

قسم : علوم المادة

مذكرة

مقدمة لنيل شهادة ماستر

الميدان: علوم المادة
الشعبة: فيزياء
التخصص : فيزياء المواد

العنوان

دراسة تأثير درجة الحرارة على الخصائص الحيوية للديوبسيد
خارج الجسم

من طرف

ذوادي صبرينة

باهي وفاء

أمام لجنة المناقشة

جامعة تبسة

رئيسا

أستاذ

عبد الرشيد بشيري

جامعة تبسة

مقررا

أستاذ محاضر

سهيلة زواي

جامعة تبسة

ممتحنا

أستاذ مساعد

أمال كعيبي

تاريخ المناقشة: 26 ماي 2018

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

الملخص

- إن الهدف الأساسي من هذا البحث هو دراسة بعض الخصائص الفيزيائية والحيوية لمركب الديوبسيد ذي الصيغة الكيميائية $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ باستخدام عدة تقنيات أهمها انعراج الأشعة السينية (DRX) و المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) الذي سمح لنا بدراسة البنية المجهرية للعينات.
- أول ما يمكن استخلاصه من هذا البحث هو تعلق نسبة التليد بدرجة حرارة التحضير للعينات حيث بينت النتائج أن قيم نسبة التليد للعينات تتزايد مع زيادة درجة حرارة المعالجة من 70.0% عند 1200°C إلى 96.2% عند 1300°C .
- أما بالنسبة للخصائص الميكانيكية لمركب الديوبسيد المحضر، فقد حصلنا على قيم للصلادة المجهرية تقدر بـ 4.7GPa بالنسبة للعينات المحضرة عند 1300°C في حين لم تتجاوز 3.2GPa بالنسبة للعينات المعالجة عند 1200°C .
- أخيرا تمكنا من إثبات إمكانية تشكل الأباتيت على سطح عينات الديوبسيد المحضر عند الدراسة خارج الجسم، وهذا من خلال دراسة تغير تركيز ايونات الكالسيوم في سائل الجسم المقلد. أين أثبتنا تآكل سطح الحبيبات من ثم تنوى بذور الطور الجديد عند الغمس لمدة 14 يوم، هذه البذور تنمو وبالتدرج لتشكل في الأخير طبقة مستمرة من الأباتيت وهذا وفق نتائج التحليل باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح.

الكلمات المفتاحية: الديوبسيد، انعراج الأشعة السينية، المجهر الإلكتروني الماسح، التليد، الأباتيت، سائل الجسم المقلد.

Résumé

- L'objectif principal de ce travail est d'étudier certaines propriétés physique et bioactive de Diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) en utilisant plusieurs techniques: la microscopie électronique à balayage (**MEB**) et la diffraction des rayons X (**DRX**).
- La première chose qui peut être tirée de ce travail est de faire tremper la température de la densité de frittage des échantillons. Les résultats ont montré que les valeurs de densité de frittage des échantillons ont été réduites avec l'augmentation de la température de frittage de **70%** en **1200°C** à **96.2%** en **1300°C**.
- L'étude des quelques propriétés mécaniques du diopside élaboré a donné, pour l'étude de la micro-dureté estimé à **4.7 GPa** pour des échantillons élaborés et traités à **1300°C** alors qu'elle n'ont pas dépassé **3.2 GPa** pour les échantillons purs et traités à **1200°C**.
- Après certains jours d'immersion dans SBF, la morphologie (résulte: Variation de la concentration ionique de Ca, MEB) de la surface des échantillons a été modifiée et une couche d'apatite a été formée. Donc, la bio activité du diopside par la possibilité de formation d'apatite HCA (14 jours) sur la surface de diopside immergé dans le Solution physiologique (SBF) a été confirmée.

Mots Clés: Diopside, **MEB**, **DRX**, frittage, Apatite HCA, Solution physiologique.

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 Scanning Electron Microscopy (**SEM**)
- The prepared diopside shows a relative density in the range of **96.2%** for samples treated at **1300°C**. While, the samples sintered at **1200°C** showed only **70%** even when.
- The prepared diopside shows a micro hardness is **4.7GPa** for samples treated at **1300°C**. While, the samples without additions showed only **3.2GPa** even when sintered at **1200°C**.
- Finally, after some days of immersion in simulated body fluid (SBF), morphology (results: Ca concentrations, SEM) of the sample surface was modified and an apatite layer (CHA) was formed. Therefore, the bioactivity of diopside by the possibility of formation of apatite on the surface of diopside immersed in SBF was confirmed.

Key words: Diopside, XRD, SEM, Sintering, Apatite (CHA), simulated body fluid SBF.

إهداء

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ
(قُلْ إِعْمَلُوا فَسَيَرَى اللَّهُ عَمَلَكُمْ وَرَسُولُهُ وَالْمُؤْمِنُونَ)
صدق الله العظيم

"الله جل جلاله"

إلهي لا يطيب الليل إلا بشكرك ولا يطيب النهار إلا بطاعتك .. ولا تطيب اللحظات إلا بذكرك .. ولا تطيب الآخرة إلا بعفوك .. ولا تطيب الجنة إلا برويتك

"سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم"

إلى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة .. ونصح الأمة .. إلى نبي الرحمة ونور العالمين

"والدي العزيز"

إلى من كلفه الله بالهيبة والوقار .. إلى من علمني العطاء بدون انتظار .. إلى من أحمل أسمه بكل افتخار .. أرجو من الله أن يمد في عمرك لتري ثماراً قد حان قطافها بعد طول انتظار وستبقى كلماتك نجوم أهتدي بها اليوم وفي الغد وإلى الأبد..

"أمي الحبيبة"

إلى ملاكي في الحياة .. إلى معنى الحب وإلى معنى الحنان و التفاني .. إلى بسمه الحياة وسر الوجود إلى من كان دعائها سر نجاحي وحنانها بلسم جراحي إلى أغلى الحبايب

"أخوتي و أخواتي"

إلى أخوتي و أخواتي ورفقاء دربي في هذه الحياة ، معكم أكون أنا و بدونكم أكون مثل أي شيء ، إلى من أرى التفاؤل بعينكم والسعادة في ضحكتكم .. في نهاية مشواري أريد أن أشكركم على مواقفكم النبيلة

"خطيبي يحي"

إلى من سيكون رفيق عمري و زوجي المستقبلي ، أريد ان اشكرك على انتظارك لي حتى نهاية المشوار و دعمك المعنوي لي و تشجيعي حتى نهاية العمل

"أصدقائي"

إلى الزميلات و الصديقات ، إلى من تحلو بالإخاء وتميزوا بالوفاء والعطاء إلى ينابيع الصدق الصافي إلى من معهم سعدت ، و بررفتهم في دروب الحياة الحلوة والحزينة سرت إلى من كانوا معي على طريق النجاح والخير إلى من عرفت كيف أجدهم و علموني أن لا أضيعهم إلى وفاء، نجاة، زكية، عفاف و الغالية إكرام

صبرينة

إهداء

هذا من فضل ربي

أهدي ثمرة جهد إلهي من قال فيهما عز وجل* **واخفض ليما جناح الذل من الرحمة وقل ربي ارحمهما كما ربياني صغيرا***

إلهي من لم تغمض لها عين ليل نهار إلهي

من ربّنتني على الأطلاق و الصدق إلهيك أُمي.

إلهي روح من تكبد مصاعب الحياة وجفد ريقه تعباً إلهيك أبي.

إلهي القلب الكبير الذي سهر من غير نغفلة في مساعدتي وتشجيعي في كل خطوة زوجي ربيع

إلهي

بسمة الحب التي أنارت دربي بدعواتها إلهي عائلتي الكريمة

(**إلهي** إخوتي فيصل، توفيق، فاروق، إلهي أخواتي كريمة، صورية، سهام.)

إلهي أبناء أختي جود عبد الحبي و تقوى إلهي زوجها اليامن

إلهي خالي العزيز الشريف رحمة الله و جعل مثواه الجنة

و إلهي أبناء حمزة، تقوى الدين و إياد

إلهي أخ زوجي جابر و ابنه الصغير جود

إلهي أخي و صديقي العزيز عبد الرزاق

إلهي صديقات الدروب الدراسي نجات صبرينة أسماء زكية عفاف

نتمنى النجاح والتوفيق **إلهي** كل من:

فاروق حمزة تامر إسحاق

إلهي كل من عرفني والى كل طلبة علوم المادة تخصص فيزياء

إلهي كل من شاركني أفكارى وألامى وأمالى.

إلهي كل الذين أحبوني يوماً وكان التقدير والاحترام نقطة اتصال بيننا.

و إلهي كل المنصين.

وفاء



شكر و عرفان



يا رب شكرك واجب محتم
 عد الحصى بعرض السماء مقدارها
 مالي أرى نعم الإله تحيطني
 دعني أحدث بالنعيم فاني

ها أنا بالشكر أتكلم
 يرضيك إني بعد شكرك مسلم
 من كل جنب ثم لا أتكلم
 ممن يقر ولست ممن يكتم

إن الحمد لله نحمده و نستعينه ونستغفره ونعوذ بالله من شرور أنفسنا ومن سيئات أعمالنا، من يهده الله فلا مضل له ومن يضل فلا هادي له نشكر الله العلي القدير الذي رسم لنا طريق الصواب وأنار لنا بنوره ظلمة الجهل وأعاننا على إنجاز هذا العمل المتواضع فله الحمد والشكر كله.

نتقدم بخالص الشكر إلى من كان له السبب الأول في إتمام هذه البذرة و إخراجها إلى " الأستاذة الماهرة زواي سهيلة " أستاذة محاضر - ج - بقسم علوم المادة كلية علوم الدقيقة و علوم الطبيعة و الحياة - تبسة- التي أشرفت على هذا البحث و التي قدمت لنا كل الدعم المعرفي و المعنوي و لم تبخل علينا بإرشاداتها القيمة التي تخدم البحث.

كما أتقدم بأسمى عبارات الشكر و العرفان إلى أستاذ التعليم العالي بشيري محمد الرهيد أستاذ بقسم علوم المادة كلية علوم الدقيقة و علوم الطبيعة و الحياة - تبسة- على تقبله ترؤس لجنة المناقشة، كما أتقدم بالشكر إلى الأستاذة عبيدي أمال أستاذ مساعد - أ - بقسم علوم المادة كلية علوم الدقيقة و علوم الطبيعة و الحياة - تبسة- على موافقتها للمشاركة كعضو ممتحن في لجنة المناقشة.

كما لا ننسى تقديم الشكر إلى كل من ساهم في إنجاز هذا البحث من قريب أو بعيد.

الفن المسرحي

الفهرس

I	قائمة الجداول.....
II	قائمة الأشكال.....
III	قائمة الرموز.....
01	مدخل عام.....

الفصل الأول: عموميات حول الخزفيات الحيوية و الديوبسيد

الجزء الأول: عموميات حول الخزفيات

02	I. 1. الخزفيات الحيوية.....
02	1. تعريف.....
02	2. خصائص الخزفيات الحيوية و تصنيفها.....
02	1.2. خصائص الخزفيات الحيوية.....
02	• التوافق الحيوي.....
03	• مقاومة التآكل.....
03	• خصائص ميكانيكية جيدة.....
03	2.2. تصنيف الخزفيات الحيوية.....
03	- أولا- المواد الخاملة حيويا (Bioinertes).....
03	- ثانيا - المواد الفعالة حيويا (Bioactifs).....
04	✓ الخزفيات.....
04	✓ الخزفيات الزجاجية.....
04	- ثالثا - المواد الممتصة.....
05	3. تطبيقات الخزفيات الحيوية.....
05	1.3. الخزفيات الحيوية مواد بديلة للعظم.....
05	2.3. بنية العظم و خصائصه.....
05	➤ التركيب الكيميائي.....
06	➤ الخصائص الميكانيكية للعظم.....
06	➤ الأسنان.....
07	3.3. آلية التصاق المواد الفعالة حيويا بالعظم.....

الجزء الثاني: عموميات حول الديوبسيد

10	2.I. تعريف الديوبسيد.....
10	1. خصائص الديوبسيد.....
10	1.1. الخصائص الفيزيائية و الكيميائية.....
12	2.1. الخصائص الحيوية.....

الجزء الثالث : عموميات حول التلييد

18 3.I التلييد
18 1. تعريف
18 2. مراحل التلييد
18 3. القوى المحركة لعملية التلييد
19 1.3 الطاقة السطحية
19 2.3 القوة المحركة الناتجة عن السطوح المنحنية
20 3.3 القوة المحركة الناتجة عن عيوب البنية البلورية
20 4. التحسين والإتقان

الفصل الثاني: الطرق التجريبية و الأجهزة المستعملة

21 1.II المواد الأولية
21 1. الدولوميت ($CaCO_3.MgCO_3$)
22 1.1 تحضير الدولوما
22 أولا: كلسنة الدولوميت
23 ثانيا: هدرتة الدولوما
24 2.1 أكسيد السيليسيوم (SiO_2)
25 2.II الطرق التجريبية المتبعة
25 1. تحضير الديوبسيد
26 II 3. دراسة النشاط الحيوي خارج الجسم
26 تحضير سائل الجسم المقلد
27 1. تحضير العينات للغمس في سائل الجسم المقلد
28 4.II طرق التحليل والقياس
28 1. التحليل باستعمال أشعة X
28 2. الاختبار بواسطة حمض اللبن والمحلول الملحي الفسيولوجي
29 3. قياس الكتلة الحجمية
29 4. حساب نسبة التلييد
29 5. قياس مقاومة الشد
30 6. قياس الصلادة المجهرية
30 II 5. أهم الأجهزة المستعملة
30 1. جهاز حيود الأشعة السينية
31 2. المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)
31 3. الفرن الكهربائي
31 4. مقياس مقاومة الشد
31 5. مقياس الصلادة المجهرية
31 6. الميزان

- 31 7. جهاز السحق
- 31 8. جهاز بالمر
- 32 9. المدفأة المزودة بالحركة المغناطيسية
- 32 10. جهاز قياس الأيونات باللهب (flame photometers)

الفصل الثالث: النتائج التجريبية و مناقشتها

- 33 1.III. دراسة بعض شروط تحضير وتلييد مركب الديوبسيد
- 33 1. دراسة تأثير درجة الحرارة في نسبة التلييد للديوبسيد والتبلور
- 33 1.1. دراسة تأثير درجة الحرارة في تلييد مركب الديوبسيد
- 35 2.1. تأثير درجة الحرارة في تبلور العينات
- 36 2. III. دراسة بعض خصائص مركب الديوبسيد المحضر
- 37 1. دراسة الخصائص الميكانيكية
- 36 1. 1. دراسة الصلادة المجهرية
- 38 2. دراسة مقاومة التآكل الكيميائي لمركب الديوبسيد المحضر (تأثير حمض اللبن)
- 40 3. دراسة تأثير التبلور (درجة حرارة معالجة العينات)
- 42 4. التحليل باستعمال المجهر الالكتروني الماسح
- 43 خلاصة عامة
- 44 المراجع

قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	رقم الجدول
02	مختلف أنواع الخزفيات	الجدول 1-I
05	التركيب الكيميائي لمينا و عاج السن وكذا لعظم إنسان بالغ	الجدول 2-I
06	أهم الخصائص الميكانيكية المميزة للعظم الصلب.	الجدول 3-I
11	مقارنة بين الخصائص الميكانيكية للعظم البديل و بعض المواد الحيوية (الديوبسيد)	الجدول 4-I
13	يبين بعض خصائص مركب الديوبسيد المحضر عند درجة الحرارة 1300°C من طرف الباحثان نونامي وتستسيمي	الجدول 5-I
22	التركيب الكيميائي للدولوميت ($\text{CaCO}_3.\text{MgCO}_3$) المستعملة	الجدول 1-II
26	المركبات اللازمة لإعداد سائل الجسم المقلد وفق الترتيب المبين.	الجدول 2-II
27	التركيز الأيوني النهائي لسائل الجسم المقلد وبلازما الإنسان.	الجدول 3-II
34	نتائج تأثير درجة حرارة التلييد ($^{\circ}\text{C}$) في تلييد الديوبسيد(الكتلة الحجمية g/cm^3)	الجدول 1-III
37	نتائج تغير الصلادة المجهرية (GPa) بدلالة درجات حرارة التلييد ($^{\circ}\text{C}$)	الجدول 2-III
38	نتائج دراسة تغير نسبة الفقد في الكتلة بدلالة تغير درجة الحرارة في حمض اللبن.	الجدول 3-III
40	تغير تركيز ايونات الكالسيوم في سائل الجسم المقلد (SBF) بدلالة زمن الغمس لمسحوق عينات الديوبسيد المحضرة عند درجات حرارة مختلفة.	الجدول 4-III

قائمة الأشكال

الصفحة	العنوان	رقم الشكل
03	يمثل مجموعة من القطع البديلة المصنوعة من مواد خزفية خاملة.	الشكل I-1
04	يمثل الصورة الملتقطة بواسطة الماسح الإلكتروني (MEB) لمادة HA الفعالة حيويًا مزروعة بجوار نسيج عظمي حي لفترات زمنية مختلفة.	الشكل I-2
04	يمثل الصورة الملتقطة لمادة ممتصة داخل نسيج عظمي حي لفترات زمنية مختلفة.	الشكل I-3
09	مراحل إعادة تشكل العظم.	الشكل I-4
10	البنية الذرية للديوبسيد.	الشكل I-5
11	الرسم البياني لاتزان الأطوار للنظام SiO_2 - CaO - MgO مع توضيح منطقة الديوبسيد.	الشكل I-6
12	يوضح نتائج التحليل بواسطة الأشعة السينية للديوبسيد الملبد عند الدرجة 1300°C لمدة ساعتين.	الشكل I-7
14	يمثل منحنى تزايد خلايا الالتصاق الأولي لكل من الديوبسيد و الهيدروكسيد أباتيت.	الشكل I-8
14	نتائج التحليل بواسطة الأشعة السينية (DRX) لديوبسيد السطح البيني (ديوبسيد- عظم).	الشكل I-9
15	يمثل الصورة الملتقطة بواسطة الماسح الإلكتروني (SEM) ونتائج (XMA) بعد 12 أسبوعًا من الزراعة للسطح البيني	الشكل I-10
16	نتائج التحليل بواسطة الأشعة السينية (DRX) لسطح الديوبسيد قبل وبعد الغمس في سائل الجسم المقلد.	الشكل I-11
16	نتائج التحليل لتركيز أيونات سائل الجسم المقلد قبل وبعد الغمس في سائل الجسم المقلد لفترات زمنية مختلفة	الشكل I-12
17	يمثل الصورة الملتقطة بواسطة الماسح الإلكتروني (SEM) لسطح الديوبسيد.	الشكل I-13
18	مختلف مراحل التلييد.	الشكل I-14
23	طيف انعراج الأشعة السينية لمسحوق الدولوميت.	الشكل II-1
23	يبين منحنى ATD لعينات الدولوميت المحلي.	الشكل II-2

24	طيف انعراج الأشعة السينية لمسحوق الدولوما عالي الهدرته.	الشكل II-3
24	يمثل طيف انعراج الأشعة السينية لأكسيد السيليسيوم النقي.	الشكل II-4
25	يبين الطريقة المتبعة لتحضير الديوبسيد.	المخطط II-1
27	يوضح مراحل تحضير سائل الجسم المقلد .	المخطط II-2
34	يمثل تغير نسبة التلييد مع درجة الحرارة للعينات في المجال من 1200 إلى 1325°C لمدة ساعتين.	الشكل III-1
36	مقارنة ما بين أطياف الانعراج للعينات معالجة عند درجات حرارة مختلفة لمدة ساعتين	الشكل III-2
37	تغير الصلادة المجهرية بدلالة تغير درجة الحرارة لعينات الديوبسيد	الشكل III-3
39	تغير نسبة فقدان في الكتلة في حمض اللبن عند الغمس لمدة يومين	الشكل III-4
40	نتائج التحليل لتركيز أيونات سائل الجسم المقلد قبل وبعد الغمس لفترات زمنية مختلفة.	الشكل III-5
42	الشكل المورفولوجي لعينات الديوبسيد المحضرة عند 1250°C قبل وبعد الغمس في SBF.	الشكل III-6

قائمة الرموز

السطح الكلي	A
الطاقة السطحية	
التغير في السطح	dA
الضغط	P_1
نصفا قطري الانحناء	R_2 و R_1
تركيز الفجوات	C_0
طاقة التكوين لفجوة واحدة	E_r
درجة الحرارة بالكلفن	T
عدد الأماكن في الشبكة البلورية	N
عدد الفجوات	N
اختلاف تركيز الفجوات	
الحجم المولي	Ω_m
التوتر السطحي	
الكتلة الابتدائية	m_i
الكتلة النهائية	m_f
نسبة الفقد	W%
قوة التشدخ	P
قطر العينة	D
سمك العينة	H
مقاومة الشني	(σ_f)
الوزن المطبق بالكيلوغرام الثقلي	P
قطر فيكارس ويقاس بالميكرومتر	D
القيمة المتوسطة	σ_n
عدد العينات	N

مَدِينَةُ الْمَدِينَةِ

مدخل عام

قبل آلاف السنين اكتشف البشر 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.

