

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



ميدان: علوم المادة
فرع: الفيزياء
تخصص: فيزياء المواد

كلية: علوم المادة
قسم: الفيزياء
رقم: PhMat04/2019

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالبة: سميرة بوقاعة

تحت عنوان

دراسة تأثير إضافات الأكاسيد على مركبات

فليوروأباتيت-ألومين

تمت المناقشة يوم 30 / 06 / 2019 أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا
مشرفا ومقررا
مناقشا

جامعة المسيلة
جامعة المسيلة
جامعة المسيلة

د.سمير حمريط
أ.حسين بلهوشات
د.فارس خلف الله

السنة الجامعية: 2019/2018

شكر و عرفان

بادئا ببدأ أحمد الله وأشكر المولى جل شأنه بديع السماوات والأرض، أن شق سمعي وبصري بحوله وقوته وفضله وتوفيقه في إخراج هذا الجهد والعمل إلى النور والذي يعد قطرة من بحر.

أتقدم بالشكر الجزيل بكل ما تحمل هذه الكلمة من معاني التقدير والاحترام الى استاذي الفاضل ومشرفي البروفيسور **بلهوشات حسين** وتتبعه المستمر ونصائحه القيمة لنا في سبيل الوصول الى أحسن النتائج منذ كان الموضوع عنوانا وفكرة إلى أن صار رسالة وبحثا. فله مني الشكر كله والتقدير والعرفان عذرا أستاذي فلم أجد في كل القواميس والمعاجم الكلمات التي تعطيك حقك فشكرا أيها الأستاذ الرمزي.

وأقدم بشكري الجزيل في هذا اليوم إلى أساتذتي الموقرين في لجنة المناقشة رئاسة وأعضاء الدكتور **سمير حمريط** والدكتور **فارس خلف الله**، لتفضلهم عليا بقبول مناقشة هذه الرسالة، فهم أهل لسد خللها، سائلا الله الكريم أن يثيبهم عني خيرا.

كما لا يفوتني الشكر الخاص جدا والعرفان لطالب الدكتوراه **خريفي جلال** الذي لم يبخل عليّ بجهد المتواصل وافكاره النيرة وتوجيهاته وطريقته المثلى في إدارة التحفيز المعنوي وذلك بتخصيص الأوقات الثمينة من أجل إثراء هذا العمل. كما لا أنسى شكر كل طلبة الدكتوراه مخبر فيزياء المواد بالمسيلة على مساعداتهم ونصائحهم القيمة.

الإهداء

الحمد لله حمدا كثيرا مباركا فيه

إلى من علمني أن الأعمال الكبيرة لا تتم إلا بالصبر والعزيمة... إلى **والدي** أطال الله بقاءه وشفاه أهديه ثمرة من ثمار غرسه.

إلى من نذرت عمرها في أداء الرسالة صنعتها من أوراق الصبر وطرزتها في ظلام الدهر على سراج الأمل بلا فتور أو كلل رسالة تعلم العطاء كيف يكون العطاء وتعلم الوفاء كيف يكون الوفاء... إليك غاليتي **أبي**.

إلى الذي قدم الدفع القوي والدعم الوافر إلى من هون لي الصعب ويسر لي كل العسر إليك يا أعز الناس على قلبي أخي الكبير **علي**
إلى من أرى السعادة في أعينهم... والتفاؤل في ضحكاتهم... إلى اخوتي **أحمد**
وحسين.

إلى اختي الرائعة **فتيحة** وزوجها **عبد الرزاق**.

إلى من رافقتني منذ أن حملت حقايب صغيرة ومعها سرت الدرب خطوة بخطوة
وما تزال ترافقني حتى الآن... إلى أختي **فطيمة**.

ثم إلى براعم العائلة **منال**، **زهرة**، **يوسف**، **سفيان**، **محمد مهدي**.
إلى من تعلمت معهم معنى الصداقة... **أهل**، **خنياء**، **سمية**.

إلى كل من أحب
سميرة بوقاعة



الفهرس

1.....	مقدمة
3.....	I. عموميات حول الخزفيات و الخزفيات الحيوية
3.....	1.I. تعريف الخزفيات
3.....	2.I. طبيعة الخزفيات
5.....	3.I. الخصائص العامة للخزفيات
5.....	1.3.I. الخصائص الكيميائية
5.....	2.3.I. الخصائص الحرارية
5.....	3.3.I. الخصائص الميكانيكية
5.....	4.3.I. الخصائص الكهربائية
6.....	5.3.I. الخصائص الضوئية
6.....	4.I. أنواع الخزفيات
6.....	5.I. تعريف الخزفيات الحيوية
7.....	1.5.I. التأريخ
7.....	2.5.I. ترميم العظام
7.....	3.5.I. صناعة الخزفيات الحيوية
7.....	4.5.I. تفاعل الخزفيات الحيوية
8.....	6.I. فوسفات الكالسيوم
10.....	7.I. الأباتيت
11.....	8.I. الفلوراباتيت
11.....	1.8.I. بنية الفلوراباتيت
12.....	2.8.I. الخصائص الفيزيائية والكيميائية
13.....	3.8.I. السلوك الحراري للفلوراباتيت
14.....	4.8.I. طرق تصنيع الفلوراباتيت
14.....	5.8.I. تطبيقات الفلوراباتيت
15.....	9.I. المواد المركبة

15.....	1.9.I. أنواع المواد المركبة.
16.....	2.9.I. الخصائص العامة للمركبات
17.....	II. الطرق التجريبية و الأجهزة المستعملة
17.....	1.II. المواد الأولية المستعملة.
17.....	1.1.II. الفوسفات الطبيعي.
19.....	2.1.II. الكاولان DD3
19.....	3.1.II. الألومين (Al_2O_3)
20.....	4.1.II. الميليت.
22.....	5.1.II. أكسيد التيتانيوم TiO_2
22.....	2.II. تحضير العينات
23.....	3.II. تشكيل العينات.
24.....	4.II. تلييد العينات.
25.....	5.II. قياس التقلص بعد التلييد.
25.....	6.II. حساب الكتلة الحجمية.
26.....	7.II. صقل العينات.
27.....	8.II. قياس الصلادة المجهرية
28.....	9.II. دراسة البنية البلورية
29.....	10.II. دراسة البنية المجهرية
30.....	III. النتائج و المناقشة
30.....	أ. التحليل الكمي لفوسفات الطبيعي بواسطة فلورة الأشعة السينية.
31.....	ب. التحليل الكيفي بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية.
32.....	1. III. المحور الأول : دراسة تأثير إضافة الكاولان والألومين المخبري على الفليوروأباتيت.....
32.....	1.1. III. قياس نسبة التقلص.....
33.....	2.1.III. الكتلة الحجمية بالفراغات المفتوحة (Bulk Density)
34.....	3.1.III. نسبة الفراغات المفتوحة.
35.....	4.1.III. الصلادة المجهرية.
36.....	5.1.III. التحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية.

40.....	III 6.1 . البنية المورفولوجية.....
42.....	III 2.دراسة العينات لمركبات الألومين – فليورو أباتيت المضاف اليها أكسيد التيتانيوم.....
42.....	III 1.2. نسبة التقلص بعد التلييد.....
43.....	III 2.2. الكتلة الحجمية بالفراغات المفتوحة (Bulk Density)
44.....	III 3.2.نسبة الفراغات المفتوحة.....
45.....	III 4.2. الصلادة المجهرية.....
45.....	III 5.2. التحليل بواسطة انعراج الاشعة السينية.....
51.....	III 5.2. البنية المورفولوجية.....
53.....	الخاتمة.....
54.....	قائمة المراجع.....

مقدمة

ارتبطت صناعة الخزف بوجود الإنسان منذ القدم، حتى أصبحت تشكل في يومنا الحالي أهم المواد التي يحتاجها الإنسان، حيث تُعتبر صناعة الخزفيات واحدةً من أهم الصناعات التقليدية والتقنية التي لا زالت مُستمرةً حتى هذا اليوم.

إن الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد الخزفية من معامل تمدد حراري ضعيف واستقرار كيميائي كبير وناقلية كهربائية ضعيفة ودرجة حرارة انصهار عالية، هي التي أهلتها لإحتلال هذه المكانة الهامة في الصناعات الحديثة.

تمتلك الجزائر موارد طبيعية غنية ووفيرة مثل الفوسفات الطبيعي التي تقع في شرق البلاد في جبل العنق (تبسة).

حيث تعد فوسفات الكالسيوم من أكثر المواد الحيوية استخدامًا في جراحة العظام والأسنان.

في الواقع، فإن تشابه تراكيبها الكيميائية مع تلك الموجودة في الأنسجة الصلبة للعظام والأسنان، وتوافقها الحيوي وخصائص نشاطها الحيوي، يجعلها قابلة للاستعمال كبديل للعظام مثل فوسفات الكالسيوم ذات بنية الأباتيت (هيدروكسي أباتيت ومركبات الفليوروأباتيت).

استعملنا في دراستنا تأثير الكاولان والألومين (لأنه جزء من السيراميك متعدد الأغراض ويمكن استعماله في التطبيقات الطبية الحيوية وغيرها بسبب أدائه الميكانيكي والحراري والتوافق الحيوي الجيد والخامل حيويًا).

كما توفر هذه المواد الخزفية أيضًا بعض الخصائص الأساسية لاستخدامها كمواد حيوية:

- لا يسبب ردود فعل سامة عند زرعها بجوار الأنسجة الحية.
 - من المهم أن تظهر هذه المواد سلوكًا حيويًا.
 - يجب أن يكون لهذه المواد خواص ميكانيكية تتنافس قدر الإمكان مع خواص النسيج البديل.
- تطرقنا من خلال هذا البحث لدراسة نظرية وشاملة عن المواد الخزفية في الفصل الأول.

أما بالنسبة للفصل الثاني فتناولنا ماهية المواد الأولية المستعملة في بحثنا هذا وأهم مراحل عملية التحضير للمساحيق والخلائط وتشكيل العينات بمختلف التراكيز وتليدها عند مختلف درجات الحرارة، وكذا الإشارة إلى طرق التحليل كدراسة الكتلة الحجمية والصلادة المجهرية والبنية البلورية والمجهرية... إلخ، كما قمنا بتوضيح مختلف الأجهزة المستعملة في هذا البحث.

خصصنا الفصل الثالث لعرض شامل للنتائج التجريبية المتحصل عليها ومناقشتها حيث تتمثل هذه النتائج في تحليل ودراسة الكتلة الحجمية الظاهرية ودراسة البنية البلورية بواسطة إنعراج الأشعة السينية والبنية المجهرية بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح، كما تشمل أيضا قياس الصلادة المجهرية، وذلك في محورين أساسيين: المحور الأول دراسة تأثير إضافة الكاولان والالومين المخبري على تليد الفليورو أباتيت. أما المحور الثاني فخصص لدراسة تأثير أكسيد التيتانيوم على مركبات الألومين-فليور أباتيت. في آخر المذكرة تناولنا ملخصا يشمل نتائج البحث.

الفصل الأول

عموميات حول الخزفيات

و الخزفيات الحيوية

1.I تعريف الخزفيات

إن توغل الخزفيات (Ceramics) في حياة الإنسان وتلبيتها لمختلف احتياجاته مع تطور استخداماتها عبر مختلف حضاراته جعلها تأخذ بعدين مختلفين و تعريفين متباينين يحددان النظرة التقليدية التي هي وليدة الحاجة والصدفة، والنظرة الحديثة ذات التقنيات الصناعية المدروسة والمتطورة. فمن الناحية التقليدية تعرف الخزفيات على أنها فن صناعة الفخار وتعتمد أساسا على خاصية تحويل الغضار أو الصلصال عند مزجه بكمية من الماء إلى عجينة لدنة سهلة التشكيل، يتم بعد ذلك تسخينها عند درجات حرارة عالية نسبيا لنحصل في النهاية على مادة صلبة وصلدة. بينما من الناحية الحديثة، وحسب الجمعية البريطانية للخزفيات 1979م هي مواد صلبة مصنعة غير معدنية وغير عضوية يتم الحصول عليها من المواد الأولية بعد المعالجة الحرارية. يمثل الجدول 1. I بعض أنواع الخزفيات [1].

الجدول 1. I: بعض أنواع الخزفيات [2].

SiC, B ₄ C	كربيدات
Si ₃ N, TiN, BN	نتريدات
ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO, TiO ₂	أكاسيد بسيطة
MgO, 2Al ₂ O ₃ , 5SiO ₂	كورديريت
Al ₂ O ₃ , 2SiO ₃	ميليت

2.I طبيعة الخزفيات**• الطبيعة الكيميائية**

الخزفيات هي مواد صلبة ذات بنية بلورية أو لا بلورية وذات مركبات لا معدنية ولا عضوية [3] حيث يمكنها أن تتكون من عناصر من أشباه المعادن وتركيباتها، أو من هذه الأخيرة مع واحد أو أكثر من العناصر المعدنية، أي أن الروابط الكيميائية ذات طبيعة أيونية أو/ تكافئية [3].

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

أمثلة	الطبيعة الكيميائية للمركبات
- الكربون (C)	-شبه معدن حر.
- كربيد البور (B ₄ C)	-تركيب أشباه المعادن.
- نتريد الألمنيوم (AlN)	-تركيب شبه معدن ومعدن.

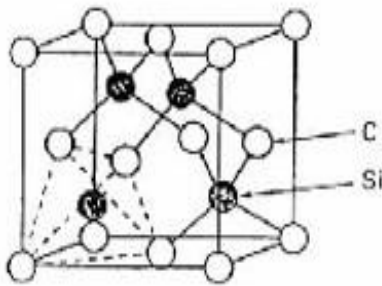
● البنية البلورية

تتعلق البنية البلورية للخزفيات مباشرة بطبيعة الروابط البلورية السائدة، فإذا كانت أغلبية الروابط أيونية تأخذ البنية تعبئة متراسة، ذات أكبر كثافة ممكنة، أين يحاط كل أيون بأكثر عدد من الأيونات ذات الشحنة المخالفة له. نلاحظ هذا في مختلف المركبات الأكسجينية، حيث تتكون البنية من تراص لذرات الأكسجين محاطة بمختلف الأيونات المعدنية المتوضعة في مواقع ثمانية الوجوه [4]. أما إذا كانت الروابط التكافئية هي السائدة، فإن ترتيب و توضع الذرات يكون متعلقا بعدد الروابط الحرة، ويأخذ المركب الخزفي في هذه الحالة بنية مماثلة لبنية الألماس [4].

● البنية المجهرية

تتكون البنية المجهرية للخزفيات من تجمع حبيبات ذات أبعاد لا تتعدى عموما $10 \mu m$ وذات توجهات مختلفة، ويعرف الطور البيني الذي يفصل بين هذه الحبيبات بالحدود الحبيبية إلا أن الخزفيات لا تخلو من الفراغات المنتشرة في حجم المادة (الشكل I. 1. (أ)). [4]

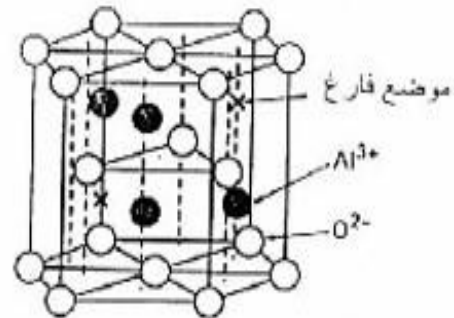
ترتبط البنية المجهرية بطرق التحضير وبنقاوة المادة الأولية، إذ أن الحدود الحبيبية وتركيز الفراغات لها تأثير كبير في السلوك الميكانيكي والحراري لهذه المواد (الشكل I- 2 (ب)) [4]، يرتبط توزيع الأطوار في حجم المادة الخزفية وشكلها بخصائص المواد الخزفية.



كل Si هو في مركز الرباعي (خط منقطع) ذي القمم 4C.

بنية الرباعية لكربيد السيليكون.

(ب)

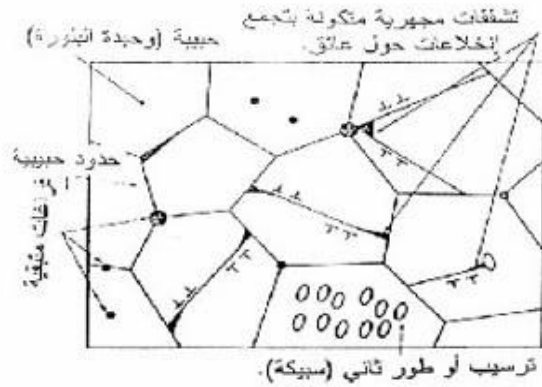


تجمع متراس للأيونات O^{2-} مع أيونات Al^{3+} في ثلثي المواضع الثمانية.

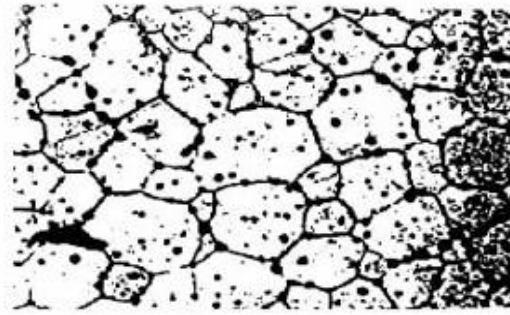
بنية العنصرية للألمين.

(أ)

الشكل I. 1: تمثيل لأهم البنى البلورية للخزفيات [4]



تأثير البنية المجهرية : تكوين التشققات المجهرية بتجمع الإنخلاعات حول عائق (حدود حبيبية، ترسيب) (ب)



بيان توزيع الفراغات (أ)

الشكل I 2: تمثيل عام للبنية المجهرية للخزفيات [4].

3.I الخصائص العامة للخزفيات

1.3.I الخصائص الكيميائية

تتميز المواد الخزفية بمقاومتها الكيميائية العالية والتي ترجع أساسا إلى متانة الرابطة الكيميائية التي تربط بين الذرات المكونة لها [3] وهي أهم ما يميز الخزفيات عن باقي المواد الصلبة، إذ تتشكل الروابط الكيميائية للخزفيات من خليط لروابط أيونية وروابط تكافئية بنسب مختلفة .

2.3.I الخصائص الحرارية

نظرا لقوة استقرار الرابطة الكيميائية للخزفيات، تكون لهذه الأخيرة مقاومة عالية لدرجات الحرارة، ففي ميدان الخزفيات توجد مواد درجة انصهارها تفوق 2000°C ، نذكر على سبيل المثال TiN الذي تصل درجة انصهاره إلى 2925°C .

3.3. I الخصائص الميكانيكية

معظم المواد الخزفية هي مواد هشة و مقاومة للتشوه لإمتلاكها معاملات مرونة كبيرة مقارنة بالمعادن، و ذلك بسبب روابطها الكيميائية القوية التي لا تسمح بإنزلاق المستويات البلورية بالنسبة لبعضها البعض عند التأثير عليها ميكانيكا [3].

4.3.I الخصائص الكهربائية

إن جميع إلكترونات التكافؤ للعناصر المكونة للمركب تكون مقيدة، لذا فالخزفيات نواقل كهربائية رديئة نتيجة للطبيعة المزدوجة للروابط (أيونية-تساهمية)، لكن رغم ذلك فإنه ضمن شروط محددة توجد مجموعة من الخزفيات نصف ناقلة وناقلة وفائقة الناقلة [5].

5.3.I. الخصائص الضوئية

تمتلك أيونات المعادن الإنتقالية دورا كبيرا في إعطاء الألوان للخزفيات فمثلا الألومين أحادي البلورة و عديم اللون يتلون باللون الوردي في وجود نسب قليلة جدا من أكسيد الكروم $[6]Cr_2O$.

4.I. أنواع الخزفيات

من الناحية الصناعية يمكن تصنيف الخزفيات إلى قسمين:

- **الخزف التقليدي (Traditional Ceramics)**

يتمثل في المنتجات الخزفية التي تحتوي على الطين clays بنسبة تقدر بـ (20% إلى 100%) ويصطلح عليه أحيانا بالمصطلحات التالية: الفخار، الاواني الخزفية، الخزف الحجري، الخزف الصينية والبورسلين [7].

- **الخزف الهندسي (Engineering Ceramics)**

تعتبر الخزفيات التقليدية هشة بسبب احتوائها على مسامات (Pores) وشقوق (Cracks) زيادة على هذا عامل مرونتها ضعيف بسبب نسبة الأطوار الزجاجية (glassy phases)، لكن الخزف الهندسي يختلف عن الخزف التقليدي من ناحية الكثافة التامة مع القليل من الشقوق ومعامل مرونة مرتفع.

في بعض الأحيان يطلق مصطلح الخزف المتطور (Advanced Ceramics) على المنتجات الخزفية المستخدمة في التطبيقات المهمة مثل الكهربائية، المغناطيسية الضوئية، الكيميائية، الحرارية، الميكانيكية، البيولوجية والنووية والحيوية مثل الماس (C) واكسيد التيتان (TiO_2) وكربور السيلسيوم (SiC) والكوارتز (SiO_2) والألومين (Al_2O_3) [7].

