

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/20/2022

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر الأكاديمي

إعداد الطالبة: بن شنيت حنان

تحت عنوان:

تحضير الخليط الحيوي هيدروكسي أباتيت-فورستريت انطلاقا
من العظم الحيواني و الاكاسيد النانومترية

تمت المناقشة يوم: 2022/06/23 أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا

مشرفا و مقرا

ممتحنا

جامعة محمد بوضياف - المسيلة

جامعة محمد بوضياف - المسيلة

جامعة محمد بوضياف - المسيلة

د. مزاهي فاطمة الزهراء

د. سحنون فوزيل

د. حرايز مناد

السنة الجامعية: 2022/2021

الإهداء

أهدي هذا العمل إلى أهلي ...

إلى أبي وأمي ...

إلى إخوتي

إلى بشرى عز الدين

التشكرات

اللهم لك الحمد حمدا كثيرا طيبا مباركا فيه، سبحانه لا نحصي ثناء عليك، أنت كما أثنيت على نفسك خلقت فأبدعت، و أعطيت فأفضت فلا حصر لنعمك و لا حدود لفضلك، وصلى الله و سلم على أشرف عبادك و أكمل خلقك خاتم المرسلين نبينا و رسولنا محمد (صلى الله عليه و سلم) أما بعد:

أتوجه بالشكر و العرفان بكل ما تحمله هاتين الكلمتين من معاني التقدير و الاحترام إلى الاستاذ الكريم **سحنون فوضيل** على اقتراحه و قبوله الاشراف على مذكرتي و على تتبعه المستمر لي طيلة فترة انجاز هذا البحث و كذا نصائحه و ارشاداته القيمة التي بفضلها استطعنا اكمال هذا البحث.

كما اتوجه بالشكر الجزيل أيضا إلى أساتذتي الموقرين أعضاء لجنة المناقشة، الأستاذة **مراهي فاطمة الزهراء** التي أشكرها على تفضلها برئاسة لجنة المناقشة، و إلى الأستاذ **حرايز مناد** على تفضله بقبول مناقشة هذه الرسالة فهم أهل لسد خللها، سائلة الله الكريم أن يثيبهم عني خيرا.

كما لا أنسى أن أتقدم بالشكر إلى الأخ الكريم **إسماعيل لعمارة** و الاخت الكريمة **خديجة لعزيري** على مساعدتهم لي في انجاز هذا البحث.

ولا يفوتني ان أشكر كل أستاذ علمني حرفا أو قدم لي علما أو درسا في هذه الحياة من بداية تعليمي حتى الآن فلکم مني كل التقدير و الاحترام و الامتنان.

و في الأخير أشكر كل من ساعدني لإتمام هذا البحث من أساتذة أو طلبة دكتوراه أو زملاء و أصدقاء.

| | |
|---|------------|
| | الإهداء |
| | التشكرات |
| 1 | الفهرس |
| 3 | مقدمة عامة |

الفصل الأول دراسة مرجعية

| | |
|----|---|
| 5 | 1.1. المواد الحيوية |
| 5 | 1.1.1. تعريف المواد الحيوية |
| 6 | 2.1. أنواع المواد الحيوية |
| 6 | 1.2.1. البوليمرات |
| 6 | 2.2.1. المعادن و السبائك |
| 8 | 3.2.1. الخزفيات |
| 8 | 4.2.1. المواد الحيوية العظمية |
| 11 | 3.1. العوامل الأساسية لتحضير المواد الحيوية |
| 11 | 4.1. شروط اختيار المادة الحيوية البديلة |
| 12 | 5.1. تصنيف المواد الحيوية |
| 12 | 6.1. الهيدروكسي أباتيت |
| 12 | 1.6.1. تعريف الهيدروكسي أباتيت |
| 12 | 2.6.1. أنواع الهيدروكسي أباتيت |
| 13 | 3.6.1. بنية الهيدروكسي أباتيت |
| 14 | 4.6.1. خصائص الهيدروكسي أباتيت |
| 15 | 5.6.1. الأطوار التي يتحلل لها الهيدروكسي أباتيت |
| 16 | 7.1. الفورستيريت |
| 16 | 1.7.1. مجالات استعمال الفورستيريت |
| 17 | 2.7.1. طرق تحضير الفورستيريت |

الفصل الثاني الطرق التجريبية و الأجهزة المستعملة

| | |
|----|-------------------------------------|
| 18 | 1.2. تحضير المواد الأولية المستعملة |
| 18 | 2.2. تحضير الفورستيريت |
| 18 | 3.2. تحضير الهيدروكسي أباتيت |
| 19 | 4.2. تحضير الخلائط |
| 19 | 5.2. تلييد العينات |

| | |
|----|--|
| 20 | 6.2. الكتلة الحجمية ونسبة الفراغات المفتوحة |
| 20 | 7.2. التحليل الحراري للمساحيق |
| 21 | 8.2. التحليل الكيفي بواسطة انعراج الأشعة السينية |
| 21 | 9.2. التمدد الطولي |

الفصل الثالث النتائج التجريبية و المناقشة

| | |
|----|---|
| 23 | 1.3. التحليل الكيفي للمواد الأولية بواسطة انعراج الأشعة السينية DRX |
| 25 | 2.3. التحليل الحراري التفاضلي DTA للفورستيريت |
| 26 | 3.3. التحليل الحراري لعظم البقر |
| 26 | 1.3.3. التحليل الحراري الكتلتي TG لعظم البقر |
| 26 | 2.3.3. التحليل الحراري التفاضلي DTA لعظم البقر |
| 28 | 4.3. التحليل الموضوعي بواسطة الأشعة السينية لعظم البقر |
| 30 | 5.3. التحليل الكيفي للأطوار البلورية بواسطة جهاز الأشعة السينية للهيدروكسي أباتيت |
| 31 | 6.3. دراسة تأثير إضافة الفورستيريت على الهيدروكسي أباتيت |
| 31 | 1.6.3. التحليل الحراري للعينات بواسطة جهاز التمدد الحراري DIL. |
| 33 | 2.6.3. التحليل الكيفي للعينات بواسطة جهاز الأشعة السينية DRX |
| 37 | 3.6.3. الكتلة الحجمية الظاهرية ونسبة الفراغات المفتوحة للعينات |
| 40 | الخاتمة |
| 41 | المراجع. |

المقدمة

شهد مجال صناعة المواد الحيوية في الآونة الأخيرة اقبال الباحثين و تزايد مجال البحث فيها و ذلك لإحتياجات مجال الطب و الراجع لكثرة بعض الأمراض و تزايد الحوادث التي تتسبب في فقد أو كسر أو احداث شروخ في العظام، مما يتطلب زراعة بدائل عظمية. و من بين المواد الحيوية، الخزفيات الحيوية حيث تعد مواد حيوية جيدة لامتلاكها توافق حيوي جيد داخل النظام الحي، ومن أهم الخصائص التي يجب أن تتوفر في المواد الحيوية البديلة حتى تكون قابلة للزرع داخل النسيج الحي، خاصية التوافق الحيوي، قدرتها على تكون روابط داخلية مع النسيج الحي المزروعة فيه دون إحداث أي سمية أو ظهور أي أعراض غير مرغوب فيها و أن تتمتع بخصائص ميكانيكية مناسبة وشبيهة للعظم.

يعد الهيدروكسي أباتيت ذو الصيغة الكيميائية $Ca_{10}(PO_4)_6OH_2$ من المواد النشطة حيويًا مما جعله يصنف من أهم المواد الحيوية التي تستخدم كبديل عظمية، وهذا راجع لامتلاكه القدرة على تشكيل طبقة إلتصاق جيدة مع النسيج الحي (تشكيل روابط مع النسيج الحي) كما أنه لا يتسبب في أي أعراض غير مرغوب فيها (كالسمية أو التآكل...).

لكن الإشكالية المطروحة في محدودية إستعمال مادة الهيدروكسي أباتيت كبديل عظمية رغم امتلاكه الجيد لخاصية التوافق الحيوي و صيغته الشبيهة للعظم هي ضعف خصائصه الميكانيكية، لذلك وجب العمل على تحسين خصائصه الميكانيكية و ذلك من خلال ادخال بعض الإضافات له، وقد تم اختيار في هذه الدراسة مادة الفورستيريت كمادة مضافة للهيدروكسي أباتيت، وهذا لامتلاك مادة الفورستيريت لتوافق و نشاط حيوي جيد و خصائص ميكانيكية جيدة، حيث استعمل في هذه الدراسة هيدروكسي أباتيت الطبيعي المستخلص من عظم البقر لدراسة تأثير اضافة مادة الفورستيريت بنسب مختلفة وكذا درجة حرارة التلييد على بعض خصائصه الفيزيائية.

قسمت هذه الدراسة الى ثلاث فصول حيث خصص الفصل الأول الى دراسة مرجعية حول ماهية المواد الحيوية و مميزاتها و ذكر خصائصها و تصنيفها، كما تم تعريف كل من مادتي الهيدروكسي أباتيت و

الفورستيريت وذكر طرق تحضيرهما وتبيان مجالات استعمالهما المختلفة مع ذكر أهم خصائصهم الفيزيائية. أما الفصل الثاني خصص للطرق التجريبية والأجهزة المستعملة حيث تم تعريف المواد الأولية المستعملة وتبيان الطرق المتبعة في تحضير المساحيق (هيدروكسي أباتيت و الفورستيريت)، وذكر مختلف المعالجات الحرارية وتبيان المراحل التجريبية لصنع العينات مع ذكر الأجهزة المستعملة في ذلك. في حين الفصل الثالث تم فيه عرض النتائج التجريبية المتحصل عليها من أجهزة التحليل الحراري الكتلتي TG و جهاز التحليل الحراري التفاضلي DTA و جهاز الأشعة السينية DRX ومناقشتها، أيضا مناقشة تأثير إضافة مادة الفورستيريت بنسب معينة على مادة الهيدروكسي أباتيت وكذا درجة حرارة التليد على الخصائص الفيزيائية (التمدد الطولي، الكتلة الحجمية والفراغات المفتوحة).

الفصل الأول

دراسة مرجعية

1.1.1. المواد الحيوية

1.1.1.1. تعريف المواد الحيوية

المواد الحيوية: هي مواد غير حية (ميتة) تم تصنيعها و تصميمها لتستعمل لتلبية متطلبات طبية معينة و تستعمل في النظام البيولوجي و قد تكون هذه المواد مواد معدنية او لدائن او مواد خزفية او الياف كربونية او بولمرية أو من خلائط لهذه المواد. و تكون ذات اشكال مختلفة حسب ميدان استعمالها. فقد تكون صلبة او الياف او طلاء. و تتميز عن المواد الأخرى بأنها تمتلك مجموعه من الخواص الكيميائية و الميكانيكية و الفيزيائية تجعل استخدامها مناسب و فعال في الوسط الحي. وتستخدم المواد الحيوية في عدة ميادين منها [1-4]:

الغرز (مواد مؤقتة أو قابلة للانحلال بالجسم)، القسطرات (أنابيب نقل السوائل)، العدسات اللاصقة او العدسات داخل العين، الركبة و الورك الاصطناعية، زراعة الأسنان، أجهزة ضبط نبضات القلب (مولدات النبض)، استبدال المفاصل و العظام، الأربطة و الأوتار الاصطناعية، الأوعية الدموية الاصطناعية، صمامات القلب، زراعة الجلد، زراعته الثدي. و هناك العديد من المشاكل التي يجب على المواد الحيوية التغلب عليها منها:

- أن تكون ذات خواص ميكانيكية عالية وتكون قابله للتشكيل دون الاخلال بخواصها الميكانيكية فيجب أن لا تنكسر المادة، إما بسبب الحملات الفجائية غير المتوقعة، أو بسبب التعب بسبب التطبيق المتكرر للحملات المسموح بها، خصوصا عند نقاط تركيز الإجهاد و التعب حتى تعمل هذه المواد لعدة سنوات و ليس لفترة قصيرة فمثلا لمفصل الورك يجب أن لا تقبل تحت الأحمال الثقيلة حتى لو بعد 10 سنوات و مادة الوتر يجب أن تكون قوية و مرنة.
 - و أيضا ان تكون مستقرة كيميائيا و عالية المقاومة للاحتكاك و التآكل بسبب تأثير سوائل الجسم و بهذا يطول عمر هذه المواد و خاصة المستخدمة في المفاصل.
 - و يشترط في المواد الحيوية كذلك تأقلمها و توافقها مع النظام البيولوجي للكائن الحي. و يرتبط مفهوم التوافق الحيوي ارتباطاً مباشراً بوجود اتصال مع الأنسجة أو السوائل البيولوجية للكائن الحي، و هو أمر أساسي في اختيار المواد الحيوية و يتم ذلك من خلال وجوب أنه بعد الزرع يجب ألا تسبب المادة الحيوية و منتجاتها المتحللة تفاعلات او التهابات قوية أو تفرز مواد سامة للخلايا أو يصحب استعمالها بحساسية.
- ان المواد الحيوية المستخدمة حالياً مختلفة و متنوعة جداً سواء في التركيب الكيميائي او الشكل و الطبيعة و البنية (الجدول (1.1)). في البداية تم استخدام المواد البيولوجية الطبيعية (الجدول (1.1)) المستخلصة إما من المريض نفسه (ذاتي)، أو من المتبرع (متماثل)، أو من الحيوان (طعم أجنبي). هذه المواد بشكل عام لها تقارب كبير مع العضو المستقبل للكائن الحي، ومع ذلك يظل استخدامها محدودا بسبب نقص الأنسجة

المتاحة (ذاتي)، و أحيانًا جودتها الرديئة (في حالة هشاشة العظام على سبيل المثال)، و نقص بعض الأنسجة الداخلية و الصعوبات الفنية في استخدامها (ترقيع الغضاريف على سبيل المثال) و كذلك مخاطر التلوث التي تتطوي عليها. و يجب أيضًا مراعاة أن العلاجات الإلزامية للمادة الحيوية قبل استعمالها (التجميد، التعقيم بالأشعة، التجفيف بالتجميد، المعالجات الحرارية، إلخ) التي تخضع لها يمكن أن تغير خصائصها البيولوجية و الميكانيكية. لهذا فانه في الآونة الأخيرة قل استخدام هذه المواد لصالح المنتجات الاصطناعية القادرة على تلبية المعايير الصارمة و تقديم جودة ثابتة و يسهل تخزينها و إتاحتها فوراً.

دفعت هذه الاعتبارات الممارسين إلى اللجوء إلى استخدام المواد الحيوية ذات الأصل الاصطناعي بناءً على فئات مختلفة من المواد: المعادن و السبائك و السيراميك و البوليمرات و المركبات (الجدول (1.1)). يمكن أن تتوفر هذه المواد الحيوية بكميات كبيرة، مما يحد من مخاطر التسمم، و يمكن التحكم في تكلفتها.

2.1. أنواع المواد الحيوية

1.2.1. البوليمرات

البوليمرات هي إحدى المواد المناسبة لكثير من التطبيقات الطبية الحيوية منها: قلوب صناعية خارجية، ترقيع الاوعية الدموية، اثناء صناعية، مواد مستعملة في طب الاسنان، عدسات داخل العيون و المواد اللاصقة للأنسجة. و علاوة على ذلك فان التنوع في التطبيقات المختلفة يتطلب انتاج انواع مختلفة من البوليمرات التي يتم تحضيرها من البنى و التركيبات الفيزيائية و الكيميائية المناسبة، و تستعمل برامج المحاكاة الحيوية لتلبية غرض الاغراض المختلفة [1-5].

و تتميز المواد الحيوية البوليمرية على فئات المواد الاخرى بسهولة التصنيع و التوافق الميكانيكي المطلوب مع الانسجة الحية و الخصائص الفيزيائية المطلوبة وكذا التكلفة المعقولة. و يمكن تصنيف البوليمرات للتطبيقات الطبية الحيوية الى فئتين و هما الاصطناعية و الطبيعية، لكن هناك عيب في البوليمرات الاصطناعية و هي الافتقار الى التوافق الحيوي في غالبية الحالات، و يمكن التغلب على هذه المشكلة باستخدام البوليمرات الطبيعية مثل تجديد الانسجة. [1-4]

2.2.1. المعادن و السبائك

اكتسبت مواد الزرع المعدنية أهمية هائلة في المجال الطبي لفترة طويلة، و يوجد العديد من السبائك المعدنية التي تستخدم في المتطلبات الطبية تشمل الفولاذ المقاوم للصدأ و التيتانيوم و سبائك الكروم كوبالت و الالومنيوم و الزركونيوم و سبائك التتغستن الثقيلة.

