

مدخل عام

مدخل عام

أصبحت الخزفيات الحيوية محور اهتمام العديد من الباحثين في الآونة الأخيرة نظرا لما تمتلكه من خصائص فريدة لا يمكن للمعادن و المواد العضوية امتلاكها كخاصية الانسجام الحيوي، إذ تعد معظمها من المواد الفعالة حيويًا التي تلقى قبولا جيدا في النظام البيولوجي للكائن الحي، و من أهم التطبيقات الممكنة لها استخدامها في صناعة و ترميم الأسنان و كغرائس عظمية، نذكر منها الديكالسسيوم سيليكات (Ca_2SiO_4) و الهيدروكسي-أباتيت ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) على سبيل المثال دون أن ننسى الديوبسايد ($CaMgSi_2O_6$) الذي هو موضوع دراستنا.

يعتبر الديوبسايد ذي الصيغة الكيميائية ($CaMgSi_2O_6$) مادة خزفية حيوية ذات خصائص فيزيائية و انسجام بيولوجي جيد، له القدرة على اكتساب بنية و تركيبة الهيدروكسي-أباتيت عند زراعته داخل جسم الكائن الحي، و كذا امكانية تشكيل طبقة من الأباتيت خارج الجسم (خلال الغمس في سائل الجسم المقلد).

و عليه الهدف الأساسي من هذا البحث هو دراسة الخصائص الحيوية للخزفيات المكونة أساسا من الديوبسايد المحضر باستخدام مواد أولية محلية، و هذا من خلال دراسة تأثير زمن الغمس على كل من المسامية الظاهرية و التركيب الكيميائي و البلوري للعينات و كذا البنية المجهرية لها.

على ضوء هذه الأهداف تم تقسيم بحثنا إلى ثلاث فصول:

➤ **الفصل الأول:** يشمل هذا الفصل دراسة مرجعية حول الخزفيات الحيوية و الديوبسايد من حيث التعريف بها و التطرق إلى أهم خصائصها، و كذا التعرف على مختلف مراحل تحضير مركب الديوبسايد.

➤ **الفصل الثاني:** تطرقنا في هذا الفصل للمواد المستعملة و الطريقة المتبعة في تحضير مركب الديوبسايد، بالإضافة إلى طرق التحليل و الأجهزة المستعملة.

➤ **الفصل الثالث:** بالنسبة لهذا الفصل تم عرض أهم النتائج المحصل عليها و مناقشتها.

الفصل الأول

"دراسة مرجعية حول

الخزفيات الحيوية

و الديوبسايد"

دراسة مرجعية حول الخزفيات الحيوية و الديوبسايد

تشهد المواد الخزفية الحيوية نهضة صناعية و تطورا مستمرا مدعوما بكم كبير من الأبحاث الطبية، التي ارتكزت بصفة خاصة على المجال الفيزيولوجي و عملت على تحسين خصائص الخزفيات الحيوية، مما أدى إلى تطوير المواد البديلة و بالتالي تحسين حياة البشرية. على هذا الأساس سنتطرق في هذا البحث إلى دراسة الخصائص الحيوية للخزفيات المكونة أساسا من الديوبسايد، و لتحقيق ذلك خصصنا الفصل الأول من هذه الدراسة لدراسة مرجعية حول الخزفيات الحيوية و الديوبسايد.

1.1.I دراسة مرجعية حول الخزفيات الحيوية

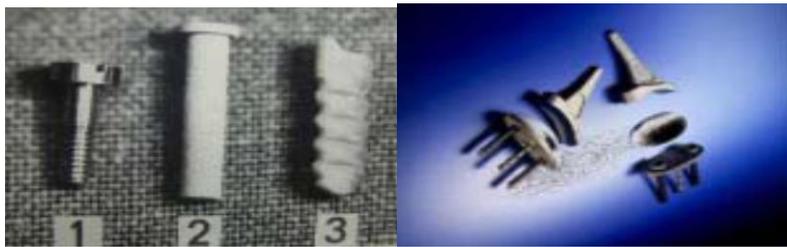
1.1.1.I تعريف الخزفيات الحيوية (Bioceramics)

تعرف الخزفيات الحيوية على أنها مواد غير حية تستخدم لمتطلبات طبية معينة [1]، و هي تتوافق مع الأنسجة الحية [2]، و ذات انسجام بيولوجي و خصائص ميكانيكية متباينة.

2.1.1.I تصنيف الخزفيات الحيوية

1- الخزفيات الخاملة حيويا (Bioinertes)

هي مواد ذات خصائص ميكانيكية جيدة لكونها مواد صلبة، لا تثير أي تفاعل داخل الوسط الفيزيولوجي و بدورها لا تتأثر بهذا الوسط [1]، الأمر الذي يتطلب تثبيتها ميكانيكيا داخل جسم الكائن الحي. و من أهم هذه المواد الألومينا (Al_2O_3) و الزركونيا (ZrO_2) و أكسيد السيلكون (SiO_2).



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

2- الخزفيات الممتصة (Resorbables)

هي مواد قابلة للتفسخ داخل النسيج الحي (الشكل I-2)، أي أنها تختفي بشكل تدريجي مع الوقت و تستبدل بالنسيج الجديد [3]، أهمها الكالسيت ($CaCO_3$) (Calcite) و ثلاثي فوسفات الكالسيوم ($Ca_3(PO_4)_2$) (TriCalciumPhosphate) و كبريتات الكالسيوم (Calcium Sulfate) ($CaSO_4$).



الشكل I-2 يمثل الصورة الملتقطة لمادة ممتصة داخل نسيج عظمي حي لفترات زمنية مختلفة.

3- الخزفيات النشطة حيويًا (Bioactifs)

هي المواد التي تمتلك خصائص بيولوجية جيدة، حيث تتفاعل و تندمج مع النسيج الحي، من أهمها وأكثرها استخداما الهيدروكسي-أباتيت HA (Hydroxyapatite) الجد شبيهة بالعظم ذات الصيغة الكيميائية $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$ و الولسطنيت $(CaSiO_3)$ (Wollastanite) و الديكالسيم سيليكات (Ca_2SiO_4) (Calcium Silicate) و الديوبسايد $(CaMgSi_2O_6)$ (Diopside) و هو موضوع الدراسة.

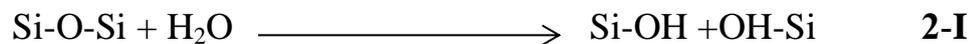
3.1.I. خصائص الخزفيات الحيوية

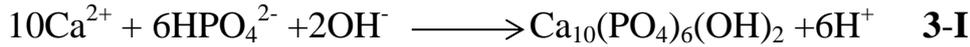
1- الخصائص الحيوية

لاكتمال التصاق المواد الفعالة حيويًا مع العظم يجب أن تتشكل طبقة من HA على سطح هذه الأخيرة، من أجل ذلك تم تمييز إحدى عشر مرحلة أساسية لأكتمال الالتصاق، المراحل الخمس الأولى كيميائية و الباقي تمثل الاستجابة البيولوجية [4].

❖ المراحل الكيميائية

في البداية يتم تبادل سريع للأيونات Na^+ و Ca^{2+} مع الأيونات H^+ أو H_3O^+ للمحلول، مع ملاحظة ارتفاع درجة الحموضة pH له (المعادلة I-1) و كنتيجة لهذا يتم استهداف شبكة السيليكات مما يسبب انحلالها في المحلول و تكسر طبقة Si-O-Si، لتتشكل مجموعات السيلانول Si-OH على السطح البيئي مادة-محلول (المعادلة I-2). هذا ما يؤدي إلى تكون طبقة غنية من Si-OH تهاجر إليها مجموعات Ca^{2+} و PO_4^{3-} ، لتترسب طبقة لا بلورية من $CaO-P_2O_5$. و في الأخير تتبلور هذه الطبقة اللابلورية بمشاركة الأيونات السالبة OH^- و CO_3^{2-} للمحلول لتتشكل طبقة HA (المعادلة I-3).





