

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/17/2025

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالب(ة): هزيل عمر

تحت عنوان

دراسة الخواص الفيزيوكيميائية والحيوية لمركبات
الفليورأباتيت و الألومين

تمت المناقشة يوم 2025/06/23 أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا	جامعة المسيلة	أ.د حرايز مناد
مشرفا و مقررا	جامعة المسيلة	د. خريفي جلال
مشرفا مساعدا	جامعة المسيلة	د. محادي عائشة
مناقشا	جامعة المسيلة	أ.د مزاهي فاطمة الزهراء

الشكر و التقدير

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات، وبفضله تنيسر
الأمر وتُذلل العقبات.

يسعدني ويشرفني أن أتقدم بخالص الشكر وعظيم
الامتنان لكل من كان له دور، من قريب أو بعيد، في إنجاز
هذا العمل.

وإن من أوجب الواجبات أن أُعبر عن امتناني العميق
لمن مدّوا لي يد العون، وساندوني بالكلمة الطيبة،
والتوجيه الصادق، والنصيحة المخلصة.

أتوجه بوافر التقدير إلى أستاذي المشرف خريفي جلال،
الذي لم يدخر جهداً في متابعتي وتوجيهي، فكان نعم السند
والموجه. كما أشكر الأستاذة محادي عيشة و التي أسهمت
بملاحظاتها البناءة و القيمة كما نتقدم بالشكر الجزيل للدكتور جملي عمر

الذي قدم كل الدعم و المساندة ولا يفوتني أن أتوجه بجزيل الشكر إلى
أعضاء لجنة المناقشة كل من الاستاذ حرايز مناد و الاستاذة مراهي فاطمة
الزهراء الذين تكرموا بقراءة هذا العمل، وأثروه بملاحظاتهم وتوجيهاتهم.
ختاماً، أسأل الله أن يجعل هذا العمل خالصاً لوجهه الكريم، وأن ينفع به،
ويجعل فيه الخير والفائدة.

الاهداء

اهدي هذا العمل المتواضع الى الوالد رحمة الله عليه

و الى الوالدة حفظها الله و أطال عمرها و الى

الزوجة الكريمة و الابناء نهال و يونس و جوري

الى كل من ساندني من الزملاء

الاستاذ عيسى بن مبخوت و الاستاذ لبصير محمد

والاستاذ دويدي بوبكر و الاستاذ حمزة بزيو و

الاستاذ براهيم قوادي

الفهرس

1	مقدمة عامة	
<h3>الفصل الأول</h3>		
3	تعريف المواد الحيوية	1.I
4	أنواع المواد الحيوية	2.I
4	مواد حيوية ذات اصل اصطناعي	1.2.I
4	المعادن	1.1.2.I
4	الخرفيات	2.1.2.I
4	البوليمرات	3.1.2.I
5	الخلايط	4.1.2.I
5	مواد حيوية ذات اصل طبيعي	2.2.I
5	من اصل بشري	1.2.2.I
5	طعوم العظام الذاتية	1.1.2.2.I
5	طعوم العظام غير الذاتية	2.1.2.2.I
5	الكولاجين	3.1.2.2.I
5	من اصل حيواني	2.2.2.I
6	المرجان	1.2.2.2.I
6	مجال استخدام المواد الحيوية	3.I
7	خصائص و تصنيف المواد الحيوية	4.I
7	التوافق الحيوي	1.4.I

7	تصنيف المواد الحيوية	2.4.I
7	المادة الخاملة حيويًا	1.2.4.I
7	المواد الحيوية السامة	2.2.4.I
8	المواد الحيوية القابلة للانحلال	3.2.4.I
8	المواد النشطة حيويًا	4.2.4.I
9	خصائص بعض المواد البديلة للعظام	5.I
10	عموميات حول فوسفات الكالسيوم	6.I
12	الفليورباتيت	7.I
13	بنية الفليورباتيت	1.7.I
14	الخصائص الفيزيائية والكيميائية	2.7.I
15	السلوك الحراري لـ الفليورباتيت	3.7.I
15	طرق تصنيع الفليورباتيت	4.7.I
16	تطبيقات الفليورباتيت	5.7.I

الفصل الثاني

18	المواد الأولية المستعملة	1.II
18	الفوسفات الطبيعي	1.1.II
18	الالومين	2.1.II
20	تحضير العينات	2.II
21	تشكيل العينات	3.II
22	تلييد العينات	4.II

22	قياس التقلص بعد التليد	5.II
22	حساب الكتلة الحجمية	6.II
23	صقل العينات	7.II
24	قياس الصلادة المجهرية	8.II
24	التحليل الطيفي بواسطة الأشعة تحت الحمراء باستخدام تحويل فورييه	9.II
26	التحليل بواسطة الأشعة السينية	10.II
27	التحليل بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح	11.II
28	الغمر في سائل الجسم المحاكى SBF	12.II
الفصل الثالث		
30	التحليلات الفيزيائية و الكيميائية و المورفولوجية للمواد الأولية	1.III
30	التحليل الكيميائي للفلورباتيت الطبيعي	1.1.III
31	تحليل حيود الأشعة السينية للفوسفات الطبيعي	2.1.III
31	البنية المورفولوجية	3.1.III
32	قياس نسبة التقلص، الكتلة الحجمية و نسبة الفراغات	2.III
33	قياس الصلادة المجهرية	3.III
34	التحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية	4.III
37	التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء	5.III
38	التحليل بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح بعد الغمس في ال (SBF)	6.III
41	الخاتمة	
42	المراجع	

مقدمة عامة

مقدمة

تُعدّ المواد الحيوية من أهم عائلات المواد الهندسية التي حظيت باهتمام علمي واسع في العقود الأخيرة، نظراً لخصائصها الفيزيائية والكيميائية المتنوعة التي تشمل التوافق الحيوي، المقاومة الكيميائية العالية، الاستقرار الحراري، والخصائص الميكانيكية المميزة. وضمن هذه العائلة الواسعة، يبرز مركب الفلورأباتيت ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$) كأحد أهم فوسفات الكالسيوم التي تنتمي إلى مجموعة الأباتيت، والذي يتميز بخصائص حرارية وميكانيكية استثنائية تجعله مرشحاً قوياً للتطبيقات الطبية المتقدمة. في هذا السياق، يكتسب مركب الفلورأباتيت أهمية خاصة كونه يجمع بين الاستقرار الكيميائي العالي (معدل انحلال منخفض في البيئة الفسيولوجية) ومقاومة الضغط المرتفعة (200-350 Mpa)، مما ينتج عنه بنية بلورية سداسية فريدة تنتمي إلى النظام البلوري P63/m مع معامل شبكي $a = 9.367 \text{ \AA}$ و $c = 6.884 \text{ \AA}$. هذه البنية الخاصة تتيح خصائص توافق حيوي ونشاط بيولوجي متميزة، مما يؤدي إلى تطبيقات واسعة في الصناعات الطبية وطب الأسنان وهندسة الأنسجة.

رغم الأهمية العلمية والتطبيقية لهذه المادة، فإن تحضيرها بطرق تقليدية مثل تفاعل الحالة-الصلبة يواجه تحديات عديدة تتعلق بالهشاشة الميكانيكية المفرطة، صعوبة التحكم في البنية المجهرية، ودرجات الحرارة العالية المطلوبة للتلييد ($1400-1600^\circ\text{C}$) مع أزمنة معالجة طويلة (2-5 ساعات). من هنا تبرز الحاجة الملحة لتطوير مركبات حيوية محسنة تتيح إنتاج مواد ذات خصائص ميكانيكية متفوقة مع الحفاظ على النشاط الحيوي المطلوب. تهدف هذه المذكرة إلى تحضير ودراسة مركبات الألومينا-فلورأباتيت (Al-FAP) باستخدام الفوسفات الطبيعي الجزائري من منجم جبل العنق بتبسة مع إضافة 25% وزناً من الألومينا (Al_2O_3)، وهي طريقة تتميز بالاستفادة من المواد الخام المحلية، تحسين الخصائص الميكانيكية بشكل جذري، وقدرتها على إنتاج مركبات عالية الكثافة مع التحكم الدقيق في التركيب الطوري والبنية المجهرية.

قُسمت هذه المذكرة إلى ثلاثة فصول إضافة إلى المقدمة والخاتمة والملخص.

يستهل الفصل الأول بمراجعة شاملة متعلقة بالمواد الحيوية والفوسفات الطبيعي، حيث يقدم القسم الأول عموميات حول المواد الحيوية، بدءاً من مفهوم المواد الحيوية وتصنيفها (الخاملة، النشطة، والقابلة للامتصاص)، مروراً بخصائصها المختلفة (التوافق الحيوي، الخصائص الميكانيكية، الكيميائية، والحرارية)، ووصولاً إلى طرق تحضيرها بما في ذلك معالجة المساحيق، عمليات السحق والخلط، التشكيل، والمعالجة الحرارية. أما القسم الثاني فيغطي دراسة مرجعية حول الفوسفات الطبيعي الجزائري، بدءاً من الخصائص الجيولوجية لمنجم جبل العنق وتركيبه المعدني، مروراً بالتحليل الكيميائي والطوري لفوسفات تبسة، والخصائص الفيزيائية والكيميائية للفلورأباتيت الطبيعي. يتناول هذا القسم بتفصيل مزايا استخدام المواد الخام المحلية، بما في ذلك الجدوى الاقتصادية وإمكانيات التطوير الصناعي. يختم الفصل بالقسم الثالث الذي يقدم شرحاً مفصلاً لدور الألومينا كمادة مُحسّنة، متضمناً آليات التقوية الميكانيكية، تأثيرها على سلوك التلييد، والتفاعلات الطورية في نظام $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-F}$.

يقدم الفصل الثاني وصفاً تفصيلياً للمنهجية التجريبية المعتمدة، حيث يبدأ بتحديد المواد الأولية المستخدمة في التحضير وهي الفوسفات الطبيعي من منجم جبل العنق بتبسة والألومينا التجارية عالية النقاوة ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ، نقاوة $> 99.5\%$). يصف الفصل بروتوكول التحضير المتبع لإنتاج المركبات، بدءاً من حساب النسب الوزنية المطلوبة (75% فوسفات طبيعي + 25% ألومينا)، مروراً بمراحل السحق الآلي بكريات الزركونيا،

يخصص الجزء الثاني من هذا الفصل لوصف الأجهزة والتقنيات التحليلية المستخدمة، والتي تشمل حيود الأشعة السينية (XRD) لتحليل البنية البلورية وتحديد الأطوار المتشكلة بما في ذلك الفلورأباتيت وألومينات الكالسيوم، والمجهر الإلكتروني الماسح (SEM) للدراسة المورفولوجية وتحليل البنية المجهرية، ومطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) لتحديد المجموعات الوظيفية، وقياسات الخصائص الفيزيائية والميكانيكية.

يقدم الفصل الثالث تحليلاً شاملاً للنتائج المحصل عليها، ويتضمن التحليل الكيميائي والطوري للمواد الأولية الذي أظهر تركيب الفوسفات الطبيعي الغني بالكالسيوم (59.9% CaO) والفوسفور (28.2% P_2O_5) مع وجود الفلوريد (3.65% F). كما يشمل دراسة تطور الخصائص الفيزيائية والميكانيكية مع درجة الحرارة. يختتم الفصل بدراسة النشاط الحيوي في المحلول الفسيولوجي المحاكي (SBF)

الفصل الاول

عموميات حول المواد
الحيوية

1.I تعريف المواد الحيوية

هي مواد خاملة من الناحية النظرية والصيدلانية مصممة للزرع داخل الانظمة الحية او دمجها هذا تعريف المجلس الاستشاري لجامعة كليمنسون سنة 1976م في المؤتمر العالمي بمدينة شيستر سنة 1986م تم وضع مفهوم واضح للمواد الحيوية من طرف جامعة اوربية. عرفت المواد الحيوية عل انها مواد غير حية تستخدم لاغراض طبية تهدف الى التفاعل مع الانظمة البيولوجية. كما يشير مصطلح المادة الحيوية الى المادة المصنعة التي تستعمل الان بشكل واسع من اجل زراعتها في جسم الانسان والتي سوف تكون على اتصال مباشر مع الانسجة و الأعضاء البشرية.



الشكل (1.I) مثال استبدال مفصل الركبة (أ) مكونات صناعة الركبة الاصناعية .(ب) رسم تخطيطي لجهاز تعويضي في تقويم مفصل الركبة.(ج) زراعة الركبة الاصطناعية من الخزفيات [1.2]. المعدن على اليمين [3]

2.I أنواع المواد الحيوية

تصنف المواد الحيوية حسب الخصائص الكيميائية والميكانيكية والبيولوجية الى نوعين رئيسين:

مواد ذات اصل اصطناعي

مواد ذات اصل طبيعي

1.2.I مواد حيوية ذات أصل اصطناعي

مثل : - المعادن -البوليميرات -الخزفيات

1.1.2.I المعادن (Metals)

تستخدم المواد المعدنية (المعادن والسبائك) غالبا في التطبيقات الطبية مثللا زرع العظام (استبدال

المفاصل الكلي والجزئي) وطب الأسنان .

المعادن والسبائك الاكثر استعمالا هي:

المعادن النقية مثل (Au,Pt,Ti,Ta..)

السبائك المعدنية (TiAL6v40 L 316)

المركبات المعدنية: (Ag , Sn)

وهذا لان هذه الأنواع مقاومة للصدأ ومتوافقة [4-5]

2.1.2.I الخزفيات

هي عبارة عن مركبات متعددة البلورات ،صلبة، غير عضوية وغير معدنية .تتميز بدرجة انصهار عالية والتي قد تكون [6]:

- نشطة بيولوجيا :مثل الهيدروكسي اباتيت (Hydroxapatite) والزجاج الحيوي (Bioglass)

الملبدة بدرجة حرارة عالية مما يسمح لها بتكوين رابطة مع المادة الحية [7]

-خاملة حيويا (Bionert) مثل:الألوميناAL2O3والزركونياZro2

-قابلة للتحلل:الهيدروكسيأباتيت وفوسفات ثلاثي الكالسيوم.