الجدول (1.1): تصنيف المواد الحيوية حسب [1، 5] (Muster et al. 1999)

| المواد الحيوية من أصل غير حي | |
|---|--|
| <p>معادن نقية:</p> <p>1. ثمينة مثل الذهب و البلاتين و الفضة</p> <p>2. ليست ثمينة مثل التيتانيوم و التنتانيوم و التنغستن و النيوبيوم</p> <p>سبائك معدنية:</p> <p>1. سبائك غير قابلة للتأكسد</p> <p>2. سبائك التيتانيوم (TiAl6V4, TiAl5Fe2.5....)</p> <p>3. سبائك الكروم كوبالت مع او بدون (W, Mo, Ni)</p> <p>مركبات معدنية:</p> <p>1. ملغم الاسنان (Ag-Sn-Ag)</p> <p>2. المواد ذاكرة الشكل</p> | المواد الحيوية المعدنية |
| <p>المواد الخزفية الحاملة</p> <p>1. ذات القاعدة الاوكسيدية (Al_2O_3, ZrO_2, ...)</p> <p>2. ذات القاعدة الكربونية او النيتريدية</p> <p>المواد الخزفية النشطة بيولوجيا</p> <p>ذات الاساس فوسفات الكالسيوم (HA, TCP, OCP, ...)</p> <p>ذات اساس املاح كالسيوم اخرى (carbonates, sulfates, aluminates)</p> | المواد الحيوية الخزفية |
| <p>غير قابلة للذوبان و الامتصاص</p> <ul style="list-style-type: none"> • السيليكون والبولي يوريثان • المتصلدة بالحرارة • اللدائن الحرارية | المواد الحيوية المتكونة من البوليمرات الاصطناعية |
| عضوية-عضوية ، معدنية-معدنية ، عضوي معدني) | المواد الحيوية من خلائط |
| المواد الحيوية من أصل بيولوجي | |
| الخشب ومشتقاته (السليولوز ، إلخ.) | نباتي |
| مشتقات العظام | من الإنسان و الحيوان |
| المواد الحيوية من أصل بيولوجي مع المواد الحيوية من أصل غير حي | |

خلق مجال المواد الحيوية مجالاً لتطوير العديد من المنتجات الطبية المصنوعة من المعادن مثل طب الأسنان و زراعة الأسنان و أيضاً أجهزة تثبيت العظام، أجهزة تقويم الأسنان و المفاصل الاصطناعية. على الرغم من وجود فئات أخرى من المواد التي يمكن من خلالها تحضير المواد الحيوية، يفضل المهندسون المعادن كأحد العناصر الحاسمة في تصميم المواد الحيوية المطلوبة. و المعايير الرئيسية في اختيار المواد ذات الأساس المعدني للتطبيقات الطبية الحيوية هي توافقها الحيوي الممتاز، جودة الخواص الميكانيكية و مقاومة للتآكل و التكلفة المنخفضة.

في الوسط البيولوجي عندما يتم زرع المادة الحيوية ذات الأساس المعدني فإن سطح المادة يمكن ان يتحلل لتحرير بعض المواد الثانوية حيث تحدث التفاعلات بين سطح الزرع المعدني والخلية او الانسجة هذا العامل قد حفز الباحثون في الوقت الحاضر اهمية كبيرة في فهم خصائص سطح المعدن من أجل تطوير مواد متوافقة حيويًا.

3.2.1. الخزفيات

الخزفيات فئة أخرى من المواد المستخدمة في تصميم المواد الحيوية، و اهم خاصية حفزت على استخدام المواد الخزفية هي خمولها في الجسم، وقابليتها للتشكيل في مجموعة متنوعة من الاشكال، كما تتمتع بقوة ضغط عالية و خصائص مقاومة للتآكل ممتازة. و يتم استخدام المواد الخزفية كأجزاء من الجهاز العظمي مثل الركب الاصطناعية و ترقيع العظام و زراعة الأسنان، والطلاء لتحسين التوافق الحيوي للمعدن. و على الرغم من استخدام السيراميك لتصميم المواد الحيوية، الا انها كانت أقل شيوعاً من المعادن و البوليمرات بسبب هشاشتها وضعف قوة الشد لديها، و مع ذلك فإن الخزف الحيوي للفوسفات منتشر على نطاق واسع. حيث يستخدم لتصنيع المواد الحيوية المثالية بسبب توافقها الحيوي العالي و تكاملها مع الهيكل العظمي [1-4].

ان المواد الحيوية القائمة على فوسفات الكالسيوم تستخدم في عديد التطبيقات المختلفة في جميع أنحاء الجسم، و تغطي جميع المناطق من الهيكل العظمي كما تشمل بعض تطبيقاته زراعة الأسنان و علاج عيوب العظام، علاج الكسور و استبدال المفاصل بالكامل، جراحة العظام و إعادة بناء الوجه و الفكين و جراحة العمود الفقري... [5]

4.2.1. المواد الحيوية العظمية

تعتمد الإجراءات الطبية لتقويم و اصلاح العظام بشكل كبير على تقدم البحث العلمي في المواد الحيوية المستخدمة في إصلاح و استبدال الأجزاء التالفة من جسم الإنسان. إن أجسام البشر معرضة للإصابات المؤلمة

و المعيقة المختلفة على سبيل المثال التلف و التشقق و الكسور. و ينتج كسر العظم بشكل عام عن القوى التي تتجاوز قوة أنسجة العظام. و من أجل التئام كسر العظام، يتم إجراء عملية جراحية لزرع مادة إضافية قد تحمل حمولة الجسم بالكامل. يُطلق على المواد المزروعة عمومًا مواد حيوية و يجب أن تظهر خصائص ميكانيكية ممتازة مثل معامل المرونة و قوة التحمل و قوة الشد القصوى لتحمل قوى ميكانيكية حيوية مختلفة. إلى جانب ذلك تعتبر الكثافة المنخفضة و التوافق الحيوي الجيد و مقاومة التآكل من الخصائص الأخرى المهمة و المرغوبة للمواد المزروعة.

قد ترضي هذه الخصائص أجهزة التثبيت العظمية و التطبيقات الحاملة مثل ألواح العظام و القضبان و البراغي و الأسلاك و استبدال المفاصل و زراعة الأسنان و كذلك الدعامات القلبية الوعائية. تقشل بعض مواد الزرع في وقت مبكر خلال فترة عملها بسبب بعض أوجه القصور مثل التآكل و العوامل البيولوجية مثل العدوى و عدم تطابق معامل المرونة مع العظام أو أجزاء الجسم الأخرى و القوة المنخفضة. على هذه الأسس، تصبح الحاجة إلى الجراحة الثانية أمرًا حتميًا.

تواجه جراحة المراجعة تحديًا كبيرًا من حيث تكلفة العملية و آلام ما بعد الجراحة و معدل نجاح الجزء المزروع. يواجه الزرع الطبي مجموعة متنوعة من التحديات من حيث الخصائص الميكانيكية و البيولوجية و الحرارية للمادة المختارة [6، 7]. يجب أن تكون هذه الأجهزة المزروعة قادرة على تحمل عزم دوران كبير. و من ثم فمن الأهمية بمكان تصنيع مواد الزرع التي تكون صلبة، و مقاومة للتآكل و مقاومة للشيخوخة و متينة، و نشطة بيولوجيًا و متوافقة حيويًا و قادرة على توفير عمر خدمة جيد من حيث المتانة (البقاء بنفس الصفات المطلوبة). بشكل عام يتم استخدام البوليمرات و المعادن و الخزفيات و مركباتها كمواد حيوية للزرع. نظرًا لتشابهها مع المكونات المعدنية للعظام، فإن توافقها الحيوي الكبير بالإضافة إلى اندماجها العظمي مع الأنسجة المضيفة يجعل مواد الخزفيات هي المادة الأساسية في سوق تقويم العظام اليوم [8، 9].

الخزف الحيوي عبارة عن مواد خزفية تُستخدم في صنع الغرسات و أجهزة تطبيق تقويم العظام لغرض نهائي هو إصلاح واستبدال الأجزاء المريضة و المصابة داخل جسم الإنسان (مثل الأسنان و العظام و المفاصل. بشكل عام يتم تصنيف الغرسات على أنها الأنسجة الرخوة و الأنسجة الصلبة المزروعة. تُستخدم غرسات الأنسجة الرخوة في استعادة الوظائف المتعلقة بالكبد و الجلد و أنسجة القلب و الأوعية الدموية و الكلى، و الغضاريف و الأربطة، لذلك يجب أن تمتلك معامل مرونة كافيًا و قوة شد و قوة انثناء مما يشير إلى استخدام البوليمرات و المعادن الجديدة. حيث يتم استخدام مواد زراعة الأنسجة الصلبة لاستعادة الأسنان و عظم الكتف و

العظام و الركبة و الورك، و يجب ان تتصف هذه المواد بصلابة عالية و متانة عالية للكسر و معامل مرونة مناسب و مقاومة التآكل [10].

و لتصنيع الغرسات الخزفية الحيوية تتوفر تقنيات مختلفة و لكن اختيار الطريقة المناسبة يعتمد على الخصائص المرغوبة المتوقعة من السيراميك الحيوي الناتج. يحدد الاستخدام النهائي للسيراميك الحيوي كجهاز للمواد الحيوية خطوات التصنيع و معالجة ما بعد التصنيع. كما أن فهم العلاقة بين الأنسجة المزروعة يجعلها عاملاً مهماً لأنها تؤثر بشدة على حياة المريض، كما أنها تتعلق باختيار وتصميم وتصنيع مادة الغرسة [11]. على أساس تفاعل واجهة الأنسجة المزروعة، هناك ثلاث فئات يتم فيها تصنيف السيراميك الحيوي بشكل عام، (أ) المواد الخاملة الحيوية، (ب) المواد قابلة للانحلال (التحلل) بيولوجياً، (ج) المواد النشطة حيوياً. كما هو موضح في الجدول (2.1) [12].

الجدول (2.1): السمات المميزة للخزف الحيوي المستخدم في التطبيقات الطبية الحيوية [10، 13، 14-24].

| Types of bioceramics | Material | Property | | | | | Applications |
|----------------------|--|------------------------------|---------------|------------------------|----------------------------|--|--|
| | | Density (g/cm ³) | Hardness (HV) | Tensile strength (GPa) | Compressive strength (MPa) | Fracture toughness (MPa·m ^{1/2}) | |
| Bioinert | Al ₂ O ₃ | >3.97 | 1000-2000 | 250-300 | 4000 | 4-5 | Femoral head implants |
| | ZrO ₂ | 6.53 | 1400 | 330 | 2000 | 10 | Endosseous implants |
| | Y-TZP | 6.05 | 1200 | 300-400 | 3000-4000 | 6-12 | Replacement of diseased or fractured part of knee, hip, shoulder, wrist, elbow, tooth etc. |
| | ZTA | 4.40 | 1600-1000 | 414 | 4000 | 6-10 | |
| | Mg-PSZ | 5.75 | 1200 | 300-400 | 2000-3000 | 6-10 | |
| | ZrO ₂ -3Y-TZP | 6.06 | 1200 | - | 2200 | 8 | |
| | ZrO ₂ -Mg-PSZ | 5.74 | 1200 | - | 1600 | 8 | |
| | ATZ 80% ZrO ₂ -20% Al ₂ O ₃ | 5.40 | 1400 | - | 2500 | 5 | |
| | APTZNA 75% TZP-25% Al ₂ O ₃ | 5.4 | 1300 | - | - | - | |
| | Zirconol 5 (YSZ) | 6.13 | 1350 | - | >2000 | 8 | |
| Bioactive | Hydroxyapatite (HAp) | 3.1 | 350 | - | 600 | 0.6-1 | Coating in implants |
| | Bioactive glasses | 2.6 | 600 | 0.12-0.25 | 40-60 | 0.5-1 | Bone grafts, bone defect fillers |
| Biodegradable | Calcium phosphate | 3.05 | - | 0.03-0.2 | 20-900 | <1.0 | Replacement of the surrounding tissue, bone grafts |

3.1. العوامل الأساسية لتحضير المواد الحيوية

الجوانب الأساسية التي يجب معرفتها و الاحاطة بها لتحضير المواد الحيوية هي:

- توصيف دقيق و من كل الجوانب للبيئة التي من المطلوب ان تعمل فيها المادة الحيوية.
- تحديد الفترة الزمنية القصوى التي تعمل فيها المادة المراد زرعها.
- فهم واضح و دقيق لكل التفاعلات الممكنة للمادة الحيوية مع الانسجة المستقبلية لتجنب أي تسمم أو حساسية أو لا توافق و هذا من اجل سلامة الكائن الحي.

4.1. شروط اختيار المادة الحيوية البديلة

هناك شروط اساسية يجب أن تتصف بها المادة الحيوية البديلة لنجاح عملية الزرع و هي:

✓ اللاسمية

يجب على المادة الحيوية البديلة ان تؤدي دورها الوسط الحي بدون ان تؤثر على أعضاء الجسم الاخرى. لذلك يجب ان تكون المادة الحيوية غير سامة، و يعني مصطلح عدم السمية الى انها غير مسببة لأي نوع من السرطان و غير مسببة للحساسية و متوافقة مع الدم و لا تسبب التهابات، و من المفروض كذلك ان المادة الحيوية يجب الا تعطي اي شيء من كتلتها مالم يتم تحضيره خصيصا لذلك مثل حالة مرض السرطان ...

✓ التوافق الحيوي

التوافق الحيوي هو قدرة المادة الحيوية أو الجهاز الطبي للأداء و العمل مع استجابة ايجابية مناسبة من الكائن الحي أثناء تطبيق معين. كل المواد الموجهة للتطبيق على البشر كمواد حيوية أو اجهزة طبية او طقم صناعي تخضع لاستجابات عند الزرع في الانسجة الحية. اذن لكي تعمل المواد الحيوية المزروعة بشكل صحيح في جسم المريض يجب ان يكون هذا الاخير متوافق حيويًا.

✓ الخصائص الميكانيكية

أهم متطلبات المادة الحيوية هي مطابقة خصائصها الفيزيائية مع العضو او الانسجة المرغوبة في النظام الحي حيث ستزرع او تستعمل. لهذا فان المواد الحيوية يجب ان تمتلك بالضرورة خواص ميكانيكية مناسبة و مكافئة لمتطلبات استبدال العضو او الانسجة، و بالتالي يتم تحضير المواد وفقا لخصائص الانسجة او العضو اين سيتم استخدامها. و من المعروف ان المواد الحيوية ذات الخصائص الميكانيكية القوية و الجيدة من صلابة و صلادة و متانة و التي تجد تطبيقاتها في تطوير المفاصل و عظم الورك هي غير مناسبة تماما لتطوير صمامات القلب

مثلا و بالتالي يجب أن تتطلب مواد حيوية لها خصائص ميكانيكية اخرى مختلفة عن سابقتها مثل المرونة و المتانة.

5.1. تصنيف المواد الحيوية

تم تصنيف المواد الحيوية بناء على نوع التفاعل مع الجسم أي تبعا لألية قبولها داخل النظام البيولوجي للوسط المزروع به.

✓ المواد الخاملة حيويا

هي المواد التي لا تتفاعل مع النظام البيولوجي حيث تلقى قبولا داخله مثال ذلك معدن الذهب حيث انه من أقدم المواد الخاملة حيويا في عمليات زراعة المواد البديلة و من المواد الخزفية الخاملة حيويا نجد الالومين والزركون ...

✓ المواد النشطة حيويا

هي كل المواد التي تلقى قبولا داخل نظام الكائن الحي و تندمج مع النسيج الحي فيه و من أهم المواد الخزفية الحيوية النشطة نجد الهيدروكسي أباتيت، حيث تتكون على سطح المادة الحيوية طبقة من الهيدروكسي أباتيت البيولوجي الناتج عن تفاعلات بين المادة و الوسط الحي.

✓ المواد الممتصة

هي المواد التي تحل نتيجة نشاطات انزيمية وذلك عند زرع هذا النوع من المواد الحيوية و تستبدل بالنسيج الجديد حيث انها تعد بديل لمشاكل الزراعة لتجديد الانسجة العظمية.

6.1. الهيدروكسي أباتيت

1.6.1. تعريف الهيدروكسي أباتيت

هو شكل طبيعي لأباتيت الكالسيوم ذو الصيغة $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ، هيدروكسي أباتيت هو العضو الهيدروكسيلي لمجموعة الأباتيت. يمكن أن يعوض الأيون OH بالكلور أو الكربونات [4].

2.6.1. أنواع الهيدروكسي أباتيت

للحصول على مادة الهيدروكسي أباتيت يوجد مصدرين، مصدر حيواني و مصدر صناعي حيث:

✓ هيدروكسي أباتيت طبيعي

يتم الحصول على هذا النوع من الهيدروكسي أباتيت عن طريق سلسلة من المعالجات الحرارية لعظام من أصل حيواني

✓ هيدروكسي أباتيت صناعي

يوجد العديد من الطرق المتبعة من أجل الحصول على الهيدروكسي أباتيت الصناعي من بينها:

✓ سائل هلام أو ما تعرف باسم sol-gel.