❖ المراحل البيولوجية

يحدث الالتصاق نظرا للتكافؤ البيولوجي بين العظم و الطبقة المتشكلة من HA على سطح المادة النشطة حيويًا و الشكل 3-I يلخص مجمل هذه المراحل.



الشكل 3-I مراحل إعادة تشكيل العظم.

2- الخصائص الميكانيكية

يتطلب استخدام المواد الحيوية كبداية عظمية توفرها على خصائص ميكانيكية قريبة من التي يملكها العظم (الجدول 1-I)، إلا أن هذا الشرط لا يتحقق لكل المواد.

الجدول 1-I الخصائص الميكانيكية للعظم و بعض الخزفيات الحيوية.

المراجع	صلادة فيكرز (GPa)	قوة الثني (MPa)	الخصائص	المادة
[5]	4.0	300	مينا الأسنان	
//	3.7±0.1	153±13	ديوبسايد (1225°C)	
[6]	6.0±2.5	27	HA (1310°C)	
//	5.4±1.0	80	HA+D Composite (1310°C)	
[7]	23	595	الألومينا Al ₂ O ₃	
//	13	1000	الزركونيا ZrO ₂	
//	4.6	42	الزجاجيات الحيوية	

3- مقاومة التآكل الكيميائي

إن استخدام المواد الخزفية البديلة يقتضي دراسة تأثير الوسط البيولوجي الذي من المتوقع أن يسبب تراجع في الخصائص الميكانيكية و الفيزيائية لها و بالتالي عدم قدرتها على أداء المهمة المرجوة منها

بكفاءة، و من أهم الآليات المسؤولة عن تدهور هذه المواد التآكل الكيميائي، حيث بينت بعض الدراسات المرجعية أن المواد الفعالة حيويًا لها مقاومة تآكل جيدة تؤهلها للتعايش مع جسم الإنسان لأطول مدة ممكنة أي أقل احتمال لإصابة النسيج المجاور بالتسمم [8].

4.1.I. تطبيقات الخزفيات الحيوية

تستخدم الخزفيات الحيوية بكثرة في العصر الحالي كغرائس عظمية [9،10]، فكثيرًا ما تحاط المفاصل الصناعية بمواد خزفية حيوية لتقليل احتمال التآكل و الالتهاب ومن التطبيقات الخزفية الطبية نذكر ناظمت القلب الاصطناعية و ترميم الأسنان باستخدام مواد صلبة مقاومة للاحتكاك و بنفس لون السن كما تستخدم أيضًا في ترميم العظام كإعادة بناء الحائط الخلفي لقناة الأذن الخارجية و عظيمات اصطناعية لبديل الأذن الوسطى الكلي و كذلك في حشو عيوب الجمجمة و كمواد لاصقة لعقد الكسر. لذا الدراسات الحديثة تركز كثيرًا على الخصائص الحيوية و الميكانيكية لهذه المواد بغرض تحسين انسجامها مع الأنسجة الحية [11].

2.I. دراسة مرجعية حول الديوبسايد

ينتمي الديوبسايد $CaMgSi_2O_6$ إلى مجموعة مواد السيليكات الحيوية و التي لها القدرة على إطلاق أيونات السيليكات بتركيز متفاوت، هذه الأيونات تساعد الأرومة العظمية على النمو. كما بينت الدراسات الحالية أن لمجموعة مواد السيليكات خصائص حيوية جد جيدة، و أنها تعد في هذه الأونة موضوع جد مثير للاهتمام في ما يخص ترميم و زراعة النسيج العظمي و تطبيقات طبية أخرى. حيث وجد أن الديوبسايد له القدرة على تشكيل الأباتيت خارج الجسم في سائل الجسم المقلد (Simulated Body Fluid) (SBF) و التشكيل العظمي داخل الجسم، كما أنه مشابه حيويًا لمادة الولسطانيت واسعة التطبيقات غير أن له نسبة حل أبطأ نسبيًا، كما تبين أن الديوبسايد يمتلك بالإضافة لخصائصه الحيوية الجيدة صلادة مجهرية جيدة و مقاومة شد ممتازة [12،13].

لذا يمكن اعتبار الديوبسايد مادة حيوية من المحتمل أن تكون رائدة في مجال التطبيقات الطبية، على هذا الأساس سنتطرق في هذا الفصل لدراسة مرجعية حول مادة الديوبسايد.

1.2.I. تعريف الديوبسايد

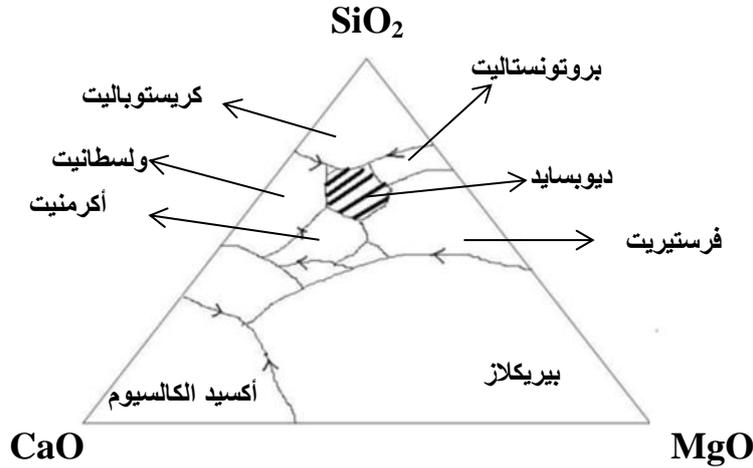
الديوبسايد (Diopside) مركب انوسلكاتي (INOSILICATES) [14]، تم اكتشافه سنة 1890م من طرف أندرادا، و حسب دراسة أصل الكلمات اشتق اسم الديوبسايد من الكلمتين اليونانيتين (DI) و (OPSIDE) حيث تعني الأولى اثنتين أو مضاعف أما الثانية فتعني النظر [14،15]. كما يتوفر في الطبيعة بمقادير محدودة و نادرة، و هو مركب غير عضوي يتواجد بصفة خاصة في الصخور المتحولة الغنية بالكالسيوم.

2.2.I. خصائص الديوبسايد

- صيغته الكيميائية $CaO.MgO.2SiO_2$ [14].
- يمكن أن يكون الديوبسايد ذو لون أبيض أو رمادي أو أخضر أو أسود مخضر أو بني مصفر أو أزرق أو قرنفلي اللون، و يرجع ذلك إلى وجود أثر عدة شوائب مثل Fe و V و Cr و Mn و Zn و Al و Ti و Na و K [16].
- ينتمي الديوبسايد إلى مجموعة البيروكسان (PYROXENES) [17].
- بيان الاتزان المبين في الشكل 4-I يوضح أن الديوبسايد يحتوي على النسب الكتلية التالية [18]:

$$M_{(MgO)} = 18.51 \% ، M_{(CaO)} = 25.98 \% ، M_{(SiO_2)} = 55.55 \%$$

كما أنه محاط من قبل الولسطانيت و بروتونستاليت (Pro-enstatite) ($MgSiO_3$) و فرستيريت (Fosterite) (Mg_2SiO_4) و أكرمنيت (Akermanite) ($Ca_2MgSi_2O_7$) [19].

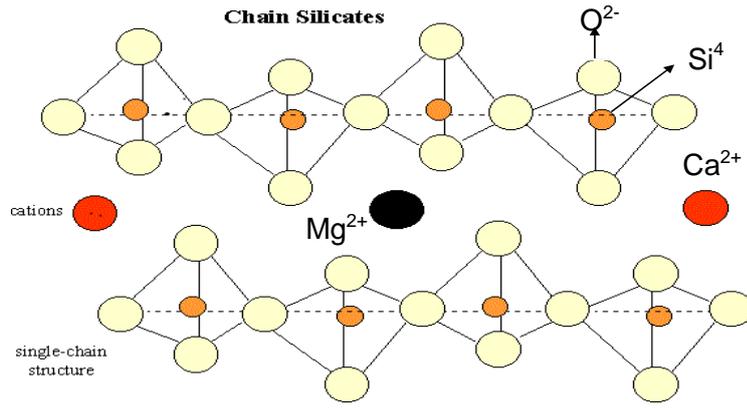


الشكل 4-I بيان الاتزان للنظام SiO_2 -CaO-MgO.

