

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة محمد بوضياف - المسيلة

ميدان: علوم المادة

فرع: الفيزياء.

تخصص: فزياء المواد



كلية: علوم المادة

قسم: الفزياء

رقم: ...../2018.....

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالب: فارس شبيرة

تحت عنوان

دراسة تأثير إضافات أكسيد الزنك على الخصائص

الميكانيكية والفيزيائية للهيدروكسي أباتيت الطبيعي

تمت المناقشة يوم 24 / 06 / 2018 أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا

مشرفا ومقررا

مناقشا

جامعة المسيلة

جامعة المسيلة

جامعة المسيلة

د.سمير حمريط

أ.حسين بلهوشات

د.فارس خلف الله

السنة الجامعية: 2017/2018

# الإهداء

بأنامل تحيط بقلم حبر مملوء بالحزن والفرح في آن واحد حزن يشوبه الفراق بعد التجمع وفرح لبزوغ

فجر جديد من حياتي هو يوم تخرجني.

إلى حكمتي وعلمي، أدبي وحلمي إلى ينبوع الصبر والامل إلى من كان دعائها سر النجاح...أمي.

إلى من كلله الله بالهيبه والوقار إلى من أحمل اسمه بكل افتخار إلى من كلت أنامله ليقدّم لنا لحظة

سعادة أرجو من الله أن يطيل في عمرك لتري ثمارا قد حان قطافها بعد طول انتظار...أبي.

إلى سندي وقوتي وملاذي بعد الله إلى من اثروني عن أنفسهم إلى من علموني علم الحياة إلى الذين

أظهروا إلى ما هو أجمل من الحياة... إخوتي.

من وجدت فيهم دفيء المودة، وقبس العطاء والتجربة إلى كل الذين أنست فيهم جذوة التواصل

وصدق التشجيع وأصالة الرأي والمنبت عمر جملي، عبد القادر حنة، جلال خريفي، اسماعيل لعمارة،

مليكة مرزوقي.

إلى من سأفتقدهم وأتمني أن يفتقدوني إلى من جعلهم الله إخوتي بالله إلى طلاب تخصص فزياء المواد.

وإلى كل من لا يحضرنني وهم الحاضرون والمؤثرون أكرر أسمى الامتنان مع وافر الاعتزاز.

# تشكرات

اللهم لك الحمد حمدا كثيرا طيبا مباركا فيه، ملء السماوات وملء الأرض، وملء ما شئت من شيء بعد، أهل الثناء والمجد، أحق ما قال العبد، وكلنا لك عبد، أشكرك ربّي على نعمك التي لا تعد، وآلائك التي لا تحد، أحمدك ربّي وأشكرك على أن يسرت لي إتمام هذا البحث على الوجه الذي أرجو أن ترضى به عني.

أتوجه بالشكر إلى من اعانني وتتبعني في انجاز مذكرة الماستر، أستاذي الفاضل ومشرفي البروفيسور: **حسين بلهوشات**، الذي له الفضل -بعد الله تعالى- على البحث والباحث منذ كان الموضوع عنوانا وفكرة إلى أن صار رسالة وبجثا. فله مني الشكر كله والتقدير والعرفان.

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

وأوجه بالشكر الجزيل إلى طلبة الدكتوراه الفضلاء في قسم فزياء المواد في كلية علوم المواد بجامعة المسيلة الذين لم يدخروا جهدا في توجيهي وإمدادي بما احتجت إليه.

## الفهرس

إهداء.....

تشكرات.....

مقدمة.....

### الفصل الأول: الدراسات المرجعية

I 1. تعريف المواد الحيوية..... 1

I 2. تصنيف المواد الحيوية..... 1

I 1.2. المواد الخاملة حيويا..... 1

I 2.2. المواد الحيوية المسامية..... 2

I 3.2. المواد الحيوية المذابة..... 2

I 4.2. المواد النشطة حيويا..... 2

I 3. اختيار المواد الحيوية البديلة..... 3

I 1.3. التوافقية الحيوية..... 3

I 2.3. التصنيع..... 3

I 3.3. الخواص الميكانيكية..... 3

I 4. تطبيقات الخزفيات الحيوية طبيا..... 3

I 1.4. طب الأسنان..... 3

I 2.4. ترميم العظام..... 4

I 3.4. ناظمات القلب الاصطناعية..... 4

I 4.4. ترميم الجلد..... 4

I 5. العوامل المؤثرة في التفاعل بين النسيج الحي والمادة..... 4

I 6. أنواع المواد الحيوية..... 4

I 1.6. المواد الحيوية الطبيعية..... 4

I 1.1.6. الطعوم العظمية..... 4

1. الطعوم العظمية الذاتية.....5
2. الطعوم العظمية المغايرة.....5
3. طعوم من مصادر مختلفة.....5
- I. 2.1.6. المرجان (كربونات الكالسيوم).....6
- I. 2.6. الخزفيات الفوسفوكالسيكية.....6
- I. 3.6. الخزفيات.....7
- I. 4.6. البوليمرات.....7
- I. 5.6. المواد الزجاجية.....7
- I. 6.6. المعادن والسبائك المعدنية.....8

## I. 7. العظم

1. عظم الرص Os compact.....8
2. عظم إسفنجي Os spongieux.....8
- I. 1.7. وظائف العظم.....9
- I. 2.7. التركيب الكيميائي للعظم.....9
- I. 3.7. الخصائص الميكانيكية.....10
- I. 4.7. آلية البناء العظمي.....11
- I. 5.7. المواد البديلة للعظم.....12
- I. 8. تعريف الهيدروكسي أباتيت.....12
- I. 1.8. بنية الهيدروكسي أباتيت.....13
- I. 2.8. خصائص الهيدروكسي أباتيت.....13
- I. 3.8. طرق انتاج وتصنيع الهيدروكسي أباتيت.....14
- I. 1.3.8. المصدر الطبيعي.....14
- I. 2.3.8. المصدر الصناعي.....14
- I. 4.8. الاستعمالات الطبية للهيدروكسي أباتيت.....16

- 18..... I 5.8. أهم الأطوار الناتجة عن عدم استقرار بنية الهيدروكسي أباتيت.....
- 18..... I 1.5.8. ثلاثي كالسيوم الفوسفات.....
- 19..... I 2.5.8. أكسيد الكالسيوم.....
- 20..... I 9. الفوسفات.....
- 20..... I 1.9. مصدر الفوسفات.....
- 20..... I 2.9. لمحة عامة عن الفوسفات.....
- 20..... I 3.9. دراسة خصائص الفوسفات.....

### الفصل الثاني: الطرق التجريبية المتبعة والأجهزة المستعملة

- 23..... II المواد المستعملة.....
- 23..... II 1. الفوسفات الطبيعي.....
- 23..... II 1.2. أكسيد الزنك.....
- 24..... II 2. الطرق التجريبية.....
- 24..... II 1.2. التدرج الحبيبي.....
- 24..... II 2.3. تحضير مسحوق الفوسفات الطبيعي مع أكسيد الزنك.....
- 24..... II 3.3. تشكيل العينات.....
- 25..... II 4.3. تلييد العينات.....
- 25..... II 5.3. حساب نسبة التقلص.....
- 25..... II 6.3. حساب الكتلة الحجمية.....
- 26..... II 7.3. صقل العينات.....
- 27..... II 8.3. قياس الصلادة المجهرية.....
- 27..... II 10. أهم الأجهزة المستعملة.....

### الفصل الثالث: النتائج التجريبية ومناقشتها

- 33..... III 1. تحليل المواد الأولية المستعملة.....
- 33..... III 1.1. التحليل الكمي لفوسفات الكالسيوم بواسطة فلورة الأشعة السينية.....

33	.....III.2.1. التحليل الكيفي بواسطة جهاز حيود الاشعة السينية
33	.....III.1.2.1. تحليل فوسفات الكالسيوم
34	.....III.2.2.1. تحليل اكسيد الزنك
34	.....III.2. التدرج الحبيبي
35	.....III.3. نسبة التقلص بعد التليد
37	.....III.4. الكتلة الحجمية
37	.....III.1.4. الكتلة الحجمية بدون فراغات مفتوحة
38	.....III.2.4. الكتلة الحجمية بالفراغات المفتوحة
38	.....III.3.4. نسبة الفراغات المفتوحة
40	.....III.5. الصلادة المجهرية
41	.....III.6. الدراسات التحليلية
41	.....III.1.6. التحليل الحراري الكتلتي
42	.....III.2.6. التحليل الحراري التفاضلي DTA
43	.....III.7. التحليل بواسطة انعراج الاشعة السينية
49	.....III.8. التحليل بواسطة الاشعة ما تحت الحمراء
51	.....الخلاصة العامة
52	.....قائمة المراجع

## مقدمة عامة

قد يتعرض الهيكل العظمي لجسم الانسان لبعض الحوادث التي تتسبب له في انكسارات أو تشققات أو فقدان جزء مهم منه، مما يؤدي إلى تعطيل وظيفة أو أكثر من وظائف الجسم. لهذا شرعت التقنيات الحديثة خلال العقود الأخيرة في تطوير واختيار مواد حيوية ملائمة لتزرع داخل جسم الانسان حيث يأتي ترتيب هذا الاختيار في مصاف المهام الصعبة للغاية التي يواجهها مهندسو الطب الحيوي، فهو يتطلب فهم جيد للخواص الفيزيائية والكيميائية للأنسجة الحية التي سوف تساعد المادة أو تحل محلها. ويجب ألا تسبب المادة المراد غرسها أية تأثيرات ضارة، مثل تفاعل سام أو سرطان. كما يجب أن تكون المادة مقاومة للتعبن ومتينة بدرجة كافية لتحمل الإجهادات المتكررة مدى الحياة. يعتبر الهيدروكسي أباتيت  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  من أفضل المواد التي تستعمل كغرائس داخل الجسم نظرا لخصائصه الفيزيائية والكيميائية القريبة من الجزء التركيبي للعظم. كما أن قابلية الانسجام مع النسيج الحي لهذا المركب جيدة، وذلك من خلال تشكيله لطبقة التصاق مع النسيج الحي عند استعماله كغرائس. لكن خصائصه الميكانيكية الضعيفة تعتبر من أبرز العوائق أمام التطبيقات الواسعة لهذا المركب مما يستدعي العمل على تحسين خصائصه الميكانيكية وذلك من خلال إدخال بعض الإضافات.

تم تقسيم هذا العمل الي ثلاث فصول:

تناولنا في الفصل الأول دراسة مرجعية حول المواد الحيوية وأهم خصائصها وتصنيفها كما تناولنا دراسة للنسيج العظمي والهيدروكسي أباتيت وكذا الفوسفات.

أما في الفصل الثاني فتناولنا ماهية المواد المستعملة في بحثنا، وعرضنا مختلف الطرق المتبعة في عملية تحضير العينات وكذا الاجهزة المستعملة في الدراسة.

في الفصل الثالث تناولنا النتائج التجريبية التي تحصلنا عليها ومناقشتها، وذلك بتحليل كلا من منحنيات تقلص العينات بالإضافة إلى الكتلة الحجمية كما تطرقنا إلى نسبة الفراغات المفتوحة ثم قمنا بتحليل منحنيات الصلادة المجهرية. في الأخير قمنا بتحليل منحنيات إنعراج الأشعة السينية والكشف عن الاطوار المتشكلة من تفاعل الهيدروكسي أباتيت مع أكسيد الزنك بعد المعالجة الحرارية.

## الفصل الأول

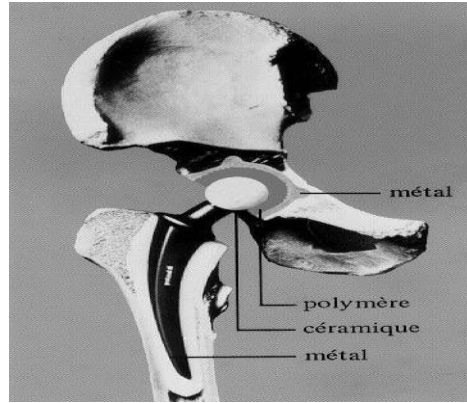
### دراسة مرجعية

#### مدخل

تناولنا في الفصل الأول دراسة مرجعية حول المواد الحيوية وأهم خصائصها وتصنيفها كما تناولنا دراسة للعظم والهيدروكسي أباتيت وكذا الفوسفات.

## 1.1. تعريف المواد الحيوية

هي كل المواد الصناعية التي بإمكانها الاتصال بالنسيج الحي من دون أن تسبب أي رد فعل سام داخل الجسم [1] كما أن التقرير الصادر عن الملتقى العلمي الأوروبي الذي انعقد سنة 1986 م في مدينة شيلستر عرف المواد الحيوية بأنها مواد غير حية تستعمل لمتطلبات طبية معينة، بحيث تتأقلم مع النظام البيولوجي للكائن الحي. هذه المواد إما معدنية أو لدائن أو مواد خزفية حيث تأخذ أشكال مختلفة حسب الوظيفة التي ستؤديها (صلبة، أغشية، ألياف، طلاء) [2].



الشكل 1.1: مثال عن استخدام بعض أنواع المواد البديلة في جسم الانسان (المفصل

الصناعي - استبدال مفصل الورك) [3].

## 2.1. تصنيف المواد الحيوية

إن استخدام المواد الحيوية كبدايل عظمية يمكن أن يكون مرتبطا بعدة ظواهر، هذه الأخيرة تنشأ في نسيج الوصلة عظام / عينة مزروعة [4]. بناء على مختلف الاستجابات التي تبديها الأنسجة الحية اقترح Larry Hench تصنيف للبدائل العظمية إلى أربع مجموعات كما يلي [5]:

### 1.2. I. المواد الخاملة حيويا

تعتبر المواد الخاملة حيويا من أولى المواد المستعملة في عمليات زراعة المواد البديلة داخل جسم الكائن الحي وهذه المواد ذات خصائص ميكانيكية جيدة لكونها مواد صلبة، غير أنها تعيش بعد زراعتها مجاورة لخلايا النسيج الحي دون أن تتفاعل معها بالإيجاب أو السلب، بمعنى أنها لا تتسجم مع النسيج الحي، الأمر الذي يتطلب تثبيتها ميكانيكيا داخل جسم الكائن الحي. ومن أهم المواد الخزفية الخاملة حيويا نجد الألومين  $Al_2O_3$  و أكسيد الزركونيوم  $ZrO_2$  [6].

## 2.2I. المواد الحيوية المسامية

عند زراعة هذا النوع من المواد في الجسم فإنها تتفاعل مع الأنسجة العظمية بواسطة تثبيت بيولوجي. هناك خلق لروابط عند الوصلة نسيج عظمي / زرع عن طريق استيطان الخلايا العظمية وبالتالي نمو النسيج العظمي داخل المسامات. وبما أن التثبيت البيولوجي الصحيح يتطلب قطر مسامات أكبر من  $100\mu\text{m}$  فإن المواد الحيوية المسامية تظهر خصائص ميكانيكية أضعف من تلك التي تتمتع بها المواد المصمتة، وهذا ما يمنع استعمالها في المناطق التي تكون تحت الضغط (الخاضعة لإجهادات ميكانيكية كبيرة) [7].

## 3.2. I. المواد الحيوية المذابة

بمجرد زراعة هذا النوع من المواد الحيوية، ينحل نتيجة لنشاطات إنزيمية، خلوية وحتى بكتيرية واختفاؤه يؤدي إلى ربح تعويض أني للأنسجة العظمية. نواتج هذا الانحلال يتخلص منها الجسم عن طريق الطرح الكلوي أو الأيضي، ويجب ألا تسبب أي تسمم للجسم [8].

## 4.2. I. المواد النشطة حيويًا

تملك المواد النشطة حيويًا خصائص بيولوجية جيدة حيث تسمح بالحصول على وصلة نسيج عظمي /زرع مستقرة، تسمى تثبيت نشط حيويًا. عندما نقوم بزراع هذه الأخيرة في الجسم، تحدث مجموعة من التفاعلات البيوفيزيائية والبيوكيميائية في الوصلة نسيج عظمي / زرع. تؤدي هذه التفاعلات إلى تشكل روابط قوية بين الزرع والنسيج العظمي [9].

وفيما يلي، جدول يعطي أمثلة عن بعض المواد الحيوية في كل مجموعة:

## الجدول 1. I : جدول يوضح أمثلة عن مختلف المواد الحيوية [10].

أمثلة	نوع المادة الحيوية
المعادن وسبائكها، خاصة تلك ذات قاعدة من التيتان، الزيركون، البوليتيلين والألومين.	● خاملة
الهيدروكسي أباتيت (HA) و كربونات الكالسيوم.	● مسامية
فوسفات ثلاثي الكالسيوم، سulfates الكالسيوم، حمض polyloctique.	● ممتصة
الزجاجيات النشطة حيويًا، الهيدروكسي أباتيت.	● نشطة حيويًا

**I.3. إختيار المواد الحيوية البديلة**

تتلخص شروط اختيار المواد البديلة في ثلاث نقاط أساسية [11]:

**I.3.1. التوافقية الحيوية:** تمثل قدرة المادة على الأداء مع استجابة مناسبة من المضيف في ظروف محددة، فالمواد المتوافقة حيويًا هي مواد لن تضر المريض ويتم إختيارها بحيث تكون غير سامة أو ضارة ولن تسبب الرفض المناعي لدى المريض، نأخذ بعين الاعتبار تأثيرها على أجزاء من الجسم البعيدة عن الاتصال المباشر مع المادة.

**I.3.2. التصنيع:** يراعى في ذلك إمكانية تصنيع المادة وتوفير المواد الأولية و الوسائل اللازمة لذلك مع مراعاة تكلفة التصنيع.

**I.3.3. الخواص الميكانيكية:** يجب أن تكون خصائص المتانة والتعب متلائمة مع شكل العضو لتلائم الإجهاد المسموح، خصوصاً عند نقاط تركيز الإجهاد حيث نهتم أكثر بالخواص الميكانيكية في زراعة العظام والأسنان.

**I.4. تطبيقات الخزفيات الحيوية طبيًا**

تستخدم المواد الحيوية في العديد من المجالات منها طب الاسنان وترميم العظام، ونقدم فيما يلي بعض التفاصيل المتعلقة بتطبيقات المواد الحيوية طبيًا.

**I.4.1. 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 [11].

**I. 2.4.** **ترميم العظام :** تساعد المواد الحيوية في دعم وترميم ما يمكن أن تتعرض له العظام من صدمات أو جراحة لهذا تستخدم مواد نشطة حيويًا مثل الفوسفات ثلاثي الكالسيوم  $Ca_3(PO_4)_2$  (TCP) أو مواد خاملة حيويًا بعد تغليفها بالفوسفات ثلاثي الكالسيوم، ليتم مع الزمن نمو العظم داخل منطقة المادة النشطة حيويًا [6].

**I. 3.4.** **ناظمت القلب الاصطناعية:** نجد في الولايات المتحدة الأمريكية وحدها حوالي 45% من بين 25000 عملية استبدال ناظمة القلب الميكانيكية، مما يظهر بوضوح الحاجة لتكثيف البحوث في هذا المجال لتطبيقات أوسع في المستقبل [12].

**I. 4.4.** **ترميم الجلد:** في أغلب الأحيان يتم تعويض الجلد المتضرر بسبب الحوادث المختلفة بجلد اصطناعي يتم إنتاجه انطلاقًا من الخلايا الذاتية للمريض. أما إذا كان الضرر كبيرًا لدرجة استحالة الخلايا الذاتية للمريض، يتم اللجوء إلى زراعة خلايا جلدية اصطناعية لترميم الجلد المتضرر [12].

## **I. 5. العوامل المؤثرة في التفاعل بين النسيج الحي والمادة :**

تتطلب عملية زراعة المواد البديلة داخل الجسم الكائن الحي مواد ذات خصائص مميزة تصنع منها القطع المزروعة، هذا ما يستدعي تكثيف الأبحاث في ميدان التفاعل بين المادة والنسيج الحي بهدف التحكم في عمليات الزراعة.

تخضع دراسة استجابة النسيج الحي مع المادة المزروعة لمجموعة متغيرات معقدة أهمها عامل الزمن، أي ما تتطلبه المادة البديلة من وقت حتى تتفاعل مع النسيج الحي، الذي له علاقة مباشرة بالعامل الكيميائي ومدى التفاعل مع بلازما جسم الإنسان، كما تتعلق استجابة النسيج بعامل المسامية وتوزيع المسامات داخل حجم المادة المزروعة وهذا بالنسبة للمواد المسامية [12].

## **I. 6. أنواع المواد الحيوية**

### **I. 1.6.1. المواد الحيوية الطبيعية**

#### **I. 1.1.6.1. الطعوم العظمية**

وهي عبارة عن مواد تطبق في العيوب العظمية أو المناطق التي نريد زيادة ارتفاع أو عرض العظام فيها، يجب أن تكون هذه الأخيرة متقبلة حيويًا، ظليلة شعاعياً، قابلة للامتصاص على المدى الطويل، كما يجب أن تكون متوفرة بسهولة. يمكن تصنيف هذه المواد على حسب طبيعة التطعيم فيها كما يلي [13]:

**1- الطعوم العظمية الذاتية**

وهي عبارة عن نسيج عظمي بشري مأخوذ من نفس الشخص المستطب لديه التطعيم، وتعتبر الطعوم الذاتية أفضل مادة تطعيم لعدم تحريضها للجهاز المناعي [13]. نسبة نجاح هذا النوع من الزرع كبيرة جداً، لكنه يتطلب موقع جراحة ثاني كما أن بعض المرضى لا يملكون مخزون من العظام كافي لمثل هذا النوع من الزرع [14]. وتعتبر المنطقة الذقنية ومنطقة الحذبة الفكية من أكثر المناطق شيوعاً للحصول على الطعوم الذاتية من داخل الفم ومن جهة أخرى قد يؤخذ الطعم الذاتي من منطقة الحوض في الإنسان لأن العظم في هذه المنطقة في نمو دائم.