3.1.2.I البوليميرات

البوليميرات تتوافق حيويا مع الانسجة الحية للعظام [8] لذلك تستخدم في الجراحة وفي تقويم الركبة

والفك [9] ولكن يمكن تغير في درجة الحموضة للأنسجة [10]

ومن أكثرها استخداما نجد: Polyglycolic Acid –Polylactic-co- PLG Glycolic Acid
[11-12]

4.1.2.I الخلائط (composites)

تعرف أيضا بالمركبات وهي جديدة نسبيا وهي من المواد الحيوية الاصطناعية تكون محطرة تجريبيا او طبيعيا تستخدم في الأخرى في المجالات الطبية مثل (مركبات حشو الأسنان .زراعة العظام) [13].

2.2.I المواد الحيوية ذات اصل طبيعي

تستخدم المواد الحيوية الطبيعية في هندسة الانسجة بسب نشاطها الحيوي وبنيتها المترابطة مجهريا وتوفيقها الحيوي والحركية الميكانيكية (Extra ECM Cell Matrix) [14] وهذه المواد لا تطلق مواد سامة اثناء عمليات التحلل [15]،وهي نوعان:من أصل بشري ومن أصل حيواني.

1.2.2.I من أصل بشري

1. 1.2.2.I طعوم العظام الذاتية (Autografts)

يتم فيها ترميم العظام ذات الكسور الكبيرة التي لا يستطيع العظم فيها ترميم نفسه بعظم اخر ماخوذ من نفس اجسم المريض وهذه العملية تستطيع ان توفر جميع الخصائص المطلوبة لإعادة نمو الانسجة الجديدة ،وسواءا كانت صلبة أو رخوة فهي تملك القدرة على تكوين عظم جديد تنشيط التئام الكسور [16].

2.1.2.2.I طعوم العظام غير الذاتية (Allografts)

هي أنسجة عظام بشرية يتم الحصول عليها من جسم اخر له نفس معامل التوافق الحيوي الرئيسي (complexe Majeur d;hystocompatblite) [17] وزراعة الطعم غير تستلزم اجراء فحوصات طبية [18]

3.1.2.2.I الكولاجين (Collagene)

هو بروتين ليفي يعتبر المكون الرئيسي للانسجة الضامة للثدييات [19] ويستعمل في (الخيوط الجراحية .استبدال الانسجة..الخ)،يحتوي الكولاجين على عيوب رئيسية من أهمها تكاليف التصنيع [20.21]

2.2.2.I من أصل حيواني (Xeografts)

هي أنسجة عظمية مصدرها حيواني [22] تستخرج من أنسجة حيوانية مشابهة لانسجة عظام الانسان وعند استعمالها يجب ازالة المكونات العضوية لتفادي الخطر.

1.2.2.2.I المرجان (Corail)

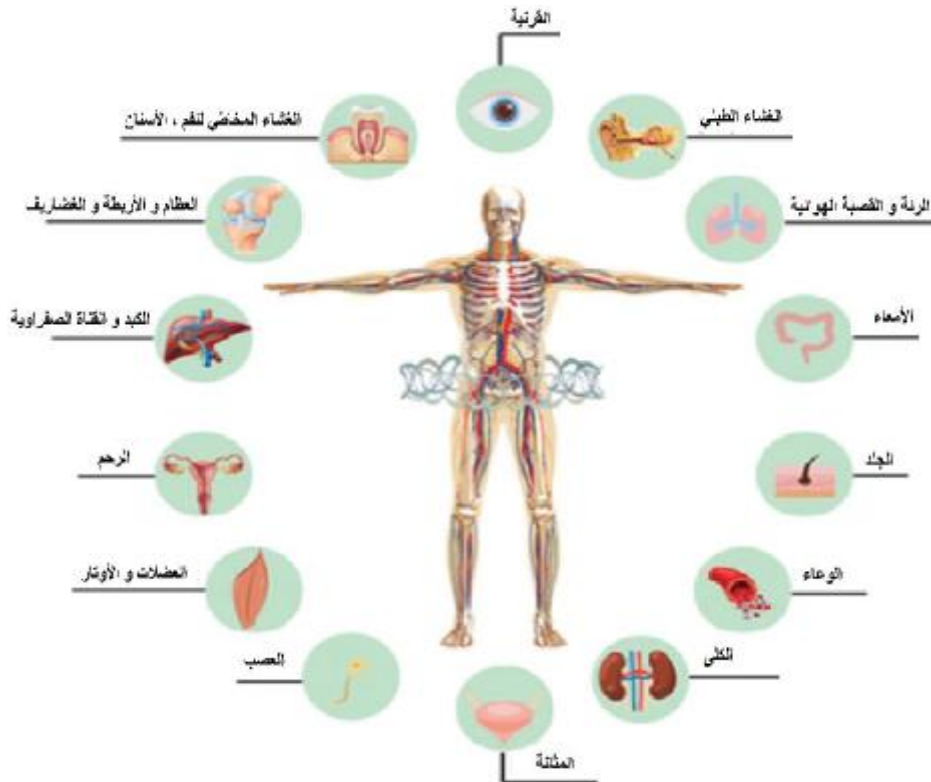
في عام 1979 قام الباحثون باستخدام المرجان كبديل لطعوم العظام في جراحة العظام والفك ومازلة عيوب اللثة [23].

يشبه المرجان في خصائصه كثيرا خصائص العظام في الشكل الاسفنجي وهومتوافق حيويا ونشط بيولوجيا وقابل للتحلل [24].

3.I مجال استخدام المواد الحيوية

هناك عدة تطبيقات للمواد الحيوية [25] نذكر منها:

- طب القلب: القلب الصناعي وصمامات القلب وجهاز تنظيم نبضات القلب [27.26]
- طب العيون: العدسات داخل العين والزراعة [28]
- طب الاسنان: ترميم وتقويم الاسنان واعة اصلاح الوجه والفك [29]
- جراحة العظام: المفاصل الصناعية كالكثف والورك [30]
- أمراض الكلى والمثانة: آلة غسيل الكلى والكلى الصناعية [31].



الشكل 2.1 بعض الامثلة عن تطبيق المواد الحيوية على جسم الانسان [32]

4.I خصائص وتصنيف المواد الحيوية**1.4.I التوافق الحيوي (Biocompatibility)**

يعتبر من أهم الخصائص التي يجب أن تتوفر في المادة الحية أو الاجهزة الطبية وهناك عدة تعريفات للتوافق الحيوي أهمها :

تعريف Droland الطبي الذي يعرف التوافق الحيوي على انه فقط غياب أي استجابة للمضيف أي أنه لا يتضمن أي تفاعلات مرغوبة أو ايجابية بين أنسجة المضيف والمواد الحيوية .

تعريف ويليامز (Williams) الذي عرف التوافق الحيوي على أنه قدرة المادة الحية على القيام بوظيفة محددة أين تتم زراعة المادة مع استجابة المضيف (دون أن يكون لها أي آثار غير مرغوبة في البيئة كالتحلل) [6]

هناك تعريف آخر يتوافق مع تعريف وليامز كثيرا وهو قدرة المادة الحية على أداء وظيفتها فيما يخص العلاج الطبي دون التسبب في أي اضرار على جسم المريض بل وتقوم بتوليد الاستجابة الخلوية والانسجة المفيدة [33].

يجب دراسة التوافق الحيوي للمادة وليات تفاعله مع الوسط البيولوجي لتجنب أخطار توليد المواد السامة [34].

2.4.I تصنيف المواد الحيوية

في الواقع لا توجد مواد تكون خاملة مزروعة دان الانسجة الحية [داخل كائن حي غالبا ما نلاحظ وجود استجابة من الانسجة الحية [35] لهذا تم اقتراح تصنيف بدائل العظام الى اربع فئات من طرف لاري هينش [36] وهي

1.2.4.I الماد الخاملة حيويًا (bionert)

هي مواد ليس لها أي تفاعل داخل الوسط الفيزيولوجي وهي الاكثر استخداما من غيرها في عمليات الزرع.

2.2.4.I المواد الحيوية السامة (Biotoxic)

تستخدم عادة في التكنولوجيا النانوية الصيدلانية، ويجب أن يكون لها حد أدنى من درجة السمية لانه بهذا الشرط قد تحقق التوافق الحيوي.

اذا كان استهلاكها بنسب عالية فانها سوف تسبب اضرار كبيرة جدا على الجسم تصل الى حد سمية الاعصاب او حتى السرطان [37].

3.2.4.I المواد الحيوية القابلة للانحلال (Absorbable)

تعتبر كحل بديل للمشاكل التي تواجه اثناء عمليات الزرع على المدى الطويل لتجديد النسيج العظمي ويجب مراعاة نواتج تحلل المادة لتفادي الموت السامة .
من الضروري جدا ان تكون حركية الانحلال لهذه المواد قريبة من حركية تكوين العظم وهذا الامر صعب التحقيق الا بعد الدراسة المعمقة [38]

4.2.4.I المواد النشطة حيويًا (Bioactive)

هي المواد التي تسمح بتشكيل روابط مستقرة للانسجة العظمية مع المواد المزروعة وهذا ما يعرف بالثبيت النشط حيويًا ..
عند زراعة هذه المادة النشطة حيويًا تحدث سلسلة من التفاعلات الفيزيائية والكيميائية الحيوية على سطح النسيج العظمي تتشكل من خلالها طبقة من الهيدروكسي أباتيت بواسطة روابط كيميائية قوية بين المادة المزروعة والانسجة العظمية [39].

الجدول 1.1 أمثلة على المواد الحيوية وفقا لانسجة العظم والزرع [40]

تعريفها	انواع المادة الحيوية
المعادن وسبائكها، خاصة تلك المواد ذات قاعدة من التيتان (Titane) والزيركون (ZrO_2) والالومين (Al_2O_3)	الخاملة
سبائك تحتوي على الكاديوم والفانديوم والعناصر السامة الاخرى والفولاذ والكربيدات	السامة
فوسفات ثلاثي الكالسيوم (TCP) وفوسفات الكالسيوم الفجوي	المنحلة
الزجاجيات الحيوية و الفليوراباتيت والهيدروكسي اباتيت	النشطة حيويًا

5.I خصائص بعض المواد البديلة للعظام

يجب ان تمتلك المواد البديلة بعض الخصائص البيولوجية والفيزيائية والكيميائية المحددة للغاية مثل ك التوافق الحيوي والمقاومة الميكانيكية والكيميائية بالاضافة الى الخصائص المتوفرة الطعوم العظمية مثل الحجم البلوري والمسامية والمساحة اسطحية النوعية ونسبة التبلور وقابلية الانحلال البيولوجي [42.41].

الجدول (2.1) يقدم مقارنة لعض الخصائص الفيزيائية لبعض المواد الحيوية [43.35].

الزجاج الحيوي	الهيدروكسي	الالومين	الزركونيا	الخصائص الفيزيائية
4555 bioverre	اباتيت HA			
SiO ₂ 45%	Ca ₁₀ (PO ₄) (OH) ₂	<Al ₂ O ₃	<ZrO ₂	التركيب
CaO 24.5%	(CaO56.8%)	99.8	97	(وزنا %)
Na ₂ O 24.5%	P ₂ O ₅ 43.6%			
2.65	3.16	3.93 <	6.05	الكثافة g.cm ³
-	500-1000	4500	2000	حد المرونة في الضغط (MPa)P
42	115-200	595	1000	حد المرونة في الثني (MPa)
35	80-110	400	150	معامل يونغ E (GPa)
-	1	6-5	15	المتانة K _{ic} (MPa.m _{1/2})

6.I عموميات حول فوسفات الكالسيوم

هو اهم المكونات غير العضوية التي يمكن ان تعوض الانسجة الصلبة البيولوجية. تتكون عائلة فوسفات كالسيوم من معادن ممزوجة من ايونات الكالسيوم (Ca^{2+}) والاورتوفوسفات (PO_4^{3-}) واحيانا من الهيدروجين او ايونات الهيدروكسيل ويوجدتشابهل في المكونات المعدنية للعظام مع معادن فوسفات الكالسيوم التي لها بنية اباتيتية حسب ما اظهره De Jong سنة 1926م [44].

في جراحة العظام او الأسنان بسبب توافقها الحيوي نتيجة للتشابه بين التركيب الكيميائي وانسجة عظام جسم الانسان [45]. تصنف فوسفات الكالسيوم الى عدة عائلات وفقا للنسب المولية (Ca/P) وتحدد هذه النسبة فئة متنوعة من اورتو فوسفات الكالسيوم التي تحتوي نظام $Ca(OH)_2-PO_4 H_3$ تتعلق هذه المركبات باطوار متبلورة اوغير متبلورة تم تحديدها بواسطة حيود الاشعة السينية وطيف الاشعة تحت الحمراء كما هو موضح في الجدول (3.1) [47.46].

الجدول (3.1) مختلف اورتو فوسفات الكالسيوم

النسبة المولية Ca/P	الصيغة الكيميائية	الرمز	اورتو فوسفات الكالسيوم
0.50	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$	Monocalciumphsphot(MPCM) monohydrate	احادي هيدرات فوسفات الكالسيوم
0.50	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	Monocalciumphosphat (MCPA) anhydrous	فوسفات احادي الكالسيوم اللامائي
1.00	CaHPO_4	Dicalcium phosphate (DCPA) anhydrous	فوسفات الكالسيوم احادي الهيدروجين اللامائي
1.50	$\alpha -\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Tricalcium phosphate β أو α (TCP)	فوسفات ثلاثي الكالسيوم
	$\beta -\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$		
1.67	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	(HA) Hydroxyqqqtite	هيدروكسي اباتيت
			فليور اباتيت
2.00	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	Tetracalcium phosphate	فوسفات رباعي الكالسيوم
1.00	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Di calcium phosphate (DCPD) dihydrqte	ثنائي هيدرات فوسفات الكالسيوم

7.I. الفلورأباتيت

عادة ما يعبر عن الفلورأباتيت بالصيغة:

$(Fap \text{ Ca}_5(PO_4)_3 F)$ ونرمز له بالرمز $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ للإشارة ان خلية الوحدة البلورية تحتوي على جزئين منذ وجود 2.5% من الفلوريدات في الاباتيت الطبيعي في سنة 1798م [50] يمكن قبول هذا التاريخ كأقرب تاريخ لتعريف FAP من بين جميع اورتو فوسفات الكالسيوم يعتبر FAP هو الأقسى، الأكثر صلابة واستقرارا والاقبل قابلية للذوبان ونظرا لخصائصه فانه الوحيد الذي يشكل بشكل طبيعي زواسب كثيرة مناسبة للاستخدام التجري [34]

يمكن تحضير FAP النقي كيميائيا بنفس طريقة تحضير HAP وعلاوة على ذلك فان FAP هو الوحيد من اورتو فوسفات لالذي يذوب دون تحلل. (نقطة الانصهار 1650 درجة مئوية وبالتالي يمكن زراعة بلورات FAP المفردة من ذوبان FAP كما يمكن تحضيره أيضا باستخدام فائض من CaF_2 . في عام 1930 تمت دراسة التركيب البلوري ل FAP للمرة الاولى وقد تمت في مكان آخر.