- يمتلك الديوبسايد خصائص ميكانيكية جيدة مثل الصلادة المجهرية (Micro Hardness) التي تتراوح من 5.5 إلى 6.5 GPa، و تقدر الكثافة النظرية له ب $3.2g/cm^3$ [14].
- درجة حرارة ذوبانه $1490^\circ C$ [19]، و ثابت العزل له $\epsilon_r = 7.16$.
- يتبلور الديوبسايد في بنية بلورية أحادية الميل (Monoclinic) [19]، و يوضح الشكل 5-I البنية الذرية للديوبسايد ذو السلسلة SiO_4 (رباعي السطوح)، و كل ذرة سيلكون تحيط بها أربع ذرات أوكسجين، متصل بشكل جانبي بذرات المغنسيوم و الكالسيوم و لكل ذرة كالسيوم ذرتي أوكسجين [18].

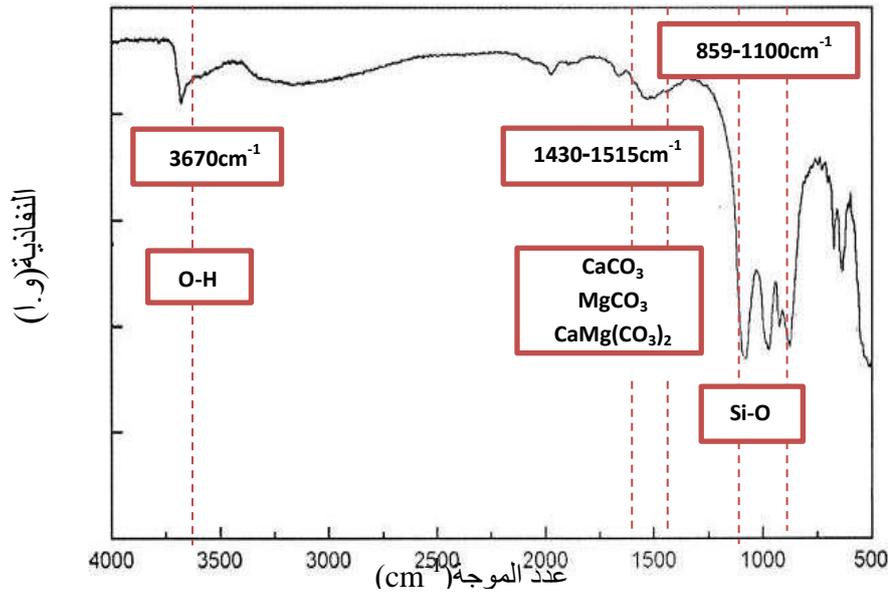
له ثوابت الشبكة البلورية التالية [19]:

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



الشكل 5-I البنية البلورية للديوبسايد [20].

- يوضح الشكل 6-I نتائج التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR) (Infrared Spectroscopy Fourier Transformed) لعينة ديوبسايد مستخرجة من الطبيعة [21].



الشكل 6-I منحنى التحليل باستخدام الأشعة تحت الحمراء FTIR لعينة ديوبسايد مستخرجة من الطبيعة [21].

3.2.I طرق تحضير مركب الديوبسايد

تعددت طرق تحضير الديوبسايد من حيث التكلفة و آلية التحضير و بساطة الطريقة مع الحفاظ على أهم الخصائص الفيزيائية و بنسبة تليد جيدة، و ذلك لندرة وجوده في الطبيعة و لكونه ينتمي إلى مجموعة الأحجار الكريمة.

و هي نفس الطرق المتبعة لتحضير الخزفيات:

- ✓ التحضير من المواد الأولية الصلبة (Solid-State reaction).
- ✓ طريقة محلول-هلام (Sol-Gel).
- ✓ طريقة الترسيب (Coprecipitation).
- ✓ التحليل الحراري بالررش (Spray Pyrolysis).

ملاحظة:

باستثناء طريقة التحليل الحراري بالررش التي تستخدم لتحضير الأفلام الرقيقة [20]، كل الطرق الأخرى تستخدم لتحضير المواد الصلبة الكثيفة.

و من أهم الطرق و الأبحاث المتبعة لتحضير الديوبسايد:

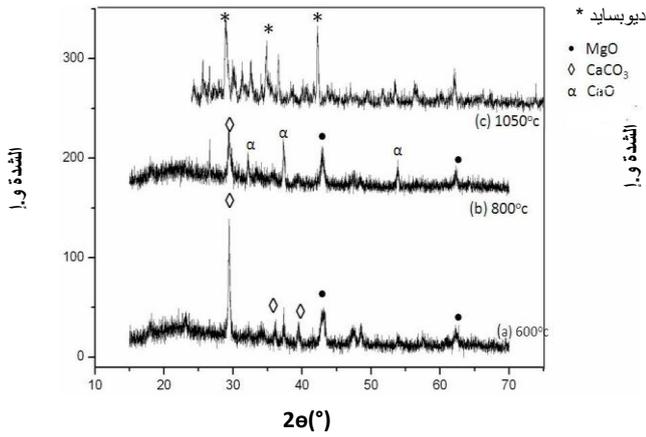
1- طريقة محلول-هلام (Sol-Gel)

اختلفت المواد الأولية المستخدمة لتحضير الديوبسايد بإتباع طريقة محلول-هلام، حيث تم استخدام رماد الأرز (RHA) Rice husk ash كمصدر للسيليكا SiO_2 من طرف الباحث ناجار [20]، والمخطط 1-I يلخص مراحل التحضير المتبعة:

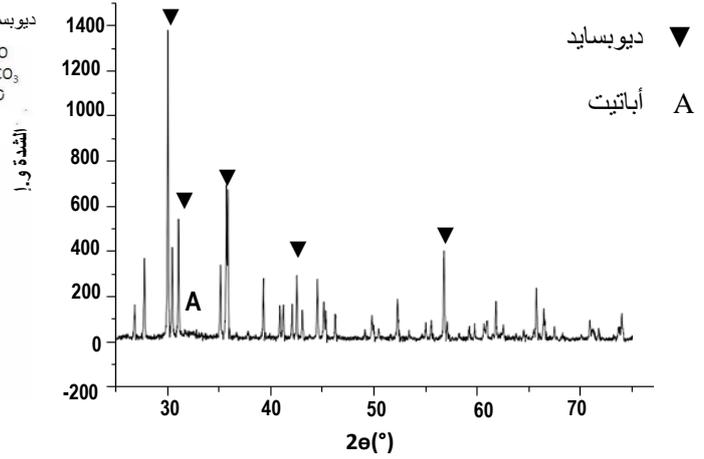


المخطط 1-I مراحل تحضير الديوبسايد بطريقة محلول-هلام من طرف الباحث ناجار.