5.I. تعريف الخزفيات الحيوية

بعد ان كان استخدام المواد الخزفية في الصناعة الطبية بشكل رئيسي كأدوات خارجية أصبحت في الوقت الحالي تشكل الأغلبية الساحقة من المواد المستخدمة في عمليات الزراعة وذلك بغرض إصلاح أو استبدال الأجزاء المتضررة (من أنسجة العظام أو الأسنان) في الاجسام. مع العلم أنه يجب أن تتوفر المواد على بعض الخصائص الأساسية لتستعمل كمواد حيوية والمتمثلة اولا في العلم أنه يجب أن لا تسبب اي رد فعل تسممي عند زراعتها بجوار النسيج الحي ، وأيضا من المهم أن تبدي هذه المواد سلوك نشط حيويا ، وبمعنى آخر يجب العمل على تطوير وصلة مستقرة بين الزرع والنسيج الرابط وأخيراً يجب أن تمتلك هذه المواد خصائص ميكانيكية تجاري خصائص النسيج المستبدل قدر المستطاع .

هذه الخصائص المهمة وغيرها متوفرة ببعض المواد الخزفية الخاصة والتي أهلت البعض منها لأن تستعمل للزراعة في الغالب كبدايل الورك والأسنان والركبة ولمعالجة أمراض التهاب ماحول السن بالإضافة لإعادة بناء الفك أو كحشو عظمي بعد جراحة الأورام [8]. من أهم هذه المواد والمستخدمة صناعيا بعض الخزفيات

الزجاجية والهيدروكسيدباتيت الذي يلتصق ذاتيا مع العظم ، ولا تزال الأبحاث تقضي لاكتشاف مواد خزفية حديثة ذات خصائص باهرة . كما أن ما تقدم من تعريف وتصنيف للمادة الحيوية يمكن أن ينطبق كذلك على مجموعة من الخزفيات التي يطلق عليها تسمية الخزفيات الحيوية .

1.5.I. التاريخ

قبل سنة 1925 كانت الغرائس الطبية تصنع غالبا من معادن نقية نسبيا، ثم شهدت سنة 1925 بداية استخدام السبائك الطبية مثل سبيكة Ti-64Al-4V ، وفي سنة 1969 اكتشف هينش وآخرون أن أنواعا مختلفة من الزجاجيات والخزفيات يمكن استخدامها في العظم الحي [9, 10] وقد استلهم هينش هذه الفكرة أثناء توجهه إلى مؤتمر عن علم المواد، إذ التقى في طريقه إلى المؤتمر عقيدا عائدا لتوه من حرب فييتنام، وأنبأ العقيد بأن أجساد الجنود المصابين كثيرا ما تنبذ الغرائس المزروعة فيها، فاهتم هينش بهذه المسألة وبدأ في البحث عن مواد متوافقة مع الجسم الحي، مما نتج عنه خلق مادة جديدة سميت بالزجاج الحيوي (Bioglass).

2.5.I. ترميم العظام

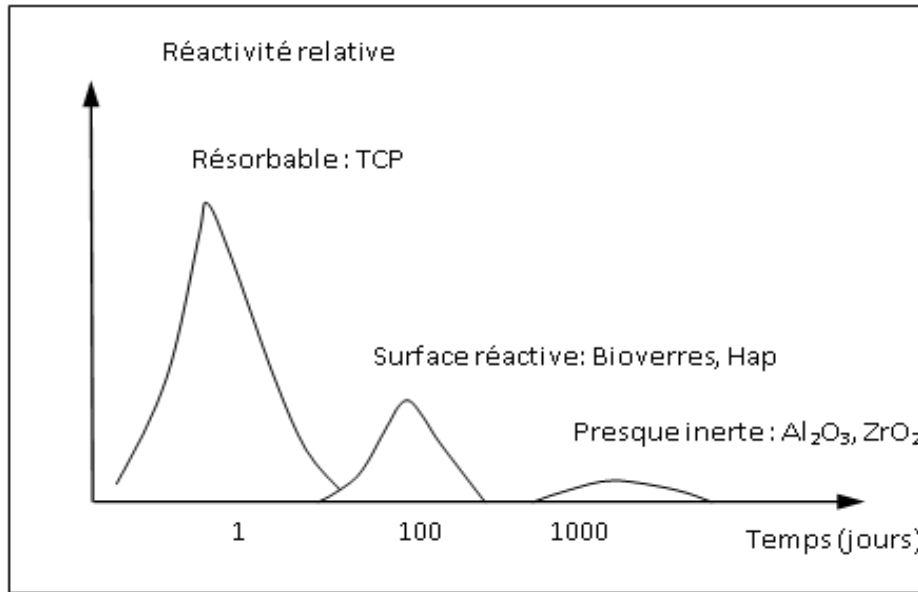
تساعد الخزفيات في دعم وترميم ما يمكن أن تتعرض له العظام من صدمات أو جراحة لهذا نستخدم مواد خزفية نشطة حيويا مثل الفوسفات ثلاثي الكالسيوم (TCP) $(Ca_3(PO_4)_2)$ ، الهيدروكسي أباتيت و الفليوأباتيت أو مواد خاملة حيويا بعد تغليفها بالفوسفات ثلاثي الكالسيوم، ليتم مع الزمن نمو العظم داخل منطقة المادة النشطة حيويا [11].

3.5.I. صناعة الخزفيات الحيوية

تعتمد صناعة الخزفيات الحيوية على نفس الطرق المتبعة لمعالجة الخزفيات الصناعية، وتتطلب صناعة الخزفيات الحيوية مواد عالية النقاوة ومراقبة جيدة لنمو الطور والمسامية (الخزفيات المسامية) بغية تحسين خاصية الالتصاق، وهذا ما يستدعي تقنيات معالجة خاصة [11].

4.5.I. تفاعل الخزفيات الحيوية

تعتمد إمكانات السيراميك كمواد حيوية على توافقها مع البيئة الفسيولوجية، وكذلك خصائصها الكيميائية والفيزيائية والميكانيكية. يمكن تصنيف هذه المنتجات وفقاً لتفاعلها تجاه الأنسجة، وهناك ثلاثة أنواع: السيراميك القابل للامتصاص، والسيراميك القابل للتناقص السطحي، والسيراميك الخامل [12].



الشكل I 3. التفاعل النسبي لبعض الخزفيات الحيوية (Hap : hydroxyapatite, TCP : phosphate tricalcique) [12].

يعتبر السيراميك الحيوي الخامل من المواد المتوافقة حيويًا وتحافظ على خواصها الكيميائية والميكانيكية أثناء التعرض للبيئة الفسيولوجية. هذه هي عادة مواد خزفية من نوع الأكسيد تتميز بخمولها الكيميائي والبيولوجي الكبير. لا يؤدي غرس هذا النوع من المواد إلى الرفض أو التفاعل الأنزيمي أو المعلومات الكيميائية الحيوية بواسطة الخلايا عن وجود الزرع.

من بين السيراميك الخامل (bioinerte) الألومينا والزركونيا، والتي تستخدم في الأطراف الاصطناعية الورك بسبب معامل الاحتكاك المنخفض، و أيضا لزراعة الأسنان .

ومن بين السيراميك القابل للتناقص السطحي عائلة فوسفات الكالسيوم المذكورة في الجدول I 3 .

I.6. فوسفات الكالسيوم

فوسفات الكالسيوم هي المرحلة المعدنية الرئيسية للأنسجة الصلبة للعقاريات وفي وقت مبكر من عام 1926 أظهر De Jong ، باستخدام حيود الأشعة السينية ، تشابه معادن العظام مع معادن فوسفات الكالسيوم مع بنية الأباتيت [13] . ولأكثر من عشرين عامًا كانت فوسفات الكالسيوم من المواد الحيوية الموجودة التي تم اختيارها كموضوع لعدة أعمال أساسية أدت إلى تطبيقات بيولوجية [14] وهي من بين الأكثر استخدامًا في جراحة العظام أو الأسنان عند الحاجة إلى إضافات الحشو في الواقع، إن مكوناتها الكيميائية قريبة من

الأنسجة الصلبة للعظام والأسنان ، كما أن توافقها الحيوي وخصائص نشاطها الحيوي تجعلها قابلة للاستخدام كبديل للعظام إما كملئ للعيوب أو كعنصر بديل [15].

تتميز هذه المركبات بنسبتها المتكافئة للعنصرين الكيميائيين الرئيسيين (الكالسيوم / الفوسفور) :

القائمة الكاملة لفوسفات الكالسيوم المعروفة، بما في ذلك الاختصارات المعيارية ونسبها (Ca / P) الذرية، ترد في الجدول I. 3 ، هناك مركبات معينة فقط مفيدة للتطبيقات الطبية الحيوية تلك التي لديها نسبة Ca / P أقل من 1 ليست مناسبة للزرع في الجسم بسبب قابلية ذوبانهم العالية والحموضة.

- توضح المقارنة بين النسب Ca / P الذرية لفوسفات الكالسيوم مقارنة بالأنسجة المكلسة (الجدول I. 3) أن نسب هيدروكسيباتيت والفوسفات تريكالسيوم والفليوروأباتيت هي الأقرب، ولهذا السبب تم اختبارهم في الجسم الحي. بالإضافة إلى ذلك، تتمتع هاته المركبات بميزة كونها نشطة حيويًا للأول ويمكن تحليلها للمرة الثانية.

- يحتوي الفليوروأباتيت أيضًا على نسبة Ca / P قريبة جدًا من نسبة الأنسجة الصلبة (1.67).

الجدول I. 3: يمثل عائلة فوسفات الكالسيوم [16]

Symbole	Nom	Formule	Ca/P
TTCP	Phosphate tétracalcique	$Ca_4(PO_4)_2O_2$	2,00
HAP	Hydroxyapatite	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	1,67
FAP	Fluoroapatite	$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	1,67
β - TCP	Phosphate tricalcique anhydre β	$Ca_3(PO_4)_2$	1,50
OCP	Phosphate octocalcique	$Ca_8H_2(PO_4)_{6,5}H_2O$	1,33
DCPD	Phosphate dicalcique dihydraté	$CaHPO_4, 2H_2O$	1,00
DCPA	Phosphate dicalcique anhydre	$CaH(PO_4)$	1,00
PPC	Pyrophosphate de calcium	$Ca_2P_2O_7$	1,00
MCPM	Phosphate monocalcique mono hydraté	$Ca(H_2PO_4)_2, H_2O$	0,50
PCP	Phosphate monocalcique anhydre	$Ca(H_2PO_4)_2$	0,50

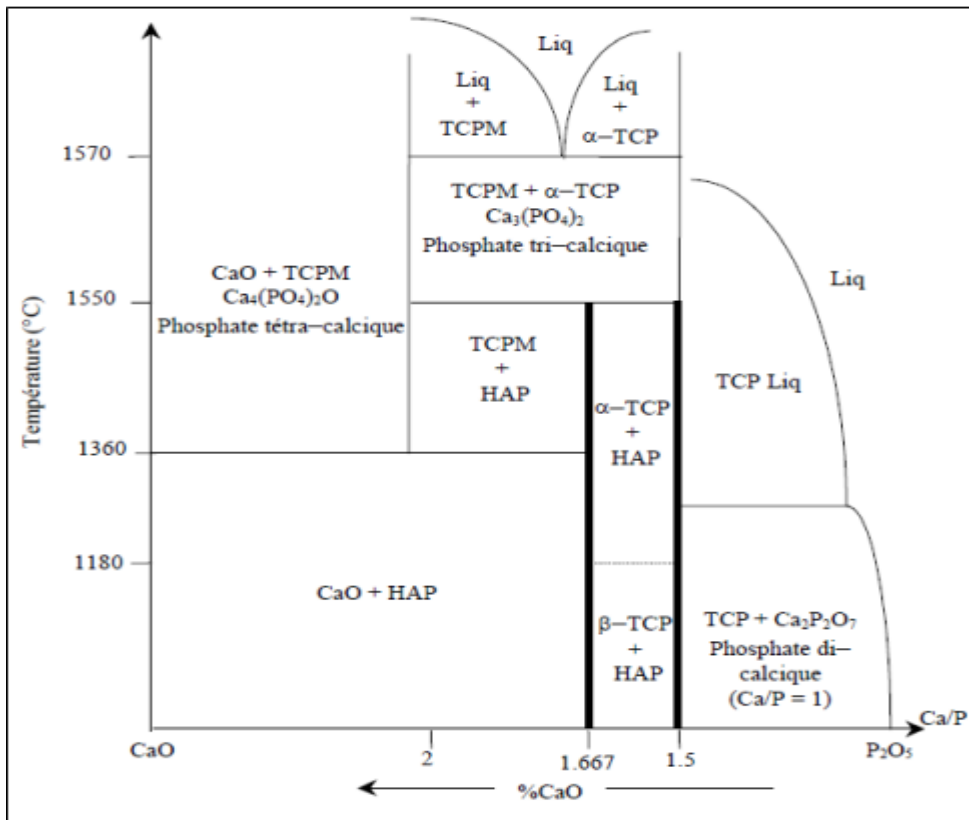
7.I. الأباتيت

الأباتيت عبارة عن عائلة من المعادن تحتوي على تركيبة كيميائية $M_{10}(XO_4)_6Y_2$ ، حيث: M : كاتيونات ثنائية التكافؤ عموماً ($Ca^{2+}, Sr^{2+}, Cd^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+}, Ra^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}$)، XO_4 عبارة عن مجموعة أيونية ثلاثية التكافؤ ($PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, VO_4^{3-}, AlO_4^{3-}, CrO_4^{3-}, ReO_4^{3-}$) و Y : أيون أحادي التكافؤ ($OH^-, F^-, Cl^-, Br^-, I^-$) [17].

الأباتيت غالباً ما يكون غير متكافئاً وقد تحدث بدائل كثيرة. يلعب هذا القياس غير المتكافئ دوراً مهماً في خلق الترابط بين المكونات المعدنية والعضوية للأنسجة المتكلسة.

وللأباتيت خواص كيميائية معينة تسمح لهم بالتنكيف مع اوساط فسيولوجية مختلفة أكبر بشكل ملحوظ من تلك الموجودة في المعادن الحيوية على نطاق واسع مثل كربونات الكالسيوم، وهو ما يفسر تفوقهم الذي لا يمكن إنكاره على الأخير ونجاحاتهم في المجال البيولوجي.

تتمثل إحدى خصائص بنية الأباتيت في قدرته على تكوين حلول صلبة وقبول عدد كبير من البدائل (الشكل 3.I).



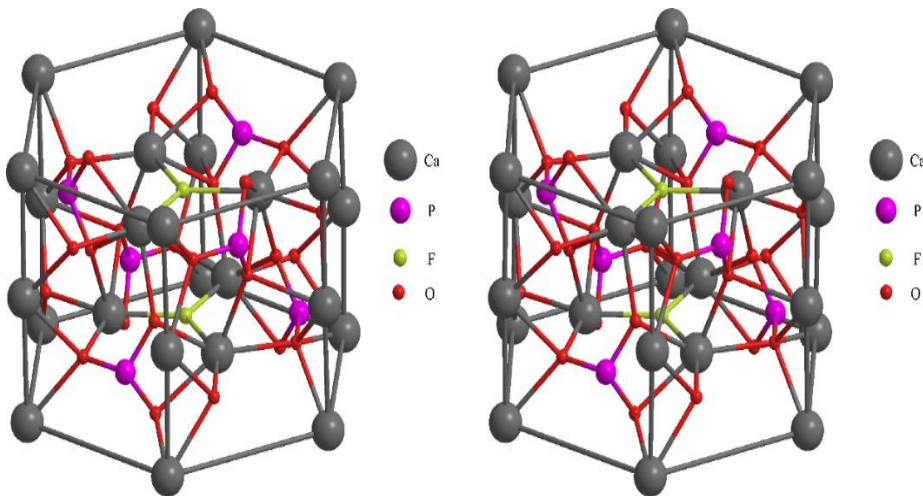
الشكل 3. I: مخطط الأطوار للنظام CaO-P₂O₅

8.I. الفليوروأباتيت

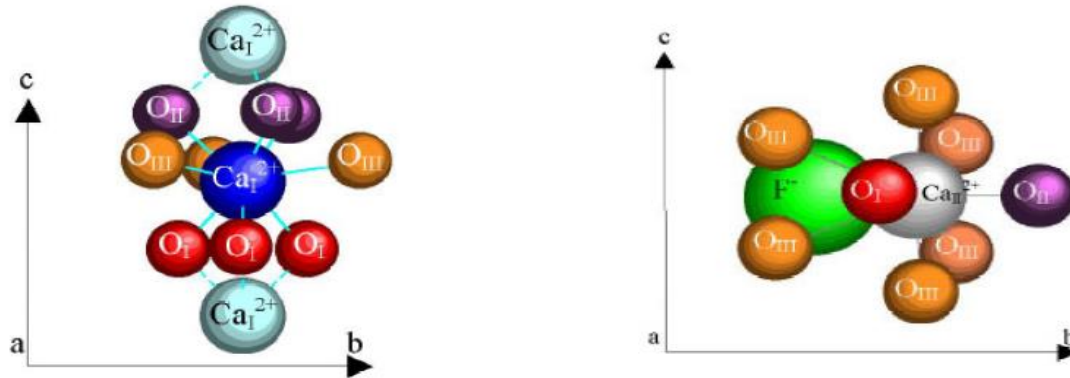
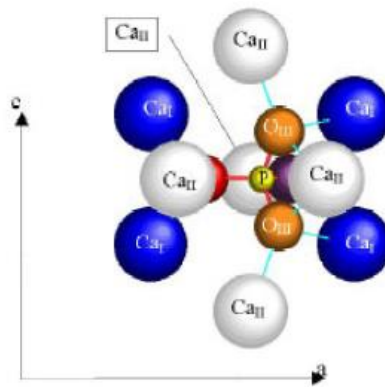
الفليوروأباتيت (Fap) $(Ca_{10}(PO_4)_6F_2)$ هو المركب الأكثر ثباتًا في عائلة الأباتيت ، ويُعرف أيضًا أنه نقي تقريبًا في حالته الطبيعية (مثل Kola phosphate). بالإضافة إلى ذلك ، تعد Fap مضيئًا مناسبًا للعديد من البدائل التي يمكن أن تغير خصائصها الفيزيائية و / أو البيولوجية. معظم هذه البدائل غير ضارة ، وضرورية في بعض الأحيان للجسم ، لكن بعضها قد يكون خطيرًا جدًا ، أو قد يكون سامًا أو يسبب تغييرات لا رجعة فيها في Fap. كل هذه التطبيقات تعزز الاهتمام العلمي لهذا المركب. و هي واحدة من أوائل الأباتيت التي وصفت هيكلها [18, 19] ، ويعتبر نموذجًا مرجعيًا لوصف الأباتيتات الأخرى [20].

1.8.I. بنية الفليوروأباتيت

العديد من الأعمال أظهر أن بنية الأباتيت مشتقة من فليوروأباتيت الصيغة $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ الشكل الأكثر شيوعًا هو سداسي [18]. يظهر الهيكل في (الشكل I. 4). تحتل أيونات Ca^{2+} موقعين مختلفين من التماثل. توجد أربعة أيونات Ca^{2+} في الأعمدة على طول المحاور الثلاثية. ويطلق عليهم عادة Ca_I (أو عمود Ca). يتم تنسيق Ca_I مع تسع ذرات O ، مع ستة روابط قصيرة تحدد المنشور ثلاثي الزوايا تقريبًا وثلاث روابط أطول توجّه الوجوه المنشورية (الشكل I. 5). يشارك متعدد السطوح Ca-O₉ الوجوه المثلثية لتشكيل سلاسل موازية للمحور C. أما الأيونات الستة Ca^{2+} الأخرى المسماة Ca_{II} أو Ca المثلثية فتشكل مجموعتين مثلثيتين. إن أيونات Ca_{II} هي سبعة منسقة ، مع ست ذرات أكسجين وواحد F (أيون). تحتل أيونات PO_4^{3-} الستة مواقع مماثلة لأيونات Ca_{II} ، مما يؤدي إلى توسيع المواضع المثلثة (الشكل I. 6). ترتبط المجسم متعدد الوجوه Ca_I و Ca_{II} بواسطة ذرات الأكسجين إلى رباعي الأسطح PO_4^{3-} . تحتل الأيونات F^- مركز مثلثات Ca_{II} (الشكل I. 4).



الشكل I. 4: الخلية الأولية للFap [24]

الشكل I. 4: أيونات Ca_{II}^{2+} و Ca_{I}^{2+} و محيطها [21]الشكل I. 5: أيونات PO_4^{3-} و محيطها [21]

2.8.I الخصائص الفيزيائية والكيميائية

يحتوي الفلوروأباتيت على 39.68% من الكالسيوم بالوزن ، و 18.45% من الفوسفور و 3.77% من الفلور. النسبة الذرية Ca / P هي 1.67 ، هذه التركيبة الكيميائية للكالسيوم والفوسفور قريبة من الأنسجة المكلسة وهي العظام والمينا والعاجين.

في العظام ، يكون محتوى الفلور حوالي 1% بالوزن [21]، يتوفر الفلورايد أيضاً في كثافة العظام المرتبطة بهشاشة العظام [22] على الرغم من أن النتائج لا تزال مثيرة للجدل [23]. التركيزات العالية من الفلورايد يمكن أن تنتج بعض التأثيرات الجانبية الغير مرغوب فيها [24].

نظراً لأن محتوى الفلور في الفلوروأباتيت أعلى بكثير منه في البشر ، فينبغي مراعاة سمية الفلوروأباتيت بعد الزرع، تم الإبلاغ عنها بواسطة Lugscheider et al ، يمكن اكتشاف التأثير السام للخلايا على الخلايا المستزرعة [25]. كما تم الكشف عن معدل ذوبان الفلوروأباتيت من طرف Adolfsson et al [26]. مع ذلك لا يمكن أن يكون الفلوروأباتيت وحده مادة بيولوجية جيدة لأنه مستقر للغاية وبالتالي يفنقر إلى

الخصائص البيولوجية الجيدة [27]. للتطبيقات العملية، يجب تجميع الخواص الميكانيكية والفعالية الحيوية والحيوية والقابلة للتحلل الحيوي في مواقف معينة.