- في الوقت الحاضر نحن نشهد ثورة جديدة كما في السنوات العشرون الأخيرة في كل المجالات، و تطور الخزفيات مثلا فتح إمكانيات جديدة في مجال الزراعات البديلة، إذ أن المواد الخاصة من مجموعة الخزفيات والمسماة بالخزفيات الحيوية (bioceramics) يمكن أن تصلح العظام أو المفاصل أو الأسنان كما أن لها تطبيقات أخرى مهمة مثل استخدامها لمعالجة الأورام أو لاستبدال بعض أجزاء صمامات القلب. وبالتالي الخزفيات الحيوية يمكن أن تستعمل كزراعات أو كبدايل أو كحشو، حيث أنها تمتاز في معظمها بأنها مواد فعالة حيويًا وذلك لأنها تلقى قبولا جيدا داخل النظام البيولوجي للكائن الحي، ونذكر على سبيل المثال: الهيدروكسيد أباتيت (HA) الفوسفات الثلاثي الكالسيوم والولسطانيت (TCP) دون أن ننسى الديوبسيد و هو موضوع الدراسة.

ينتمي الديوبسيد ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) إلى هذه المجموعة من مواد السيليكات الحيوية والتي لها القدرة على إطلاق أيونات السيليكات بتركيز متفاوت، و الذي أصبح من المؤكد مُساعدته الأرومة العظمية على النمو. أيضا وجد أن الديوبسيد جد مشابه حيويًا لمادة الولستونيت (CaSiO_3) الواسعة التطبيقات فقط له نسبة حل أبطأ نسبيا. كما وجد أنّ للديوبسيد قدرة على تشكيل الأباتيت خارج الجسم في سائل الجسم المقلد (SBF) والتشكيل العظمي داخل الجسم، بل و أبعد من ذلك تأكد بأنّ الديوبسيد يمتلك بالإضافة لخصائصه الحيوية الجد جيدة مقاومة شد ممتازة و صلادة مجهرية جيدة. و بذلك يمكن اعتبار الديوبسيد في الوقت الحاضر كمادة حيوية من المحتمل أن تكون رائدة في مجال صناعة العظام والأسنان البديلة.

و لتحقيق دراسة شاملة للخصائص الفيزيائية و الحيوية لمادة الديوبسيد الفعالة حيويًا قسمنا هذا البحث إلى ثلاثة فصول كما يلي:

- اشتمل الفصل الأول على دراسة مرجعية قسمت الى ثلاثة أجزاء خصصنا الجزء الأول لدراسة عامة حول الخزفيات الحيوية والجزء الثاني لعموميات حول الديوبسيد أما الثالث خصصناه للتلييد.
- تطرقنا في الفصل الثاني الى أهم الطرق التجريبية المتبعة في تحضير الديوبسيد و أهم الأجهزة المستعملة.
- بالنسبة للفصل الثالث فقد تم من خلاله عرض أهم النتائج المحصل عليها و مناقشتها.

الفصل الأول

معلومات حول الخائن

الحيوية

والديويست

الجزء الأول: عموميات حول الخزفيات

1.1. الخزفيات الحيوية

1. تعريف

الخزفيات هي فن صناعة الفخار، تعتمد على خاصية تحويل الغضار أو الصلصال عند مزجه بكمية من الماء إلى عجينة لدنة سهلة التشكيل. يتم بعد ذلك تسخينها عند درجات حرارة عالية نسبياً لنحصل في النهاية على مادة صلبة .
فيزيائياً هي مادة صلبة لا هي معدنية و لا عضوية، يتحصل عليها غالباً بالمعالجة الحرارية [1]. وذلك حسب الجمعية البريطانية للخزفيات (1979م)، ونهت في هذه الدراسة بالخزفيات الحيوية.

- الخزفيات الحيوية هي مواد طبيعية أو اصطناعية تستخدم لمتطلبات طبية معينة بحيث تلقى قبولا وتتفاعل داخل النظام البيولوجي للكائن الحي وذلك حسب التقرير الطبي الأوروبي سنة 1989 [2].
تستخدم الخزفيات الحيوية (bioceramique) في ترميم العظام أو المفاصل أو الأسنان كما أن لها تطبيقات أخرى مهمة مثل استخدامها لمعالجة الأورام أو لاستبدال بعض أجزاء صمامات القلب إضافة لكونها تستعمل كطلاء للمعادن (التيتانيوم مثلاً) وهذا بغرض تحسين الخصائص الكيميائية الحيوية والميكانيكية في آن واحد، أي إحداث التوافق الحيوي.
وتوجد الخزفيات على أشكال مختلفة مركبة أو بسيطة، أكاسيد و نتريدات و كربيدات و بوريدات كما هو موضح في الجدول 1-I [3].

الجدول 1-I مختلف أنواع الخزفيات [3].

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

2 . خصائص الخزفيات الحيوية و تصنيفها

1.2. خصائص الخزفيات الحيوية

1.1.2 التوافق الحيوي

التوافق الحيوي هو قدرة المادة على إبداء رد فعل معين مع النسيج المضيف يتلاءم وتطبيقاتها ويجب أن لا تسبب أي رد فعل سلبي للنسيج المضيف [4].

2.1.2 مقاومة التآكل

يجب أن تكون العناصر الناتجة عن تآكل هذه المواد أقل احتمال ممكن لإصابة النسيج المجاور بالتسمم.

3.1.2 خصائص ميكانيكية جيدة

تمتاز المواد الحيوية بخصائص ميكانيكية متباينة لكي تلبى المتطلبات التطبيقية المختلفة فبالنسبة لبعض الأنسجة من الضروري أن تكون المادة قابلة للتفسخ لكي تستبدل بشكل تدريجي، هذا من ناحية ومن ناحية أخرى و على سبيل المثال في حالة لوحة تثبيت طرفي العظم نحتاج لمادة مستقرة و لها مقاومة ممتازة.

2.2. تصنيف الخزفيات الحيوية

تصنف المواد الخزفية الحيوية البديلة إلى ثلاثة أصناف أساسية تبعا لآلية قبولها داخل النظام البيولوجي للكائن الحي:

2.2. 1 المواد الخاملة حيويا (Bioinertes)

تضم مجموعة المواد التي تلقى قبولا داخل النظام البيولوجي للكائن الحي و لكن لا تتفاعل معه الأمر الذي يتطلب تثبيتها ميكانيكيا داخل جسم الكائن الحي (الشكل I-1). من أهم ما يميز هذه المواد أنها ذات خصائص ميكانيكية جيدة ومن أهمها الألومينا (Al_2O_3)، الزركونيا (ZrO_2) وكذلك لأكسيد السيلكون SiO_2 .



الشكل I-1 يمثل مجموعة من القطع البديلة المصنوعة من مواد خزفية خاملة.

2.2. 2 المواد الفعالة حيويا (Bioactifs)

و هي المواد التي تلقى قبولا جيدا داخل النظام البيولوجي للكائن الحي، وتندمج مع النسيج الحي [4]. فتروج المادة المزروعة لتشكيل رابطة بينية مع النسيج، هذه الآلية تَسْمَحُ لأن يَكُونُ هناك تواصل محكم بين الزرع و النسيج المضَيَّف لتفادي الحركة النسبية في الوصلة، وتشمل نوعان أساسيان وفق آلية التحضير هما:

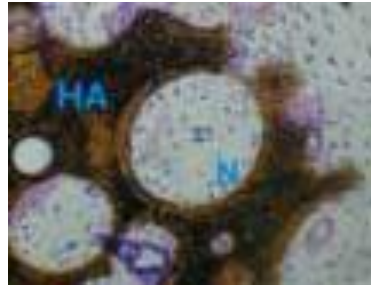
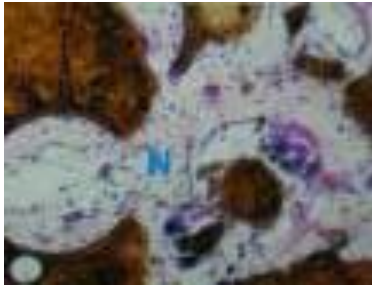
(أ) الخزفيات

يتم تحضير معظم الخزفيات بتقنية التلبيد، إذ تتحول المادة الأولية الموجودة على شكل مسحوق مضغوط إلى مادة صلبة نتيجة المعالجة الحرارية وذلك عند درجات حرارة مرتفعة نسبياً، لكن لا يجب أن تتعدى درجة حرارة ذوبان المادة [5]. أهمها وأكثرها استخداماً الهيدروكسيدأباتيت (HA) صيغته الكيميائية العامة $Ca_{10}(PO_4)_6(O, OH, F)_2$. ويوضح الشكل I-2 إمكانية التصاق HA ذاتياً بالعظم إذ أنه يمثل الصورة الملتقطة بواسطة الماسح الإلكتروني (MEB) لمادة HA مزروعة بجوار نسيج عظمي حي لفترات زمنية مختلفة.

26 أسبوع

04 أسابيع

أسبوعان



الشكل I-2 يمثل الصورة الملتقطة بواسطة الماسح الإلكتروني (MEB) لمادة HA الفعالة حيويًا

إضافة إلى الفوسفات ثلاثي الكالسيوم $Ca_3(PO_4)_2$ (TCP) الذي يتحول إلى HA داخل الوسط الحي [6].

(ب) الخزفيات الزجاجية

تتحصل عليها بإذابة خليط زجاجي من الأكاسيد الأولية $(SiO_2-CaO-Na_2O-P_2O_5)$ وإعادة تشكيله على شكل حبيبات صغيرة الأبعاد تكون لها إمكانية الانتشار في الحدود الحبيبية و الفراغات ومعالجته حرارياً حتى يتبلور الناتج [7].

و من أهمها β ولستانيت $(\beta-CaSiO_3)$ و الفلوقوبيت $((Na,K)Mg_3(AlSiO_{10})F_2)$ [7-10].

3.2.2 المواد الممتصة

وهي توافق النسيج بشكل جيد جدا و تلتصق بشكل مباشر إلى العظم المجدد من دون النسيج الرابط المتوسط كما أن التجديد العظمي أسرع بمجموعة المواد هذه و الأهم هو أنها يمكن أن تستبدل بالنسيج العظمي الجديد، حيث تمتص لتظهر في النهاية بشكل مشابه للعظم (الشكل I-3)، وكأنه جدد ومن أهمها $CaSO_4$ و DCP و Calcite $(CaCO_3)$ و TCP $(Ca_3(PO_4)_2)$.



الشكل I-3 يمثل الصورة الملتقطة لمادة ممتصة داخل نسيج عظمي حي لفترات زمنية مختلفة.

3. تطبيقات الخزفيات الحيوية

1.3. الخزفيات الحيوية مواد بديلة للعظم

خلال الأربعون سنة الأخيرة بدأ التوجه لاستخدام الخزفيات والخزفيات الزجاجية بشكل تدريجي في جراحة العظام كمواد بديلة و هذا نظرا لخصائصها الفعالة لأنها تتركب عموما من الأيونات نفسها المركبة لجسم الإنسان مثل Ca^{+2} ، K^+ ، Mg^{+2} ، Na^+ كما هو موضح في الجدول I-2 بالإضافة لخاصية التوافق الحيوي العالية جدا بالنسبة للخزفيات [11].

يشترط لاختيار المادة التي تصنع منها القطع المزروعة دراسة استجابة النسيج الحي معها والتي تخضع لمجموعة متغيرات معقدة أهمها عامل الزمن، أي ما تتطلبه المادة البديلة من زمن حتى تتفاعل مع النسيج الحي، الذي له علاقة مباشرة بالعامل الكيميائي ومدى التفاعل مع بلازما جسم الإنسان، كما تتعلق استجابة النسيج بعامل المسامية (الفراغات) و توزيع المسامات داخل حجم المادة المزروعة وهذا بالنسبة للمواد المسامية.

الجدول I-2 التركيب الكيميائي لمينا و عاج السن وكذا لعظم إنسان بالغ. [12]

العظم	عاج السن	مينا السن	
34.8	35.1	36.5	الكالسيوم (Ca^{2+})
15.2	16.9	17.7	الفسفور (P)
1.71	1.61	1.63	نسبة (Ca/P)
0.9	0.6	0.5	الصوديوم (Na^+)
0.72	1.23	0.44	المغنيسيوم (Mg^{2+})
0.03	0.05	0.08	البوتاسيوم (K^+)
7.4	5.6	3.5	الكربونات (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 ₂ O
-	-	-	أثر عناصر: Si^{2+} ، Pb^{2+} ، Zn^{2+} Cu^{2+} ، Fe^{3+}

ونخلص إلى أنه لزراعة مادة بديلة داخل النسيج الحي من الأساسي معرفة العلاقة بين تركيبها وخصائص الأنسجة المختلفة التي من المحتمل أن تتصل بها المادة. لذا يجب علينا معرفتها أولا لهذا خصصنا الفقرة التالية للتعرف أكثر على بنية العظم وخصائصه.

2.3. بنية العظم وخصائصه

1. 2.3 التركيب الكيميائي

يتكون الهيكل العظمي في الإنسان البالغ من 206 عظم تنقسم لجزأين رئيسيين هما الهيكل المحوري والهيكل الطرفي. ويتكون الهيكل المحوري من الجمجمة والعمود الفقري والأضلاع والقفص. ويتكون الهيكل الطرفي من عظام كل من الطرف العلوي و السفلي وعظام الكتف وعظام الحوض. وهو في مجمله يشكل الدعامة الهيكلية الداخلية لجسم الإنسان.

يمثل الجزء المعدني من العظم نسبة 70% من وزنه و المتبقي مشكّل من مركبات عضوية. ثم إن حوالي 70-90% من الجزء غير المعدني هو من البروتين والكولاجين، أما المكوّنات المعدنية فإن فوسفات الكالسيوم الأكثر أهمية من بينها الذي منه HA الطبيعي، حيث تترتب بلورات HA على طول ألياف الكولاجين. مع العلم أن HA الطبيعي مختلف عن الصناعي فهو أولا يحوي نسبة أقل من الكالسيوم بين 5% و 10% وثانيا أباتيت العظم يحتوي مركب الفلورين و الصوديوم و الكلور و المغنيزيوم وكل هذه المركبات لا تشكل أي عائق للبنية البلورية الجيدة له [13].

2.2.3 الخصائص الميكانيكية للعظم

ترتبط الخصائص الميكانيكية بطبيعة القوة المطبقة قوة ضغط أم شدّ، كما ترجع هذه الخصائص للبنية الدقيقة (microstructure) للعظم و ذلك نتيجة التركيب غير المتجانس للعظم الذي يمكن اعتباره في الحقيقة كمادّة مركّبة، فيتكون العظم من نوعين : صلب وأسفنجي، إذ تتكون قشرة العظم من العظم الصلب و هو يشكل 80% من الكتلة الكلية للهيكل العظمي في الإنسان البالغ، و بسبب كثافة القشرة العالية لا تشكل نسبتها إلا 10% فقط من المساحة السطحية لجسم الإنسان. أما العظم الأسفنجي فيحتل مساحة سطحية كبيرة.

و مما تقدم من شرح نخلص إلى أن الخصائص الميكانيكية تؤخذ كقيمة متوسطة، ويلخص الجدول 3-I بعض الخصائص الميكانيكية لعظم طويل صلب في إنسان بالغ.

الجدول 3-I أهم الخصائص الميكانيكية المميزة للعظم الصلب.