**2- الطعوم العظمية المغايرة**

وهي عبارة عن نسيج عظمي بشري مأخوذة من شخص آخر، ويمكن الحصول عليها من المتبرعين أو من الجثث يرافق هذه الحالة من الزرع إجراء الفحوص المناعية المتعارف عليها ومن توافق في الزمرة الدموية ومستضدات الخلايا للمفاوية بين الآخذ والمعطي [13].

**3- طعوم من مصادر مختلفة**

وهي عبارة عن نسيج عظمي غير بشري تؤخذ من الحيوانات، وذلك على اعتبار أن البنية المسامية لعظام بعض الحيوانات مشابهة لبنية العظم البشري مما يجعلها مفيدة في حالات التطعيم وملئ العيوب العظمية، ولذلك تم تطوير طرق فيزيائية وكيميائية متعددة لإزالة جميع المكونات العضوية التي تمتلك القدرة على تحريض مولدات الضد وبذلك يصبح أكثر تقبلاً من الناحية الحيوية [13]. ويعد هذا النوع من الطعوم الأفضل من ناحية الوفرة بكمية غير محدودة.

وحتى يعتبر الطعم العظمي مثالي يجب أن يحقق الصفات التالية:

**1. الاندخال العظمي: Osteointegration** ويقصد بها قدرة الطعم على الارتباط والاندماج مع سطح

العظم دون وجود نسيج ليفي يفصل بينهما.

**2. التوصيل العظمي Osteoconduction**: ويقصد بها قدرة الطعم العظمي على دعم النمو السطحي للعظم.

**3. الحث العظمي Osteoinduction**: ويقصد بها قدرة الطعم على تحريض تمايز الخلايا الجذعية.

**4. التشكل العظمي Osteogenesis**: ويقصد بها قدرة الطعم على تحريض الخلايا الصانعة للعظم من أجل تشكيل عظم جديد [15].

**I. 2.1.6. المرجان (كربونات الكالسيوم).**

يتكون المرجان الطبيعي من كربونات الكالسيوم ( $\text{CaCO}_3$ ) مع كميات صغيرة من الماغنسيوم والعناصر الأخرى، حيث يتميز هذا الأخير بمسامات في كل الاتجاهات وتكون متصلة فيما بينها أي تشكل أنفاق وبلغت نسبتها حوالي 50% وحجمها يتراوح بين  $150\mu\text{m}$  و  $200\mu\text{m}$  وهي مشابهة بصفة كبيرة للعظم الإسفنجي [16]. وقد توصل فريق عمل فرنسي إلى استخدام المرجان في شفاء الكثير من الكسور التي تلم بالعظام البشرية وقد استخدمت هذه الأخيرة كبدائل عظمية خاصة في الأطراف والعمود الفقري والفكين.

**I. 2.6. الخزفيات الفوسفوكالسيكية Phosphocalcique.**

تحتوي هذه المجموعة على العديد من المواد الحيوية ذات طبيعة بيولوجية ومصنعة تعتبر بديلة للعظم ويمكن أن تكون كثيفة أو مسامية وذلك تبعاً لاستعمالاتها. تظهر هذه الأخيرة على شكل نوعين من المسامات، مسامية ميكرونية (أقل من  $100\mu\text{m}$ ) تكون في التبادلات الكيميائية ومسامية ماكرونية (أكبر من  $100\mu\text{m}$ ) مكان الآليات البيولوجية. بالإضافة إلى ذلك فإن الخزفيات الفوسفوكالسيكية (osteoconductions) تستعمل كدعامة للنمو العظمي وذلك بفضل المسامات الماكرونية الموجودة بها يمكن أن تكون أيضاً مذابة حيويًا (bioresorbable) أي أنها تزول تدريجياً بواسطة الآليات الكيميائية والخلوية التي تحفزها المسامية الميكرونية [14].

وفي الأخير هذه المواد الحيوية لا تسبب أي تفاعلات التهاب ولا أي تسمم للجسم.

**الجدول I. 2. : جدول يوضح مختلف فوسفات الكالسيوم [17].**

Symbole	Nom	Formule	Ca/P
TTCP	Phosphate tétracalcique	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}_2$	2,00
HAP	Hydroxyapatite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,67
$\beta$ - TCP	Phosphate tricalcique anhydre $\beta$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,50
OCP	Phosphate octocalcique	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6,5\text{H}_2\text{O}$	1,33
DCPD	Phosphate dicalcique dihydraté	$\text{CaHPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$	1,00
DCPA	Phosphate dicalcique anhydre	$\text{CaH}(\text{PO}_4)$	1,00
PPC	Pyrophosphate de calcium	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	1,00
MCPM	Phosphate monocalcique mono hydraté	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$	0,50
PCP	Phosphate monocalcique anhydre	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	0,50

**3.6.I الخزفيات**

اكتشف البشر قبل آلاف السنين صنف جديد من المواد يعتمد على خاصية تحويل الصلصال عند مزجه بكمية من الماء إلى عجينة سهلة التشكيل، يتم بعد ذلك تسخينها لنحصل في النهاية على مادة صلبة وصلدة. وقد شهد الوقت الحاضر تطور كبير للخزفيات مثلًا فتح إمكانية جديدة في مجالات الزراعات البديلة، إذ أن المواد الخاصة من مجموعة الخزفيات المسماة بالخزفيات الحيوية (biocéramiques) يمكن أن تصلح العظام أو المفاصل أو الأسنان كما أن لها تطبيقات أخرى مهمة مثل استخدامها في معالجة الأورام أو استبدال بعض أجزاء صمامات القلب، ويمكن أن تستغل حتى كمشابك التي تمثل تراكيب مؤقتة من المواد الممتصة حتى يعيد الجسم بناء النسيج، وبالتالي الخزفيات الحيوية يمكن أن تستخدم كزراعات أو كبدايل أو كحشو، كما يمكن أن تستخدم كطلاء للمعادن (التيتانيوم مثلًا) وهذا بغرض تحسين الخصائص الكيميائية الحيوية والميكانيكية في آن واحد، أي إحداث التوافق الحيوي للمواد الخاملة [2].

**4.6.I البوليمرات.**

يعتبر علم وهندسة البوليمرات ذات أهمية استراتيجية وتكنولوجية عظيمة وذلك لإمكانية استخدامها في مجالات متنوعة وأهمها استخدامها كبدايل حيوية فقد استعملت بوليمرات هيدروكسي إيثيل ميثاكريلات في تصنيع العدسات اللاصقة الرقيقة وكناقلات تقوم بتوزيع الأدوية في كل من المعالجة الموقعية كما يمكن استعمال المواد البوليميرية في الجراحات التجميلية كالسليكون الحيوي وفي تصنيع الخيوط الطبية وغيرها [18].

**5.6.I المواد الزجاجية.**

وهي مواد صلبة غير بلورية تنتج عن عملية التبريد الجيد للسائل المشكل من جملة المواد غير العضوية، ويستخدم الزجاج بشكل كبير في علاج العظام وكسورها وكذا الأسنان، حيث اكتشف الاستاذ هينش من جامعة فلوريدا تركيبة زجاجية بإمكانها أن تلتصق كيميائياً بالعظم، هذه الزجاجيات استعملت فيما بعد لإعادة بناء الأنسجة الصلبة المتضررة من العظم. أما في وقتنا الحالي فتتجه الأبحاث إلى استخدام الزجاج الحيوي كحامل للدواء، كأن يتم تحميله بأدوية مضادة للسرطان، ثم يزرع داخل الجسم بالقرب من الورم، وهنا يحدث تدرج وانسياب للدواء من الزجاج لكي يعالج الجزء المصاب [2].

## 6.6.I المعادن والسبائك المعدنية

نتيجة للخصائص الميكانيكية العالية وصلابة بعض السبائك مثل الحديد المقاوم للصدأ والتيتانيوم والكروم والكوبالت تم استعمالهم على نطاق واسع في جراحة العظام كمواد بديلة ويتم التعامل مع ما يقرب المليون مريض سنويا في جميع أنحاء العالم من استبدال ما لمجموعة من أجزاء الجسم كالمفاصل في الركبة والرجل والأطراف الاصطناعية [2].

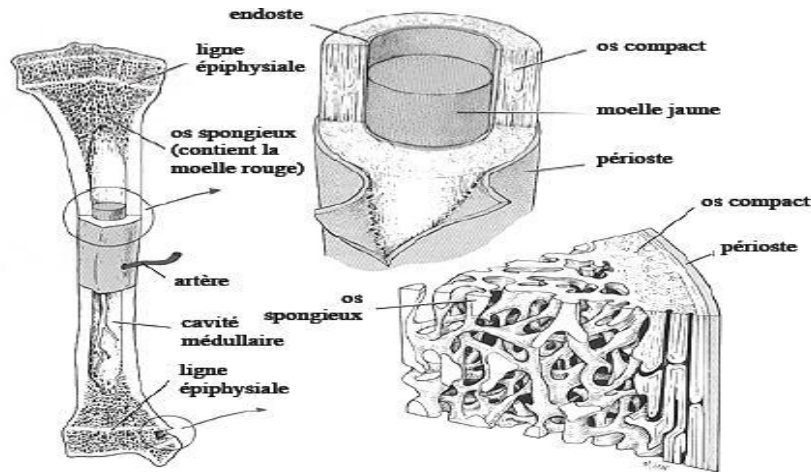
وقد استخدم المركبات الوسطية ( $Ag_2Hg_3 + Sn_7Hg + Ag_3Sn$ ) منذ أكثر من 150 سنة في طب الأسنان بغرض حشوها وهذا بسبب كلفتها المنخفضة وسهولة استخدامها إلا أن هذه السبائك تحتوي على الزئبق الأمر الذي جعل استخدامها غير مستحب للأطفال [19].

## 7. I العظم.

يعتبر الهيكل العظمي لجسم الإنسان نموذج فائق الدقة في الهندسة والتقنية حيث يتكون من 206 عظم بالنسبة لإنسان البالغ وينقسم لجزأين رئيسيين هما الهيكل المحوري والهيكل الطرفي ويتكون الهيكل المحوري من الجمجمة والعمود الفقري والاضلاع والقفص الصدري ويتكون الهيكل الطرفي من عظام الطرف العلوي والسفلي وعظام الكتف والحوض. يوجد نوعان من العظم هما:

1. **عظم الرص Os compact** : ويتميز بانه متماسك وكثيف وناعم المظهر حيث يشكل هذا الاخير 80% من الهيكل العظمي ويكون في العظام الطويلة كعظام الساق.

2. **عظم إسفنجي Os spongieux** : له فجوات عديدة ويشكل 20% من الهيكل العظمي ويمثل مساحات كبيرة من التلامس [2].



الشكل I. 2: صورة لبنية العظم [20].

**I. 1.7. وظائف العظم**

يقوم العظم بعدة وظائف في الجسم الحي منها [21]:

1. **الدعم:** تعطي العظام بنية الجسم حيث تعد بمثابة أعمدة تحمل الجذع أثناء الوقوف والقفص الصدري يدعم جدران الصدر.
2. **الحماية:** تحمي العظام مختلف أعضاء الجسم مثلًا تحمي عظام الجمجمة الدماغ، و الفقرات تحمي نخاع الشوكي، و القفص الصدري يحمي الأعضاء الحيوية الموجودة بداخله (القلب والرئتين) بالإضافة إلى أنه يقوم بحماية الجسم من التسممات التي تسببها بعض المعادن مثل الرصاص Pb، الارسونيك Ar... وغيرها التي تنتقل في الدورة الدموية.
3. **الحركة:** تعمل العضلات الهيكلية المتصلة بالعظام بواسطة الأوتار كالرافعة لتحريك الجسم أو أجزائه.
4. **تخزين المعادن والدهون:** يحتوي العظم على مخزون الجسم من المعادن أمثال الكالسيوم والفوسفور، كما أن التجويف الداخلي لبعض العظام يمثل مكان لتخزين الدهون.
5. **تكوين الكريات الدموية:** يتم تكوين الكريات الدموية في نخاع بعض العظام.

**I. 2.7. التركيب الكيميائي للعظم.**

هناك العديد من العوامل التي تدخل في تركيبية العظم مثل العمر والجنس والنوع، لكن اجمالاً يمكن القول بأن حوالي 70% وزناً تمثل الطور المعدني من العظم والمتبقي مشكل من مركبات عضوية وماء. ثم إن حوالي 70-90% من الجزء غير المعدني هو من البروتين والكولاجين [22]. أما الطور المعدني في العظم فيظهر على شكل هيدروكسي-أباتيت ذو الصيغة الكيميائية  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ . أباتيت العظم هو عبارة عن فوسفات الكالسيوم حيث تتراوح النسبة المولية (Ca/P) بين 1.37 و 1.87 ويتميز بأنه سيئ التبلور كما أننا نجد في هذه الأخيرة بعض العناصر مثل: الكلور، البوتاسيوم والصوديوم ونجد كذلك آثار بعض المواد الأخرى (الحديد، الزنك، الفلور...) [14].

الجدول I.3 : جدول يوضح التركيب الكيميائي لمينا وعاج السن وكذا لعظم إنسان بالغ [23].

العظم	عاج السن	مينا السن	
34.8	35.1	36.5	الكالسيوم ( $Ca^{2+}$ )
15.2	16.9	17.7	الفوسفور (P)
1.71	1.61	1.63	نسبة (Ca/P)
0.9	0.6	0.5	الصوديوم ( $Na^+$ )
0.72	1.23	0.44	المغنسيوم ( $Mg^{2+}$ )
0.03	0.05	0.08	البوتاسيوم ( $K^+$ )
7.4	5.6	3.5	الكاربونات ( $CO_3^{2-}$ )
0.03	0.06	0.01	الفلوريد ( $F^-$ )
0.13	0.01	0.3	الكلوريد (Cl)
0.07	0.1	0.022	بايروفوسفات ( $P_2O_7^{4-}$ )
65.0	70.0	97.0	المجموع المعدني
25.0	20.0	1.5	المجموع العضوي
10.0	10.0	1.5	H <sub>2</sub> O
-	-	-	أثر عناصر أخري $Fe^{3+}, Cu^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}$

### 3.7.I الخصائص الميكانيكية

تختلف الخصائص الميكانيكية للعظم على حسب الدور الذي تؤديه بمعنى آخر ترتبط بطبيعة القوة المطبقة هل هي قوة ضغط أو شد، كما ترجع هذه الخصائص للبنية الدقيقة للعظم (microstructure) وذلك بسبب التركيب غير المتجانس للعظم الذي يمكن اعتباره كمادة مركبة حيث يتكون هذا الأخير من نوعين: صلب "مضغوط" وإسفنجي [2].

الجدول I.4 : جدول يوضح الخصائص الميكانيكية للعظم وبعض المواد الحيوية [5].

$\sigma_f$ (MPa)	$K_{IC}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )	Hv (GPa)	E (GPa)	المادة
150 – 50	12 – 2		7,25	العظم اللحائي
			0.5-0.05	العظم الإسفنجي
200 - 115	1 – 0,6	6	110 – 80	HA
42	2	4.6	35	زجاجيات حيوية
215	2	6.8	118	Cerabone
595	6 – 5	23	410 – 380	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

حيث:

E: معامل يونغ ، Hv: صلادة فيكارس (Vickers)،  $K_{IC}$ : مقاومة انتشار التشققات،

$\sigma_f$  : مقاومة الشد.

#### I.4.7.1 آلية البناء العظمي.

تعتبر العظام الكثيفة أو الإسفنجية أساس التجديد المستمر المرتبط بنمو أو تلاشي الأنسجة العظمية. حيث حتى سن العشرين يكون البناء يفوق الهدم ويبقى مستقرا ثم يتفوق الهدم تدريجيا حيث يفقد الجسم ما بين 0.5% حتى 1% من كتلة العظم سنويا. ويمكن ترتيب مراحل إعادة تشكل العظم كالتالي:

1.مرحلة الهدوء: تكون العظام في حالة راحة وتتشكل طبقة حامية لها.

2.مرحلة التنشيط: في هذه المرحلة تتجمع خلايا أحادية النواة على سطح العظم وتقوم بقطع سلال الحماية.

3.تلاشي الأنسجة العظمية: تحفر الخلايا الآكلة فجوة صغيرة داخل العظم. تخرج الخلايا أحادية النواة وتعوض مكانها الخلايا البناءة تستمر هذه المرحلة لأسبوع أو أسبوعين.

4.المرحلة الوسطية: في هذه المرحلة تستوي الخلايا أحادية النواة في الفجوة وتشكل نسيج معدني جديد.

**5. مرحلة بناء النسيج العظمي:** تمتلئ الفجوة بالنسيج الجديد والخلايا البناءة تقوم بتشكيل ألياف الكولاجين والبروتينات الأساسية للتعددين ثم يعود النسيج العظمي إلى الحالة الخاملة وتستمر هذه المرحلة لمدة ثلاث أشهر [18].

### I. 5.7. المواد البديلة للعظم.

نظرا للخصائص الميكانيكية العالية التي تمتلكها بعض السبائك مثل الحديد المقاوم للصدأ والتيتانيوم ومعدن الكروم والكوبالت تم استخدامهم على نطاق واسع كمواد بديلة للعظام حتى بعد التحقق من أن هذه المواد تصدر أيونات معدنية في الجسم الأمر الذي يمكن أن يؤثر سلبا على الأنسجة التي تحيط بها [2].

خلال الأربعين سنة الأخيرة بدأ التوجه لاستخدام الخزفيات والزجاجية بشكل تدريجي وهذا نظرا لخصائصها الفعالة كبديلة للنسيج لأنها تتركب من الأيونات المركبة لجسم الإنسان مثل  $Na^+$ ،  $Mg^{+}$ ،  $k^{+}$ ،  $Ca^{+}$  بالإضافة لخاصية التوافق الحيوي العالية جدا بالنسبة للخزفيات [24].

بذكر المواد الخزفية قمنا في هذه المذكرة بالتركيز على مادة خزفية حيوية تعد من أهم البدائل العظمية وهي مادة الهيدروكسي-أباتيت.

### I. 8. تعريف الهيدروكسي أباتيت

لقد اعتقد معظم الكيميائيين معرفتهم للبنية المعدنية للعظم والأسنان وهذا بوجود فوسفات الكالسيوم وذلك حسب ما لاحظته scheele في العظم سنة 1771م، لتثبت فيما بعد دراسات انعراج الأشعة السينية في القرن 19 أن التركيبة الرئيسية هي الهيدروكسي أباتيت [25]. وكلمة أباتيت مشتقة من الكلمة الإغريقية " apatao " أي "fallacieux" وهذا نظرا إلى مظهرها الشبيه بالأحجار الكريمة [26].

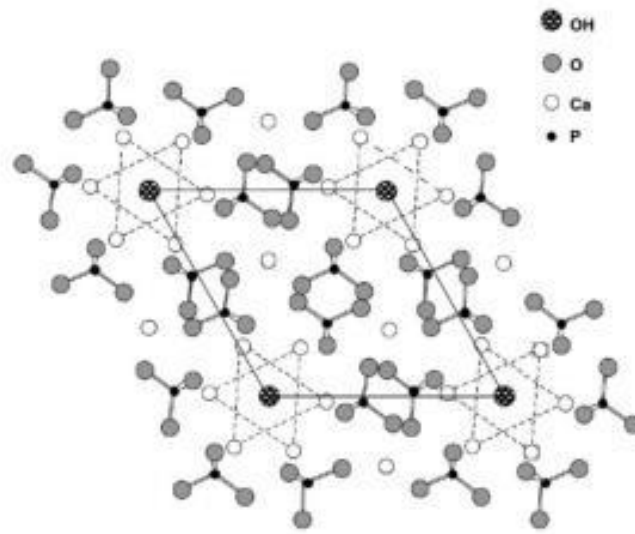
يتميز أباتيت الكالسيوم، الذي يعتبر الهيدروكسي أباتيت من مجموعته عادة بصيغة كيميائية،  $Ca_5(PO_4)_3(OH)$  والتي تكتب غالبا على الشكل  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  لتوضيح أن خلية البنية البلورية تحتوي جزئيتين فالهيدروكسي أباتيت هو العضو الهيدروكسي لمجموعة الأباتيت يمكن أن يعوض الأيون  $OH^-$  بالكربونات أو الفلور أو الكلور [27].

يأخذ مسحوق الهيدروكسي أباتيت اللون الأبيض في حالة النقية أما الموجود في الطبيعة فيمكن أن يكون بنيا أو أصفر أو أخضر [26].

**I. 1.8.1. بنية الهيدروكسي أباتيت.**

يعتبر الهيدروكسي أباتيت من بين مختلف المواد الحيوية الأقرب إلى العظم من ناحية بنيته البلورية أو تركيبه الكيميائي.

