ca(OH)_2 - P_2O_5$ و $Ca - Ca(OH)_2 - P_2O_5$ بنفس الطريقة لكن في وسط جاف [74].

6.3.1.II. السلوك عند درجة حرارة عالية :

يتميز HAp المتبلور بشكل جيد ببنية مستقرة إلى حد ما، ولا يحدث تحلله الحراري إلا عند درجات الحرارة المرتفعة ($1300^\circ C$) وفي غياب بخار الماء، من $1000^\circ C$ إلى $1360^\circ C$. يفقد HAp بشكل تدريجي مجموعات OH التي تفضل ظهور أوكسياباتيت OAP [75]:



وتكون هذه التفاعلات عكوسة ويمكن إستخدام إعادة إمهاء OAP تحت الضغط الجوي لبخار الماء عند $900^\circ C$ لتحديد محتوى OAP . أقل من $1360^\circ C$ يتحلل OAP إلى فوسفات رباعي الكالسيوم (TTCP) و $(\alpha-TCP)$. ومنه يمكن الإستنتاج أن HAp لا يجف تماماً قبل التحلل:



هذا التفاعل يمكن عكسه أيضاً، حيث يؤدي خليط TTCP و $\alpha-TCP$ من خلال التبريد تدريجي إلى ظهور OAP عند حوالي $1360^\circ C$.

II.7.3.1. مجالات تطبيقات هيدروكسيباتيت :

II.1.7.3.1. التطبيقات البيولوجية والطبية :

يتميز الهيدروكسيباتيت بأداء ممتاز بسبب تشابهه مع المكون المعدني للعظم، لأن لديه القدرة على الالتصاق بالعظم الحي عندما يتم زراعته وذلك بسبب سلوكه النشط بيولوجيًا. ومن أهم التطبيقات الطبية التي أستخدم فيها الهيدروكسيباتيت نجد:

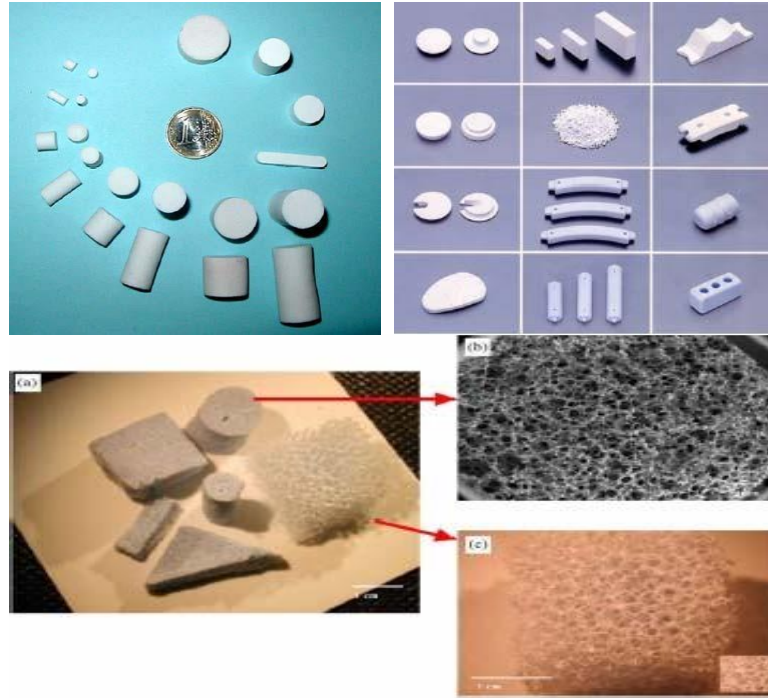
❖ **العظم الاصطناعي :** قد نجده كثيف أو مسامي ويجب أن تتوفر فيه الخاصيتان الأساسيتان : معرفة متطلبات المادة المغروسة في الوسط الحيوي و يجب إمتلاكه لمسامات مترابطة فيما بينها وذلك لتسهيل نمو الخلايا الحية بداخلها [76].

❖ **المفصل الاصطناعي :** يستخدم الهيدروكسيباتيت لتغليف المفاصل الاصطناعية كما هو موضح في الشكل II-8 بهدف تسهيل عملية الالتصاق مع العظم ومن تآكل المعدن المستعمل في الوسط الحي، و كذلك تجنب تأثير الوسط الحي بما قد يسببه هذا من عوارض الجانبية [77].



الشكل II-8: مفصل ورك اصطناعي بمختلف أجزائها [77].

❖ **قطع مخصصة للغرس في الوسط الحيوي :** تخصص هذه القطع الموجودة في الشكل II-9 عادة لتسهيل عملية الزرع لإصلاح العظم التالف في منطقة صغيرة نسبياً، وخاصة في العمليات الجراحية التي تتطلب سرعة التدخل [78].



الشكل 9-II: مختلف أنواع أشكال الهيدروكسيباتيت باختلاف كثافتها [78].

- ❖ محفزات لتكوين العظام : تكون عادة مسامية على شكل حبيبات لتسهيل نمو العظم داخل هذا الحشو.
- ❖ مجاري دموية إصطناعية : عادة ما تكون المجاري الدموية في العظم على شكل طبقات قشرية عظمية و تكون كثيفة لتضمن عدم ضياع الدم من المجرى [79].
- ❖ جذور أسنان: حسب ما نلاحظ في الشكل 10-II. كيفية إتصال جذر السن بالوسط الحي، يتم تغليف المادة المغروسة على مستوى البرغي المثبت بطبقة من مواد مختلفة كالهيدروكسيباتيت بهدف الحفاظ على شكلها ومنع تدهورها [80].



الشكل 10-II: كيفية زرع جذر سن داخلي و سطحي [80].

8.3.1.II. فوسفات ثلاثي الكالسيوم :

يتم التعبير عن فوسفات ثلاثي الكالسيوم (TCP) بشكل أساسي بالصيغة الكيميائية التالية: $Ca_3(PO_4)_2$ مع نسبة Ca / P تساوي 1.5 [81] هذه العائلة تشمل :

- ❖ فوسفات ثلاثي الكالسيوم غير متبلور $(Ca_9(PO_4)_6, nH_2O)$.
- ❖ فوسفات ثلاثي الكالسيوم الأباتيتيك $(Ca_9(PO_4)_5(HPO_4)(OH))$.
- ❖ فوسفات ثلاثي الكالسيوم من نوع α أو β $(Ca_3(PO_4)_2)$.

1.8.3.1.II. فوسفات ثلاثي الكالسيوم غير متبلور :

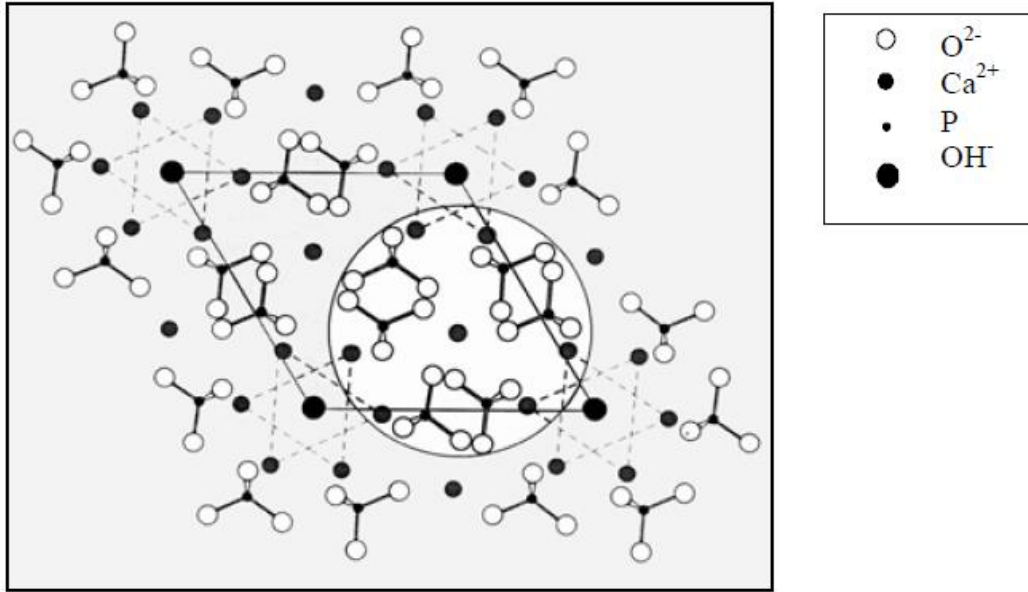
يرمز لفوسفات ثلاثي الكالسيوم (TCP_{am}) أو ACP مع الصيغة الكيميائية $Ca_9(PO_4)_6, nH_2O$ ، هي المرحلة الإنتقالية في ترسيب النقص الأباتيت deficient apatites [82]. وقد تم تحديد عدة أنواع من فوسفات الكالسيوم غير المتبلور، ويعتمد تركيبها وهيكلها، عموماً على طريقة التحضير. في جميع الحالات هم عبارة عن تشكل مراحل غير مستقرة والتي تتحول في وسط مائي إلى الأباتيت المحاكاة الحيوي apatites biomimetic مع إنخفاض بلوري ، و يمكن الحصول على TCP_{am} بطرق مختلفة:

❖ في الوسط المائي ، بالتحلل المائي Brushite ، أو بواسطة التحلل المزدوج .

❖ في وسط هيدروكحولية hydroalcoholic عن طريق التحلل المزدوج.

وفي عام 1974 اقترح Posner بنية المقابلة PCA الشكل II-11 و ذلك من خلال الدراسات التي قام بها عن طريق إستخدامه وظائف التوزيع الشعاعي. حيث برز في نمودجه وجود المجموعات $Ca_9(PO_4)_6, nH_2O$ بقطر حوالي $9.5 \text{ \AA}$ [83].

يتكون قلب هذا الهيكل من ثلاثة أيونات Ca^{2+} تقع على محور ثلاثي a trigonal axis هذه الأيونات محاطة بطبقة أولية تتكون من ستة أيونات PO_4^{3-} ، وطبقة ثانية تتكون من ستة أيونات Ca^{2+} . في الحل يبدو أن هذه التجمعات تنظم بطريقة مستقرة، وقد تأكدت هذه الملاحظة التجريبية من خلال حسابات الكيمياء النظرية [84].



الشكل II - 11: يمثل إسقاط على المستوى الأساسي (001) لشبكة هيدروكسيباتيت، وفي الدائرة البنية العنصرية $Ca_9(PO_4)_6$ المرتبط بتجمعات فوسفاتية غير متبلورة. يتكون مركز الكتلة من ثلاثة أيونات Ca^{2+} على محور ثلاثي [83].

II.8.3.1.2. فوسفات ثلاثي الكالسيوم الأباتيتيك :

يتبلور فوسفات ثلاثي الكالسيوم الأباتيتيك من ACP عند درجات حرارة منخفضة، ومع ذلك فإنه يحتوي على تركيبة كيميائية مختلفة لأن التبلور متعلق بالتحلل المائي لمجموعة PO_4^{3-} [85]. ثم يتم تشكيل المركب من الصيغة $Ca_9(HPO_4)(PO_4)(OH)$ يمكن الحصول عليها بنفس الطرق المستخدمة في ACP [86] ، ولكن يتم تجفيف الهلام في فرن عند $80^\circ C$ ، بدلاً من تجميد المجفف ، والذي يسمح للتحلل المائي الداخلي والتبلور.

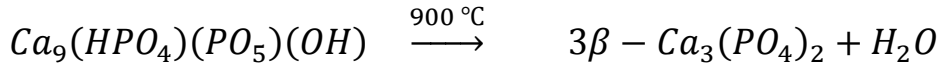
يتميز TCPa بواسطة طيف الأشعة تحت الحمراء الذي يتعلق بنقص الأباتيت [50] ، وفي الواقع فإن قمم الاهتزاز للمجموعات PO_4^{3-} موجودة في بيئة apatitic ، ووجود عصابات إضافية مقارنة بـ HAp ، تلاحظ في $875cm^{-1}$ وهي من خصائص مجموعات HPO_4^{2-} موجودة في الأباتيت الناقص deficient apatites نمط DRX الخاص بها هو سمة الأباتيت وتكون سمة التبلور [50].

II.8.3.1.3. فوسفات ثلاثي الكالسيوم α و β :

$\alpha - TCP$ و $\beta - TCP$ هما فوسفات ثلاثي الكالسيوم لا مائي، في الواقع يتم الحصول عليها عن طريق كل سنة TCPa إن α و β هما شكلين بلوريين مختلفين حيث يعتمد الإستقرار على درجة حرارة التسخين [27].

1.3.8. 3.1.II. فوسفات ثلاثي الكالسيوم β :

يستعمل $\beta - TCP$ لإصلاح النسيج العظمي بسبب تركيبته الشبيهة بالعظام المعدنية و كذلك بالتوصيل العظمي . يمكن الحصول عليه عن طريق التحلل الحراري عند $800^{\circ}C$ للهيدروكسيباتيت ناقص الكالسيوم (CDHA)، وهو خليط الحالة الصلبة من أورتوفوسفات الكالسيوم الحمضي مثل: monetite Brushite و الأكسيد القاعدي CaO أو أيضا من فوسفات ثلاثي الكالسيوم الأباتيتي (TCPa) المعالج عند $900^{\circ}C$ [87]:

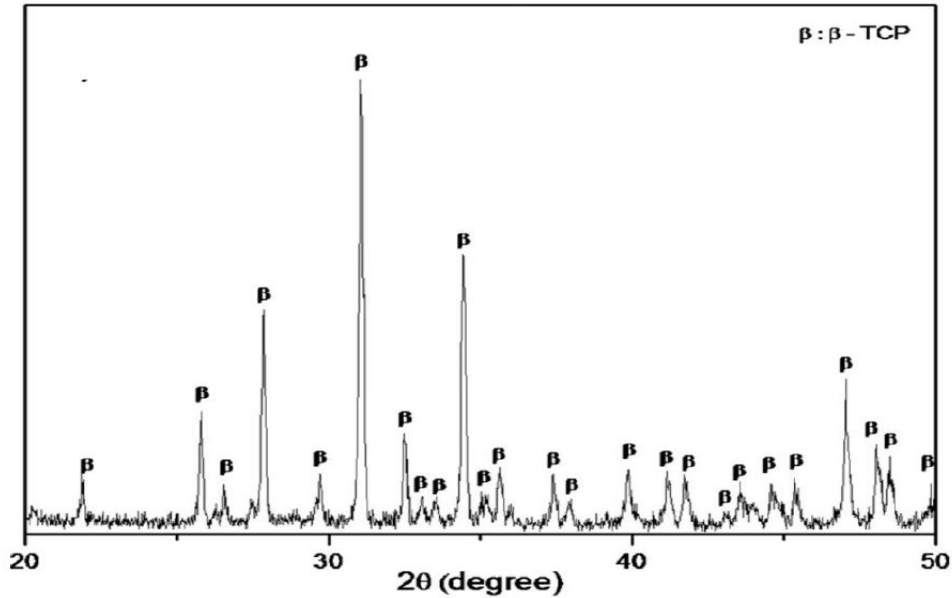


إن $\beta - TCP$ يتبلور في النظام البلوري الثلاثي rhomboedric (بمجموعة فضاء R3c) حيث أبعاد الخلية الأولية هي كالتالي:

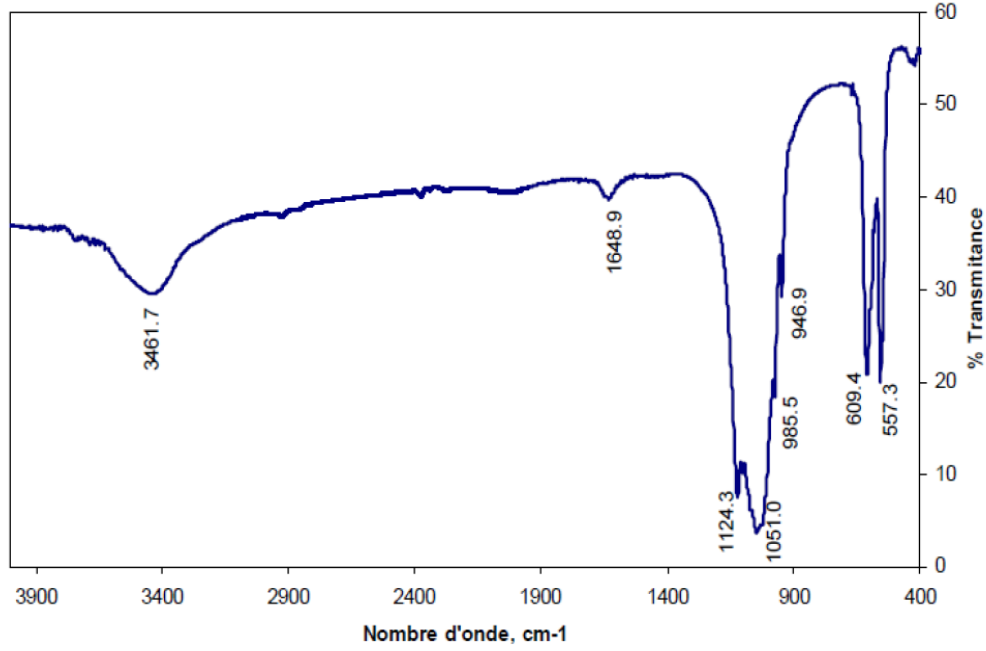
$$a = b = 1,0439 \text{ nm} \quad \text{et} \quad c = 3,737$$

(لشبكة سداسية متعددة)

يظهر الرسم البياني نمط حيود الأشعة السينية وطيف الأشعة تحت الحمراء من $\beta - TCP$ في الشكلين 12-II و 13-II على التوالي. .



الشكل 12-II: نمط حيود أشعة السينية من $\beta - TCP$ [88].

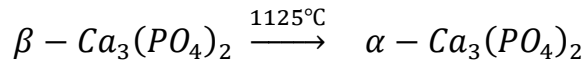


الشكل II-13: طيف الأشعة تحت الحمراء من β -TCP [50].

2.3.8.3.1.II. فوسفات ثلاثي الكالسيوم α :

يستخدم α -TCP الذي صيغته الكيميائية $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ كعنصر في الأسمت لتقويم العظام المعدنية، يمكن الحصول عليه عن طريق التحويل الحراري للسلائف وجود نسبة $\text{Ca} / \text{P} = 1.5$ mole مثل CDHA ناقص الأباتيت أو ACP أو β -TCP.

يؤدي التسخين β -TCP عند درجة حرارة 1125°C متبوعاً بتبريد النيتروجين السائل إلى التفاعل التالي:



يتبلور α -TCP في نظام أحادي الميل monoclinic ، بمجموعة فضائية $P2_1/a$ وهذه هي أبعاد الخلية الأولية كما يلي :

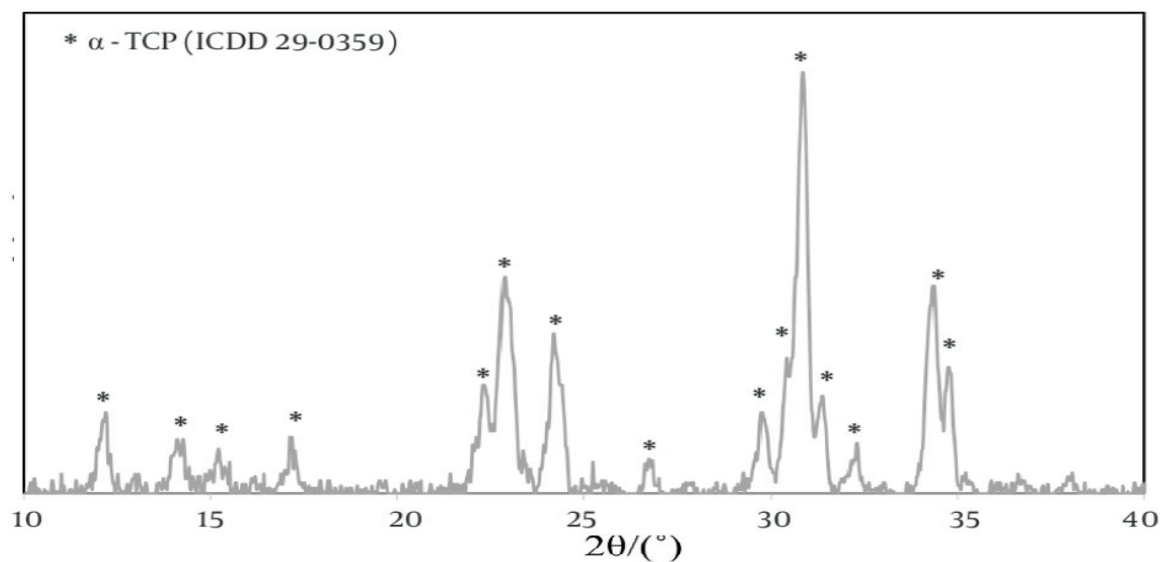
$$a = 12,859 \text{ \AA}, \quad b = 27,354 \text{ \AA} \text{ et } c = 15,222 \text{ \AA} \text{ et } \alpha=\gamma=90^\circ \text{ et}$$

$$(Z=24) \text{ مع } \beta=126,20^\circ$$

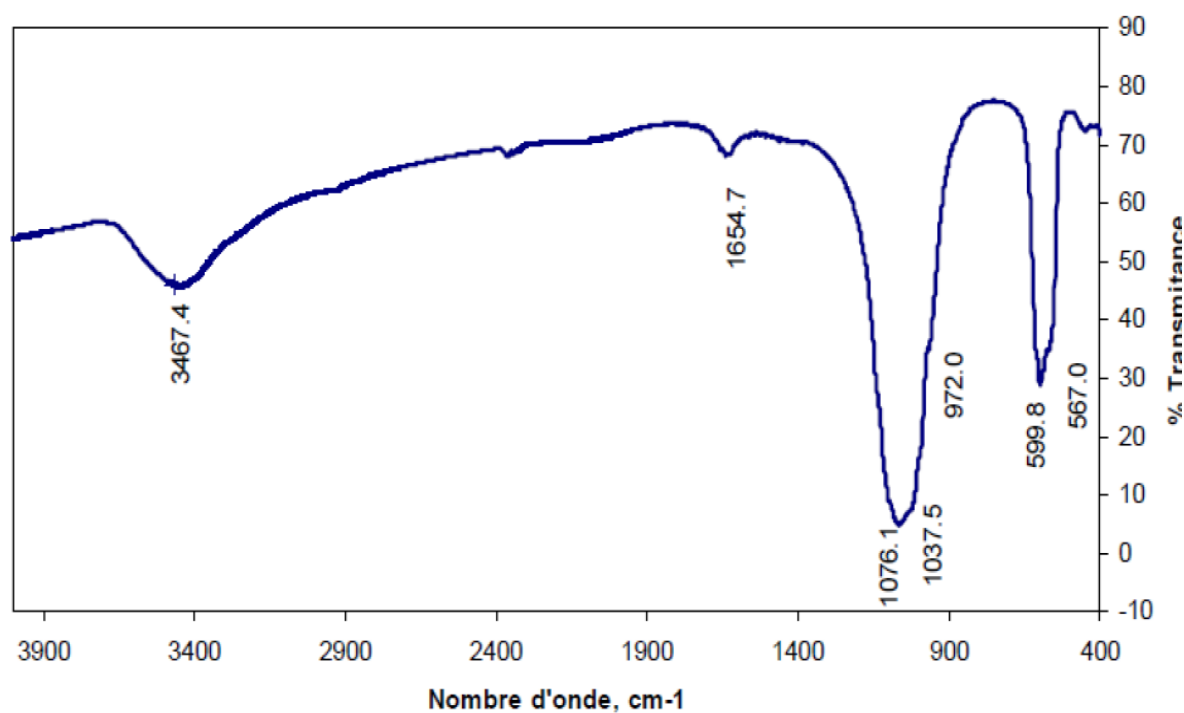
هناك نوع آخر من α -TCP التآصلي allotrope و التي تظهر فوق 1430°C . هذا التنوع الذي يسمى α' -TCP يتحول بشكل عكسي إلى α -TCP ، و يتبلور α' -TCP في نظام سداسي hexagonale ، بمجموعة فضاء $P3m$ مع أبعاد الخلية الأولية كتالي :

$$a = 5,3507 \text{ \AA} \text{ et } c = 7,684 \text{ \AA} (Z = 1)$$

كما يبين الشكل 14-II نمط الأشعة السينية α -TCP



الشكل 14-II: نمط الأشعة السينية α -TCP [10].



الشكل 15-II: نمط الأشعة السينية α -TCP [87].

- [1] W.F. De jong, La substance minérale dans les os, Recueil des Travaux Chimiques. Pays-Bas, (45) 445-448. (1926).
- [2] J. D. Santos, ceramics in medecine, Busines briefing: Medical device manufacturing and technology, pp.1-2. (2002).
- [3] D. Acros . Calcium Phosphate Bioceramics in M. Vallet-Regi, Bioceramics with Clinical Applications, John Wiley & Sons Ltd. (2014).
- [4] E. B. Nery, K. L. Lynch, W. M. Hirthe, K. H. Mueller .Bioceramic implants in surgically produced intrabony defects, Journal of Periodontology 46, 328–347 (1975).
- [5] H. W. Denissen, K. de Groot .Immediate dental root implants from synthetic dense calcium hydroxyapatite, The Journal of Prosthetic Dentistry 42, 551–556 (1979).
- [6] B. Basu, S. Nath .Fundamentals of biomaterials and biocompatibility in B. Basu, D. Katti, A. Kumar (Eds.) Advanced Biomaterials. Fundamentals, Processing, and Applications, The American Ceramic Society, A John Wiley & Sons, Inc., Publication. (2009).
- [7] S. V. Dorozhkin. Calcium orthophosphates in nature, biology and medicine, Materials 2, 399–498(2009).
- [8] H. Elmsellem, M. Elgadi, M. Kolli, Synthèse du phosphate tricalcique apatitique et sa céramisation en β -TCP, Nature & Technologie, 08, pp. 02-06. (2013).
- [9] H. Liu, H. Yazici, C. Ergun, T. J. Webster, H. Bermek, An in Vitro Evaluation of the Ca/P Ratio for the Cytocompatibility of Nano-to-Micron Particulate Calcium Phosphates for Bone Regeneration, Acta Biomaterialia, 4, pp.1472–1479. (2008).
- [10] F. Chouia. Determination des parametres cinetiques des ceramiques a base de kaolin-phosphate . Thèse de doctorat université mohammed seddik benyahia-jijel, Algérie (2016).
- [11] E. R. Kreidler, F. A. Hummel, Phase relations in the system $\text{SrO-P}_2\text{O}_5$ and the influence of water vapor on the formation of $\text{Sr}_4\text{P}_2\text{O}_9$, J. Inorg. Chem, 6, , pp. 884–891. (1967).

- [12] M. Banu, Mise en forme d'apatites nanocristallines : céramiques et ciments, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique-Toulouse, France, (2005).
- [13] H. Dehbi, Synthèse mécano-chimique et réactivité du phosphate bicalcique, thèse de doctorat, de l'institut national polytechnique de grenoble et de l'école nationale supérieure des mines de saint-etienne. (1986).
- [14] P.D.S. St Pierre, The preparation of dicalcium phosphate dihydrate and calcium pyrophosphate ; J. Am. Chem. Soc., 77, pp. 2197-2198, (1955).
- [15] A.T. Jensen. J.Rathlev, Calcium hydrogen orthophosphate dihydrate and calcium orthophosphate; Inorg. Syntheses, 4, pp. 19-22, (1953).
- [16] D.W. Jones, J.A.S. Smith, The structure of brushite, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; J. Chem. Soc., pp.1414-1420, (1962).
- [17] N.A. Curry, D.W. Jones; Crystal structure of brushite, calcium hydrogen orthophosphate dihydrate : a neutron - diffraction investigation ; J. Chem. Soc. A., pp. 3725-3729, (1971).
- [18] N. F. Hall, Nouveau Traité de Chimie Minérale. Edited by PAUL PASCAL, Member de l'Institut, Professeur honoraire a la Sorbonne. Volume X. Azote—Phosphore. J of the American Chemical Society, 79(16), 4570–4570. (1957).
- [19] R. Z. LeGeros, Calcium phosphates in oral biology and medicine ; Karger; Monographs in Oral Science, 15, pp. 1-201, Basel, (1991).
- [20] R. W. Mooney, M.A. Aia, Alkaline earth phosphates ; Chem. Rev., 61, pp. 433-462, (1961).
- [21] J.P. Smith, J.R. Lehr, W.E. Brown, Crystallography of monocalcium and dicalcium phosphate ; Am. Mineralogist, 40, pp. 893-899, (1955).
- [22] Groth, Chem. cristallographie vol. 2, Leipzig Engelman, p. 820. (1950).

- [23] M . Catti, G.Ferraris, S. A.Mason, Low temperature ordering of hydrogen atoms in CaHPO_4 (Monetite) : X-Ray and neutron diffraction study at 145 K ; Acta. Cryst., B36, pp. 254-259,(1980).
- [24] N.C. Webb, The crystal structure of $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$; Acta Cryst., 21, pp. 942-948, (1966).
- [25] C. Calvo, The crystal structure of $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$; Inorg. Chem., 7(7), pp. 1345-1351, (1968).
- [26] J.C. Elliott, Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium orthophosphate; Studies in Inorganic Chemistry 18, Amsterdam, London, New York, Tokyo: Elsevier, (1994).
- [27] J.M.P.M. Borggreven, F.C.M. Driessens, J.W.E. Van dijk, Dissolution and precipitation reactions in human tooth enamel under weak acid condition ; Arch. Oral Biol., 31, 139-144, (1986).
- [28] M. Mathew, W.E. Brown, L.W.Schroeder, B. Dickens, Crystal structure of octacalcium bis(hydrogenophosphate) tetrakis (phosp) pentahydrate $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$; J. Cryst. Spectrosc. Res., 18, pp. 235-250, (1988).
- [29] W.E. Brown, J.R. Lehr, J.P. Smith, A.W. Frazier, Crystallography of octacalcium phosphate ; J. Am. Chem. Soc., 79, pp. 5318-5319, (1957).
- [30] N.S. Chickerur, M.S. Tung, W.E. Brown, A mechanism for incorporation of carbonate into apatite ; Calcif. Tissue Int., 32, pp. 329-331, (1980).
- [31] R. Z. LeGeros, Preparation of octacalcium phosphate (OCP): a direct fast method ; Calcif. Tissue Int., 37, pp. 194-197, (1985).
- [32] W.E. Brown, M. Matthew, M.S. Tung, Crystal chemistry of OCP; Prog Crystal Growth Charact., 4, pp. 59-8, (1981).
- [33] B.O. Fowler, M. Markovic, W.E. Brown, Octocalcium phosphate 3: Infrared and Raman vibrational spectra ; Chem. Mater., 5, pp. 1417-1423, (1993).

- [34] A. Lebugle, E. Zahidi, G. Bonel, Effect of structure and composition on thermal decomposition of calcium phosphate (Ca/P=1,33) ; Reactivity of solids, 2, pp. 151-161,(1986).
- [35] E. Zahidi, Etude du système phosphate de calcium-Amino, 2 éthyl phosphate de calcium, en milieu eau/éthanol ; Thèse d'état INP : Physico-Chimie des Matériaux: Toulouse, France (1984).
- [36] E. Lerner, E. Azoury, S. Sarig, Rapid precipitation of apatite from ethanol-water solutions ; J. Cryst. Growth, 97, pp. 725-730, (1989).
- [37] A.S. Posner, Crystal chemistry of bone mineral. Physiol Rev; 49(4), pp. 760–92, (1969).
- [38] E.E. Berry, The structure and composition of some calcium deficient apatite. J Inorg Nucl Chem., 29, pp. 317–27, (1967).
- [39] M.J. Glimsher. Recent studies of the mineral phase in bone and its possible linkage to the organic matrix byprotein-bound phosphate bonds. Trans R Soc London B:304, pp. 479–508, (1984).
- [40] J. R. Van Wazer, Phosphorus and its compounds, Newyork, ed. Inter sciences, vol. 1 p 530. (1958).
- [41] P. Ducheyne, H. Lench, A. Kagan, M. Martens, A. Bursens, J.C. Mulier, Effect of hydroxyapatite impregnation on skeletal bonding of porous coated implants. J Biomed Mater Res;14, pp. 225, 237, (1980).
- [42] M. Jarcho. Calcium phosphate ceramics as hard tissue prosthetics. Clin Orthop, 15, pp. 259–78,(1981).
- [43] P. Balk, Connaissances actuelles sur le revêtement hydroxyapatite des implants en titane.,Thèse de doctorat, Université de Henri Poincare-Nancy 1, France, (2005).
- [44] F. J. F. Castro, Process Intensification for the Production of Hydroxyapatite Nanoparticles, Thèse de doctorat, Université de Minho, Portugal, (2013).

- [45] A. Boyer, Synthèse, caractérisation et évaluation biologique d'apatites phosphocalciques carbo-silicatees, Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, France, (2014).
- [46] L. Chetibi, Elaboration et étude des biomatériaux nanostructurés de type Hydroxyapatite/MWCNTs/TiO₂/Ti, Thèse de doctorat, Université de Constantine 1, Algérie,(2014).
- [47] D. Marchat, Fixation du cadmium par une hydroxyapatite phosphocalcique – étude cinétique et thermodynamique, Thèse de doctorat, Université de Limoges, France, (2005).
- [48] M. Palard, Synthèse et frittage d'hydroxyapatites phosphocalciques silicatées, Thèse de doctorat, Université de Limoges, France, (2007).
- [49] S. Tadier, Étude des propriétés physico-chimiques et biologiques de ciments biomédicaux à base de carbonate de calcium : apport du procédé de co-broyage, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France, (2009).
- [50] R-N Borşa, Elaboration de poudres et de dépôts de phosphates de calcium silicatés à usage de biomatériaux. Thèse de Doctorat, l'Institut National Polytechnique. DE L'Université de Toulouse .(2008).
- [51] J. Black, Ceramics and Composites, Orthopedic Biomaterials in Research and Practice, Newyork, Ny: Churchill Livingstone Inc., 191-211. (1988).
- [52] S. Joschek, B. Nies, R. Kortz, A. Gopferich, Chemical and Physico-chemical characterization of porous Hydroxyapatite Ceramics Made of Natural Bone, Biomaterials 21. pp. 1645-1658. (2000).
- [53] W. Suchanek and M.Y .oshimura. Processing and properties of hydroxyapatite - based biomaterials for use as hard tissue replacement implants ". J.Mater .Res , Vol.13, NO.1, Jan (1998).
- [54] A. Ravaglioli , A.Krajewski, Bioceramics : materials , properties , applications. London: chapman & Hall, (1998).

- [55] K. E. Healy, Dentine and enamel .In: Black L. Hasting G, ed .Handbook of Biomaterials properties .London : chapman & Hall, (1998).
- [56] A. Slosarczyk & J. Piekarczyk , Hardness and fracture toughness of dense calcium – phosphate - based materials . ceram . Inter 25,6, pp 561-565 (1999).
- [57] L.L. Hench & J.Wilson , " An introduction to Bioceramics " . P.12.(1993).
- [58] R. Halouani, D. Bernach –Assolant , E. champion and A. abadou . Micro structure and related mechanical properties of hot pressed hydroxyapatite . J.Mater .sci.mater .Med .5,8, P.563.(1994).
- [59] N. Douard, Élaboration et fonctionnalisation de biocéramiques phosphocalciques, Thèse de doctorat, Université de Limoges, (2010).
- [60] S. Diallo-Garcia, Hydroxyapatites, un système basique atypique modulable par la synthèse : vers l'identification des sites actifs, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, (2012).
- [61] C. Mellier, Synthèse et caractérisation de biomatériaux phosphocalciques multiphasés dopés ou non avec des inhibiteurs de la résorption osseuse, Thèse de doctorat, Université de Nantes, France, (2011).
- [62] E. Bechade, Nouveaux Matériaux de Structure Apatite : Synthèse, Structure et Mécanismes de Conduction Ionique, Thèse de doctorat, Université de Limoges, France (2008).
- [63] H.Morgan, R.M. Wilson, J.C. Elliott, Dowker , Preparation and Characterisation of Monoclinic Hydroxyapatite and its precipitated carbonate apatite intermediate , S.E.P. Anderson P, Biomat, 21, 6, PP 617-627. (2000).
- [64] O. Britel, Modélisation et optimisation par la méthodologie des plans d'expériences de la synthèse : de l'hydroxyapatite phosphocalcique, du phosphate tricalcique apatitique et du phosphate de calcium apatitique carbonate, Thèse de docteur, l'Université de Mohammed V –Agdal, Maroc, (2007).

- [65] K. Achelhi, Organo-apatites et nanocomposites zircone hydroxyapatite pour le piégeage des métaux, Thèse de doctorat, Université de Mohammed V – Agdal, Maroc, (2012).
- [66] S. Kaur, N. Bala, C. Khosla, Preparation and Deposition of Hydroxyapatite on Biomaterials by Sol-Gel Technique-A Review, Chitkara Chemistry Review, 1, pp. 59–69. (2013).
- [67] R. Li, A. E. Clark, L. L. Hench, An investigation of bioactive glass powders by sol-gel processing , Journal of Applied Biomaterials, 2, 231-239 ,(1991).
- [68] A. Coulon, Incorporation d'iode dans des phosphates de calcium de structure apatitique, Thèse de doctorat, Université de Limoges, France, (2014).
- [69] A. D. Papargyris, A. I. Botis, S. A Papargyri., Synthetic Routes for Hydroxyapatite Powder Production . Key Engineering Materials Vols. 206-213 pp. 83-86. Switzerland. (2002).
- [70] S. Graham and P. W. Brown, Reactions of octa calcium phosphate to form Hydroxyapatite . J. Crystal Growth, 165, pp 106-115. (1996).
- [71] M. Yoshimura and H. Suda, Hydroxyapatite and related compounds , ed. P. W. Brown and B. Constanz., CRC Press, Boca Raton, pp 45-72. (1994).
- [72] J. Hu, J. J. Russell, B. Ben-Nissan, R. Vago, Production and analysis of Hydroxyapatite from australian corals via hydrothermal process J. Mat. Sci. Lett., 20 pp 85- 87. (2001).
- [73] M. Toriyama, A. Ravaglioli, A. Krajewski , G. Cellotti, and A. Piancastelli synthesis of Hydroxyapatite – based powder by mechano – chemical method and their sintering . J. Euro. Cer. So, 16, p 429-36. (1996).
- [74] W. Kim, Q. Zhang, and F. Saito, Mechanical synthesis of Hydroxyapatite from Ca(OH)_2 - P_2O_5 and $\text{CaO} - \text{Ca(OH)}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ mixtures. J. Mat. Sci., 35, 21, pp. 5401-5405. (2000).

- [75] V. S. Gshalaev, A. C. Demirchan, Hydroxyapatite synthesis, properties and applications , Nova Science Publishers, Inc, (2012).
- [76] H. R. Ramay, M. Zhang, Preparation of porous hydroxyapatite scaffolds by combination of the gel-casting and polymer sponge methods. Biomaterials 24, 3293–3302. (2003).
- [77] E. Wintermantel, S. W. Ha, Medizintechnik mit biokompatiblen Werkstoffen und Verfahren, Springer, Heidelberg, (2002).
- [78] T. ITO and T. sato . virtual environment for collaborative design on hard tissue implants. Proceedings 14th European Simulation Symposium A. Verbraeck, W. Krug, eds.(c) SCS Europe BVBA, (2002).
- [79] D. W. Hutmacher, T. Schantz, I. Zein, K. W. Ng, S. H. Teoh, K. C. Tan. Mechanical properties and cell cultural response of polycaprolactone scaffolds designed and fabricated via fused deposition modeling. J Biomed Mater Res 55:203-16. (2000).
- [80] G. A. Niznick, DDS. MSD . Achieving Osseointegration in Soft Bone: The Search for Improved Results. Oral health, August (2000).
- [81] Y. Oshida, Hydroxyapatite Synthesis and Applications, Momentum Press, LLC, (2015).
- [82] F. Cabanes, Déphosphoration des effluents : précipitation et valorisation du phosphore, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France, (2006).
- [83] F .Betts, A. S. Posner, An x-ray radial distribution study of amorphous calcium phosphate; Mater Res Bull., 9, pp. 353-360, (1974).
- [84] G. Treboux, P. Layrolle, N. Kanzaki, K. Onuma, A. Ito, Symetry of Posner's cluster ; J. Am. Chem. Soc., vol. 122, no.34, pp. 8323-8324, (2000).
- [85] J. C. Heughebaert, G. Montel, Conversion of amorphous tricalcium phosphate into apatitic tricalcium phosphate, Calcified Tissue Inter, 34, pp. 103-108 (1982).

- [86] R. Walleys, Phosphocalcic apatites, Annales de Chimie, 7, pp. 808-848. (1952).
- [87] A. E. Hamidi, Etude de l'interaction du cuivre (II) avec le phosphate de calcium dehydrate $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Application à la dépollution des eaux, Thèse de doctorat, Université de Mohammed V – Agdal, Maroc, (2013).
- [88] L. Siqueira, F. R. Passador, M. M. Costa, A. O. Lobo, E. Sousa, Influence of the addition of β -TCP on themorphology, thermal properties and cell viability of poly (lactic acid) fibers obtained by electrospinning, Mat. Sci. and Eng. C, 52, , pp. 135–143 (2015).

الفصل الثالث

الألومين

مدخل

تناولنا في هذا الفصل دراسة مرجعية حول الألومين و أهم خصائصه، كما تطرقنا أيضا إلى التعريف بأنواعه المختلفة، وميادين تطبيقه، كما تناولنا أيضا أهم آليات الأكسدة للألمنيوم.

1.III. الألومين:

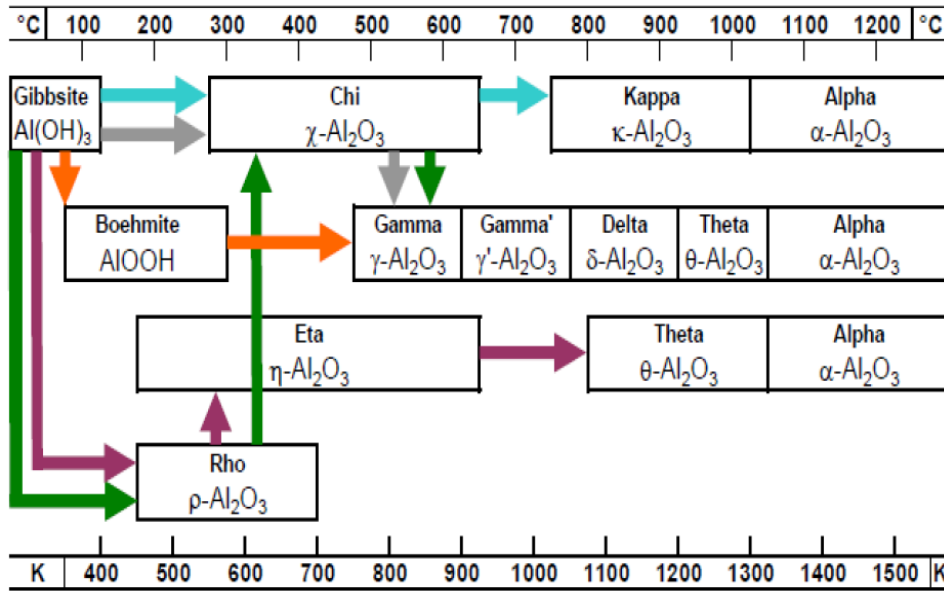
1.1.III. عموميات حول الألومين :

الألومين أو أكسيد الألمنيوم هو مادة جد صلبة، بحيث أنه لا يتأثر بالمركبات الكيميائية الشائعة في درجة حرارة العادية (20°C) ، ينصهر في درجة حرارة أعلى من 2000°C ، و يمكن إستخدام الألومين النقي جداً حتى 1700°C ، و عندما يكون في الشكل اللامائي تكون صيغته الكيميائية هي Al_2O_3 [1]. و في الحالة الطبيعية يوجد في البوكسيت تحت شكل رطب ممزوج بأكسيد الحديد. كما أنه يوجد على شكل خام أكسيد الألمنيوم ($\alpha - Al_2O_3$) [2].

يعتبر الألومين الإنتقالي عبارة عن أطوار غير مستقرة التي تنتج من خلال التجفيف dehydration الحراري لهيدرات الألومين، ويؤدي ظهور الطور النهائي من التبخر إلى تكوين الألومين α . كما توجد ثمانية أشكال بلورية من الألومين حيث أن الأطوار المشهورة هي : α ، γ ، δ ، θ ، η ، بينما الأطوار الأقل إستعمالاً هي: χ ، λ ، ρ .

أما من الجهة البنيوية، يمكن تقسيم الألومين الإنتقالي إلى عائلتين: الفئة (I) التي تحتوي على تكديس لجزيئات الأكسجين في شبكة مكعبة ممرزة الوجوه (CFC)، أما الفئة (II) التي تحتوي على تكديس لجزيئات الأكسجين في شبكة سداسية متراسة (hcp) [3]. و من ثم يتم إختلاف توزيع الكاتيونات في كل بنية لتعطي تعدد الأشكال المختلفة . حيث أن هياكل الألومين المبينة على أساس بنية تكعيبية ممرزة الوجوه (CFC) للأكسجين هي: غاما (γ ، مكعب)، إيتا (η ، مكعب)، تيتا (θ ، أحادي الميل)، دلتا (δ ، رباعي الوجوه أو معيني القائم) ، كابا (κ ، معيني القائم) ، كي (χ ، مكعب)، في حين يتم تمثيل البنية القائمة على بنية سداسية المتراسة (hcp) بواسطة نظام بلوري ثلاثي متساوي الأحرف (α trigonal).

ويلاحظ أن المرحلة الأولية المستخدمة لتشكيل الأشكال المتعددة للألومين يمكن أن تختلف و تعتمد على تقنيات التجهيز و نوع الهيدروكسيد المستخدم. حيث يوضح الشكل III-1 التسلسل الحراري لمختلف التحولات الطورية للألومين من خلال أنواع هيدروكسيد المختلفة [4].



الشكل 1-III : يبين تسلسل الألومين الإنتقالي بدلالة هيدروكسيد الإنطلاق ودرجة الحرارة حيث يتم إعطاء درجات الحرارة الإنتقالية كمؤشر وقد تختلف مع ظروف التشغيل [4-6].

2.1.III. خصائص وميدان تطبيقات الألومين:

يتميز الألومين بقوة ميكانيكية وصلابة عالية في درجة الحرارة العالية ، و لديه مقاومة ممتازة للتآكل ، يمتاز كذلك بالجمود الكيميائي العالي، كل هذه الخصائص تجعل الألومين مادة تستخدم في مجموعة واسعة من المجالات. يقدم **الجدول 1-III** خصائص رئيسية ميكانيكية والفيزيائية والحرارية والكهربائية والكيميائية للألومين.

تستخدم أغشية أكسيد الألمنيوم في العديد من المجالات الصناعية، مع تطبيقات مختلفة لأشكالها التآصلية . وتستخدم الأغشية غير المتبلورة أساساً للحماية ضد التآكل الكيميائي أو العزل الكهربائي. وتستخدم الأطوار κ و α في الإلكترونيات الدقيقة ، وكطلاءات مقاومة للتلف و أيضاً كحواجز أكسدة على توربينات الغاز. نظراً لسطحه الكبير المحدد، يتم استخدام الطور γ على نطاق واسع للتطبيقات التحفيزية، إما كمحفز أو كدعم محفز. تتعلق التطبيقات المختلفة للأغشية الرقيقة من الألومين بالمجالات التالية [1]:

- **كيميائياً:** يستخدم كحاجز مضادة للإنتشار، لحماية الركيزة من البيئة المعادية أو المسببة للتآكل .
- **ميكانيكياً:** الحماية من التلف والتآكل بواسطة الجسيمات الصلبة .
- **حرارياً:** بطبقة الحماية الحرارية.
- **التآكل والأكسدة:** حماية الفولاذ ضد التآكل عند درجة حرارة عالية .
- **إلكترونياً:** طبقة التخميل، (وأكسيد الشبكة grille ، إخفاء في الليثوغرافية الضوئية photolithography).

- **ضوئيا :** تحقيق الدليل الموجي البصري في الأشعة المرئية و تحت الحمراء وحماية أجهزة باستشعار الطاقة الشمسية.
- **المواد الحيوية:** أفلام متوافقة حيويًا لتطبيقات تقويم العظام.

الرمز	القيمة	الخصائص
ρ	3.9	الكتلة الحجمية (g/cm^3)
M	102	الوزن الجزيئي (g / mole)
-	9	الصلابة (Mohs)
E	400-300	معامل يونغ (GPa)
ν	0.25	نسبة بواسون
σ_f	380	قوة الانحناء (MPa)
K_{1C}	3-2	التشعب ($\text{Mpa.m}^{1/2}$)
ϵ_r	10-9	ثابت العزل الكهربائي
σ	$10^{14} <$	المقاومة الكهربائية عند 20°C (Ohm.cm)
-	20-10	مقاومة العزل الكهربائي (kV / mm)
C_p	900	الحرارة النوعية (J / K / kg)
λ	15-10	التوصيل الحراري (W/m/K) عند 500°C
α	9-8	تمدد خطي (6×10) من 20 إلى 1000°C

الجدول III -1: بعض الخصائص الميكانيكية والفيزيائية والحرارية والكهربائية و الكيميائية للألومين [1-2].

III.3.1. مراحل الألومين الإنتقالي :

تتكون الألومينات الإنتقالية من ثماني السطوح AlO_6 octahedra و رباعي الأسطح AlO_4 tetrahedra مع نسبة ثماني السطوح على الرباعي السطوح والتي تتغير حسب كل طور. في مراحل شبه مستقرة ، يمكن أن يشارك ثماني السطوح في القمم والحواف مع المجسمات المتعددة الأسطح المجاورة بينما يشارك رباعي الأسطح في رؤوسها فقط. وقد تم إجراء العديد من الدراسات على تحديد الهياكل وآليات الانتقال بين أطوار الألومين، ومع ذلك لا يزال هناك الكثير من الشكوك حول آليات الانتقال والتوزيع الدقيق للألمنيوم في جميع الهياكل شبه المستقرة من الألومين [7].

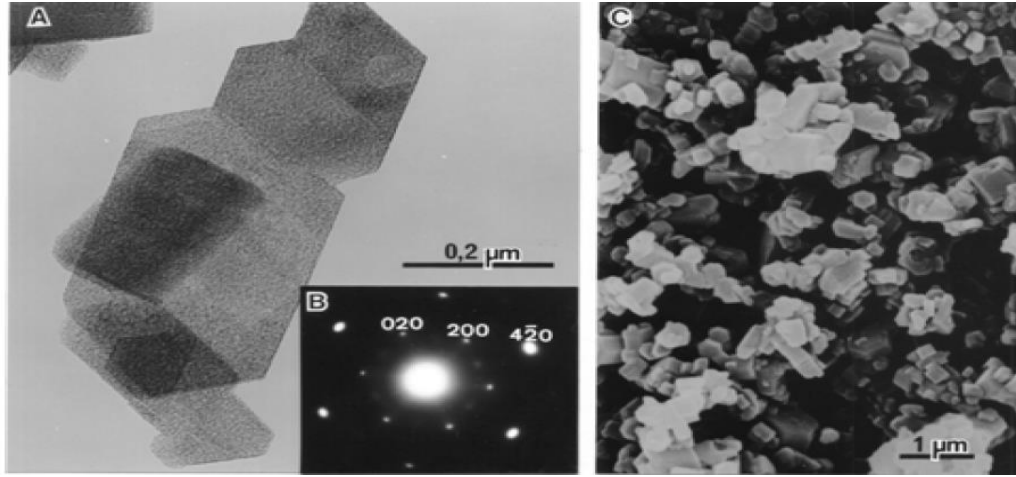
سوف ندرس في هذه الحالة إنتقالات الألومين حسب الأطوار χ - Al_2O_3 ، κ - Al_2O_3 ، α - Al_2O_3 وذلك من خلال الجانب التجريبي لظهورها.

III.1.3.1. الألومين - كي (χ - Al_2O_3):

توضح التقارير أن الطور χ - Al_2O_3 عبارة عن شكل بلوري من الألومين الإنتقالي ، يتم الحصول عليه عن طريق التجفيف من الطور البلوري للجبسيت أو هيدروكسيد الألمنيوم، وقد أقترح ثلاث خلايا وحدة مختلفة لـ χ - Al_2O_3 [8]. حيث أن البنية الأولى عبارة عن مكعب ويحتوي على ثابت الشبكة البلورية هو $7.95 \text{ \AA}$ ، أما البنية الثانية والثالثة فهما عبارة عن شبكتين سداسيتين تختلفان في ثوابت الشبكة البلورية إما $a = 5.56 \text{ \AA}$ و $c = 13.44 \text{ \AA}$ أو $a = 5.57 \text{ \AA}$ و $c = 8.64 \text{ \AA}$. وقد إقترح Levin وآخرون [9] أن χ - Al_2O_3 سداسي على بنية طبقات ، تشغل كاتيونات الألمنيوم مواقع خلوية إنغراسية ثماني السطوح داخل طبقات الأكسجين السداسي وأظهر أن تكديس الطبقات يكون مضطرباً بشدة في الاتجاه c . ليس من الواضح بعد ما إذا كانت البنى الثلاثة المذكورة أعلاه χ - Al_2O_3 موجودة أو ما إذا كان الاختلاف بينهما مجرد أمر يتعلق بالتفسير.

لاحظ العديد من المؤلفين [5، 10-11] أن التبخر في بلورات جبسيت هو pseudomorphic ، وهذا يعني أنه يتم الاحتفاظ بالشكل الخارجي للبلورات و يؤدي إزالة التبخر إلى فقدان 33 % من الوزن (بخار الماء) أي أن هناك زيادة في الكثافة من 2.42 إلى 3.98 g / cm^3 ، ونتيجة لذلك يتم تطوير الفراغات المجهرية الداخلية الكبيرة في بلورات χ - Al_2O_3 .

ويظهر الشكل III-2 (A) صورة مجهرية تم الحصول عليها عن طريق المجهر الإلكتروني النافذ من بلورات لعينة χ - Al_2O_3 ، و هم عبارة عن لوحات سداسية ، على الأرجح بعد بلورات الجبسيت أنها تقدم نسيج من حبيبات دقيقة بسبب الصفائح الرقيقة ميكرومسامية . كما أن الشكل III-2 (B) هو عبارة عن صورة مجهرية إلكترونية مسحوبة بمسحوق χ - Al_2O_3 تبين أن الصفائح موجودة كتكتلات صغيرة من بلورات بلاتي [13].

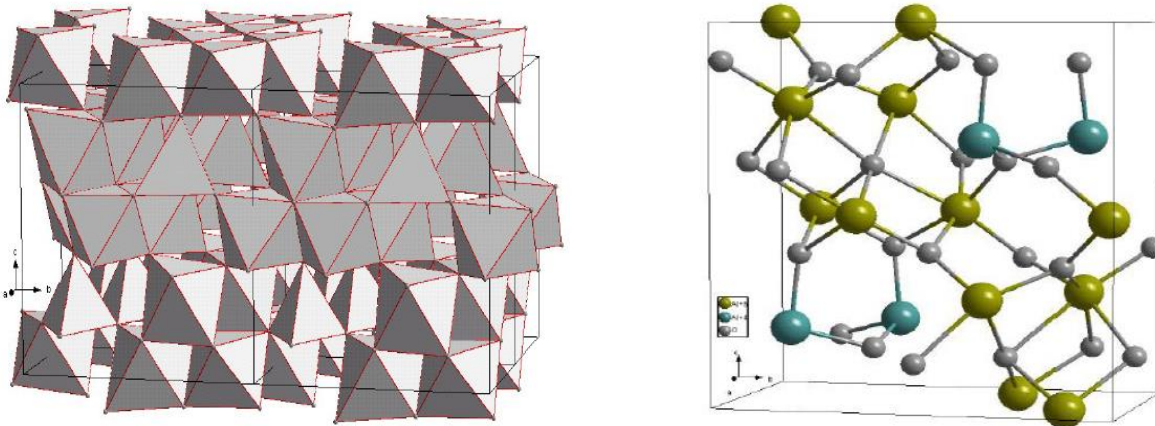


الشكل 2-III: (A) صورة مجهرية الكترون النافذ ؛ (B) اختيار منطقة حيود الإلكترون المحدد ؛ (C) مجهر الإلكتروني الماسح .

2.3.1.III. ألومين -كابا (κ - Al_2O_3) :

يتبلور طور الألومين -كابا في نظام معيني قائم (orthorhombic) وله تناظر $C_{2h}-Pna2_1$ ، حيث يرمز له بـ (κ - Al_2O_3)، وتم تعريف البنية البلورية بالكامل من قبل Ollivier وآخرون. [13] وأبعاد خليته الأولية هي : $a = 4,8437 \text{ \AA}$, $b = 8,33 \text{ \AA}$, و $c = 8,9547 \text{ \AA}$.

في هذه البنية ، تحتل الذرات مواقع $a4$ وفقاً لمواقع wyckoff. تحتوي الشبكة الأولية على 40 ذرة ، وتشكل ذرات الأكسجين بنية سداسية متراسة hcp مزدوجة ABACABAC، حيث يتم إستنتاج أربعة وعشرين أكسجين من الشبكة من ستة مواقع ذرية، وثلاثة مواقع تمتلك تناسق مع أربعة وثلاثة أخرى لها تناسق ثلاثة . كما هو موضح في الشكل 3-III ، تحتل ذرات الألمنيوم ثلاثة مواقع من ثماني السطوح (octahedral) لموقع رباعي السطوح (tetrahedral) [3].

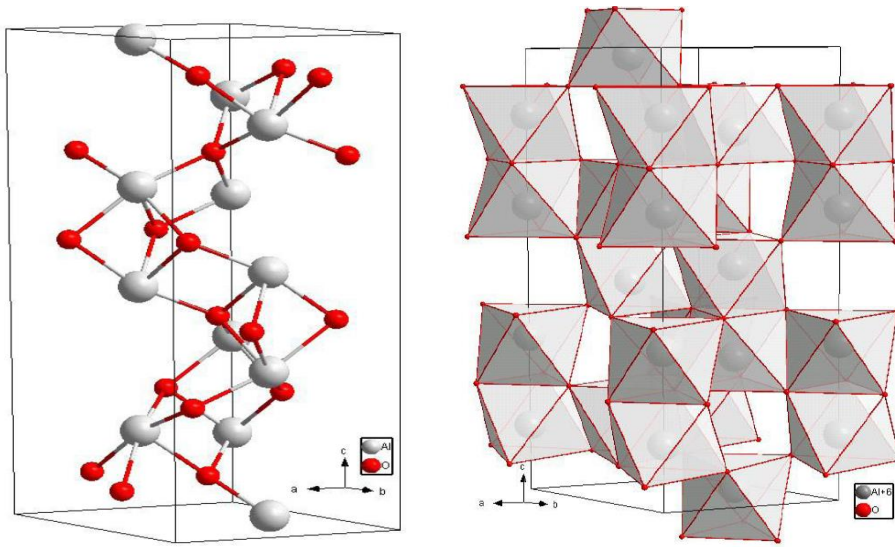


الشكل 3-III : شبكة أساسية من الألومين- κ [3]. الشكل 4-III: تكديس ثماني السطوح AlO_6 في الألومين- κ [3]

III.3.1.3. الألومين - α (α - Al_2O_3):

يعتبر الألومين - α الطور الترموديناميكي المستقر للألومين، التي يتم الحصول عليه عن طريق الكلسنة عند درجات حرارة عالية، و يتبلور في نظام ثلاثي الزوايا (trigonal). كما تحتوي الشبكة العنصرية على ثلاثين ذرة، والتي تتوافق مع ستة جزيئات من الألومين. يتم تنظيم ذرات الأكسجين في بنية سداسية متراسة (hcp) حيث تحتل ذرات الألمنيوم ثلثي مواقع ثماني السطوح (AlO_6 octahedral)، كما نرى في الشكل III-5 و الشكل III-6. يتم رسم الشبكة الأولية في نظام من المحاور المعينية مع كل عقدة، وحيث يحتوي الأساس على جزيئين من الألومين مرتبطين في ماستين مثلثين مرتبطين على طول المحور C للعلامة السداسية المقابلة وتتمثل أبعاد الخلية الأولية السداسية في:

$$\alpha = \beta = 90^\circ \text{ et } \gamma = 120^\circ. \quad a_0 = b_0 = 4,7589 \text{ \AA}, \quad c_0 = 12,951 \text{ \AA},$$



الشكل III-5: شبكة أساسية من الألومين - α [3]. الشكل III-6: تكديس ثماني السطوح AlO_6 في الألومين - α [3]

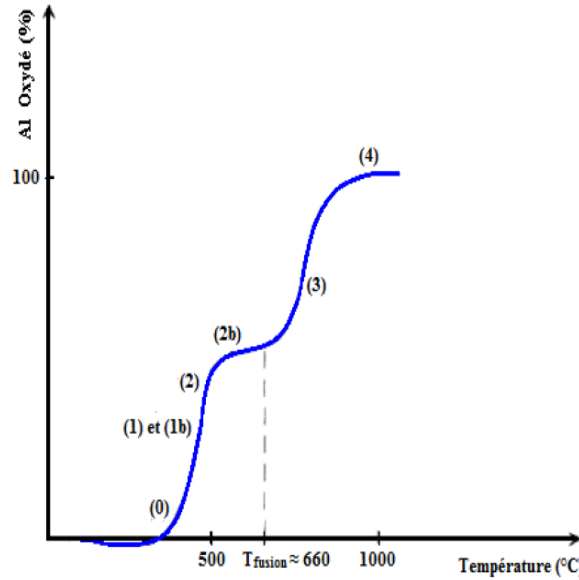
III.4.1. آليات الأكسدة من الألمنيوم:

من المعروف أن أكسدة الألمنيوم النقي تتباطأ وذلك بتشكيل طبقة واقية من الألومين، وفي هذه العملية يتطلب في نظام الألومنيوم - الأكسجين حدوث أكسدة الألمنيوم، أولاً في المرحلة الصلبة عن طريق التفاعل مع الأكسجين في الهواء، ثم في المرحلة السائلة بعد ذوبان الألمنيوم. وفي هذا النظام، يكون الضغط الجزئي للأكسجين في حالة توازن مع الألومين وهو منخفض جداً وأقل بكثير مما يمكن تحقيقه في الأنظمة تحت الفراغ أو في غلاف واقٍ [14].

نجد الألومنيوم مغطى دائماً بطبقة واقية من أكسيد غير متبلور تصل إلى 2 nm [15]. ومن أجل تحديد طبيعة المراحل التي تشكلت من الألومين الإنتقالي، أجريت العديد من الدراسات على أكسدة رقائق الألومنيوم الخالية من عيوب السطح والشوائب أو الضغوط الميكانيكية [16-17].

وقد أظهرت Shinohara وآخرون [18] أن أكسدة رقائق الألومنيوم، بين 350°C و 660°C تحت ضغط جزئي من الأكسجين 1.33×10^{-3} Pa ، يبدأ بتكوين طبقة أكسيد غير متبلور الذي يتبلور بعد ذلك إلى الألومين- γ عند السطح البيني لأكسيد غير متبلور /الألمنيوم .