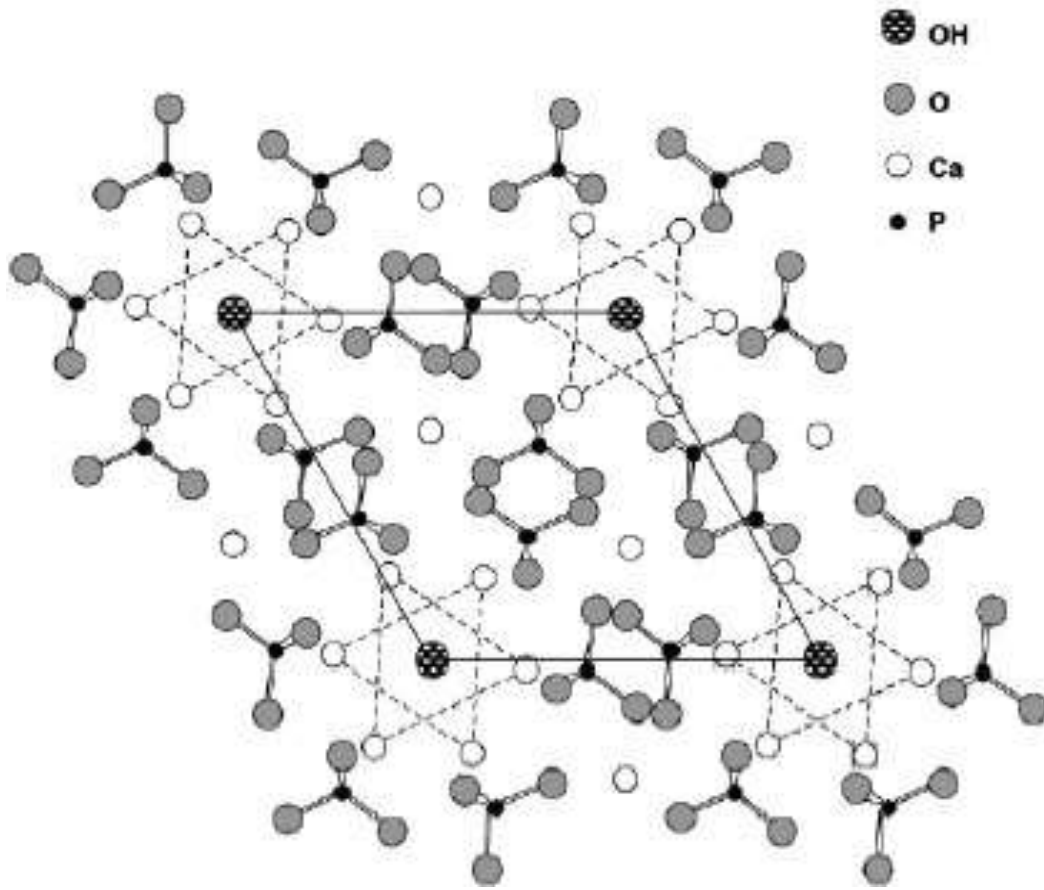
✓ التفاعل في الحالة الصلبة انطلاقاً من الأكاسيد [4].

✓ طريقة الترسيب

3.6.1. بنية الهيدروكسي أباتيت

يتبلور الهيدروكسي أباتيت في النظام السداسي (Hexagonal) وفق مجموعة التناظر P63/m ذات الأبعاد $a=b=9,432 \text{ \AA}$ ، $c=6,881 \text{ \AA}$ ، يتكون هيكله البلوري من مجموعات الفوسفات التي تشكل نوعين من الانفاق الموازية للمحور c و المستوي (001).

يتكون هيكل الهيدروكسي أباتيت البلوري من مجموعة الفوسفات التي تشكل نوعين من الانفاق الموازية للمحور c، الأول ممرز على المحاور الثلاثة للبنية و هي مشغولة ب 4 أيونات Ca^{+2} (نرمز لها ب Ca(I) وقطرها حوالي 2 \AA . الثانية ممرزة على محاور التناظر السداسية الموازية للمحور c، حيث قطرها محصور بين 3 \AA و 3.5 \AA و هي مشغولة بأيوني OH (في المركز) و 6 أيونات Ca^{+2} (نرمز لها ب Ca(II)). يوضح الشكل (1.1) إسقاط البنية على المحور c التناظر السداسي لهذه الانفاق.



الشكل (1.1): إسقاط بنية الهيدروكسي أباتيت على محور C [4]

لهذه الانفاق خاصية في السلوك الفيزيو- كيميائي للهيدروكسي أباتيت وذلك لقدرته على تحفيز التبادلات الايونية. الايونات OH لها حركية كبيرة و بالتالي يمكنها أن تعوض بسهولة بأيونات أحادية التكافؤ (Cl و F) أو أيونات ثنائية التكافؤ، أيضا توجد تعويضات ممكنة للمواقع Ca^{2+} ب (Mg^{2+} أو Na^{2+} ...).

4.6.1. خصائص الهيدروكسي أباتيت

يعد الهيدروكسي أباتيت من أقرب الصيغ الكيميائية لصيغة العظم، مما جعله من احسن المواد الحيوية المستخدمة في مجال طب العظام حيث ان صيغته الكيميائية قريبة نوعا ما من صيغة العظم و هذا بسبب تواجد أيونات التكافؤ امثال HPO_4^{-2} و CO_3^{-2} مكان أيون ثلاثي التكافؤ PO_4^{-3} مما ينتج عنه تغير في النسبة Ca/P حيث تقدر ب 1.5 الى 1.7 و ذلك حسب عمر العظم و موقعه، و في ما يلي أهم الخصائص التي تتميز بها مادة الهيدروكسي أباتيت:

- ✓ الانسجام الحيوي (غير سام)
- ✓ نشط حيويًا (خلق روابط مع النسيج المزروع به)
- ✓ نسبة $Ca/P=1,67$ قريبة جدا من تلك الخاصة بالعظم
- ✓ محدد من حيث حجم الحبيبات و النقاوة و البنية
- ✓ سهل التصنيع و التحضير

لكن رغم كل هذه الخصائص الجيدة، الا أنه يتميز بضعف في الخصائص الميكانيكية، مما جعل استعماله محدودا.

5.6.1. الأطوار التي يتفكك لها الهيدروكسي أباتيت

عند المعالجة الحرارية للهيدروكسي أباتيت خاصة عملية التليد تظهر اطوار مختلفة من أهمها:

- طور أكسيد الكالسيوم CaO
- طور ثلاثي كالسيوم الفوسفات $Ca_3(PO_4)_2$

و العامل الذي يتحكم في أي طور يظهر من بين هاته الأطوار هو:

نسبة Ca/P ، فإذا كانت هذه النسبة أكبر من 1.67 يكافئ ظهور الطور الأكثر توقعا هو طور أكسيد الكالسيوم CaO و عكس ذلك أي اقل من 1.67 يكون ظهور طور ثلاثي كالسيوم الفوسفات $Ca_3(PO_4)_2$.

طور ثلاثي كالسيوم الفوسفات

طور ثلاثي كالسيوم الفوسفات ذو الصيغة الكيميائية $Ca_3(PO_4)_2$ ، يكون مستقرا في درجة حرارة أكبر من $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ يكون باللون الابيض، و نظرا لاستقراره في درجات حرارة أكبر من $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ جعله هذا من أهم الاطوار التي يتحلل اليها الهيدروكسي أباتيت. كما أن لهذا الطور ميزة الانحلال السريع في الوسط الحي مما يجعله من الأطوار الغير مرغوب فيها، حيث يوجد لهذا الطور بنيتان هما:

✓ الطور β -TCP

✓ الطور α -TCP

طور أكسيد الكالسيوم

يتميز هذا الطور بالصيغة الكيميائية CaO يكون باللون الابيض أو الرمادي، درجة انصهاره تقارب 2572°C ، يتميز بتفاعله الكيميائي مع الماء ينتج عنه هيدروكسيد الكالسيوم و طاقة عالية (على شكل حرارة) وفق المعادلة التالية:



7.1. الفوريستيريت

دراسة مادة الفوريستيريت لقيت اهتماما متزايدا من طرف الباحثين في السنوات الاخيرة و ذلك لخصائصه الفيزيائية الجيدة المدونة في (الجدول (3.1)). حيث يصنف ضمن مواد السيراميك، و نادرا ما نجد مادة الفوريستيريت وحدها كمادة نقية في الطبيعة بل توجد علي شكل مجموعات متجانسة مع الفياليت (2FeO-SiO_2) [28]

الجدول (3.1): الخصائص الفيزيائية لمركب الفوريستيريت [32-34]

| | |
|--|-------------------|
| Mg_2SiO_4 | الصيغة الكيميائية |
| (57.3 % MgO) ، (42.7 % SiO_2) | التركيبية الوزنية |
| 3.2 g/cm^3 | الكتلة الحجمية |
| أبيض (غالبا ما يكون رمادي أو أصفر على حسب نسبة الشوائب به) | اللون |
| معينية مستقيمة | البنية البلورية |
| $c=5.98 \text{ \AA}$ ، $b=10.2 \text{ \AA}$ ، $a=4.75 \text{ \AA}$ | ثوابت الشبكة |
| 1890°C | درجة الانصهار |
| HV=7.68 GP (عند درجة حرارة تليد 1500°C) | الصلادة المجهرية |

1.7.1. مجالات استعمال الفوريستيريت

نظرا لخصائص الفوريستيريت المذكورة في الجدول (3.1)، فإنه يستخدم على نطاق واسع و في مختلف المجالات، ففي مجال الطب يعد الفوريستيريت مادة حيوية تساهم في جبر العظام و زراعتها، فقد بينت نتائج اختبار السائل الحيوي المماثل SBF (Simulated Body Fluid) على فعالية مركب الفوريستيريت في النشاط الحيوي ومدى توافقه الحيوي الجيد [26-28]، و يستعمل أيضا في مجال الصناعات الالكترونية و في مجال الطلاء الخزفي و الطلاء الحراري للوقاية من التآكل الحراري [29، 30]، و نجده أيضا يستعمل في افران الميكروويف بسبب استطاعة الفوريستيريت على العزل الموجي [31]، و في صناعة طوب للأفران [35].

2.7.1. طرق تحضير الفورستيريت

هناك مجموعة من الطرق لتحضير مركب الفورستيريت من بينها:

- ✓ طريقة سائل هلام (sol-gel). [36، 37]
- ✓ طريقة ترسيب الأبخرة الكيميائية (chemical vapor deposition). [38]
- ✓ تقنية الملح المنصهر (molten salt. technique). [39]
- ✓ طريقة التفاعل في الحالة الصلبة (chemistry and mechanical activation)
- [40].(mechanical

حيث تختلف طريقة تحضير (تصنيع) الفورستيريت على حسب مجال الإستعمال

الفصل الثاني

الطرق التجريبية والأجهزة المستعملة

1.2. تحضير المواد الأولية المستعملة

في بحثنا هذا و الذي يهدف الى تحضير الهيدروكسي أباتيت-فورستيريت، قمنا بتحضير المساحيق الضرورية لذلك و هي:

2.2. تحضير الفورستيريت

من أجل دراسة تأثير اضافة مادة الفورستيريت على الخواص الفيزيائية للهيدروكسي أباتيت، استعملنا نوعين من المساحيق التجارية كمواد أولية حيث تم الحصول على هذه المواد من شركة US Research Nanomaterials, Inc. بالولايات المتحدة الأمريكية، تعمل على البحث و التطوير في مجال تكنولوجيا النانو و يتمثل هذان المسحوقان، في مسحوق أكسيد المغنيزيوم (MgO) درجة نقاوته % 99 و مسحوق أكسيد السليسيوم (SiO₂) تقدر درجة نقاوته ب: % 98.

من أجل تحضير 100 g من المسحوق المكافئ للفورستيريت انطلاقا من مساحيق الاكاسيد الداخلة في تركيبه، يجب خلط 57.2931 g من MgO و 42.7069 g من SiO₂، حيث تم استعمال جهاز الساقق الآلي الكوكبي من أجل تعزيز الخلط و الذي يحتوي على 20 كرة من مادة اكسيد الزركونيوم ذات قطر 1 cm، و بما أنه من الضروري الحصول على التجانس بين المكونات الاساسية للمساحيق المراد تحضيرها، فوجد أنه يجب أن تكون الكتلة المراد خلطها عشر كتلة الكرات و بسبب أن كتلة الكرات 219 g لذلك يجب خلط كتلة اجمالية قدرها 21.9 g أي ما يعادل 12.5467 g من MgO و 9.3528 g من SiO₂. تم الخلط بجهاز الساقق الآلي و هذا لمدة 4 ساعات بسرعة دوران 180 tr/min مع اضافة حجم من الماء المقطر يقدر ب: 75 ml و 0.219 g (1%) من محلول PVA (Polyvinyl alcohol)، بعدها يوضع الناتج في الفرن عند درجة حرارة 120 °C لمدة يوم كامل حتى يجف تماما بعدها يطحن و يغربل يدويا. في الاخير نحصل على مسحوق الفورستيريت و ذلك بعد وضعه في الفرن عند 1300 °C.

3.2. تحضير الهيدروكسي أباتيت

في دراستنا هذه تم استعمال الهيدروكسي أباتيت الطبيعي حيث تم الحصول عليه من عظم البقر منزوع نخاع العظم من منطقة الساق. تم أخذ جزء من هذا العظم بعد تكسيره، و لأجل التخلص كليا من المواد العضوية و الدهون تمت معالجته حراريا و ذلك بوضعه داخل الفرن في درجة حرارة ثابتة 800 °C لمدة 2 ساعة بعدها يطحن يدويا ويغربل في منخل قطر فتحاته هو (100 µm) بعدها نكون قد تحصلنا على مسحوق أبيض يتمثل في الهيدروكسي أباتيت.

4.2. تحضير الخلائط

من أجل دراسة تأثير اضافة الفورستيريت على الخصائص الفيزيائية للهيدروكسي أباتيت و كذا النشاط الحيوي. قمنا بتحضير عدة مساحيق مكافئة لمركبات الفورستيريت-هيدروكسي أباتيت والتي سيرمز لها في هذه الدراسة بالرمز $xHA(100-x)F$ ذات النسب الوزنية التالية 80, 90, 100 و $x=100, 90, 80$ و يمثل كل من الرمز F, HA الهيدروكسي أباتيت و الفورستيريت على الترتيب.

ولتحضير مساحيق المركبات $xHA(100-x)F$ انطلاقا من المواد الاولية، تم أخذ كميات من هذه المواد كما هو مبين في الجدول (1.2)

الجدول (1.2): أوزان المواد الاولية لتحضير 10 g من مركبات $xHA(100-x)F$

| الكتلة الاجمالية | F | HA | $xHA(100-x)F$ |
|------------------|-----|------|---------------|
| 10 g | 0 g | 10 g | 100 % |
| 10 g | 1 g | 9 g | 90 % |
| 10 g | 2 g | 8 g | 80 % |

حيث تم استعمال جهاز الساحق الالي لخلط المركبات جيدا و تعزيز التجانس بينهم لمدة 4 ساعات بسرعة دوران 180 tr/min مع اضافة 12 ml من الماء المقطر بعدها تم وضع المزيج في الفرن في $120^{\circ}C$ الى أن جف تماما (مدة يوم كامل)، بعدها قمنا بعملية الطحن يدويا والغريلة في $100 \mu m$.

5.2. تلييد العينات

بعد الانتهاء من تحضير مساحيق المركبات $xHA(100-x)F$ ، نقوم بمعالجتها حراريا وذلك بصنع عينات منها، حيث تصنع العينات بأخذ كمية ذات الوزن 1 g من كل مسحوق محضر ثم يضاف اليها 2 قطرات من الماء المقطر و ذلك لتفادي ظهور التشققات في العينة عند كبسها، بعدها تسحق يدويا بهدف التجانس تم توضع في قالب من الفولاذ أسطواني الشكل وتطبيق ضغط 1 MPa لمدة 3 دقائق (مدة كانت كافية لتوزيع الضغط داخل العينة) و ذلك بواسطة جهاز هيدروستاتيكي، بعدها نتحصل على عينات أسطوانية الشكل، توضع هذه العينات في الفرن الكهربائي لمعالجتها حراريا عند درجات الحرارة $1200^{\circ}C$ و $1250^{\circ}C$ و $1300^{\circ}C$ و $1350^{\circ}C$ و $1400^{\circ}C$ بسرعة تسخين $5^{\circ}C/min$ لمدة 2 ساعة بعدها نأخذ العينات من الفرن من أجل تحليلها.