يتبلور الهيدروكسي أباتيت في النظام السداسي (Hexagonal) أبعاد الخلية لهذه البلورات هي:  $a=b=9,432 \text{ \AA}$  و  $c=6,881 \text{ \AA}$  [14].



الشكل I.3: إسقاط بنية الهيدروكسي أباتيت على المستوي (001) [28].

**I. 2.8.2. خصائص الهيدروكسي أباتيت.**

تختلف الصيغة الكيميائية للعظم نوعاً ما عن صيغة الهيدروكسي أباتيت وهذا لتواجد أيونات ثنائية التكافؤ أمثال  $\text{CO}_3^{2-}$  و  $\text{HPO}_4^{2-}$  مكان أيون ثلاثي التكافؤ  $\text{PO}_4^{3-}$  هذا ينتج عنه تغير في النسبة  $\text{Ca/P}$  حيث تتراوح ما بين 1,50 و 1,70 حسب الموقع وعمر العظم [14]. وتكتب الصيغة على الشكل  $\text{Ca}_{8.3}(\text{PO}_4)_4.3(\text{HPO}_4, \text{CO}_3)_{1.7}(\text{OH}, \text{CO}_3)_{0.3}$ .

لكن يعتبر الهيدروكسي أباتيت من أقرب الصيغ الكيميائية لصيغة العظم، مما يجعله من أفضل المواد المستعملة في عملية تعويض وتصليح العظام التالفة. وذلك لما يتميز به من خصائص نذكر منها ما يلي [29]:

- **منسجم حيوياً:** حيث لا نلاحظ أي تسمم أو التهاب في الوسط الموضوع فيه.
- **نشط حيوياً:** أي أنه يبدأ في التفاعل (خلق روابط) مع الوسط المحيط.

• نسبة  $Ca/P=1.67$  فيه قريبة من تلك الموجودة في العظم.

لكن خصائصه الميكانيكية ضعيفة نسبياً مقارنة مع العظام الطبيعية كمقاومة إنتشار التشققات ( $K_{IC}$ ) التي نجدها في حدود ( $1 \text{ MPa.m}^{1/2}$ ) وهي ضعيفة مقارنة بالعظم ( $2-12 \text{ MPa.m}^{1/2}$ ) [30]. وهذا ما يحد من مجالات استعماله.

### I. 3.8. طرق انتاج وتصنيع الهيدروكسي أباتيت.

#### I. 1.3.8. المصدر الطبيعي:

يستخرج الهيدروكسي أباتيت من مصادر طبيعية مختلفة نذكر منها المرجان وعظام الحيوانات خاصة البقر كما يستخرج أيضاً من المناجم الغنية بالفوسفات مثل تلك الموجودة في جبل العنق بولاية تبسة وغيرها من المناطق الأخرى [31].

أثناء المعالجة الحرارية للعظم يفقد هذا الأخير جزء من وزنه عبر ثلاث مراحل [32]:

المرحلة الأولى ( $50-260^\circ\text{C}$ ): يتم فيها التخلص من الماء الموجود في العظم .

المرحلة الثانية ( $260-600^\circ\text{C}$ ): يتم في هذه المرحلة التخلص من المواد العضوية كمخ العظم والشحم والكولاجين الموجود في العظم. حيث تحترق لتنتج ثاني أكسيد الكربون والماء وكذا مواد عضوية.

المرحلة الثالثة ( $650-850^\circ\text{C}$ ): يتحرر ثاني أكسيد الكربون.

#### I. 2.3.8. المصدر الصناعي:

##### 1. في وسط رطب:

##### أ- طريقة الصول الجال:

من التقنيات المكتشفة قديماً لكن العمل بها بدأ في ستينيات القرن الماضي مع تزايد استخدام هذه التقنية لما فيها من ميزات لا تتواجد في الطرق التقليدية الأخرى. تبدأ هذه الطريقة بإذابة مساحيق حبيبات المواد الأولية سابقة التحضير والتي يطلق عليها السوالف، وهي غالباً ما تكون من الأكاسيد الكحولية (ألكوكسيدات)، التي تمتلك الصيغة العامة التالية  $M(OR)_x$ ، ونتيجة للتفاعلات المصاحبة لإذابة السوالف في المحلول يتكون ما يعرف بالصول أو المحلول الغروي وهو أشبه بمائع تعلق به راسب الحبيبات نانوية فائقة النعومة ونستطيع استخدام الصول الناتج عن عملية

الإذابة هذه لتشبيح وغمس أسطح المواد والمنتجات الفلزية وغير الفلزية حيث تترسب جزيئاته على أسطحها في صورة طبقات يمكن التحكم في سمكها وفقا للعرض والاستخدام الذي من أجله غطيت الأسطح بها، كما يستخدم الصول في تغطية أسطح المعدات لحمايتها من التآكل ويهيأ الصول بعد إزالة الماء منه لتكوين الهلام الجال الذي يجفف تجفيفا سريعا للحصول على مواد هلامية وهي عبارة عن جسيمات نانوية رخوة وغير متماسكة تتمتع بلزوجة عالية. وقد عرفت طريقة الصول جال تطورا كبيرا خلال السنوات الأخير وتعد من أفضل الطرق وأكثرها استعمالا وذلك لأسباب التالية [33]:

- قدرتها على إنتاج كميات ضخمة من حبيبات المواد النانوية متجانسة التركيب والبنية وتتمتع بنقاوة تصل إلى 99.99% .
- تعد الطريقة الأكثر تكلفة في عملية التحضير.
- تنتج من خلالها مواد نانوية لمعظم السبائك والمواد السيراميكية عند درجات حرارة منخفضة.

#### ب- طريقة الترسيب

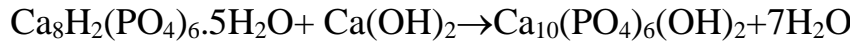
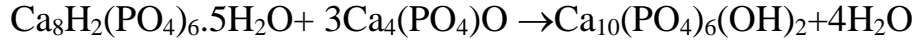
تضاف أملاح الكالسيوم ومركب الفوسفور إلى الماء أو تضاف الفوسفات قطرة بقطرة إلى المحلول الشاردي لملاح الكالسيوم. من بين الأملاح المستعملة نجد: نترات الكالسيوم، هيدروكسيد الكالسيوم، كلوريد الكالسيوم أو أسيتات الكالسيوم. هناك محلولين يشكلان مصدر للفوسفور هما: فوسفات الهيدروجين ثنائي الأمونيوم أو حمض الفسفوريك.

قام تشانغ شينغ ليو وآخرون بتصنيع الهيدروكسي أباتيت بطريقة الترسيب عند درجة حرارة 35°C و pH 10-11 انطلاقا من  $Ca(NO_3)_2$  ونترات الكالسيوم  $(NH_4)_2HPO_4$  حيث بينوا في بداية التفاعل أن النسبة Ca/P تكون اقل من 1.5 خلال 10 دقائق، وكان مطلوبا وقتا أطول بكثير للحصول على النسبة الستوكيومترية  $Ca/P=1.67$ . في نفس الدراسة إقترح الباحثون التسلسل الزمني التالي للحصول على HA [34]:

- تشكل فوسفات أوستوكالسيوم (OCP) غير المستقر  $Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$ .
- تحول جد سريع لل OCP إلى فوسفات الكالسيوم الغير متبلور (ACP):  $Ca_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$ .
- تحول تدريجي لل ACP إلى هيدروكسي أباتيت ناقص الكالسيوم (DCP).
- في النهاية ال DCP يتحول إلى هيدروكسي أباتيت (HA) مستقر  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)$ .

## ج - طريقة التحليل بالماء

يعتمد مبدأ هذه الطريقة على تسخين خليط من المتفاعلات فوق  $100^{\circ}\text{C}$  تحت ضغط عال بما فيه الكفاية ( $1\text{atm} <$ ) وذلك للسماح بارتفاع درجة الحرارة مع منع الماء من التبخر [35]. ويتم استعمال ثماني كالمسيوم الفوسفات مع رباعي كالمسيوم الفوسفات أو هيدروكسيد الكالمسيوم وفق التفاعلين التاليين [20]:



هذه الطريقة تؤدي إلى إنتاج مساحيق دقيقة، متجانسة ومتبلورة جدا.

## 2. في وسط جاف:

يستند مبدأ هذه الطريقة على التكليل، عموما بين  $900^{\circ}\text{C}$  و  $1100^{\circ}\text{C}$  للمتفاعلات الصلبة بكميات ستوكيومترية (مساحيق المتفاعلات مثل  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  مع  $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ ). نسبيا هذه الأخيرة بسيطة تسمح بإنتاج كميات كبيرة من المواد التي لها بنية وخصائص مرغوبة.

هذه الطريقة ليست بالضرورة مثالية لأنها تتطلب الكثير من الطاقة (درجة حرارة عالية جدا)، لكنها تسمح من ناحية أخرى بالحصول على مركبات ثنائية الطور بسهولة من نوع TCP/HAp أو HAp/CaO مما يسمح بالحصول على النسبة  $\text{Ca/P} > 1.67$  [36].

## I. 4.8. الاستعمالات الطبية للهيدروكسي أباتيت

للبيدروكسي أباتيت تطبيقات عديدة خاصة في المجال الطبي كطب الأسنان وتعويض العظام وعلى سبيل المثال نذكر:

## I. 1.4.8. عظم اصطناعي

قد تكون العظام الاصطناعية مسامية أو كثيفة وهذا حسب مقتديات الحاجة، وقد أكدت الدراسات الحيوية على وجوب امتلاك هذه الأخيرة مسامات مترابطة فيما بينها بهدف تسهيل نمو الخلايا الحية داخلها بشرط أن تكون غير ضارة [37].



الشكل I.4: عظم اصطناعي مشابه للعظم الحقيقي الأصلي [38].

### I.2.4.8. مفصل اصطناعي.

يستخدم الهيدروكسي أباتيت لتغليف المفاصل الاصطناعية كما هو موضح في الشكل بهدف تسهيل عملية الالتصاق مع العظم ومنع تآكل المعدن المستعمل في الوسط الحي، كذلك تجنب تأثير الوسط الحي بما قد يسببه هذا المعدن من عوارض جانبية [31].



الشكل I.5: مفصل ورك اصطناعي [31].

### I.3.4.8. جذور الأسنان.

تغلف المادة المغروسة على مستوى البرغي المثبت بطبقة من المواد المختلفة الهيدروكسي أباتيت بهدف الحفاظ على شكلها ومنع تدهورها [39].



الشكل I.6: كيفية زرع جدر سن داخلي وسطحي [31].

### I.5.8. أهم الأطوار الناتجة عن عدم إستقرار بنية الهيدروكسي أباتيت

للـهيدروكسي أباتيت أطوار مختلفة تظهر بالمعالجة الحرارية خاصة منها عملية التليد الناتجة عموماً عن عدم توفر صيغته الكيميائية المثالية وهي أساساً مرتبطة بقيمة النسبة  $Ca/P$  التي تختلف باختلاف طبيعة المواد المستعملة في استخراج هذه المادة [29]. من بين الأطوار الناتجة نجد أكسيد الكالسيوم  $CaO$  وثلاثي كالسيوم الفوسفات  $Ca_3(PO_4)_2$ ، فإذا كانت نسبة  $Ca/P$  أكبر من 1.67 يكون الطور الأكثر توقعاً في الظهور هو  $CaO$  الذي يتسبب في عدم تناسق داخل العينة بسبب القوة الناتجة عن تزايد حجم  $Ca(OH)_2$  أما عن الطور  $Ca_3(PO_4)_2$  فيتكون من أجل قيم  $Ca/P$  أقل من 1.67 هذا الطور يتميز بسرعة تدهوره داخل الجسم الحي [31].

### I.1.5.8. ثلاثي كالسيوم الفوسفات

يعتبر من أهم الأطوار التي يتحلل إليها الهيدروكسي أباتيت وذلك نظراً لعدم استقراره في درجات الحرارة الأكبر من  $1200^\circ C$  أو بزيادة إضافات هي ثلاثي كالسيوم الفوسفات (TriCalciumPhosphate) [40]. ويعتبر هذا الطور من الأطوار غير المرغوب فيها والدخيلة وذلك نظراً لانحلاله السريع في الوسط الحي (Biodegradable) وقد نجد لهذا الطور بنيتان هما  $\alpha-Ca_3(PO_4)_2$  الذي يمتلك بنية أحادية الميل (Monoclinique) ولديه ثابت الشبكة التالية  $(a = 12.887A^\circ, b = 27.280A^\circ, c = 15.219A^\circ, \beta = 126.20^\circ)$  الذي لديه بنية موشور سداسي (Rhomboédrique) ويمتلك ثابت الشبكة التالية  $(a = b = 10.439A^\circ, c = 37.375A^\circ, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ)$ .

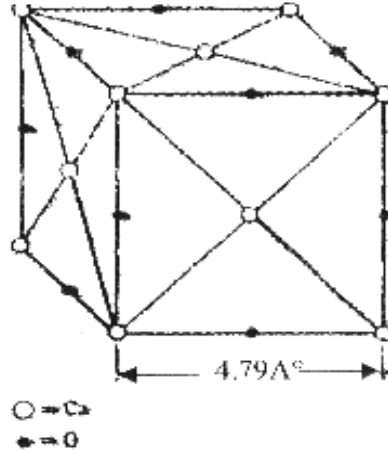
يكون الطور ذو البنية  $\alpha$  من ناحية الذوبان والانحلال أسرع منه إذا ما قارناه بالطور ذو البنية  $\beta$  والذي بدوره يكون أسرع من الهيدروكسي أباتيت  $HA > \beta-TCP > \alpha-TCP$  [14].

## I. 2.5.8. أكسيد الكالسيوم

يملك هذا الطور صيغة كيميائية من الشكل CaO ذو لون أبيض أو رمادي له درجة حرارة ذوبان تقارب  $2572^{\circ}\text{C}$  و درجة غليانه تقارب  $2850^{\circ}\text{C}$ ، يتفاعل مع الأكسجين والماء إذا ما تواجد في الهواء. يذوب في الماء مكونا هيدروكسيد الكالسيوم [41].

## 1. بنيته

إن بلورة الكلس عبارة عن شبكتين مكعبتين مركزتي الوجوه متداخلتين (الشكل) إحداهما للكالسيوم والأخرى للأكسجين، يضم كل ذرة أكسجين إلى ذرة كالسيوم أو العكس نحصل على شبكة مكعبة بسيطة (SC)، قيمة البعد بين ذرتين من نفس النوع يساوي  $a = 4.18\text{Å}$  [42].



الشكل I. 7: بنية الخلية الأولية لأكسيد الكالسيوم [43].

## 2. خواصه الكيميائية.

يمتاز أكسيد الكالسيوم بتفاعله مع الماء فعند إضافة الماء له فإنه يعطي ماءات الكالسيوم وحرارة شديدة منتشرة وفق المعادلة التالية [44]:



ينتج عن هذا التفاعل مسحوق ذو حبيبات دقيقة جداً، ويرجع ذلك إلى سرعة التفاعل والطاقة العالية الناتجة منه. بالإضافة إلى تفاعله مع الماء فإن CaO يتفاعل مع الأحماض قوية كانت أم ضعيفة.

**9.I. الفوسفات****1.9. I. مصدر الفوسفات**

تمتلك الجزائر إحتياطي هام من الفوسفات في جبل العنق بمدينة تبسة أقصى الشرق الجزائري، حيث تنتج الجزائر هذه المادة بنسبة 2.3 إلى 2.5 مليون طن في السنة، والمتكون أساسا من المركب  $P_2O_5$  بنحو 25 الي 26 % [45].

**2.9. I. لمحة عامة عن الفوسفات :**

يتكون فوسفات جبل العنق من ثلاث طبقات [46]:

- 1) الطبقة السفلى (Basale): يرمز لها بالرمز PBM14 يقدر سمكها بستة أمتار من الفوسفات وهي فقيرة من  $P_2O_5$  وكثيرة الدولوميت.
- 2) الطبقة الوسطى (Principale): تقدر بحوالي 16 متر وهي غنية بـ  $P_2O_5$  وقليلة الدولوميت ويرمز لها بـ PBM13.
- 3) الطبقة العليا (Sommitale): يرمز لها بالرمز PBM12 تقدر بحوالي 7 أمتار من الفوسفات القليل  $P_2O_5$  والغني بالدولوميت.

**3.9. I. دراسة خصائص الفوسفات:****1.3.9. I. التحليل الحراري الوزني (ATG):**

من خلال المنحني نميز ثلاثة تغيرات كبيرة للكتلة بدلالة درجة الحرارة [47]:

التغير الأول يظهر لنا فقدان للكتلة بنسبة من 1% إلى 2% يكون عند درجة الحرارة  $100^{\circ}C$ . ويرجع ذلك إلى خروج ماء الرطوبة من العينة.

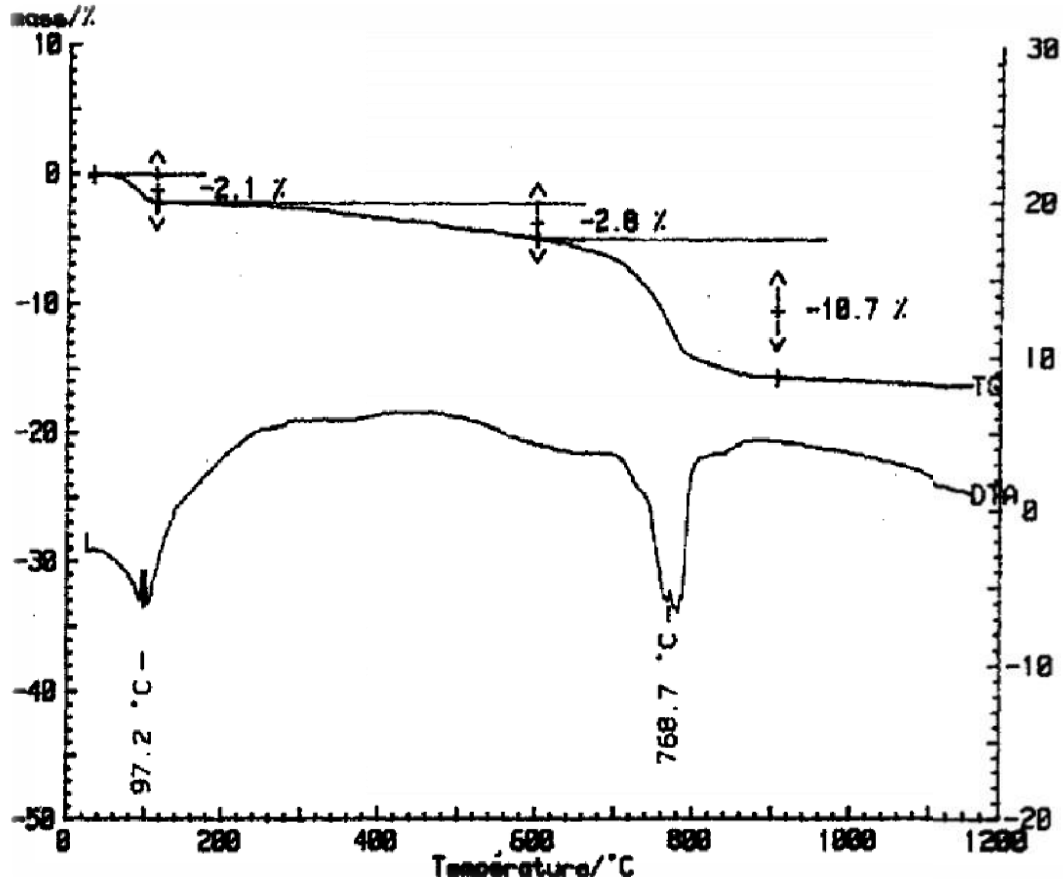
التغير الثاني يكون من 200 إلى  $500^{\circ}C$  حيث يحصل تناقص في نسبة كتلة العينة من (2% إلى 3%). ويرجع هذا التناقص إلى احتراق المواد العضوية وخروج الماء الداخل في التكوين.

التغير الثالث يكون من  $600^{\circ}C$  إلى  $980^{\circ}C$  (من 8% الي 10%). وهذا راجع إلى تحلل الكربونات مع خروج غاز  $CO_2$ .

## 2.3.9. I. التحليل الحراري التفاضلي ATD

تم ملاحظة نبضين ماصين للحرارة (Endo) عند درجتي الحرارة  $97.7^{\circ}\text{C}$  و  $768.7^{\circ}\text{C}$  على التوالي. النبض الأول ناتج عن تبخر ماء الرطوبة، والثاني عن عملية خروج الكربون الناتج عن تفكك كربونات الكالسيوم.

كما يوجد كذلك نبض ناشر للحرارة (Exo) ما بين درجتي  $400^{\circ}\text{C}$  و  $500^{\circ}\text{C}$  ناتج عن تحلل المواد العضوية [51].