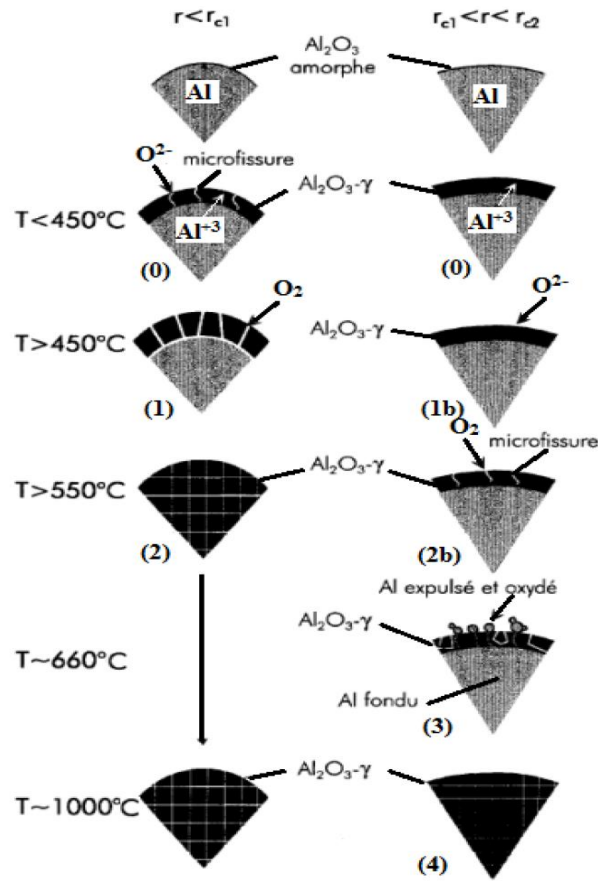
تم إقتراح من قبل Claussen وآخرون [19-20] خطة تفاعل تتكيف مع أنظمة Al_2O_3 ، حيث تبرز الأكسدة الكلية للألمنيوم. ويوضح الشكل III-7 المنحنى المميز للتحليل الحراري (ATG) الذي يتم تنفيذه على خليط Al_2O_3/Al . كما يوضح الشكل III - 8 تخطيط آليات الأكسدة التي اقترحها Claussen. كل رقم مذكور في الشكل يتعلق بآلية معينة.



الشكل III -7: تمثيل تخطيطي لـ ATG من Al / Al_2O_3 [14].

وقد أظهرت Michalet [14] أن بين درجة حرارة الغرفة و 400°C يوجد فقدان للكتلة ويرجع ذلك إلى خروج الأنواع المتطايرة (H_2O ، H_2 و C_xH_y) وهي بقايا وسائط أو التحلل من هيدروكسيدات التي تشكلت خلال السحق. عند أقل من 450°C، هناك زيادة منخفضة في الوزن المرئي في الشكل III-7 التي تتعلق بأكسدة مسحوق الألومنيوم وفقاً للآلية التي اقترحها Beck وآخرون [17] وكذلك Thiele [21] ، وهما: نمو الطبقة الواقية من الأكسيد غير المتبلور الذي يتكون أثناء السحق عن طريق الانتشار الكاتيوني لـ Al^{+3} من خلال الطبقة والتفاعل مع الأكسجين عند السطح البيني أكسيد / الهواء (نقطة (0) في الشكل III-8).

أما بين 450°C و 660°C ، يتأكسد الألومنيوم مباشرة إلى $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ البلوري وطبقة غير المتبلورة في البداية ، عندما تكون سمك طبقة الأكسيد أكبر من السمك الحرج للألومين غير المتبلور (عند حوالي 2 نانومتر يتبلور في الألومين). في نطاق درجة الحرارة هذه ، يتحقق تبلور الألومينا- γ عن طريق إنتشار الأكسجين عند حدود الحبيبات من خلال طبقة الأكسيد والتفاعل مع الألومنيوم في واجهة المعدن / أكسيد الذي يتحكم في حركية الأكسدة. يدعم إنتشار الأكسجين بواسطة الحجم الصغير للحبيبات المتكونة بظهور التشققات في طبقة الأكسيد المتكونة ، وقد نتج عن هذه التشققات الفرق الموجود بين معاملات التمدد الحراري للألومنيوم الصلب والألومين غير متبلور [22]. في الواقع ، تُأثر أكسدة الألومنيوم في زيادة حجم $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ بنسبة (39 %) مما يؤدي إلى ظهور الإجهادات (التوتر و / أو الانضغاط) [24-23]. يضاف إلى هذه القيود من أصل هندسي إجهادات من أصل حراري بسبب الفرق الكبير في معامل التمدد بين الألومين $7.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ والألومنيوم $23.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. في الواقع ، من الضروري النظر في آلية الأكسدة وفقا لحجم الحبيبات ، كما هو موضح في الشكل III - 8.



الشكل III - 8: يمثل آليات الأكسدة الألومنيوم [14,17].

يتم إجراء الأكسدة أولاً عن طريق نشر الأكسجين O^{2-} من خلال حدود الحبيبات، ثم بسرعة كبيرة عن طريق نشر O_2 عبر ميكروتشققات التي تشكلت في طبقة الأكسيد (1) الشكل III-8 وذلك تحت الحجم الحرج r_{c1} ، المقدر بـ 0.5 ميكرومتر [19].

وأثناء التسخين، تتبلور جسيمات الألومنيوم الصغيرة في البنية $\gamma-Al_2O_3$ ، يحدث التحويل الأخير عند حوالي $550^\circ C$ ، عندما يكون سمك طبقة الأكسيد أكبر من السمك الحرج للألومين غير المتبلور (2). بالنسبة للحبيبات التي تكون بين r_{c1} و r_{c2} ، المقدر بـ 500 ميكرومتر، فإن الأكسدة هي أساساً عن طريق نشر O^{2-} (b 1)، وهو ما يفسر تباطؤ في زيادة الوزن الملاحظة في الشكل III-8 قبل إنصهار الألومنيوم ($660^\circ C$). خلال هذه الفترة يتم تشكيل ميكرو تشققات في طبقة $\gamma-Al_2O_3$ (b2).

بعد إنصهار الألومنيوم، تتسارع أكسدة الألومنيوم كما هو موضح في الزيادة الكبيرة في الشكل III-7. وخلال ذوبان الألومنيوم، يصاحب المسار الصلب والسائل زيادة في الحجم (11%)، مما يؤدي إلى ارتفاع قوي في الضغط الداخلي تحت طبقة الأكسيد، وتمدد حجم الألومنيوم السائل وهو أعلى بكثير من الألومنيوم الصلب والشقوق الناتجة في طبقة الألومين تؤدي إلى تسريع الأكسدة، ثم يتم طرد الألومنيوم المصهور في شكل قطرات دقيقة عبر الشقوق الصغيرة إلى المسامات المجاورة (3)، بسبب ضعف قابلية الألومين بواسطة الألومنيوم [25-26]، يتم تغليف هذه القطرات بسرعة بطبقة من الأكسيد، وتكرر ظاهرة الطرد / الأكسدة حتى إكمال تحويل الألومنيوم إلى $1000^\circ C$ (4).

فوق $1000^\circ C$ ، يتم تحول الألومين إلى الألومين α ، وبسبب الحجم الصغير للحبيبات التي تتكون (>0.5 ميكرومتر)، يبدأ التليد عند $1200^\circ C$ ، مما يسمح للمضغوط برجوعه إلى أبعاده الأصلية (المرحلة (4)). تنتهي هذه العملية عند تشكيل $\alpha-Al_2O_3$ الكثيفة والمستقرة، مما يؤدي إلى انخفاض حاد في معدل الأكسدة، ويتباطأ معدل الأكسدة عندما يحدث التحول في المرحلة $\gamma-Al_2O_3 \rightarrow \alpha-Al_2O_3$ لأن تكون الألومين- ألفا أكثر إحكاما من الألومين- γ ، حيث أنها ستتمكن من لعب دور حاجز الانتشار وسيبتاط معدل أكسدة الألومنيوم. وأخيراً، تتميز الأكسدة بتكوين ونمو $\alpha-Al_2O_3$.

- [1] M.M. Şovar, Du tri-isopropoxide aux oxydes d'aluminium par dépôt chimique en phase vapeur ; procédé, composition et propriétés des revêtements obtenus, Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, (2006).
- [2] A. Bourbia, Etude du durcissement mécanique des matériaux métalliques : Al-Al₂O₃, Thèse de doctorat, Université de Badji Mokhtar-Annaba, (2010).
- [3] N. Salles, Etude des différents polymorphes de l'alumine et des phases transitoires apparaissant lors des premiers stades d'oxydation de l'aluminium Simulation à l'échelle atomique par un modèle à charges variables en liaisons fortes, Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, (2014).
- [4] M. Azar, Mise en forme et frittage des poudres de céramique nano- structurées : Cas d'une alumine de transition, Thèse de doctorat, Institut NSA de Lyon, (2009).
- [5] K. Wefers, C. Misra, Oxides and Hydroxides of Aluminum, Alcoa Technical Paper No 19,Aluminum Company of America: Pittsburgh, PA. (1987).
- [6] L.M. Perander, Evolution of nano- and microstructure during the calcinations of bayer gibbsite to produce alumina, Thèse de doctorat, Université de Auckland, (2010).
- [7] T. Sahraoui, Détermination des paramètres cinétiques des céramiques à base de Kaolin-Alumines, Thèse de doctorat, Université Mohammed Seddik Benyahia-Jijel.Algeria, (2017).
- [8] H.C. Stumpf. A.S. Russel .J.W. Newsome, and C.M. Tucker. Thermal Transformations of Aluminas and Alumina Hydrates ,Ind. Eng. Chem.42.1398 (1950).
- [9] I. Levin and D. Brandon. Metastable alumina polymorphs :crystal structures and transition squences.J. Am.ceram . soc, 81[8]1995-2012 (1998).
- [10] W. H. Gitzen, Alumina as a Ceramic Material, American Ceram Society; Columbus, USA, p. 15, (1970).
- [11] K .Wefers, In Alumina Chemicals, Hart, L.D., ed.,American Ceramic Society. Westerville, Ohio, USA, p. 13, (1990).

- [12] P. Souza Santos, H. Souza Santos, S.P. Toledo. Standard Transition Aluminas. Electron Microscopy Studies. Materials Research, Vol. 3, No. 4, 104-114, (2000).
- [13] B. Ollivier, R. Retoux, P. Lacorre, D. Massiot, and G. Férey. Crystal structure of κ -alumina : an X-ray powder diffraction, TEM and NMR study. J. Mater. Chem., 7(6):1049, (1997).
- [14] T. Michalet, Elaboration par frittage-réaction de céramiques en alumine et en mullite, Thèse de doctorat, Université de sciences et de technologie de Lille, (1992).
- [15] L. Kowalski, B.M. Korev, J. Duszczyk, Some new aspects of the theory of oxidation and degassing of aluminium-based alloy powders, J. Mat. Sci., 27, 2770-2780, (1992).
- [16] K. Thomas, M.W Roberts, Direct observation in the electron microscope of oxide layers on aluminum, J. Appl. Phys., 32, 70-75, (1961).
- [17] A.F. Beck, M.A. Heine, E.J. Caule, M.J. Pryor, The kinetics of the oxidation of Al in oxygen at high temperature, Corrosion Science, 7, 1-22, (1967).
- [18] K. Shinohara, T. Seo, H. Kyogoku, Transmission electron microscopy studies on oxidation of aluminum, Z. Metallkd., 73, 774-780, (1982).
- [19] N. Claussen, S. Wu, D. Holz, Reaction bonding of aluminum oxide (RBAO) composites: processing, reaction mechanisms and properties, J. Eur. Ceram. Soc., 14, 97-109, (1994).
- [20] D. Holz, N. Claussen, Reaction bonded Al_2O_3 (RBAO) and related technology, Ceram. Eng. Sci. Proc., 16, 252-258, (1995).
- [21] W. Thiele (Von), Die oxydation von aluminium und aluminium legierungs smelzen, aluminium, 38, 707-786, (1962).
- [22] A. Esharghawi, C. Penot, F. Nardou, Contribution to porous mullite synthesis from clays by adding Al and Mg powders, J. Eur. Ceram. Soc. 29, 31-38, (2009).

-
- [23] V.G. Shevchenko, V.L Kononenko, L.N Latosshi, M.A Bulatov., influence of the degree of dispersion on the kinetics of oxidation of aluminum, Soviet powder metallurgy and metal ceramics, 30, 422-424, (1991).
- [24] H.E. Evans, Stress effects in high temperature oxidation of metals, Int. Mat. Rev., 40, 1-40,(1995).
- [25] T. Lebaeau, J.O. Strom-O, J.E. Gruzleski, R.A.L Drew, Aluminum alloy/Alumina-based ceramic interactions, Mat. Char., 35, 11-22, (1995).
- [26] D.A. Weirauchd, A reappraisal of wetting in the system Al-Al₂O₃ from 750-1000 °C, Mat. Sei.Res., 21, pp. 329-339, (1986).

الفصل الرابع

طرق تحضير الخزفيات والتلبيد

مدخل

تناولنا في هذا الفصل تقنيات وطرق تحضير الخزفيات، كما تطرقنا أيضا إلى أهم التحويلات التي تحدث خلال المعالجة الحرارية .

1.IV. تحضير الخزفيات :

يعتمد مبدأ صناعة الخزفيات على الخاصية التي يمتلكها الطين مع الماء وذلك لتشكيله، ويكون بنسب مناسبة وذلك لإنتاج عجينة لدنة يمكن تشكيلها و تليبدها من أجل الحصول على منتجات نهائية صلبة و بدون تشوه ، حيث أن هناك فئات مختلفة من المواد الخام التي يمكن إستخدامها في تركيبات الخزفيات .

عموما، تتألف دورة تحضير الخزفيات من ثلاث مراحل رئيسية هي: تحضير المسحوق، التشكيل و المعالجة الحرارية التي تسمى بعملية التليبد، والمتمثلة أساسا في تحويل المادة الأولية الموجودة على شكل مسحوق إلى مادة صلبة نتيجة هذه العملية عند درجات حرارة مرتفعة نسبيا لكن لا يجب أن تتعدى درجة ذوبان المادة . كل من هذه الخطوات يمكن أن تكون مصدرا محتملا للعيوب. هناك عدة أنواع من العيوب التي يتم إدخالها خلال مراحل التحضير والتي تستمر أثناء التكثيف. هذه العيوب المجهرية ولكنها تضر بالخصائص الميكانيكية للخزفيات. هذا هو السبب في أنه من المهم السيطرة على جميع مراحل التحضير [1].

1.1.IV. المواد الأولية :

المواد الخام المستخدمة في إعداد معظم منتجات الخزفيات هي:

- خليط من الطين (سيليكات الألومينا - مثال السميكتايت smectite، الكاولينيت ، الإليت illite) و / أو الطمي (silt) الذي يقدم اللدونة للعجينة.
- الكوارتز، الرمل، الفلدسبار، البازلت، الكاولان المكلسنة ، الكالسييت، الصخر الزيتي لتوفير الهيكل للسيراميك ، وذلك لتقليل درجة حرارة الانصهار و مرونة العجينة .
- الماء لتكيف لدونة العجينة .

2.1.IV. سحق المساحيق:

منذ عصور ما قبل التاريخ، تم إستخدام السحق التقليدي كوسيلة لتقليص مساحيق المواد، ومع حدوث التطور المذهل فقد أدى ذلك إلى إكتشاف أساليب أخرى لعملية السحق مثل : السحق بواسطة الطاقات العالية .

1.2.1.IV. السحق بواسطة الطاقات العالية:

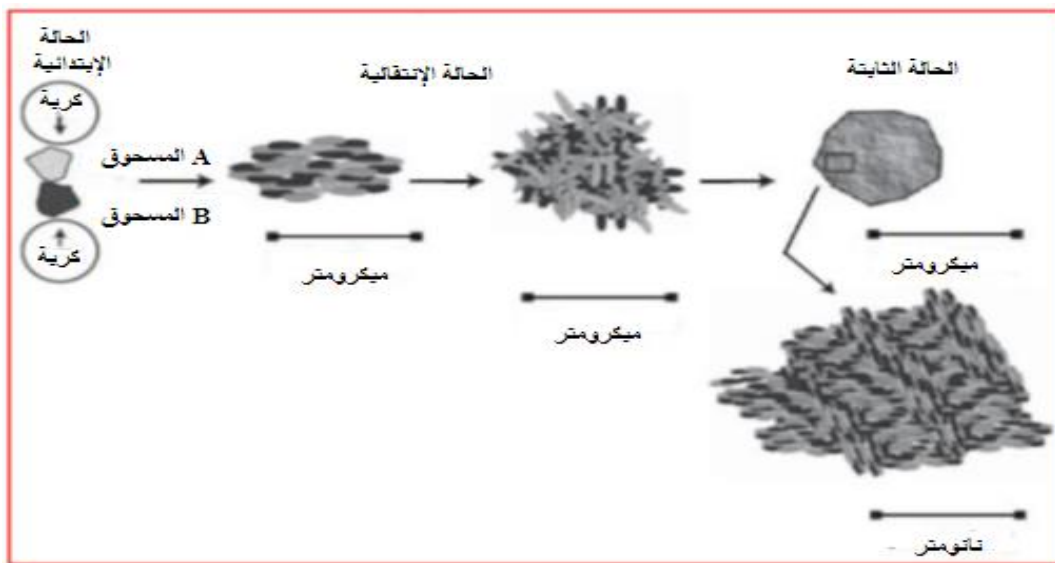
تُمكن عملية السحق بواسطة الطاقات العالية بتركيب المواد التي نُظمت في مقياس النانوي وذلك عند درجة حرارة الغرفة و التي يصعب أو يستحيل الحصول عليها بالطرق التقليدية مثل : الإنصهار – التصلب، و تم تطوير هذه الطريقة الجديدة للتوليف بواسطة بنجامين في عام 1960م لتفريق الحبيبات الدقيقة جدا من الأكاسيد (O.D.S. = Oxide Dispersion Strengthening) وذلك في مصفوفة معدنية ، من أجل تحسين خصائصها الميكانيكية [2].

إبتداء من عام 1980م، وهذه العملية تشهد الكثير من التطور، حيث أكتشف أنه يمكن توليف جميع أنواع المواد : السبائك غير المتبلورة [3-4]، المحاليل الصلبة المتشعبة بإزدياد العناصر غير قابلة للمزج مع التوازن الديناميكي الحراري [5]، المركبات شبه بلورية [6-7]، والسبائك المعدنية المضطربة [8].

أستخدم المصطلحان لتعريف السحق بواسطة الطاقة العالية : عندما نتحدث عن التوليف الميكانيكي (MA) mécanosynthèse ، "mechanical alloying" (باللغة الإنجليزية)، عندما تحتوي المساحيق الأولية على تكوين مختلف عن تكوين الوصول ، « mechanical milling » ، في الحالة المعاكسة [9].

2.2.1.IV. مبدأ السحق :

خلال عملية السحق تحدث العديد من التصادمات بين الكرات / المساحيق والكرات / المساحيق / الجدار . وبذلك يتم سحق وتكسير جزيئات المسحوق حتى تصبح رطبة و متماسكة . في البداية، سوف تتكون الحبيبات الرقائقية من العناصر المكونة وتميل إلى تشكيل تجمعات التكتلات (agglomérats) الخشنة. وفي وقت لاحق ، سوف تساعد آلية الإجهاد على تعزيز التكسير على حساب الالتحام وتقليل متوسط حجم الحبيبات. ثم من خلال الزيادة في زمن السحق، يتم التوازن بين الالتحام وإنقسام الجزيئات، اعتمادا على ليونة العناصر أين سيتم وضعها. أثناء عملية السحق ، يتم إدخال عدد كبير من العيوب البلورية في البنية (الفجوات ، والإخلاعات ، وحدود الحبيبية)، والتي سوف تتسبب في تكسير الجزيئات ولكن أيضا تسهيل إنتشار العناصر لتشكيل بنية جديدة. في نهاية السحق، يكون المسحوق عادة بحجم ميكرومترى ولكن له بنية نانوية بلورية الشكل IV -1 (عادة ، أبعاد البلورات يبلغ حوالي 10 نانومتر). المادة التي تم الحصول عليها هي أيضا متجانسة كيميائيا ، ويكون تكوين كل الحبيبات متطابقة. علاوة على ذلك، كونها طريقة للتركيب للخروج من التوازن وتجري عند درجة الحرارة المحيطة [10].



الشكل IV -1 : المراحل المختلفة في تطور المساحيق الأولية أثناء السحق [11].

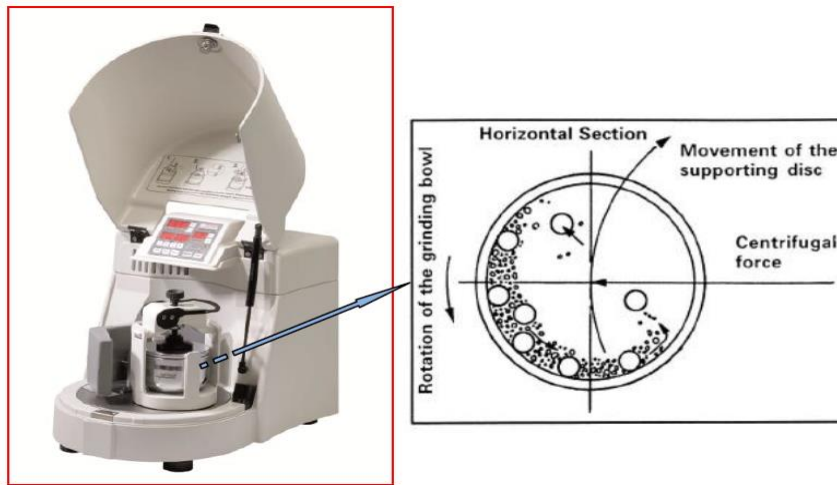
تتكون هذه التقنية من إجراء تفاعلات كيميائية ، وليس عن طريق التنشيط الحراري التقليدي، ولكن من خلال تطبيق الإجهادات الميكانيكية (السحق) التي تهدف إلى نشر الذرات المؤدية إلى إعادة التركيب الذري، أي التفاعلات الكيميائية. إن النتيجة الأساسية المتحصل عليها من خلال عملية السحق هو إنخفاض في أحجام الحبيبات، حيث يرافق هذا الإنخفاض تفاعلات في السطوح أي ما يسمى ب " التنشيط " ، وزيادة الأسطح النوعية التي تسهل بعد ذلك تداخل إنتشار الذرات بين حبيبات التركيبات الكيميائية المختلفة [12].

3.2.1.IV. إختلاف طرق السحق الميكانيكي:

إن المعدات النموذجية لتحقيق التوليف الميكانيكي هو السحق بواسطة الطاقات العالية، جميع أنواع المساحق تتكون من واحد أو أكثر من الجرات التي تحتوي على كرات أو قضبان. حيث توضع المواد في الجرة على شكل مسحوق. عموما يتم تصنيع الجرار والكرات أو القضبان من المواد التي تحمل مقاومة عالية للتلف ولمنع التلوث. الأنواع الثلاثة الأكثر شيوعًا للمساحق المختبرية هي:

1.3.2.1.IV. السحاق الكوكبي planetary:

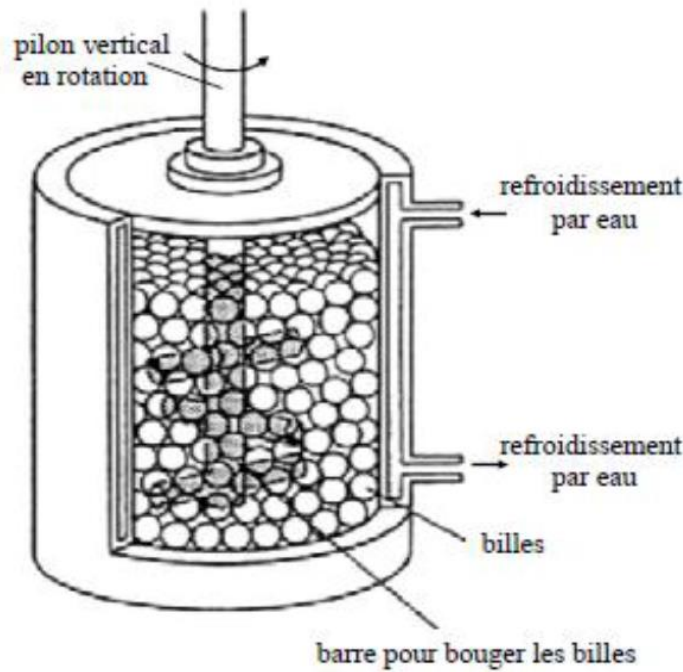
يتم وضع العشرات من الكرات التي يبلغ قطرها 1 أو 2 سم مع المادة المراد سحقها داخل (جرة) ذات الشكل الأسطواني و التي تدور بسرعة زاوية ω ، تتكامل مع قرص يدور في إتجاه معاكس له بسرعة زاوية Ω الشكل 2-IV . السحق يكون إما عن طريق الصدمات أو عن طريق الاحتكاك الذي يؤدي إلى التسخين الخارجي، حيث يتراوح متوسط درجة حرارة البوتقة بين 50°C و 120°C اعتمادا على سرعة الكرات، وإرتفاع درجة الحرارة المحيطة بين 60 و 300°C [13]. لمنع التسخين يكون مهم جدا إجراء السحق بشكل عام في عدة دورات تقطعها فترات راحة. يتم تثبيت الحالة المستقرة بعد 24-100 ساعة من السحق اعتمادًا على المواد المسحوقة. يستخدم السحاق الكوكبي عادة في المختبر ويمثل وسيلة فعالة لتخليق بضع عشرات من الجرام من المساحيق ذات البنية النانوية بواسطة السحق [14].



الشكل IV - 2: يمثل تقنية السحق الكوكبي [15].

IV. 2.3.2.1. الساحق التآكلي attrition:

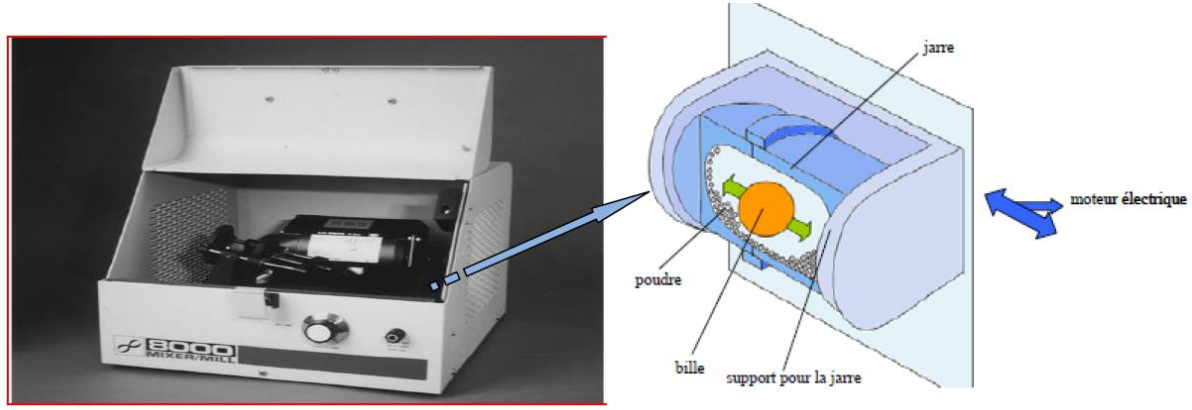
يتم وضع بأكثر من 1000 كرة أو أكثر قطرها 0.2 إلى 1 سم مع المسحوق في جرة أسطوانية ويتم تحريكها بعناصر مثبتة على المحور الدوار (الشكل IV-3) السحق يعمل فقط عن طريق حك الكرات على المسحوق. يمكن أن يصل متوسط درجة حرارة البوتقة إلى 150°C [16]. متوسط مدة السحق هو من أجل بضع ساعات [9]. هذه المساحق ، فعالة على نطاق صناعي ، إستخدامها قليل في دراسات البحث والتطوير. في المقابل ، يستخدم على نطاق واسع الساحق الكوكبي الذي يتراوح سعته من 10 إلى 250 سم³ [14] .



الشكل IV-3: يوضح تقنية السحق التآكلي [17].

IV. 3.3.2.1. الساحق الإهتزازي vibration:

يستند مبدأ الساحق الإهتزازي على حركة إهتزاز ذات تواتر عالي لأسطوانة تحتوي على المسحوق والكرات. يتكون الجهاز من جرة تحتوي على كرات. يتم تحريك الجرة أفقيًا للأمام والوراء والأفق مع تردد حوالي 20 Hz [14، 17] الشكل IV-4، حيث أن متوسط درجة حرارة بوتقة هو من 60°C وذلك بدون تسخين خارجي [18]. يمكن أن تصل درجة حرارة المسحوق إلى 200°C [19]. متوسط مدة السحق هو 24 ساعة. يستخدم عادة في المختبر لإنتاج السبائك والمساحيق ذات البنية النانوية .



الشكل 4-IV: رسم بياني لجهاز السحق الإهتزازي [10].

IV. 2.1. 4. العوامل التي تؤثر على طبيعة المنتج المتحصل عليه بواسطة السحق الميكانيكي:

❖ **طاقة السحاق** : تعتمد طاقة السحاق على كل نوع مثل (السحاق الكوكبي ، الإهتزازي إلخ). ومن حيث المبدأ، تؤدي الطاقة العالية إلى الحصول على مسحوق ذو حبيبات دقيقة بشكل أسرع. تعطينا طاقة السحاق عوامل مهمة أخرى مثل : سرعة السحق، وحيث أن السرعة العالية تجعل الحبيبات تلتصق بالجدران دون التأثير على المسحوق وتزيد من درجة حرارة الجرة، مع تأثيرات سلبية على المنتج النهائي (مثل الأكسدة) [17].

❖ **نسبة كتلة الكريات/ كتلة المسحوق**: تؤثر هذه النسبة على تشكيل المساحيق حيث يمكن أن تختلف من 1 إلى 1/220. مع زيادة هذه النسبة من الممكن تقليل الوقت اللازم للحصول على المنتج النهائي [14,17]. وبالتالي ، كلما كانت النسبة أكبر زاد عدد التصادمات لكل وحدة زمنية ، مما يؤدي إلى زيادة في درجة الحرارة المحيطة ، وبالتالي تكون عملية السحق أسرع. يعتبر نقل الطاقة إلى المسحوق بدلالة عدد وقطر الكرات.

❖ **وقت السحق** : يعتبر من أهم العوامل الرئيسية التي تتحكم في أبعاد و مورفولوجية المسحوق النهائي . حيث يتطلب تحديد وقت السحق الأمثل، المحدد لكل مركب ومتغير وفقاً لظروف السحق، يتطلب المتابعة عن طريق التوصيفات المورفولوجية البنيوية وأوقات السحق المحددة. سواء كان ذلك من أجل تشكيل السبائك أو المواد المركبة أو غيرها، فإنه من الضروري المرور عبر هذه العملية التجريبية للحصول على المركب المطلوب [10].

❖ **درجة حرارة السحق** : لها تأثير كبير على تشكيل الحالة النهائية للمنتج. درجة الحرارة المرتفعة تجعل حجم البلورات يزيد ولكن يقلل من ضغطها والقابلية للذوبان في الحالة الصلبة [20]. درجة الحرارة تختلف خلال عملية السحق، حيث لوحظ ارتفاع درجة الحرارة خلال فترة تكوين المنتج النهائي، كما لوحظ وجود فرق بين درجة حرارة الكرات و الجدار وبين الأنواع المختلفة من المساحيق المسحوقة (لدنة والهشة) .

❖ **السحق المستمر أو المتتابع:** يمكن أن يؤدي السحق المستمر إلى منتج مختلف عن ذلك الذي تم الحصول عليه بالسحق بفترات راحة [21]. يمكن أن يؤدي استخدام عوامل المراقبة في العمليات إلى حجم بلوري محدد، من خلال تنظيم عمليات التلحيم البارد، ولكن تؤدي إلى تأثيرات تلويث للمسحوق النهائي.

❖ **التلوث:** يعتبر من بين التحديات الكبرى التي يصعب إزالتها في عملية السحق الميكانيكي. يعتمد ذلك على عدة عوامل مثل: كثافة وجو السحق وطبيعة معدات السحق .

❖ **درجة ملء الجرة مع الكرات:** هو عامل مهم آخر في السحق الميكانيكي. حيث أن الملء القليل جداً أو الكبير جدا يقلل من فعالية العملية ، أي تم العثور على معدل ملء الأمثل في حدود 50-60 % من حجم الجرة. قد يعتمد المنتج النهائي على معدل تعبئة الجرة مع الكرات [20].

IV.2.1.5. أنواع المواد الخاضعة للسحق :

إن تحضير مركب جديد ابتداءً من المساحيق التي تم سحقها بواسطة السحق الميكانيكي الذي يتميز بقاعدة أساسها عمليتي اللحام و التكسير المتكررة المقدمة من طرف الكرات التي تؤثر بكمية معينة على المسحوق (فيما بينها وبين الكرات والجدار) [14، 17]. وكنتيجة لتكسير المساحيق هي تكوين أسطح جديدة يمكن أن تلتصق بجزيئات مساحيق أخرى أو يمكن ربط الحبوب بها [22]. عندما يتم الحصول على المنتج النهائي بين عمليات اللحام والكسر يتحقق التوازن، مما يؤدي إلى أبعاد ثابتة للحبيبات. هناك ثلاثة أنواع من الخلطات الأولية التي تم وصفها: أنظمة لدنة -لدنة ، لدنة -هشة، هشة -هشة .

IV.2.1.5.1. النظام لدن – لدن:

أثناء عملية السحق، تؤدي المساحيق اللدنة إلى تكوين بنية رقائقية متناوبة لعنصرين، تتطور هذه البنية عن طريق إنشاء واجهات ضرورية للخلط. يتم تكرار الشرائح بدلالة زمن السحق إلى أن تصبح غير قابلة للاكتشاف ، كما تتناقص الرقائق المتداخلة مع السحق المستمر. إن تجانس المساحيق يقاس بالسماك المتوسط للرقائق ، و يقترب بشكل جيد من دالة لوغاريتمية للزمن ويتم الحصول عليه بعد وقت طويل للسحق.

IV.2.5.2.1. النظام لدن-هش :

المركب اللدن هو مُصفح والجزء الهش يكون مُجزأ في الخطوة الأولى من عملية السحق، يليها دمج المركب الهش بين صفائح المركب اللدن. مع مزيد من السحق يتم تجزئة هذا الخليط ، متبوعاً بتوزيع مُوحد للمركب الهش في مصفوفة المركب اللدن وأخيراً يمكن تحقيق خليط على المستوى الذري.

3.5.2.1.IV. نظام هش –هش :

عادة لا يمكن خلط هذه المساحيق بواسطة السحق الميكانيكي، ولكن تحت تأثير درجة الحرارة من الممكن القيام بتنشيط حراري مصحوب بانخفاض في حجم الحبيبات عندما يكون المسحوق الأقل هشاً يتصرف مثل المواد اللدنة (حد التجزئة). عندما تصبح المادة المكونة لدنة ، تتم العملية كما هو الحال بالنسبة للأنظمة الهشة اللدنة .

3.1.IV. التشكيل :

1.3.1.IV. ضغط المساحيق :

يمكن تنفيذ ضغط للمساحيق في مصفوفة مغلقة أو في حالة الكبس الهيدروستاتيكي .

1.1.3.1.IV. طريقة الكبس أحادي المحور:

يتم في طريقة الكبس أحادي المحور تطبيق الضغط على المسحوق الموجود داخل القالب ويتم الحصول على التكثيف من خلال تطبيق القوة المحورية في إتجاه ثابت، حيث تأخذ القطعة المتكونة شكل القالب الذي يتم إجراء الضغط فيه. إن أكبر المشاكل للضغط أحادي المحور تتعلق بتوزيع الإجهادات داخل الجهاز المضغوط . تصبح الإجهادات الناتجة عن الضغط أضعف عندما نبتعد عن الثقب الذي يطبق الحمولة، بسبب الاحتكاك بين المسحوق وجدران القالب. هذا الاختلاف في الإجهاد ينتج إختلافاً في الكثافة داخل التراص : الكثافة أعلى بالقرب من مكان الضغط وأقل في وسط العينة. هذا يخلق خصائص غير متجانسة في التراص. وأخيراً ، فإن إخراج العينة المضغوطة عن طريق إزاحة المكبس السفلي هو خطوة حساسة بسبب الاحتكاك مع جدران القالب و يمكن أن تؤدي هذه الجهود إلى تشققه [24]. ولكن تعد هذه التقنية الأكثر شيوعاً وهذا راجع لتنوع الأشكال البسيطة التي يمكن تحضيرها.

2.1.3.1.IV. طريقة الكبس الهيدروستاتيكي :

تستخدم طريقة الكبس الهيدروستاتيكي في إنتاج الأجزاء التي يصعب الحصول عليها بواسطة الضغط أحادي المحور: الأجزاء ذات الاتجاه الممدود (الأنابيب)، أجزاء من الشكل المركب و / أو الحجم الكبير. هذه الطريقة للضغط لها ميزة تؤدي إلى توزيع متجانس للضغط داخل القطعة، ولذلك تستخدم أيضاً لتطوير الأجزاء التي تتطلب كثافة عالية وموحدة للغاية للمواد الخام [1]. في هذه الطريقة يتم إدخال المسحوق داخل قالب مرن، ثم يتم وضع القالب مع المسحوق في العلبة الفولاذية ذات الضغط العالي ويتم تطبيق الضغط عن طريق السائل ، وغالباً ما يكون الزيت [24].

IV.2.3.1. طريقة الصب :

تستخدم هذه التقنية على نطاق واسع في تصنيع الأدوات الصحية والأواني المنزلية والأشياء الخزفية وكذلك السيراميك التقني والمنتجات الحرارية الخاصة والمركبة ، حيث يتم خلط المواد المعدنية المسحوقة بشكل ناعم مع الماء لإنتاج صلصال، يصب في قالب مسامي يسمح بخروج السائل عن طريق القوى الشعرية .

IV.2. التليبد :

IV.1.2. تعريف :

يعتبر التليبد آخر مرحلة من مراحل تحضير قطعة خزفية، كما أنه ظاهرة معقدة يصعب إيجاد تعريف شامل ودقيق لها ولكن نستطيع أن نعتبر عملية التليبد عبارة عن معالجة حرارية تعمل أساسا على إزالة الفراغات بين حبيبات المادة الأولية وذلك تحت تأثير درجة حرارة مرتفعة ولكن يجب أن تكون أقل من درجة حرارة إنصهار المادة المعالجة، حيث يعمل التليبد على تطوير نظام الحبيبات الفردية إلى حالة تكثيف مثالية .

وخلال عملية التليبد تطرأ عدة تغيرات على أشكال وأبعاد الفراغات أي تغيرات هندسية في المواد وهذا حسب طبيعة المادة الملبدة وشروط تليبدها و يحول المادة المسحوقة إلى مادة لها قوة ميكانيكية معينة.

تكون هذه العملية مصحوبة بالظواهر التالية [25-26]:

- ❖ نقص في الأبعاد الأولية للعينة وزيادة في الكتلة الحجمية الظاهرية.
- ❖ نقص في الطاقة السطحية الاجمالية للمادة نتيجة نمو الحبيبات.
- ❖ زيادة عدد الروابط بين الحبيبات والذي يؤدي إلى شدة التماسك بين حبيباتها.
- ❖ تحسين في الخواص الميكانيكية والحرارية للعينة.

إنَّ نسبة الفراغات تُعد كمعامل جوهري لوصف طرق وظاهرة التليبد للمواد الحرارية، وذلك لإمكانية شرح تغيرات الأبعاد الهندسية للمادة بواسطة التغيرات التي تحدث على أبعاد الفراغات و أشكالها (مغلقة أو مفتوحة) والتي ترتبط بظاهرة النمو البلوري، كما تتواجد عوامل أخرى تتعلق بها تغيرات أبعاد المادة خلال عملية التليبد من بينها طبيعة المادة في حد ذاتها و أبعاد و شكل حبيباتها وكذلك تواجد الطور السائل وأيضا بشروط التليبد من ضغط ودرجة الحرارة وزمن المعالجة [27].

تشجع ظاهرة التليبد على خلق روابط قوية بين الحبيبات مما يؤدي إلى انخفاض المسامية وتقلص المادة، في حالة إزالة المسامية يطلق عليها التكتيف [28].

IV. 2.2. مراحل التليبد:

ينقسم التليبد إلى ثلاث مراحل أساسية، وهي المرحلة الإبتدائية والوسطية والنهائية، وذلك بناء على التغيرات الهندسية التي تحدث أثناء تطور البنية المجهرية من تجمع للحبيبات إلى بنية متعددة البلورات ذات كثافة عالية [29-31]، كما نستطيع أن نميز بين مراحل التليبد وذلك بالتحويلات التي تحدث على شكل وبنية الفراغات، ويمكننا تلخيص هذه العمليات في الشكل IV-5.

IV. 1.2.2. المرحلة الإبتدائية (تشكل العنق) :

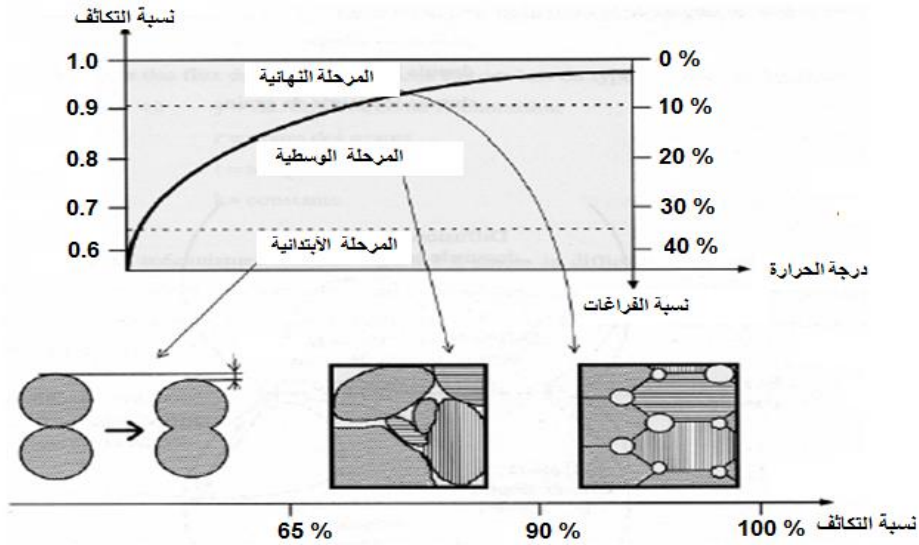
يحدث في هذه المرحلة إلتحام جزئي للحبيبات المتلاصقة، ومنه يبدأ تشكل الأعناق ونموها كما هو موضح في الشكل IV-5، أما الحبيبات الغير متلامسة فتشكل بينها الحدود الحبيبية وهذا ما يفسر بداية التماسك أو التحمل الميكانيكي . لا يحدث نمو حبيبي خلال هذه المرحلة مع وجود الفراغات المفتوحة التي تكون بنسبة كبيرة، أي أن هناك نسبة تكاثف (أقل من 65%)، حيث تنتهي هذه المرحلة عندما تتناول الأعناق وتنتشر فوق بعضها البعض وهذا يوافق تقلص صغير في الفراغات ويقدر ب % 5 من الحجم الكلي يكون مصحوبا بتغير طفيف في الكتلة الحجمية الظاهرية و إرتفاع طفيف للكثافة النسبية (معامل التكدس) و حجم الحبيبات بالنسبة للعينة .

IV. 2.2.2. المرحلة الوسطية (التكثيف و النمو الحبيبي) :

تبدأ هذه المرحلة في نمو الحبيبات مع نقصان في الفراغات، أي بداية تقلص المادة، كما يحدث إلتحام داخلي لشبكة الحبيبات. مما يؤدي إلى ظهور بنية جديدة تتكون من حبيبات وفراغات مفتوحة تميل لأخذ أشكال أسطوانية، وتبدأ هذه الأخيرة في الحركة والإنتشار حتى تصل إلى السطح مما يسمح للمادة بالتطور أي إقتراب كثافتها من الكثافة النظرية، كما تتميز أيضا بالتطور غير المنتظم للفراغات من قنوات مستمرة ومفتوحة على طول الحد الحبيبي إلى فراغات متقطعة ومعزولة ومغلقة عند زوايا الحبيبة كما هو موضح في الشكل IV-5، وفي نهاية هذه المرحلة تكون المادة قد تقلصت أقصى ما يمكن ونسبة تليبيدها تتراوح بين 65 و 92 % [33]. وتعتبر هذه المرحلة من أهم المراحل في عملية التليبد وذلك في مراقبة تطور البنى الدقيقة للخزفيات، حيث أن نسبة التكثيف تكون مرتفعة جدا .

IV. 3.2.2. المرحلة النهائية (تشكل الفراغات المغلقة):

تبدأ هذه المرحلة عندما تصل نسب التكاثف إلى ما يقارب 92% من الكثافة النظرية، أين تزداد نسبة الفراغات المغلقة على حساب نسبة الفراغات المفتوحة أين يتم عزل المسام في المادة، وهذه الخطوة الأخيرة تتمثل في القضاء على المسامية المغلقة، وتصبح هذه الأخيرة معزولة وأكثر كروية، وهي موجودة بين وداخل الحبيبات وذلك نتيجة للنمو الحبيبي كما هو موضح في الشكل III-5، وهذا ما يجعلها تتوقف عن الحركة دلالة على أن التليبد قد وصل إلى نهايته أي أن التكثيف يتم ببطء، ولكي يحدث التكاثف لابد أن يحصل نقل للمادة يؤدي بذلك وبصفة نهائية إلى نزع الفراغات.



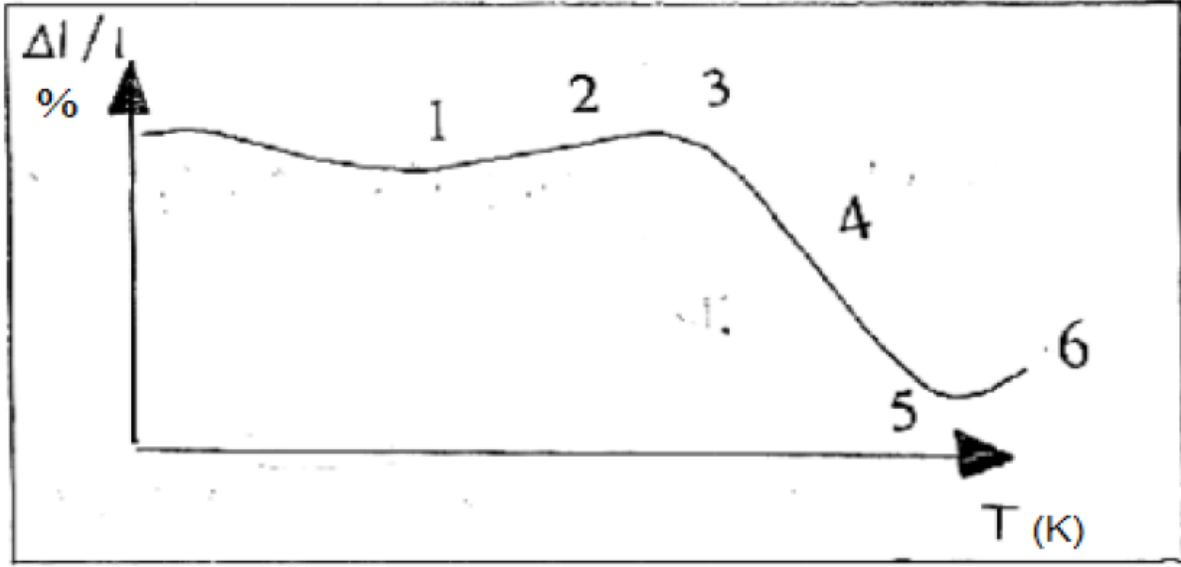
الشكل IV-5: أهم مراحل عملية التلييد [31-32].

3.2.IV. تقلص الخزفيات عند التلييد :

إن تغير حجم العينة الذي يظهر على شكل تقلص في أبعادها هو ناتج عن عدة عوامل نذكر منها : إعادة الترتيب البلوري و زيادة مساحات التلامس بين الحبيبات وإنخفاض أبعاد الفراغات وكذا زوالها. إن هذه الظواهر يمكن توضيحها في الشكل III-6 ويمكن تلخيصها في النقاط التالية :

- ❖ **المنطقة 1 :** يحدث تمدد لمجموعة الحبيبات بعد التقلص الأولي، كما يحدث إحتراق للمواد العضوية و تبخر الماء الممتص و الداخل في التركيب خلال المئات الأولى لدرجات الحرارة (ما بين 400°C و 600°C) فلا تبقى سوى حبيبات المادة الأولية .
- ❖ **المنطقة 2 :** تخضع مجموعة الحبيبات خلال عملية التحضير والتشكيل إلى تشوهات لدنة، ففي هذه المنطقة تسعى الحبيبات لإعادة ترتيبها الداخلي وتعرف هذه العملية أحيانا بإعادة التبلور الأولي كما تحدث عملية تبلور المناطق اللابلورية .
- ❖ **المنطقة 3 :** تزداد مساحة التلامس بين الحبيبات في هذه المنطقة، مما يؤدي إلى إقتراب مراكز الحبيبات المتلامسة من بعضها البعض وهذا يجعل التمدد الحاصل سابقا مهملًا، وتمثل هذه المنطقة بداية التقلص وزوال الفراغات .
- ❖ **المنطقة 4 :** تزداد مساحة التلامس بين الحبيبات أكثر، وتحاول الفراغات ذات الشكل العشوائي إكتساب شكل كروي. أما الفجوات ذات الحجم الصغير تزول بهجرتها إلى السطح عبر الحدود الحبيبية، إن هذه المنطقة تعرف بمنطقة زوال الفراغات .
- ❖ **المنطقة 5 :** تصل الكثافة في هذه المنطقة إلى أعظم قيمة لها.

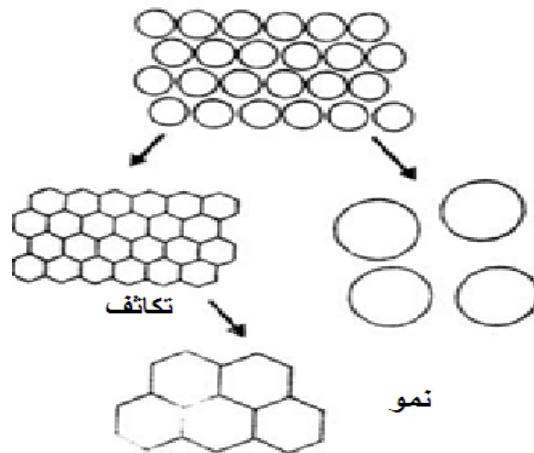
❖ **المنطقة 6 :** تبرز هنا ظاهرة جديدة وهي إعادة التبلور بين الحبيبات المتجاورة و التي لها توجهات مختلفة ، فتنمو الحبيبات الكبيرة على حساب الحبيبات الصغيرة ويستمر هذا النمو إلى أن تلتقي الحدود الحبيبية لتشكل فيما بينها فراغات كبيرة ويزداد الحجم عمليا، ويمكن إيقاف عملية التليد في المنطقة 5 لأن هذه المنطقة غير مرغوب فيها .



الشكل IV -6 : التقلص النسبي بدلالة درجة الحرارة لمادة خزفية [33].

IV.4.2. آليات التليد:

من الواضح أنه حتى يحدث التكثيف لابد أن يحصل نقل للمادة، مما يؤدي وبصفة نهائية إلى نزع الفراغات ومنه يوضح لنا الشكل IV -7 بوجود زيادة في الطاقة السطحية للمادة المسحوقة مقارنة بنفس الكتلة في حالة ما إذا كانت أحادية البلورة ومثالية (بدون عيوب).



الشكل IV -7: التطوران المورفولوجيان الممكنان للمادة خلال تقلص مساحات السطح [34].

إذن تعتبر ظاهرة التليد من الظواهر التي يصعب التحكم فيها، لهذا فإنّ الطرق التي تتبعها الحبيبات أثناء عملية التكاثر بواسطة الإلتحام وتغير شكل الحبيبات أثناء عملية التسخين تختلف باختلاف المادة، وحتى يتم التقلص لمساحة السطح الفاصل بين الحبيبات وبين الوسط الخارجي هناك طريقتين هما :

❖ تلاحم الحبيبات :

إن الطاقة الزائدة الناتجة عن السطح الفاصل (صلب- بخار) تكون غير مستعملة كلياً وهذا لتطور سطوح أخرى متمثلة في تلاحم الحبيبات بين بعضها، حيث أن الطاقة في الحدود الحبيبية تكون أقل بكثير من تلك المميزة للسطح (صلب- بخار). هذا يعني أن الطاقة الحرة تكون عادة سالبة، إلا في حالات خاصة أين تكون معدومة والجملة تؤول إلى حالة شبه متوازنة هذه الحالات نجدها عموماً في الخزفيات ذات الروابط التكافؤية مثل: النتريدات أو الكريبيدات [35].

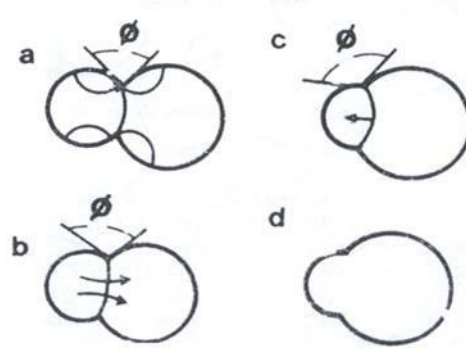
❖ كبر الحبيبات :

يرجع تأثير الاختلاف في حجم الحبيبات الأولية على شكل الانحناءات الحدود الحبيبية والشكل IV- 8 (a) يبين ذلك. إذ أن الحبيبات الصغيرة تكون تحت ضغط الحبيبات الكبيرة لتنتشر المادة من مناطق الضغط الكبرى (الحبيبات الصغيرة) إلى المناطق الأقل ضغط (الحبيبات الكبيرة). وقد تنتج عن هذه الظاهرة إنتقال الحدود الحبيبية إلى مراكز إنحناءاتها [34]. إن إنتقالات الحدود الحبيبية نحو مراكز الإنحناء تتسبب أساساً في زيادة مساحة حدود حبيبية ما والتي تعتبر سلبية من ناحية الطاقة على عملية التليد، لكنها تعتبر موافقة للطاقة التنشيطية المساعدة على تجاوز مرحلة إنتقالات الحدود الحبيبية [36-38].

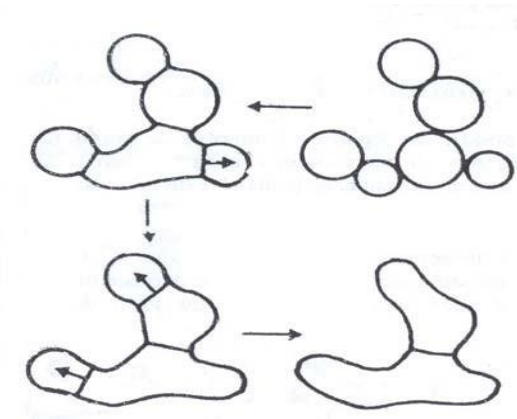
إن لنمو الحبيبات الكبرى على حساب الحبيبات الصغرى مراحل عديدة. تشكل الأعناق كما هو موضح في الشكل IV- 8 (أ) (a) إنتشار سطحي أو الإنتقال عبر الطور الغازي من الحبيبات الصغرى إلى الحبيبات الكبرى، إنتقال جمعي عبر الحدود الحبيبية لمساحة الحبيبة الصغرى نحو مساحة الحبيبة الكبرى [34].

جل هذه الظواهر، بالمحافظة على زاوية التلامس في حالة توازن، تساعد على إنتقال الحدود الحبيبية نحو مراكز إنحناءاتها الشكل IV- 8 (أ) (c) وهذا بعد التخلص من الحواجز الطاقية المنشطة لتسهيل المهمة في الإنتقال الشكل IV- 8 (أ) (d) [34].

البنية الميكروسكوبية الناتجة إذا تكون على شكل سلسلة شبكية جد مسامية أين نسبة المسامات تزيد بزيادة تماسك الحبيبات و الشكل III- 8 (ب) يبين ذلك [39].



الشكل 8- IV (أ): مراحل نمو الحبيبات الكبرى على حساب الحبيبات الصغرى [16].



الشكل 8- IV (ب): بنية سلسلة ناتجة عن نمو الحبيبات الكبرى على حساب الحبيبات الصغرى [39].

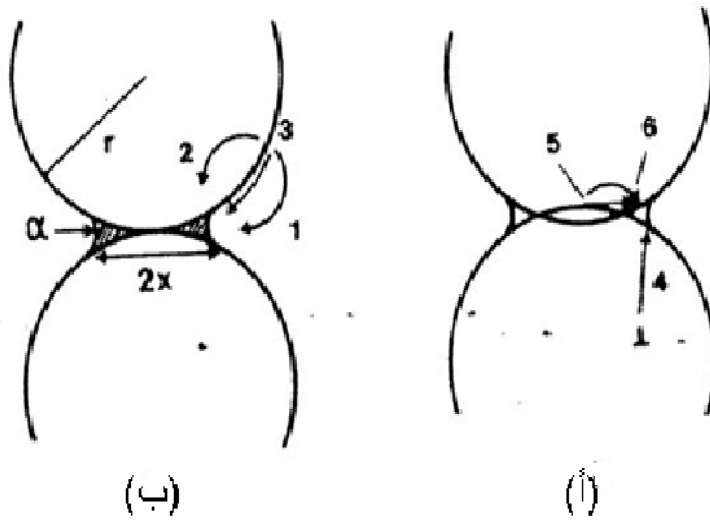
يوجد نوعان من التلييد في الحالة الصلبة والتلييد في الحالة السائلة، حيث أن التلييد في الحالة السائلة هو طريقة لتحضير مادة إنطلاقاً من مساحيق، يجب أن يكون واحد منها قابل للذوبان عند درجة حرارة التلييد، وبالتالي الحصول على طور سائل إذن هما الآليتان اللتان تتحكمان في إنتقال المادة خلال عملية التلييد والحصول على معطيات حول حركيتها. يضمن تدفق هذا الطور تكثيف المادة . في حالة التلييد في الحالة الصلبة لا يحدث ذوبان أي من المكونات المسحوق الابتدائي خلال المعالجة الحرارية .

1.4.2.IV. التلييد في الحالة الصلبة:

نفرض أن الحبيبات كروية الشكل قبل معالجتها ولها نفس القطر ومنتظمة التوزيع على كامل العينة [38] .و للتبسيط أكثر نعتبر كرتان متماثلتان مرتبطتان بعنق كما هو موضح في الشكل IV - 9 يوجد بين مختلف المناطق تدرج في الكمون الكيميائي يوافق تدرج في الضغط بسبب تواجد إنحناءات والذي يعتبر كمحرك لعملية التلييد. يمكننا تقسيم هذا الكمون إلى [34].

- ✓ **الطور الغازي:** الضغط الموجود على السطح المحدب للحبيبة أكبر منه في العنق الرابط بين الكرتين .
 - ✓ **الطور الصلب:** تركيز المادة في المنطقة المضغوطة أكبر منه في تلك المناطق المشدودة كالعنق.
- نعتبر وسط العنق كمنطقة مستوية، هذا يعني منطقة لا تخضع لضغط .

تحت تأثير هذا التدرج الكيميائي، فإن المادة تنتشر باتجاه العنق و هذا إما من مركز الحدود الحبيبية الشكل IV - 9 (أ) أو من السطح الحبيبي الشكل IV - 9 (ب) في كلتا الحالتين هناك آليات تتحكم في عملية الانتشار [34].



الشكل 9-IV: التدرج الكيميائي و طرق الانتشار بين سطح الحبيبة و العنق خلال عملية التلييد [34].

2.4.2.IV. آلية التلييد بوجود طور سائل :

إن درجة حرارة تلييد بعض المواد الحرارية عالية جداً وبالتالي فصناعتها تحتاج إلى طاقة كبيرة، وللتخفيض من هذه الطاقة تضاف إليها مواد أخرى تشكل طوراً أو أطواراً سائلة في درجات حرارة أقل من درجة حرارة التلييد، فوجود السائل يسهل عملية تكثيف المادة سواء تفاعل مع المادة الأم أم لا، وفعالية هذا التكاثر تعتمد على وجود كمية السائل، وانهلالية الطور الصلب في السائل، والانتشار الجيد للطور السائل بين الحدود الحبيبية، إن آلية التكاثر في هذه الحالة ناتجة عن القوة الضاغطة التي يولدها الطور السائل عند توزيعه على الحدود الحبيبية ، فإحاطة الطور السائل بالحبيبة خاصة إذا كانت صغيرة الحجم يدفعها إلى البحث عن حالة الإستقرار لأنها تكون قد إكتسبت طاقة كافية للتحرك بسهولة .

IV. 5.2. العوامل المؤثرة على تنشيط التليبد:

ونقصد بتنشيط التليبد تسريع وزيادة تكثيف المادة الملبدة، وذلك لخفض درجة الحرارة وزمن المعالجة، ويمكن تحقيقه بعدة طرق من بينها [28]:

- 1- إستعمال السحق الجيد أو الطرق الكيميائية للحصول على حبيبات دقيقة وذلك لزيادة مساحة التلامس بين الحبيبات .
- 2- إستعمال الإضافات وذلك لتشكيل طور سائل عند درجات حرارة منخفضة لأن وجود هذا الطور يسهل عملية التكتيف المادة .
- 3- إستعمال ضغط عالي أو متوازن عند درجات حرارة المرتفعة .
- 4- استعمال مسحوق ذو توزيع حبيبي غير متجانس، حيث تقوم الحبيبات الصغيرة بملأ الفراغات الموجودة بين الحبيبات الكبيرة و تزيد من مساحة سطوح التلامس.

IV. 6.2. آلية وحركية التحولات الطورية الحرارية في الحالة الصلبة:

IV. 1.6.2. النماذج النظرية للتحولات الطورية الحرارية والقوانين الحركية:

توجد العديد من الطرق التقريبية التي أقترحت من طرف الباحثين حول كيفية حساب القيم والثوابت التارموديناميكية والتي من بين أهمها حساب طاقة التنشيط و يرمز لها بالرمز E_a وهي مصطلح يرمز للحد الأدنى من الطاقة المطلوبة لبدء تفاعل كيميائي أي الطاقة اللازمة لتشكيل مول واحد لأي طور، و من أهم طرق التحليل الحراري تقترح طريقتان للتحليل باستخدام تقنية كل من (TG) و (DTA) و (DSC) و (DL) وهما التحليل الحراري عند درجة حرارة ثابتة ومتغيرة.

تسخن العينة في حالة ثبوت درجة حرارة المعالجة بسرعة كبيرة وعند الوصول الى درجة الحرارة معينة تثبت لمدة زمنية كافية لإنهاء عملية التحول الطوري ، وأثناء هذا يسجل التغير في الطول أو الكتلة أو كمية الحرارة كدالة للزمن و درجة الحرارة، أما في حالة تغير درجة الحرارة المعالجة فإن العينة تسخن بسرعة تسخين ثابتة و يسجل معها التغير في الطول أو الكتلة أو كمية الحرارة كدالة للزمن ودرجة الحرارة . إن في حالة ثبوت درجة الحرارة أهمية كبيرة و دقة عالية في التحليل إلا أن التحليل عدم ثبوت درجة الحرارة هو الأكثر إستعمالا نظرا لسرعته في أداء التجربة.

يعطى القانون الحركي العام الذي يصف حركية التحولات الطورية في الحالة الصلبة بالعلاقة التالية [40]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(t)f(\alpha) \dots \dots \dots (IV. 1)$$

α : كسر التفكك أو جزء التفكك ، $f(\alpha)$: دالة تصف الآلية أو الميكانيزم الذي يحدث به التحول.

$K(t)$: ثابت سرعة التفاعل يتعلق بدرجة الحرارة وهو يعطى حسب علاقة Arrhenius [41]:

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \dots \dots \dots (IV.2)$$

K_0 : معامل التذبذب الذري أو معامل التردد و T : درجة الحرارة و R : ثابت الغازات المثالية E_a : طاقة التنشيط.

• النماذج النظرية للتحويلات الطورية الحرارية في حالة تغير درجة حرارة المعالجة :

لمعرفة بعض المعاملات الحركية في حالة تغير درجة حرارة المعالجة توجد طريقتان للتحليل الأولى تعتمد على اشتقاق المعادلة (IV.1) والثانية تعتمد على مكالمتها مع أخذ وإستعمال المعادلة (IV.2).

