

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة محمد بوضياف - المسيلة



ميدان: علوم المادة
فرع: الفيزياء.
تخصص: فيزياء المواد

كلية: العلوم.
قسم: الفيزياء.
رقم: Ph/MAT/01/2023

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالب(ة): فؤاد عمارة

تحت عنوان

دراسة تأثير اضافات سيليكات الصوديوم على خصائص
الهيدروكسي أباتيت الطبيعي

تمت المناقشة يوم 25 / 06 / 2023 أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا	جامعة المسيلة	محمد سالمى (أ.ت.ع)
مشرفا و مقررا	جامعة المسيلة	جلال خريفي (أ.م.ب)
مناقشا	جامعة المسيلة	حسين بلهوشات (أ.ت.ع)

السنة الجامعية: 2023/2022

تشكرات

أتقدم بالشكر الجزيل إلى كل من ساهم من قريب أو من بعيد في إنجاز هذا البحث المتواضع، وأخص بالذكر الأستاذ جلال خريفي على إشرافه و تتبعه المستمر لي طيلة إنجاز هذا البحث و كذا نصائحه و إرشاداته القيمة و تشجيعه لي طيلة مسيرة هذا البحث، كما أشكر فيه حبه و تفانيه في العمل و كذا فعاليته في طرح و معالجة المشاكل التي صادفناها طيلة مدة إنجاز هذا البحث.

كما أتقدم بشكري الجزيل و الجزيل جدا لأعضاء لجنة المناقشة و على رأسهم الأستاذ سالم محمد على اهتمامه بالموضوع، و كذا على قبوله وتفضله برئاسة لجنة المناقشة.

و أتقدم بشكري الجزيل كذلك إلى الأستاذ بلهوشات حسين عضوا ممتحنا، و أشكره جزيل الشكر على إرشاداته و نصائحه القيمة، و اهتمامه وحرصه على الموضوع، و كذا موافقته للمشاركة في لجنة المناقشة.

و أتقدم بالشكر الجزيل كذلك إلى كل أعضاء مخابر قسم الفيزياء بجامعة المسيلة و على رأسهم المهندسة عائشة محادي على كل ما قدموه لي من تسهيلات في استعمال ما هو موجود من أجهزة مخبرية و من تشجيع و إعانة على مواصلة البحث مهما ضاقت السبل.

عمارة فؤاد

فهرس المحتويات



فهرس المحتويات

فهرس المحتويات

التشكرات

مقدمة عامة I

- 1.1. المواد الحيوية 2
- 2.1. تصنيف المواد الحيوية 2
- 1.2.1. المواد الخاملة حيويا (bioinert) 2
- 2.2.1. المواد النشطة حيويا (bioactive) 3
- 3.2.1. المواد المنحلة 3
- 4.2.1. المواد المسامية 3
- 3.1. أنواع المواد الحيوية 4
- 1.3.1. مواد ذات اصل طبيعي 4
- 1.1.3.1. الطعوم العظمية الذاتية (autograft) 4
- 2.1.3.1. الطعوم العظمية غيرذاتية (allograf) 4
- 3.1.3.1. الكولاجين 5
- 4.1.3.1. الطعوم من اصل حيواني 5
- 5.1.3.1. المرجان 5
- 2.3.1. مواد حيوية ذات اصل اصطناعي 5
- 1.2.3.1. المعادن 5
- 2.2.3.1. البوليميرات 6
- 3.2.3.1. المركبات 7
- 4.2.3.1. السيراميك الحيوى 8
- 4.1. فوسفات الكاسيوم 8
- 5.1. تطبيقات المواد الحيوية 9

فهرس المحتويات

10	6.1. الهيدروكسي أباتيت
11	7.1. مصادر وطرق تحضير الهيدروكسي أباتيت
11	1.7.1. مصدر طبيعي
11	2.7.1. مصدر اصطناعي
12	1.2.7.1. تفاعل صلب - صلب
12	2.2.7.1. طريقة سائل - هلام
13	3.2.7.1. طريقة الترسيب المائي
14	8.1. تطبيقات الهيدروكسي أباتيت
15	2. المواد والطرق التجريبية المستعملة
15	1..2. المواد الأولية المستعملة
15	2.2. الطرق التجريبية المستعملة
15	1.2.2. تحضير مسحوق الهيدروكسي أباتيت الطبيعي
16	2.2.2. تحضير وتشكيل العينات
18	3.2. الطرق والوسائل المستعملة لدراسة الخصائص الفيزيائية
18	1.3.2. قياس نسبة التقلص
18	2.3.2. قياس الكتلة الحجمية
19	3.3.2. قياس الصلادة المجهرية
20	4.3.2. انعراج الأشعة السينية
22	5.3.2. فلورة الأشعة السينية
23	6.3.2. المجهر الالكتروني الماسح
23	3. النتائج والمناقشة
24	1.3. التحليل الكمي والكمي للمادة الاولية
24	1.1.3. التحليل الكمي بواسطة جهاز أشعة الفلورة السينية

فهرس المحتويات

24	2.1.3. التحليل الكيفي بواسطة جهاز انعراج الاشعة السينية
25	2.3. تحليل الخلائط قبل وبعد عملية الكلسنة
25	1.2.3. التحليل بواسطة الأشعة السينية
27	2.2.3. التحليل بواسطة المجهر الالكتروني الماسح
28	3.3. دراسة العينات بعد التلييد
28	1.3.3. التحليل بواسطة الأشعة السينية
31	2.3.3. قياس نسبة التقلص
32	3.3.3. قياس الكتلة الحجمية ونسبة الفراغات المفتوحة
34	4.3.3. قياس الصلادة المجهرية
35	5.3.3. التحليل بواسطة المجهر الالكتروني الماسح
37	الخاتمة
38	قائمة المراجع

الملخص

مقدمة عامة



مقدمة عامة

مقدمة عامة

وفقاً للإحصاءات، يتم إجراء ما لا يقل عن مليون عملية ترقيع العظام سنوياً في العالم، وتحتل هذه العمليات المرتبة الثانية في تكرار عمليات زراعة الأنسجة بعد نقل مكونات الدم، مما يحفز تطوير المواد الطبية الوظيفية.

ولطالما كان هناك عائق كبير يعترض جهود تعويض تلك الأعضاء التالفة، وهو رفض الجسم للمواد الغريبة المزروعة فيه. ولكن في الآونة الأخيرة، تم التركيز بشكل متزايد على المواد الحيوية التي تعتبر أحد الخيارات الأساسية لتعويض وإعادة بناء العظام. وقد شملت استخدامات هذه المواد العديد من المجالات الطبية، نظراً لتوافقها الحيوي عند زراعتها في الجسم، مع عدم إثارة استجابة مناعية.

أحد أهم المواد الحيوية في مجال الطب هو الهيدروكسي أباتيت (HAP) لما يملكه من نشاط حيوي وصيغة كيميائية مشابهة لصيغة العظام، الهيدروكسي أباتيت هو أكثر مواد فوسفات الكالسيوم شهرة والتي تشكل أساس العظام والأسنان وتنتمي إلى الجيل الثاني من المواد الحيوية ولكن رغم ذلك له خصائص ميكانيكية ضعيفة مما أدى إلى محدودية استخداماته، ولهذا وجب إيجاد حلول لتحسين هذه الخصائص، من بينها إدراج إضافات إليها.

إن استخدام سيليكات الصوديوم كعامل مؤثر في إنشاء مواد خزفية متوافقة حيوياً تعتمد على مساحيق فوسفات الكالسيوم في نظام $(\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5)$ يجعل من الممكن تلبية كل من المتطلبات الأساسية والاتجاهات الحديثة في تصنيع مركبات حيوية فعالة.

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو دراسة تأثير إضافات بنسب مختلفة من سيليكات الصوديوم على خصائص الهيدروكسي أباتيت الطبيعي (مصدره عظم فخذ البقر) المعالجة في درجات حرارة مختلفة، و كذا تحضير مركبات ثنائية وثلاثية الأطوار ذات خصائص حيوية ممتازة خاصة فيما يتعلق بتجديد العظام وزيادة نوبانية الهيدروكسي أباتيت.

تم تقسيم هذا العمل إلى ثلاث فصول رئيسية:

مقدمة عامة

الفصل الأول: يتناول دراسة مرجعية ومفاهيم عامة حول المواد الحيوية والهيدروكسي أباتيت، بما في ذلك ذكر الأنواع والتصنيفات المختلفة ومجالات الاستخدام الخاصة بهما. تم أيضًا تسليط الضوء على طرق تصنيع الهيدروكسي أباتيت.

الفصل الثاني: تطرقنا فيه إلى المواد الأولية والطرق التجريبية والأجهزة المستخدمة في تحضير الخلائط. تم أيضًا التركيز على بعض طرق التحليل والقياس المستخدمة في الدراسة.

الفصل الثالث: تم فيه عرض النتائج التي تم التحصل عليها ومناقشتها. حيث تم استعراض وتحليل البيانات والنتائج المتعلقة بالدراسة ومناقشة النتائج في سياق الأهداف المحددة.

في الأخير، تم تقديم خاتمة تلخص أهم النتائج المتحصل عليها في هذه الدراسة وتبين أهميتها وتطبيقاتها المحتملة.

الفصل الأول:

دراسة مرجعية

الفصل الأول: دراسة مرجعية

في هذا الفصل تطرقنا الى
المواد الحيوية وكل ما يتعلق
بتصنيفها وأنواعها وتطبيقاتها
مع ذكر خصائص وطرق
تصنيع الهيدروكسي أباتيت.

Joint Replacements



Knee Replacements



Heart Valves



Blood Vessel Prosthesis



Cochlear Replacements



Contact Lenses



1.1. المواد الحيوية

يمكن تعريف المواد الحيوية على أنها مواد صممت للتفاعل مع الأنظمة الحيوية في الجسم، وتهدف إلى تقييم وعلاج وتعديل الأنسجة أو استبدالها. تعتبر المواد الحيوية غير قابلة للحياة وقد تكون طبيعية أو اصطناعية، ولكن الأهم من ذلك هو قدرتها على البقاء على اتصال مباشر مع الأنسجة الحية والسوائل البيولوجية في الجسم من دون أن تتسبب في أي رد فعل سلبي أو تضرر بالجسم [1].

تستخدم هذه المواد في صناعة أجهزة طبية مثل الأطراف الصناعية والمساعدات السمعية القابلة للزرع، ومفاصل الورك الصناعية، والعدسات الزجاجية وغيرها، وتساهم في تحسين صحة الإنسان ورفاهيته.

2.1. تصنيف المواد الحيوية

اعتمد Lary Hench في تصنيفه للمواد الحيوية على خاصية التفاعل مع الوسط الحيوي وصنفها كالتالي [2]:

1.2.1. المواد الخاملة حيويًا (bioinert)

تعتبر المواد الخاملة هي المواد التي لا تثير أي تفاعل داخل الوسط الفيزيولوجي، وهي تستخدم بشكل أساسي في عمليات الزرع داخل جسم الكائن الحي. وتتميز هذه المواد بأنها لا تحدث أي تفاعل التهابي أو رفض مناعي عند وضعها في الجسم، وتشكل كبسولة ليفية غير عضوية تربط الزرع بالأنسجة الحية، وهذا يساعد على تقليل فرصة حدوث التهابات أو رفض مناعي.

وتختلف سماكة هذه الطبقة الليفية اعتماداً على نوع المادة الحيوية الخاملة وموقع الزرع و على سبيل المثال، يمكن استخدام المواد الخاملة مثل Ta و TiO_2 و Al_2O_3 و ZrO_2 في زرع الأجهزة الطبية داخل جسم الإنسان، ويمكن استخدام هذه المواد لزرع الأسنان، والمفاصل، والعظام.

على الرغم من أن هذه المواد لا تتفاعل مع الجسم، إلا أنها تحتاج إلى تقنيات تعامل خاصة لضمان نجاح الزرع، مثل تنظيف السطح وتعقيمه وتصميم السطح بطريقة تسهل ترابط الأنسجة الحية مع الزرع.

2.2.1. المواد النشطة حيويًا (bioactive)

يمكن وصف المواد النشطة حيويًا بأنها مواد وسيطية متوافقة حيويًا تربط بين المواد الخاملة والمواد المنحلة، وتتميز بخاصية فريدة وهي القدرة على التصاق مباشر بالعظم دون تشكيل ذراع ليفي، وذلك بفضل تشكيل طبقة نانوية بلورية نشطة حيويًا على سطح المادة، مما يسهل تكاملها مع النسيج العظمي. ويتم ذلك عن طريق رد فعل حيوي في صلة المادة المزروعة، مما يؤدي إلى تشكيل رابطة بين المادة النشطة حيويًا والنسيج العظمي، وتظهر هذه المواد تفاعل إيجابي مع النسيج في صلة الزرع العظمية، وتستخدم في بعض التطبيقات الطبية كبديل للأنسجة العظمية. وتشمل بعض أمثلة هذه المواد الهيدروكسي أباتيت الكثيف، الفوسفات و بعض الأنواع الزجاجية.

3.2.1. المواد المنحلة

هي مواد قابلة للانحلال داخل الجسم والتفاعل مع العوامل الحيوية مثل الانزيمات والخلايا، ويتم استخدام هذه المواد في عدة تطبيقات طبية، بما في ذلك تجديد الأنسجة العظمية، كما يجب أن تتمتع بقابلية إعادة الامتصاص بسرعة تقارب سرعة النمو الطبيعي للعظم.

4.2.1. المواد المسامية

هي مواد تحتوي على فراغات صغيرة داخل هيكلها، وهذه الفراغات تعرف بالمسامات، ويختلف حجم و شكل هذه الفراغات من مادة إلى أخرى، تساعد المسامات في نمو الخلايا داخلها أو تسمح بمرور المواد السائلة والغازية إلى المادة. لكن وجود العديد منها يخفض في الخواص الميكانيكية للمادة وهذا ما يجعلها محدودة الاستعمال في الأماكن ذات الاجهادات.

الجدول 1.1: يمثل بعض الامثلة عن المواد الحيوية [3].

أمثلة	نوع المادة الحيوية
<ul style="list-style-type: none"> المعادن وسبائكها، خاصة تلك المواد ذات قاعدة من التيتان و الزيركون و البولي ايثلين و الألومين. 	● خاملة
<ul style="list-style-type: none"> الهيدروكسي أباتيت و كربونات الكالسيوم. 	● مسامية
<ul style="list-style-type: none"> فوسفات ثلاثي الكالسيوم، سولفات الكالسيوم. 	● منحلة
<ul style="list-style-type: none"> الزجاجيات النشطة حيويًا، هيدروكسي أباتيت. 	● نشطة حيويًا

3.1. أنواع المواد الحيوية

يوجد العديد من أنواع المواد الحيوية وقد تم دراستها على حسب الخصائص الكيميائية، الفيزيائية والبيولوجية، ولكن يمكن حصرها في نوعين فقط وهذا حسب مصدرها أو أصلها.