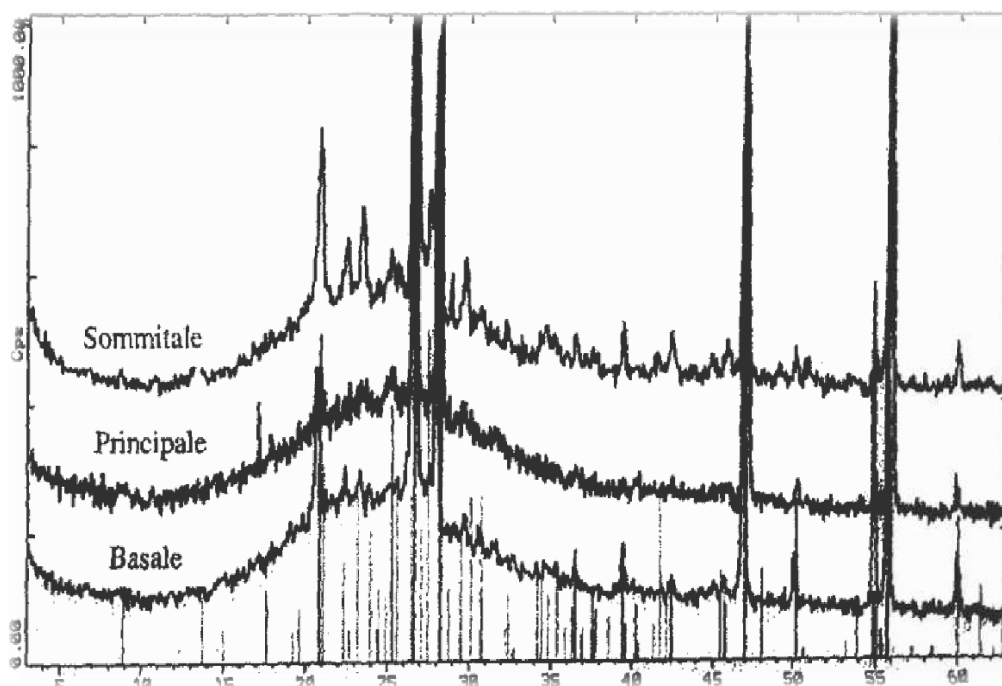
الشكل I. 8: منحي التحليل الحراري (TG) و (ATD) لعينة من الفوسفات [47].

## 3.3.9. I. التحليل بواسطة الأشعة السينية:

أعطت نتائج التحليل العينات بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية (DRX) للطبقات الثلاث كما هو موضح في الجدول التالي:

الجدول I. 5 : يبين المكونات الأساسية للفوسفات الخام بجبل العنق [47].

الأكاسيد الثانوية	الأكاسيد الرئيسية	الطبقات
-كوارتز -كالسيت	-الدولوميت -كاربونات هيدروكسيل أباتيت -كاربونات فليورو أباتيت -فليورو أباتيت	الطبقة العليا
-كوارتز -كالسيت	-كاربونات هيدروكسيل أباتيت -كاربونات فليورو أباتيت -الدولوميت	الطبقة الوسطى
-كوارتز -كالسيت -جبسيت	-كاربونات هيدروكسيل أباتيت -كاربونات فليورو أباتيت -الدولوميت	الطبقة السفلى



الشكل I. 9 : منحنيات الاشعة السينية للطبقات الثلاثة من الفوسفات [47].

## الفصل الثاني

### الطرق التجريبية المتبعة والأجهزة المستعملة

#### مدخل

تناولنا في هذا الفصل أهم المواد المستعملة في دراستنا وكذلك طرق التحليل والقياس التي نستعملها لتحديد بعض الخصائص. دون أن ننسى التعريف بأهم الأجهزة المستعملة.

**II. 1. المواد المستعملة.****II. 1.1. الفوسفات الطبيعي.**

تم استعمال مادة محلية متوفرة متمثلة في فوسفات الكالسيوم من جبل العنق بتبسة (الجزائر) حيث أن فوسفات جبل العنق عبارة عن هيدروكسي أباتيت يحتوي على نسبة عالية من الفوسفور ومن جهة أخرى فهو يحتوي على نسبة ضعيفة من الشوائب.

**II. 2.1. أكسيد الزنك (ZnO):**

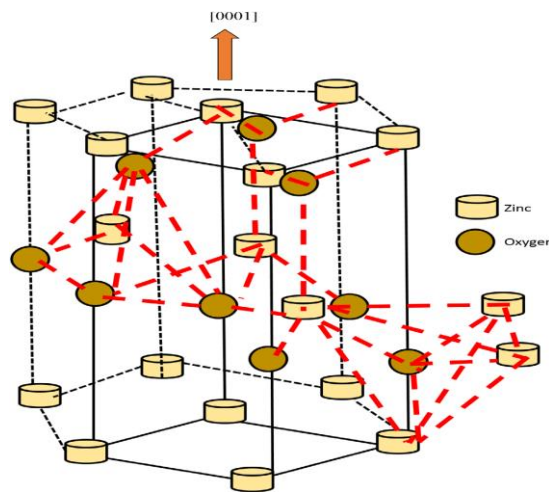
أكسيد الزنك النقي مركب صلب أبيض اللون يصفر عند التسخين بسبب التشوهات الشبكية، وهو مادة غير سامة لا يذوب في الماء أو الكحول بل يذوب في حامض الخليك والحوامض المعدنية [48]. والجدول يعرض بعض خصائصه:

الشكل II. 1. : جدول يوضح بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية للأكسيد الزنك [49].

اللون	الشكل	نقطة الغليان (°C)	نقطة الانصهار (°C)	الكثافة (g/cm <sup>3</sup> )	الكتلة المولية (g/mol)	البنية البلورية
ابيض	صلب	2360	1970	5.67	81.37	سداسي

يتبلور أكسيد الزنك في شبكة سداسية حيث تحتل ذرات الاكسجين مواقع الشبكة السداسية المتراسة، بينما تحتل ذرات الزنك نصف المواقع الرباعية، متوسط ثوابت الشبكة هما:

$$(a = 3.25A^0 \quad c=5.206A^0)$$



الشكل II. 2: التركيب البلوري لأكسيد الزنك [50].

**II.2. التدرج الحبيبي**

قمنا بترتيب المناخل بحيث يكون القطر الأكبر من الأعلى ويتدرج إلى الأصغر استعملنا مناخل ذات أقطار مختلفة كما يلي: 1000، 800، 500، 300، 200، 160، 100، 63، 40µm ثم قمنا بوضعها على الهزاز الميكانيكي من نوع GZS-1High-frequency sieve shaker نضع كتلة معلومة من الفوسفات الطبيعي في المنخل العلوي ونشغل الهزاز لمدة ساعة من الزمن. بعدها قمنا بقياس المحجوز على كل منخل وسجلنا النتائج في الجدول على شكل نسب وفق العلاقة التالية:

$$W(\%)=100*m_i/m_0$$

W(%) : تمثل نسبة الفوسفات المحجوزة في كل منخل.

m<sub>i</sub> : تمثل كتلة الفوسفات المحجوزة في كل منخل.

m<sub>0</sub> : كتلة الفوسفات الأولية الموضوعة في المنخل العلوي.

**II.3. تحضير مسحوق الفوسفات الطبيعي مع أكسيد الزنك**

قمنا بسحق المواد الأولية المتمثلة في الفوسفات الطبيعي المحجوز فوق المنخل ذو القطر 300µm، وأكسيد الزنك للحصول على نسب متفاوتة وهي على الترتيب: 1%ZnO+99%Ph، 2.5%ZnO+97.5%Ph، 5%ZnO+95%Ph، 7.5%ZnO+92.5%Ph، 10%ZnO+90%Ph ونضيف إليها 20ml من الماء المقطر. قمنا بعملية الخلط بواسطة ساحق آلي تصادمي بسرعة دوران ثابتة تقدر ب 350 دورة في الدقيقة وذلك لمدة 10 ساعة. ثم قمنا بتجفيف الخليط في فرن من نوع Memmert (UNB400) عند درجة حرارة 120°C لمدة 24 ساعة، بعد ذلك نسحق الناتج يدويا ونمرره في منخل ذو قطر 100µm. نقوم بكلسنة المسحوق في درجة حرارة مرتفعة نسبيا من رتبة 900°C، بعدها نسحق الناتج مرة أخرى يدويا ونمرره في المنخل ذو قطر 100µm.

**II.4. تشكيل العينات**

بعدها تحصلنا على المسحوق النهائي قمنا بتشكيل العينات وذلك بتطبيق كتلة قدرها 1.3 طن التي توافق ضغط قيمته 100MPa، حيث استعملنا جهاز كبس محوري يدوي هيدروستاتيكي من نوع Euro Labo تصل قيمة الكتلة التي يطبقها 25طن، وبالنسبة للعينات المحصل عليها تكون عبارة عن أقراص لها قطر ثابت يقدر ب 13 mm وأوزان متساوية.

## 5.II. تلييد العينات

العينات التي تم تشكيلها نقوم بتلييدها عند درجات حرارة مختلفة  $1150^{\circ}\text{C}$ ،  $1100^{\circ}\text{C}$ ،  $1000^{\circ}\text{C}$ ،  $1200^{\circ}\text{C}$ ،  $1250^{\circ}\text{C}$ ،  $1300^{\circ}\text{C}$ ،  $1350^{\circ}\text{C}$  درجة مئوية لمدة ساعتين بسرعة تقدر ب 10 درجات في الدقيقة داخل فرن كهربائي مبرمج. حيث يسمح لنا بالتحكم في كل من درجة حرارة التلييد وزمن التلييد وكذا سرعة التسخين والتبريد.

## 6.II. قياس التقلص بعد التلييد

تحسب نسبة التلييد بواسطة جهاز البالمير الذي تصل دقة قياسه إلى  $0.01\text{mm}$  وفق العبارة التالية:

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

حيث:

$R(\%)$  : النسبة المئوية للتقلص.

$D$  : قطر العينة بعد عملية التلييد.

$D_0$  : قطر العينة الابتدائي قبل التلييد ( $13.00\text{mm}$ ).

## 7.II. حساب الكتلة الحجمية

بالاستعانة بمبدأ ارخميدس قمنا بقياس الكتلة الحجمية للعينات وذلك بإتباع الطريقة التالية:

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

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

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

$$P.O = \frac{V_{P.O}}{V_m} (\%) = \left[ - \frac{D_{app} - D_{eff}}{D_{app} \times D_{eff}} \right] \times D_{th} \times 100$$

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

بحيث:

$D_{app}$ : الكتلة الحجمية للعينة بدون فراغات مفتوحة (Bulk Density).

$D_{eff}$ : الكتلة الحجمية للعينة بالفراغات المفتوحة (Apparent Density).

P.O: النسبة المئوية للفراغات المفتوحة.

$m_1$ : كتلة العينة في الهواء.

$m_2$ : كتلة العينة المملوءة بالكزيران في الهواء.

$m_3$ : كتلة العينة المملوءة بالكزيران في الماء.

$d_e$ : الكتلة الحجمية للماء وتساوي  $(0.9989\text{g/cm}^3)$ .

$d_x$ : الكتلة الحجمية للكزيران وتساوي  $(0.88\text{g/cm}^3)$ .

## II.8. صقل العينات

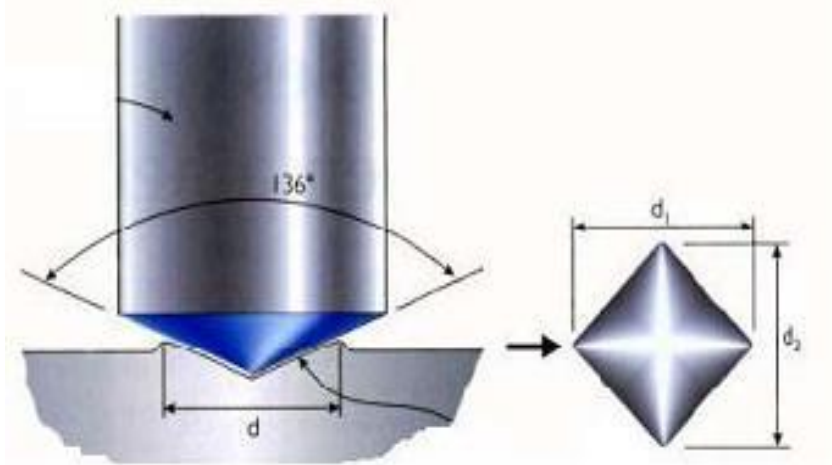
الهدف من الصقل جعل سطح العينات قابل للدراسة الماكروسكوبية والميكروسكوبية وكذلك لقياس الصلادة المجهريّة حيث قمنا بعملية الصقل الميكانيكي في جهاز خاص بالصقل من نوع MP-2B Grinder Polisher. استعملنا أوراق كاشطة من نوع كربيد السيليكون ذات الرقم 400، 600، 800، 1200، 2000، 4000 حيث يتم التنقل من ورق كاشط إلى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



الشكل II.3: جهاز الصقل الميكانيكي من نوع MP-2B Grinder Polisher .

## 9.II. قياس الصلادة المجهرية

لقياس الصلادة المجهرية للعينات المحضرة استعملنا طريقة فيكرس باستخدام جهاز من نوع (Zwick/Roell Indentec ZHV)، حيث طبقنا حمولة قدرها 100g لمدة 10 ثوان واستنتجنا قيمة الصلادة المجهرية كما هو مبين في الشكل (5.II) بتطبيق العلاقة التالية:



الشكل 4.II: اختبار فيكرس.

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

حيث:

P: الوزن المطبق بالغرام.

d : قطر فيكرس ويقاس بالميكرومتر.

$$d = (d1 + d2) / 2$$

استخدمنا لقياس الصلادة المجهرية جهاز من نوع Zwick/Roell Indentec ZHV.

## 10. II. أهم الأجهزة المستعملة :

### 1.10. II. الميزان

إستعملنا ميزان من نوع KERN ARS 220-4 ذي دقة قياس تصل إلى 10<sup>-4</sup> g.



الشكل II.5: ميزان كهروميكانيكي.

## II.2.10. الساحق الآلي

إستخدمننا لسحق الخليط ساحق آلي من نوع Planétaire (pulverisette 6) حيث يتكون من أسطوانة وكريات من الزيركون كتلتها 150 غرام. قطر الكرية الواحدة حوالي 15mm ويتسع حجم الاسطوانة ل 250ml ومبدأ عمل هذا الجهاز يعتمد على التصادم بين كريات الزيركون نتيجة الحركة الدورانية للجهاز وذلك بوجود كمية من الماء المقطر وذلك لتسهيل عملية السحق.



الشكل II.6: ساحق آلي من نوع Planétaire (pulverisette 6) .

## II.3.10. الفرن

استعملنا للمعالجة الحرارية فرن من نوع ST-1800MX-III ذو درجة حرارة قصوى تصل إلى 1800°C وهو جهاز قابل للبرمجة حيث يمكن من التحكم في سرعة التسخين وزمن المعالجة الحرارية.



الشكل II.7: فرن كهربائي من نوع ST-1800MX-III.

## II.4.10. جهاز بالمر

ويستعمل هذا الجهاز لقياس قطر وسمك العينات الملبدة وتصل دقة قياسه إلى  $10 \mu\text{m}$ .

## II.5.10. جهاز التحليل الحراري الكتلّي والتفاضلي DTA/DCS-TG

استخدمنا جهاز التحليل الحراري الكتلّي التفاضلي من نوع (labsys evo) حيث أن TG يقيس التغير في الكتلة بدلالة درجة لأي تفكك أو تبخر يحدث للمادة أما DTA فيقوم بتسجيل الفرق في درجة الحرارة المادة بدلالة درجة الحرارة المرجع لأي تحول يحدث للمادة ويترجم هذا إلى طاقة للتحول الحادث (تحول طوري، إعادة التبلور...).



الشكل II.8: صورة لجهاز التحليل الحراري الكتلّي التفاضلي من نوع (labsysevo).

## 6.10.II. جهاز حيود الأشعة السينية

استخدمنا هذا الجهاز للتعرف على الأطوار والمركبات المتشكلة، وجهاز حيود الأشعة المستعمل هو من نوع (panalytical x'pert pro) مع استعمال الأشعة السينية لمهبط النحاس (Cu(K $\alpha$ ))، ويتركز مبدؤه على قذف العينات بحزمة من الأشعة السينية أحادية اللون تنعرج عند اصطدامها بالمستويات وفق علاقة براغ:

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

n: رتبة الانعراج.

$\lambda$ : طول موجة الأشعة السينية.

$\theta$ : زاوية انعراج الأشعة.

$d_{hkl}$ : البعد بين المستويات البلورية.

وللقيام بعملية التحليل الكيفي للمادة يكفي تأشير خطوط الانعراج وترتيبها حسب تزايد شدتها ثم العودة إلى بطاقات A.S.T.M للكشف عن هذا العنصر أو الطور.

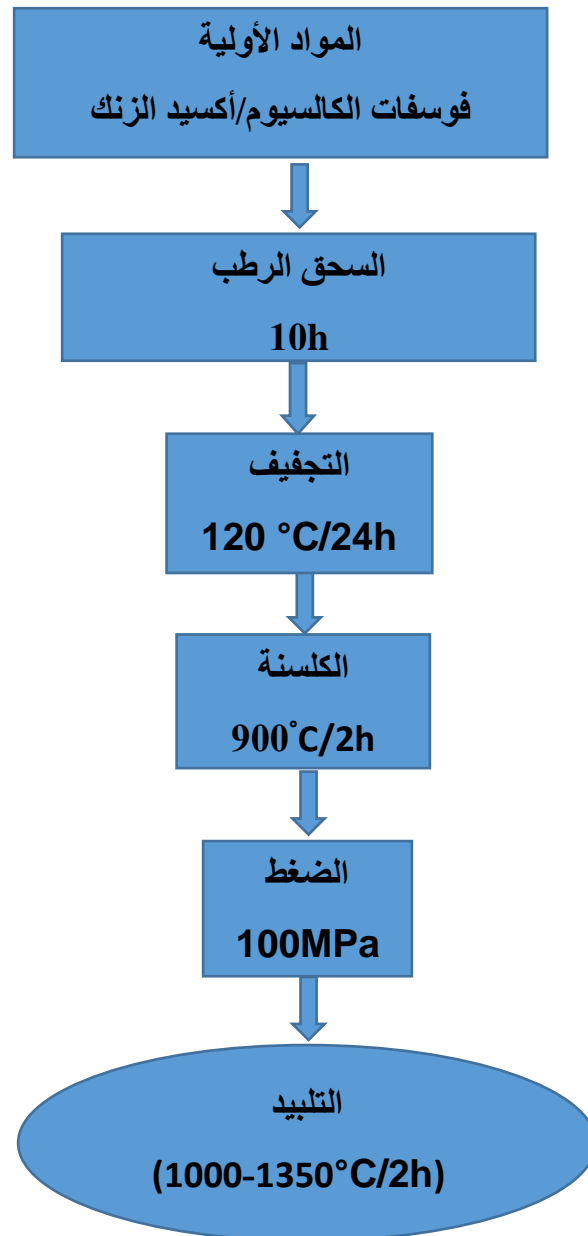


الشكل 9.II: جهاز حيود الأشعة السينية من نوع panalytical x'pert pro.

## II.7.10. جهاز حيود الأشعة تحت الحمراء

تعتبر تقنية مطيافية الأشعة تحت الحمراء من أسهل طرق التحليل المتبعة في المخبر، وهذا فيما يتعلق بالتحليل الفيزيائي-الكيميائي للمواد. حيث تسمح هذه التقنية بمعرفة الطبيعة الكيميائية للمواد، وذلك بواسطة ماثلة بعض أشرطة الامتصاص الموجودة في طيف المادة المدروسة، حيث يمثل كل شريط نمط لرابطة كيميائية معينة بين ذرتين. تركز تقنية FTIR على امتصاص المادة المدروسة للأشعة تحت الحمراء التي يمتد عدد الموجة (التردد) من 4000 إلى  $400\text{cm}^{-1}$  (أي أنها ذات طول موجة من 2.5 إلى  $25\ \mu\text{m}$ ) الموافق لمجال طاقة اهتزاز الجزيئات داخل المادة وبالتالي عندما تسقط حزمة اشعة ذات اطوال موجة (طاقة) مجاورة لطاقة اهتزاز جزيئات المادة، تقوم هذه الأخيرة بامتصاص الإشعاع الوارد(المناسب).

استخدمنا لهذا الغرض مطياف بتحويل فورييه، حيث يعمل على إرسال حزمة من الأشعة تحت الحمراء على العينة المدروسة، لتسقط فيما بعد هذه الأشعة على الكاشف ليحولها بدوره إلى إشارة كهربائية وبواسطة عملية تحويل رياضية تسمى بتحويل فورييه للإشارة الملتقطة، نحصل على طيف يمثل عدد الموجة بدلالة الامتصاص (الانتقال). ومنه للقيام بعملية التحليل الكيفي للمادة المدروسة يكفي تحديد التناسب بين أطوال الموجات الفعالة (المتصة) مع المجموعات الكيميائية الحاضرة في المادة، وقد تم وضع جداول خاصة لاستعمالها لتحديد الماهية الكيميائية للمادة المدروسة.



الشكل 10.II. مخطط موجز عن عمليات التحضير والتليد.

