



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة العربي التبسي - تبسة -

كلية العلوم الدقيقة و علوم الطبيعة و الحياة

قسم: علوم المادة

مذكرة

مقدمة لنيل شهادة ماستر

الميدان: علوم المادة

الشعبة: فيزياء المواد

التخصص: فيزياء المواد و تطبيقاتها



دراسة بعض الخصائص الفيزيائية و الكيميائية
للخرفيات الحيوية المكونة أساسا من الديوبسيد

من طرف

حفظ الله أعلامه

صخرى حنان

أمام اللجنة

رئيس

جامعة تبسة

أستاذ محاضر - ب -

عبيد بوديار

مقرر

جامعة تبسة

أستاذ محاضر - ب -

سهيلة زواي

ممتحن

جامعة تبسة

أستاذ مساعد - أ -

كعبيي أمال

تاريخ المناقشة: 2017/05/25

العلامة: 18/00 التقدير:

مصطفى

Déclaration sur l'honneur de non-plagiat

(à joindre obligatoirement au mémoire, remplie et signée)



Je soussigné(e),

Nom, Prénom : Sabehi Hanane / Hafallah Ahlem

Régulièrement inscrit(e) en **Master** au département : Science de la matière

N° de carte d'étudiant : 4027016/12 - 4022115/12

Année universitaire : 2016/2017

Domaine : Science de la matière

Filière : Physique

Spécialité : physique des matériaux et ses applications

Intitulé du mémoire : caractérisations physico-chimiques

de biocéramique à base de diopside

Atteste que mon mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité. Je certifie également que je n'ai ni recopié ni utilisé des idées ou des formulations tirées d'un ouvrage, article ou mémoire, en version imprimée ou électronique, sans mentionner précisément leur origine et que les citations intégrales sont signalées entre guillemets.

Sanctions en cas de plagiat prouvé :

L'étudiant sera convoqué devant le conseil de discipline, les sanctions prévues selon la gravité du plagiat sont :

- L'annulation du mémoire avec possibilité de le refaire sur un sujet différent ;
- L'exclusion d'une année du master ;
- L'exclusion définitive.

Fait à Tébessa, le : 07/06/2017

Signature de l'étudiant(e) :



دراسة بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية للخزفيات الحيوية المكونة أساسا من الديوبسيد

المخلص

- إن الهدف الأساسي من هذا البحث هو دراسة بعض الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لمركب الديوبسيد ذي الصيغة الكيميائية $CaMgSi_2O_6$ باستخدام عدة تقنيات أهمها مطيافية الأشعة فوق البنفسجي/المرئي (UV/Vis) حيث سمحت لنا بتحديد سمك العصابة الممنوعة و إنعراج الأشعة السينية (DRX).
- أول ما يمكن إستخلاصه من هذا البحث هو تعلق المسامية الظاهرية بدرجة الحرارة للعينات حيث بينت النتائج أن قيم المسامية للعينات الملبدة تتناقص مع زيادة درجة حرارة المعالجة من 45 % عند $1100^{\circ}C$ إلى 3.8 % عند $1300^{\circ}C$.
- و كذلك قمنا بدراسة تأثير درجة الحرارة على التبلور و على تغير نطاق فجوة الطاقة للعينات، فلاحظنا إنخفاض نطاق فجوة الطاقة بزيادة درجة حرارة المعالجة من 1.94 eV عند $1100^{\circ}C$ إلى 1.68 eV عند $1300^{\circ}C$.
- و من أهم نتائج هذا البحث إمكانية تشكل الأباتيت على سطح عينة الديوبسيد عند غمسها في سائل الجسم المقلد (SBF)، و بحجم حبيبي نانومتري ($D_{nm}=137.93$ nm).

الكلمات المفتاحية: الديوبسيد، المسامية الظاهرية، التبلور، نطاق فجوة الطاقة، الأباتيت، SBF، الحجم الحبيبي .

Caractérisations physico-chimiques de biocéramique à base du diopside

Résumé

- L'objectif principal de ce travail est d'étudier certaines propriétés physico-chimiques de Diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) en utilisant plusieurs techniques la spectroscopie UV-Visible (UV / Vis) et la diffraction des rayons X (DRX).
- La première chose qui peut être tirée de ce travail est de faire tremper la température de porosité des échantillons. Les résultats ont montré que les valeurs de porosité des échantillons ont été réduites avec l'augmentation du température de frittage de **45 %** en **1100°C** à **3.8 %** en **1300°C**.
- Ainsi que nous avons étudié l'effet de la température sur la cristallisation et la variation de l'intervalle d'énergie des échantillons, Nous avons remarqué qu'une diminution de gap optique en augmentant de la température de frittage de **1.94 eV** en **1100°C** à **1.68 eV** en **1300°C**.
- Les résultats les plus importants de cette recherche est la possibilité de formation du compose apatite sur la surface des échantillons purs immergés dans le corps liquide vital (SBF), et la taille du grain nanométrique ($D_{nm} = 137.93 \text{ nm}$).

Mots Clés : Diopside, porosité ,Frittage, cristallisation, gap optique, Apatite, SBF, taille du grain .

Physical and chemical characterizations of diopside based bioceramics

Abstract

- This work has been devoted to study the bioactive materials: diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) among the main techniques used for both physical and chemical characterizations of these biomaterials are: X- Ray Diffraction (**XRD**) and the optical characterization was carried out using **UV-Vis** spectrometry. The analysis of the transmittance spectra allows us to deduce the films thicknesses and optical band gaps.
- The prepared diopside shows a porosity in the range of **45%** for samples treated at **1100°C**. While, the samples without additions sintered at **1300°C** showed only **3.8 %** even when.
- We can also note the important role of temperature, their use decreased the optical band gaps to values great her than **1.94 eV** for samples at a sintering temperature of **1100°C** and reduced to about **1.68 eV** for samples sintered at **1300°C** for 2 hours.
- Finally, the bioactivity of diopside by the possibility of formation of Apatite layer (**$D_{nm}=137.93 \text{ nm}$**) on the surface of diopside immersed in simulated body fluid (**SBF**) was confirmed.

Key words : Diopside, Porosity, Sintering, Characterization, gaps to values, Apatite, SBF, Grain size.

إهداء

إلى الذي لا يطيب الليل إلا بشكره و لا يطيب النهار إلى بطاعته .. و لا تطيب اللحظات إلا بذكره ..
و لا تطيب الآخرة إلا بعفوه .. و لا تطيب الجنة إلا برويته " الله جل جلاله " ...
إلى من بلغ الرسالة و أدى الأمانة .. و نصح الأمة .. إلى نبي الرحمة و نور العالمين " سيدنا
محمد صلى الله عليه وسلم " ..

أزف بريق قلبي قبل حبر قلبي إلى ملاكي في الحياة .. إلى معنى الحب و الحنان و التفاني إلى
بسمه الحياة و سر الوجود إلى من كان دعاؤها سر نجاحي و حنانها بلسم جراحي إلى أعلى
الحبائب .. أمي الحبيبة و أدعو لها بالشفاء العاجل.

إلى من كلله الله بالهبة و الوقار إلى من علمني العطاء بدون انتظار .. إلى من أحمل اسمه بكل
افتخار .. و أرجو من الله أن يمد في عمرك لتري ثماراً قد حان قطافها بعد طول انتظار
و ستبقى كلماتك نجوم أهتدي بها اليوم و في الغد و إلى الأبد .. و الذي العزيز ..

إلى البلسم الشافي و القلب الدافئ إلى التي أحاطتني بسياج حبها إلى أمي التي لم تتجبنني .. يما
إلى النجوم و الكواكب إلى الورود البهية إلى نور العيون و رمش الجفون و السر المكنون إخوتي
و أخواتي: سعاد، لمية، سمرة، حسان، إسلام، سجي إلى زوج أختي زهير إلى أولاد أخواتي
حبيب قلبي و قرّة عيني محمد رضا و الكتكوت الصغير ياسر عبد المنعم ..

إلى أحب الناس إلى نفسي و أقربهم إلى قلبي عبد الرحيم و أدعو الله أن يحفظه إلى كل عائلته
خاصة خالتي وردة و عمي كمال ..

إلى عمي صالح، عبد اللطيف و عائلته، إلى أبناء عمي عز الدين و عثمان إلى كل عائلتي من
كبيرها إلى صغيرها .. إلى روح جدي و جدتي و عمتي و زيد رحمهم الله و أسكنهم فسيح جناته .
إلى من كانوا معي على طريق النجاح و الخير إلى من عرفت كيف أجدهم و علموني أن لا
أضيعهم: فاطمة، نور، لمية، حنان، ريان، مبروكة، حسنة، مروى، منار، إكرام، أميرة، كوثر،
العترة، شهلة، خولة، فطوم، سوسن، إبتسام، فلة، عفاف، نور الهدى، نوال، هندة، مروى،
نعيمة، رفيدة. و أدعو الله أن يجمع شملنا دائماً. إلى كل من علمني حرفاً .. إلى كل من كتبهم قلبي
و لم يكتبهم قلبي، إلى كافة طلاب قسم علوم المادة ماستر 2 دفعة 2017.

حفظ الله أحلام

إهداء

بسم الله و بسم الرحمان، بسم الذي خلق و أكرم الإنسان، بسم الذي أنعم علينا بالعلم و الإيمان، أخلص نيتي و أهدي عملي إليك ربي، يا من بذكرك يطمئن قلبي.

إلى الذي تاهت الكلمات في وصفه و عجز اللسان في ذكر مآثره، إلى الذي تشتاق عيني لرؤيته و تحن أدني لسماع صوته، إلى النور الوضاء مصدر فخري، إلى ذلك الينبوع الذي إغترفت منه الحنان، إلى الذي يعجز اللسان عن خطه في كلمات، إلى من تعب و شقى من أجل راحتني و سعادتي، إلى روح أبي الطاهرة..... إليك يا أبي الغالي حوسبن

إلى نور العيون ورمش الجفون و الحب المكنون في القلب المفتون، إلى من نذرت عمرها في أداء رسالة صنعتها من أوراق الصبر و طرزتها في ظلام الدهر، إلى البلسم الشافي و القلب الدافي و الحنان الكافي إلى التي احاطتني بسياج حبها، إلى أروع أم في الوجودإليك أُمي الحبيبة وردة إلى من سار معي نحو الحلم خطوة بخطوة.....بذرناه معا.....و سنحصده معا....و سنبقى معا... بإذن الله..... بكل الحب... إلى رفيق دربي.....إلى خطيبي أيمن

إلى الورود البهية الذين قاسموني حنان الوالدين إلى إخوتي و أخواتي: نسيمه، أمال، صبرينة، خديجة، راضية، علبية، وردة، بشير، رشيد، عبد المالك، منور، دزيري، محمد

إلى من أرى التفاؤل في عينها و السعادة في ضحكتها إلى أختي الصغرى هالة

إلى زوجات إخوتي و أزواج أخواتي و كل أبنائهم وبناتهم دنيا، احلام، هيبه، نادية، رانية، أميمة، خولة، نسرين

إلى رموز البراعة و الصفاء....إلى الكتاكيت الصغار: ريماس، مايا، ميار، تقوى، إشراق، معتز، ساجد، مؤيد، سهيل، مروان

إلى كل خلاتي و اخوالي وأبنائهم

إلى كل أفراد عائلة خطيبي و بالأخص عمتي شذلية

إلى ضلالي التي لا تفارقني، إلى صديقاتي الأعزاء: مبروكة، العطرة، أحلام، مريم، بثينة، كوثر، مليكة، شهلة، راضية، فاطمة، سارة، عبير، احلام، مليكة، ياسمين، نوال، هندة، ندى. و أدعو الله أن يجمعنا متحابين فيه، إلى كل من هم في قلبي و لم يكتبهم قلبي، إلى كافة طلاب قسم علوم المادة ماستر 2

دفعة 2017

صخري حنان

شكر و عرفان

أحمد الله عز وجل على أن من علينا بإتمام هذا البحث و أسأله مزيدا من النجاح و التوفيق في نجاحات مقبلة بإذنه تعالى.

ثم نتوجه بخالص الشكر والعرفان و الإمتنان للأستاذة المشرفة سهيلة زواي أستاذ محاضر-ب- بقسم علوم المادة كلية علوم الدقيقة و علوم الطبيعة و الحياة جامعة العربي التبسي - تبسة- و مصداقا لقول رسول الله صلى الله عليه وسلم " من إستعاذكم فأعذوه، و من سألكم بالله فأعطوه، و من دعاكم فأجيبوه، و من صنع لكم معروفًا فكافئوه، فإن لم تجدوا ما تكافئوه فادعوا له حتى تروا أنكم كافأتموه " التي أشرفك على هذا البحث و التي و قدمت لنا كل الدعم و لم تبخل علينا بالتوجيهات و أرائها القيمة و الإرشادات اللازمة التي تخدم البحث. فشكرا على طيبتك و طول صبرك و جزاك الله خيرا إن شاء الله.

كما أتقدم بالشكر و التقدير إلى الأستاذ عبيد بوديار أستاذ محاضر-ب- بقسم علوم المادة كلية علوم الدقيقة و علوم الطبيعة و الحياة جامعة العربي التبسي - تبسة- على تقبله ترؤس لجنة المناقشة، كما أتقدم بالشكر إلى الأستاذة كعبيبي أمال أستاذ مساعد - أ- بقسم علوم المادة كلية علوم الدقيقة و علوم الطبيعة و الحياة جامعة العربي التبسي - تبسة- على موافقته للمشاركة كعضو ممتحن في لجنة المناقشة.

كما لا ننسى تقديم الشكر إلى كل من كانت له يد العون في إخراج هذا البحث و نخص بالذكر: مناصرة نوال، طالبي هنية.

الفهرس

الفهرس

1

مدخل عام

الفصل الأول: دراسة مرجعية حول الخزفيات و الخزفيات الحيوية

| | | |
|---|---|-------|
| 3 | الخزفيات | 1-I |
| 3 | تعريف الخزفيات | 1-1-I |
| 3 | طبيعة الخزفيات | 2-1-I |
| 3 | خصائص الخزفيات | 3-1-I |
| 4 | الخصائص الكيميائية | -1 |
| 4 | الرابطة الأيونية | أ- |
| 4 | الرابطة التكافؤية | ب- |
| 4 | خصائص الناقلية الكهربائية والحرارية | -2 |
| 5 | الخصائص الحرارية | -3 |
| 5 | الخصائص الميكانيكية | -4 |
| 5 | الخصائص الضوئية | -5 |
| 5 | الخصائص الإلكترونية | -6 |
| 5 | مراحل تحضير قطعة خزفية | 4-1-I |
| 6 | تهيئة المسحوق | -1 |
| 6 | التشكيل | -2 |
| 7 | التلييد | -3 |
| 7 | التلييد الطبيعي | • |
| 7 | التلييد تحت الكبس | • |
| 7 | التلييد التفاعلي | • |
| 8 | مراحل التلييد | 1-3 |
| 8 | القوى المحركة لعملية التلييد | 2-3 |
| 8 | الطاقة السطحية | أ- |
| 9 | القوة المحركة الناتجة عن السطوح المنحنية | ب- |
| 9 | القوة المحركة الناتجة عن عيوب البنية البلورية | ج- |

| | | |
|----|--|-------|
| 10 | الاتقان | -4 |
| 11 | الخزفيات الحيوية | 2-I |
| 11 | تعريف الخزفيات الحيوية | 1-2-I |
| 11 | أقسام الخزفيات الحيوية و خصائصها | 2-2-I |
| 11 | المواد الخاملة حيويا | -1 |
| 11 | المواد الفعالة حيويا | -2 |
| 12 | المواد الممتصة حيويا | -3 |
| 12 | تطبيقات الخزفيات الحيوية طبييا | 3-2-I |
| 12 | طب الأسنان | -1 |
| 12 | ترميم العظام | -2 |
| 13 | آلية التصاق المواد النشطة حيويا | 4-2-I |
| 14 | الديوبسيد | 3-I |
| 14 | تعريف الديوبسيد | 1-3-I |
| 14 | خصائص الديوبسيد | 2-3-I |
| 17 | طرق تحضير مركب الديوبسيد | 3-3-I |
| 19 | الخصائص الحيوية للديوبسيد | 4-3-I |
| 19 | الدراسة خارج الجسم (في سائل الجسم المقلد (SBF)) | • |

الفصل الثاني : الطرق التجريبية و الأجهزة المستعملة

| | | |
|----|--|--------|
| 21 | المواد الأولية | 1-II |
| 21 | الدولوميت | 1-1-II |
| 21 | التركيب الكيميائي | -1 |
| 22 | تحضير الدولوما | - 2 |
| 22 | كلسنة الدولوميت | • |
| 23 | هدرته الدولوما | • |
| 24 | أكسيد السيليسيوم (SiO_2) | 2-1-II |
| 25 | الدراسة التجريبية المتبعة لتحضير الديوبسيد | 2-II |
| 26 | مراحل تحضير سائل الجسم المقلد | 3-II |
| 27 | طرق و أجهزة التحليل و القياس | 4-II |
| 27 | التحليل بإستعمال أشعة X | -1 |
| 28 | مقياس المطيافية الأشعة فوق البنفسجي/ المرئي (UV/Vis) | -2 |
| 28 | تحديد نطاق فجوة الطاقة | • |

- 28 حساب معامل الإمتصاص •
- 29 قياس الكتلة الحجمية و حساب نسبة التلييد -3

الفصل الثالث: النتائج التجريبية و مناقشتها

- 30 دراسة بعض شروط تحضير و تلييد مركب الديوبسيد 1-III
- 30 دراسة تأثير درجة الحرارة في تلييد و تبلور الديوبسيد 1-1-III
- 30 دراسة تأثير درجة الحرارة في نسبة تلييد مركب الديوبسيد -1
- 32 دراسة تأثير درجة الحرارة في تبلور مركب الديوبسيد -2
- تأثير درجة الحرارة على نطاق فجوة الطاقة لعينات مختلفة لمركب
III-2
- 33 الديوبسيد III-1
- 37 الدراسة الحيوية للديوبسيد 3-III
- 37 دراسة تشكّل الأباتيت -1
- 39 حساب الحجم الحبيبي لطبقة الأباتيت المتشكلة -2
- 41 خلاصة عامة III-3
- 42 المراجع III-4