6.2. الكتلة الحجمية و نسبة الفراغات المفتوحة

من أجل حساب الكتلة الحجمية ونسبة الفراغات المفتوحة تم الاعتماد على طريقة الغمر حيث تقاس كتلة العينات (التي تم تليدها) في الهواء وفي كل مرة نأخذ قيمة m_1 الخاصة بكل عينة بعدها توضع العينات في حوالة بها ماء مقطر و تربط بمضخة فيسحب الهواء وتعوض الفراغات الموجودة بالعينات بالماء، عند سحب الهواء كليا يتم اخراج العينات من الحوالة و وزنها و هي مغمورة في الماء المقطر و في كل مرة نأخذ قيمة m_2 الخاصة بكل عينة بعدها نقيس كتلة العينات بعد نزعها من الحوالة في الهواء و أخذ قيمة m_3 لكل عينة لمختلف درجات الحرارة حيث تم تطبيق القوانين الآتية:

$$\rho_{app} = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \times \rho_{H_2O} \quad (1)$$

$$\rho_{bulk} = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \times \rho_{H_2O} \quad (2)$$

$$\frac{V_{PO}}{V_T} \times 100 = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \times 100 \quad (3)$$

- ρ_{app} الكتلة الحجمية الظاهرية
- ρ_{bulk} الكتلة الحجمية العيانية
- ρ_{H_2O} الكتلة الحجمية للماء
- $\frac{V_{PO}}{V_T}$ نسبة الفراغات المفتوحة

7.2. التحليل الحراري للمساحيق

حتى يتسنى لنا معرفة التحولات الطورية و كذا درجة حرارة كل تحول و درجة بداية ونهاية كل تحول طوري التي تحدث للمساحيق خلال المعالجة الحرارية و أيضا معرفة التحولات و الأطوار المتشكلة. تم استخدام جهاز التحليل الحراري الكتلي التفاضلي و الذي بدوره يعمل على التحليل الحراري الكتلي TG و التحليل الحراري التفاضلي DTA حيث:

التحليل الحراري الكتلي TG: يقوم على قياس التغير في الكتلة بالزيادة او بالنقصان بدلالة درجة الحرارة تحت ضغط و غاز معلوم.

التحليل الحراري التفاضلي DTA: يقوم على قياس الفرق بين درجة حرارة (أو فرق جهد) العينة و درجة حرارة العينة المرجعية كدالة لدرجة الحرارة تحت ظروف تارموديناميكية معلومة.

8.2. التحليل الكيفي بواسطة انعراج الاشعة السينية

يستخدم حيود الاشعة السينية لتحديد ماهية المادة و ثوابت الشبكة البلورية و نوعية التركيب البلوري و من المهم استعمال جهاز الاشعة السينية لدراسة الاطوار البلورية المتشكلة خلال المعالجة الحرارية، من بين الطرق التجريبية لانعراج الاشعة السينية هناك طريقتان رئيسيتان الاولى طريقة ديبيي شرر حيث يتم تسجيل الطيف على فلم حساس، أما الثانية فهي الأكثر استعمالاً والأكثر دقة في معلوماتها حيث يتم التسجيل فيها بواسطة عداد خاص يوصل بجهاز رسم يقوم برسم مخطط الانعراج، وذلك تحت مبدأ قانون براغ للانعراج:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (7)$$

و بالمطابقة مع بطاقة ICDD، يمكن تحديد المركب بالمقارنة مع الخطوط الثلاثة الأعلى شدة لكل طور أو مركب.

تم استعمال جهاز الاشعة السينية من نوع diffractometer MRD, PANalytical (ISM) with CuK α radiation of a wavelength 0.15418 nm were used، حيث يتم وضع العينة في المركز و تعرض لمدة نصف ساعة لشعاع وحيد اللون ذو الطول الموجي $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ الناتج عن قذف حزمة من الالكترونات على مهبط من النحاس تحت توتر كهربائي 40 KV و شدة تيار 30 mA.

9.2. التمدد الطولي

بهدف دراسة تأثير اضافة الفورستيريت بنسب معينة على الهيدروكسي أباتيتكسيأباتيت و معرفة التحولات الطورية المصاحبة لتمدد أو تقلص العينة تم استخدام جهاز التمدد الطولي الحراري التفاضلي من نوع

NETZSCH DIL 420 C أقصى درجة حرارة يصل اليها 1600°C ، فقد تم معالجة العينات حراريا حيث تم رفع درجة الحرارة من درجة حرارة الغرفة الى غاية 1350°C بسرعة $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ حيث توضع العينة في حامل يحوي على مزدوج حراري يعمل على قياس درجة حرارة العينة داخل الفرن الكهربائي، أثناء عملية التسخين يتم ترجمة التغير في الطول بواسطة جهاز حساس يكون بتماس مع العينة و هو عبارة عن جهاز مزود ببرنامج يترجم تغيرات في الطول (العينة) الى منحنيات بدلالة درجة الحرارة.

الفصل الثالث

النتائج و المناقشة

1.3. التحليل الكيفي للمواد الأولية بواسطة انعراج الأشعة السينية DRX

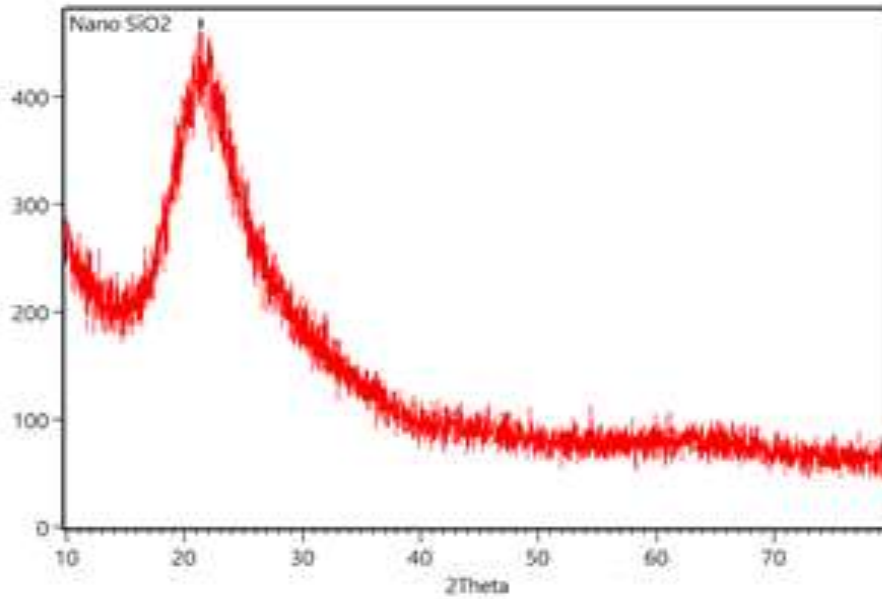
في دراستنا هذه تم استخدام مسحوقين كموا د اولية هما مسحوق أكسيد المغنيزيوم MgO بدرجة نقاوة % 99 ومسحوق أكسيد السليسيوم SiO₂ بنقاوة % 98 وقد تم استعمال حيود الأشعة السينية على كلى المسحوقين حيث بينت نتائج حيود الأشعة السينية الموضحة في الشكل (1.3) على أن مسحوق أكسيد السليسيوم SiO₂ المستخدم كمادة اولية هو مادة غير بلورية حيث لم تظهر النتائج على اي قمم انعراج دالة على طور بلوري و في المقابل فان طيف الانعراج الخاص بمسحوق أكسيد المغنيزيوم MgO الموضح في الشكل (2.3) تظهر به قمم انعراج عند تحليلها ببرنامج Highscore plus تبينت بأنها تابعة للطور البلوري periclase ذو الصيغة الكيميائية MgO و بملف بيانات ICDD ذو الرقم 96-900-6786 المتبلور في البنية المكعبة ممركرة السطوح. بالنسبة الى زاوية الانعراج 2θ التي بين 20° و 65° فان الانعكاسات الرئيسية الناتجة عن الانعراج تكون في الزوايا 37° و 43° و 62° و هي ناتجة عن مستويات الانعراج (111) و (200) و (220)، تم استخدام معادلة ريدفالت لحساب البعد البلوري لمسحوق اوكسيد المغنيزيوم و النتائج مرفقة في الجدول (1.3) الذي قدر حوالي 38.89 nm حيث:

$$d = \frac{k\lambda}{B \cos\theta} \quad (1)$$

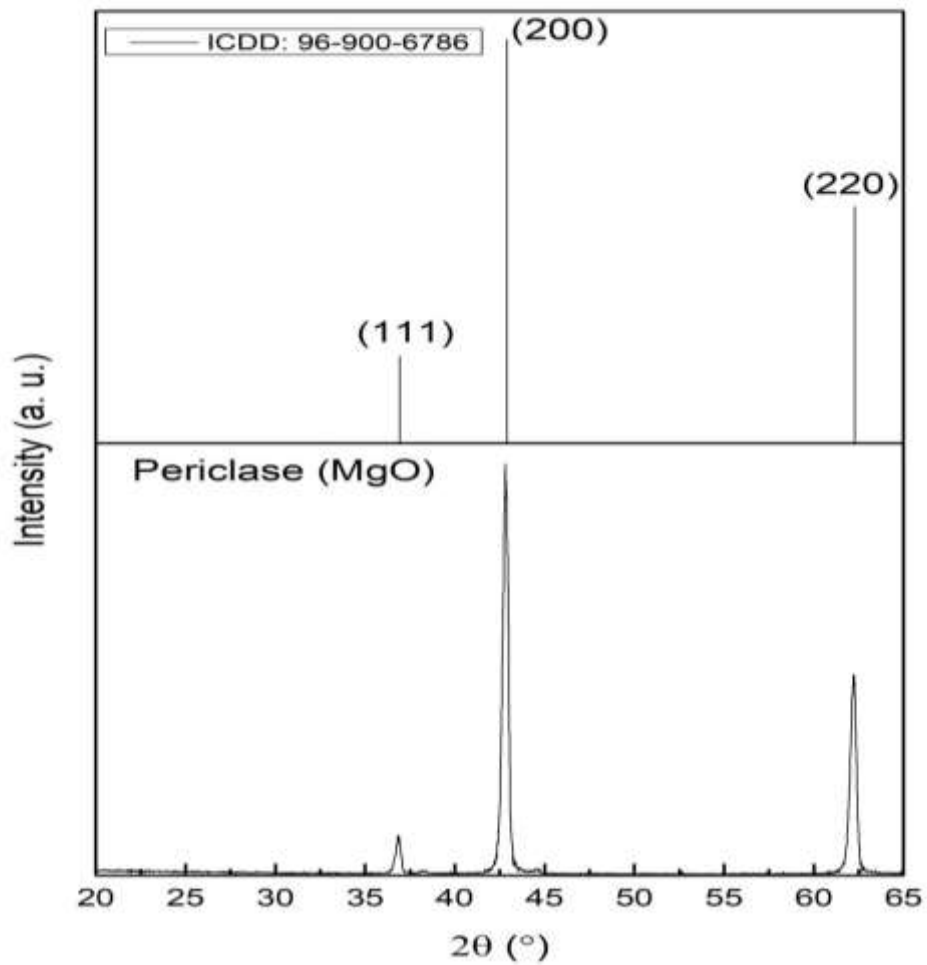
- k: ثابت، في حالة التماثل يساوي 0.94
- B: عرض قمة الإنعراج عند منتصف الإرتفاع
- d: البعد البلوري
- θ : زاوية الإنعراج
- λ : طول موجة الأشعة السينية

الجدول(1.3): قيم معدل البعد الحبيبي لمسحوق اوكسيد المغنيزيوم لمختلف الاتجاهات و كذا متوسط قيمته

| 2θ | FWHM | K | $\lambda(A^\circ)$. | Rad | $\cos\theta$ | d (A°) | d (nm) |
|-----------|--------|------|----------------------|---------|--------------|---------|---------|
| 36.878 | 0.1574 | 0.94 | 1.54 | 0.00274 | 0.95 | 555.463 | 55.5463 |
| 42.917 | 0.3149 | 0.94 | 1.54 | 0.00549 | 0.93 | 283.007 | 28.3007 |
| 62.215 | 0.2952 | 0.94 | 1.54 | 0.00515 | 0.85 | 328.156 | 32.8156 |
| | | | | | average | 388.875 | 38.8875 |



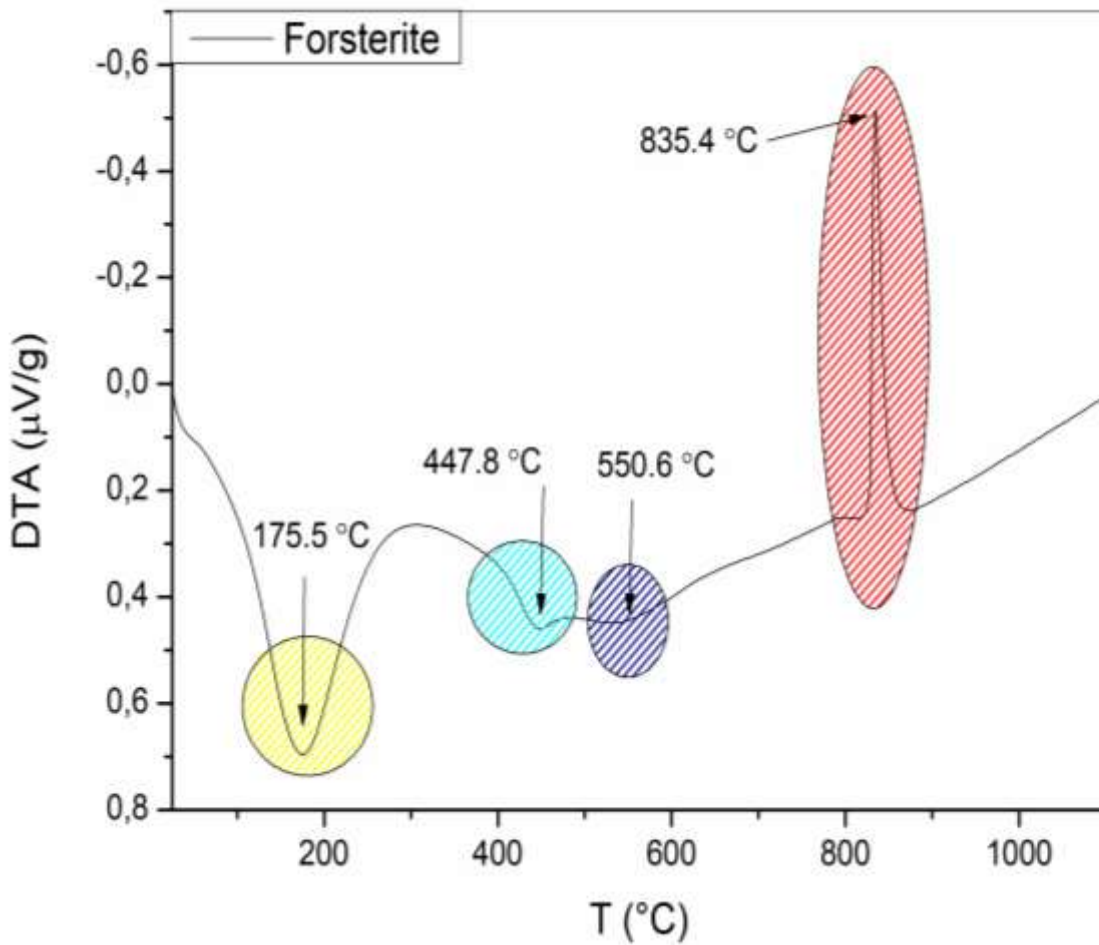
شكل (1.3): طيف انعراج الاشعة السينية لمسحوق أكسيد السليسيوم SiO₂



شكل (2.3): طيف انعراج الاشعة السينية لمسوق أوكسيد المغنيزيوم MgO

2.3. التحليل الحراري التفاضلي DTA للفورستيريت

بهدف دراسة التحولات الطورية الممكن حدوثها سواء الماصة او الناشرة للحرارة للمسحوق المكافئ لتحضير الفورستيريت، تم وزن كتلة من مساحيق الاكاسيد الداخلة في تركيبه ومعالجتها حراريا بواسطة جهاز التحليل الحراري التفاضلي DTA تحت ظروف تارموديناميكية معلومة (ضغط و غاز) بسرعة تسخين $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ، حيث يمثل الشكل (3.3) منحنى التحليل الحراري التفاضلي للمسحوق المكافئ للفورستيريت بدلالة درجة الحرارة، فقد تم رفع درجة الحرارة من 25°C الى 1100°C حيث تم تسجيل تحولين ماصين للحرارة و تحول ناشر للحرارة حيث ان التحول الاول الماص للحرارة يقع عند درجة حرارة 175°C راجع لتبخر ماء الرطوبة. أما التحول الثاني الماص للحرارة الذي يقع عند درجة الحرارة 448°C راجع الى تكسر روابط OH في المركب $\text{Mg}(\text{OH})_2$ المتشكل أثناء عملية السحق، في حين أن التحول الثالث الناشر للحرارة عند 835°C درجة مئوية راجع الى تشكل طور بلوري جديد الذي هو طور الفورستيريت.