يشكل FAP بسهولة محاليل صلبة مع HAP بنسبة مولارية مرغوبة F/OH وتسمى هذه المركبات بالفلور هيدروكسيأباتيت (FHAP) او هيدروكسي اباتيت الفلور

(HFAP) وتوصف بصيغة كيميائية :



اذا كانت نسبة F/OH اما غير مؤكدة او غير ضرورية فان الصيغة الكيميائية غالبا ما تكتب بالشكل التالي: $Ca_{10}(PO_4)_6 (FoH)$.

لا يستخدم FAP النقي كيميائيا لاغراض التطعيم وخلافا للتوقعات الاولية يرجع ذلك على الأرجح الى انخفاض قابلية ذوبان FAP والاستقرار الكيميائي والسمية الناتجة عن ارتفاع مستويات الفلوريد

لاتزال محاولات اختيار التركيبات المحتوية على الفلوريد فونولفنول الخماسي الايوني الفلور الهيدروجيني المضاف اليه ايونات، الحزف الحيوي المسامي المحتوي على الفلور الهيدروجيني ناجحة وتعد المحفزات احد التطبيقات غير الطبي الحيوية ل FAP.

1.7.I. بنية الفلورباتيت

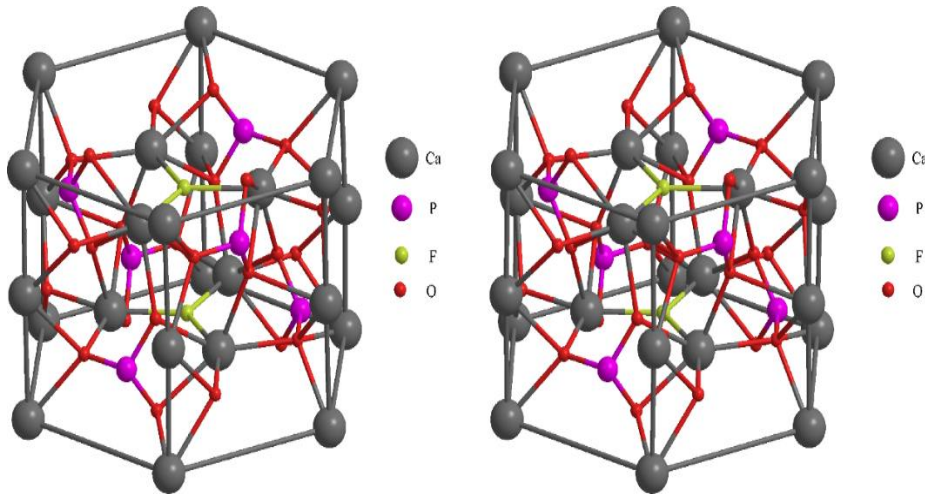
العديد من الأعمال أظهر أن بنية الأباتيت مشتقة من فلورباتيت الصيغة $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ الشكل الأكثر شيوعاً هو سداسي . يظهر الهيكل في (الشكل 1.4). تحتل أيونات Ca^{2+} موقعين مختلفين من التماثل.

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 تقريباً وثلاث

روابط أطول توجّه الوجوه المنشورية (الشكل 1.5). يشارك متعدد السطوح $Ca-O$ 9 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 1.6).

ترتبط الجسم متعدد الوجوه $Ca I$ و $Ca II$ بواسطة ذرات الأكسجين إلى رباعي الأسطح PO_4^{3-} . تحتل الأيونات F - مركز مثلثات $Ca II$ (الشكل 1.4).



الشكل I 4: الخلية الأولية لل FAp

2.7.I. الخصائص الفيزيائية والكيميائية

يحتوي الفلورباتيت 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، يتوفر الفلورايد أيضًا في كثافة العظام المرتبطة بهشاشة العظام على الرغم من أن النتائج لا تزال مثيرة للجدل. التركيزات العالية من الفلورايد يمكن أن تنتج بعض التأثيرات الجانبية الغير مرغوب فيها.

نظرًا لأن محتوى الفلور في الفلوروباتيت أعلى بكثير منه في البشر ، فينبغي مراعاة سمية الفلوروباتيت بعد الزرع، تم الإبلاغ عنها بواسطة Lugscheider et al، يمكن اكتشاف التأثير السام للخلايا على الخلايا المستزرعة. كما تم الإبلاغ عن معدل ذوبان الفلورباتيت. مع ذلك ، لا يمكن أن يكون الفلوروباتيت وحده مادة بيولوجية جيدة لأنه مستقر للغاية وبالتالي يفتر إلى الخصائص البيولوجية الجيدة. للتطبيقات العملية ، يجب تجميع الخواص الميكانيكية والفعالية الحيوية والحيوية والقابلة للتحلل الحيوي في مواقف معينة.

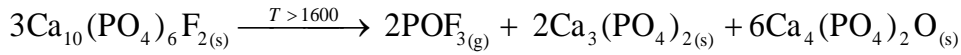
في الواقع ، تم استخدام المركبات النشطة حيويًا / القابلة للتحلل تدريجيًا للحصول على خواص كاملة. لتجنب المضاعفات الفسيولوجية ، يقترح الباحثين كغرس، مواد لها نفس محتوى الفلورين مثل العظام البشرية. يتم عرض الخصائص الكيميائية والفيزيائية المختلفة للفلورباتيت في الجدول 1.5.

الجدول 4. I: الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لل Fap

$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	الصيغة الكيميائية
Hexagonal, P63/m	البنية البلورية
$3,19 \text{ g.cm}^{-1}$	الكثافة
120 GPa	معامل يونغ
94 GPa	الاجهاد
-13,545 kJ/mol	طاقة التشكل
1644°C	نقطة الإنصهار
9,5-10,4	ثابت العزل
0,02w/cm. K	الناقلية الحرارية
$8,5-10,0.10^{-6} \text{ K}^{-1}$	التمدد الحراري

3.7.I. السلوك الحراري للفليورباتيت

الفلورباتيت مستقر حرارياً، ويبقى سليماً من الناحية البنيوية ويمكنه الحفاظ على استقرار الطور في درجات حرارة تليد عالية نسبياً. ومع ذلك، بعد التلبد عند درجة حرارة 1360 درجة مئوية تحت جو بخار لمدة 48 ساعة، يمكن تحويل مسحوق الفلورباتيت المكون من الحبوب الخشنة إلى هيدروكسيباتيت. يذوب الفلورباتيت عند درجة حرارة تصل إلى 1644 درجة مئوية. اما في درجات الحرارة الاعلى من 1600 درجة مئوية ، يتحلل الفلورباتيت ويصاحب هذا التحلل فقدان الكتلة، ربما في شكل POF_3 ، وفق المعادلة التالية:



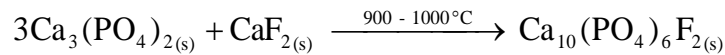
هناك عدة عوامل يمكن أن تؤثر على سلوك الفلورباتيت عند درجة حرارة عالية ، وهي طريقة التصنيع، طبيعة الكواشف الأولية، نسبة Ca / P للمنتج الذي تم الحصول عليه والشوائب التي قد تكون موجودة فيه، مثل CO_3^{2-} و HPO_4^{2-} .

4.7.I. طرق تصنيع الفليورباتيت

لتحضير الفلورباتيت ، تم اقتراح عدة طرق ، اثنتان منها هي الأكثر استخداماً: تفاعل الترسيب في الطور المائي (الطري) وتفاعل الطور الصلب (جاف). يمكن أيضاً استخدام طرق أخرى أكثر تعقيداً مثل طريقة sol / gel ، والطريقة الحرارية المائية ، وطريقة الانحلال الحراري

● التحضير الجاف

تتيح هذه الطريقة الحصول على مسحوق الفلورباتيت بدءاً من المنتجات شديدة التفاعل ، ومن ثم المواد الصلبة المسحوقة ذات مساحة سطح فعالة كبيرة. يتم الحصول على فلورباتيت 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 الفلورباتيت عن طريق الترسيب من نترات الكالسيوم $(Ca(NO_3)_2)$ ، فوسفات الأمونيوم الهيدروجينية $(NH_4)_2HPO_4$ 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.

5.7.I تطبيقات الفليوراباتيت

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 طبيا.

• طب الأسنان

يلقي استخدام المواد الحيوية في المجال الطبي قبولا واسعا سواء تعلق الأمر بترميم الأجزاء المفقودة من السن نتيجة التسوس أو الكسر وحتى استبدال السن المتأذية ، 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.

الفصل الثاني

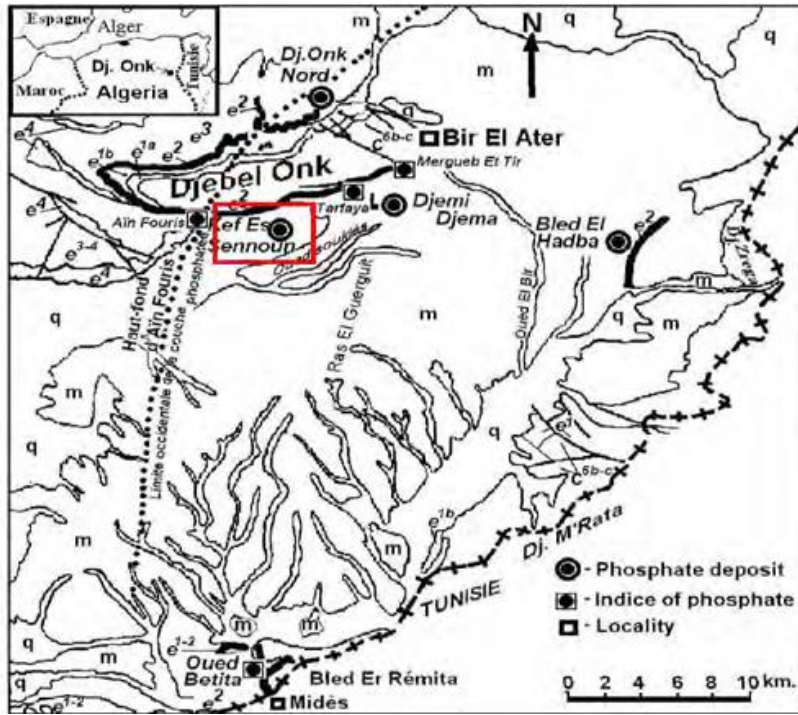
الطرق التجريبية و المواد
المستعملة

1-II المواد الاولية المستعملة

1-1-II الفوسفات الطبيعي

يتم الحصول على الفوسفات الطبيعي من منجم جبل العنق في منطقة الحدبة جنوب مدينة تبسة الواقعة جنوب شرق الجزائر والذي يبلغ طوله حوالي 20 كيلومتر.

يتكون من سلسلة من الطبقات الرسوبية ويتضمن العديد من القطاعات التكوينية الفوسفاتية الشكل (1.2) يمثل كهف سينون [52.51].



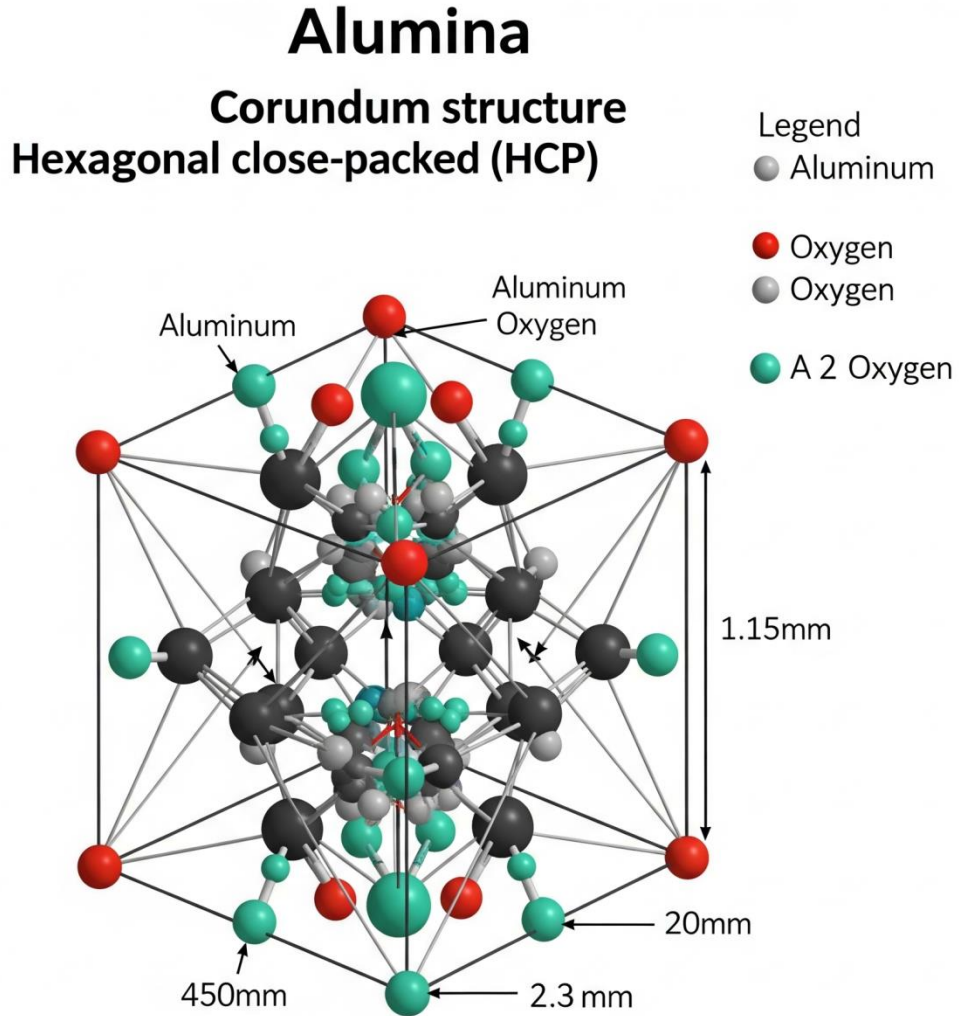
شكل (1.2): خريطة جيولوجية لرواسب الفوسفات في جبل العنق [51]