عمودي	موازي	اتجاه الاختبار مع محور العظم
49	174-124	مقاومة الشد (MPa)
133	193-170	مقاومة الانضغاط (MPa)
-	160	مقاومة الثني (MPa)
11.5	18.9-17	معامل يونغ (GPa)
-	6000-98	معامل الانكسار (J/m ²)

2.3 3 الأسنان

عرف استخدام الخزفيات الحيوية في الميدان طب الأسنان قبولاً كبيراً سواء تعلق الأمر بعملية زراعة الأسنان أو ترميمها باستخدام حشو للأسنان من المواد الخزفية. حيث تعتمد زراعة الأسنان على دبابيس تثبت في الفك لحمل الأسنان البديلة. تصنع عادة من المواد النشطة حيويًا المفضلة لقدرتها على الالتصاق البيولوجي بالنسيج المضيف، هذا في ما يتعلق بعملية زراعة الأسنان أما عملية ترميمها فتتطلب استخدام مواد خزفية حيوية صلبة ومقاومة للاحتكاك، كما يجب أن تكون بنفس اللون الطبيعي للسن. ويشترط عموماً أن تتوفر المادة الخزفية الحيوية على خصائص بارزة بسبب البيئة العدوانية جداً للفم، فعادة تتراوح درجة الحرارة في الفم بين 32°C و 37°C لكن استهلاك المشروبات الباردة أو المأكولات الحارة جداً يمكن أن يرفع مدى درجة الحرارة من 0 إلى 70°C، أيضاً درجة الحموضة متغيرة جداً ويمكن أن تتراوح من 2 إلى 11 وأخيراً الإجهاد الميكانيكي العالي وقوة الحمولة (load forces) بسبب المضع يمكن أن تصل لـ 170MPa.

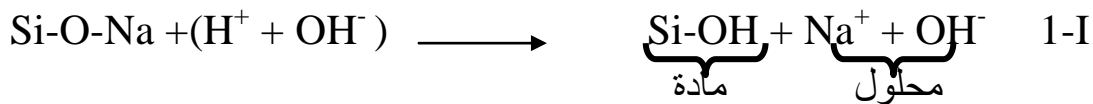
3.3. آلية التصاق المواد الفعالة حيويًا بالعظم

عند عملية الزرع داخل جسم الكائن الحي للمواد الفعالة حيويًا تتأثر بالوسط الكيميائي الجديد، فيحدث التغير الكيميائي على سطح المادة بدلالة الزمن [14]. وهذا نتيجة الانحلال، و بسبب التركيبة الكيميائية للمحلول ودرجة الحموضة (pH) له الذي من المنتظر أيضاً تغييرها. حيث تتشكل طبقة من HA على سطح المادة الفعالة حيويًا [15-17].

حيث نميز إحدى عشر مرحلة أساسية لاكتمال التصاق المادة الفعالة حيويًا مع العظم، المراحل من الأولى إلى الخامسة هي مراحل كيميائية أما المراحل من السادسة إلى الأخيرة فتتمثل بالاستجابة البيولوجية.

• المرحلة الأولى

يتم خلال هذه المرحلة تبادل سريع للأيونات المعدنية مثل Na^+ و Ca^{2+} مع أيونات H^+ أو H_3O^+ للمحلول وهذا وفق المعادلة 1-I.



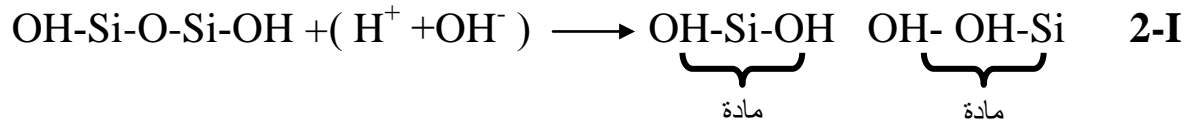
يلاحظ خلال هذه المرحلة ارتفاع درجة الحموضة للمحلول نتيجة تناقص أيونات H^+ وتعويضها بالأيونات الموجبة Na^+ كما توضحه المعادلة 1-I.

وقد بينت عدة دراسات أن كميات الصوديوم أو الكالسيوم أو المغنيزيوم بالمحلول أو النسيج المجاور للقطعة الفعالة حيويًا تتزايد بسرعة وفق علاقة يمكن تمثيلها بيانياً بقطع مكافئ مع الزمن ($t^{1/2}$) للست ساعات الأولى من زمن التفاعل [14].

• المرحلة الثانية

الفصل الأول ————— مجموعات حول الخزفيات الحيوية و الهيدروكسيد

إن ارتفاع تركيز المحلول (درجة الحموضة) نتيجة تبادل الأيونات H^+ و Na^+ في المرحلة الأولى من التفاعل يؤدي إلى استهداف شبكة السيليكات مما يسبب انحلالها في المحلول نتيجة تكسر طبقة من $Si-O-Si$ ، ليستمر تشكيل مجموعات السيلانول $Si-OH$ على السطح البيئي مادة - محلول، كما هو موضح بالمعادلة 2-I.



كما أن كميات الصوديوم والسيليكات بالمحلول أو النسيج المجاور للقطعة الفعالة حيويًا في هذه المرحلة تستقر وفق دالة خطية مع الزمن ($t^{1.0}$).

● المرحلة الثالثة

تتكون طبقة غنية من السيلانول $Si-OH$.

● المرحلة الرابعة

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

● المرحلة الخامسة

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

● المرحلة السادسة

تواصل عملية الامتزاز (Adsorption) والتي تشكل عوامل النمو الحيوي في طبقة HA المتبلورة، والذي من المنتظر منه تنشيط نمو الخلايا الجذعية.

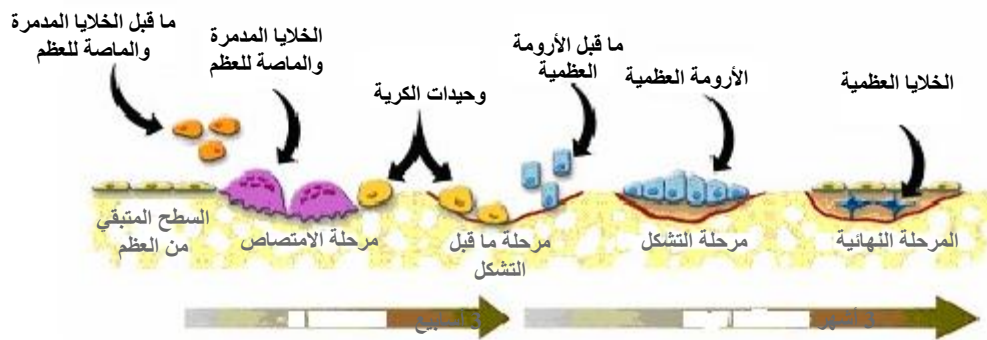
ملاحظة:

يحدث الالتصاق نظراً للتكافؤ البيولوجي بين العظم والطبقة المتشكلة من HA على سطح المادة الفعالة حيويًا [14]. وهذا وفق ما هو مبين في المراحل التالية وموضح في الشكل 4-I:

● المرحلة السابعة

عمل الخلايا البلعمية الكبيرة لإزالة الزوائد (لنظافة الجرح) من الموقع للسماح للخلايا بالعمل بأمان.

- **المرحلة الثامنة**
ارتباط الخلايا الجذعية بسطح المادة الفعالة حيويًا.
- **المرحلة التاسعة**
نمو الخلايا الجذعية لتشكل نسيج من الخلايا العظمية (أرومة عظمية).
- **المرحلة العاشرة**
تزايد نسيج ما بين الخلايا خارج الخلية من قبل الأرومة العظمية لتشكل العظم.
- **المرحلة الحادية عشر والأخيرة**
ضم للخلايا العظمية لبنية النسيج الحي (الشكل 4-I).



الشكل 4-I مراحل إعادة تشكّل العظم [18].

الجزء الثاني: عموميات حول الديوبسيد

2.I. تعريف الديوبسيد

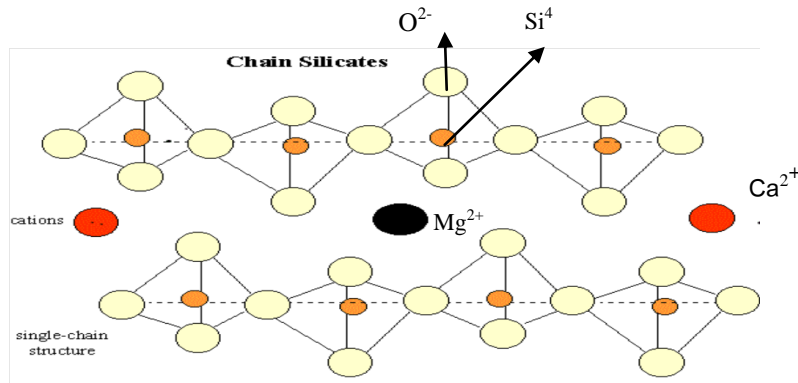
الديوبسيد مركب إنوسلكاتي (INOSILICATES) [19]، تم اكتشافه سنة 1890م من طرف أند رادا، و حسب الدراسات أشتق اسم الديوبسيد من الكلمتين اليونانيتين (DI) و (OPside) حيث تعني الأولى اثنين أو مضاعف أما الثانية فتعني النظر [20].
يمكن أن يكون الديوبسيد ذو لون أبيض أو رمادي أو أخضر أو أسود مخضر أو بني مصفر أو أزرق أو أصفر أو قرنفلي اللون نظرا لنسبة الشوائب الموجودة في الطبيعة كما توجد كذلك أنواع نادرة منه كالديوبسيد الكوكبي الشكل ذو اللون البنفسجي وكذلك الديوبسيد الأخضر. كما يتوفر الديوبسيد في الطبيعة بمقادير محدودة [21].

1. خصائص الديوبسيد

1.1. الخصائص الفيزيائية و الكيميائية :

- ينتمي الديوبسيد إلى مجموعة البيروكسان (PYROXENES) [22].
- يتبلور الديوبسيد في بنية بلورية أحادية الميل (monoclinique) [22] (الشكل-5).
- الصيغة الكيميائية للديوبسيد تكون على الشكل $CaO.MgO.2SiO_2$ [19].
- تقدر صلادته من 5.5 إلى 6.5 GPa [23].
- تقدر كثافته النظرية بحوالي 3.2 g/cm^3 [19]، وثابت العزل له $\epsilon_r=7.16$.
- يمكن أن يتواجد الديوبسيد كمركب غير عضوي بصفة خاصة في الصخور المتحولة الغنية بالكالسيوم . كما يتواجد خاصة في الصخور البركانية القاعدية والجد قاعدية [22].
- له ثابت الشبكة البلورية التالية [24].

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



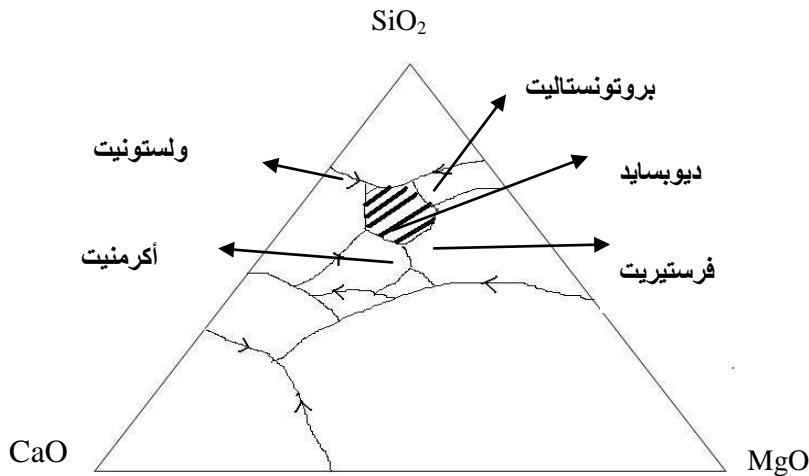
الشكل I-5 البنية الذرية للديويسيد.

يتوفر الديويسيد على خصائص ميكانيكية قريبة من التي يملكها العظم مما يسمح بتبادل الإجهادات بين العظم و البديل و التي يوضحها الجدول I-4.

الجدول I-4 مقارنة بين الخصائص الميكانيكية للعظم البديل و بعض المواد الحيوية (الديويسيد)

Composite (1310°C) HA+D	HA (1250°C)	ديويسيد (1225°C)	مينا الأسنان	الخصائص المادة
70	35	153±13	300	قوة الشني (MPa)
5.4±0.1	-	3.7±0.1	4.0	صلادة فيكرز (GPa)
[27]	[26]	[25]	[25]	المراجع

الديويسيد مادة وجدت في النظام $CaO.MgO.SiO_2$ و يبين الشكل I-6 بيان الاتزان الثلاثي لأطواره



الشكل I-6 الرسم البياني لاتزان الأطوار للنظام $SiO_2 - CaO - MgO$ مع توضيح منطقة الديويسيد.

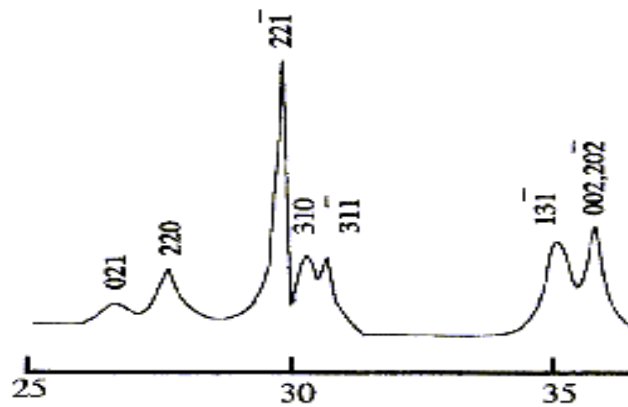
2.1. الخصائص الحيوية

تتعلق طرق التحضير بالخصائص الحيوية للمادة، لهذا علينا التطرق لتأثير طرق تحضير مركب الديوبسيد و ذلك بإتباع واحدة من التقنيات الأربعة المستخدمة لتحضير مختلف الخزفيات، والمتمثلة في :

- 1- التلييد من المواد الأولية الصلبة.
- 2- طريقة هلام- محلول رغوي (Sol-Gel) .
- 3- طريقة الترسيب (précipitation)
- 4- التحلل الحراري بالرش (Spray pyrolysis)

مع ملاحظة أن طريقة التحلل الحراري بالرش تستخدم لتحضير الأفلام الرقيقة [28]. و لتوضيح آلية تعلق الخصائص الحيوية لمادة الديوبسيد بطرق التحضير نعلم الدراسات المرجعية التالية:

-اولا - قام الباحثان نونا مي وتستسيمي [29] بتحضير الديوبسيد و هذا بخلط كميات محددة من مساحيق الأكاسيد الأولية $CaCO_3$ و MgO و SiO_2 . من ثم كلسنة هذا المسحوق الناتج عند الدرجة $1100^\circ C$ لمدة ساعتين، ثم سحقه لمدة تسعين دقيقة في وسط متحرك مزود بكرات من الزركونيوم، للحصول على عينات جيدة قاما بتلييد العينات المحضرة عند درجة الحرارة $1300^\circ C$ لمدة ساعتين. يوضح الشكل I-7 نتائج انعراج الأشعة السينية للعينات المحضرة عند الدرجة $1300^\circ C$ لمدة ساعتين من طرف نونامي و تستسيمي.



الشكل I-7 يوضح نتائج التحليل بواسطة الأشعة السينية للديوبسيد الملبد عند الدرجة $1300^\circ C$ لمدة ساعتين [29].

الفصل الأول ————— موميات حول الخزفيات الحيوية و الديوبسيد

و يبين الجدول 5-I بعض خصائص مركب الديوبسيد المحضر عند درجة الحرارة 1300°C و يلخص أهمها :

الجدول 5-I يبين بعض خصائص مركب الديوبسيد المحضر عند درجة الحرارة 1300°C من طرف الباحثان نونامي وتستسيمي [29].

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 المجهريية (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 (%)

بههدف تقييم فعالية استخدام الديوبسيد كمادة خزفية فعالة، في عمليات زراعة المواد البديلة داخل جسم الكائن الحي، قام الباحثان نونامي وتستسيمي [29] بتحضير عينات من الديوبسيد بغرض زراعتها داخل ثقب تم إنجازها داخل عظم الفك السفلي لأرنب التجربة (الدراسة داخل الجسم) وذلك بتجزئة الدراسة إلى قسمين:

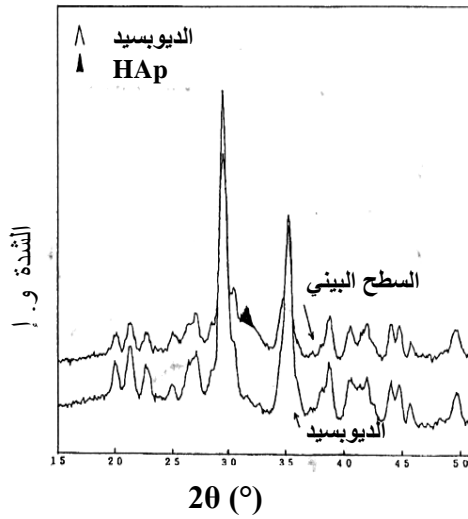
▪ في القسم الأول

تمت مراقبة نسبة تزايد خلايا الالتصاق الأولى على سطح عينات محضرة من عدة مواد خزفية فعالة (الهيدروكسيدأباتيت، الديوبسيد). و يلخص الشكل 8-I النتائج المحصل عليها والمبينة أن نسبة تزايد خلايا الالتصاق الأولى لمادة الديوبسيد لا تختلف كثيرا عن غيرها من المواد ذات الخصائص البيولوجية الجيدة كالهيدروكسيدأباتيت. ومنه تم استنتاج أن الديوبسيد من المواد التي لها خصائص بيولوجية جيدة بالإضافة إلى أنه غير مؤذي للجسم [29].