1.3.1. مواد ذات اصل طبيعي

1.1.3.1. الطعوم العظمية الذاتية (AUTOGRAFT)

هي عبارة عن استخدام نسيج عظمي من جسم المريض ذاته، حيث يتم أخذ عينة ونقلها الى منطقة أخرى في جسم المريض بإجراء آمن وفعال. تعد الطعوم الذاتية الخيار الأمثل لعمليات التطعيم ، وذلك بسبب قدرتها على تحمل المناعة [4] .

2.1.3.1. الطعوم العظمية غير ذاتية (ALLOUGRAF)

هي عملية زرع تستخدم فيها أنسجة من مصادر خارجية بدلا من استخدام أنسجة المريض نفسه، وتتطلب هذه العملية مواد زرع متوافقة مع جهاز المناعة أي لها نفس معامل التوافق الرئيسي CMH، ويتطلب هذا

النوع من الزرع استخدام ادوية مثبطة لجهاز المناعة لتقليل فرص رفض الجسم له، كما انه يستخدم في العديد من الحالات بما في ذلك الحروق والاورام.

3.1.3.1 الكولاجين

الكولاجين هو بروتين موجود في جميع أنحاء الجسم، وخاصةً في الجلد والعظام والأربطة والأوتار والأسنان والأنسجة الرابطة. يشكل الكولاجين 30% من بروتين الجسم ويوفر الهيكل والدعم والقوة للجلد والعضلات والعظام والأنسجة الرابطة. يشارك الكولاجين في العمليات الجسمانية الأساسية، بما في ذلك إصلاح الأنسجة وإرسال الإشارات بين الخلايا. هناك أنواع مختلفة من الكولاجين، بما في ذلك النوع الثاني الذي يوجد في الغضروف المرن ويوفر دعمًا للمفاصل، والنوع الثالث الذي يوجد في العضلات والشرابين والأعضاء، والنوع الرابع الذي يوجد في طبقات الجلد، كما يستخدم الكولاجين أيضًا لصنع الأنسجة الرابطة [5].

4.1.3.1 الطعوم من أصل حيواني

تستخدم هذه التقنية في المجال الطبي لزرع أنسجة أو أعضاء من الحيوانات الى البشر، وتستخدم عادة في حالات عدم توفر أنسجة بشرية متاحة للزرع، ومن أمثلة ذلك زراعة قطع العظام، والاعشية المخاطية، الصمامات القلبية، الكلى، وغيرها من الأعضاء.

5.1.3.1 المرجان [6]

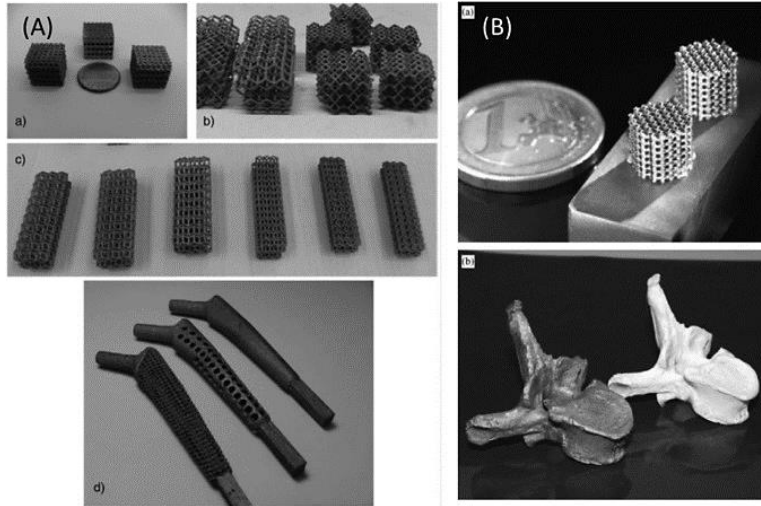
يتميز المرجان بخصائص مشابهة لخصائص العظم، كما ان بنيته الخارجية غنية بـ كربونات الكالسيوم حيث تعتبر مادة نشطة حيويًا وترتبط بالعظم بشكل جيد، يخضع المرجان للعديد من التقنيات قبل استخدامه.

2.3.1 مواد حيوية ذات اصل اصطناعي

1.2.3.1 المعادن

تعتبر عائلة المعادن من اول العائلات التي استخدمت في مجال الزراعة الطبية حيث تتميز المواد الحيوية المعدنية بخصائص توافق حيوي جيدة وقدرة على التحمل للبيئة الحيوية الداخلية، مما يساعد على تقليل

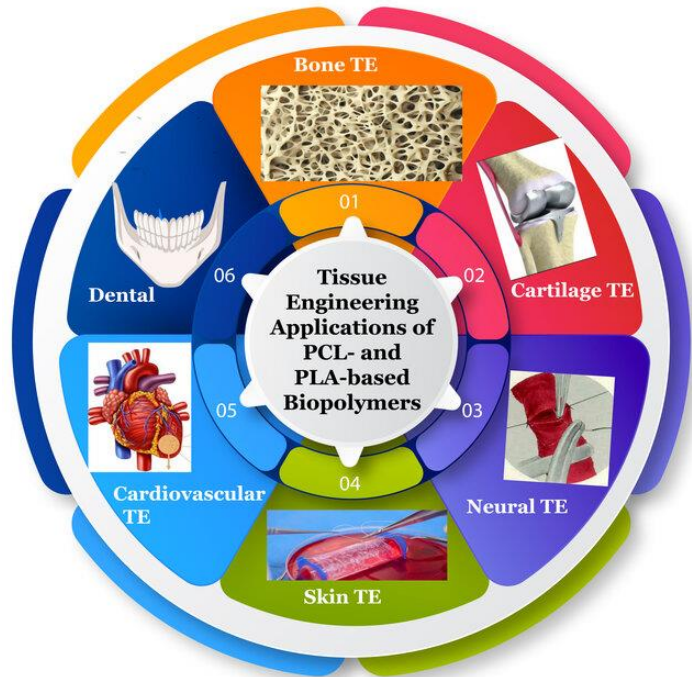
خطر الرفض الحيوي وتعزيز الشفاء السريع، وتشمل أمثلة على المواد الحيوية المعدنية الأكثر استخداماً في التطبيقات الطبية: التيتانيوم وسبائكها، وسبائك الكوبالت-الكروم، والفولاذ المقاوم للصدأ، وسبائك النيكل-تيتانيوم المرنة (Nitinol)، والذهب.



الشكل 5.1: يمثل بعض تطبيقات المواد الحيوية [7]

2.2.3.1 البوليميرات

هي سلسلة متكررة من المونومرات، يمكن ان تكون صناعية او طبيعية، وتستخدم في تطبيقات طبية مختلفة، بما في ذلك هندسة أنسجة العظم و الأنسجة القلبية وأنظمة تسليم الأدوية .



الشكل 2.1. بعض تطبيقات البوليمار الحيوي [8]

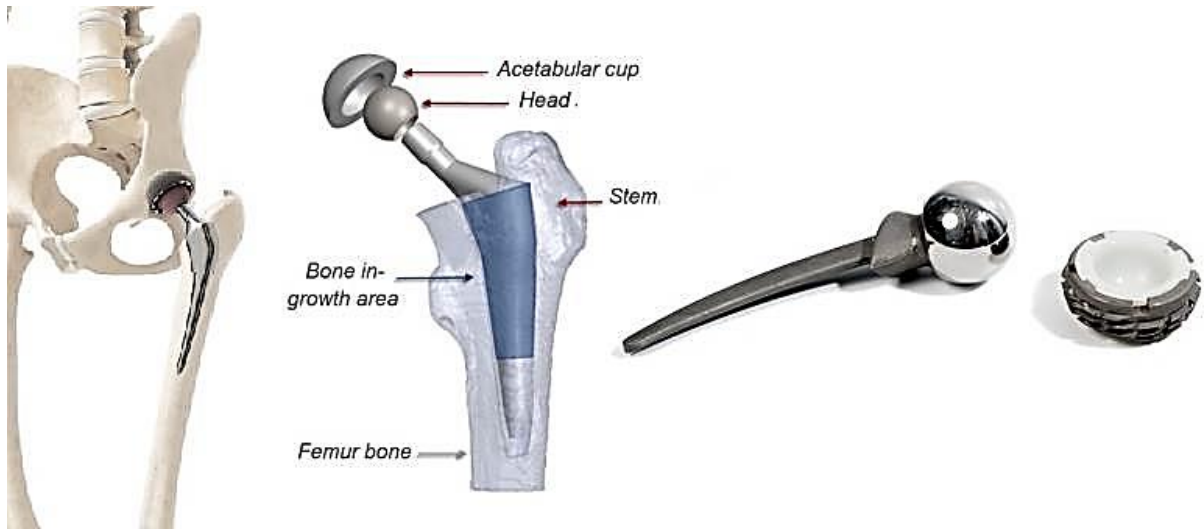
3.2.3.1. المركبات

المركبات عبارة عن مادتين أو أكثر غير قابلة للانحلال أو المزج من المعادن أو السيراميك أو البوليمرات. الهدف منها هو مزج خصائص الأجزاء للحصول على خصائص وسيطة والاستفادة من أفضل خصائص كل طور.

يمكن تفسير خصائص المركبات بسهولة من خلال كثافة الحجم للأطوار التي يتم الخلط فيما بينها و يسمى هذا المبدأ بقاعدة المزيج ويطبق على نطاق واسع لجميع المواد.

من خلال معرفة الأطوار الموجودة في بنية أي مادة والتفاعلات البينية بينها يمكن التنبؤ بالخصائص الكلية بشكل جيد.

يمكن وصف المركبات على أنها طور مشتت مخلوط في طور مستمر (مصفوفة)، المصفوفة هي عادة الطور الذي يكون سائلاً مؤقتاً خلال وضع المواد، كما أنها الطور الذي يميل إلى وجود الخصائص الأقل مرغوبة في المزيج، على العموم تقليل المصفوفة في أي نظام ينتج عنه مواد بخصائص سريرية أكثر مرغوبة.



الشكل 3.1.1. المركبات الحيوية [9]

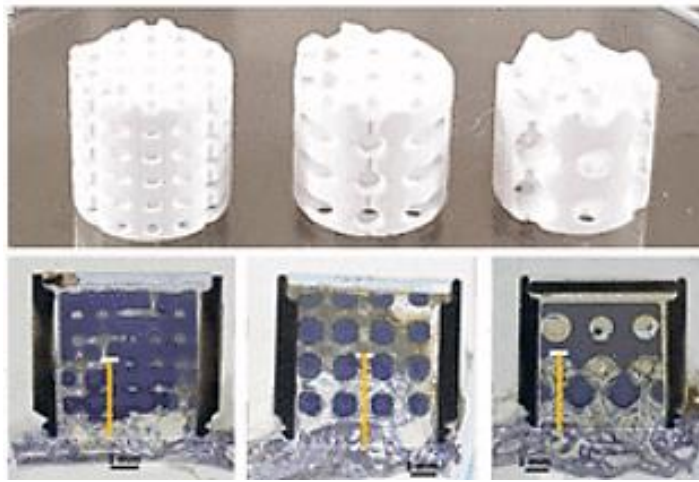
4.2.3.1. السيراميك الحيوي

هو عبارة عن مادة صلبة غير عضوية وغير معدنية يتميز بدرجة حرارة انصهار عالية وسلوك هش، حيث يستخدم في ترميم العظام وتغليفها ، ومن بين اهم عائلاته فوسفات الكالسيوم.

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

خزفيات خاملة حيويا مثل : الالومين والزركونيا.

السيراميك النشط حيويا مثل : الهيدروكسي أباتيت ، الزجاج الحيوي .



الشكل 4.1: أمثلة عن السيراميك الحيوي [10]

4.1. فوسفات الكالسيوم

تتكون عائلة فوسفات الكالسيوم من المعادن أي مزيج من أيونات الكالسيوم و أورتوفوسفات، ميتافوسفات أو البيروفوسفات وأحيانا الهيدروجين أو أيونات الهيدروكسيد، يتواجد فوسفات الكالسيوم في كل من النظم البيولوجية وكذلك في الطبيعة و في البيئة.

بسبب التشابه الكيميائي مع المكون المعدني للنسيج البشري الصلب (العظام والأسنان)، تم استخدام فوسفات الكالسيوم لإعادة بناء وإصلاح الآفات العظمية أو العيوب الناتجة عن بعض الحوادث أو التي حدثت بعد الإصابة بالأمراض.

الجدول 2.1: بعض الخصائص الكيميائية و الفيزيائية لمختلف اورتوفوسفات الكالسيوم [11]

الكتلة الحجمية g/cm ³	النسبة Ca/P	الصيغة الكيميائية	أورتوفوسفات الكالسيوم
2.58	0.5	$Ca(H_2PO_4)_2$	فوسفات أحادي الكالسيوم اللامائي MCPA
2.61	1.00	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	ثنائي هيدرات فوسفات الكالسيوم DCPD
2.86	1.5	$\alpha - Ca_3 (PO_4)_2$	فوسفات ثلاثي الكالسيوم (β & α - TCP)
3.07		$\beta - Ca_3 (PO_4)_2$	
3.16	1.67	$Ca_{10}(PO_4)_6 (OH)_2$	الهيدروكسي أباتيت Hap
3.05	2.00	$Ca_4(PO_4)_2O$	فوسفات رباعي الكالسيوم TTCP

5.1. تطبيقات المواد الحيوية

للمواد الحيوية استخدامات كثيرة وفي مجالات متنوعة حيث يبين الشكل التالي بعض استخداماتها



الشكل 5.1: يمثل بعض تطبيقات المواد الحيوية

6.1. الهيدروكسي أباتيت

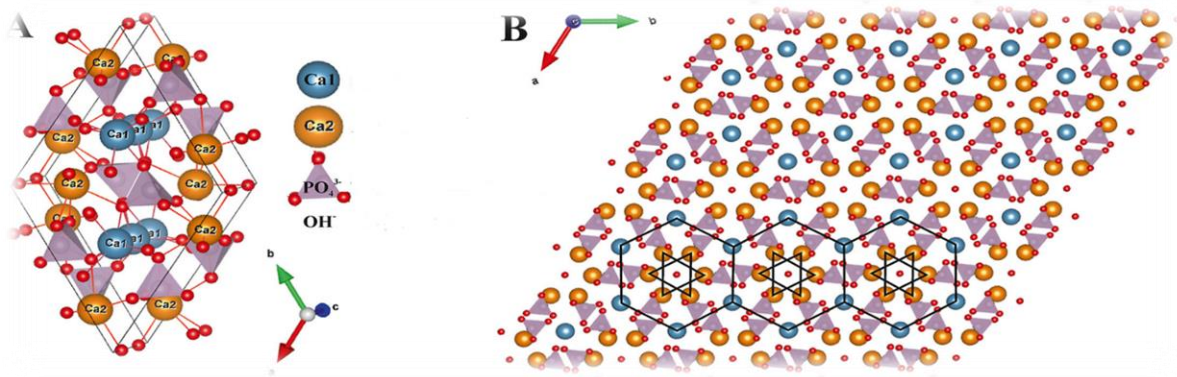
هو عبارة عن مادة حيوية من عائلة فوسفات الكالسيوم، يستخدم على نطاق واسع في التطبيقات الطبية بسبب توافقه الممتاز مع الانسجة الحية ونشاطه الحيوي، وله عدة مصادر منها الطبيعية والاصطناعية. [12]