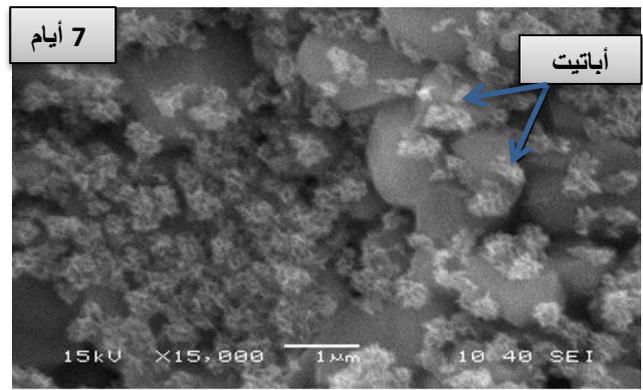
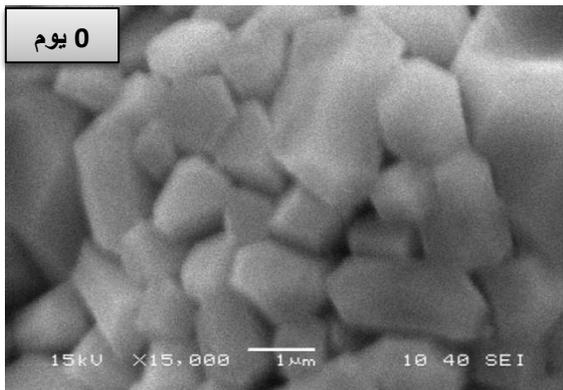
و بغرض دراسة الخصائص الحيوية لمركب الديوبسايد المحضر من طرف الباحث ناجار تم غمس العينات في SBF الذي تم اقتراحه من طرف كوكيبو وزملاؤه سنة 1990م، و هو عبارة عن مائع زائف أطلق عليه تسمية سائل الجسم المقلد SBF [22]، و هو يعد معيار جد رائع وناجح كاختبار تمهيدي للمواد النشطة حيويًا خارج الجسم. لهذا الغرض تم تعريض العينات المحضرة قبل و بعد الغمس للتحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية (XRD) X-ray diffraction وكذا المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) Scanning Electron Microscopy الموضح في الشكل 7-I و 8-I و كذا الشكل 9-I حيث تمت ملاحظة بداية تشكل طبقة الأباتيت بعد مرور 7 أيام.



الشكل 7-I نتائج التحليل بالأشعة السينية لسطح الديوبسايد قبل الغمس في SBF [20].

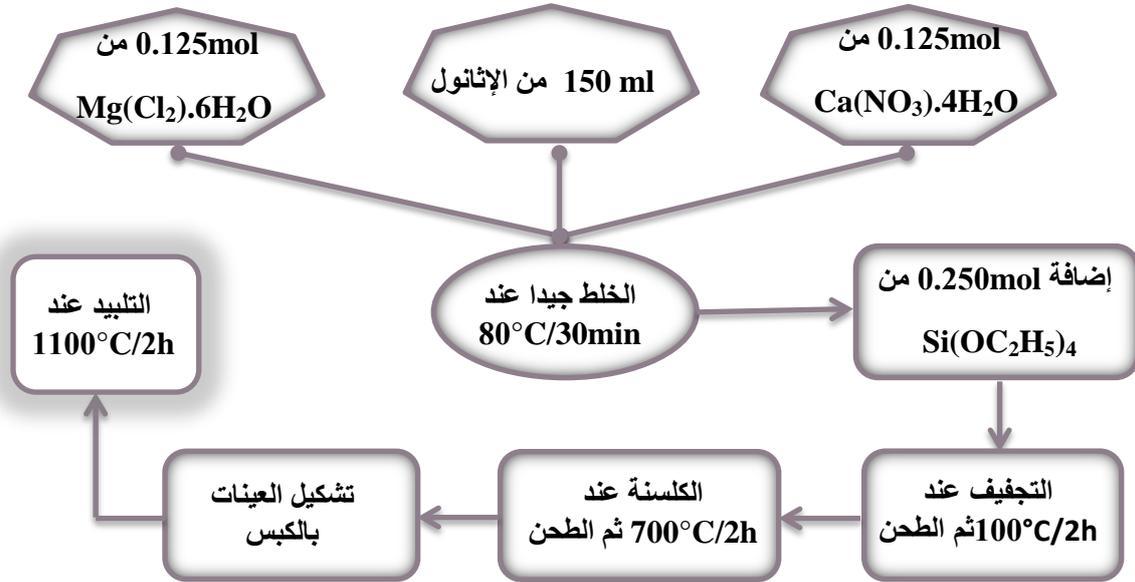


الشكل 8-I نتائج التحليل بالأشعة السينية لسطح الديوبسايد بعد الغمس لمدة 7 أيام في SBF [20].



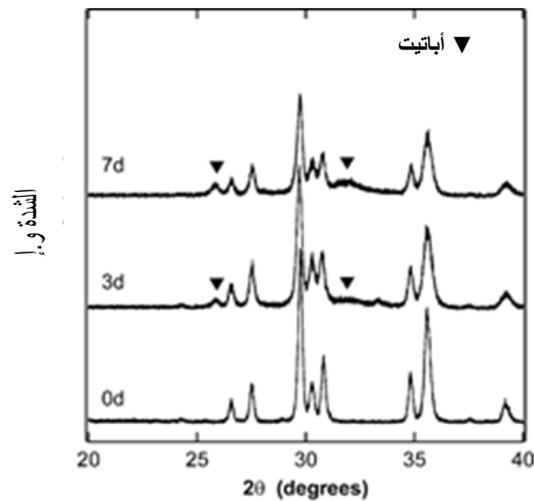
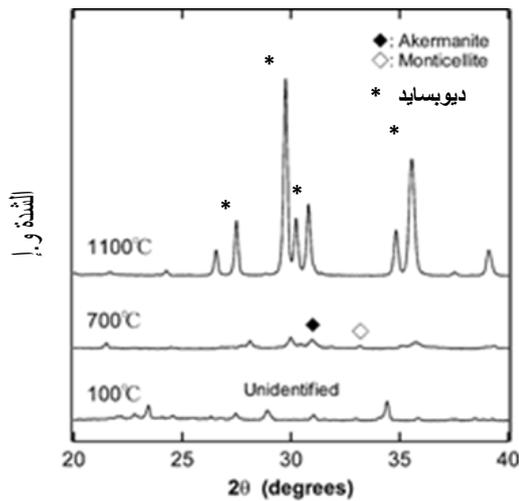
الشكل 9-I يمثل الصورة الملتقطة بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح SEM لسطح الديوبسايد قبل و بعد الغمس في SBF [20].

- كما تم استخدام $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ كمصدر للسيليكا من طرف نوريوكي و زملاؤه [23]، و المخطط 2-I يلخص مختلف مراحل التحضير.



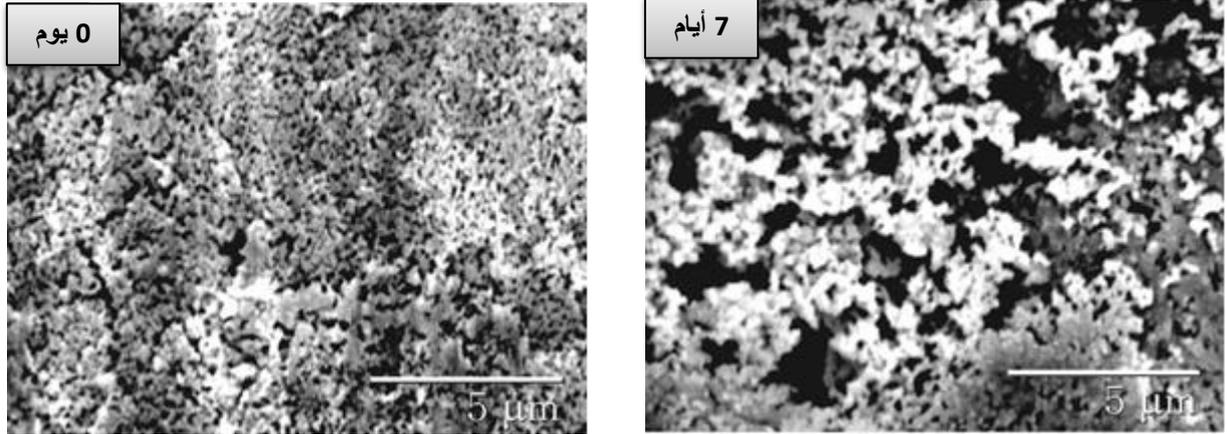
المخطط 2-I مراحل تحضير ديوبسايد بطريقة محلول-هلام من طرف الباحث نوريوكي و زملاؤه.