قائمة الجداول

| الصفحة | العنوان | رقم الجدول |
|--------|--|--------------|
| 4 | طاقة الربط لبعض المركبات | الجدول 1-I |
| 15 | مقارنة الخصائص الميكانيكية للعظم و بعض المواد الحيوية (الديوبسيد) | الجدول 2-I |
| 18 | بعض خصائص مركب الديوبسايد المحضر عند درجة الحرارة $1300C^{\circ}$ من طرف الباحثان نونامي و تستسيمي | الجدول 3-I |
| 19 | التركيز الأيوني النهائي لسائل الجسم المقلد و بلازما الإنسان | الجدول 4-I |
| 22 | التركيب الكيميائي للدولوميت $CaMg(CO_3)_2$ المستعملة | الجدول 1-II |
| 30 | نتائج تأثير درجة الحرارة في نسبة التليبيد | الجدول 1-III |
| 36 | نتائج تأثير درجة الحرارة على نطاق فجوة الطاقة | الجدول 2-III |

قائمة الأشكال

| الصفحة | العنوان | رقم الشكل |
|--------|---|-------------|
| 6 | تقنية السحق بالكريات | الشكل 1-I |
| 6 | قالب مخبري لصنع الأقراص بواسطة الكبس المحوري | الشكل 2-I |
| 8 | مختلف مراحل التلييد | الشكل 3-I |
| 11 | مجموعة من القطع البديلة المصنوعة من مواد خزفية خاملة | الشكل 4-I |
| 12 | مقطع طولي لزرع سن | الشكل 5-I |
| 15 | البنية الذرية للديوبسيد | الشكل 6-I |
| 16 | الرسم البياني لإتزان الأطوار للنظام SiO ₂ -CaO-MgO مع توضيح منطقة الديوبسيد | الشكل 7-I |
| 17 | منحنى التحليل بواسطة الأشعة ما تحت الحمراء FTIR لعينة ديوبسيد مستخرجة من الطبيعة | الشكل 8-I |
| 18 | نتائج التحليل بواسطة الأشعة السينية للديوبسيد الملبد عند الدرجة 1300°C لمدة ساعتين | الشكل 9-I |
| 20 | نتائج التحليل بواسطة الأشعة السينية لسطح الديوبسيد قبل و بعد الغمس | الشكل 10-I |
| 22 | تفكك الدولوميت بعملية التسخين | الشكل 1-II |
| 23 | طيف إنعراج الأشعة السينية لمسحوق الدولوما | الشكل 2-II |
| 24 | طيف إنعراج الأشعة السينية لمسحوق الدولوما العالي الهدرته | الشكل 3-II |
| 24 | طيف إنعراج الأشعة السينية لأكسيد السيليسيوم النقي | الشكل 4-II |
| 25 | كيفية تحضير مادة الديوبسيد | المخطط 1-II |
| 26 | مراحل تحضير سائل الجسم المقاد | المخطط 2-II |
| 32 | تأثير درجة الحرارة على نسبة التلييد و نسبة الفراغات لعينات من مركب الديوبسيد | الشكل 1-III |

| | | |
|----|---|--------------|
| 33 | مقارنة بين طيفي الإنعراج لعينات معالجة عند درجتي الحرارة 1100°C و 1300°C | الشكل III-2 |
| 33 | نطاق فجوة الطاقة لعينة ديوبسيد محضرة عند $T=1100^{\circ}\text{C}$ | الشكل III-3 |
| 34 | نطاق فجوة الطاقة لعينة ديوبسيد محضرة عند $T=1200^{\circ}\text{C}$ | الشكل III-4 |
| 34 | نطاق فجوة الطاقة لعينة ديوبسيد محضرة عند $T=1250^{\circ}\text{C}$ | الشكل III-5 |
| 35 | نطاق فجوة الطاقة لعينة ديوبسيد محضرة عند $T=1300^{\circ}\text{C}$ | الشكل III-6 |
| 35 | نتائج قياس نطاق فجوة الطاقة لعينات ديوبسيد محضرة عند درجات حرارة مختلفة | الشكل III-7 |
| 37 | تغير نطاق فجوة الطاقة بدلالة تأثير درجات حرارة مختلفة | الشكل III-8 |
| 38 | طيف الإنعراج لعينة ديوبسيد محضرة عند 1300°C قبل الغمس في SBF | الشكل III-9 |
| 38 | طيف الإنعراج لعينة ديوبسيد محضرة عند 1300°C بعد الغمس في سائل الجسم المقلد لمدة 15 يوم | الشكل III-10 |
| 39 | يمثل عرض نصف القمة من خلال طيف الإنعراج لعينة ديوبسيد محضرة عند 1300°C بعد الغمس في سائل الجسم المقلد لمدة 15 يوم | الشكل III-11 |
| 40 | الشكل المورفولوجي لعينة الديوبسيد قبل غمسها في SBF | الشكل III-12 |
| 40 | الشكل المورفولوجي لعينة الديوبسيد بعد غمسها في SBF لمدة 15 يوم | الشكل III-13 |

قائمة الرموز

| | |
|--|---------------|
| الطاقة السطحية الكافية | ω |
| الطاقة السطحية | $d\omega$ |
| السطح الكلي | A |
| الطاقة السطحية النوعية (التوتر السطحي) | γ |
| التغير في السطح | dA |
| ضغط البخار إذا كان السطح الفاصل صلب-غاز مستويا | P_0 |
| ضغط البخار بالنسبة للسطوح المنحنية | P_1 |
| نصفا قطري الانحناء | R_1 و R_2 |
| الحجم المولي | Ω_m |
| ثابت الغازات المثالية | R |
| درجة الحرارة بالكلفن | T |
| التغير في الضغط | ΔP |
| تركيز الفجوات | C_0 |
| طاقة التكوين لفجوة واحدة | E_r |
| ثابت بولتزمان | K |
| عدد الأماكن في الشبكة البلورية | N |
| عدد الفجوات | n |
| التغير في عدد الفجوات | ΔC |
| ثابت العزل | ϵ_r |

| | |
|-----------------------------|--------------|
| المسافة الشبكية | d_{hkl} |
| طول الموجة الساقطة | λ |
| زاوية براغ | 2θ |
| الكتلة الحجمية التجريبية | ρ_{exp} |
| الكتلة الحجمية النظرية | $\rho_{thé}$ |
| شدة الأشعة النافذة | I_t |
| شدة الأشعة الساقطة | I_0 |
| معامل الإمتصاص | α |
| سمك العينة | d |
| النفذية | T |
| ثابت بلانك | h |
| التوتر | ν |
| نطاق فجوة الطاقة | E_g |
| الحجم الحبيبي النانومتري | D_{nm} |
| معامل الشكل | K |
| العرض عند منتصف خط الإنعراج | β |

مدخل عام

مدخل عام

قال تعالى: " **وَلَقَدْ خَلَقْنَا الْإِنْسَانَ مِنْ سُلَالَةٍ مِنْ طِينٍ** "

الآية 12 من سورة المؤمنون

قال تعالى: " **الذي أحسن كل شيء خلقه و بدأ خلق الإنسان من طين** "

الآية 07 من سورة السجدة

فدلالة الآيتين الكريمتين تبين أنّ الخالق تبارك و تعالى إختار مادة الطين لخلق الانسان لما له أهمية من حيث خصائصه الكيميائية و الفيزيائية و تحمّله لكافة الظروف الطبيعية، ممّا جعل الانسان مندفعاً و مقبلاً على إستخدام الطين في كافة إحتياجاته اليومية كالبناء و الأواني الفخارية، و قد دام إستخدامه لفترة من الزمن أين أكتشفت الخصائص الفريدة لمادة الخزف، و من ثم بدأ الإنسان في أبحاثه لدراسة الخزفيات، إذ أن علم الخزفيات لم يعد يقتصر على تلك المفاهيم الشائعة التقليدية و إنما أصبح أكثر تطوّر و أهميّة، و تعتبر الخزفيات الحيوية من بين أحدث الأبحاث في هذا المجال لما لها من تطبيقات طبية و قدرة تفاعلية مع جسم الكائن الحي خاصة في إعادة بناء العظم الذي يتطلّب البحث و التطوير في المواد الحيوية، و من أبرز هذه المواد نذكر: الولسطنيت (CaCO_3) و الهيدروكسي أباتيت ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) و الديوبسيد موضوع هذه الدراسة.

الديوبسيد مادة تنتمي إلى مجموعة السيليكات الحيوية ذي الصيغة الكيميائية ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$)، و يعتبر حدثاً أساسياً في تاريخ الخزفيات الحيوية و ذلك لما له من خصائص حيوية و فيزيائية أهلتها بأن يكون محط إهتمام الدراسات، حيث يلتصق بالعظم عند زراعته داخل الجسم، وبيدي قدرة عالية على تشكيل طبقة الأباتيت خارج الجسم هذا من ناحية الميزات الحيوية، أما عن الخصائص الفيزيائية فتبرز من خلال إنخفاض المسامية الظاهرية للعينات.

إن الهدف الأساسي من هذا البحث هو دراسة بعض الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لمركب الديوبسيد، و ذلك بتأثير درجة الحرارة على كل من المسامية الظاهرية للعينات و على التبلور و تغير نطاق فجوة الطاقة.

حيث يتضمن بحثنا ثلاث فصول:

الفصل الأول : يشمل على دراسة نظرية حول الخزفيات و الخزفيات الحيوية و مركب الديوبسيد من حيث التعريف و كذا الخصائص العامة له.

الفصل الثاني : تطرقنا في هذا الفصل لأهم الطرق التجريبية المستخدمة في تحضير خزفيات الديوبسيد و طرق التحليل المتبعة.

الفصل الثالث و الأخير: يتضمن أهم النتائج المتحصل عليها و مناقشتها.

الفصل الأول

دراسة مرجعية حول

الخرفيات والخرفيات

الحيوية

دراسة مرجعية حول الخزفيات والخزفيات الحيوية

I-1 الخزفيات (C ramique)

I-1-1 تعريف الخزفيات

إن لكلمة الخزفيات (C ramique) جذور إغريقية تتمثل في (Keramos) والحاملة لمعنى الفخار [1]. كما تعرف الخزفيات بأنها مواد لا عضوية و لا معدنية و هي عبارة عن مواد حرارية صلدة (يتم تكثيفها عند درجات حرارة عالية) و من الناحية المرجعية نستطيع إيجاد تعريفين أساسيين:

◆ من الناحية التقليدية: تعرف الخزفيات على أنها فن صناعة الفخار تركز أساسا على خصائص المواد الصلصالية التي تعطي مع الماء عجينة سهلة التشكيل تصبح صلدة بعد معالجتها حراريا.

◆ من الناحية الحديثة: حسب الجمعية البريطانية للخزفيات (1979 م) تعرف بأنها مادة صلدة يتحصل عليها غالبا بالمعالجة الحرارية [2].

I-1-2 طبيعة الخزفيات

بنية الخزفيات جد متعددة، أبسطها إحتواء المادة الخزفية على طور واحد صلب بلوري أو زجاجي و أعدها على شكل مركب مكون من تجاور عدة أطوار، شكلت عند درجات حرارة عالية [3]. فالمواد الخزفية ذات بنية بلورية أو لا بلورية و ذات مركبات لا معدنية و لا عضوية، كما أن الخزفيات لا يمكنها أن تتكون إلا من أشباه المعادن و تركيباتها، أو من هذه الأخيرة مع واحد أو أكثر من العناصر المعدنية، أي أن الروابط الكيميائية ذات طبيعة أيونية أو/ و تكافؤية [4].

فللخزفيات بنية مجهرية تتكون من تجمع لبلورات صغيرة أو حبيبات ذات أبعاد لا تتعدى عموما $1 \mu m$ و ذات توجهات مختلفة، و تفصل بين هذه الحبيبات الحدود الحبيبية [3]. بالإضافة إلى ذلك تكاد لا تخلو معظم الخزفيات من الفراغات الموزعة في كامل حجم المادة.

I-1-3 خصائص الخزفيات

لخصائص الخزفيات دور فعال في تحديد سلوك المواد المدروسة و تفاعلها مع الوسط الخارجي و تتمثل في:

1- الخصائص الكيميائية

تمتاز المادة الخزفية بمقاومتها الحرارية و الكيميائية العالية و التي ترجع أساسا لمتانة الرابطة الكيميائية التي تربط بين الذرات المكونة لها [3]، و هذا ما يؤدي غالبا إلى خمول كيميائي و الرابطة الكيميائية هي المسؤولة عن تماسك المواد، كما تلعب هذه الأخيرة دورا أساسيا في تحديد خصائص المواد و تصنيفها **الجدول 1-I [5]**.

و تتشكل الروابط الكيميائية للخزفيات من خليط لروابط أيونية و روابط تكافؤية بنسب مختلفة، فقد تتواجد هاتان الرابطتان إما في نفس الوقت داخل المركب أو تكونان كل على حدى.

الجدول 1-I يوضح طاقة الربط لبعض المركبات [5].

| الرابطة | Si-C | Si-Si | Si-O | B-N | C-C |
|-------------|------|-------|------|------|------|
| الطاقة (eV) | 3.38 | 2.30 | 4.60 | 4.55 | 3.60 |

أ- الرابطة الأيونية

إن أغلبية الروابط الكيميائية الموجودة في الأكاسيد الخزفية مثل (TiO_2 ، Al_2O_3 ، ZrO_2)، UO_2) هي روابط أيونية حيث تتخلى الكاتيونات المعدنية على إلكتروناتها لأيونات الأكسجين مما يؤدي إلى عدم توفر إلكترونات حرة إلا عند درجات حرارة عالية [1].

ب- الرابطة التكافؤية

قد نجد أغلب الروابط الكيميائية في المواد الخزفية الأخرى كالكربيدات و النتريدات و البوريدات و بعض مركبات الكربون و هي روابط قوية نسبيا ذات النوع التكافؤي أقل قوة من تلك الروابط الأيونية، أين تكون الإلكترونات مشتركة بين الذرات [1].

2- خصائص الناقلية الكهربائية والحرارية

ترتبط خصائص الناقلية الحرارية بطبيعة الرابطة الكيميائية، و بما أن جميع الإلكترونات التكافؤية تكون مقيدة لذا فالسبيل الوحيد لنقل الحرارة هو إهتزاز الشبكة البلورية، فقوة هذه الروابط ينتج عنه إستقرار الشبكة عند درجات الحرارة العالية جدا. أما الناقلية الكهربائية فتتم عن طريق الإنتشار

الأيوني أو الفجوي [4]، حيث تعد الخزفيات على العموم نواقل رديئة للحرارة و الكهرباء لكن هذا لا يمنع وجود خزفيات ذات طبيعة نصف ناقلة و فيرومغناطيسية و فائقة النقل [4].

3- الخصائص الحرارية

أهم ما يترتب عن ما ذكرناه سالفًا من قوة الرابطة الكيميائية هو إستقرار الشبكة عند درجات حرارة عالية جدا قد تصل حتى إلى أكثر من 2000°C ، تقودنا هذه الخاصية إلى إستعمال هذه المواد في مجال العزل الحراري رغم أنها لا تتحمل الاجهادات الحرارية [1].

4- الخصائص الميكانيكية

بسبب قوة الرابطة الكيميائية تملك الخزفيات قيما عالية لمعاملات المرونة مقارنة مع المعادن، فقوة الرابطة هذه لا تسمح بانزلاق المستويات البلورية بالنسبة لبعضها البعض كما في المعادن، لذلك توصف بأنها مواد قصفة (القوة اللازمة لخلق تشوه لدن في العينة أكبر من القوة اللازمة لكسرها) [6]. هذه الخاصية لها علاقة مباشرة بنوع الرابطة الأيونية أو التكافؤية.

5- الخصائص الضوئية

أيونات المعادن الإنتقالية لها دور كبير في إعطاء الألوان للخزفيات، فمثلا أكسيد الألمنيوم أحادي البلورة و عديم اللون يتلون بالأحمر بوجود نسبة ضئيلة جدا من أكسيد الكروم (Cr_2O_3).

6- الخصائص الإلكترونية

نجد في ميدان الخزفيات ثلاثة أصناف من المواد، مواد عازلة و مواد نصف ناقلة و أخرى ناقلة ضمن شروط معينة، لكن بصفة عامّة معظم الخزفيات عازلة كهربائيا و ناقلتها ضعيفة مقارنة مع المعادن.

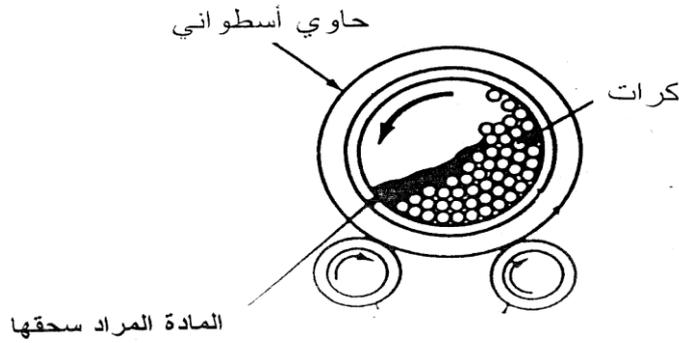
I-4-1-1 مراحل تحضير قطعة خزفية

تمتاز المواد الخزفية بأنها مواد حرارية صلبة و في نفس الوقت هي مواد هشة مما يجعل عملية صنعها محدودة [4]، فنظرا لدرجات إنصهارها العالية يستبعد تشكيلها عن طريق الصب أو القولية

باستثناء الخزفيات الزجاجية. و تمر عملية تحضير قطعة خزفية عبر مجموعة من المراحل أهمها التليد من خلال تشكيلها فتكثيفها عن طريق المعالجة الحرارية. ونبين فيما يلي أهم مراحل تحضير الخزفيات بصفة عامة:

1- تهيئة المسحوق

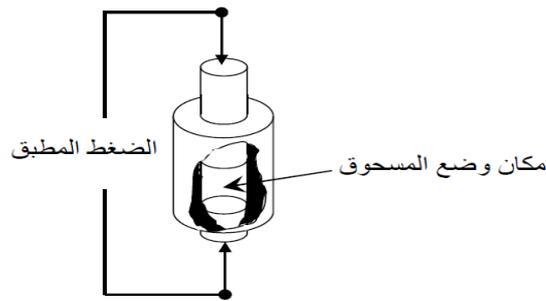
تعتبر تهيئة المسحوق من أهم مراحل تنشيط التليد، و هذا نظرا لإعتبارها أول مرحلة يتحدد فيها حجم و شكل الحبيبات (المسحوق) حيث أن صغر حجم الحبيبات يخلق لنا مساحات كبيرة للتلامس فيما بينها مما يؤدي إلى رفع فعالية التليد و إنخفاض درجة حرارته [4].