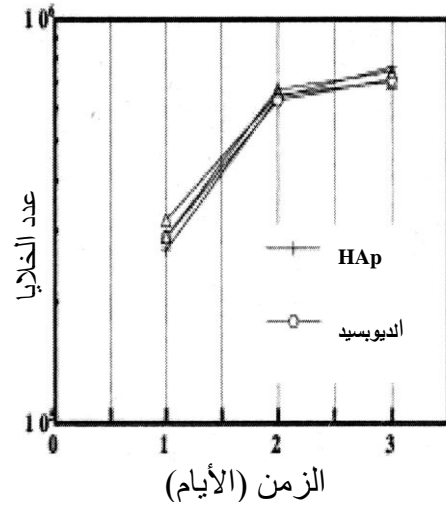
▪ في القسم الثاني

وفي نفس الدراسة قام الباحثان [29] بتحضير بزاعة العينات داخل ثقب تم إنجازها بنفس الأبعاد داخل عظم الفك السفلي لأرنب التجربة. و بعد انقضاء اثنا عشر أسبوعا من زراعة العينات داخل جسم الأرنب، تستخرج العينات المزروعة من جسم الأرنب ثم تغسل و تجفف. و يوضح

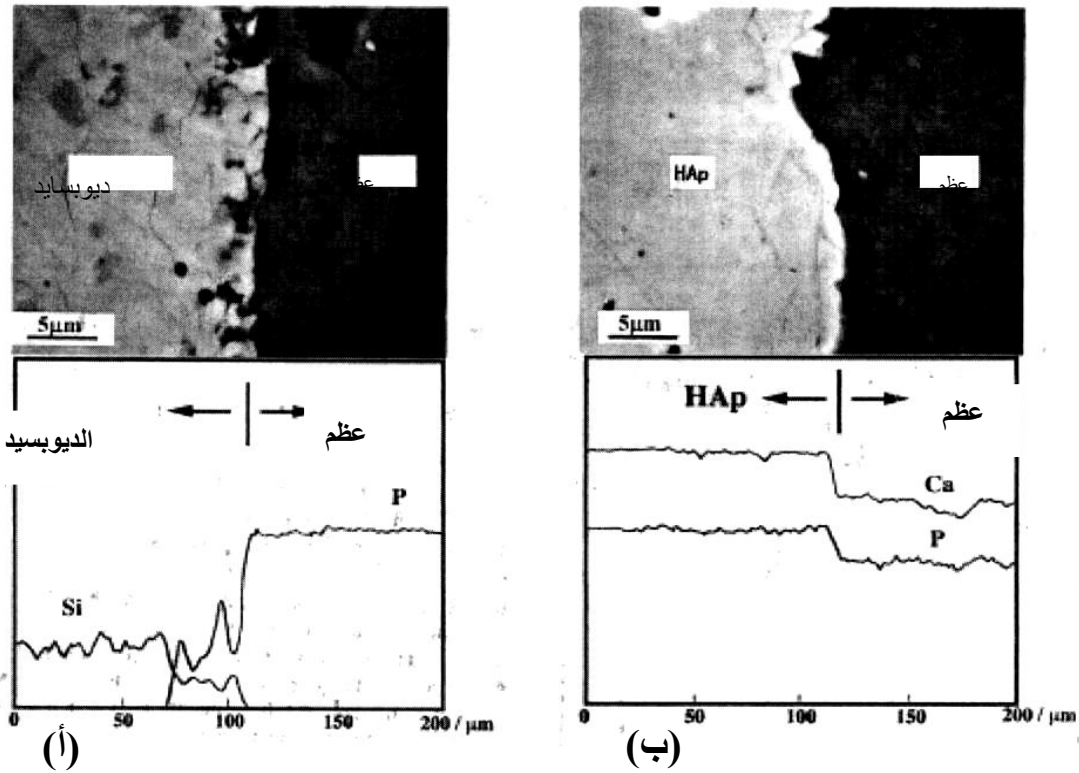
الشكل 9-I نتائج التحليل بواسطة الأشعة السينية (DRX) لديويسيد السطح البيني، حيث يتشكل الهيدروكسيدأباتيت على السطح البيني ديويسيد- عظم.
ومن ثم قام الباحثان بالتحليل بواسطة جهاز الماسح الالكتروني (MEB) للسطح البيني ديويسيد- عظم وكذلك للهيدروكسيدأباتيت (HA)- عظم (**الشكل 10-I**). حيث نلاحظ تغير تركيبة ديويسيد السطح البيني المجاور للعظم اثر اثنا عشر أسبوعا من الزراعة، كما نلاحظ تدرج مكونات العظم داخل ديويسيد السطح البيني.
وتوصل الباحثان إلى أن الديويسيد مادة خزفية جد فعالة تكتسب بنية وتركيبية الهيدروكسيدأباتيت عند زراعتها داخل جسم الكائن الحي [29].



الشكل 9-I نتائج التحليل بواسطة الأشعة السينية (DRX) لديويسيد السطح البيني (ديويسيد- عظم) [59].



الشكل 8-I يمثل منحنى تزايد خلايا الالتصاق الأولي لكل من الديويسيد و الهيدروكسيد أباتيت [59].



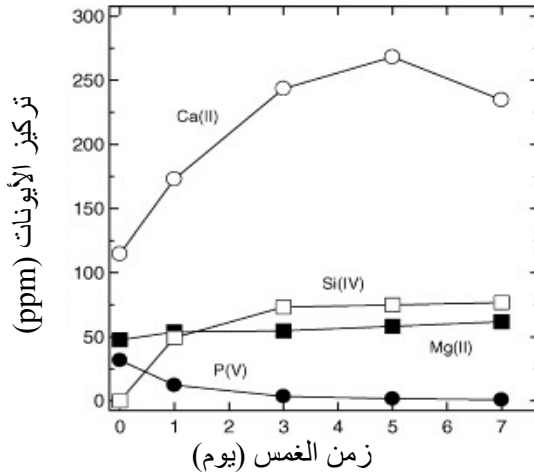
الشكل I-10 يمثل الصورة الملتقطة بواسطة الماسح الالكتروني (SEM) بعد 12 أسبوعا من الزراعة للسطح البيني [29]:
 (أ) عظم- ديويسيد
 (ب) عظم- هيدروكسيدأباتيت (HA)

ثانيا- قام الباحث نوريوكي و زملاؤه [30،31] بتحضير عينات من الديويسيد و هذا وفق طريقة (الترسيب و هلام- محلول رغوي)، لها قطر 10 mm وسمك 1.5 mm ليتم غمسها في 15 ml من سائل الجسم المقلد (SBF) لمدة ثلاث ثم سبعة أيام وعند درجة حرارة ثابتة 36.5°C .

- ملاحظة: اقترح كوكيبو و زملاؤه سنة 1990م مائعا زائفا أطلق عليه تسمية سائل الجسم المقلد (SBF) [32-33]، و هو يعد معيارا جد رائع وناجح كاختبار تمهيدي للمواد النشطة حيويا خارج الجسم. بهدف دراسة فعالية تشكل الأباتيت على سطح الديويسيد خارج الجسم، و توضيح مجمل تغيرات المادة و سائل الجسم المقلد في آن واحد.

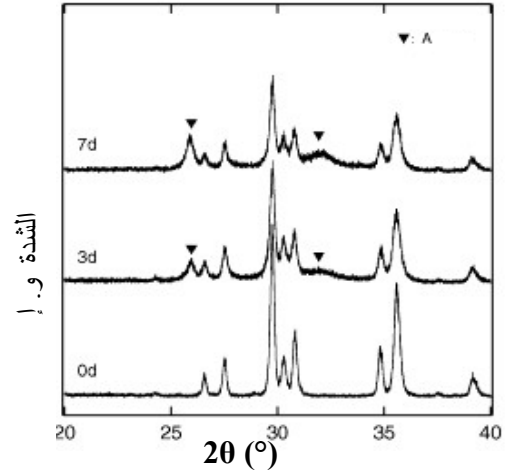
بعد انقضاء الفترة المحددة للغمس في سائل الجسم المقلد تتم إزالة العينات من السائل و تغسل بلطف في 10 ml من الماء المقطر لمدة 5 دقائق ثم تجفف في درجة حرارة الغرفة.
 يوضح الشكل I-11 نتائج التحليل بواسطة الأشعة السينية لسطح الديويسيد قبل وبعد الغمس في سائل الجسم المقلد و يبين الشكل I-12 نتائج التحليل لتركيز أيونات سائل الجسم المقلد قبل وبعد الغمس لفترات زمنية متباينة.

- تغير تركيبة ديوبسيد السطح إذ بينت نتائج انعراج الأشعة السينية لسطح الديوبسيد قبل و بعد الغمس للديوبسيد (الشكل I-11) في سائل الجسم المقلد لمدة 3 و 7 أيام أنه بعد 3 أيام تظهر قمم جديدة حوالي 26 و 32° التي تعود إلى الأباتيت ثم أن كثافة هذه القمم قد تزايدت بزيادة زمن الغمس.
 - تغير البنية السطحية لسطح العينات قبل وبعد الغمس المعالجة بواسطة المجهر الماسح الالكتروني (الشكل I-13).
 - تشكل مثل الجزيئات على سطح الديوبسيد بعد الغمس في سائل الجسم المقلد. الأمر الذي يؤكد تشكيل الأباتيت.
- استنتج الباحث نوريوكي و زملاؤه أن كل من الديوبسيد المحضر وفق طريقة هلام- محلول رغوي أو بطريقة الترسيب له القدرة على تشكيل الأباتيت في خارج الجسم.



الشكل I-12 نتائج التحليل لتركيز

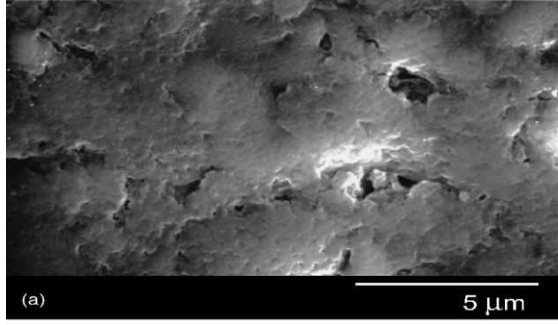
أيونات سائل الجسم المقلد قبل وبعد الغمس في سائل الجسم المقلد لفترات زمنية مختلفة [31،30]



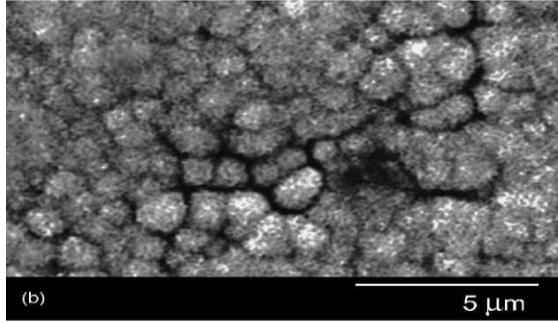
الشكل I-11 نتائج التحليل بواسطة

الأشعة السينية (DRX) لسطح الديوبسيد قبل وبعد الغمس في سائل الجسم المقلد [31،30]

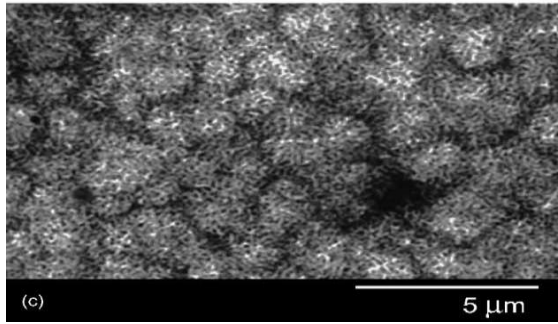
قبل الغمس في SBF.



بعد الغمس في SBF لمدة 3 أيام.



بعد الغمس في SBF لمدة 7 أيام.



الشكل I-13 يمثل الصورة الملتقطة بواسطة الماسح الالكتروني (MEB) لسطح الديوبسيد [31].

الجزء الثالث : عموميات حول التلييد

3.I التلييد

1. تعريف

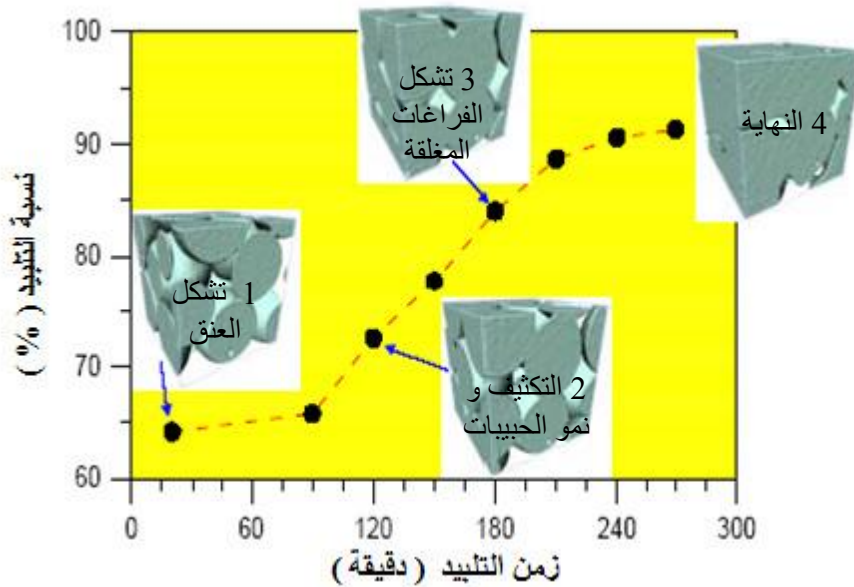
هو عملية تتطور بالمعالجة الحرارية لنظام يتكون من جزيئات فردية غير متماسك جيدا إلى مادة صلبة وصلدة.

تكون هذه العملية مصحوبة بالظواهر التالية:

- ✓ تناقص الأبعاد الأولية للعينة و زيادة الكتلة الحجمية.
- ✓ تناقص الطاقة السطحية الإجمالية للمادة وذلك نتيجة نمو الحبيبات .
- ✓ زيادة عدد الروابط بين الحبيبات و كذا شدة التماسك بينها.
- ✓ تحسن الخصائص الميكانيكية.

2. مراحل التلييد

تمر عملية التلييد بثلاث مراحل أساسية (الشكل I-14) و هذا وفق المتغيرات الهندسية اثناء التطور المجهرى للحبيبات وصولا الى الحالة المتكاثفة.



الشكل I-14 مختلف مراحل التلييد.

3. القوى المحركة لعملية التلييد

هي كل القوى التي تؤدي إلى تناقص مساحة السطح الحر و يظهر هذا التناقص بسبب تقلص الفراغات مما يعطي تكتيفا أكبر للمادة، و تجعل هذه القوى النظام أو الجملة في حالة توازن ترموديناميكي أي أكثر استقرارا و من أهم هذه القوى :

1.3. الطاقة السطحية

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

بالعبارة 1-I

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

γ : التوتر السطحي

A: السطح الكلي

$d\omega$: الطاقة السطحية

dA: التغير في السطح

و بالتالي فان الطاقة السطحية تعرف بالعبارة 2-I

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

2.3. القوة المحركة الناتجة عن السطوح المنحنية

ان أي جسم ذو فراغات يحتوي على طور صلب و طور غازي يفصل بينهما سطح ، يختلف ضغط البخار بين طرفيه حسب درجة و اتجاه انحنائه و في حالة السطوح المنحنية يتغير ضغط البخار بدلالة نصف قطر انحناء السطح و يأخذ القيمة P_1 التي تعطى بعلاقة طومسون (العلاقة 3-I)

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

علما أن :

$$P_1 = P_0 + \Delta P$$

Ω_m الحجم المولي

R_1 و R_2 نصفا قطري الانحناء

ومنه :

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

تبين هذه العلاقة أن الضغط في المناطق المحدبة أكبر منه في المناطق المقعرة مما يسمح بانتقال المادة من المناطق المحدبة نحو المناطق المقعرة .

3.3. القوة المحركة الناتجة عن عيوب البنية البلورية

بالإضافة للطاقة السطحية و تدرج الضغط يعتبر تأثير الفجوات داخل الشبكات البلورية عاملا ج

مهم في دراسة التليبد ، اذ تحتوي المادة عند التوازن على تركيز معين من الفجوات C_0 و التي تعطى

بالعلاقة 5-I التالية:

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

حيث: E_r طاقة التكوين لفجوة واحدة

T درجة الحرارة بالكلفن

N عدد الأماكن في الشبكة البلورية

n عدد الفجوات

والعلاقة 6-I تبين اختلاف تركيز الفجوات عن حالة التوازن تبعاً لتغير شكل السطح بمقدار ΔC

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

حيث: Ω_m الحجم المولي

γ التوتر السطحي

R_1 و R_2 نصف قطر الانحناء

4. التحسين والإتقان

بعد عملية التليد تتحدد المميزات النهائية للقطعة الخزفية، ويصبح من غير الممكن تغير شكلها

لكن يمكن التحسين في سطحها و هذا باستعمال أدوات ماسية مناسبة للثقب و الصقل [34].

الفصل الثاني

الطرق التجريبية

و

الأجهزة المستعملة

الطرق التجريبية و الأجهزة المستعملة

نتناول في هذا الفصل الطريقة التجريبية المتبعة لتحضير مركب الديوبسيد لعملية التلييد من المواد الأولية الصلبة. و نوضح الإجراءات و القياسات الواجب استخدامها لاختبار التفاعل الحيوي للمادة الخزفية المحضرة (الديوبسيد) و ذلك بدراسة احتمال تشكل طبقة غنية من الأباتيت على السطح و هذا خارج الجسم. و بالإضافة إلى الطرق التجريبية نتطرق إلى الوصف والتعريف بأهم الأجهزة و المواد الأولية المستعملة.

1.II. المواد الأولية

يتم تحضير مركب الديوبسيد ذو الصيغة الكيميائية $(CaMgSi_2O_6)$ بالاعتماد على المواد الأولية. حيث نلاحظ أنه يجب خلط ثلاثة أكاسيد وهي CaO و MgO و SiO_2 ، و نعلم أن أوكسيدي الكالسيوم و المغنيزيوم يمكن أن يستخلصا بنسب عالية من الدولوميت، بينما نستخدم أوكسيد السيليسيوم المخبري.

1. الدولوميت $(CaCO_3.MgCO_3)$

- أطلق اسم الدولوميت نسبة للباحث الفرنسي المتخصص بالمعادن ديودات دي دولوميو (1750-1801 م) على الحجر الرسوبي ذو التركيب الكيميائي $(CaCO_3.MgCO_3)$ [35].
- الدولوميت هو عبارة عن مركب كيميائي يتشكل من كربونات الكالسيوم و المغنيزيوم.
- صلابته المجهريّة تتراوح من 3.5 إلى 4GPa.
- كتلته الحجمية النظرية 2.872 g/cm^3 [36].
- يتواجد على شكل صخور في جميع أنحاء العالم وكذلك الجزائر.
- يتشكل إما عن طريق ترسب ماء البحر المركز بأملاح الكالسيوم و أملاح المغنيزيوم أو عن طريق تحول كربونات الكالسيوم المترسب في ماء البحر إلى دولوميت [37].
- يحتوي الدولوميت على ما لا يقل عن 54.27% وزنا من كربونات الكالسيوم و 45.73% وزنا من كربونات المغنيزيوم، بعد عملية الكلسنة عند 900°C لمدة ساعتين ينتج خليط يحوي على 58.18% وزنا من أكسيد الكالسيوم و 41.82% وزنا من أكسيد المغنيزيوم.