في الواقع ، تم استخدام المركبات النشطة حيويًا / القابلة للتحلل تدريجيًا للحصول على خواص كاملة [28]. لتجنب المضاعفات الفسيولوجية ، يقترح الباحثين كغرس، مواد لها نفس محتوى الفلورين مثل العظام البشرية. يتم عرض الخصائص الكيميائية والفيزيائية المختلفة للفلوروأباتيت في الجدول 4.I.

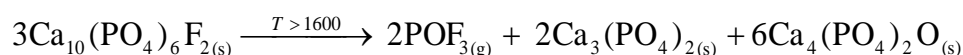
الجدول 4. I: الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للفلوروأباتيت.

المرجع	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂	الصيغة الكيميائية
[29]	Hexagonal, P63/m	البنية البلورية
[30]	3,19 g.cm ⁻¹	الكثافة
[30]	120 GPa	معامل يونغ
	94 GPa	الاجهاد
[31]	-13,545 kJ/mol	طاقة التشكل
[29]	1644°C	نقطة الإنصهار
[30]	9,5-10,4	ثابت العزل
[32]	0,02w/cm. K	الناقلية الحرارية
[30]	8,5-10,0.10 ⁻⁶ K ⁻¹	التمدد الحراري

3.8.I. السلوك الحراري للفلوروأباتيت

الفلوروأباتيت مستقر حرارياً، ويبقى سليماً من الناحية البنوية ويمكنه الحفاظ على استقرار الطور في درجات حرارة تليد عالية نسبياً [33]. ومع ذلك، بعد التلبد عند درجة حرارة 1360 درجة مئوية تحت جو بخار لمدة 48 ساعة، يمكن تحويل مسحوق الفلوروأباتيت إلى هيدروكسي أباتيت.

يذوب الفلوروأباتيت عند درجة حرارة تصل إلى 1644 درجة مئوية. اما في درجات الحرارة الاعلى من 1600 درجة مئوية، يتحلل الفلوروأباتيت ويصاحب هذا التحلل فقدان الكتلة، في شكل POF₃ وفق المعادلة التالية:



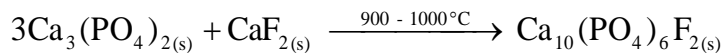
هناك عدة عوامل يمكن أن تؤثر على سلوك الفلوروأباتيت عند درجة حرارة عالية ، وهي طريقة التصنيع، طبيعة الكواشف الأولية، نسبة Ca / P للمنتج الذي تم الحصول عليه والشوائب التي قد تكون موجودة فيه، مثل CO_3^{2-} و HPO_4^{2-} [29].

4.8.I طرق تصنيع الفلوروأباتيت

لتحضير الفلوروأباتيت، تم اقتراح عدة طرق، اثنتان منها هي الأكثر استخدامًا: تفاعل الترسيب في الطور المائي (الرطب) وتفاعل الطور الصلب (جاف). يمكن أيضًا استخدام طرق أخرى أكثر تعقيدًا مثل طريقة sol / gel، والطريقة الحرارية المائية، وطريقة الانحلال الحراري

• التحضير الجاف

تتيح هذه الطريقة الحصول على مسحوق الفلوروأباتيت بدءًا من المنتجات شديدة التفاعل، ومن ثم المواد الصلبة المسحوقة ذات مساحة سطح فعالة كبيرة. يتم الحصول على الفلوروأباتيت المتكافئ من ثلاثة مولات من فوسفات ثلاثي الكالسيوم والفلور في درجة حرارة عالية (900-1000 درجة مئوية) بعد تفاعل الحالة الصلبة التي يمكن وصفها على النحو التالي:



• التحضير الرطب

يتم الحصول على مسحوق الفلوروأباتيت عن طريق الترسيب من نترات الكالسيوم $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2)$ ، فوسفات الأمونيوم الهيدروجينية $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ وفلوريد الأمونيوم (NH_4F) عند 100 درجة مئوية ، حيث درجة الحموضة مثبتة في 9، عن طريق إضافة الأمونيا على التوالي. يتم تجفيف المادة الرسبة عند درجة حرارة 70 مئوية.

5.8.I تطبيقات الفلوروأباتيت

تمت دراسة هذه المركبات على نطاق واسع ، أي بسبب الدور المهيمن الذي تلعبه فوسفات الكالسيوم في تكوين العظام والأسنان البشرية، ونقدم فيما يلي بعض التفاصيل المتعلقة بتطبيقات المواد الحيوية طبيًا.

• طب الأسنان

يلقي استخدام المواد الحيوية في المجال الطبي قبولًا واسعًا سواء تعلق الأمر بترميم الأجزاء المفقودة من السن نتيجة التسوس أو الكسر وحتى استبدال السن المتأذية [34]، وهذا بغرض تحسين نوعية حياة مريض الأسنان. وتعتبر المعادن، السيراميك، اللدائن، والمواد المركبة من أهم المواد البديلة في طب

الأسنان. تنصب معظم الدراسات على هذه المواد المختلفة عن المادة المثالية والتي تتمتع بالميزات الأربعة التالية:

- ❖ أن تكون ذات توافقية حيوية.
- ❖ أن ترتبط بشكل شبه دائم بالأسنان، أو الجزء العظمي المحيط بها.
- ❖ أن تطابق المظهر الطبيعي لبنية الأسنان.
- ❖ أن تتمتع بخواص ميكانيكية تؤهلها لأداء العمل الذي أسند لها.

9.I. المواد المركبة

يمكن تعريف المادة المركبة على أنها تجميع العديد من المواد ذات الطبيعة المختلفة على مقياس البنية المجهرية [35]. غالبًا ما تتكون المركبات من أنسجة يتم فيها تفريق التعزيزات (الإضافات) بطريقة خاضعة للرقابة. يحافظ النسيج على التعزيزات ويضمن عمليات نقل الحمولة ، بينما تجلب التعزيزات خصائصها الميكانيكية العالية بشكل أساسي (حدود معامل المرونة والمقاومة الميكانيكية ...). تهدف هذه الرابطة إلى الحصول على مادة تكون خواصها المحددة (الخواص الميكانيكية بالنسبة للكثافة) أكبر من تلك الموجودة في النسيج غير المدعم.

في المواد المركبة ، ستعمل إحدى المواد الأولية كنسيج بينما تعمل الأخرى كدعم. يشكل النسيج الهيكل العظمي للمادة المركبة وتعطيها شكلها. يتم إدخال ألياف التسليح (الإضافات) داخل النسيج من أجل تعديل خصائصها. حسب تركيبها وطريقة دمجها ، تعدل الألياف المعززة خصائص النسيج بطرق مختلفة ، مما يجعله على سبيل المثال أخف وزنا أو أكثر مقاومة.

1.9.I. أنواع المواد المركبة

طبيعة المواد التي تشكل المصفوفة تجعلنا نميز ثلاث فئات كبيرة من المواد المركبة. يتم اعتبارها من أجل زيادة مقاومة درجة الحرارة: مركبات مصفوفة البوليمر (CMP) ، ومركبات المصفوفة المعدنية (CMM) ومركبات المصفوفة الخزفية (CMC)، ومن ثم يمكن ربطها بهذه الأنواع الثلاثة إما التعزيزات غير المستمرة ، وجميع أبعادها أصغر بكثير من أبعاد الجزء ، أو التعزيزات المستمرة منها بعد واحد على الأقل من نفس حجم البعد للجزء.

نأخذ على سبيل المثال المواد المستخدمة كتعزيزات لها خواص ميكانيكية داخلية جيدة (الكربون ، الألومينا ، السيليكا ، ... إلخ)

2.9.I. الخصائص العامة للمركبات

تتكون المادة المركبة عموماً من مرحلة واحدة أو أكثر من المراحل غير المستمرة تسمى التعزيزات أو المواد المعززة الموزعة في مرحلة مستمرة تسمى النسيج . يقال إن المركب هجين ، عندما يحتوي على عدة مراحل غير متجانسة من الطبيعة المختلفة (الشكل 12). عادةً ما تكون الخواص الميكانيكية للطور المستمر أقل أهمية من الخواص الطورية غير المستمرة.

خصائص المواد المركبة هي نتيجة لـ:

• خصائص المواد المكونة.

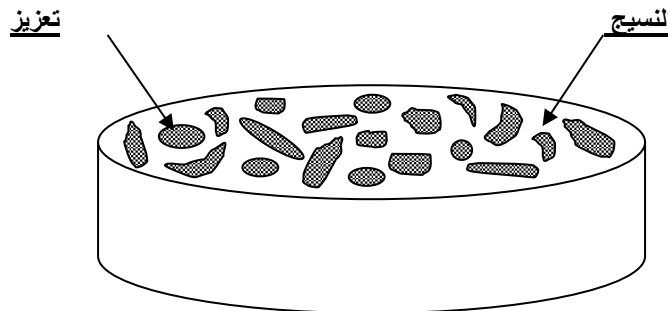
• التوزيع الهندسي.

• تفاعل نسيج-تعزيز... الخ

وبالتالي، للوصول إلى وصف المواد المركبة، سيكون من الضروري تحديد طبيعة المكونات وخصائصها وطبيعة واجهة تعزيز النسيج وتوزيع وهندسة التعزيز. سوف يتميز الأخير من خلال شكله وحجمه وتركيز التعزيز والتصرف فيه (اتجاهه).....إلخ.

تركيز التعزيز هو معامل محدد لخصائص المواد المركبة عادةً ما يتم قياسها بواسطة كسر الحجم أو الكسر الشامل.

بالنسبة لتركيز معين، يعتبر توزيع التعزيز في حجم المركب أيضاً معامل مهم يضمن التوزيع الموحد وجود "تجانس" للمادة، وستكون خصائص المركب مستقلة عن نقطة القياس في حالة التوزيع غير المنتظم، ستكون المناطق الفقيرة في التعزيز هي المقعد لبدء تمزق المادة، وبالتالي تقليل مقاومة المركب.



الشكل I 6: بنية المواد المركبة

الفصل الثاني

الطرق التجريبية و الأجهزة المستعملة

1.II. المواد الأولية المستعملة

استخدمنا في دراستنا مادتين محليتين وهما الفوسفات الطبيعي المتواجد بجبل العنق (تبسة) الغني بالفوسفور واكسيد الكالسيوم CaO والكاولان DD3 المتواجدة بجبل دباغ والغنية بأكسيد السيليسيوم (SiO₂) وأكسيد الألومنيوم (Al₂O₃)، وهذا بهدف تحضير مركبات الالومين-فلويوروأباتيت، بالإضافة الى دراسة تأثير أكسيد التيتانيوم (TiO₂) عليها وكذا دراسة تأثير الكاولان والالومين المخبري على الفلويوراباتيت.

1.1.II. الفوسفات الطبيعي

اخترنا فوسفات الكالسيوم المتواجد في جبل العنق بمدينة تبسة أقصى الشرق الجزائري كمادة أساسية في دراستنا، حيث أن فوسفات جبل العنق غني بالأباتيت ويحتوي على نسبة عالية من الفسفور .

• لمحة عامة عن الفوسفات

يتكون فوسفات جبل العنق من ثلاث طبقات: [36]

1. الطبقة السفلى (Basale): يرمز لها بالرمز PBM14 يقدر سمكها بستة أمتار من الفوسفات وهي فقيرة من P₂O₅ وكثيرة الدولوميت.
2. الطبقة الوسطى (Principale): تقدر بحوالي 16 متر وهي غنية بـ P₂O₅ وقليلة الدولوميت ويرمز لها بـ PBM13.
3. الطبقة العليا (Sommitale): يرمز لها بالرمز PBM12 تقدر بحوالي 7 أمتار من الفوسفات القليل P₂O₅ والغني بالدولوميت.

• التحليل بواسطة الأشعة السينية

أعطت نتائج التحليل للعينات بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية (DRX) وللطبقات الثلاث كما هو موضح في الجدول التالي، صيغ المركبات الموجودة في الجدول موضحة في الملحق الموجود في آخر المذكرة :

الجدول.1.II: يبين المكونات الأساسية للفوسفات الخام بجبل العنق [37].

الأكاسيد الثانوية	الأكاسيد الرئيسة	الطبقات
- كوارتز - كالسيت	- الدولوميت - كربونات هيدروكسيل أباتيت - فليوروأباتيت	الطبقة العليا
- كوارتز - كالسيت	- كربونات هيدروكسيل أباتيت - الدولوميت	الطبقة الوسطى
- كوارتز - كالسيت	- كربونات هيدروكسيل أباتيت - كربونات فليورو أباتيت - الدولوميت	الطبقة السفلى

2.1.II. الكاولان DD3

يعود أصل كلمة الكاولان إلى اسم مدينة صينية، أين استغلت هذه المادة لأول مرة، حيث تعتبر أساس الخزف الصيني "البورسلان" [38] ، والكاولان مادة متواجدة في الطبيعة على شكل قشور رقيقة وصغيرة معينة أو سداسية الشكل وهي سهلة التفتت وذلك لكونها هشة [39]. يتغير لون هذه الكاولان من نوع إلى نوع آخر فأحيانا تكون بيضاء وأحيانا تكون رمادية وذلك بسبب احتوائها على الشوائب [38]. وتعتبر الكاولان مادة هامة في تركيب المنتجات الخزفية والكاولان هي نوع من الصلصال النقي [5].

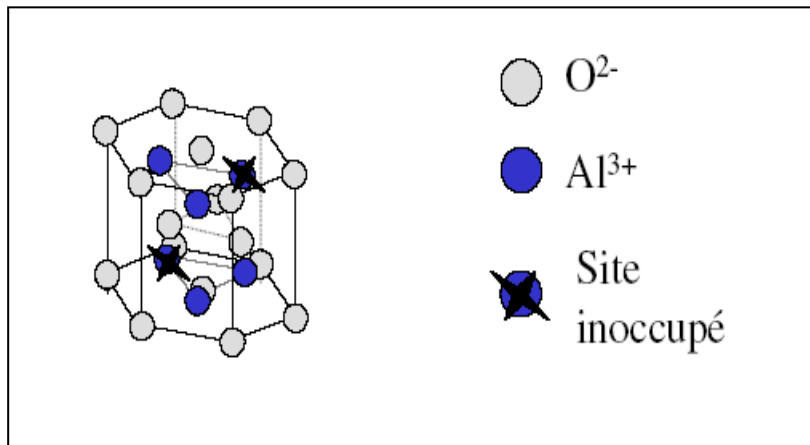
• التركيب الكيميائي للكاولان

الصيغة الكيميائية للكاولان النقية هي $(Al_2Si_2O_5(OH)_2)$ وهذا بنسب وزنية تقدر بـ 39.5% وزنا من Al_2O_3 و 46.4% وزنا من SiO_2 و 13.9% وزنا من H_2O ، وتتغير هذه النسب حسب نوع وطبيعة الشوائب المتواجدة بها وذلك كون الكاولان في الحالة الطبيعية ليست نقية [38]، ومن هذه الشوائب: MnO ، K_2O ، Na_2O ، MgO و Fe_2O_3 بالإضافة إلى المواد العضوية، ومن أهم العناصر التي تنتمي إلى عائلة الكاولان هي الديكيت والناكرت والميتاهالوزيت.

3.1.II. الألومين (Al_2O_3)

- يسمى أيضًا أكسيد الألومنيوم، صيغته الكيميائية هي Al_2O_3 ، هو ثاني أكسيد المعادن الأكثر وفرة في قشرة الأرض بعد السيليكا. إنه على شكل مسحوق أبيض مستقر للغاية. هناك عدة أشكال: البيراييت ، البوهيميت والجيبسيت.

- يوجد الألومين بشكل طبيعي في البوكسيت حيث يتم رطبه وخلطه بأكسيد الحديد. لاستخراجها، يجب أن تتعرض الصخور لدرجات حرارة عالية وضغوط عالية وأن تتلامس مع الصودا. عملية اختراعها الكيميائي النمساوي باير وما زالت تحمل اسمه، استغلت صناعيا منذ نهاية القرن التاسع عشر. إن الألومينا التي يتم إنتاجها تستخدم ببساطة وبشكل أساسي كمقدمة لإنتاج الألمنيوم.



الشكل.1.II: البنية البلورية للالومين Al_2O_3 [40]

4.1.II. الميليت [41]

الميليت اسم اشتق من جزيرة Mull الإسندنيدية بأسكوتلندا وهو مادة نادرة الوجود في الطبيعة يميل لونه إلى الأبيض ويحضر أساساً من مكوناته الأساسية أكسيدي السيليسيوم والألمنيوم بالتسخين إلى درجات حرارة عالية جداً، أو بالتحليل الحراري للمواد الصلصالية من مجموعة الكاولان، ويستعمل الميليت كمادة حرارية في كثير من التطبيقات الصناعية نظراً لتمده الحراري الضعيف ومقاومته العالية للزحف وسعة حمل ومقاومته للتآكل العاليتين، وعزله الكهربائي الجيد و مستقر كيميائياً، ويعتبر أيضاً مادة مهمة لعدة تطبيقات تكنولوجية (الحوامل الإلكترونية، عوازل الموجات الدقيقة.....) ، الكيميائية الصيغته

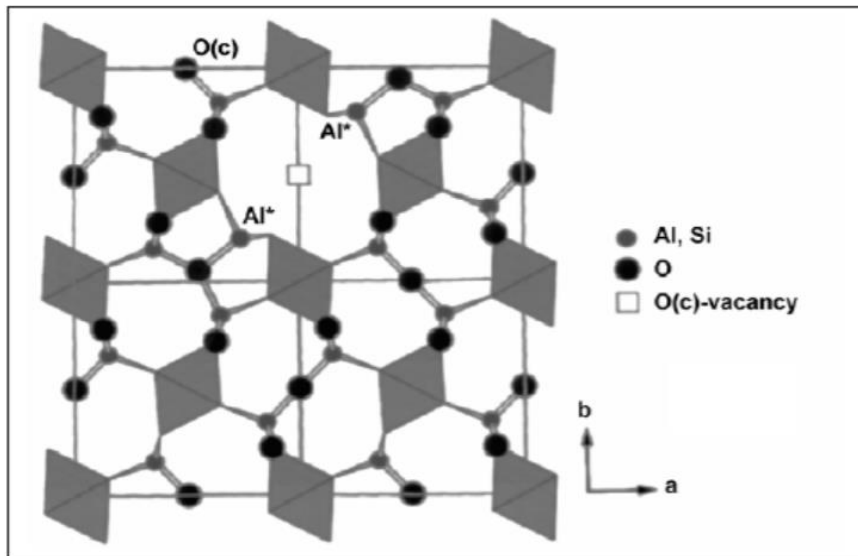
$$3Al_2O_3 \cdot 2Si_2O_2, \text{ كتلته الحجمية النظرية } \rho = 3,16 \text{ g.cm}^{-3}$$

• البنية البلورية [42]

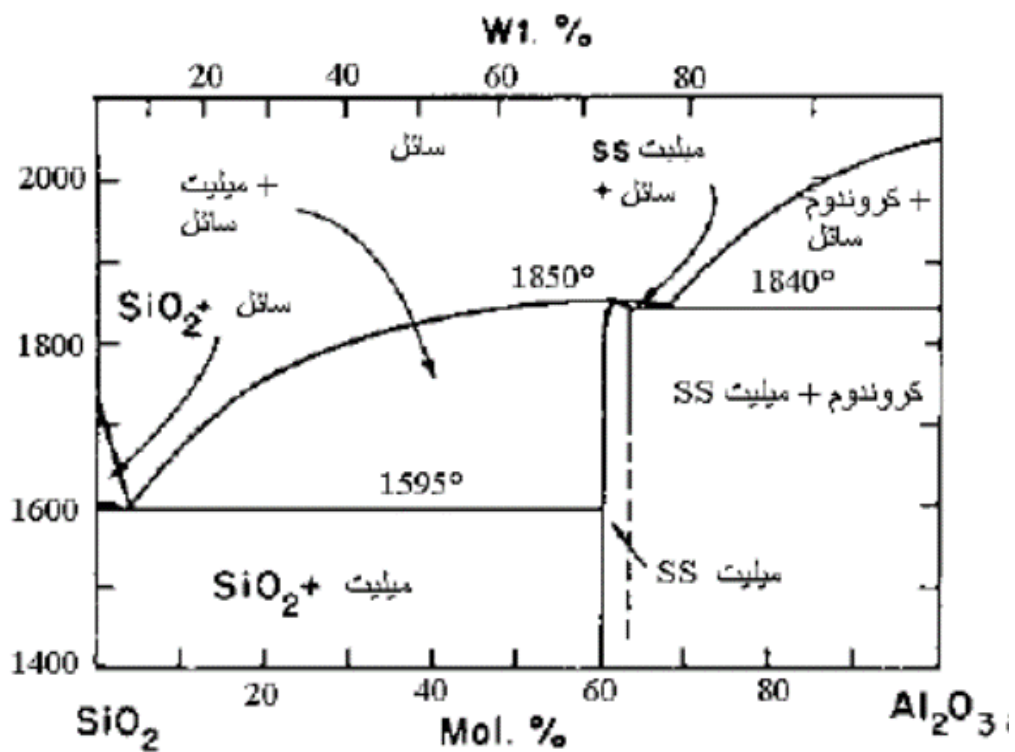
• الميليت هو الطور الوحيد المستقر في النظام الثنائي $3Al_2O_3 \cdot 2Si_2O_2$ ويمتاز ببنية بلورية

معينية مستقيمة (Orthorhombique) (الشكل.2.II) توصف بالمعاملات البلورية التالية :

$$a = 7,54 \text{ \AA} \quad b = 7,69 \text{ \AA} \quad c = 2,89 \text{ \AA}$$



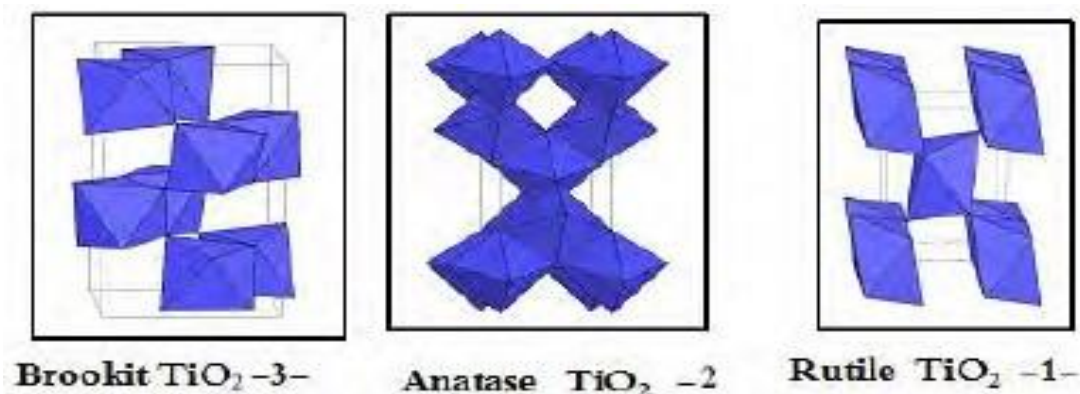
الشكل 2.II: البنية البلورية لمادة الميليت-الإسقاط [42] (001)



الشكل 3.II: مخطط الاتزان للنظام $SiO_2-Al_2O_3$ [42]

5.1.II. أكسيد التيتانيوم TiO_2 [43]

أكسيد التيتانيوم عبارة عن مسحوق أبيض رفيع يوجد في الطبيعة في شكل خام مرتبط في الغالب بالحديد، ينقى حتى يصبح قابل للاستعمال، يصنف إلى أنواع موضحة في الشكل (4.II)، و بعض خصائصه الملخصة في الجدول (2.II).