## الفصل الثالث

### النتائج التجريبية ومناقشتها

#### مدخل

قمنا في هذا الفصل بعرض ومناقشة النتائج التجريبية المتحصل عليها، حيث قمنا بتحليل المواد الأولية بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية وبعدها عرضنا نتائج تحضير وتلييد الهيدروكسي أباتيت المضاف إليه أكسيد الزنك بنسب مختلفة. في البداية حللنا وناقشنا كل من تقلص العينات والكتلة الحجمية وكذا نسبة الفراغات المفتوحة والصلادة المجهرية. تتبعنا بعد ذلك مختلف التحولات الطورية التي تحدث للمساحيق بواسطة جهاز التحليل الحراري التفاضلي وجهاز حيود الأشعة السينية.

### 1.III. تحليل المواد الاولية المستعملة

#### 1.1.III. التحليل الكمي لفوسفات الكالسيوم بواسطة فلورة الأشعة السينية :

من خلال تحليل سابق لفوسفات الكالسيوم بواسطة جهاز فلورة الأشعة السينية، حيث تم تحديد نسبة كل عنصر من العناصر على حدا. والجدول التالي يوضح نسبة كل عنصر [51]:

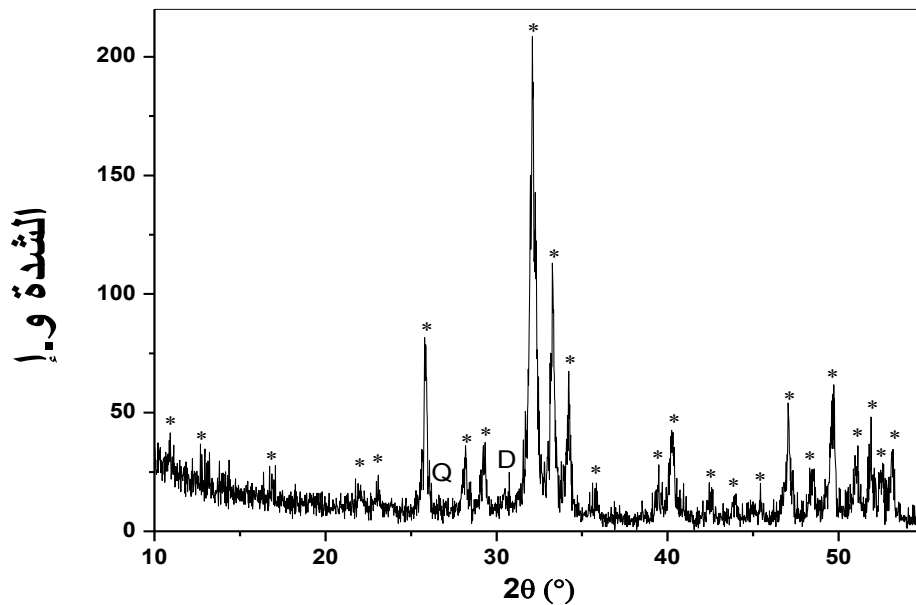
الجدول (1.III): جدول يوضح المركبات الكيميائية للفوسفات الطبيعي [51].

العنصر	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	P.F
النسبة %	0.41	0.41	53.16	26.74	0.69	0.85	3.26	0.1	0.75	11.74

#### 2.1.III. التحليل الكيفي بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية :

##### 1.2.1.III. تحليل فوسفات الكالسيوم :

أخذنا كمية من مسحوق فوسفات الكالسيوم وحللناه بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية، فتبين لنا أن المسحوق يحتوي على الهيدروكسي أباتيت كطور أساسي والكواتز والدولوميت كأطوار ثانوية (شوائب) كما هو موضح في الشكل (1.III):

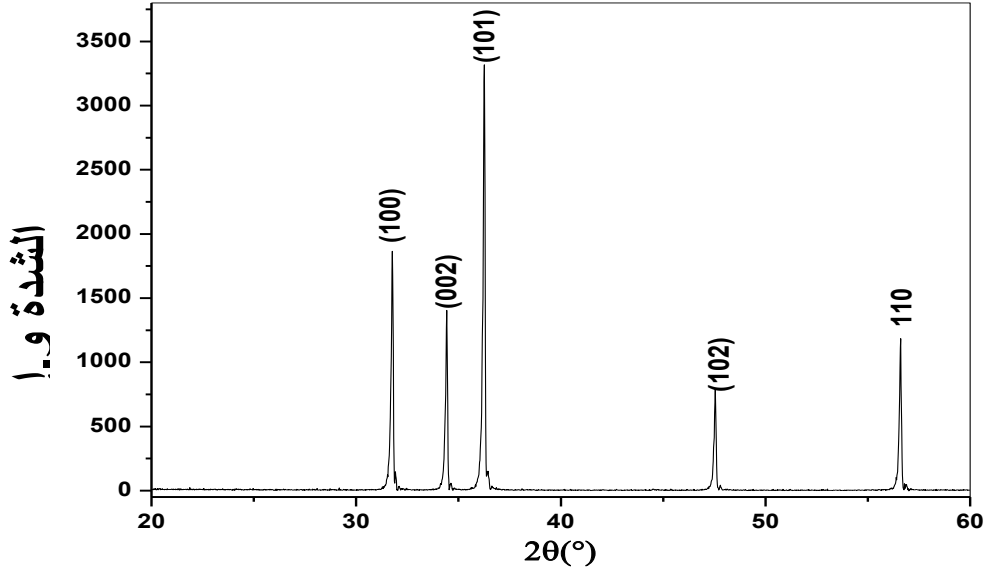


الشكل (1.III): طيف انعراج الأشعة السينية لمسحوق الفوسفات الطبيعي:

(\*): الهيدروكسي أباتيت، (Q): كوارتز، (D): دولوميت.

## III.2.2.1. تحليل أكسيد الزنك

قمنا بتحليل كمية من أكسيد الزنك بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية كما في الشكل (III-1)، حيث يبين مخطط الانعراج أن جميع الخطوط الظاهرة هي لطور وحيد هو أكسيد الزنك.



الشكل (III.2): طيف إنعراج الأشعة السينية للأكسيد الزنك.

## III.2. التدرج الحبيبي

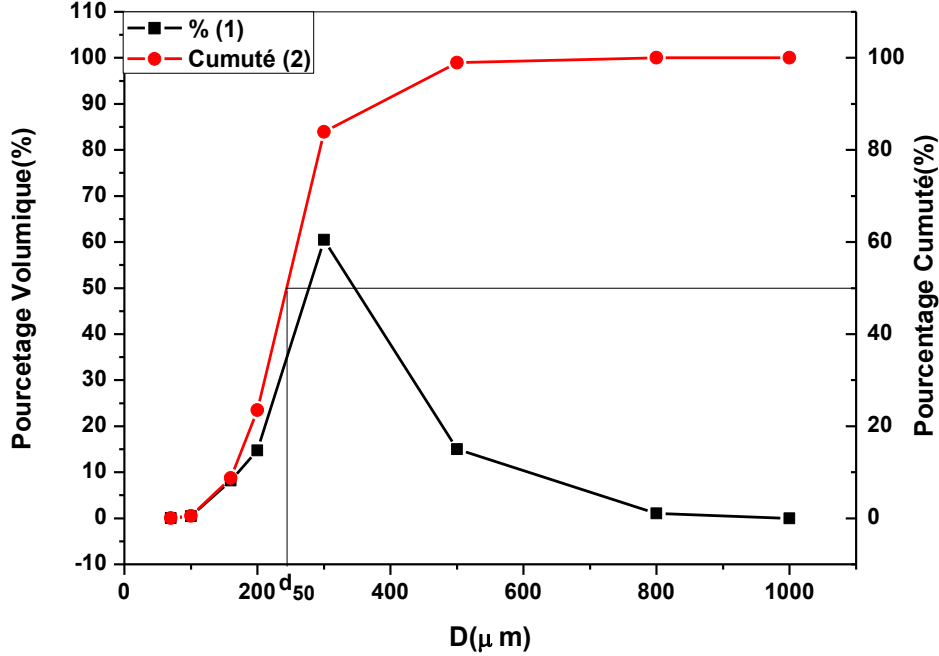
يمثل الشكل (III.3) التغير في التدرج الحبيبي لمسحوق الهيدروكسي أباتيت كمادة أولية لم تتم معالجتها مسبقاً.

**المنحني (1):** يمثل نسبة الوزن المحجوز من الفوسفات في كل منخل بدلالة أبعاد الثقوب في المناخل، حيث يبدأ المنحني بالارتفاع تدريجياً من  $100 \mu\text{m}$  إلى أن يبلغ أعلى قيمة له عند  $300 \mu\text{m}$  لينخفض بعدها عند القيمة  $800 \mu\text{m}$ .

من خلال المنحني يمكن أن نلاحظ بان الهيدروكسي أباتيت ذو نمط حبيبي واحد أي أن التوزيع الحبيبي محصور بين  $200 \mu\text{m}$  و  $500 \mu\text{m}$  لذلك قمنا باختيار الحبيبات ذات أقطار متوسطة تبلغ حوالي  $300 \mu\text{m}$  لأنها تمثل النسبة الأكبر.

**المنحني (2):** يمثل نسبة الكمية المحجوزة (التراكمية) من مسحوق الفوسفات الطبيعي على كل منخل. حيث نسجل ثبات في المنحني إلى غاية حوالي  $160 \mu\text{m}$  ثم تبدأ بالانخفاض تدريجياً إلى

غاية  $800\mu\text{m}$ . من خلال هذا المنحني نستطيع تحديد حجم متوسط للحبيبات الذي يبلغ حوالي  $d_{50}=244\mu\text{m}$ .

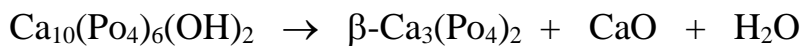


الشكل (3.III): منحنى التدرج الحبيبي لمسحوق الهيدروكسي أباتيت.

### 3.III. نسبة التقلص بعد التليد

يمثل الشكل (4.III) التغير في نسبة التقلص لعينات الهيدروكسي أباتيت مختلفة تراكيز أكسيد الزنك بدلالة درجة حرارة التليد.

نسجل زيادة خطية في نسبة التقلص بين درجتي الحرارة  $1000^{\circ}\text{C}$  و  $1150^{\circ}\text{C}$  بالنسبة لجميع العينات، ثم انخفاض نسبي عند درجة الحرارة  $1200^{\circ}\text{C}$  دلالة على انحباس الغازات الناتجة من التفكك النسبي للهيدروكسي أباتيت، وانحباس غاز بخار الماء الناتج داخل الفراغات المغلقة حسب المعادلة التالية:

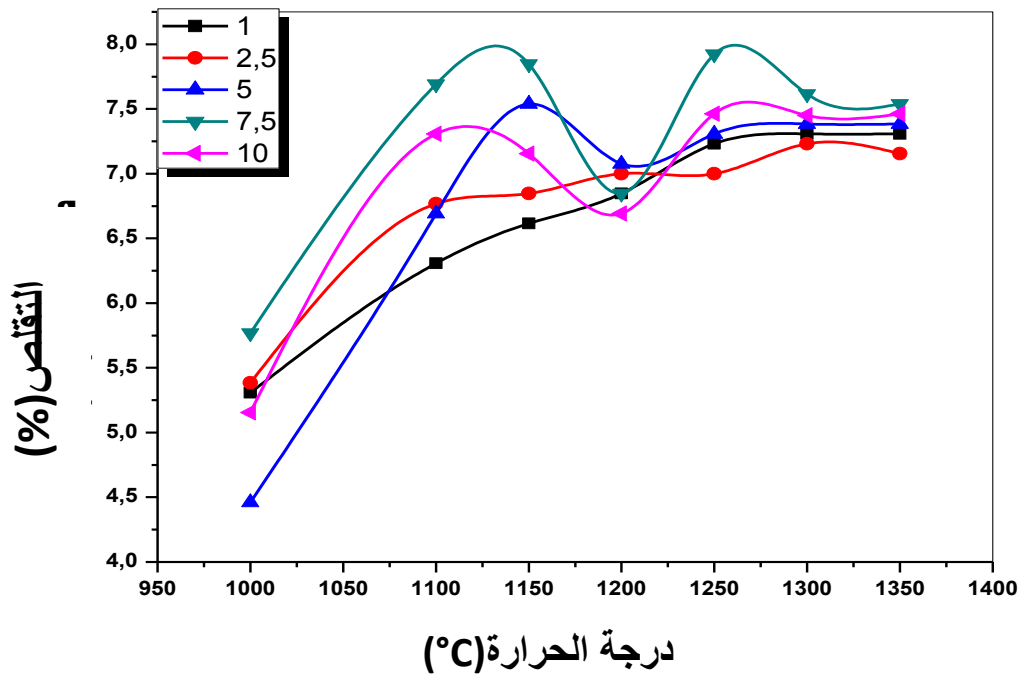


نسجل زيادة طفيفة في نسبة التقلص عند درجة الحرارة  $1250^{\circ}\text{C}$  وذلك بسبب خروج الغازات المحبوسة داخل الفراغات المغلقة. زيادة درجة الحرارة يؤدي إلى ارتفاع الضغط داخل هاته

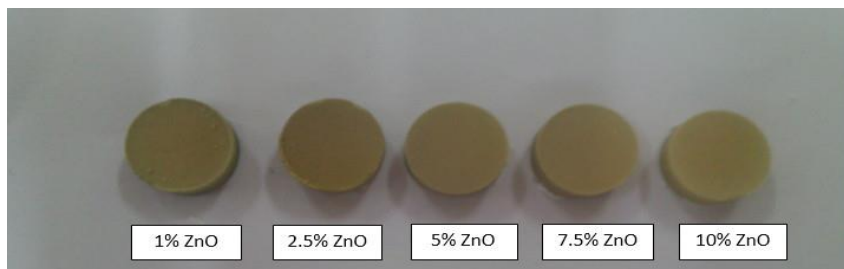
الفراغات مما يؤدي إلى خروج الغازات منها مسببا إعادة تشكيل للفراغات المفتوحة. مع زيادة درجة الحرارة نسجل ثبات في نسبة التقلص بالنسبة لجميع العينات دلالة على اكتمال عملية التلييد.

يمكن القول بأن إضافة أكسيد الزنك قد ساهم بشكل ملحوظ في عملية التلييد حيث أن نسبة التقلص تكون كبيرة بالنسبة للعينات التي تحتوي على تراكيز مرتفعة ( 7.5%، 10%)، حيث بلغت أكبر نسبة حوالي 8% بينما تكون منخفضة نسبيا في التراكيز الضعيفة (1%، 2.5%).

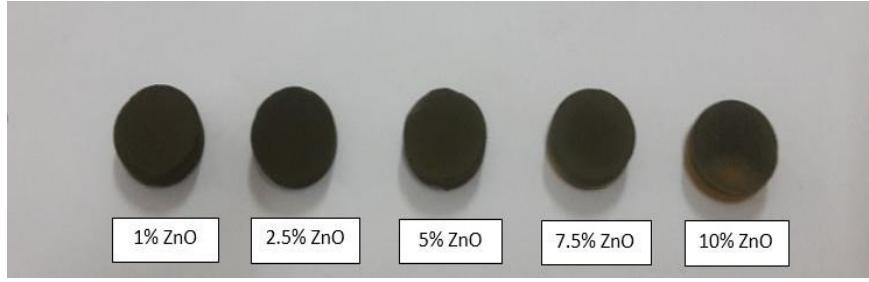
يبين الشكل (6.5) صور للعينات بمختلف التراكيز والملبدة عند درجة الحرارة  $1100^{\circ}\text{C}$  و  $1350^{\circ}\text{C}$  على التوالي، حيث نلاحظ من هاتين الصورتين بان العينات الملبدة عند  $1100^{\circ}\text{C}$  كان التقلص ضئيل مقارنة بالعينات الملبدة عند  $1350^{\circ}\text{C}$ ، كما كانت بلون أخضر فاتح ( $1100^{\circ}\text{C}$ ) والعينات الأخرى ( $1350^{\circ}\text{C}$ ) بلون أخضر عاتم.



الشكل (4.III): نسبة تقلص العينات مختلفة تراكيز أكسيد الزنك بدلالة درجة الحرارة



الشكل (5.III): صورة للعينات بمختلف تركيز أكسيد الزنك ملبدة عند درجة الحرارة  $1100^{\circ}\text{C}$ .



الشكل (6.III): صورة للعينات بمختلف تركيز أكسيد الزنك ملبدة عند درجة الحرارة  $1350^{\circ}\text{C}$ .

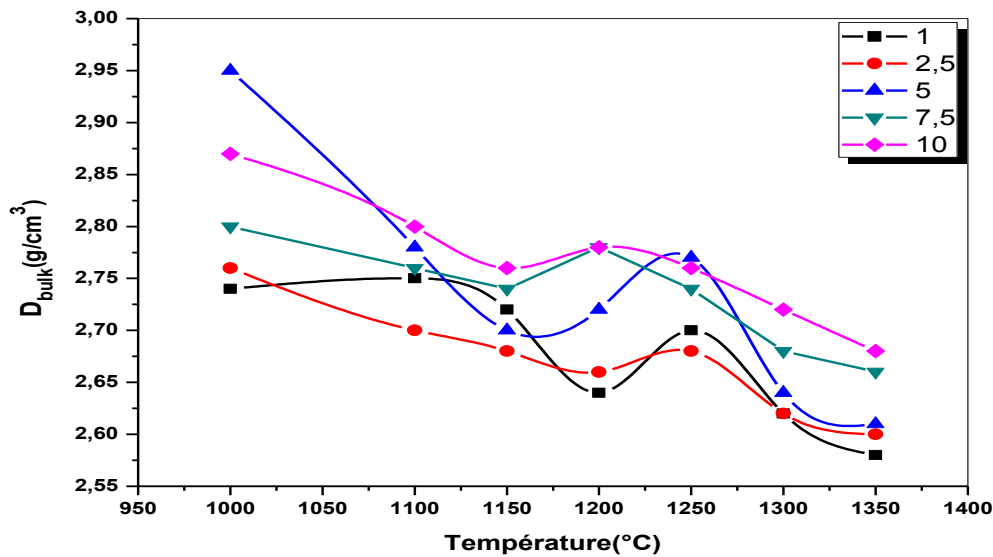
### 4.III. الكتلة الحجمية

#### 1.4.III. الكتلة الحجمية بدون فراغات مفتوحة

يمثل الشكل (7.III) التغير في الكتلة الحجمية بدون فراغات مفتوحة بدلالة درجة حرارة التليد لعينات الهيدروكسي أباتيت مختلفة تراكيز أكسيد الزنك.

في مجال درجة الحرارة من  $1000^{\circ}\text{C}$  الى  $1150^{\circ}\text{C}$  نلاحظ ثبات في الكتلة الحجمية بالنسبة للعينات ذات التركيز (1%)، بينما نسجل انخفاض نسبي في قيم الكتلة الحجمية بالنسبة للعينات الأخرى وهذا راجع الى انتفاخ العينات وانحباس الغازات كما ذكرنا سابقا.

في مجال درجة الحرارة من  $1200^{\circ}\text{C}$  الى  $1250^{\circ}\text{C}$  تكون قيم الكتلة الحجمية بدون فراغات مفتوحة محصورة بين  $2.65\text{g/cm}^3$  و  $2.80\text{g/cm}^3$ ، ثم تنخفض هذه القيم عند درجات الحرارة  $1300^{\circ}\text{C}$  و  $1350^{\circ}\text{C}$  حيث تكون محصورة بين  $2.60\text{g/cm}^3$  و  $2.70\text{g/cm}^3$ . يمكن تفسير هذا الانخفاض بتشكل الفراغات المغلقة.



الشكل (7.III): الكتلة الحجمية بدون فراغات مفتوحة للعينات بدلالة درجة الحرارة.

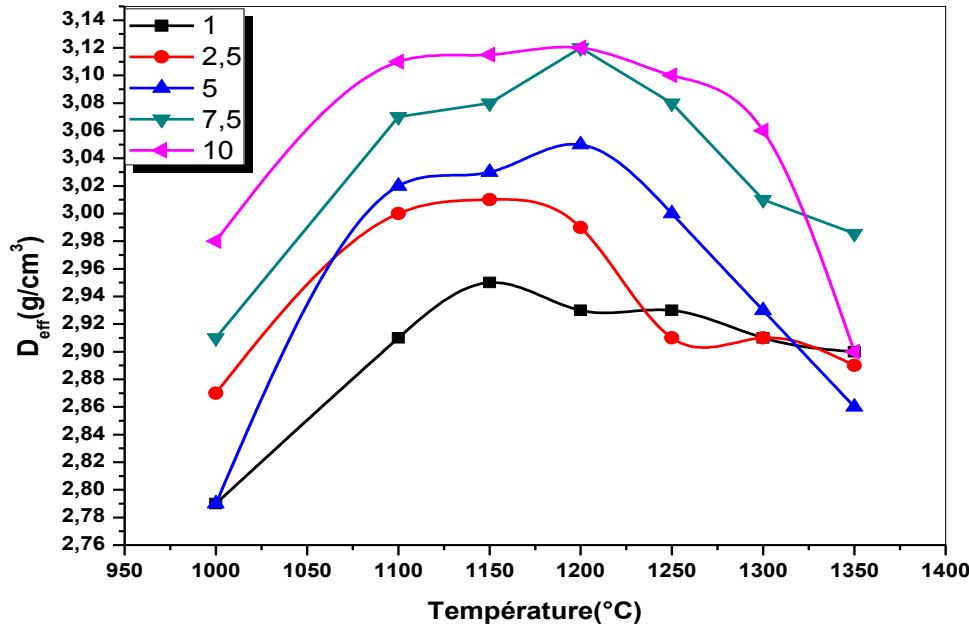
### 2.4.III. الكتلة الحجمية بالفراغات المفتوحة

يمثل الشكل (8.III) التغير في الكتلة الحجمية بالفراغات المفتوحة بدلالة درجة حرارة التليد لمدة ساعتين لعينات الهيدروكسي أباتيت مختلفة تراكيز أكسيد الزنك.