البنية والخصائص الفيزيائية للهيدروكسي أباتيت

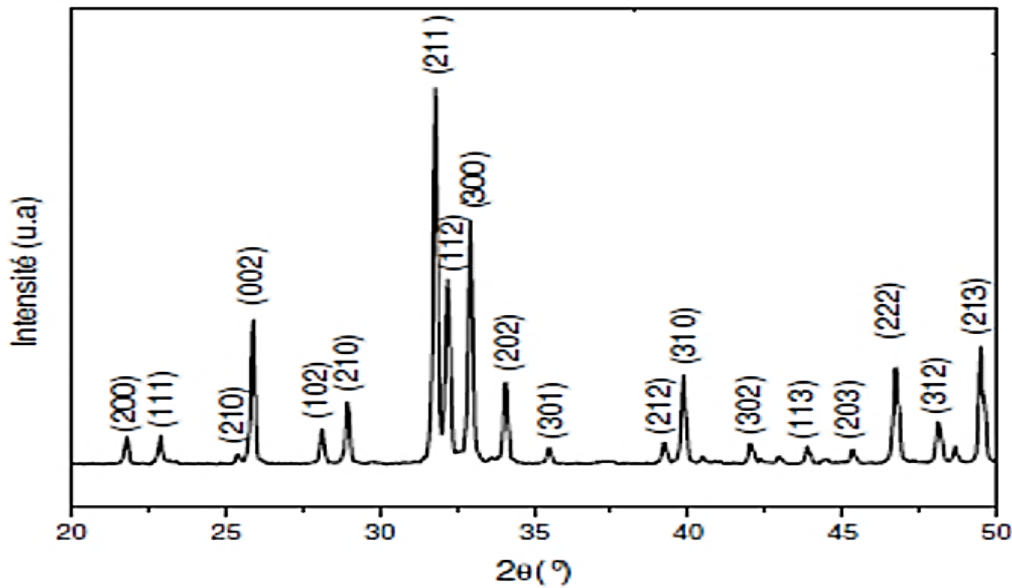
يملك الهيدروكسي أباتيت الصيغة الكيميائية $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ وهو ذا بنية بلورية سداسية مع مجموعة

الفضاء $P_{63/m}$ ، وقيم ثوابت الشبكة هي: $\beta=120^\circ$, $c=6,881\text{\AA}$, $a=b=9,418\text{\AA}$. [13]

يمثل الشكلين (6.1) و (7.1) البنية البلورية و خطوط انعراج الاشعة السينية للهيدروكسي أباتيت .



الشكل 6.1: البنية البلورية للهيدروكسي أباتيت



الشكل 7.1: قم انعراج الاشعة السينية للهيدروكسي أباتيت [14]

كما يلخص الجدول 3.1 بعض الخصائص الفيزيوكيميائية للهيدروكسي أباتيت.

الجدول 3.1: بعض الخصائص الفيزيائية و الميكانيكية للهيدروكسي أباتيت [15, 16]

الخصائص	القيم	الوحدة
معامل المرونة E	110	GPa
مقاومة الانحناء	(100 – 200)	MPa
مقاومة الضغط	(300-400)	MPa
نقطة الانصهار	1614 .1500	°C
الصلادة	5	GPa
المتانة	(1-2)	MPa.m ^{1/2}
Ca/P	1.67	.

ملاحظة : هذه القيم غير ثابتة فهي تتغير حسب ظروف وطرق تصنيع

الهيدروكسي أباتيت .

7.1. مصادر وطرق تحضير الهيدروكسي أباتيت

1.7.1. مصدر طبيعي

هناك الكثير من المصادر الطبيعية للهيدروكسي أباتيت نذكر بعضها :

. قشور (حراشف) سمك البلطي الأسود [17] - قشور بيض الدجاج [18]

. عظام الحيوانات وخاصة عظم البقر [19]. - قوقعة الحلزون [20].

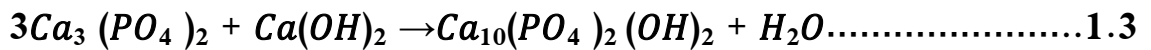
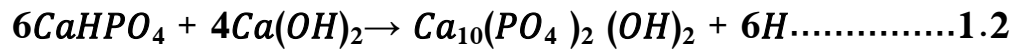
2.7.1. مصدر اصطناعي

يستعمل الباحثون و المصنعون العديد من الطرق لتحضير الهيدروكسي أباتيت وهذه بعضها :

1.2.7.1. تفاعل صلب - صلب

تعتمد هذه الطريقة على مزج مساحيق المواد الصلبة عند درجة حرارة عالية بين 900 c° و 1100 c° بكميات ستكيومترية .

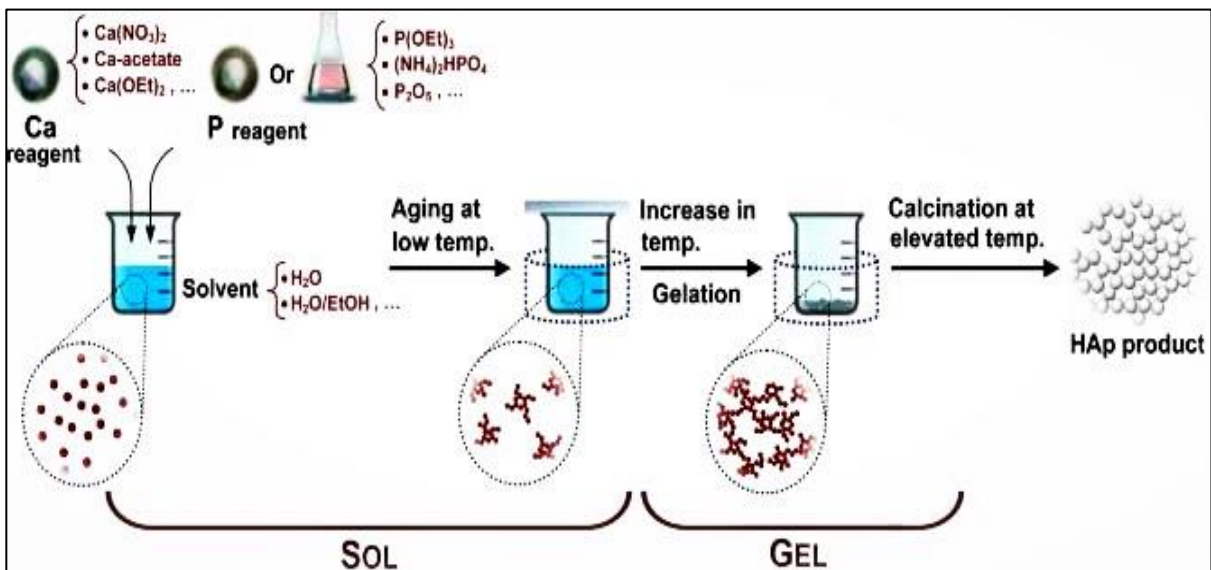
ولتحضير الهيدروكسي أبائت يتم الاعتماد على عدة مواد أولية كمصادر للكالسيوم والفسفور ومن بينها بيرو فوسفات الكالسيوم ، هيدروكسيد الكالسيوم ، كربونات الكالسيوم وفوسفات الكالسيوم [21]، تتم التفاعلات وفق المعادلات التالية [22, 23]:



2.2.7.1. طريقة سائل - هلام

تعتبر هذه طريقة من بين افضل الطرق لإنتاج HA، ذلك لأنها لا تتطلب طاقة كبيرة (درجة حرارة منخفضة)، كما انها تعطينا نتائج مثالية من ناحية نقاوة المنتج إلا انها مكلفة و تعطينا كمية قليلة.

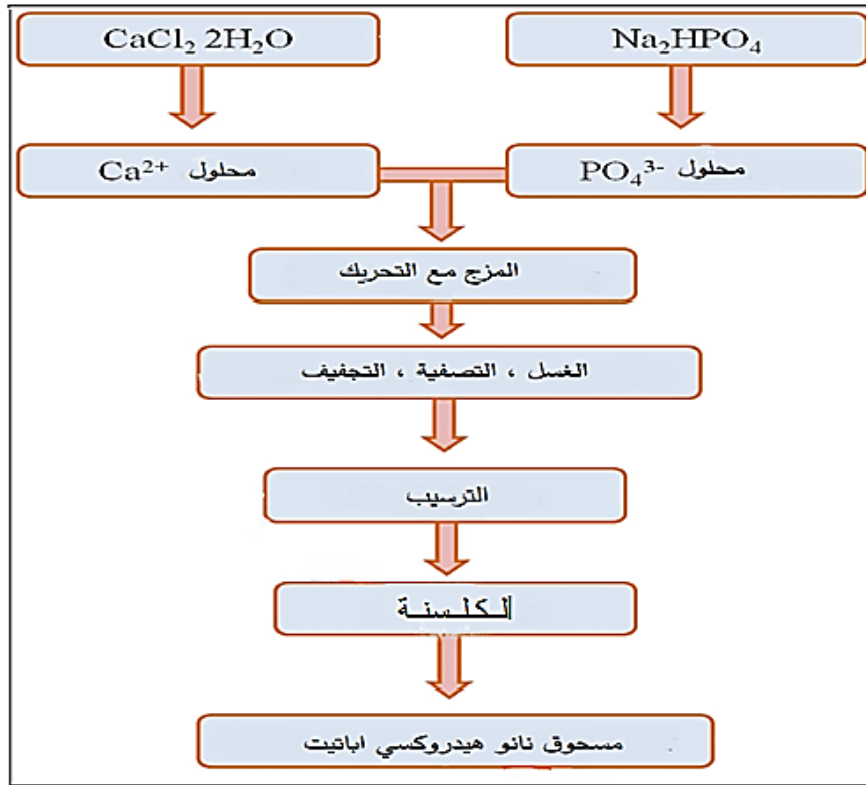
يمثل الشكل الموالي مراحل انتاج HA ب طريقة السائل . هلام



الشكل 8.1: مراحل انتاج مسحوق الهيدروكسي أبائت عبر طريقة سائل . هلام [24]

3.2.7.1. طريقة الترسيب المائي

يمكن القول بأن هذه الطريقة هي من بين اهم الطرق التي تعطينا كمية كبيرة من المسحوق، مع حبيبات متجانسة ونانوية عند درجة حرارة منخفضة، والشكل (9.1) يعطينا مثال عن اهم مراحل انتاج الهيدروكسي أباتيت بطريقة الترسيب المائي.



الشكل 9.1: اهم مراحل انتاج الهيدروكسي أباتيت بطريق الترسيب المائي [25]

يمثل الجدول (4.1) مقارنة بين الهيدروكسي أباتيت والعظم الطبيعي.

الجدول 4.1: يمثل مقارنة بين قشرة العظم و الهيدروكسي أباتيت [26, 27]

الخصائص	قشرة العظم	الهيدروكسي أباتيت
معامل يونغ E (N/m ²)	30-7	120-80
قوة الانضغاط (Mpa)	230.100	920.430
قوة الانحناء / الشد (Mpa)	150.50	110.17
المتانة K _{IC} (Mpa.m ^{1/2})	12.2	1

8.1. تطبيقات الهيدروكسي أباتيت

بسبب التشابه الكبير بين الهيدروكسي أباتيت والجزء المعدني للعظم وكونه مادة حيوية جد نشطة، جعلت منه بديل جيد للعظم حيث تكثر استخداماته في المجال الطبي وهذه بعض الأمثلة عن ذلك [28]:

- ترميم الاسنان وتجميلها حيث يستخدم كحشوة ومواد تغطية لطبقة المينا.
- تصنيع المواد الاستبدالية للعظم، والتي تستخدم في اصلاح العظام المكسورة وتعويض العظام المفقودة.
- تصنيع المستحضرات الدوائية والأدوات الطبية المتقدمة.
- يستخدم كطلاء للمواد الحيوية و الخزفية.
- تصنيع العدسات الداخلية للعين خلال جراحة العين الانكسارية، كما يمكن استخدامه في تصحيح القرنية.

المواد والطرق

التجريبية

المستعملة

المواد والطرق التجريبية المستعملة

في هذا الفصل تناولنا المواد
الأولية والطرق التجريبية و
الوسائل والأجهزة المستعملة
لتحضير الخلائط بنسب مختلفة
من الإضافات كما تم التطرق
الى بعض طرق التحليل

1.2. المواد الأولية المستعملة

استخدمنا في دراستنا الهيدروكسي أباتيت الطبيعي المستخرج من عظم فخذ البقر و سيليكات الصوديوم المائي المخبري ($\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2) 4\text{H}_2\text{O}$) بغية تحضير عدة مركبات بدلالة عدة تراكيز من الاضافات.

2.2. الطرق التجريبية المستعملة

1.2.2. تحضير مسحوق الهيدروكسي أباتيت الطبيعي

اعتمادا على دراسات سابقة تم تحضير الهيدروكسي أباتيت الطبيعي وفق المراحل التالية:

1. جلب عظم البقر وتكسيه الى قطع ثم القيام بحرقه للتخلص من المواد العضوية و الكولاجين.



الشكل 1.2: عظم البقر بعد عملية الحرق

2. كلسنة العظام بعد عملية الحرق عند درجة حرارة 900°C للتخلص من الكربون والشوائب.

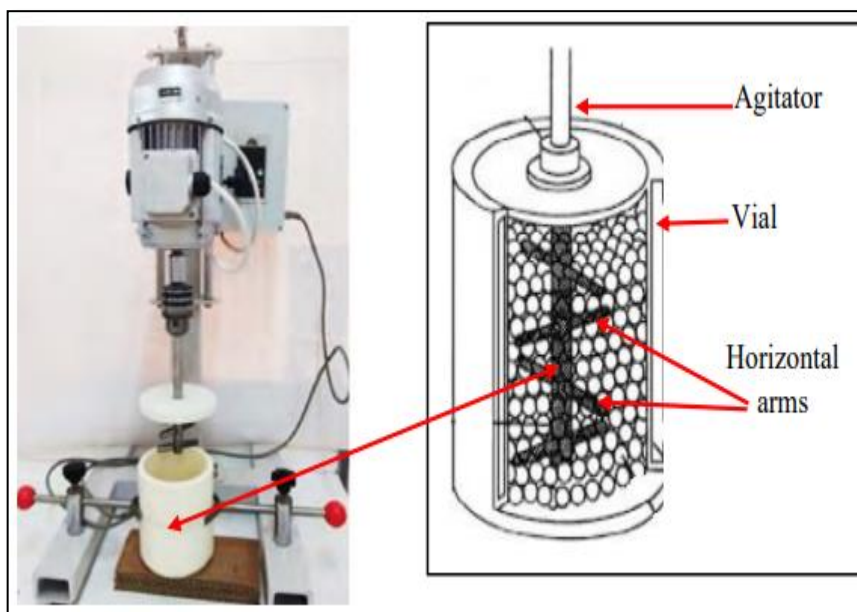
3. سحق الهيدروكسي أباتيت المتحصل عليه بعد عملية الكلسنة بواسطة هاون من البورسلان.