الشكل 4.II: أنواع أكسيد التيتانيوم TiO_2 الجدول 2.II: بعض خصائص أنواع TiO_2

Brookit	Anatase	Rutile	الخصائص
Quadratique	Quadratique	Quadratique	نوع التبلور
4.12	3.89	4.28	الكثافة ($g.cm^{-3}$)
79.89	79.89	79.89	الكتلة المولية ($g.mol^{-1}$)

2.II. تحضير العينات

تم خلط مسحوق الفوسفات الطبيعي والالومين بنسب 25 و 75% وزنا على الترتيب واستخدام أكسيد التيتانيوم كإضافة له للحصول على مركبات 0/100، 1/99، 3/97، 5/95 و 10/90 (Wt%)، حيث سميت PHA0T، PHA1T، PHA3T، PHA5T، و PHA10T على التوالي. تمت عملية السحق في جرة من الزركونيوم بواسطة ساحق الي تآكلي بوجود الماء المقطر (100ml لكل 100g) الموضح في

الشكل (2.ii)، بهدف تحسين تفاعل وتجانس الخليط، حيث تكون كتلة المسحوق $\frac{1}{10}$ من كتلة كريات الزركونيا التي تتراوح اقطارها من (4mm الى 5mm)، يتم تحريك المسحوق بواسطة محور دوران ثابت ويتم السحق عن طريق احتكاكه مع الكريات، لمدة ساعة بسرعة دوران 700 دورة في الدقيقة، وبعد الانتهاء من عملية السحق قمنا بتجفيف المسحوق في فرن من نوع (Memmert (UNB400 في درجة حرارة حوالي $120C^{\circ}$ لمدة 24 ساعة ثم نسحقه يدويا الشكل(3.ii)، ونمرره في منخل يبلغ بعد فتحاته $160\mu m$.

بنفس الخطوات قمنا بتحضير خلأط فليوروأباتيت-كاولان-ألومين 40/60، 30/70، 20/80، 10/90 و 50/50 (wt%)، حيث سميت PH10M، PH20M، PH30M، PH40M، و PH50M على التوالي حيث تم اضافة كاولان جبل دباغ DD3 والالومين الى الفليوروأباتيت.



الشكل 5.ii: الساقح اليدوي (جامعة المسيلة). الشكل 6.ii: الساقح الألي التصادمي (جامعة المسيلة).

3.ii. تشكيل العينات

بعدما تحصلنا على المسحوق النهائي قمنا بتشكيل العينات بإستعمال جهاز كبس محوري يدوي هيدروستاتيكي من نوع Euro Labo، يتم كبس كميات متماثلة من المساحيق وتشكيلها على هيئة أقراص

ذات قطر (13mm) وذلك بتطبيق كتلة قدرها 1Ton وهو ما يعادل 75MPa ، حيث تعتبر أحسن قيمة للضغط تقاديا لحصول تشققات بالعينات.



الشكل.7.II: جهاز الضغط الهيدروستاتيكي (جامعة المسيلة).

4.II. تلييد العينات

تم تلييد العينات المحضرة عند درجات حرارة مختلفة من 1000°C الى 1600°C لمدة ساعتين بسرعة تقدر ب 10 درجات في الدقيقة وذلك بواسطة فرن كهربائي كما هو موضح في الشكل 8.II مبرمج حيث يسمح لنا بالتحكم في كل من درجة حرارة التلييد وزمن التلييد وكذا سرعة التسخين والتبريد.



الشكل.8.II: الفرن الكهربائي المستعمل في عملية التلييد (جامعة المسيلة).

5.II. قياس التقلص بعد التلييد

تحسب نسبة التقلص بواسطة جهاز بالمر الذي تصل دقة قياسه إلى 0.01 mm وفق العبارة

التالية:

$$R (\%) = 100 * (D_0 - D_i) / D_i \text{ حيث}$$

$R(\%)$: النسبة المئوية للتقلص.

D_i : قطر العينة بعد عملية التلييد.

D_0 : قطر العينة الابتدائي قبل التلييد (13.00 mm).

6.II. حساب الكتلة الحجمية

باستعمال مبدأ أرخميدس قمنا بقياس الكتلة الحجمية للعينات بإتباع الطريقة التالية:

نقيس كتلة العينة في الهواء ثم نقوم بعملية تفرغ العينة من الهواء تحت ضغط منخفض ونعوضه بالاكزيلان بعدها نقيس الكتلة الجديدة في الهواء ثم في الماء. نطبق العلاقات التالية التي تمكننا من معرفة الكتلة الحجمية العيانية والظاهرية ومعرفة نسبة الفراغات المفتوحة.

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

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

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

بحيث:

D_{eff} : الكتلة الحجمية للعينة بدون فراغات مفتوحة.

D_b : الكتلة الحجمية للعينة بالفراغات مفتوحة.

$P.O$: النسبة المئوية للفراغات المفتوحة.

m_1 : كتلة العينة في الهواء .

m_2 : كتلة العينة المملوءة بالإكزيلان في الهواء .

m_3 : كتلة العينة المملوءة بالإكزيلان في الماء .

d_e : الكتلة الحجمية للماء وتساوي (0.9989 g/cm^3) .

d_x : الكتلة الحجمية للإكزيلان وتساوي (0.88 g/cm^3) .

7.II. صقل العينات

الهدف من الصقل هو جعل سطح العينات قابل للدراسة الماكروسكوبية والميكروسكوبية وكذلك لقياس الصلادة المجهرية حيث قمنا بعملية الصقل الميكانيكي في جهاز خاص بالصقل من نوع MP-2B Grinder Polisher استعملنا أوراق كاشطة من نوع كربيد السيليكون ذات الأرقام 100، 400 ، 600 ، 800 ، 1200 ، 2000 و 4000، حيث يتم التنقل من ورق كاشط إلى اخر عندما تمحي الاخاديد الناتجة عن الورق السابق ويجب تدوير العينة ب 90° حول محور الورق الكاشط، يستخدم الماء في هذه العملية كمادة للتبريد.



الشكل.9.II: جهاز الصقل الميكانيكي من نوع MP-2B Grinder Polisher (جامعة المسيلة) .

8.II. قياس الصلادة المجهرية

من أجل قياس الصلادة المجهرية للعينات الملبدة في مختلف درجات الحرارة استعملنا طريقة فيكرس باستعمال الجهاز (Zwick micro hardness tester (Zwick 3210) و قمنا بتطبيق كتلة قدرها 300 g لمدة 10 ثواني واستنتجنا قيمة الصلادة المجهرية من العلاقة التالية:

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

حيث:

P: الوزن المطبق بالغرام.

d : قطر أثر فيكارس ويقاس بالميكرومتر، حيث : $d = (d_1 + d_2)/2$



الشكل 10.II: جهاز قياس الصلادة المجهرية (Zwick 3210) (جامعة المسيلة).

9.II. دراسة البنية البلورية

التحليل بواسطة استعمال الأشعة X من أهم الطرق المستعملة في تحليل المواد وتم استعمال هذه التقنية لتحديد الأطوار المتشكلة بعد المعالجة الحرارية الناتجة عن تفاعل المواد الأولية في الحالة الصلبة استخدمنا جهاز من نوع (Panalytical X'PETR Pro) مع استعمال الأشعة السينية لمهبط النحاس $Cu(K\alpha)$ ، و يركز مبدؤه على قذف العينات بحزمة من الأشعة السينية أحادية اللون، تتعرج عند اصطدامها بالمستويات وفق علاقة براغ:

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

n : رتبة الانعراج، θ : زاوية الانعراج.

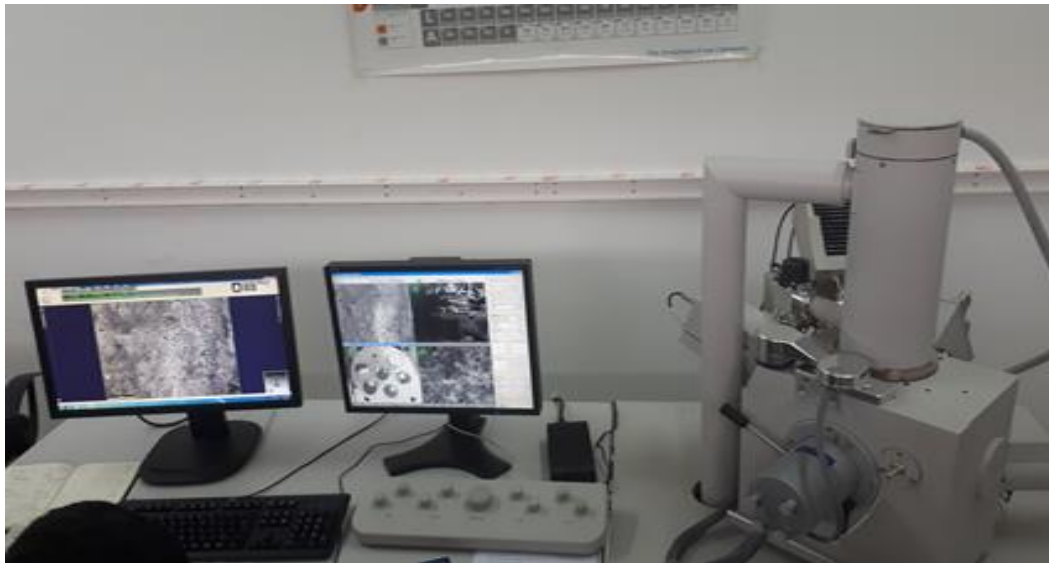
λ : طول موجة الأشعة السينية، d_{hkl} : البعد بين المستويات البلورية.



الشكل 11.II: جهاز حيود الاشعة السينية من نوع Panalytical X'PETR Pro (جامعة المسيلة).

10.II. دراسة البنية المجهرية

استعملنا المجهر الإلكتروني الماسح من نوع (QUANTA 250) لدراسة البنية المجهرية وذلك من أجل معرفة آليات التلييد وطرق نمو الحبيبات بحيث تركز هذه التقنية على مبدأ التفاعل إلكترون- مادة وهي قادرة على إعطاء صور ثلاثية الأبعاد بتحليل عالي لسطح العينة المدروسة ولذلك قمنا برش العينات بمادة ناقلة كهربائيا (الذهب) لتصبح العينات ناقلة (لأن المادة الخزفية عازلة وبالتالي يحدث تكاثف للشحن (è) على سطح العينة مما يعيق المشاهدة) وبالتالي يحصل تفاعل بين الحزمة الإلكترونية والمادة المراد دراستها، وينتج بذلك انبعاث العديد من الأشعة التي يتم تحليلها بواسطة كواشف مختلفة: الإلكترونات الثانوية: تصدر من الطبقات السطحية وتعطي معلومات تفصيلية حول سطح العينة. الإلكترونات الراجعة: تسمح بقياس التجانس الكيميائي للعينة والقيام بتحليل نوعي للعينة. إلكترونات أوجي أو الأشعة X: تسمح بإعطاء معلومات حول التركيب الكيميائي للعينة وخصوصا سطحها الخارجي.



الشكل 12.II: المجهر الإلكتروني الماسح (QUANTA 250) (جامعة عنابة).

الفصل الثالث

النتائج و المناقشة

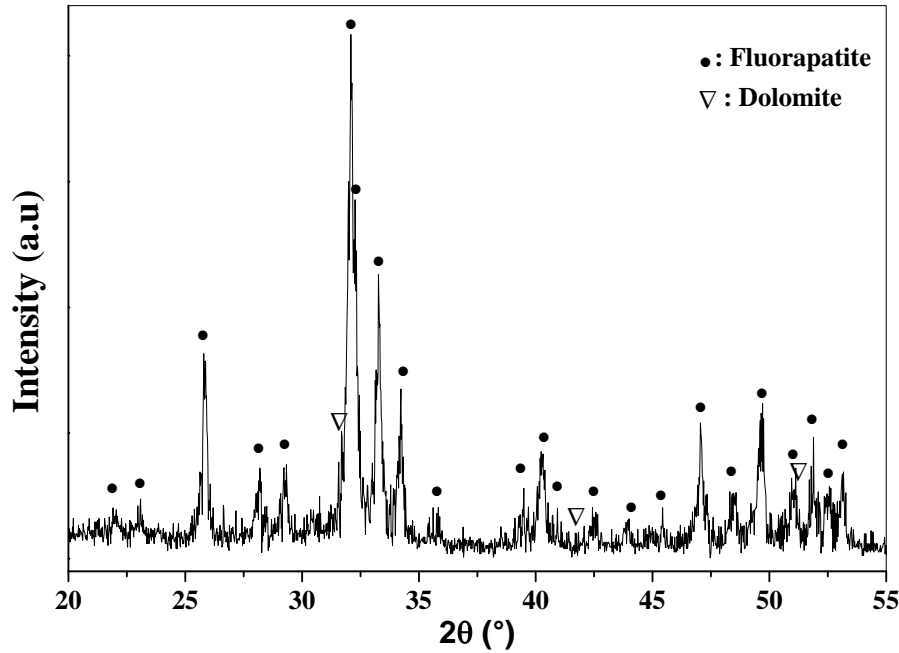
أ. التحليل الكمي للمواد الأولية بواسطة فلورة الأشعة السينية

قمنا بتحليل كل من الفوسفات الطبيعي وكاولان جبل الدباغ (DD3) كميًا بواسطة فلورة الأشعة السينية وهذا بهدف معرفة التركيب الكيميائي لكليهما فكانت نتائج التحليل الموضحة في الجدول III-1 تبين بأن الفوسفات الطبيعي غني بأكسيد الكالسيوم (CaO) وأكسيد الفوسفور (P_2O_5) أما كاولان جبل دباغ DD3 فهي غنية بأكسيد السيلسيوم (SiO_2) وأكسيد الألومنيوم (Al_2O_3).
الجدول III-1: التحليل الكيميائي للفوسفات الطبيعي وكاولان جبل الدباغ (DD3) بواسطة فلورة الأشعة السينية.

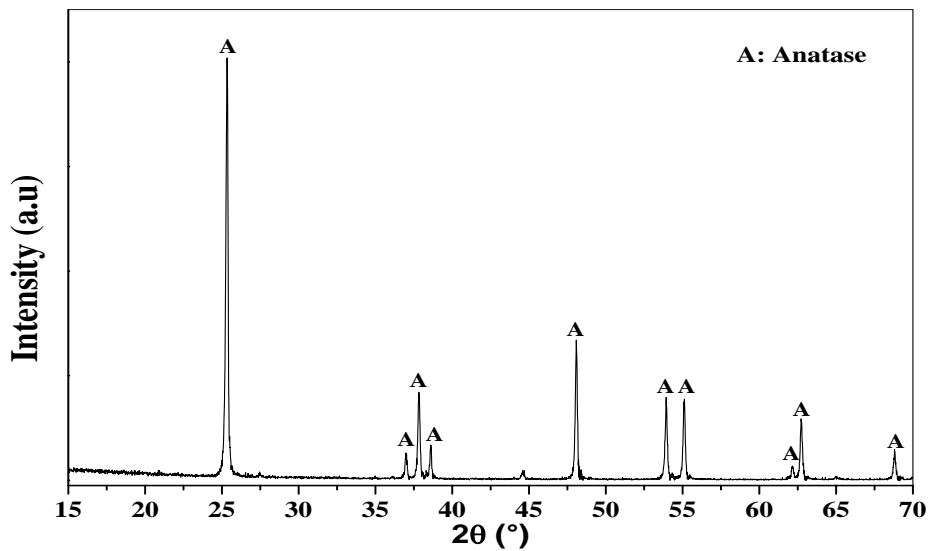
المكونات	الفوسفات الطبيعي	كاولان جبل دباغ (DD3)
	النسبة (%وزنا)	النسبة (%وزنا)
Al_2O_3	0.871	41.7
SiO_2	1.79	53.3
Na_2O	1.13	0.0579
K_2O	0.138	0.238
MgO	0.896	0.0639
CaO	59.9	0.520
MnO	-	2.60
Fe_2O_3	0.455	0.177
TiO_2	0.4	-
P_2O_5	28.2	0.155
F	3.65	-
ZnO	0.0384	0.0615
SO_3	2.55	0.751
Y_2O_3	0.0439	-
SrO	0.345	0.0140
CO_2O_3	-	0.133

ب. التحليل الكيفي بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية

أخذنا كمية من مسحوق فوسفات الكالسيوم ومسحوق أكسيد التيتانيوم ثم قمنا بتحليلهما بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية، فتبين لنا أن الطور الغالب للمسحوق هو الفليوروأباتيت كما هو موضح في الشكل III.1، أما بالنسبة لأكسيد التيتانيوم المخبري فنلاحظ أن جميع الخطوط الظاهرة هي لطور وحيد هو أكسيد التيتانيوم الشكل III.2.



الشكل III.1 : طيف انعراج الأشعة السينية لمسحوق الفوسفات الطبيعي.



الشكل III.2: طيف انعراج الأشعة السينية لمسحوق أكسيد التيتانيوم.

(TiO₂: Anatase)

III.1. دراسة تأثير إضافة الكاولان والألومين المخبري على الفليوروأباتيت

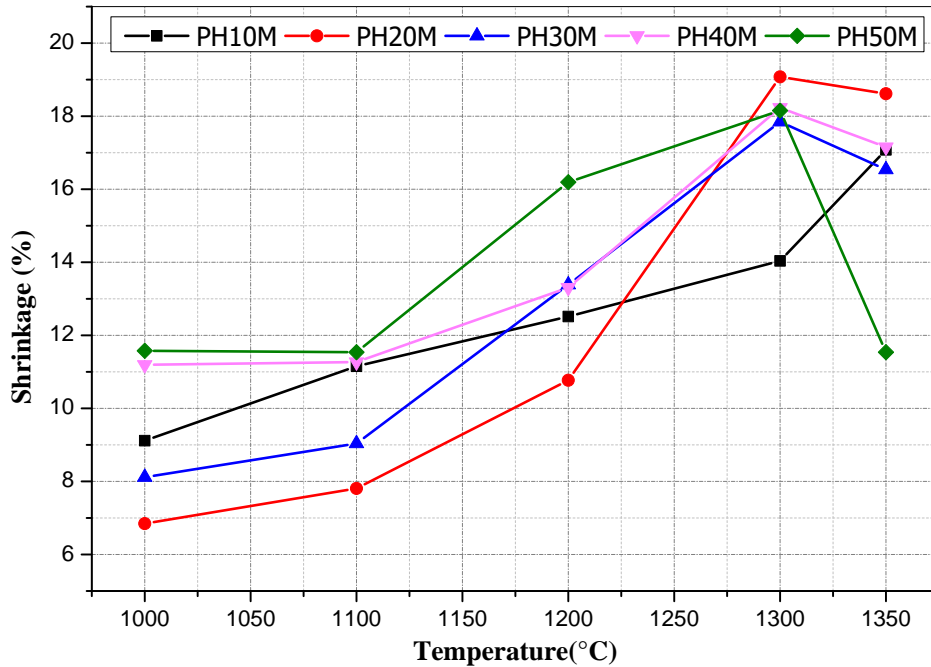
المحور الأول

دراسة تأثير إضافة الكاولان والألومين المخبري
على الفليورو أباتيت

III.1.1. قياس نسبة التقلص

يمثل الشكل 3.III التغير في نسبة التقلص لعينات المركبات فليورو أباتيت مختلفة تراكيز إضافة الكاولان -الألومين بدلالة درجة حرارة التلييد.