2-1-II الالومين (Al_2O_3)

يسمى ايضا اكسيد الالمنيوم صيغته الكيميائية Al_2O_3 ، هو ثاني اكساييد المعادن الاكثر وفرة في قشرة الارض بعد السيليكا، حيث يكون على شكل مسحوق ابيض مستقر للغاية وله عدة اشكال: البايرايت البوهيميت والجبسيت بنيته الفراغية ممثلة في الشكل (2.2)

يوجد الالومين بشكل طبيعي في البوكسيت حيث يتم ربطه وخلطه باكسيد الحديد، لاستخراجه يجب ان تتعرض الصخور لدرجات حرارة عالية وان تتلامس مع الصودا وهي عملية اخترعها النمساوي باير نهاية

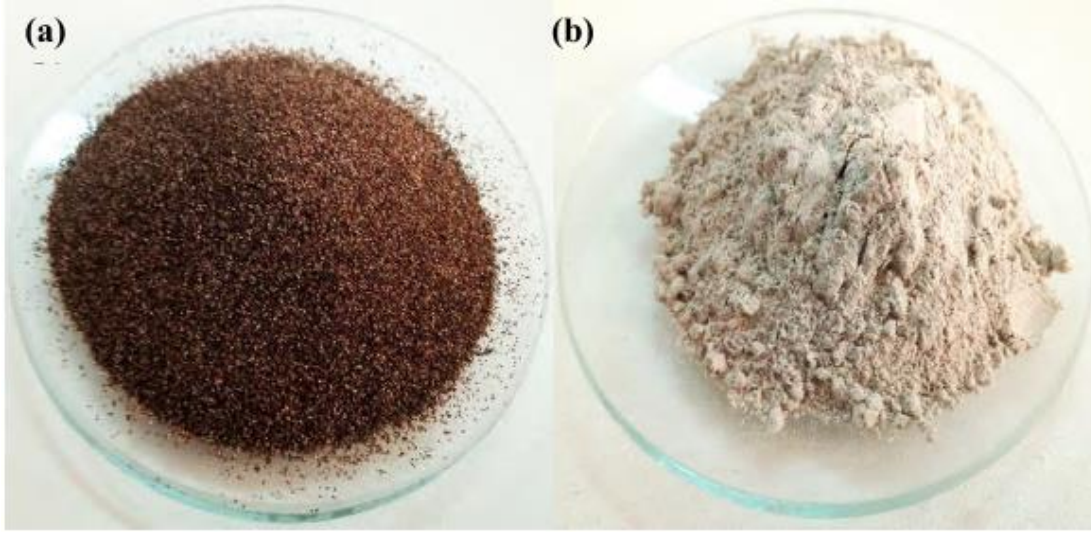
القرن التاسع عشر ،ان الالومينا التي يتم انتاجها تستخدم ببساطة وبشكل اساسي كمقدمة لانتاج الالمنيوم.



Spastal system Bystem and 5.41.0°NCHL 3 1,21 4020-2-30
Space group and Coodination number of(3,30) atoms.

الشكل (2.2): البنية الفراغية لأكسيد الالمنيوم

استخدمنا في دراستنا مادتين محليتين وهما الفوسفات الطبيعي المتواجد بجبل العنق بتبسة الغني بالفوسفور واكسيد الكالسيوم و استخدمنا اوكسيد الالمنيوم (Al_2O_3) وهذا بهدف تحضير مركب الالومين فليورو أباتيت (الشكل (3.2))



الشكل (3.2): الفوسفات المستخدم في هذه الدراسة (a) قبل الطحن و (b) بعد الطحن

II-2 تحضير العينات

يتم خلط مسحوق الالومين والفوسفات الطبيعي بنسبة 25% و 75% وزنا على الترتيب للحصول على مركب الفلوروأباتيت-ألومين.

تمت عملية السحق في جرة من الزركونيوم بواسطة ساحق آلي تأكلي بوجود الماء المقطر (100ml لكل 100 g) الموضح في الشكل (4.2).

بهدف تحسين تفاعل وتجانس الخليط حيث تكون كتلة المسحوق 10/1 من كتلة كريات الزركونيا التي يتراوح قطرها بين 4mm الى 5mm، يتم تحريك المسحوق بواسطة محور دوران ثابت يتم السحق عن طريق احتكاكه مع الكريات لمدة ساعة بسرعة دوران 700 دورة في الدقيقة وبعد الانتهاء من السحق قمنا بتجفيف المسحوق في فرن من نوع Memmrrt(UNB400) في درجة حرارة حوالي 120 درجة مئوية لمدة 24 ساعة ثم نسحقه يدويا ونمرره عبر منخل يبلغ بعد فتحاته 160 μ m.



الشكل (4.2): الساحق الآلي التصادمي جامعة مسيلة

3-II تشكيل العينات

بعدها تحصلنا على المسحوق النهائي قمنا بتشكيل العينات باستعمال جهاز كبس هيدرو ستاتيكي من نوع Euro Labo الشكل (5.2)، يتم كبس كميات متماثلة من المساحيق وتشكيلها على هيئة اقراص ذات قطر (13mm) وذلك بتطبيق كتلة قدرها 1 Ton أي مايعادل 75MPa وهي القيمة المثالية للضغط التي تضمن عدم حصول تشققات في العينة.



الشكل (5.11): جهاز الضغط الهيدرو ستاتيكي

4.II تلييد العينات

تم تلييد العينات المحضرة عند درجات حرارة تتراوح بين 100°C و1500°C لمدة ساعتين بسرعة تقدر ب10 درجات في الدقيقة بواسطة فرن كهربائي كما هو موضح في الشكل (6.2) مبرمج حيث يسمح لنا بالتحكم في كل من درجة حرارة التلييد وكذا سرعة التسخين والتبريد



الشكل (6.2): فرن 1700

5-II قياس التقلص بعد التلييد

نحسب نسبة التقلص بواسطة جهاز البالمر الذي تصل دقة قياسه الى 0.01mm وفق العبارة التالية:

$$(R\%) = 100 * (D_0 - D_i) / D_1$$

R(%) النسبة المئوية للتقلص

D_i قطر العينة بعد عملية التلييد

D₀ قطر العينة الابتدائي قبل التلييد (13mm)

6-II حساب الكتلة الحجمية

باستعمال مبدأ ارخميدس قمنا بقياس الكتلة الحجمية للعينات باتباع الطرق التالية:

نقيس كتلة العينة في الهواء ثم نقوم بعملية تفريغ العينة من الهواء تحت ضغط منخفض ونعوضه بالماء

،بعدها نقيس الكتلة الجديدة في الهواء ثم في الماء .

نطبق العلاقات التالية التي تمكننا من معرفة الكتلة الحجمية.

$$D_{\text{bulk}} \text{ (g/cm}_3\text{)} = \frac{m_1 d e}{(m_2 - m_3) - \frac{(m_2 - m_1) d e}{d x}}$$

$$D_{\text{bulk}} (\text{g/cm}_3) = \frac{m_1 d_e}{m_2 - m_3}$$

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

D_{eff} : الكتلة الحجمية للعينة بدون فراغات مفتوحة

D_b : الكتلة الحجمية للعينة بالفراغات المفتوحة

P_o : النسبة المئوية للفراغات المفتوحة

m_1 : كتلة العينة في الهواء

m_2 : كتلة العينة مملوءة بالماء في الهواء

m_3 : كتلة العينة المملوءة بالهواء في الماء

d_e : الكتلة الحجمية للماء وتساوي (0.9989 g/cm³)

d_x : الكتلة الحجمية للايكزيلان وتساوي (0.88g/cm³)

7.II. صقل العينات

الهدف من الصقل هو جعل سطح العينات قابل للدراسة الماكروسكوبية والميكروسكوبية وكذلك لقياس

الصلادة المجهريّة، قمنا بعملية الصقل الميكانيكي بواسطة جهاز خاص بالصقل من نوع MP-2B

.Grinder Polisher

استعملنا اوراق كاشطة من نوع كربيد السيليكون ذات الارقام التالية: 2000-1200-800-600-

4000 بحيث يتم التنقل من ورق الى آخر ، تمحى الاخاديد الناتجة عن الورق السابق كما يجب تدوير

العينة 90° حول الورق الكاشط يستخدم الماء كمادة للتبريد.



الشكل (7.II) جهاز الصقل الميكانيكي

8-II قياس الصلادة المجهرية

لقياس الصلادة المجهرية الملبدة في مختلف درجات الحرارة استعملنا طريقة فيركس باستخدام جهاز Zwick micro hardness pester (Zwick3210) وقمنا بتطبيق كتلة قدرها 300g لمدة 10ثواني

واستنتجنا قيمة الصلادة من العلاقة التالية:

$$Hv(\text{GPa}) = 1.8544 P/d^2 \text{ حيث:}$$

P الوزن المطبق بالغرام

D قطر أثرفيركس ويقاس بالميكرو متر حيث $d=(d_1+d_2)/2$



الشكل (8.ii) جهاز قياس الصلادة المجهرية

9.II. التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء باستخدام تحويل فورييه (FT-IR)

يُعد التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء تقنية مفيدة لتوصيف المواد وتوفير معلومات حول البنية الجزيئية، والديناميكا، والبيئة المحيطة بالمركب.

يُقسّم الجزء الخاص بالأشعة تحت الحمراء من الطيف الكهرومغناطيسي إلى ثلاث مناطق: القريبة، والمتوسطة، والبعيدة. ويمكن استخدام الأشعة تحت الحمراء المتوسطة، والتي تمتد تقريباً من 4000 إلى 400 سم⁻¹ (30-1.4 ميكرومتر)، لدراسة الاهتزازات والبنية المصاحبة للدوران-الاهتزاز.

يتم جمع الطيف بالأشعة تحت الحمراء للعينه من خلال تمرير شعاع من الأشعة تحت الحمراء عبر العينه. ويستند هذا النوع من التحليل الطيفي إلى حقيقة أن الجزيئات لها ترددات محددة تدور أو تهتز عندها وفقًا لمستويات طاقة منفصلة.

هناك نوعان من الاهتزازات انظر الشكل II - 11

- الاستطالة: وتُعرف أيضًا بالاهتزاز التساهمي أو "التمدد" (مثل الزنبرك)، ويشمل هذا النمط الاهتزازات المتماثلة وغير المتماثلة vs ، vas للجزيء على طول الروابط.
- التشوهات داخل وخارج المستوى: بالإضافة إلى الاهتزاز التساهمي، يمكن أن يتغير زاوية الرابطة، ويُطلق على هذا النوع اسم "الانثناء. (bending) "
- أو التشوه، حيث يمكن أن تحدث هذه التشوهات المتناظرة وغير المتناظرة (δp) ، (δhp) في مستوى الروابط المعنية أو خارج هذا المستوى.

تُتيح هذه التقنية توصيف المجموعات الجزيئية، وتوفّر معلومات حول ترتيب هذه المجموعات على مسافات أكبر، كما تُميز بين الأطوار المختلفة لنفس المركب.

تم تحديد المجموعات الوظيفية الكيميائية الناتجة في العينات من خلال أطياف التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء باستخدام تحويل فورييه (FTIR) ، والتي تم الحصول عليها ضمن النطاق الطيفي من 2000 إلى 400 سم⁻¹ باستخدام جهاز Shimadzu IRAffinity-1S للتحليل الطيفي.

ولغرض هذه الدراسة، تم خلط 2 ملغ من المسحوق مع 98 ملغ من بروميد البوتاسيوم، وذلك لإجراء تحليل FTIR بكلية التكنولوجيا



الشكل (9.11):جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء

10-II. التحليل بواسطة الأشعة السينية

التحليل بواسطة الأشعة X من اهم الطرق المستعملة في تحليل المواد البلورية وتم استعمال هذه التقنية لتحديد الاطوار المشكلة بعد المعالجة الحرارية الناتجة عن تفاعل المواد الاولية في الحالة الصلبة . استخدمنا جهاز من نوع Panalytical X'PERT Pro مع استعمال الأشعة السينية لمهبط النحاس $Cu(K\alpha)$ ويرتكز مبداه على قذف العينات بحزمة من الأشعة السينية احادية اللون تنعرج عند اصطدامها بالمستويات البلورية وفق العلاقة التالية:

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

حيث n رتبة الانعراج θ زاوية الانعراج

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



الشكل (10.11): جهاز حيود الأشعة السينية

11-II التحليل بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح

استعملنا المجهر الإلكتروني الماسح من نوع (QUANTA 250) لدراسة البنية المجهرية وذلك من أجل معرفة آليات التليد وطرق نمو الحبيبات بحيث تركز هذه التقنية على مبدأ تفاعل الكترون -مادة وهي قادرة على اعطاء صور ثلاثية الابعاد بتحليل عالي لسطح العينة المدروسة ولذلك قمنا برش العينات بمادة ناقلة كهربائيا (الذهب) لتصبح العينات ناقلة (لان المادة الخزفية عازلة وبالتالي يحدث تكاثف للشحن على سطح العينة مما يعيق المشاهدة ويحدث تفاعل بين الحزمة الالكترونية والمادة المراد دراستها.

وينتج بذلك انبعاث العديد من الاشعة التي تم تحليلها بواسطة كواشف مختلفة من الالكترونات الثانوية تصدر من الطبقات السطحية وتعطي معلومات تفصيلية حول سطح العينة الالكترونات الراجعة: تسمح بقياس التجانس الكيميائي للعينة والقيام بتحليل نوعي للعينة الكترونات اوجي او اشعة X تسمح باعطاء معلومات حول التركيب الكيميائي للعينة وخصوصا سطحها الخارجي.



الشكل (11.11): المجهر الإلكتروني الماسح

12-II الغمر في سائل الجسم المحاكي (SBF)

في هذا الاختبار قمنا بفحص الاستجابة البيولوجية (النشاط الحيوي) للعينات المحضرة في المختبر تسمح الزراعة المخبرية (الغمر في سائل الجسم المحاكي) بدمج العناصر الكيميائية في المادة مما يؤثر على الفيزيولوجيا الخلوية وتغيير الخصائص البيولوجية للمادة الحيوية. هذه التجارب في المختبر هي الخطوة الأولى نحو فهم سلوك المادة الحية. في هذه التجربة استخدمنا بروتوكول كوكوبو حيث تم غمر العينات في محلول SBF بتركيزات أيونية قريبة من تلك الموجودة في بلازما الدم البشري لتقييم التفاعل الحركي للعينات المحضر.