طريقة المكاملة: تعتمد هذه الطريقة على مكاملة المعادلة (IV.1) مع أخذ المعادلة (IV.2) وفقا للمعادلة التالية:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{K_0}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \dots \dots \dots (IV.3)$$

حيث β : هي سرعة المعالجة الحرارية وهي تعطى بالعلاقة التالية:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \dots \dots \dots (IV.4)$$

باستعمال تبديل المتغير وبوضع

$$y = \frac{E_a}{RT} \dots \dots \dots (IV.5)$$

بعد تعويض المعادلة (IV.4) و (IV.5) في المعادلة (IV.3) نجد:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{K_0 E_a}{\beta R} \int_0^\infty \frac{\exp(-y)}{y^2} dy \dots \dots \dots (IV.6)$$

نضع $\int_0^\infty \frac{\exp(-y)}{y^2} dy = p(y)$ ونبسط المعادلة (IV.6) فنحصل على عبارة $g(\alpha)$ [42]:

$$g(\alpha) = \frac{K_0 E_a}{\beta R} p(y) \dots \dots \dots (IV.7)$$

حيث $g(\alpha)$: هي دالة تبين الآلية والميكانيزم الذي يحدث به التحول.

ومن المعادلة (IV.3) و (IV.7) نجد:

$$\frac{E_a}{R} p(y) = \int_0^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dt \dots \dots \dots (IV.8)$$

من أجل تحديد $g(\alpha)$ يجب معرفة $p(y)$ ولعدم وجود شكل تحليلي ثابت يسمح بحساب هذا التكامل فان طرق التحليل تختلف باختلاف عبارة $p(y)$ التقريبية لهذا نميز مجموعة من الطرق التقريبية نذكر منها:

• طريقة Kissinger:

يمكننا عند درجة حرارة النبض T_p (سرعة التحول في أقصى قيمة لها) أخذ التقريب التالي:

$$p(y_p) = \frac{\exp(-y_p)}{y_p^2}$$

لأن في معظم التحولات في الحالة الصلبة يكون لدينا عمليا .

$$0.15 < x_p < 0.6$$

و x_p هو كسر التفكك و بتعويض قيمة $p(y_p)$ بعبارته في المعادلة (IV.7) وادخال اللوغاريتيم نحصل على المعادلة Kissinger [43] والموضحة بالمعادلة (IV.11) .

$$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{K_0 R}{\beta E_a}\right) - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_p}\right) \dots \dots \dots (IV.9)$$

وبإعادة صياغة المعادلة (IV.9) نحصل على المعادلة التالية :

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{K_0 R}{E_a g(\alpha)}\right) - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_p}\right) \dots \dots \dots (IV.10)$$

يمكن كتابة المعادلة (IV.10) على الشكل التالي:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = C - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_p}\right) \dots \dots \dots (IV.11)$$

• طريقة Ozawa :

إن هذه الطريقة تعتمد على أخذ $\ln p(y) = -5.3305 - 1.052y$ حيث أن $0.2 \leq x \leq 0.6$ ، وبتعويض قيمة $p(y)$ في المعادلة (IV.7) وادخال اللوغاريتيم نحصل على المعادلة Ozawa [44] المبينة في المعادلة (IV.13).

$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{k_0 E_a}{R g(\alpha)}\right) - 5.3305 - 1.052 \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \dots \dots \dots (IV.12)$$

وعند درجة حرارة النبض T_p تأخذ المعادلة الشكل التالي:

$$\ln(\beta) = C - 1.052 \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \dots \dots \dots (IV.13)$$

• طريقة Boswell :

إقترح الباحث Boswell طريقة تعتمد على المقارنة بين طريقتي Kissinger و Ozawa ، وفقا للمعادلة التالية :

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^s}\right) = C - \frac{AE_a}{R} \left(\frac{1}{T_p}\right) \dots \dots \dots (IV.14)$$

مع s و A ثوابت، حيث في طريقة **Kissinger** $s = 2$ و $A = 1$ أما في طريقة **Ozawa** فإن $s = 0$ وقيمة الثابت $A = 1.052$ ، وعلى هذا الأساس وضع **Boswell** طريقته التي يكون فيها $s = 1$ و $A = 1$ و الموصوفة بالمعادلة التالية :

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p}\right) = C - \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_p}\right) \dots \dots \dots (IV. 15)$$

لمعرفة طاقة التنشيط بطريقة **Kissinger** و **Ozawa** و **Boswell** نرسم بيان تغيرات الدوال $\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right)$ ، $\ln\left(\frac{\beta}{T_p}\right)$ ، $\ln(\beta)$ بدلالة مقلوب درجة الحرارة $\left(\frac{1}{T_p}\right)$ بسرور معالجة مختلفة ، حيث تعطي هذه الدوال خطوطا مستقيمة نستنتج قيمة طاقة التنشيط E_a .

-
- [1] H. Belhouchet. Elaboration et caractérisation d'un composite à dispersoïdes à base d'alumine et de zircon, Thèse de doctorat, université Ferhat Abbas-Setif UFAS, Algeria (2008).
- [2] J.S. Benjamin, Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying, Metall. Trans. 1, 2943-2951,(1970).
- [3] C.C. Koch, O.B. Cavin. C.G. McKamey and J.O. Scarbrough. Preparation of amorphous Ni₆₀Nb₄₀ by mechanical alloying, Appl. Phys. Lett. 43, 1017-1019, (1983).
- [4] E. Hellstern, L. Schultz. Glass formation in mechanically alloyed transition-metal-Zr alloys, Phil. Mag. B 56 (4), 443-448, (1987).
- [5] R.B. Schwarz, R.R. Petrich, C.K Saw. The synthesis of amorphous Ni-Ti alloy powders by mechanical alloying, J. Non-Cryst. Sol. 76, 281-302, (1985).
- [6] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J.W Cahn. Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry, Phys. Rev. Lett. 53, 1951-1953, (1984).
- [7] J. Eckert, L. Schultz, K. Urban. Formation of quasicrystals by mechanical alloying, Appl. Phys. Lett. 55, 117-119, (1988).
- [8] H. Bakker, L.M. Di. Atomic disorder and phase transitions in intermetallic compounds by high energy ball milling, Mat. Sci. For. 88-90, 27-34, (1992).
- [9] S. Galdeano. Influence des conditions de broyage sur la distribution de nanoparticules magnétiques (Fe,Co) dans une matrice de cuivre, Thèse de doctorat, Université Paris-7, France (2001).
- [10] O.B. Valéry. Nouveaux matériaux d'anodes inertes élaborés par mécanosynthèse pour la production d'aluminium, Mémoire du grade de Maître ès sciences, Université du Québec, INRS, (2013).
- [11] E. Gaffet, G.Le Caër., Mechanical processing for nanomaterials, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, American Scientific Publishers,(2003).

- [12] M. Khachane. Étude des matériaux ferroélectriques (céramiques et couches minces à base de niobates alcalino-terreux) et multicouches ferroélectriques-catalytiques pour capteur de gaz, Thèse de doctorat, Université du Sud Toulon-Var, France, (2007).
- [13] J. Eckert, L. Schultz, K. Urban. Formation of quasicrystals by mechanical alloying, Appl. Phys. Lett. 55, 117-119, (1988).
- [14] E. Gaffet, G. Le Caër. Mechanical processing for nanomaterials, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Edited by H. S. Nalwa, Vol. X, 1-39, (2004).
- [15] T. Sahraoui. Détermination des paramètres cinétiques des céramiques à base de Kaolin-Alumines, Université Mohammed Seddik Benyahia-Jijle , Algérie (2017).
- [16] H. Kimura. Process design for solid state amorphization in high-energy ball milling, Sol. State Phen. 8-9, 47-60, (1989).
- [17] C. Suryanarayana. Mechanical alloying and milling, Progress Mater. Sci. 46, 181-184, (2001).
- [18] C.C. Koch. Materials synthesis by mechanical alloying, Annu. Rev. Mater. Sci. 19, 121-143.(1989).
- [19] Y. Chen. Contribution à la physique du procédé de mécanosynthèse, Thèse de doctorat, Université d'Orsay : rapport CEA R-5620, (1992).
- [20] F. Popa. Elaboration et étude de poudres magnétiques douces (Ni-Fe, Ni-Fe-X, Ni-Fe-X-Y) à l'état nanocristallin par broyage mécanique de haute énergie, Thèse de doctorat, Université Technique de Cluj-Napoca, (2008).
- [21] Z. Sparchez, I. Chicinas., Proceedings of European Congress on Powder Metallurgy, vol. 2, 99-104, (2005).
- [22] R. Watanabe, H. Hashimoto, G.G Lee, Computer simulation of milling ball motion on mechanical alloying (Overview), Materials transactions, JIM, Vol. 36, No. 2, 102-109, (1995).

- [23] D.L. Zhang. Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling, Progress Mater. Sci. 49, 537-560, (2004).
- [24] L.R.O. Navarrete. Etude du frittage de poudres par microtomographie in situ et modélisation discrète, Thèse de doctorat, Institut polytechnique de Grenoble, (2009).
- [25] A. Harabi, Studies of an alumina–chromia system containing mullite., Thèse Doctorat Manchester Materials Science Centre, UMIST, Manchester, UK, (1990).
- [26] Y. Jorand, Thèse d'état, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, (1991).
- [27] م. حرايز، تحضير و تلبيد الخزفيات ذات الأساس كاولان-ألومينا ودراسة خصائصها الفيزيائية والميكانيكية
مذكرة دكتوراه ، جامعة العقيد الحاج لخضر باتنة، الجزائر (2010).
- [28] G. Cizeron. Le frittage sous son aspect physico-chimique, L'industrie Céramique, 713-729,(1968).
- [29] J. Frenkel, Viscous flow of Crystalline bodies Under the action of Surface Tension, J. Appl. Phys. 9(5) p385-391.(1945).
- [30] R. L. Coble, Sintering Crystalline Solids. II Experimental test of Diffusion models in powder compacts, J. Appl. Phys, 32(5): p793-99.(1961).
- [31] S. Somiya and Y. Hirata, Mullite powder technology and applications in Japan. American Ceramic Society Bulletin,. 70(10): p. 1624-1632, (1991) .
- [32] أ. رغدي ، دراسة آلية وحركية كل من التلبيد والتحولات الطورية لمواد حرارية قاعدتها أكسيد الزركونيوم
و الجبسيات مضافا لها الكاولان المحلية ، مذكرة دكتوراه ، جامعة محمد بوضياف بالمسيلة ، الجزائر (2018).
- [33] L.Gion, Aspect théorique et Pratique du Frittage des Oxydes Purs, Extrait de l'industrie céramique , France, P.156-163, (1968).
- [34] D.Bernache – Assolant , « chimie – physique du frittage » , Editions Hermès , paris (1993).

- [35] D. Hoge, J. A. Pask, Thermodynamic and Geometric Conciderations of Solid State Sintering, *Ceram. Int.* 3, p 95-99. (1977).
- [36] G. Greskovich, K.W. Lay, Grain Growth in in very porous Al_2O_3 Compacts . *J. Am. Ceram. Soc.*, 55(3). P. 33-46, (1972).
- [37] B. J. Kellet, F. F. Lange, Thermodynamics of Densification : I. Sintering of Simple Particle Arrays, Equilibrium Configurations, Pore Stability, and Shrinkage . *J. Am. Ceram. Soc.*, 72(5). P.725-734, (1989).
- [38] F. F. Lange, B. J. Kellet, Thermodynamics of Densification : II. Grain Growth in Porous Compacts and Relation to Densification . *J. Am. Ceram. Soc.*, 72(5). P.735-741, (1991).
- [39] SJL. Kang, Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure: Elsevier Butterworth-Heinemann. (2005).
- [40] S. Perrin, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne (2002).
- [41] S. Arrhenius, *Journal of Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **4**: 226(1889).
- [42] H. E. Kissinger, Variation of Peak Temperature with Heating Rate in Differential Thermal Analysis, *J of Research of the National Bureau of Standards*, Vol. 57, No. 4, October 1956, pp. 217-221.
- [43] T. Ozawa, Estimation of Activation Energy by Isoconversion Methods, *Thermochimica Acta*, Vol. 203, 1992, pp. 159-165.
- [44] P.G. Boswell, On the calculation of activation energies using a modified Kissinger method .*Journal of Thermal Analysis*, **18**: 353 (1980).

الفصل الخامس

الطرق التجريبية المتبعة والأجهزة المستعملة

مدخل

تطرقنا في بداية الفصل إلى ماهية المواد الأولية المستعملة، وأهم

خصائصها ثم قمنا بعرض لمختلف الطرق المتبعة في تحضير وتلييد مركبي

الفوسفات الطبيعي و مسحوق الألمنيوم، وفي الأخير تناولنا مختلف طرق

التحليل و القياس المتبعة و أهم الأجهزة المستعملة فيها.

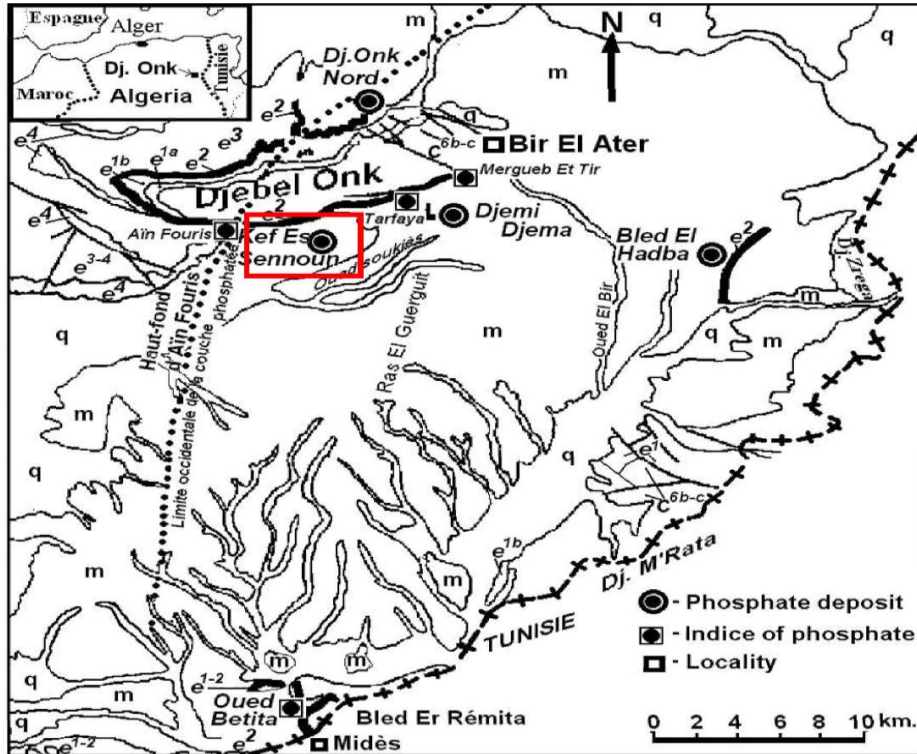
1.V. خصائص المواد الأولية المستعملة :

في هذا العمل ، تم إستخدام الفوسفات الطبيعي (Ph) ومسحوق الألمنيوم ، حيث أن الفوسفات الطبيعي الذي تم إختياره متواجد في منطقة تبسة منجم جبل العنق، أما بالنسبة إلى مسحوق الألمنيوم فهو مسحوق مخبري مصنع من طرف شركة Aldrich وتبلغ نقاوته حوالي 99 % .

1.1.V. الفوسفات الطبيعي (Ph):

تم الحصول على الفوسفات الطبيعي (Ph) من منجم جبل العنق ببلاد الهضبة، الواقع على بعد حوالي 100 كيلومتر جنوب مدينة تبسة، أي في الجنوب الشرقي من الجزائر في الناحية الشرقية عند الحدود الجزائرية – التونسية بولاية تبسة .

يتكون جبل العنق الذي يبلغ طوله حوالي 20 كيلومتراً من سلسلة الطبقات الرسوبية التي تشكلت في نهاية العصر الطباشيري وبداية العصر الأيوسيني ويشمل كذلك العديد من القطاعات أو التشكيلات الفوسفاتية التي توجد في كهف السنون الشكل 1-V .



الشكل 1-V: خريطة جيولوجية لرواسب الفوسفات في منطقة جبل العنق [1].

2.1.1.V. الدراسة المجهرية للفوسفات الطبيعي :

توجد في حقل بلاد الهضبة طبقة متواصلة تقريبا من الفوسفات حيث يتراوح سمكها حوالي 30 مترا [2] وهي نوعان حيث أن النوع الأول ذو اللون الفاتح أما النوع الثاني فهو رمادي اللون حيث أن هذه الأنواع و الألوان لها علاقة بوجود مادة عضوية تؤثر على نسبة تواجد الفوسفات ، وتتميز بإحتوائها على ثلاث أنواع من الطبقات وهي [2]:

❖ الطبقة القاعدية (Couche basale):

أظهرت النتائج المجهرية للطبقة القاعدية عن وجود (faciès) الفوسفات السوداء الشكل V-2(A) مع اختلاف في حجم الحبيبات حيث تتراوح بين (100µm الى 1000µm) ويرجع اللون الأسود إلى وجود المادة العضوية. كما أنها تحتوي على الحبوب الفوسفاتية وهي فقيرة من P_2O_5 وكثيرة الدولوميت .

❖ الطبقة الرئيسية (Couche principale):

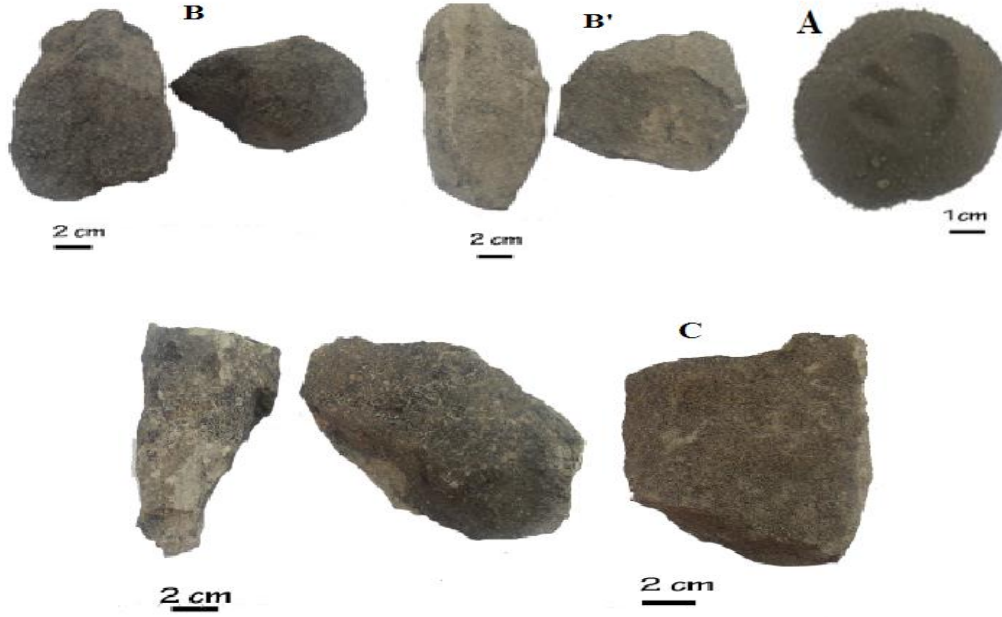
بينت البنية المجهرية لهذه الطبقة عن وجود حبيبات فوسفاتية وتناقص في إسمنت الطين والكربونات و غالبية حبيبات الفوسفات هي كريات، وتأتي في أشكال عديدة (بيضوية ، مدورة ولولبية) وهي قليلة الدولوميت وغنية ب P_2O_5 أو يلاحظ وجود (deux faciès) حسب اختلاف لون الفوسفات وهما :

- الفوسفات الأبيض الصوفي : وهي قابلة للتفتت مع مظهر رملي من إسمنت الكربونات، وهي فقيرة من المواد العضوية وغنية بالحبوب الفوسفاتية ونجدها عبارة عن كريات حجم الحبيبات فيها متجانس قليلا (50 ميكرو متر إلى 500 ميكرومتر) الشكل V-2(B').

- الفوسفات الأسود: الغني بالمادة العضوية ، قابل للتفتت مع أسمنت طيني، فقير في الحبوب الفوسفاتية. نلاحظ وجود كريات حجم حبيباتها متجانس قليلا (50 ميكرو متر إلى 500 ميكرومتر) الشكل V-2(B).

❖ الطبقة العليا (Couche sommitale):

لون فوسفات الطبقة العليا على مستوى المنجم هو بني فاتح ، وأحيانا داكن . فوسفات هذه الطبقة فقيرة في الحبوب الفوسفاتية ، وهي صلبة وغنية من الإسمنت الطبيعي الكاربوناتي . تكون الحبيبات غير متجانسة ويتراوح من 50 ميكرومتر إلى أكثر من 1 مم وتكون الحبيبات أحيانا بأشكال مستديرة بنية داكنة تمثل 40 % من إجمالي الحبيبات الفوسفاتية و تحتوي على نسبة قليلة من P_2O_5 وغنية بالدولوميت الشكل V-2(C).



الشكل 2-V: تمثل مختلف العينات للفوسفات باختلاف الطبقات [3].

3.1.1.V. التركيبة الكيميائية والمعدنية للفوسفات الطبيعي :

الفوسفات الطبيعي هو عبارة عن معادن تتشكل بواسطة روابط بين أيونات المعادن و أيون الفوسفات PO_4^{3-} وتشمل أكثر من 200 نوع من المعادن. يشمل المصطلح العام للفوسفات الطبيعي مجموعة من المعادن المركبة من أصل متنوع وهذا ما يمثلته الجدول 1-V.

المعادن الثانوية	المعادن الأساسية	الطبقات الفرعية
كوارتز ، كالسيت	كربونات الهيدروكسيباتيت ، دولوميت ، الفليورباتيت ، كربونات الفليورباتيت ، هيدروكسيباتيت	الطبقة العليا (PBM12)
كوارتز ، كالسيت	كربونات الهيدروكسيباتيت ، دولوميت ، كربونات الفليورباتيت	الطبقة الأساسية (PBM13)
كوارتز ، كالسيت ، جبس	دولوميت ، كربونات الهيدروكسيباتيت ، كربونات الفليورباتيت ، هيدروكسيباتيت	الطبقة القاعدية (PBM14)

الجدول 1.V: أهم المواد التي يحتوي عليها الفوسفات الطبيعي [2-4].

2.V. تحضير العينات:

قمنا بوضع مساحيق الفوسفات الطبيعي ذات قطر حوالي 200 ميكرومتر و وزن 50 g في جرة من الزركون أسطوانية الشكل بقطر 80 mm (250 ml من الحجم) مع 15 كرة فولاذية ذات قطر 19 mm. تمت إضافة الإيثانول إلى المساحيق بمقدار 25 ml. أجريت تجارب السحق في جهاز السحاق الكوكبي (Fritsch pulverisette 6) الشكل 3-V وتم تنفيذها في درجة حرارة الغرفة بسرعة دوران تبلغ 250 دورة في الدقيقة، حيث كان متوسط حجم الحبيبات بعد 5 ساعات من السحق هو 4.08 ميكرومتر. ثم تم تجفيف الخليط عند $^{\circ}\text{C}$ 120 لمدة 24 ساعة، وبعدها تم سحقه يدويا وغربلته بواسطة منخل قطره 100 ميكرومتر.

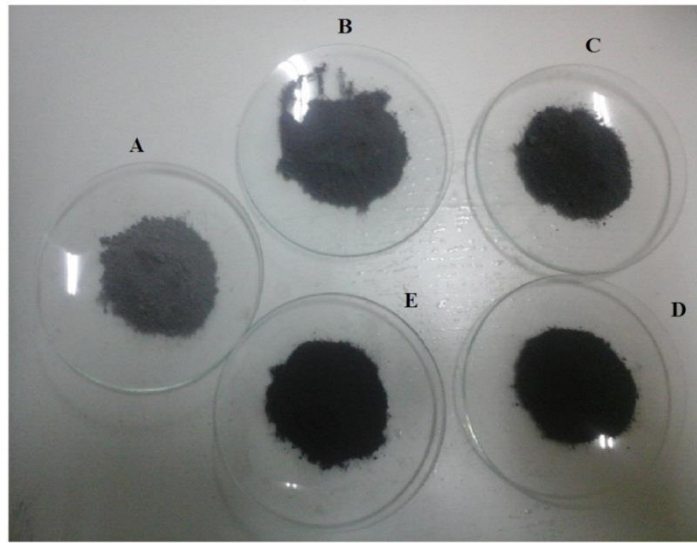
قمنا بتحضير خمسة خلائط باسم 1 و 5 و 10 و 20 و 40 h علما أن مركباتها تعطى في الجدول 2-V وهي مصنوعة من الفوسفات الطبيعي ومسحوق الألمنيوم وذلك بخلط 95 % من الفوسفات الطبيعي مع 5 % من مسحوق الألمنيوم و 30 ml من الإيثانول. ولقد تم استخدام الإيثانول في عملية السحق للحد من تلوث المواد وتأكسد الألمنيوم. تم سحق كل تركيبة عند درجة حرارة الغرفة لمدة: 1 ، 5 ، 10 ، 20 و 40 ساعة ، على التوالي ، باستخدام السحاق الكوكبي بسرعة الدوران تبلغ عند 300 دورة في الدقيقة ، ثم تم تجفيف الخليط المتحصل عليه عند $^{\circ}\text{C}$ 120 لمدة 24 ساعة ثم سحقه يدويا وغربلته من خلال منخل قطره 70 ميكرومتر.



الشكل 3-V: السحاق الكوكبي (Fritsch P6).

الخلاط	الفوسفات الطبيعي (كتلة %)	مسحوق الألمنيوم (كتلة %)	الإيثانول (ml)	مدة السحق (h)
(Ph+Al) سا 1	(g45.5) 95%	(g2.65) 5%	30	1
(Ph+Al) سا 5	(g45.5) 95 %	(g2.65) 5%	30	5
(Ph+Al) سا 10	(g45.5) 95 %	(g2.65) 5%	30	10
(Ph+Al) سا 20	(g45.5) 95 %	(g2.65) 5%	30	20
(Ph+Al) سا 40	(g45.5) 95 %	(g2.65) 5%	30	40

الجدول 2-V: يمثل التركيبات المختلفة للخلائط.



الشكل 4-V: يمثل الخلاط المختلفة التي تم تحضيرها حيث A:1سا، B:5سا، C: 10 سا، D: 20 سا،

E:40 سا.

تم تشكيل العينات على شكل أسطوانات حيث يبلغ قطرها 13 mm وهو ثابت في جميع العينات وسمكها ما بين 4 mm و 5 mm. عن طريق كبس المساحيق داخل قالب من الفولاذ المعالج وباستعمال جهاز الكبس هيدروستاتيكي يدوي الذي تصل قيمته العظمى إلى 12 طن، حيث طبقنا ضغط مقداره 100 MPa على جميع العينات. تم تلييد العينات باستخدام فرن من نوع ST-1800MX تصل درجة حرارته القصوى إلى 1800° C و تم تسخين الأقراص المضغوطة إلى 800 °C بسرعة 5° C/min ثم بعد 800°C تم الزيادة في سرعة التسخين لتصل 10° C/min الى غاية الوصول إلى درجة الحرارة المراد تحقيقها لمدة ساعتين يتم تبريد العينات ببطء داخل الفرن بإستعمال نفس شروط التسخين وذلك لتجنب تكسير العينات.

3.V. أهم الطرق والأجهزة المستعملة :

تستلزم دراسة الخصائص الكيميائية والفيزيائية والحرارية للمواد الخام المستخدمة (الفوسفات الطبيعي ومسحوق الألمنيوم) وكذلك العينات التي تم تحضيرها بإستعمال التقنيات التالية:

- التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FT-IR) .
- طرق التحليل الحراري المناسبة وذلك لدراسة التحولات التي تحدث مع إمتصاص للطاقة أو نشرها (التحليل الحراري التفاضلي: ATD)، والتي قد تترافق مع فقدان للكتلة (التحليل الحراري الكتلي : TG)
- حيود الأشعة السينية وذلك لتحديد طبيعة الأطوار المتبلورة .
- المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) .
- التحليل بواسطة أطياف رامان (Raman).
- الصلادة المجهرية .

1.3.V. التحليل البنيوي بواسطة حيود الأشعة السينية (DRX) :

يُمكن هذا التحليل من تحديد المراحل البلورية المكونة للعينات بالمقارنة مع الملف المرجعي JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) وكذلك لحساب درجة التبلور وثوابت الشبكة البلورية المرتبطة بها.

يرتكز مبدأ هذه التقنية (الشكل 5-V) على قذف العينات بحزمة من الأشعة السينية أحادية اللون، والتي تتميز بطول موجي λ ثابت، ومنها يتم تحليل الإشارة المنعرجة. في كل موجة ساقطة (الحيود) للحزمة تقابلها شدة الإشارة المنعرجة التي تظهر من خلال ذروة حيود الأشعة السينية. حزمة الأشعة السينية ذات الطول الموجي λ تصطدم بجميع المستويات البلورية بزوايا الإنعراج θ التي تكون مفصولة بمسافة d [5] وفق قانون براغ وهو:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (V. 1)$$

مع:

d_{hkl} : المسافة التي تفصل بين المستويات البلورية .

θ : زاوية إنعراج الأشعة السينية على المستويات المنعرجة.

n : رتبة الإنعراج .

λ : الطول الموجي لحزمة الأشعة السينية.

1.1.3.V. التحليل بواسطة الإنعراج الأشعة السينية في درجات حرارة مرتفعة (in situ):

يتم تنفيذ تحليل تأثير درجة الحرارة المتوسطة باستخدام غرفة إرتفاع درجة الحرارة Anton Paar HTK1200 (الشكل 6-V) المثبتة في مقياس الانعراج للأشعة السينية، وهي مجهزة بمقاومات Kanthal ، ونوافذ Capton، ودائرة تبريد بالماء ، وهي تسمح بالقيام بقياسات عند درجة الحرارة حتى 1200 °C.

يتم تسجيل البيانات المختلفة للإنعراج باستمرار ولتبسيط عرض النتائج وبسبب حقيقة أن تطور الأكاسيد المتكونة يكون بطيئاً جداً في بعض الأحيان ، فإن الصور ستعرض مجموعة من الأطياف الأشعة السينية التي يتم الحصول عليها على فترات منتظمة.

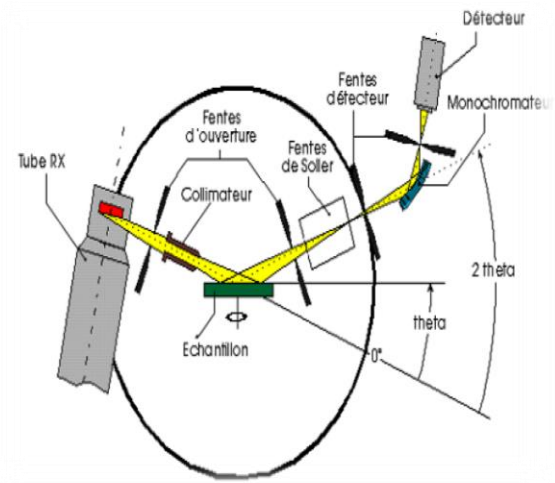
أجريت تحليلات حيود الأشعة السينية عالية الحرارة (HTXRD) باستخدام جهاز قياس الإنعراج Philips X'pert powder . تم ضغط جميع مساحيق الخلطات عند ضغط 100 MPa وتم تشكيلها على شكل مربع بطول 9 mm وسمك 0.9 mm.

وكانت شروط تجربة HTXRD in situ بإستعمال إشعاع Ni-filtered Cuka ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) الذي تم إنتاجه (في 40 mA/ 40 kV) ومقياس الزوايا PW3050 / 60، وشملت دورات HTXRD الحرارية في الموقع التسخين من درجة حرارة الغرفة إلى 900 °C بمعدل مماثل لتلك المستخدمة في التحليل الحراري التفاضلي (DTA) والتحليل الحراري الكتلي (TG) (10 K min^{-1}). خلال التسخين، تم الاحتفاظ بالعينة عند درجات حرارة مختلفة لمدة عشر دقائق للتحليل بواسطة DRX.

2.1.3.V. التحليل بواسطة الإنعراج الأشعة السينية عند درجات الحرارة العادية (standard):

تم الحصول على بيانات مختلفة من المواد من الجهاز (المذكور سابقا) ، مع إستعمال الأشعة السينية لمهبط النحاس (Cu K α) وذلك باستخدام إشعاع ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) الذي تم إنتاجه بجهد 40 kV وبكثافة التيار 30 mA. يتراوح نطاق التحليل بين 10° و 70° مع خطوة قدرها 0.02° ووقت الإقنتاء قدره 2 ثانية.

أما البرنامج المستخدم لتحديد المراحل البلورية هو DIFFAC plus، كما إستعملنا برنامج خاص يحتوي على جميع بطاقات العناصر JCPDS للمركبات ، وذلك لنتعرف على جميع الأطوار المتشكلة .



الشكل 6-IV : غرفة درجة الحرارة العالية أنتون بار HTK

الشكل IV-5 : رسم تخطيطي لمبدأ إنعراج

[7] 1200 ° C

[6] RX

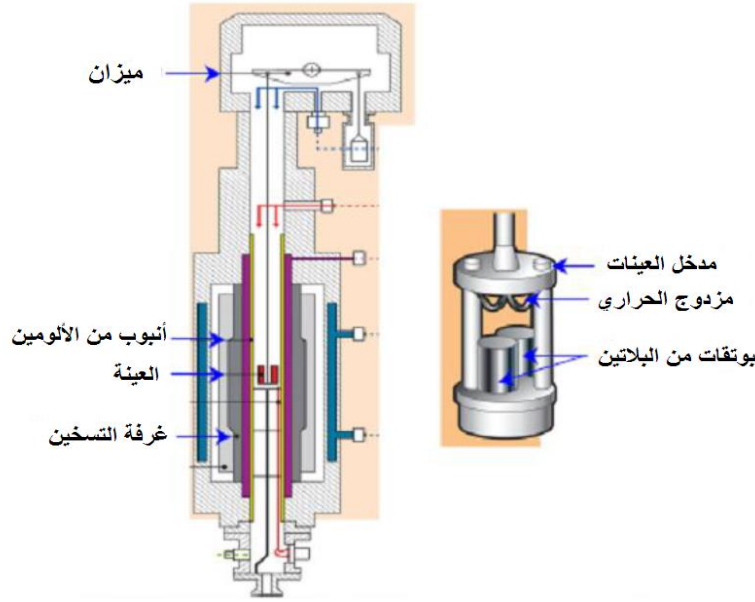
2.3.V. التحليل الحراري التفاضلي (ATD) والتحليل الحراري الكتلي (TG):

التحليل الحراري التفاضلي (ATD) هو تقنية التحليل الحراري التي تتكون من تتبع تطور فرق درجة الحرارة بين العينة والمرجع، يعتمد التحليل الحراري التفاضلي (ATD) على دراسة الحرارة الصادرة أو التي تمتصها المادة أثناء التحولات الفيزيائية أو الكيميائية التي تخضع لها. في حالة ما إذا كانت العينة أقل حرارة من المرجع، فهي سوف تخضع لظاهرة ماصة للحرارة مثل التحلل والعكس، أما إذا كانت العينة أكثر حرارة، فهي سوف تخضع كذلك لظاهرة ناشرة للحرارة، على سبيل المثال إعادة البلورة.

أما بالنسبة إلى التحليل الحراري الوزني (TG) هو تقنية تتكون من قياس التباين في الكتلة بين العينة والمرجع. ويمكن أن يكون فقدان الكتلة نتيجة لخروج الماء، أو أي مركب آخر عند درجة حرارة ما، وهو غالباً ما يقترن بالـ ATD. تقدم قيم درجة الحرارة المقابلة لفقدان الكتلة معلومات تكميلية لتلك التي تم التحصل عليها في ATD.

أجريت قياسات التحليل الحراري التفاضلي وتغير الكتلة باستخدام جهاز Setaram Lab evo TG-DTA 1600 °C (الشكل 7-V) التي يمكن أن تصل إلى 1600 °C درجة مئوية مع α - alumina كمادة مرجعية.

كجزء من هذه الدراسة، تم استخدام بوتقة الألومين في التجارب المختلفة. أجريت القياسات بواسطة 20 mg خليط العينات في بوتقة الألومين، كان معدل التسخين من 5 إلى 40 °C/min، بين درجة حرارة الغرفة و 1400 °C.



الشكل V-7: رسم توضيحي تمثيلي لجهاز ATD-TG مقترن [8].

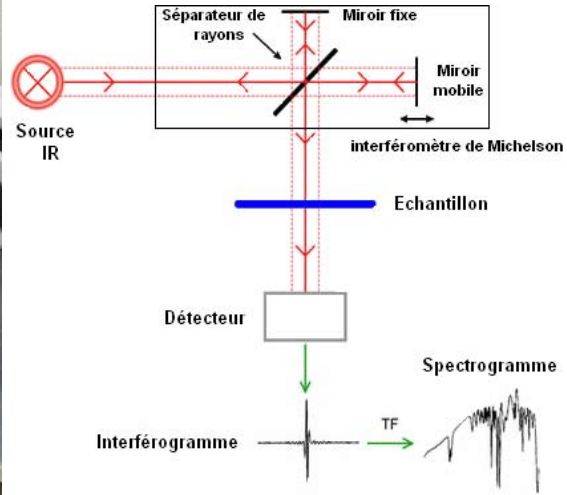
3.3.V التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FT-IR):

يقدم التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء معلومات حول طبيعة وبيئة الروابط الكيميائية المحلية الموجودة في المادة. بالإضافة إلى كونها إقتصادية وغير مدمرة، وهو طريقة تحليلية فعالة لأنه بغض النظر عن الذرات والجزيئات ثنائية الذرة يحلل أيضا المركبات الكيميائية التي تحتوي على طيف إهتزازي معين [9].

يعد التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء طريقة تكميلية لحيود الأشعة السينية للمواد ضعيفة التبلور و يعتمد مبدؤه على تداخل الإشعاعات من michelson (الشكل V-8) و تهتز الذرات والأيونات والإلكترونات حول موقع توازنها، بغض النظر عن ترتيبها، وتصبح مؤشرات التذبذب الحقيقية ذات ترددات متغيرة حسب طبيعة أنواع الروابط، يحدث إمتصاص للطاقة الكهرومغناطيسية عندما تكون المذبذبات المشعة المثارة ذات تردد مساوي لأحد الترددات الطبيعية للنظام [10].

أطياف الأشعة تحت الحمراء هي "بصمات حقيقية للمادة". عموما في الصلصال، يلعب جزيء الماء وبالتالي أيون الهيدروكسيل دورا مهما في درجة تنظيم أو إزالة المادة، حيث يعتبر تحديد نطاقات الامتصاص المرتبطة أمرا أساسيا.

تتكون هذه الطريقة في تحليل أقراص تتكون من خليط مسحوق مطحون ومنخل عند $70 \mu m$ وبروميد البوتاسيوم (KBr)، حيث يتم وضع الخليط المتجانس في قالب ويتم الضغط عليه في عدد قليل من MPa، يتم إنتاج أقراص شفافة ذات سمك حوالي $100 \mu m$ تمكن من الحصول على طيف الأشعة تحت الحمراء [11]- [14]، تم إستعمال جهاز مصنع من قبل شركة شيمادزو FT-IR 8300 E مطيافية الأشعة تحت الحمراء للتحويل فورير (FT-IR) في نطاق عدد الموجات ($400-4000 \text{ cm}^{-1}$).



الشكل 8-IV: رسم تخطيطي لمبدأ FT-IR. الشكل 9-IV: جهاز FT-IR من نوع FT-IR 8300 E.

4.3.V. تحليل البنية المجهرية بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح MEB:

المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) هو تقنية مجهرية إلكترونية تعتمد على مبدأ تفاعلات الإلكترونات بالمادة ، كما أنه قادر على إنتاج صور عالية الدقة لسطح العينة، أي يسمح بمراقبة التركيب المجهرى لمادة ما قبل المعالجة الحرارية أو بعدها. وفي الحالة التي يسمح فيها التباين الكيميائي، يكشف عن وجود أطوار جديدة في العينات المعالجة بالحرارة. يمكن إجراء التحليلات النوعية والكمية عن طريق إقتران محلل تشتت الطاقة.

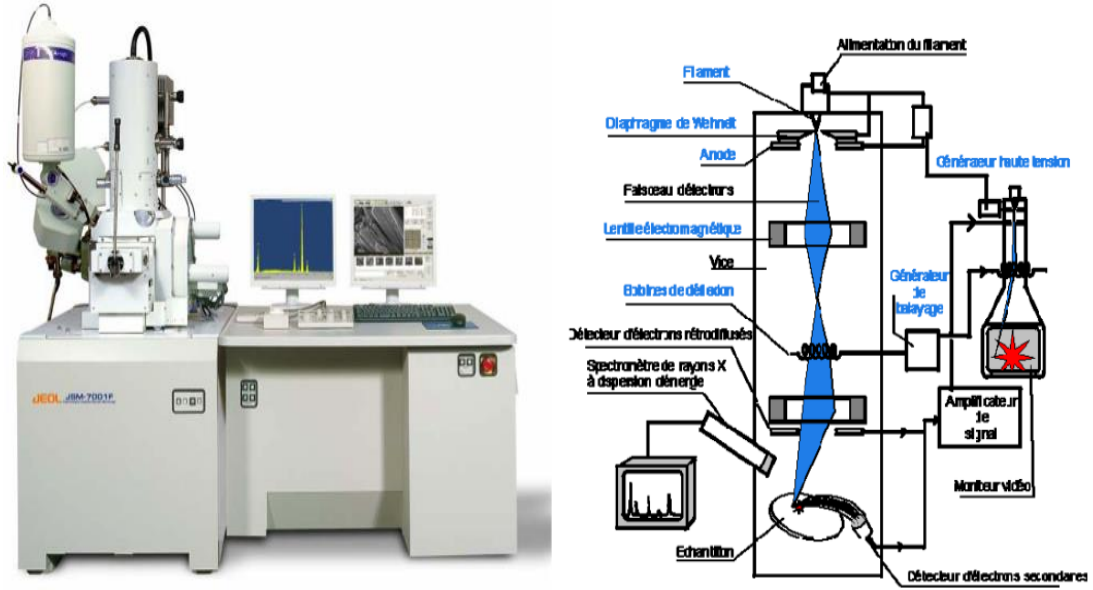
يستخدم المسح المجهرى بشكل أساسي إنبعاث الإلكترونات الثانوية والإلكترونات الرجعية حيث أن الإلكترونات الرجعية هي إلكترونات الحزمة الأولية التي تفاعلت بشكل شبه تقريبي مع ذرات العينة. يتم إعادتها في اتجاه قريب من اتجاهها الأصلي مع القليل من الطاقة المفقودة. تنبعث الإلكترونات الثانوية عندما تسبب الحزمة الأولية التي فقدت بعض طاقتها في إثارة ذرات العينة. تمتلك الإلكترونات الثانوية طاقة منخفضة (حوالي 50 eV) في نطاق واسع [11، 15-16].

تتراوح جهد الفولتية عادة بين 10 kV و 30 kV، مما يسمح بتكبير يصل إلى 30000 يستخدم الورق الكاشطة (قرص الملمع) (الصفوف من 800 إلى 2000) للقضاء على التلوث الخشن للعينات.

تمت تغطية العينات التي تمت ملاحظتها سابقاً بطبقة من الذهب من أجل جعلها موصلة بواسطة المعدن الفلزي. مع مسافة رش قدرها 35 mm و تيار 15 mA يتم الاحتفاظ به لمدة 120 s ، يتم الحصول على طبقة الذهب التي يتراوح سمكها بين 10 nm و 20 nm.

يتم تنفيذ عينات العينات (المساحيق والأقراص المضغوطة) ، بعد تعدينها بالذهب ، باستخدام معدات

JEOL JSM-7001F , XL30 (الشكل 11-IV) تعمل تحت جهد تسارع 30 kV.



الشكل IV-10: رسم تخطيطي لمبدأ MEB [17] الشكل IV-11: جهاز MEB من نوع JEOL JSM-7001F.

5.3. V. التحليل بواسطة مطيافية رامان Raman:

تستخدم مطيافية رامان مبدأ تشتت الضوء غير المرئي حسب المادة، و تتوافق مع ظاهرة الإنعشار ، من خلال الموجة الكهرومغناطيسية المسببة للإثارة للثنائي القطب ، ويرتبط هذا ثنائي القطب المستحث إلى الإستقطاب من الجزيء ويتوافق مع تشوه السحابة الإلكترونية. ولكي يكون هناك نثر رامان، يجب أن يكون هناك إختلاف في الاستقطاب القطبي للجزيء (بطريقة ما ، بحيث تشوه السحابة الإلكترونية للصرح الجزيئي) أثناء الإهتزاز.

في رامان تكون الإثارة أحادية اللون ، وبالتالي يحتوي على طاقة ثابتة ، أكبر من حيث الحجم من ذبذبة الجزيئات خلال التفاعل ، يتم إحضار الجزيء إلى حالة طاقة عالية وقصيرة العمر.

تم قياس أطياف رامان على مقياس الطيف المجهرى Renishaw 1000 بإشعاع 532 نانومتر، و تتمثل قوة الليزر 2 mW ، حيث كان النطاق المدروس من 50 إلى 1550 cm⁻¹ مع زمن 10 ثانية وكانت الدقة حوالي 3cm⁻¹.

6.3.V. قياس الصلادة المجهرية :

لمعرف الصلادة المجهرية للعينات المحضرة إستعملنا إختبار فيكارس للصلادة و ذلك بإستخدام جهاز من نوع ZWICK/Roell Indentec ، حيث قمنا بتطبيق كتلة ذات قيمة مساوية إلى 50 g ، ومنه يتم حساب الصلادة المجهرية حسب العلاقة التالية :

$$H_V(GPa) = 1.8544 \cdot \frac{P}{d^2} \dots \dots \dots (IV. 2)$$

d: قطر أثر فيكارس ويقاس بالميكرومتر $d = \frac{d_1+d_2}{2}$

7.3.V. قياس الكتلة الحجمية :

تعطى العلاقات لحساب الكثافة الفعالة والفراغات المفتوحة كالتالى:

$$d_{eff}(g/cm^3) = \frac{m_a}{(m_{ia} - m_{ie})} \cdot d_{eau} \dots \dots \dots (IV.3)$$

$$P.O(\%) = \left[\frac{m_{ia} - m_a}{m_{ia} - m_{ie}} - \frac{d_{eau}}{d_{xylène}} \right] \cdot 100 \dots \dots \dots (IV.4)$$

m_a : كتلة العينة في الهواء .

m_{ia} : كتلة العينة المشبعة بالكزيلان في الهواء.

m_{je} : كتلة العينة المشبعة بالكزِيلان في الماء .

d_{eau} : كثافة الماء ($0,997 \text{ g/cm}^3$ عند 25°C).

d_{xylene} : كثافة الكزيلان (0.880 g/cm^3).

P.O: هي النسبة المئوية للفراغات المفتوحة.

- [1] A. Boudries , Etude géologique et géostatistique de l'Uranium (U) dans le gisement de phosphate de Kef Es Sennoun (Algérie Orientale), Mémoire de magister, Université badji mokhtar -annaba ,(2008).
- [2] N. Bezzi, D. Merabet, N. Benadeslem , H. Arkoub, Caractérisation physico-chimique du mineral de phosphate de blad hadba-tebessa . Ann. Chim. Sc Mat. 26 (6), pp. 5-23. (2001).
- [3] M.Larouci, Les phosphates de la région de Tébessa (Algérie orientale) : Etude comparative et implications sur la génèse, Mémoire de Master en Géologie, Université kasdi merbah Ouargla , (2015).
- [4] J. C. Elliott, Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates, Elsevier, Amsterdam (1994).
- [5] H. Boussak, Effet de la température sur les performances des céramiques contenant la bentonite de Maghnia, Thèse de doctorat, Université M'hamed Bougara-Boumerdes, (2015).
- [6] A. Esharghawi, C Penot, F Nardou., Contribution to porous mullite synthesis from clays by adding Al and Mg powders, Journal of the European Ceramic Society, 29,31–38, (2009).
- [7] N. Karimi, Etude par diffraction des rayons X in situ des mécanismes d'oxydation de l'acier AISI 304 entre 800°C et 1000°C. Influence des dépôts sol-gel de lanthane et de cérium. Apport de la spectroscopie infrarouge à l'identification des oxydes mixtes , Thèse de doctorat , Université Blaise Pascal, Lyon, France(2007).
- [8] A. Mecif, Elaboration et Etude Des Réfractaires à Base de Mullite et du Zircon, Thèse de doctorat, Université Mentouri – Constantine, Algérie, (2010).
- [9] I. Perraud., Combustion auto-propagée et méchanosynthèse de ZnS. Etude des conversions ZnS ZnO et application à la désulfuration des gaz, Thèse de doctorat, Université de Montpellier 2,France (2012).

- [10] F. Zibouche, Phénomènes physico-chimiques liés aux transformations des kaolins, Thèse de doctorat, Université M'hamed Bougara-Boumerdes, (2009).
- [11] C. Bich, Contribution à l'étude de l'activation thermique du kaolin : évolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, (2005).
- [12] J.R. Ferraro, The Sadtler Infrared Spectra Handbook of minerals and clays. London: sadtler/heyden, (1982).
- [13] J.D. Russel, Infrared spectroscopy of inorganic compounds, Laboratory Methods in infrared Spectroscopy. New York: Wiley, (1987).
- [14] M. Avram, G. H. Maatesc., Spectroscopie Infra-rouge, Paris: Dunod, (1970).
- [15] L. Obadia, Synthèse et caractérisation de phosphate de calcium d'intérêt biologique : -Structure et propriétés de phosphate tricalcique β dopés au sodium – Formation d'apatites non stoechiométriques par hydrolyse de phosphate dicalcique dihydraté, Thèse de doctorat, Université de Nantes, France, (2004).
- [16] A. Esharghawi, Élaboration de matériaux poreux à base de mullite par procédé SHS, Thèse de doctorat, Université de Limoges, France, (2009).
- [17] N. Houta, Dispersion de phyllo-silicates et processus de frittage de céramiques silicatées, Thèse de doctorat, Université de Limoges, (2015).
- [18] H. Belhouchet, Elaboration et caractérisation d'un composite a dispersoïdes a base d'alumine et de zircon, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif 1, Algérie, (2008).

الفصل السادس

النتائج التجريبية و مناقشتها

مدخل

في هذا الفصل نتناول النتائج التجريبية التي تحصلنا عليها و مناقشتها، أين قمنا في المرحلة الأولى بتحليل المساحيق لخلائط الفوسفات الطبيعي ومسحوق الألمنيوم في درجات حرارة منخفضة و قياسية و تتبعنا التحولات الطورية التي تحدث لها بعدة أجهزة تحليلية.

في المرحلة الثانية قمنا بدراسة تأثير كل من درجة الحرارة ومدة السحق و الكتلة الحجمية الظاهرية و العيانية، كما قمنا أيضا بتحليلها كيميا بواسطة DRX ، و الصلادة المجهرية للعينات باختلاف مدة السحق، و من خلال تلك النتائج استنتجنا درجات حرارة التفكك و التحول للمواد الأولية، كما قمنا أيضا بحساب طاقة التنشيط لمختلف العينات باختلاف الطرق التقريبية .

المحور الأول

دراسة المواد الأولية و معالجة

المساحيق لخلائط الفوسفات

الطبيعي و مسحوق الألمنيوم

VI.1. دراسة المواد الأولية :

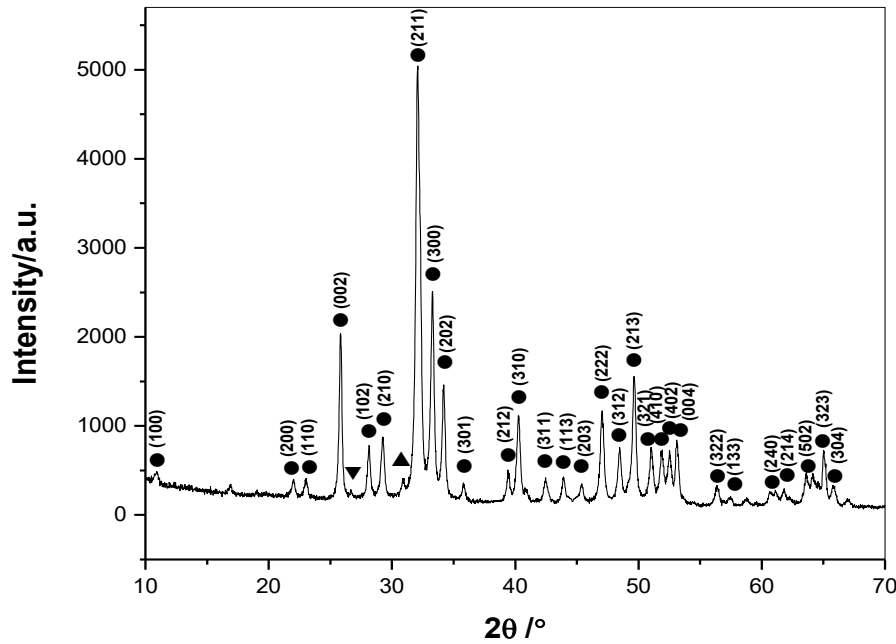
VI.1.1. الفوسفات الطبيعي (Ph):

يحتوي الفوسفات الطبيعي الذي تم استخدامه في هذا العمل على المركبات الكيميائية التالية الموضحة في الجدول 1- VI. 1- التالي :

العناصر	SiO_2	Al_2O_3	CaO	P_2O_5	FeO_3	Na_2O	SO_3	K_2O	MgO	L.O.I
النسبة الكتلية	2.30	0.41	53.16	26.74	0.69	0.85	3.26	0.10	0.75	11.74

الجدول 1-1.VI : التركيب الكيميائي للفوسفات الطبيعي المستعمل.

أظهر التحليل بواسطة حيود الأشعة السينية للفوسفات الطبيعي قبل تطبيق المعالجة الحرارية أن الهيدروكسيباتيت (HAp) هو المكون الرئيسي المعدني في العينة التي تم استخدامها في الجانب التجريبي الشكل 1-1. VI كما تحتوي أيضاً على القليل من المواد مثل : الدولوميت والكوارتز بكميات صغيرة جداً.

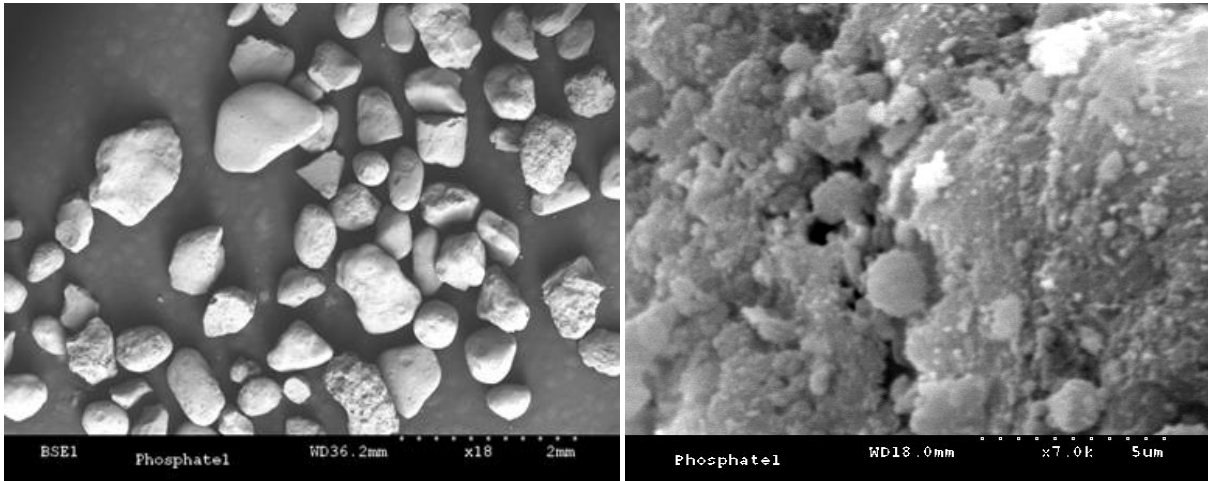


الشكل 1-1.VI: طيف الإنعراج الأشعة السينية لمسحوق الفوسفات الطبيعي .

(●: هيدروكسيباتيت ، ▲ : الدولوميت ، ▼ : كوارتز).

1.1.1.VI. التحليل بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح (MEB):

تظهر الصور المجهرية (MEB) لعينة الفوسفات الطبيعي قبل السحق في الشكل 1.VI-2. وتبين بوضوح أن حبيبات الفوسفات الطبيعي تقدم توزيعًا منتظمًا ، حيث تتشكل أكبر التكتلات من الحبوب الصغيرة جدًا الشكل 1.VI-2(A) ، و يكشف سطح أكبر التكتلات في الـ (Ph) الشكل 1.VI-2(B) عن وجود حبيبات صغيرة غير مسامية (حبيبات متناهية الصغر) بأحجام مختلفة ومعظمها في صورة كروية.



(A)

(B)

الشكل 1.VI-2 : البنية المجهرية للفوسفات الطبيعي مأخوذة بالمجهر الإلكتروني الماسح ، لتكبيرات مختلفة .

2.1.1.VI. التحليل الحراري للفوسفات الطبيعي :

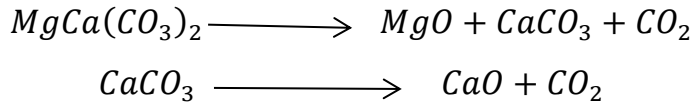
تمت دراسة السلوك الحراري للفوسفات الطبيعي بواسطة جهاز التحليل الحراري الكتلي (TG) والتفاضلي (ATD) الشكل 1.VI-3. وهذا قصد معرفة جميع التحولات التي تحدث لهذا الخام، حيث تظهر المنحنيات الحرارية المتحصل عليها نتائج واضحة في نطاق درجة الحرارة المدروسة، بإحتوائها على عدة تغيرات أو ظواهر أثناء المعالجة الحرارية .

❖ لوحظ أول فقدان للكتلة يقدر بحوالي 1.21% بين درجة حرارة 20°C و 200°C، يرجع ذلك إلى خروج ماء الرطوبة . هذا الماء هو في شكل شريط سائل ، وهو مرتبط بالصلب بواسطة قوى التماسك ضعيفة جدا و لديه نفس السلوك المياه الحرة [1]. يتميز هذا الفقدان بقمة ماصة للحرارة عند درجة حرارة حوالي 87 °C.

❖ أما بالنسبة إلى فقدان النسبي الثاني للكتلة فيبلغ حوالي 2.06% ، بين درجتَي الحرارة 300 °C و 500 °C، يتوافق مع تحلل المواد العضوية [2]. يتعلق هذا الفقدان بقمة واسعة ناشرة للحرارة عند درجات الحرارة بين 300°C و 500°C.

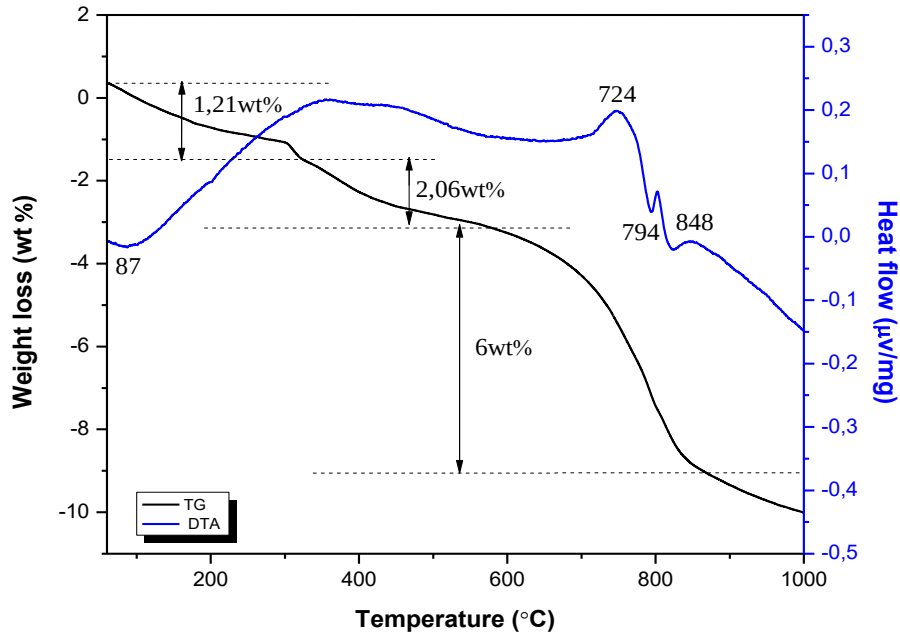
❖ أما الفقدان الثالث وهو الرئيسي بحيث يقدر بـ 6 % و يقع بين درجتي حرارة 570°C و 845°C ويرتبط أساسا بخروج غاز ثاني أكسيد الكربون CO_2 ويأتي إطلاق ثاني أكسيد الكربون تقريباً من تحلل الكربونات (الكالسيت ، والدولوميت).

كما نلاحظ وجود قمة ماصة للحرارة ذات كثافة معتبرة في 794°C تتعلق بخروج CO_2 من الدولوميت و الكالسيت التي تتفكك وفقاً للمعادلات التالية [3]:



كما يظهر أيضاً منحنى التحليل الحراري التفاضلي DTA قمتين ناشرتين للحرارة عند حوالي 724°C والتي ترجع أساساً إلى التبلور الجزئي لـ HAp [4-5]، أما بالنسبة للقمة الظاهرة عند 848°C فهي ترجع إلى خروج جزيئات الماء خلال التحولات الهيكلية [6-7].

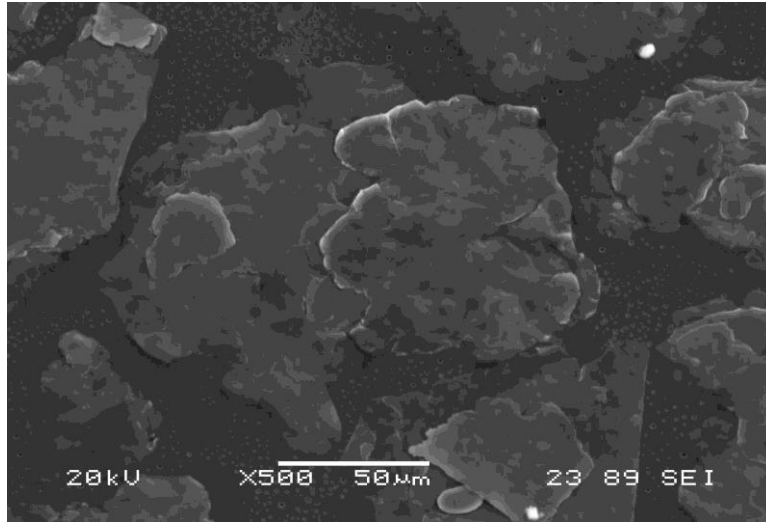
ويتراوح إجمالي فقدان الكتلة بين 8 و 9 %، وهي قيمة مختلفة عن تلك التي تم الحصول عليها لخامات أخرى [8-9]. يمكن تفسير هذا الاختلاف من خلال التغير في التركيب الكيميائي لصخور الفوسفات من رواسب إلى أخرى، و يرجع ذلك أساساً إلى آليات تشكيل عناصر الفوسفات خلال العصور الجيولوجية [10-11].