1.1. تحضير الدولوما

لقد استعملنا خلال هذه الدراسة حجر الدولوميت الذي تم جلبه من ضواحي مدينة باتنة، و الذي يمتاز بميول لونه إلى البني الفاتح ويرمز له D_1 ، له كثافة جيدة ($\rho = 2.69 \text{ g/cm}^3$) أي 93.76 % من الكثافة النظرية للدولوميت.

لقد بينت نتائج حيود الأشعة السينية الموضحة في الشكل 1-II بعد مقارنتها بواسطة بطاقات تعريف العناصر JCPDS أن كل خطوط الانعراج تابعة لمسحوق الدولوميت D_1 ، ولم يظهر لنا في الطيف المستخلص أية شائبة أو طور آخر، الأمر الذي يثبت النقاوة العالية نسبيا للدولوميت المحلي، كما أعطى التحليل الكيميائي لهذه الأخيرة النتائج المبينة في الجدول 1-II مع ملاحظة الضياع في الوزن نتيجة التسخين.

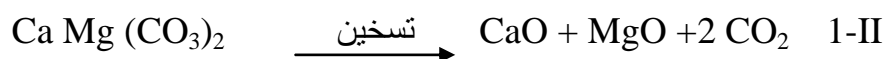
الجدول 1-II التركيب الكيميائي للدولوميت ($\text{CaCO}_3.\text{MgCO}_3$) المستعملة.

المكونات	CaO	MgO	SO_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	SiO_2
الوزن (%)	30.41	21.86	00.46	00.27	00.07	00.02	00.00

للحصول على مركب الدولوما اتبعنا خطوات واضحة [38]، والمتمثلة في:

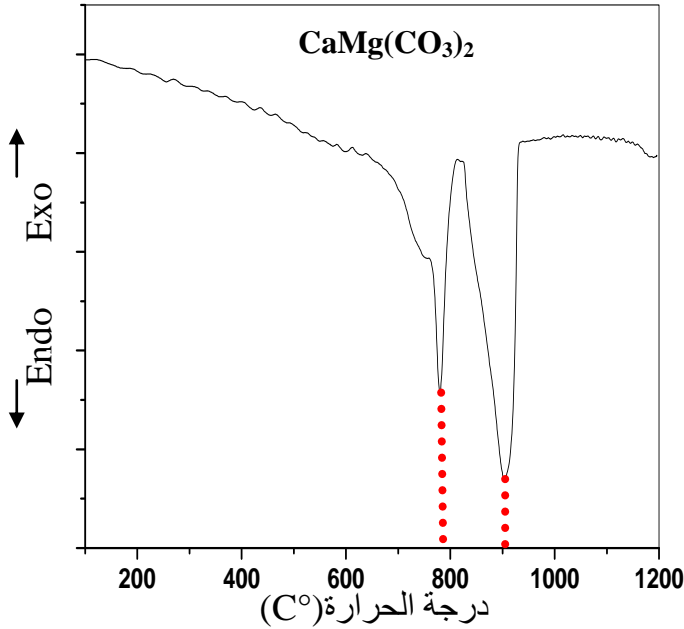
أولاً: كلسنة الدولوميت

عند تسخين الدولوميت ($\text{CaCO}_3.\text{MgCO}_3$) في الهواء في حدود 900°C [38]. يتفكك أكسيد الكالسيوم و أكسيد المغنيزيوم عند درجات حرارة مختلفة، فينتزع أكسيد الكربون نهائيا من الدولوميت ليتشكل الدولوما (CaO.MgO). كما يبين منحنى التحليل الحراري التفاضلي (ATD) الموضح في الشكل 2-II كما أنه من المتوقع فقدان الكتلة الحجمية بفقدان ثاني أكسيد الكربون وهذا وفق المعادلة 1-II.

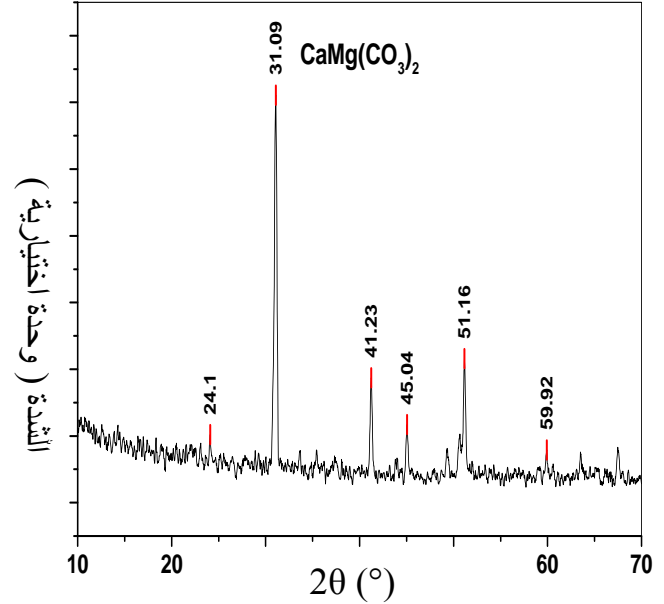


لهذا الغرض نأخذ مجموعة من حجارة الدولوميت والتي من المستحسن أن نقسمها إلى قطع صغيرة ذات أبعاد أقل من 1cm، ثم نقوم بالكلسنة عند 900°C لمدة ساعتين لتتحصل على قطع حجر بيضاء وهشة

فبمجرد تعريضها إلى أدنى ضغط ميكانيكي تتفتت وتصبح عبارة عن مسحوق ذو حبيبات دقيقة جدا و هو الدولوما .



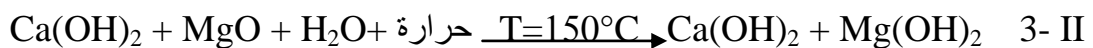
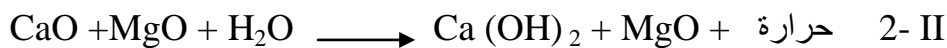
الشكل 2.II يبين منحنى
ATD لعينات الدولوميت
المحلي.



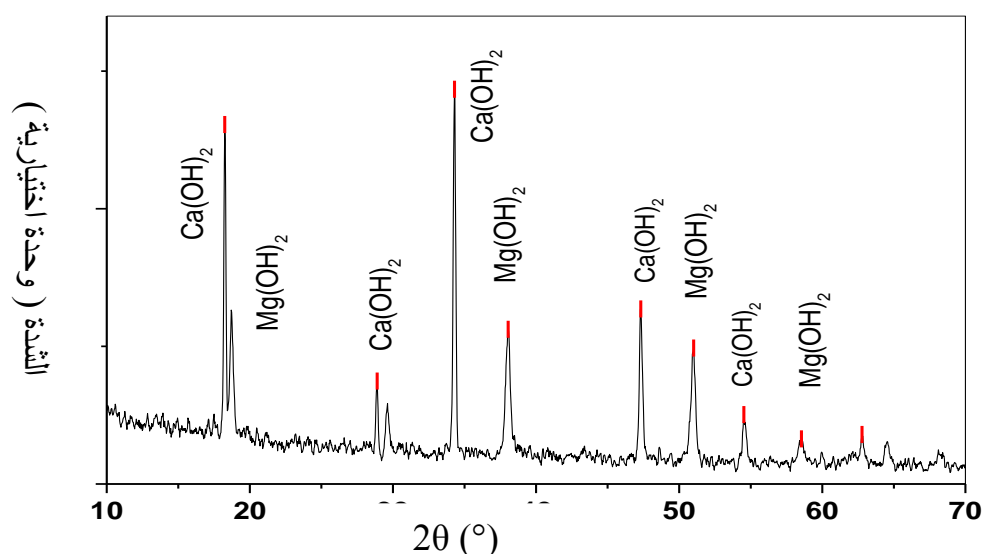
الشكل 1.II طيف انعراج
الأشعة السينية لمسحوق
الدولوميت.

• ثانيا: هدرنة الدولوما

يحدث تغير الشكل الحبيبي بحدوث تفاعل أكسيد الكالسيوم و أكسيد المغنيزيوم مع الماء مشكلا هيدروكسيد الكالسيوم وهيدروكسيد المغنيزيوم وفق المعادلة 2-II. ليتحول أكسيد المغنيزيوم كليا إلى هيدروكسيد وفق المعادلة 3-II ، و يسمى الناتج دولوما عالي الهدرنة [38] و هذا بهدف تحسين التلييد.



ويوضح الشكل II-3 طيف انعراج الأشعة السينية لمسحوق الدولوما العالي الهدرتة (بعد التجفيف).

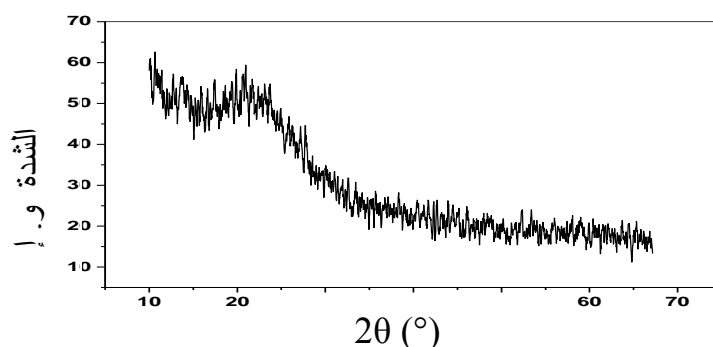


الشكل II-3 طيف انعراج الأشعة السينية لمسحوق الدولوما عالي الهدرتة.

يتحول الهيدروكسيد إلى أكسيد بتأثير درجة الحرارة، حيث يفصل عنه الماء على شكل بخار فيتحلل هيدروكسيد المغنيزيوم عند ($T=350^{\circ}\text{C}$)، بينما يتحلل هيدروكسيد الكالسيوم عند ($T=580^{\circ}\text{C}$) [36]. فنحصل بعد الكلسنة عند 600°C لمدة ساعتين على مسحوق الدولوما.

2.1. أكسيد السيليسيوم (SiO_2)

يتواجد أكسيد السيليسيوم في الطبيعة بنسب جيدة وبنى بلورية متعددة مثل الكوارتز والتريديميت وكذلك الكريستوباليت الذي يتبلور على شكل خلية مكعبة [19]. بينما نستعمل خلال هذه الدراسة أكسيد السيليسيوم النقي في الحالة اللابلورية، ويبين الشكل II-4 نتائج التحليل بالأشعة السينية للسيلييس النقي عدم وجود أي خط انعراج وبالتالي الحالة اللابلورية للسيلييس المستعمل.

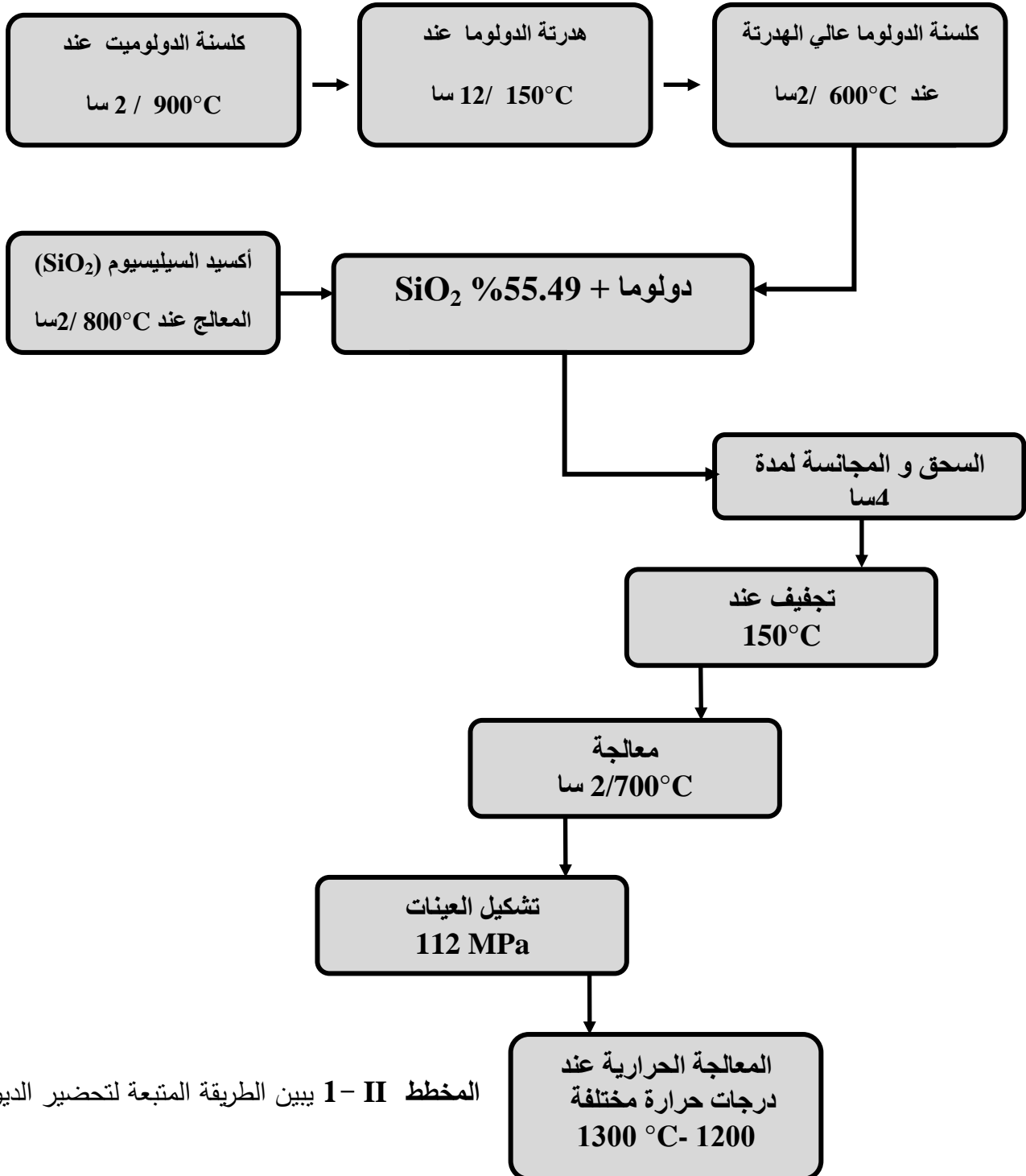


الشكل II-4 يمثل طيف انعراج الأشعة السينية لأكسيد السيليسيوم النقي.

2.II. الطرق التجريبية المتبعة

1. تحضير الديوبسيد

إن الغاية من هذا البحث هي تحضير مركب الديوبسيد انطلاقا من مواد أولية تقريبا محلية وبنسبة تليد جيدة. و بصفة عامة يبين المخطط 1-II الطريقة المتبعة في تحضير وتشكيل عينات الديوبسيدنقدمه ملخصا في المخطط التالي:



المخطط 1-II يبين الطريقة المتبعة لتحضير الديوبسيد.

3. II . دراسة النشاط الحيوي خارج الجسم

تعد الدراسة خارج الجسم أداة أساسية بغرض تقييم النشاط الحيوي للمواد الجديدة و ذلك لاختبار قدرتها على التعايش مع الأنسجة الحية وتشكيل طبقة الأباتيت عند نقعها في سائل مماثل لبلازما الإنسان.

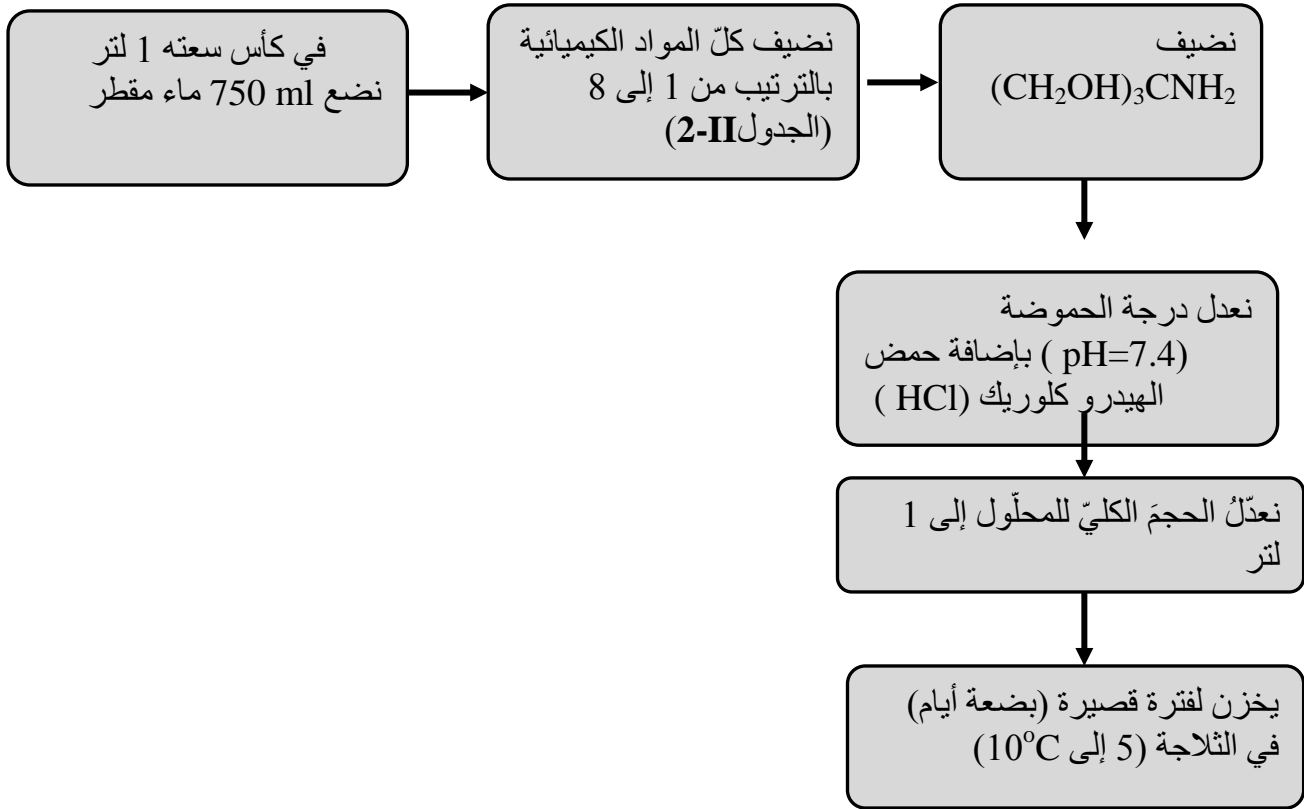
1. تحضير سائل الجسم المقلد

في البحث الحالي يحضر سائل الجسم المقلد (SBF) كما هو مقترح من قبل كوكيبو [32،33]. و هو عبارة عن محلول مائي بتركيب أيوني يشبه بلازما الإنسان. وهذا عند درجة الحرارة 37°C و تتراوح درجة الحموضة له من 7.25 إلى 7.40 و هي التي يتم تعديلها بإضافة كل من ثلاثي الهيدروكسيميثيل (tris hydroxymethyl) وحمض الكلور HCl للمحلول الملحي المحضر من تشكيلة واسعة من المواد وكميات محددة وفق الجدول 2-II. و في النهاية نتحصل على مركب اصطناعي يحوي تركيز أيوني مماثل لبلازما دم الإنسان (الجدول 3-II).