الشكل 2.2: مسحوق الهيدروكسي أباتيت بعد الكلسنة

4. رحي المادة المتحصل عليها بواسطة الساحق التآكلي لمدة ساعة في وسط مائي (ماء مقطر).

5. تجفيف المسحوق لمدة 24 ساعة في درجة حرارة 120°C .



الشكل 3.2: جهاز السحق الآلي التآكلي

2.2.2. تحضير وتشكيل العينات

لتحضير العينات انتهجنا الخطوات التالية :

1. اخذنا كميات وزنية من الهيدروكسي أباتيت الطبيعي وقمنا بإضافة نسب وزنية مختلفة اليها من سيليكات

الصوديوم المخبري (0%، 5%، 10% و 30%).

2. نقوم بسحق الخلائط بواسطة الساحق التآكلي لمدة ساعة في وسط مائي (ماء مقطر) بسرعة 700 دورة

في الدقيقة.

3. تجفيف الخلائط بعد السحق في الفرن عند درجة حرارة 120°C لمدة 24 ساعة ثم القيام مرة اخرى

بسحقها يدويا .

4. كلسنة المساحيق عند درجة حرارة 1000°C لمدة ساعتين ثم القيام بسحقها يدويا .

5. تمرير المساحيق على منخل قطره $100\mu\text{m}$ للحصول على حبيبات متجانسة .

6. تشكيل عينات على شكل أقراص قطرها 13 مم باستعمال جهاز كبس هيدروستاتيكي، حيث كانت القيمة المطبقة على جميع العينات هي 1,3 طن وهذا ما يوافق 100 MPa.



الشكل 4.2: جهاز الضغط الهيدروستاتيكي

7. تلييد العينات عند درجات حرارة مختلفة (1350° - 1300° - 1250 - 1150°) لمدة ساعتين بسرعة $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ باستعمال فرن كهربائي آلي



الشكل 5.2: فرن كهربائي

3.2. الطرق والوسائل المستعملة لدراسة الخصائص الفيزيائية

1.3.2. قياس نسبة التقلص

بعد اجراء عملية التلييد للعينات نقوم بقياس نسبة التقلص باستعمال البالمر، ونطبق العلاقة الرياضية

التالية :

$$R\% = \frac{100 \times (D_0 - D_f)}{D_0} \quad (2.1)$$

D_0 : قطر العينة في الحالة الابتدائية أي قبل التلييد.

D_f : قطر العينة بعد التلييد.

$R\%$: نسبة التقلص .

2.3.2. قياس الكتلة الحجمية

لقد اعتمدنا في قياس الكتلة الحجمية على مبدأ ارخميدس، وكانت خطوات العمل كالتالي:

. قياس كتلة العينات في الهواء m_0 .

. وضع العينات في محلول الكزيران وتفريغها من الهواء بواسطة مضخة.

. قياس كتلة العينات في الهواء ثم في الماء بعدما افرغت من الهواء و امتلأت الفراغات بالكيزيران.

. تطبيق العلاقات الرياضية التالية للحصول على الكتلة الحجمية ونسبة الفراغات المفتوحة:

$$D_{bulk} = \frac{m_{ai}d_e}{(m_{xai} - m_{xw}) - (m_{xai} - m_{ai})\frac{d_e}{d_x}} \quad (2.2)$$

$$D_{eff} = \frac{m_{ai}d_e}{m_{xai} - m_{xw}} \quad (2.3)$$

$$P.O\% = 100 \times \left(\frac{m_{xai} - m_{ai}}{m_{xai} - m_{xw}} \right) \frac{d_e}{d_x} \quad (2.4)$$

حيث :

m_{ai} كتلة العينة في الهواء .

m_{xai} كتلة العينة المملوءة بالكزيران في الهواء .

m_{xw} كتلة العينة المملوءة بالكزيران في الماء

D_{bulk} الكتلة الحجمية للعينة بدون فراغات مفتوحة.

D_{eff} الكتلة الحجمية للعينة بالفراغات المفتوحة.

$P. 0\%$ نسبة الفراغات المفتوحة.

d_e كثافة الماء ($0,9989 \text{ g/cm}^3$).

d_x كثافة الكزيران ($0,88 \text{ g/cm}^3$).

3.3.2. قياس الصلادة المجهرية

الصلادة المجهرية هي مقياس لقسوة المواد او مقاومتها للتشوه والانحناء تحت تأثير قوة ميكانيكية و هناك

عدة طرق لقياسها من بينها : Brinell ;Vickers ; Rockwell

قمنا بقياس الصلادة المجهرية بطريقة Vickers Herdnes وهذا باستعمال جهاز المبين في الشكل (2.2)

بعدما تم صقل العينات جيدا باستخدام جهاز الصقل المبين في الشكل (7.2) والورق الكاشط مصنوع من

كربيد السيلكون ذا ارقام مختلفة (2500 و 1200،800،600،400) .

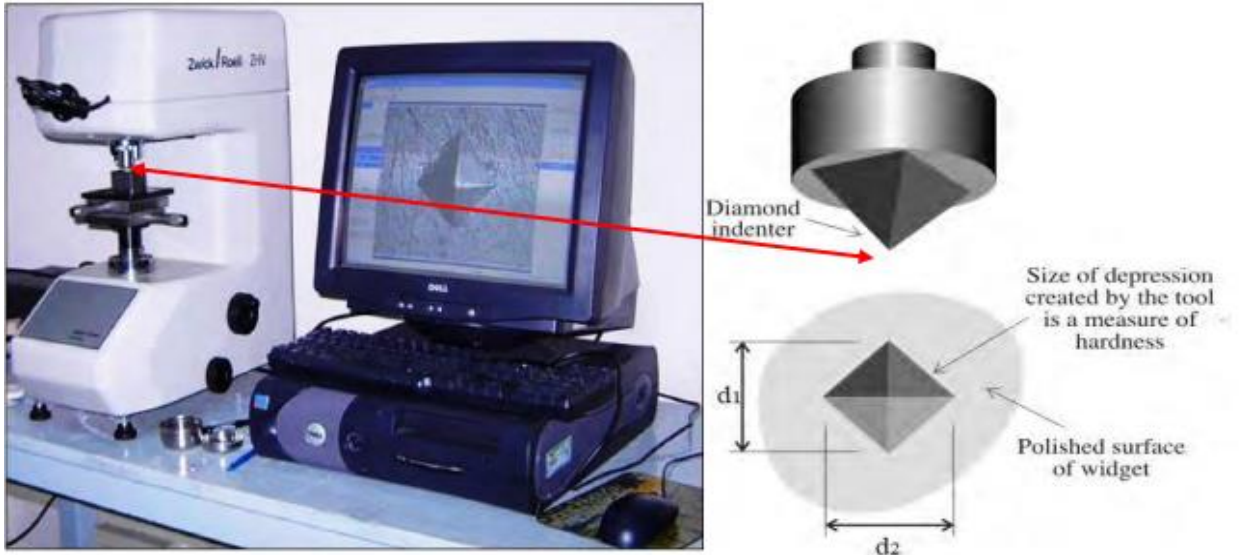
العلاقة الحسابية ل Vickers:

$$H_v = 1,854 \times \frac{P}{d^2} \quad (2.5)$$

حيث :

P : الكتلة المطبقة على العينة

d : قطر فيكرس ويعطى بالعلاقة $d=(d_1+d_2)/2$



الشكل 6.2: جهاز قياس الصلادة المجهرية



الشكل 7.2: جهاز الصقل الميكانيكي

4.3.2. انعراج الأشعة السينية

هي تقنية تستخدم لدراسة بنية المواد دون تخریبها حيث تعمل عن طريق تسليط الأشعة السينية على العينة وقياس الانعراج الناتج عنها. يمكن استخدام نمط الانعراج لتحديد ترتيب الذرات في العينة.

يعتمد مبدأ جهاز انعراج الأشعة السينية على قذف العينة بحزمة من الأشعة السينية لمهبط النحاس أحادية

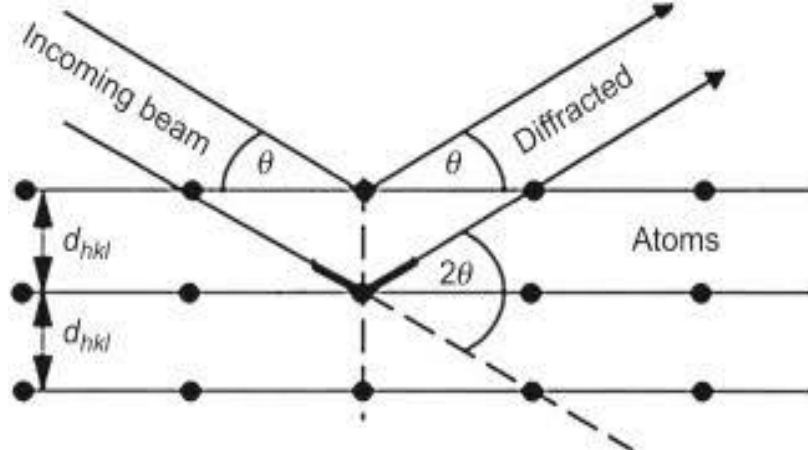
اللون ذات طول موجي $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ التي تنعرج عند اصطدامها بالمستويات البلورية وفق علاقة

براغ :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (2.6)$$

حيث :

d_{hkl} : البعد بين المستويات البلورية λ : طول موجة الأشعة السينية θ : زاوية الانعراج
 n : رتبة انعراج الأشعة .



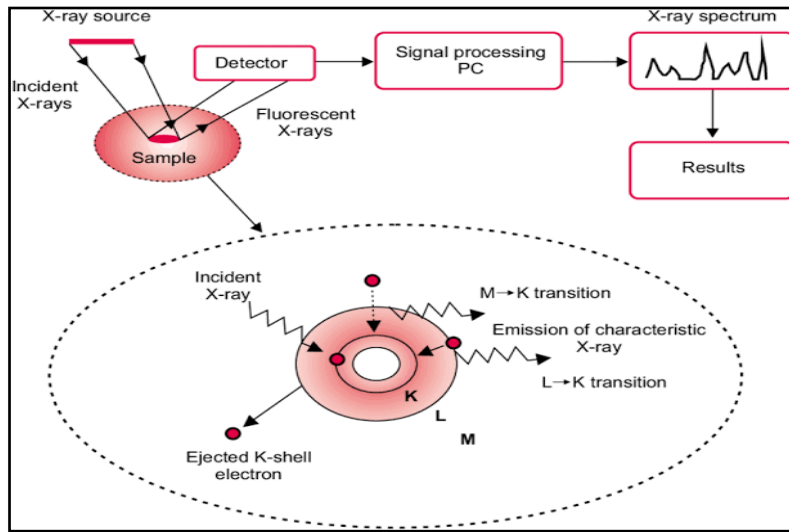
الشكل 8.2: ظاهرة انعراج الأشعة السينية



الشكل 9.2: جهاز انعراج الأشعة السينية

5.3.2 فلورة الأشعة السينية

تعتبر تقنية فلورة الأشعة السينية طريقة سريعة وغير مدمرة للتحليل الكمي والنوعي للمواد، حيث تعتمد على تسليط اشعة سينية عالية الطاقة على العينة مهيجة بذلك الالكترونات الداخلية للذرات فتقفز هذه الالكترونات خارج الذرة. تنتقل الكترونات الطبقة الخارجية لتعويض الالكترونات المفقودة مصدرة بذلك أشعة مميزة ومحددة، والشكل (7.2) يبين مبدأ عمل هذه التقنية.



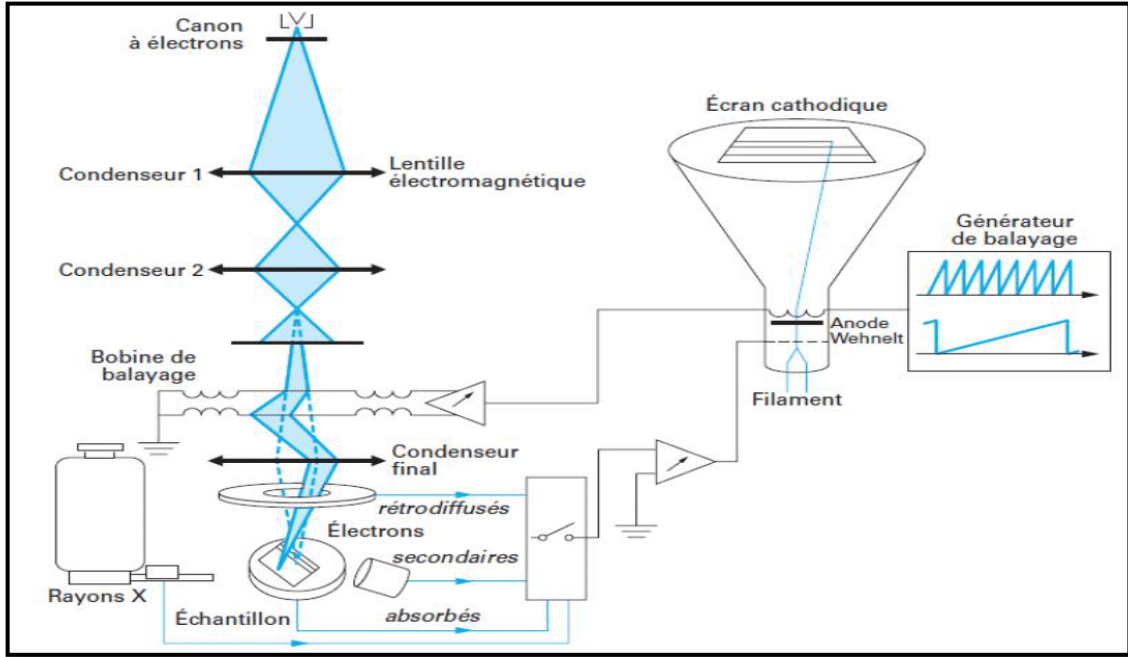
الشكل 10.2: مبدأ عمل تقنية أشعة الفلورة السينية



الشكل 11.2 : جهاز أشعة الفلورة السينية من نوع ZSX PrimusIV

6.3.2 المجهر الالكتروني الماسح

هو نوع من المجاهر ينتج صور عالية الدقة للعينة عن طريق مسحها بشعاع مركز من الالكترونات. تتفاعل الالكترونات مع الذرات الموجودة في العينة، والتي تتبعث منها الكترونات ثانوية تحتوي معلومات حول تضاريس السطح وتكوينه والشكل (5.2) يبين مبدأ عمله.