الشكل 3-1.VI: التحليل الحراري الكتلّي و التفاضلي ATD/TG لمسحوق فوسفات الطبيعية عند سرعة تسخين $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

2.1.VI. مسحوق الألمنيوم :

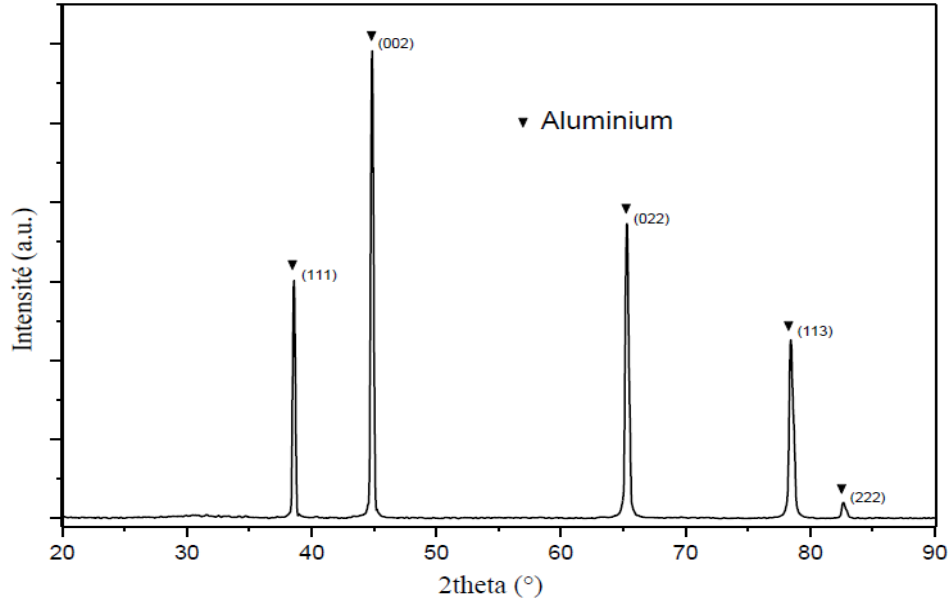
المعايير الرئيسية التي تم بها إختيار مسحوق معدن الألمنيوم تتمثل في الحجم والنقاوة ، حيث تم إختيار مسحوق مخبري مصنع من طرف شركة Aldrich و متوسط حجم الحبيبات التي تعطى من قبل الشركة المصنعة هو 45 ميكرومتر، ونقاوتها هي 99%.
تظهر الصور المجهرية (MEB) لعينة مسحوق الألمنيوم في الشكل 4-1.VI أنها تتشكل أساسا من صفائح ذات أشكال وأحجام مختلفة .



الشكل 4-1.VI : البنية المجهرية لمسحوق الألمنيوم مأخوذة بالمجهر الإلكتروني الماسح.

1.2.1.VI. التحليل بواسطة الأشعة السينية :

تم إجراء تحليل حيود الأشعة السينية لمسحوق الألمنيوم الشكل 5-1.VI ، ويوضح التحليل أن القمم المميزة للألمنيوم تحتوي على بنية مكعبة ممرزة الوجوه (CFC) بثابت الشبكة البلورية هو $(a = 4.05 \text{ \AA})$ (JCPDS رقم: 01-085-1327).

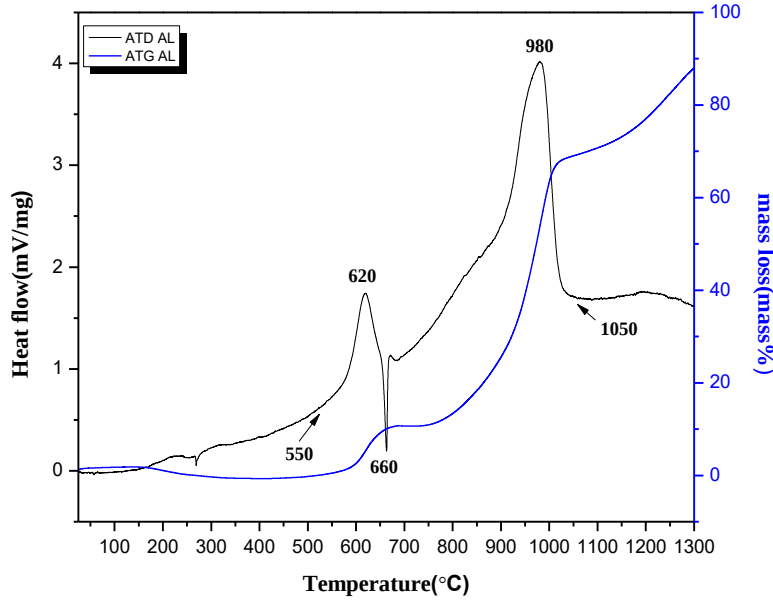


الشكل 5-1.VI: مخطط الإنعراج بواسطة الأشعة السينية لمسحوق الألمنيوم.

2.2.1.VI. التحليل الحراري للمسحوق الألمنيوم:

تمت متابعة السلوك الحراري لمسحوق الألمنيوم بواسطة تحليلات TG و ATD الشكل 6-1. VI وأدت النتائج التحليل الحراري والكتلي لظهور عدة تغيرات :

- عند حوالي 620°C ، أكسدة في الحالة الصلبة التي تستمر إلى غاية نقطة إنصهار الألمنيوم (660°C) ، عن طريق إنتشار الأكسجين عند الحدود الحبيبية، عبر تشكل طبقة أكسيد، ويكون التفاعل مع الألمنيوم في الواجهة معدن / أكسيد.
 - عند حوالي 660°C إنصهار الألمنيوم (ظهور قمة ماصة للحرارة).
 - عند 980°C ، تحدث الأكسدة في الحالة السائلة إلى أن تصل إلى حوالي 1050°C .
 - فوق 1050°C وهي الحالة بعد الأكسدة في الحالة السائلة .
- وقد ارتبطت هذه الظاهرة بزيادة الكتلة بين 570°C و 1400°C ، مما يدل على تسارع في كل المجال.
- تتم حماية حبيبات مسحوق الألمنيوم بشكل طبيعي بطبقة أكسيد غير متبلورة التي تظل ثابتة أكثر من أطوار الألومين المتبلور طالما أن سمكها لا يتجاوز قيمة حرجة (عند تقريباً 2 نانومتر).



الشكل 6-1.VI: التحليل الحراري لمسحوق الألومنيوم بسرعة التسخين حوالي 5 °C/min .

3.1.VI. معالجة المساحيق لخلات الفوسفات الطبيعي ومسحوق الألمنيوم :

1.3.1.VI. معالجة المساحيق قبل التليد:

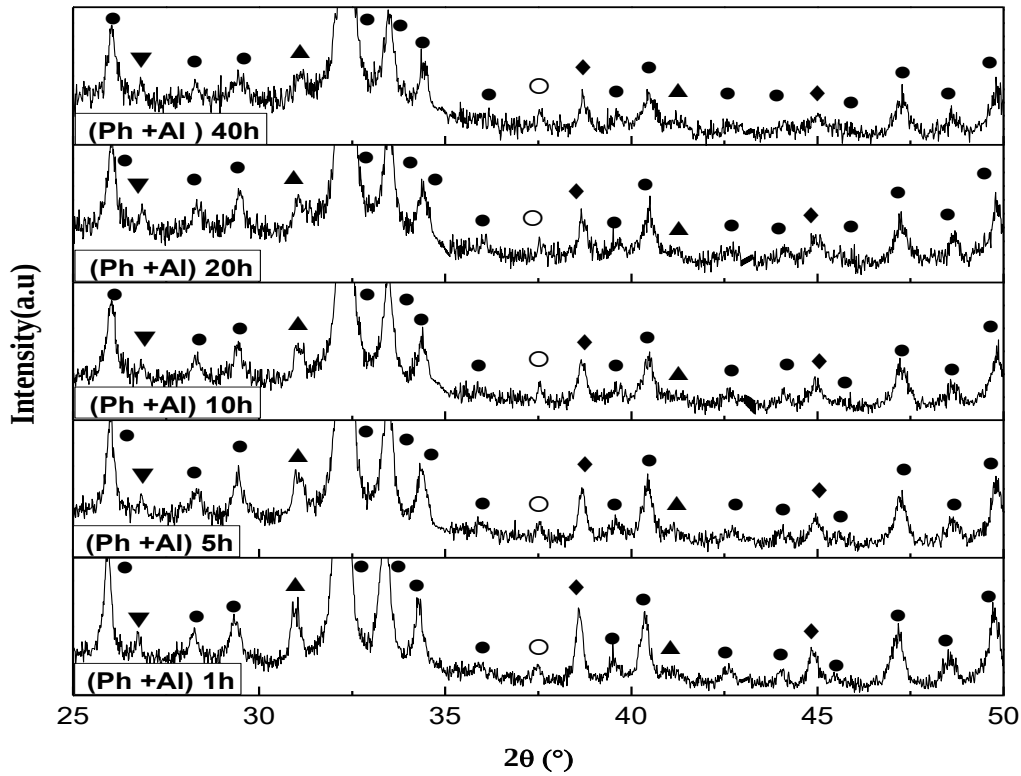
1.1.3.1.VI. دراسة تحليلية بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية :

يتم إجراء تحليلات أنماط حيود الأشعة السينية لخليط متكون من الفوسفات الطبيعي ومسحوق الألمنيوم في أوقات مختلفة من السحق (1، 5، 10، 20 و 40h)، حيث تسمح أنماط حيود الأشعة السينية للعينات التي تم سحقها بواسطة السحق الكوكبي عالي الطاقة بتكوين مراحل جديدة الشكل 7-1.VI، و ترتبط القمم المميزة التي تظهر التغيرات التدريجية بزمان السحق في المدى (20 = 25 - 50°).

تظهر أطياف الإنعراج الذي تم الحصول عليها لجميع العينات عند درجة الحرارة العادية إلى وجود طور بلوري رئيسي يتمثل في HAp النموذجي [12]، حيث نلاحظ تناقص في شدة القمم المقابلة للطور HAp مع الزيادة في زمن السحق، كما تم ظهور أطوار أخرى تتمثل أساساً في الألمنيوم المتبلور والكوارتز بكميات صغيرة والدولوميت وأكسيد الكالسيوم CaO [12-13]. عند الزيادة في زمن السحق نلاحظ تناقص في شدة القمم المقابلة للألمنيوم والدولوميت.

لاحظنا ثبوت في شدة القمم في جميع العينات التي تخص أكسيد الكالسيوم (CaO) مع الزيادة في زمن السحق. كما نلاحظ وجود خطوط الإنعراج التابعة إلى الكوارتز والتي هي ناتجة من الشوائب المكونة للفوسفات الطبيعي والتي لم يطرأ لها أي تغير بمعنى أنها لم تدخل في أي تفاعل يذكر.

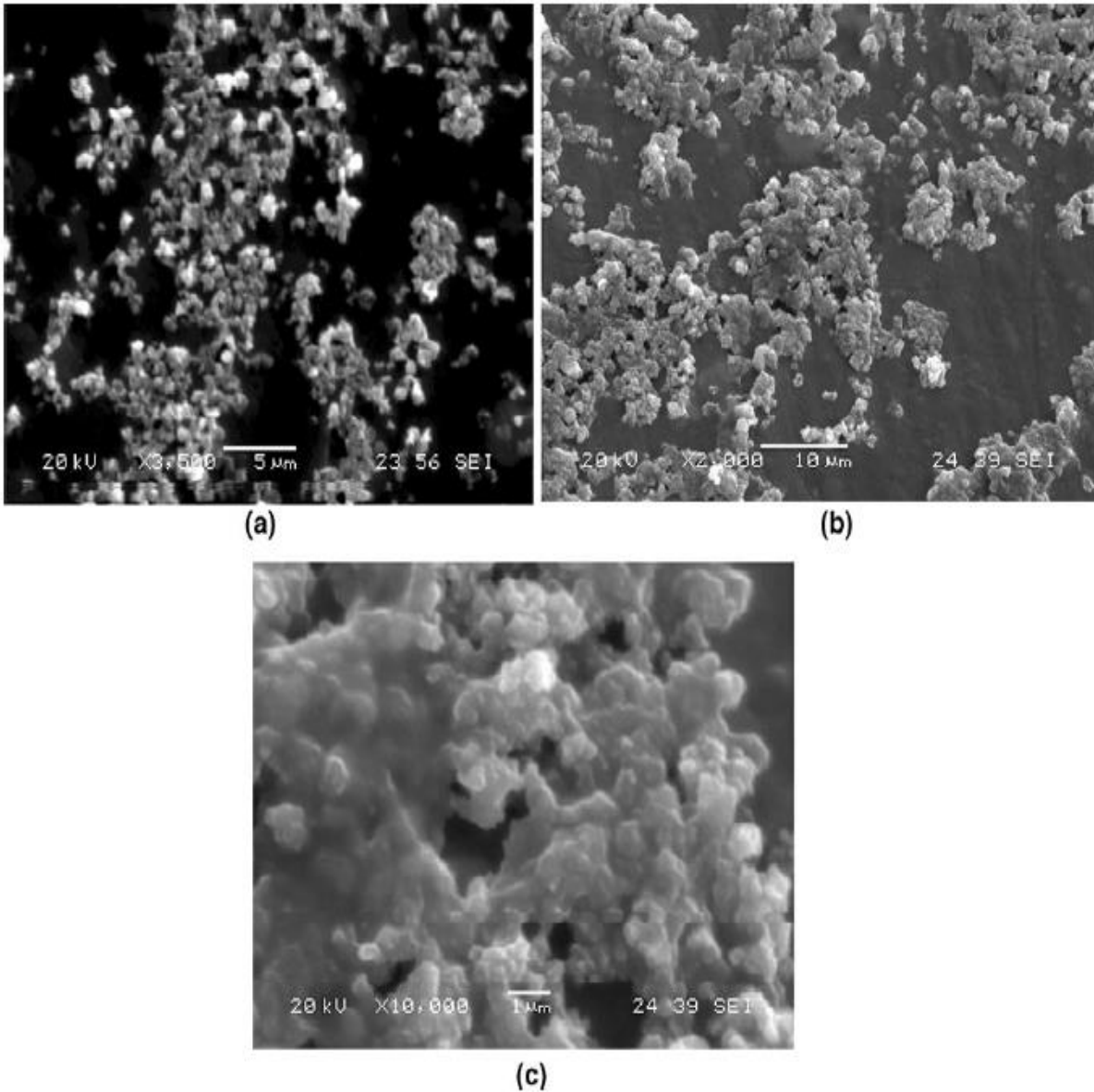
من خلال منحنيات الإنعراج الأشعة السينية تمت ملاحظة أنه لا يوجد أي توسيع ولا إختفاء للقمم من نفس الطبيعة، حيث يمكن تفسير الاختلافات عن طريق إضافة مسحوق الألمنيوم إلى الفوسفات الطبيعي ومدة السحق المختلفة، وكذلك طبيعة ظروف السحق الكوكبي العالي الطاقة (سرعة الدوران ونسبة المسحوق) وطبيعة الفوسفات الطبيعي المستخدم في هذا العمل.



الشكل 1-1: أنماط حيود الأشعة السينية DRX لمزيج مكون من الفوسفات الطبيعي / مسحوق الألمنيوم في أوقات مختلفة من السحق (●: هيدروكسيباتيت، ◆: الألمنيوم، ▲: الدولوميت، ▼: الكوارتز، ○: CaO).

يوضح الشكل 1-1 (a، b، c) تأثير السحق الميكانيكي على مورفولوجيا الخليط من مساحيق Al / Ph بعد أزمنة مختلفة من السحق وذلك بواسطة الكرات لمدة 1، 5 و 40 ساعة. تكشف ملاحظات المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) في حالة الخليط المسحوق لمدة ساعة واحدة عن وجود حبيبات كروية غير منتظمة بتوزيع كبير للحجم.

ومع الزيادة في زمن السحق لوحظ إنخفاض تدريجي في متوسط حجم الحبيبات، كما لوحظ إنخفاض صغير جدا في حجم الحبيبات في حالة الخليط المسحوق لمدة 5 ساعات. وأيضا، أدت الزيادة في زمن السحق في حالة 40 ساعة إلى إنخفاض في حجم الحبيبات المسحوقة. ومع ذلك، ظل توزيع حجم الحبيبات واسعا بسبب تكتل الجزيئات الصغيرة لتصبح كبيرة، مما يؤدي إلى تكتل أكثر شدة بحيث تتراكم الحبيبات الدقيقة بينهما. وهذا يرجع إلى حقيقة أن السحق بواسطة الكرات ينطوي على إلتحام متكرر، وكسر وإعادة تشكيل للجزيئات المسحوقة [14].



الشكل 1.VI-8: تمثل صورة مجهرية (MEB) لخليط مسحوق مكون من Al / Ph في أوقات مختلفة من السحق (a : 1 h ، b : 5 h و c : 40 h).

عمومًا، يعود التوسّع الأقصى للقمم في DRX إلى الحجم البلوري، وهو الإتساع الفعال والإجهاد الموجود في المادة، ومن الضروري تصحيح التأثير الفعال قبل تحديد حجم البلورة وضغط (strain) الشبكة، تم تصحيح التوسيع β_{hkl} الذي يتعلق بذروة الانعراج من HAp وذلك باستخدام المعادلة التالية [15]:

$$\beta_{hkl} = [(\beta_{hkl})_{measured} - (\beta)_{instrumental}]^{1/2} \dots \dots \dots (VI. 1)$$

حيث تعطى معادلة ويليامسون هول Williamson–Hall لتوسيع الذروة الكلية بالعلاقة التالية [15]:

$$\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl} = \frac{0.9\lambda}{D_V} + 4\varepsilon \sin \theta_{hkl} \dots \dots \dots (VI. 2)$$

حيث D_V هو الحجم البلوري، λ هو طول الموجة المستخدمة $CuK\alpha$ ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$)، β هو العرض الكامل الذي يمثل نصف الحد الأقصى للذروة الأكثر كثافة (211) و θ هي زاوية الإنعراج لبراغ.

تم إختيار الذروات العالية التي تكون شداتها مثالية مثل: (210)، (202)، (310)، (113) و (213)، المقابلة لزوايا الإنعراج الأعلى، وذلك لتقدير حجم البلورة وضغط الشبكة بواسطة نماذج مختلفة تعتمد على معادلة ويليامسون هول [15].

تم إستخراج الحجم البلوري وضغط الشبكة، على التوالي من الميل و التقاطع. وتقدر القيم حجم البلورة وضغط الشبكة المتحصل عليها بواسطة نموذج ويليامسون هول في الجدول 2-1.VI. و وفقًا للبيانات الواردة في الجدول 2-1.VI. نستنتج أن حجم البلورات يتناقص ويزداد ضغط الشبكة مع زيادة زمن السحق، هذه النتائج تتفق مع النتائج التي حصل عليها نصري تبريزي [16].

الضغط الشبكة	الحجم البلوري	زمن السحق
0.075%	99 nm	1h
0.078%	65 nm	5h
0.080%	46 nm	10h
0.083%	25 nm	20h
0.084%	27 nm	40h

الجدول 2-1.VI: الحجم البلورية وضغط الشبكة للعينات المسحوقة عند أزمنة مختلفة.

3.1.VI. 2.1. دراسة تحليلية بواسطة الأشعة تحت الحمراء:

قمنا بدراسة تحليلية بواسطة الأشعة تحت الحمراء لخليط مكون من الفوسفات الطبيعي و مسحوق الألمنيوم في أزمنة مختلفة من السحق و في درجة حرارة الغرفة، حيث أن النطاق المدروس كان من 600 cm^{-1} إلى 2500 cm^{-1} أين توجد معظم الترددات الأساسية التي تحتوي على بعض التناسق و التناظر وتركيبات الإهتزازات من التكافؤ وتشوهات للمجموعات الوظيفية التي تكون من طرف المعادن [17].

تسمح تحليلات قياس طيف الأشعة تحت الحمراء التعرف على مختلف الروابط الكيميائية التي تنتمي إلى مسحوق خليط الفوسفات الطبيعي ومسحوق الألمنيوم بعد السحق .

بعد مراقبة أطياف الأشعة تحت الحمراء لخلائط الفوسفات الطبيعي و مسحوق الألمنيوم خلال أوقات مختلفة من السحق الشكل 9-1.VI ، تم تحديد الروابط الرئيسية الموجودة في التركيب الكيميائي المسحوق حيث أظهر طيف FT-IR عدة نطاقات مقابلة لإمتصاص HAp، وكذلك بعض النطاقات المقابلة لمجموعات الأباتيت و الكربونات و الهيدروكسيل (OH).

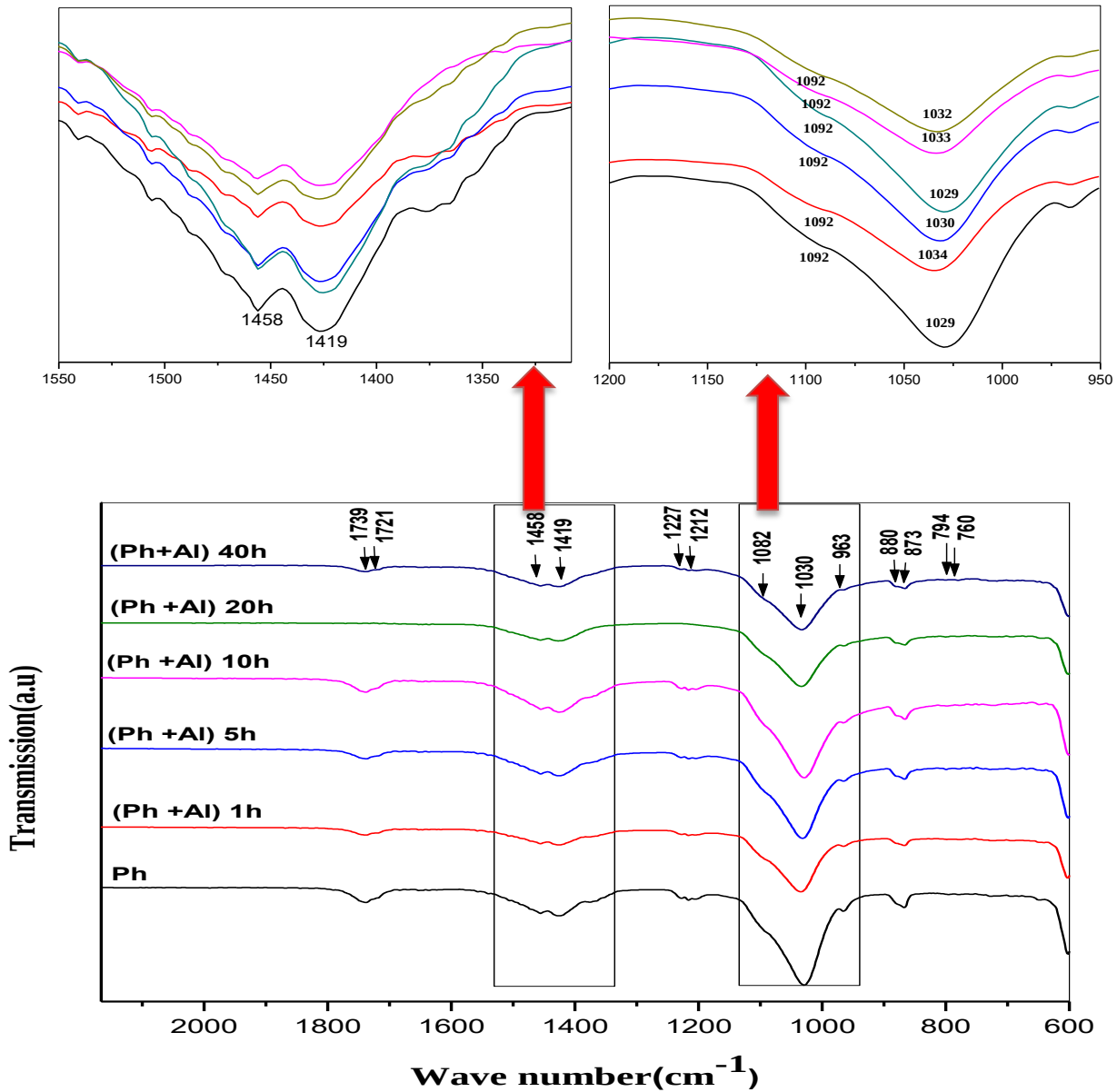
في المنطقة الأولى تشمل إهتزازات لمجموعة كربونات الكالسيوم نظرا لوجود ثلاث نطاقات إمتصاص موضحة على الترددات التالية : 1748 cm^{-1} ، 1738 cm^{-1} ، 1718 cm^{-1} للمسحوق المتكون من خليط الفوسفات الطبيعي فقط .

في منطقة الترددات المنخفضة من أطياف الأشعة تحت الحمراء (600 cm^{-1} - 1300 cm^{-1})، فإن النطاقات القوية والصغيرة التي تم إكتشافها عند حوالي (1029 cm^{-1} ، و 1092 cm^{-1})، (1034 cm^{-1})، (1092 cm^{-1})، (1030 cm^{-1})، (1092 cm^{-1})، (1029 cm^{-1} ، 1092 cm^{-1})، (1033 cm^{-1})، (1092 cm^{-1})، (1032 cm^{-1} ، 1092 cm^{-1}) بالنسبة إلى HAp ، 1h ، 5h ، 10h ، 20h و 40h على التوالي ، تتعلق بالتمددات غير المتماثلة من ν_3 لـ PO_4^{3-} [18]، حيث يلاحظ إنخفاض تدريجي لكثافتها كلما زاد زمن السحق، لذلك نحن ننسب هذا الإنخفاض مع الزيادة في العرض بسبب تغيير في البلورة أو التمدد التماثل الناجم عن إعادة ترتيب الشوائب المختلفة مع الزيادة التدريجية في زمن السحق .

ظهرت قمة في 963 cm^{-1} التي تتوافق مع التماثل P – O تمتد الإهتزاز ν_1 من أيون PO_4^{3-} [19] - [20] لجميع العينات. يمكن تحديد غالبية نطاقات مجموعة HAp في المنطقة بين 960 cm^{-1} و 1100 cm^{-1} ، وهي الذروة الأكثر كثافة في أوسائط الإهتزاز للهيدروكسيباتيت والتي تمثل تبلور بشكل جيد ل HAp [21].

كما لاحظنا وجود نمط الإهتزاز الإمتصاص ν_2 من أيون كربونات CO_3^{2-} [22 ، 23] في 880 cm^{-1} و 873 cm^{-1} وأكد وجود الكوارتز من قبل نطاقات من 794 cm^{-1} و 760 cm^{-1} حيث ترتبط طبيعة رابطة Si-O ب Si مع الأكسجين القاعدي (794 cm^{-1}) و Si مع الأكسجين النموذجي (760 cm^{-1}) [14 ، 24].

كما تم تعيين القمم المضاعفة الملاحظة عند حوالي 1212 cm^{-1} و 1230 cm^{-1} والتي ترجع إلى الإهتزاز الثنائي من P-O-H [25]. وكذلك لوحظ نمطين واسعين وضعيفين وهما متناسقين فيما بينها عند حوالي 1419 cm^{-1} و 1458 cm^{-1} المقابلة لنمط الكربونات [26]. تظهر جميع هذه الأنماط بالنسبة إلى جميع العينات . يتطابق تحليل FT-IR مع النتائج التي تم الحصول عليها من قبل بعض الباحثين [12، 27].



الشكل 9-1.VI: يمثل الأشعة تحت الحمراء لمساحيق مكونة من الفوسفات الطبيعي و مسحوق الألمنيوم لأوقات مختلفة من السحق.

ولوحظ إنخفاض في شدة جميع القمم العريضة بزيادة زمن السحق العالي الطاقة، و يتوافق تحليل FT-IR مع نتائجنا السابقة الموضحة في HTXRD (الشكل 7-1.VI).

يلخص الجدول 3-1.VI قيم القمم المقابلة (cm^{-1}) والتجمعات الوظيفية التي لوحظت لمساحيق خلائط الفوسفات الطبيعي ومسحوق الألمنيوم في أوقات مختلفة من السحق .

العينات	(Ph +Al) 1h	(Ph +Al) 5h	(Ph +Al) 10h	(Ph +Al) 20h	(Ph +Al) 40h
هيدروكسيل	1748	1749	1749	-	1749
OH	1736	1738	1739	-	1739
	1717	1718	1718	-	1718
التمددات غير	1092	1092	1092	1092	1092
متماثلة ν_3 من	1034	1030	1029	1033	1032
PO_4^{3-}					
التمائل P-O					
تمدد الإهتزاز	963	963	963	963	963
ν_1					
نمط الإهتزاز	880	880	880	880	880
الإمتصاص ν_2	873	873	873	873	873
Si-O	794	794	794	794	794
	760	760	760	760	760
P-O-H	1230	1230	1230	1230	1230
	1212	1212	1212	1212	1212
نمط الكربونات	1458	1458	1458	1458	1458
	1419	1419	1419	1419	1419

الجدول 3-1.VI: قيم الذروة (cm^{-1}) والمجموعات الوظيفية المقابلة من إختلاف الروابط .

2.3.1.VI. معالجة المساحيق بعد التليد :

1.2.3.1.VI. دراسة تحليلية بواسطة جهاز التحليل الحراري التفاضلي (ATD) والكتلي (TG):

تم تتبع السلوك الحراري بواسطة التحليل الحراري التفاضلي (ATD) والكتلي (TG) لخليط مكون من الفوسفات الطبيعي و مسحوق الألمنيوم خلال أزمنة مختلفة من السحق للعينات 1h ، 5h ، 10h ، 20 h و 40h ، خلال التسخين المستمر من درجة حرارة الغرفة إلى غاية 1450°C في الهواء ، تسخين $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ الشكل 10-1.VI. وقد لوحظت عدة تحولات طورية خلال هذه المعالجة الحرارية ، كما لوحظت قمم مختلفة ماصة للحرارة و أخرى ناشرة للحرارة المتعلقة بأزمنة السحق .

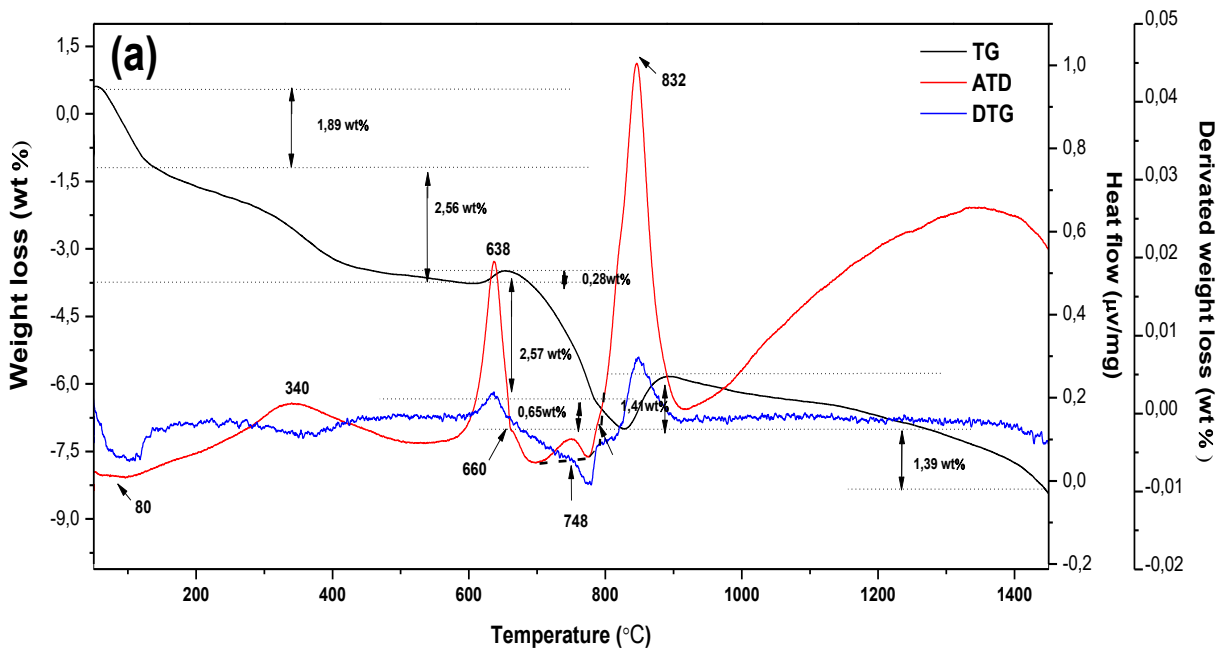
أولاً ، درسنا تأثير زمن السحق على المعالجة الحرارية للخليط Al / Ph، حيث تمت ملاحظة أن إضافة مسحوق الألمنيوم المعدني إلى هيدروكسيباتيت أدى إلى تعديل في سلوكه الحراري بقوة .

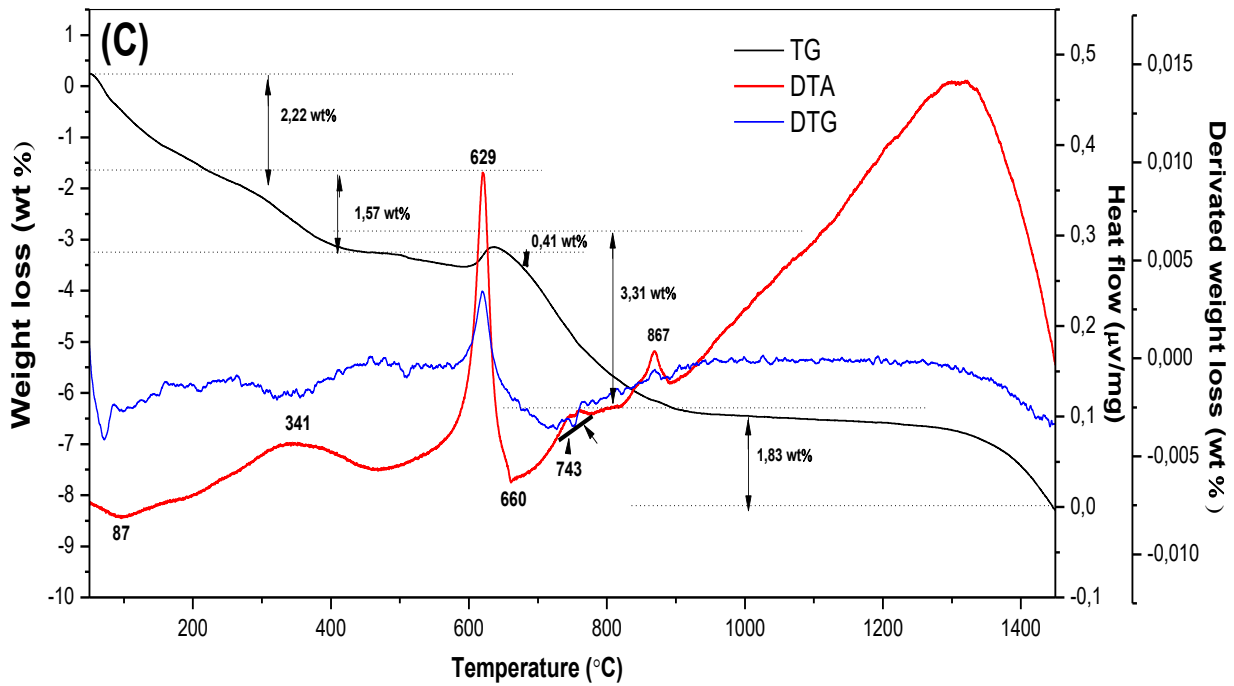
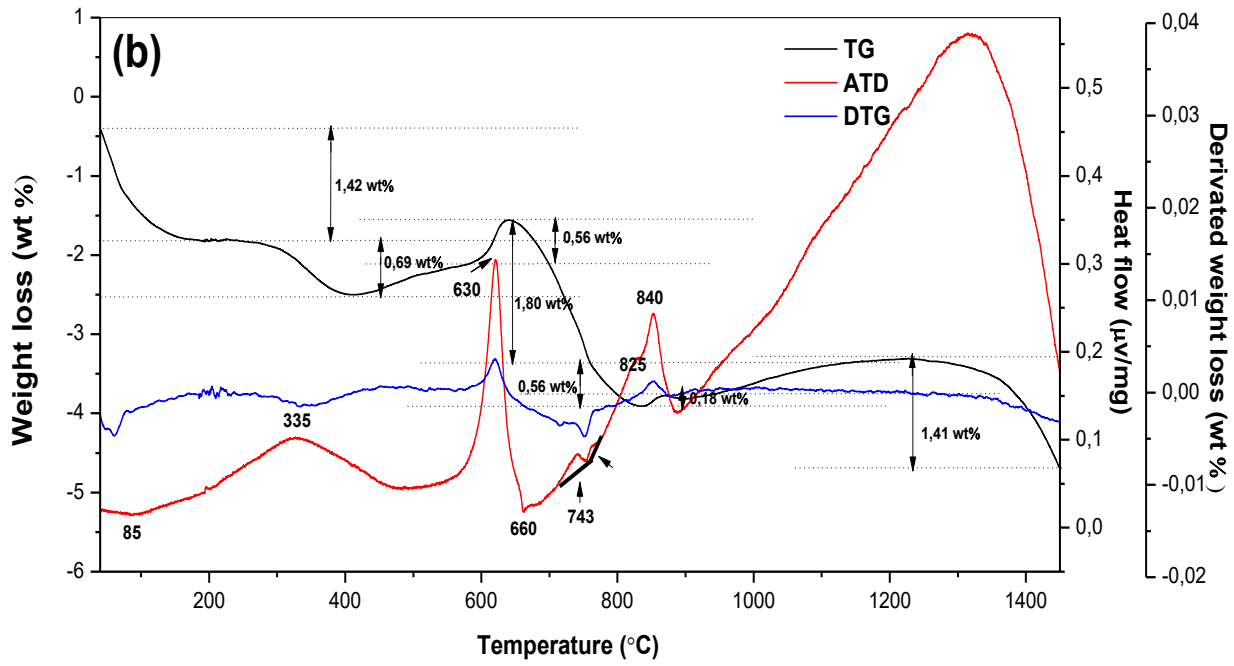
تحتوي مجموعة العينات على أربع قمم طاردة للحرارة واضحة تقريبا عند حوالي 340°C ، 636°C ، 748°C و 832°C ، وخمسة قمم ماصة للحرارة عند حوالي 80°C ، 660°C ، 700°C ، 774°C و 913°C .

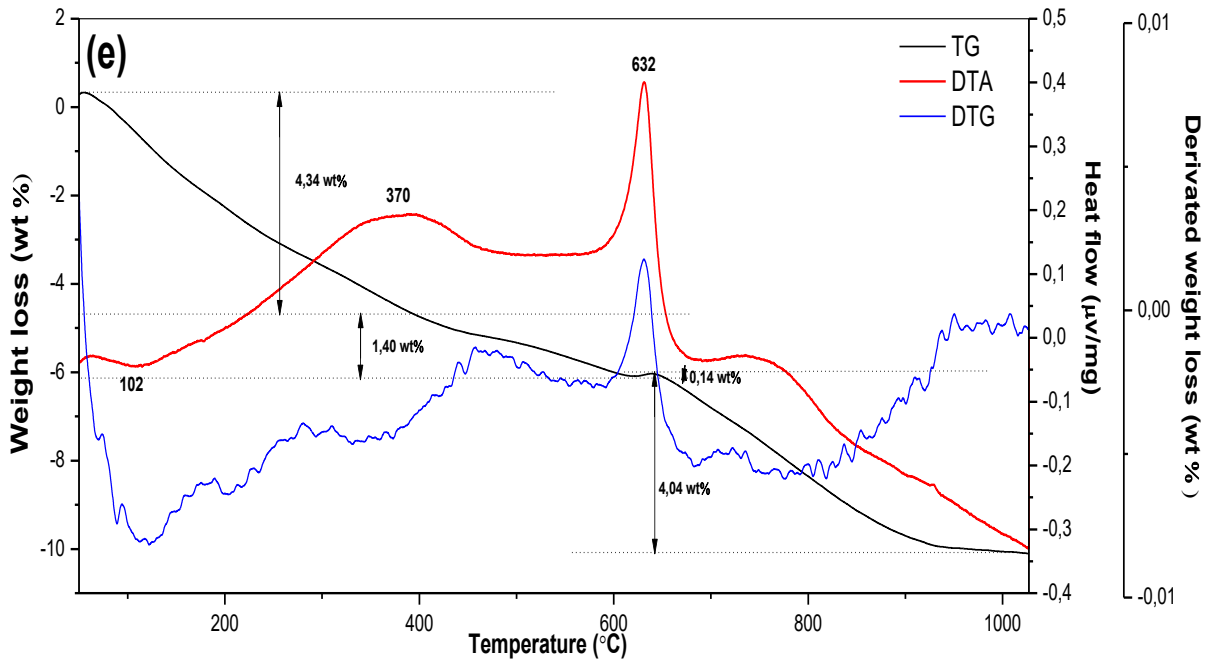
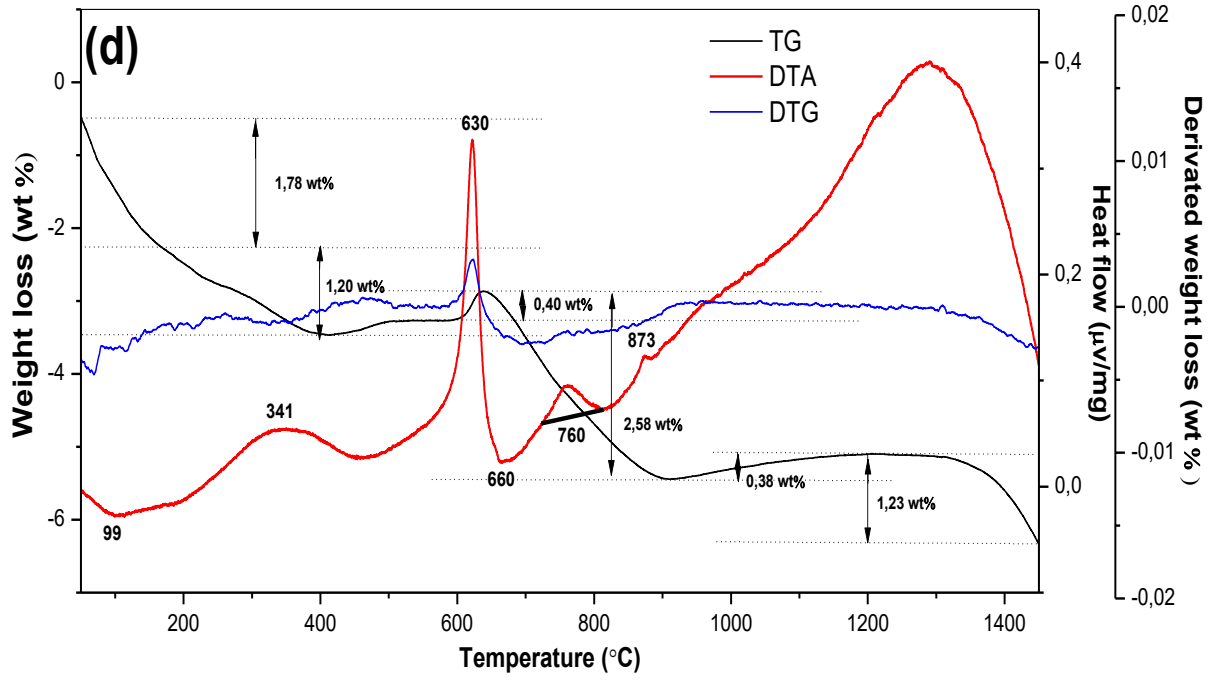
لوحظ ظهور أول ذروة ماصة للحرارة بين 50°C و 100°C ، أي بالتحديد عند 80°C ، ويرجع ذلك إلى تبخر المياه الممتصة [27]، أما الذروة الأولى الواسعة الناشرة للحرارة، فقد لوحظت بين 250°C و 450°C وترتبط باحتراق المواد العضوية الموجودة في الهيدروكسيباتيت (HAp) الطبيعية [28]. و تتطابق الذروة الثانية الناشرة للحرارة التي تمت ملاحظتها بين 600°C و 660°C ، مع أكسدة الألمنيوم في الحالة الصلبة ، والتي تستمر إلى غاية نقطة إنصهار الألمنيوم [29]. كما لوحظ أن هناك ذروة الثانية ماصة للحرارة عند 660°C وترتبط بذوبان الألمنيوم Al [29] . أما الذروة الثالثة الماصة للحرارة التي تقع بين 660°C و 785°C والمتعلقة أساسا بتحلل الكربونات الموجودة في الهيدروكسيباتيت الطبيعية [30] ، المقابلة عند درجة حرارة تقدر حوالي 700°C . كما يظهر منحنى ATD ذروة ثالثة ناشرة للحرارة عند حوالي 748°C ، والتي ترجع إلى التبلور الشامل لـ HAp [31 - 32] ، كما لوحظت ذروة رابعة ماصة للحرارة صغيرة جدا بين 785°C و 830°C المقابلة لتشكل β - TCP [33]. أما الذروة الرابعة الكبيرة الناشرة للحرارة عند حوالي 832°C والتي تعود إلى أكسدة الألمنيوم في الحالة السائلة [34 - 35] .

كما توضح منحنيات TG كل القمم الماصة و الناشرة للحرارة ، أي حدوث عدة تدرجات لفقدان الكتلة تمت ملاحظتها. لوحظت أول خطوة لفقدان الكتلة ويرجع ذلك إلى تبخر المياه الممتصة [27] المقابلة لأول ذروة ماصة للحرارة ، وترتبط كذلك ثاني خطوة لفقدان الكتلة التي تقع بين 150°C و 450°C يرجع ذلك إلى إحتراق المواد العضوية من هيدروكسيباتيت (HAp) الطبيعية [28] المقابلة تمامًا للذروة الأولى الواسعة الناشرة للحرارة . أما بالنسبة لفقدان الكتلة في الخطوة الثالثة فهي تقع بين 660°C و 785°C ، المقابلة للذروة الثالثة الماصة للحرارة . إن هذه العملية يمكنها أن تستمر مع فقدان للكتلة مرة أخرى مع منحدر مختلف مع الذي كان قبله وهو يقع بين درجتي الحرارة 785°C و 830°C الذي يتعلق بالذروة الرابعة الماصة للحرارة ويرافقه أيضا خروج الماء من HAp [33]. (أنظر HTXRD).

تمت ملاحظة زيادة في الكتلة ترجع إلى أكسدة الألمنيوم في الحالة الصلبة والتي تقع بين 600°C و 660°C ، المقابلة للذروة الثانية الناشرة للحرارة . كما يبين منحنى TG زيادة للكتلة للمرة الثانية والتي تعود إلى أكسدة الألمنيوم في الحالة السائلة من 830°C إلى حوالي 900°C ، حيث لوحظت سابقاً عند درجات الحرارة المرتفعة من قبل مؤلفين آخرين [34 - 35] ، ويعود آخر فقدان في الكتلة بين 1175°C و 1450°C إلى فقدان الماء الهيكلي من تحلل الهيدروكسيباتيت [36].







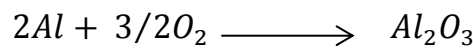
الشكل 10-1.VI: منحنيات التحليل الحراري التفاضلي (ATD) و الكتلي (TG) لخلائط الفوسفات الطبيعي و مسحوق الألمنيوم تم سحقها خلال أزمنة مختلفة (a) 1h، (b) 5h، (c) 10h، (d) 20h و (e) 40h .

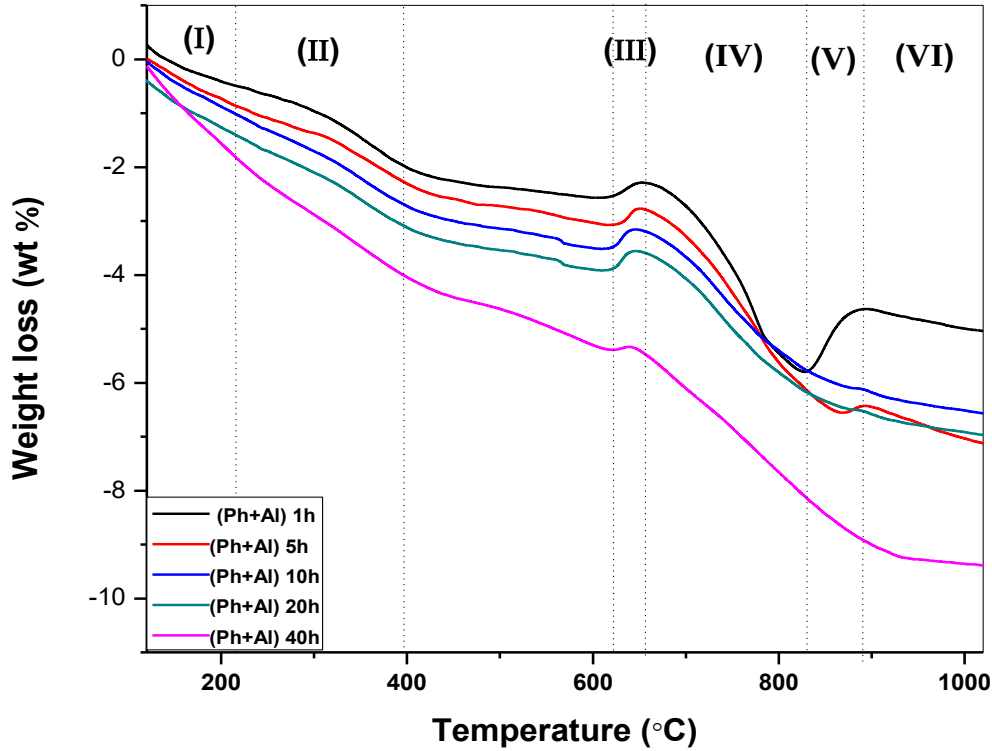
من خلال منحنيات التحليل الحراري الكتلي TG في أوقات مختلفة من السحق الشكل 11-1.VI ، من الواضح أن هناك نفس فقدان للكتلة في كل العينات مع ملاحظة أنه لا توجد زيادة في الكتلة إلى غاية حد درجة الحرارة 600 °C. وهذا يدل على أنه لم تحدث أي أكسدة كبيرة في نطاق درجة الحرارة من 600 °C - 25 (المرحلة I و II) ومنه نستنتج بأن السحق الميكانيكي يحسن القضاء على الماء قبل المعالجة الحرارية.

كما لوحظ حدوث زيادة مفاجئة في الكتلة مع زيادة في درجة الحرارة (بعد 600 °C) (المرحلة III ، أكسدة في الحالة الصلبة لمسحوق الألمنيوم)، و تنخفض نسبة هذه الزيادة في الكتلة مع زيادة زمن السحق مما يعكس انخفاض الأكسدة في الحالة الصلبة ، لأن جزيئات Al تصبح صغيرة جداً، و من خلال زيادة في درجة الحرارة من 830°C إلى 923°C ، لوحظ انخفاض في فقدان الكتلة مع انخفاض في زمن السحق حتى 40 سا (المرحلة IV ، تحلل الكربونات وتشكيل TCP - β)، بعد الزيادة في درجة الحرارة من 830 °C إلى غاية 890 °C ، نرى زيادة في الكتلة (المرحلة V ؛ أكسدة في الحالة السائلة للألمنيوم)، لوحظ زيادة ملحوظة في الكتلة في منحنيات TG وتتناقص شدتها مع الزيادة في زمن السحق .

وأخيرا ، من 900 °C إلى درجة حرارة عالية ما بعد أكسدة الألمنيوم في الحالة السائلة (المرحلة VI ، فقدان المياه الداخلة في التكوين من تحلل HAp).

هناك عدة تقارير برزت من عند باحثين مثل : Echarghawi و آخرون [34 ، 37] تمت من خلالهم شرح أن الألمنيوم Al يتطور بطبقة واقية من Al₂O₃ ولكن ليس فقط هذا ولكن إستنتجوا نقطة الانصهار Al التي تقدر عند (Tm= 660 °C) و كذلك أيضاً عندما يكون Al في الحالة السائلة، و أن أول تفاعل يتعلق بالأكسدة المباشرة لمساحيق معدن الألمنيوم تعطى بالعلاقة التالية:





الشكل 11-1.VI: منحنيات التحليل الحراري الكتلي (TG) لخلائط الفوسفات الطبيعي ومسحوق الألمنيوم خلال أزمنة مختلفة من السحق.

قام ترونوف وآخرون [13 ، 38] بأبحاث عديدة شروحا من خلالها المراحل المختلفة لأكسدة الألمنيوم وذلك بواسطة التحولات الطورية متعددة الأشكال التي حدثت داخل طبقة أكسيد الألمنيوم، خلال المرحلة الأولى، من 300 °C إلى حوالي 550 °C ، يزداد سمك طبقة الألومين الطبيعي الغير المتبلور على سطح الحبيبات، ويتم التحكم في معدل هذه العملية من خلال الإنتشار الخارجي للكاثيونات الألمنيوم (Al^{+3}). أثناء التسخين يتبلور الألومين الغير المتبلور، ويحدث هذا التحويل الأخير عند حوالي 550 °C ، عندما يكون سمك طبقة الأكسيد أكبر من السمك الحرج للألومين الغير المتبلور (عند حوالي 2 نانومتر [39]). و يبين الجدول 1.VI-4 أدناه قيم الزيادة والفقدان في الكتلة المختلفة للعينات المسحوقة.

الزيادة في الكتلة (%)		الفقدان في الكتلة (%)			العينة	
أكسدة الألمنيوم في الحالة السائلة	أكسدة الألمنيوم في الحالة الصلبة	تحلل الكربونات		احتراق المواد العضوية		خروج الماء الممتص
1.40 wt%	0.28 wt%	0.65 wt%	2.57 wt%	2.56 wt%	1.89 wt%	(Ph+Al) 1h
0.18 wt%	0.56 wt%	0.56 wt%	1.80 wt%	0.69 wt%	1.42 wt%	(Ph+Al) 5h
-	0.41 wt%	3.31 wt%		1.57wt%	2.22 wt%	(Ph+Al) 10h
-	0.40 wt%	2.58 wt%		1.20wt%	1.78 wt%	(Ph+Al) 20h
-	0.14 wt%	4.04 wt%		1.40 wt%	4.34 wt%	(Ph+Al) 40h

الجدول 4-1.VI: التغير في الفقدان والزيادة في الكتلة بدلالة زمن السحق .

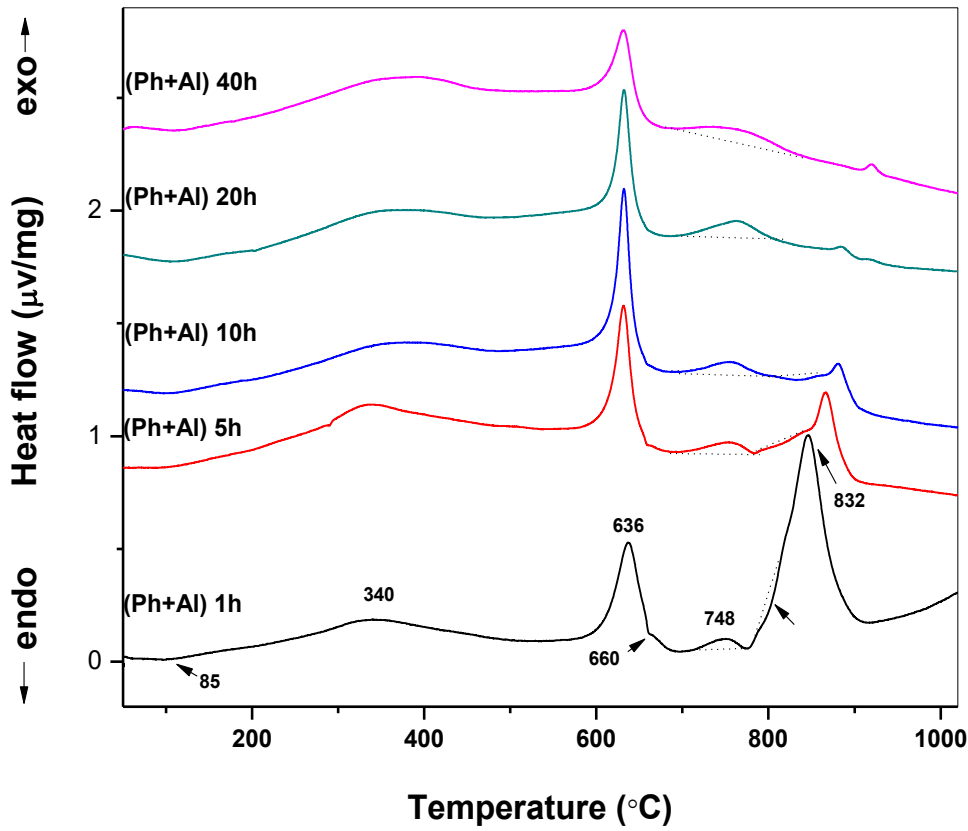
تمت الملاحظة من خلال الجدول 4-1.VI أن أكسدة الألمنيوم في الحالة السائلة تختفي تدريجياً كلما زاد زمن السحق أي في العينات 10h، 20h، 40h، مما يشير إلى انخفاض في حجم الحبيبات إلى النانومتر حيث أن السحق الميكانيكي تم بواسطة السحق الكوكبي عالي الطاقة يحسن من تقليص حجم المساحيق . كما لوحظ أن هناك إختفاء لمنحدر صغير لفقدان في الكتلة لتحلل الكربونات في العينات 10h، 20h، 40h.

تظهر منحنيات التحليل الحراري DTA في أوقات مختلفة من السحق لمدة 1h ، 5h ، 10h ، 20 h و 40h ، في الشكل 12-1.VI. وذلك في المجال المدروس من درجة حرارة الغرفة إلى غاية 1100 °C ، حيث تمت ملاحظة في النطاق بين درجة حرارة الغرفة إلى 600 °C أنه لا يوجد أي فرق كبير في منحنيات DTA عند أوقات السحق المختلفة، الفرق الوحيد هو انخفاض طفيف في ذروة 40 ساعة مما يشير إلى انخفاض في حجم الحبيبات إلى نانومتر. هذه الذروة تتوافق مع أكسدة الألمنيوم Al في الحالة الصلبة، أما في نطاق من 600 °C إلى 1100 °C، لم يلاحظ أي تغييرات على وجه الخصوص ، حيث تختلف المنحنيات عن بعضها البعض حسب مدة السحق.

في حالة العينة المسحوقة لمدة 1h ، لوحظت ذروة حادة في 832 °C تتعلق بتحول $Al_2O_3 - \chi$ إلى

$Al_2O_3 - \kappa$ أثناء أكسدة الحالة السائلة [40].

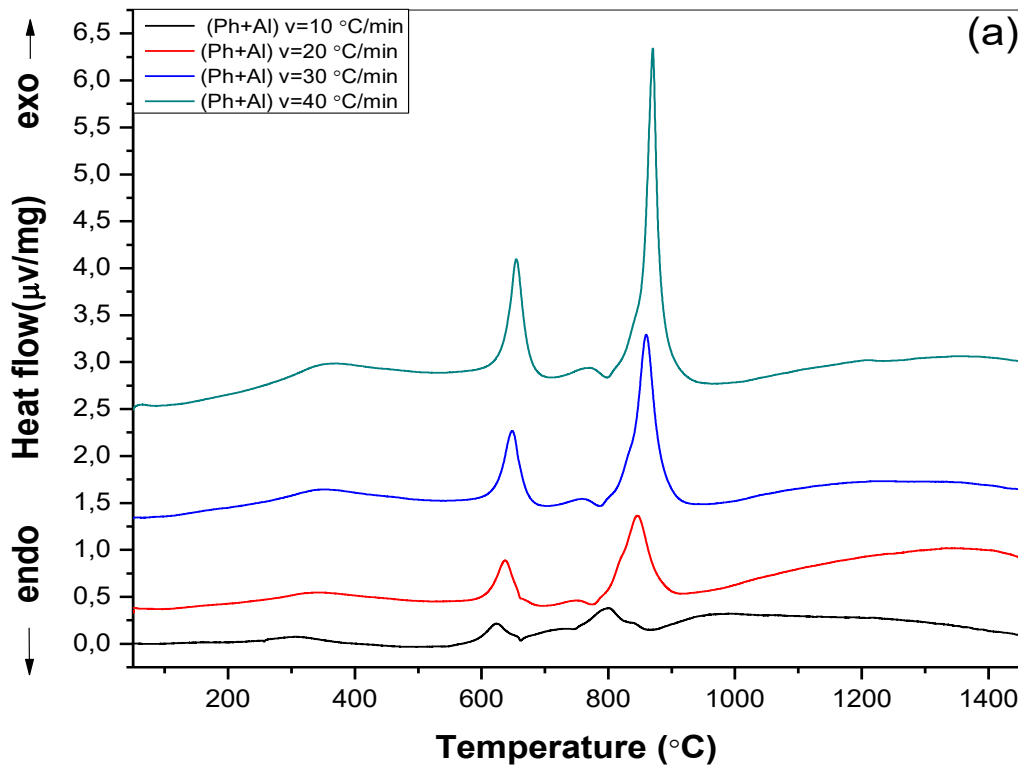
بزيادة زمن السحق إلى غاية 40 h، نلاحظ أن الذروة بدأت تختفي ببطء لتصل إلى قمة عريضة صغيرة عند حوالي 907 °C. تفسير هذه الظاهرة هو أن الأكسدة في الحالة السائلة كانت كبيرة وواضحة في العينة المسحوقة لمدة 1 h، لأن حجم حبيبات Al كبير، أما في حالة العينة المسحوقة لمدة 40 ساعة، تصبح أحجام الحبيبات صغيرة جدًا، مما أدى إلى ظهور ذروة واسعة صغيرة (مساحة سطح Al أكبر من العينة المسحوقة 1 ساعة مما يزيد من طاقة الأكسدة في الحالة السائلة)، حيث أدت الزيادة في زمن السحق بواسطة الكرات إلى تفاعل عفوي بين الجزيئات، وأصبح تحول المرحلة سهلاً مما يؤدي إلى انخفاض في درجة الحرارة العالية.

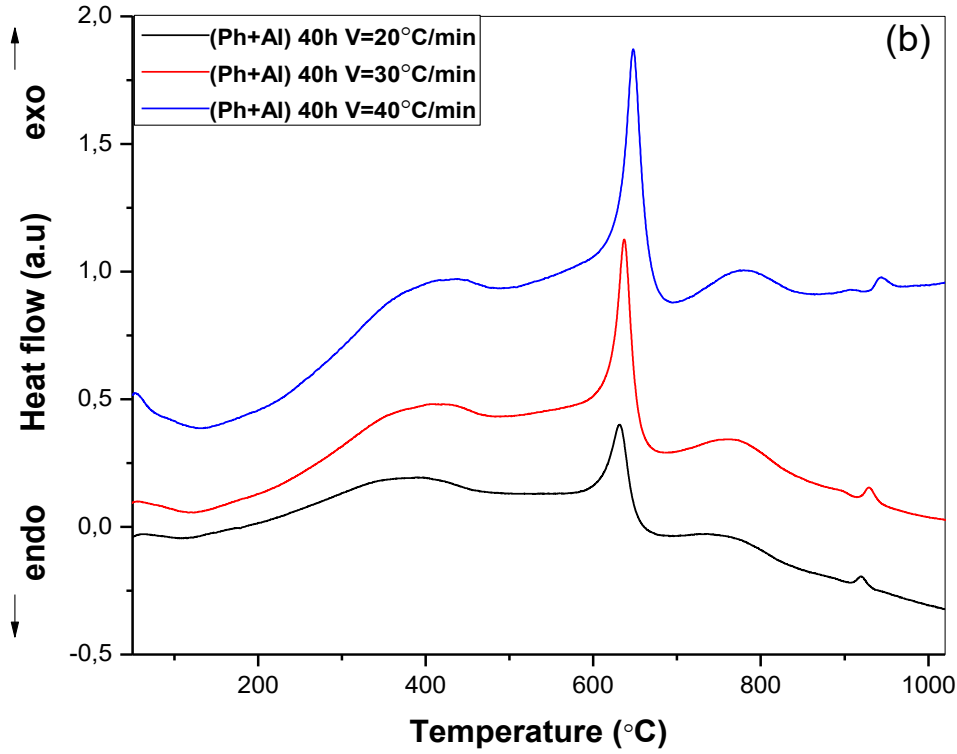


الشكل 12-1.VI : منحنيات التحليل الحراري التفاضلي (DTA) لخلائط الفوسفات الطبيعي و مسحوق الألمنيوم في أوقات مختلفة من السحق .