في ماء منزوع الأيونات وفقا لبروتوكول كوكوبو [53-54] تم غمر العينات في محلول SBF لمدة 1-2-4 أسابيع عند درجة حرارة 37°C درجة مئوية بعد النقع ثم تم فصل العينات من محلول SBF وجففت وتم غسلها بالماء المقطر ثم اجرينا ملاحظات بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح (FESEM AURIGA) وتتبع ظهور الأباتيت على سطح المادة خلال فترة الغمر.

الفصل الثالث

النتائج التجريبية و
مناقشتها

1.III. التحليلات الفيزيائية-الكيميائية والمورفولوجية للمواد الأولية

1.1.III. التحليل الكيميائي للفلورأباتيت الطبيعي

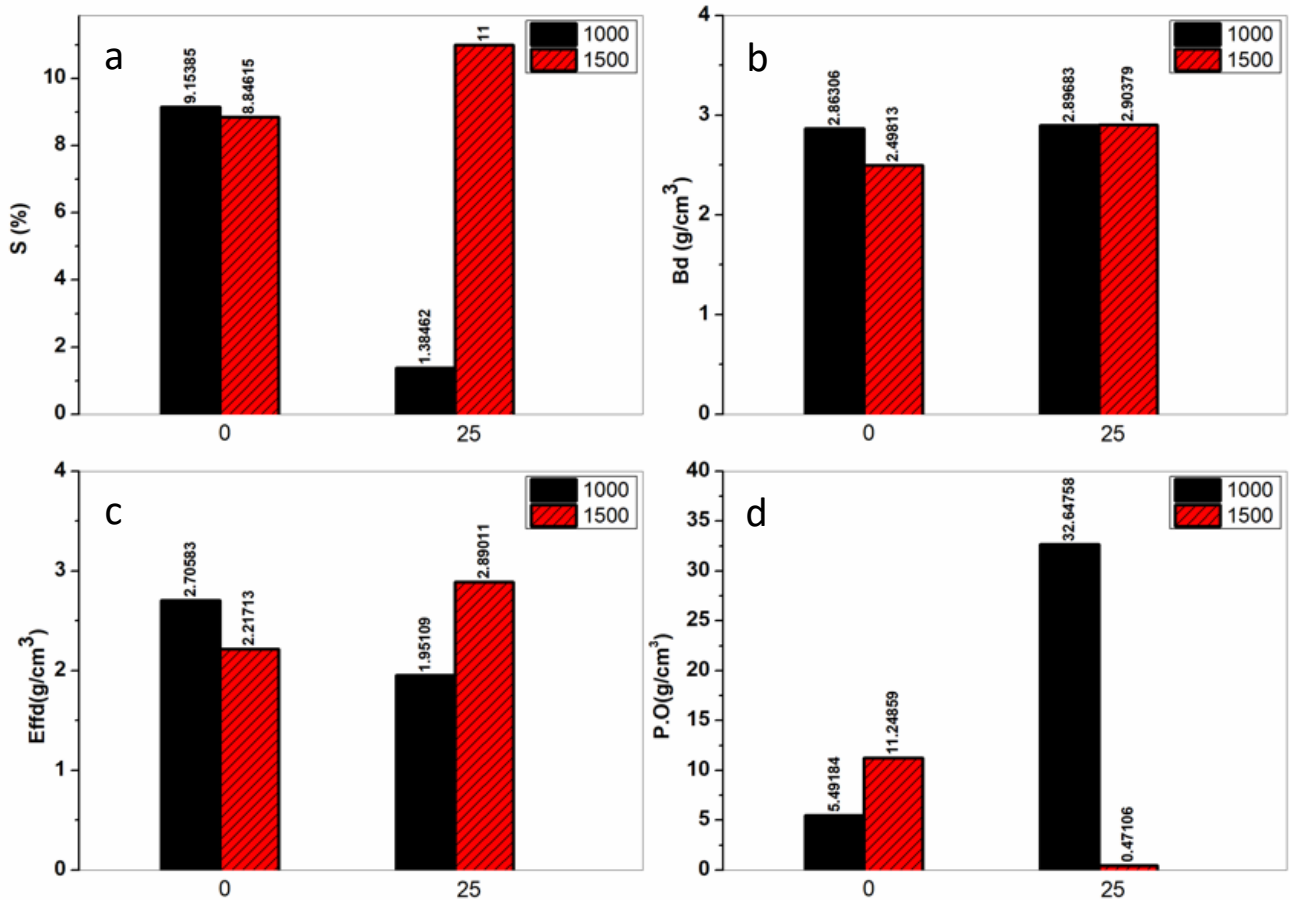
قمنا بتحليل كل من الفوسفات الطبيعي كيميا بواسطة فلورة الأشعة السينية وهذا بهدف معرفة التركيب الكيميائي لكليهما فكانت نتائج التحليل الموضحة في الجدول (1-III) تبين بأن الفوسفات الطبيعي غني بأكسيد الكالسيوم (CaO) وأكسيد الفوسفور (P₂O₅) يتكوّن الفلورأباتيت الطبيعي بشكل رئيسي من:

الجدول (1-III): التحليل الكيميائي للفوسفات الطبيعي وكاولان جبل الدباغ (DD3) بواسطة فلورة الأشعة السينية.

المكونات	النسبة (%وزنا)
Al ₂ O ₃	0.871
SiO ₂	1.79
Na ₂ O	1.13
K ₂ O	0.138
MgO	0.896
CaO	59.9
Fe ₂ O ₃	0.455
TiO ₂	0.4
P ₂ O ₅	28.2
F	3.65
ZnO	0.0384
SO ₃	2.55
Y ₂ O ₃	0.0439
SrO	0.345

III. 2. قياس نسبة التقلص، و الكتلة الحجمية، ونسبة الفراغات

تُظهر نتائج قياس الخصائص الفيزيائية للمركبات المُحصَّرة الشكل (III.3) تأثيراً متبايناً لإضافة الألومينا ودرجة الحرارة على سلوك التليد والخصائص البنيوية. فيما يتعلق بنسبة التقلص الشكل (III.3.a)، أظهرت العينة الخالية من الألومينا سلوكاً غير تقليدي حيث انخفضت نسبة التقلص من 9.2% عند 1000°C إلى 8.7% عند 1500°C، مما يشير إلى حدوث ظواهر تمدد أو تحلل حراري جزئي عند درجات الحرارة العالية. في المقابل، أظهرت العينة المحتوية على 25% ألومينا زيادة كبيرة في التقلص من 1.35% إلى 11.2% عند رفع درجة الحرارة من 1000°C إلى 1500°C، مما يدل على تفعيل آليات التليد بوجود الألومينا كمنشِّط للتليد [61]. بخصوص الكثافة العيانية الشكل (III.3.b)، لوحظ سلوك غير طبيعي للعينة الخالية من الألومينا حيث انخفضت الكثافة من 2.85 g/cm³ عند 1000°C إلى 2.53 g/cm³ عند 1500°C، وهو ما يتناقض مع السلوك المتوقع لعمليات التليد التقليدية ويشير إلى تكوين مسامية ثانوية أو تحلل طوري. بينما حافظت العينة المحتوية على 25% ألومينا على استقرار ممتاز في الكثافة العيانية (2.87 g/cm³) عند كلا درجتي الحرارة، مما يؤكد دور الألومينا في تحقيق الاستقرار البنيوي. وفيما يخص الكثافة الفعالة الشكل (III.3.c)، فقد أظهرت العينة الخالية من الألومينا انخفاضاً حاداً من 2.75 g/cm³ إلى 2.18 g/cm³، بينما سجلت العينة المحتوية على الألومينا تحسناً ملحوظاً من 1.95 g/cm³ عند 1000°C إلى 2.87 g/cm³ عند 1500°C، مما يشير إلى تحسن كبير في التعبئة الجزيئية والتكثيف البنيوي. أما المسامية المفتوحة الشكل (III.3.c)، قد أظهرت الاختلاف الأكثر وضوحاً، حيث ازدادت للعينة الخالية من الألومينا من 5.4% إلى 11.2%، مما يؤكد تدهور البنية المسامية عند درجات الحرارة العالية. في المقابل، حققت العينة المحتوية على 25% ألومينا انخفاضاً هائلاً في المسامية من 32.4% عند 1000°C إلى 0.47% عند 1500°C، وهو ما يمثل تحسناً بنسبة 98.5% ويدل على كفاءة استثنائية في عمليات التليد والتكثيف. هذا التحليل الشامل يؤكد أن إضافة 25% ألومينا تُحدث تغييراً جذرياً في آليات التليد، حيث تعمل كمنشِّط حراري يُفَعِّل عمليات انتشار الكتلة وإعادة الترتيب البنيوي عند 1500°C، مما ينتج عنه مادة عالية الكثافة ومنخفضة المسامية. هذه النتائج لها تداعيات مهمة على التطبيقات العملية، حيث أن العينة المحتوية على الألومينا والمُعَالَجَة عند 1500°C تُظهر خصائص مثالية للتطبيقات الهيكلية عالية الأداء، بينما قد تتطلب تعديلاً في تركيبة المسامية للحفاظ على النشاط الحيوي المطلوب في التطبيقات الطبية، مما يستدعي إيجاد توازن دقيق بين الخصائص الميكانيكية والبيولوجية من خلال التحكم في معاملات المعالجة الحرارية أو إضافة مُكوِّنات أخرى تُعزز المسامية المُتحكم فيها [62,63].

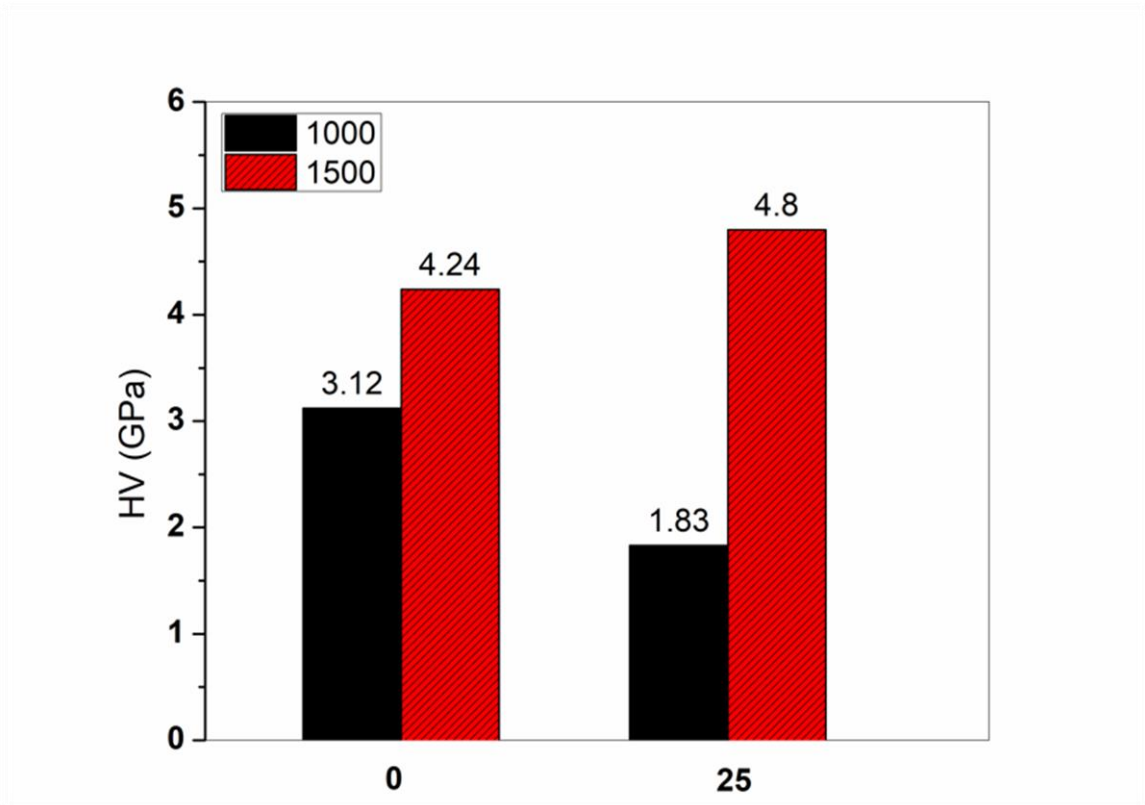


الشكل (3.III): A : نسبة التقلص، b : الكتلة الحجمية العيانية، c : الكتلة الحجمية الفعالة، d : نسبة الفراغات المفتوحة .

3. III. قياس الصلادة المجهرية

بالنسبة للصلادة المجهرية الشكل (4.III)، فقد أظهرت النتائج تحسناً ملحوظاً في الخصائص الميكانيكية مع زيادة درجة الحرارة وإضافة الألومينا. العينة الخالية من الألومينا سجلت زيادة في الصلادة من 3.12GPa عند 1000°C إلى 4.24GPa عند 1500°C، مما يمثل تحسناً بنسبة 36%. في المقابل، أظهرت العينة المحتوية على 25% ألومينا تحسناً أكثر وضوحاً، حيث ارتفعت الصلادة من 1.83GPa عند 1000°C إلى 4.8GPa عند 1500°C، مما يمثل زيادة معتبرة بنسبة 162%. هذا التحسن الاستثنائي يرجع إلى تأثير الألومينا المزدوج: أولاً، تعمل كمادة مُقوية ذات صلادة عالية جوهرياً، وثانياً، تُحسن من كفاءة التلبيد عند درجات الحرارة العالية مما ينتج عنه بنية أكثر تماسكاً وكثافة. اللافت للنظر أن العينة المحتوية على الألومينا حققت أعلى قيمة صلادة (4.8 GPa) رغم انطلاقها من قيمة أولية منخفضة، مما يؤكد التأثير المزدوج بين الألومينا ودرجة الحرارة العالية في تعزيز الخصائص الميكانيكية. هذا التحليل الشامل يؤكد أن إضافة 25%

ألومينا تُحدث تغييراً جذرياً في آليات التليد، حيث تعمل كمنشّط حراري يُفَعِّل عمليات انتشار الكتلة وإعادة الترتيب البنيوي عند 1500°C ، مما ينتج عنه مادة عالية الكثافة ومنخفضة المسامية. هذه النتائج لها تداعيات مهمة على التطبيقات العملية، حيث أن العينة المحتوية على الألومينا والمُعَالَجَة عند 1500°C تُظهر خصائص مثالية للتطبيقات الهيكلية عالية الأداء، بينما قد تتطلب تعديلاً في تركيبة المسامية للحفاظ على النشاط الحيوي المطلوب في التطبيقات الطبية، مما يستدعي إيجاد توازن دقيق بين الخصائص الميكانيكية والبيولوجية من خلال التحكم في معاملات المعالجة الحرارية أو إضافة مُكوّنات أخرى تُعزّز المسامية المُتحكم فيه [62].