الشكل 12.2: رسم تخطيطي لمبدأ عمل المجهر الالكتروني الماسح



الشكل 13.2: المجهر الالكتروني الماسح

الفصل الثالث

النتائج

والمناقشة

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

في هذا الفصل قمنا بعرض
النتائج التي تم التحصل عليها
ومناقشتها. حيث تم استعراض
وتحليل البيانات والنتائج المتعلقة
بالدراسة ومناقشتها.

1.3. التحليل الكمي والكيفي للمادة الاولية

1.1.3. التحليل الكمي بواسطة جهاز أشعة الفلورة السينية

قمنا بتحليل مسحوق الهيدروكسي أباتيت الطبيعي المستخلص من عظم البقر كيميا بواسطة فلورة

الأشعة السينية وهذا بهدف معرفة التركيب الكيميائي له فكانت نتائج التحليل الموضحة في الجدول

(3. 1) ، حيث تبين أنه يتكون بشكل رئيسي من أكسيد الكالسيوم (CaO) وأكسيد الفوسفور (P_2O_5).

الجدول 1.3: التحليل الكيميائي لمسحوق عظم البقر بواسطة فلورة الأشعة السينية.

العناصر	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃
النسبة الكتلية %	0.922	1.19	0.280	0.215	37.3	0.129

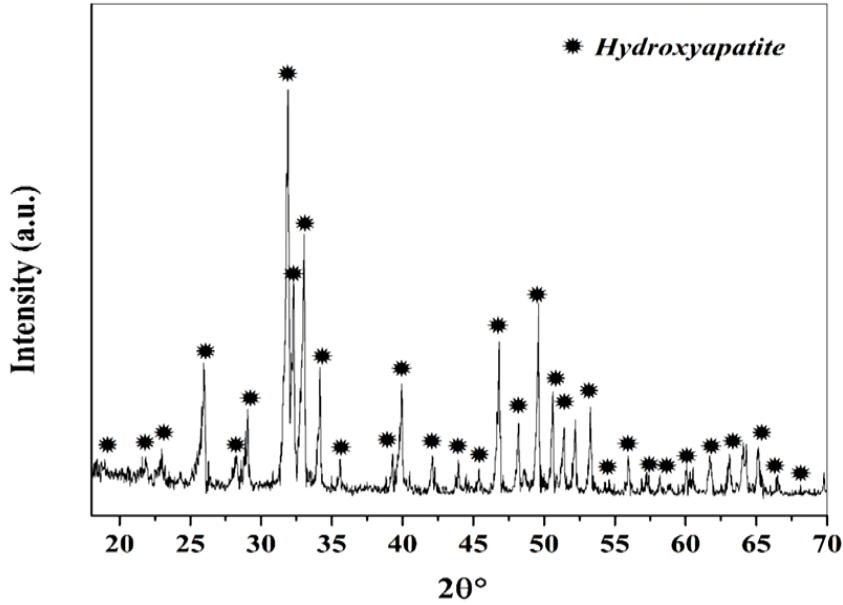
ZrO ₂	SrO	ZnO	CaO	K ₂ O
0.0229	0.0468	0.0273	59.9	0.0420

2.1.3. التحليل الكيفي بواسطة جهاز انعراج الاشعة السينية

أخذنا كمية من مسحوق عظم البقر ثم قمنا بتحليله بواسطة جهاز انعراج الأشعة السينية، فتبين لنا أن

الطور الغالب للمسحوق هو الهيدروكسي أباتيت (PDF #. 09-432) كما هو موضح في الشكل

(1.3).



الشكل 1.3 : طيف انعراج الأشعة السينية لمسحوق عظم البقر بعد المعالجة الحرارية.

2.3. تحليل الخلائط قبل وبعد عملية الكلسنة

1.2.3. التحليل بواسطة الأشعة السينية

يظهر الشكل (2.3) أطراف انعراج الأشعة السينية لمساحيق الهيدروكسي أباتيت المضاف إليها نسب

مختلفة من سيليكات الصوديوم (0%، 5%، 20%، 30%) قبل عملية الكلسنة،

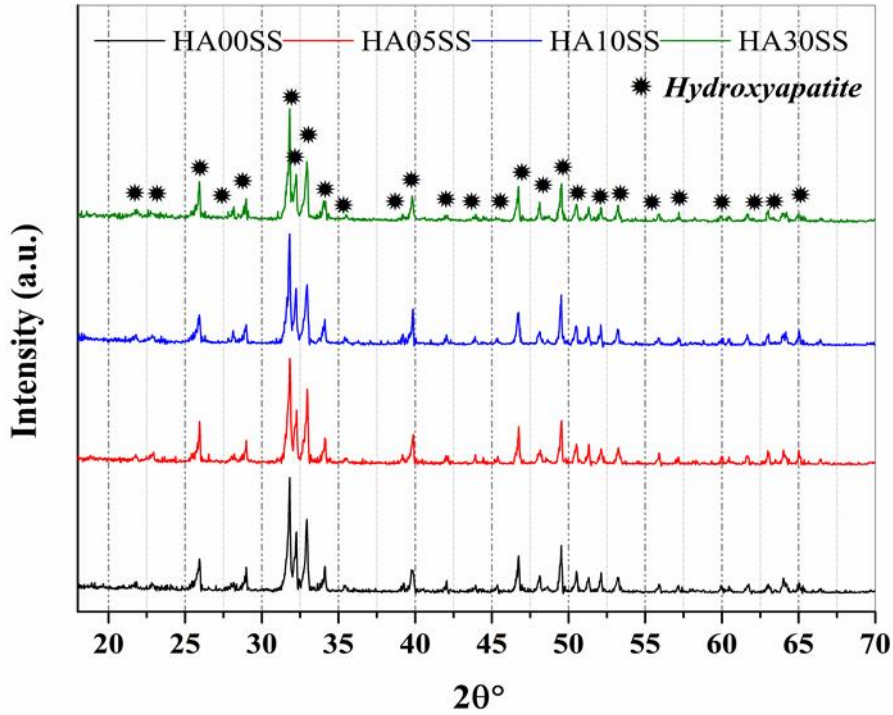
حيث أظهرت النتائج أن الطور الغالب للمساحيق هو الهيدروكسي أباتيت (PDF #.09-432)

وهذا ما يدل على أنه ليس هنالك أي تأثير لعملية السحق في تشكل الأطوار.

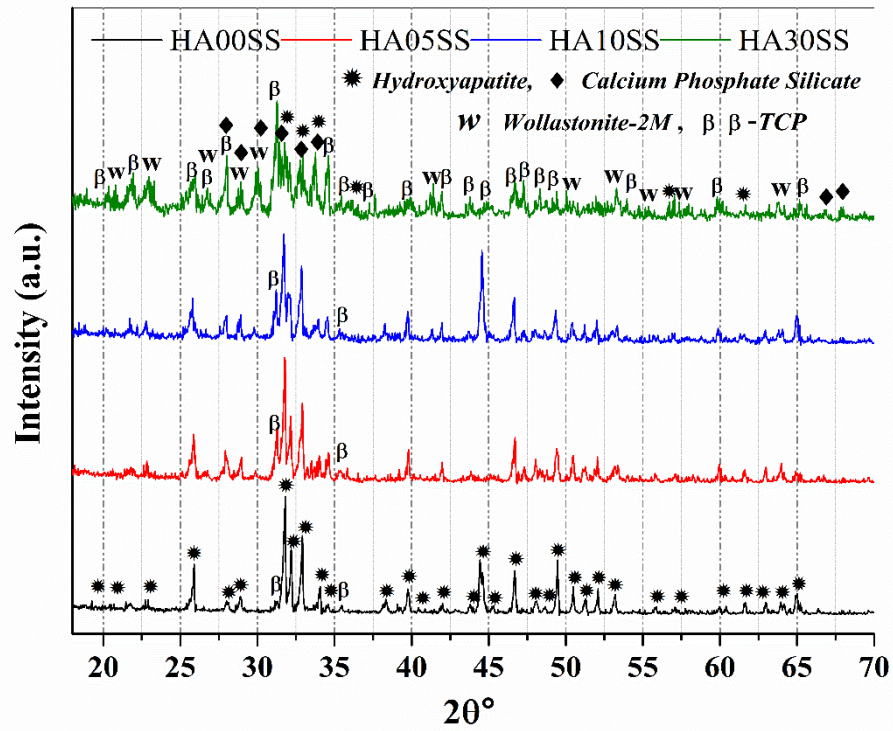
أما بعد عملية الكلسنة الشكل (3.3) فقد ظهرت قمم انعراج تعود (PDF #.09-169) TCP-β نتيجة

للتفكك الجزئي للهيدروكسي أباتيت وهذا بالنسبة للعينات (0%، 5%، 20%)، أما بالنسبة للعيينة (30%)

فنلاحظ تفكك كبير للهيدروكسي أباتيت و تشكل أطوار جديدة.



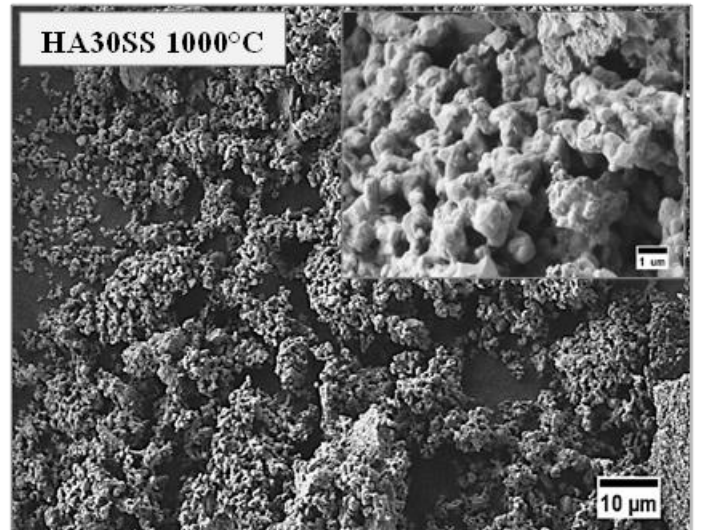
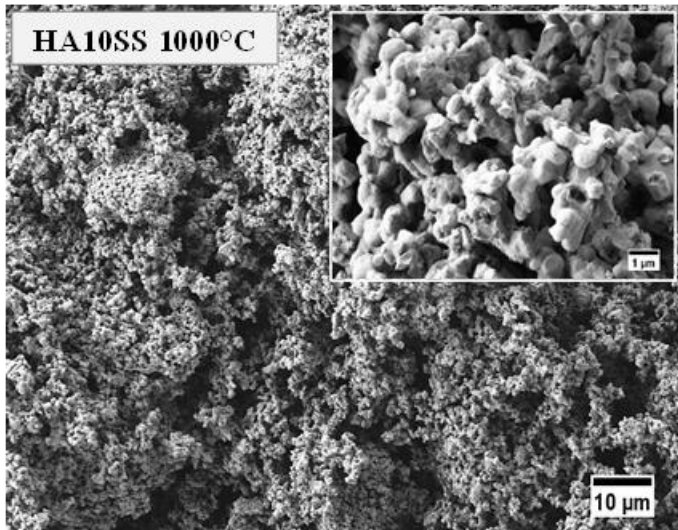
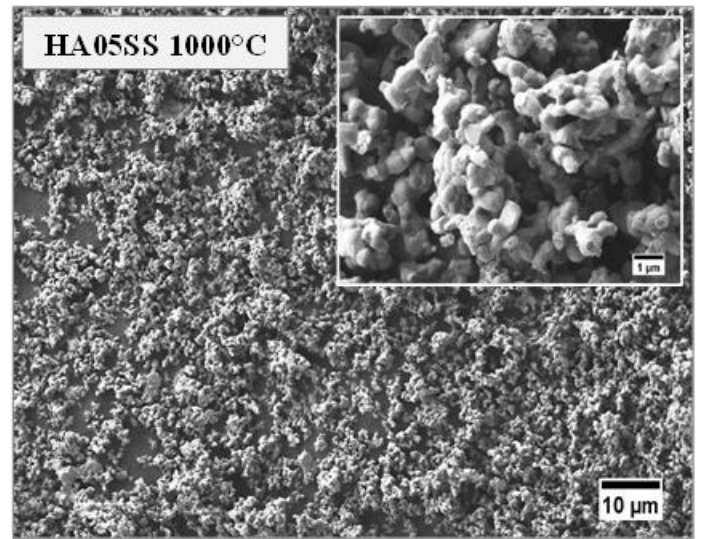
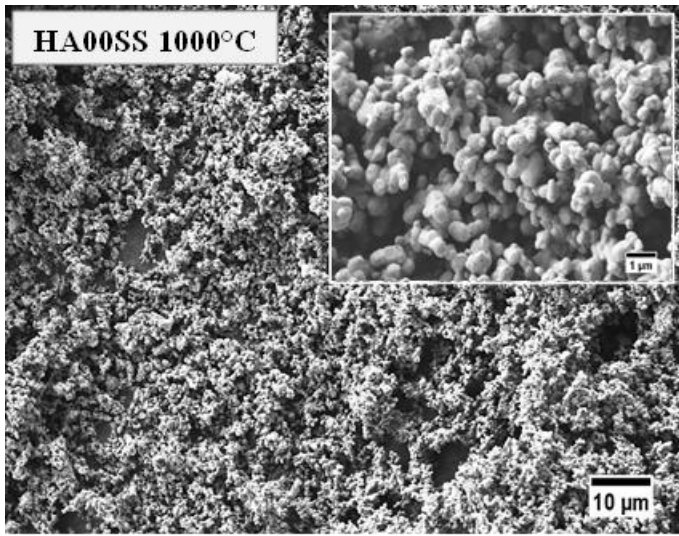
الشكل 2.3: أطيف انعراج الأشعة السينية للهيدروكسي أباتيت



الشكل 3.3: أطيف انعراج الأشعة السينية للهيدروكسي أباتيت بتراكيز مختلفة من سيليكات الصوديوم

2.2.3. التحليل بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح

يمثل الشكل (4.3) صور المجهر الإلكتروني الماسح للمساحق بعد عملية الكلسنة في درجة حرارة قدرها 1000°C التي تحتوي على 00، 05، 10 و30% من إضافة سيليكات الصوديوم، حيث نلاحظ أن المساحيق متجانسة ذات شكل كروي تتراوح أبعادها ما بين 600 nm و $2,1\ \mu\text{m}$.