فيما يتعلق بتأثير سرعة التسخين، يظهر الشكلين 13-1.VI (a) et (b) تأثير سرعة التسخين المختلفة $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ، $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ، $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ و $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ على إرتفاع في درجة الحرارة المطبقة لأكسدة الألمنيوم في الحالة السائلة على خلائط الفوسفات الطبيعي و مسحوق الألمنيوم لمدة 1h و 40 h ، على التوالي . في حالة الخليط المسحوق لمدة 1h، نلاحظ أن هناك زيادة طفيفة في كثافة الذروة المرتبطة بأكسدة الألمنيوم في الحالة الصلبة مع زيادة معدل التسخين، مما يدل على أن الأكسدة في الحالة الصلبة لا تتأثر بزيادة معدل التسخين للخلائط الممزوجة لفترة قصيرة، يتباطأ الإنتشار الكاتيونات Al^{3+} عبر الطبقة والتفاعل مع الأكسجين في واجهة الأكسيد / الهواء بسبب نمو طبقة الأكسيد غير المتبلورة ، التي تشكلت أثناء السحق الضعيف [41-42]، حيث أن طبقة الألومين المشكّلة واقية للغاية وتمنع الأكسدة الكلية للألمنيوم قبل الذوبان ، و على عكس ذلك ، وفي درجة حرارة عالية نلاحظ أن هناك زيادة كبيرة في شدة الذروة التي تتوافق مع أكسدة الألمنيوم في الحالة السائلة، لذلك فإن سرعة التسخين العالية تحسن أكسدة الألمنيوم في الحالة السائلة و يؤدي إنخفاض أكسدة الألمنيوم السائل في درجات حرارة منخفضة إلى أكسدة أقوى في درجات حرارة عالية.

في الخليط المسحوق لمدة 40 h، تمت ملاحظة زيادة تدريجية في كثافة الذروة بسبب أكسدة الألمنيوم في الحالة الصلبة مع زيادة سرعة التسخين، وهذه الزيادة تحسن إنتشار الكاتيونات Al^{3+} من خلال الشقوق الصغيرة جدا التي يكون سمكها من رتبة النانومتر التي تم إنشاؤها على الطبقة و يتم تفاعلها مع الأكسجين في واجهة الأكسيد / الهواء، وتؤدي هذه الشقوق إلى الزيادة في زمن السحق . تشن وآخرون [43] قاموا بشرح هذا التأثير عن طريق الأكسدة الأكثر إكتمالا لجزيئات الألمنيوم في الحالة الصلبة أو الإحتراق الفوري بسبب كسر الطبقة تحت تأثير الزيادة السريعة في درجة الحرارة.





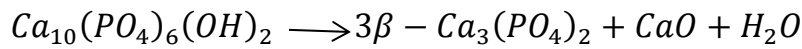
الشكل 13-1.VI: منحنيات التحليل المسح التفاضلي (DSC) للأخلاط الفوسفات الطبيعية و مسحوق الألمنيوم لمدة 1h و 40 h ، بسرعات تسخين مختلفة.

3.1.VI.2.2. التحليل بواسطة حيود الأشعة السينية (DRX):

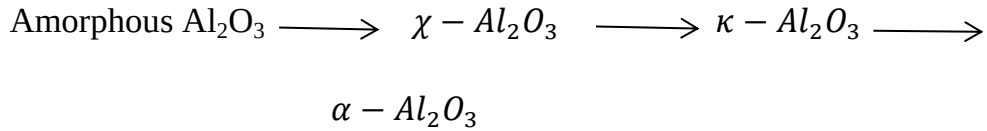
يوضح الشكل 14-1.VI تطور أنماط حيود الأشعة السينية HTXRD للأطوار الخلائط المكونة من الفوسفات الطبيعي و مسحوق الألمنيوم كدالة للمعالجة الحرارية و زمن السحق، حيث تظهر أطياف الإنعراج الأشعة السينية للعينات المسحوقة في أوقات مختلفة من السحق 1h ، 5h ، 10h ، 20 h و 40h، تم تسخينها عند درجات حرارة مختلفة: 600 و 700 و 800 و 850 و 900 °C ، وتحتوي الخلائط الملبدة على طور رئيسي من الهيدروكسيبايت و التي تصبح القمم المقابلة له أكثر وضوحًا مع زيادة درجة الحرارة إلى أن تصل 900 °C في جميع العينات. أما في نطاق درجة الحرارة من 600 إلى 700 °C ، ظهرت ذروة واحدة تقابل الكوارتز SiO₂ عند 600 و 700 °C واختفت عند 800 °C في جميع العينات (الشكل 14-1.VI -a)، وهي عبارة عن شوائب موجودة في الفوسفات الطبيعي .

من ناحية أخرى، لوحظت ذروة أخرى مقابلة للدولوميت عند درجة حرارة 600°C فقط، وذلك في حالة العينات المسحوقة لمدة 1h و 5 h ، ثم إختفت هذه الذروة عند 700°C . مع زيادة زمن السحق ، حيث تصبح حبيبات الدولوميت أصغر مما يؤدي إلى إطلاق ثاني أكسيد الكربون بسهولة.

تم الكشف عن ذروة جديدة مقابلة ل $TCP - \beta$ في 850°C بسبب تحلل نسبي ل HAp، و يتم زيادة شدتها تدريجيا مع زيادة درجة حرارة إلى أن تصل 900°C . كما نلاحظ أيضا ظهور ذروة أخرى مقابلة تماما ل $TCP - \alpha$ عند درجة حرارة 900°C ، تزداد شدتها مع زيادة زمن السحق . زيادة درجة الحرارة وزمن السحق بواسطة الكرات ينتج تحلل كمية هامة ومعتبرة من HAp ، ويمكن وصف تشكيل CaO وفقا للمعادلة التالية [14 ، 44]:



في هذه العينات، ظهرت مراحل جديدة من 600 إلى 900°C ، حيث عند 600 و 700°C ، نلاحظ وجود $\chi - Al_2O_3$ في جميع العينات، كما ظهر طور جديد من الألومين الإنتقالي $\kappa - Al_2O_3$ في جميع العينات عند 900°C مما يؤكد نتائج تحليل DTA / TG. ثم يتم تحويل الطور $\kappa - Al_2O_3$ إلى $\alpha - Al_2O_3$ عند درجات حرارة أعلى من 1200°C . يمكن تلخيص هذه التحولات على نطاق واسع على النحو التالي [45]:





الشكل 14-1.VI: أنماط DRX لمزيج من الفوسفات الطبيعي / مسحوق الألمنيوم بعد 1h: (a)، 5h: (b)، 10h: (c)، 20h: (d) و 40h: (e) من السحق ، عند مختلف درجات الحرارة : (●: هيدروكسيباتيت، ○: CaO، α: α-TCP، β: β-TCP، χ: χ-Al₂O₃، κ: κ-Al₂O₃، ▲: دولوميت، ▼: كوارتز).

بينت التقارير [46] أن المرحلة χ - Al_2O_3 هي عبارة عن شكل بلوري من الألومين الانتقالي، و يتم الحصول عليها عادة عن طريق التجفيف من Al_2O_3 الغير المتبلورة، وهي أساسا عبارة عن صفائح رقيقة تتواجد ككتل صغيرة من بلورات بلاتي، تتشكل χ - Al_2O_3 في درجات حرارة تتراوح بين 300°C و 700°C وتتحول إلى طور κ مع فقدان في مساحة السطح.

يمكن أن يتم التفسير على أن κ - Al_2O_3 تتكون من خلال التسخين χ - Al_2O_3 ويتم هذا التحول عن طريق تغيير مواقع الأكسجين من بنية شبكة مكعبة أو سداسية إلى بنية معيني قائم وهي بدورها تتحول بشكل عام عند درجة حرارة عالية فوق 1200°C إلى α - Al_2O_3 .

إن الطور κ - Al_2O_3 هو عبارة عن تكتلات من تراص لصفائح ذات أحجام مختلفة التي تحتوي على الحبيبات، و ينظر إلى التجمعات غير منتظمة الشكل إلى كونها الصفائح السداسية، ومن الواضح أن كي و كابا تأتي من Al_2O_3 الغير المتبلورة، و لكن ليس من نفس النوع، حيث أن الفرضية هي أن الطور كي يأتي من سلسلة Hydral التي تشكلها الصفائح السداسية و كابا تتكون من تكتلات مكونة من بلورات مرتبة وموشورية. [47]

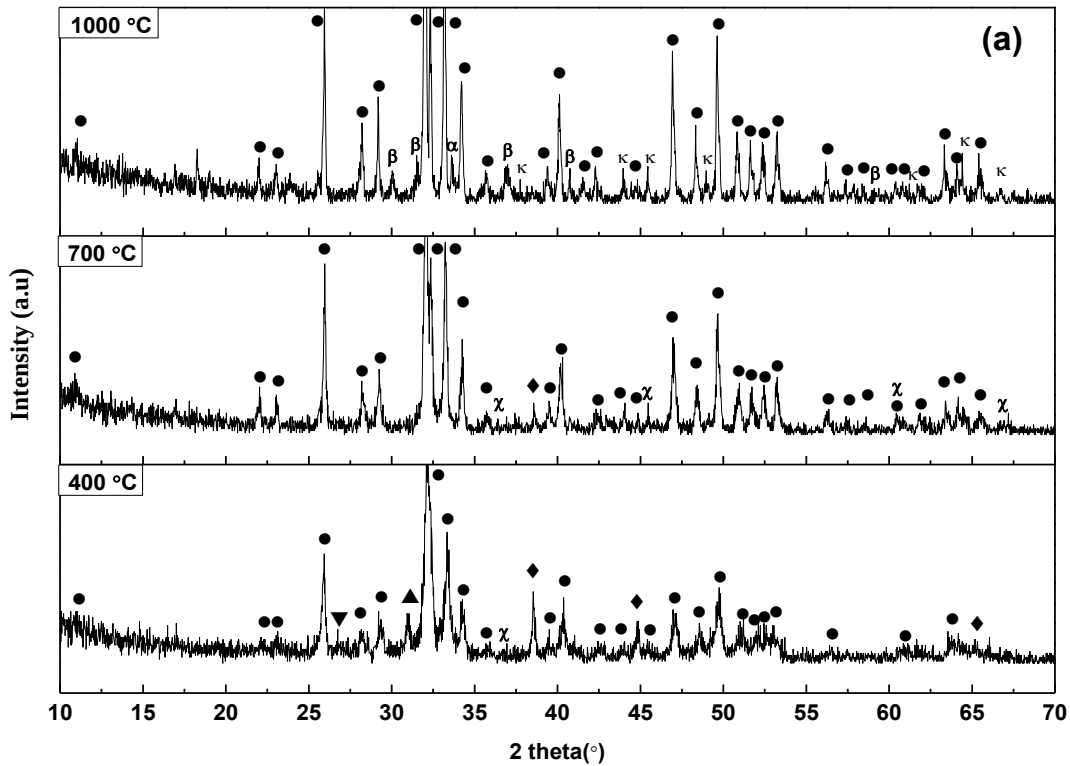
لقد تم التفسير من بعض الباحثين أنه يمكن الحصول على α - Al_2O_3 من الطور κ - Al_2O_3 عندما يكون حجم حبيباتها أكبر من 40 نانومتر، وهذا ما يسمى "بالحجم الحرج critical size"، حيث أن الحجم الحرج هو عامل مهم في تحول الطور عن طريق تقليص حجم الحبيبات، مما يؤدي إلى إختلافات في سلوك البلورة وهذا من وجهة نظر آلية التنوي و النمو. يحدث هذا للحبيبات الصغيرة عندما يتبع تحول الطور هذا المسار بشكل رئيسي عندما يكون حجم الحبيبة أصغر من $1\ \mu\text{m}$ [45]. يعزز وجود Al من تشكيل TCP- β و α -TCP في درجات حرارة منخفضة.

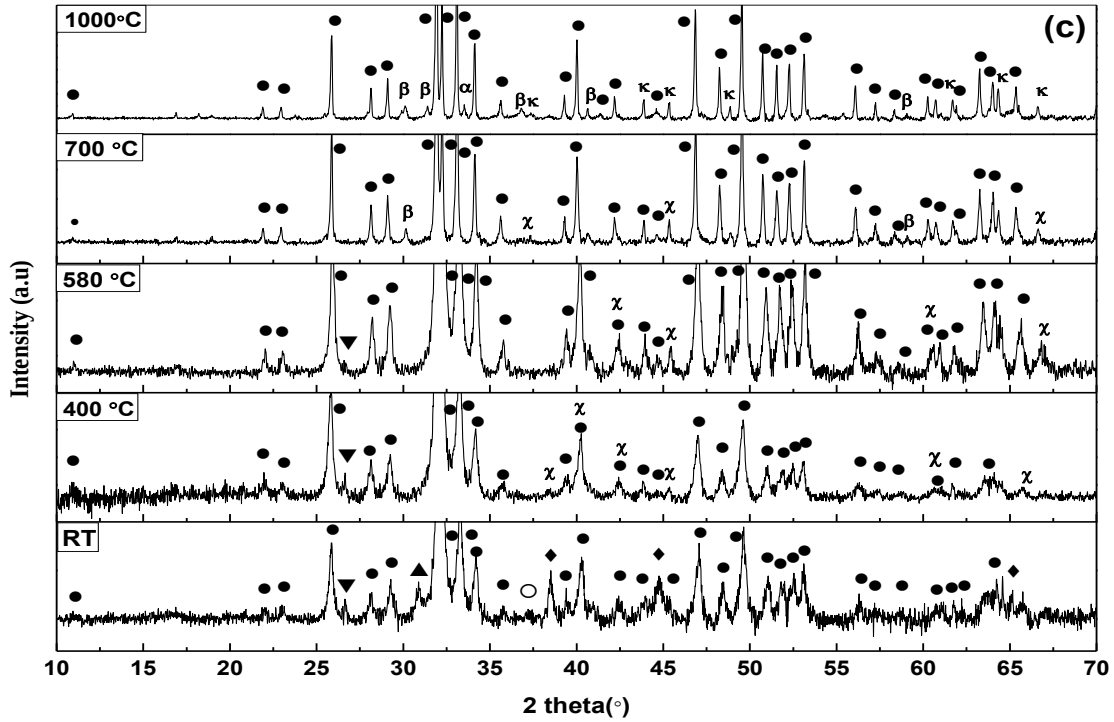
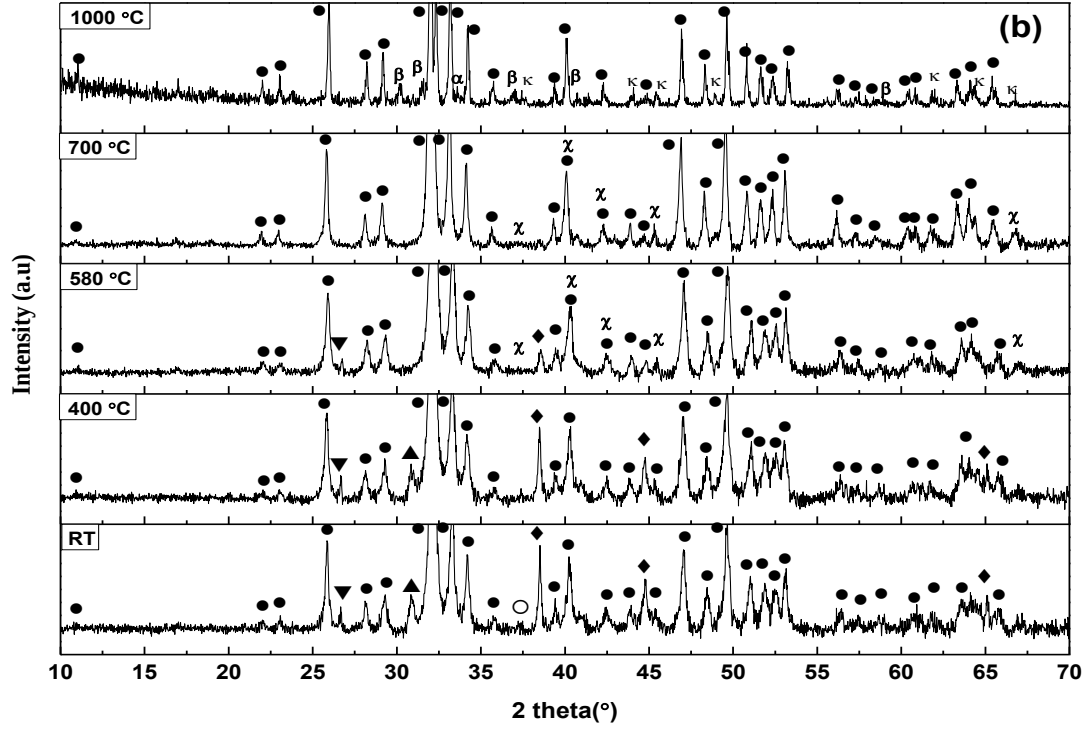
3.2.3.1.VI. التحليل بواسطة أنماط الحيود الأشعة السينية DRX بعد المعالجات الحرارية :

يوضح الشكل 1.VI-15 أنماط حيود الأشعة السينية DRX في الحالة القياسية للعينات التي يتم تسخينها عند 400°C و 580°C لمدة ساعتين في أزمنة مختلفة من السحق (1 و 10 و 40 h) وتحتوي على الطور الغالب و الرئيسي من HAp و أنماط الأطوار البسيطة من الكوارتز و الدولوميت و الألمنيوم في درجة حرارة الغرفة (RT). كما وجدنا أن شدة الكثافة للطور HAp تزداد مع زيادة في درجة الحرارة و زمن السحق . ولوحظ وجود تبلور جيدة ل HAp في 700°C . وتمت ملاحظة أن القمم المقابلة لطور الدولوميت قد إختفت عند 400°C للعينات المسحوقة لمدة 40 ساعة ، لأن السحق لمدة طويلة يجعل حجم الحبيبات أصغر .

كما لوحظ إختفاء كلي للكوارتز عند 580°C لكلا العينتين، ظهرت قمم الألمنيوم في العينة المسحوقة لمدة 10 ساعات عند درجة حرارة الغرفة و بدأت بالإختفاء تدريجاً إلى غاية درجة الحرارة 580°C ، و لكن بعد 40 ساعة من السحق، لم يتم الكشف عن أي ذروة من الألمنيوم بعد التسخين عند 400°C لمدة ساعتين، مما يؤكد أن الأكسدة الحالة الصلبة لكميات عالية من الألمنيوم تكون في درجات حرارة منخفضة ($< 400^{\circ}\text{C}$).

إن ظهور طور جديد $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ من Al_2O_3 الغير المتبلورة يبدأ من 400°C إلى 580°C ، ومع الزيادة في درجة حرارة التسخين إلى غاية 700°C ، يتم تشكيل أطوار جديدة أخرى من تحولات الألومين ($\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$) من $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ للعينة 40 ساعة، كما تم تشكيل $\beta\text{-TCP}$ عند 700°C في حالة العينة المسحوقة لمدة 40 ساعة، و ذلك بسبب تحلل HAp و يكون ظهور $\alpha\text{-TCP}$ و $\beta\text{-TCP}$ أسهل بعد السحق بواسطة الكرات للعينات عند أزمنة طويلة [48].





الشكل 15-1.VI: أنماط DRX لمزيج الفوسفات الطبيعي / مسحوق الألمنيوم بعد السحق لمدة 1h: (a) ، 10h : (b) ، 40 h : (c) ، معالجة عند درجات حرارة مختلفة : (●) هيدروكسيباتيت ، (○) CaO ، α -TCP : β ، α : β -TCP ، χ : χ - Al_2O_3 ، κ : κ - Al_2O_3 ، ▲ : دولوميت ، ▼ : كوارتز .

VI. 4.2.3.1. التحليل الطيفي بواسطة الأشعة تحت الحمراء (FT-IR):

لتعيين الخصائص الجيدة لمعدن طيني، من المفيد فحص العينة التي يتم قياسها باستخدام مسحوق من KBr، و يوضح الشكل 1.VI-16 نطاقات الإمتصاص في مجال $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ، حيث يسمح التحليل الطيفي بواسطة الأشعة تحت الحمراء التعرف على مختلف الروابط الكيميائية التي ينتمي إليها الخليط الفوسفات الطبيعي ومسحوق الألمنيوم بعد التليد عند درجات حرارة مختلفة.

يوضح الشكل 1.VI-16 أطياف الأشعة تحت الحمراء لمزيج من الفوسفات الطبيعي / مسحوق الألمنيوم الذي تم الحصول عليه عن طريق السحق بواسطة الكرات في أوقات مختلفة من السحق 1h و 10h و 40 h وبعد التسخين عند 400 و 580 و 700 و 800°C .

تظهر أطياف الأشعة تحت الحمراء فرقاً واضحاً في نطاقات الإمتصاص بسبب درجة حرارة التليد، حيث وجدنا أن تحليل FT-IR متوافق جداً مع النتائج السابقة (DRX)، كما تُظهر البيانات نفس النطاقات، خاصةً النطاق العريض من 1100 cm^{-1} إلى 900 وهو ما يلاحظ في الشكل 1.VI-9-1. أما بالنسبة للعينة المسحوقة لمدة 1 ساعة الشكل 1.VI-16 (a)، تحتوي على نطاقين عريضين عند 1458 cm^{-1} و 1419 cm^{-1} المرتبطة بأيونات الكربونات غير العضوية الموجودة في الدولوميت عند درجة الحرارة 400°C [12]. بدأت هذه القمة تختفي عند 700°C و 800°C ، مما يؤكد إزالة الكربون من الدولوميت.

كما تمت ملاحظة نبض آخر عند 1370 cm^{-1} وهو يتعلق أساساً بإعادة بلورة HAp. بعد التسخين عند 800°C ، كان النطاق الذي لوحظ في 1150 cm^{-1} و 923 cm^{-1} ينتمي إلى إهتزازات التمدد و الإنحناء لأيونات PO_4^{3-} للفوسفات ثلاثي الكالسيوم TCP- β . كما لوحظت أيضاً قمة جديدة في 636 cm^{-1} ذات صلة بمراحل الألومين الإنتقالي [49]. القمتان التي تظهران عند 2360 cm^{-1} و 2337 cm^{-1} تقابل ثاني أكسيد الكربون $\text{CO}_2(\text{g})$ تم رصدها في جميع العينات، تزداد شدتها مع الزيادة في درجة الحرارة [50]، ويوافق تفسير أنماط FT-IR لجميع العينات على النتائج التي تم الحصول عليها بواسطة DTA / TG و DRX.

يبين الشكل 1.VI-16 (b) أطياف الأشعة FT-IR لخليط مكون من Al / Ph المسحوق لمدة 10 ساعات تم تسخينه في درجات حرارة مختلفة. بالنسبة للعينات التي تم تسخينها عند 400°C ، تم إكتشاف نطاقات مماثلة مقارنة بالعينات السابقة (المسحوقة لمدة ساعة واحدة). باستثناء وجود قمة في 2360 و 2337 cm^{-1} التي تتعلق بالغاز ثنائي أكسيد الكربون CO_2 الجزيئي [51].

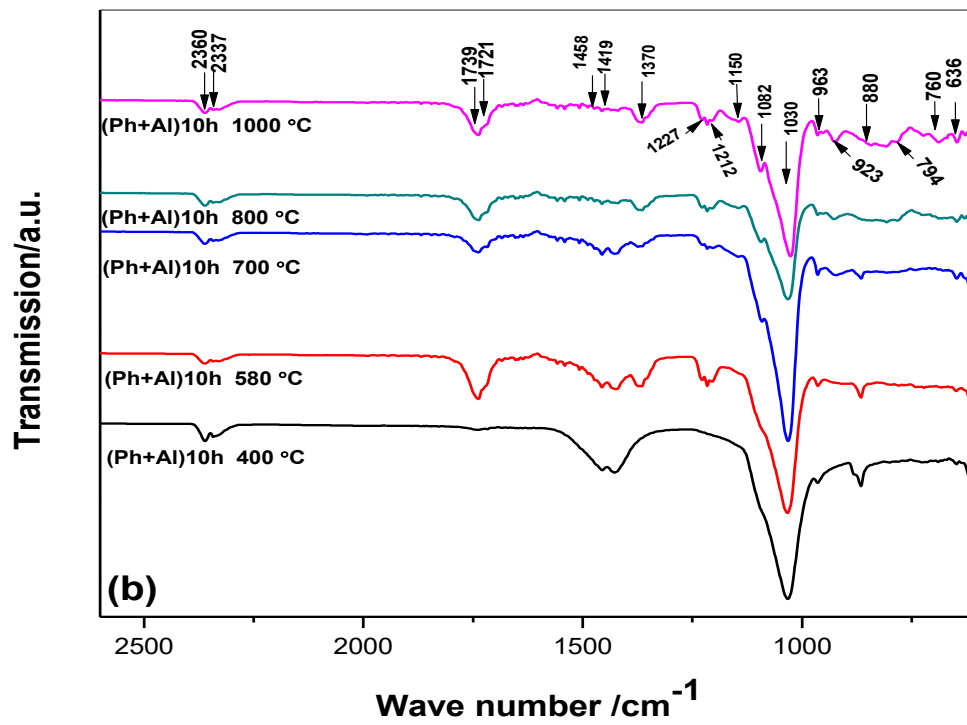
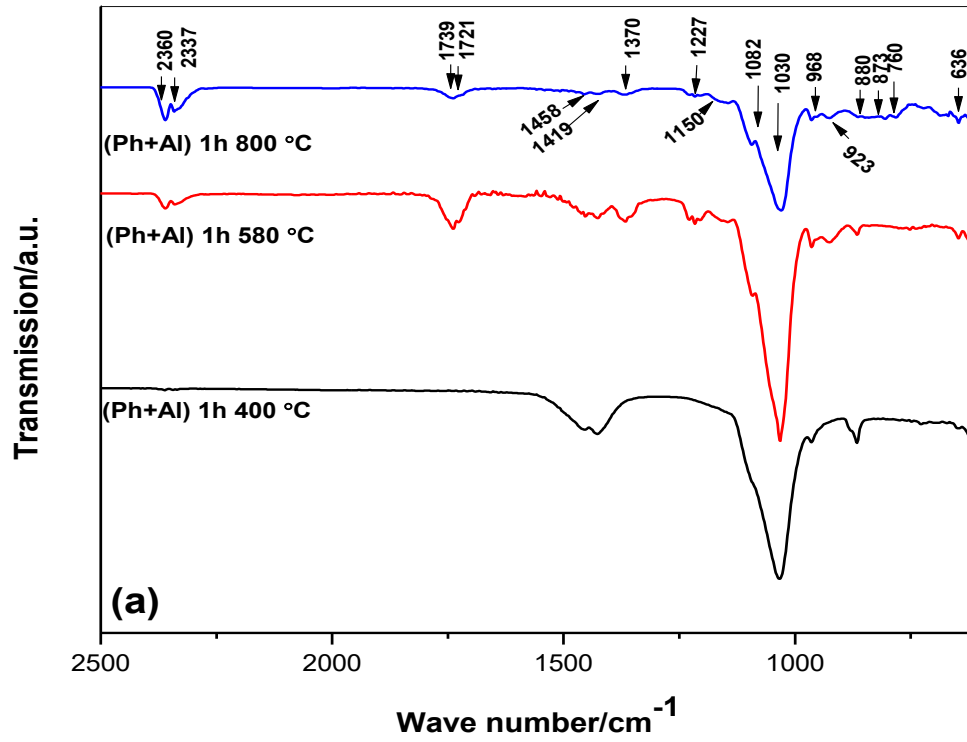
لاحظنا أن هناك تعديل واضح للمجموعات الوظيفية للعينات التي تم تسخينها في درجة حرارة عالية. كما ظهرت قمم طيفية هامة في جميع العينات عند 1739 cm^{-1} و 1721 cm^{-1} والتي تم تحديدها على أنها إهتزازات لمجموعة كربونات الكالسيوم. كما تم تخصيص النطاقات التي تظهر عند حوالي 1212 cm^{-1} و 1227 cm^{-1} لإهتزاز الإنحناء P-O-H [26]. بعد التسخين عند 800°C ، كان النطاقان اللذان لوحظا في 1150 cm^{-1} و 923 cm^{-1} ينتميان إلى إهتزازات التمدد والإنحناء للفوسفات $\text{TCP-}\beta$ من PO_4^{3-} .

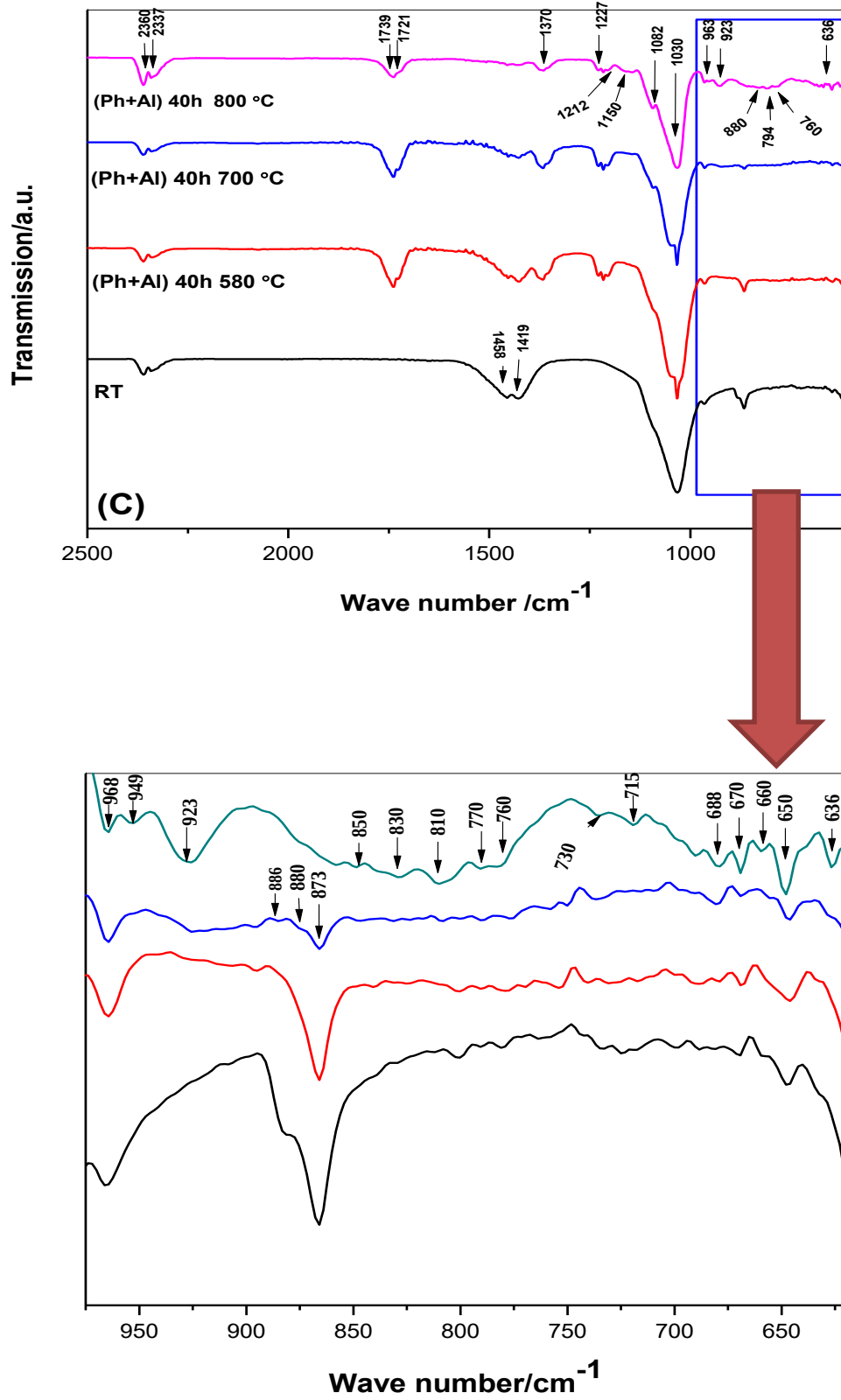
بالنسبة للعينات التي تم سحقها لمدة 40 ساعة الشكل 16-1.VI(c)، لوحظت عدة نطاقات في منطقة الترددات المنخفضة لأطياف الأشعة تحت الحمراء ($610 - 970\text{ cm}^{-1}$). حيث تتوافق القمم الصغيرة و الضعيفة التي لوحظت في 968 cm^{-1} و 760 cm^{-1} إلى إهتزازات Al-O-Al الممتدة للألومين غير المتبلورة [52]. يمكن تعيين النطاق العريض عند شدات مختلفة من الكثافة المنخفضة عند 810 و 830 و 850 cm^{-1} إلى P-O-H بوضع التشوه داخل المستوي وخارجه، مما يدل على وجود المجموعة الأيونية HPO_4^{2-} [18 ، 31].

يتميز النبض الصغير جدًا التي تظهر عند 730 cm^{-1} بعد التسخين عند 800°C بوجود كمية صغيرة من بيروفسفات الكالسيوم ($\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) ، التي لم يتم اكتشافه بواسطة DRX. أما النبض الموجود عند cm^{-1} 949 فيشير إلى وجود $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [48].

علاوة على ذلك ، فإن مناطق الأطياف التي تتميز بالإهتزازات الكربونية في الأباتيت تقع في النطاق بين 850 cm^{-1} و 890 cm^{-1} ، أي أن وضع التمدد (ν_3) ووضع الإنحناء (ν_2) من إهتزازات C-O ومجموعة CO_3 لوحظ في 873 cm^{-1} [53]. ويشير اختفاء هذا النطاق إلى تحلل مجموعات الكربونات عند 800°C . أما عند حوالي 650 cm^{-1} فهي تنسب إلى عناصر التشوه غير المتناظرة O-P-O [19].

يمكن إرجاع النطاقات الصغيرة التي تظهر في 660 cm^{-1} و 715 cm^{-1} إلى وضع التمدد Al-O في بنية ثماني السطوح (octaédrique) و وضع التمدد Al-O في هيكل رباعي السطوح (tétraèdre) ، على التوالي. تم العثور على هذه القمم في وجود مرحلة أفضل تبلور بشكل عام ، تقل شدة النطاق العريض من هيدروكسيباتيت لأن هيدروكسيباتيت يتحلل إلى $\beta\text{-TCP}$.





الشكل 1.VI-16: أطياف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) لخليط متكون من الفوسفات الطبيعي / مسحوق الألومنيوم في درجات حرارة مختلفة.

المحور الثاني

معالجة المساحيق بعد التلييد

في درجات حرارة العالية

VI.2. دراسة المساحيق بعد التليد في درجات الحرارة العالية :

VI.2.1. دراسة تحليلية بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية :

تظهر الأشكال التوضيحية لحيود الأشعة السينية للعينات الملبدة عند درجات حرارة مختلفة و باختلاف كذلك في زمن السحق والغرض من تحليل حيود الأشعة السينية هو تحديد مراحل الغالبية الموجودة في التركيبات.

تتطور الأطوار المتكونة من خلاط الفوسفات الطبيعي / مسحوق الألمنيوم مع المعالجة الحرارية خلال أزمنة مختلفة من السحق في الشكل VI.2-1 (a, b, c, d, e)، والتي توضح أنماط إنعراج الأشعة السينية DRX أثناء التسخين عند درجات حرارة مختلفة : 1200°C ، 1250°C ، 1300°C ، 1350°C ، 1400°C و 1450°C لمدة 2 ساعة للعينات المسحوقة لمدة 1h ، 5h ، 10 h ، 20h و 40h.

تظهر أطياف الإنعراج الأشعة السينية DRX للينة 1 h ، أنها تحتوي على طور بلوري رئيسي من HAp النموذجي، شدة HAp ثابت عمليا في جميع درجات حرارة التليد إلى غاية 1400°C ، و بعد 1400°C إلى غاية 1450°C وجد أن شدة المرحلة HAp تتناقص مع زيادة درجة الحرارة، و تظهر أنماط حيود الأشعة السينية المسجلة للينة 5 h إنخفاضاً ملحوظاً في شدة HAp مع زيادة درجات الحرارة، نلاحظ وجود فرق صغير في شدة HAp مقارنة مع عينة 1h، كما تحتوي هذه العينات على الطور $\beta - TCP$ و $\alpha - TCP$.

تكشف أنماط الإنعراج الأشعة السينية DRX التي تم الحصول عليها من العينتين 10 h و 20 h عن وجود HAp كطور رئيسي مضيئاً إلى وجود $\alpha - TCP$ و $\beta - TCP$ و مع زيادة في درجة حرارة التليد تزداد شدة $\beta - TCP$ تدريجياً و بقيمة صغيرة، عندما تتناقص شدة القمم المقابلة لـ HAp تدريجياً و بنسبة منخفضة، أما في العينة 40 h ، هناك تعديل واضح للأطوار المتشكلة. نلاحظ وجود مرحلتين لـ HAp هما $\beta - TCP$ و $\alpha - TCP$ ، حيث أن شدة القمم المقابلة لـ HAp تنخفض بشكل ملحوظ نسبياً مع زيادة درجات الحرارة. في وقت واحد مع هذه الإنخفاضات ، تزداد شدة القمم المقابلة لـ $\beta - TCP$ و $\alpha - TCP$ وهذا بسبب تحلل جزئي لطور (HAp) إلى الطورين الأخيرين هذا التناقص في شدة القمم المتعلقة بـ HAp يكون بكمية صغيرة لأن نسبة إضافة مسحوق الألمنيوم إلى الفوسفات الطبيعية كانت ضئيلة جداً (5 %).

لوحظ تبلور جيد لـ HAp في 1200°C ، حيث تم تشكل $\beta - TCP$ عند 700°C ، كما تم تشكل $\alpha - TCP$ عند 900°C (الدراسة السابقة) [48]. تزداد شدة هذين الطورين مع زيادة درجة الحرارة بسبب تحلل HAp وظهور $\alpha - TCP$ و $\beta - TCP$ التي يمكن وصفها وفقاً للمعادلة السابقة (معادلة تحلل الهيدروكسيباتيت).

تشير البيانات التي تم جمعها في درجات حرارة أعلى عند 1200°C إلى أن الطور الجديدة المتبلور الذي ظهر يسمى الماينيت وذلك في جميع العينات، وصيغته الكيميائية هي $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ [54]، وقد تم ظهوره إلى غاية درجة الحرارة التي تصل إلى 1350°C ، وكانت شدة القمم تتزايد مع زيادة درجة الحرارة حتى الوصول إلى 1350°C ، حيث إختفى الماينيت عند درجة حرارة 1400°C .

يعتبر مركب الماينيت أحد المراحل الوسيطة للنظام الثنائي $CaO - Al_2O_3$ ، الممثلة في العناصر المتكافئة مثل: $(Ca_{12}Al_{14}O_{33})$ ، بحيث يتبلور في بنية بلورية مكعبة مع المجموعة الفضائية $I\bar{4}3d$ ويفقد ثابت الشبكة البلورية له بحوالي 12°A [55]. إن الماينيت هو أحد المكونات الرئيسية لأسمنت ألومينات الكالسيوم مع الصيغة المكتوبة $12Ca \cdot 7Al_2O_3$ أو $C_{12}A_7$.

إن هيكل الماينيت هو مسامي للغاية، و تقدر كثافته النظرية بحوالي 2.63 g/cm^3 [56]، حيث أن التركيب البلوري للماينيت يتكون من إطار موجب الشحنة $[Ca_{12}Al_{14}O_{32}]^{+}$ والأكسجين الحر O^{2-} بسبب بنيته البلورية الفريدة من نوعها [57]، كما لديه القدرة على دمج الأيونات الخارجية في هيكل القفص البنيوي مثل: أنواع الأكسجين (O^{-} ، O_2^{-} ، OH^{-})، هاليدات (F^{-} ، Cl^{-}) جزيئات صغيرة (CN^{-} ، C_2^{-} ، NH_2^{-} ، NO_2^{-} ، هيدرازيد $(N_2H_{3-x}^{1+x})^{-}$ ، نيتريد N^{3-} ، الكبريتيد S^{2-} ، هيدريد H^{-} ، وحتى الإلكترونات [58].

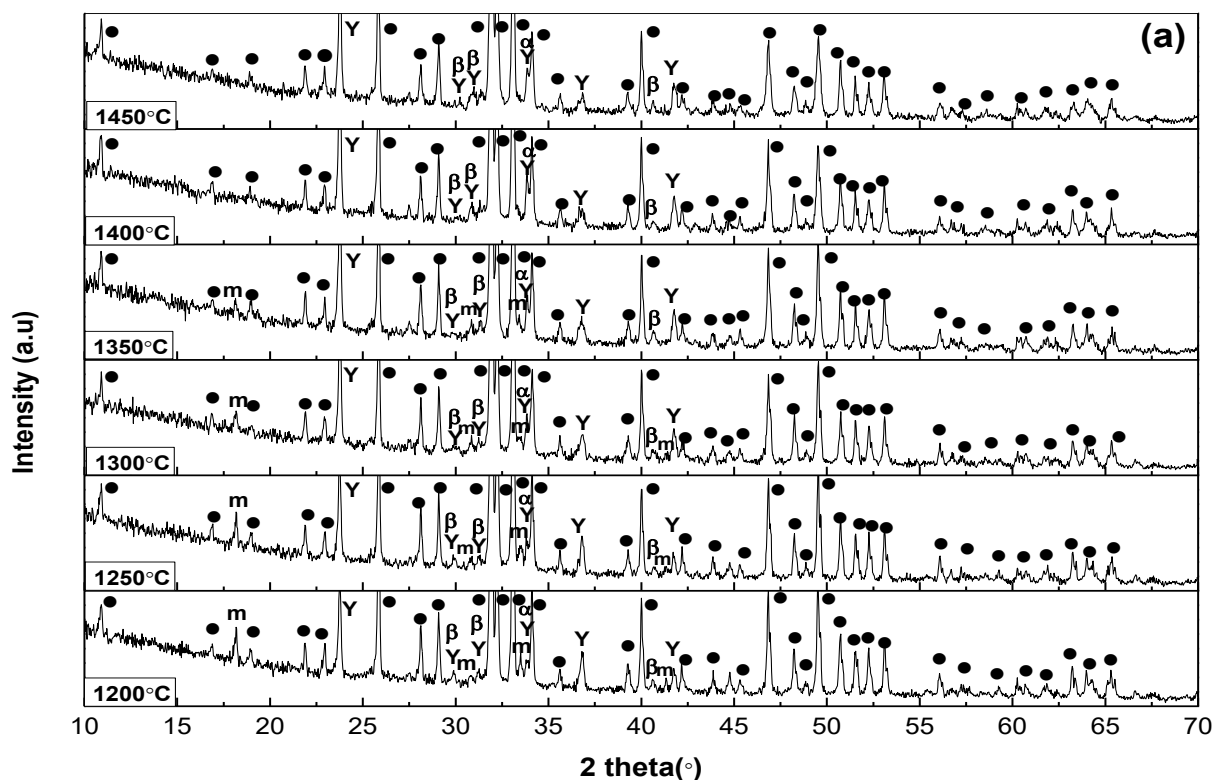
يتكون الإطار من شبكة ثلاثية الأبعاد و تتقاسم الزوايا رباعي الاسطح $[AlO_4]$ مع سبعة من أيونات الكالسيوم المنسقة التي تنتج ستة أفاص بلورية من حجم شبه نانومتر [59]، والنتيجة هي نوعان من أنيونات الأكسيد في الماينيت: الأكسجين الإطاري و الأكسجين القفص (الأكسجين الحر) حيث يتم توزيع الأخير بشكل عشوائي داخل أفاص الإطار و يعمل على الحفاظ على حيادية شحنة البلورة بالكامل، وبفضل هذه الخصائص الممتازة جعلته بنية بلورية الفريدة من نوعها.

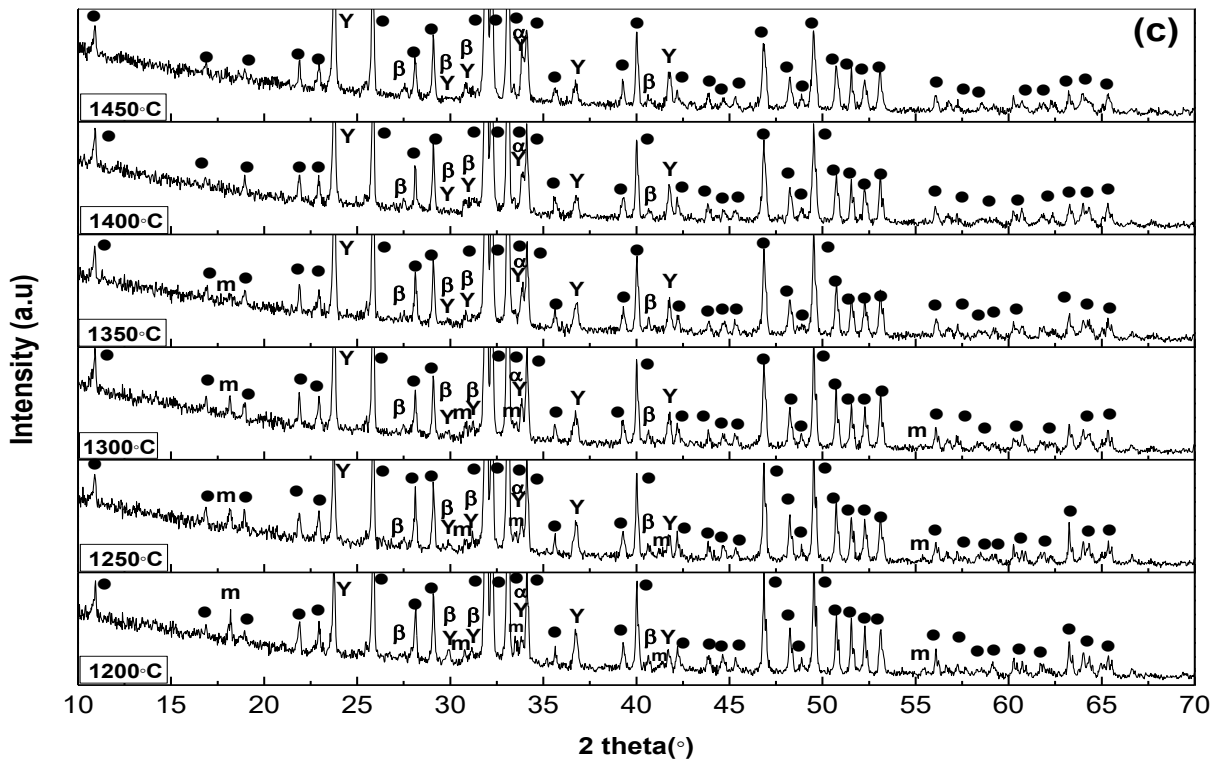
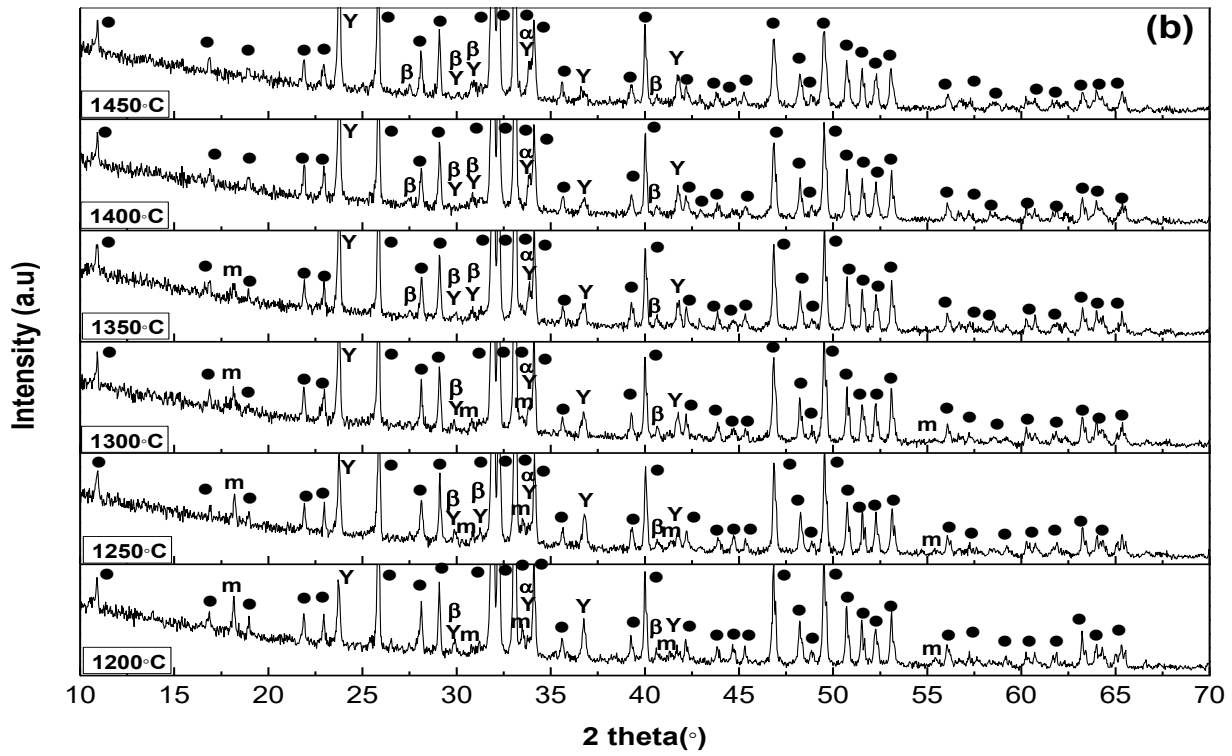
تم ظهور طور جديد في درجة الحرارة 1200°C يسمى ييليميت (Yeelimite)، وتزداد شدته كلما زادت درجة حرارة التلييد إلى غاية 1450°C وكذلك كلما زاد زمن السحق وذلك بسبب تناقص حجم حبيبات المسحوق.

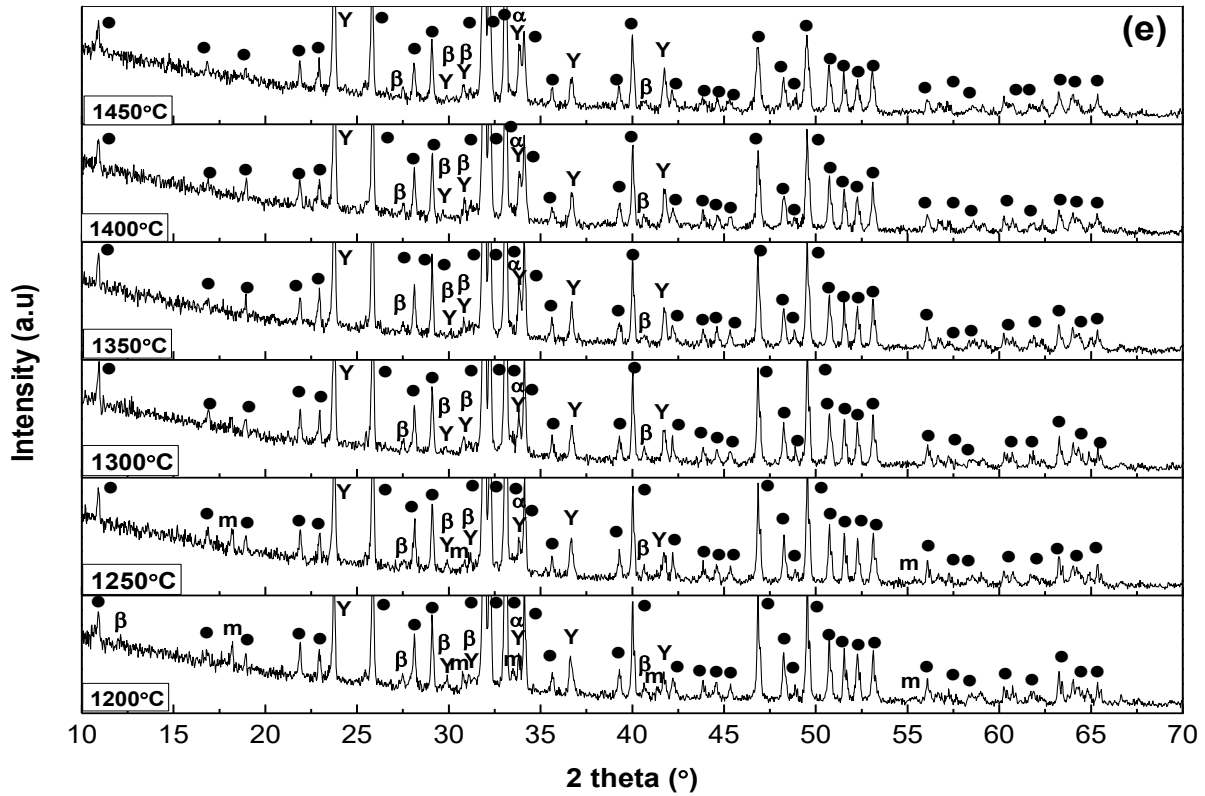
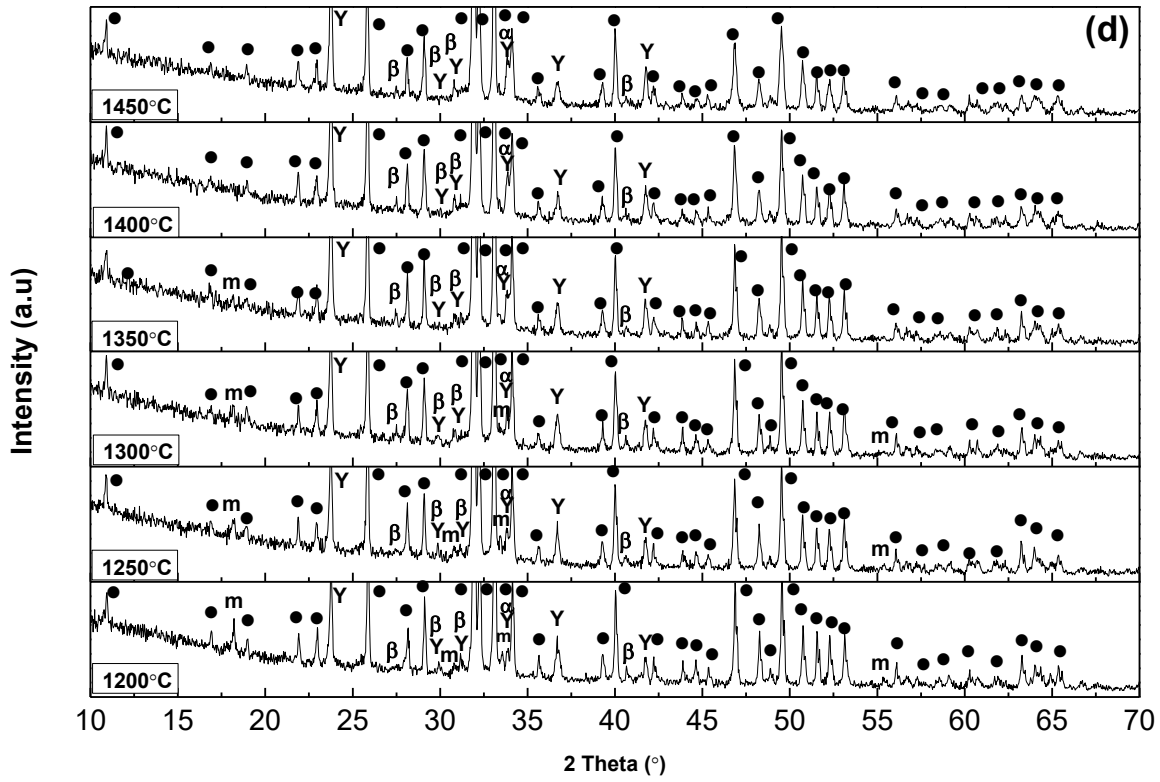
الييليميت Yeelimite هو معدن صيغته الكيميائية $Ca_4Al_6(SO_4)O_{12}$ ، و يكتب بصيغة أخرى $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$ ، كما يرمز له إختصاراً بـ $C_4A_3\bar{S}$ [60]، لديه هيكل بلوري رباعي مع $a_0 = b_0 = 13.03 \text{ \AA}$ و $c_0 = 9.16 \text{ \AA}$ ، مع المجموعة الفضائية $P\bar{4}C_2$ [61]، حيث تتكون

الشبكة من $[AlO_4]^{5-}$ رباعي الاسطح وتشارك كل ذرات الأكسجين مع رباعي الأسطح الآخر، مما يؤدي إلى ظهور قنوات موازية لإتجاهات $[001]$: في هذه المسارات، توجد أيونات nesotetrahedra $[SO_4]^{2-}$ وأيونات Ca^{+2} في المكعب بالتنسيق و يكون موقعي . حيث أن هذا المعدن يخلق بلورات بيضاء أو عديمة اللون بكثافة 2.61 g/cm^3 [60].

ومن خلال منحنيات الإنعراج الأشعة السينية تمت ملاحظة أنه يوجد قمم حادة نتيجة للتبلور الجيد لجميع الأطوار ولكن يوجد إختفاء للقمم من نفس الطبيعة مثل الماينيت ، حيث يمكن تفسير هذا الإختفاء عن طريق المعالجة الحرارية بواسطة التليد أي كلما زادت درجة الحرارة نلاحظ تبلور جيد للماينيت ولكن بعد 1400°C إختفاء كلي له . ونستنتج من هذا الإختفاء الزيادة في الطور الجديد ييلميت (Yeelimite). ونلاحظ تبلور جيد وملحوظ كلما زادت مدة السحق .







الشكل 1-2.VI : أطياف DRX لخليط من Al/Ph بعد السحق لمدة 1h : (a) ، 5h : (b) ، 10h : (c) ، 20h : (d) و 40h : (e) ، مع إختلاف في درجة حرارة التلبد: 1200 ، 1250 ، 1300 ، 1350 ، 1400 و 1450 °C (Yeelimite : Y ، mayenite : m ، β-TCP : β ، α-TCP : α ، HAp : ●) .

VI. 2.2. دراسة تحليلية بواسطة جهاز أطياف رامان :

يسمح التحليل الطيفي بواسطة أطياف رامان التعرف على الروابط الكيميائية المختلفة التي ينتمي إليها خليط الفوسفات الطبيعي ومسحوق الألمنيوم بعد التليد عند درجات حرارة مختلفة، ويوضح الشكل VI. 2-2 و الشكل VI. 3-2 أطياف رامان لجميع العينات المسحوقة لأزمنة مختلفة من السحق 1h ، 5h ، 10h ، 20h و 40 h بعد التليد لمختلف درجات حرارة .

تم ظهور أطياف رامان من الهيدروكسيباتيت التي تضمنت الأطياف الإهتزازية ذات طابع جزيئي قوي و التي ترتبط بالأنماط الداخلية للرباعي السطوح PO_4^{3-} [62]. تتألف الأنماط الطبيعية الإهتزازية للرباعي السطوح الحر من تناظر مجموعة نقطية حيث تبلغ أربعة ترددات ν_1 ، ν_2 ، ν_3 و ν_4 . حيث أن التردد ν_1 يرتبط بالتمدد المتماثل للفوسفات إلى الأكسجين، عصابة (P-O) (تناظر A1)، أما بالنسبة إلى التردد ν_2 كان ظهوره من الانحطاط مضاعف للأوضاع الانحناء O-P-O ، التي تشمل على التناظر E ، أما كذلك بالنسبة إلى التردد ν_3 فهو يتوافق مع الوضع الانحطاط الثلاثي T2 (التمدد لا متناظر P-O) ، ويتمثل التردد الأخير ν_4 إلى أنماط الانحطاط الثلاثي T2 في صفة الانحناء O-P-O [63 - 64] .

تم تمثيل أطياف رامان للعينات المختلفة من Al / Ph التي تم الحصول عليها عن طريق السحق بواسطة الكرات في درجات حرارة مختلفة في الشكل VI. 2-2 . تمت ملاحظة في أطياف رامان عدة نطاقات تقابل أنماط الإهتزاز الفوسفات النموذجية للأباتيت، وتتمثل أقوى وأكبر نطاق في 962 cm^{-1} إلى وضع الإمتداد المتماثل ν_1 لـ PO_4^{3-} رباعي السطوح، والتي تزداد شدة هذه العصابة مع زيادة في زمن السحق . أما العصابات الصغيرة المكتشفة عند حوالي 430 cm^{-1} ، والتي تنتسب إلى الانحطاط المزدوج لأوضاع الانحناء ν_2 من PO_4^{3-} (رابطة O-P-O) [65] ، كما أن هذه العصابة تزداد شدتها مع زيادة أوقات السحق . ظهرت العصابة عند 590 cm^{-1} التي تتوافق مع الانحطاط الثلاثي لأوضاع الانحناء مضاد التناظر ν_4 ، من أيونات PO_4^{3-} (رابطة O-P-O) ، وكذلك بالنسبة للذروة الضعيفة عند 582 cm^{-1} .بالإضافة إلى ذلك ، ترتبط الذروة عند 570 cm^{-1} بعوامل المجموعة ν_4 .

تم تعيين النطاقات التي لوحظت عند حوالي 1020 cm^{-1} إلى الانحطاط الثلاثي لأوضاع التمدد غير المتناظر ν_3 لمجموعة PO_4^{3-} (رابطة P-O)، وأيضاً ، لوحظت الفرقة عند 1060 cm^{-1} المقابلة لوضع التمدد ν_1 للكربونات CO_3^{2-} [66] .

كما ظهرت أطياف رامان β -TCP حيث نجد أوضاع الانحناء المزدوجة للانحناءات ν_2 في نطاق $370 \text{ cm}^{-1} - 505 \text{ cm}^{-1}$ من PO_4^{3-} (رابطة O-P-O) [63]، وكذلك أوضاع الانحناءات الثلاثي الغير المتماثل للانحناء ν_4 في مجال $530 \text{ cm}^{-1} - 645 \text{ cm}^{-1}$ من أيونات PO_4^{3-} (رابطة O-P-O). أما بالنسبة إلى العصابات الأخرى فهي تتداخل كلياً مع الهيدروكسيباتيت.

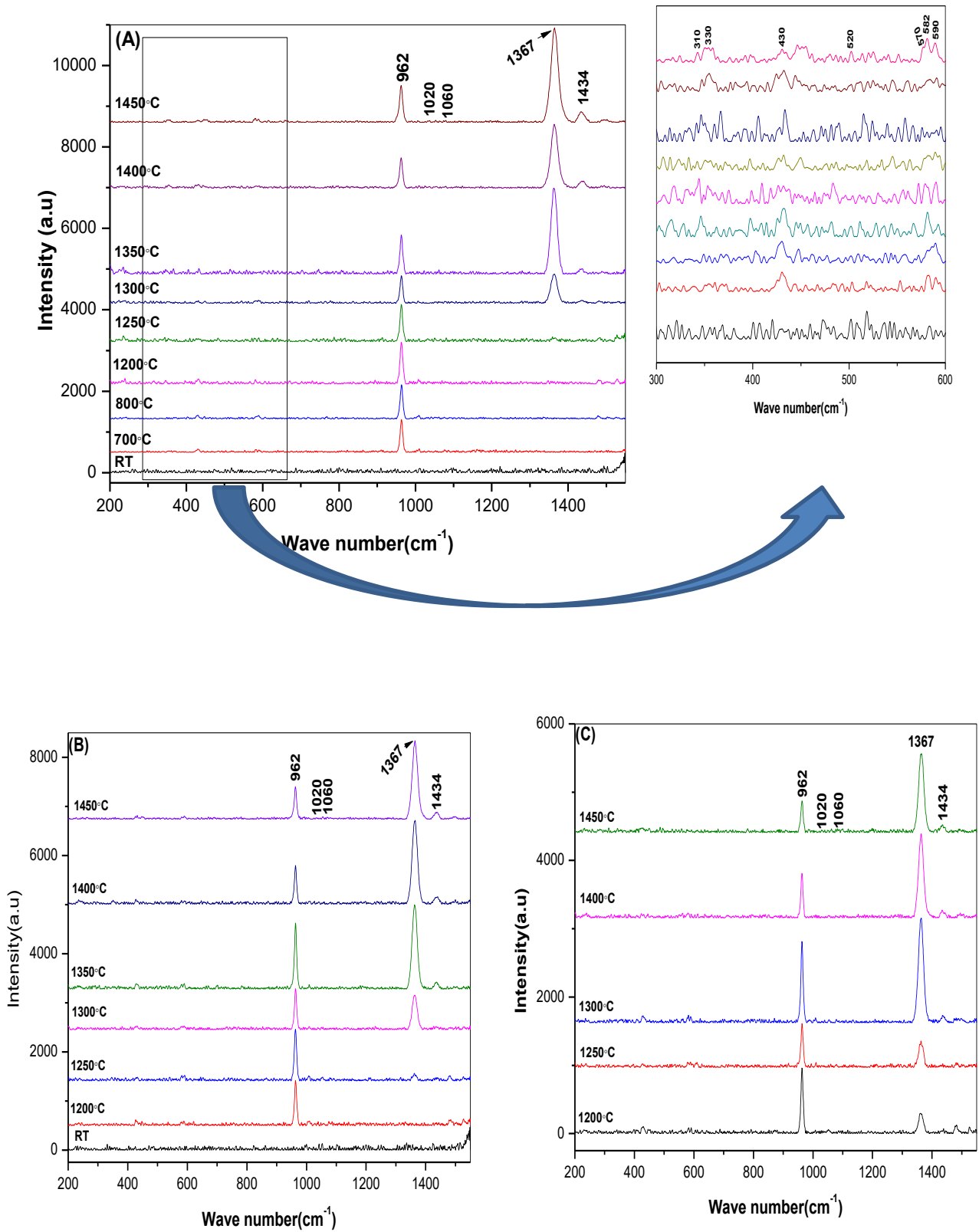
في التجارب التكميلية، أظهرت أطياف رامان من الخليط الذي تمت معالجته في درجات حرارة متزايدة تدريجياً وجود المرحلة الرئيسية هي: الماينيت (C12A7).