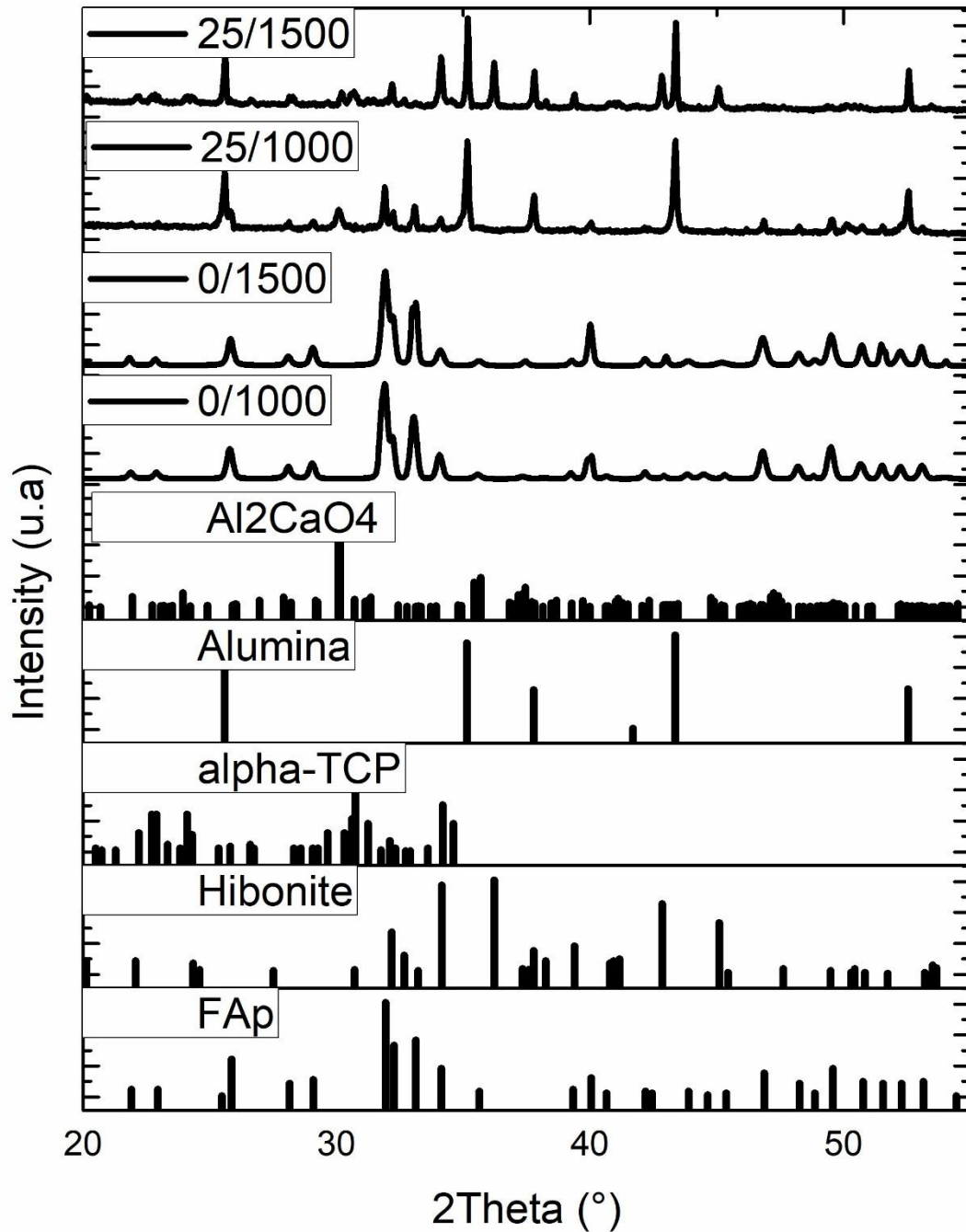


الشكل (4.III): تغير الصلادة المجهرية للعينات (0 ; 25 %A) عند 1000°C و 1500°C .

III. 4. التحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية

تُظهر نتائج تحليل حيود الأشعة السينية الشكل (5.III) تطوراً طورياً متدرجاً يتأثر بشكل كبير بكل من إضافة الألومينا ودرجة المعالجة الحرارية، حيث تكشف المقارنة التفصيلية للأطياف عن آليات تحول طوري متباينة تماماً بين العينات المختلفة. العينة الخالية من الألومينا والمعالجة عند 1000°C أظهرت طيف حيود مُميز للبنية الفوسفاتية الأساسية، حيث هيمنت أطوار الفلورأباتيت (Fap) والهيوناييت (Hibonite) مع قمم حيود واضحة وحادة عند الزوايا المميزة 26° ، 29° ، 32° ، 40° ، 46° ، و 49° ، مما يدل على بلورية ممتازة واستقرار

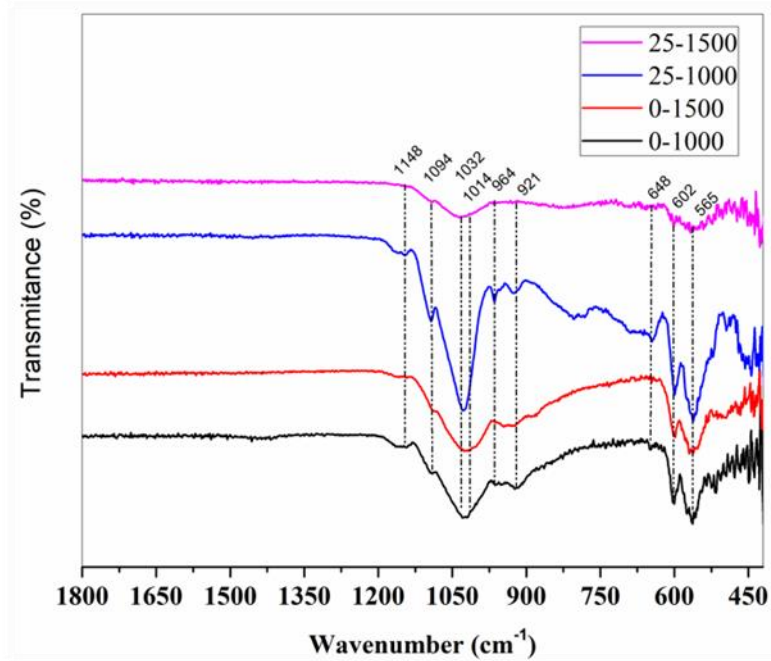
طوري جيد تحت هذه الظروف المعتدلة. بالمقابل، عند رفع درجة الحرارة إلى 1500°C للعينه نفسها، لوحظ تفكك طوري تجلى في انخفاض ملحوظ في شدة القمم الأساسية، وظهور قمم ثانوية ضعيفة تُشير إلى تكوين أطوار غير مستقرة، وتوسع في القمم الموجودة مما يدل على انخفاض في حجم البلورات أو زيادة في الإجهادات البنوية، وهذا السلوك الطوري الشاذ يُفسر بوضوح السلوك الفيزيائي غير الطبيعي المُلاحظ سابقاً من انخفاض الكثافة وزيادة المسامية عند هذه الدرجة العالية. العينة المحتوية على 25% ألومينا والمعالجة عند 1000°C أظهرت سلوكاً طورياً مختلفاً تماماً، حيث احتفظت بالأطوار الفوسفاتية الأساسية مع ظهور واضح لقمم الألومينا المميزة عند 35° ، 43° ، و 57° ، مما يُشير إلى عدم حدوث تفاعلات كيميائية كبيرة عند هذه الدرجة المعتدلة، بل مجرد خليط فيزيائي مع بداية تأثيرات تحفيزية محدودة. أما العينة 25% ألومينا المعالجة عند 1500°C فقد أظهرت التحول الطوري الأكثر إثارة للاهتمام، حيث شهدت تفاعلات صلبة واسعة النطاق نتج عنها تكوين طور جديد ومهم هو ألومينات الكالسيوم (Al_2CaO_4) مع قمة حيود مميزة وقوية حول 37° ، مصحوباً بتحسين كبير في بلورية جميع الأطوار الموجودة كما يتضح من الزيادة الملحوظة في حدة وشدة القمم، وظهور قمم فرعية إضافية تدل على تكوين أطوار بينية مستقرة. هذا التطور الطوري المعقد يكشف عن آليات تحول متعددة المراحل: أولاً، تفكك جزئي للأطوار الفوسفاتية الأولية تحت تأثير درجة الحرارة العالية، ثانياً، تفاعل أيونات الألومنيوم والكالسيوم المُحررة لتكوين ألومينات الكالسيوم المستقرة حرارياً، ثالثاً، إعادة تبلور الأطوار المتبقية في بيئة كيميائية معدلة مما يحسن من استقرارها وبلوريتها. مقارنة هذه النتائج مع الأطوار المرجعية المُدرجة في الطيف تؤكد هذا التفسير، حيث يُلاحظ أن طور $\alpha\text{-TCP}$ (ترايالكسيوم فوسفات) بقمم مميزة عند 31° و 34° يظهر بوضوح في العينات المعالجة عند درجات حرارة عالية، وهو طور مهم للتطبيقات الحيوية لكونه قابل للامتصاص والتحول إلى أباتيت حيوي. هذا التحليل الطوري الشامل يوفر تفسيراً علمياً دقيقاً للسلوكيات الفيزيائية والميكانيكية المُلاحظة، حيث أن التدهور الطوري للعينه الخالية من الألومينا عند 1500°C يُفسر انخفاض كثافتها وزيادة مساميتها، بينما التطور الطوري الإيجابي للعينه المحتوية على الألومينا يُفسر تحسن جميع خصائصها، مما يؤكد أن الألومينا تعمل ليس فقط كمادة مُقوية ميكانيكياً، بل أيضاً كمُحفز كيميائي يُعيد توجيه مسارات التحول الطوري نحو تكوين أطوار أكثر استقراراً ومقاومة للحرارة العالية، وهذا الفهم العميق للعلاقة بين التركيب الطوري والخصائص النهائية يُمهد الطريق لتحسين تركيبة المواد وظروف معالجتها لتحقيق توازن مثالي بين الخصائص الميكانيكية والحيوية المطلوبة للتطبيقات المختلفة [64].



الشكل (5.III): طيف انعراج الأشعة السينية للعينات (0 ; 25 %A) عند مختلف درجات الحرارة.

III. 5. التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء

تُظهر نتائج مطيافية الأشعة تحت الحمراء الشكل (III.6) تطوراً واضحاً في البنية الجزيئية للمركبات يتمشى مع التغيرات الطورية والفيزيائية المُلاحظة، حيث تميزت جميع الأطياف بالحزم المميزة لمجموعات الفوسفات PO_4^{3-} في المناطق الطيفية المتوقعة: الاهتزازات التمديدية المضادة للتماثل والمتماثلة عند 1148 و 1082 cm^{-1} على التوالي، والاهتزازات الانحنائية المضادة للتماثل والمتماثلة عند 602، 565، و 472 cm^{-1} ، مع غياب واضح لحزم الكربونات ($1500-1350\text{ cm}^{-1}$) والهيدروكسيل ($3600-3200\text{ cm}^{-1}$) مما يؤكد نقاء التركيب الفوسفاتي وطبيعة الفلورأباتيت. أظهرت العينة الخالية من الألومينا والمعالجة عند $1000^\circ C$ (الخط الأسود) حزماً فوسفاتية واضحة ومحددة بشدة متوسطة، بينما شهدت العينة نفسها عند $1500^\circ C$ (الخط الأحمر) انخفاضاً ملحوظاً في شدة جميع الحزم الفوسفاتية مع ظهور تشويش طيفي واضح، مما يؤكد على المستوى الجزيئي التدهور البنيوي المُلاحظ في التحاليل الطورية والفيزيائية. في المقابل، أظهرت العينة المحتوية على 25% ألومينا والمعالجة عند $1000^\circ C$ (الخط الأزرق) تحسناً ملحوظاً في شدة وحدة الحزم الفوسفاتية مقارنة بالعينة الخالية من الألومينا، بينما حققت العينة 25% ألومينا المعالجة عند $1500^\circ C$ (الخط الوردي) أداءً استثنائياً تمثل في أعلى شدة للحزم الفوسفاتية في جميع المناطق الطيفية مع حدة استثنائية للقمم تدل على بنية عالية التنظيم والاستقرار الجزيئي. هذا التطور في الأطياف يكشف عن الدور المتعدد الأوجه للألومينا، حيث تعمل ليس فقط كمُحسِّن للخصائص الميكانيكية، بل أيضاً كمُنْتَبِت جزيئي يحمي البنية الفوسفاتية من التدهور الحراري ويعزز التنظيم البلوري للشبكة الكيميائية، مما ينتج عنه مادة ذات روابط كيميائية أقوى وأكثر استقراراً، وهذا التحسن على المستوى الجزيئي يُفسر التفوق الشامل للعينة 25-1500 في جميع الخصائص المدروسة ويؤكد أهميتها للتطبيقات الحيوية حيث أن البنية الفوسفاتية المستقرة والمنظمة تُسهل التفاعل مع السوائل الحيوية وتكوين طبقة الأباتيت الحيوية بكفاءة عالية [65-69].