الشكل 1-I تقنية السحق بالكريات [7].

2- التشكيل

تتمثل عملية التشكيل في إعطاء المادة الأولية شكلا يتناسب و الهدف منها، يتم التشكيل بإخضاع المسحوق الموجود داخل قالب خاص للضغط الشكل 2-I [4]، هذا ما يسمح بالتحام أولي بين الحبيبات نتيجة الإحتكاكات بين الحبيبات التي تولد إرتفاعا محليا في درجة الحرارة (كتلة حجمية أولية عالية)، إذ نتحصل في النهاية على عينة متماسكة بشكل يسمح بنقلها للفرن [4].



الشكل 2-I قالب مخبري لصنع الأقراص بواسطة الكبس المحوري .

3- التلييد (Frittage)

التلييد أهم مرحلة في صناعة الخزفيات إذ تتحول العينات المشكلة خلال هذه المرحلة من مسحوق مضغوط غير متماسك جيدا إلى مادة صلبة و صلدة ذات خصائص مميزة، و يمكننا إعطاء التعاريف المختصرة التالية:

تعريف 1

هو عملية تتطور بالمعالجة الحرارية لنظام يتكون من جزيئات فردية (أو تجمع للفراغات).

تعريف 2

هو التماسك بفعل الحرارة لتجمع حبيبي أكثر أو أقل تكديس، و تكون هذه العملية مصحوبة بمايلي

[9،8]:

- ✓ نقص في الأبعاد الأولية للعينة و زيادة في الكتلة الحجمية.
 - ✓ نقص في الطاقة السطحية الإجمالية للمادة و ذلك نتيجة نمو الحبيبات.
 - ✓ زيادة في عدد الروابط بين الحبيبات و كذلك شدة التماسك بينها.
 - ✓ تحسين في الخصائص الميكانيكية و الحرارية.
- و نميز عدّة تقنيات مختلفة للتلييد نوجزها في ما يلي:

• التلييد الطبيعي

تعتبر هذه التقنية الأكثر استعمالا، إذ تتمثل في تسخين عادي للقطع الخزفية المشكلة عند درجات حرارية مرتفعة نسبيا [4]، تتطلب هذه التقنية نسبة إضافات كبيرة بهدف تنشيط التلييد.

• التلييد تحت الكبس

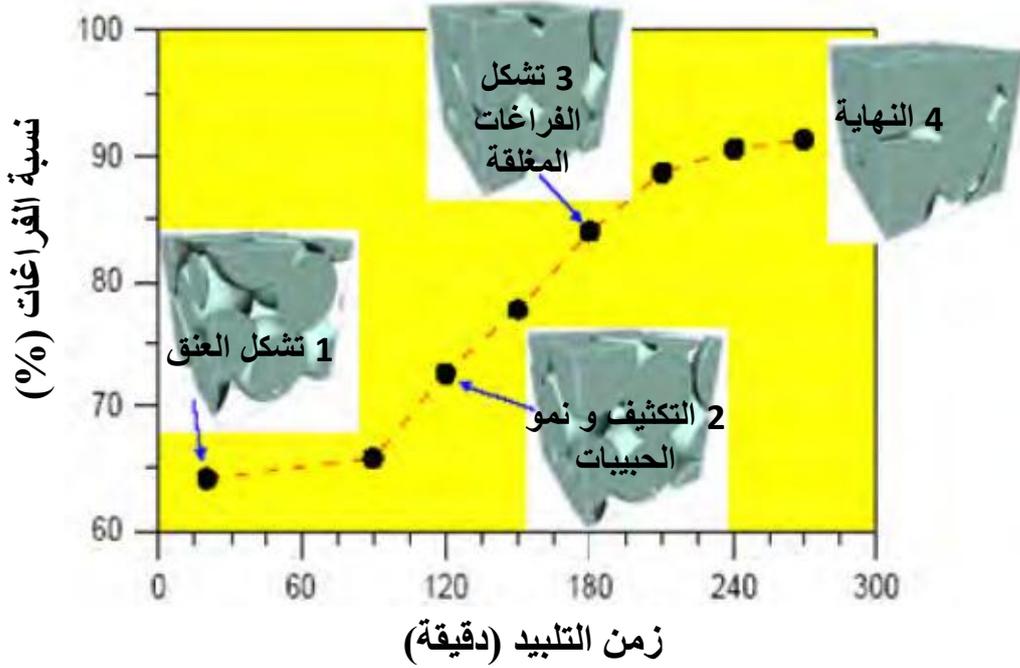
يتم في هذه التقنية التشكيل و التسخين في آن واحد، و تعطي هذه الطريقة في بعض الأحيان قطع خزفية بتلييد كلي (غياب الفراغات) [4].

• التلييد التفاعلي

تساهم التفاعلات الكيميائية داخل القطعة الخزفية في تحسين التلييد. فيحدث التفاعل بين مكونات الخليط أو نتيجة تفاعل الغازات أو السوائل الموجودة في الفراغات مع الطور الصلب المكون للعينة [4].

1-3 مراحل التلييد

تمر عملية التلييد بثلاث مراحل أساسية الشكل 3-I وفقا للمتغيرات الهندسية أثناء التطور المجهري للحبيبات وصولا إلى الحالة المتكاثفة [8].



الشكل 3-I مختلف مراحل التلييد.

2-3 القوى المحركة لعملية التلييد

هي كل القوى التي تؤدي إلى الإنقاص من مساحة السطح الحر، و هذا التناقص يمكن أن يظهر بسبب تقلص الفراغات مما يعطي تكثيفا أكبر للمادة. كما أن هذه القوى تجعل النظام أو الجملة في حالة توازن ترموديناميكي أكثر إستقرارا، و فيما يلي نتطرق إلى القوى الأكثر أهمية في التلييد [10،12].

أ- الطاقة السطحية

تتناسب الطاقة السطحية مع الطاقة السطحية النوعية و السطح، حيث تعرف الطاقة السطحية

النوعية γ بالعلاقة 1-I.

$$\gamma = \frac{d\omega}{dA} \quad 1-I$$

حيث: ω الطاقة السطحية الكلية

A السطح الكلي

و بالتالي فإن الطاقة السطحية تعرف بالعلاقة 2-I.

$$d\omega = \gamma dA \quad 2-I$$

حيث: dA التغير في السطح

تختلف الطاقة السطحية للمادة باختلاف شكلها، فإذا كانت المادة على شكل مسحوق تكون طاقتها السطحية معتبرة مقارنة مع طاقتها إذا كانت على شكل بلورة وحيدة، هذا التدرج في الطاقة السطحية يخلق قوة محرركة تساهم في عملية التلييد و بالتالي تكثيف المادة [13].

ب- القوة المحركة الناتجة عن السطوح المنحنية

إن أي جسم ذو فراغات يحتوي على طور صلب و طور غازي يفصل بينهما سطح، يختلف ضغط البخار بين طرفيه حسب درجة و إتجاه إنحنائه.

فإذا كان السطح الفاصل صلب - غاز مستويا فإن ضغط البخار P_0 يكون ثابتا، أما في حالة السطوح المنحنية فإن ضغط البخار يتغير بدلالة نصف قطر إنحناء السطح و يأخذ القيمة P_1 التي تعطى بعلاقة طومسون العبارة 3-I

$$\ln\left(\frac{P_1}{P_0}\right) = \Omega m \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) / RT \quad 3-I$$

علما أن: $P_1 = P_0 + \Delta P$

R_1 و R_2 نصفا قطري الانحناء.

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \Omega m \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) / RT \quad 4-I$$

تبين هذه العلاقة أن الضغط في المناطق المحدبة أكبر منه في المناطق المقعرة، فإذا كان هذا الفرق في الضغط معتبرا فذلك يؤدي إلى إنتقال المادة من المناطق المحدبة نحو المناطق المقعرة، و نفس العبارة تبقى صالحة إذا كان الوسط الذي يغمر الطور الصلب عبارة عن سائل (طور مذاب).

ج- القوة المحركة الناتجة عن عيوب البنية البلورية

إن ظاهرة إنتشار الذرات و التي يقابلها في الإتجاه المعاكس إنتشار الفجوات هي من أهم الظواهر التي تتحكم في التلييد، كما أن إنتشار الفجوات لا يمكنه أن يتم إلا في وجود تدرج في تركيزها. و تحتوي المادة في حالة التوازن على تركيز معدن من الفجوات C_0 و الذي يعطى بالعلاقة التالية:

$$C_0 = \frac{n}{N} \approx \exp\left(-\frac{E_r}{KT}\right) \quad 5-I$$

حيث: N عدد الأماكن في الشبكة البلورية

n عدد الفجوات

E_r الطاقة اللازمة لتكوين الفجوة

T درجة الحرارة بالكلفن

K ثابت بولتزمان

و هذه العبارة صالحة في حالة حجم عنصري بعيدا عن السطح الفاصل للجسم الصلب، أما إذا كان الحجم العنصري قريبا من السطح الفاصل فهناك إما زيادة في المادة أو في الفجوات و بالتالي فإن تركيز الفجوات سيختلف عن التركيز في حالة التوازن. و يرمز لهذا الفرق في التركيز بالرمز ΔC و يعطى بالعلاقة التالية:

$$\frac{\Delta C}{C_0} = -\Omega_m \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) / 2RT \quad 6-I$$

حيث: Ω_m الحجم المولي

γ التوتر السطحي

R_1 و R_2 نصفا قطري الانحناء

في هذه العبارة تكون إشارة نصف قطر الانحناء موجبة إذا كان السطح محدبا و تكون سالبة إذا ما كان السطح مقعرا، و منه فإنه يكون هناك نقص في تركيز الفجوات في حالة السطوح المحدبة و العكس في حالة السطوح المقعرة. و في إرتفاع درجة الحرارة يؤدي هذا الفرق في تركيز الفجوات بين السطوح المحدبة و المقعرة إلى هجرتها من المناطق الأكثر تركيزا إلى المناطق الأقل تركيزا.

4- الاتقان

بعد عملية التلييد تتحدد المميزات النهائية للقطعة الخزفية، و يصبح من غير الممكن تغيير شكلها لكن يمكن التحسين في سطحها و هذا باستعمال أدوات مناسبة للثقب و الصقل [4].

2-I الخزفيات الحيوية (Biocéramique)

1-2-I تعريف الخزفيات الحيوية

تعرف الخزفيات الحيوية على أنها مواد غير حية تستعمل لمتطلبات طبية معينة، بحيث تتأقلم مع النظام البيولوجي للكائن الحي.

2-2-I أقسام الخزفيات الحيوية وخصائصها

يجب أن تتوفر المواد البديلة و المؤهلة للزراعة داخل الجسم الحي على مجموعة خصائص أهمها التوافق الحيوي أي قابلية التأقلم و الإنسجام البيولوجي مع النسيج الحي و الخصائص الميكانيكية المتباينة و على هذا الأساس تصنف المواد الحيوية إلى [14]:

1- المواد الخاملة حيويًا (Bioinertes)

هي مواد ذات خصائص ميكانيكية جيدة لكونها مواد صلبة تلقى قبولا داخل النظام البيولوجي للكائن الحي لكن لا تتفاعل معه بالإيجاب أو السلب، بمعنى أنها لا تنسجم مع النسيج الحي [14]. و من أهم المواد الخزفية الحيوية المستعملة كمواد خاملة حيويًا الألومين (Al_2O_3) و الزركونيوم (ZrO_2).



الشكل 4-I يمثل مجموعة من القطع البديلة المصنوعة من مواد خزفية خاملة.

2- المواد الفعالة حيويًا (Bioactifs)

هي مواد تلقى قبولا جيدا داخل النظام البيولوجي للكائن الحي و تندمج مع النسيج الحي، و كمثال على أهم هذه المواد الهيدروكسيأبتيت HA الجد شبيهة كيميائيا بالعظم و ذات الصيغة الكيميائية العامة $Ca_{10}(PO_4)_6(O,OH,F)_2$ [14].

3- المواد الممتصة حيويًا (Resorbables)

هي مواد تختفي بشكل تدريجي مع الوقت و تستبدل بالنسيج الجديد، أي تختفي بالكامل بعد الزرع [15]. و مثال على ذلك ثلاثي فوسفات الكالسيوم $Ca_3(PO_4)_2$.

3-2-I تطبيقات الخزفيات الحيوية طبيا

لها استخدامات متعددة في كل المجالات أبرزها يتمثل في طب الأسنان و ترميم العظام.

1- طب الأسنان

تم استخدام الخزف الطبي في ميدان طب الأسنان و لقي قبولا كبيرا سواء تعلق الأمر بعملية زرع أو ترميم الأسنان باستخدام حشو من مادة خزفية. حيث توضع دبابيس في الفك تحمل الأسنان البديلة تصنع من مواد نشطة حيويًا لقدرتها على الالتصاق الجيد بالنسيج الحي هذا فيما يتعلق بعملية زراعة الأسنان، أما فيما يخص عملية ترميمها فتستخدم مواد حيوية صلبة و مقاومة للاحتكاك تكون ذات لون بنفس اللون الطبيعي للسن.



الشكل I-5 مقطع طولي لزرع سن.

2- ترميم العظام

عند تعريض العظام لصدمات أو جراحة يمكن أن تساعد الخزفيات الحيوية في دعمها و ترميمها فيمكن استخدام مواد نشطة حيويًا مثل الفوسفات ثلاثي الكالسيوم (TCP) $[Ca_3(PO_4)_2]$ ، أو مواد خاملة حيويًا بعد تغليفها بالفوسفات ثلاثي الكالسيوم و مع الزمن نمو العظم داخل منطقة المادة النشطة حيويًا. إذ تتركز عملية زراعة المواد البديلة داخل جسم الكائن الحي على إختيار المادة التي تصنع منها القطع المزروعة، حيث تتطلب هذه العملية مواد ذات خصائص مميزة بالإضافة إلى إختيار المادة، يتم دراسة

إستجابة النسيج الحي التي تخضع لمجموعة متغيرات معقدة أهمها عامل الزمن، أي ما تتطلبه المادة البديلة من وقت حتى تتفاعل مع النسيج الحي، الذي له علاقة مباشرة بالعامل الكيميائي و مدى التفاعل مع بلازما جسم الإنسان، كما تتعلق إستجابة النسيج بعامل المسامية و توزيع المسامات داخل حجم المادة المزروعة و هذا بالنسبة للمواد المسامية.

I-2-4 آلية إلتصاق المواد النشطة حيويًا

لاكتمال إلتصاق المواد النشطة حيويًا مع العظم تتشكل طبقة من CHA على سطح المادة النشطة حيويًا إثر ذوبان السيليكات و أيونات الكالسيوم في النسيج المحيط، الأمر الذي يعد العامل الأساسي لسرعة الإلتصاق لهذه المواد مع النسيج، إذ يحفز ظهور الهيدروكسي كربونات الأباتيت على السطح النمو الذاتي للنسيج العظمي مع المادة النشطة حيويًا، حيث تميز إحدى عشر مرحلة أساسية لأكتمال إلتصاق المادة النشطة حيويًا مع العظم، نذكر منها الخمس مراحل الأولى التي تمثل المراحل الكيميائية [16]:

1 - المرحلة الأولى

يتم خلال هذه المرحلة تبادل سريع لأيونات Na^+ و Ca^{2+} مع الأيونات H^+ و H_3O^+ للمحلول، مع إرتفاع درجة الحموضة للمحلول نتيجة فقد الأيونات H^+ و تعويضها بالأيونات الموجبة Na^+ :



2 - المرحلة الثانية

إن إرتفاع تركيز المحلول (درجة الحموضة) نتيجة تبادل الأيونات H^+ و Na^+ في المرحلة الأولى من التفاعل يؤدي إلى إستهداف شبكة السيليكات مما يسبب إنحلالها في المحلول نتيجة تكسر طبقة Si-O-Si، ليستمر تشكيل مجموعات Si-OH على السطح البيئي مادة - محلول:



3 - المرحلة الثالثة

تتكون طبقة غنية من SiO_2 على السطح المستنزف.

4 - المرحلة الرابعة

هجرة مجموعات من Ca^{2+} و PO_4^{3-} إلى السطح الغني بطبقة SiO_2 ، تتبع بنمو طبقة لا بلورية من $CaO-P_2O_5$ نتيجة إندماج الكالسيوم و الفوسفات.

5 - المرحلة الخامسة

تتبلور الطبقة اللابلورية $CaO-P_2O_5$ بمشاركة الأيونات السالبة OH^- و CO_3^{2-} للمحلول لتشكل طبقة من CHA.

3-I الديوبسيد (Diopside)

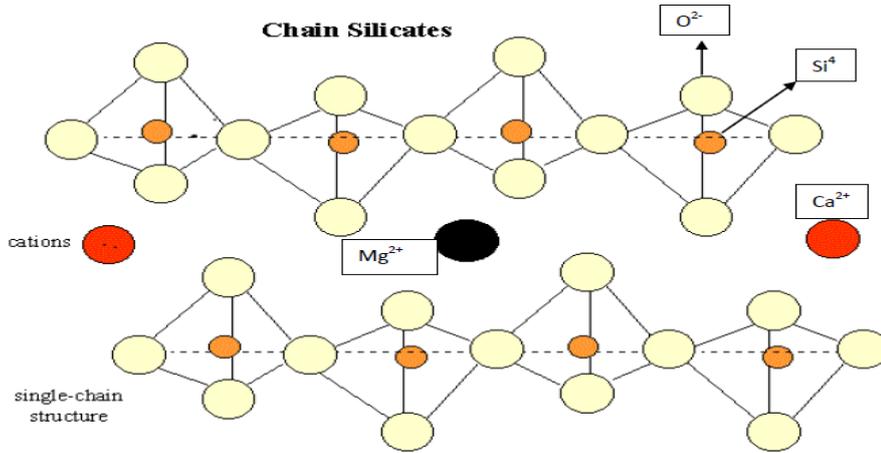
1-3-I تعريف الديوبسيد

الديوبسيد (Diopside) مركب إينوسيلكاتي (INOSILICATES) [7]، تم إكتشافه سنة 1890م من طرف أندرادا و حسب دراسة أصل الكلمات إشتق إسم الديوبسيد من الكلمتين اليونانيتين (DI) و (OPSIDE) حيث تعني الأولى إثنين أو مضاعف أما الثانية فتعني النظر [7،17].