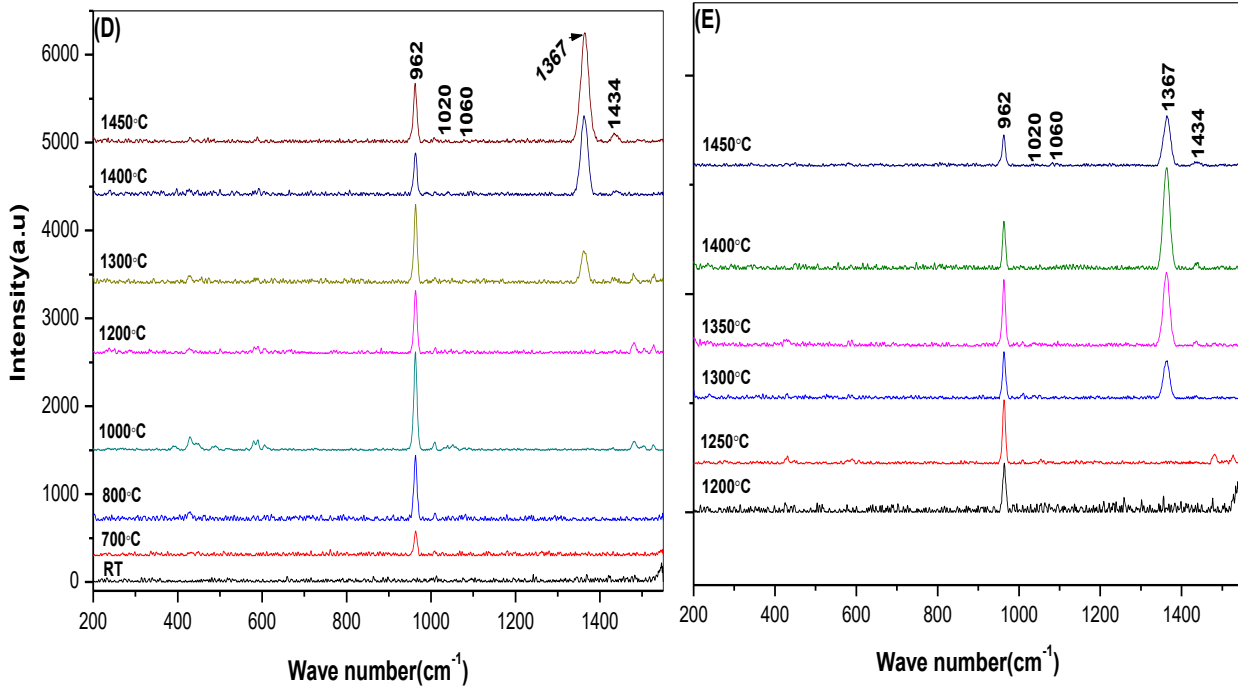
تم ظهور على العصابات الرئيسية في طيف رامان من الماينيت في كل من 880، 520، 330 و 310 cm^{-1} [67]. تم تعيين النطاق عند 880 cm^{-1} بسبب تمدد الاهتزازات غير المتماثلة Al-O لأيونات $[AlO_4]^{5-}$ وهو متداخل مع العصابة التي ترجع إلى الهيدروكسيباتيت. يرجع النطاق العريض الصغير الظاهر عند 330 cm^{-1} إلى اهتزازات CaO و $Ca[AlO_4]$. وينتسب الوضع الذي يقع في 520 cm^{-1} إلى اهتزازات المتماثلة Al-O-Al من جسر الأكسجين بين رباعي السطوح AlO_4 .

أما العصابة التي عند 310 cm^{-1} فقد تنتج عند الربط بين الاهتزازات الممتدة Al-O و الأكسجين المجاور للشبكة، مما يؤدي إلى توسيع رباعي السطوح AlO_4 مع الضغط في وقت واحد لرباعي الأسطح المجاورة.

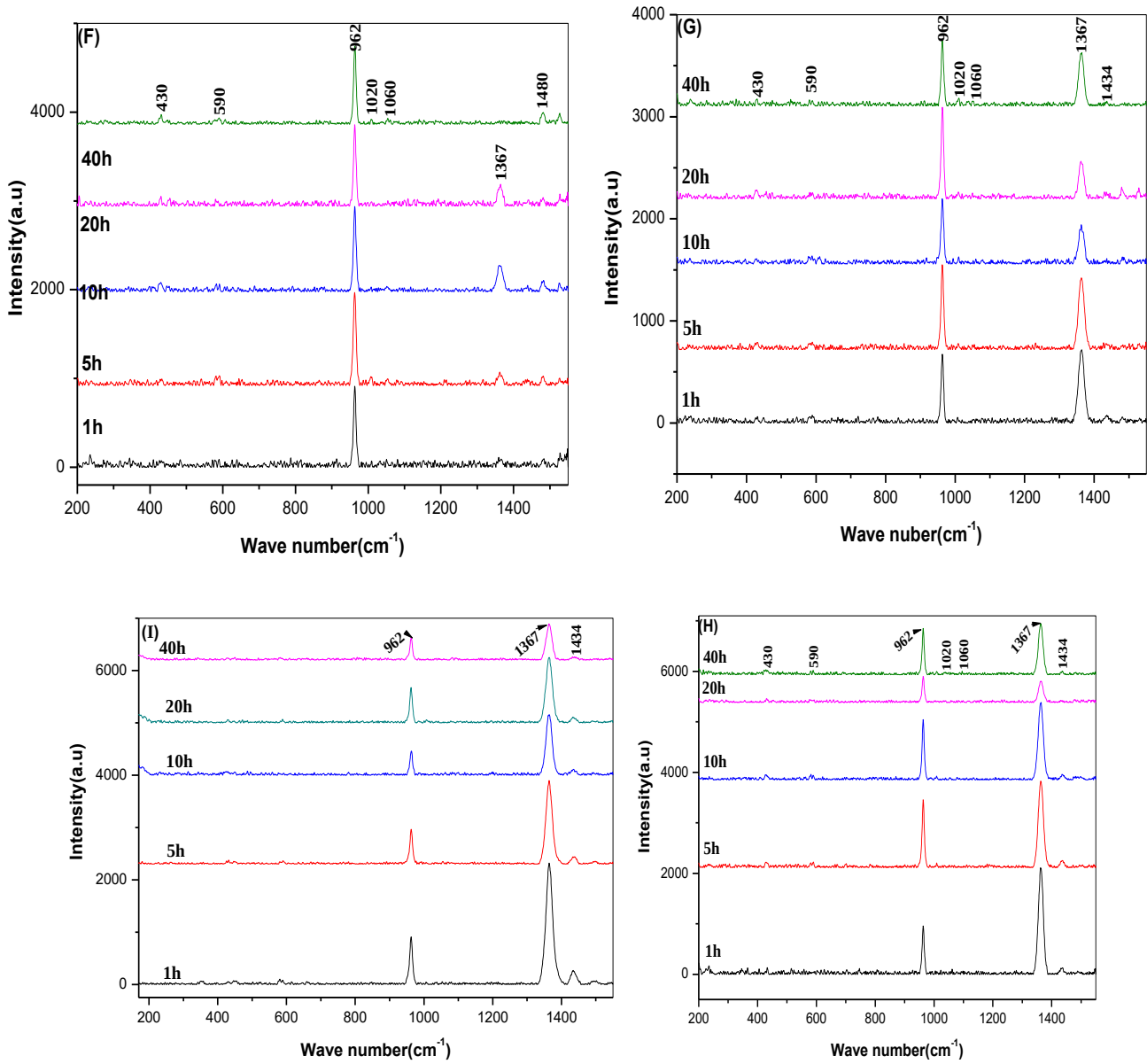
لم يتم العثور على العصابات الأكثر تميزاً للماينيت التي تقع في 770 cm^{-1} و 1075 cm^{-1} والتي تتعلق بالإطار Al-O في $[AlO_4]^{5-}$ (متماثل)، وكذلك بالنسبة إلى العصابة في 510 cm^{-1} والتي تتعلق بالاهتزازات الانحناء Al-O في $[AlO_4]^{5-}$ ، وذلك بسبب عدم وجود أيونات O_2^- .

أما بالنسبة إلى أطياف رامان للطور ييلميت (Yeelimite) لم يتم العثور على مختلف العصابات المتميزة لهذا الطور، ومن ناحية أخرى ظهرت عصبانين متميزتين ابتداءً من درجة الحرارة 1300°C ، حيث تقع العصابة الأولى عند 1367 cm^{-1} وهي أكثر شدة و تتزايد مع زيادة زمن السحق وهي تتعلق ربما بجزيئات الماء بتنسيق رباعي السطوح AlO_4 [68 - 69]، أما العصابة الثانية عند 1434 cm^{-1} وهي تنتسب عموماً إلى جزيئات الماء ولكن بتنسيق ثماني السطوح AlO_6 [68 - 69].



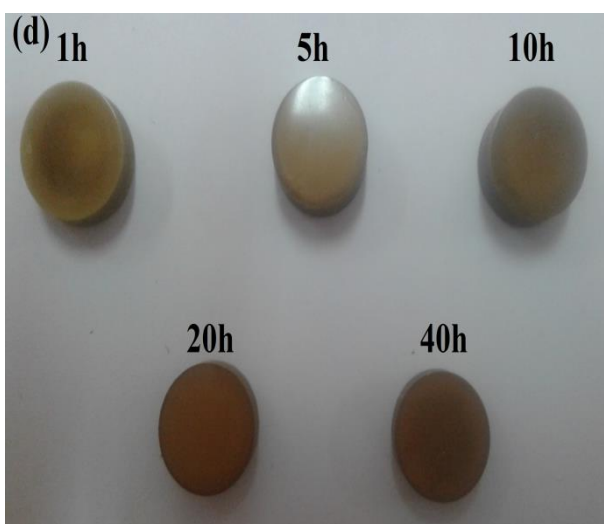
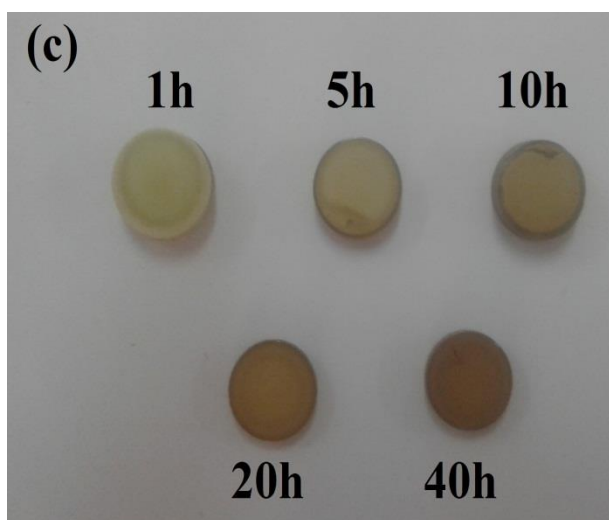
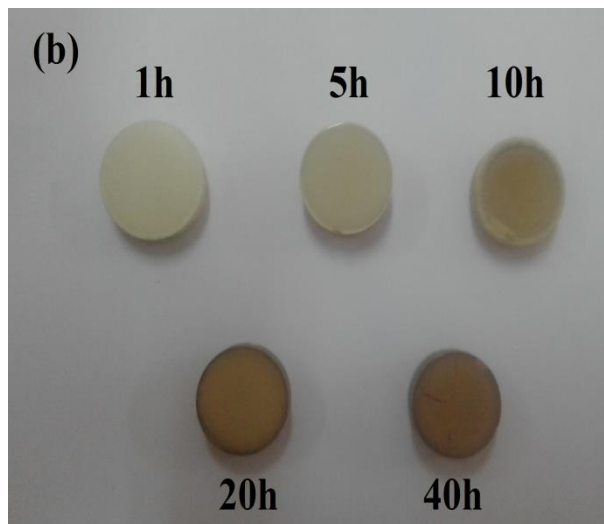
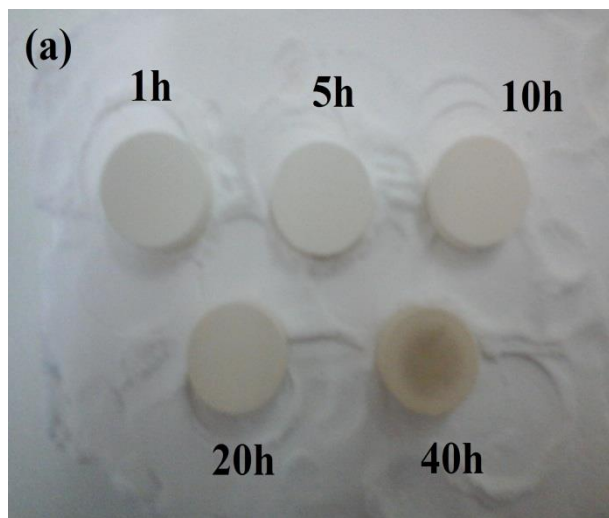


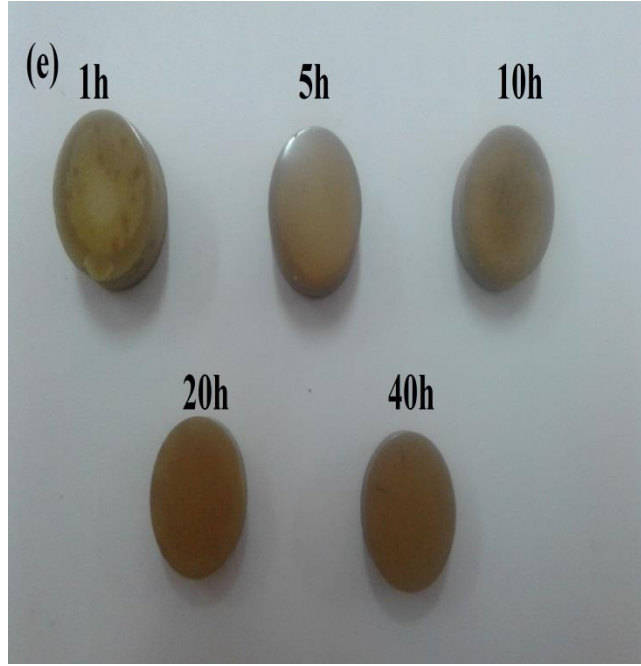
الشكل 2-2.VI : أطياف رامان (Raman) المكونة من الفوسفات الطبيعي / مسحوق الألمنيوم لأوقات مختلفة من السحق : (A) : 1h ، (B) : 5h ، (C) : 10h ، (D) : 20h ، (E) : 40h عند مختلف درجات الحرارة 1200 °C ، 1250 °C ، 1300 °C ، 1350 °C ، 1400 °C و 1450 °C.



الشكل VI. 2-3 : أطياف رامان (Raman) المكونة من الفوسفات الطبيعي / مسحوق الألمنيوم لمختلف درجات الحرارة (F) : 1250 °C ، (G) : 1300 °C ، (H) : 1350 °C ، (I) : 1450 °C أزمنة السحق مختلفة 1h ، 5h ، 10h ، 20h و 40h.

يوضح الشكل VI 4-2 (a ، b ، c ، d ، e) صور لمختلف العينات 1h ، 5h ، 10h ، 20h ، 40h التي تمت دراستها في هذا العمل بعد معالجات عند درجات حرارة التلييد من 1100 °C ، 1200 °C ، 1250 °C ، 1300 °C ، 1350 °C . حيث تظهر هذه الصور تناقص في قطر العينات كلما زادت درجات حرارة التلييد، كما تظهر العينات اللون الأبيض عند درجة حرارة 1100 °C و اللون البني من الفاتح إلى الغامق كلما زادت درجة حرارة التلييد من 1200 °C إلى غاية 1350 °C.





الشكل VI. 2-4: صورة لعينات 1h، 5h، 10h، 20h، 40h باختلاف درجة الحرارة 1100°C ، 1200°C ، 1250°C ، 1300°C ، 1350°C لمدة ساعتين.

VI. 3.2. التحليل بواسطة الكتلة الحجمية والفراغات المفتوحة والمغلقة :

الكثافة هي معيار مثير للإهتمام للغاية و يستخدم لتحديد خصائص المنتج المُلبّد، و يوضح الشكل VI. 2-5 سلوك التكتيف (الكثافة الظاهرية و الكثافة العيانية) و اللذان يتغيران كدالة لزمن السحق و درجة حرارة التلبيد، حيث يتغير معامل التكتيف من خلال التفاعل الذي يحدث و يتطور بين الفوسفات الطبيعي و مسحوق الألمنيوم في جميع الخلائط .

إن الزيادة في الكثافة الظاهرية مع زيادة في درجة حرارة التلبيد بين 1100°C و 1250°C لجميع العينات يرجع أساسا إلى الزيادة في تسارع معدل التكتيف وذلك عند تشكيل الطورين ييلميت و الماينيت، وتتمثل كذلك هذه الزيادة في الكثافة الظاهرية عموما إلى إزالة المسامات أثناء المعالجة الحرارية [70] . كما نلاحظ نقصان في الكثافة الظاهرية بالنسبة إلى العينة 10 h بين درجتَي حرارة 1200°C و 1250°C .

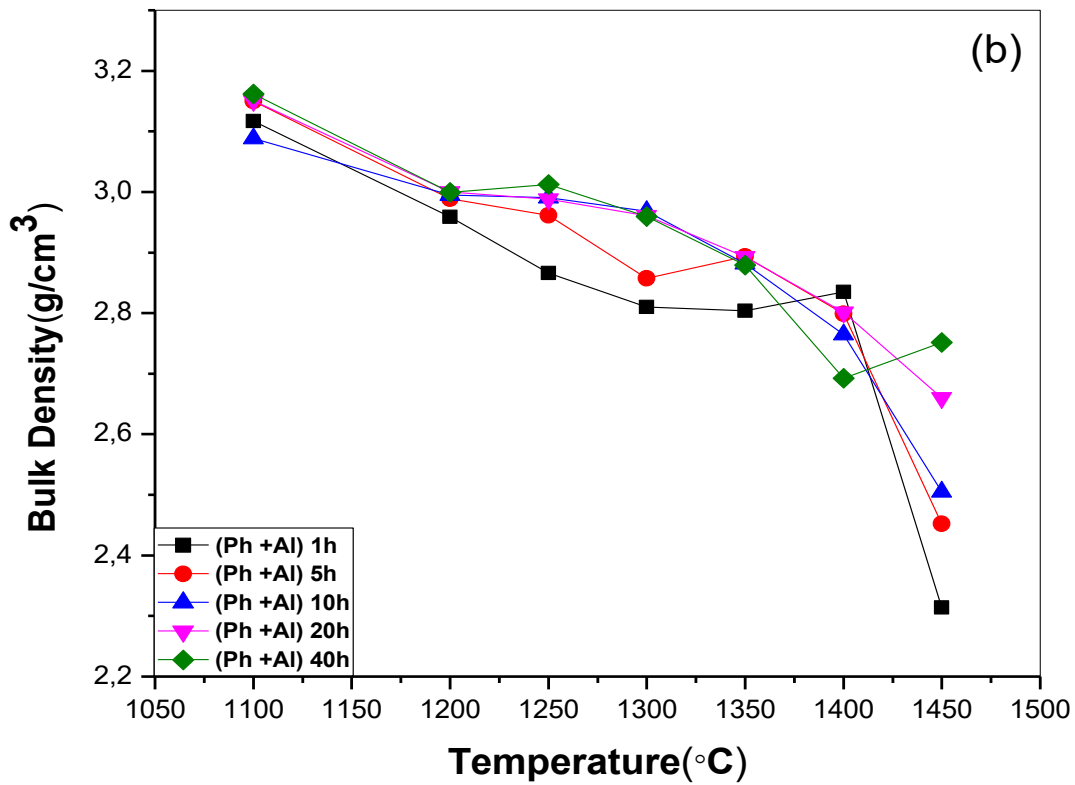
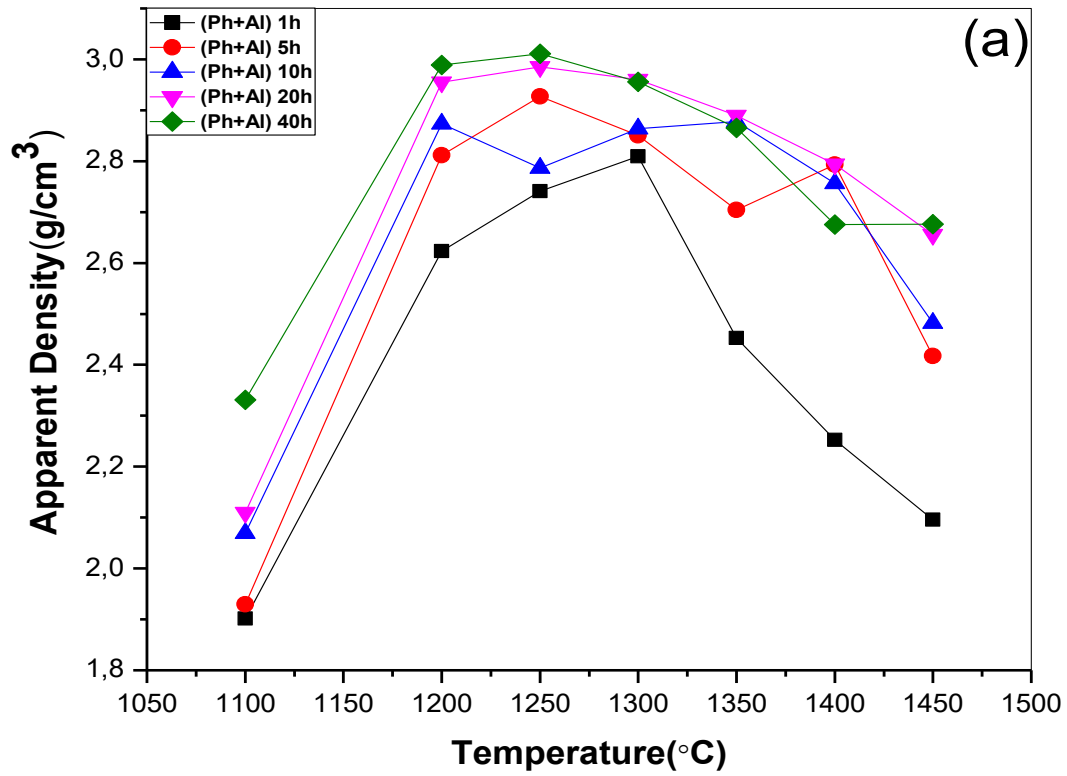
يتشكل الماينيت عموماً في نطاق درجة الحرارة بين 1100°C و 1350°C وهو يتكون أساساً من أكسيد الكالسيوم و الألومين، ومع ذلك تم الوصول إلى الكثافة النسبية بالتقريب إلى 96.77 % في درجة حرارة التلبيد عند 1250°C أين وصلت الكثافة الفعالة إلى أقصى قيمة لها (3.01 g/cm^3) في حالة العينة المسحوقة لمدة 40 h وبالتالي ، فإن السحق يعطي مسحوقاً متجانساً ذو الحجم الجيد مما يزيد في ظاهرة الإنتشار، و بالتالي فإن الزيادة في زمن السحق يسهل تكثيف العينات، ثم إنخفضت تدريجياً إلى أن تصل إلى أدنى قيمة لها (2.09 g/cm^3) عند درجة حرارة 1450°C في حالة العينة 1 h .

أظهرت النتائج أن هناك إنخفاضاً ملحوظاً في الكثافة الفعالة لجميع العينات مع إرتفاع في درجة الحرارة من 1250°C و 1450°C . قد يرجع الإنخفاض في الكثافة إلى خروج بخار H_2O الموجود داخل المادة.

لاحظنا وجود تناقص في لزوجة الأطوار الزجاجية إلى حد كبير بسبب CaO الناتج من تفكك HAp مع زيادة درجة الحرارة، حيث تسهل اللزوجة المنخفضة إلى إطلاق CO_2 و H_2O المحاصرين في داخل المسامات، و إن وجود كمية كبيرة من HAp والسحق العالي الطاقة هما العاملان مسؤولان عن الكثافة العالية الفعالة للعينات 20h و 40 h ، ويمثل الإنخفاض في الكثافة الفعالة إلى وجود كمية كبيرة من الفراغات المغلقة في هذه العينات. وبشكل عام، يتأثر تباين الكثافة الفعالة بعدة عوامل مثل : مراحل البلورية ، المراحل الزجاجية، المسامية والعوامل المساعدة على التلبيد.

يظهر الشكل VI. 2-5 التغير في الكثافة العيانية للعينات الملبدة في درجات حرارة مختلفة من 1100°C إلى 1450°C لمدة ساعتين بدالة زمن السحق. أما بالنسبة إلى الكثافة العيانية فهي منخفضة في جميع العينات ، والتي تم تقريبها من 3.15 g/cm^3 إلى 2.90 g/cm^3 مع زيادة في درجة حرارة التلبيد من 1100°C إلى 1200°C . علاوة على ذلك، هناك زيادة صغيرة جداً في العينات 10 h و 20 h و 40 h ، كما إنخفضت أيضاً في العينات 1 h و 5 h في 1200°C إلى 1250°C ، ومن 1200°C إلى 1450°C ، إنخفضت كثافة جميع العينات تدريجياً إلى أن وصلت 2.31 g/cm^3 . يرجع الإنخفاض في الكثافة الظاهرية إلى الزيادة في كمية المسام أثناء التلبيد.

تم إنخفاض في الكثافة الظاهرية بشكل حاد مع زيادة درجة الحرارة بين 1100°C و 1200°C ، لأن معدل التكثيف يكون بطيئاً نسبياً نتيجة لمسار الانتشار الصغير ومساحة السطح الكبيرة المرتبطة بالحبيبات الدقيقة. النقص المستمر في الكثافة الظاهرية مع زيادة أخرى في درجة الحرارة إلى 1250°C و 1450°C قد يكون بسبب وجود طور زجاجي قليلة عموماً قد يؤدي إلى تشكيل مرحلة سائلة نسبياً مما يقلل من كثافة المادة.

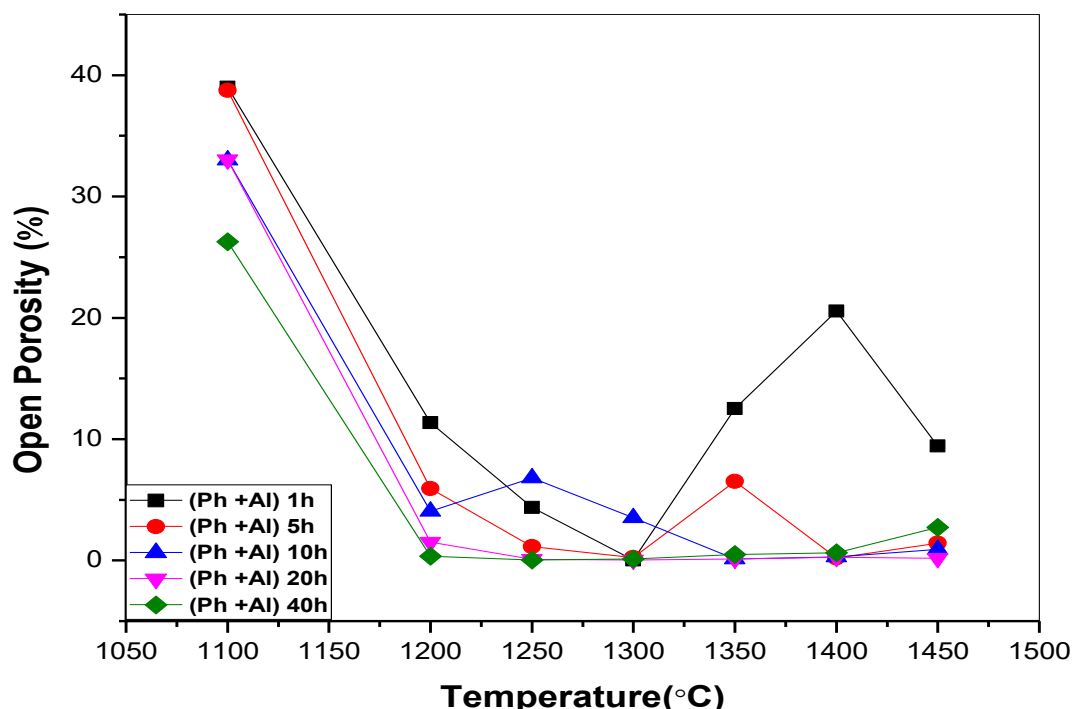


الشكل VI. 5-2: التغير في الكثافة الظاهرية (a) و العيانية (b) للعينات الملبدة المكونة من الفوسفات الطبيعي / مسحوق الألمنيوم بإختلاف درجة الحرارة .

يُظهر الشكل VI 6-2 التغير في الفراغات المفتوحة للخلائط المكونة من الفوسفات الطبيعي و مسحوق الألمنيوم كدالة لزمان السحق ودرجة حرارة التلييد. وتشير النتائج إلى وجود إختلاف في المسامية المفتوحة التي تتناقص مع زيادة درجة حرارة التلييد من 1100°C إلى 1300°C لمدة ساعتين لجميع العينات باستثناء العينة 10 ساعات التي تتزايد إلى غاية درجة الحرارة 1250°C .

إن الفراغات المفتوحة تتناقص بشكل حاد مع زيادة درجة الحرارة بين 1100°C و 1200°C ، وهذا الانخفاض ربما يرجع إلى ظاهرة التكتيف. تتجمع المسامات الصغيرة بكميات أكبر مع نمو الحبيبات أثناء عملية التلييد [71]، حيث أن أكسدة الألمنيوم في الحالة السائلة تسبب كمية كبيرة من المسامات دقيقة الحجم، ومنه بينت تقارير [72] أن الزيادة في حجم المسامات تتراكم مع زيادة نسبة الألمنيوم، و من المحتمل أن يتمثل هذا السلوك إلى رد فعل طارد للحرارة لأكسدة الألمنيوم. ومع ذلك ، فقد وجد أن المسامات المفتوحة تتناقص مع زيادة زمن السحق بسبب انخفاض حجم الحبيبات وإنخفاض أكسدة الألمنيوم في الحالة السائلة.

لوحظت زيادة تدريجية في المسامات المفتوحة في حالة عينات 1h و 5h أما بالنسبة إلى العينات الأخرى 10h ، 20h و 40h فقد لوحظت زيادة صغيرة جدا في المسامات المفتوحة بين درجات الحرارة من 1300°C إلى 1450°C ، هذه الزيادة ناتجة عن إطلاق الغازات CO_2 و H_2O إلى خارج العينات. تسبب وجود الطور الزجاجي بكميات صغيرة إلى اللزوجة المنخفضة بسبب وجود كمية معتبرة من CaO الناتج من تفكك HAp ، مما سهل إخلاء CO_2 و H_2O إلى خارج العينات .



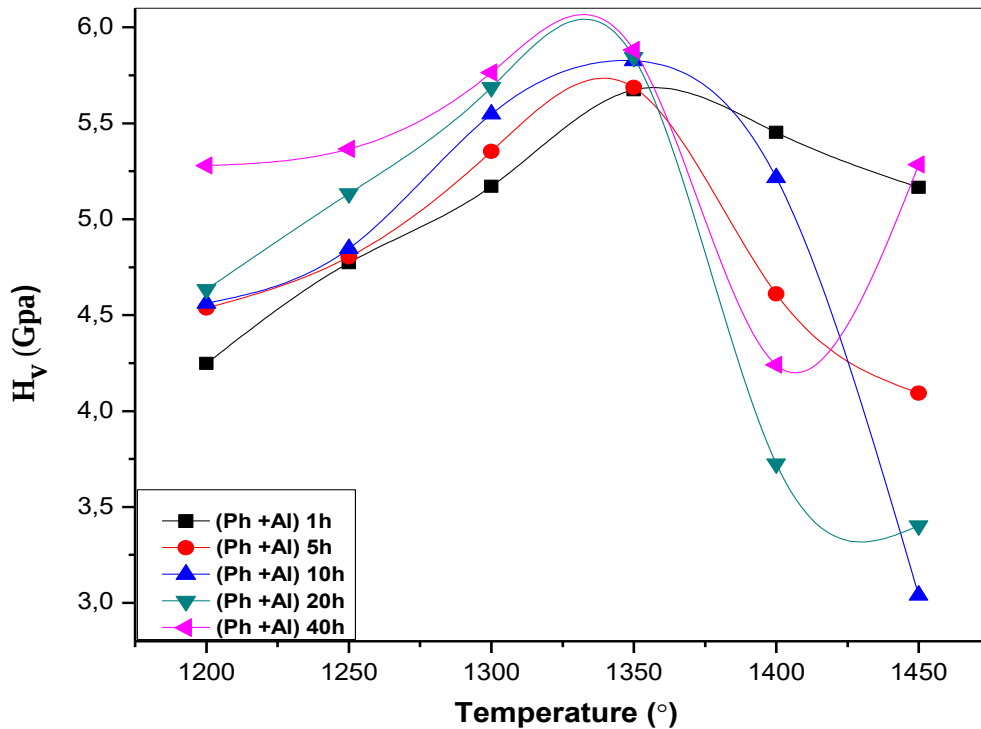
الشكل VI 6-2: التغير في المسامات المفتوحة للعينات الملبدة المكونة من الفوسفات الطبيعي / مسحوق الألمنيوم باختلاف درجة الحرارة .

VI. 4.2. التحليل بواسطة الصلادة المجهرية :

لقياس الصلادة المجهرية إستعملنا إختبار فيكرس لعينات من الفوسفات الطبيعي المضاف إليها مسحوق الألمنيوم كدالة لزمن السحق و درجة حرارة التلييد ، حيث طبقنا حمولة مقدارها 50g لمدة 10 ثواني تم حساب الصلادة المجهرية للعينات بعد الصقل الجيد لها.

يوضح الشكل VI. 2-7 التغير في الصلادة المجهرية بدلالة درجة حرارة التلييد وكذلك بإختلاف زمن السحق للعينات 1h ، 5 h ، 10h ، 20 h ، 40 h. تكون قيم الصلادة المجهرية لجميع العينات في تزايد مستمر في المجال 1200°C إلى غاية 1300°C ، نتيجة لزيادة نسبة التلييد و زمن السحق أي كلما زاد زمن السحق زادت الصلادة المجهرية وكذلك تشكل بعض الأطوار مثل : الماينيت و بيلميت. أما بين درجة حرارة 1300°C و 1350°C نلاحظ هناك ذروة في أعلى قيمة لها حيث تقدر الصلادة المجهرية تقريبا حوالي 6.06 GPa بالنسبة إلى العينة 40h وتمت ملاحظة أن العينة التي سُحقت لمدة عالية 40h تحتوي على خصائص ميكانيكية جد عالية لأن السحق الميكانيكي عالي الطاقة أدى إلى تصغير في حجم الحبيبات المكونة لها.

تمت ملاحظة أن هناك نقصان في الصلادة المجهرية لجميع العينات بين درجة الحرارة 1350°C إلى غاية 1450°C راجع إلى نقصان في كثافة العينات و تشكل الأطوار سائلة.



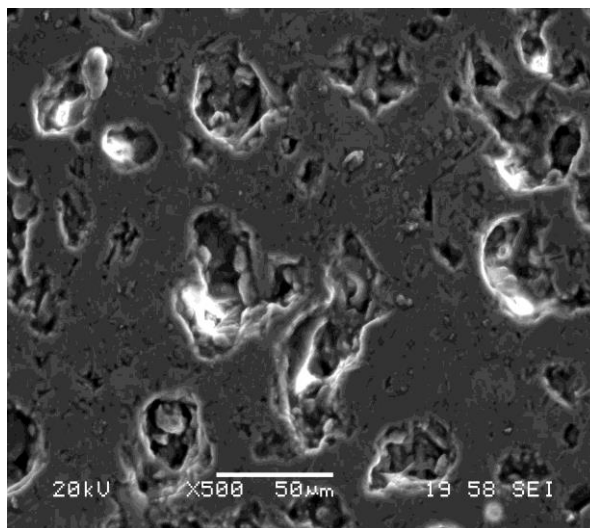
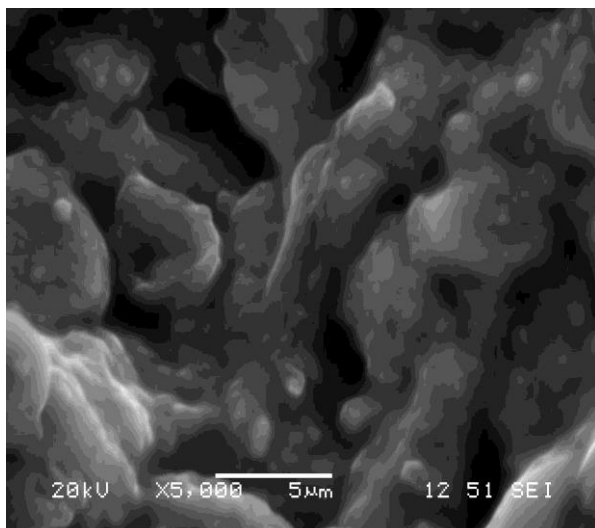
الشكل VI. 2-7: التغير في الصلادة المجهرية للعينات الملبدة المكونة من الفوسفات الطبيعي / مسحوق الألمنيوم بإختلاف درجة الحرارة .

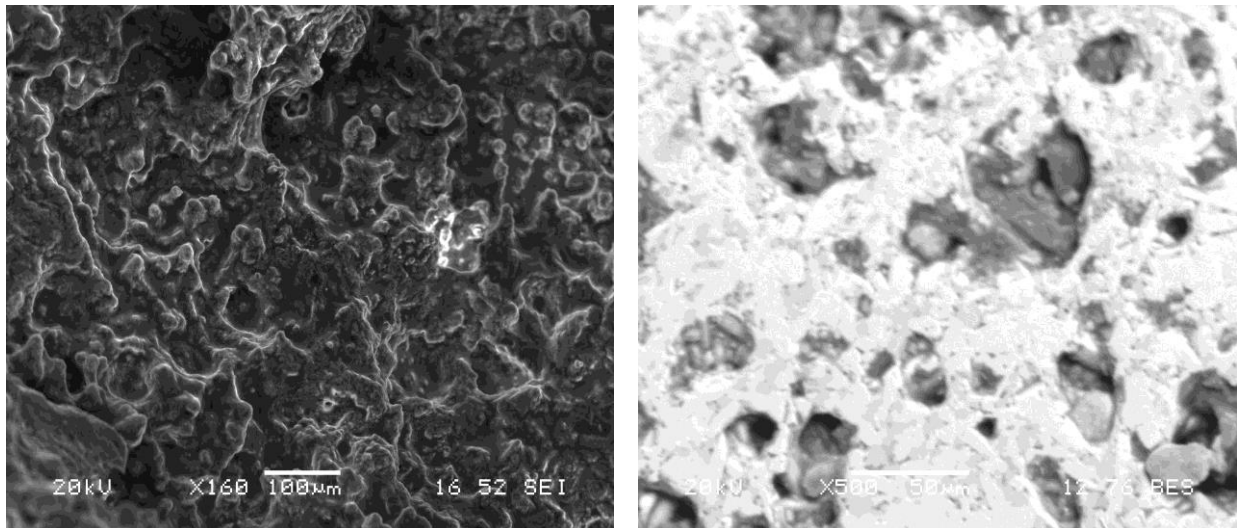
VI. 5.2. التحليل بواسطة البنية المجهرية (MEB):

تظهر صور المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) للعينات 1 h و 10 h و 40 h التي تم تليدها في درجات الحرارة في 1400 °C و 40 h كذلك عند 1450 °C لمدة ساعتين في الشكل VI. 2-8. حيث أن البنية المجهرية تدعم النتائج التي تم الحصول عليها بواسطة أطياف الإنعراج للأشعة السينية DRX، أطياف رامان .

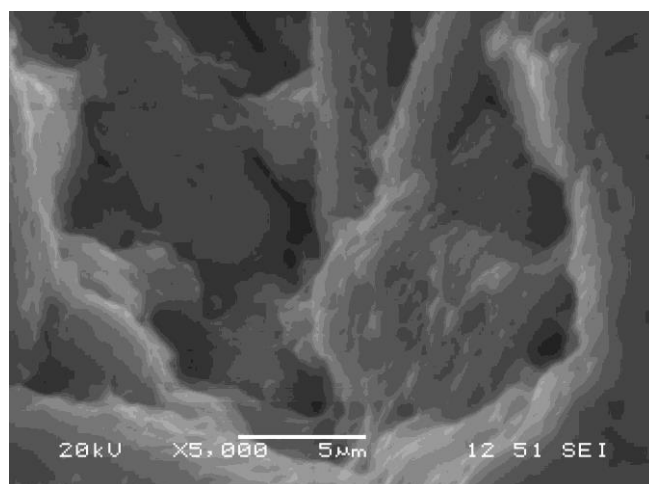
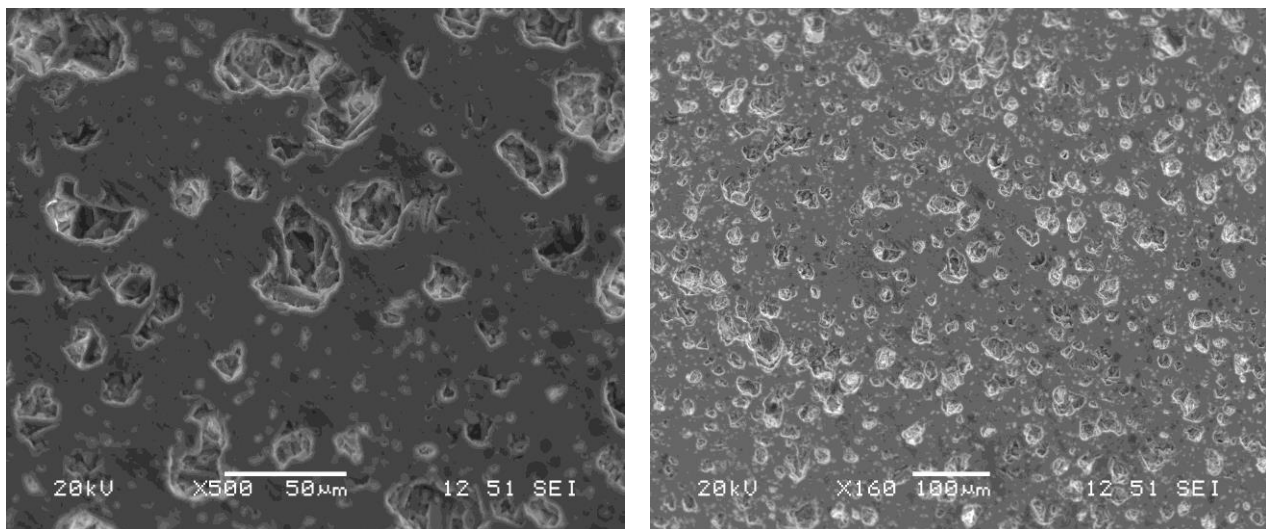
بالنسبة للعينات 1h التي تم تحضيرها من الفوسفات الطبيعي / مسحوق الألمنيوم حيث نلاحظ وجود الحبيبات غير منتظمة الشكل ذات الطور غير البلوري والبنية المجهرية المتجانسة، حيث تشكلت الحبيبات الكروية الكبيرة التي يزيد حجمها عن 100 نانومتر عن طريق تجميع جزيئات نانوية صغيرة، تم تجميعها معاً لصنع سطح مسامي. كما توجد حبيبات لطور الهيدروكسيباتيت مع أشكال مستطيلة عند 1400 °C وجزيئات دقيقة من β - TCP بين الحبوب الخشنة مع وجود فراغات.

أما العينات 40 h فتظهر لنا حبيبات كروية الشكل مع لوحات سداسية الشكل ، حيث أن الحبيبات سداسية تؤكد تشكيل الماينيت C12A7 (يتم تشكيلها في شكل متكتل)، ومع ذلك ، توفر درجة الحرارة العالية سرعة الانتشار الضرورية لنمو البلورات، أما عند 1450 °C فنلاحظ زيادة في متوسط حجم الحبيبات عند زيادة تجميع الحبيبات الصغيرة لتصبح حبيبات أكبر حجماً ، حيث أن جميع الحبيبات المكونة لـ C12A7 هي في اتصال مباشر دون وجود أي طور غير متبلور أو ثانوي في حدود الحبيبية، وهو أمر مفيد للخصائص الميكانيكية للعينات [73].

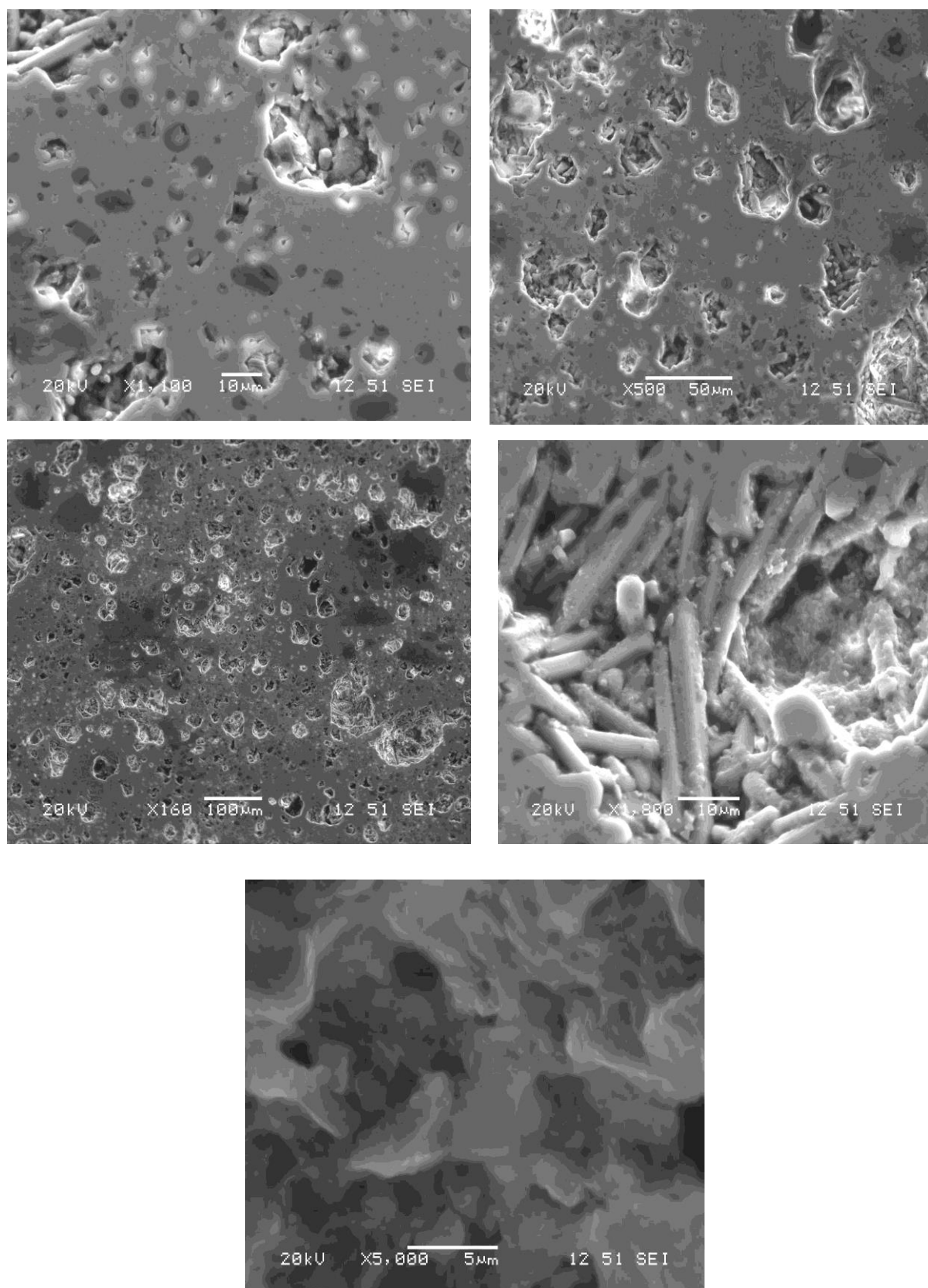




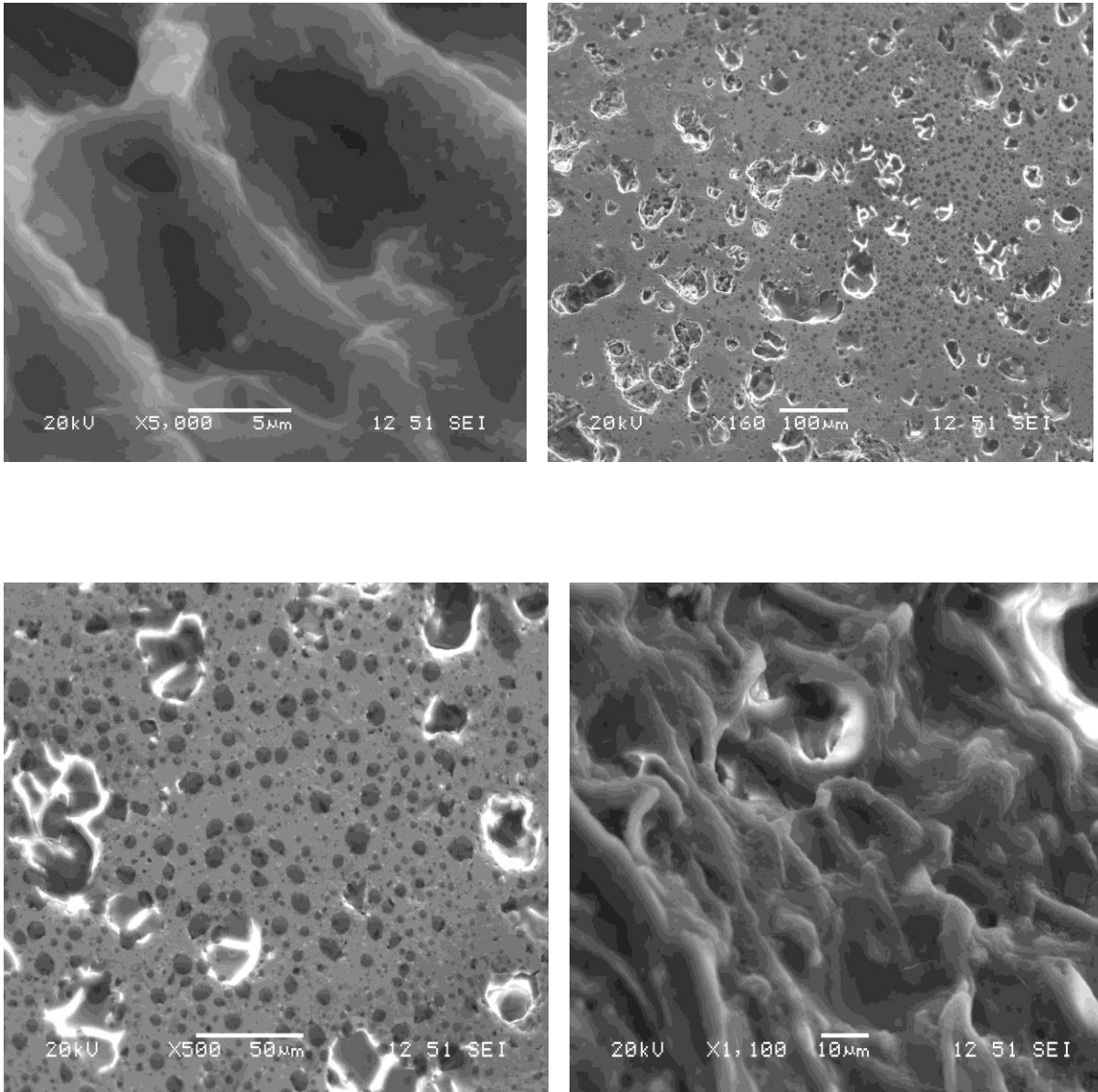
(a)



(b)



(c)



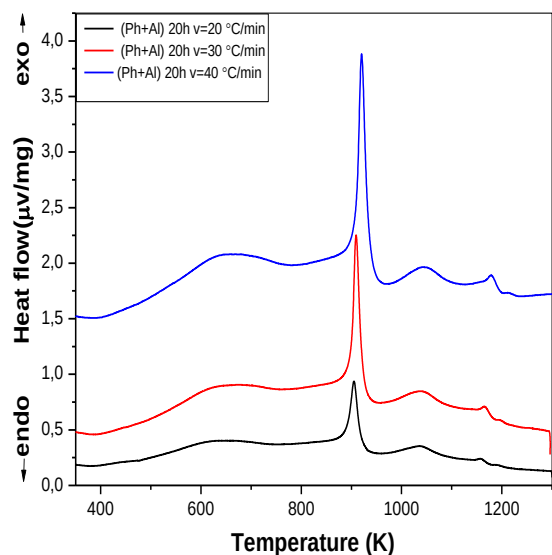
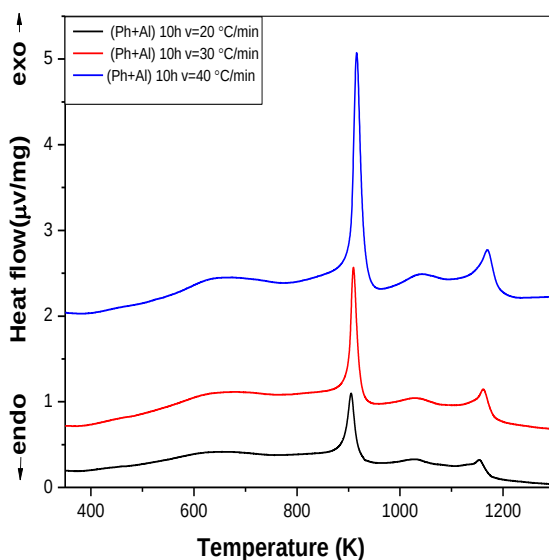
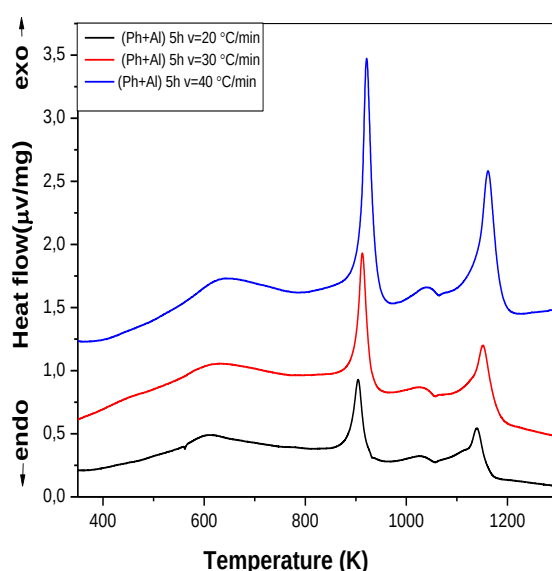
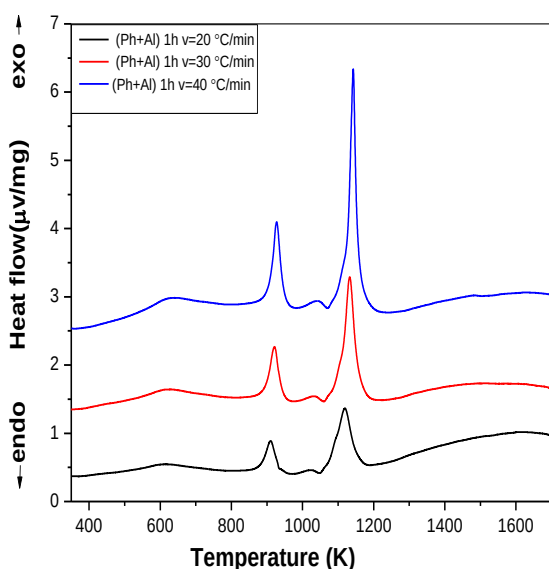
(c')

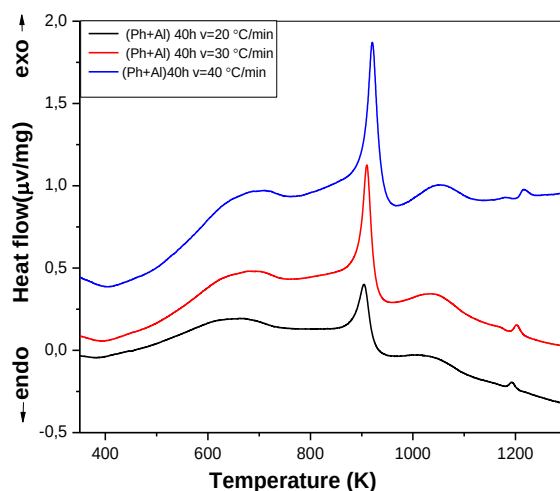
الشكل 8-2. VI البنية المجهرية (MEB) لخلائط الفوسفات الطبيعي/ مسحوق الألمنيوم باختلاف زمن السحق

1450 °C عند 40h : (c') و 1400 °C عند 40h : (c)، 10h : (b)، 1h : (a)

6.2.IV. تحديد طاقة التنشيط:

تظهر الأشكال 9-2.IV منحنيات التحليل الحراري التفاضلي ATD للخلائط المتكونة من الفوسفات الطبيعي ومسحوق الألمنيوم باختلاف أزمنة السحق 1h ، 5h ، 10h ، 20h و 40 h مع إختلاف سرعات التسخين عند 20 °C/min ، 30 °C/min و 40 °C/min. يختلف شكل ومساحة القمم الثلاثة حسب الزيادة في سرعة التسخين.

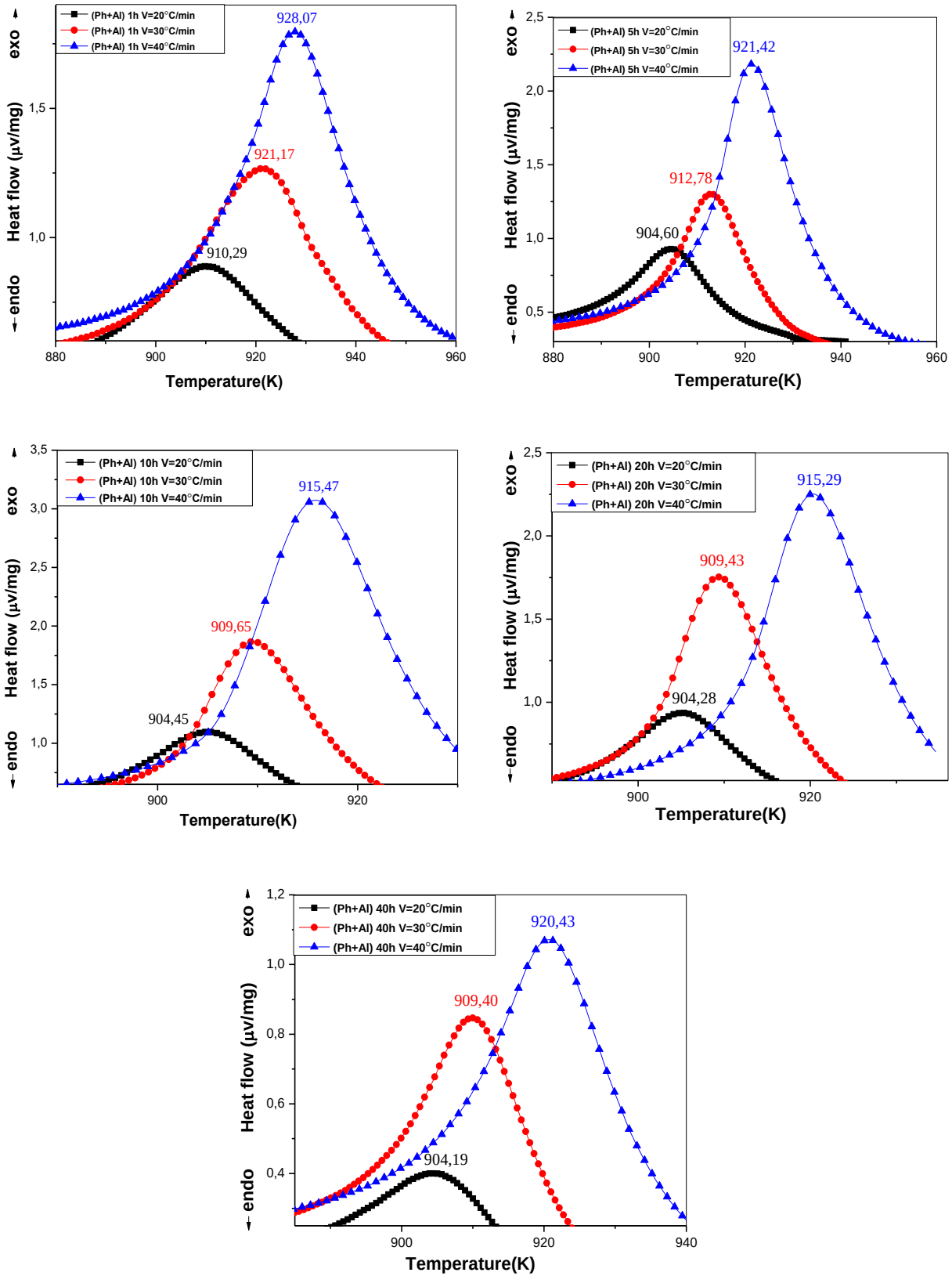




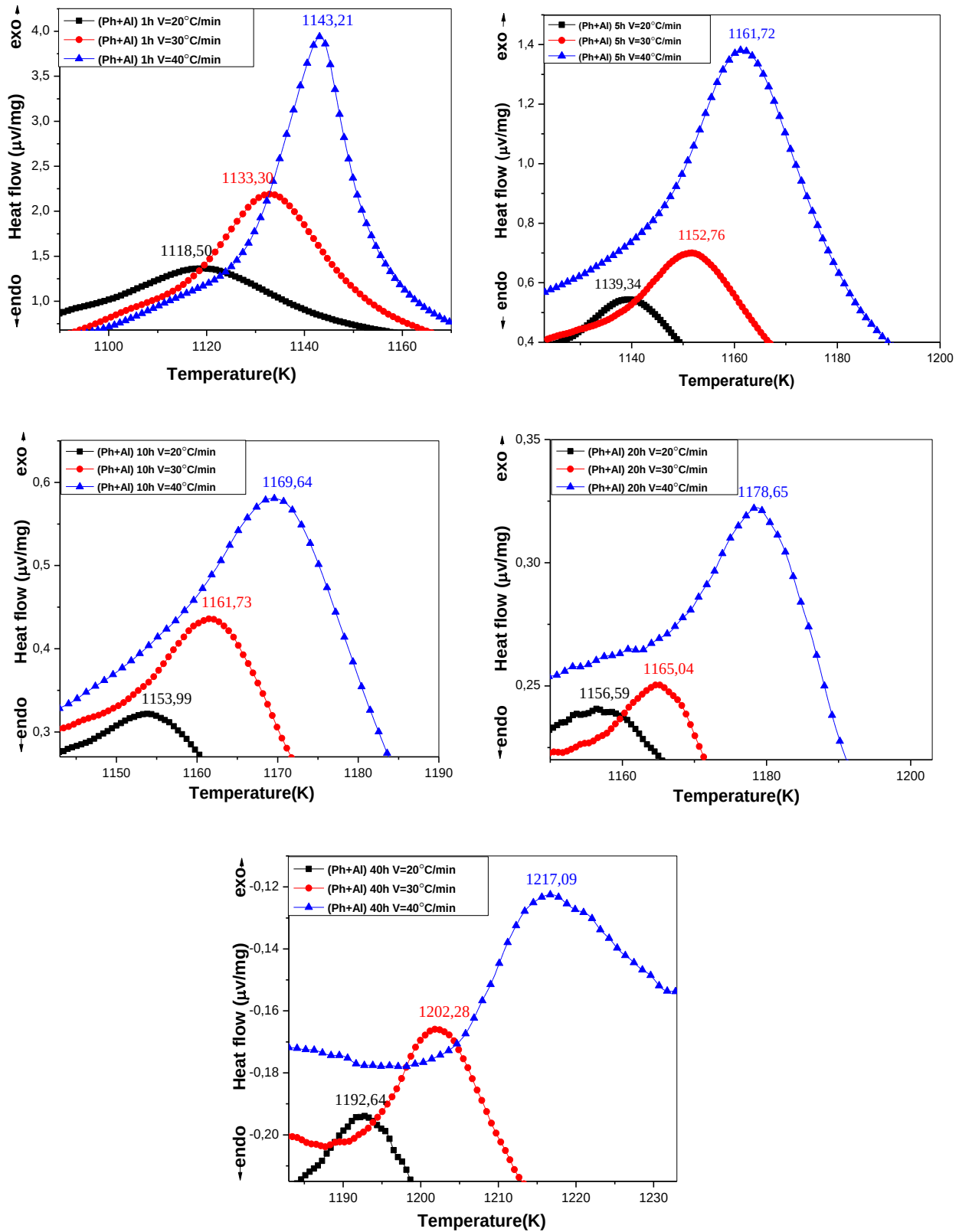
الأشكال 9-2.IV. منحنيات التحليل الحراري التفاضلي ATD للخلائط المتكونة من الفوسفات الطبيعي /مسحوق الألمنيوم بإختلاف أزمنة السحق 1h ، 5h ، 10h ، 20h و 40 h ومع إختلاف سرعات التسخين عند 20 °C/min ، 30 °C/min و 40 °C/min.