في العينة PH10M، نلاحظ تزايد شبه خطي في نسبة التقلص من 1000 إلى 1300 °C (من 9.11 إلى 14.03%) يمكن إرجاعه لحدوث عملية التلييد مع زيادة درجة الحرارة، ثم نلاحظ زيادة معتبرة في تقلص العينات من 1300 إلى 1350 °C (من 14.03 إلى غاية 17.07%) تعود إلى زيادة نسبة التلييد و التخلص من الفراغات المفتوحة. أما بالنسبة للعينتين PH20M و PH30M فنلاحظ زيادة معتبرة في نسبة التقلص مما يدل على التأثير الكبير لدرجة الحرارة على تلييد هذه العينات، ثم نلاحظ تقريبا ثبوت في نسبة تقلص العينة PH20M مما يدل على أن التلييد في مرحلته الأخيرة. كما نلاحظ وجود انخفاض طفيف للتقلص في العينة PH30M يمكن إرجاعه إلى خروج بعض الغازات الناتجة من تفكك النسبي للفليوروأباتيت الذي يحدث انتفاخات في العينة. نلاحظ في العينتين PH40M و PH50M تقريبا ثبوت في نسبة التقلص في درجتى الحرارة 1000 إلى 1100 °C، ثم زيادة خطية نسبيا من 1100 إلى 1300 °C، أما في المجال 1300 °C إلى 1350 °C فنلاحظ تناقص بارز في تقلص العينة PH50M وذلك راجع أساسا لخروج الغازات المنحسبة في الفراغات المغلقة وإعادة تشكل الفراغات المفتوحة وذلك بمساعدة الأطوار السائلة مما يؤدي إلى تضخم في العينات.



الشكل 3.III: التغير في نسبة التقلص للعينات (PH10-50M) بدلالة درجة حرارة التلييد.

III.2.1. الكتل الحجمية بالفراغات المفتوحة (Bulk Density)

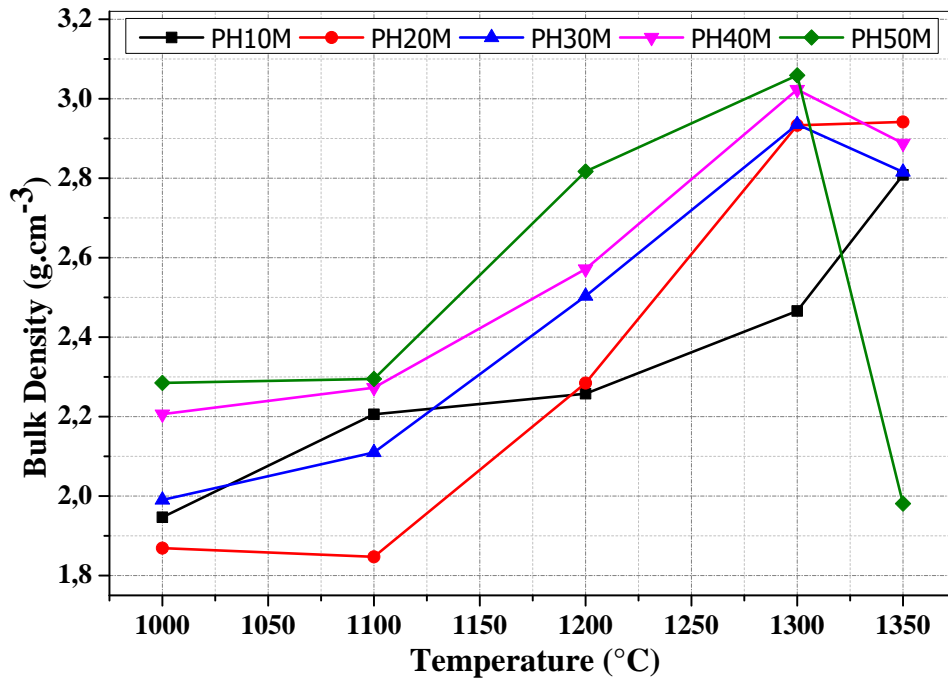
يمثل الشكل III.4 التغير في الكتلة الحجمية لعينات المركبات فليوروأباتيت مختلفة تراكيز الكاولان-الألومين بدلالة درجة حرارة التلييد.

نلاحظ تزايد خطي بالنسبة للعينة PH10M في المجال الحراري 1000 إلى 1300°C بدلالة درجة الحرارة، أما في المجال الحراري 1300 إلى 1350°C فنلاحظ تزايد معتبر للكتلة الحجمية لتشكل طور اليبليميت ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.3\text{Al}_2\text{O}_3$, # pdf:16-440, Yeelimite).

في المجال الحراري 1000 إلى 1100°C نلاحظ تقريبا ثبوت في الكتلة الحجمية بالنسبة للعينات PH20M، PH40M، PH50M ثم تتزايد بشكل معتبر لجميع العينات إلى غاية قيمة عظمى قدرها 3.05g.cm^{-3} بالنسبة للعينة PH50M و 3.02g.cm^{-3} بالنسبة للعينة PH40M.

يرجع تزايد الكتلة الحجمية في هذا المجال إلى نقصان الفراغات المفتوحة.

أما في المجال الحراري 1300 إلى 1350°C: فنلاحظ ثبوت في الكتلة الحجمية بنسبة للعينة PH20M، ونقصان طفيف في الكتلة الحجمية في العينتين PH30M و PH40M أما العينة PH50M فنلاحظ تناقص معتبر في الكتلة الحجمية راجع إلى إعادة تشكل للفراغات المفتوحة بكمية معتبرة.



الشكل III.4: التغير في الكتلة الحجمية العيانية للعينات (PH10-50M) بدلالة درجة حرارة التلييد.

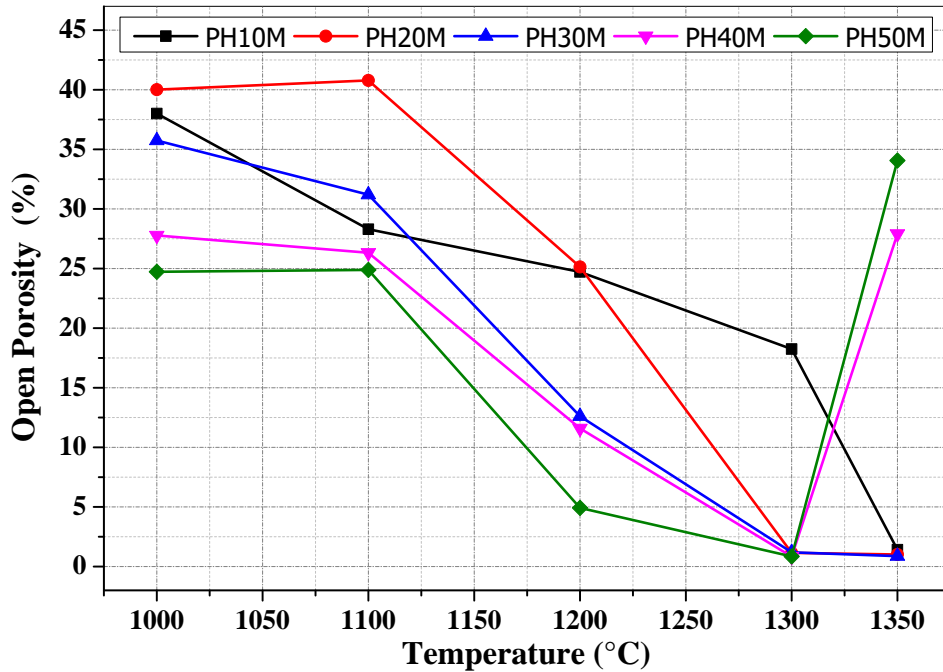
III.1.3. نسبة الفراغات المفتوحة

يمثل الشكل III.5 التغير في نسبة الفراغات المفتوحة لعينات المركبات فليورو أباتيت مختلفة تراكيز الكاولان-الألومين بدلالة درجة حرارة التلييد.

نلاحظ ان نسبة الفراغات تنخفض بشكل خطي بالنسبة للعينة PH10M وذلك في المجال الحراري 1000 إلى 1300°C، ثم تتناقص بشكل معتبر من 18.24% الى غاية 1.41% في المجال (1300-1350°C) دلالة على زيادة نسبة تلييد العينة.

في المجال الحراري من 1000 إلى 1100°C: نلاحظ تقريبا ثبات في نسبة الفراغات في العينات PH20M، PH30M، PH40M و PH50M ثم تتناقص معتبر لنسبة الفراغات لجميع العينات الى غاية قيمة دنيا حوالي 0.83% مما يدل على التأثير الإيجابي للإضافات (كاولان+ألومين) في المساعدة على التخلص من الفراغات المفتوحة.

عند درجة حرارة 1350 °C نلاحظ زيادة في الفراغات المفتوحة في العينتين PH40M و PH50M، حيث ان إعادة تشكل هذه الفراغات يدل على خروج بعض الغازات الناتجة من التفكك النسبي للفليوروأباتيت وتحول الفراغات المغلقة إلى فراغات مفتوحة وذلك بمساعدة الطور السائل الذي يظهر بعد 1300°C.



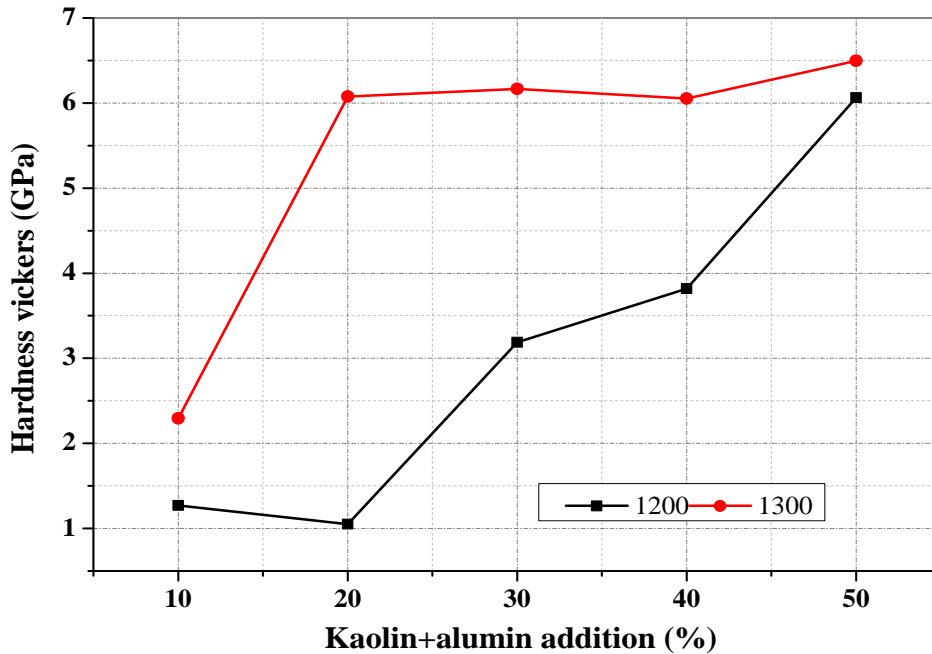
الشكل III.5 التغير في نسبة الفراغات المفتوحة للعينات (PH10-50M) بدلالة درجة حرارة التلييد.

III.4.1.4.1. الصلادة المجهرية

يمثل الشكل 6.III التغير في قيمة الصلادة المجهرية لعينات مركبات فليورو أباتيت مختلفة تراكيز الكاولان-الألومين بدلالة درجة حرارة التلييد.

بالنسبة للعينات المعالجة عند درجة حرارة 1200°C : نلاحظ تقريبا ثبوت في قيمة الصلادة المجهرية (حوالي 1GPa) في العينات ذات التركيز 10 و 20% ثم يليها ارتفاع خطي لهذه الأخيرة في المجال المحصور بين 20 و 50% تبلغ 6GPa كقيمة عظمى عند تركيز 50%، نتيجة لزيادة نسبة التلييد. بالنسبة للعينات المعالجة عند درجة حرارة 1300°C : فنلاحظ تزايد معتبر في قيم الصلادة المجهرية من 2.29 الى غاية 6.07 GPa للعينات التي تحتوي على 10 و 20% على الترتيب في التراكيز، ثم ثبوت في قيمة الصلادة حتى بلوغ التركيز 40% ثم تزايد طفيف إلى غاية الوصول إلى قيمة عظمى قدرها 6.49 GPa في العينة التي تحتوي على 50%.

انطلاقا من منحنيات الصلادة المجهرية لعينات الفليوروأباتيت المضاف إليها الكاولان-الألومين بنسب مختلفة نجد ان أكبر قيمة للصلادة المجهرية هي تلك الموافقة للتركيز 50% عند درجة حرارة 1300°C وبالتالي فان إضافة الكاولان-الألومين تؤدي الى التخلص من الفراغات المفتوحة مما حسن عملية التلييد وتحسين الخصائص الميكانيكية للفليوروأباتيت.



الشكل 6.III: تغير الصلادة المجهرية للعينات (PH10-50M) عند 1200°C و 1300°C .

III.5.1. التحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية

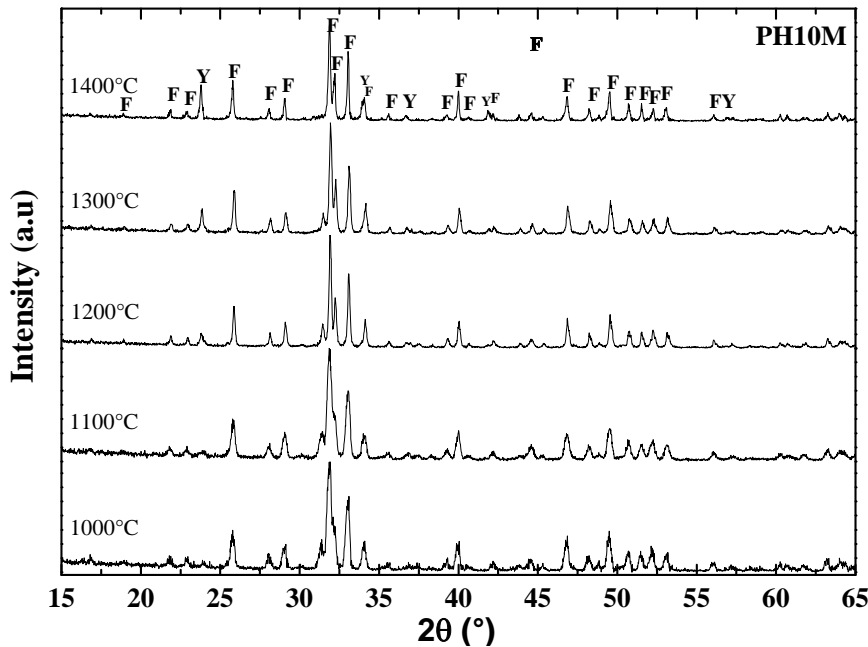
قمنا بمعالجة الخلائط (فليوروأباتيت-كاولان-ألومين) حراريا عند درجات حرارة مختلفة: 1000، 1100، 1200، 1300 و 1400°C لمدة ساعتين.

دراسة العينات PH10M

عند درجة الحرارة 1000°C: نلاحظ وجود قمم انعراج تعود الى كل من الطور الأم هو الفليوروأباتيت ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, Fluoroapatite, #pdf : 15-876) مع وجود كمية ضئيلة من الغيلينيت ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, Gehlinit, #pdf : 35-755) الناتج عن تفاعل كل من SiO_2 و Al_2O_3 و CaO .

أما عند درجة حرارة 1200°C نلاحظ بقاء كل من طوري الفليوروأباتيت و الغيلينيت وبداية تشكل طور اليبليميت. تشكل اليبليميت كان نتيجة تفاعل الألومين مع أكسيد الكالسيوم الناتج عن التفكك الجزئي للفليوروأباتيت بوجود أكسيد الكبريت (3.22%).

وبزيادة درجة الحرارة نلاحظ زيادة شدة قمم الانعراج الخاصة بطور اليبليميت وهذا راجع الى تفكك الغيلينيت الذي يساهم في تشكل اليبليميت، وعند 1400°C نلاحظ اختفاء كلي لطور الغيلينيت.



الشكل III.7: طيف انعراج الأشعة السينية للعينات PH10M عند مختلف درجات الحرارة

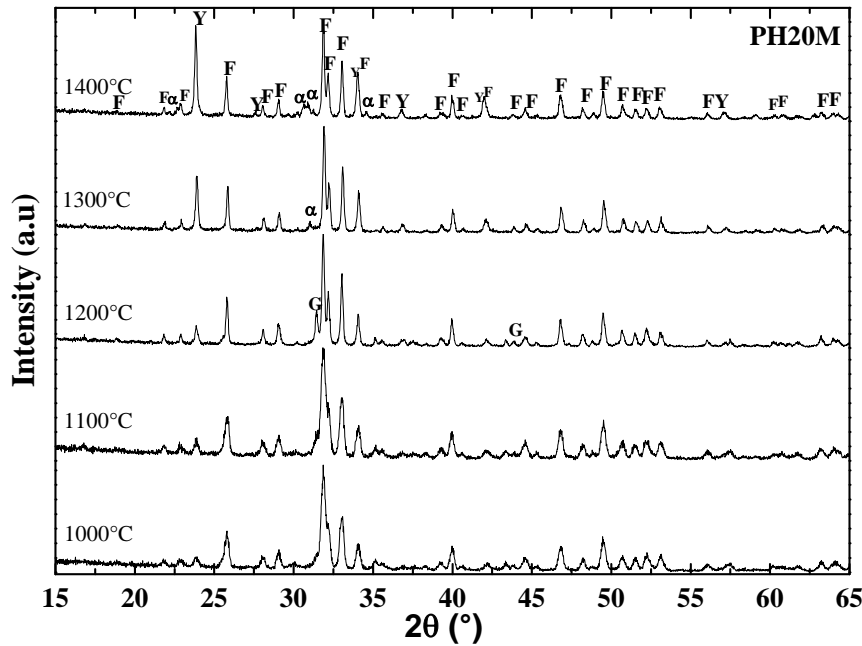
. (F: Fluoroapatite, Y: Yeelimite, G: Gehlenite)

أما بالنسبة للعينات PH20M فلاحظ ما يلي:

يوضح الشكل 8.III طيف انعراج الأشعة السينية للعينات PH20M عند مختلف درجات الحرارة حيث نلاحظ:

عند درجة الحرارة 1000°C : نلاحظ وجود قمم انعراج تعود الى كل من طورى الفليوروأباتيت والغيلينيت. نلاحظ بداية تشكل طور اليبليميت عند درجة الحرارة 1100°C ، مع زيادة درجة حرارة المعالجة نلاحظ بقاء نفس الأطوار السابقة تقابلها زيادة في شدة قمم الانعراج لطور اليبليميت واختفاء كلي لطور الغيلينيت،

عند درجة حرارة 1300°C نلاحظ تشكل طور جديد وهو $(\alpha\text{-TCP \#PDF:9-348, Ca}_3(\text{PO}_4)_6)$ ناتج من التفكك الجزئي للفليوروأباتيت عند 1400°C .

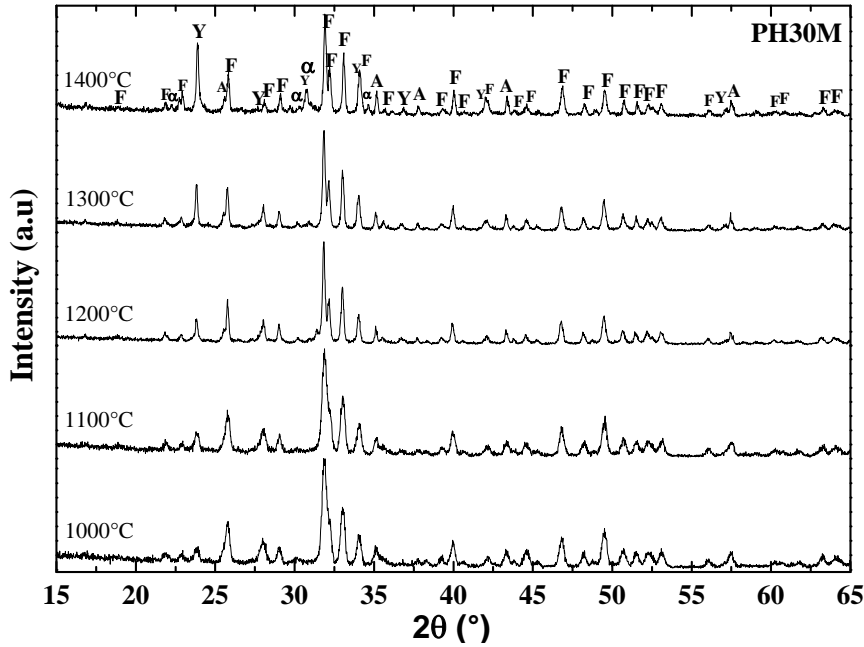


الشكل 8.III: طيف انعراج الأشعة السينية للعينات PH20M عند مختلف درجات الحرارة
(F: Fluoroapatite, Y: Yeelimite, α : α -TCP, G: Gehlenite)

بالنسبة للعينات PH30M

يوضح الشكل 9.III طيف انعراج الأشعة السينية للعينات PH30M عند مختلف درجات الحرارة حيث نلاحظ: عند درجة الحرارة 1000°C وجود قمم انعراج تعود الى كل من الطور الأم فليوروأباتيت، بالإضافة الى اليبليميت، الكريستالوباليت ($\text{Cristobalite, SiO}_2\text{\#PDF,96-900-8230}$) و الألومين ($\text{Alumine, \#PDF:10-173, Al}_2\text{O}_3$).