2-3-I خصائص الديوبسيد

- ✓ الصيغة الكيميائية للديوبسيد تكون على الشكل $CaO.MgO.2SiO_2$ [7].
- ✓ يتبلور الديوبسيد في بنية بلورية أحادية الميل (Monoclinique)، الشكل 6-I، حيث له ثوابت الشبكة البلورية التالية [18]:

$$a = 9.76 \text{ \AA} \quad b = 8.92 \text{ \AA} \quad c = 5.25 \text{ \AA} \quad \beta = 105.79 \text{ \AA}$$



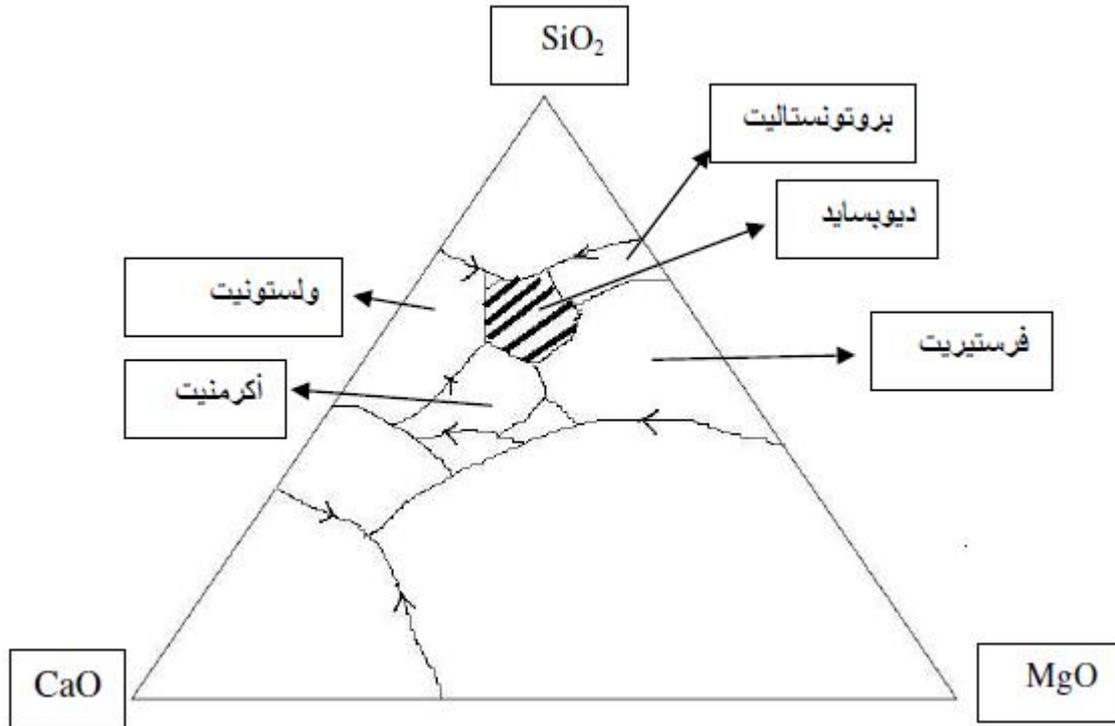
الشكل 6-I البنية الذرية للديوبسيد.

- ✓ يمكن أن يكون الديوبسيد ذو لون أبيض أو رمادي أو أخضر أو أسود مخضر أو بني مصفر أو أزرق أو أصفر أو قرنفلي اللون، ويرجع ذلك إلى وجود أثر عدة شوائب مثل Fe و V و Cr و Mn و Zn و Al و Ti و Na و K.
- ✓ يتوفر الديوبسيد على خصائص ميكانيكية قريبة من التي يملكها العظم مما يسمح بتبادل الاجهادات بين العظم و البديل الجدول 2-I.

الجدول 2-I مقارنة الخصائص الميكانيكية للعظم و بعض المواد الحيوية (الديوبسيد).

| Composite (1310°C)HA+D | HA (1250°C) | ديوبسيد (1225°C) | ميناء الأسنان | الخصائص المادة |
|---------------------------|----------------|---------------------|---------------|----------------------|
| - | - | 83.1 | - | الكتلة النسبية (%) |
| 70 | 35 | 153±13 | 300 | قوة الشني (MPa) |
| 5.4±0.1 | - | 3.7±0.1 | 4.0 | صلادة فيكرز (GPa) |
| [21] | [20] | [19] | [19] | المراجع |

- ✓ و هو مادة وجدت في نظام SiO₂-MgO-CaO و الشكل 7-I يبين المواد المحيطة بالديوبسيد.

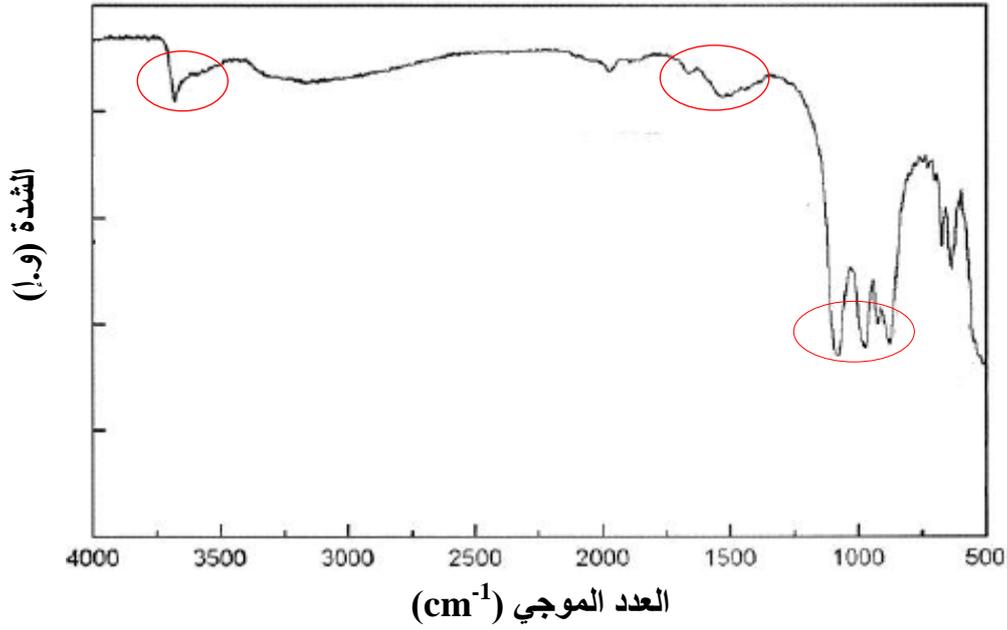


الشكل 7-I الرسم البياني لاتزان الأطوار للنظام $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO}$ مع توضيح منطقة الديوبسايد.

- ✓ يتواجد الديوبسايد كمركب غير عضوي بصفة خاصة في الصخور المتحولة الغنية بالكالسيوم.
- ✓ يملك خصائص ميكانيكية جيدة مثل الصلادة المجهرية (Micro Hardness) التي تقدر من 5.5 إلى 6.5 Gpa كما تقدر كثافة النظرية بحوالي 3.2g/cm^3 [7]، و ثابت العزل له $\epsilon_r = 7.16$.

و يوضح الشكل 8-I نتائج التحليل بواسطة الأشعة ما تحت الحمراء (FTIR) لعينة ديوبسايد مستخرجة من الطبيعة و المدروسة من طرف إلينا و زملاؤها [22] حيث نلاحظ وجود شريط إمتصاص يمتد من 850 cm^{-1} إلى 1100 cm^{-1} الذي يناسب نمط إهتزاز بنية السيليكات (Si-O) الموافق لبنية الديوبسايد و كذلك نلاحظ قمة حادة عند عدد الموجة 3670 cm^{-1} هذه الأخيرة توافق إهتزاز الرابطة O-H.

بينما يرجع ظهور القمة المزدوجة في المجال من 1430 cm^{-1} إلى 1515 cm^{-1} إلى تواجد المركبات CaCO_3 و MgCO_3 و الدولوميت $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ بكمية قليلة في الديوبسايد المستخرج من الطبيعة [22،23].



الشكل 8-I منحنى التحليل بواسطة الاشعة ما تحت الحمراء FTIR لعينة ديوبسيد مستخرجة من الطبيعة [22، 23].

3-3-I طرق تحضير مركب الديوبسيد

يستخدم لتحضير مركب الديوبسيد نفس التقنيات المتبعة لتحضير مختلف الخزفيات، إذ تعتمد أغلبها على تحضير المركب بإتباع واحدة من الأربع طرق المتاحة و المتمثلة في:

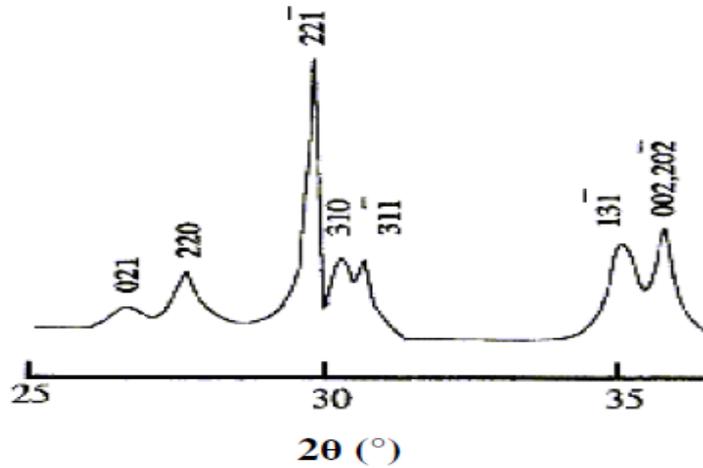
- 1- التلييد من المواد الأولية الصلبة.
- 2- طريقة هلام- محلول رغوي (Sol-Gel).
- 3- طريقة الترسيب (Precipitation).
- 4- التحليل الحراري بالرش (Spray Pyrolysis).

تعتبر طريقة التحضير إنطلاقاً من المواد الأولية الصلبة هي الطريقة الأبسط و الغير مكلفة من بين الأربع الطرق السابقة، و هي الطريقة التي سوف نستخدمها في دراستنا، و من بين أهم الدراسات المرجعية للتحضير طريقة العالمان نونامي و تستسيمي [24] حيث قام بتحضير الديوبسيد إنطلاقاً من خلط كميات محددة من الأكاسيد الأولية CaCO_3 و MgO و كذلك SiO_2 ، و القيام بكلسنة المسحوق المكون من الأكاسيد الأولية عند درجة حرارة 1100°C لمدة ساعتين، ثم سحقه لمدة تسعين دقيقة في وسط متحرك مزود بكرات من الزركونيوم و للحصول على عينات جيدة قاما بتلييد العينات عند درجة حرارة 1300°C لمدة ساعتين (الشكل 9-I).

كما قاما الباحثان نونامي و تستسيمي بقياس و دراسة بعض خصائص مركب الديوبسيد المحضر عند درجة حرارة 1300°C و يلخص **الجدول 3-I** أهمها.

الجدول 3-I بعض خصائص مركب الديوبسايد المحضر عند درجة الحرارة 1300°C من طرف الباحثان نونامي و تستسيمي [24].

| HA | النتائج (الديوبسيد) | الخصائص |
|------|---------------------|--|
| | | - التركيب (%) |
| 55.8 | 18.0 | MgO |
| 0 | 25.9 | CaO |
| 0 | 55.5 | SiO ₂ |
| 110 | 300 | - مقاومة الثني (MPa) |
| - | 3.5 | - الصلادة المجهرية (GPa) |
| 47 | 170 | - معامل يونغ (GPa) |
| | | - نسبة فقدان الكتلة للعينات المغموسة لمدة 48 ساعة |
| 16.5 | 2.8 | في حمض اللبن (%) |
| 0.13 | 0.05 | في محلول ملحي فسيولوجي (%) |



الشكل 9-I يوضح نتائج التحليل بواسطة الأشعة السينية للديوبسيد الملبد عند الدرجة 1300°C لمدة ساعتين [24].

4-3-I الخصائص الحيوية للديوبسيد

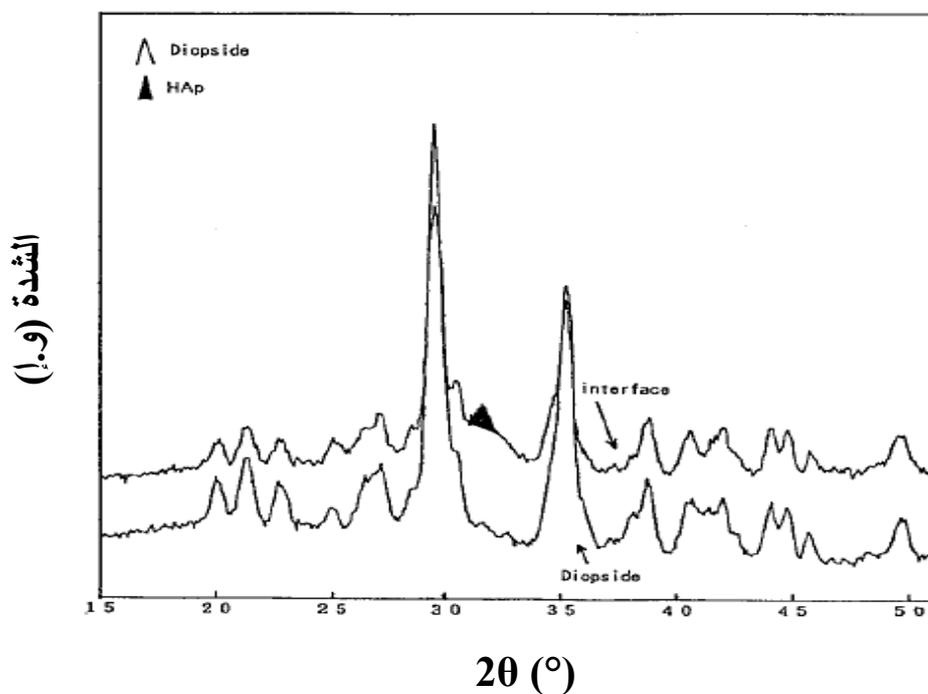
• **الدراسة خارج الجسم (في سائل الجسم المقلد SBF)**

الديوبسيد مادة حيوية تندمج مع النسيج الحي بتشكيل طبقة الأباتيت على سطحه، إذ يعدُّ تشكيل طبقة الأباتيت من قبل الديوبسيد ضروري كخاصية حيوية، و مؤشر حقيقي على إمكانية التصاقه المباشر مع الأنسجة الحية. من أجل دراسة هذه الظاهرة إقترح كوكيبو (Kokubo) و زملائه سنة 1990م مائعا زائفا أطلق عليه تسمية سائل الجسم المقلد (Simulated Body Fluid) SBF [25]، وهو يعد معيارا جد رائع و ناجح كاختبار تمهيدي للمواد النشطة حيويا خارج الجسم، و هو مركب إصطناعي يحتوي تركيز أيوني مماثل لبلازما دم الإنسان كما موضح في الجدول 4-I من حيث درجة الحموضة و تركيز أيوناته كما يتطلب إستخدامه معطيات مماثلة لجسم الكائن الحي كأن تعمل على تثبيت درجة الحرارة إلى 37°C، و تزويد وسط الدراسة باهتزاز بسيط، يتم تركيب هذا المائع مخبريا بإستخدام مركبات كيميائية معينة.

الجدول 4-I التركيز الأيوني النهائي لسائل الجسم المقلد و بلازما الإنسان.

| الأيون | سائل الجسم المقلد (mM/L) | بلازما الإنسان (mM/L) |
|--------------------------------|--------------------------|-----------------------|
| Na ⁺ | 142.0 | 142.0 |
| K ⁺ | 5.0 | 5.0 |
| Mg ²⁺ | 1.2 | 1.5 |
| Ca ²⁺ | 2.5 | 2.5 |
| Cl ⁻ | 147.8 | 103.0 |
| HCO ₃ ²⁻ | 4.2 | 27.0 |
| HPO ₄ ²⁻ | 1.0 | 1.0 |
| SO ₄ ²⁻ | 0.5 | 0.5 |

كما قام الباحث نوريوكي (Noriyuki) و زملائه [26] في هذا الصدد بتحضير عينات من الديوبسيد ثم غمسها في سائل الجسم المقلد (SBF)، فلاحظ بعد ذلك تغير في تركيبة سطح الديوبسيد و تشكل طبقة الأباتيت (الشكل I-10).



الشكل 10-I نتائج التحليل بواسطة الأشعة السينية لسطح الديوبسيد قبل و بعد الغمس في SBF [24].

الفصل الثاني:

الطرق التجريبية

و الأجهزة

المستخدمة

الطرق التجريبية و الأجهزة المستخدمة

1-II المواد الأولية

يتم تحضير مركب الديوبسيد ذي التركيبة الكيميائية (CaO.MgO.2SiO₂) بالإعتماد على المواد الأولية، حيث نلاحظ أنه يجب خلط ثلاث أكاسيد و هي MgO و SiO₂ و CaO، كما نعلم أن أكسيدي الكالسيوم و المغنيزيوم يمكن أن يستخلصا بنسب عالية من الدولوميت، بينما نستخدم أكسيد السيلسيوم المخبري.