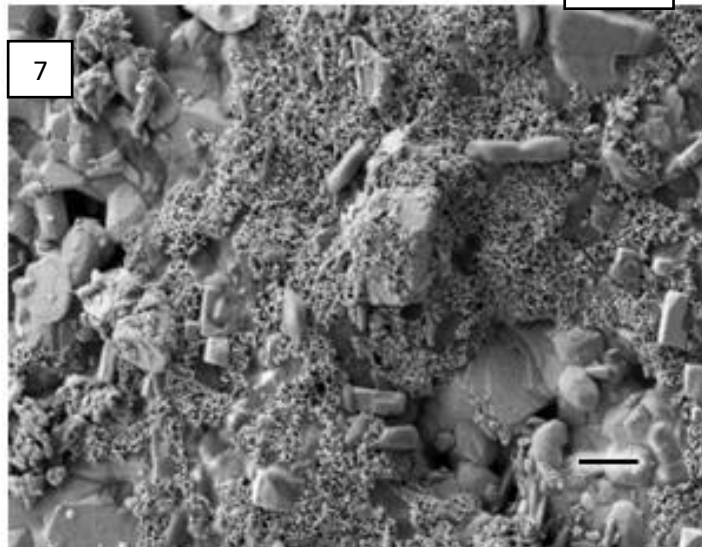
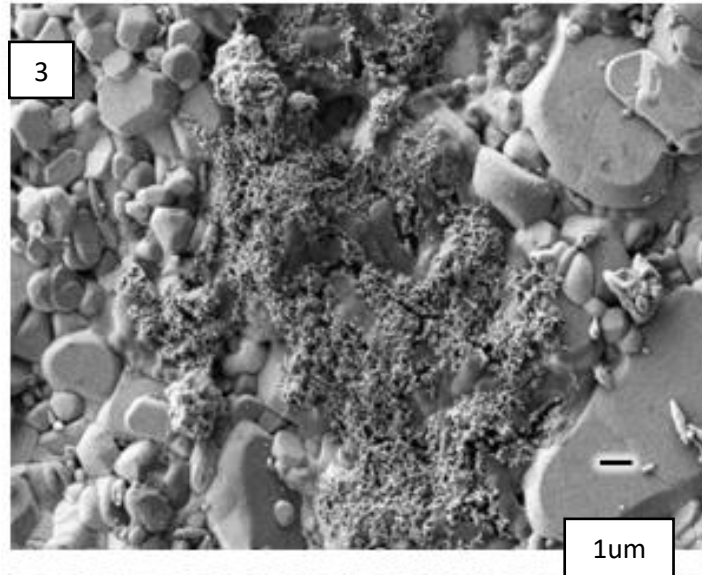
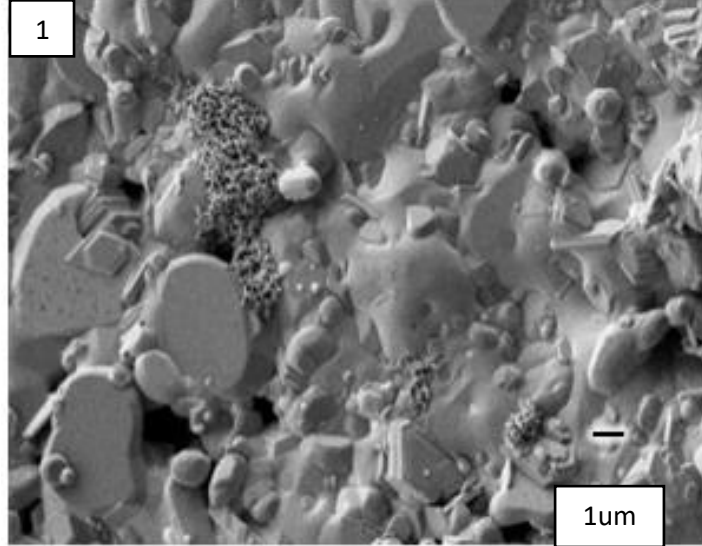
الشكل (6.III): مطيافية الأشعة تحت الحمراء للعينات (0 ; 25 %A) عند مختلف درجات الحرارة..

6. III. التحليل بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح بعد الغمس في ال (SBF)

تم تقييم النشاط الحيوي لمركبات الألومينا-فلورأباتيت (Al-FAP) الملبدة عند درجة حرارة 1500°C من خلال دراسة قدرتها على تكوين طبقة من الأباتيت عند غمرها في سائل الجسم المحاكي (SBF). وقد تباينت الاستجابة الحيوية بشكل ملحوظ مع مدة الغمر. توضح الشكل (7.III) مورفولوجيا سطح العينات بعد 1 و 3 و 7 أسابيع من الغمر في SBF.

في البداية، أظهرت العينات مورفولوجيا سطحية نانوية مسامية، وهو ما يدل على تفاعلية السطح [70]. وتمت ملاحظة تكوّن الأباتيت، باعتباره مؤشراً رئيسياً على النشاط الحيوي، بعد أسبوع واحد فقط من الغمر، حيث بدأت طبقة رقيقة بالتشكل. ومع زيادة فترة الغمر (3 و 7 أسابيع)، ازداد سمك وانتشار طبقة الأباتيت في جميع العينات، مما يدل على زيادة النشاط الحيوي بمرور الوقت.

بشكل عام، تشير النتائج إلى أن المركبات، تمتلك إمكانات للتطبيقات الطبية المتعلقة بالعظام. إن التكوين السريع لطبقة أباتيت قوية على هذه المركبات يدل على قدرتها على الارتباط القوي بالعظام الحية، مما يجعلها مناسبة جداً للاستخدام في ترميم وتجديد العظام.[71]



1um

الشكل (7.III): الصورة المجهرية باستخدام FESEM لسطح طبقة الأباتيت المتكونة على مركبات AI-FAP

بعد الغمر في سائل الجسم المحاكي (SBF).

خاتمة

في الختام، تُمثل هذه الدراسة إسهاماً علمياً مُعتبراً في مجال المواد الحيوية المتقدمة، حيث نجحت في إثبات إمكانية تطوير مركبات الألومينا-فلورأباتيت عالية الأداء من الفوسفات الطبيعي الجزائري بإضافة 25% ألومينا. لقد حققت النتائج تحسناً استثنائياً في الخصائص الفيزيائية والميكانيكية، مع انخفاض المسامية المفتوحة من 32.4% إلى 0.47% بنسبة تحسن 98.5% وارتفاع الصلادة المجهرية من 1.83 إلى 4.8 جيجاباسكال بزيادة 162% عند المعالجة الحرارية في 1500°C، مما يؤهل هذه المواد للتطبيقات الطبية الحاملة للأحمال في زراعة العظام وطب الأسنان. كما أظهر التحليل الطوري بحيود الأشعة السينية تكوين أطوار مُحسّنة مثل ألومينات الكالسيوم (Al_2CaO_4) مع الحفاظ على الأطوار الفوسفاتية المسؤولة عن النشاط الحيوي، والذي تأكد من خلال دراسات الغمر في المحلول الفسيولوجي المحاكي (SBF) التي أظهرت تكوين طبقة أباتيت حيوية خلال أسبوع واحد مع زيادة السمك والانتشار مع مدة الغمر. إن التوازن المحقق بين التحسين الميكانيكي الجذري والحفاظ على النشاط الحيوي يُمثل إنجازاً علمياً مهماً في تصميم مواد حيوية متعددة الوظائف. هذا العمل يُرسي الأسس العلمية والتقنية لتطوير صناعة محلية للمواد الحيوية المتطورة مستفيدة من الاحتياطات الضخمة للفوسفات الجزائري، ويفتح آفاقاً واسعة للبحوث المستقبلية في مجال الطب التجديدي وهندسة الأنسجة والطب الشخصي، مما يُساهم في تعزيز مكانة الجزائر العلمية والتقنية في مجال المواد الحيوية المتقدمة ويُؤكد إمكانية تحويل الموارد الطبيعية إلى منتجات عالية القيمة المضافة في القطاعات الاستراتيجية مع فتح إمكانيات الريادة الإقليمية والتصدير.

خاتمة

في الختام، تُمثل هذه الدراسة إسهاماً علمياً مُعتبراً في مجال المواد الحيوية المتقدمة، حيث نجحت في إثبات إمكانية تطوير مركبات الألومينا-فلورأباتيت عالية الأداء من الفوسفات الطبيعي الجزائري بإضافة 25% ألومينا. لقد حققت النتائج تحسناً استثنائياً في الخصائص الفيزيائية والميكانيكية، مع انخفاض المسامية المفتوحة من 32.4% إلى 0.47% بنسبة تحسن 98.5% وارتفاع الصلادة المجهرية من 1.83 إلى 4.8 جيجاباسكال بزيادة 162% عند المعالجة الحرارية في 1500°C، مما يؤهل هذه المواد للتطبيقات الطبية الحاملة للأحمال في زراعة العظام وطب الأسنان. كما أظهر التحليل الطوري بحيود الأشعة السينية تكوين أطوار مُحسّنة مثل ألومينات الكالسيوم (Al_2CaO_4) مع الحفاظ على الأطوار الفوسفاتية المسؤولة عن النشاط الحيوي، والذي تأكد من خلال دراسات الغمر في المحلول الفسيولوجي المحاكي (SBF) التي أظهرت تكوين طبقة أباتيت حيوية خلال أسبوع واحد مع زيادة السمك والانتشار مع مدة الغمر. إن التوازن المحقق بين التحسين الميكانيكي الجذري والحفاظ على النشاط الحيوي يُمثل إنجازاً علمياً مهماً في تصميم مواد حيوية متعددة الوظائف. هذا العمل يُرسي الأسس العلمية والتقنية لتطوير صناعة محلية للمواد الحيوية المتطورة مستفيدة من الاحتياطات الضخمة للفوسفات الجزائري، ويفتح آفاقاً واسعة للبحوث المستقبلية في مجال الطب التجديدي وهندسة الأنسجة والطب الشخصي، مما يُساهم في تعزيز مكانة الجزائر العلمية والتقنية في مجال المواد الحيوية المتقدمة ويُؤكد إمكانية تحويل الموارد الطبيعية إلى منتجات عالية القيمة المضافة في القطاعات الاستراتيجية مع فتح إمكانيات الريادة الإقليمية والتصدير.

قائمة المراجع

- [1] R.H. Harrison, J.P. St-Pierre, M.M. Stevens, Tissue engineering and regenerative medicine: A year in review, *Tissue Eng - Part B Rev.* 20 (2014) 1–16. <https://doi.org/10.1089/ten.teb.2013.0668>.
- [2] P. Tranquilli Leali, A. Merolli, *Fundamentals of biomaterials*, 2018. https://doi.org/10.1007/978-88-470-1195-3_1.
- [3] M.N. Rahaman, A. Yao, B.S. Bal, J.P. Garino, M.D. Ries, *Ceramics for prosthetic hip and knee joint replacement*, *J Am Ceram Soc.* 90 (2007) 1965–1988. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01725.x>.
- [4] U. Kamachi Mudali, T.M. Sridhar, R.A.J. Baldev, *Corrosion of bio implants*, *Sadhana - Acad Proc Eng Sci.* 28 (2003) 601–637. <https://doi.org/10.1007/BF02706450>.
- [5] Y.R. Yoo, H.H. Cho, S.G. Jang, K.Y. Lee, H.Y. Son, J.G. Kim, Y.S. Kim, *Effect of Co-Content on the Corrosion of High Performance Stainless Steels in Simulated Bio-Solutions*, *Key Eng Mater.* 342–343 (2007) 585–588. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.342-343.585>.
- [6] I. Kulinets, *Biomaterials and their applications in medicine*, Woodhead Publishing Limited, 2015. <https://doi.org/10.1533/9780857099204.1>.
- [7] L.L.Hench, J.M.Polak, *Third-generation biomedical materials*, *Science* (80-). 295 (2002) 1014–1017.
- [8] W. He, R. Benson, *Polymeric Biomaterials*, Second Edi, Elsevier Inc., 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-39040-8.00008-0>.
- [9] A. Raya-Rivera, D.R. Esquiliano, J.J. Yoo, E. Lopez-Bayghen, S. Soker, A. Atala, *Tissue-engineered autologous urethras for patients who need reconstruction: An observational study*, *Lancet.* 377 (2011) 1175–1182. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(10\)62354-9](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(10)62354-9).
- [10] L. Lu, S.J. Peter, M. D. Lyman, H.L. Lai, S.M. Leite, J.A. Tamada, S. Uyama, J.P. Vacanti, Robert Langer, A.G. Mikos, *In vitro and in vivo degradation of porous poly(DL-lactic-co-glycolic acid) foams*, *Biomaterials.* 21 (2000) 1837–1845. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(00\)00047-8](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(00)00047-8).
- [11] M. Okamoto, B. John, Author 's personal copy *Progress in Polymer Science Synthetic biopolymer nanocomposites for tissue engineering scaffolds*, 38 (2013) 1487–1503.
- [12] Z. Pan, J. Ding, *Poly(lactide-co-glycolide) porous scaffolds for tissue engineering and regenerative medicine*, *Interface Focus.* 2 (2012) 366–377. <https://doi.org/10.1098/rsfs.2011.0123>.

- [13] K.A.Jockisch, S.A. Brown, K.M. T.W. Bauer, Biological response to chopped-carbon-fiberreinforced peek., *J Biomed Mater Res.* 26 (1992) 133–146. <http://pesquisa.bvsalud.org/portal/resource/pt/mdl-1569111>.
- [14] S. Ullah, X. Chen, Fabrication, applications and challenges of natural biomaterials in tissue engineering, *Appl Mater Today.* 20 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100656>.
- [15] W.L. Stoppel, C.E. Ghezzi, S.L. McNamara, L.D.B. III, D.L. Kaplan, Clinical Applications of Naturally Derived Biopolymer-Based Scaffolds for Regenerative Medicine, *Ann Biomed Eng.* 43 (2014) 657–680. <https://doi.org/10.1007/s10439-014-1206-2>.
- [16] S.N. Khan, F.P. Cammisa, H.S. Sandhu, A.D. Diwan, F.P. Girardi, J.M. Lane, The biology of bone grafting., *J Am Acad Orthop Surg.* 13 (2005) 77–86. <https://doi.org/10.5435/00124635-200501000-00010>.
- [17] M. Sivakumar, I. Manjubala, Preparation of hydroxyapatite/fluoroapatite-zirconia composites using Indian corals for biomedical applications, *Mater Lett.* 50 (2001) 199–205. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(01\)00225-7](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(01)00225-7).
- [18] O. Gunduz, E.M. Erkan, S. Daglilar, S. Salman, S. Agathopoulos, F.N. Oktar, Composites of bovine hydroxyapatite (BHA) and ZnO, *J Mater Sci.* 43 (2008) 2536–2540. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-2497-1>.
- [19] K. Cheng, Z. Guan, W. Weng, H. Wang, J. Lin, P. Du, G. Han, Hydroxyapatite/ZnO-nanorod composite coatings with adjustable hydrophilicity and Zn release ability, *Thin Solid Films.* 544 (2013) 260–264. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.03.108>.
- [20] A.M. Ferreira, P. Gentile, V. Chiono, G. Ciardelli, Collagen for bone tissue regeneration, *Acta Biomater.* 8 (2012) 3191–3200. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2012.06.014>.
- [21] C.H. Lee, A. Singla, Y. Lee, Biomedical applications of collagen, *Int J Pharm.* 221 (2001) 1–22. [https://doi.org/10.1016/S0378-5173\(01\)00691-3](https://doi.org/10.1016/S0378-5173(01)00691-3).
- [22] C. Meena, S.A. Mengi, S.G. Deshpande, Biomedical and industrial applications of collagen, *Proc Indian Acad Sci Chem Sci.* 111 (1999) 319–329. <https://doi.org/10.1007/BF02871912>.
- [23] J.E. Scott, Proteoglycan-fibrillar collagen interactions, *Biochem J.* 252 (1988) 313–323. <https://doi.org/10.1042/bj2520313>.
- [24] K. Nakanishi, A Brief History of Natural Products Chemistry, *Compr Nat Prod Chem.* (1998) 1–31.
- [25] R.A. Yukna, Clinical Evaluation of Coralline Calcium Carbonate as a Bone Replacement Graft Material in Human Periodontal Osseous Defects, *J Periodontol.* 65 (1994) 177–185. <https://doi.org/10.1902/jop.1994.65.2.177>.