ومع زيادة درجة حرارة المعالجة نلاحظ زيادة في شدة قمم الانعراج لطور الكريستوباليت، اليليميت والألومين.



الشكل 9.III: طيف انعراج الأشعة السينية للعينات PH30M عند مختلف درجات الحرارة (F: Fluoroapatite, A: Alumine, Y: Yeelimite, α : α -TCP, C: Cristobalite.)

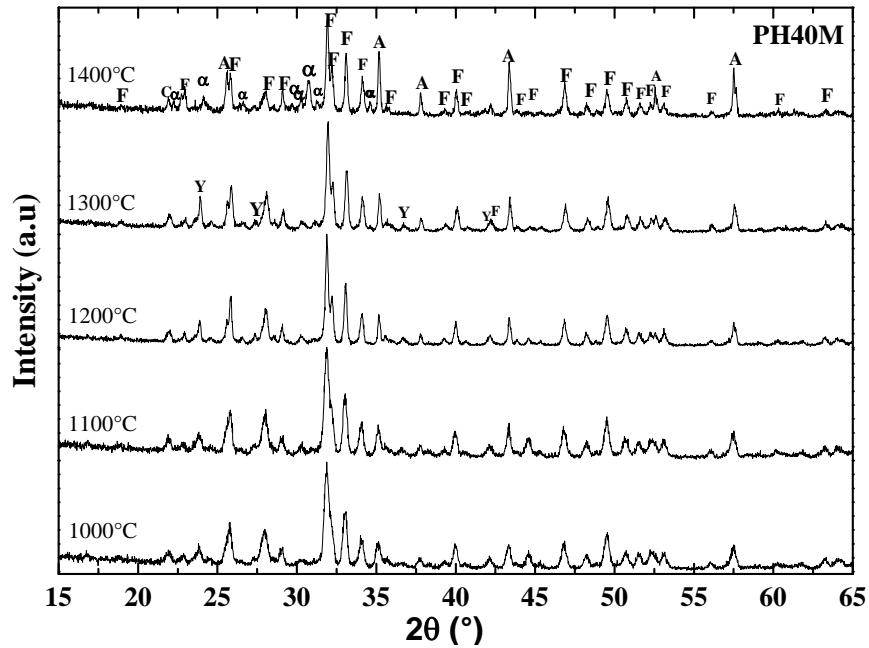
بالنسبة للعينات PH40M

يوضح الشكل 10.III طيف انعراج الأشعة السينية للعينات PH40M عند مختلف درجات الحرارة حيث نلاحظ:

عند درجة الحرارة 1000°C : نلاحظ وجود قمم انعراج تعود الى كل من الأطوار التالية الفليوروأباتيت، اليليميت الكريستالوباليت والألومين.

عند درجة الحرارة 1100°C : نلاحظ بقاء قمم الانعراج السابقة وتشكل طور α -TCP ومع زيادة درجة حرارة المعالجة نلاحظ زيادة في شدة قمم الانعراج لطور الكريستالوباليت.

أما في درجة حرارة 1400°C : نلاحظ بقاء نفس الأطوار السابقة مع زيادة في قمم الانعراج.



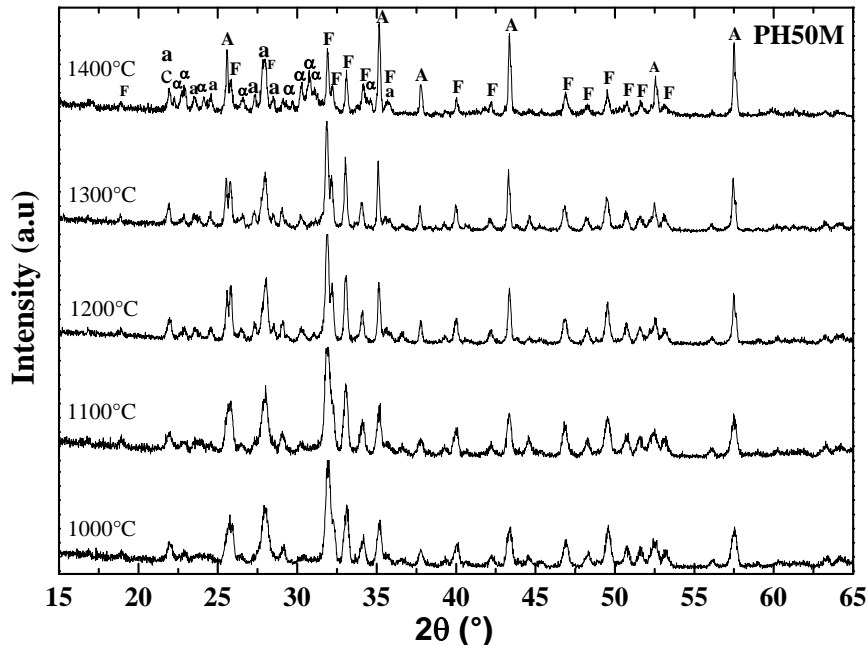
الشكل 10.III: طيف انعراج الأشعة السينية للعينات PH40M عند مختلف درجات الحرارة (F: Fluoroapatite, A: Alumine, Y: Yeelimite, α : α -TCP, C: Cristobalite).

بالنسبة للعينات PH50M

يوضح الشكل 11.III طيف انعراج الأشعة السينية للعينات PH50M عند مختلف درجات الحرارة حيث نلاحظ:

عند درجة الحرارة 1000°C: نلاحظ وجود قمم انعراج تعود الى كل من أطوار الفلوروأباتيت، الأنورثيت (anorthite, #PDF:41-1486) والألومين.

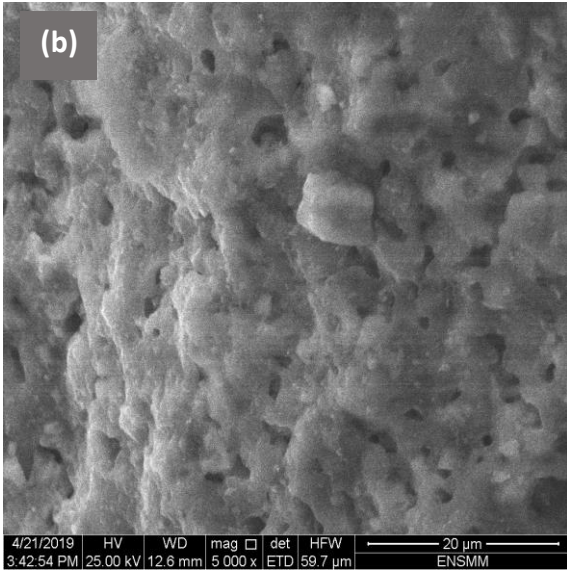
عند درجة الحرارة 1100°C: نلاحظ بقاء قمم الانعراج السابقة وتشكل طور α -TCP ومع زيادة درجة حرارة المعالجة نلاحظ زيادة في شدة قمم الانعراج لجميع الاطوار الى غاية 1600°C.



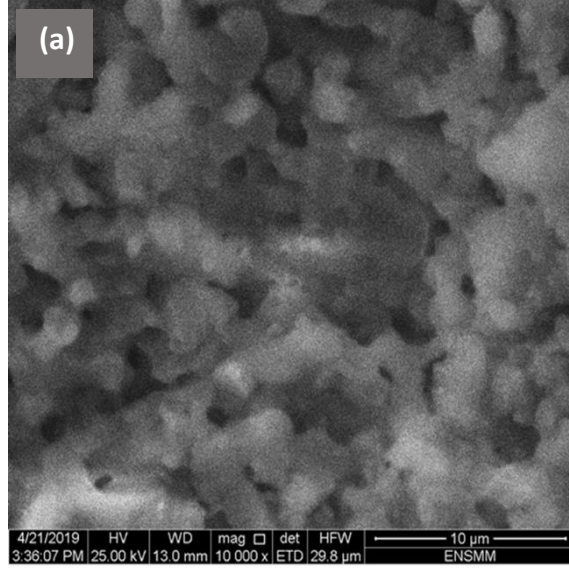
الشكل 11.III: طيف انعراج الأشعة السينية للعينات PH50M عند مختلف درجات الحرارة (F: Fluoroapatite, A: Alumine, a: anorthite, α: α-TCP).

III. 6.1. البنية المورفولوجية

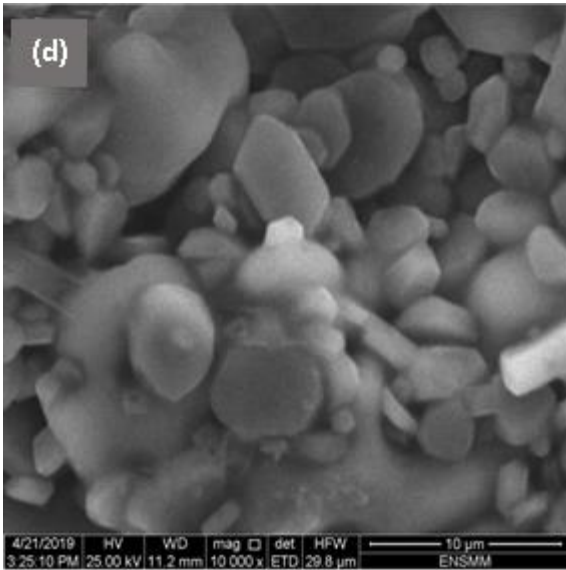
توضح صور المجهر الإلكتروني الماسح مركبات فليوروأباتيت-كاولان-ألومين الملبدة في درجات حرارة مختلفة (1300 و 1350°C) لمدة ساعتين (الشكل 12.III) اختلافاً واضحاً في البنية المورفولوجية (a)، (b، c و d) للعينات PH50M و PH10M على التوالي. حيث يظهر الفليوروأباتيت على نحو متجانس في الشكل 12.III (a و b)، وبالمقارنة مع العينات (b، d)، كما نلاحظ نقصان في حجم الحبيبات مع زيادة نسبة الخليط (كاولان-ألومين) وذلك بمقارنة العينتين (a) و (c). غير اننا نلاحظ زيادة في حجم الحبيبات مع زيادة في درجة الحرارة من 1300 إلى 1350°C بالنسبة للعينات المضاف إليها 50% من (الكاولان-ألومين).



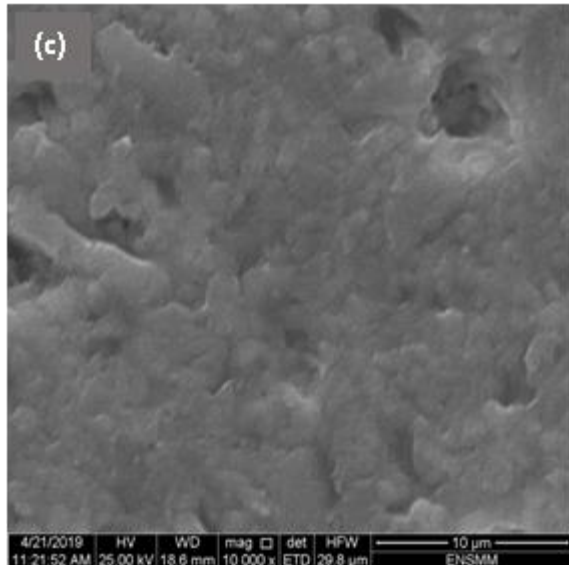
العينة PH10M الملبدة عند درجة حرارة 1350°C



العينة PH10M الملبدة عند درجة حرارة 1300°C



العينة PH50M الملبدة عند درجة حرارة 1350°C



العينة PH50M الملبدة عند درجة حرارة 1300°C

الشكل 12.III: البنية المورفولوجية للعينات (a, b, c, d) PH10M، PH50M على التوالي الملبدة عند درجة حرارة 1300 و 1350°C.

المحور الثاني
دراسة تأثير أكسيد التيتانيوم
على مركبات
الألومين_ فليوروأباتيت

III.2.دراسة العينات لمركبات الألومين- فليوروأباتيت المضاف اليها أكسيد التيتانيوم

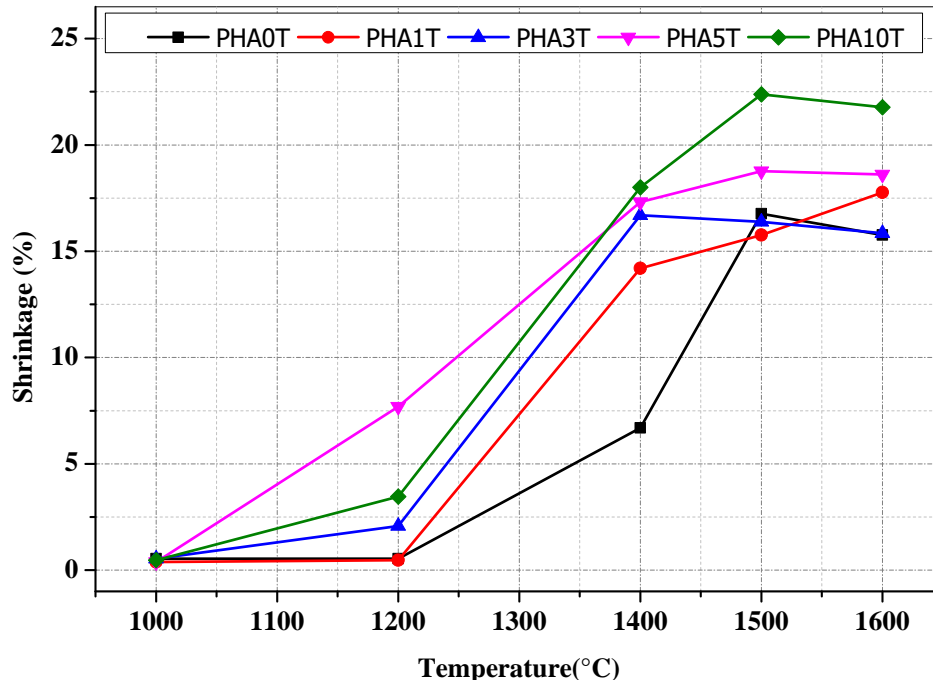
III.2.1. نسبة التقلص بعد التلييد

يمثل الشكل III. 13 التغير في نسبة التقلص لعينات المركبات الألومين- فليوروأباتيت، في المجال الحراري من 1000 إلى 1500°C: حيث نسجل تزايد خطي في نسبة التقلص بالنسبة للعيينة PHA5T ثم نلاحظ ثبات لهذه الأخيرة في المجال 1500 إلى 1600°C لحدوث التلييد.

وفي المجال الحراري 1000 إلى 1200°C: نلاحظ ثبوت في نسبة التقلص بالنسبة للعينتين PHA0T و PHA1T مع تزايد طفيف بالنسبة للعينتين PHA3T و PHA10T، اما في المجال الحراري 1200 إلى 1500°C فنلاحظ تزايد معتبر في نسبة التقلص لجميع العينات مما يدل على التأثير الجيد لدرجة حرارة المعالجة وكذلك لأضافه أكسيد التيتانيوم على تلييد المركب الألومين -الفليوروأباتيت.

مع زيادة درجة الحرارة الى غاية 1600°C نسجل ثبات في نسبة التقلص لجميع العينات دلالة على اكتمال عملية التلييد.

يمكن القول بان إضافة أكسيد التيتانيوم قد ساهم بشكل ملحوظ في عملية التلييد حيث أن نسبة التقلص تزداد بزيادة الإضافة حيث تكون نسبة التقلص كبيرة في التراكيز العالية 10%، حيث بلغت أكبر نسبة حوالي 22.38 % بينما تكون منخفضة نسبيا في التراكيز الضعيفة 0 و 1%.



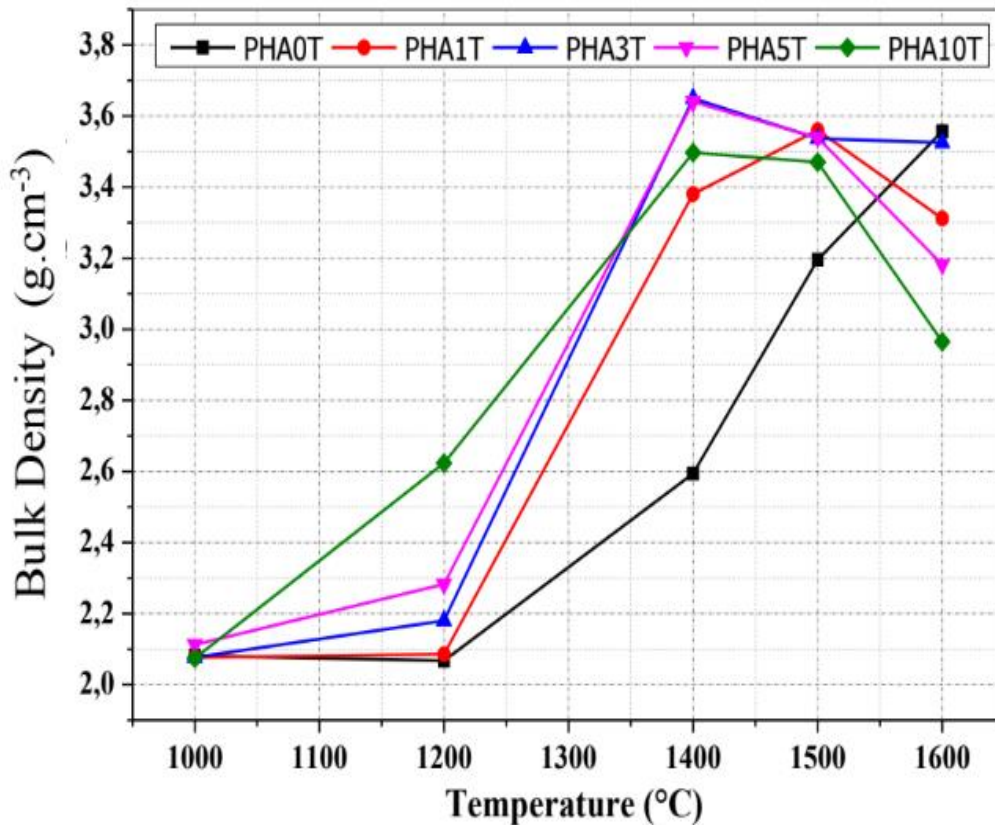
الشكل III.13 : التغير في نسبة التقلص لعينات المركبات الألومين-فليورو أباتيت المضاف اليها (0-10 %TiO₂) والمليدة عند مختلف درجات الحرارة.

III.2.2. الكتل الحجمية بالفراغات المفتوحة (Bulk Density)

يمثل الشكل III.14 التغير في الكتلة الحجمية لعينات المركبات الألومين- فليورو أباتيت بدلالة إضافة TiO_2 وتغير درجة الحرارة.

في المجال الحراري من 1000 إلى $1200^{\circ}C$: نلاحظ ثبوت في الكتلة الحجمية بالنسبة للعينتين PHA0T و PHA1T ثم تزداد الكتلة الحجمية خطيا بزيادة درجة الحرارة ابتداء من $1200^{\circ}C$ حتى $1600^{\circ}C$ سببها زيادة نسبة التلييد ونقصان الفراغات المفتوحة حيث تصل إلى قيمة كبيرة حوالي (3.65 $g.cm^{-3}$) بالنسبة للعينة PHA0T أما بالنسبة للعينة PHA1T فنلاحظ زيادة معتبرة انطلاقا من 1200 حتى $1500^{\circ}C$ حيث تصل إلى أعلى قيمة لها ($3.55g.cm^{-3}$) ثم تتخفف قليلا عند بلوغ $1600^{\circ}C$ بسبب تشكل الاطوار السائلة.

في المجال الحراري 1000 إلى $1400^{\circ}C$ ن سجل تزايد في الكتلة الحجمية لبقية العينات (PHA3T، PHA5T و PHA10T)، ثم نقصان طفيف في الكتلة الحجمية عند درجة الحرارة ($1500^{\circ}C$) سببه تضخم اولي للعينات ويليه نقصان كبير عند ($1600^{\circ}C$) لكل من العينتين PHA5T و PHA10T، يمكن إرجاع ذلك إلى خروج الغازات الناتجة عن تفكك الفليوروأباتيت مما أدى إلى تشكل الاطوار.