1-1-II الدولوميت (CaCO₃.MgCO₃)

هي عبارة عن صخور راسبة، مكونة من كربونات الكالسيوم و المغنيزيوم المزدوجة، و هي تشبه الحجر الجيري إلا أنها أثقل قليلا منه و كذلك صلابتها أعلى قليلا [28]. و يعتقد أن كثيرا من رواسب الدولوميت قد تكونت نتيجة لتفاعل المحاليل البحرية المغنيزية أو المحاليل الأرضية مع الحجر الجيري كما في المعادلة [28].



لون الدولوميت يتغير حسب نوع الشوائب المتواجدة به، فهو يميل إلى الأحمر الخفيف و قد يكون أبيضاً أو رمادياً أو بنياً. و يستخدم الدولوميت في تحضير بعض أنواع الإسمنت و تحضير البطانات الحرارية في المحولات المستخدمة في تجهيز الصلب و غيرها من الاستعمالات الأخرى.

1- التركيب الكيميائي

الدولوميت عبارة عن كربونات الكالسيوم و المغنيزيوم CaMg(CO₃)₂ نسبة كربونات الكالسيوم إلى المغنيزيوم في حالة الدولوميت النقي هي 1 و هذا ما يوافق النسب الوزنية التالية 54.3 % وزنا من كربونات الكالسيوم و 45.7 % وزنا من كربونات المغنيزيوم.

الجدول 1-II التركيب الكيميائي للدولوميت $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ المستعملة.

| المكونات | CaO | MgO | SO ₃ | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | Na ₂ O | SiO ₂ |
|-----------|-------|-------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|
| الوزن (%) | 30.41 | 21.86 | 00.46 | 00.27 | 00.07 | 00.02 | 00.00 |

2- تحضير الدولوما

للحصول على مركب الدولوما (Doloma) نتبع الخطوات التالية:

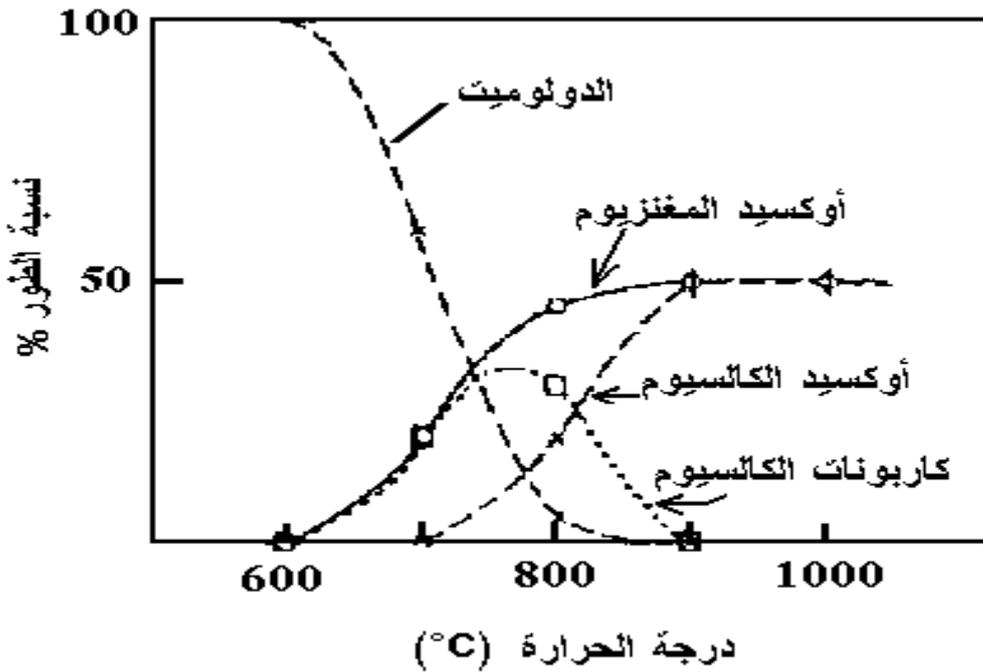
• كلسنة الدولوميت

أثناء تسخين الدولوميت في الهواء عند درجات حرارة مختلفة فإن عملية التفكك إلى أكسيد الكالسيوم و أكسيد المغنزيوم لا تتم إلا في حدود 900°C [29،30]. هذا التفكك يتم عبر مرحلتين

الشكل 1-II-1.

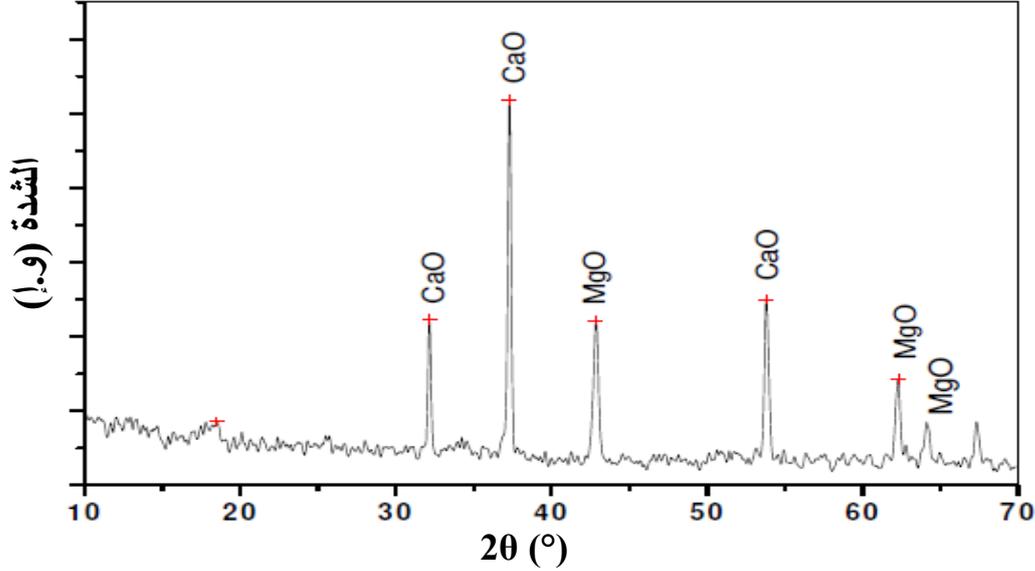
1- تفكك الدولوميت إلى أكسيد المغنزيوم و كربونات الكالسيوم ابتداء من 600°C .

2- تفكك كربونات الكالسيوم إلى أكسيد الكالسيوم ابتداء من 700°C .



الشكل 1-II-1 تفكك الدولوميت بعملية التسخين [31].

فعند إنتهاء عملية كلسنة الدولوميت (التخلص نهائيا من ثاني أوكسيد الكربون) فالناتج أي الخليط من أوكسيدي الكالسيوم و المغنزيوم يسمى دولوما (الشكل 2-II) .



الشكل 2-II طيف إنعراج الأشعة السينية لمسحوق الدولوما.

• هدرتة الدولوما

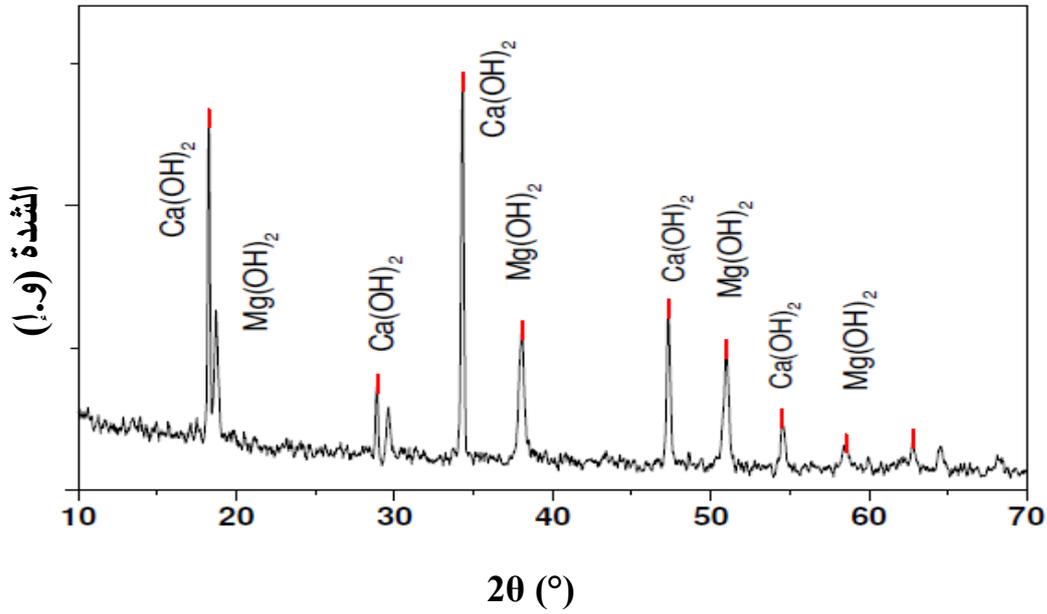
يتفاعل الدولوما بشكل سريع مع الماء لاحتوائه على أوكسيد الكالسيوم مشكلا هيدروكسيد (الشكل 3-II) و يسمى الناتج دولوميت عالي الهدرتة [29،30].



عندما يتحول أوكسيد المغنزيوم كليا إلى هيدروكسيد وفق شروط معينة يسمى الناتج دولوما عالي الهدرتة.



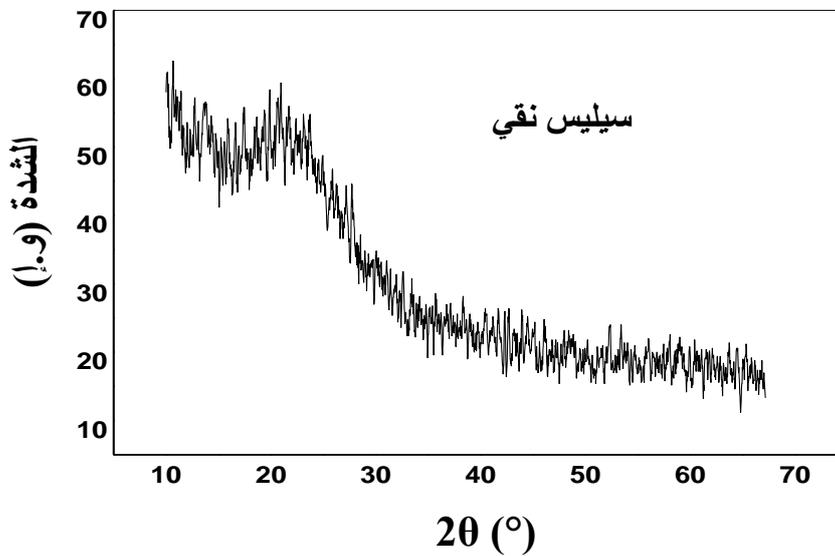
إذا سخن الهيدروكسيد فإنه يتحول ثانية إلى أوكسيد، حيث يفصل عنه الماء على شكل بخار، يتحلل Ca(OH)_2 عند 580°C ، بينما يتحلل Mg(OH)_2 عند حوالي 350°C [32].



الشكل II-3 طيف إنعراج الأشعة السينية لمسحوق الدولوما العالي الهدرته.

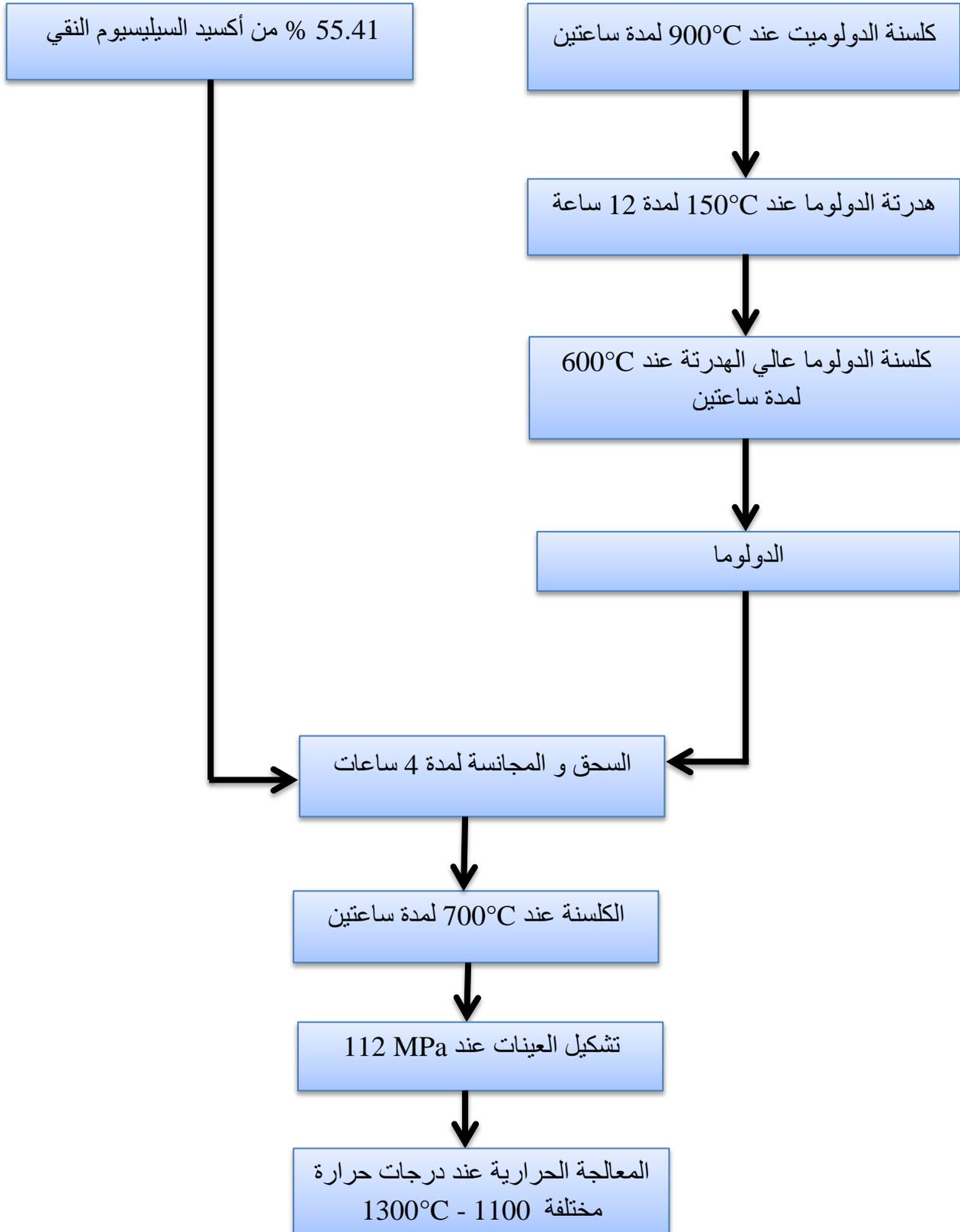
II-1-2 أكسيد السيليسيوم (SiO_2)

يتواجد أكسيد السيليسيوم في الطبيعة بنسب جيدة و بنى بلورية متعددة مثل الكوارتز و التريديميت و كذلك الكريستوباليت [7]. بينما نستعمل خلال هذه الدراسة أكسيد السيليسيوم النقي في الحالة اللابلورية، وبيّن الشكل II-4 نتائج التحليل بالأشعة السينية للسيلييس النقي عدم وجود أي خط إنعراج و بالتالي الحالة اللابلورية للسيلييس المستعمل.



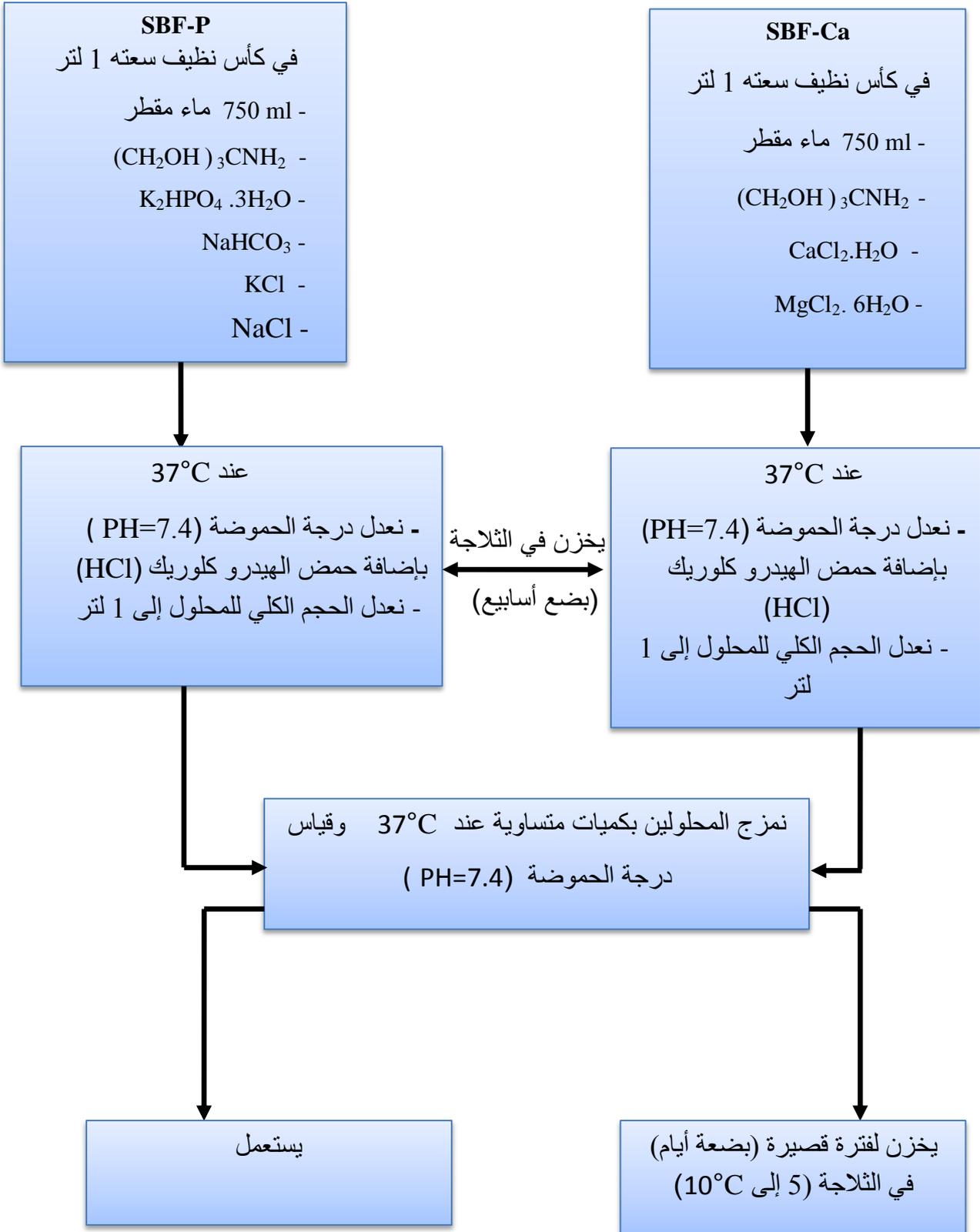
الشكل II-4 يمثل طيف إنعراج الأشعة السينية لأكسيد السيليسيوم النقي.