توضح **الأشكال 10-2.IV.** تأثير سرعات التسخين المختلفة عند 20 °C/min ، 30 °C/min و 40 °C/min على ذروة DSC لأكسدة الألمنيوم في الحالة الصلبة (تشكيل الألومينا) للخلائط المتكونة من الفوسفات الطبيعي و مسحوق الألمنيوم لمدة 1h ، 5h ، 10h و 20h و 40 h على التوالي، كما توضح **الأشكال 11-2.IV.** تأثير سرعات التسخين المختلفة عند 20 °C/min ، 30 °C/min و 40 °C/min على ذروة DSC لأكسدة الألومنيوم في الحالة السائلة للخلائط المتكونة من الفوسفات الطبيعي و مسحوق الألمنيوم لمدة 1h ، 5h ، 10h و 20h و 40 h على التوالي.

لوحظ زيادة في مساحة القمم وكذلك تزداد درجة الحرارة القصوى لكل ذروة مع زيادة سرعات التسخين ، كما يتم تحويل درجة حرارة الذروة الحرارية لأكسدة الألمنيوم في الحالة الصلبة قليلاً إلى درجات حرارة منخفضة عند الزيادة في زمن السحق (المعالجة بنفس السرعة)، أما بالنسبة لذروة طاردة للحرارة لأكسدة الألومنيوم في الحالة السائلة فقد لوحظ عكس ذلك أي حدوث زيادة في درجة الحرارة ، و من ناحية أخرى ، فإن الزيادة في زمن السحق يقلل من أكسدة الألمنيوم في الحالة السائلة ، لذلك فإن الزيادة في زمن السحق يقوي أكسدة الألمنيوم في الحالة الصلبة ، و كذلك بسبب CaO (عامل التدفق) من تحلل الكربونات حيث يقلل من درجة حرارة التفاعل القصوى.



الشكل 10-2.IV. تأثير سرعات التسخين المختلفة عند 20 $^{\circ}\text{C/min}$, 30 $^{\circ}\text{C/min}$ و 40 $^{\circ}\text{C/min}$ على ذروة أكسدة الألمنيوم في الحالة الصلبة T_{p1} للخلائط المتكونة من الفوسفات الطبيعي / مسحوق الألمنيوم خلال أزمنة مختلفة من السحق 1h ، 5h ، 10h ، 20h و 40h.



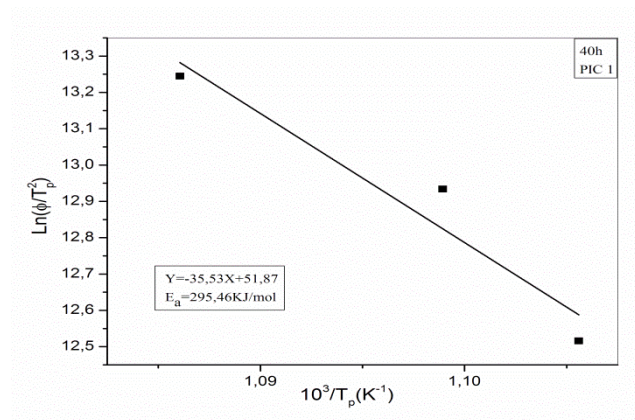
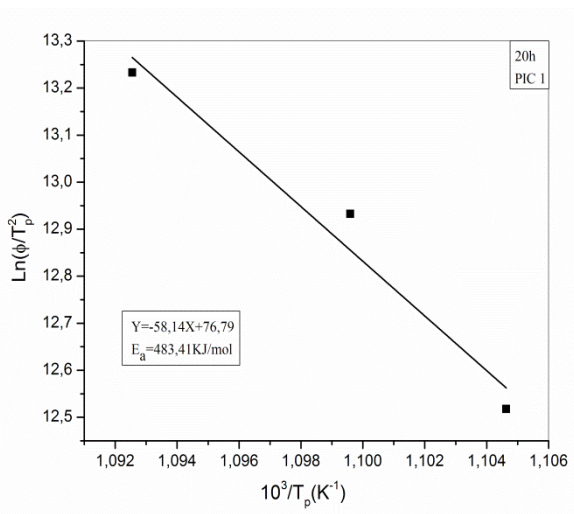
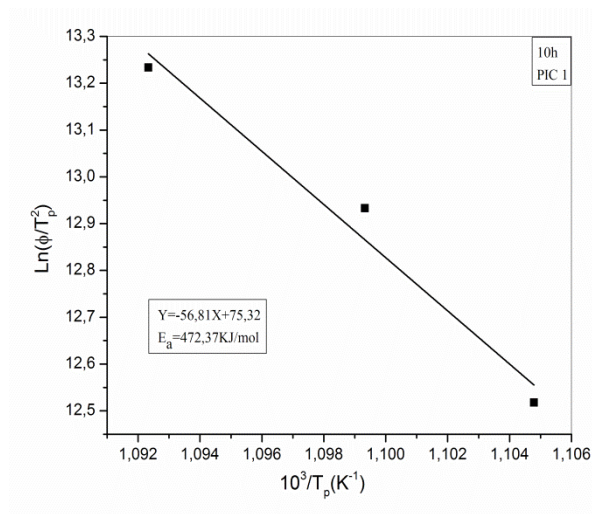
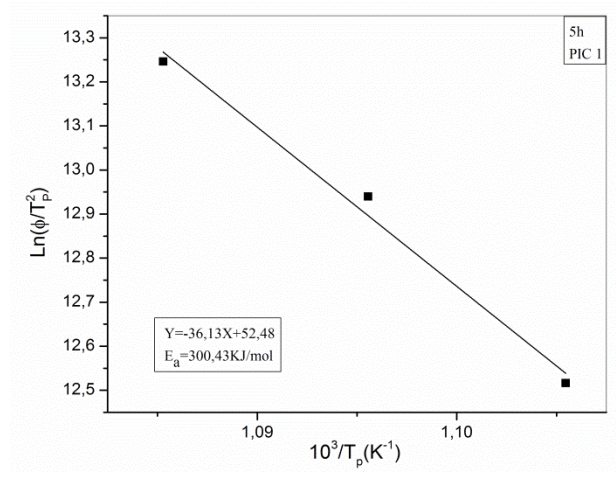
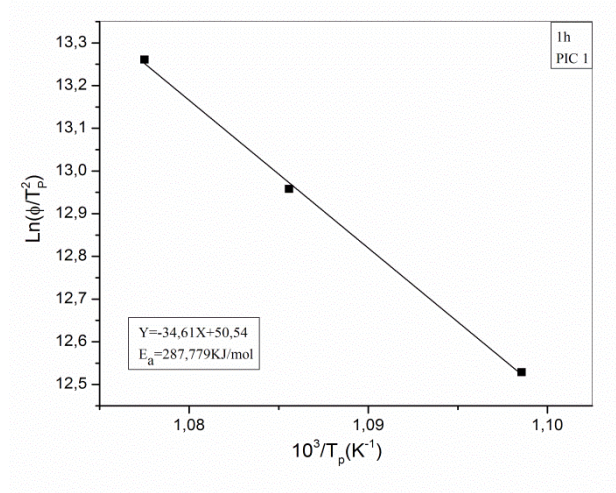
الشكل 11-2.IV. تأثير سرعات التسخين المختلفة عند 20 °C/min، 30 °C/min و 40 °C/min على ذروة أكسدة الألمنيوم في الحالة السائلة T_{p2} للخلائط المتكونة من الفوسفات الطبيعي / مسحوق الألمنيوم خلال أزمنة مختلفة من السحق 1h، 5h، 10h، 20h و 40h.

تم تحديد طاقات التنشيط باستخدام عدة طرق تتمثل في طريقة Kissinger و Ozawa و Bosswal، حيث تسمح هذه الطرق بتمثيل المنحنيات التالية: تقريب Kissinger $\left(\ln\left(\frac{\phi}{T_p^2}\right) = f\left(\frac{1}{T_p}\right)\right)$ ، تقريب Bosswal $\left(\ln\left(\frac{\phi}{T_p}\right) = f\left(\frac{1}{T_p}\right)\right)$ ، و تقريب Ozawa $\left(\ln(\phi) = f\left(\frac{1}{T_p}\right)\right)$ عند الأشكال 2.IV (12، 13، 14) على التوالي بالنسبة للذروة لأكسدة الألومنيوم في الحالة الصلبة أما الأشكال 2.IV (15، 16، 17) على التوالي بالنسبة للذروة لأكسدة الألومنيوم في الحالة السائلة.

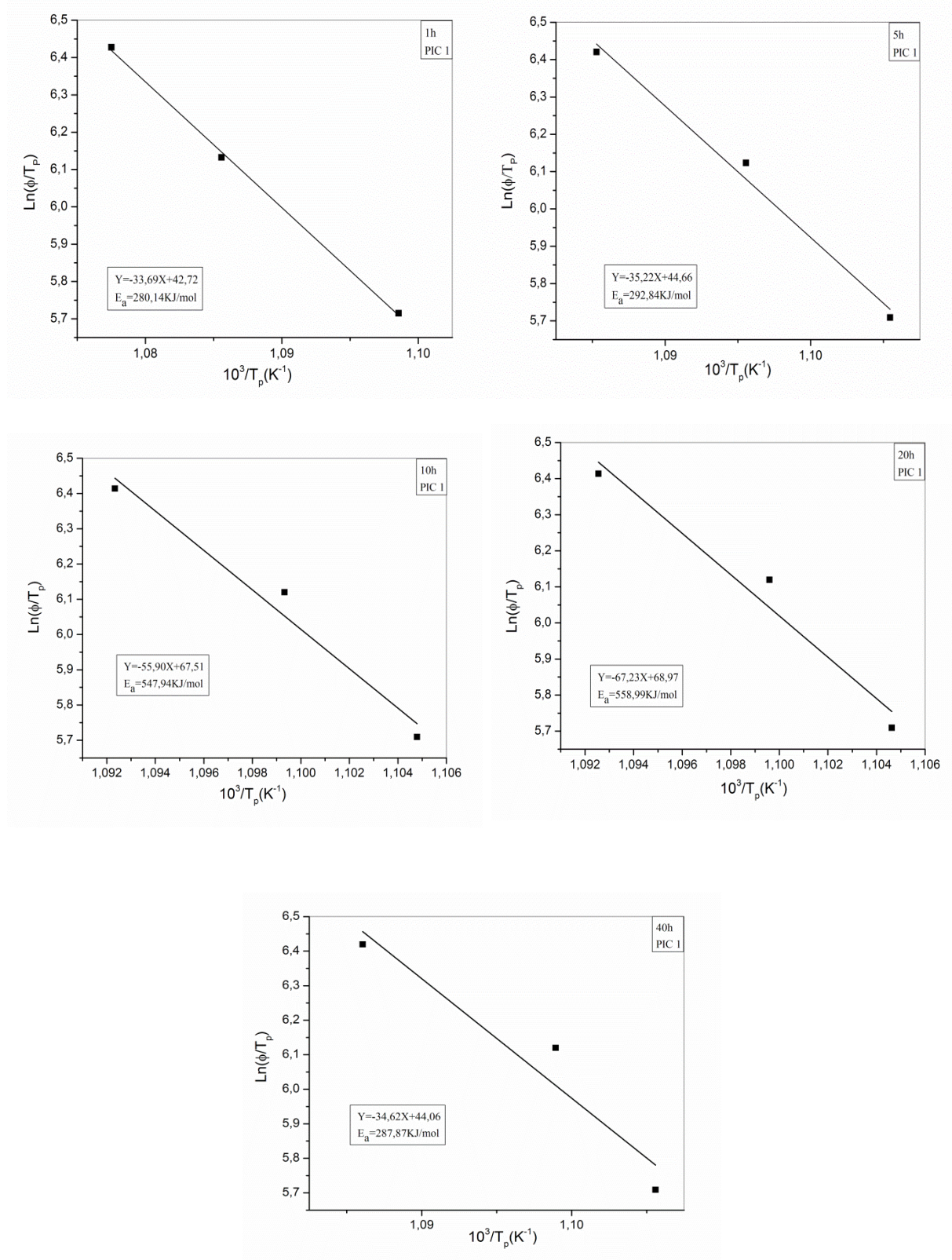
من خلال منحنيات طاقة التنشيط لأكسدة الألومنيوم في الحالة الصلبة الشكل 2.IV-18 نلاحظ أن هناك زيادة واضحة في تقريبات Kissinger و Ozawa و Bosswal بالنسبة للعينات التي تم سحقها من 1h إلى غاية 20h، حيث تتراوح قيمة طاقة التنشيط بالنسبة إلى Kissinger من 287.77 kJ / mol إلى 483.41 kJ / mol و Ozawa من 259.08 kJ / mol إلى 445.21 kJ / mol، أما Bosswal فهي من 280.14 kJ / mol إلى 558.99 kJ / mol، كما لوحظ تناقص في طاقة التنشيط في العينة التي سحقته خلال 40 h إلى 295.46 kJ / mol بالنسبة إلى Kissinger و Ozawa أما عند 287.87 kJ / mol فهي تنتسب إلى Bosswal.

كما تمت ملاحظة من منحنيات طاقة التنشيط لأكسدة الألومنيوم في الحالة السائلة الشكل 2.IV-19 أن هناك زيادة واضحة في تقريبات Kissinger و Ozawa و Bosswal بالنسبة للعينات التي تم سحقها من 1h إلى غاية 10 h، حيث تتراوح قيمة طاقة التنشيط بالنسبة إلى Kissinger من 472.37 kJ / mol إلى 516.22 kJ / mol و Ozawa من 283.40 kJ / mol إلى 472.43 kJ / mol، أما Bosswal فهي من 307.45 kJ / mol إلى 506.56 kJ / mol، كما لوحظ تناقص في طاقة التنشيط في العينة التي سحقته خلال 20h إلى غاية 40 h من 365.16 kJ / mol إلى 353.73 kJ / mol بالنسبة إلى Kissinger أما Ozawa فهي من 328.72 kJ / mol إلى 317.25 kJ / mol أما بالنسبة إلى Bosswal فهي من 355.45 kJ / mol إلى غاية 343.71 kJ / mol.

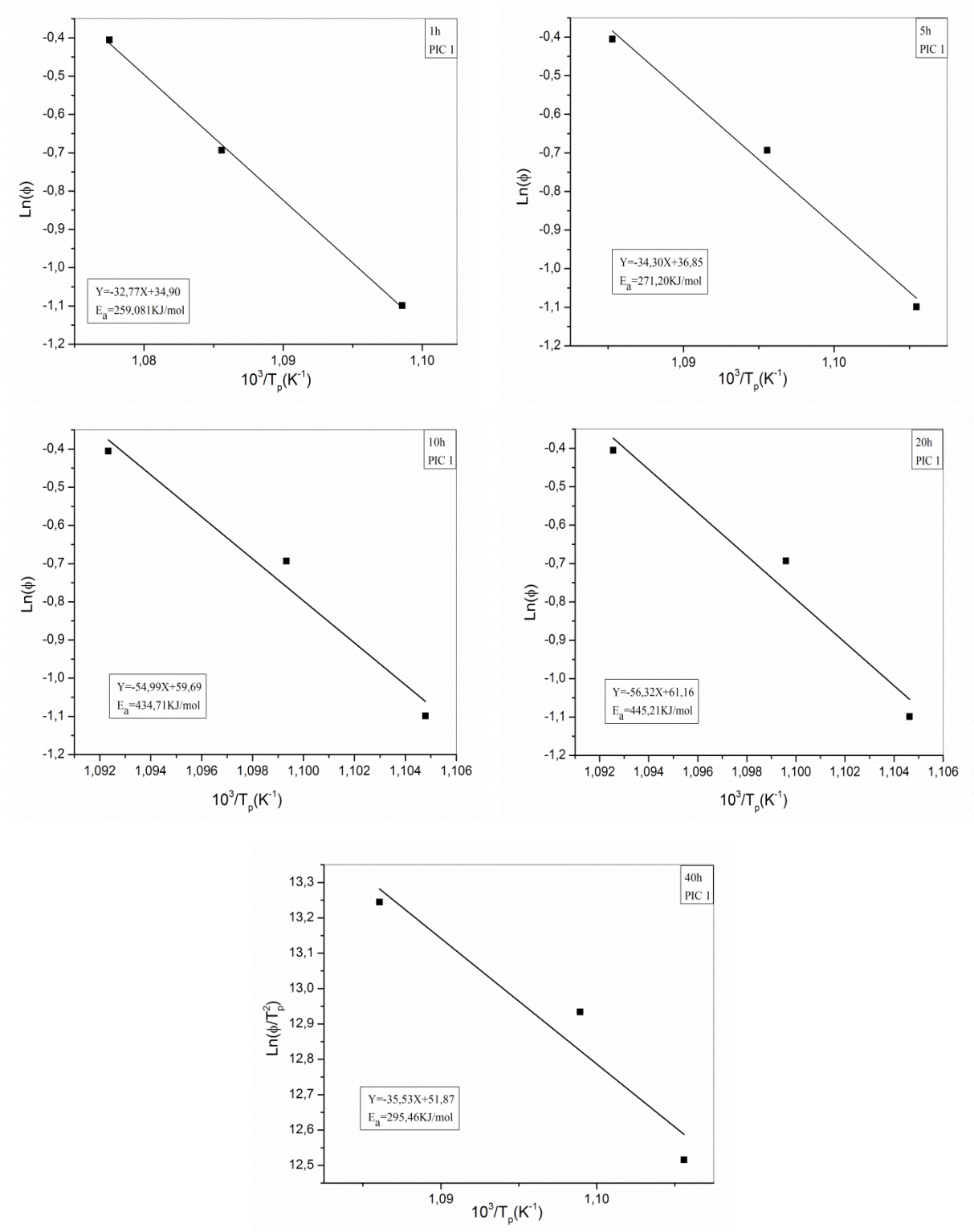
تتراوح طاقة التنشيط لـ HAp بين 121-203 kJ/mol Gross وآخرون [74]. كما وجدت قيمة أعلى لطاقة تبلور، HAp (Feng $E_a = 274 \text{ kJ / mol}$) وآخرون [75]. تبين أن طاقة تنشيط بلورة HAp المحضرة من خلال فوسفات ثلاثي الكالسيوم غير المتبلور تقع في نطاق 198-268 kJ/mol. ومع إضافة مسحوق الألومنيوم وجدت أن طاقة التنشيط تتزايد قيمتها، حيث وضح أيد Elmas [76] أن بعد السحق لمدة طويلة، تنخفض قيمة طاقة التنشيط للتدوي في الحجم ونمو البلورة.



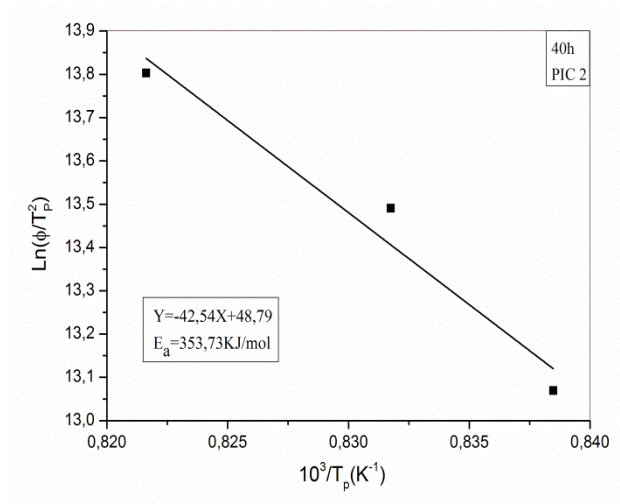
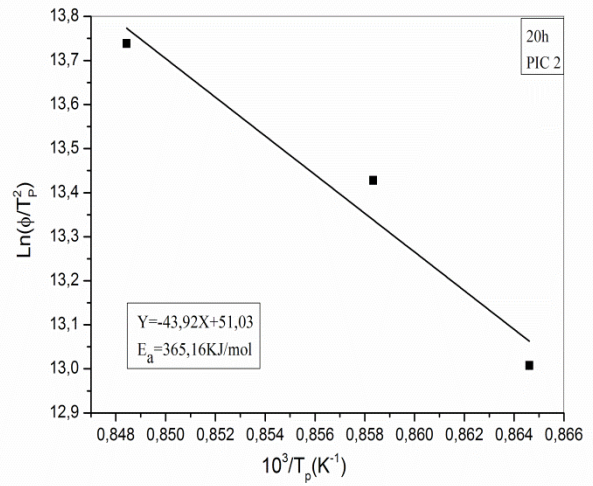
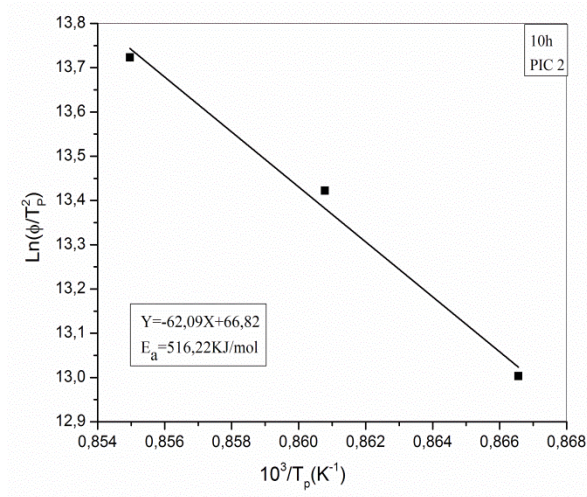
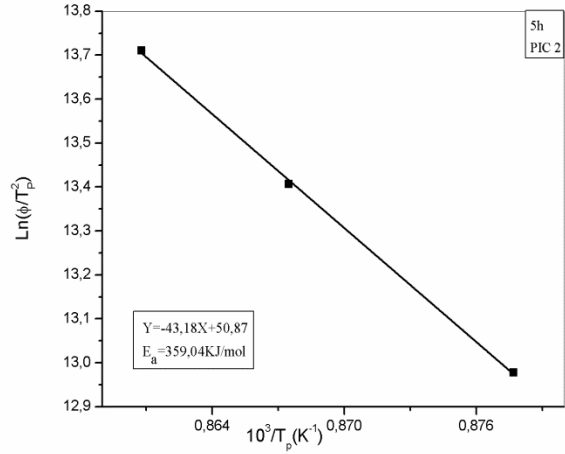
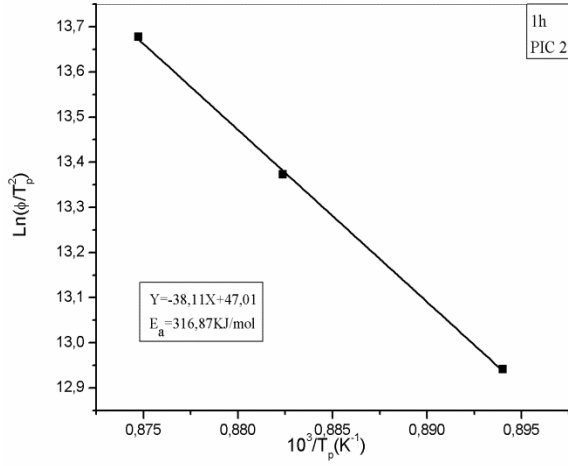
الشكل 12-2.IV: المنحنيات تقريب Kissinger $\left(\ln \left(\frac{\phi}{T_p^2} \right) = f \left(\frac{1}{T_p} \right) \right)$ للذروة T_{p1} أكسدة الألمنيوم في الحالة الصلبة .



الشكل IV.2-13: المنحنيات تقريب Bosswal $\left(\ln\left(\frac{\phi}{T_p}\right) = f\left(\frac{1}{T_p}\right)\right)$ للذرة أكسدة الألمنيوم في الحالة الصلبة .

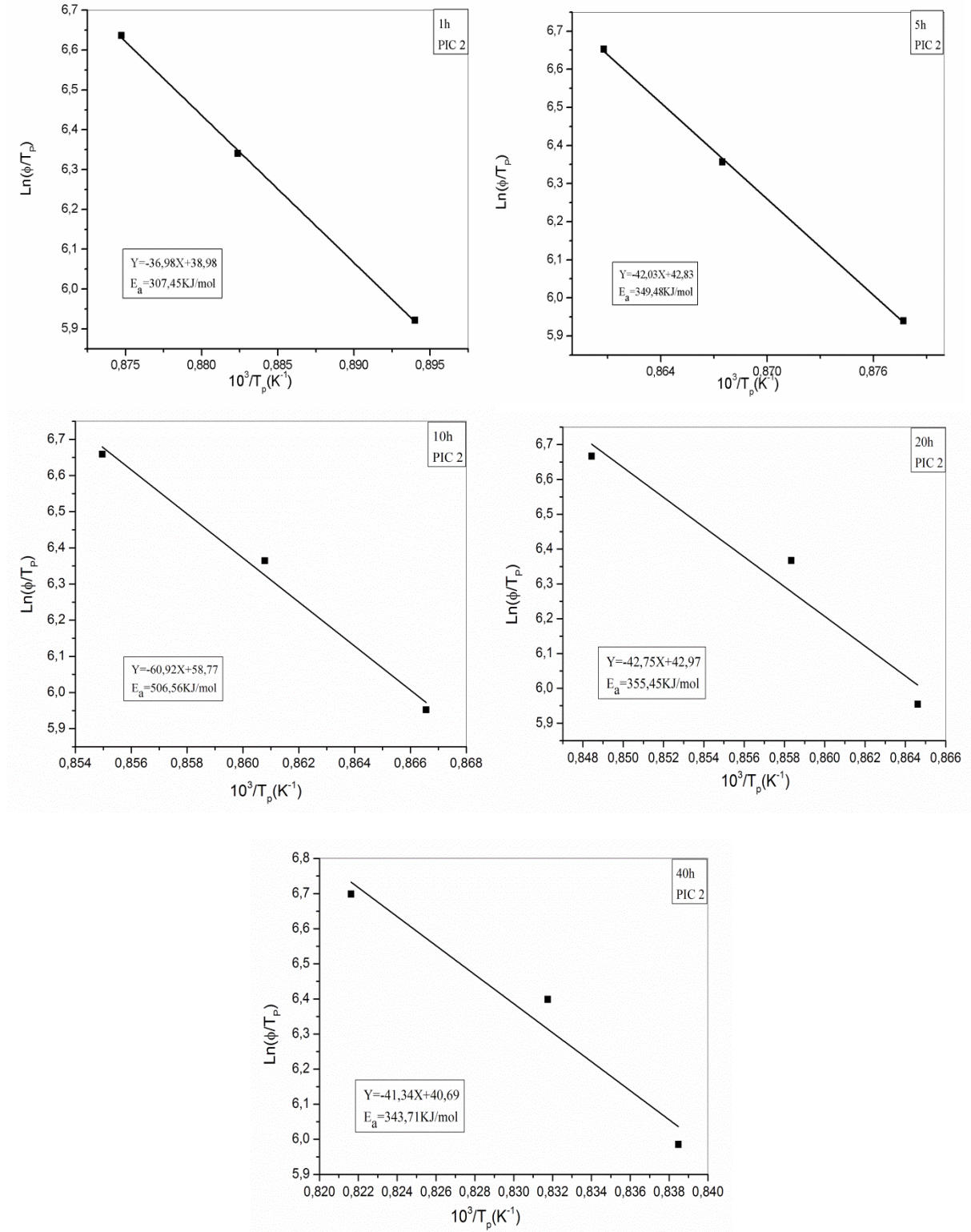


الشكل 14-2.IV: المنحنيات تقريب Ozawa $\left(\ln(\phi) = f\left(\frac{1}{T_p}\right)\right)$ للذروة T_{p1} أكسدة الألمنيوم في الحالة الصلبة .

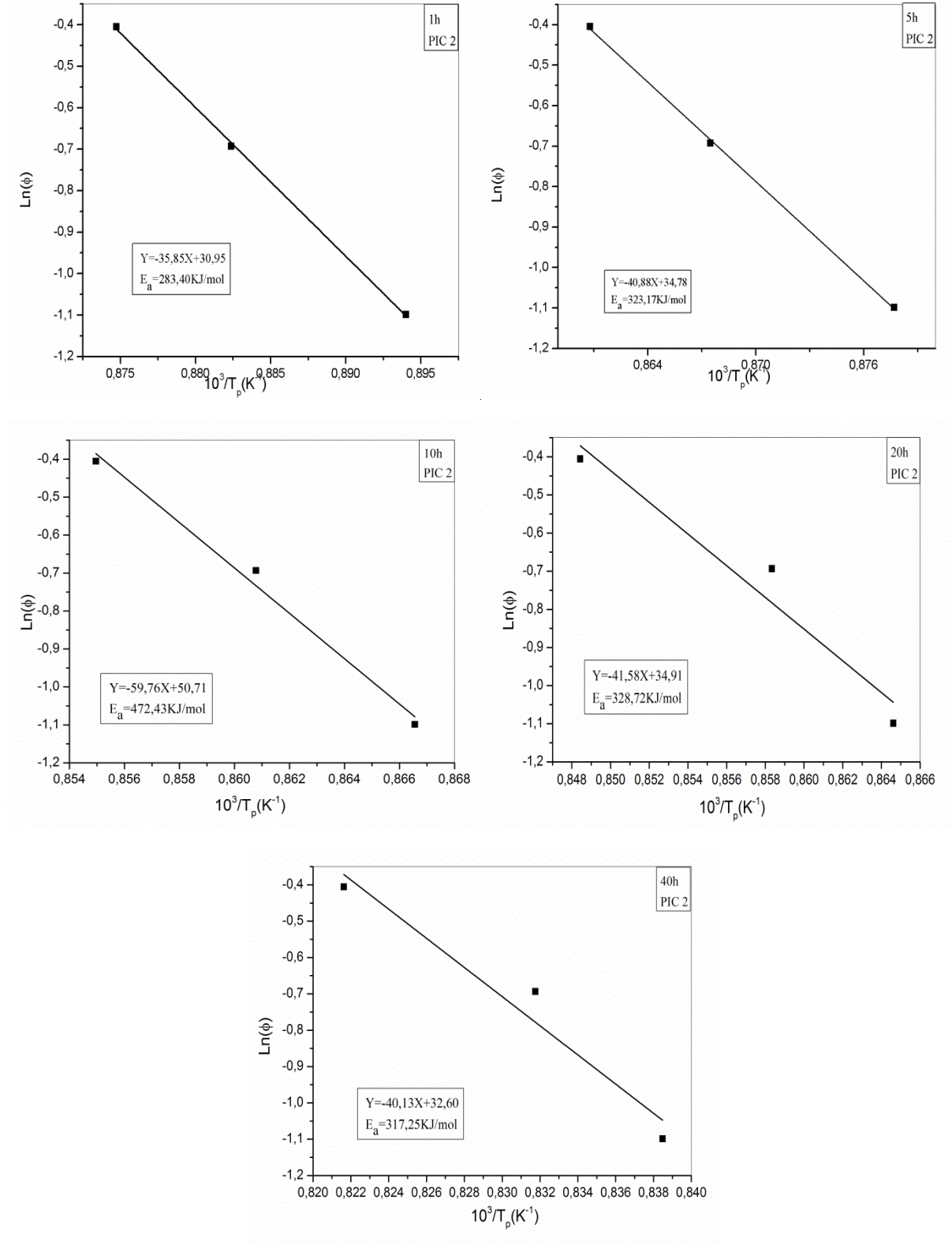


الشكل 15-2.IV: المنحنيات تقريب Kissinger $\left(\ln \left(\frac{\phi}{T_p^2} \right) = f \left(\frac{1}{T_p} \right) \right)$ للذروة T_{P2} أكسدة الألمنيوم في الحالة

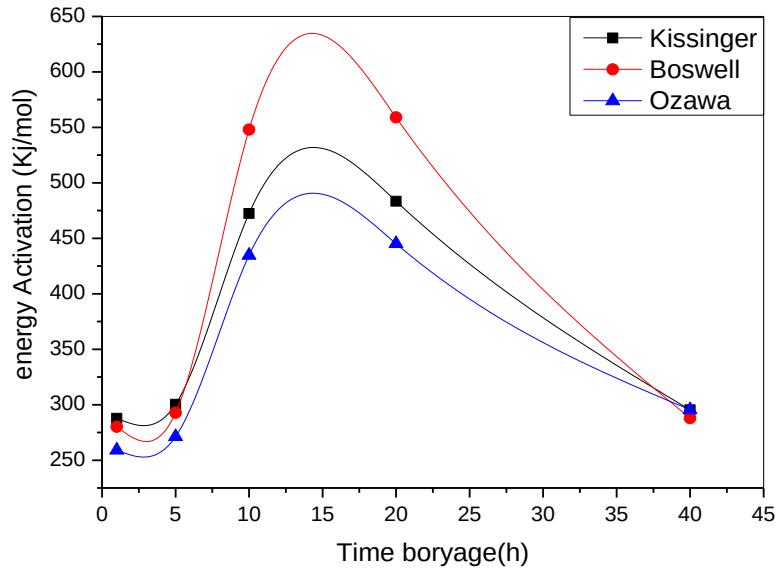
السائلة .



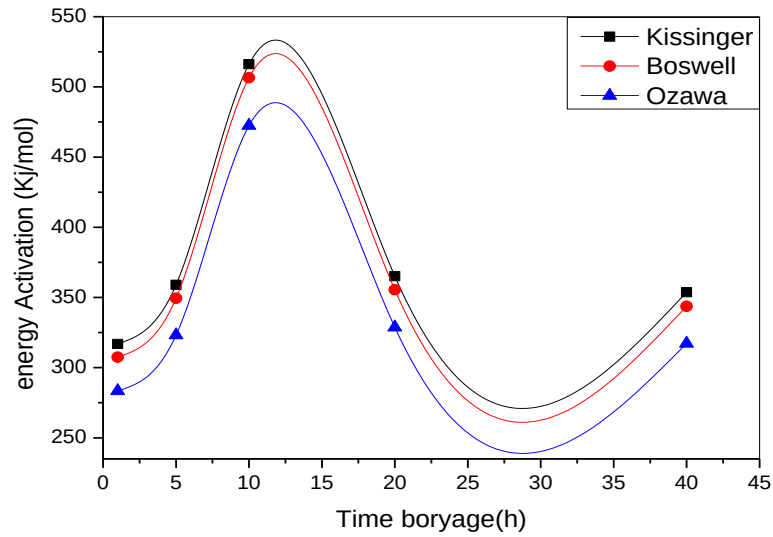
الشكل 16-2.IV: المنحنيات تقريب Bosswal $\left(\ln\left(\frac{\phi}{T_p}\right) = f\left(\frac{1}{T_p}\right)\right)$ للذروة T_{P2} أكسدة الألمنيوم في الحالة السائلة .



الشكل 17-2.IV: المنحنيات تقريب Ozawa ($\ln(\phi) = f\left(\frac{1}{T_p}\right)$) للذروة T_{p2} أكسدة الألمنيوم في الحالة السائلة .



الشكل 18-2.IV: التغير في طاقة التنشيط بالنسبة إلى Kissinger ، Bosswal ، Ozawa للذروة T_{p1} أكسدة الألمنيوم في الحالة الصلبة بدلالة زمن السحق .



الشكل 19-2.IV: التغير في طاقة التنشيط بالنسبة إلى Kissinger ، Bosswal ، Ozawa للذروة T_{p2} أكسدة الألمنيوم في الحالة السائلة بدلالة زمن السحق .

- [1] R. S. Mikhail Robens Emicrostructure and Thermal Analysis of Solid Surfaces, Edit. John Wiley, New York (1983).
- [2] S. El Asri, Nouveaux matériaux de structure apatite préparés à partir du phosphate naturel marocain à applications environnementales, Thèse de doctorat, Université Mohamed-Agdal, Maroc (2009).
- [3] B.K. Shahraki, B. Mehrabi and R. Dabiri , Thermal behavior of zefreh dolomite mine (central Iran), J . Mining and Metallurgy 45 B (1) 35 – 44. (2009) .
- [4] GC. Koumoulidis , AP. Katsoulidis , AK. Ladavos, PJ .Pomonis, CC. Trapalis , AT Sdoukos , TC .Vaimakis. Preparation of hydroxyapatite via microemulsion route. J Colloid Interface Sci.259:254–260. (2003).
- [5] G. Bolelli, D. Bellucci, V. Cannillo, L. Lusvarghi, A. Sola, N. Stiegler, P. Muller, A. Killinger, R. Gadow, L. Altomare, L. De-Nardo. Suspension thermal spraying of hydroxyapatite: microstructure and in vitro behavior. Mater Sci Eng C.34:287–303. (2014).
- [6] H. Monma and M. Goto, behavior of the $\alpha - \beta$ phase transformation in tricalcium phosphaté , Yogyo Kyokai Shi, 91, 473-475. (1983).
- [7] S. Nakamura, R. Otsuka, H. Oaki, M. Akao, N. Miura and T. Yamamoto , Thermal expansion of hydroxyapatite-b-tricalcium phosphateceramics. Thermochim Acta,165:57–72. (1990).
- [8] A. Aouad M. Benchanâa, A. Mokhlisse and A. Ounas, Thermal analysis of Moroccan phosphates 'Yousseoufia' in an oxidative atmosphere by TG and DSC, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 75 ,887–900. (2004).
- [9] A. Aouad M. Benchanâa, A. Mokhlisse and A. Arafan, Study of thermal behaviour of organic matter from natural phosphates (Yousseoufia - Morocco), Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.70 ,593–603. (2002).
- [10] M. Slansky, Géologie des phosphates sédimentaires. Mém. B.R.G.M. France n°114 ,92. (1980).

- [11] K. Boughzala, N. Fattah, K. Bouzouita et H. Ben Hassinne, Etude minéralogique et chimique du phosphate naturel d'Oum El Khecheb (Gafsa, Tunisie), *Revue science des matériaux*, Laboratoire LARHYSS N°06, pp.11-29. (2015).
- [12] K. Lin, J. Chang, R. Cheng, M. Ruan. Hydrothermal microemulsion synthesis of stoichiometric single Crystal hydroxyapatite nanorods with mono-dispersion and narrow-size distribution. *Mater Lett*, 61:1683–1687. (2007).
- [13] M.A. Trunov, M. Schoenitz, X. Zhu, E.L. Dreizin. Effect of polymorphic phase transformations in Al_2O_3 film on oxidation kinetics of aluminum powders. *Combust Flame*, 140:310–318. (2005)
- [14] T. Sahraoui, H. Belhouichet, M. Heraiz, N. Brihi, A. Guermat. The effects of mechanical activation on the sintering of mullite produced from kaolin and aluminum powder. *Ceram Int*, 42:12185–12193. (2016).
- [15] K. Venkateswarlu, A. Chandra Bose, N. Rameshbabu. X-ray peak broadening studies of nanocrystalline hydroxyapatite by Williamson- Hall analysis. *Phys B*, 405:4256–4261. (2010).
- [16] B. Nasiri-Tabrizi, P. Honarmandi, R. Ebrahimi-Kahrizsangi, P. Honarmandi. Synthesis of nanosize single-crystal hydroxyapatite via mechanochemical method. *Mater Lett*. 2009;63:543–546.
- [17] L.M. Armond, Valorisation de résidus d'exploitation d'argile dans des applications industrielles et environnementales, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, (2007).
- [18] OA. Anunziata, ML. Martínez, AR. Beltramone. Hydroxyapatite/MCM-41 and SBA-15 nano-composites: preparation, characterization and applications. *Materials*, 2:1508–1519 (2009).
- [19] JC. Elliott. Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates. Amsterdam: Elsevier; (1994).

- [20] M. Kawata, H. Uchida, K. Itatani, I. Okada, S. Koda, M. Aizawa. Development of porous ceramics with well-controlled porosities and pore sizes from apatite fibers and their evaluations. *J. Mater Sci Mater Med*, 15:817–823. (2004).
- [21] MH. Fathi, A. Hanifi, V. Mortazavi. Preparation and bioactivity evaluation of bonelike hydroxyapatite nanopowder. *J. Mater Process Technol*, 202:536–542. (2008).
- [22] IR. Gibson, W. Bonfield. Novel synthesis and characterization of an AB-type carbonate-substituted hydroxyapatite. *J. Biomed Mater Res*, 59:697–708. (2002).
- [23] HK. Varma, SS. Babu. Synthesis of calcium phosphate bioceramics by citrate gel pyrolysis method. *Ceram Int.*;31:109–114. (2005).
- [24] R. Hamzaoui, M. Fadhilah, S. Guessasma, A. Bennabi, J. Guillin, Structural and thermal behavior of proclay kaolinite using high energy ball milling process. *Powder Technol.* 271, 228-237,(2015).
- [25] A. Fahami, B. Nasiri-Tabrizi. Mechanochemical behavior of $\text{CaCO}_3\text{--P}_2\text{O}_5\text{--CaF}_2$ system to produce carbonated fluorapatite nanopowder. *Ceram Int*, 40:14939–14946. (2014).
- [26] K. Boughzala, N. Fattah, K. Bouzouitan, H. Benhassine. Etude minéralogique et chimique du phosphate naturel d'Oum El Khecheb (Gafsa, Tunisie). *Rev Sci Mater.*;06:11–29. (2015).
- [27] G.C. Koumoulidis C. C. Trapalis and T. C. Vaimakis .Sintering of hydroxyapatite lath-like powders. *J. Therm Anal and Calorime*, Vol. 84 1, 165–174(2006).
- [28] H. Belhouchet, F. Chouia, M. Hamidouche, A. Leriche. Preparation and characterization of anorthite and hydroxyapatite from Algerian kaolin and natural phosphate. *J. Therm Anal Calorim*,126:1045–1057. (2016).
- [29] A. Esharghawi, C. Penot, F. Nardou. Elaboration of porous mullite based materials via SHS reaction. *Ceram Int*, 36:231–239. (2010).

- [30] AM. Sofronia, R. Baies, EM. Anghel, CA. Marinescu, S. Tanasescu. Thermal and structural characterization of synthetic and natural nanocrystalline Hydroxyapatite. *Mater Sci Eng C*,43:153–163. (2014).
- [31] GC. Koumoulidis, AP. Katsoulidis, AK. Ladavos, PJ. Pomonis, CC. Trapalis, AT. Sdoukos, TC. Vaimakis. Preparation of hydroxyapatite via microemulsion route. *J Colloid Interface Sci*, 259:254–260. (2003).
- [32] G. Bolelli, D. Bellucci, V. Cannillo, L. Lusvarghi, A. Sola, N. Stiegler, P. Muller, A. Killinger, R. Gadow, L. Altomare, L. De-Nardo. Suspension thermal spraying of hydroxyapatite: microstructure and in vitro behavior. *Mater Sci Eng C*, 34:287–303. (2014).
- [33] A. Massit, A. Yacoubi, BC. El-Idrissi, K. Yamni. Synthèse de nanoparticules de phosphate tricalcique b par voie aqueuse. *Verr. Céram. Compos*, 4:1–6. (2015).
- [34] A. Esharghawi, C. Penot, F. Nardou. Contribution to porous mullite synthesis from clays by adding Al and Mg powders. *J. Eur Ceram Soc*, 29:31–38. (2009).
- [35] T. Ebadzadeh. Porous mullite-ZrO₂ composites from reaction sintering of zircon and aluminum. *Ceram Int*,31:1091–1095. (2005).
- [36] S. Raynaud, E. Champion, D. Bernache-Assollant, P. Thomas. Calcium phosphate apatite's with variable Ca/P atomic ratio I. Synthesis, characterization and thermal stability of powders. *Biomaterials*, 23:1065–1072. (2002).
- [37] A. Esharghawi, Élaboration de matériaux poreux à base de mullite par procédé SHS, Thèse de doctorat, Université de Limoges, (2009).
- [38] M. A. Trunov, S.M. Umbrajkar, M. Schoenitz, J.T. Mang and E.L. Dreizin., Oxidation and melting of aluminum nanopowders. *J. Phys. Chem. B*, 110, 13094–13099, (2006).
- [39] L. Kowalski, B.M. Korevmr, J. Duszczyk, Seme new aspects of the theory of oxidation and degassing of aluminium-based alloy powders, *J. Mat. Sei.*, 27, 2770-2780, (1992).

- [40] SW. Jang, HY. Lee, SM. Lee. Mechanical activation effect on the transition of gibbsite to α -alumina. *J Mater Sci Lett*,19:507–510. (2000).
- [41] A. F. Beck, M. A. Heine, E. J. Caule, M. J. Pryor., The kinetics of the oxidation of Al in oxygen at high temperature, *Corrosion Science*, 7, 1-22, (1967).
- [42] W. Thiele (Von)., Die oxydation von aluminium und aluminium legierungs-smelzen, *aluminium*, 38, 707-715 et 780-786, (1962).
- [43] L. Chen, W.L. Song, J. Lv, L. Wang, C.S. Xie, Effet of heating rates on TG/DTA results of aluminum nanopowders prepared by laser heating evaporation, *Journal of thermal analysis and Calorimetry*, Vol. 96, 1, 141-145, (2009).
- [44] A. Sobczak-Kupiec, Z. Wzorek. The influence of calcination parameters on free calcium oxide content in natural hydroxyapatite. *Ceram Int.*,38:641–647. (2012).
- [45] PL. Chang, YC. Wu, SJ . Lai, FS. Yen. Size effects on χ – to α – Al_2O_3 phase transformation. *J Eur Ceram Soc*,29:3341–3348. (2009).
- [46] P. Souza Santos, H. Souza Santos, S.P. Toledo. Standard Transition Aluminas. *Electron Microscopy Studies. Materials Research*, Vol. 3, No. 4, 104-114, (2000).
- [47] C. Zhanga, X. Zhanga, C. Liu, K. Sun, J. Yuan. Nano-alumina/ hydroxyapatite composite powders prepared by in situ chemical precipitation. *Ceram Int*, 42:279–285. (2016).
- [48] M. Vlasova, A. Fedotov, IM. Torrez, M. Kakazey, V. Komlev, PAM .Aguilar. Mechano-synthesis of hydroxyapatite–ferrite composite nanopowder. *Ceram Int*, 43:6221–6231. (2017).
- [49] A. Boumaza, L. Favaro, J. Lédion, G. Sattonnay, JB. Brubach, P. Berthet, AM. Huntz, P. Royc, R. Tétot. Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: an X-ray diffraction and infrared spectroscopy study. *J Solid State Chem*, 182:1171–1176. (2009).
- [50] RN. Panda, MF. Hsieh, RJ. Chung, TS. Chin. FTIR, XRD, SEM and solid state NMR investigations of carbonate-containing hydroxyapatite nano-particles synthesized by hydroxide-gel technique. *J Phys Chem Solids*, 64:193–199. (2003).
- [51] JA. Nordin, DH. Prajitno, S. Saidin, H. Nur, H. Hermawan. Structure–property relation ships of iron–hydroxyapatite ceramic matrix nanocomposite fabricated using mechano-synthesis method. *Mater Sci Eng C*,51:294–299. (2015).

- [52] F. Fondeur, J.L. Koenig. FT-IR characterization of the surface of aluminum as a result of chemical treatment. *J Adhes*,40:189–205. (1993).
- [53] S. Lala, B. Satpati, T. Kar, SK. Pradhan. Structural and microstructural characterizations of nanocrystalline hydroxyapatite synthesized by mechanical alloying. *J Mater Sci Eng C*, 33:2891–2898. (2013).
- [54] A. S. Tolkacheva, S. N. Shkerin, S. V. Plaksin, E. G. Vovkotrub, K. M. Bulanin, V. A. Kochedykov, D. P. Ordinartsev, O. I. Gyrdasova, and N. G. Molchanova. Synthesis of Dense Ceramics of Single-Phase Mayenite ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}$)O. *Russian J. Applied Chemistry*, , Vol. 84, No. 6, pp. 907–911. (2011).
- [55] E. V. Galuskin, F. Gfeller, I. O. Galuskin, T. Armbruster, R. Bailau and V. V. Sharygin. Mayenite supergroup, part I: Recommended nomenclature. *Eur. J. Mineral.*, 27, 99–111. (2015).
- [56] S. Nwamaka Ude. Synthesis and Characterization of Doped Mayenite as a Transparent Conducting Oxide. (Ph.D Thesis). University of Tennessee - Knoxville, (2013).
- [57] D.-K. Lee, L. Kogel, S.G. Ebbinghaus, I. Valov, H.-D. Wiemhoefer, M. Lerch, J. Janek, Defect chemistry of the cage compound, $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33-\delta}$ –understanding the route from a solid electrolyte to a semiconductor and electrider. *Phys Chem Chemical Physics*, 11 ,3105-3114. (2009).
- [58] J-P. Eufinger, A. Schmidt, M. Lerch, J. Janek. Novel anion conductors - Conductivity, thermodynamic stability and hydration of anionsubstituted mayenite-type cage compounds $\text{C}_{12}\text{A}_7\text{:X}$ (X=O, OH, Cl, F, CN, S, N). *J. Phy Chem Chemical Physics*.(2015).
- [59] H. Boysen, I. Kaiser-Bischoff, M. Lerch. Anion Diffusion Processes in O- and N-Mayenite Investigated by Neutron Powder Diffraction. *Diffusion Fundamentals*, 8 2.1-2.8. (2008).
- [60] J. Mokrá, K. Kulísek, D. Gazdič, M. Fridrichová. Long-term observation of yeelimite clinker hydration in environment of saturated water vapour. *Procedia Engineering* 151 ,94 – 99. (2016).

- [61] Z. Peixing, C. Yimin, S. Liping, Z. Guanying, H. Wenmei, W. Jianguo ,9th inter congress on the chemistry of cement, New Delhi, p 201. (1992).
- [62] L. C Kravitz, J. D. Kingsley, and E. L Elkin, Raman and infrared studies of coupled PO_4^{3-} vibrations. J. Chem. Phys, 49,46OG4610. (1968)
- [63] R. Cuscó, F. Guitián, S. de Aza and L. Artús. Differentiation between Hydroxyapatite and β -Tricalcium Phosphate by Means of μ -Raman Spectroscopy. J of the European Ceramic Society 18 ,1301-1305. (1998).
- [64] A. Farooq Khan, M. Awais, A. Samad, S. Tabassum, A. A. Chaudhry, and I. Ur Rehman. Raman Spectroscopy of Natural Bone and Synthetic Apatites. Applied Spectroscopy Reviews, 48.329–355, (2013).
- [65] V. V. Nosenko, A. M. Yaremko, V. M. Dzhagan, I. P. Vorona, Y. A. Romanyuk and I. V. Zatovsky. Nature of some features in Raman spectra of hydroxyapatite-containing materials. J. Raman spectroscopy . (wiley online library.com) DOI 10.1002/jrs. 4883.
- [66] E.V. Pecheva, L.D.Pramatarova, M.F.Maitz, M.T.Pham, A.V.Kondyuirin. Kinetics of hydroxyapatite deposition on solid substrates modified by sequential implantation of Ca and P ions Part I. FTIR and Raman spectroscopy study. Applied Surface Science 235 ,176–181(2004).
- [67] E.V. Galuskin, J. Kusz, T. Armbruster, R. Bailau, I. O. Galuskina, B. Ternes and M. Murashko. A reinvestigation of mayenite from the type locality, the Ettringer Bellerberg volcano near Mayen, Eifel district, Germany. Mineralogical Magazine, June, Vol. 76(3), pp. 707–716. (2012).
- [68] K. kneipp, H. kneipp, I . Itzkan, R. R. Dasari, M.S. Field, Ultrasensitive Chemical Analysis by Raman Spectroscopy .Chem. Rev. 99 ,2957(1999).
- [69] N.J. Cherepy, T.H. Shen, A.P. Esposito, T. M. Tillotson. Characterization of an effective cleaning procedure for aluminum alloys : surface enhanced Raman spectroscopy and zeta potential analysis .J. coll Inter Scien 282,80-86. (2005)

- [70] C.Y Chen, G.S Lan, W. H Tuan. Preparation of mullite by the reaction sintering of kaolinite and alumina, J. Eur. Ceram. Soc. 20, 2519-2525, (2000).
- [71] Y. F Chen., M. C Wang, M. H Hon. Kinetics of secondary mullite formation in kaolin–Al₂O₃ ceramics, Scri. Mater. 51, 231-235, (2004).
- [72] I. Mansour, L. Lionel, L. Bénédicte, J. Bouaziz, F. Mohieddine. Design and characterization of flat membrane supports elaborated from kaolin and aluminum powders, C. R. Chimie, article in press, 1-9, (2016).
- [73] B. Matović, M. Prekajski, J. Pantić, T. Bräuniger, M. Rosića, D. Zagoraca, D . Milivojević. Synthesis and densification of single-phase mayenite (C₁₂A₇). J . Eur. Ceram Soc 36 ,4237–4241. (2016).
- [74] K. A. Gross, V. Gross, C. C. Berndt, Thermal Analysis of Amorphous Phases in Hydroxyapatite Coatings, J. Am. Ceram. Soc, 81, pp. 106-12. (1998).
- [75] C. F. Feng, K. A. Khor, E. J. Liu and P. Cheang, Phase transformations in plasma sprayed hydroxyapatite coatings, Scripta. mater, 42, pp. 103–109. (2000).
- [76] E. Elmas, K Yildiz, N Toplan, H.Ö. Toplan., The non-isothermal kinetics of mullite formation in mechanically activated kaolinite-alumina ceramic system, J. Therm. Anal. Calorim, 108:1201-1206, (2012).

خلاصة عامة

الخلاصة العامة

من أهم النتائج التي تحصلنا عليها من خلال هذه الدراسة هو تحضير مواد خزفية إنطلاقاً من الفوسفات الطبيعي المستخرج من جبل العنق ببلاد الهضبة (ولاية تبسة) و مسحوق الألمنيوم المخبري ، ومن خلال دراستنا المعمقة لخصائص الفوسفات الطبيعي وجدناها عبارة عن الهيدروكسيباتيت التي تتخللها كميات صغيرة من الدولوميت و الكوارتز ، كما درسنا أيضاً تأثير السحق عالي الطاقة من أجل تسريع أكسدة الألمنيوم و التبلور الجيد للهيدروكسيباتيت. و من أجل هذا إستخدمنا السحق العالي الطاقة لدراسة تأثير السحق على تأكسد الألمنيوم وتفاعله مع HAp ، حيث وجد أن حبيبات مسحوق الألمنيوم تكون مغلفة بشكل طبيعي بطبقة واقية من الألومين الغير المتبلور ، ومنه هذا السحق المكثف يجعل من الممكن خفض درجة الحرارة لتحول الأطوار.

تنقسم هذه الدراسة إلى قسمين رئيسيين .

في الجزء الأول : مخصص لدراسة مساحيق خلائط الفوسفات الطبيعي ومسحوق الألومنيوم المسحوقة خلال أوقات مختلفة و ذلك لفهم التحولات الطورية التي تحدث عند درجات الحرارة قبل و بعد التليد وذلك في حالة درجات الحرارة المنخفضة ثم في حالة درجات الحرارة العالية ، حيث لاحظنا أن نرى أن الزيادة في زمن السحق و قبل التليد و بعد التليد قد أعطت تغييرات كبيرة:

❖ قبل التليد:

- وجود طور بلوري رئيسي يتمثل في الهيدروكسيباتيت .
- ظهور أطوار تتمثل في الألمنيوم المتبلور ، الكوارتز ، الدولوميت و أكسيد الكالسيوم.
- السحق يقلل من حجم الحبيبات ، حيث يقدر حجم الحبيبات المسحوقة لمدة 1h هي 99 nm أما بالنسبة إلى المسحوق لمدة 40 h هي 27 nm.

❖ بعد التليد و في حالة درجات الحرارة المنخفضة :

- قمنا بدراسة تأثير ارتفاع درجة الحرارة على أكسدة الألمنيوم لخلائط الفوسفات الطبيعي ومسحوق الألمنيوم.
- الزيادة التدريجية في الذروة الطاردة للحرارة المرتبطة بأكسدة الألمنيوم في الحالة الصلبة مع زيادة زمن السحق.
- يتسبب السحق في إنتشار الشقوق الصغيرة على سطح جزيئات الألمنيوم و يؤدي ظهور هذه الشقوق الصغيرة إلى فقدان إستمرارية طبقة الأكسيد الواقية على سطح الحبيبات ، وبالتالي يكثف إنتشار الأكسجين في واجهة Al / Al_2O_3 لتشكيل أطوار الألومين.
- لوحظت زيادة كبيرة في شدة الذروة التي تتوافق مع الأكسدة في الحالة السائلة في الخلائط المسحوقة لمدة 1 h. لذلك ، فإن معدل التسخين العالي يسرع أكسدة الألمنيوم في الحالة السائلة.

- من ناحية أخرى ، في العينات المسحوقة لمدة 40 h ، هناك زيادة تدريجية في الذروة بسبب أكسدة الألمنيوم في الحالة الصلبة مع زيادة سرعة التسخين، حيث تؤدي هذه الزيادة إلى تحسين إنتشار Al^{+3} الكاتيونات من خلال الشقوق الميكرونية التي تم إنشاؤها على الطبقة وتتفاعل مع الأكسجين في واجهة الأكسيد / الهواء.

❖ بعد التليد في حالة درجات الحرارة العالية:

- بعد زيادة زمن السحق ابتداءً من 10 h، نلاحظ إختفاء قمم الدولوميت و ذلك لأن حبيبات الدولوميت تصبح أصغر مما يؤدي إلى إطلاق ثاني أكسيد الكربون بسهولة .

- تشكيل الألومين الإنتقالي ($\chi-Al_2O_3$ و $\kappa-Al_2O_3$) بواسطة أكسدة الألمنيوم.

- تشكل الأطوار $TCP - \beta$ و $TCP - \alpha$ من خلال تحلل جزئي للهيدروكسيباتيت.

أما الجزء الثاني فكان لتطور هذه الخلائط المسحوقة بعد المعالجات الحرارية التي تكون عند درجات الحرارة العالية عن طريق التكثيف كذلك وتأثير السحق ويمكننا أن نرى ما يلي:

- تشكل أطوار جديدة تتمثل أساسا في اليبلميت والمينيت.

- تم إختفاء المينيت خلال المعالجة الحرارية عند درجة الحرارة $1350^{\circ}C$.

- تسبب إختفاء المينيت من الزيادة القوية لطور اليبلميت .

أخيرًا ، توضح دراسة السلوك الحراري لهذه الخلائط بواسطة DSC أن طاقات التنشيط ، المحسوبة بطريقة Kissinger ، Ozawa و Bosswal في حالة الذروة لأكسدة الألمنيوم في الحالة الصلبة تتزايد إلى غاية 20 h ثم تتناقص خلال 40 h أما في حالة الذروة لأكسدة الألمنيوم في الحالة السائلة تتزايد إلى غاية 10 h ثم تتناقص من 20 h إلى 40 h ويتم التحكم في نمو البلورة بواسطة الانتشار.



In situ high-temperature X-ray diffraction, FT-IR and thermal analysis studies of the reaction between natural hydroxyapatite and aluminum powder

A. Mokhtari¹ · H. Belhouchet^{1,2} · A. Guermat³

Received: 9 April 2018 / Accepted: 7 October 2018
© Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2018

Abstract

The present work focuses on the study of the effects of mechanical activation on the reaction between hydroxyapatite (HAp) and aluminum metal powder using Algerian phosphate (natural HAp) as a starting raw material. Aluminum metal powder was used to obtain reinforced (HAp) composites materials with alumina. The alumina phases result from the oxidation of aluminum powder at high temperature. The reactions and phase transformations between HAp and aluminum powder were studied using thermal techniques (DTA/TG), X-ray diffraction (in situ HTXRD and standard), infrared spectroscopy (FT-IR) and SEM analysis. After mechanical treatment for different milling time, no new phases were formed from HAp and Al after 40 h of milling at room temperature. However, all mixture powders were milled for different time showing the formation of several alumina transitions during heat treatment. The oxidation of Al powder, the formation of alumina transitions (χ and κ - Al_2O_3), α -alumina, HAp crystallization and tricalcium phosphate (β -TCP and α -TCP) formation were affected by ball milling time. After 40 h of ball milling, the aluminum was not detected at 673 K, which confirms the solid-state oxidation of aluminum at low temperatures. The results showed the formation of high amount of α -TCP at 1173 K in the samples milled for 40 h.

Keywords Hydroxyapatite · Bioceramics · In situ HTXRD · Aluminum powder · Thermal analysis

Introduction

Hydroxyapatite [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$] is a very important bioceramic material. It is used to repair and reconstruct damaged parts of the hard tissues of the human body [1]. It is also a remarkable candidate for medical applications and dental cements because it has very interesting properties: excellent biocompatibility, bioactivity and osteoconduction [1]. Many studies have reported that hydroxyapatite was

chemically synthesized and is an attractive bioceramics [2, 3]. Besides, the hydroxyapatite presents identical composition to bone mineral and has a high capacity to reinforce bone–implant interaction.

Generally, the HAp consists of calcium (Ca) and phosphorus (P) which exist in human bone [4, 5]; it is a bioactive material that reinforces osseointegration, thus making it opportune for using on bone–implant interface [6, 7]. Hence, HAp has established countless large attention in the field of biomedical engineering [8]. It is used in the form of porous blocks, sintered and porous granules for different surgical applications. However, the principal limitation of the HAp material is that it has low toughness, low fracture strength and poor fatigue resistance, which restricts the dental and clinical orthopedic applications [9, 10]. These characteristics are determined by several researchers [11–13]. The poor mechanical properties of HAp have been improved by incorporating elements such as titanium (Ti), manganese (Mn), aluminum (Al), zirconium oxide (ZrO_2) and alumina (Al_2O_3) into HAp, where

✉ H. Belhouchet
hbelhou@yahoo.com

¹ Physics Department, Faculty of Science, University Mohamed Boudiaf of M'sila, 28000 M'sila, Algeria

² Non Metallic Materials Laboratory, Institute of Optics and Precision Mechanics, University of Ferhat Abbas Sétif 1, 19000 Sétif, Algeria

³ Applied Optics Laboratory, Institute of Optics and Precision Mechanics, University of Ferhat Abbas Sétif 1, 19000 Sétif, Algeria

these elements and oxides improve the HAp densification and crystallization [12, 14, 15].