تم تعريض العينات المحضرة قبل و بعد الغمس في SBF لمدة 3 و 7 أيام للتحليل بواسطة XRD المبينة نتائجها في الشكل 10-I الذي يوضح تشكل طور الديوبسايد عند 1100°C بعد اختفاء كل من الطورين أكرمنيت و مونتسليت عند 700°C ، في حين يوضح كل من الشكل 11-I و 12-I تشكل حبيبات صغيرة من الأباتيت على سطح العينة بعد 3 أيام من الغمس، لتنمو هذه الأخيرة و تشكل حبيبات ذات حجم أكبر بعد 7 أيام [23].



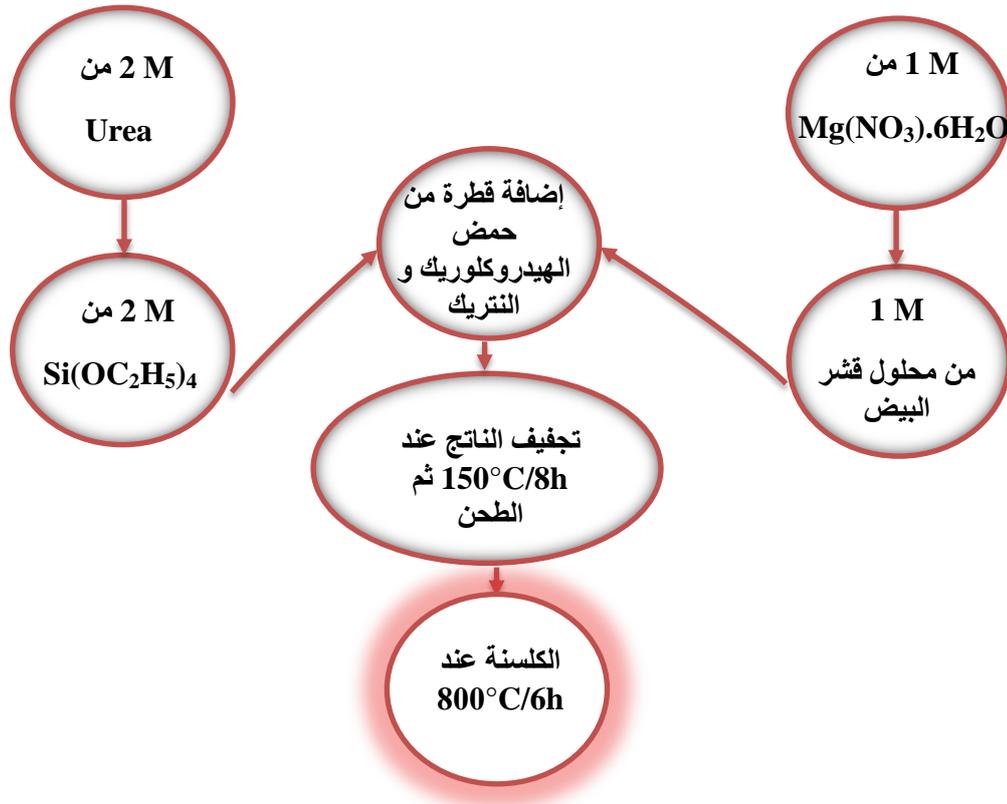
الشكل 10-I تحليل XRD لمركب الديوبسايد قبل الغمس [23].

الشكل 11-I تحليل XRD لمركب الديوبسايد بعد الغمس [23].



الشكل 12-I الصور الملتقطة بواسطة SEM لعينة الديوبسايد قبل و بعد الغمس في SBF [23].

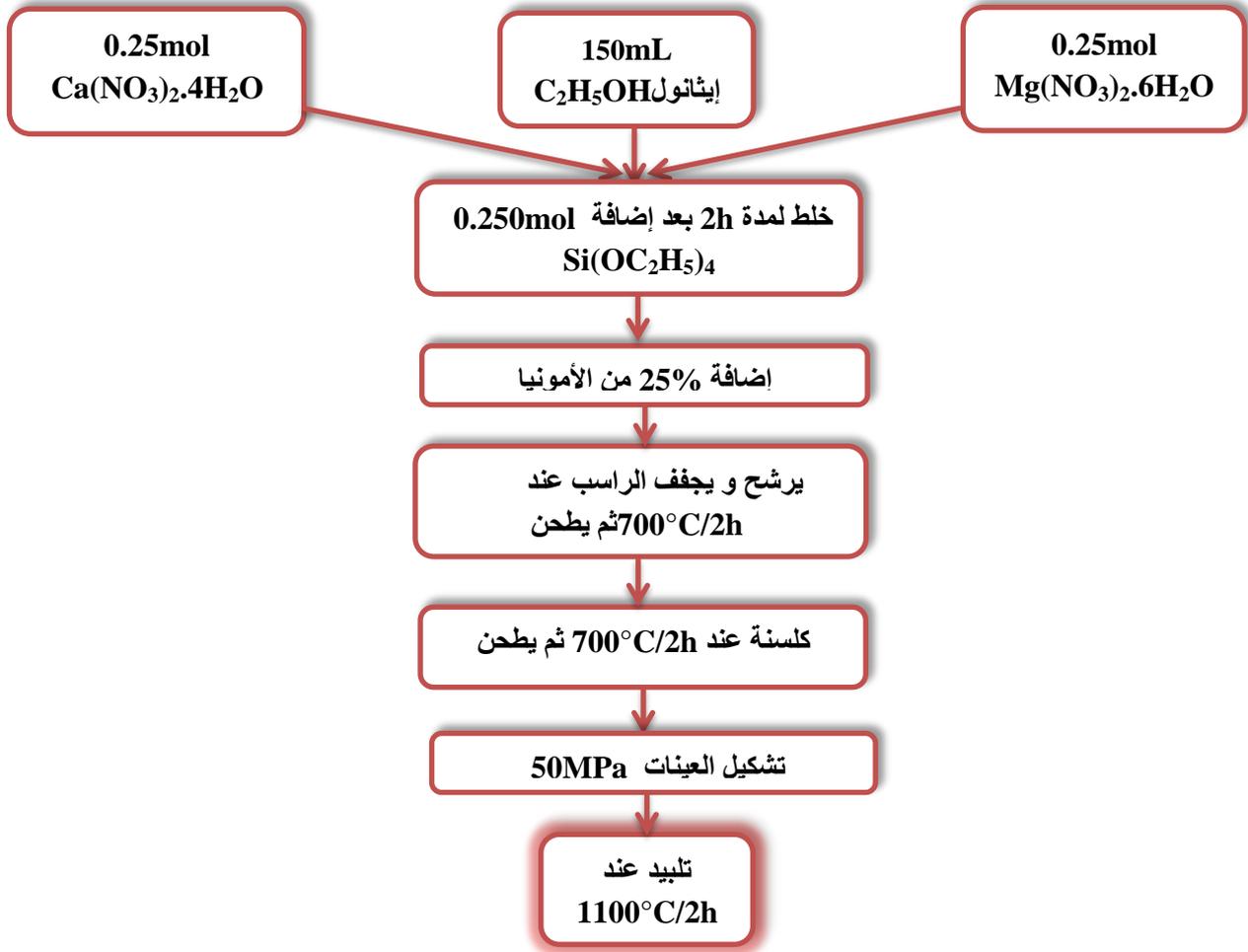
- و كمصدر للكالسيوم اعتمد كل من راجان و زملاؤه على النفايات الحيوية (قشور البيض) لاستخلاص الكالسيوم [24]، و المخطط 3-I يوضح أهم مراحل التحضير:



المخطط 3-I مراحل تحضير مركب الديوبسايد باستخدام قشور البيض بطريقة محلول-هلام.