الشكل (3.3): منحنى التحليل الحراري التفاضلي لمسحوق الفورستيريت بسرعة تسخين $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$

3.3. التحليل الحراري لعظم البقر**1.3.3. التحليل الحراري الكتلتي TG لعظم البقر**

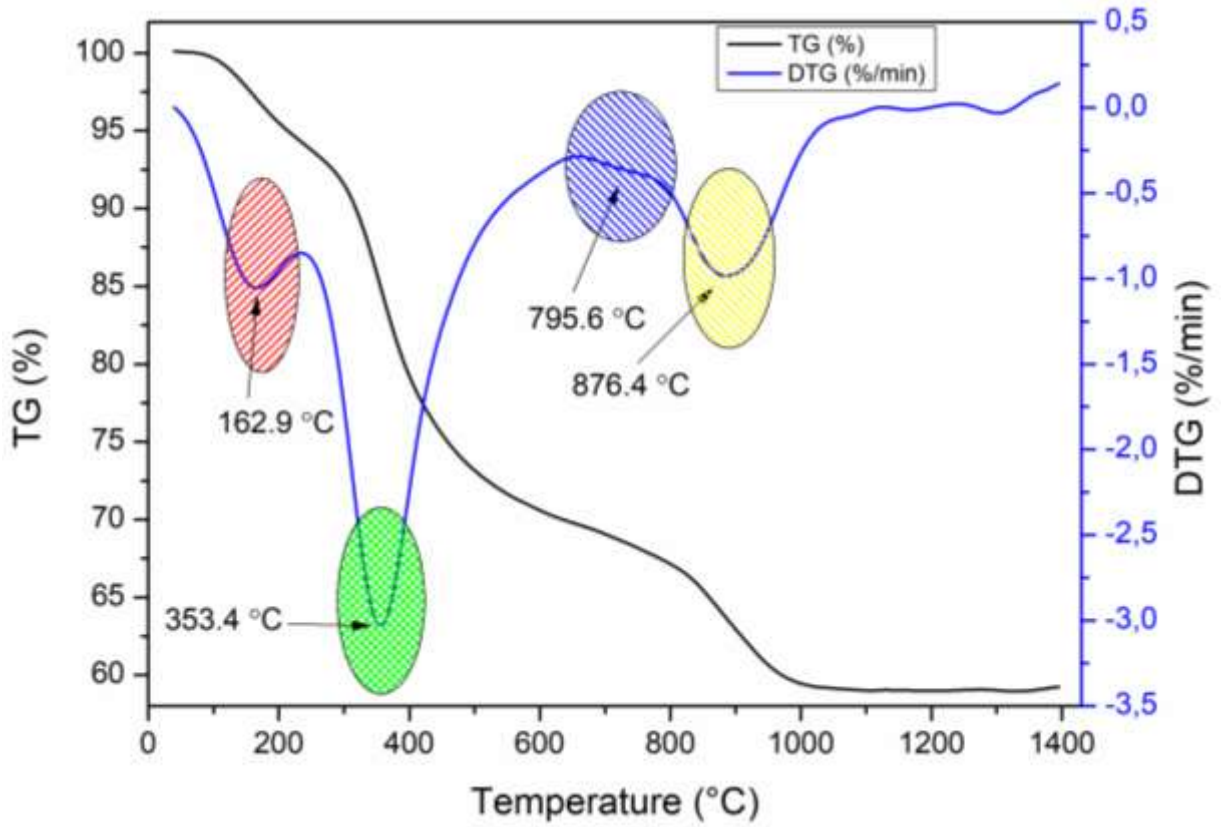
تم اجراء التحليل الحراري الكتلتي TG من أجل التحقق من التحولات الطورية المختلفة الحادثة خلال المعالجة الحرارية لعظم البقر، تم الحصول على النتائج في المجال الحراري من درجة حرارة الغرفة الى غاية $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ بسرعة تسخين $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ حيث ما يمكن ملاحظته من منحنى التحليل الحراري الكتلتي TG الموضح في الشكل (4.3) هو وجود مجموعة من التحولات الطورية التي تصحب بنقصان في الكتلة، أول هذه التحولات يقع في درجات الحرارة اقل من $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ و تكون سرعة تحوله اعظمية عند $162.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ مع فقدان في الكتلة قدره 6.13% و يعود هذا النقصان الى تبخر ماء الرطوبة.

ثاني تحول يصحب بنقصان في الكتلة يكون بين $246\text{ }^{\circ}\text{C}$ و $666\text{ }^{\circ}\text{C}$ بسرعة تحول اعظمية عند درجة حرارة $353.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ حيث تم تسجيل اكبر خسارة للكتلة قدرت ب 24.318% و هذا راجع لاحتراق المواد العضوية المكونة للعظم (الكولاجين بشكل رئيسي).

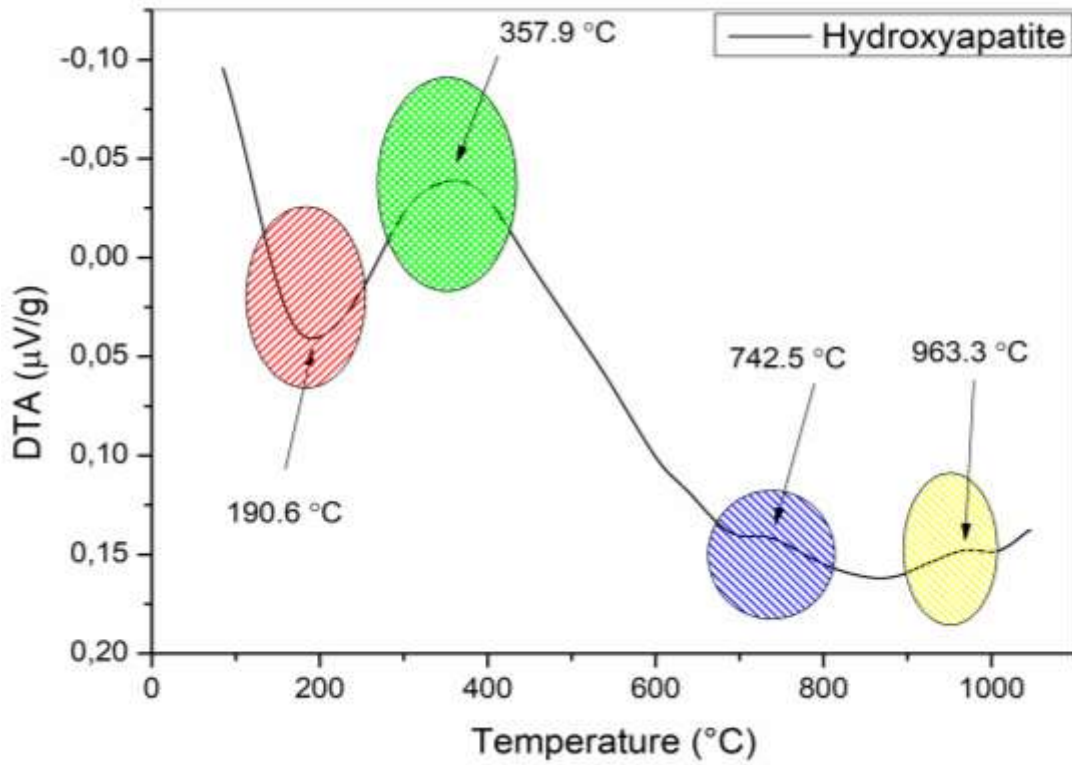
التحول الثالث وهو اخر تحول مصحوب بنقصان في الكتلة لوحظ عند درجات الحرارة ما بين $797\text{ }^{\circ}\text{C}$ و $1056\text{ }^{\circ}\text{C}$ مع تسجيل ضياع بسيط في الكتلة 8.046% بسرعة تحول اعظمية عند $876.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ و يعود هذا التحول بشكل رئيسي الى خروج ثاني أكسيد الكربون CO_2

2.3.3 التحليل الحراري التفاضلي DTA لعظم البقر

يمثل الشكل (5.3) منحنى التحليل الحراري التفاضلي DTA لعظم البقر و هذا في المجال الحراري من $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ الى $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ بسرعة تسخين $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ فقد أظهر وجود مجموعة من التحولات الطورية الماصة و الناشئة للحرارة حيث احتوى على ذروة ماصة للحرارة عند درجة حرارة $190.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ المرتبطة بخروج ماء الرطوبة الذي صحب بنقصان في الكتلة في منحنى التحليل الحراري الكتلتي TG، ثم تتبع هذه الذروة بسلسلة من التحولات الناشئة للحرارة حيث يقع الاول عند درجة حرارة $357.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ و يرجع هذا التحول الى احتراق المواد العضوية الداخلة في تركيب العظم. والثاني عند درجة حرارة $742.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ يرجع الى كلسنة العظم و خروج اوكسيد الكاربون (كلسنة كاربونات الكالسيوم) أما التحول الثالث فيرجع الى تشكل الهيدروكسي أباتيت المستقر.



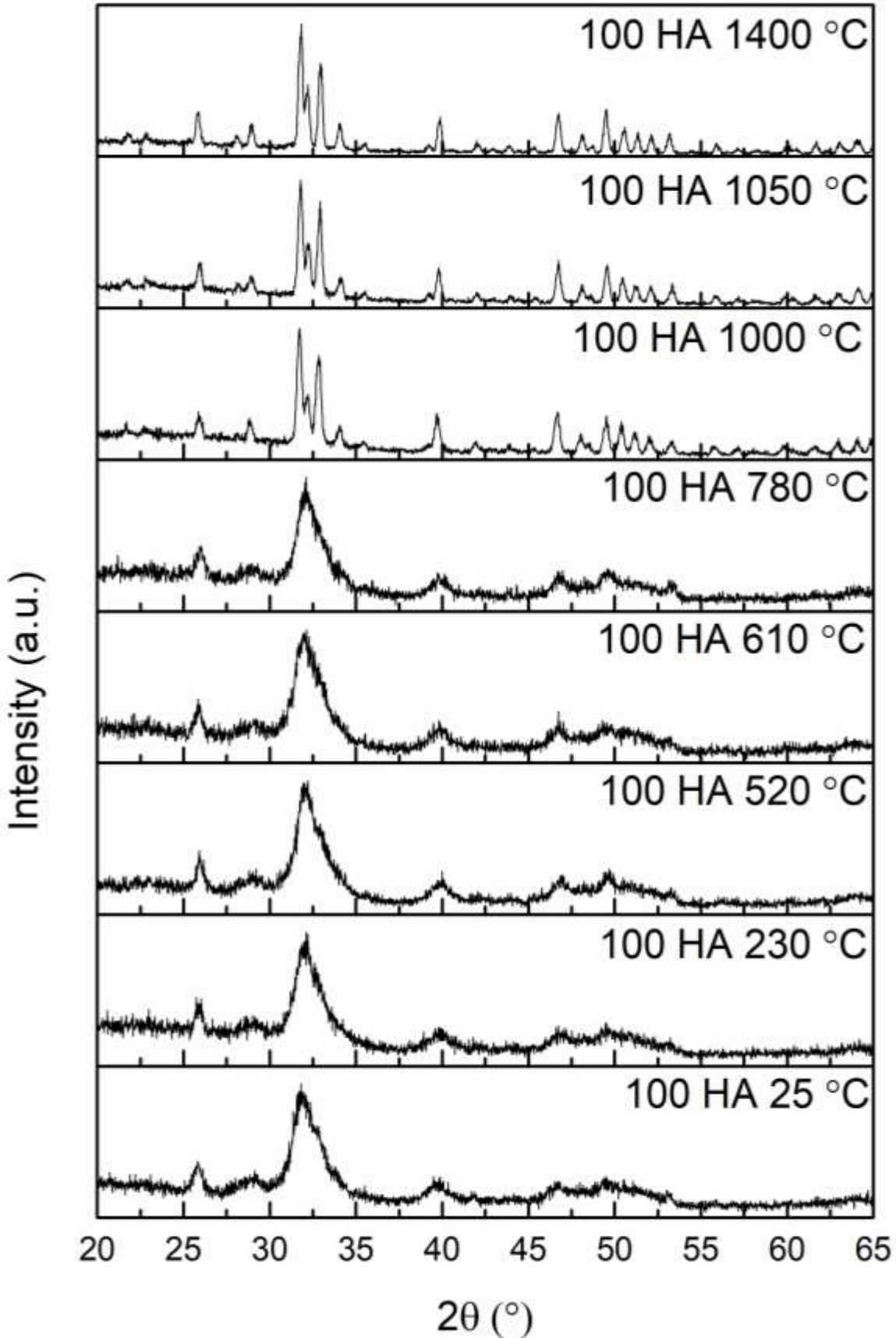
الشكل (4.3): منحنى التحليل الحراري الكتلتي TG وتفاضله DTG لعظم البقر بسرعة تسخين 20°C/min



الشكل (5.3): منحنى التحليل الحراري التفاضلي DTA لعظم البقر بسرعة تسخين 20 °C/min

4.3. التحليل الموضعي بواسطة الأشعة السينية لعظم البقر

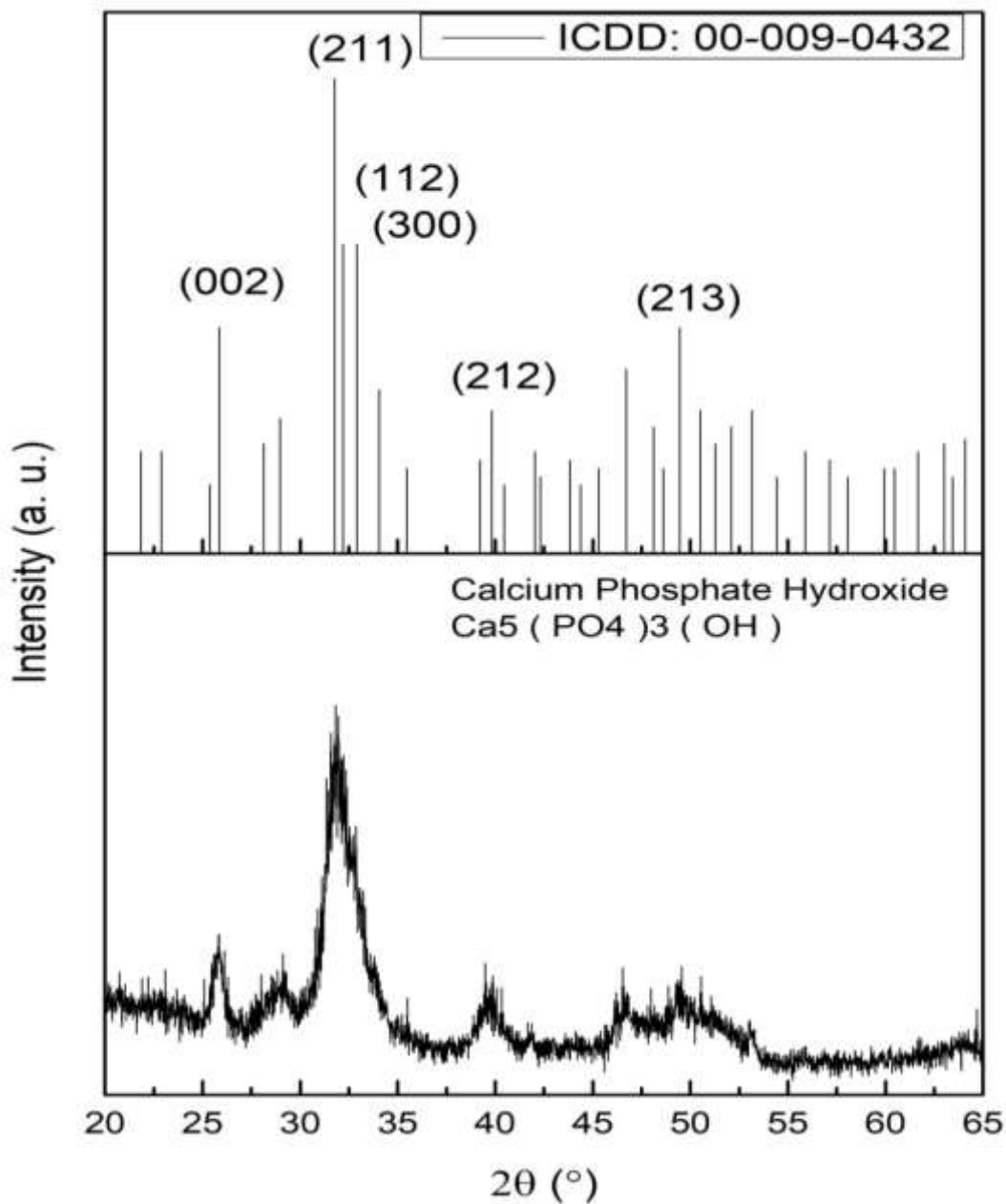
من أجل التعرف على الاطوار المتشكلة التي يبينها التحليل الحراري التفاضلي DTA المبين في الشكل (5.3) في عدة درجات حرارة حيث نركز بالخصوص على التحولات الناشئة للحرارة والتي تعود غالبا الى تفاعلات التبلور، قمنا بتتبع هاته التحولات الطورية حيث تم اخذ عينة منه و معالجتها حراريا بواسطة جهاز التحليل الحراري التفاضلي DTA قبل وبعد كل درجة حرارة تحول طوري بعدها تنزع العينة و تحلل بواسطة جهاز الأشعة السينية DRX، تم تسجيل نتائج الحيود الموضحة في الشكل (6.3) الذي يمثل طيف انعراج الأشعة السينية لعظم البقر الذي تم تحليله بواسطة جهاز التحليل الحراري التفاضلي DTA عند درجات الحرارة 25 و 230 و 520 و 610 و 780 و 1000 و 1050 و 1400 درجة مئوية حيث أظهرت نتائج التحليل بأنه تشكل طور الهيدروكسي أباتيت بدرجة تبلور ضعيفة أو ان حبيباته نانومترية عند درجات الحرارة 25 و 230 و 520 و 610 و 780 درجة مئوية، في حين عند درجات الحرارة 1000 °C و 1050 °C و 1400 °C يبين الشكل (6.3) وجود قمم واضحة حللت بواسطة برنامج Highscor plus و تبينت انها تابعة لطور الهيدروكسي أباتيت مما يدل على أن التحول الطوري الناشر للحرارة المبين في منحنى التحليل الحراري التفاضلي DTA عند درجات الحرارة الأعلى من 963.3°C يعود الى تبلور طور الهيدروكسي أباتيت وهكذا أظهرت نتائج التحليل الحراري الكتلتي TG و التحليل الحراري التفاضلي DTA أن كل المواد العضوية و الكربونات تمت ازلتها عن طريق التسخين عند 800 °C لذلك يجب معالجة عظام الابقار عند 800 °C للحصول على طور الهيدروكسي أباتيت النقي.