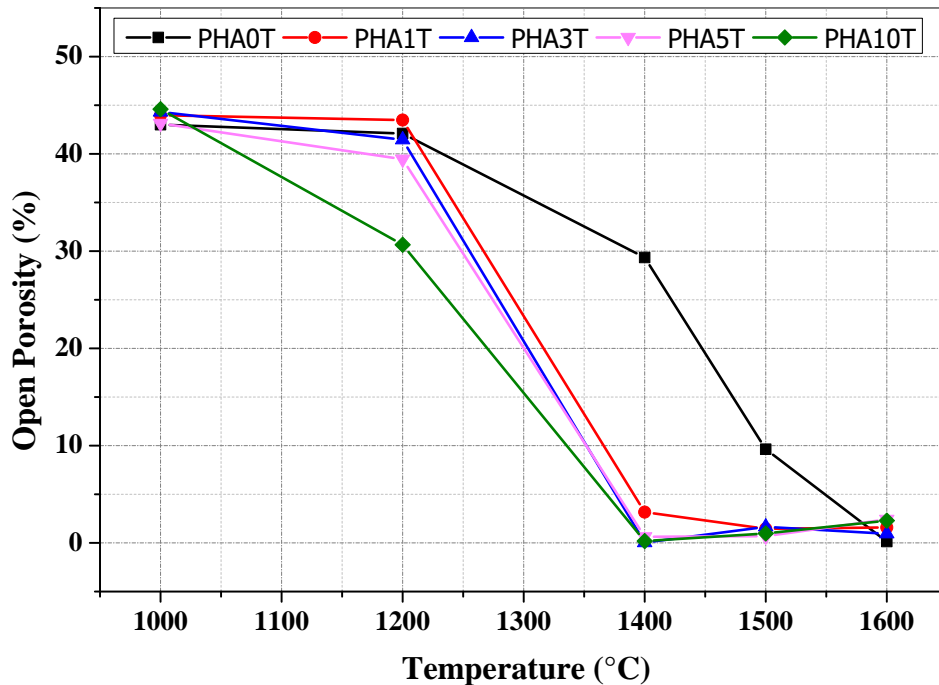


الشكل III.14: التغير في الكتلة الحجمية لعينات المركبات الألومين- فليورو أباتيت المضاف إليها ($0-10\% TiO_2$) عند مختلف درجات الحرارة.

III.2.3. نسبة الفراغات المفتوحة

يمثل الشكل III.15 التغير في نسبة الفراغات المفتوحة لعينات المركبات الألومين-فليورو أباتيت. نلاحظ ان نسبة الفراغات ثابتة في المجال الحراري 1000 الى 1200°C بالنسبة للعينة PHA0T، ثم تنخفض بشكل خطي الى غاية 1600°C حيث تكاد تتعدم (0.14%) دلالة على زيادة نسبة تلييد العينة.

في المجال الحراري من 1000 الى 1500°C: نلاحظ تناقص معتبر في نسبة الفراغات لجميع العينات (PHA10T و PHA5T ، PHA3T،PHA1T) الى غاية قيمة دنيا شبه منعدمة حوالي 0.03% مما يدل على التأثير الإيجابي لإضافة أكسيد التيتانيوم في التخلص من الفراغات المفتوحة، أما في المجال الحراري من 1500 الى 1600°C فنلاحظ ثبوت في قيم الفراغات لكل من العينات (PHA1T ، PHA3T و PHA5T و PHA10T).



الشكل III.15 : التغير في نسبة الفراغات المفتوحة لعينات المركبات الألومين-فليورو أباتيت

III.2.4. الصلادة المجهرية المضاف إليها (0-10 %TiO₂) والمليدة عند درجات حرارة مختلفة.

يمثل الشكل 16.III التغيير في الصلادة المجهرية لعينات المركبات الألومين-فليورو أباتيت بدلالة إضافة TiO_2 بالنسبة للعينات المعالجة عند درجتى الحرارة 1400 و $1500^{\circ}C$: نلاحظ زيادة خطية لقيم

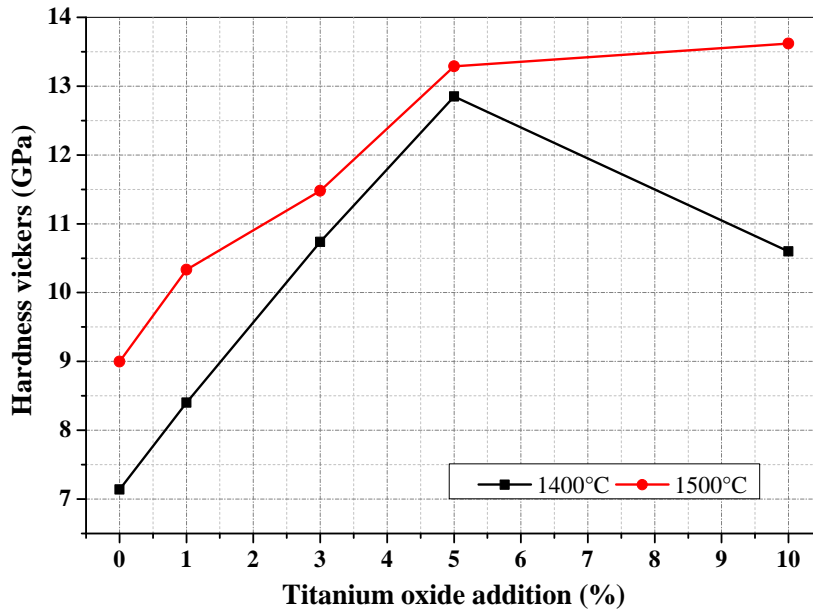
الصلادة المجهرية بزيادة تركيز أكسيد التيتانيوم ما بين 0 و 5% حيث بلغت قيمتها حوالي

12.85 GPa عند $1400^{\circ}C$ وحوالي 13.29GPa عند $1500^{\circ}C$ نتيجة لزيادة نسبة التليد وتشكل

الاطوار والتأثير الإيجابي للإضافة أكسيد التيتانيوم.

أما عند الإضافة 10% فنلاحظ تقريبا ثبوت في الصلادة المجهرية في درجة الحرارة $1500^{\circ}C$

ووصولها الى قيمة عظمى قدرها 13.65GPa.



الشكل 16.III: التغيير في الصلادة المجهرية لعينات المركبات الألومين-فليورو أباتيت بدلالة تركيز إضافة أكسيد التيتانيوم عند 1400 و $1500^{\circ}C$.

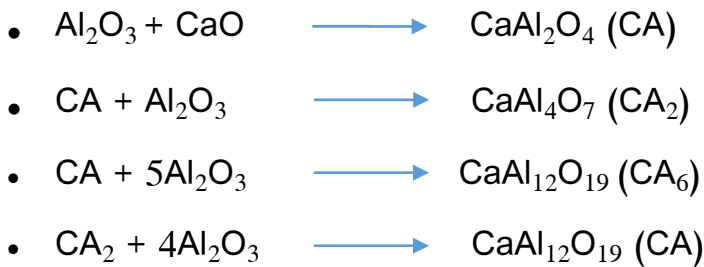
III.5.2. التحليل بواسطة انعراج الاشعة السينية

أخذنا مسحوق مركب الألومين-فليوروأباتيت المضاف اليه أكسيد التيتانيوم بنسب 0،1،3،5 و 10% وزنا، ثم قمنا بمعالجة هاته المساحيق حراريا عند درجات حرارة مختلفة 1000، 1200، 1400، 1500 و $1600^{\circ}C$ (الشكل III. 17، 18، 19، 20 و 21)) على التوالي، وقمنا بتحليلها بواسطة جهاز

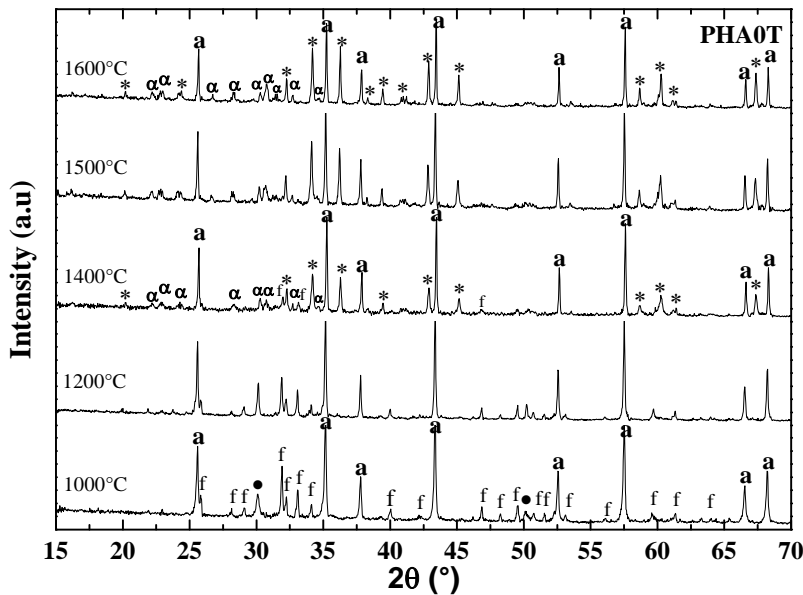
حيود الاشعة السينية حيث لاحظنا ما يلي:

بالنسبة للعينات PHA0T

- عند درجة الحرارة 1000°C: ظهور قمم انعراج تعود الى اطوار ألومينات الكالسيوم (Aluminate de calcium, #PDF:1.70.134, CaAl₂O₄)، الألومين الفليوروأباتيت.
- أما عند درجة حرارة 1400°C: نلاحظ اختفاء طور ألومينات الكالسيوم وظهور قمم الانعراج تعود لطورين الفليوروأباتيت والهيونيت (Hibonite, CA₆, #PDF:38-470) الذي يتشكل وفق معادلة التفاعل الكيميائي التالية [42, 43]:



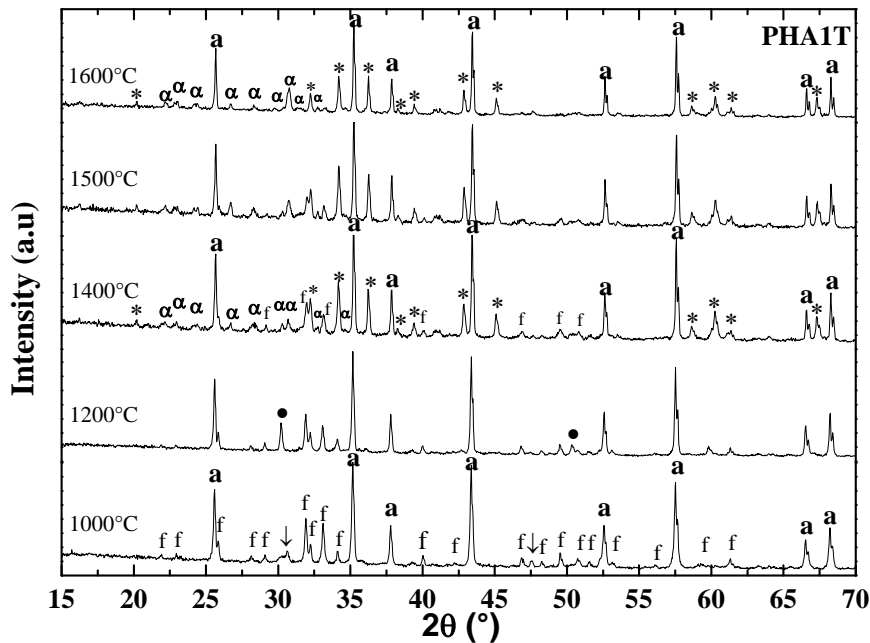
كما نلاحظ أيضا ظهور قمم انعراج تعود الى α-TCP الناتجة عن تفكك الفليوروأباتيت. مع زيادة درجة حرارة المعالجة 1600°C نلاحظ تشكل معتبر لطور α-TCP وزيادة في شدة قمم الانعراج لطور الهيونيت.



الشكل III.17: طيف انعراج الأشعة السينية لعينات المركبات الألومين-فليورو أباتيت المضاف إليها TiO₂%0 والمليدة عند مختلف درجات الحرارة (•: Aluminate de calcium, *: Hibonite (CA₆), α: α-TCP, F: Fluoroapatite, a: Alumine).

PHAIT بالنسبة للعينات

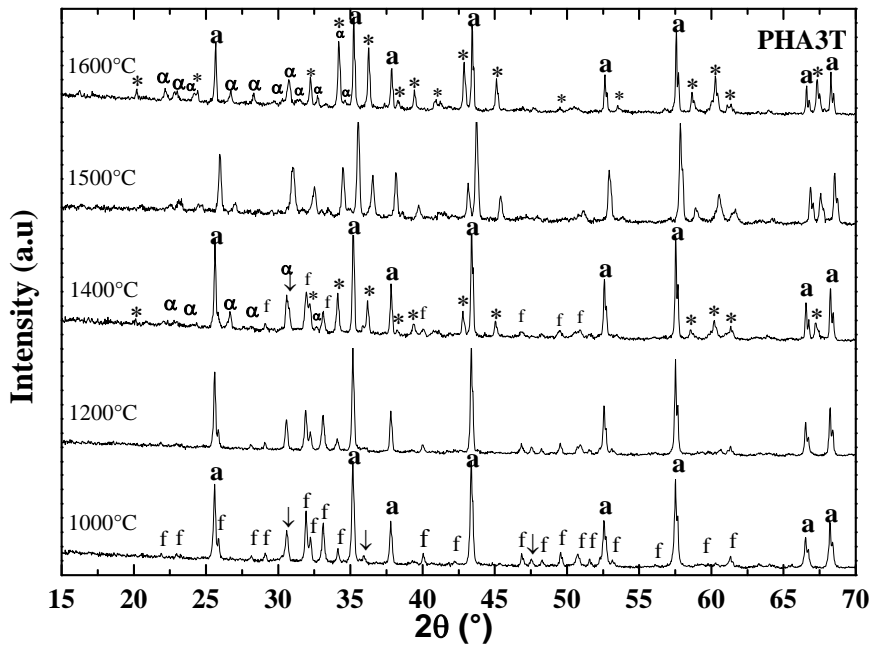
- عند درجة الحرارة 1000°C: نلاحظ ظهور قمم انعراج تعود الى اطوار واكسيد تيتانات الالومين (Alumine Titanium Oxide, #PDF : 39-052, Al₂-Ti₇O₁₅) ، الألويمين والفليوروأباتيت.
- اما عند درجة حرارة 1200°C: نلاحظ تشكل طور ألومينات الكالسيوم واختفاء طور واكسيد تيتانات الألويمين مع بقاء قمم انعراج الفليوروأباتيت والألويمين.
- أما عند درجة حرارة 1400°C: نلاحظ ظهور قمم الانعراج تعود لأطوار الفليورو أباتيت، الهيبونيت، الألويمين، كما نلاحظ كذلك ظهور قمم انعراج تعود الى α-TCP الناتجة عن تفكك الفليوروأباتيت واختفاء طور الومينات الكالسيوم.
- عند درجة حرارة 1600°C: زيادة قمم انعراج لطور α-TCP راجع الى التفكك الكلي للفليوروأباتيت مع بقاء طوري الومين والهيبونيت.



الشكل 18.III: طيف انعراج الأشعة السينية لعينات المركبات الألويمين-فليوروأباتيت المضاف اليها 1% TiO₂ والمليدة عند مختلف درجات الحرارة (F: Fluoroapatite, a: Alumine, ↓: Alumine Titanium Oxide, •: Aluminates de calcium, *: Hibonite, α: α-TCP).

PHA3T بالنسبة للعينات

- عند درجة الحرارة 1000°C : ظهور قمم انعراج تعود الى اطوار واكسيد تيتانات الألومين، الألومين الفليوروأباتيت.
- اما عند درجة حرارة 1400°C : نلاحظ ظهور قمم الانعراج تعود للأطوار الفليوروأباتيت، الهيبونيت، الألومين و $\alpha\text{-TCP}$.
- عند درجة حرارة 1600°C : زيادة قمم انعراج لطور $\alpha\text{-TCP}$ راجع الى التفكك الكلي للفليوروأباتيت مع بقاء طوري الألومين والهيبونيت.



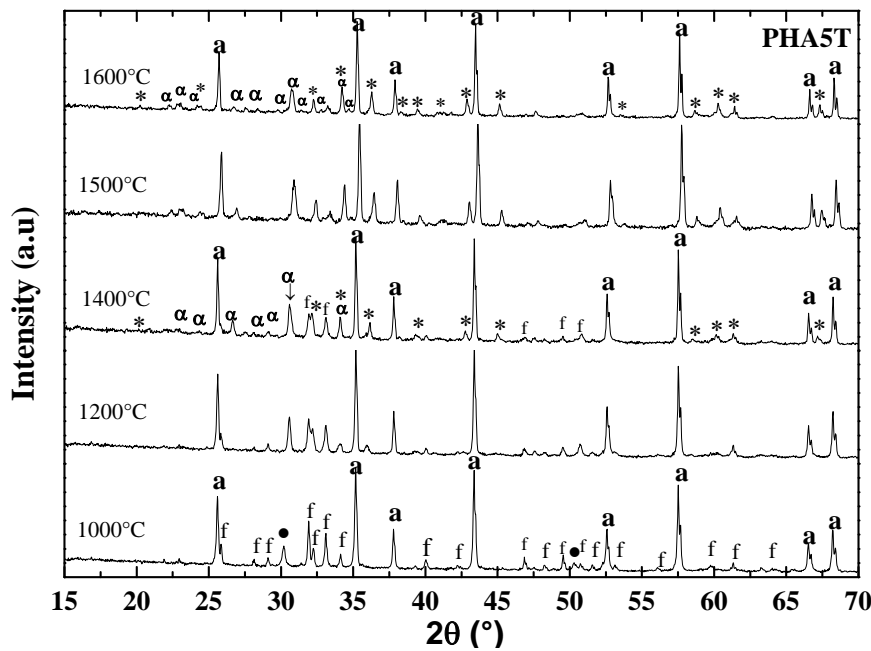
الشكل 19.III: طيف انعراج الأشعة السينية لعينات المركبات ألومين-فليورو أباتيت المضاف إليها

(F: Fluoroapatite, a: Alumine, عند مختلف درجات الحرارة $3\%\text{TiO}_2$)

↓: Alumin Titanium Oxide *: Hibonite, α : $\alpha\text{-TCP}$).

PHAST بالنسبة للعينات

- عند درجة الحرارة 1000°C: ظهور قمم انعراج تعود الى اطوار ألومينات الكالسيوم، الألومين الفليوروأباتيت
- أما عند درجة حرارة 1400°C: نلاحظ ظهور قمم الانعراج تعود للأطوار الفليوروأباتيت، الهيبونيت، الألومين و α -TCP.
- عند درجة حرارة 1600°C: زيادة قمم انعراج لطور α -TCP راجع الى التفكك الكلي للفليوروأباتيت مع بقاء طوري الومين والهيبونيت.



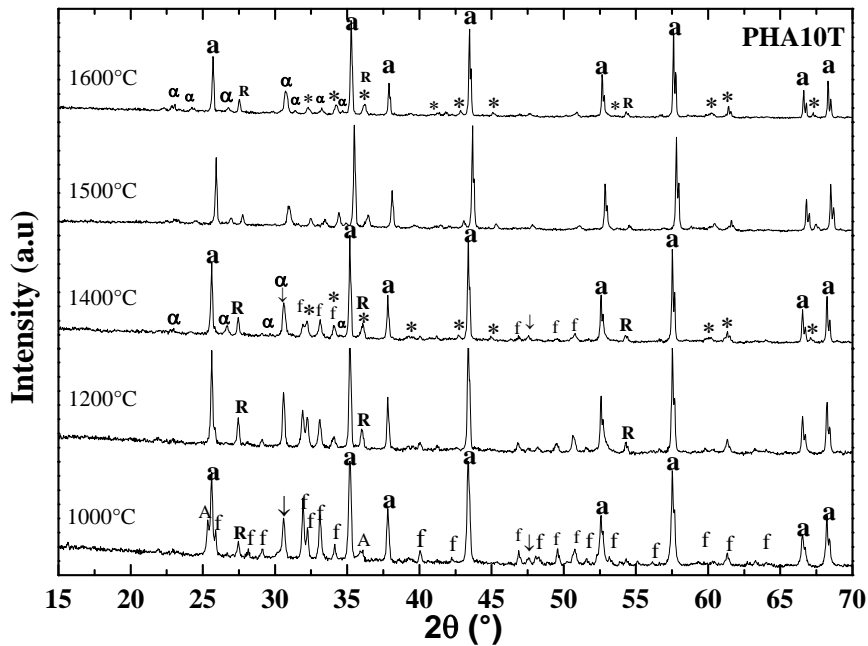
الشكل 20.III: طيف انعراج الأشعة السينية لعينات المركبات الألومين-فليورو أباتيت المضاف اليها

(F: Fluoroapatite, a: Alumine, عند مختلف درجات الحرارة, 5%TiO₂)

↓: Alumin Titanium Oxide, •: Aluminat de calcium *: Hibonite, α: α-TCP).

بالنسبة للعينات PHA10T

- عند درجة الحرارة 1000°C: ظهور قمم انعراج تعود الى اطوار واكسيد تيتانات الألومين والألومين والفليوروأباتيت الأنتاس (Anatase, #PDF:96-500-224,)، الروتيل (Rutile, #PDF:1-86-147,)
- أما عند درجة حرارة 1400°C: نلاحظ ظهور قمم الانعراج تعود للأطوار الفليوروأباتيت، الهيبونيت، واكسيد تيتانات الألومين، الروتيل، الومين و α -TCP.
- عند درجة حرارة 1600°C: وجود قمم انعراج للأطوار α -TCP، الروتيل، الهيبونيت والألومين.



الشكل 21.III: طيف انعراج الأشعة السينية لعينات المركبات الألومين-فليورو أباتيت المضاف اليها

10%TiO₂ والمليدة عند مختلف درجات الحرارة

F: Fluoroapatite, a: Alumine, ↓: Alumine Titanium Oxide, A: Anatase, R: Rutile *: Hibonite, α: α-TCP).