الشكل 4.3: صور المجهر الإلكتروني الماسح للخلات بعد الكلسنة في درجة حرارة 1000°C

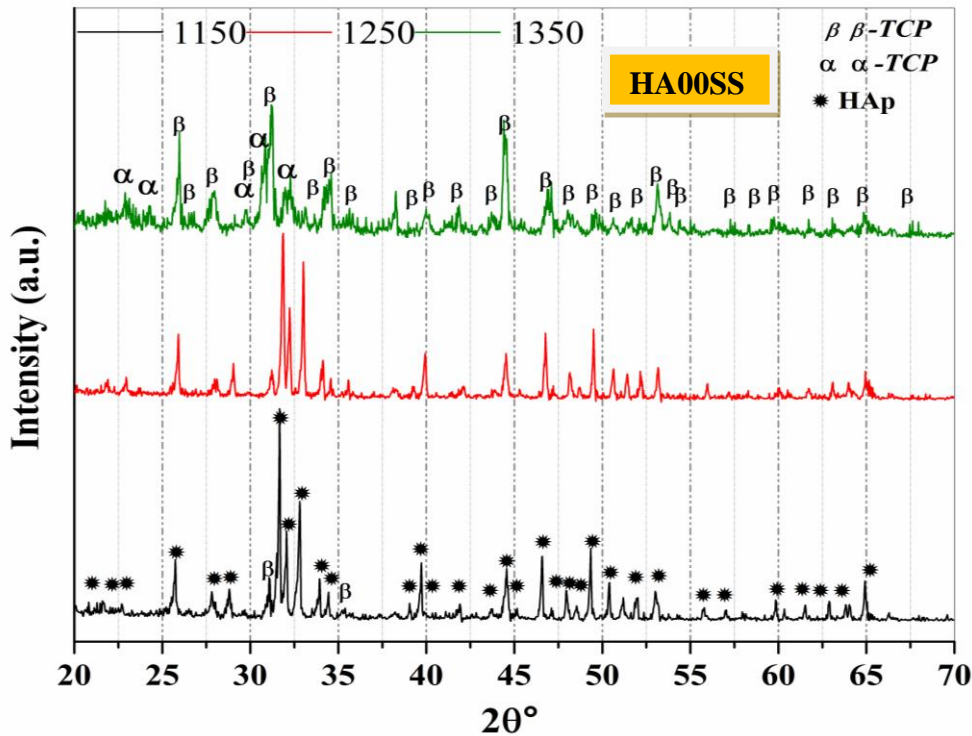
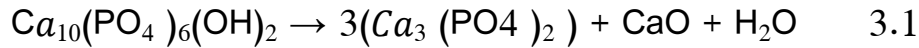
3.3. دراسة العينات بعد التليد

1.3.3. التحليل بواسطة الأشعة السينية

• بالنسبة للعيينة HA00SS

في الشكل (5.3) نلاحظ تبلور جيد للهيدروكسي أباتيت (pdf # 9-432) عند درجة الحرارة 1150°C و ظهور قمم انعراج بنسب قليلة تعود الى طور β -TCP (pdf # 9-169) و بزيادة درجة حرارة المعالجة نلاحظ تفكك الهيدروكسي أباتيت حيث يتفكك كليا عند درجة حرارة 1350°C :

β -TCP و α -TCP (pdf # 9-348) وفق المعادلة التالية:



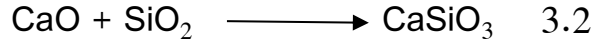
الشكل 5.3: أطيف الأشعة السينية للعيينة HA00SS المعالجة في درجات حرارة مختلفة

• بالنسبة للعيينة HA05SS

نلاحظ في الشكل (6.3) ان الإضافة ساهمت في تفكك جد معتبر للهيدروكسي أباتيت الى β -TCP عند درجة حرارة 1150°C، و ظهور قمم انعراج قليلة جدا تعود الى طور الـ هولاستونايت

(PDF # 43-1460) نتيجة تفاعل أكسيد السليكون (المتحرر من سليكات الصوديوم) وأكسيد الكالسيوم

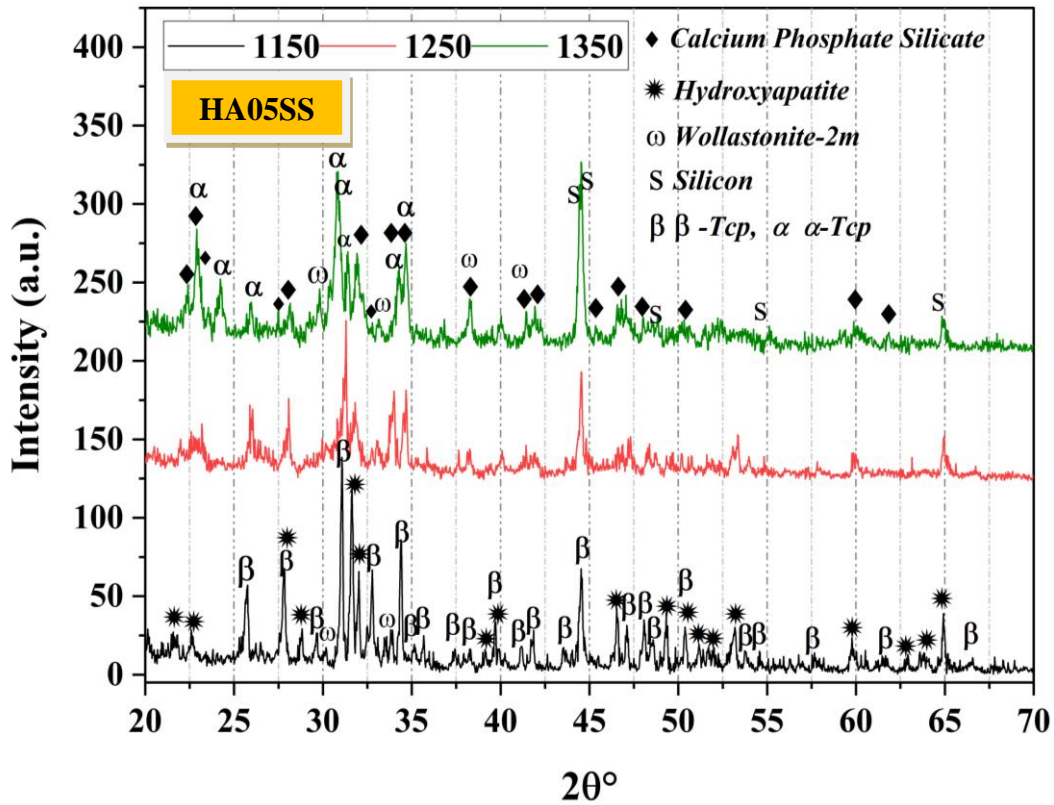
(الناتج عن التفكك الجزئي للهيدروكسي أباتيت) وفق المعادلة



وبزيادة درجة حرارة المعالجة نلاحظ تفكك كلي للهيدروكسي أباتيت وتحول طور الـ β -TCP الى

α -TCP عند درجة حرارة 1350°C ، وتظهر اطوار جديدة تتمثل في السليكون و سليكات فوسفات

الكالسيوم و زيادة قليلة في نسبة الـ وولاستونايت.



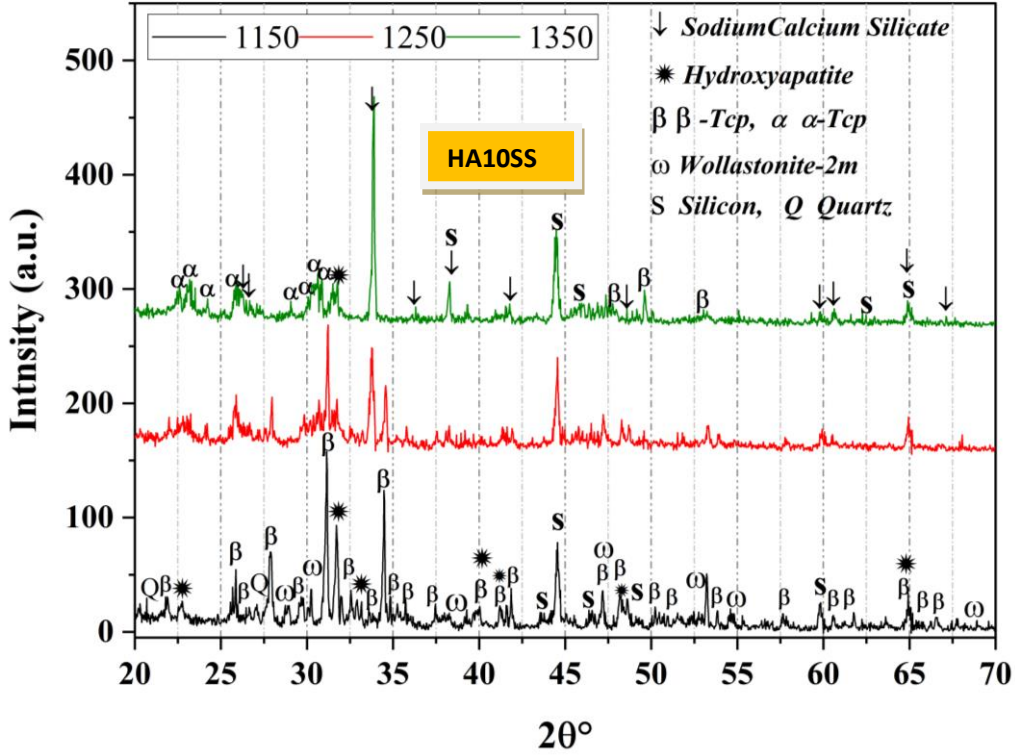
الشكل 6.3: أطيف الاشعة السينية للعينة HA05SS المعالجة في درجات حرارة مختلفة

بالنسبة للعينة HA10SS

نلاحظ تفكك شبه كلي للهيدروكسي أباتيت الى β -TCP عند درجة حرارة 1150°C وظهور قمم انعراج

تعود الى كل من السليكون (PDF # 01-89-9056)، الـ وولاستونايت و الكوارتز.

عند درجة الحرارة 1350°C نلاحظ تحول كلي لـ β -TCP الى α -TCP كما تظهر قمم انعراج لاطوار مختلفة تتمثل في الـ وولاستونايت و سيليكات كالسيوم الصوديوم (PDF # 1-1078)



الشكل 7.3: أطيف الأشعة السينية للعينة HA10SS المعالجة في درجات حرارة مختلفة

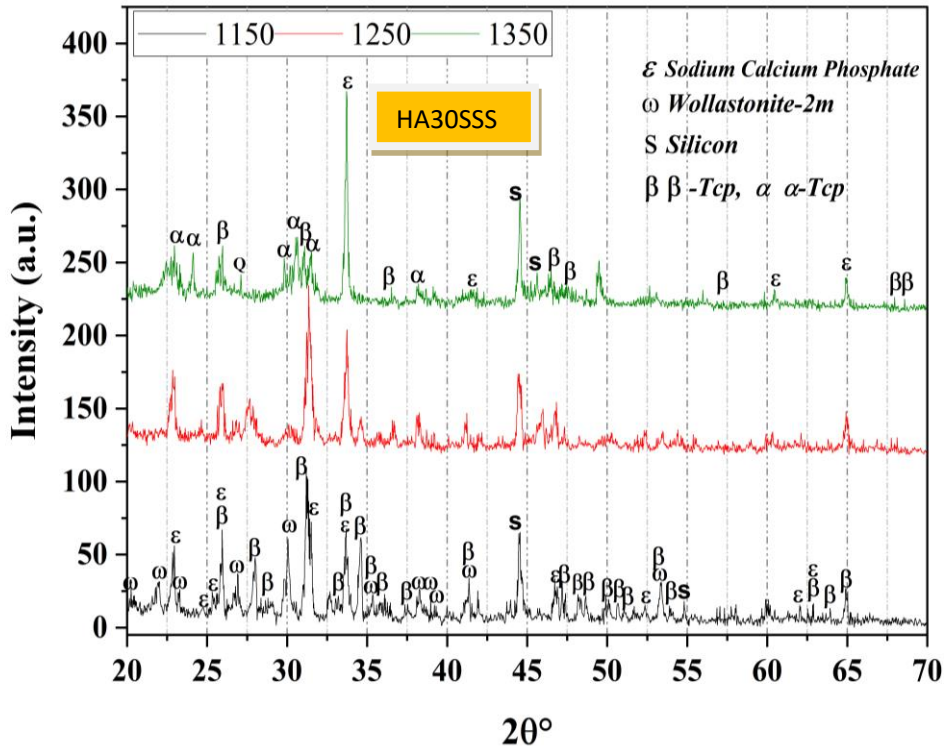
بالنسبة للعينة HA30SS

عند درجة الحرارة 1150°C : نلاحظ وجود قمم انعراج تعود الى كل من الأطوار التالية: β -TCP

و السيليكون. المتشكل من تفكك الهيدروكسي أباتيت، الـ وولاستونايت، فوسفات كالسيوم الصوديوم (PDF # 11-236)

عند درجة حرارة 1350°C : نلاحظ اختفاء طور الـ وولاستونايت كليا مع بقاء الاطوار الأخرى، كما

نلاحظ ظهور قمم لـ α -TCP ناتجة عن تحول β -TCP.



الشكل 8.3: طيف انعراج الأشعة السينية للعينات HA3OSS عند مختلف درجات الحرارة

2.3.3. قياس نسبة التقلص

يمثل الشكل (9.3) منحنيات نسبة التقلص لعينات الهيدروكسي أباتيت المضاف إليها نسب مختلفة من

سيليكات الصوديوم بدلالة درجة حرارة التلييد.

نلاحظ زيادة خطية في نسبة التقلص بالنسبة لجميع العينات في المجال 1150 - 1250°C حوالي

(13%) باستثناء العينة HA30SS نلاحظ ثبات نسبي في المجال 1200 C°-1250 C° يرجح ذلك

لعملية التلييد.

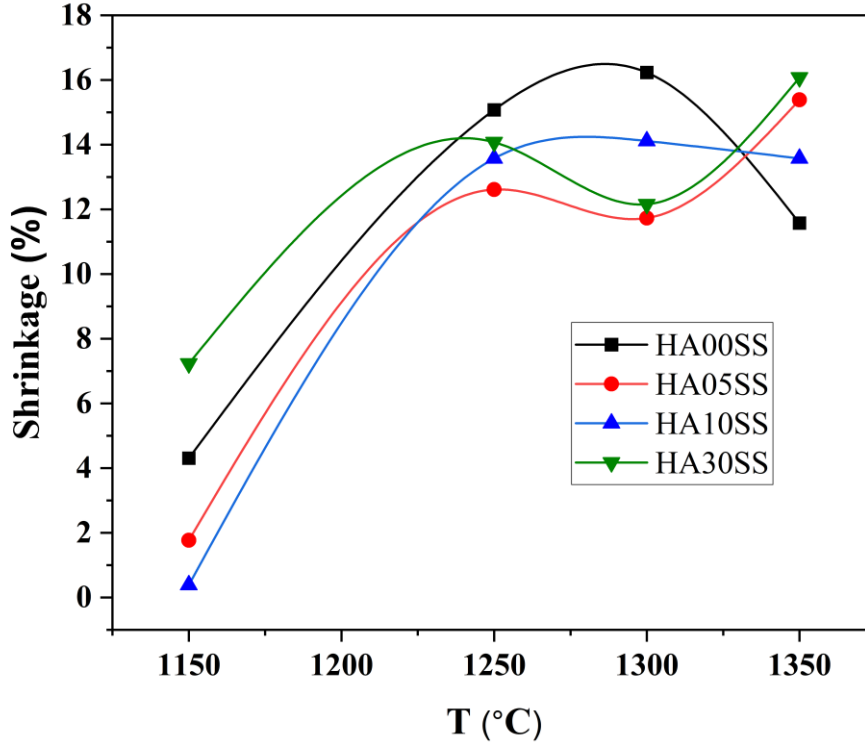
أما في المجال 1250 °C-1300 °C فقد كانت نسبة التقلص ثابتة نسبيا وهذا يعني حدوث عملية التلييد

الجزئي في جميع العينات، ثم تزايدت هذه النسبة في المجال 1300°C-1350°C بالنسبة

للعينتين HA05SS و HA30SS وثبات كلي في نسبة التقلص للعينة HA10SS في ذات المجال بسبب

التلييد التام، أما بالنسبة للعينة HA00SS فنلاحظ انخفاض قليل في النسبة (حوالي 4%) ويعود ذلك الى

تضخم العينة بسبب إعادة تشكل الفراغات المغلقة والمفتوحة ويمكن ترجيح ذلك الى تجاوز درجة حرارة التلييد مما أدى الى تمدد المواد المكونة للعينة وتشوه هيكلها.