في المجال الحراري من  $1000^{\circ}\text{C}$  إلى  $1200^{\circ}\text{C}$  نلاحظ زيادة في الكتلة الحجمية لجميع العينات بسبب نقصان نسبة الفراغات المفتوحة.

في المجال الحراري من  $1100^{\circ}\text{C}$  إلى  $1250^{\circ}\text{C}$  نسجل ثبوت في الكتلة الحجمية لجميع العينات ماعدا العينة ذات التركيز 2.5% فإننا نلاحظ نقصان في كتلتها الحجمية في المجال الحراري من  $1200^{\circ}\text{C}$  الي  $1250^{\circ}\text{C}$  وذلك بسبب حدوث تضخم أولي للعينة.

أما في مجال درجة الحرارة من  $1250^{\circ}\text{C}$  الي  $1350^{\circ}\text{C}$  فإننا نسجل نقصان واضح في الكتلة الحجمية لجميع العينات التي تحتوي على نسب كبيرة من أكسيد الزنك ( 5% ، 7.5% ، 10%) ربما يرجع إلى تشكل أطوار سائلة.



الشكل (8.III): الكتلة الحجمية بالفراغات المفتوحة للعينات بدلالة درجة حرارة التليد.

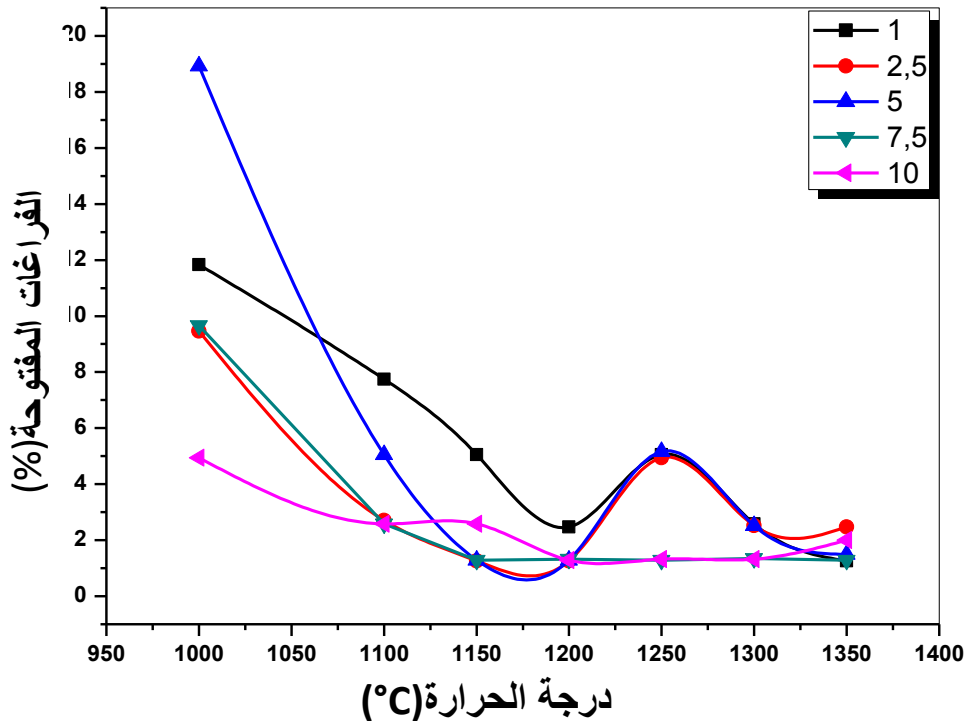
### 3.4.III. نسبة الفراغات المفتوحة

يمثل الشكل (9.III) التغير في نسبة الفراغات المفتوحة بدلالة درجة حرارة التليد للهيدروكسي أباتيت المضاف إليه نسب مختلفة من أكسيد الزنك.

نلاحظ بأن نسبة الفراغات المفتوحة تنخفض تدريجياً ابتداءً من درجة الحرارة  $1000^{\circ}\text{C}$  حتى  $1200^{\circ}\text{C}$  في جميع العينات دلالة على زيادة تلييد العينات، كما نلاحظ بأن العينات التي تحتوي على نسب مرتفعة من أكسيد الزنك كانت فيها نسبة الفراغات قليلة مما يدل على التأثير الإيجابي لإضافة أكسيد الزنك في التخلص من الفراغات المفتوحة.

عند درجة الحرارة  $1250^{\circ}\text{C}$  نلاحظ ارتفاع طفيف في نسبة الفراغات المفتوحة في العينات التي تحتوي على نسب قليلة من أكسيد الزنك (1%، 2.5%، 5%)، حيث أن إعادة تشكل هذه الفراغات يدل على خروج بعض الغازات الناتجة من التفكك النسبي للهيدروكسي أباتيت، بينما نسجل ثبات في نسبة الفراغات في العينات التي تحتوي على نسب معتبرة من أكسيد الزنك (7.5%، 10%) عند حوالي النسبة 1.29% مما يؤكد على الفعل الإيجابي لإضافة أكسيد الزنك.

في المجال الحراري من  $1250^{\circ}\text{C}$  إلى  $1350^{\circ}\text{C}$  نلاحظ استمرار الثبات في نسبة الفراغات بالنسبة للعينات ذات التركيز (7.5%، 10%)، بينما نسجل انخفاض في نسبة الفراغات حتى تكاد تنعدم بالنسبة للعينات ذات التراكيز (1%، 2.5%، 5%).



الشكل (9.III): نسبة الفراغات المفتوحة بدلالة درجة حرارة التلييد.

## 5.III. الصلادة المجهرية

لقياس الصلادة المجهرية استعملنا اختبار فيكرس لعينات من مسحوق الهيدروكسي أباتيت المضاف إليها نسب وزنية مختلفة من أكسيد الزنك، والمليدة عند درجات حرارة مختلفة، حيث طبقنا حمولة مقدارها 50g لمدة 10 ثواني. تم حساب الصلادة المجهرية للعينات بعد الصقل الجيد لها.

يوضح الشكل (10.III) تغير الصلادة المجهرية بدلالة درجة حرارة التليد لعينات من الهيدروكسي أباتيت مختلفة تراكيز أكسيد الزنك.

بالنسبة للعينات ذات التركيز 1% من أكسيد الزنك: تكون قيم الصلادة المجهرية ثابتة تقريبا في المجال  $1000^{\circ}\text{C}$  و  $1150^{\circ}\text{C}$  عند قيم محصورة بين 2.15GPa و 2.52GPa ثم ترتفع هذه الأخيرة بشكل سريع لتبلغ 4.64GPa عند درجة الحرارة  $1300^{\circ}\text{C}$  ثم تثبت تقريبا عند القيمة 4.50GPa في درجة الحرارة  $1350^{\circ}\text{C}$ ، نتيجة لزيادة نسبة التليد و تشكل بعض الأطوار (فوسفات الزنك  $(\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_2)$ ، الهوبيت  $(\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$  وفوسفات زنك الكالسيوم  $(\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2)$ ) ذات الصلادة العالية.

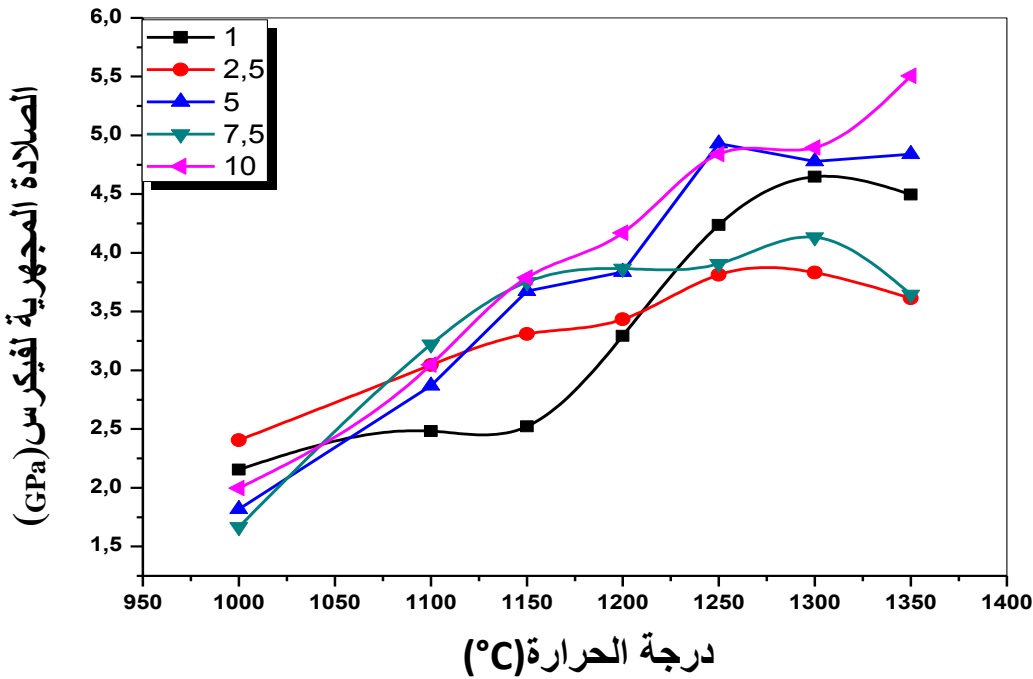
بالنسبة للعينات ذات التركيز 2.5% من أكسيد الزنك: نلاحظ بأن قيمة الصلادة المجهرية حوالي 2.40GPa عند درجة الحرارة  $1000^{\circ}\text{C}$ ، ثم تبدأ بالارتفاع تدريجيا لتبلغ 3.81GPa عند درجة الحرارة  $1250^{\circ}\text{C}$  لتثبت تقريبا عند القيمة 3.61GPa في درجة الحرارة  $1350^{\circ}\text{C}$ .

بالنسبة للعينات ذات التركيز 5% من أكسيد الزنك: نلاحظ بأن قيمة الصلادة المجهرية حوالي 1.81GPa عند درجة الحرارة  $1000^{\circ}\text{C}$ ، ثم تبدأ بالارتفاع الى ان تبلغ القيمة 4.93GPa عند درجة الحرارة  $1250^{\circ}\text{C}$ ، لتثبت تقريبا حتى درجة الحرارة  $1350^{\circ}\text{C}$  عند القيمة 4.80GPa.

بالنسبة للعينات ذات التركيز 7.5% من أكسيد الزنك: تكون قيم الصلادة المجهرية ضعيفة عند درجة الحرارة  $1000^{\circ}\text{C}$  حيث تقدر بحوالي 1.61GPa لترتفع تدريجيا حتى تصل إلى القيمة 4.13GPa عند درجة الحرارة  $1300^{\circ}\text{C}$ ، ثم تنخفض قليلا الي القيمة 3.64GPa في درجة الحرارة  $1350^{\circ}\text{C}$ .

بالنسبة للعينات ذات التركيز 10% من أكسيد الزنك: نلاحظ بان قيم الصلادة المجهرية تزداد بزيادة درجة الحرارة، حيث ترتفع تدريجيا من 1.91GPa عند  $1000^{\circ}\text{C}$  لتصل إلى 5.50GPa عند درجة الحرارة  $1350^{\circ}\text{C}$ .

انطلاقاً من منحنيات الصلادة المجهرية لعينات الهيدروكسي أباتيت المضاف إليه أكسيد الزنك بنسب مختلفة، نجد بأن أكبر قيمة للصلادة المجهرية هي تلك الموافقة للتركيز 10% من أكسيد الزنك عند درجة الحرارة  $1350^{\circ}\text{C}$  حيث بلغت القيمة  $5.50\text{GPa}$ ، وبالتالي فإن إضافة أكسيد الزنك تؤدي إلى التخلص من الفراغات المفتوحة و تشكيل بعض الأطوار مما يؤدي إلى تحسين عملية التليد و تحسين الخصائص الميكانيكية للهيدروكسي أباتيت.



الشكل (10.III): التغير في الصلادة المجهرية بدلالة درجة حرارة التليد.

### 6.III الدراسات التحليلية الحرارية

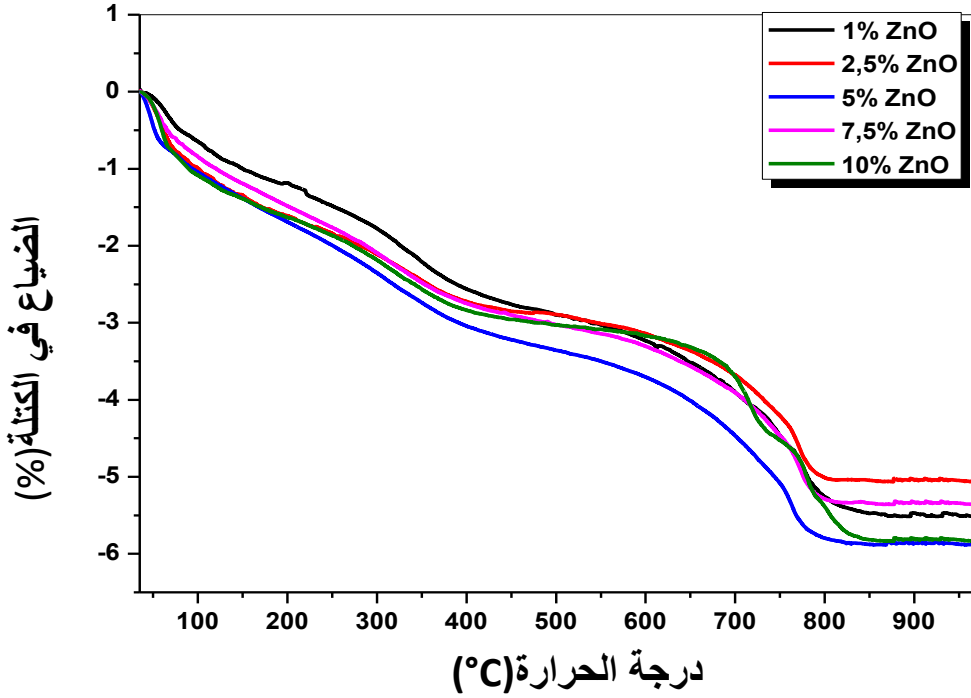
#### 1.6.III التحليل الحراري الكتلتي

يمثل الشكل (11.III) منحنيات التحليل الحراري الكتلتي TG بسرعة تسخين  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  لمسحوق الهيدروكسي أباتيت المضاف إليه تراكيز مختلفة من أكسيد الزنك حيث يمكننا ان نلخص التحولات التي تحدث للمساحيق اثناء المعالجة الحرارية كما يلي:

التغير الأول من  $50^{\circ}\text{C}$  إلى  $150^{\circ}\text{C}$ : يوجد تناقص في الكتلة ناتج عن خروج ماء الرطوبة من العينة.

التغير الثاني من  $250^{\circ}\text{C}$  إلى  $400^{\circ}\text{C}$ : نلاحظ تناقص في كتلة العينة ويرجع ذلك إلى إحتراق المواد العضوية.

التغير الثالث من 600°C إلى 800°C : نسجل تناقص في كتلة العينة وهذا راجع الي خروج غاز ثاني أكسيد الكربون (CO<sub>2</sub>) الناتج من تفكك كاربونات الكالسيوم (CaCO<sub>3</sub>) وفق المعادلة التالية:



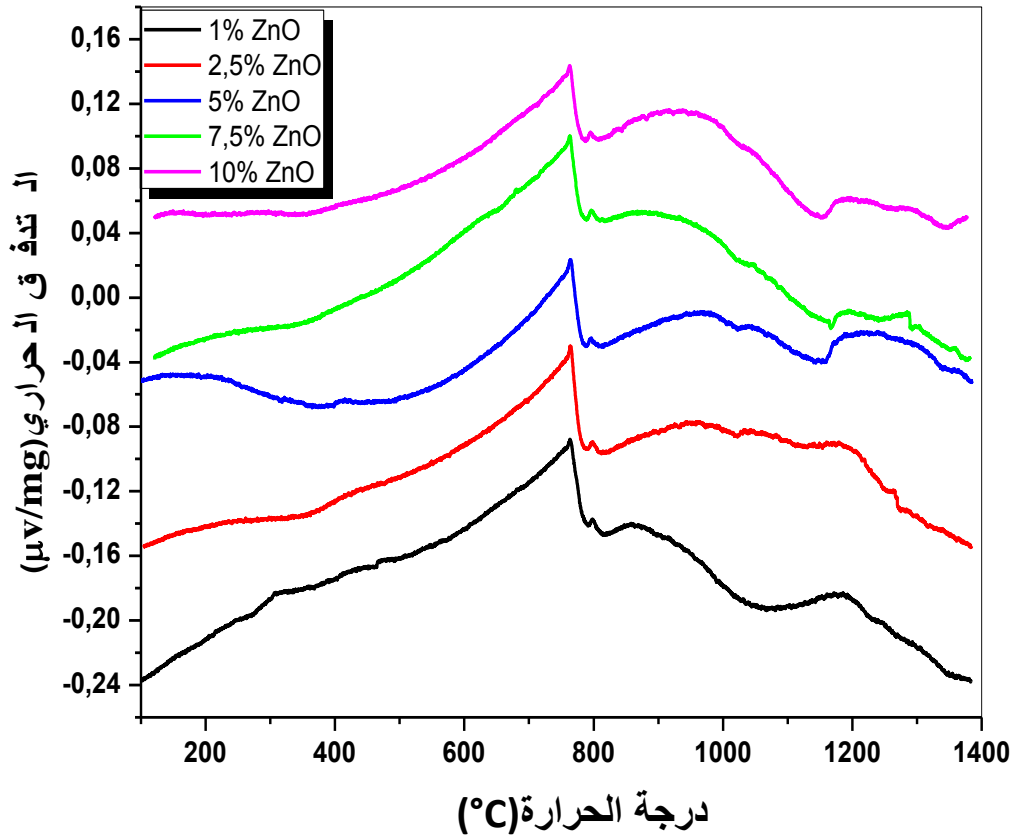
الشكل (11.III): التحليل الحراري الكتلي TG لعينات الهيدروكسي أباتيت مختلفة تراكيز أكسيد الزنك.

### 2.6.III التحليل الحراري التفاضلي DTA

يمثل الشكل (12.III) منحنيات التحليل الحراري التفاضلي لمسحوق الهيدروكسي أباتيت المضاف إليه تراكيز مختلفة من أكسيد الزنك، حيث يمكننا تلخيص التحولات التي تحدث للمساحيق أثناء هذه المعالجة كما يلي:

النبض الأول من 600°C الي 784°C: يرجع هذا إلى وجود تحول طوري لأكسيد الزنك.

النبض الثاني من 784°C الي 819°C: يرجع هذا التحول إلى إعادة تبلور الهيدروكسي أباتيت.

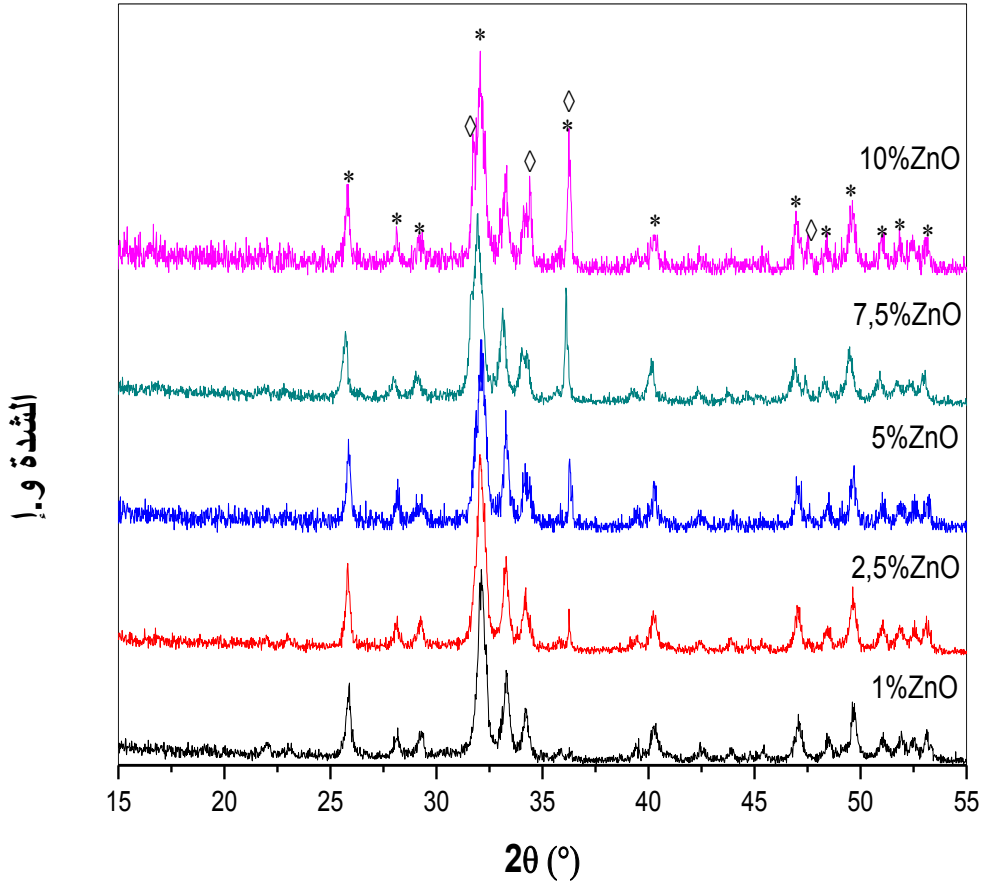


الشكل (12.III): التحليل الحراري التفاضلي DTA لمسحوق الهيدروكسي أباتيت المضاف اليه نسب مختلفة من أكسيد الزنك.