The HAp materials have been used in the dental surgery, prostheses for bones and to produce biocomposites [16]; it has also been used as host material for lasers, gas sensors, and catalysts [17]. There are several routes to prepare the HAp powders. These comprise sol–gel synthesis, precipitation and hydrolysis, solid-state reactions, emulsion, hydrothermal reactions and micro-emulsion synthesis [18–22].

Natural phosphate is a natural rock which formed in the course of geological operations. The phosphate materials contain a high amount of phosphorus oxide (P_2O_5) which is the main raw material for manufacturing various phosphate compounds and the calcium oxide (CaO) in apatite form together [23–25]. It has a widespread use in several sectors, from agriculture in the form of fertilizers to industry in the form of chemical material.

More than 40 countries around the world produce phosphate rock of which Algeria has important phosphate reserves located in the east of the country at Djebel El-Onk (Tebessa). Algeria occupies advanced positions in the world in terms of reserves, production and export.

Aluminum is the most effective chemical material as a lightweight metal; it exists in the nature in the form of oxides (bauxite). Some of the attractive aluminum properties include ease of manufacturing, good resistance, low density and also good heat conduction. It is a widespread element that is used in food plates, in doors, in automotive and in construction [26]. The continuing development in aluminum recycling has increased the price of aluminum. Recycling 1 kg of aluminum can save about 4 kg of bauxite, 2 kg of chemicals and 7.5 kWh of electricity [27–29].

Mechanical activation and mechanochemical process have been used to improve the reactivity of solids before sintering. These methods increase defects in the crystalline lattices and reduce the particle size and the temperatures of phase transformation [30–33]. There are many works [34–38] which have studied the mechanochemistry of hydroxyapatite nanopowders produced under different milling conditions and thermal treatment.

In this work, we have chosen the mechanical activation method to produce porous hydroxyapatite bodies starting from a mixture of natural hydroxyapatite and aluminum powder. Moreover, in order to study the effect of ball milling time on porosity created by aluminum powder oxidation and on the formation and sintering of different

phases, we grind the mixture consisting of hydroxyapatite/aluminum powder at different ball milling time from 1 to 40 h.

Materials and methods

In this study, we have used natural phosphate (HAp) from the mine of Djebel El-Onk (east of Algeria). Its chemical composition determined by XRF is presented in Table 1. XRD analysis of natural phosphate before applying heat treatment showed that hydroxyapatite (HAp) was the principal mineral component (Fig. 1). It also contains several minerals such as dolomite and quartz in very small amount. In addition, we used a laboratory pure aluminum powder provided by Aldrich with purity of 99 mass% and average particle size of 45 μm . The specific surface area determined by BET (Brunauer–Emmett–Teller) of HAp represents a lower relatively value of 6.85 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ [39].

The powders of hydroxyapatite were charged into cylindrical zirconia vial with diameter of 80 mm (250 mL in volume), and 15 steel balls with diameter of 19 mm were used as the milling medium. Ethanol was added to the powders at amount 25 mL. We have used ethanol in the milling process to reduce the contamination of the products. The ball milling experiments were performed in a Fritsch planetary ball mill (Pulverisette 6) and were carried out at room temperature at a rotation speed of 250 rpm. The average particle size of hydroxyapatite after 5 h of

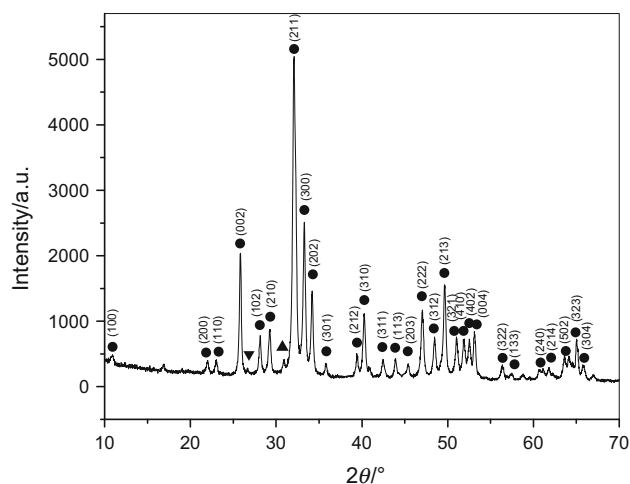


Fig. 1 XRD spectrum of the as-received Algerian HAp (natural phosphate): (circle: hydroxyapatite, triangle: dolomite, inverted triangle: quartz)

Table 1 Chemical composition of HAp in mass% (natural phosphate)

Elements	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	SO ₃	K ₂ O	MgO	L.O.I.
HAp	02.30	0.41	53.16	26.74	0.69	0.85	3.26	0.10	0.75	11.74

milling is 4.08 μm . The slurry was dried at 373 K for 24 h, powdered and sieved through a 100- μm mesh.

Five compositions named 1, 5, 10, 20 and 40 h containing the hydroxyapatite (HAp) and Al powder were prepared by mixing 95 mass% of HAp with 5 mass% of aluminum powder and 30 mL of ethanol. We have chosen 5 mass% of aluminum powder to have about 10 mass% of alumina after the high-temperature oxidation, because the 10% alumina–hydroxyapatite composite is the best choice in the view point of mechanical properties (compressive and bending strength) [40]. Each composition was milled in air at room temperature for 1, 5, 10, 20 and 40 h, respectively, using a planetary ball mill at 300 rpm, and the slurry obtained was then dried at 373 K for 24 h and sieved through a 70- μm mesh.

All mixture powders were heated under static air (to facilitate the oxidation of aluminum powder) during 2 h from room temperature to 1273 K with heating rate of 10 K min^{-1} . Powders were subjected to differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetric analysis (TG) using Setaram LA Bevo TG-DTA 1600 $^{\circ}\text{C}$ equipment with α -alumina as the reference material. About 20 mg of powder mixture was placed in alumina crucibles and heated at a rate of 10 K min^{-1} from room temperature to 1673 K.

The in situ high-temperature X-ray diffraction (HTXRD) analyses were carried out using a Philips X'pert powder diffractometer. All mixture powders were compacted at a pressure of 100 MPa and shaped in a square form of 10 mm side length and 0.9 mm thickness. The in situ HTXRD test conditions were Ni-filtered $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.15405 \text{ nm}$) from a rotating anode (at 40 kV/40 mA) and a PW3050/60 goniometer, on which a high-temperature chamber (HTK 1200, from Anton Paar) was mounted. The in situ HTXRD thermal cycles comprised heating from room temperature to 1173 K at a rate similar to that used in the differential thermal (DTA) and thermogravimetry (TG) analyses (10 K min^{-1}). During heating ramps, the sample was held at different characteristic temperatures, for XRD analysis.

The chemical functional groups were investigated by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) using Shimadzu Corporation type FT-IR 8300 E within the wave number range of 4000–600 cm^{-1} . The morphology of the powders was observed by scanning electronic microscopy SEM (JEOL JSM-7001F).

Results and discussion

Milled powders before heating

Figure 2 shows the XRD patterns of the HAp/Al mixtures milled at different time. The obtained diffraction spectra of

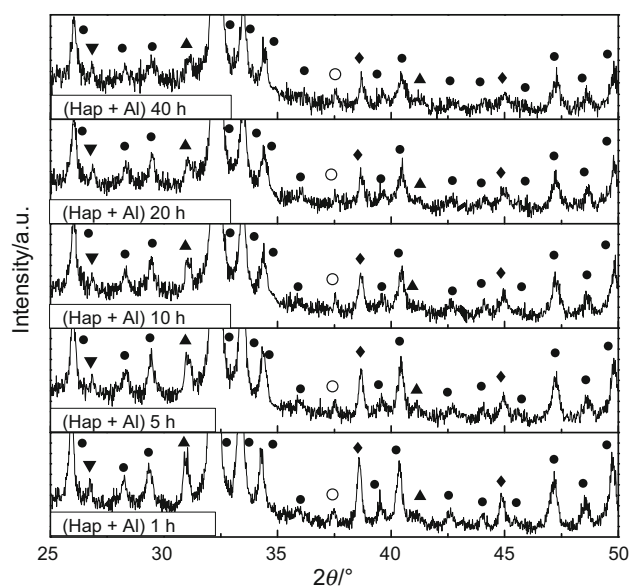


Fig. 2 XRD patterns of the mixture of HAp/aluminum powder at various ball milling time (filled circle: hydroxyapatite, diamond: aluminum, triangle: dolomite, inverted triangle: quartz, open circle: CaO)

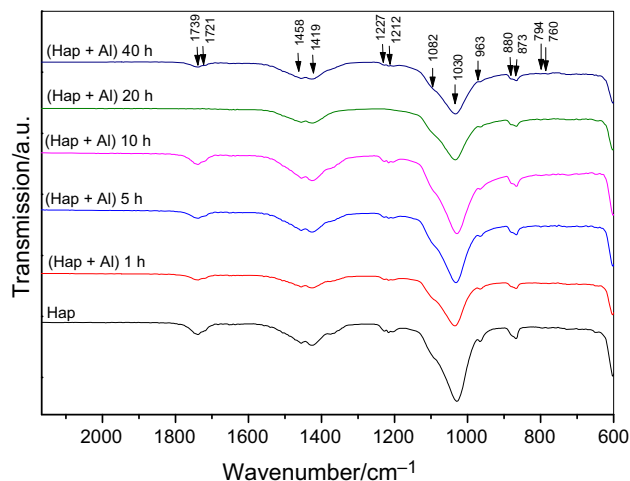


Fig. 3 FT-IR spectra of the mixture of HAp/aluminum powder at various ball milling time (ph: natural phosphate, A: aluminum)

all samples indicate the presence of major crystalline phase of typical HAp combined with crystallized aluminum and a small amount of quartz, dolomite and CaO [41, 42]. The intensity of the peaks corresponding to HAp, aluminum and dolomite decreases with the ball milling time. A new phase appeared in all samples related to CaO coming from the decomposition of dolomite [43].

The functional groups of different mixtures of HAp/Al obtained by ball milling at room temperature were evaluated by FT-IR (Fig. 3). The FT-IR spectrum showed several bands corresponding to absorption of HAp. The FT-IR spectrum displayed some bands corresponding to apatite

and hydroxyl groups (OH). However, the data reveal that the synthesized powders of HAp/Al contain some bands at 1721 and 1739 cm^{-1} related to the bending mode of the hydroxyl groups. The strong and small bands detected at around 1030 and 1092 cm^{-1} , respectively, are attributed to the asymmetrical stretching ν_3 of PO_4^{3-} [44]. The band appeared at 963 cm^{-1} correspond to symmetric P–O stretching vibration ν_1 of the PO_4^{3-} ion [45, 46]. The majority of the bands of the HAp group could be identified in the region between 1100 and 960 cm^{-1} , which is the most intensified peak of the HAp vibration modes [6]. The bands appeared at 880 and 873 cm^{-1} corresponding to ν_2 vibration mode absorption of carbonate CO_3^{2-} [47, 48]. The presence of quartz is confirmed by the bands of 794 and 760 cm^{-1} . The nature of Si–O bond relates to Si with basal oxygen (794 cm^{-1}) and Si with typical oxygen (760 cm^{-1}) [49]. The bands observed at about 1212 and 1230 cm^{-1} were assigned to bending vibration of P–O–H [50]. The two broad and weak bimodal peaks observed at 1419 and 1458 cm^{-1} are attributed to carbonate traces [41]. A decrease in intensity of all the broad peaks and bands by the increase in ball milling time was observed. The FT-IR analysis is in accordance with our previous results shown in HTXRD (Fig. 2).

Figure 4a–c shows the effect of mechanical activation on the morphology of the mixture of HAp/Al powders after various ball milling time of 1, 5 and 40 h. In the case of the mixture milled for 1 h, an irregular spherical particle of large size distribution was observed. As the milling time increases, a gradual decrease in the average particle size was noted. A very small decrease in the particle size of the mixture milled for 5 h was observed. Also, increasing the milling time to 40 h shows a decrease in the particle size of

the powder. However, the particle size distribution remained wide because of the agglomeration of small particles to become large which resulted in more severe agglomeration so that the fine particles accumulate between them. This is due to the fact that ball milling involves repeated welding, fracturing and rewelding of powder particles [49].

Generally, the XRD peak enlargement is due to crystallite size, the instrumental broadening and strain present in the material. It is necessary to correct the instrumental effect before determining the crystallite size and lattice strain. The instrumental corrected broadening β_{hkl} corresponding to the diffraction peak of HAp was estimated using the following equation [51]:

$$\beta_{\text{hkl}} = [(\beta_{\text{hkl}})_{\text{measured}} - (\beta)_{\text{instrumental}}]^{1/2} \quad (1)$$

The W–H equation for the total peak broadening is given by the following equation [51]:

$$\beta_{\text{hkl}} \cos \theta_{\text{hkl}} = \frac{0.9\lambda}{D_v} + 4\varepsilon \sin \theta_{\text{hkl}} \quad (2)$$

where D_v is the crystallite size, λ is the wave length of $\text{CuK}\alpha$ radiations ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$), β is full width that half maxima of the most intense peak (211) and θ is the corresponding Bragg's diffraction angle. The ideal high intensity peaks such as (210), (202), (310), (113) and (213), corresponding to higher diffraction angle, were chosen to estimate the crystallite size and lattice strain by various models based on the W–H plot [51].

The crystallite size and lattice strain were, respectively, extracted from the intersection and slope of the linear fit made to the plot. The crystallite size and lattice strain estimated by W–H model are given in Table 2. According to data presented in Table 2, the crystallite size decreases and the lattice strain increases with the increase in ball milling time. These results are in agreement with ones obtained by Nasiri-Tabrizi [11].

Milled powders after heating

Figure 5 shows typical DTA and TG/DTG curves recorded during continuous heating from room temperature to

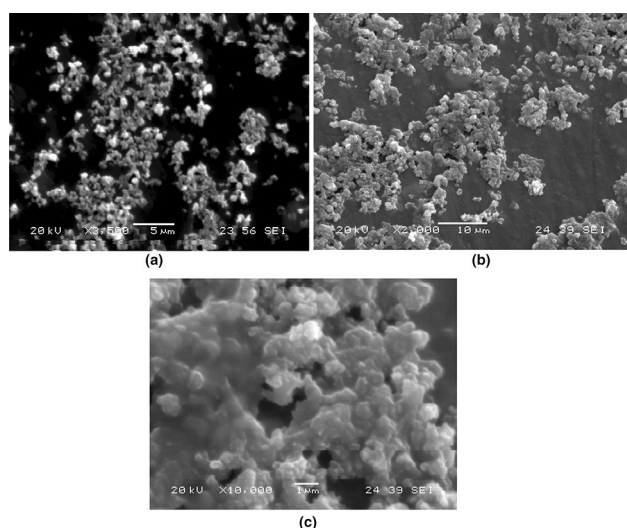


Fig. 4 SEM micrographs of the mixture of HAp/aluminum powder milled for **a** 1 h, **b** 5 h and **c** 40 h

Table 2 Crystallite size and lattice strain of samples milled for different time

Milling time/h	Crystallite size/nm	Lattice strain/%
1	99	0.075
5	65	0.078
10	46	0.080
20	25	0.083
40	27	0.084

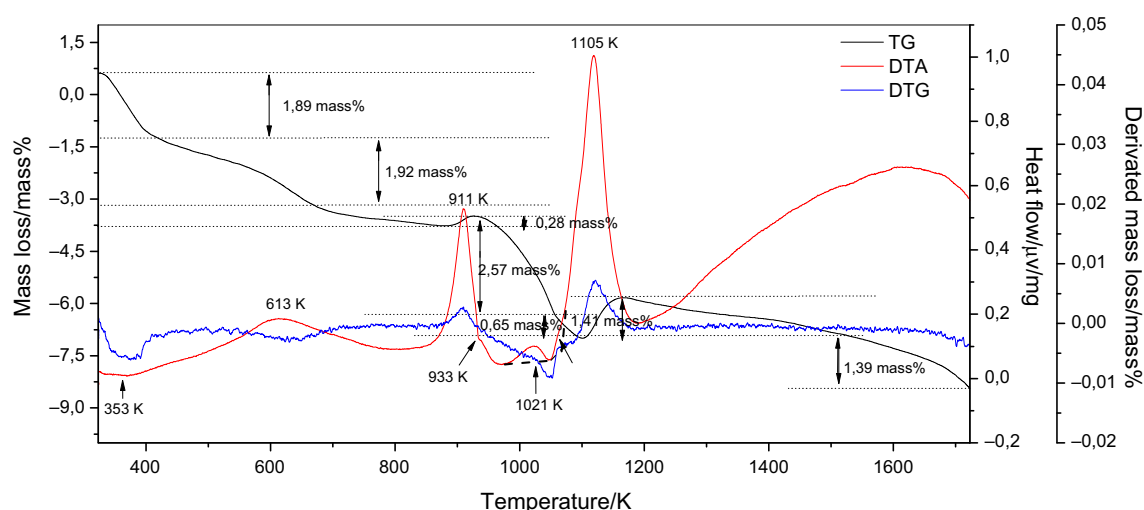


Fig. 5 DTA and TG/DTG curves of the mixture of HAP/aluminum powder at 1-h ball milling time

1723 K of the HAP/Al mixture milled for 1 h (at a heating rate 10 K min^{-1} in air). Four clear exothermic peaks at around 613, 909, 1021 and 1105 K, and five endothermic at about 353, 933, 973, 1047 and 1186 K were observed.

The TG curves explain these endothermic and exothermic peaks. In the TG curves, a several step mass loss is observed: the first step (about 1.89 mass%) is due to the evaporation of adsorbed water [23] corresponding to the first endothermic peak at 353 K; the second mass loss (about 1.92 mass%) is correlated with the combustion of organic matter from natural HAP [39] corresponding entirely to the first broad exothermic peak at 613 K. One step mass gain (about 0.28 mass%) is due to the solid-state oxidation of aluminum between 873 and 933 K, corresponding to the second exothermic peak at 911 K. At 933 K, an endothermic peak is observed and related to the melting of Al [52].

The mass loss in the third step occurred between 933 and 1058 K (about 2.57 mass%) is due to the decomposition of carbonates [53]. This process that can continue by another mass loss (about 0.65 mass%) with different slope from 1058 up to 1103 K is corresponding to the composition of β -TCP accompanied with the release of water from HAP (see HTXRD) [54]. The DTA curve shows one exothermic peak at around 1021 K, which is due to the partial crystallization of HAP [55, 56]. A very small endothermic peak is observed between 1058 and 1103 K corresponding to the formation of β -TCP. The second step mass gain (about 1.41 mass%) is due to the liquid-state aluminum oxidation from 1103 to about 1173 K, as it was previously observed at high temperature by other authors [57, 58]. This last step mass gain is related to a big exothermic peak at about 1105 K. The last mass loss observed between 1448 and 1723 K (about 1.39 mass%) is due to the losses of structural water from the

decomposition of HAP [59]. Echarghawi et al. [52] explain that Al develops a protective layer of Al_2O_3 not only before its melting point ($T_m = 933 \text{ K}$) but also over T_m when Al is in the liquid state.

The DTA curves at different ball milling time (1, 5, 10, 20 and 40 h) are shown in (Fig. 6a). Between room temperature and 873 K, no significant difference in DTA curves versus different grinding time was observed. The only difference is a small decrease in a peak of 40 h indicating a decrease in particle size of nanometers. This peak corresponds to the oxidation of Al in the solid state. In the range of 873 to 1373 K, no changes in particular were observed, where the curves differ from one another according to the duration of the milling. In the case of the sample milled for 1 h, a sharp peak was observed at 1105 K related to the transformation of the χ - Al_2O_3 to κ - Al_2O_3 during the liquid-state oxidation [60]. By an increase in milling time until 40 h, we notice that the peak began to slowly disappear to reach a small broad peak at about 1180 K. The explanation for this phenomenon is the oxidation in the liquid state was large and clear in the sample milled for 1 h, because of the particle size of Al is big. In the case of the sample milled up to 40 h, the particle sizes become very small, which led to a small broad peak (the surface area of Al is bigger than the sample milled 1 h which increases the energy of oxidation in the liquid state). Increase in ball milling time led to spontaneous interaction between particles, and the phase transformation became easy which led to the decrease in peak temperature.

The TG curves at various ball milling time are shown in the figure (Fig. 6b). Through TG curves it is evident that there is the same mass loss in all sample and no mass gain until the temperature reaches limit of 873 K. This is indicative of the fact that no significant oxidation has taken place within the temperature range of 298–873 K (stage I).

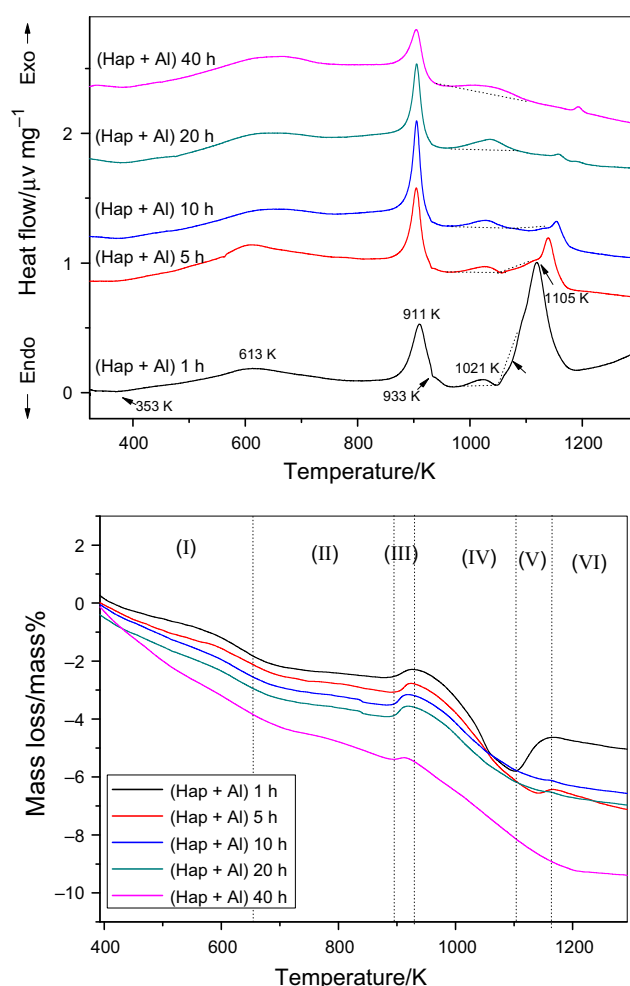


Fig. 6 DTA/TG curves of the mixture of HAp/aluminum powder at various ball milling time

A sudden increase in mass with increase in temperature (after 873 K) is observed (stage II; the solid-state oxidation of aluminum powder). The ratio of this mass gains decrease with increase in milling time which reflects a low oxidation in the solid state, because the particles of Al become very small.

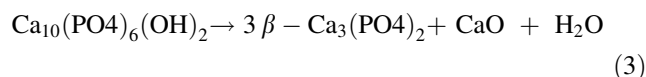
By an increase in temperature from 923 to 1103 K, a decrease in mass loss with decrease in the milling time up to 40 h is observed (stage III; decomposition of carbonates and formation of β -TCP). After 1103 K, we see an increase in mass (stage IV; a liquid-state oxidation of aluminum). Finally, from 1173 K to high temperature the last mass loss is observed (stage V; the losses of structural water from HAp decomposition).

Figure 7a–e shows the HTXRD patterns during heating at different temperatures: 873, 973, 1073, 1123 and 1173 K of the samples milled for 1, 5, 10, 20 and 40 h. The peaks corresponding to the hydroxyapatite become more distinct

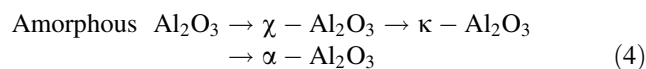
Fig. 7 XRD patterns of the mixture of HAp/aluminum powder after milling of **a** 1 h, **b** 5 h, **c** 10 h, **d** 20 h and **e** 40 h, at different heat treatment (filled circle: hydroxyapatite, triangle: dolomite, inverted triangle: quartz, α : α -TCP, β : β -TCP, χ : χ - Al_2O_3 , κ : κ - Al_2O_3 , open circle: CaO)

with the increase in temperature up to 1173 K in all samples. In the range of temperature from 873 to 973 K, one peak corresponding to the quartz SiO_2 appeared at 873 and 973 K and disappeared at 1073 K in all samples (Fig. 7a–e). On the other hand, another peak corresponding to the dolomite is observed at 873 K only in the case of the samples milled for 1 and 5 h. This peak disappeared at 973 K. With the increase in ball milling time, the grains of dolomite become smallest and the release of CO_2 becomes easier. A new peak corresponding to β -TCP was detected at 1123 K due to the decomposition of the HAp. Their intensity is gradually increased with temperature up to 1173 K. At 1173 K, we notice the appearance of α -TCP, when their intensity increases with increase in ball milling time.

Increase in temperature and ball milling time produces the decomposition of an important amount of HAp, and the formation of CaO can be described according to the following equation [39, 61]:



In these samples, new phases appeared from 873 to 1173 K. At 873 and 973 K, we notice the presence of χ - Al_2O_3 in all samples. A new phase of alumina (κ - Al_2O_3) appeared in all samples at 1123 K confirming the results of DTA/TG analysis. The κ - Al_2O_3 phase was transformed into α - Al_2O_3 at temperatures higher than 1473 K. These transformations can be broadly summarized as follows [62]:



It has been reported that α - Al_2O_3 can be obtained from κ - Al_2O_3 phase when its particle size is a larger than 40 nm, and this is called “critical size.” Critical size is an important factor in phase transformation by reducing particle size, which leads to variations in crystallization behavior from the point of view of the growth nucleation mechanism. This happens to small particles when the phase transformation mainly follows that route when the particle size is smaller than $1\text{ }\mu\text{m}$ [62]. The presence of Al promotes the formation β -TCP and α -TCP phases at low temperatures.

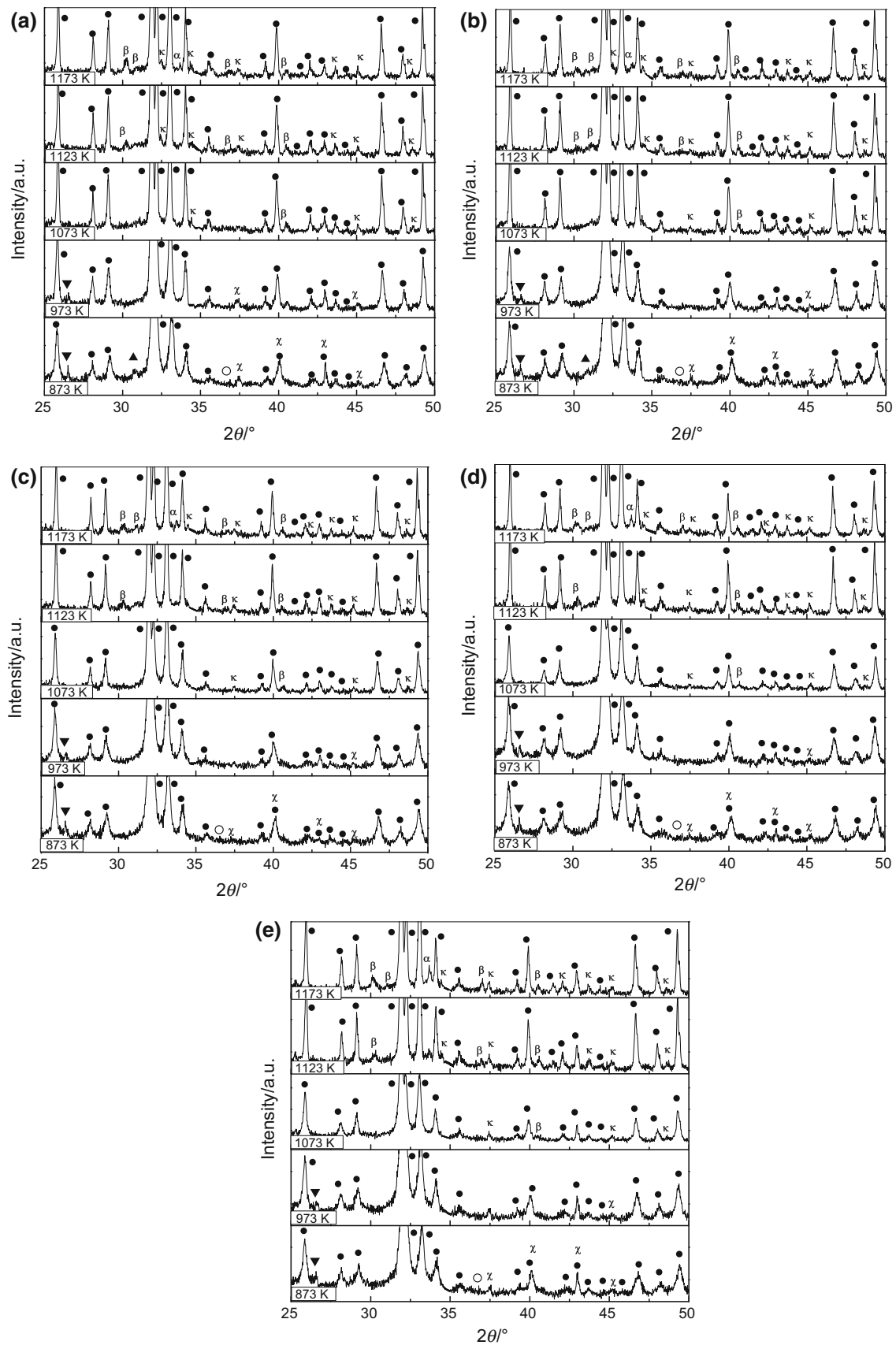
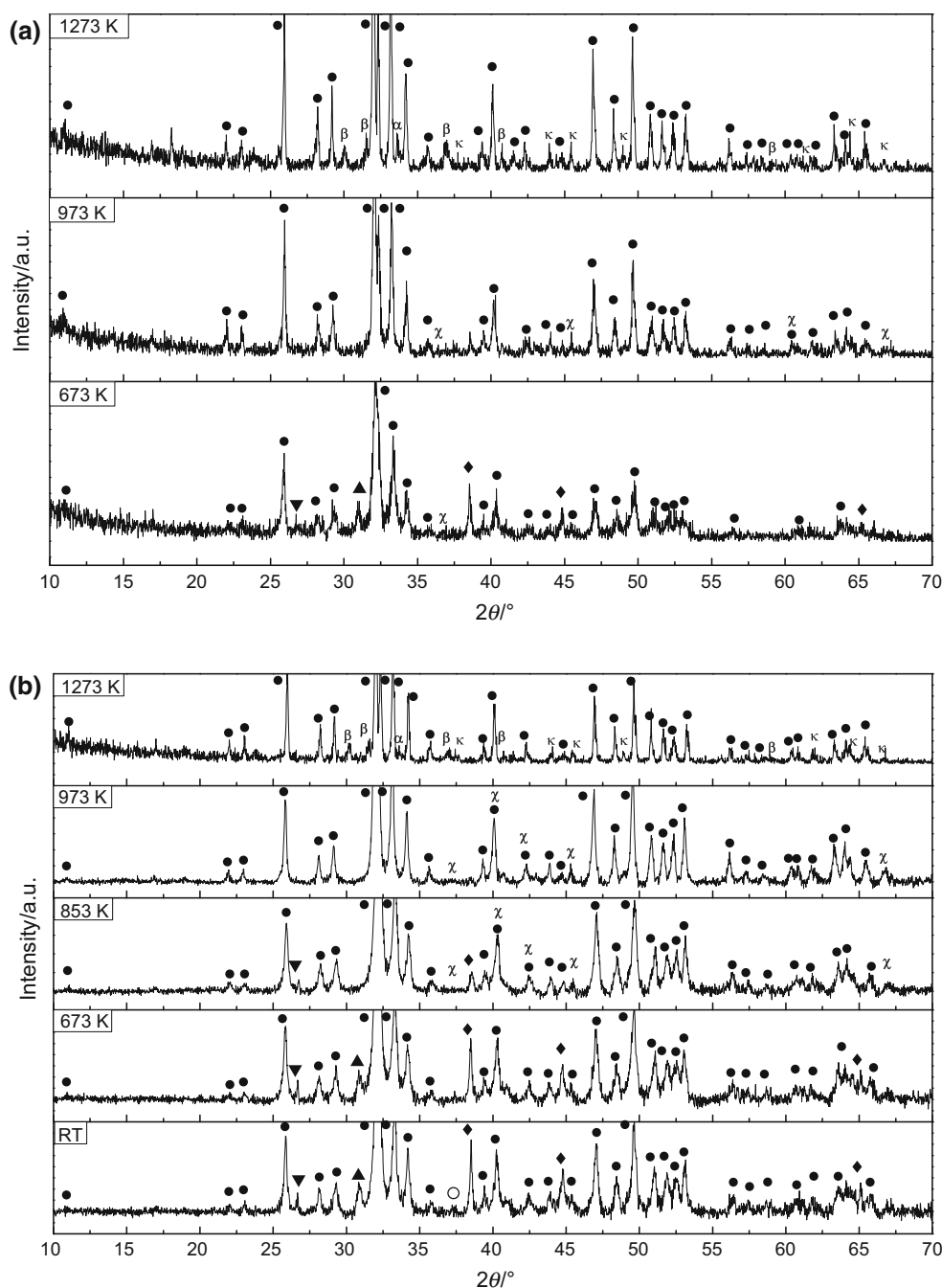


Fig. 8 XRD patterns of the mixture of HAp/aluminum powder after milling of **a** 1 h, **b** 40 h, at different heat treatment (filled circle: hydroxyapatite, triangle: dolomite, inverted triangle: quartz, α : α -TCP, β : β -TCP, χ : χ - Al_2O_3 , κ : κ - Al_2O_3 , open circle: CaO)



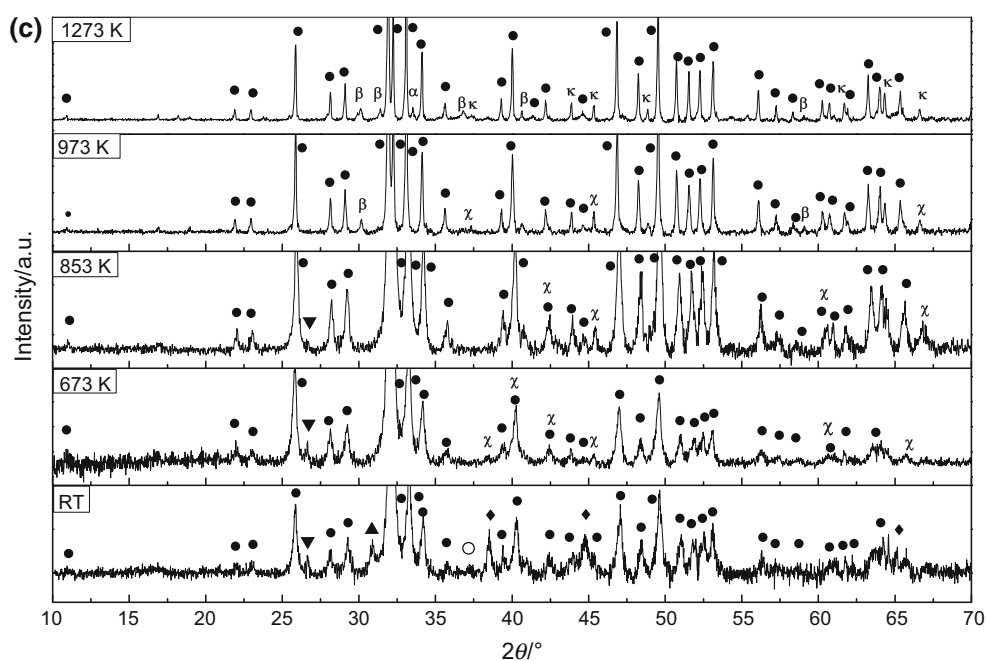
In standard case

Figure 8a, b shows the standard XRD patterns of the samples heated at RT, 673, 853 and 973 K for 2 h at various ball milling time (1, 10 and 40 h) contain the major phase of HAp and the minor ones of quartz, dolomite and aluminum at room temperature (RT). It is found that the reflection intensity of HAp phase increases with increase in temperature and ball milling time. A good crystallization of HAp at 973 K is observed. The peaks corresponding to

dolomite phase disappeared at 673 K for the sample milled for 40 h, because the long crush made the smallest particle size. A total disappearance of quartz at 853 K for both samples is observed.

The peaks of aluminum appeared in the sample milled for 10 h at room temperature and gradually began to disappear until 853 K. But after 40 h of milling, any peak of aluminum was detected after heating at 673 K for 2 h, which confirms the solid-state oxidation of high amount of aluminum at low temperatures (< 673 K). The emergence

Fig. 8 continued



of a new χ - Al_2O_3 product from amorphous Al_2O_3 is starting from 673 to 853 K. Increasing the heating temperature to 973 K, a new phase of alumina transitions (κ - Al_2O_3) was formed from χ - Al_2O_3 for the sample 40 h. β -TCP was formed at 973 K in the case of the sample milled for 40 h, because the decomposition of the HAp and the emergence of the α -TCP and β -TCP are easier after the long ball milling [38].

The transition phases of χ -alumina are normally obtained by dehydration from amorphous Al_2O_3 . The morphology of the platelets of χ - Al_2O_3 is presented as small agglomerates of the platy crystals [63]. χ - Al_2O_3 phase is formed at temperatures around 573–973 K, and it transformed into phase kappa with a loss in surface area. Really, it is very known that κ - Al_2O_3 is transformed into alpha-alumina above 1473 K. Therefore, it is clear that the chi and kappa- Al_2O_3 came from amorphous Al_2O_3 , but not from the same type of crystal. It is very known that chi phase comes from the hydrate series which is constituted by hexagonal plates and kappa is constituted by agglomerates composed by tabular and prismatic crystals [64].

Figure 9 show infrared spectra of HAp/Al mixture obtained by ball milling for different time 1, 10 and 40 h and after heating at 673, 853, 973 and 1073 K. The IR spectra show a clear difference in absorption bands due to the heating temperature. FT-IR analysis is consistent with the previous results (XRD). The data show the same bands especially the broadband on 1100 to 900 cm^{-1} which is noticed in Fig. 3. In the sample milled for 1 h (Fig. 9a), two broadbands at 1458 and 1419 cm^{-1} related to

inorganic carbonates ions present in dolomite were observed at 673 K [41]. These bands began to disappear at 973 and 1073 K, which confirm the decarburization of dolomite. Another band appearing at 1370 cm^{-1} is also ascribed to recrystallization of HAp. After heating at 1073 K, the band observed at 1150 and 923 cm^{-1} belonged to phosphate tricalcique β -TCP stretching and bending vibrations of PO_4^{3-} . A new band is observed at 636 cm^{-1} related to transition alumina phases [65]. The bands appearing at 2360 and 2337 cm^{-1} correspond to the CO_2 (g) and were observed in all samples; their intensities increase with the increase in the temperature [66]. The interpretation of FT-IR patterns of all samples is in agreement with the results obtained by DTA/TGA and XRD.

Figure 9b compares the FT-IR transmission spectra of HAp/Al mixture milled for 10 h and heated at different temperatures. For the samples heated at 673 K, a similar bands compared with the previous samples (milled for 1 h) were detected. Except the presence of a band at 2360 and 2337 cm^{-1} related to the CO_2 molecular [67]. A clear modification of the functional groups of the samples heated at high temperature was observed. Significant spectroscopic bands appear in all samples at 1739 and 1721 cm^{-1} which are identified to be the characteristic absorption bands of hydroxyl groups. The bands appearing at about 1212 and 1227 cm^{-1} were assigned to the bending vibration of P–O–H [50]. After heating at 1073 K, two bands observed at 1150 and 923 cm^{-1} belonged to phosphate

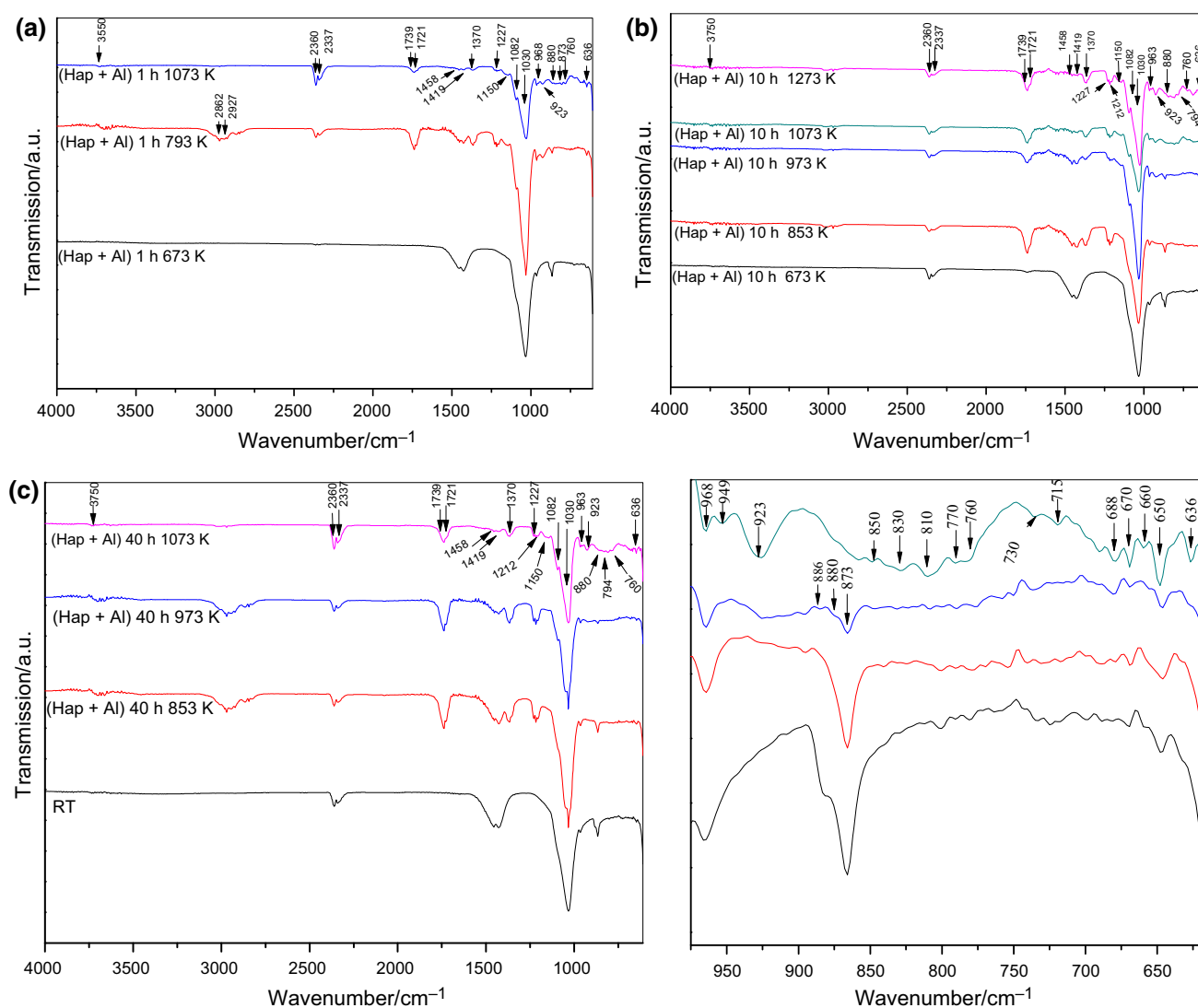


Fig. 9 FT-IR spectra of the mixture of HAP/aluminum powder at various temperatures

tricalcique β -TCP stretching and bending vibrations of PO_4^{3-} .

For samples milled for 40 h (Fig. 9c), several bands were observed in the lower-frequency region of the IR spectra ($970\text{--}610\text{ cm}^{-1}$). The small band observed at 968 and 760 cm^{-1} correspond to Al–O–Al stretching vibrations of amorphous alumina [68]. The broadband on lower intensity at 850, 830 and 810 cm^{-1} can be assigned to P–O–H in-plane and out-of-plane deformation mode, which indicates the presence of ionic HPO_4^{2-} group [55, 69]. The very small band appearing at 730 cm^{-1} after heating at 1073 K characterizes the presence of small amount of calcium pyrophosphate not detected by XRD ($\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$). The band located at 949 cm^{-1} indicated the presence of $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [38].

Moreover, the regions of the spectra were characterized by carbonate vibrations in apatite's $850\text{--}890\text{ cm}^{-1}$. The

band observed at 873 cm^{-1} was associated with stretching mode (ν_3) and bending mode (ν_2) of C–O vibrations and CO_3 group [70]. The disappearance of this band indicates the decomposition of carbonate groups at 1073 K. The band appearing at about 650 cm^{-1} was attributed to the components of asymmetrical deformation O–P–O [44]. The small bands appearing at 660 and 715 cm^{-1} can be assigned to the Al–O stretching mode in octahedral structure and Al–O stretching mode in tetrahedron structure, respectively. These bands are found in the presence of a better crystallized phase. In general, the intensity of broadband of hydroxyapatite decreases because the hydroxyapatite was decomposed into β -TCP.

Conclusions

In the present work, the effects of mechanical activation on the reaction between HAp and aluminum metal powder were successfully investigated. The oxidation reaction of aluminum would provide energy for formation of κ -Al₂O₃ and χ -Al₂O₃ phases. The addition of aluminum metallic powder to HAp by mechanical activation treatment leads to the following:

1. The structure of HAp has not been destroyed with the increase in mechanical milling time and a new phase formed such as calcite at room temperature.
2. The reaction between HAp and aluminum powder has not been observed at room temperature in all samples even at milling time of 40 h.
3. The addition of aluminum powders to HAp facilitates the decomposition of HAp to β and α -TCP phases at lower temperature (973–1173 K).
4. Transition alumina phase formed, especially κ -Al₂O₃ and χ -Al₂O₃ phase after heat treatment.
5. β -TCP formed at 1073 K in all samples. The formation temperature decreased to as low as 1173 K, which was 200 K lower than other methods (1373 K).
6. α -TCP formed at 1173 K in all samples, and their quantity increases with the milling time of 40 h.

References

1. Burg KJL, Porter S, Kellam JF. Biomaterial developments for bone tissue engineering. *Biomaterials*. 2000;21:2347–59.
2. Coreno AJ, Coreno AO, Cruz RJJ, Rodríguez CC. Mechanochemical synthesis of nanocrystalline carbonate-substituted hydroxyapatite. *Opt Mater*. 2005;27:1281–5.
3. Oliveira IR, Andrade TL, Araujo KCML, Luz AP, Pandolfelli VC. Hydroxyapatite synthesis and the benefits of its blend with calcium aluminate cement. *Ceram Int*. 2016;42:2542–9.
4. Sun L, Berndt CC, Grey CP. Phase, structural and microstructural investigations of plasma sprayed hydroxyapatite coatings. *Mater Sci Eng A*. 2003;360:70–84.
5. LeGeros RZ. Calcium phosphate-based osteoinductive materials. *Chem Rev*. 2008;108:4742–53.
6. Fathi MH, Hanifi A, Mortazavi V. Preparation and bioactivity evaluation of bonelike hydroxyapatite nanopowder. *J Mater Process Technol*. 2008;202:536–42.
7. Yeong KCB, Wang J, Ng SC. Mechanochemical synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite from CaO and CaHPO₄. *Biomaterials*. 2001;22:2705–12.
8. Prabakaran K, Balamurugan A, Rajeswari S. Development of calcium phosphate based apatite from hen's eggshell. *Bull Mater Sci*. 2005;28:115–9.
9. Rao WR, Boehm RF. A study of sintered apatites. *J Dent Res*. 1974;53:1351–4.
10. De With G, Van Dijk HJA, Hattu N, Prijs K. Preparation, microstructure and mechanical properties of dense polycrystalline hydroxyl apatite. *J Mater Sci*. 1981;16:1592–8.
11. Nasiri-Tabrizi B, Honarmandi P, Ebrahimi-Kahrizsangi R, Honarmandi P. Synthesis of nanosize single-crystal hydroxyapatite via mechanochemical method. *Mater Lett*. 2009;63:543–6.
12. Fahami A, Ebrahimi-Kahrizsangi R, Nasiri-Tabrizi B. Mechanochemical synthesis of hydroxyapatite/titanium nanocomposite. *Solid State Sci*. 2011;13:135–41.
13. Chandra VS, Baskar G, Suganthi RV, Elayaraja K, Joshy MI, Beaula WS, Mythili R, Venkatraman G, Kalkura SN. Blood compatibility of iron doped nanosize hydroxyapatite and its drug release. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2012;4:1200–10.
14. Li Y, Widodo J, Lim S, Ooi CP. Synthesis and cytocompatibility of manganese(II) and iron(III) substituted hydroxyapatite nanoparticles. *J Mater Sci*. 2012;47:754–63.
15. Rao RR, Kannan TS. Synthesis and sintering of hydroxyapatite-zirconia composites. *Mater Sci Eng C*. 2002;20:187–93.
16. Lavernia C, Schoenung JM. Calcium phosphate ceramics as bone substitutes. *Bull Am Ceram Soc*. 1991;70:95–100.
17. Riman RE, Suchanek WL, Byrappa K, Chen CW, Shuk P, Oakes CS. Solution synthesis of hydroxyapatite designer particulates. *Solid State Ion*. 2002;151:393–402.
18. Fowler BO. Infrared studies of apatite's. II. Preparation of normal and isotopically substituted calcium, strontium, and barium hydroxyapatite and spectra-structure-composition correlations. *Inorg Chem*. 1974;13:207–14.
19. Deptula A, Lada W, Olczak T, Borello A, Alvani C, Dibartolomeo A. Preparation of spherical powders of hydroxyapatite by sol-gel process. *J Non-Cryst Solids*. 1992;147:537–41.
20. Puajindanetra S, Best SM, Bonfield W. Characterization and sintering of precipitated hydroxyapatite. *Br Ceram Trans J*. 1994;93:96–9.
21. Hattori H, Iwadata Y. Hydrothermal preparation of calcium hydroxyapatite powders. *J Am Ceram Soc*. 1990;73:1803–5.
22. Murray MGS, Wang J, Ponton CB, Marquis PM. An improvement in processing of hydroxyapatite ceramics. *J Mater Sci*. 1995;30:3061–74.
23. Boughzala K, Fattah N, Bouzouitane K, Benhassine H. Etude minéralogique et chimique du phosphate naturel d'Oum El Khecheb (Gafsa, Tunisie). *Rev Sci Mater*. 2015;06:11–29.
24. EL-Gaini L, Meghea A, Bakasse M. Photo transformation of pesticide in the presence of moroccan natural phosphate in aqueous solution. *J Opt Adv Mater*. 2010;12:1981–5.
25. Abouzeid AM. Physical and thermal treatment of phosphate ores: an overview. *Int J Miner Process*. 2008;85:59–84.
26. Tjong SC. Processing and deformation characteristics of metals reinforced with ceramic nanoparticles. In: Waltham MA, editor. *Nanocrystalline materials*. Second ed. Oxford: Elsevier; 2014.
27. Azom K. Aluminum dross recycling: a new technology for recycling aluminum waste products. *A Z Mat*. 2002;24:346–53.
28. Kim J, Biswas K, Jhon WK, Jeong YS, Ahn SW. Synthesis of AlPO₄⁻⁵ and CrAPO-5 using aluminum dross. *J Hazard Mater*. 2009;169:919–25.
29. Shinzato MC, Hypolito R. Solid waste from aluminum recycling process: characterization and reuse of its economically valuable constituents. *Waste Manag*. 2005;25:37–46.
30. Tamborenea S, Mazzoni AD, Aglietti EF. Mechanochemical activation of minerals on the cordierite synthesis. *Thermochim Acta*. 2004;411:219–24.
31. Neto JBR, Moreno R. Effect of mechanical activation on the rheology and casting performance of kaolin/talc/alumina suspensions for manufacturing dense cordierite bodies. *Appl Clay Sci*. 2008;38:209–18.
32. Boldyrev VV. Mechanochemistry and mechanical activation of solids. *Solid State Ion*. 1993;63–65:537–43.
33. Chen L, Ye G, Xu D, Zhu L, Lu Z, Dong L, Liu Y. Chemical bond change of gibbsite and fumed silica mixture during mechanical activation. *Mater Lett*. 2012;85:91–4.

34. Nasiri-Tabrizi B, Fahami A, Ebrahimi-Kahrizsangi R. A comparative study of hydroxyapatite nanostructures produced under different milling conditions and thermal treatment of bovine bone. *J Ind Eng Chem.* 2014;20:245–58.
35. Nasiri-Tabrizi B, Fahami A, Ebrahimi-Kahrizsangi R. Effect of milling parameters on the formation of nanocrystalline hydroxyapatite using different raw materials. *Ceram Int.* 2013;39:5751–63.
36. Fahamin A, Nasiri-Tabrizi B, Ebrahimi-Kahrizsangi R. Synthesis of calcium phosphate-based composite nanopowders by mechanochemical process and subsequent thermal treatment. *Ceram Int.* 2012;38:6729–38.
37. Fakharzadeh A, Ebrahimi-Kahrizsangi R, Nasiri-Tabrizi B, Basirun WJ. Effect of dopant loading on the structural features of silver-doped hydroxyapatite obtained by mechanochemical method. *Ceram Int.* 2017;43:12588–98.
38. Vlasova M, Fedotov A, Torrez IM, Kakazey M, Komlev V, Aguilar PAM. Mechanochemical synthesis of hydroxyapatite–ferrite composite nanopowder. *Ceram Int.* 2017;43:6221–31.
39. Belhouchet H, Chouia F, Hamidouche M, Leriche A. Preparation and characterization of anorthite and hydroxyapatite from Algerian kaolin and natural phosphate. *J Therm Anal Calorim.* 2016;126:1045–57.
40. Juang HY, Hon MH. Fabrication and mechanical properties of hydroxyapatite-alumina composites. *Mater Sci Eng C.* 1994;2:77–81.
41. Lin K, Chang J, Cheng R, Ruan M. Hydrothermal microemulsion synthesis of stoichiometric single crystal hydroxyapatite nanorods with mono-dispersion and narrow-size distribution. *Mater Lett.* 2007;61:1683–7.
42. Trunov MA, Schoenitz M, Zhu X, Dreizin EL. Effect of polymorphic phase transformations in Al_2O_3 film on oxidation kinetics of aluminum powders. *Combust Flame.* 2005;140:310–8.
43. Haberko K, Bućko MM, Brzezińska-Miecznik J, Haberko M, Mozgawa W, Panz T, Pyda A, Zarebski J. Natural hydroxyapatite-its behaviour during heat treatment. *J Eur Ceram Soc.* 2006;26:537–42.
44. Anunziata OA, Martínez ML, Beltramone AR. Hydroxyapatite/MCM-41 and SBA-15 nano-composites: preparation, characterization and applications. *Materials.* 2009;2:1508–19.
45. Elliott JC. Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates. Amsterdam: Elsevier; 1994.
46. Kawata M, Uchida H, Itatani K, Okada I, Koda S, Aizawa M. Development of porous ceramics with well-controlled porosities and pore sizes from apatite fibers and their evaluations. *J Mater Sci Mater Med.* 2004;15:817–23.
47. Gibson IR, Bonfield W. Novel synthesis and characterization of an AB-type carbonate-substituted hydroxyapatite. *J Biomed Mater Res.* 2002;59:697–708.
48. Varma HK, Babu SS. Synthesis of calcium phosphate bio-ceramics by citrate gel pyrolysis method. *Ceram Int.* 2005;31:109–14.
49. Sahraoui T, Belhouchet H, Heraiz M, Brihi N, Guermat A. The effects of mechanical activation on the sintering of mullite produced from kaolin and aluminum powder. *Ceram Int.* 2016;42:12185–93.
50. Fahami A, Nasiri-Tabrizi B. Mechanochemical behavior of $\text{CaCO}_3\text{--P}_2\text{O}_5\text{--CaF}_2$ system to produce carbonated fluorapatite nanopowder. *Ceram Int.* 2014;40:14939–46.
51. Venkateswarlu K, Chandra Bose A, Rameshbabu N. X-ray peak broadening studies of nanocrystalline hydroxyapatite by Williamson-Hall analysis. *Phys B.* 2010;405:4256–61.
52. Esharghawi A, Penot C, Nardou F. Elaboration of porous mullite-based materials via SHS reaction. *Ceram Int.* 2010;36:231–9.
53. Sofronia AM, Baies R, Anghel EM, Marinescu CA, Tanasescu S. Thermal and structural characterization of synthetic and natural nanocrystalline Hydroxyapatite. *Mater Sci Eng C.* 2014;43:153–63.
54. Massit A, Yacoubi A, El-Idrissi BC, Yamni K. Synthèse de nanoparticules de phosphate tricalcique β par voie aqueuse. *Verr Céram Compos.* 2015;4:1–6.
55. Koumoulidis GC, Katsoulidis AP, Ladavos AK, Pomonis PJ, Trapalis CC, Sdoukos AT, Vaimakis TC. Preparation of hydroxyapatite via microemulsion route. *J Colloid Interface Sci.* 2003;259:254–60.
56. Bolelli G, Bellucci D, Cannillo V, Lusvarghi L, Sola A, Stiegler N, Muller P, Killinger A, Gadow R, Altomare L, De-Nardo L. Suspension thermal spraying of hydroxyapatite: microstructure and in vitro behavior. *Mater Sci Eng C.* 2014;34:287–303.
57. Esharghawi A, Penot C, Nardou F. Contribution to porous mullite synthesis from clays by adding Al and Mg powders. *J Eur Ceram Soc.* 2009;29:31–8.
58. Ebadzadeh T. Porous mullite- ZrO_2 composites from reaction sintering of zircon and aluminum. *Ceram Int.* 2005;31:1091–5.
59. Raynaud S, Champion E, Bernache-Assollant D, Thomas P. Calcium phosphate apatite's with variable Ca/P atomic ratio I. Synthesis, characterization and thermal stability of powders. *Biomaterials.* 2002;23:1065–72.
60. Jang SW, Lee HY, Lee SM. Mechanical activation effect on the transition of gibbsite to α -alumina. *J Mater Sci Lett.* 2000;19:507–10.
61. Sobczak-Kupiec A, Wzorek Z. The influence of calcination parameters on free calcium oxide content in natural hydroxyapatite. *Ceram Int.* 2012;38:641–7.
62. Chang PL, Wu YC, Lai SJ, Yen FS. Size effects on γ - to α - Al_2O_3 phase transformation. *J Eur Ceram Soc.* 2009;29:3341–8.
63. Santos PS, Santos HS, Toledo SP. Standard transition aluminas: electron microscopy studies. *Mater Res.* 2000;3:104–14.
64. Zhanga C, Zhanga X, Liu C, Sun K, Yuan J. Nano-alumina/hydroxyapatite composite powders prepared by in situ chemical precipitation. *Ceram Int.* 2016;42:279–85.
65. Boumaza A, Favaro L, Lédion J, Sattonnay G, Brubach JB, Berthet P, Huntz AM, Royc P, Tétot R. Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: an X-ray diffraction and infrared spectroscopy study. *J Solid State Chem.* 2009;182:1171–6.
66. Panda RN, Hsieh MF, Chung RJ, Chin TS. FTIR, XRD, SEM and solid state NMR investigations of carbonate-containing hydroxyapatite nano-particles synthesized by hydroxide-gel technique. *J Phys Chem Solids.* 2003;64:193–9.
67. Nordin JA, Prajitno DH, Saidin S, Nur H, Hermawan H. Structure–property relationships of iron–hydroxyapatite ceramic matrix nanocomposite fabricated using mechanochemical synthesis method. *Mater Sci Eng C.* 2015;51:294–9.
68. Fondeur F, Koenig JL. FT-IR characterization of the surface of aluminum as a result of chemical treatment. *J Adhes.* 1993;40:189–205.
69. Koumoulidis GC, Trapalis CC, Vaimakis TC. Sintering of hydroxyapatite lath-like powder. *J Therm Anal Calorim.* 2006;84:165–74.
70. Lala S, Satpati B, Kar T, Pradhan SK. Structural and microstructural characterizations of nanocrystalline hydroxyapatite synthesized by mechanical alloying. *J Mater Sci Eng C.* 2013;33:2891–8.

الملخص:

قمنا في هذا العمل بتحضير مركب الهيدروكسيباتيت / يليميت انطلاقا من الفوسفات الطبيعي لجبل العنق ومسحوق معدن الألمنيوم. تمت دراسة التفاعل بين الفوسفات الطبيعي والألومين الناتج من أكسدة معدن الألمنيوم باستعمال عدة تقنيات تجريبية. نذكر منها حيود الأشعة السينية، التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (FT-IR)، المجهر الإلكتروني، قياس التغير الكتلي، التحليل الحراري التفاضلي و كذا قياس الخصائص الفيزيائية و الميكانيكية. علاوة على ذلك، قمنا بدراسة تأثير وقت السحق على تكوين وتليد مركب هيدروكسيباتيت / يليميت، و ذلك بسحق الخليط في أوقات مختلفة باستخدام تقنية السحق عالية الطاقة.

بينت النتائج المتحصل عليها وجود العديد من التحولات الطورية و المجهرية في هذه الخلائط. بالإضافة إلى الطور الرئيسي (الهيدروكسيباتيت)، ظهرت عدة أطوار مثل اليليميت، الماينيت وكذلك أطوار أخرى من الألومين الإنتقالي. قمنا بحساب طاقات التنشيط انطلاقا من منحنيات ATD، لأكسدة الألمنيوم في الحالة الصلبة وفي الحالة السائلة. كما تمت دراسة تأثير درجة الحرارة وزمن السحق على الكثافة، الفراغات المفتوحة والبنية المجهرية للعينات.

الكلمات المفتاحية : الفوسفات الطبيعي، مسحوق الألمنيوم، الهيدروكسيباتيت، التليد، اليليميت.

Abstract :

In this work, we prepared by reaction sintering a hydroxyapatite / yeelimite composites from the natural phosphate of Djebel el'Onk and the aluminum metal powder. The reaction between the natural phosphate and the alumina that produces here from the oxidation of aluminum metal has been studied by various experimental techniques, including X-ray diffraction, infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy, thermogravimetry, differential thermal analysis and the measurement of physical and mechanical properties. Moreover, in order to study the effect of milling time on the formation and sintering of hydroxyapatite / yeelimite composites, we milled this mixtures at different times using the high energy milling technique.

The results obtained showed several microstructure transformations in these mixtures. In addition to the majority phase (Hydrxyapatite), we have detected other phases such as: yeelimite and mayenite, as well as other phases of transition aluminas. From the ATD curves, we have calculated the activation energies of oxidation of the aluminum in the solid and liquid states. We have also study the effect of temperature and milling time on the density, open porosity and on the microstructure of the samples.

Key-words: Natural phosphate, aluminum powder, hydroxyapatite, sintering, yeelimite.

Résumé :

Dans ce travail, nous avons préparé par frittage réaction le composite hydroxyapatite/yeelimite à partir du phosphate naturel de Djebel el'Onk et d'une poudre métallique d'aluminium. La réaction entre le phosphate naturel et l'alumine qui produit ici à partir de l'oxydation de l'aluminium métallique a été étudié par différents techniques expérimentales. Il s'agissait, en particulier, de la diffraction des rayons X, de la spectroscopie infrarouge (FT-IR), de la microscopie électronique à balayage, de la thermogravimétrie, de l'analyse thermique différentielle ainsi que les mesures de propriétés physiques et mécaniques. D'ailleurs, afin d'étudier l'effet du temps de broyage sur la formation et le frittage de composite hydroxyapatite/yeelimite, nous avons broyé ce mélange à différents temps en utilisant la technique de broyage à haute énergie.

Les résultats obtenus monnet qu'il existent plusieurs transformations microstructurales dans ces mélanges. En plus de la phase majoritaire (Hydrxyapatite), nous avons détecté d'autres phases tel que : la yeelimite et la mayenite, ainsi que d'autres phases des aluminas de transition. A partir des courbes d'ATD, nous avons calculé les énergies d'activations d'oxydation de l'aluminium à l'état solide et à l'état liquide. On a aussi étudié l'effet de la température et du temps de broyage sur la densité, la porosité ouverte et la microstructures des échantillons.

Mots-Clés: Phosphate naturel, poudre d'aluminium, hydroxyapatite, frittage, yeelimite.