2-II الدراسة التجريبية المتبعة لتحضير الديوبسيد



المخطط 1-II يوضح كيفية تحضير مادة الديوبسيد.

3-II مراحل تحضير سائل الجسم المقلد SBF : تتلخص في المخطط 2-II



المخطط 2-II يوضح مراحل تحضير سائل الجسم المقلد.

4-II طرق التحليل و القياس

بههدف دراسة تراكيب المواد نستعمل عدة طرق للتحليل، حيث نستعمل الطرق الفيزيائية و التي تعتبر من أهم المراحل التجريبية، من خلال دراسة نتائج إستجابة المواد و ذلك بعد إثارتها بمنابع عبارة عن حزم من الجسيمات المشحونة مثل الالكترونات أو الأيونات، أو أشعة كهرومغناطيسية كأشعة X و الأشعة تحت الحمراء.

1- التحليل بإستعمال أشعة X

من أهم الطرق المستعملة في تحليل المواد التحليل بإستعمال أشعة X، و من بين هذه الطرق طريقة المسحوق، حيث تستعمل فيها أشعة وحيدة طول الموجة، توجد تقنيتين أساسيتين يستخدم من خلالهما طيف الانعراج، أما الأولى فتعرف بتقنية ديبياي شيرار و التي يتم فيها تسجيل الطيف على فيلم حساس عبارة عن شريط يوضع داخل غرفة تعرف بغرفة ديبياي، أما التقنية الثانية فهي الأدق و الأسرع، يتم فيها تسجيل طيف الانعراج بإستعمال عداد أين يوصل هذا الاخير بجهاز راسم يقوم برسم مخطط يتمثل في شدة الانعراج بدلالة زاوية براغ (2θ) ، حيث يمكن الحصول على الثنائيات (d_{hkl}, I) .
I شدة الانعراج و d تحسب من قانون براغ 1-II.

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda \quad 1-II$$

حيث: d_{hkl} المسافة الشبكية
 λ طول الموجة الساقطة

الثنائيات (d_{hkl}, I) تكون مميزة لكل عنصر أو مركب و قد تم إعداد مثل هذه القوائم مسبقا و وضعت على شكل كتب في نظام بطاقات تعرف ببطاقات ASTM كما أن هذه البطاقات مرتبة تبعا لقيم الخطوط الثلاثة الأكثر شدة لكل عنصر أو الطول، و هي تعتبر كافية لتحديد ماهية مادة ما.
إن القيام بعملية التحليل الكيفي لمادة مجهولة يعتمد على تأشير خطوط الإنعراج و ترتيبها حسب تزايد شدتها ثم العودة إلى بطاقات JCPDS للكشف عن هذا العنصر أو الطور، نستخدم جهاز حيود الأشعة السينية من نوع Advanced-D8، تزداد هذه الطريقة تعقيدا في حالة إحتواء المادة على أكثر من طور واحد، لكن الطريقة تبقى دوما نفسها.

كما يمكن تحديد حجم الحبيبات (grain size) للعينات من خلال علاقة Scherrer:

$$D_{nm} = \left(\frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \right) \quad 2- II$$

حيث: D_{nm} الحجم الحبيبي النانومتري

K معامل الشكل

β العرض عند منتصف خط الإنعراج

2- مقياس مطيافية الأشعة فوق البنفسجي/المرئي (uv/vis)

إن مبدأ عمل مقياس المطيافية يعتبر جد سهل حيث يعتمد على تمرير حزمة ضوئية شدتها I_0 داخل المادة المدروسة هذه الأخيرة تنفذ بشدة I_t و من خلال العبارة 3-II يمكننا تحديد معامل الإمتصاص للمادة بالنسبة لكل طول موجة، حيث تستخدم عينات مصقولة قدر الامكان بهدف أن تكون بنفس السمك كلها و أن تكون سطوحها متوازية، كما أنه من المهم جدا إختيار الموضع الجد مناسب للعينات و بمعنى أوضح التثبيت من مرور الحزمة عبرها.

$$I_t = I_0 e^{-\alpha d} \quad 3- II$$

حيث: α معامل الإمتصاص و يختلف من مادة إلى أخرى وفق طول الموجة للفتون

d سمك العينة

I_t شدة الأشعة النافذة

I_0 شدة الأشعة الساقطة

• تحديد نطاق فجوة الطاقة

الإمتصاص هو التقنية الأساسية المتبعة لقياس نطاق فجوة الطاقة للعينات المدروسة، لتكن I_0 كثافة السريان باتجاه واحد للأشعة الكهرومغناطيسية الساقطة على عينة سمكها d و كثافة الضوء المرسل (النافذ) I_t حيث يعرف بالعلاقة السابقة 3-II.

• حساب معامل الإمتصاص

في المجال الذي يتم إمتصاص الضوء فيه و بمعرفة سمك العينة يمكننا حساب معامل الإمتصاص بدلالة طول الموجة و من خلاله نعرف نطاق فجوة الطاقة. و ذلك من خلال قانون Beer-Lambert و الذي يعطى بالعلاقة التالية:

$$T = e^{-\alpha d} \quad 4-II$$

$$\alpha = \frac{1}{d} \text{Ln} \frac{1}{T} \quad 5-II$$

إنطلاقاً من طيف النفاذية في المجال المرئي لدينا العلاقة 5-II.

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^n \quad 6-II$$

حيث : h ثابت بلانك

v التوتر

E_g نطاق فجوة الطاقة

n=1/2 بالنسبة للإنتقال المباشر

n=2 بالنسبة للإنتقال غير المباشر

و يمكن رسم المنحنى $(h\nu\alpha)^2 = f(h\nu)$ حيث نعرف الطاقة بالعلاقة 7-II.

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda(\text{\AA})} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})} \quad 7-II$$

3- قياس الكتلة الحجمية و حساب نسبة التلييد

يتم قياس الكتلة الحجمية لعينة ما بواسطة قياس أبعادها المتمثلة في القطر و السمك، بواسطة جهاز البالمر الذي تصل دقة قياسه إلى 10 μm، و كذلك قياس كتلة العينات بواسطة ميزان حساس من نوع 4 - Ks ERN ARS 220- تصل دقة قياسه إلى (d=10⁻⁴g)، كما يمكن قياسها كذلك باستخدام تقنية الماء المزاج.

أما نسبة التلييد فتحسب بقسمة الكتلة الحجمية للعينة على القيمة النظرية لهذه الأخيرة وفق العبارة 8-II.

$$\frac{\rho_{\text{exp}}}{\rho_{\text{th}}} \times 100 = (\%) \text{ نسبة التلييد} \quad 8-II$$

الفصل الثالث:

النتائج

التجريبية

ومناقشتها

النتائج التجريبية و مناقشتها

III-1 دراسة بعض شروط تحضير و تلييد مركب الديوبسيد

الديوبسيد مادة خزفية فعالة قمنا بتحضيرها عن طريق عملية التلييد التقليدية، و ذلك إنطلاقا من مواد أولية محلية، و بغرض تحسين نتائج هذه الأخيرة قمنا بتعريض هذه العينات لتأثير درجات حرارة مختلفة التي نعتقد أن لها دور فعال في رفع فعالية التلييد، و كذا بغرض تحقيق المتطلبات التطبيقية المرجوة.

III-1-1 دراسة تأثير درجة الحرارة في تلييد و تبلور الديوبسيد

لتحقيق مبنغى البحث قمنا بإتباع الخطوات التجريبية التالية:

- نأخذ المسحوق المحضر (المخطط II-1).
- بعد عملية السحق و المجانسة لمدة أربع ساعات قمنا بتشكيل عينات.
- المعالجة الحرارية.
- و تفاديا لأخطاء التجربة قمنا بتحضير ثلاث عينات في نفس الشروط.

النتائج المحصل عليها مدونة في الجدول III-1

الجدول III-1 نتائج تأثير درجة الحرارة في نسبة التلييد.

| نسبة الفراغات (%) | نسبة التلييد (%) | درجة الحرارة (°C) |
|-------------------|------------------|-------------------|
| 45.00 | 55.00 | 1100 |
| 30.00 | 70.00 | 1200 |
| 13.80 | 86.20 | 1250 |
| 03.80 | 96.20 | 1300 |

1- دراسة تأثير درجة الحرارة في نسبة تلييد مركب الديوبسيد

نتائج تأثير درجة الحرارة في نسبة تلييد مركب الديوبسيد للعينات مدونة في الجدول III-1 و ممثلة في الشكل III-1، حيث يمكن تقسيم منحنى تأثير درجة الحرارة على نسبة التلييد إلى مجالين أساسيين:

- المجال 1100 - 1250°C

في هذا المجال المتميز بدرجات الحرارة المنخفضة نسبياً، نلاحظ زيادة في نسبة التليد بدلالة درجة الحرارة خلال هذا المجال الأول، حيث نلاحظ أن نسبة التليد بالنسبة للعينات المدروسة إنتقلت من 55 % عند درجة حرارة 1100°C إلى 70 % عند درجة الحرارة 1200°C، أي بزيادة تقدر بحوالي 15 % في هذه المرحلة، ثم تنتقل نسبة التليد إلى 86.20 % عند درجة حرارة 1250°C أي بزيادة في نسبة التليد خلال هذه المرحلة تقدر بحوالي 16.20 % عند إرتفاع درجة الحرارة بمقدار 150°C. إن إرتفاع نسبة التليد بشكل سريع و معتبر مع إرتفاع درجة الحرارة خلال هذا المجال يعد أمراً طبيعياً لكون عملية التليد في مراحلها الأولى، أي أن العينات في هذه الحالة تحوي فراغات مفتوحة كبيرة و كثيرة نسبياً و وفق ما تقدم شرحه في الدراسة النظرية لمراحل التليد، يمكننا القول أن خصائص المراحل الأولى للتليد تجعل لدرجة الحرارة دوراً بارزاً و معتبراً في تخفيض نسبة الفراغات و التكتيف السريع للحبيبات، حيث تكون المادة في درجات الحرارة المنخفضة عبارة عن تجمع حبيبي ذو كثافة منخفضة، و تكون كل حبيبة منه في حالة تلامس ميكانيكي مع حبيبة أخرى على الأقل، مساحات التلامس بين الحبيبات تكون أولى المناطق التي تخضع لتأثير درجة الحرارة، فهي تمثل مناطق التفاعل بإرتفاع درجة الحرارة فتبدأ مراكز الحبيبات في الاقتراب من بعضها البعض لتزداد بذلك مساحات التلامس بينها و تصبح العينة أكثر كثافة و تتناقص بذلك نسبة الفراغات بها.

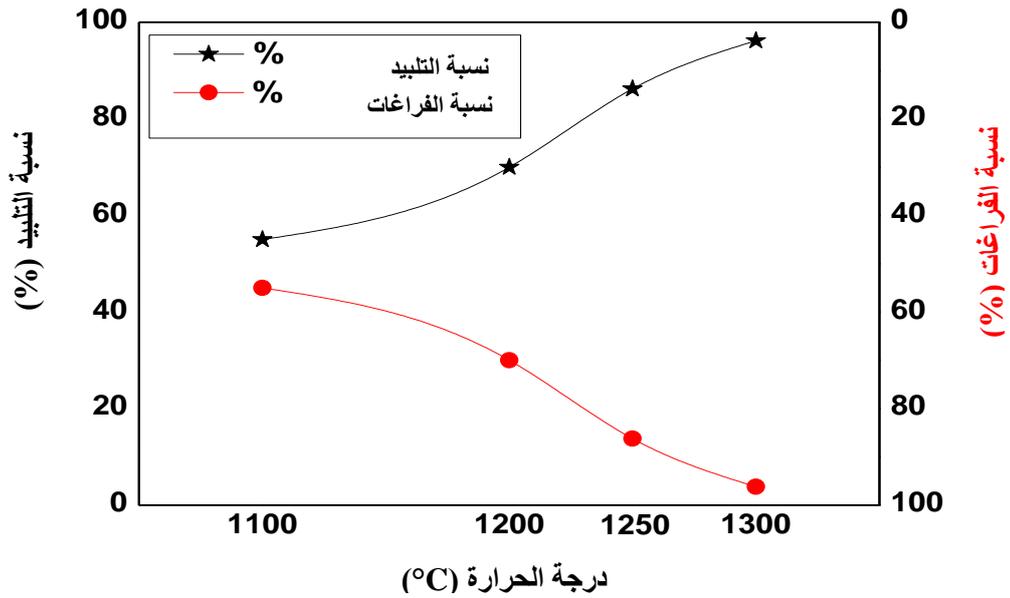
حيث يتسبب رفع درجات الحرارة في إكساب الحبيبات طاقة زائدة تجعلها تبحث عن حالة الإستقرار الأمر الذي يؤدي إلى حالة الإنتشار و التوزيع و بالتالي ملأ الفراغات و إعادة ترتيب و تكتيف المادة.

و تليد المادة يتم في البداية على حساب الفجوات صغيرة الحجم التي تزول بهجرتها إلى السطح عبر الحدود الحبيبية أو تلتحم مع فجوات أخرى لتعطي فراغات ذات أبعاد أكبر التي يصعب زوالها [31].

- المجال 1250 - 1300°C

إن أول ما نلاحظه خلال هذا المجال هو وصول نسبة التليد إلى أقصى قيمة لها، حيث بلغت 96.2 % عند درجة حرارة المعالجة 1300°C، كما نلاحظ في هذه المرحلة أن نسبة التليد للعينات تتزايد مع درجات الحرارة لكن بصورة بطيئة مقارنة بالمرحلة السابقة.

هذا ما يعني أن التليد قد أصبح في مراحل الأخيرة مما يعني تشكل الفراغات المغلقة الأمر الذي يجعل التخلص منها يتطلب طاقة أكبر مما كانت عليه، كما أصبحت البنية البلورية أكثر إستقراراً. و منه يمكننا أن نستنتج إمكانية تليد مركب الديوبسيد بنسبة تليد جيدة تفوق 96 % عند درجة حرارة 1300°C.



الشكل III-1 تأثير درجة الحرارة على نسبة التلييد و نسبة الفراغات لعينات من مركب الديوبسيد.

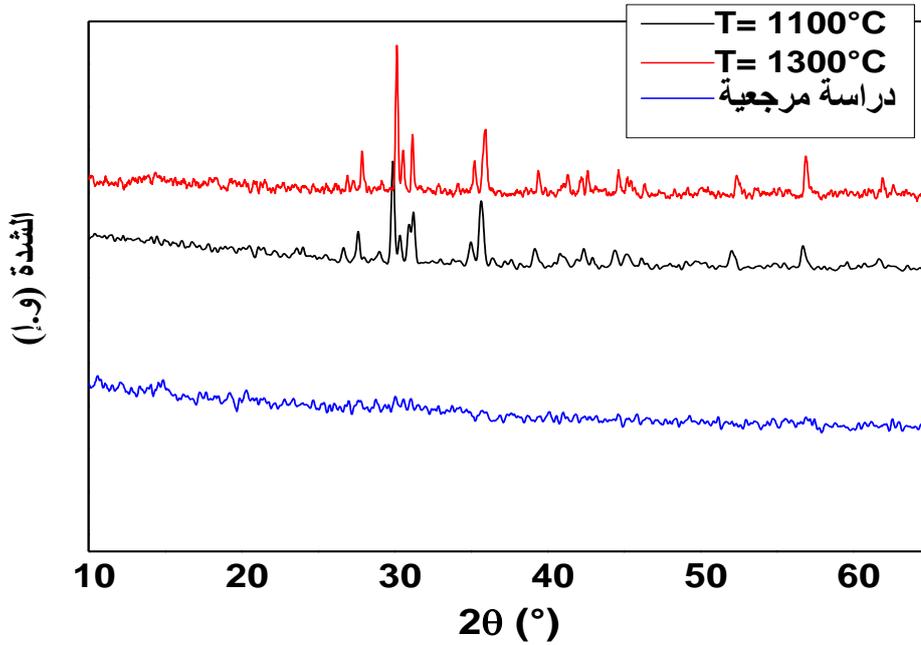
2- دراسة تأثير درجة الحرارة في تبلور مركب الديوبسيد

- التحليل بإستعمال أشعة X (DRX)

لدراسة تأثير درجة الحرارة في تبلور مركب الديوبسيد، قمنا بتعريض العينات المعالجة عند درجتي حرارة 1100°C و 1300°C إلى إنعراج أشعة X بإستعمال شعاع وحيد طول الموجة لمنبع النحاس ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$). و يمثل الشكل III-2 طيف إنعراج الأشعة السينية لعينات ديوبسيد الملبدة عند درجتي حرارة 1100°C و 1300°C.

بالمقارنة بين طيفي الإنعراج المحصل عليهما نجد إختلاف واضحاً بينهما، فبالنسبة لطيف الإنعراج التابع للعينات الملبدة عند درجة الحرارة 1100°C نلاحظ أن كل خطوط الإنعراج التي ظهرت ضعيفة الشدة، و تابعة لمركب الديوبسيد و هذا بمقارنتها مع العينات الملبدة عند درجة حرارة 1300°C التي تظهر عبارة عن خطوط إنعراج عالية الشدة تدل على مواصلة تبلور مركب الديوبسيد مع إرتفاع درجة الحرارة، و هذه النتائج تظهر بوضوح تأثير درجة الحرارة في تبلور مركب الديوبسيد و تغير أطواره مع إرتفاع درجة الحرارة، و مع إختلاف درجتي المعالجة المدروسة لم نلاحظ ظهور أي خط إنعراج تابع لأي مركب آخر.