الجدول 2-II المركبات اللازمة لإعداد سائل الجسم المقلد وفق الترتيب المبين.

SBF		
الترتيب	المركبات	الكمية (g)
1	NaCl	7.996
2	NaHCO ₃	0.350
3	KCl	0.224
4	K ₂ HPO ₄ .3H ₂ O	0.228
5	MgCl ₂ .6H ₂ O	0.305
6	1N- HCl محلول	35 ml
7	CaCl ₂ .H ₂ O	0.368
8	Na ₂ SO ₄	0.071
9	(CH ₂ OH) ₃ CNH ₂	6.057
10	1N- HCl المحلول المخفف	10ml

و يوضح المخطط 2-II مراحل تحضير سائل الجسم المقلد SBF و هذا عند 37°C :



المخطط II 2- يوضح مراحل تحضير سائل الجسم المقلد .

الجدول 3-II التركيز الأيوني النهائي لسائل الجسم المقلد وبلازما الإنسان.

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

2. تحضير العينات للغمس في سائل الجسم المقلد

طحن العينات و الذي يتم بتتبع الخطوات التالية:

- سحق العينات المعالجة.
- غربلة المساحيق الناتجة ومجانستها ($\leq 200 \mu\text{m}$).

- غمس العينات المحضرة في كميات محددة تقدر بحوالي 10 mg لكل 10 ml من السائل الحيوي بهدف دراسة تأثير SBF على المساحيق المحضرة لفترات زمنية مختلفة و عند درجة حرارة محددة في وسط مزود باهتزاز بسيط.

4.II طرق التحليل والقياس

1. التحليل باستعمال أشعة X

طرق التحليل باستعمال أشعة X كثيرة، فمن بينها تلك التي تعرف بطريقة المسحوق والتي يستعمل فيها إشعاع سيني وحيد اللون، ويتم التسجيل فيها باستعمال عداد حيث يوصل هذا الأخير بجهاز راسم يقوم برسم مخطط يمثل شدة كمية الإشعاع بدلالة زاوية براغ 2θ هذه التقنية تسمح بتوضيح خطوط الانعراج حيث يرفق بكل خط قيمتين محسوبيتين وهما I و d_{hkl} على التوالي الشدة والمسافة الشبكية تحسب هذه الأخيرة من قانون براغ .

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

ومنه يمكن الحصول على قائمة الثنائيات (d_{hkl}, I) انطلاقا من المخطط، هذه القائمة تكون مميزة لكل عنصر أو مركب، مثل هذه القوائم تم إعدادها مسبقا ووضعت على شكل كتب في نظام بطاقات تعرف ببطاقات JCPDS ، و أصبحت هذه البطاقات مبرمجة ومسجلة على أقراص مضغوطة لتسهيل استعمالها مباشرة من خلال الحاسوب. كما أن هذه البطاقات مرتبة تبعا لقيم d_{hkl} للخطوط الثلاثة الأكثر شدة لكل عنصر أو طور. وهي تعتبر كافية لتحديد ماهية المادة. إن القيام بعملية التحليل الكيفي لمادة مجهولة يعتمد على تأثير خطوط الانعراج وترتيبها حسب تزايد شدتها ثم العودة إلى بطاقات JCPDS للكشف عن هذا العنصر أو الطور، و تكون معقدة في حالة احتواء المادة على أكثر من طور واحد، لكن الطريقة تبقى دوما نفسها.

(Joint Commttee on powder difraction standars) JCPDS

2. الاختبار بواسطة حمض اللبن والمحلول الملحي الفسيولوجي

إن اختبار مقاومة المواد الخزفية الفعالة للأحماض والوسط الحيوي مهم جدا نظرا لارتباطها الوثيق بالتطبيقات المباشرة المرجوة من المواد الخزفية الفعالة. لهذا الغرض تحضر كميات من حمض اللبن ذات درجة حموضة معينة ($pH = 4$)، لإجراء اختبار مقاومة عينات الديوبسيد بواسطة حمض اللبن، وذلك بغمس العينات المحضرة في كميات محددة من

حمض اللبن في وسط مزود باهتزاز بسيط و عند درجات حرارة ثابتة 37°C . كما يتم تحديد مقاومة العينات للأحماض بواسطة حساب نسبة فقدان في الكتلة للعينات المدروسة. وهذا وفق العبارة

$$W\% = \frac{m_i - m_f}{m_i} 100 \quad \text{2- II}$$

حيث: m_i الكتلة الابتدائية m_f الكتلة النهائية $W\%$ نسبة الفقد

و تعبر الإشارة هنا إلى أن مقاومة الذوبان المرتفعة (مقاومة الذوبان للمواد الخزفية الفعالة مع سائل الجسم) مهمة لمنح المواد الخزفية الفعالة مدى حياة أطول.

3. قياس الكتلة الحجمية

يتم قياس الكتلة الحجمية لعينة ما بواسطة قياس أبعادها المتمثلة في القطر والسمك، بواسطة جهاز البالمير الذي تصل دقة قياسه إلى $10 \mu\text{m}$ ، وكذلك قياس كتلة العينات بواسطة ميزان حساس تصل دقة قياسه إلى 0.0001 g ، كما يمكن قياسها كذلك باستخدام تقنية الماء المزاح.

4. حساب نسبة التليد

تحسب نسبة التليد بقسمة الكتلة الحجمية للعينة على القيمة النظرية للكتلة الحجمية للمادة المدروسة وفق العبارة التالية:

$$\frac{\rho_{\text{exp}}}{\rho_{\text{th}}} \times 100 = (\%) \quad \text{3- II} \quad \text{نسبة التليد}$$

5. قياس مقاومة الشد

تتم عملية قياس المقاومة بتطبيق قوة ضغط خارجية قطريا على المساحة الجانبية للعينة، استخدمنا جهاز من نوع (form-testseidner) دقة قياسه حوالي 0.04 KN . العينة المدروسة يجب أن تكون خالية من العيوب الداخلية والخارجية المؤثرة في خاصية المقاومة وتعطى عبارة الشد بالعلاقة التالية.

$$\sigma_t \text{ (MPa)} = 2P/\pi dh \quad \text{4- II}$$

حيث

P: قوة التشدخ.

d و h: قطر وسمك العينة على التوالي.

ويمكن إستنتاج مقاومة الثني (σ_f) من خلال العلاقة التالية:

$$\sigma_t \approx 2.7 \sigma_f \quad \text{5- II}$$

6. قياس الصلادة المجهرية

يتم حساب الصلادة المجهرية بتطبيق العلاقة التالية:

$$H_v \text{ (GPa)} = 1.8544 P/d^2 \quad \text{6- II}$$

حيث:

P: الوزن المطبق بالكيلوغرام الثقلي.

d: قطر فيكارس ويقاس بالميكرومتر.

- استخدمنا جهاز من نوع (Leitz Wetzlar) Germany 6844 بدقة قياسه $0.5 \mu\text{m}$.
- تقاس الأخطاء التجريبية باستعمال العلاقة التالية:

$$\Delta \sigma = \frac{1}{n} \sqrt{\sum_{1}^n (\sigma_0 - \sigma_n)^2} \quad \text{7- II}$$

حيث: σ_n القيمة المتوسطة و n عدد العينات المختبرة في نفس الشروط وتكون كتابة القيمة الحقيقية

بالشكل التالي: $\sigma = \sigma_0 \pm \Delta \sigma$

5.II. أهم الأجهزة المستعملة

1. جهاز حيود الأشعة السينية

تم استخدام هذا الجهاز للتعرف على الأطوار والمركبات المتشكلة، جهاز حيود الأشعة المستعمل هو من نوع D8-ADVANCED من إنتاج شركة Breuker-Siemant 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.

2. المجهر الإلكتروني الماسح (MEB)

استعملنا جهاز من نوع HITACHI, JSM-6301 F. وهناك جهاز من نوع VEGATS 5130MM و المصنع من طرف TESCAN. المتواجد في المختبر البنية المجهرية و العيوب بجامعة قسنطينة.

3. الفرن الكهربائي

تتم عملية المعالجة الحرارية للعينات باستخدام فرن كهربائي من نوع FIMANFEREDI ذو درجة حرارة قصوى تصل إلى حوالي 1100°C مزود بإمكانية البرمجة لسرعة التسخين ودرجة الحرارة وزمن المعالجة الحرارية. كما استعملنا للتليد عند درجات الحرارة العالية فرن قابل للبرمجة تصل درجة حرارته العظمى إلى 1600°C من نوع TCR لشركة LHOMARGY-ADAMEJL المتواجد في مخبر الخزفيات بجامعة قسنطينة

4. مقياس مقاومة الشد

استخدمنا جهاز من نوع (FORM-TESTSEIDNER) دقة قياسه حوالي 0.04 KN

5. مقياس الصلادة المجهرية

استخدمنا لقياس الصلادة المجهرية جهاز من نوع (LEITEZ WETZLAR)، Germany

6844

دقة قياسه $0.5\ \mu\text{m}$ و هناك جهاز خاص من نوع ZWICK/ROELL و الموجود على مستوى جامعة سطيف.

6. الميزان

يستعمل ميزان من نوع Ks ERN ARS 220-4 وذي دقة قياس $d = 10^{-4}\ \text{g}$. (جامعة قسنطينة)

7. جهاز السحق

يعتمد على التصادم بين كريات الألمين نتيجة الحركة الدورانية التي تتعرض لها وذلك بوجود كمية من الماء المقطر لتسهيل عملية السحق. وهناك جهاز سحق ميكانيكي من نوع RETSCH . (جامعة قسنطينة)

8. جهاز البالمر

يستعمل جهاز البالمر لقياس قطر وسمك العينات الملبدة وتصل دقة قياسه إلى $10\ \mu\text{m}$. (جامعة قسنطينة)

9. المدفأة المزودة بالحركة المغناطيسية

تستعمل المدفأة المزودة بالحركة المغناطيسية بغرض مزج ومجانسة المحاليل والمركبات الكيميائية المختلفة عند درجة حرارة محددة.

10. جهاز قياس الأيونات باللهب (flame photometers)

يستعمل لقياس تركيز أيونات سائل الجسم المقلد جهاز من نوع JENWAY PFP7. الموجود على مستوى مخبر المناجم بجامعة تيسة.

الفصل الثالث

النتائج التجريبية

و

مناقشتها

النتائج التجريبية ومناقشتها

يشتمل هذا الفصل على أهم النتائج التجريبية المحصل عليها ومحاولة مناقشتها بالاستناد إلى الدراسات المرجعية و بعض الأبحاث التي أجريت في نفس السياق حيث قمنا في مرحلة أولى بدراسة بعض شروط تحضير وتلييد مركب الديوبسيد ثم في مرحلة ثانية وبعد الحصول على مركب الديوبسيد بنسبة تلييد مقبولة، قمنا بدراسة بعض خصائصه كالخصائص الميكانيكية و مقاومة التآكل الكيميائي للمركب المحضر. و في المرحلة الأخيرة من هذا البحث قمنا بدراسة الخصائص الحيوية لمركب الديوبسيد المحضر.

III. 1. دراسة بعض شروط تحضير وتلييد مركب الديوبسيد

إن الهدف من هذا البحث هو محاولة تحضير مادة الديوبسيد الخزفية الفعالة و التي تكتسب بنية و تركيبية الهيدروكسيدأباتيت عند زراعتها داخل جسم الكائن الحي انطلاقا من مواد أولية محلية بسيطة ومتواجدة بكثرة في مختلف بقاع العالم وفي الجزائر بوجه خاص والمتمثلة في الدولوميت المتواجدة بضواحي مدينة باتنة و أكسيد السيليسيوم (SiO_2) النقي. و يتم التحضير بعملية التلييد و بإتباع الطريقة الموضحة في المخطط I-II (الفصل السابق) وأيضا يتعلق هذا البحث بدراسة خصائص الديوبسيد الفيزيائية المميزة خاصة الميكانيكية منها و مقاومة التآكل الكيميائي لها وكذا البيولوجية كما أن من بين الأهداف الأساسية لهذا البحث هو إثبات إمكانية تشكل HA على سطح عينات الديوبسيد المحضرة.

1. دراسة تأثير درجة الحرارة في نسبة التلييد والتبلور للديوبسيد

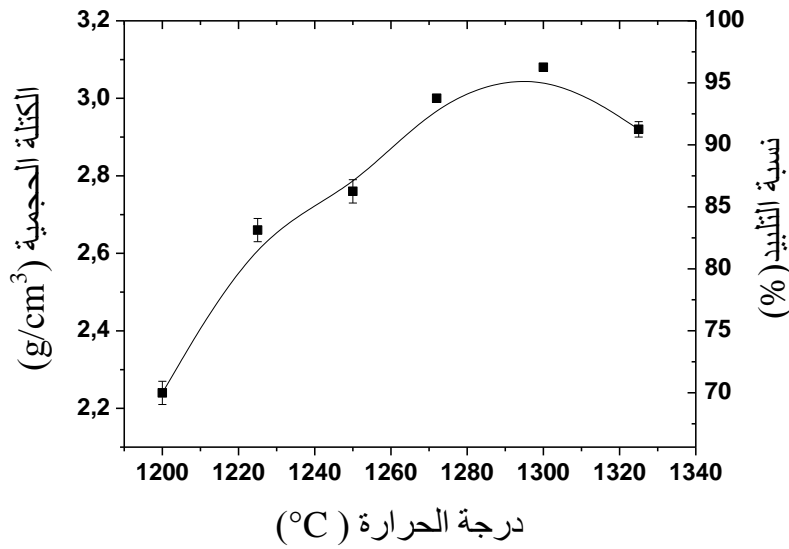
1.1. دراسة تأثير درجة الحرارة في تلييد مركب الديوبسيد

تعتبر المعالجة الحرارية للعينات الخزفية عن طريق التلييد أهم مرحلة لتحضير القطعة الخزفية ويتناسب تأثير هذه العملية مع درجة الحرارة، وعلى ضوء ما تقدم من دراسة لعوامل التلييد لمركب الديوبسيد و المتمثلة في كل من حجم وشكل الحبيبات للمساحيق الأولية ودرجة وزمن المعالجة و طريقة وكيفية تحضير المساحيق. و سعيا منا لدراسة تأثير درجة الحرارة في تلييد وتبلور عينات الديوبسيد [40,39].

قمنا بحساب كثافة التلييد لمختلف العينات بدلالة درجة الحرارة من ثم تم تدوين النتائج المحصل عليها في الجدول III.1 (لقد تم تحضير ثلاث عينات في نفس الشروط وهذا تفاديا لأخطاء التجربة ومن خلالها تم حساب الخطأ التجريبي).

الجدول 1.III نتائج تأثير درجة حرارة التلييد ($^{\circ}\text{C}$) في تلييد الديوبسيد (الكتلة الحجمية g/cm^3).

درجة حرارة التحضير ($^{\circ}\text{C}$)	1200	1225	1250	1275	1300	1325
الكثافة (g/cm^3)	2.24	2.66	2.76	3.00	3.08	2.92
	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm
	0.03	0.03	0.01	0.01	0.01	0.03
نسبة التلييد %	70.0	83.1	86.2	93.7	96.2	91.2



الشكل 1-III يمثل تغير نسبة التلييد مع تغير درجة الحرارة للعينات في المجال من 1200 إلى 1325°C لمدة ساعتين.

يمكننا دراسة تأثير درجة الحرارة من جانبين أساسيين، أولاً من جانب تأثيرها في تلييد الديوبسيد و هذا من خلال دراسة تغير كثافة التلييد بدلالة تغير درجة الحرارة، ثم من جانب تأثيرها في عملية التبلور و ذلك من خلال تعريض العينات المختلفة إلى الأشعة السينية و تسجيل الأطياف الموافقة لها.

إن النتائج المتحصل عليها انطلاقاً من دراسة تأثير درجة الحرارة في تلييد مركب الديوبسيد مدونة في الجدول 1-III وممثلة في الشكل 1-III تبين أنه يمكن تقسيم منحنى تغير نسبة التلييد بدلالة درجة الحرارة إلى ثلاث مجالات أساسية وسوف نحاول تفسير سلوكية كل مجال على حدى.

المجال 1200°C - 1275°C

في هذا المجال المتميز بدرجات الحرارة المنخفضة نلاحظ الزيادة المعتبرة في نسبة التلييد بدلالة درجة الحرارة خلال هذا المجال الأول لدرجات الحرارة، فمثلاً انتقلت نسبة التلييد بالنسبة للعينات

المدروسة من 70% عند الدرجة 1200°C إلى 93.75% عند الدرجة 1275°C أي بزيادة في نسبة التلييد تقدر بحوالي 23.7% في هذه المرحلة عند ارتفاع درجة الحرارة بمقدار 75°C . إن ارتفاع نسبة التلييد وبشكل سريع و معتبر مع ارتفاع درجة الحرارة خلال هذا المجال يعد أمرا طبيعيا لكون عملية التلييد في مراحلها الأولى، أي أن العينات في هذه الحالة تحوي فراغات مفتوحة كبيرة وكثيرة نسبيا و وفق ما تقدم شرحه في الدراسة النظرية لمراحل التلييد، يمكننا القول أن خصائص المراحل الأولى للتلييد تجعل لدرجة الحرارة دورا بارزا ومعتبرا في تخفيض نسبة الفراغات والتكثيف السريع للحبيبات، حيث يتسبب رفع درجات الحرارة في إكساب الحبيبات طاقة زائدة تجعلها تبحث عن حالة الاستقرار الأمر الذي يؤدي إلى إعادة الانتشار والتوزيع وبالتالي ملأ الفراغات وإعادة ترتيب وتكثيف المادة.