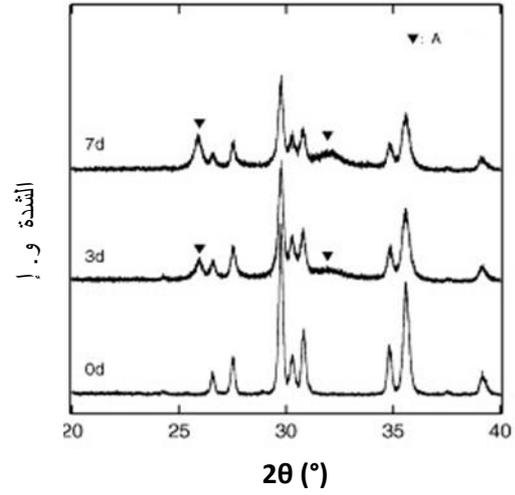
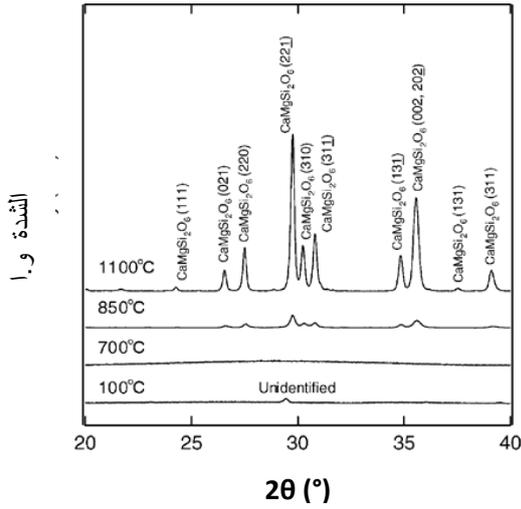
2- طريقة الترسيب (Coprecipitation)

استخدم الباحث نوريوكي و زملاؤه مجموعة من الأملاح المعدنية لتحضير مركب الديوبسايد انطلاقاً من طريقة الترسيب، و يبين **المخطط I-4** مختلف المراحل المتبعة [25]:



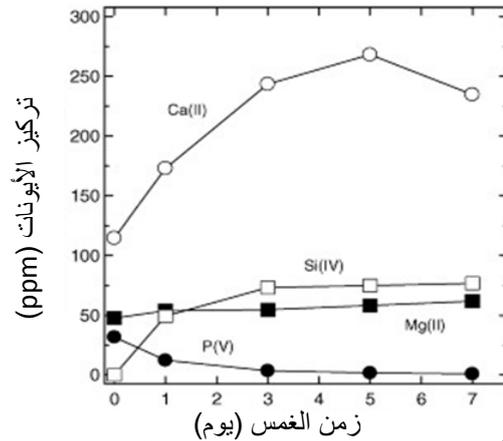
المخطط I-4 يوضح مراحل تحضير مركب الديوبسايد بطريقة الترسيب.

العينات الناتجة على مدى مراحل التحضير عرضت للتحليل بواسطة XRD كما هو مبين في **الشكل I-17** الذي يوضح بداية تبلور مركب الديوبسايد عند 850°C و يستمر هذا التبلور حتى تشكل الديوبسايد النقي عند 1100°C. و لتحديد خصائص الديوبسايد المحضر تم غمس هذه العينات في SBF لمدة 3 و 7 أيام عند درجة حرارة ثابتة 36.5°C، فلاحظ الباحث نوريوكي و زملاؤه تشكل طبقة من الأباتيت (**الشكل I-18**)، هذا بالإضافة إلى تغير تركيز أيونات سائل الجسم المقلد (**الشكل I-19**)، الذي يصاحبه تشكل حبيبات على سطح الديوبسايد بعد مرور 7 أيام من الغمس و هو ما يؤكد تشكل الأباتيت (**الشكل I-20**).

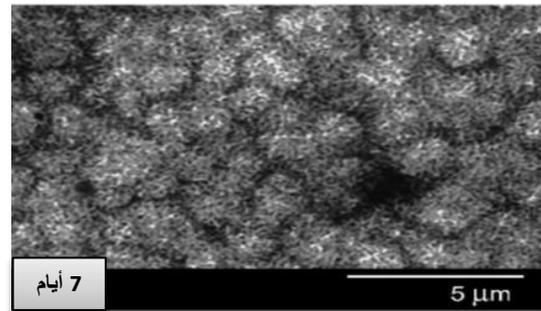
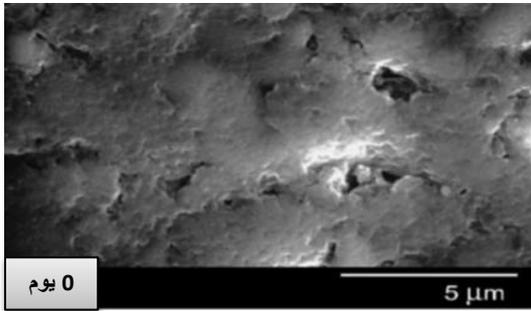


الشكل I-17 نتائج التحليل بواسطة XRD لعينة ديوسايد قبل الغمس [25].

الشكل I-18 نتائج التحليل بواسطة XRD لعينة ديوسايد بعد الغمس [25].



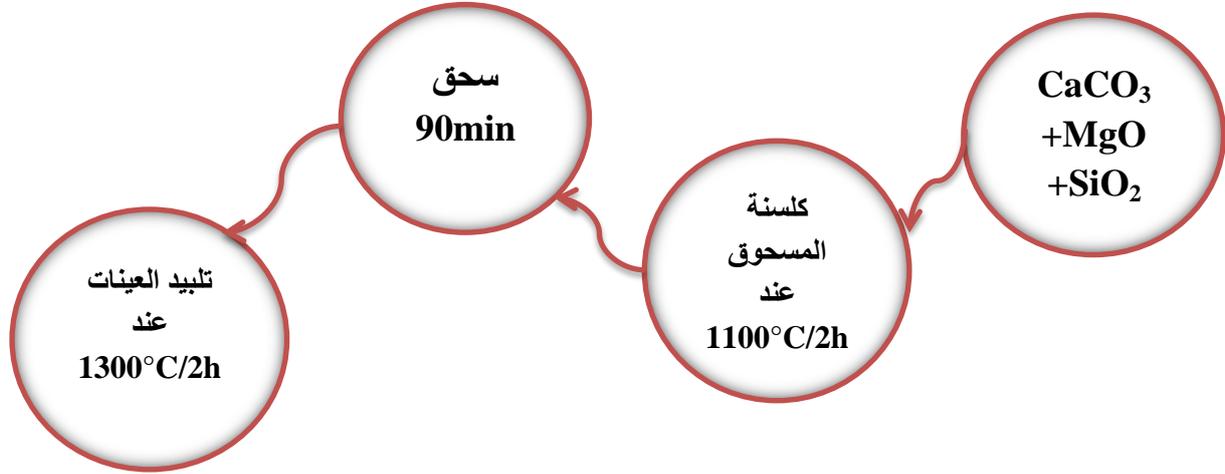
الشكل I-19 نتائج التحليل لتركيز أيونات سائل الجسم المقلد بعد الغمس لفترات زمنية مختلفة [25].



الشكل I-20 يمثل الصورة الملتقطة بواسطة الماسح الالكتروني SEM لسطح الديوسايد قبل و بعد الغمس [25].