شكل (6.3): طيف انعراج الاشعة السينية DRX لعظم البقر المعالج حراريا بواسطة جهاز التحليل الحراري التفاضلي DTA

5.3. التحليل الكيفي للأطوار البلورية بواسطة جهاز الأشعة السينية للهيدروكسي أباتيت

تم الحصول على طيف حيود الأشعة السينية DRX الموضح في الشكل (7.3) حيث يظهر طيف حيود الأشعة السينية لمسحوق عظم البقر المكلسن لمدة 2 ساعة عند درجة حرارة 800°C ، و وفقاً لبطاقة ICDD المرجعية فإن حيود الأشعة السينية DRX التي تم الحصول عليها متطابقة جداً مع طور الهيدروكسي أباتيت ذو الرقم 00-009-0432 مما يشير إلى أن درجة حرارة الكلسنة والمدة الزمنية مناسبة لإزالة أي مادة عضوية أو أي طور غير بلوري وبالتالي إنتاج طور الهيدروكسي أباتيت طبيعي و نقي. في الواقع كان الهيدروكسأباتيت هو الطور الوحيد الذي تم التعرف عليه في حيود الأشعة السينية.



شكل (7.3) : طيف انعراج الأشعة السينية لمسحوق هيدروكسأباتيت المعالج عند 800°C لمدة 2 ساعة

6.3. دراسة تأثير اضافة الفورستيريت على الهيدروكسي أباتيت

1.6.3. التحليل الحراري للعينات بواسطة جهاز التمدد الطولي الحراري DIL

يهدف دراسة تأثير اضافة الفورستيريت بنسب معينة على خصائص مادة الهيدروكسي أباتيت، فقد تم صنع عينات حيث تم تحضير كل من 80HA20F، 90HA10F، 100HA00F بعدها تمت معالجتهم حراريا بواسطة جهاز التمدد الحراري الطولي وذلك في المجال الحراري من 25 °C الى 1400 °C بسرعة تسخين 5 °C/min، حيث أظهرت نتائج التحليل التي هي عبارة عن منحنيات للتمدد الطولي النسبي المئوي وتفاضله بالنسبة للزمن بدلالة درجة الحرارة في حالة التسخين الموضحة في الشكلين، الشكل (8.3) و الشكل (9.3) مجموعة من النتائج التي تم تسجيلها.

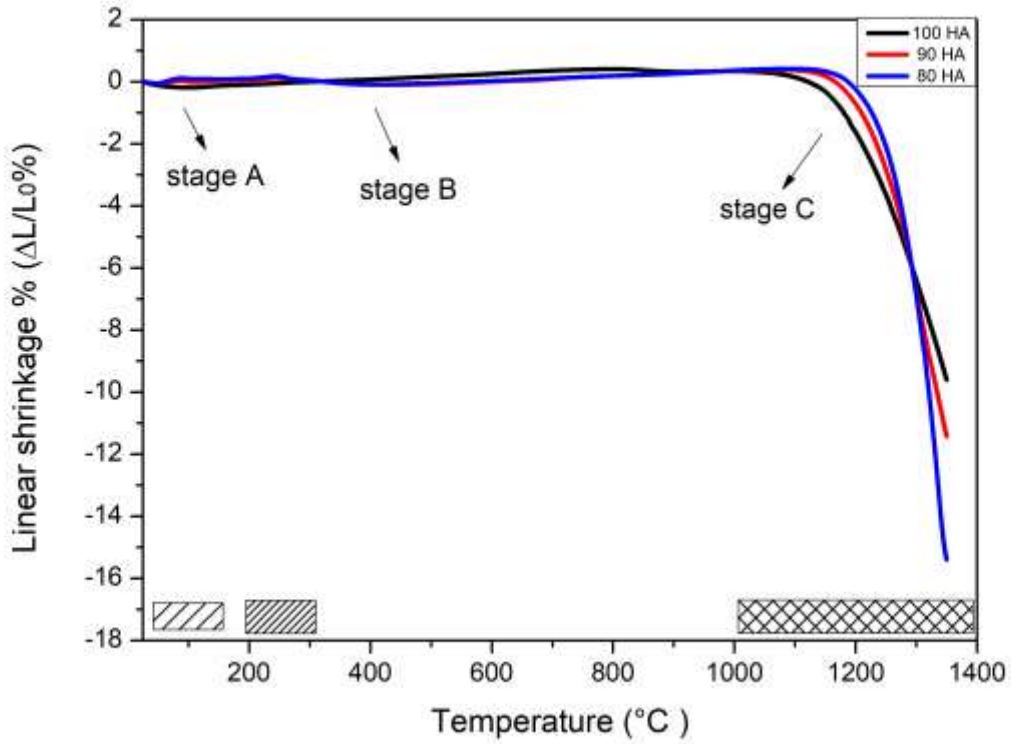
حدوث تبخر لماء الرطوبة في درجات الحرارة الأقل من 100 °C (stage A)، صحب بتمدد ضعيف، حيث نلاحظ أنه كلما زادت نسبة الفورستيريت المضافة الي مادة الهيدروكسي أباتيت زادت نسبة التمدد الطولي للينة اي زادت نسبة خروج الماء.

عند درجات الحرارة بين 200 °C و 300 °C (stage B)، نلاحظ تقلص بسيط جدا وهذا راجع الى بداية حدوث عملية التليد.

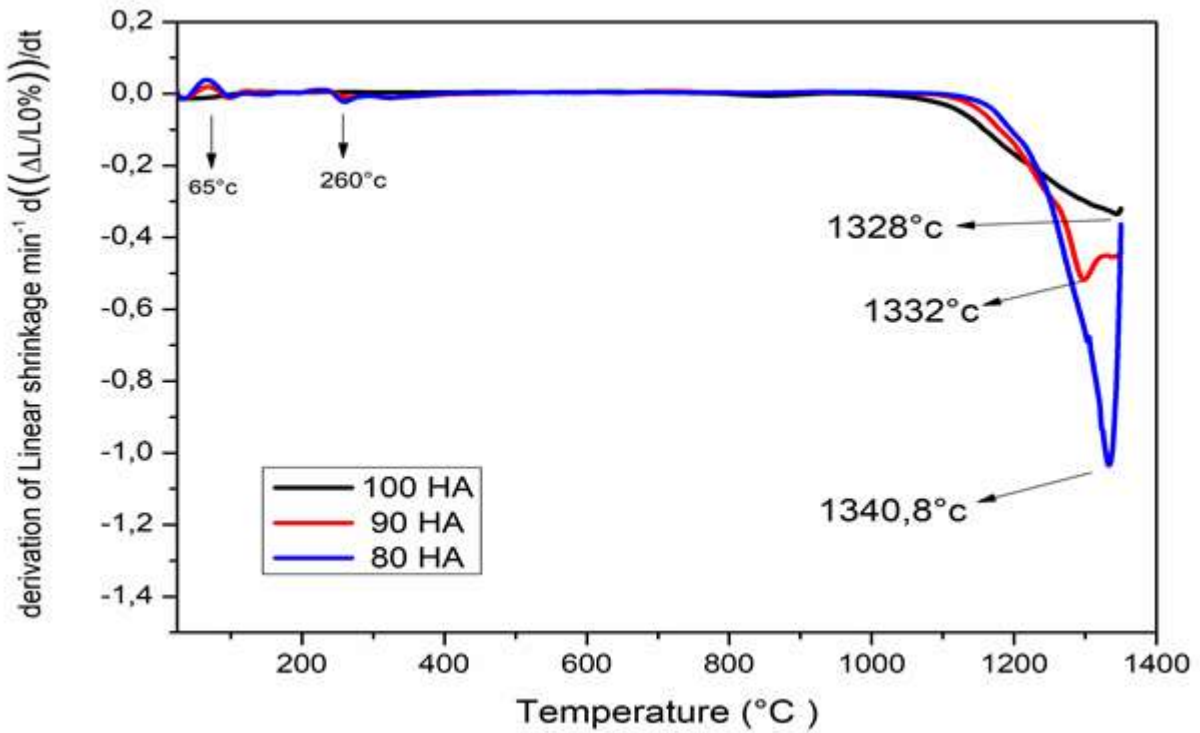
كما نلاحظ أيضا و بوضوح وجود تحول طوري في درجات الحرارة من 1000 °C الى 1400 °C (stage C)، يصحب بتقلص في الطول النتائج موضحة في الجدول (2.3)، وهذا التقلص راجع الى حدوث عملية التليد للعينات، حيث نلاحظ كلما زادت نسبة الفورستيريت زادت نسبة التقلص أي زياد حدوث عملية التليد.

جدول (2.3): يمثل نسب التقلص المئوية في الطول و درجة سرعة التحول الاعظمية للعينات.

| العينات | نسبة التقلص في الطول % | درجة سرعة التحول الاعظمية |
|----------|------------------------|---------------------------|
| 100HA00F | 9 | 1340.8°C |
| 90HA10F | 9.68 | 1333.3°C |
| 80HA20F | 12.47 | 132.8°C |



شكل (8.3): منحنى التمدد الطولي بالنسبة للزمن بدلالة درجة الحرارة للعينات xHA-yF



شكل (9.3): منحنى تفاضل التمدد الطولي بالنسبة للزمن بدلالة درجة الحرارة للعينات xHA-yF

2.6.3. التحليل الكيفي للعينات بواسطة الأشعة السينية DRX

يهدف دراسة و معرفة ماهية الأطوار البلورية المتشكلة في العينات خلال المعالجة الحرارية و ذلك عند درجات الحرارة 1400°C و 1300°C و 1200°C فقد تم استخدام حيود الأشعة السينية DRX لمختلف العينات عند درجات الحرارة سالفة الذكر، تم الحصول على نتائج الحيود الموضحة في الأشكال (10.3) (11.3) (12.3) التي تمثل طيف الانعراج DRX للعيان المعالجة حراريا عند درجات الحرارة 1200 و 1300 و 1400 درجة مئوية و ما يمكن ملاحظته و استنتاجه من هذه النتائج هو:

✓ تظهر نتائج الانعراج بالنسبة لعينة 100HA00F المعالجة عند درجات الحرارة 1200°C و 1300°C و 1400°C وجود قمم انعراج حلتت ببرنامج Highscor plus التي تبين بأنها تابعة لطور الهيدروكسي أباتيت فقط (الهيدروكسي أباتيت هو الطور الوحيد الذي تم التعرف عليه بواسطة DRX)

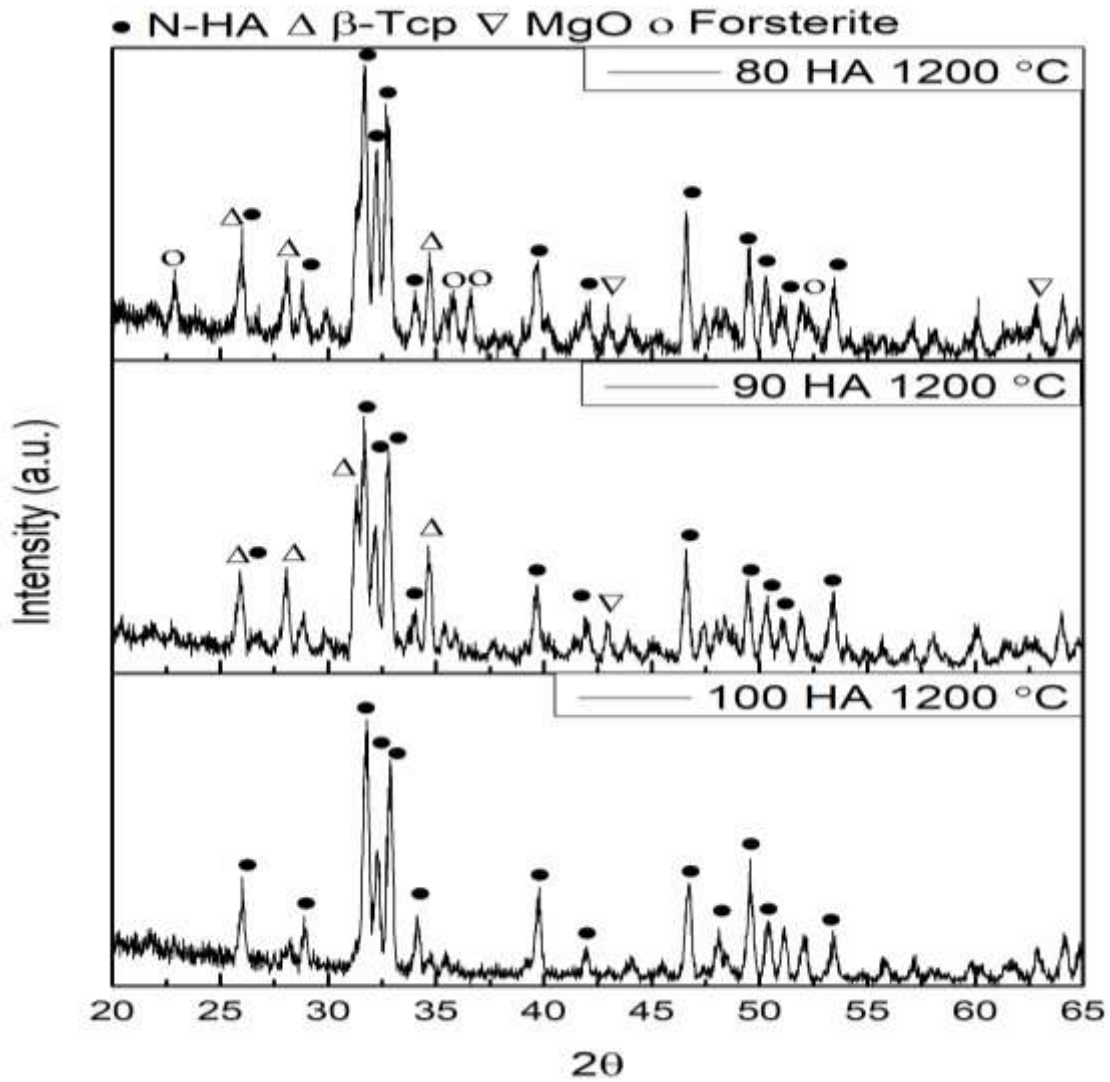
✓ عند درجة الحرارة 1200°C بالنسبة لعينة 90HA10F فقد أظهرت نتائج الانعراج ظهور قمم جديدة تبين بالتحليل أنها تابعة لطور ثلاثي كالسيوم الفوسفات $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ذو البنية $\beta\text{-TCP}$ مع وجود قمم تابعة لطور الهيدروكسي أباتيت، و هذا راجع لحدوث تفكك لالهيدروكسي أباتيت الى طور $\beta\text{-TCP}$ و اوكسيد الكالسيوم و ماء.