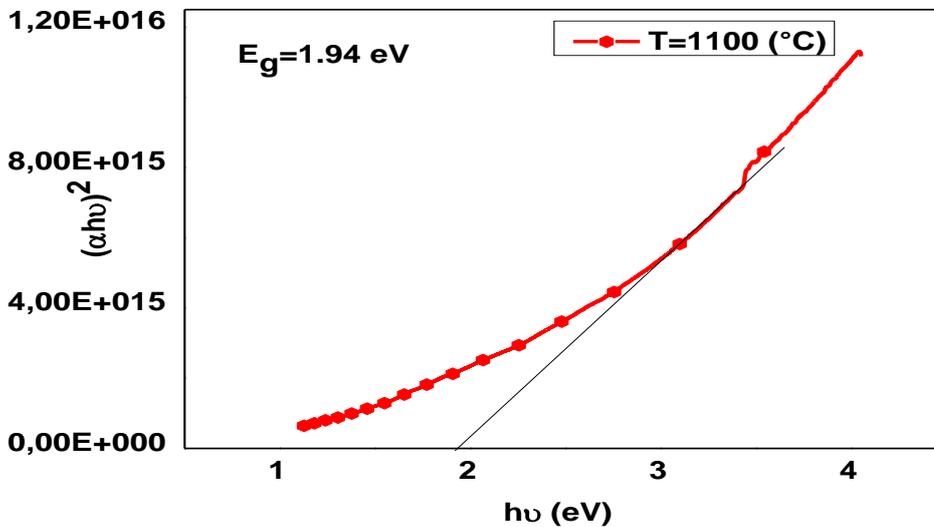
الأمر الذي يرجع إلى التناسب الجيد بين الأكاسيد الأولية و المتمثلة في CaO و MgO المحضرة من الدولوميت و كذلك SiO₂ المخبري.



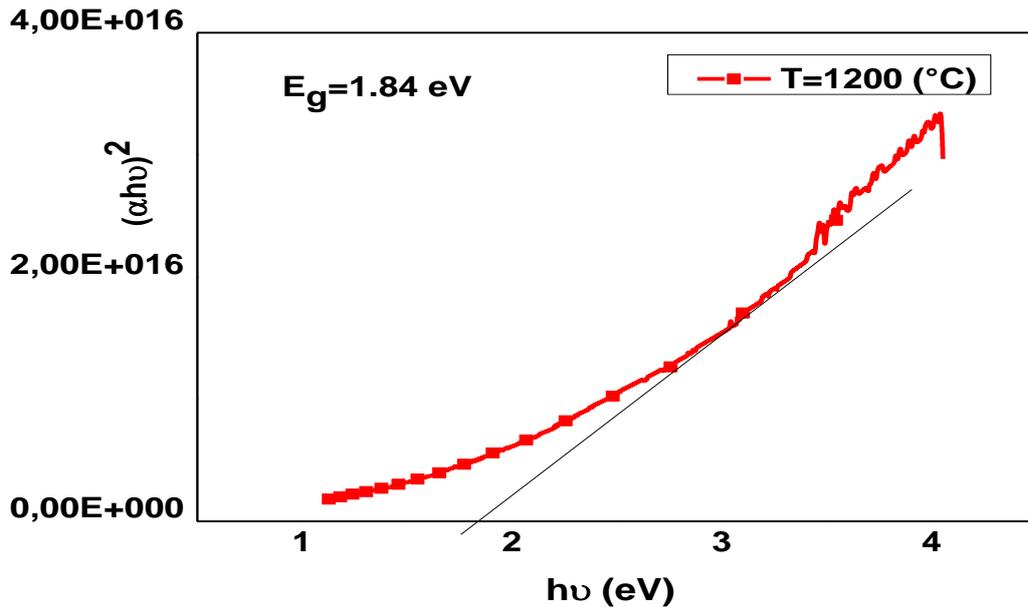
الشكل III-2 مقارنة بين طيفي الإنعراج لعينات معالجة عند درجتي الحرارة 1100°C و 1300°C.

III-2 تأثير درجة الحرارة على نطاق فجوة الطاقة لعينات مختلفة لمركب الديوبسيد

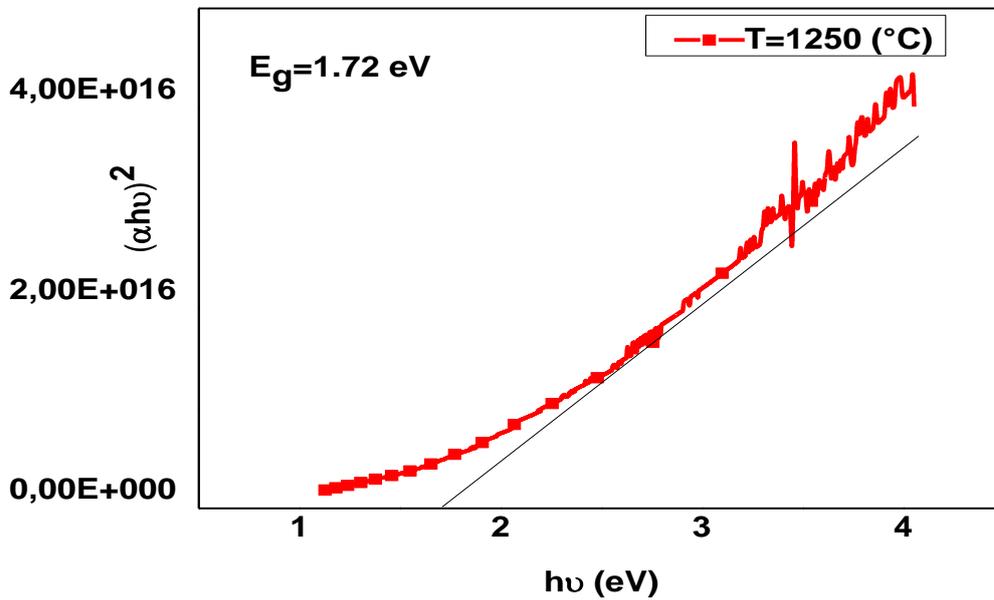
منحنى تغير نطاق فجوة الطاقة بدلالة درجة الحرارة ممثل في الشكل III-8، حيث يمكننا تقسيم دراسة تأثير درجة الحرارة على نطاق فجوة الطاقة للعينات إلى مجالين متميزين، كما أن كيفية حساب نطاق فجوة الطاقة مبينة في الأشكال من III-3 إلى III-6 للعينات المختلفة.



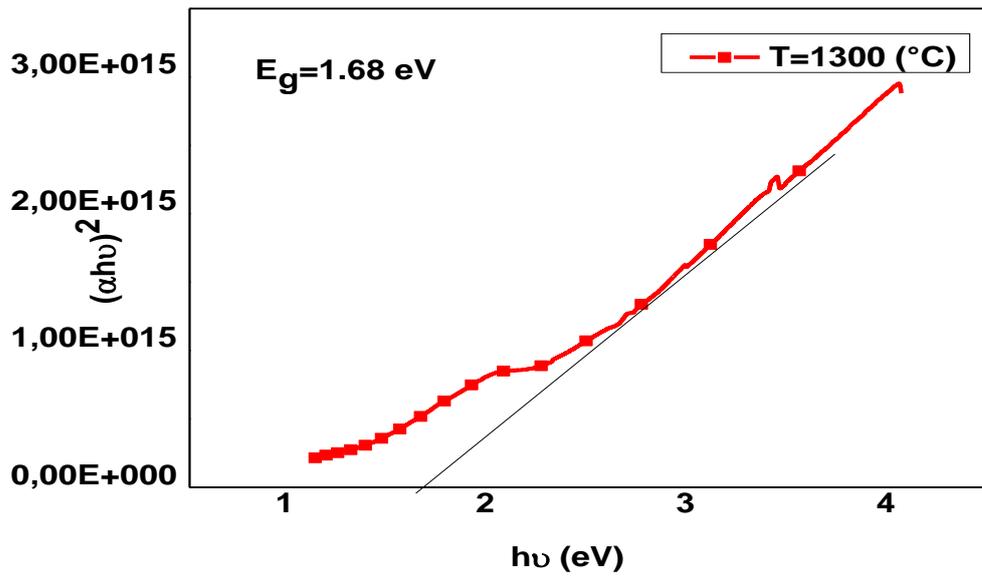
الشكل III-3 نطاق فجوة الطاقة لعينة ديوبسيد محضرة عند T=1100°C.



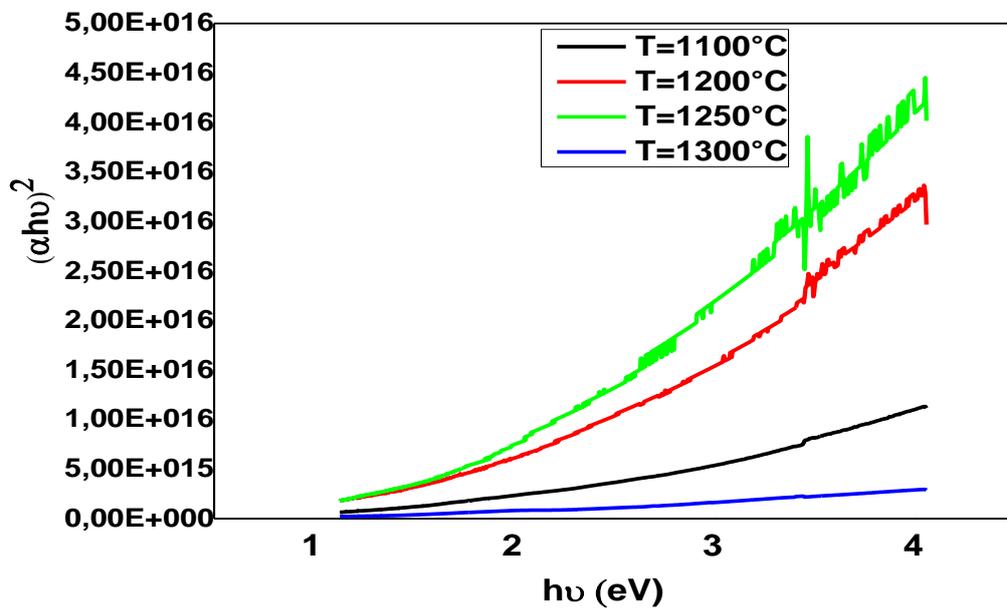
الشكل III-4 نطاق فجوة الطاقة لعينة ديوسبيد محضرة عند $T = 1200^\circ\text{C}$.



الشكل III-5 نطاق فجوة الطاقة لعينة ديوسبيد محضرة عند $T = 1250^\circ\text{C}$.



الشكل III-6 نطاق فجوة الطاقة لعينة ديوسيد محضرة عند $T=1300^\circ\text{C}$.



الشكل III-7 نتائج قياس نطاق فجوة الطاقة لعينات ديوسيد محضرة عند درجات حرارة مختلفة.

إن نتائج حساب نطاق فجوة الطاقة لعينات مختلفة من مركب الديوسيد المحضرة عند درجات حرارة مختلفة ممثلة في الجدول III-2.

الجدول III-2 نتائج تأثير درجة الحرارة على نطاق فجوة الطاقة.

| 1300 | 1250 | 1200 | 1100 | درجة الحرارة (°C) |
|------|------|------|------|--------------------------|
| 1.68 | 1.72 | 1.81 | 1.94 | نطاق فجوة الطاقة (eV) |

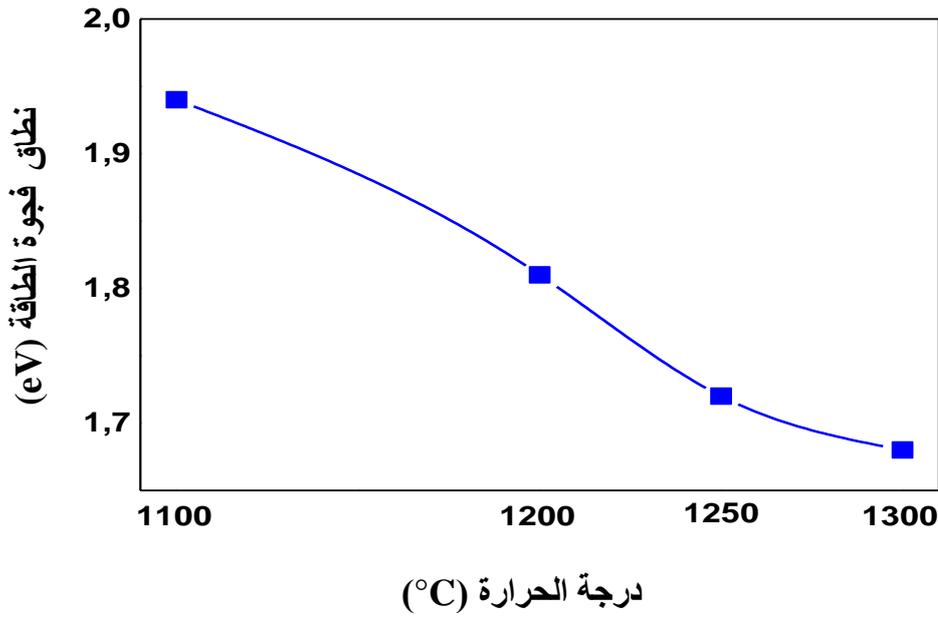
- المجال 1100°C-1250°C

نلاحظ في هذا المجال الإنخفاض السريع لنطاق فجوة الطاقة، حيث نلاحظ أن قيمة نطاق فجوة الطاقة تنخفض من 1.94 eV عند درجة حرارة 1100°C إلى 1.81 eV عند درجة حرارة 1200°C. و من ثم إلى 1.72 eV عند درجة حرارة 1250°C أي بإنخفاض في نطاق فجوة الطاقة يقدر بحوالي 0.22 eV خلال هذه المرحلة.

- المجال 1250°C-1300°C

نلاحظ خلال هذا المجال لدرجات الحرارة أن نطاق فجوة الطاقة للعينات تستمر في التناقص لكن بأقل حدة في هذه المرحلة، حيث تنخفض نطاق فجوة الطاقة من 1.72 eV عند درجة حرارة 1250°C إلى القيمة 1.68 eV عند درجة الحرارة 1300°C أي بقيمة إنخفاض تقدر بحوالي 0.04 eV خلال هذه المرحلة.

تتغير قيم نطاق فجوة الطاقة تبعاً لتغير درجة حرارة التلييد و تأتي هذه النتيجة لإعتماد قيم نطاق فجوة الطاقة على نسبة الفراغات التي تقل مع زيادة درجة الحرارة، لأن إرتفاع درجة حرارة التلييد أدى إلى إنخفاض نسبة الفراغات المسجل بالنسبة للعينات حيث لاحظنا أنه بالنسبة لدرجة الحرارة 1200°C أخذت نسبة الفراغات في الإنخفاض بشكل تدريجي و كذلك مع إرتفاع درجة حرارة المعالجة نلاحظ زيادة تبلور و نمو المركب أي زيادة معدلات التحولات الطورية الأمر الذي يفسر تناقص نطاق فجوة الطاقة [33].



الشكل III-8 تغير نطاق فجوة الطاقة بدلالة تأثير درجات حرارة مختلفة.

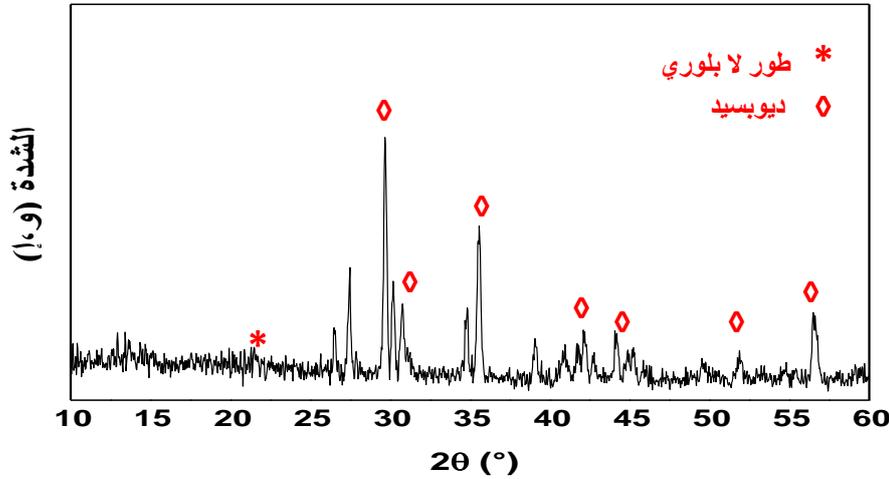
3-III الدراسة الحيوية للديوبسيد

1- دراسة تشكل الأباتيت

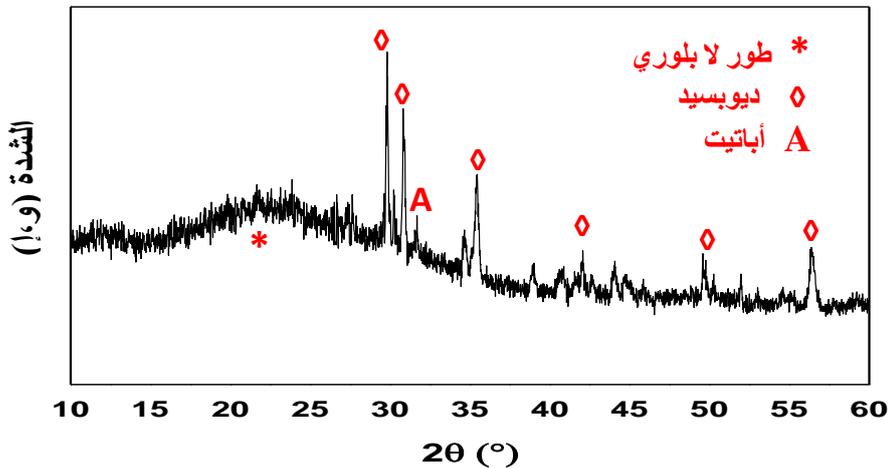
يعتبر الديوبسيد من المواد النشطة حيويًا، لذا فإن من أهم الخصائص التي عليه أن يمتاز بها هي إمكانية تشكل الأباتيت على سطحه عند غمسه في سائل الجسم المقلد و للتحقق من ذلك قمنا بمايلي:
تليد عينات الديوبسيد عند 1300°C لمدة ساعتين، بعد ذلك غمسنا العينة المحصل عليها في سائل الجسم المقلد و ذلك وفق النسبة التالية: 1 mg لكل 10 ml من السائل، و خصصنا لهذه الدراسة زمن قدره 15 يوما مع تثبيت درجة الحرارة 37°C و في وسط مزود باهتزازات.