3- التحضير من المواد الأولية الصلبة (Solid-State reaction)

من أهم الدراسات المرجعية للتحضير طريقة العالمان نونامي و تستسيمي [13]، التي تعتمد على تحضير الديوبسايد انطلاقاً من كميات محددة من الأكاسيد الأولية، و تتلخص مراحلها في المخطط I-5:

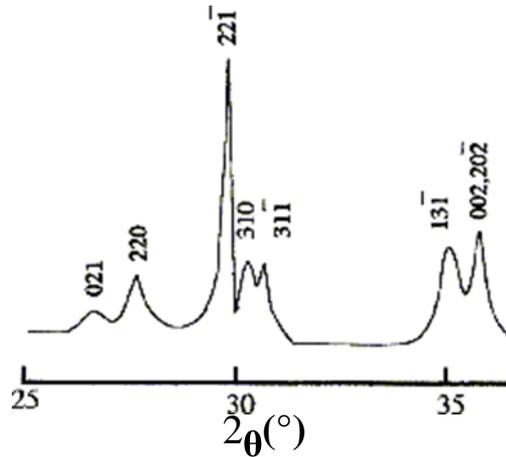


المخطط I-5 يوضح مراحل تحضير مركب الديوبسايد بطريقة تلييد المواد الأولية الصلبة.

تمت دراسة بعض خصائص مركب الديوبسايد المحضر عند درجة حرارة 1300°C و يلخص الجدول I-2 أهمها، كما تم تعريض هذه العينة للتحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية (الشكل I-21).

الجدول I-2 يبين بعض خصائص مركب الديوبسايد المحضر عند درجة الحرارة 1300°C من طرف الباحثان نونامي و تستسيمي [13].

HA	الديوبسايد	الخصائص
		التركيب (%)
0	18.0	MgO •
55.8	25.9	CaO •
0	55.5	SiO ₂ •
42.4	0	P ₂ O ₅ •
110	300	مقاومة الثني (MPa)
1.1	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 I-21 يوضح نتائج التحليل بواسطة الأشعة السينية للديوبسايد الملبد عند درجة حرارة 1300°C لمدة ساعتين [13].

و نلخص إلى أن طريقة التحضير مطول-هلام هي من أهم طرق تحضير الخزفيات، إذ ينتج عنها عينات متجانسة و تشكل عند درجات حرارة منخفضة نسبياً، إلا أن هذه الطريقة تعتمد على المحاليل الكيميائية التي من الممكن أن تؤثر سلباً على جسم الإنسان، بالإضافة إلى أنها ذات تكلفة عالية. في حين أن طريقة التحضير من المواد الأولية تعد الأبسط و الأقل تكلفة من حيث المواد المستخدمة و مراحل التحضير، إلا أن العينات المحضرة وفق هذه الطريقة تكون ذات حجم حبيبي أكبر و يتطلب تحضيرها درجات حرارة أعلى.

3.I. دراسة مرجعية حول التلبيد

يعتبر التلبيد أهم مرحلة في صناعة الخزفيات، كما أنه ظاهرة معقدة يصعب إيجاد تعريف دقيق لها [26]، و يمكن وصفه بتحول العينات المشكّلة خلال هذه المرحلة من مسحوق مضغوط غير متماسك إلى مادة صلبة و صلدة و ذات خصائص مميزة.

1.3.I. مفهوم التلبيد

تعريف 1

التلبيد هو طريقة تطور بالمعالجة الحرارية لنظام يتكون من جزيئات فردية (أو تجمع للفراغات)، في غياب أو تحت تأثير ضغط خارجي مطبق، بحيث تتغير على الأقل بعض أو كل خصائص النظام في اتجاه إنقاص الطاقة الحرة الإجمالية لهذا الأخير. بالموازاة مع ذلك، هذا التطور يدخل إنقاص مهم أو إجمالي في نسبة الفراغات الابتدائية [26].

تعريف 2

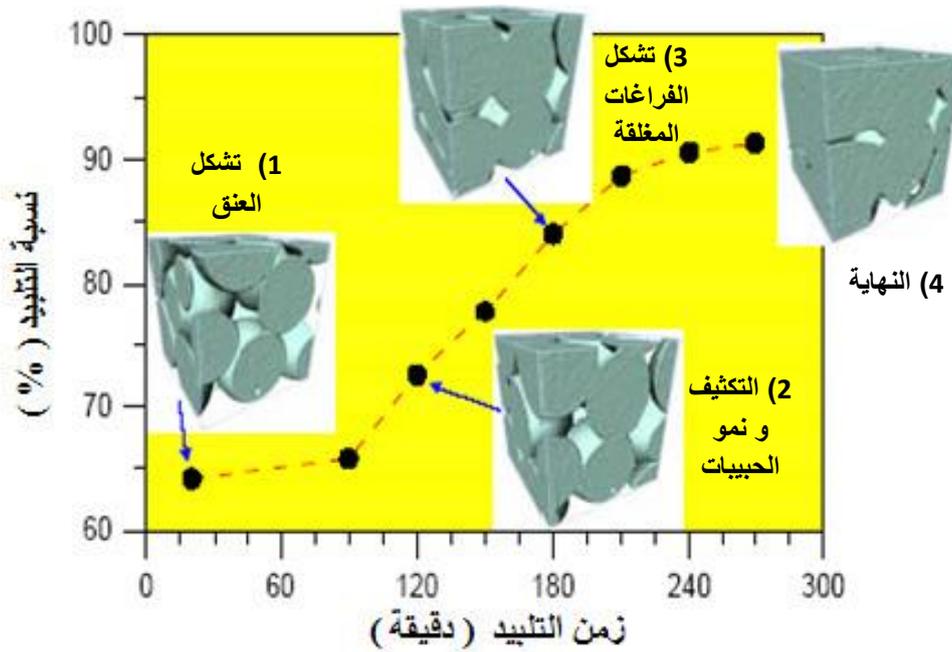
التليبد هو التماسك بفعل الحرارة لتجمع حبيبي أكثر أو أقل تكديس [27].

تكون هذه العملية مصحوبة بالظواهر التالية [28]:

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

2.3.I. مراحل التليبد

تمر عملية التليبد بثلاث مراحل أساسية (الشكل I-22) وهذا وفق المتغيرات الهندسية أثناء التطور المجهري للحبيبات وصولا الى الحالة المتكاثفة [29،30].



الشكل I-22 مختلف مراحل التليبد.

3.3.I. القوى المحركة لعملية التليبد

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

1- الطاقة السطحية

تتناسب الطاقة السطحية مع الطاقة السطحية النوعية و السطح، حيث تعرف الطاقة السطحية النوعية بالعلاقة 1-I.

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

A: السطح الكلي.

dω: الطاقة السطحية.

dA: التغير في السطح.

و بالتالي فإن الطاقة السطحية تعرف بالعلاقة 2-I.

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

2- 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 اتجاه انحنائه.

في حالة السطوح المنحنية يتغير ضغط البخار بدلالة نصف قطر انحناء السطح و يأخذ القيمة P_1 التي تعطى بعلاقة طومسون 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: $P_1 = P_0 + \Delta P$

R_1 و R_2 : نصف قطر الانحناء.

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

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

3- القوة المحركة الناتجة عن عيوب البنية البلورية

إضافة للطاقة السطحية و تدرج الضغط يعتبر تأثير الفجوات داخل الشبكات البلورية عاملا جدم مهم في دراسة التلييد، إذ تحتوي المادة عند التوازن على تركيز معين من الفجوات C_0 و التي تعطى بالعلاقة 5-I التالية:

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

حيث:

E_r : طاقة التكوين لفجوة واحدة.

T : درجة الحرارة بالكلفن.

N : عدد الأماكن في الشبكة البلورية.

n : عدد الفجوات.

العلاقة 6-I تبين اختلاف تركيز الفجوات عن حالة التوازن تبعا لتغير شكل السطح بمقدار ΔC .

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

حيث:

Ω_m : الحجم المولي.

γ : التوتر السطحي.

R_1 و R_2 : نصف قطر الانحناء.

4.3.I التحسين والإتقان

بعد عملية التلييد 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 [31].

الفصل الثاني

"الطرق التجريبية"

و الأجهزة المستعملة"

الطرق التجريبية والأجهزة المستعملة

نتطرق في هذا الفصل للمواد الأولية المستخدمة في هذا البحث، وكذلك الطريقة التجريبية المتبعة لتحضير الديوبسايد، بالإضافة إلى طرق التحليل و القياس المستعملة لتحديد بعض الخصائص، و في الأخير التعريف بأهم الأجهزة المستخدمة.