الشكل 9.3: التغير في نسبة التقلص للعينات (HA00SS-30SS) بدلالة درجة حرارة التلييد.

3.3.3. قياس الكتلة الحجمية ونسبة الفراغات المفتوحة

يمثل الشكلين (10.3) و(11.3) التغير في الكتلة الحجمية ونسبة الفراغات المفتوحة على التوالي لعينات

الهيدروكسي أباتيت مختلفة تراكيز سيليكات الصوديوم بدلالة درجة حرارة التلييد.

نلاحظ زيادة خطية في الكتلة الحجمية بالنسبة لجميع العينات في المجال الحراري 1150°C إلى 1250°C

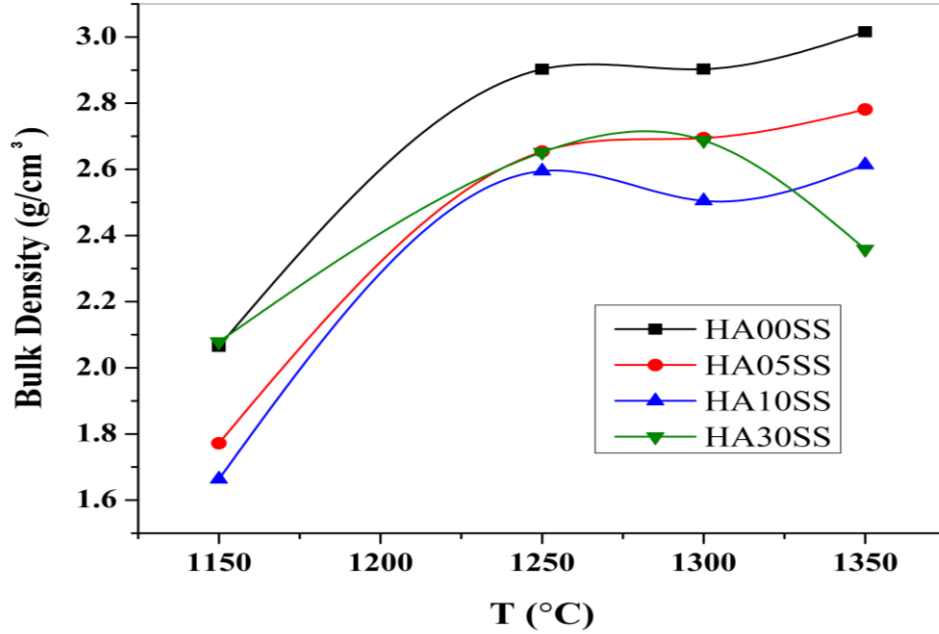
يقابله نقصان في نسبة الفراغات المفتوحة في ذات المجال و هذا ما يتوافق مع نسبة التقلص للعينات، وذلك

بسبب التلييد كما ذكرنا سابقا.

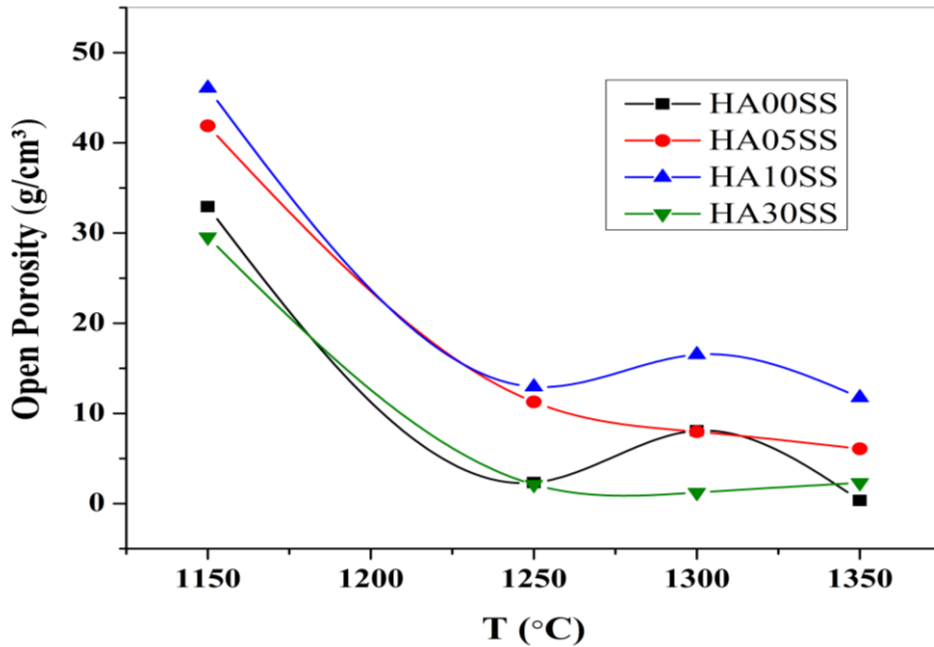
اما في المجال الحراري 1250°C إلى 1350°C فنلاحظ ثبات نسبي للكتلة الحجمية باستثناء العينة

HA30SS فقد انخفضت الكتلة الحجمية في المجال 1300°C إلى 1350°C كما ان نسبة الفراغات

المفتوحة أصبحت شبه ثابتة في المجال 1250°C الى 1350°C مع ارتفاع طفيف للعينة HA00SS عند درجة الحرارة 1300°C وذلك بسبب اعادة تشكل الفراغات المفتوحة الناتجة من تشكل اطوار جديدة ادت الى تمدد العينة.



الشكل 10.3: الكتلة الحجمية العيانية "بالفراغات مفتوحة" بدلالة درجة حرارة التليد



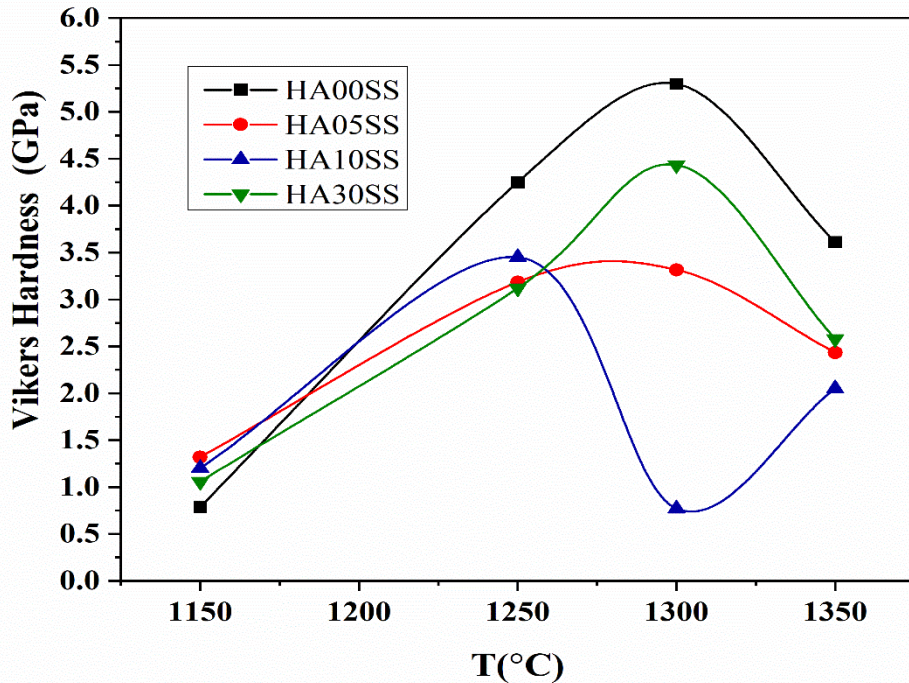
الشكل 11.3: يمثل نسبة الفراغات المفتوحة بدلالة درجة حرارة التليد

4.3.3. قياس الصلادة المجهرية

يمثل الشكل (6.3) التغير في قيم الصلادة المجهرية لعينات الهيدروكسي أباتيت مختلفة تراكيز سيليكات الصوديوم بدلالة درجة حرارة التلييد.

بالنسبة للعينات (HA00SS-HA05SS-HA30SS) نلاحظ زيادة في الصلادة المجهرية في المجال الحراري 1150°C الى 1300°C حيث تبلغ الصلادة المجهرية قيمتها الاعظمية لهذه العينات عند درجة حرارة 1300°C و ذلك راجع الى زيادة الكتلة الحجمية وتشكل أطوار ساهمت في ذلك. ثم تنخفض في المجال 1300°C الى 1350°C بسبب تضخم العينات و تشكل الفراغات المفتوحة .

بالنسبة للعينة HA10SS نلاحظ زيادة في الصلادة المجهرية في المجال الحراري 1150°C الى 1250°C حيث بلغت اقصى قيمة لها (3.4 GPa) ثم انخفضت في المجال 1250°C الى 1300°C ثم تزداد مرة أخرى في المجال 1300°C الى 1350°C .