### 7.III. التحليل بواسطة انعراج الاشعة السينية

اخذنا مسحوق الهيدروكسي أباتيت المضاف اليه أكسيد الزنك بنسب 1%، 2.5%، 5%، 7.5%، 10% وحللناه بواسطة جهاز حيود الاشعة السينية كما هو موضح في الشكل (13.III)، حيث نلاحظ ما يلي:

وجود طورين اساسين هما الهيدروكسي أباتيت كطور ام واكسيد الزنك (ZnO) كطور إضافي، حيث ان نبضات الهيدروكسي أباتيت ذات عرض كبير ناتج عن عملية السحق (هيدروكسي أباتيت ضعيف التبلور) كما نلاحظ ان النبض الممثل لأكسيد الزنك (ZnO) يزداد مع زيادة نسبته في الخليط.

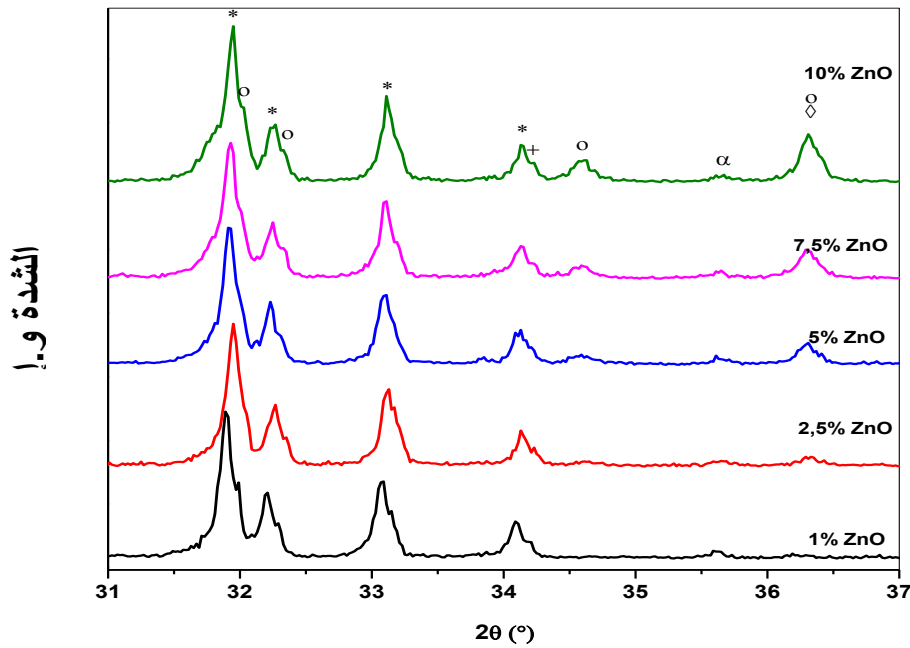
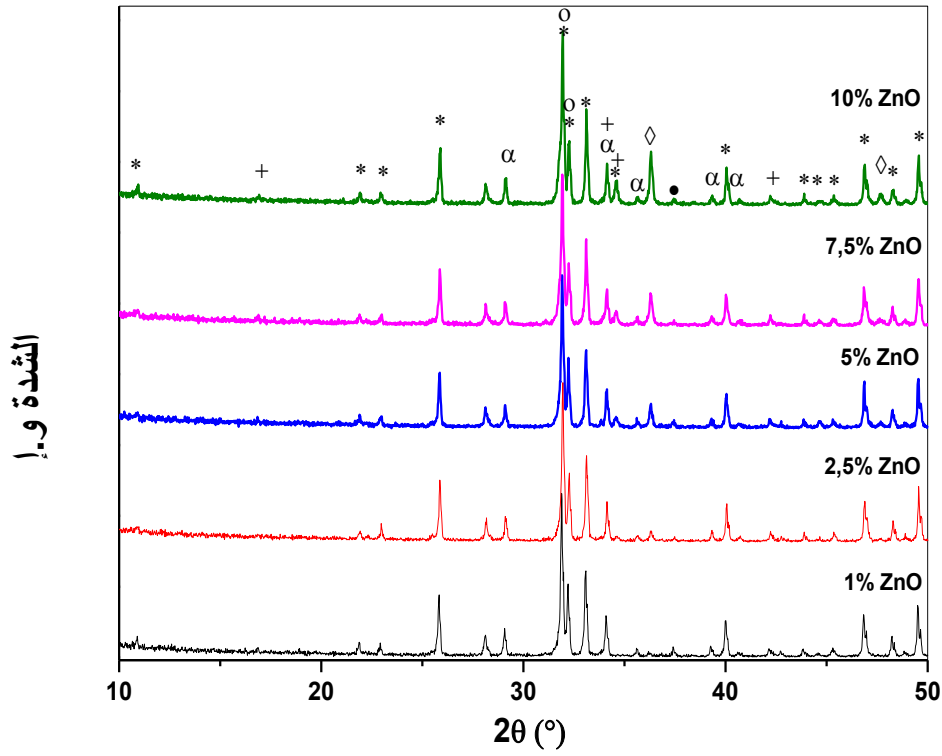


**الشكل (13.III):** أطيف انعراج الأشعة السينية لمسحوق الهيدروكسي أباتيت-أكسيد الزنك:

(\*) : الهيدروكسي أباتيت، (◇) : أكسيد الزنك.

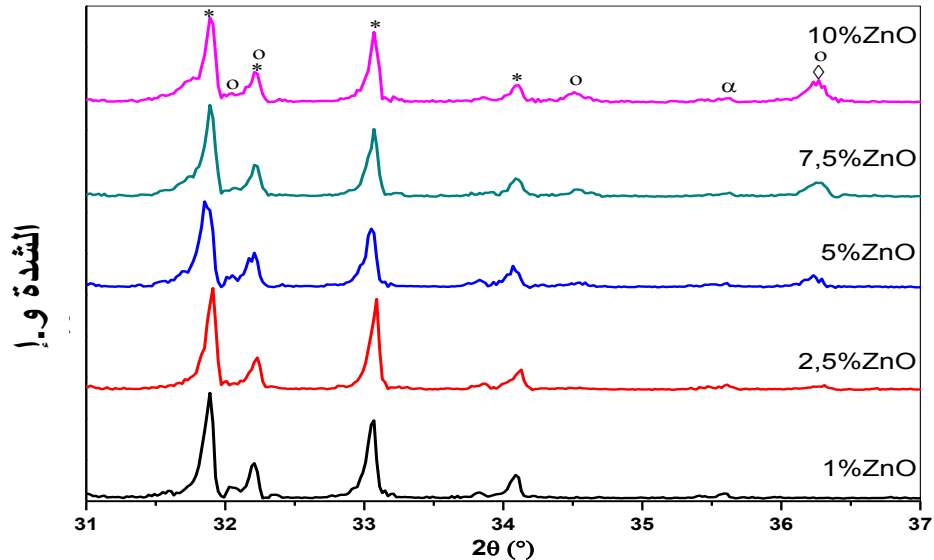
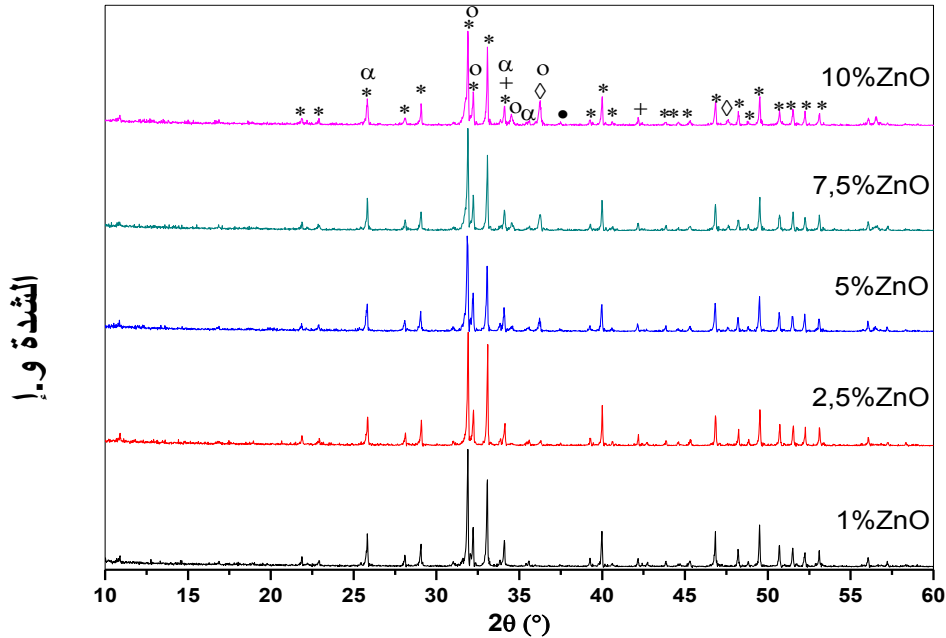
قمنا بدراسة أطياف الأشعة السينية لعينات الهيدروكسي أباتيت مختلفة تراكيز أكسيد الزنك والتي تمت معالجتها حرارياً لمدة ساعتين عند درجات الحرارة التالية:  $900^{\circ}\text{C}$ ،  $1100^{\circ}\text{C}$ ،  $1250^{\circ}\text{C}$ ،  $1350^{\circ}\text{C}$ ،

نلاحظ من خلال الشكل (14.III) الذي يمثل أطيف انعراج الأشعة السينية للعينات المعالجة عند درجة الحرارة  $900^{\circ}\text{C}$  إعادة تبلور الهيدروكسي أباتيت وتشكل بعض الأطوار الناتجة من تفاعل أكسيد الزنك (ZnO) مع الهيدروكسي أباتيت. بينت نتائج التحاليل أنها مكونة من فوسفات الزنك  $(\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_2)$ ، الهوبيت  $(\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$  وفوسفات زنك الكالسيوم  $(\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2)$



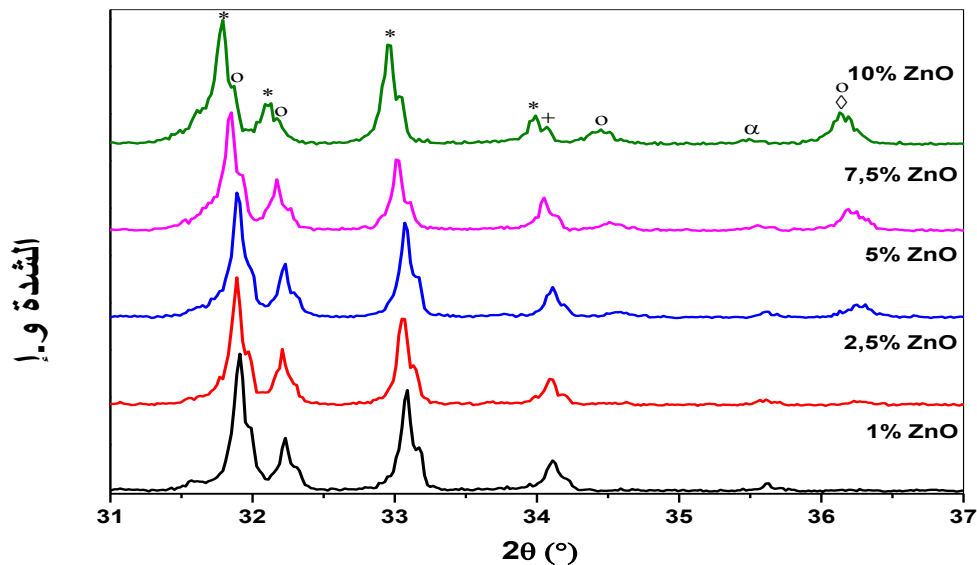
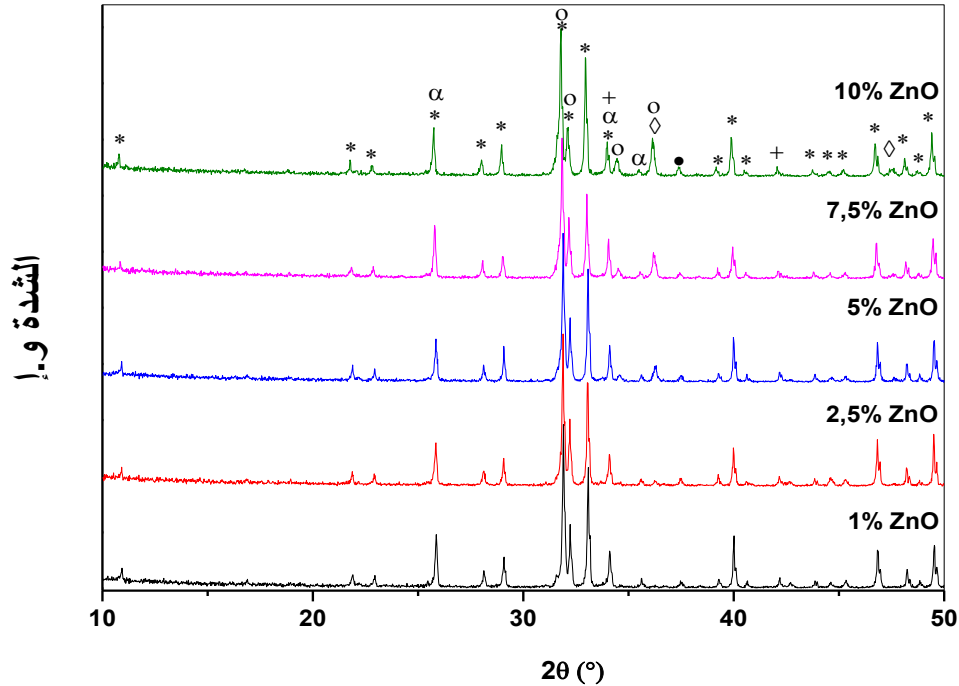
**الشكل (14.III):** أطيف انعراج الأشعة السينية لمسحوق الهيدروكسي أباتيت-أكسيد الزنك بتركيز مختلفة والمليدة عند درجة حرارة  $900^\circ\text{C}$  حيث: (\*) الهيدروكسي أباتيت، ( $\diamond$ ): أكسيد الزنك، ( $\alpha$ ): فوسفات الزنك، (+): الهوبيت ( $\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )، (o): فوسفات زنك الكالسيوم ( $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2$ ، أكسيد الكالسيوم (CaO)).

من خلال الشكل (15.III) الذي يمثل أطياف انعراج الأشعة السينية للعينات المعالجة عند درجة الحرارة 1100°C نلاحظ زيادة في نسبة  $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2$  مع تناقص طفيف في نسبة الهيدروكسي أباتيت بالإضافة إلى زيادة في تبلور هذا الأخير.



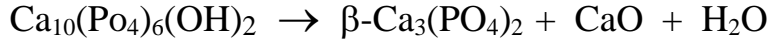
**الشكل (15.III):** أطياف انعراج الأشعة السينية لمسحوق الهيدروكسي أباتيت-أكسيد الزنك بتركيزات مختلفة والمعالجة عند درجة حرارة 1100°C حيث: (\*) الهيدروكسي أباتيت، (◇): أكسيد الزنك، (α): فوسفات الزنك، (+): الهوبيت ( $\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )، (o): فوسفات زنك الكالسيوم، (•): أكسيد الكالسيوم ( $\text{CaO}$ ).

يوضح الشكل (16.III) أطياف انعراج الأشعة السينية للعينات المعالجة عند درجة الحرارة  $1250^{\circ}\text{C}$ ، نلاحظ انخفاض طفيف في الزوايا المقابلة لنبضات الهيدروكسي أباتيت مما يدل على دخول ذرات الزنك داخل البنية البلورية للهيدروكسي أباتيت.

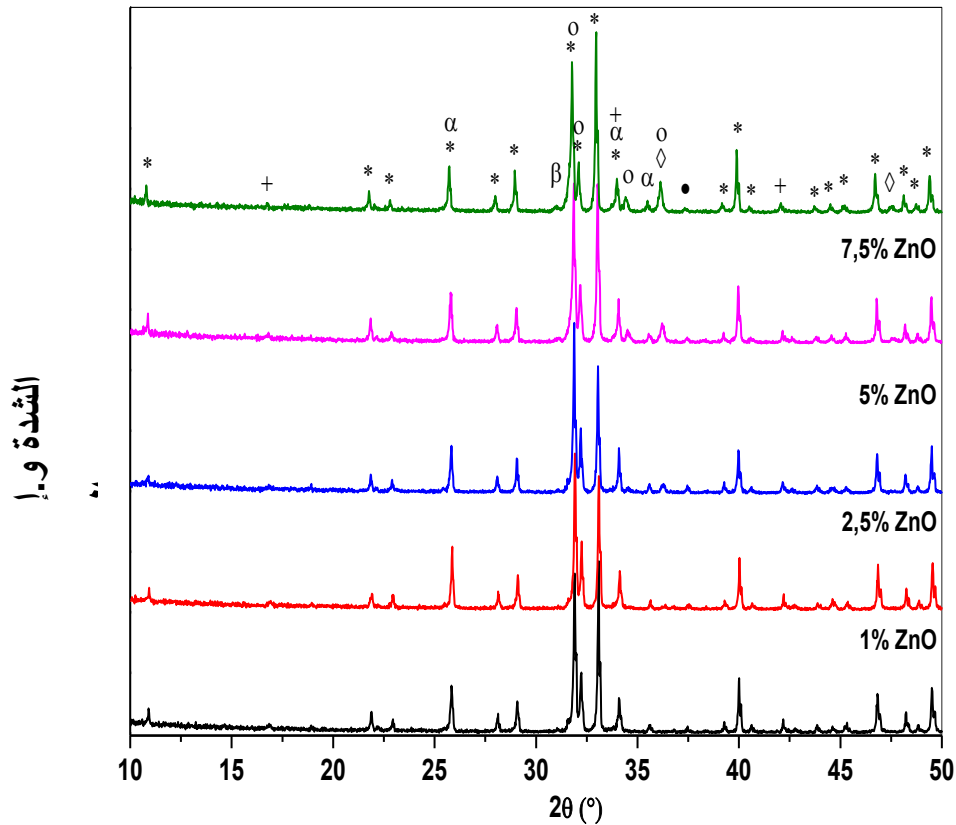


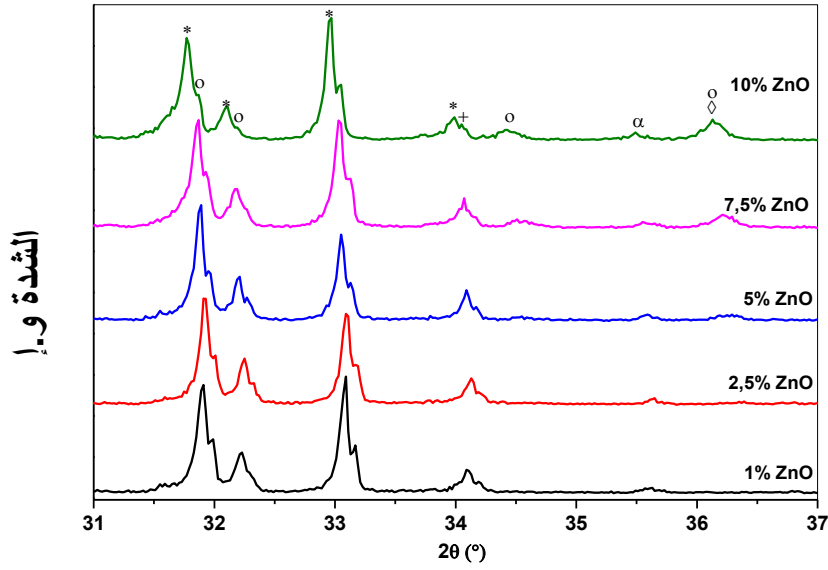
**الشكل (16.III):** أطياف انعراج الأشعة السينية لمسحوق الهيدروكسي أباتيت-أكسيد الزنك بتركيزات مختلفة والملبدة عند درجة حرارة  $1250^{\circ}\text{C}$ : (\*) : الهيدروكسي أباتيت، (◊) : أكسيد الزنك، (α) : فوسفات الزنك، (+) : الهوييت  $(\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ ، (o) : فوسفات زنك الكالسيوم  $(\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2)$ ، (●) : أكسيد الكالسيوم (CaO).