وقد قمنا بتعريض العينة قبل و بعد الغمس لإنعراج الأشعة السينية فتحصنا على النتائج المبينة في الشكل III-9 و III-10 على التوالي، و بالمقارنة بين طيفي الإنعراج المحصل عليهما فقد لاحظنا إختلافا واضحا بينهما، فبالنسبة لطيف الإنعراج التابع للعينة قبل الغمس (الشكل III-9)، لاحظنا أن كل خطوط الإنعراج هي تابعة لمركب الديوبسيد، أما بالنسبة لطيف الإنعراج الخاص بالعينة بعد غمسها (الشكل III-10) فقد لاحظنا تناقص شدة خطوط الإنعراج التابعة لمركب الديوبسيد و إختفاء نسبي لخطي الإنعراج عند الزاويتين $2\theta = 26.5^{\circ}$ و $2\theta = 27.5^{\circ}$ ، و الذي يمكن إرجاعه لإنحلال الديوبسيد خلال المراحل الأولى للتفاعل الحيوي كما هو مبين في الدراسة المرجعية.

أما الملاحظة الأساسية في هذا الشكل فتتمثل في ظهور خط إنعراج جديد عند الزاوية $2\theta = 31.67^\circ$ ، الذي يرجع لطور الأباتيت نتيجة عملية الترسيب المميزة للمواد النشطة حيويًا (دراسة مرجعية)، وعليه يمكن القول بأن مركب الديوبسيد يملك القدرة على أن يكون مادة نشطة حيويًا.



الشكل III-9 يمثل طيف الإنعراج لعينة ديوبسيد محضرة عند 1300°C قبل الغمس في SBF.

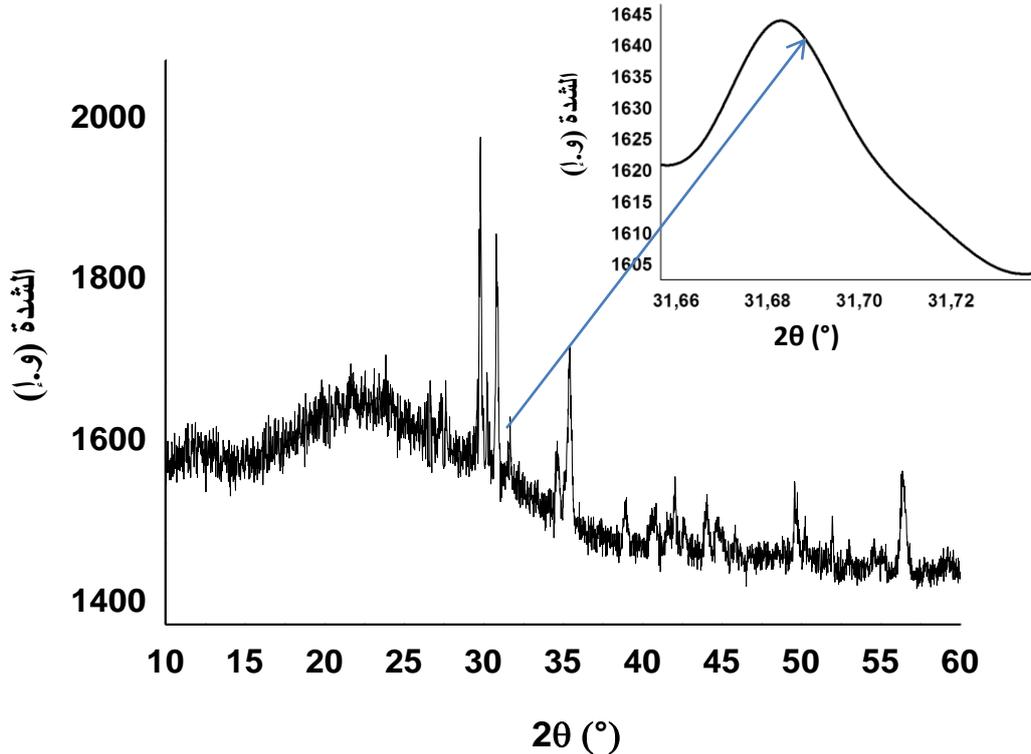


الشكل III-10 يمثل طيف الإنعراج لعينة ديوبسيد محضرة عند 1300°C بعد الغمس في سائل الجسم المقلد لمدة 15 يوم.

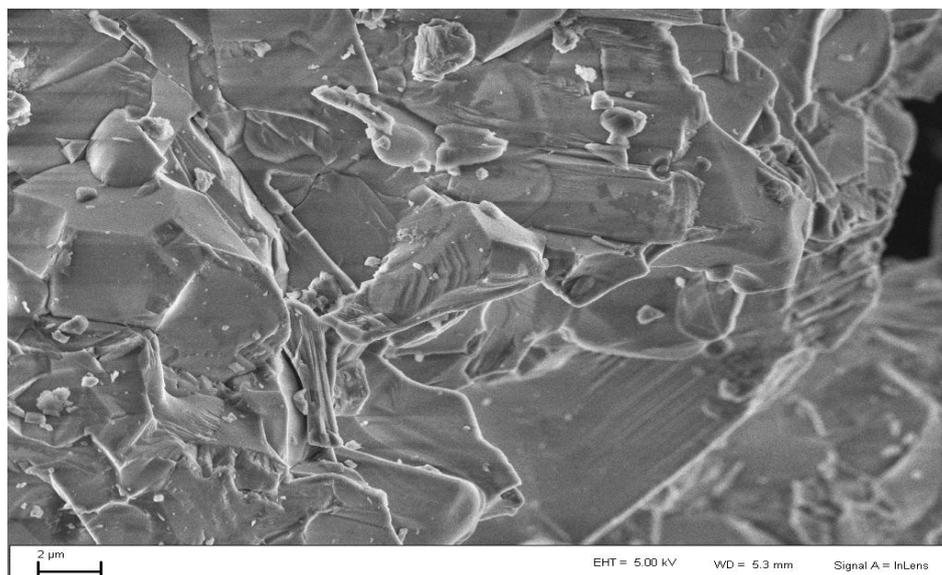
2- حساب الحجم الحبيبي لطبقة الأباتيت المتشكلة

من خلال نتائج إنعراج الأشعة السينية لعينة الديوبسيد بعد الغمس المبينة في الشكل III-11 و بعد ملاحظة ظهور خط إنعراج جديد عند $2\theta = 31.67^\circ$ الذي يمثل طور الأباتيت المترسب على سطح عينة الديوبسيد، فإنه يمكن حساب الحجم الحبيبي لطبقة الأباتيت المتشكلة من خلال العبارة II-2 (الفصل الثاني)، و هذا بحساب عرض نصف القمة β فتحصلنا على حجم حبيبي لطبقة الأباتيت المتشكلة يقدر بحوالي $D_{nm}=137.93 \text{ nm}$.

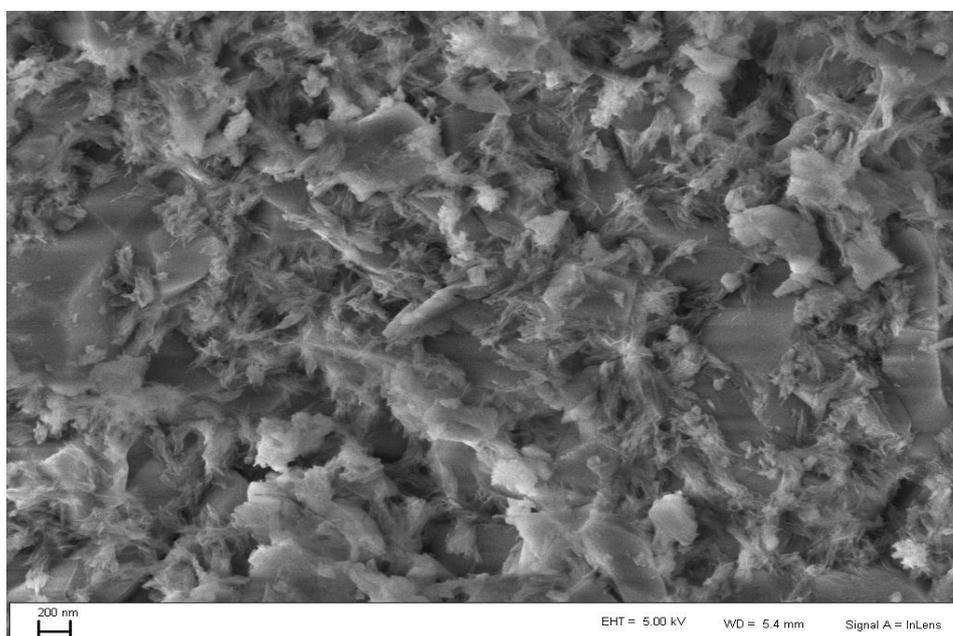
النتيجة المتحصل عليها من رتبة النانومتر جد متوافقة مع نتائج التحليل بالمجهر الإلكتروني الماسح لعينة الديوبسيد المغموس في سائل الجسم المقلد لمدة 15 يوم، الشكل III-12 الذي يبين تكون طبقة سطحية نانومترية البعد من الأباتيت على شكل إبري.



الشكل III-11 يمثل عرض نصف القمة من خلال طيف الإنعراج لعينة ديوبسيد محضرة عند 1300°C بعد الغمس في سائل الجسم المقلد لمدة 15 يوم.



الشكل III-12 الشكل المورفولوجي لعينة الديوبسيد قبل غمسها في SBF [34].



الشكل III-13 الشكل المورفولوجي لعينة الديوبسيد بعد غمسها في SBF لمدة 15 يوم [34].

خلاصة جامعة

خلاصة عامة

إن أهم ما يمكن إستخلاصه من خلال بحثنا هذا :

دراسة بعض الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لمركب الديوبسيد ذي الصيغة الكيميائية $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ المستخلص من الدولوميت المحلية ($\text{CaCO}_3.\text{MgCO}_3$) و أكسيد السيليسيوم المخبري (SiO_2) عن طريق عملية التلييد التقليدية.

قمنا أولاً بدراسة تأثير درجة الحرارة على المسامية الظاهرية للعينات حيث بينت النتائج أن قيم المسامية للعينات الملبدة تتناقص مع زيادة درجة حرارة المعالجة، و قد لاحظنا تناقص هذه النسبة بحوالي **1.24 %**.

قمنا كذلك بدراسة تأثير درجة الحرارة على تبلور مركب الديوبسيد و ذلك بإستخدام إنعراج الأشعة السينية (**DRX**)، و كذلك تأثيرها على تغير نطاق فجوة الطاقة بإستخدام مطيافية الأشعة فوق البنفسجي/المرئي (**UV/Vis**).

قمنا في المرحلة الأخيرة من بحثنا المتعلق بمركب الديوبسيد بدراسة خصائصه البيولوجية، إذ يعد إختبار غمس العينات في سائل الجسم المقلد (**SBF**) المقياس الأساسي لتأكيد ميزاته الحيوية، النتائج المحصل عليها بواسطة **DRX** للعينات بعد الغمس تبين أن تشكل الأباتيت يكون إثر الإنحلال الأولي للمادة الحيوية في سائل الجسم المقلد و أن طبقة الأباتيت تنتوى و تتبلور على سطح المادة الحيوية، مما يؤهلها لأن تكون بدائل حيوية فعالة داخل جسم الكائن الحي.

قائمة المراجع

المراجع

- [1] C. Janot et B. Ilschner, Traité des matériaux, N°19 : Matériaux émergents, Edition Presses Poly techniques et Universitaires Romandes, 2001.
- [2] J. L. Chermant, Les Céramiques Thermomécaniques, Presse du CNRS, 1989, p1-23.
- [3] L. Ecraivain, Technique de l'ingénieur, 1986 A.7290, p 1-23.
- [4] M. Chaupai, Technique de l'ingénieur, 1996 A.2010, p 10-17.
- [5] J. Philibert, Recueil de Communication, Deuxième Séminaire des Sciences des Matériaux, Université de Constantine, 1985, p 2-16.
- [6] V. Vatain, Manuel et Sédimentologie, Ed.Thecnip, 1967.
- [7] W. D. Kingrey, H. K. Bowen and D. D. Ruhlman, Introduction to Ceramics, Edition: John Wiley & sons, New York , 1975, p 414-560.
- [8] A. Harabi, Ph. D. Thesis, Manchester, 1990.
- [9] Y. Jorand, Thèse d'état, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, 1991.
- [10] D. B. Assolant, Chimie-Physique du Frittage, Editions Hermès, Paris, 1993.
- [11] A. I. Jounne, Frittage d'un ensemble Phase Solide plus Phase Vitreuse cas des Faïence, des Grés et des porcelaines, L'école Nsup. De Ceram. Industrielle., 1991, p 57-79.
- [12] S. Soumiya, y. Hirata, Am. Ceram. Soc. Bull., 1991, **70(10)**.
- [13] G. Bernache, M. Soustelle, C. Monty, H. Postor, *J. M. Chaix*, Ed. Hermès, Paris, 1993, p 167-90.
- [14] Department of Metals and Materials Engineering, Ceramics for Non-Ceramists: Body of Basic Knowledge for Materials Engineering Courses, The University of British Columbia, Vancouver, 1998.
- [15] B. H. Robert, Engineering Mineralogy of Ceramic Materials, proceeding of the international school earth and planetary sciences Siena, 2001.
- [16] D. C. Greenspan, J. P. Zhong, D. L. Wheeler, Bioactivity and biodegradability: Melt vs Sol-gel derived Bioglass® in vitro and in vivo, In Bioceramics 11, Edition: R. Z. Legeros, J. P. Legeros, 1998, pp 345-348.
- [17] P. Bariand, J. P. Poirot, Larousse des pierres précieuses, 1998, pp 142-143.
- [18] M. H. Battey, Mineralogy for student, Edition: Oliver & Boyd., 1972, pp 256-257 et 260.

- [19] H.Ming, Z.S.Ren, Z.X. Hua, Characterization and analysis of CaO-SiO₂-P 205 Ternary system ceramics, *J. Mater. Sci. Mater. Electron*, 2011, **22**, 389-393.
- [20] Y.Nayak, R.P. Rana, S.K. Pratihari, S. Bhattacharyya, Pressure less sintering of dense hydroxyapatite-zirconia composites, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 2008, **19**, 2437-2444.
- [21] M. Zhang, C.Liu, J. Sun, X. Zhang, Hydroxyapatite/diopside ceramic composites and their behaviour in simulated body fluid, *Ceram. Int.*, 2011, **37**, 2025-2029.
- [22] E. V. Kalinkina, A. M. Kalinkin, W. Forsling, V. N. Makarov, Sorption of atmospheric carbon dioxide and structural changes of Ca and Mg silicate minerals during grinding: I. Diopside, *Int. J. Miner. Process*, 2001, **61**, pp 273–288.
- [23] O. A. Zalkind, A. M. Kalinkin, E. V. Kalinkina & V. N. Makarov, Determination of Carbon Dioxide in Finely Dispersed Diopside Using IR Spectroscopy, *J. Analytical Chem*, 2004, **59(7)**, 639–641.
- [24] T. Nonami, S. Tsutsumani, Study of diopside ceramics for biomaterials, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 1999, **10**, 475-479.
- [25] T. Kokubo, S. Ito, Z. T. Huang, T. Hayashi, S. Sakka, T. Kitsugi, T. Yamamuro, Solution able to reproduction in vivo surface-structure changes in bioactive glass-ceramics, *J. Biomed. Mater. Res.*, 1990, **24**, 331.
- [26] N. Y. Iwata, G. Lee, Y. Tokuoka, N. Kawashima, Preparation of Diopside with apatite forming ability by sol-gel process using metal alkoxide and metal salts, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces.*, 2004, **33**, 1–6
- [27] N. Y. Iwata, G. Lee, Y. Tokuoka, N. Kawashima, Sintering behaviour and apatite formation of diopside prepared by co-precipitation process, *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces.*, 2004, **34**, 239-245.
- [28] S. J. Burns, J. A. Mckenzie, C. Vasconcelos, Dolomite formation and biogeochemical cycles in the Phanerozoic, *Sedimentology*, 2000, **47**, 49–61.
- [29] A. Harabi, S. Zouai, Un procédé d'élaboration du diopside bioactif, à partir de la dolomite locale et de SiO₂, en utilisant des fours conventionnel et micro-ondes, **Patent**, 6 pages, INAPI, N° 110726, ALGERIA, 20 octobre 2011.
- [30] M. Anoune, Thèse de Magister, Université de Constantine, (Algerie), 1994.
- [31] F. Bouzerara, Thèse de Doctorat en Science, Université de Constantine, 2005.
- [32] R. C. Weast, Handbook of Chemistry and Physics, Crc press, 1977, p 85.
- [33] شذى هاشم مهدي، دراسة تأثير إضافة السليكا على الخصائص الفيزيائية لطين البنتوناييت العراقي، جامعة بغداد، *مجلة جامعة النهريين*، **17 (8)** حزيران، 2014 ص 22-29.

[34] S. Zouai, A. Harabi, N. Karboua, E. Harabi, S. Chahlatt, S. Barama, F. Bouzerara, F. Guerfa, A new and economic approach to synthesize and fabricate bioactive diopside ceramics using a modified domestic microwave oven. Part 2: effect of P₂O₅ additions on diopside bioactivity and mechanical properties, *Materials Science and Engineering C.*, 2016, **61**, 553-563.