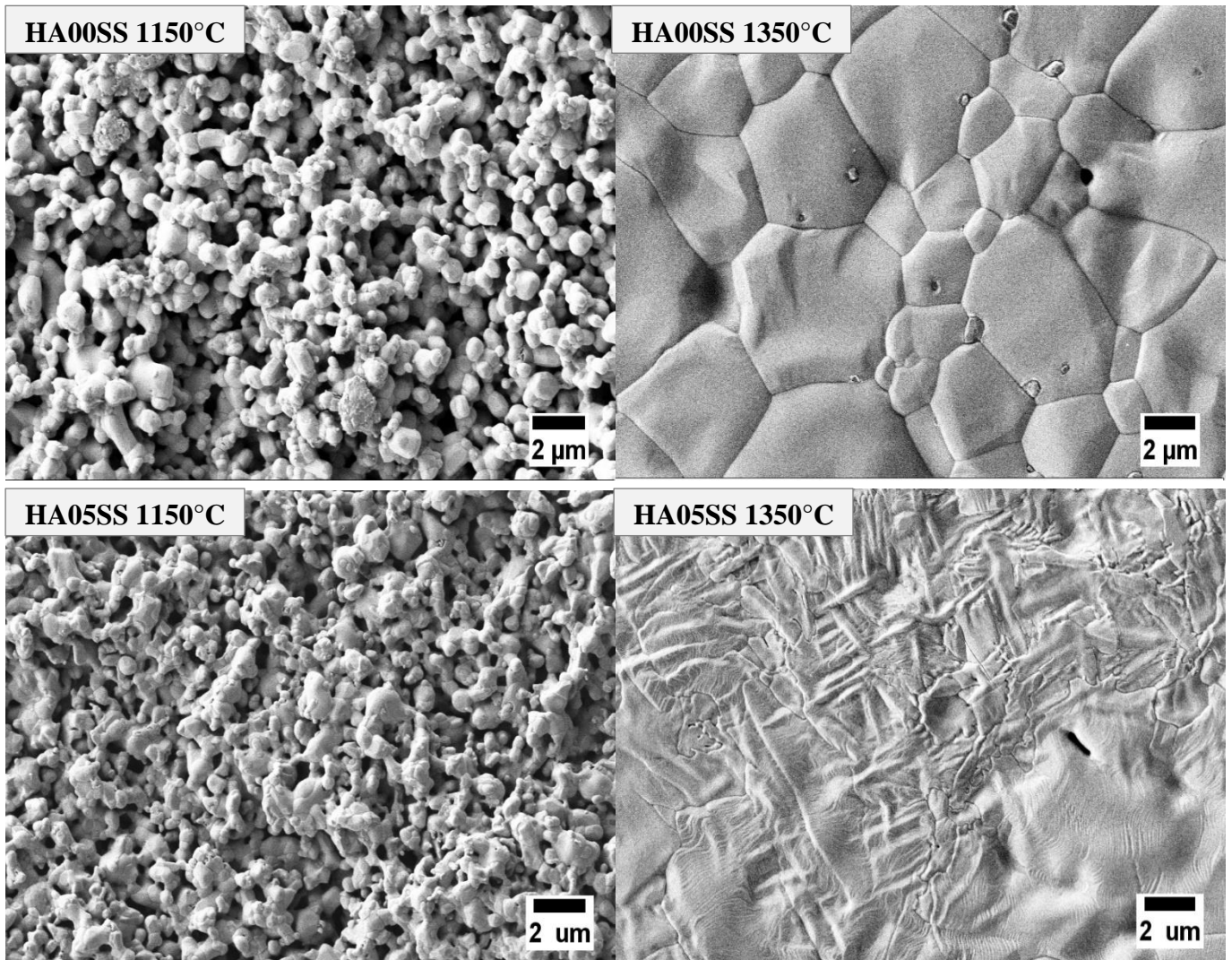


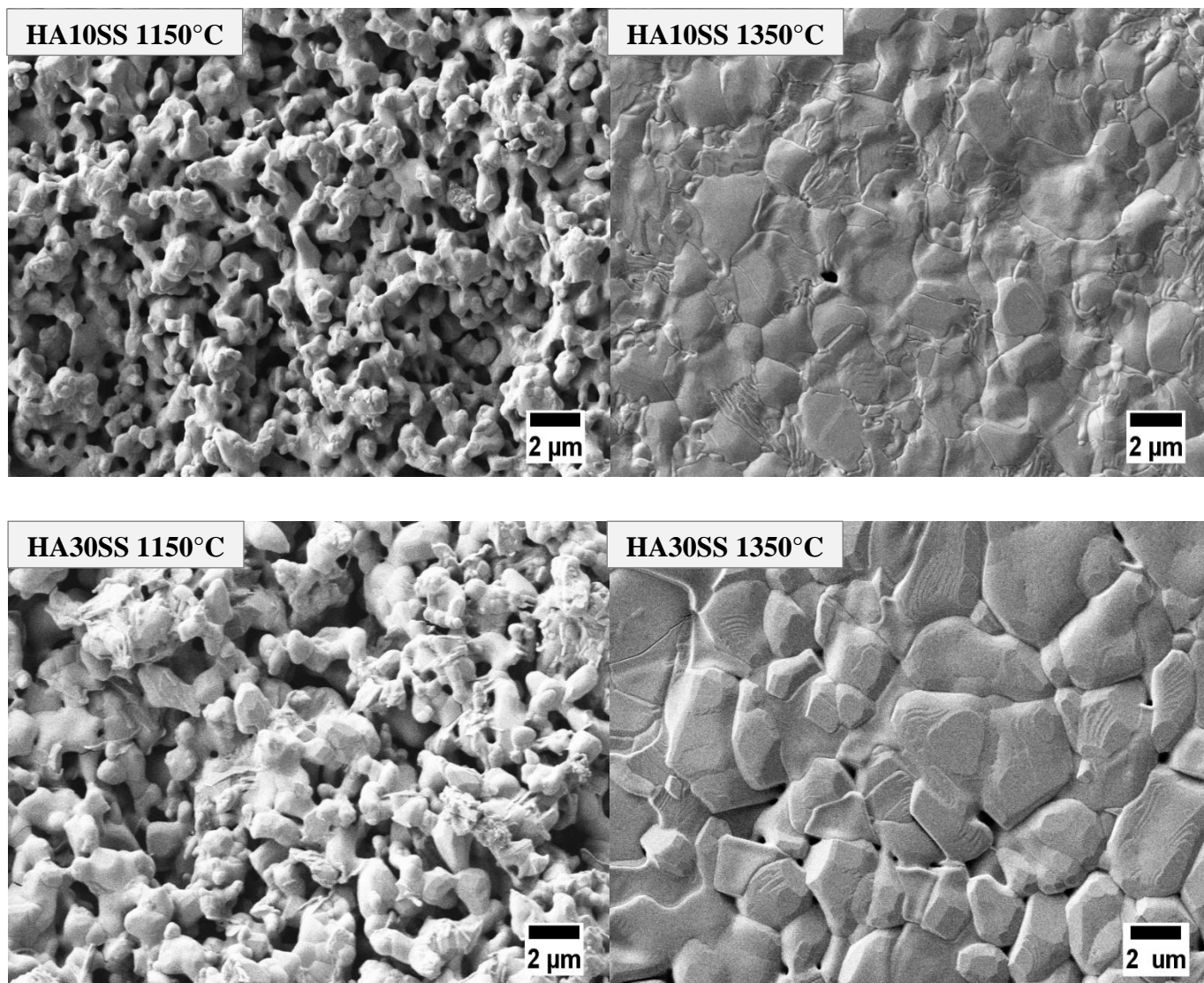
الشكل 12.3: تغير الصلادة المجهرية للعينات (HA00-30SS) بدلالة درجة التلييد.

5.3.3. التحليل بواسطة المجهر الالكتروني الماسح

نلاحظ ان جميع العينات متجانسة ذو شكل كروي في درجة حرارة التلييد 1150°C بالنسبة لكل التراكيز و بزيادة درجة حرارة التلييد (1350°C) نلاحظ ظهور بنية سداسية تخص الهيدروكسي أباتيت بالنسبة للعيينة HA00SS، هناك تأثير جد واضح للإضافة على البنية المورفولوجية للهيدروكسي أباتيت حيث نلاحظ بروز عصيات بالنسبة للعيينة HA05SS، اما فيما يخص العينتين HA10SS و HA30SS فنلاحظ تشكل اطوار سائلة في الحدود الحبيبية مع ظهور اشكال شبه منتظمة في كلتا العينتين وظهور فراغات في

العيينة HA30SS.





الشكل 13.3: صور المجهر الالكتروني الماسح للعينات الملبدة في درجة حرارة 1150°C و 1350°C

الخاتمة



الخاتمة

الخاتمة

في هذا العمل ، نجحنا في تصنيع مركبات ثنائية وثلاثية المتمثلة في مركبات الهيدروكسي أباتيت- ثلاثي فوسفات الكالسيوم و مركبات فوسفات كالسيوم الصوديوم (bioglass)--الفولستانايت-فوسفات ثلاثي الكالسيوم في درجات حرارة منخفضة و مركبات سيليكات كالسيوم الصوديوم (bioglass)-السليكون- ثلاثي فوسفات الكالسيوم انطلاقاً من الهيدروكسي أباتيت الطبيعي و سيليكات الصوديوم المخبري التي تتميز بتطبيقات جد واعدة في تجديد العظم والزيادة في النشاط الحيوي و ذوبانية الهيدروكسي أباتيت في مكان الزرع وكذا في طب وزراعة الأسنان.

وجدنا أن اضافة سيليكات الصوديوم بنسب عالية لها تأثير سلبي على التكتيف والصلادة المجهرية، كما انها أدت لتغيير البنية المجهرية للمركبات، حيث أظهرت شكلاً يشبه العصيات عند تليدها في 1350°C وبنية تشبه حبيبات مستديرة منتظمة في التراكيز الكبيرة أكبر من 10% عند تليدها عند 1350 درجة مئوية.

أظهرت هذه الدراسة أن إضافة 5% من سيليكات الصوديوم لها فعالية في تعزيز التكتيف كما أن إضافة 10% فعالة في زيادة قيم الصلادة المجهرية للمركبات الناتجة، خاصة عند درجة حرارة التليد 1300 درجة مئوية، كما وجدت هذه الدراسة أن لسيليكات الصوديوم تأثير واضح على تفكك الهيدروكسي أباتيت في درجات حرارة منخفضة، واستخدام نسب كبيرة من المواد المضافة يؤثر سلباً على خصائص هذه المركبات.

قائمة المراجع



قائمة المراجع

قائمة المراجع

- [1] D. Katiyar, Propolis: A natural biomaterial, *Materials Today: Proceedings* (2023).
- [2] H. Alexander, J.B. Brunski, S.L. Cooper, L.L. Hench, R.W. Hergenrother, A.S. Hoffman, J. Kohn, R. Langer, N.A. Peppas, B.D. Ratner, S.W. Shalaby, S.A. Visser, I.V. Yannas, CHAPTER 2 - Classes of Materials Used in Medicine, in: B.D. Ratner, A.S. Hoffman, F.J. Schoen, J.E. Lemons (Eds.), *Biomaterials Science*, Academic Press, San Diego, 1996, pp. 37-130.
- [3] A.-C. Derrien, Synthesis and physico-chemical characterisation of geopolymers. Application : mineralization kinetics of geopolymers and of the CaCO₃ biomaterial
Synthèse et caractérisation physico-chimique de matériaux géopolymères. Application : cinétique de minéralisation de géopolymères et du biomatériau CaCO₃ synthétique, Université Rennes 1, 2004.
- [4] O. Richart, Les substituts osseux en hydroxyapatite : Nouveau procédé de fabrication de pièces macroporeuses à gradient de porosité, 1998, p. 1 vol. (212 p.).
- [5] Y. Ariesanti, B.S. Latief, B.P. Priosoeryanto, Use of membrane composite (polyvinyl alcohol-collagen-hydroxyapatite) in mandibular bone regeneration of animal testing Sprague-Dawley rats, *International Journal of Oral and Maxillofacial Surgery* 46 (2017) 200.
- [6] حرايبي, ع. الحميد, تحسين الخصائص الميكانيكية و البيولوجية للهيدروكسي أباتيت الطبيعي، جامعة قسنطينة 1، 2016.
- [7] A. Kumar, P. Kumar, R.K. Mittal, V. Gambhir, Chapter 12 - Materials processed by additive manufacturing techniques, in: A. Kumar, R.K. Mittal, A. Haleem (Eds.), *Advances in Additive Manufacturing*, Elsevier 2023, pp. 217-233.
- [8] Z.U. Arif, M.Y. Khalid, R. Noroozi, A. Sadeghianmaryan, M. Jalalvand, M. Hossain, Recent advances in 3D-printed polylactide and polycaprolactone-based biomaterials for tissue engineering applications, *International Journal of Biological Macromolecules* 218 (2022) 930-968.
- [9] Y. Kang, D.-H. Sun, J.-C. Park, J. Kim, Shape suitability and mechanical safety of customised hip implants: Three-dimensional printed acetabular cup for hip arthroplasty, *Journal of Orthopaedics* 34 (2022) 166-172.
- [10] Q. Zhou, X. Su, J. Wu, X. Zhang, R. Su, L. Ma, Q. Sun, R. He, Additive Manufacturing of Bioceramic Implants for Restoration Bone Engineering: Technologies, Advances, and Future Perspectives, *ACS Biomaterials Science & Engineering* 9(3) (2023) 1164-1189.
- [11] K. Djelal, Development of phosphocalcic bioceramics from natural phosphate, Université de M'sila, 2021.
- [12] A. Rezaei, M.R. Mohammadi, Development of hydroxyapatite nanorods-polycaprolactone composites and scaffolds derived from a novel in-situ sol-gel process, *Tissue Engineering and Regenerative Medicine* 9 (2012) 295-303.
- [13] Z. CHENG, K. ZHAO, W. ZHANG, C. GUO, Preparation of hydroxyapatite scaffolds via freeze-casting using hydrogen peroxide/distilled water, *Journal of The Chinese Ceramic Society* 42(5) (2014) 672-676.
- [14] F. Mezahi, Caractérisations physico-chimiques et Cinétique de bioactivité des biomatériaux: Hydroxyapatite & Verre bioactif 52S4 élaboré par fusion et par voie sol-gel, Constantine, 2009.
- [15] N.V. Bulina, S.V. Makarova, S.G. Baev, A.A. Matvienko, K.B. Gerasimov, O.A. Logutenko, V.S. Bystrov, A study of thermal stability of hydroxyapatite, *Minerals* 11(12) (2021) 1310.
- [16] B. Gusarov, PVDF polymères piézoélectriques: caractérisation et application pour la récupération d'énergie thermique, Université Grenoble Alpes (ComUE), 2015.

قائمة المراجع.....

- [17] I. Zainol, N. Adenan, N. Rahim, C.A. Jaafar, Extraction of natural hydroxyapatite from tilapia fish scales using alkaline treatment, *Materials Today: Proceedings* 16 (2019) 1942-1948.
- [18] م. أسعد, ن. غنام, ع. خليل, دراسة تحضير المركب الكيميائي هيدروكسي الأباتيت اعتماداً على قشر بيض الدجاج كمصدر طبيعي لإستخدامها طبياً. (2016) 38(6) *Tishreen University Journal-Basic Sciences Series* ,
- [19] I. Hilmi, M. Rinastiti, M.K. Herliansyah, Synthesis of hydroxyapatite from local bovine bones for biomedical application, 2011 2nd International Conference on Instrumentation, Communications, Information Technology, and Biomedical Engineering, 2011, pp. 409-411.
- [20] Z. Zuliantoni, W. Suprpto, P.H. Setyarini, F. Gapsari, Extraction and characterization of snail shell waste hydroxyapatite, *Results in Engineering* 14 (2022) 100390.
- [21] S. Pramanik, A.K. Agarwal, K. Rai, A. Garg, Development of high strength hydroxyapatite by solid-state-sintering process, *Ceramics International* 33(3) (2007) 419-426.
- [22] H. Morgan, R. Wilson, J. Elliott, S. Dowker, P. Anderson, Preparation and characterisation of monoclinic hydroxyapatite and its precipitated carbonate apatite intermediate, *Biomaterials* 21(6) (2000) 617-627.
- [23] م. مليكة, تأثير عناصر التطعيم (Na, Mg, Si) على الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للهيدروكسي أباتيت المحضرة بطريقة سائل-هلام, جامعة المسيلة, 2022.
- [24] M. Sadat-Shojai, M.-T. Khorasani, E. Dinpanah-Khoshdargi, A. Jamshidi, Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures, *Acta biomaterialia* 9(8) (2013) 7591-7621.
- [25] S. Senthilkumar, V. Dhivya, M. Sathya, A. Rajendran, RETRACTED ARTICLE: Synthesis and characterization of magnetite/hydroxyapatite nanoparticles for biomedical applications, *Journal of Experimental Nanoscience* 16(1) (2021) 159-179.
- [26] R. Halouani, D. Bernache-Assolant, E. Champion, A. Ababou, Microstructure and related mechanical properties of hot pressed hydroxyapatite ceramics, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 5(8) (1994) 563-568.
- [27] A. Ravaglioli, A. Krajewski, *Bioceramics: materials· properties· applications*, Springer Science & Business Media 1991.
- [28] H. Oonishi, H. Oonishi, S.C. Kim, L.L. Hench, J. Wilson, E. Tsuji, H. Fujita, H. Oohashi, K. Oomamiuda, 27 - Clinical application of hydroxyapatite, in: T. Kokubo (Ed.), *Bioceramics and their Clinical Applications*, Woodhead Publishing 2008, pp. 606-687.

ملخص

تم في هذا العمل دراسة سلوك تلييد مركبات سيليكات الصوديوم-الهيدروكسي أباتيت (HAp) المحضرة بخلط كميات متغيرة من سيليكات الصوديوم (0% إلى 30% وزنا) و HAp. تمت دراسة تأثير درجات حرارة التلييد على التكثيف وتشكل الأطوار والارتباط الكيميائي وصلابة فيكرز للمركبات. أظهرت نتائج التحليل بواسطة جهاز انعراج الأشعة السينية وجود أطوار مختلفة تشتمل على HAp و α , β -TCPE كمكونات رئيسية مع بعض المراحل الثانوية من wollastonite و silicon. أظهر المركب المحتوي على 5% وزنا من الإضافة نتائج بارزة عند تلييده عند درجة حرارة 1300°C، حيث تم الحصول على كثافة حجمية تبلغ 2,7 غ/سم³ وصلابة فيكرز < 3,5GPa. كما تم فحص العينات الملبدة من حيث معدل الانكماش، والكثافة الظاهرية، ونسبة المسامية المفتوحة، وصلادة فيكارز، والبنية المورفولوجية بمختلف التراكيز من الإضافة. أشارت النتائج إلى أن إضافة سيليكات الصوديوم أدت بشكل فعال إلى تحسين بعض الخصائص الفيزيوكيميائية وساهمت في تشكل أطوار و مركبات زجاجية حيوية لها تطبيقات واعدة خاصة في طب وجراحة الأسنان.

Abstract

In this study, the sintering behavior of sodium silicate-hydroxyapatite (HAp) compounds prepared by mixing varying amounts of sodium silicate (0% to 30% by weight) and HAp was investigated. The effect of sintering temperatures on the densification, phase formation, chemical bonding, and Vickers hardness of the compounds was studied. The analysis results using X-ray diffraction revealed the presence of different phases, including HAp and α , β -TCP, as the main components, along with some secondary stages of wollastonite and silicon.

The compound containing 5% by weight of the additive showed significant results when sintered at a temperature of 1300°C, resulting in a volumetric density of 2.7 g/cm³ and Vickers hardness > 3.5 GPa. The sintered samples were also examined for shrinkage rate, apparent density, open porosity, Vickers hardness, and morphological structure at various additive concentrations. The results indicated that the addition of sodium silicate effectively improved some physicochemical properties and contributed to the formation of bioactive glass phases and compounds with promising applications, particularly in surgical dentistry.