المجال $1300^{\circ}\text{C}-1275$

إن أول ما نلاحظه خلال هذا المجال هو وصول نسبة التلييد إلى أقصى قيمة لها، حيث بلغت 96.2% عند درجة حرارة المعالجة 1300°C ، كما نلاحظ في هذه المرحلة أن نسبة التلييد للعينات تتزايد مع درجات الحرارة لكن بصورة بطيئة مقارنة بالمرحلة السابقة. حيث تبلغ الزيادة في نسبة التلييد 3% و هي نسبة قليلة مقارنة مثلا مع الزيادة في نسبة التلييد في مجال درجات الحرارة $1200-1225^{\circ}\text{C}$ والمقدرة بحوالي 13%.

هذا ما يعني أن التلييد قد أصبح في مرحله الأخيرة مما يعني تشكل الفراغات المغلقة الأمر الذي يجعل التخلص منها يتطلب طاقة أكبر مما كانت عليه، كما أصبحت البنية البلورية للمادة أكثر استقرارا.

المجال $1325^{\circ}\text{C}-1300$

إن ما يميز هذا المجال هو الانخفاض في نسبة التلييد خلال هذا المجال لدرجات الحرارة والمحصور من 1300 إلى 1325°C ، حيث تتناقص نسبة التلييد بمقدار 5% عند رفع درجة الحرارة بمقدار 25°C .

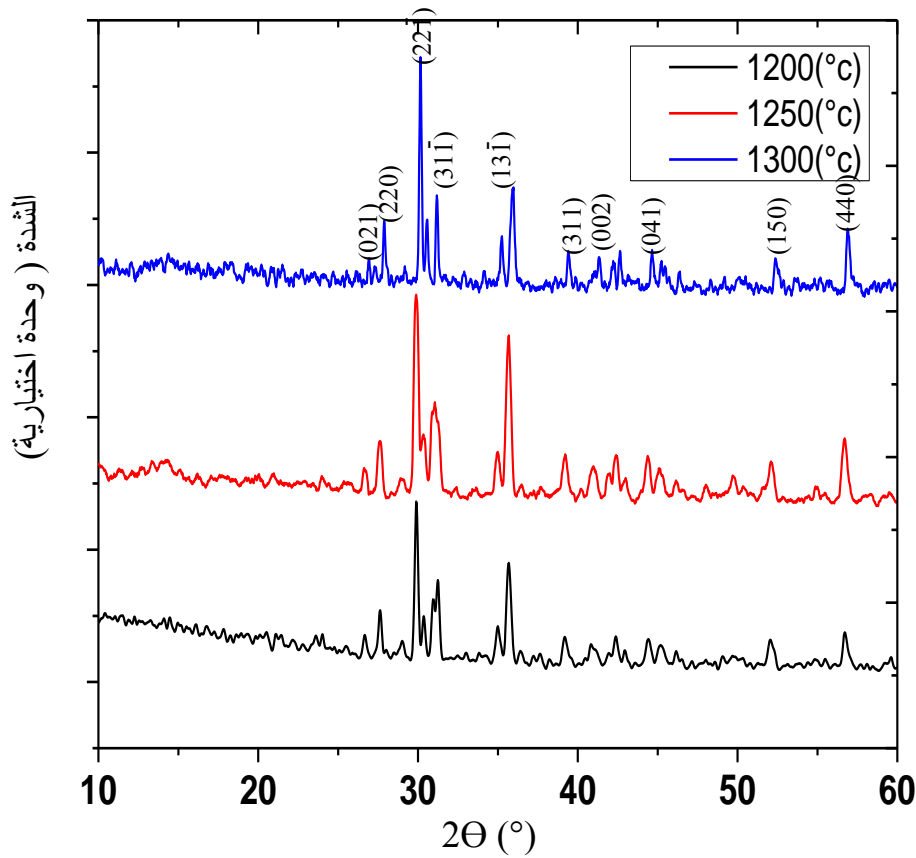
إن انخفاض نسبة التلييد مع ارتفاع درجة الحرارة في هذا المجال قد يعود إلى ضغط بعض الغازات الداخلة في التركيب الكيميائي للمواد الأولية المستعملة بسبب ارتفاع درجة الحرارة على الفراغات المغلقة في هذه المرحلة المتأخرة من التلييد.

إن ما يمكن أن نستخلصه من خلال دراستنا لتأثير درجة الحرارة في تلييد مركب الديوبسيد من دون إضافة هو إمكانية تلييد مركب الديوبسيد جيدا ونسبة تلييد تفوق 96% عند درجة الحرارة 1300°C .

2.1. دراسة تأثير درجة الحرارة في تبلور العينات

لدراسة تأثير درجة الحرارة في نسبة تبلور مركب الديوبسيد، قمنا بتعريض العينات المعالجة عند درجات حرارة مختلفة إلى انعراج أشعة X باستعمال شعاع وحيد اللون لمنبع النحاس ذو طول موجة $(\lambda_{K\alpha}=0.154\text{ nm})$ في مجال درجات الحرارة من 1200°C إلى 1300°C هذا الأخير يتناسب مع الغرض من إجراء هذه الدراسة.

نلاحظ من الشكل III-2 الذي يمثل مقارنة بين أطيف الانعراج المسجلة عند درجات حرارة مختلفة التدرج في شدة خطوط الانعراج وتزايدها بزيادة درجة حرارة المعالجة. الأمر الذي يمكن إرجاعه إلى مواصلة تبلور مركب الديوبسيد (ASTM:35/0592) مع درجة الحرارة. و مع اختلاف درجات حرارة المعالجة المدروسة لم نلاحظ ظهور أي خط انعراج تابع لأي مركب آخر. الأمر الذي يرجع إلى التناسب الجيد بين الأكاسيد الأولية و المتمثلة في CaO و MgO المحضرة من الدولوميت و كذلك SiO_2 المخبري



الشكل III-2 مقارنة ما بين أطيف الانعراج للعينات معالجة عند درجات حرارة مختلفة لمدة ساعتين

III. 2. دراسة بعض خصائص مركب الديوبسيد المحضر

بعد ما تمكنا في ما تقدم من دراسة من تحضير مركب الديوبسيد بنسبة تلييد جيدة وكذا دراسة تغير هذه الأخيرة مع درجة الحرارة وهذا بتقنية التلييد المتبعة. ولأن مركب الديوبسيد يعد مادة خزفية

فعالة حيويًا ارتأينا دراسة بعض الخصائص المتعلقة بتطبيقاته عمليًا و من بين هذه الخصائص درسنا الخصائص الميكانيكية ومقاومة التآكل الكيميائي و كذا الخصائص الحيوية (البيولوجية).

1. دراسة الخصائص الميكانيكية

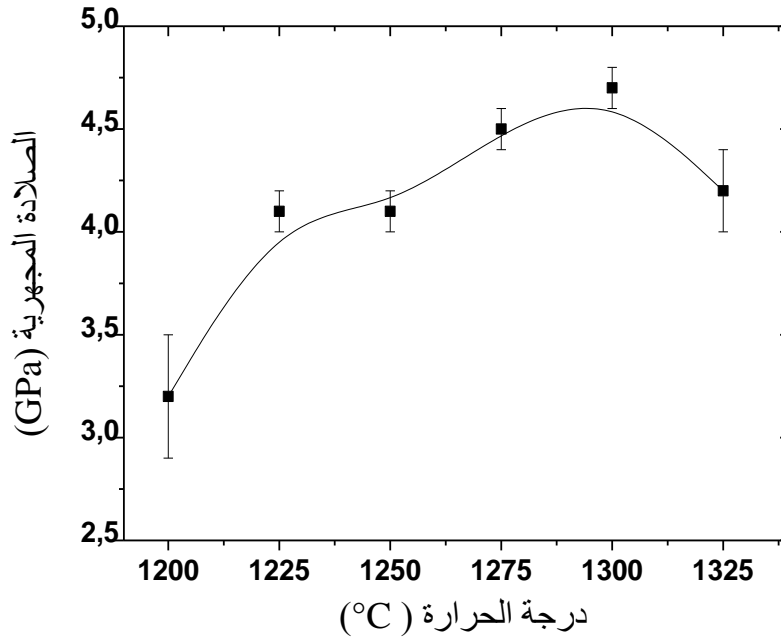
يمكننا دراسة الخصائص الميكانيكية لمركب الديوبسيد المحضر بتقنية التليد، في جانبين أساسيين، يتعلق الأول بالصلادة المجهرية والثاني بدراسة مقاومة الشد (الثني).

لقد قمنا بدراسة الصلادة المجهرية للعينات الملبدة عند درجات حرارة مختلفة وهذا باختيار الكتلة المناسبة لقياس الصلادة المجهرية لعينات الديوبسيد المحضرة والتي تم تحديدها بـ 700g [39] وهذا باستعمال اختبار فيكارس.

نتائج قياس الصلادة المجهرية للعينات تم تدوينها في الجدول III-2 بينما يمثل الشكل III-3 بيانات تغير الصلادة المجهرية للعينات. حيث نلاحظ من خلال تغير الصلادة المجهرية للعينات بدلالة درجة الحرارة وجود ثلاث مجالات متميزة لتغير الصلادة المجهرية تشبه إلى حد كبير مجالات تغير نسبة التليد لنفس العينات.

الجدول III-2 نتائج تغير الصلادة المجهرية (GPa) بدلالة درجات حرارة (°C) التليد

درجة الحرارة (°C)	1200	1225	1250	1275	1300	1325
الصلادة المجهرية (GPa)	3.2	3.7	4.1	4.5	4.7	4.2
	± 0.3	± 0.1	± 0.1	± 0.1	± 0.1	± 0.2



الشكل III-3 تغير الصلادة المجهرية بدلالة تغير درجة حرارة تحضير العينات الديويسيد

و من خلال الشكل III-3 يبين لنا التغير السريع للصلادة المجهرية التي تزداد بزيادة درجة الحرارة وهذا في المجال الأول لدرجة الحرارة (من 1200 إلى 1275°C). فنلاحظ ارتفاع الصلادة المجهرية من 3.2GPa عند درجة الحرارة 1200°C إلى 4.5GPa عند درجة الحرارة 1275°C أي أن الصلادة المجهرية قد ارتفعت خلال هذا المجال لدرجات الحرارة بحوالي 1.3GPa، بينما لم ترتفع الصلادة المجهرية سوى بحوالي 0.2GPa عند رفع درجة الحرارة من 1275°C إلى 1300°C (المجال الثاني لدرجات الحرارة). أما خلال المجال الأخير لدرجات الحرارة والذي يتراوح ما بين 1300 و 1325°C فتتخفض الصلادة المجهرية قليلا من 4.7GPa إلى 4.2 عند درجة الحرارة 1325°C.

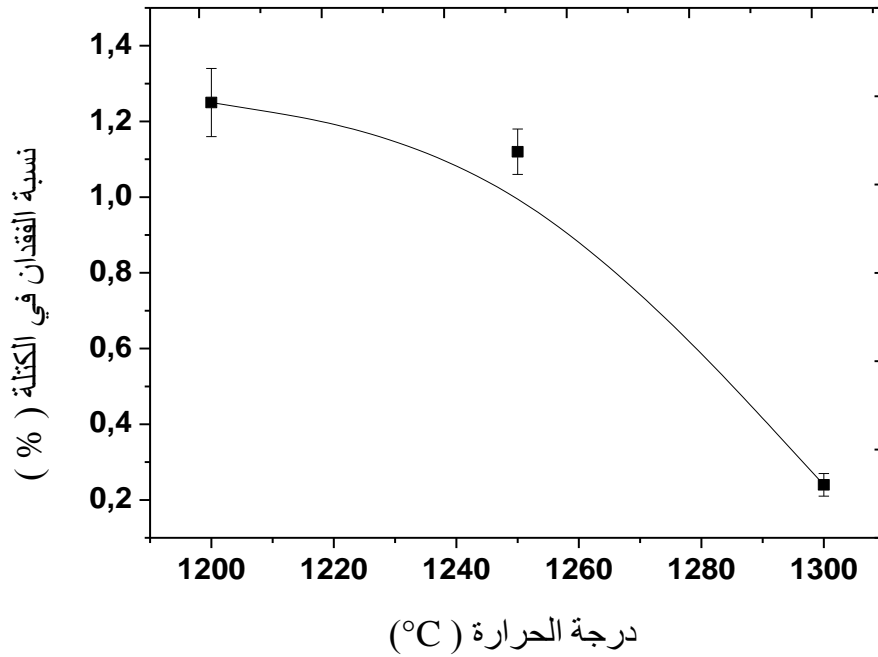
إن النتائج المحصل عليها للصلادة المجهرية للعينات والتي بلغت 4.7GPa بالنسبة للعينات الملبدة عند درجة الحرارة 1300°C تعد جيدة مقارنة مع الصلادة المجهرية للديويسيد وفق الدراسة المرجعية [29] والتي قدرت بحوالي 3.5GPa [29]، كما أنها تعد نتيجة جد مقبولة إذا ما قورنت بالمادة الحيوية الأكثر استخداما HA (0.61GPa) [41]. وهي نتيجة قريبة جدا من نتيجة الدراسة المرجعية لمينا السن و المقدر بـ 4.5GPa [25].

بالنسبة لقياس مقاومة الشد قمنا بتعريض العينة قطريا إلى الضغط وهذا بواسطة ضاغطة هيدروستاتيكية حتى يتم التشدخ في العينة، و من خلال العلاقة المذكورة في الفصل السابق (الفصل الثاني) نتحصل على مقاومة ثني تقدر بـ 167MPa بالنسبة للعينات الملبدة عند درجة الحرارة 1250°C أي أن مقاومة الشد لها تقدر بـ 62MPa وهي نتيجة مقبولة إذا ما قارناها بـ HA (مقاومة الثني = 110MPa) [29].

2. دراسة مقاومة التآكل الكيميائي لمركب الديوبسيد المحضر (تأثير حمض اللبن) لمعرفة تأثير حمض اللبن في كتلة العينات، قمنا عموماً بغمس مجموعة من العينات المحضرة عند درجات الحرارة 1200 و 1250 و 1300°C في كميات محددة من حمض اللبن (10ml لكل 1g) وذلك عند درجة حرارة ثابتة 37°C وفي وسط مزود باهتزاز بسيط.

الجدول III-3 نتائج دراسة تغير نسبة الفقد في الكتلة بدلالة تغير درجة الحرارة في حمض اللبن

درجة الحرارة (°C)	1200	1250	1300
نسبة الفقد في الكتلة (%)	1.25 ± 0.09	1.12 ± 0.06	0.24 ± 0.03



الشكل III-4 تغير نسبة الفقدان في الكتلة في حمض اللبن عند الغمس لمدة يومين

نلاحظ من خلال النتائج المدونة أعلاه والممثلة في الشكل III-4 أن نسبة فقدان الكتلة للعينات المغموسة تتناسب عكسياً مع درجة حرارة التحضير فتقدر نسبة الفقدان في الكتلة للعينات الملبدة عند درجة الحرارة 1300°C ومغموسة في حمض اللبن لمدة 48 ساعة بحوالي 0.24% ثم ترتفع نسبة الفقد

في الكتلة بانخفاض درجة حرارة تحضير العينات (1250°C) إلى حوالي 1.12%، أما بالنسبة للعينات الملبدة عند درجة الحرارة 1200°C فارتفعت النسبة إلى 1.25%.
إن ارتفاع نسبة فقدان في الكتلة مع الزمن يعد أمراً طبيعياً جداً وذلك لتآكل المادة تحت تأثير حمض اللين كما أن النسبة الجذ ضعيفة (نسبة فقدان في الكتلة خلال 48 ساعة) المحققة خلال الدراسة السابقة لفقدان الكتلة للعينات من دون إضافة قد تعود إلى نجاعة طريقة التحضير المتبعة.

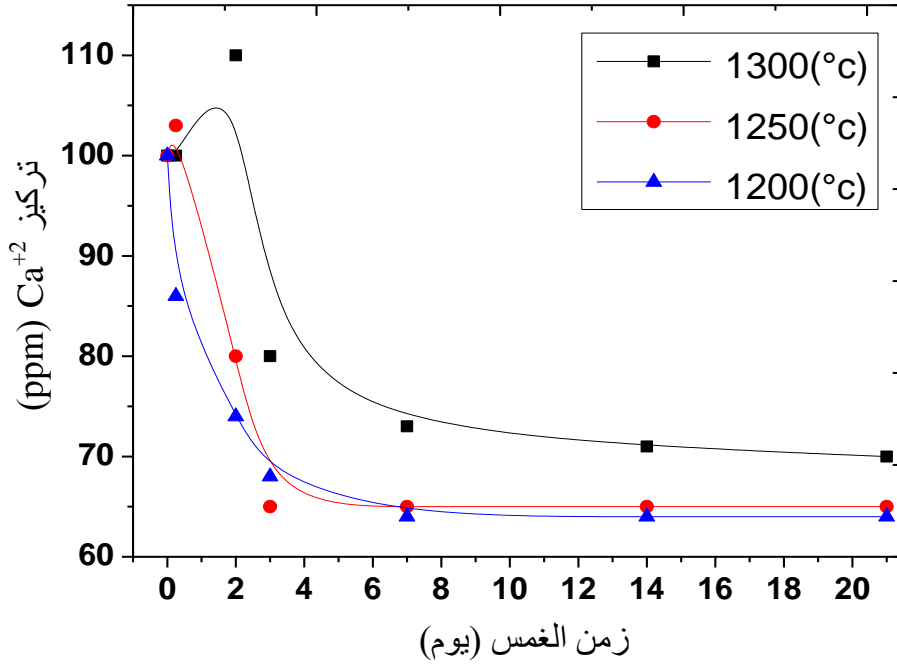
و بالمقارنة مع الدراسة المرجعية المبينة في الفصل الثاني فإن نسبة الفقد في الكتلة للديوبسيد المدروس من طرف نونامي والمحضر عند درجة الحرارة 1300°C لمدة ساعتين و المقدرة بحوالي 2.8% [29]، فتعتبر هذه النسبة (2.8%) جد مرتفعة مقارنة بما تم تحقيقه من خلال الدراسة الحالية حيث حصلنا على نسبة فقدان في الكتلة تقدر بحوالي 0.24% وذلك لنفس مدة الغمس المدروسة (48 ساعة).

3. دراسة تأثير التبلور (درجة حرارة معالجة العينات)

قمنا بقياس التركيز الأيوني لسائل الجسم المقلد قبل وبعد الغمس للعينات عند درجات الحرارة (1200°C و 1250°C و 1300°C) وهذا خلال فترات زمنية مختلفة (6 ساعات - 21 يوم). و يبين الجدول III-4 نتائج قياس تركيز أيونات الكالسيوم في سائل الجسم المقلد بدلالة زمن الغمس.