III.5.2. البنية المورفولوجية

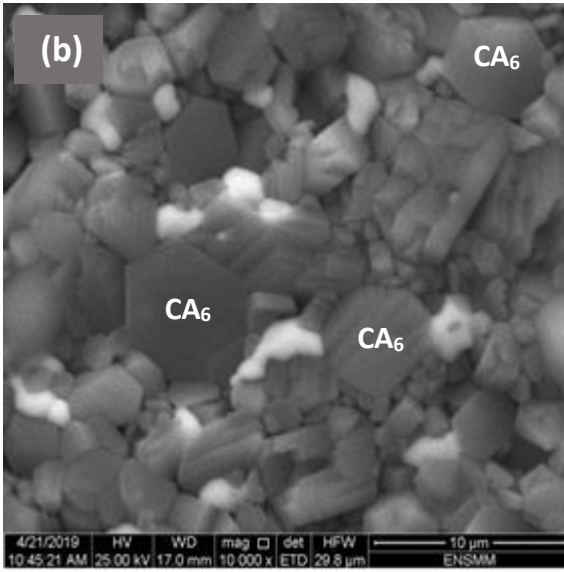
توضح صور المجهر الإلكتروني الماسح مركبات Al_2O_3 -Fap المضاف إليها أكسيد التيتانيوم الملبدة في درجات حرارة مختلفة (1400 و 1600°C) لمدة ساعتين (الشكل III.22) اختلافًا واضحًا في البنية المورفولوجية للعينات (a, b, c و d) PH10T, PHA0T .

- بالنسبة للعينتين (a و b):

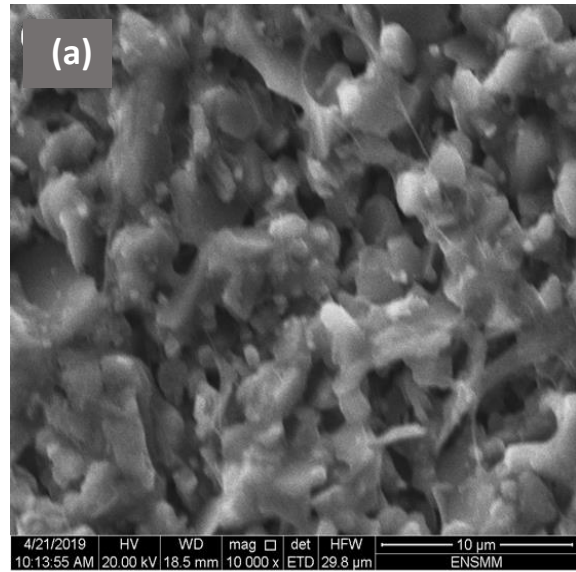
لاحظنا بروز بنية مورفولوجية سداسية الشكل ترجع لطور الهيونيت إضافة إلى بنية كروية الشكل تعود إلى طور الألومين مع وجود عصيات صغيرة الحجم تدل على α -TCP وظهور بعض العصيات كبيرة الحجم والتي ترجع أساسًا إلى الفليوروأباتيت هذا بالنسبة للعينتين (a)، أما العينتين (b) كما لاحظنا وجود نفس البنية المورفولوجية السابقة إضافة إلى بنيتين مورفولوجيتين جديدتين دلالة على طوري الروتيل وأكسيد تيتانات الألومين.

- بالنسبة للعينتين (c و d):

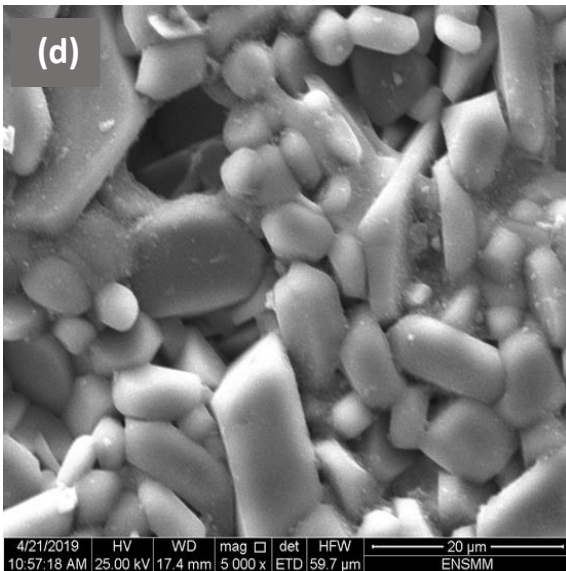
لاحظنا أيضًا بروز بنية مورفولوجية سداسية الشكل ترجع لطور الهيونيت إضافة إلى بنية كروية الشكل تعود إلى طور الألومين ووجود عصيات صغيرة الحجم تدل على α -TCP هذا بالنسبة للعينتين (c)، أما بالنسبة للعينتين (d) فلاحظنا وجود نفس البنية المورفولوجية السابقة إضافة إلى بنية مورفولوجية دلالة على طور الروتيل.



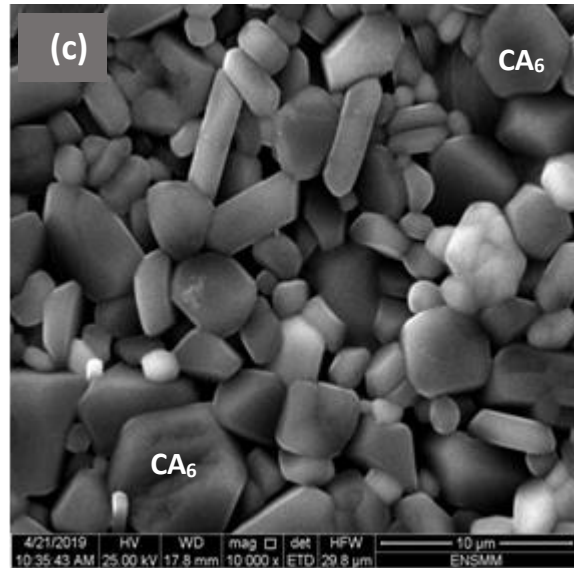
العينة PHA0T الملبدة عند درجة حرارة 1600°C



العينة PHA0T الملبدة عند درجة حرارة 1400°C



العينة PHA10T الملبدة عند درجة حرارة 1600°C



العينة PHA10T الملبدة عند درجة حرارة 1400°C

الشكل 22.III: البنية المورفولوجية للعينات (a, b, c و d) PHA0T، PHA10T على التوالي الملبدة

عند درجة حرارة 1400 و 1600°C

الخاتمة

من خلال هذه الدراسة، أردنا معرفة مدى تأثير إضافات الأكاسيد على تلييد مركبات فليوروأباتيت -ألومين، وقدرتها على تحسين الخصائص الميكانيكية والفيزيائية للعينات، حيث قمنا بتحديد الأطوار والعناصر المشكلة للمواد الأولية المستعملة وهذا باستخدام جهاز حيود الأشعة السينية وجهاز الفلورة السينية على التوالي. قمنا بتقسيم الدراسة الى مرحلتين:

(1) دراسة تأثير إضافات كاولان-ألومين على تلييد الفوسفات الطبيعي من أصل جبل العنق (تبسة).

(2) دراسة تأثير أكسيد التيتانيوم على تلييد المركبات ألومين-فوسفات.

وجدنا أن الفوسفات الطبيعي يتكون بشكل رئيسي من الفليوروأباتيت.

تم استخدام تقنيات تجريبية مختلفة بهدف قياس نسبة النقص، الكتلة الحجمية، نسبة الفراغات المفتوحة، الصلادة المجهرية، التحليل بواسطة انعراج الاشعة السينية ودراسة البنية المورفولوجية للعينات.

بينت النتائج المتحصل عليها أنه يمكننا تطوير السيراميك الحيوي باستعمال الفوسفات الطبيعي وتحسين

خصائصه، الفيزيائية والميكانيكية بإضافة كل من الكاولان، الألومين وأكسيد التيتانيوم، حيث بلغت الصلادة

المجهرية أكبر قيمة لها (6.49 GPa) في العينات ذات التركيز 50% و الملبدة عند درجة حرارة 1300°C

(دراسة تأثير إضافات كاولان-ألومين على تلييد الفليوروأباتيت)، و بلغت قيمة عظمى قدرها 13.65GPa

في العينات ذات التركيز 10% و الملبدة عند درجة حرارة 1500°C (دراسة تأثير أكسيد التيتانيوم على

تلييد المركبات ألومين-فليوروأباتيت).

لقد أدت إضافة الأكاسيد الى تشكل المركبات التالية: فليوروأباتيت-ييليميت في النسب الصغيرة و

فليوروأباتيت-أنورتيت في النسب الكبيرة بالنسبة للدراسة الأولى (فليوروأباتيت-كاولان-ألومين).

أما في الدراسة الثانية (ألومين-فليوروأباتيت-TiO₂)، فلاحظنا تشكل المركبات التالية: ألومين-هيبونيت في

النسب الضئيلة و ألومين-هيبونيت-(α-TCP) في النسب الكبيرة.

قائمة المراجع

- [1] L. Lécivain, *Technique de l'Ingénieur*, Vol. 7290 A. 1987.
- [2] J.L. Chermant, *Les Céramiques Thermomécaniques*, Presse du CNRS. p. p 20-40.
- [3] L. Lécivain, *Technique de l'Ingénieur*. Vol. A 7290. 1986.
- [4] M. Chaupai, *Technique de l'Ingénieur*. Vol. 2010. 1996.
- [5] G. Aliprandi, "*Matériaux réfractaires et Céramiques techniques* ", Edition septima, Paris 1979.
- [6] J-P. Bailon, J-M. Dorlot, J. Masounave, *Des matériaux, 2e éditions*, Ecole Polytechnique de Montréal, 1991.
- [7] F. Znikhri, *Thèse de doctorat en sciences, Université de Constantine, Algérie*. 2015.
- [8] L.L. Hench, *Bioceramics: from concept to clinic*. Journal of the american ceramic society, 1991. **74** (7): p. 1487-1510.
- [9] MD. O'Donnell, S.J Watts, RG. Hill, RV. Law, *The effect of phosphate content on the bioactivity of soda-lime-phosphosilicate glasses*. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2009. **20**(8): p. 1611-1618.
- [10] T. Yamamuro, L.L. Hench, and J. Wilson, *handbook of bioactive ceramics*. 1990: CRC press.
- [11] S. Chahlat, *Thèse de Magister, Université de Constantine, Algérie*. 2005.
- [12] L.C. Junqueira, J. Carneiro, and R.O. Kelley, *Basic histology*. 1995.
- [13] W. De Jong, *The mineral substance in bone (translated from French)*. Rec Trav Chim Pays-Bas, 1926. **45**: p. 445-448.
- [14] WC. Vrouwenvelder, CG. Groot, K. De Groot , *Histological and biochemical evaluation of osteoblasts cultured on bioactive glass, hydroxylapatite, titanium alloy, and stainless steel*. Journal of biomedical materials research, 1993. **27**(4): p. 465-475.
- [15] B. Sallek, A. Lebugle, *Les phosphates de calcium, supports potentiels de médicaments implantables : étude de leurs mécanismes de dissolution et d'adsorption (Text)*. Institut national polytechnique de Toulouse, Toulouse, France, (1993).
- [16] S.V. Dorozhkin, *Bioceramics of calcium orthophosphates*. Biomaterials, 2010. **31**(7): p. 1465-1485.

- [17] H. El Feki, A. Ben Salah, A. Daoud, A. Lamure, C. Lacabanne, *Studies by thermally stimulated current (TSC) of hydroxy-and fluoro-carbonated apatites containing sodium ions*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2000. **12**(38): p. 8331.
- [18] S. Náray-Szabo, *The structure of apatite (CaF) Ca₄ (PO₄)₃*. Z. Kristallogr, 1930 . :75p. 387-398.
- [19] M. Mehmel, *Beziehungen zwischen Kristallstruktur und chemischer Formel des Apatits*. zeitschrift für physikalische chemie, 1932. **15**(1): p. 223-241.
- [20] J.C. Elliot, *Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates*, Elsevier: Amsterdam. 1994. p. 191-304.
- [21] JF. Osborn, H. Newesely, *The material science of calcium phosphate ceramics*. Biomaterials, 1980. **1**(2): p. 108-111.
- [22] C.L. Deal, *Osteoporosis: prevention, diagnosis, and management*. The American journal of medicine, 1997. **102**(1): p. 35S-39S.
- [23] J. Caverzasio, G. Palmer, JP. Bonjour, *Fluoride: mode of action*. Bone, 1998. **22**: p. 585-589.
- [24] N.J. Demos, J. Kozel, J.E. Scerbo, *Somatostatin in the treatment of chylothorax*. Chest, 2001. **119** :(3)p. 964-966.
- [25] Lugscheider, E. and W. Tillmann, *Methods for brazing ceramic and metal-ceramic joints*. Material and Manufacturing Process, 1993. **8**(2): p. 219-238.
- [26] E. Adolfsson, M. Nygren, and L. Hermansson, *Decomposition mechanisms in aluminum oxide-apatite systems*. Journal of the American Ceramic Society, 1999. **82**(10): p. 2909-2912.
- [27] S. Downes, CJ. Clifford, C. Scotchford, CP. Klein, *Comparison of the release of growth hormone from hydroxyapatite, heat-treated hydroxyapatite, and fluoroapatite coatings on titanium*. Journal of biomedical materials research, 1995. **29**(9): p. 1053-1060.
- [28] LH. Wong, H. Sim, M. Chatterjee-Kishore, I. Hatzinisiriou , RJ. Devenish , G. Stark , SJ. Ralph, *Isolation and characterization of a human STAT1 gene regulatory element inducibility by interferon (IFN) types i and ii and role of IFN regulatory factor-1*. Journal of Biological Chemistry, 2002. **277**(22): p. 19408-19417.

- [29] J.C. Elliott, *Hydroxyapatite and nonstoichiometric apatites*. Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates, 1994. **18**: p. 111-189.
- [30] R. Mazelsky, R. Ohlmann, and K. Steinbruegge, *Crystal growth of a new laser material, fluorapatite*. Journal of the Electrochemical Society, 1968. **115**(1): p. 68-70.
- [31] M. Jemal, D. Hawthorne, *High performance liquid chromatography/ionspray mass spectrometry of N-ethylmaleimide and acrylic acid ester derivatives for bioanalysis of thiol compounds*. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 1994. **8**(10): p. 854-857.
- [32] K.B. Steinbruegge, T. Henningsen T, R.H. Hopkins, R. Mazelsky, N.T. Melamed, E.P. Riedel, H.W. Roland, *Laser properties of $nd(+3)$ and $ho(+3)$ doped crystals with the apatite structure*. Appl Opt, 1972 :**(5)**11 .p. 999-1012.
- [33] K.A. Gross, L.M. Rodríguez-Lorenzo, *Sintered hydroxyfluorapatites. Part II: Mechanical properties of solid solutions determined by microindentation*. Biomaterials, 2004. **25**(7-8): p. 1385-1394.
- [34] J.M. Ten Cate, J.D. Featherstone, Mechanistic aspects of the interactions between fluoride and dental enamel. Critical Reviews in Oral Biology & Medicine, 1991. **2**(3): p. 283-296.
- [35] P. Boch, *Matériaux et processus céramiques*. Hermes Science, Paris, 2001: p. 109-139.
- [36] N. Bezzi, D. Merabet, N. Benabdeslem, H. Arkoub, Characterisation physico-chimique du minerai de phosphate de Bled El Hadba—Tebessa. Annales de Chimie Science des Matériaux. **26** (2001). P. 5-23.
- [37] N. Benabdeslam, Influence de la composition chimique et minéralogique de phosphate noir de djebel Onk (Tébessa-Algérie) sur le procédé de traitement. Mémoire de Magister, Université A. Mira, Bejaia, Algérie, 2001.
- [38] A. Jourdain, F. Benot-Cation, "La Technologie des Produits Céramiques Réfractaires ", Paris, pp 20-40, 1993.
- [39] J. Ardoin, " Traité Pratique sur L'utilisation des Produits Réfractaires" Ed. H. VIAL, France, P. 21 1982.

[40] H. Abdizadeh, Elaboration et caractérisation de composites duplex Composites laminaires tri-couches à base d'alumine. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, France, (1997).

[41] M. Hraiz, la préparation et frittage des céramiques à base kaolin-alumine et l'étude de leur propriétés physique et mécanique, *Thèse de Doctorat en sciences, Université de Batna, Algérie*, 2010.

[42] J.R. Smyth, Mineral Structure and Property Data TiO₂ Group. 1997, University of Colorado. USA.

[43] D. Asmi, IM. Low, B. O'Connor, CE. Buckley, Phase compositions and depth-profiling of calcium aluminates in a functionally-graded alumina/calcium-hexaluminate composite. *Journal of materials processing technology*, 2001. 118(1-3): p. 219-224.

الملحق

الصيغ الكيميائية للعناصر الموجودة في الجدول 1.II

-الدولوميت: $3\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

- كاربونات هيدروكسيل أباتيت: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}_2$

- فليوروأباتيت: $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_4$

- كوارتز: CaCO_3

-كالسيت: SiO_2

الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير الأكاسيد على الخواص الفيزيائية والميكانيكية للفلوروأباتيت الطبيعي (فوسفات جبل العنق، تبسة - الجزائر). قمنا في البداية بتحليل المواد الأولية بواسطة جهاز الفلورة السينية وحيود الأشعة السينية، ثم قمنا بدراسة تأثير الأكاسيد على التلييد والفراغات المفتوحة. لاحظنا بعد ذلك تحسنا في الخواص الميكانيكية للخلائط فلوروأباتيت-كاولان-ألومين (أقصى قيمة للصلادة المجهرية كانت 9.49 GPa في حالة العينات التي تحتوي على 50% من (كاولان-ألومين) والمليدة عند درجة 1300°C). كما وصلت أيضًا إلى القيمة 13.65 GPa في الخلائط ألومين-فلوروأباتيت (بالنسبة للعينات التي تحتوي على 10% من TiO_2 و المليدة عند 1500°C). أدت إضافة الأكاسيد إلى تكوين العديد من المركبات مثل: فلوروأباتيت-بيلميت بالنسبة للتراكيز المنخفضة و فلوروأباتيت-أنورثيت بالنسبة للتراكيز العالية في الدراسة الأولى (خلائط الفلوروأباتيت -كاولان-ألومين) و ألومين-هيبونيت بالنسبة للتراكيز المنخفضة و ألومين-هيبونيت-(α -TCP) بالنسبة للتراكيز العالية في الدراسة الثانية (خلائط ألومين-فلوروأباتيت - TiO_2).

الكلمات المفتاحية: الفوسفات الطبيعي، الكاولان، ألومين، الفلوروأباتيت، أكسيد التيتانيوم، الخصائص الميكانيكية.

Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet des oxydes sur les propriétés physiques et mécaniques d'une fluoroapatite naturelle (phosphate de Djebel El-Onk, Tébessa-Algérie). Dès le départ, nous avons analysé les matières premières à l'aide des instruments de diffraction des rayons X et de fluorescence X. Nous avons ensuite étudié l'effet des oxydes sur le frittage et la porosité ouverte. Après ça, nous avons constaté une amélioration des propriétés mécaniques des mélanges fluoroapatite-kaolin-alumine (microdureté maximale égale 6,49 GPa dans le cas des échantillons contenant 50% de (Kaolin + Alumine) et frittés à 1300°C). Elle a également atteint la valeur de 13,65 GPa dans les mélanges alumine-fluoroapatite (échantillons contenant 10% de TiO_2 et frittés à 1500°C). L'ajout des oxydes a conduit à la formation de plusieurs composites comme: Fluoroapatite-Yeelmite pour les faibles concentrations et Fluoroapatite-anorthite pour les concentrations élevées dans la première étude (mélanges de fluoroapatite-kaolin-alumine) et Alumine-Hibonite pour les concentrations faibles et alumine-hibonite-(α -TCP) pour les concentrations élevées dans la deuxième étude (mélanges d'alumine-fluoroapatite- TiO_2).

Mots-clés : Phosphate naturel, Kaolin, Alumine, Fluorapatite, TiO_2 , Propriétés mécaniques.

Abstract

The aim of this work is to study the effect of oxides addition on the physical and mechanical properties of a natural fluoroapatite (phosphate of Djebel El-Onk, Tébessa-Algeria). Firstly, we analyzed the raw materials using X-ray diffraction and X-ray fluorescence instruments. Then we studied the effect of the oxides addition on the sintering and open porosity. After that, we have noticed an improvement of the mechanical properties of fluoroapatite-kaolin-alumina mixtures (maximum micro-hardness value of 6.49 GPa in the case of the samples containing 50% of (Kaolin + Alumina) and sintered at 1300°C). It also reached the value of 13.65 GPa in the alumina-fluoroapatite mixtures (samples containing 10% TiO_2 and sintered at 1500°C). The addition of the oxides led to the formation of several composites such as: Fluoroapatite-Yeelmite in the low concentrations and Fluoroapatite-anorthite in the high concentrations in the first study (fluoroapatite-kaolin-alumina mixtures) and Alumina-Hibonite in the low concentrations and Alumina-Hibonite-(α -TCP) in the high concentrations in the second study (Alumina-Floroapatit- TiO_2 mixtures).

Keywords: Natural phosphate, kaolin, Alumina, Fluoroapatite, TiO_2 , Mechanical properties.