بينما عينة 80HA20F فقد أظهرت نتائج التحليل ظهور قمم انعراج جديدة تبين عند تحليلها أنها تابعة لطور الفورستيريت، مع بقاء قمم الانعراج التابعة للأطوار البلورية المتشكلة في العينة 90HA10F

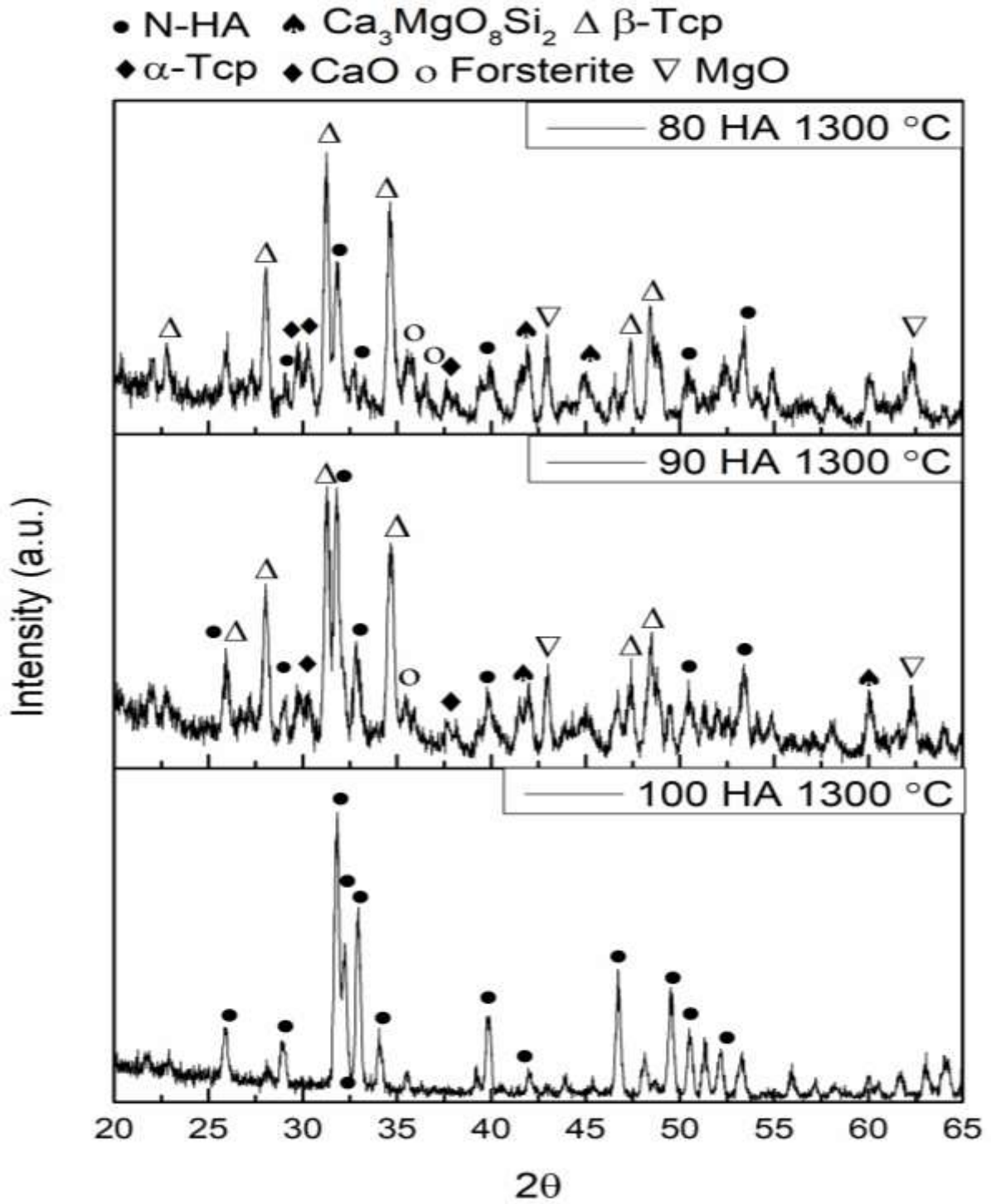
✓ عند درجة الحرارة 1300°C بالنسبة لعينة 90HA10F فقد أظهرت نتائج الانعراج قمم انعراج جديدة تابعة لطور ثلاثي الكالسيوم الفوسفات $\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ ذو البنية $\alpha\text{-TCP}$ و هو طور ناتج ايضا عن عدم استقرار بنية الهيدروكسي أباتيت.

في حين عينة 80HA20F فقد أظهرت نتائج التحليل على بقاء قمم الانعراج المتشكلة في عينة 90HA10F مع الزيادة في شدة انعراج طور الفورستيريت، أيضا نلاحظ زيادة في ظهور قمم انعراج تابعة لطور $\beta\text{-TCP}$ يصاحب اختفاء بعض قمم الانعراج التابعة لطور الهيدروكسي أباتيت وهذا دليل على الزيادة في تشكل طور $\beta\text{-TCP}$ وتفكك الهيدروكسي أباتيت.

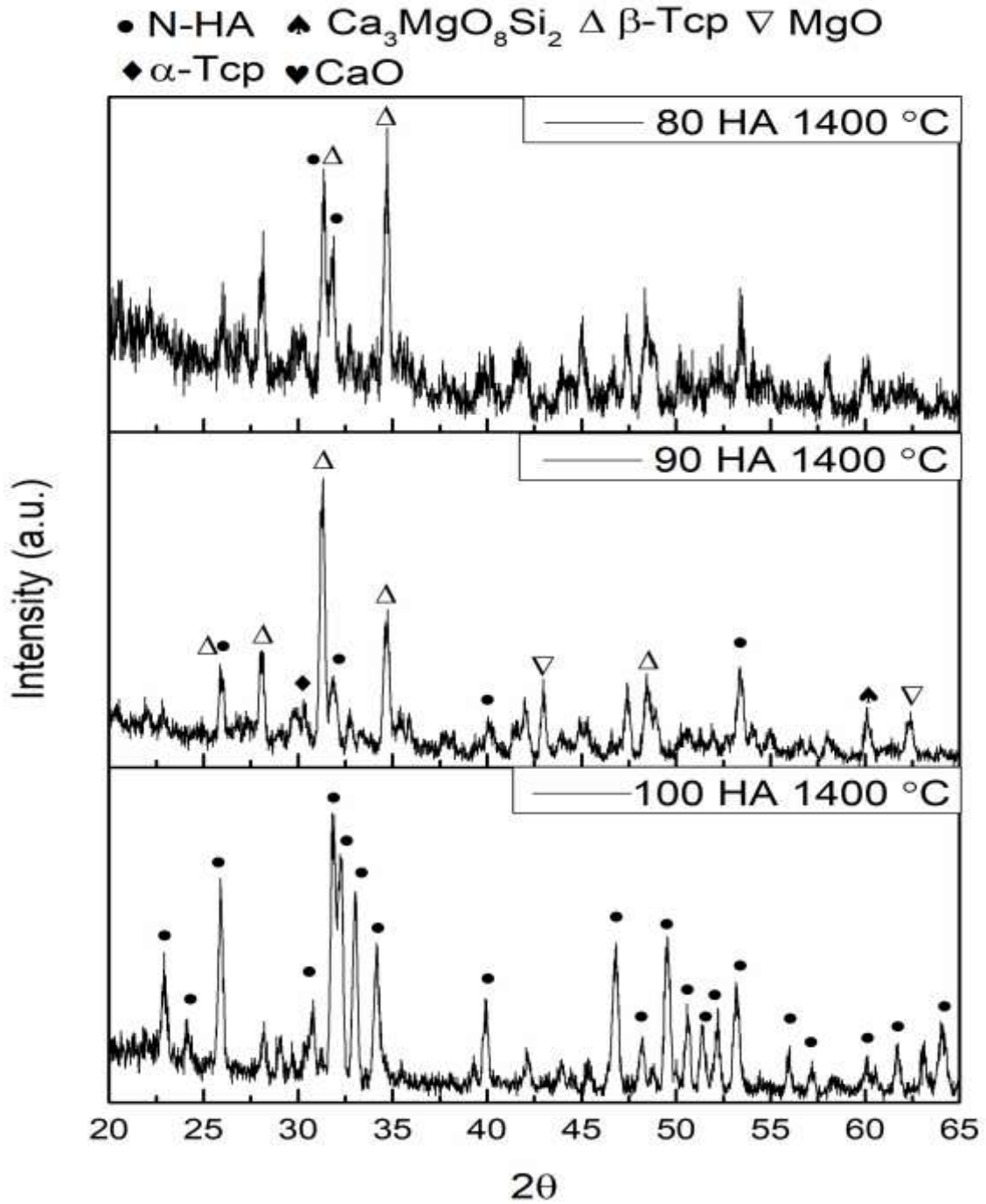
✓ عند درجة الحرارة $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ بالنسبة لعينة 90HA10F فقد أظهرت نتائج التحليل على وجود قمم انعراج تبينت بانها تابعة للالهيدروكسي أباتيت و طور β -TCP بالإضافة الى وجود قمة انعراج بالتحليل تبينت بأنها تابعة لطور α -TCP واخرى تابعة لطور MgO كما نلاحظ غياب قمم الانعراج التابعة لطور الفورستيريت. في حين أن عينة 80HA20F فقد أظهرت نتائج التحليل الخاصة بها على وجود قمم انعراج بالتحليل تبينت أنها تابعة لطور الهيدروكسي أباتيت و طور β -TCP فقط.



شكل (3.10): طيف الانعراج للأشعة السينية DRX للعينات xHA-yF للمعالجة حراريا $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$



شكل (11.3): طيف الانعراج للأشعة السينية DRX للعينات xHA-yF المعالجة حراريا 1300 °C



شكل (12.3): طيف الانعراج للأشعة السينية DRX للعينات xHA-yF المعالجة حراريا 1400 °C

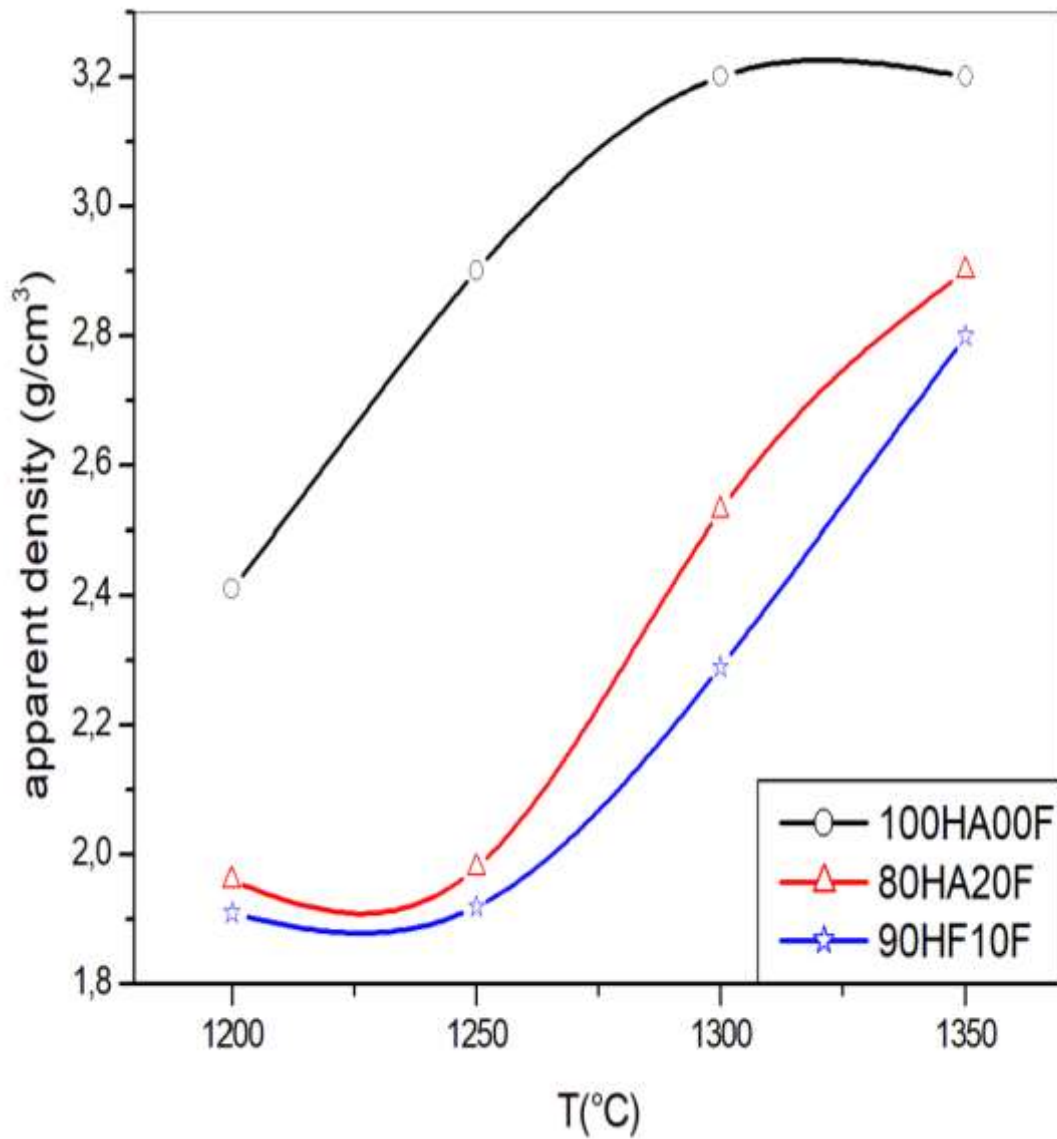
3.6.3. الكتلة الحجمية الظاهرية و نسبة الفراغات المفتوحة

يهدف دراسة تأثير إضافة الفورستيريت وكذا درجة حرارة التلييد على الكتلة الحجمية و نسبة الفراغات المفتوحة لمادة الهيدروكسي أباتيت، فقد تمت معالجة العينات 80HA20F و 100HA00F و 90HA10F عند درجات الحرارة 1200°C ، 1250°C ، 1300°C ، 1350°C لمدة 2 ساعة بسرعة $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ بعدها تم قياس كل من الكتلة الحجمية و نسبة الفراغات المفتوحة و ذلك باستخدام طريقة الغمر في الماء، حيث تم الحصول على النتائج الموضحة في الشكلين (13.3) و (14.3) الذي يمثل تغيرات الكتلة الحجمية الظاهرية و نسبة الفراغات المفتوحة للعينات بدلالة درجة الحرارة، حيث تم تسجيل الملاحظات التالية:

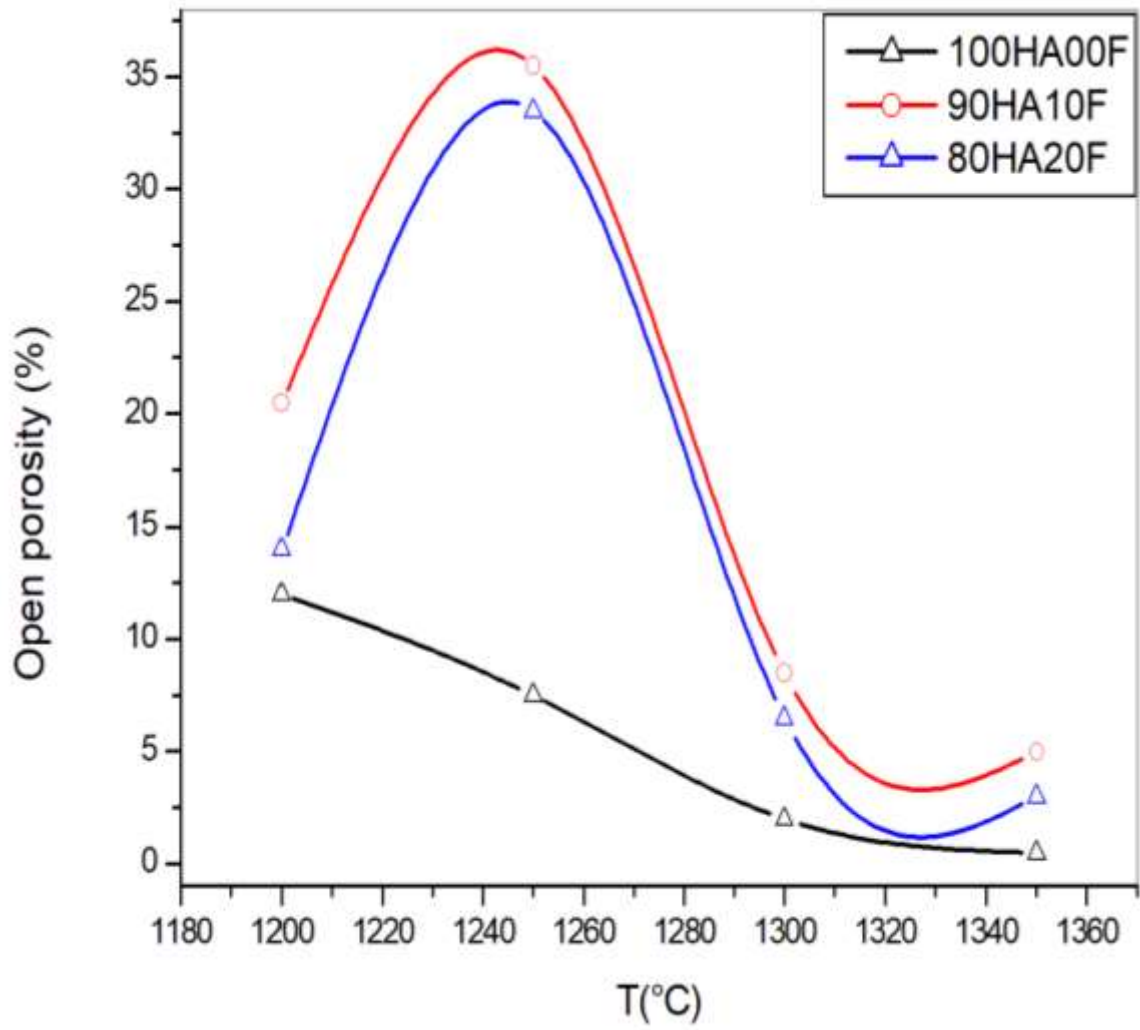
- ✓ عند درجات الحرارة بين 1200°C و 1250°C بالنسبة لعينة 80HA20F و 90HA10F نلاحظ ثبات في الكتلة الحجمية الظاهرية يصاحبه تزايد في نسبة الفراغات المفتوحة راجع الى الزيادة في حجم الفراغات المغلقة.
- ✓ عند درجات الحرارة بين 1300°C و 1250°C بالنسبة لعينة 90HA10F و 80HA20F نلاحظ تزايد مستمر في الكتلة الحجمية الظاهرية بدلالة درجة الحرارة وهذا راجع الى حدوث عملية التلييد أي حدوث اندماج للحبيبات واختفاء الفراغات المفتوحة وهو ما يبينه منحنى نسبة الفراغات المفتوحة الذي هو في حالة نقصان مستمر
- ✓ عند درجات الحرارة 1300°C و 1350°C بالنسبة لعينة 90HA10 و 80HA20F نلاحظ تزايد مستمر للكتلة الحجمية الظاهرية وهذا بسبب استكمال عملية التلييد وهو ما يبينه منحنى الفراغات المفتوحة الذي هو في حالة نقصان.