الجدول III-4 تغير تركيز أيونات الكالسيوم في سائل الجسم المقلد (SBF) بدلالة زمن الغمس لمسحوق عينات الديوبسيد المحضرة عند درجات حرارة مختلفة.

زمن (اليوم)	الغمس	0	1/4	2	3	7	14	21
تركيز Ca^{2+} (ppm)	1300°C	100	102	110	80	73	71	70
	1250°C	100	103	80	65	65	65	65
	1200°C	100	86	74	68	64	64	64



الشكل III-5 نتائج التحليل لتركيز أيونات سائل الجسم المقلد قبل وبعد الغمس لفترات زمنية مختلفة.

بينت النتائج الموضحة في الجدول أعلاه بالنسبة لقياس تركيز أيونات الكالسيوم في سائل الجسم المقلد تباين رد الفعل لكل منها.

- فبالنسبة لمسحوق العينات المعالجة عند 1300°C لاحظنا التزايد المباشر لتركيز أيونات الكالسيوم إلى أن يصل خلال 48 ساعة الأولى من الغمس إلى أكبر قيمة له (110ppm)، من ثم لاحظنا التناقص الحاد (بنفس شدة التزايد تقريبا) لتركيز الكالسيوم ليصل إلى 80ppm عند الغمس لمدة ثلاث أيام (الشكل III-5) ما يجعلنا نعتقد أنها بداية مرحلة جديدة للتفاعل على سطح الديوبسيد بعد مرحلة الانحلال الأولى هذا التناقص يستمر لكن بأقل حدة حتى سبع أيام من الغمس أين يصل التركيز إلى 73ppm بعد ذلك يمضي التناقص في تركيز أيونات الكالسيوم بنسبة أوطأ ليثبت تقريبا بالنسبة للغمس لمدة سبعة أيام فما فوق و هذا في المدى 70-73 ppm.

- بالنسبة للعينات المحضرة عند درجة الحرارة 1250°C ما نلاحظه من منحنى تغير تركيز أيونات الكالسيوم في سائل الجسم المقلد مع درجة الحرارة الممثل في الشكل III-5 هو عدم وجود تغير واضح في المراحل الأساسية لتغير تركيز أيونات الكالسيوم مع زمن الغمس عن تلك العينات المعالجة عند 1300°C.

فتميز بالنسبة للعينات المحضرة عند درجة الحرارة 1250°C أيضا مرحلة من الانحلال لكن هذه المرة خلال الست ساعات الأولى من الغمس كما أنه من الواضح أنها أقل حدة عما كانت عليه بالنسبة للعينات

المحضرة عند 1300°C (110ppm) إذ أن تركيز أيونات الكالسيوم للحل لم يتجاوز 103ppm وذلك عند نهاية مرحلة الانحلال. كما لاحظنا انخفاض تركيز أيونات الكالسيوم وهي الصفة المميزة لمرحلة الترسيب والنمو لكن هذه المرة بأكثر حدة ليصل إلى 65ppm عند الغمس لمدة ثلاث أيام، من ثم لم نلاحظ أي تغير لباقي فترات الغمس المدروسة.

• بينما تميز رد فعل مسحوق العينات المعالجة عند درجة الحرارة 1200°C بالنفاذية الفورية والعالية للكالسيوم وهذا بتناقص تركيزه في سائل الجسم المقلد المعالج لمدة ست ساعات فقط إلى 86ppm، وبالتالي احتمال بداية مرحلة تشكيل HA على سطح الديوبسيد المعالج عند درجة الحرارة 1200°C من دون المرور على مرحلة الانحلال الأولي، و يستمر انخفاض تركيز أيونات الكالسيوم مع زمن الغمس لكن بشدة متناقصة ليصل إلى 74ppm عند الغمس ليومين كاملين ثم إلى 68ppm للعينات المغموسة لمدة ثلاث أيام و بالنسبة للغمس لمدة سبعة أيام كان تركيز أيونات الكالسيوم 64ppm ليستقر عندها تركيز أيونات الكالسيوم بالنسبة للغمس في المجال من 14 إلى 21 يوما.

استنادا إلى النتائج المبينة أعلاه، نجد أنه من الواضح تباين السلوك البيولوجي لعينات الديوبسيد المعالجة عند 1300°C و 1250°C من جهة و تلك المحضرة عند 1200°C من جهة أخرى عند الدراسة خارج الجسم، وهذا ما يؤكد مدى تعلق الخصائص البيولوجية بالبنية البلورية [42]. إن هذا الترتيب في البنية على المستوى الذري لا يتم بصفة تلقائية بل يتم في البداية بتشكيل مناطق صغيرة جدا من الطور الجديد والتي تعرف بالنويات و التي يمكن لها و تحت شروط معينة أن تنمو (هذه البذور) بالتدرج لتشكل في النهاية بلورات جديدة ذات حجم معتبر. مع العلم أنه عند تنوي طور جديد عادة ما يتشكل في المواضع غير المستمرة داخل الطور الأصلي و التي تمثل الفراغات في العينات المحضرة عند 1200°C و التي نعتبرها أحسن مثال عليها خلال هذه الدراسة و التي تشكل أحسن دعم لها (للطور الجديد)، الأمر الذي يفسر التناقص المباشر المسجل في تركيز أيونات الكالسيوم لهذه العينات أي بداية مرحلة تشكل HA دون المرور بمرحلة الانحلال.

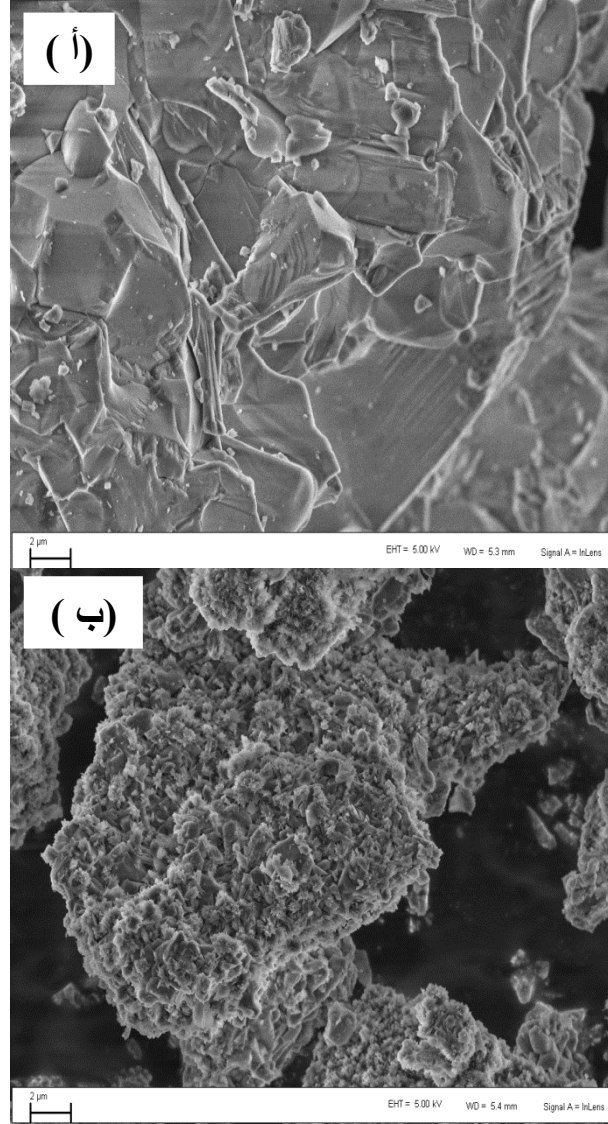
و من الناحية الترموديناميكية لكي يحدث ظهور طور جديد يجب أن تتناقص الطاقة الحرة، و كما نعلم فإن تكون طور جديد على حساب طور متجانس يتم عن طريق التتوي و الذي يؤدي إلى تشكيل سطح فاصل وبالتالي تغير الطاقة الحرة للجملة. و عند وصول البذرة لحجم كافي تتناقص الطاقة الحرة لتصبح سالبة و عند إذ تنمو البذور بصفة تلقائية.

و من هنا يمكننا استخلاص أن الطور اللابلوري يسمح بنمو طبقة فوسفات الكالسيوم العظمية أسرع عند الاختبار خارج الجسم إذا ما قورن بالأطوار المتبلورة (1300°C)، أي أن لمادة الديوبسيد غير مكتملة التبلور خصائص حيوية تجعلها أكثر كفاءة بيولوجية من تلك المكتملة التبلور، إلا أن خصائصها الميكانيكية الضعيفة و المبينة سابقا يُمكن أن تحد من استقرارها عند الزراعة بجوار النسيج الحي.

4. التحليل باستعمال المجهر الالكتروني الماسح (MEB)

عند زراعة المواد الفعالة حيويًا في جسم الكائن الحي، يمكن أن تندمج مع النسيج العظمي الحي عن طريق تشكل طبقة الأباتيت الشبه عظمية على سطحها، لذلك يعد تشكل الأباتيت على سطح هذه المواد شرط أساسي لزراعتها داخل النسيج الحي. علما أنه وبالاستناد إلى المعرفة التجريبية يُمكن أن نميز بسهولة المواد الطبية الحيوية و هذا باستخدام بيئة الجسم المُقلد (سائل الجسم المقلد في 37°C) و تعريض العينات الناتجة للتحليل باستعمال المجهر الماسح الالكتروني لدراسة تغير الشكل المورفولوجي. على هذا الأساس قمنا بتعريض المساحيق قبل الغمس والمغموسة لمدة 14 يوما في سائل الجسم المقلد إلى التحليل بواسطة المجهر الالكتروني الماسح.

و يبين الشكل III-6 أن عينات الديوبسيد المحضرة عند 1250°C قبل الغمس ذات خصائص ميكانيكية جيدة وأنه عند الغمس لمدة 6 ساعات يتآكل سطح الحبيبات من ثم تتنوى بذور الطور الجديد عند الغمس ، هذه البذور تنمو وبالتدرج (14 يوم) لتتشكل طبقة الاباتيت.



الشكل III-6 الصورة المورفولوجية لمسحوق عينات الديوبسيد المحضرة عند 1250°C

(أ) قبل الغمس في SBF

(ب) بعد الغمس في SBF لمدة 14 يوم

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

خلاصة عامة

إن أهم ما يمكن استخلاصه من خلال بحثنا هذا هو:

تمكنا من تحضير مركب الديوبسيد ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) انطلاقا من مواد أولية ألا وهي مسحوق الدولوما (CaO.MgO) المستخلص من الدولوميت المحلية ($\text{CaCO}_3.\text{MgCO}_3$) و أكسيد السيليسيوم المخبري (SiO_2) عن طريق عملية التلييد التقليدية.

قمنا أولا بإثبات تأثير درجة الحرارة على نسبة التلييد و التبلور للعينات، حيث بينت النتائج أن قيم نسبة التلييد للعينات تتزايد مع زيادة درجة حرارة المعالجة من 70.0% عند 1200°C حتى 96.2% عند 1300°C .

أما بالنسبة لدراسة بعض الخصائص الميكانيكية لمركب الديوبسيد المحضر فقد سجلنا تناسب قيم كل من الصلادة المجهرية و مقاومة الشد، والتي سجلنا أحسن القيم لها (بالنسبة للصلادة المجهرية) عند درجة حرارة 1300°C وقدرت بـ 4.7 GPa .

بالإضافة إلى ذلك قمنا في المرحلة الأخيرة من بحثنا المتعلق بمركب الديوبسيد بدراسة خصائصه الحيوية، إذ يعد اختبار غمس العينات في سائل الجسم المقلد (SBF) المقياس الأساسي لتأكيد ميزاته الحيوية، أين بينت النتائج المحصل عليها إثر قياس تركيز أيونات الكالسيوم للعينات قبل وبعد الغمس تشكل طبقة من الأباتيد و هذا اثر الانحلال الأولي للمادة الحيوية في سائل الجسم المقلد بينما تتنوى حبيبات طور الأباتيد و تتبلور على سطح المادة الحيوية في أزمنة متفاوتة من التفاعل، مما يؤهلها لأن تكون بدائل حيوية داخل جسم الكائن الحي.

قائمة المراجع

المراجع

- [1] L. Ecraivain, « Technique de l'Ingénieur », A. 7290 (1986), pp. 1-23.
- [2] 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), pp. 397-405.
- [3] J. L. Chermant, "Les Céramiques Thermomécaniques" « Presse du CNRS, p 20-40 (1989).
- [4] 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), www.mmat.ubc.ca/other/courses/mmat382
- [5] [6] M. Chaupai. « Technique de l'Ingénieur », A. 2010 (1996), pp. 10-17.
- [7] G. Aliprandi, « Matériaux Réfractaires et Céramiques Techniques », Edition : Septima, Paris (1996).
- [8] L. Floroian, « Biocompatibility and Physical Properties of Doped Bioactive Glass Ceramics », Bulletin of the Transilvania University of Brasov, Series VI, Vol. 3 (52) (2010).
- [9] V. A. Dubok, « Powder Metallurgy and Metal Ceramics », Vol. 39 (2000), pp. 381-391
- [10] E. Roumeli, O. M. Goudouri, C. P. Yoganand, L. Papadopoulou, N. Kantiranis, V. Selvarajan and K. M. Paraskevopoulos, « Study of the Bioactive Behavior of Hydroxyapatite/SiO₂-CaO-MgO Glass-Ceramics Synthesized by Transferred Arc Plasma (TAP) », Ashdin Publishing: Bioceramics Development and Applications, Vol. 1 (2011), 4 pages.
- [11] A. F. Lemos, Theses: « Fabrication and Characterization of Modified Macro porous Bioceramics for Bone Regeneration », Porto, Portugal (2008).
- [12] W. Suchanek & M. Yoshimura, « Processing and Properties of HA-Based Biomaterials for Use as Hard Tissue Replacement Implants », J. Mater. Res. Soc., Vol. 13(1) (1998), pp. 94-103.
- [13] S. L. Gunderson & R.C. Schiavone, « International Encyclopedia of Composites », Edition: S. M. Lee, New York: VCH, Vol. 5 (1991).

- [14] L. L. Hench, J. M. Polak, « Future Strategies for Tissue and Organ Replacement» (2002), pp. 6-8
- [15] D. C. Greenspan, J. P. Zhong, G.P. Latorre, « Effect of surface area to volume ratio on in vitro surface reactions of bioactive glass particulates», In Bioceramics 7, Edition: O. H. Andersson & A. Yli-Urpo (1994), pp. 28 –33.
- [16] D. C. Greenspan, J. P. Zhong, Z. F. Chen, G. P. Latorre, « The evaluation of degradability of melt and sol–gel derived Bioglass® in vitro. In Bioceramics 10, Edition: L. Sedel & C. Rey, (1997), pp. 391–394.
- [17] 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.
- [18] M. Vallet-Regí & J. M. González-Calbet, « Calcium phosphates as substitution of bone tissues», Progress in Solid State Chemistry, Vol. 32 (2004), pp.1-31
- [19] W. D. Kingrey, H. K. Bowen and D. D. Ruhlman, « Introduction to Ceramics », Edition: John Wiley & sons, New York (1975), pp. 414-560.
- [20] P. Bariand, J. P. Poirot, « Larousse des pierres précieuses », (1998), pp.142-143
- [21] M.Patrice Tahiri-Jouti , Devant l’université de Nantes U.F.R. des sciences et techniques, Année 2008
- [22] V. E. Hamilton, « Thermal infrared emission spectroscopy of the pyroxene mineral series », J. Geophys. Res., Vol. 105 (2000), pp. 9701–9716.
- [23] J. Philibert, Recueil de Communication, Deuxième Séminaire des Sciences des Matériaux, Université de Constantine (1985), pp. 2-16.
- [24] M. H. Battey, « Mineralogy for student », Edition: Oliver & Boyd, (1972), pp. 256-257 et 260.
- [25] H. Ming, Z .S Ren, Z .X .Hua, Characterization and analysis of CaO-SiO₂-P2O₅ Ternary system ceramics, J Mater. Electron, 2011, 22 ,389- 393
- [26] Y.Nayak, R.P.Rana, S.K.Pratihar, S. Bhattacharyya, Pressure less sintering of dense hydroxyapatite-zirconiz composite, J. Mater. Sci. Mater. Med., 2008, 19, 2437-2444
- [27] M. Zhang, C. Liu, J. Sun, X. Zhang, « Hydroxyapatite/diopside ceramic composites and their behavior in simulated body fluid » , Ceram. Int., Vol. 37 (2011), pp. 2025-29 .
- [28] W. Xue, X. Liu, X. Zheng, C. Ding, « Plasma-sprayed diopside coatings for biomedical applications », Surface & Coatings Technology, Vol. 185 (2004), pp. 340– 345

- [29] T. Nonami, S. Tsutsumani, « Study of diopside ceramics for biomaterials », J. Mater. Sci. Mater. Med., Vol. 10(8) (1999), pp.475-479.
- [30] 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, Vol. 33 (2004), pp. 1–6
- [31 32] 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., Vol. 24 (1990), p. 331.
- [33] T Kokubo, Biomaterials 12, (1991), pp. 153-163
- [34] [35] Heinrich, « Minerals in hot water », Am. Mine., Vol. 71(1986), pp. 655-673.
- [36] R. C. Weast, Handbook of Chemistry and Physics, Crc press, b-85, (1977).
- [37] S. J. Burns, J. A. Mckenzie, C. Vasconcelos, « Dolomite formation and biogeochemical cycles in the Phanerozoic », Sedimentology, Vol. 47 (2000), pp. 49–61.
- [38] A. Harabi, S. Zouai, « Un procédé d'élaboration du diopside bioactive, 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.
- [39] S. Zouai, A. Harabi, N. Karboua, E. Harabi, S. Chehlatt, S.-E Barama, S. Zaiou, 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 61 (2016) 553–563
- [40] S. Zouai, These de Magister, Université de Constantine, Algérie, (2004).
- [41] F. Mezahi, A. Harabi, S. Zouai, S. Achour, D. Bernache- Assollant, « Effect of Stabilised ZrO₂, Al₂O₃ and TiO₂ on Sintering of Hydroxyapatite », Mater. Sci. Forum, Vols. 492-493 (2005), pp. 241
- [42] D. Shi, G. Jiang, X. Wen, « In Vitro Bioactive Behavior of Hydroxylapatite Coated Porous Al₂O₃ », J. Biomed. Mater. Res., Vol. 53 (2000), pp. 457–466.