يمثل الشكل (17.III) أطياف انعراج الأشعة السينية للعينات المعالجة عند درجة الحرارة  $1350^{\circ}\text{C}$ . نلاحظ انحراف قليل في نبضات الهيدروكسي أباتيت نحو الزوايا الأصغر مع تفكك نسبي لهذه الأخيرة وتشكل الفوسفات الثلاثي ( $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) وفق المعادلة التالية:



من خلال تحليل أطياف الأشعة السينية نلاحظ تقريبا تشكل نفس الأطوار (فوسفات الزنك ( $\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_2$ )، الهوبيت ( $\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) وفوسفات زنك الكالسيوم ( $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2$ )، في مختلف درجات الحرارة بنسب متقاربة، كما نلاحظ زيادة في شدة النبض الملاحظ عند زاوية  $33^{\circ}$  مقارنة بالنبض الملاحظ عند  $32^{\circ}$  يمكن إرجاعه إلى تحول نسبي للهيدروكسي أباتيت من الصيغة  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  إلى الصيغة  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$ .



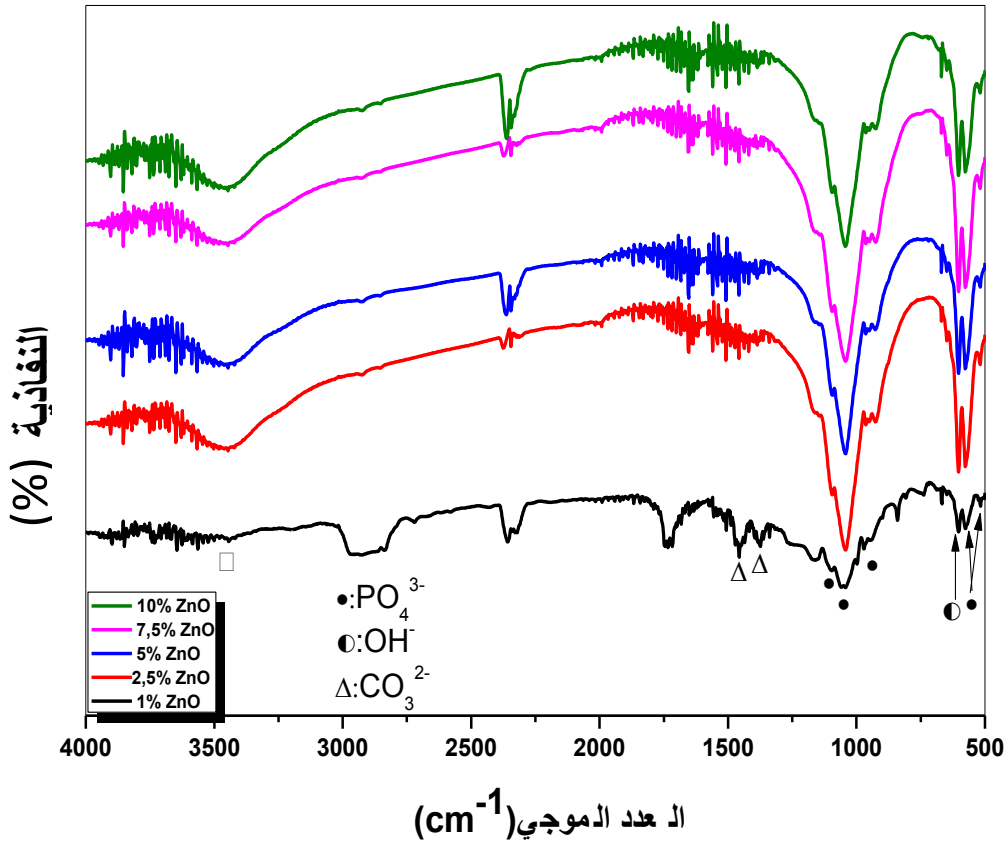


**الشكل (17.III):** أطياف انعراج الأشعة السينية لمسحوق الهيدروكسي أباتيت-أكسيد الزنك بتركيز مختلفة والمبلدة عند درجة حرارة  $1350^{\circ}\text{C}$ : (\*) الهيدروكسي أباتيت، ( $\diamond$ ): أكسيد الزنك، ( $\alpha$ ) فوسفات الزنك، (+) : الهوبيت ( $\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )، (o) : فوسفات زنك الكالسيوم ( $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2$ )، ( $\beta$ ) : الفوسفات الثلاثي ( $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ )، ( $\bullet$ ): أكسيد الكالسيوم ( $\text{CaO}$ ).

### 8.III. التحليل باستعمال الأشعة ما تحت الحمراء

تؤكد التحاليل بواسطة الأشعة ما تحت الحمراء أن مختلف الروابط الموجودة خاصة بالهيدروكسي أباتيت، حيث نلاحظ وجود أشرطة الامتصاص تقابل تردد كل من:  $\text{PO}_4^{3-}$  و  $\text{OH}^-$  و  $\text{CO}_3^{2-}$  غير أننا نلاحظ انخفاض في شدة نبضات الامتصاص الخاصة بـ  $\text{CO}_3^{2-}$  و  $\text{OH}^-$  مع زيادة نسبة أكسيد الزنك.

كما نلاحظ زيادة في شدة الأشرطة والنبضات الموافقة لـ  $\text{PO}_4^{3-}$  مع زيادة نسبة أكسيد الزنك وهذا راجع إلى زيادة استقرار الهيدروكسي أباتيت بفعل ذرات الزنك.



الشكل (18.III): التحليل بواسطة الأشعة ما تحت الحمراء لعينات ملبدة عند درجة الحرارة  $1350^\circ\text{C}$ .

## الخلاصة العامة

إن من أهم ما يمكن أن نستخلصه من دراستنا هذه هو معرفة مدى تأثير إضافات أكسيد الزنك في الخصائص الميكانيكية والفيزيائية للهيدروكسي أباتيت الطبيعي . حيث قمنا بتحديد الأطوار المشكلة للمواد الأولية المستعملة وهذا باستخدام جهاز حيود الأشعة السينية، ثم قمنا بتحديد التدرج الحبيبي ومعرفة متوسط حجم الحبيبات  $d_{50}$  للفوسفات الطبيعي الغير معالج مسبقا .

كما قمنا في بحثنا هذا بدراسة تأثير إضافات أكسيد الزنك بنسب مختلفة: 1%، 2.5%، 5%، 7.5%، 10% عند درجات الحرارة  $1000^{\circ}\text{C}$ ،  $1100^{\circ}\text{C}$ ،  $1150^{\circ}\text{C}$ ،  $1200^{\circ}\text{C}$ ،  $1250^{\circ}\text{C}$ ،  $1300^{\circ}\text{C}$ ،  $1350^{\circ}\text{C}$ ، علي نسبة التقلص والكتلة الحجمية ونسبة الفراغات وكذا الصلادة المجهرية لعينات الهيدروكسي أباتيت. بينت النتائج المتحصل عليها ان أكسيد الزنك المضاف قد ساهم في تحسين التلييد وذلك بالتخلص من الفراغات المفتوحة. كما حسن في الخصائص الميكانيكية حيث بلغت قيمة الصلادة المجهرية  $5.5\text{GPa}$ ، بالنسبة للعينات ذات التركيز 10% من أكسيد الزنك عند درجة الحرارة  $1350^{\circ}\text{C}$ ،. كما قمنا بتتبع مختلف التحولات الطورية من خلال نتائج التحليل الحراري التفاضلي وانعراج الاشعة السينية.

لقد أدت إضافة أكسيد الزنك الي تشكل بعض الاطوار مثل (فوسفات الزنك  $(\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_2)$ )، الهوبيت  $(\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$  وفوسفات زنك الكالسيوم  $((\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2))$ ، ذات الصلادة العالية مما ساهم في استقرار بنية الهيدروكسي أباتيت عند درجات الحرارة المرتفعة.

## قائمة المراجع

- [1] H. Ohgushi, M. Ishimura, T. Habata, S. Tamai, Porous ceramics for intra-articular depression fracture, *Biomaterials and bioengineering handbook*, Edition: Marcel Dekker, New York, (2000), 397-405.
- [2] س، زاوي، دراسة الخزفيات الحيوية المكونة أساسا من الديويسايد، رسالة دكتوراه جامعة قسنطينة 1، 2013
- [3] J. P. Marcier, G. Zambelli, W.Kurz, Introduction à la science des matériaux, presses polytechniques, 16, 452, (1999), 483- 484.
- [4] L. G. Donaruma, Biomaterials—an interfacial approach, LL Hench and EC Ethridge, Academic, London, 1982, 385 pp. No price given. 1983.
- [5] L. Hench, Bioceramics: from concept to clinic, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, (1991) 1487-1510.
- [6] س. شحلاط، تحضير ودراسة الولسطنائيت المحضرة من كاربونات الكالسيوم واكسيد السيليسيوم، رسالة ماجستير، جامعة منتوري قسنطينة.
- [7] S. Hulbert, Investigation of the potent of ceramics for surgical applications, *Biomaterials* Seattle, 1, (1971), 3-77.
- [8] L. L. Hench, Bioactive ceramics, in *Bioceramics: materials characteristics versus in vivo Behaviour*, Ed. P. Ducheyne & J. Lemons of NY Academy of science, 523, (1981), 54-71.
- [9] W. Cao, L. L. Hench, Bioactive Materials, *Ceramics International*, 22, (1996), 493-507.
- [10] A. C. Derrien, Synthèse et caractérisation physico-chimique géopolymères. Application : cinétique de minéralisation de géopolymères et du biomatériau  $\text{CaCO}_3$  Synthétique, Thèse de doctorat, Université de Rennes1, (2004).
- [11] ف. قرفة، تحضير الخزفيات لمختلف التطبيقات: البورسولان و/او الخزفيات الحيوية، رسالة دكتوراه جامعة الحاج لخضر باتنة 1.
- [12] س. شحلاط، تحضير ودراسة الخزفيات الحيوية المكونة اساسا من الولسطنائيت، رسالة دكتوراه، جامعة منتوري قسنطينة.
- [13] د. شفقة، دراسة شعاعية لتقييم الطعم الصناعي في المحافظة على العظم السنخي بعد قلع الاسنان، مجلة البعث، 2، (2004)، 36.
- [14] أ، حرابي، تحسين الخصائص الميكانيكية والبيولوجية للهيدروكسي أباتيت الطبيعي، رسالة دكتوراه، جامعة منتوري قسنطينة، 2016.
- [15] W. R , Moore, S. E, Graves, G.L , Bain, Synthetic bone graft substitutes, *Journal of surgery*, 71, 6 (2001), 354-361.

- [16] G. Guillemain, A. Meunier, P. Dallant, P. Cristel, J. C. Pouliquen, L. Sedel, Comparison of caral resorption and bone apposition with tow natural Corals of different porosities, *Journal of Biomedical Materials Research*, 23, (1989), 765-779
- [17] J. C. Elliott, *Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates*, Elsevier, 18, (2013), 404.
- [18] ع، خواوي، دراسة تأثير الاضافات في الخصائص الميكانيكية والفزيائية للهيدروكسي أباتيت الطبيعي، مذكرة ماستر المسيلة، 2017.
- [19] T. J. BERTT, J. W. OSBORNE, Effect of zinc in two gamma-2 dental amalgam systems, *Dental Materials*, 1 (3), (1985), 98-100.
- [20] A. Spence, *Basic medical anatomy*, Benjamin / Cummings Publishing Company (1990).
- [21] R. Coujard, J. Poirier, J. Rocardot, *Précis d'histologie humaine*, Paris, (1980), 210-230.
- [22] S. L. Gunderson & R.C. Schiavone, *International Encyclopedia of Composites, Inorganic Materials*, 38 (10), (2002), 973-984.
- [23] W. Suchanek & M. Yoshimura, Processing and Properties of HA-Based Biomaterials for Use as Hard Tissue Replacement Implants, *Journal of Materials Research*, 13 (1), (1998) 94-103.
- [24] A. F. Lemos, *Fabrication and Characterization of Modified Macro porous Bioceramics for Bone Regeneration*, Thèse de doctorat, Universidade do Porto (Portugal), (2008).
- [25] J. R. Van Wazer, *Phosphorus and its compounds*, Newyork, Inter sciences. 1, (1958), 530.
- [26] B. Wopenka, J. D. Pasteris, A mineralogical perspective on the apatite in bone, *Materials Science and Engineering: C.25* (2) 131, (2005).
- [27] D. McConnel, *Apatite. Its Crystal Chemistry, Mineralogy, Utilisation and Biologic occurrences*, springer-Verlag, (1973).
- [28] G. Montel, G. Bonel, J. C. Tromb, J. C. Heugheboert, C. Ray, Progrès dans le domaine de la chimie de composes phosphors solides à Structure d'apatite. Application à la biologie et au Traitement des minerais *Pure et Appl. Chem.* (52), (1980), 973-987.
- [29] S. Joschek, B. Nies, R. Kortz, A. Gopferich, Chemical and Physico-chemical characterization of porous Hydroxyapatite Ceramics Made of Natural Bone, *Biomaterials*, 21, (2000), 1645-1658.
- [30] W. Suchanek and M. Yoshimura. Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants. *J. Mater. Res.* 13, 1, (1998),94-117.

- ج. بلعمري، دراسة خصائص الهيدروكسياباتيت المستخلصة من عظم البقر، رسالة ماجستير جامعة منتوري [31] قسنطينة، 2005.
- [32] F. Peters, K. Schwarz, M. Epple. The structure of bone studied with synchrotron X-ray diffraction, X-ray absorption spectroscopy and thermal analysis, *Thermochimica Acta*, 361, (1-2), (2000),131-138.
- [33] R. Li, A. E. Clark, L. L. Hench, An investigation of bioactive glass powders by sol-gel processing , *Journal of Applied Biomaterials*, 2 ,(1991), 231-239.
- [34] C. Liu, Y.H., W. Shen, J. Cui, Kinetics of hydroxyapatite precipitation at pH 10 to 11, *Biomaterials*, 22.4, (2001), 301-306
- [35] D. Kherifi, Synthèse de l'hydroxyapatite par voie sol-gel, Mémoire de Master, Université Mohaded boudiaf M'sila, 2017.
- [36] M. Diallo-garcia , Hydroxyapatites, un système basique atypique modulable par la synthèse : vers l'identification des sites actifs, , Thèse de doctorat, Université pierre et marie curie, 2012.
- [37] H. R. Ramay, M. Zhang, Preparation of porous hydroxyapatite scaffolds by combination of the gel-casting and polymer sponge methods, *Biomaterials*, 24.19, (2003) 3293-3302.
- [38] T. Ito, T. sato, Virtual environment for collaborative design on hard tissue implants. *Proceedings 14th European Simulation Symposium*, A. Verbraeck, W. Krug, EDs. (C) SCS Europe BVBA, 2002.
- [39] A. Niznick, DDS. MSD. Achieving Osseointegration in Soft Bone: The Search for Improved Results. *Oral Health* 90, (2000) 27-32.
- [40] Y. Chen, X. Miao, Thermal and chemical stability of fluorohydroxyapatite ceramics with different uorine contents, *Biomaterials*, 26 (11), (2005), 1205-1210.
- [41] S. Budaveri, *The merck index*. Editor: Maryadele J. O'Neil, 11<sup>th</sup> edition. Merck and co. Inc 230 à 233 (1989).
- [42] R. S. Bouynton, *Chemistry and Technology of Lime and Limestone*, (1967).
- [43] Y. Y. Shi, G. L. Messing, R. C. & Bradt, Reactive-Phase Calsintering of Calcium - Carbonate-Derived Lime. *Journal of the American Ceramic Society*, 67.6 (1984). 109-111
- [44] S, wojciech and Y, Masahiro, processing and properties hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants, *J. Mater. Res.*, 13. 1, (1988) 94-117.
- [45] G. Rranichin, les phosphates de chaux sèdementaires de la région de Djebel Onk (Algérie). *SERM Paris* 85, (1963).
- [46] N. Bezzi, D. Merabet, N. BenAbdEslem, H. arkoub, caracterisation physico-chimique du

- minéral de phosphate de Bled El Hadba - Tebessa, *Ann. Chim. ScL Mat*, 26 (6), (2001). 5-23
- [47] N. Benabdeslam, Influence de la composition chimique et minéralogique du phosphate noire de Djebel Onk (Tebessa-Algeria) sur la procède de traitement, thèse de Magister, université de Bèjaia-Algérie, 2001.
- [48] H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, and C. Jagadish, *Semiconducting Transparent Thin Films*”, Institute of Physics Publishing, Bristol, 1, (1995).
- [49] R. C. Weast and M. J. Astle, *Hand Book of Chemistry and Physics*, CRC Press, (1979).
- [50] V. Saxena, A. Hasan, L. M. & Pandey, Effect of Zn/ZnO integration with hydroxyapatite: a review. *Materials Technology*, 33,2, (2018), 79-92.
- [51] H. Dilmi, Elaboration et caractérisation de biocéramiques à partir de phosphate naturel, Mémoire de Master, Université de M’sila, (Algérie), (2015).

## ملخص:

يهدف هذا العمل إلى دراسة تأثير إضافات أكسيد الزنك على الخصائص الفيزيائية والميكانيكية للهيدروكسي أباتيت الطبيعي (فوسفات جبل العنق بولاية تبسة-الجزائر). في البداية قمنا بتحليل المواد الأولية بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية، ثم درسنا التوزيع الحبيبي للفوسفات الطبيعي ومتوسط حجم الحبيبات. بعدها قمنا بتحضير مساحيق الهيدروكسي أباتيت بإضافة نسب وزنية مختلفة من أكسيد الزنك: 1، 2.5، 5، 7.5 و 10%. ثم عالجنها حرارياً عند درجات حرارة مختلفة (من 1000°C إلى 1350°C). لاحظنا من خلال هذه الدراسة أن أكسيد الزنك المضاف قد ساهم في تحسين التلبيد وذلك بالتخلص من الفراغات المفتوحة، كما لاحظنا تحسن في الخصائص الميكانيكية، (صلادة مجهرية تقدر بحوالي 5.5GPa عند إضافة 10% من أكسيد الزنك للعينة المعالجة عند درجة حرارة 1350°C). إضافة أكسيد الزنك أدت إلى تشكل بعض الأطوار مثل (فوسفات الزنك  $(Zn_2(PO_4)_2)$ ، الهوبيت  $(Zn_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O)$  وفوسفات زنك الكالسيوم  $(CaZn_2(PO_4)_2)$ ) ذات الصلادة العالية مما ساهم في استقرار بنية الهيدروكسي أباتيت عند درجات الحرارة المرتفعة.

**الكلمات المفتاحية:** الفوسفات الطبيعي، الهيدروكسي أباتيت، أكسيد الزنك، الخصائص الميكانيكية.

## Résumé :

Le but de ce travail est d'étudier l'effet des additions de l'oxyde de zinc sur les propriétés physique et mécaniques de l'hydroxyapatite naturel (Phosphate de Djebel El-Onk Tebessa - Algérie). Au début, nous avons caractérisé les matières premières par la DRX, ensuite nous avons étudié la distribution granulométriques de phosphate naturel et la taille moyenne des grains. Nous avons préparé les poudres d'hydroxyapatite avec différentes taux massiques d'oxyde de zinc : 1, 2.5, 5, 7.5 et 10 %. Ensuite, nous avons traité thermiquement ces échantillons aux différentes températures (1000°C à 1350°C). Nous avons remarqué par cette étude que l'ajout de l'oxyde de zinc a contribué à l'accélération du frittage, en éliminant la porosité ouverte. Nous avons remarqué également une amélioration des propriétés mécaniques (micro-dureté égale 5,5GPa pour le cas de l'échantillon contenant 10% d'oxyde de zinc et traité à 1350°C). L'addition de l'oxyde de zinc a conduit à la formation de certaines phases comme (Phosphate de zinc  $(Zn_2(PO_4)_2)$ , Hopiete  $(Zn_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O)$ ), phosphate de zinc de calcium  $(CaZn_2(PO_4)_2)$  avec une dureté élevée, qui a contribué à la stabilité de la structure de l'hydroxyapatite à des températures élevées.

**Mots-clés :** Phosphate naturel, Hydroxyapatite, Propriétés mécaniques, Oxyde de zinc

## Abstract :

The aim of this work is to study the effect of additions of zinc oxide on the physical and mechanical properties of natural hydroxyapatite (Phosphate of Djebel El-Onk Tebessa-Algeria). At the first, we characterized the raw materials by the XRD, and then we studied the particle size distribution of phosphate and the average particle size. We prepared the powders of hydroxyapatite with different mass ratios of zinc oxide: 1, 2.5, 5, 7.5 and 10%. Then, we thermally treated these samples at different temperatures (1000°C to 1350°C). We noted from this study that the addition of zinc oxide contributed to the improvement of sintering by elimination of open porosity. We also noticed an improvement of the mechanical properties (micro-hardness of 5.5GPa in the case of the samples containing 10% of zinc oxide and treated at 1350°C). The addition of the zinc oxide led to the formation of several phases such as (Zinc phosphate  $(Zn_2(PO_4)_2)$ , Hopiete  $(Zn_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O)$ ), Calcium zinc phosphate  $(CaZn_2(PO_4)_2)$  with a high hardness, which contributed the stability of the hydroxyapatite structure at elevated temperatures.

**Key word:** Phosphate natural, Hydroxyapatite, Zinc oxide, Mechanical properties.