- [26] G. Guillemin, J. -L Patat, J. Fournie, M. Chetail, The use of coral as a bone graft substitute, *J Biomed Mater Res.* 21 (1987) 557–567. <https://doi.org/10.1002/jbm.820210503>.
- [27] P. Parida, A. Behera, S. Chandra Mishra, Classification of Biomaterials used in Medicine, *Int J Adv Appl Sci.* 1 (2012) 31–35. <https://doi.org/10.11591/ijaas.v1i3.882>.
- [28] P. Pibarot, J.G. Dumesnil, Prosthetic heart valves: Selection of the optimal prosthesis and long-term management, *Circulation.* 119 (2009) 1034–1048. <https://doi.org/10.1161/CIRCULATIONAHA.108.778886>.
- [29] J.A. McWilliam, Electrical stimulation of the heart in man, *Br Med J.* 1 (1889) 348–350. <https://doi.org/10.1136/bmj.1.1468.348>.
- [30] D. Sanders, J.A. Vukich, Comparison of implantable collamer lens (ICL) and laser-assisted in situ keratomileusis (LASIK) for low myopia, *Cornea.* 25 (2006) 1139–1146. <https://doi.org/10.1097/ICO.0b013e31802cbf3c>.
- [31] K.A. Lefavre, P. Guy, H. Chan, P.A. Blachut, Long-term follow-up of tibial shaft fractures treated with intramedullary nailing, *J Orthop Trauma.* 22 (2008) 525–529. <https://doi.org/10.1097/BOT.0b013e318180e646>.
- [32] A. Furtado de Mendonca, M. Shahmoradi, C.V.D. de Gouvêa, G.M. De Souza, A. Ellakwa, Microstructural and Mechanical Characterization of CAD/CAM Materials for Monolithic Dental Restorations, *J Prosthodont.* 28 (2018) 587–594. <https://doi.org/10.1111/jopr.12964>.
- [33] R.F. Brooker, W.R. Brown, D.M. Moody, J.W. Hammon, D.M. Reboussin, D.D. Deal, H.S. GhaziBirry, D.A. Stump, Cardiomy suction: A major source of brain lipid emboli during cardiopulmonary bypass, *Ann Thorac Surg.* 65 (1998) 1651–1655. [https://doi.org/10.1016/S0003-4975\(98\)00289-6](https://doi.org/10.1016/S0003-4975(98)00289-6).
- [34] K. Lin, D. Zhang, M.H. Macedo, W. Cui, B. Sarmiento, G. Shen, Advanced Collagen-Based Biomaterials for Regenerative Biomedicine, *Adv Funct Mater.* 29 (2019). <https://doi.org/10.1002/adfm.201804943>.
- [35] D.M. Dreon, T.M. Hannon, B. Cross, B.J. Carter, N.S. Mercer, J.H. Nguyen, A. Tran, P.A. Melendez, N. Morales, J.E. Nelson, M.H. Tan, Laboratory and Benchtop Performance of a Mealtime Insulin-Delivery System, *J Diabetes Sci Technol.* 12 (2018) 817–827. <https://doi.org/10.1177/1932296818760633>.
- [36] B.D. Ratner, The biocompatibility manifesto: Biocompatibility for the twenty-first century, *J Cardiovasc Transl Res.* 4 (2011) 523–527. <https://doi.org/10.1007/s12265-011-9287-x>.
- [37] D. F. Williams, European society for biomaterials. In *Definitions in biomaterials: proceedings of a consensus conference of the European Society for Biomaterials*, Chester, England, في: د.ت.

- [38] E.C.E. L. L.Hench, *Biomaterials - An Interfacial Approach*, (1983) 385. Academic, London.
- [39] L.L. Hench, *Bioceramics: From Concept to Clinic*, *J Am Ceram Soc.* 74 (1991) 1487–1510.
- <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb07132.x>.
- [40] V.A.Dubok, *BIOCERAMICS - YESTERDAY , TODAY , TOMORROW*, *Powder Metall Met Ceram.* 39 (2000) 69–87.
- [41] J. O. Duruibe, M. O.C. Ogwuegbu, J. N. Egwurugwu, Heavy metal pollution and human biotoxic effects, *Int J Phys Sci.* 2 (2007) 112–118.
- <https://doi.org/10.5897/IJPS.9000289>.
- [42] W. Cao, L.L. Hench, *Bioactive materials*, *Ceram Int.* 22 (1996) 493–507.
- [https://doi.org/10.1016/0272-8842\(95\)00126-3](https://doi.org/10.1016/0272-8842(95)00126-3).
- [43] D. Buser, S. Halbritter, C. Hart, M.M. Bornstein, L. Grütter, V. Chappuis, U.C. Belser, *Early Implant Placement With Simultaneous Guided Bone Regeneration Following Single-Tooth Extraction in the Esthetic Zone: 12-Month Results of a Prospective Study With 20 Consecutive Patients*, *J Periodontol.* 80 (2009) 152–162. <https://doi.org/10.1902/jop.2009.080360>.
- [44] P. V. Giannoudis, H. Dinopoulos, E. Tsiridis, *Bone substitutes: an update.*, *Injury.* 36 Suppl 3 (2005) 20–27. <https://doi.org/10.1016/j.injury.2005.07.029>.
- [45] A. Seth Greenwald, D.D. Scott Boden, V.M. Goldberg, M. Yaszemski, C.S. Heim, *BONE-GRAFT SUBSTITUTES: FACTS, FICTIONS & APPLICATIONS*, *Am Acad Orthop Surg.* 83 (2008) 98– 103. <http://orl-inc.com/wp-content/uploads/2016/03/Bone-Graft-Substitutes-2008.pdf>.
- [46] S. Abhay, S.J. Haines, *Repairing Holes in the Head: A History of Cranioplasty*, *Neurosurgery.* (1997) 588–603. <https://doi.org/10.1097/0006123-199703000-00033>.
- [47] J.A. McAuliffe, *Bone graft substitutes*, *J Hand Ther.* 16 (2003) 180–187. [https://doi.org/10.1016/S0894-1130\(03\)80013-3](https://doi.org/10.1016/S0894-1130(03)80013-3).
- [48] F. Jordana, C. Le Visage, P. Weiss, *Substituts osseux*, *Medecine/Sciences.* 33 (2017) 60–65. <https://doi.org/10.1051/medsci/20173301010>.
- [49] T. Kokubo, H.M. Kim, M. Kawashita, *Novel bioactive materials with different mechanical properties*, *Biomaterials.* 24 (2003) 2161–2175. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00044-9](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00044-9).
- [50] W. F. DE JONG., *LA SUBSTANCE MINÉRALE DANS LES OS*, (1926).
- [51]. A. Boudries, *Etude géologique et géostatique de l'uranium (U) dans le gisement de phosphate de kef es-sennoun (algerie orientale)*. thèse de doctotat, Université Badji Mokhtar, Annaba. 2008.

- [52] H. Belhouchet , F. Sahnoune and M. Heraiz., Elaboration and Characterization of Bioceramics from Natural Phosphate, ACTA PHYSICA POLONICA A (APMAS2016), 2017, p. 117. DOI: 10.12693/APhysPolA.131.117
- [53] T. Kokubo, and H. Takadama, How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? . Biomaterials, 2006. **27**(15): p. 2907-2915. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2006.01.017.
- [54] F-Z. Mezahi, Caractérisations physico-chimiques et Cinétique de bioactivité des biomatériaux: Hydroxyapatite & Verre bioactif 52S4 élaboré par fusion et par voie sol-gel, thèse de doctorat, Université Mentouri, Constantine , 2009.
- [55] F-Z, Mezahi, A. Lucas-Girot, H. Oudadesse, A. Harabi., Reactivity features of original sol-gel-derived 52S4 glass versus heat treatment temperature. Journal of the Australian Ceramic Society, 2018. **54**(4): p. 609-619. DOI: 10.1007/s41779-018-0189-0.
- [56] M. Azami, S. Jalilifiroozinezhad, M. Mozafari, M. Rabiee., Synthesis and solubility of calcium fluoride/hydroxy-fluorapatite nanocrystals for dental applications. Ceramics International. 2011. **37**(6): p. 2007-2014. DOI: 10.1016/j.ceramint.2011.02.025.
- [57] A. Mokhtari, H. Belhouchet, A. Guermat., In situ high-temperature X-ray diffraction, FT-IR and thermal analysis studies of the reaction between natural hydroxyapatite and aluminum powder. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2019. **136**(4): p. 1515-1526. DOI: 10.1007/s10973-018-7812-8.
- [58] N. Betancur-Granados, JC. Restrepo, JI. Tobón, OJ. Restrepo-Baena., Dicalcium silicate (2CaO· SiO₂) synthesized through flame spray pyrolysis and solution combustion synthesis methods. Ceramics International. 2019. **45**(7): p. 9589-9595. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.10.073.
- [59] P. Mazón, and N. Piedad, Porous scaffold prepared from α' L-Dicalcium silicate doped with phosphorus for bone grafts. Ceramics International. 2018. **44**(1): p. 537-545. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.09.208.
- [60] M. Zawrah, and E. Hamzawy, Effect of cristobalite formation on sinterability, microstructure and properties of glass/ceramic composites. Ceramics International . 2002. **28**(2): p. 123-130. DOI: 10.1016/S0272-8842(01)00067-0.

- A. Guidara, K. Chaari, S. Fakhfakh, and J. Bouaziz, "The effects of MgO, ZrO₂ and TiO₂ as additives on microstructure and mechanical properties of Al₂O₃-Fap composite," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 202, pp. 358-368, 2017/12/01/ 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.09.039>.
- S. Djouallah, H. Belhouchet, A. Kenzour, and D. Kherifi, "Sintering behavior of fluorapatite-based composites produced from natural phosphate and alumina," *Ceramics International*, vol. 47, no. 3, pp. 3553-3564, 2021/02/01/ 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.202>.
- H. Belhouchet, F. Chouia, M. Hamidouche, and A. Leriche, "Preparation and characterization of anorthite and hydroxyapatite from Algerian kaolin and natural phosphate," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 126, pp. 1045-1057, 2016.
- J. Yu et al., "Study of using dolomite ores as raw materials to produce magnesium phosphate cement," *Construction and Building Materials*, vol. 253, p. 119147, 2020.
- Denry, I., et al., Rapid vacuum sintering: A novel technique for fabricating fluorapatite ceramic scaffolds for bone tissue engineering. 2018. 106(1): p. 291-299.
- Denry, I. and J.A.J.D.M. Holloway, Low temperature sintering of fluorapatite glass-ceramics. 2014. 30(2): p. 112-121.
 - Mezahi, F.-Z., et al., Reactivity features of original sol-gel-derived 52S4 glass versus heat treatment temperature. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 2018. 54(4): p. 609-619.
 - Azami, M., et al., Synthesis and solubility of calcium fluoride/hydroxy-fluorapatite nanocrystals for dental applications. 2011. 37(6): p. 2007-2014.
 - Mokhtari, A., et al., In situ high-temperature X-ray diffraction, FT-IR and thermal analysis studies of the reaction between natural hydroxyapatite and aluminum powder. 2019. 136(4): p. 1515-1526.
- M. Safarzadeh, C. F. Chee, and S. Ramesh, "Effect of carbonate content on the in vitro bioactivity of carbonated hydroxyapatite," *Ceramics International*, vol. 48, no. 13, pp. 18174-18179, 2022/07/01/ 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.03.076>.
- M. Keshmiri and T. Troczynski, "Apatite formation on TiO₂ anatase microspheres," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 324, no. 3, pp. 289-294, 2003/09/01/ 2003, doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(03\)00363-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(03)00363-6).

ملخص

تتناول هذه الدراسة سلوك التلييد لمركبات الفلورأباتيت مع الألومينا و قج أظهرت النتائج أن أفضل خصائص التلييد (كثافة وصلادة عالية) تحققت عند إضافة 25٪ من الألومين والتلييد عند 1500 درجة مئوية. كما أثبتت الاختبارات الحيوية أن المواد الناتجة ذات نشاط بيولوجي. هذه الإضافة إلى تحسين ملحوظ في الكثافة والصلادة وقوة الكسر. لكن الإفراط في الإضافات أثر سلباً على الخصائص النهائية للمركبات.

Résumé

Cette étude porte sur le comportement au frittage des composites à base de fluorapatite et d'alumine. Les résultats ont montré que les meilleures propriétés de frittage, en termes de densité et de dureté, ont été obtenues avec l'ajout de 25 % d'alumine et un frittage à 1500 °C. Les tests biologiques ont également confirmé que les matériaux obtenus possèdent une bonne bioactivité. Cet ajout a permis une amélioration significative de la densité, de la dureté et de la résistance à la rupture. Toutefois, une quantité excessive d'additifs a eu un effet négatif sur les propriétés finales des composites.

Abstract

This study investigates the sintering behavior of fluorapatite–alumina composites. The results showed that the best sintering properties, in terms of density and hardness, were achieved with the addition of 25% alumina and sintering at 1500 °C. Biological tests also confirmed that the resulting materials possess good bioactivity. This addition led to a significant improvement in density, hardness, and fracture strength. However, excessive additive content negatively affected the final properties of the composites.