- ✓ بالنسبة لعينة 100HA00F عند درجات الحرارة 1200°C ، 1250°C ، 1300°C نلاحظ تسجيل تزايد

مستمر في الكتلة الحجمية الظاهرية يصاحبه نقصان مستمر لنسبة الفراغات المفتوحة ، هذا بسبب حدوث عملية التلييد للعينة واندماج الحبيبات واختفاء الفراغات المفتوحة ، في حين عند درجات الحرارة بين 1300°C و 1350°C نلاحظ ثبات للكتلة الحجمية يصاحبه نقصان طفيف في نسبة الفراغات المفتوحة راجع لحدوث عملية التلييد بشكل جيد.



شكل (13.3): منحنى تغير الكتلة الحجمية الظاهرية للعينات xHA-yF بدلالة درجة الحرارة



شكل (14.3): منحنى تغير نسبة الفراغات المفتوحة للعينات xHA-yF بدلالة درجة الحرارة

الخاتمة

من أهم ما توصلنا اليه هو التمكن من تحضير مادة الهيدروكسي أباتيت ذات الصيغة الكيميائية $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ المستخلص من عظم البقر، وتحضير مركب مكافئ للفورستيريت انطلاقا من نوعين من المساحيق النانومترية التجارية وهي اكسيد المغنيزيوم MgO و مسحوق اكسيد السليسيوم SiO_2 ، حيث تمكنا من دراسة التحولات الطورية وحساب بعض الخصائص الفيزيائية و دراسة تأثير اضافة الفورستيريت بنسب على الهيدروكسي أباتيت وسنلخص النتائج المتحصل عليها في هذا البحث كما يلي :

- ✓ التمكن من معرفة الأطوار البلورية للمساحيق الأولية بواسطة جهاز انعراج الأشعة السينية DRX
- ✓ تحديد التحولات الطورية و التتبع الموضعي لها و معرفة درجة حرارة كل تحول طوري بواسطة جهازي التحليل الحراري الكتلي TG و جهاز التحليل الحراري التفاضلي DTA
- ✓ التتبع الموضعي لتفاعلات التبلور للهيدروكسي أباتيت بواسطة جهازي التحليل الحراري التفاضلي DTA و جهاز انعراج الأشعة السينية DTA
- ✓ التمكن من تحضير الخلائط xHAyF و صناعة العينات (أسطوانية الشكل مع وزن 1 g لكل عينة)
- ✓ تحديد الأطوار البلورية في العينات الملبدة عند مختلف درجات الحرارة ($1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$) بواسطة جهاز انعراج الاشعة السينية DRX
- ✓ التمكن من دراسة تأثير اضافة الفورستيريت بنسب معينة و درجة حرارة التليد على نسبة الفراغات المفتوحة و الكتلة الحجمية الظاهرية و معمل التمدد الطولي للهيدروكسي أباتيت
- ✓ تم قياس الكتلة الحجمية الظاهرية للعينات 80HA20F و 90HA10F والتي وجد أنها تزداد بزيادة تركيز الفورستيريت ودرجة حرارة التليد في حين ان عينة 100HA00F تم تسجيل أعلى قيمة للكتلة الحجمية الظاهرية التي تتزايد عند درجات الحرارة ما بين $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ و $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ الى $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ عند تثبيت درجات الحرارة ما بين $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ و $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$
- ✓ تم قياس نسبة الفراغات المفتوحة حيث وجد أنه بإضافة مادة الفورستيريت فان نسبة الفراغات المفتوحة تزداد، حيث ان قيمة عينة 90HA10F كانت أعلى من عينة 80HA20F

المراجع

- [01] Demnati, I. (2011). Développement et caractérisation de revêtements bioactifs d'apatite obtenus par projection plasma à basse énergie: application aux implants biomédicaux (Doctoral dissertation).
- [02] حرابي اسماء. تحسين الخصائص الميكانيكية و البيولوجية للهيدروكسيأباتيت الطبيعي. اطروحة دكتوراة. جامعة الإخوة منتوري قسنطينة.
- [03] قرفة فتيحة. تحضير الخزفيات لمختلف التطبيقات: البورسولان و/أو الخزفيات الحيوية. 2017. اطروحة دكتوراة. جامعة باتنة 1.
- [04] MEZAHI, F. Z. (2009). *Caractérisations physico chimiques et cinétique de bioactivité des biomatériaux: Hydroxyapatite & Verre bioactif 52S4 élaboré par fusion et par voie sol-gel..* Thèse de doctorat. Thèse de doctorat, Université de Constantine.
- [05] Shekhawat, D., Singh, A., Banerjee, M. K., Singh, T., and Patnaik, A. (2021). Bioceramic composites for orthopaedic applications: A comprehensive review of mechanical, biological, and microstructural properties. *Ceramics International*, 47(3), 3013-3030.
- [06] B. M., Reichert, J. C., Schantz, J. T., Gbureck, U., Rackwitz, L., Nöth, U., ... & Hutmacher, D. W. (2013). How smart do biomaterials need to be? A translational science and clinical point of view. *Advanced drug delivery reviews*, 65(4), 581-603.
- [07] Kaur, M., and Singh, K. (2019). Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications. *Materials Science and Engineering: C*, 102, 844-862.
- [08] Jitaru, S., Hodisan, I., Timis, L., Lucian, A., & Bud, M. (2016). The use of bioceramics in endodontics-literature review. *Clujul medical*, 89(4), 470.
- [09] Thamaraiselvi, T., and Rajeswari, S. (2004). Biological evaluation of bioceramic materials-a review. *Carbon*, 24(31), 172.
- [10] Shekhawat, D., Singh, A., Banerjee, M. K., Singh, T., & Patnaik, A. (2021). Bioceramic composites for orthopaedic applications: A comprehensive review of mechanical, biological, and microstructural properties. *Ceramics International*, 47(3), 3013-3030.
- [11] Sharma, A. K., and Gupta, S. (2020). Microwave processing of biomaterials for orthopedic implants: Challenges and possibilities. *JOM*, 72(3), 1211-1228.
- [12] Poitout, D. G. (Ed.). (2004). *Biomechanics and biomaterials in orthopedics*. published by Springe.

- [13] Ishikawa, K., Matsuya, S., Miyamoto, Y., & Kawate, K. (2007). 9.05-Bioceramics. In *Bioengineering* (pp. 169-214). Elsevier Ltd.
- [14] Piconi, C., & Maccauro, G. (1999). Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials*, 20 (1), 1-25.
- [15] Rahaman, M. N., Yao, A., Bal, B. S., Garino, J. P., & Ries, M. D. (2007). Ceramics for prosthetic hip and knee joint replacement. *Journal of the American Ceramic Society*, 90 (7), 1965-1988.
- [16] Huang, J., Li, X., & Guo, Z. X. (2020). Biomechanical and biochemical compatibility in innovative biomaterials. In *Biocompatibility and Performance of Medical Devices* (pp. 23-46). Woodhead Publishing.
- [17] Sheikh, Z., Najeeb, S., Khurshid, Z., Verma, V., Rashid, H., & Glogauer, M. (2015). Biodegradable materials for bone repair and tissue engineering applications. *Materials*, 8(9), 5744-5794.
- [18] Farah, S., Anderson, D. G., & Langer, R. (2016). Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications—A comprehensive review. *Advanced drug delivery reviews*, 107, 367-392.
- [19] Leenslag, J. W., Pennings, A. J., Bos, R. R., Rozema, F. R., & Boering, G. (1987). Resorbable materials of poly (L-lactide): VII. In vivo and in vitro degradation. *Biomaterials*, 8(4), 311-314.
- [20] Nie, L., Chen, D., Fu, J., Yang, S., Hou, R., & Suo, J. (2015). Macroporous biphasic calcium phosphate scaffolds reinforced by poly-L-lactic acid/hydroxyapatite nanocomposite coatings for bone regeneration. *Biochemical Engineering Journal*, 98, 29-37.
- [21] Prakasam, M., Locs, J., Salma-Ancane, K., Loca, D., Largeteau, A., & Berzina-Cimdina, L. (2017). Biodegradable materials and metallic implants—a review. *Journal of functional biomaterials*, 8 (4), 44. 1-15.
- [22] Thavornnyutikarn, B., Chantarapanich, N., Sitthiseripratip, K., Thouas, G. A., & Chen, Q. (2014). Bone tissue engineering scaffolding: computer-aided scaffolding techniques. *Progress in biomaterials*, 3 (2), 61-102.
- [23] Zanutto, E. D. (2010). Bright future for glass-ceramics. *American Ceramics Society Bulletin*, 89(8), 19-27.
- [24] Birch, R. E., & Harvey, F. A. (1935). Forsterite and other magnesium silicates as refractories. *Journal of the American Ceramic Society*, 18(1-12), 176-192.

- [25] Ramesh, S., Yaghoubi, A., Lee, K. S., Chin, K. C., Purbolaksono, J., Hamdi, M., & Hassan, M. A. (2013). Nanocrystalline forsterite for biomedical applications: synthesis, microstructure and mechanical properties. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 25, 63-69.
- [26] Mirhadi, S. M., Forghani, A., and Tavangarian, F. (2016). A modified method to synthesize single-phase forsterite nanoparticles at low temperature. *Ceramics International*, 42(7), 7974-7979.
- [27] Ni, S., Chou, L., & Chang, J. (2007). Preparation and characterization of forsterite (Mg_2SiO_4) bioceramics. *Ceramics International*, 33(1), 83-88.
- [28] El Hadri, M., Ahamdane, H., & Raghni, M. E. I. (2015). Sol gel synthesis of forsterite, M-doped forsterite (M= Ni, Co) solid solutions and their use as ceramic pigments. *Journal of the European Ceramic Society*, 35(2), 765-777.
- [29] Chen, S., Zhou, X., Song, W., Sun, J., Zhang, H., Jiang, J., ... & Cao, X. (2019). Mg_2SiO_4 as a novel thermal barrier coating material for gas turbine applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 39(7), 2397-2408
- [30] Cheng, L., Liu, P., Chen, X., Niu, W., Yao, G., Liu, C., ... & Zhang, H. (2012). Fabrication of nanopowders by high energy ball milling and low temperature sintering of Mg_2SiO_4 microwave dielectrics. *Journal of alloys and compounds*, 513, 373-377.
- [31] Cheng, L., Liu, P., Chen, X., Niu, W., Yao, G., Liu, C., ... & Zhang, H. (2012). Fabrication of nanopowders by high energy ball milling and low temperature sintering of Mg_2SiO_4 microwave dielectrics. *Journal of alloys and compounds*, 513, 373-377.
- [32] Frondel, C. (1972). Jacob Forster (1739–1806) and his connections with forsterite and palladium. *Mineralogical Magazine*, 38(297), 545-550.
- [33] Sembiring, S., Riyanto, A., Simanjuntak, W., & Situmeang, R. (2017). Effect of MgO-SiO₂ Ratio on the Forsterite (Mg_2SiO_4) Precursors Characteristics Derived from Amorphous Rice Husk Silica. *Oriental Journal of Chemistry*, 33(4), 1828-1836.
- [34] Tsai, M. T. (2002). Synthesis of nanocrystalline forsterite fiber via a chemical route. *Materials research bulletin*, 37(13), 2213-2226.
- [35] Arita, Y. (2010). Synthesis of High Density and Transparent Forsterite Ceramics Using Nano-Sized Precursors and Their Dielectric Properties. *Progress in Nanotechnology: Applications*, 163.
- [36] Mirhadi, S. M., Forghani, A., & Tavangarian, F. (2016). A modified method to synthesize single-phase forsterite nanoparticles at low temperature. *Ceramics International*, 42(7), 7974-7979.

- [37] Tsai, M. T. (2002). Effects of hydrolysis processing on the character of forsterite gel fibers. Part I: preparation, spinnability and molecular structure. *Journal of the European Ceramic Society*, 22(7), 1073-1083.
- [38] Zampiva, R. Y. S., Acauan, L., Alves, A. K., & Bergmann, C. P. (2014). Novel forsterite nanostructures with high aspect ratio via catalyst-free route. *Materials Research Bulletin*, 60, 507-509.
- [39] Sun, H. T., Fujii, M., Nitta, N., Mizuhata, M., Yasuda, H., Deki, S., & Hayashi, S. (2009). Molten-Salt Synthesis and Characterization of Nickel-Doped Forsterite Nanocrystals. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(4), 962-966.
- [40] Temuujin, J., Okada, K., & MacKenzie, K. J. D. (1998). Role of water in the mechanochemical reactions of MgO– SiO_2 systems. *Journal of Solid State Chemistry*, 138(1), 169-177.

المخلص

تعد مادة الهيدروكسأباتيت من أبرز و أهم المواد الحيوية، هذا راجع لتوافقه ونشاطه الحيوي الجيد و صيغته القريبة من تلك الخاصة بالعظم، لذلك تم في دراستنا هذه تحضير الهيدروكسي أباتيت المستخلص من مصدر حيواني (عظم البقر)، و تحضير مركب الفورستيريت Mg_2SiO_4 انطلاقا من أكاسيد نانو مترية تجارية، وكذا دراسة تأثير اضافة مركب الفورستيريت على بعض الخصائص الفيزيائية (الكتلة الحجمية و نسبة الفراغات المفتوحة و معامل التمدد الطولي) للهيدروكسي أباتيت، حيث تم تحضير مجموعة من المساحيق المكافئة لصنع عينات من $xHAYF$ ، تحديد التحولات الطورية بواسطة التحليل الحراري الكتلتي TG و تتبعها بواسطة جهاز التحليل الحراري التفاضلي DTA و معرفة الأطوار البلورية المتشكلة بواسطة جهاز انعراج الاشعة السينية.

الكلمات المفتاحية: هيدروكسي أباتيت، فورستيريت، مواد نانومترية، التحليل الحراري التفاضلي DTA، إنعراج الأشعة السينية

Abstract

Hydroxapatite is one of the most important biological materials, due to its compatibility, good bioactivity and its closeness to that of the bones. Therefore, in our study hydroxapatite were prepared by extracting it from an animal source (cow bone). Forsterite Mg_2SiO_4 were prepared from commercial nanometric oxides source. Study the effect of adding forsterite to hydroxyapatite on some physical properties such as (density, ratio of open pores and thermal expansion coefficient). A set of $xHAYF$ equivalent powders were prepared, The phase transitions were determined and tracked using thermogravimetry (TG) and differential scanning calorimetry (DTA) respectively. The formed phases were identified using X-ray diffraction device.

Key words: hydroxapatite, forsterite, nanomaterials, X-ray powder diffraction,