1.II. المواد الأولية

لتحضير مركب الديوبسايد ذو الصيغة الكيميائية $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ انطلاقاً من المواد الأولية الصلبة، نحتاج لخلط ثلاث أكاسيد أساسية و هي: SiO_2 و MgO و CaO ، مع العلم أن أكسيدي الكالسيوم و المغنزيوم يمكن استخلاصهما من حجر الدولوميت إذ يتواجدان فيه بنسب عالية [8،32].

1.1.II. الدولوميت

أطلقت تسمية الدولوميت (Dolomite) نسبة للباحث الفرنسي ديودات دي دولوميو على الحجر الرسوبي ذو التركيب الكيميائي $(\text{CaCO}_3, \text{MgCO}_3)$ ، كما أن الدولوميت ليس خليطاً من كربونات الكالسيوم وكربونات المغنزيوم و إنما هو عبارة عن مركب كيميائي واحد [33]. و يتشكل الدولوميت جيولوجياً إما عن طريق ترسب ماء البحر المركز بأملاح الكالسيوم وأملاح المغنزيوم أو عن طريق تحول كربونات الكالسيوم المترسب في ماء البحر إلى دولوميت وفق المعادلة 1-II [34]:



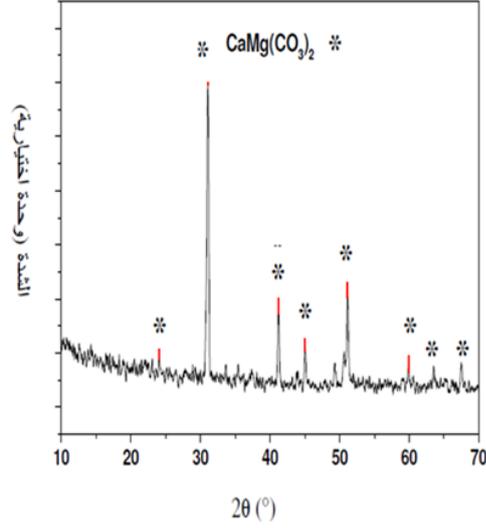
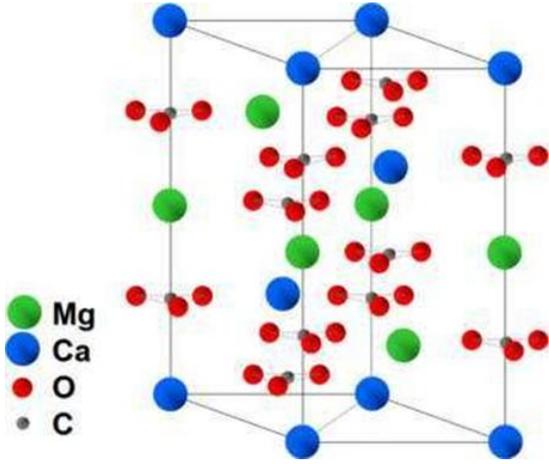
1- خصائص الدولوميت

❖ البنية البلورية

✓ الدولوميت المثالي شبكته البلورية ثلاثية متساوية الأحرف (موشور سداسي) [35]، يحتوي على مستويات متناوبة من الكاتيونات Mg^{2+} و Ca^{2+} ، مفصولة بطبقات من الكربون [36] (الشكل 1-II).
أبعاده البلورية:

$$\alpha = \beta = \gamma = 47.7^\circ \quad \text{و} \quad a = b = c = 6.02 \text{ \AA}$$

✓ يوضح الشكل 2-II نتائج التحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية للدولوميت [8،32].

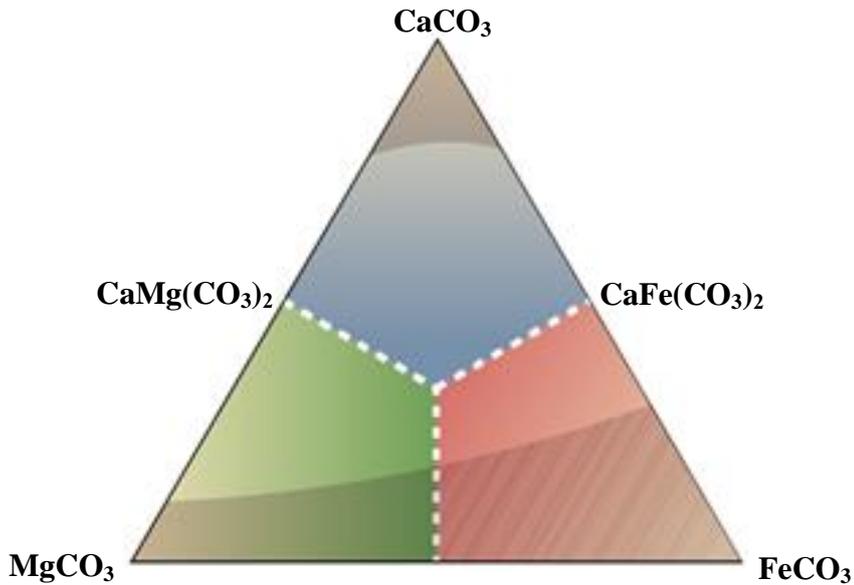


الشكل II-1 البنية البلورية للدولوميت.

الشكل II-2 طيف انعراج الأشعة السينية لمسحوق الدولوميت.

❖ الخصائص الجيولوجية

- ✓ يتواجد الدولوميت على شكل صخور في جميع أنحاء العالم بما في ذلك الجزائر.
- ✓ يقع في أنقى حالاته بين الكالسيت (CaCO_3) و المغنيسيت (MgCO_3) كما هو موضح في الشكل II-3 [37].



الشكل II-3 بيان الاتزان للنظام $\text{CaMg(CO}_3)_2$ [37].

❖ الخصائص الكيميائية و الفيزيائية

يعد الدولوميت أحد المصادر المهمة في العديد من التطبيقات لوفرتة و توفره على خصائص فيزيائية و كيميائية مثيرة للاهتمام، و يلخص الجدول 1-II بعض هذه الخصائص.

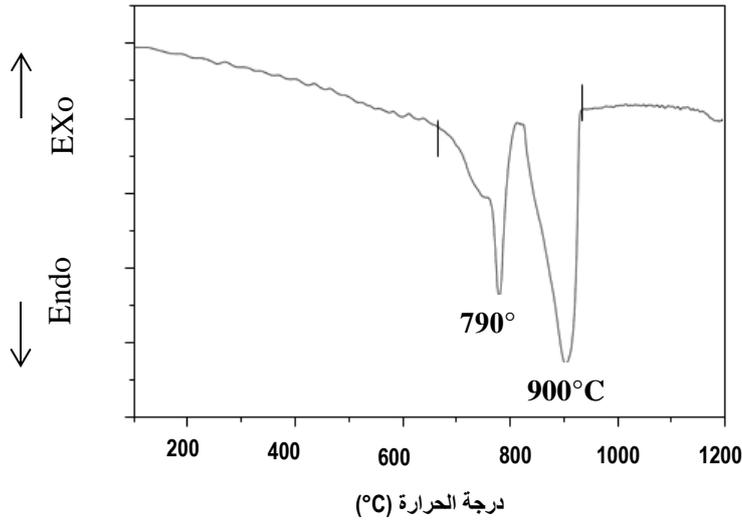
الجدول 1-II الخصائص الكيميائية و الفيزيائية للدولوميت.

الخصائص الفيزيائية		الخصائص الكيميائية	
الصلادة المجهرية	4 GPa –3.5 [38]	التصنيف	معدن كربوني
الكتلة الحجمية النظرية	2.872g/cm ³ [38]	الصيغة الكيميائية	CaMg(CO ₃) ₂ [33]
اللون	أبيض، عديم اللون، رمادي، أخضر، بني، أحمر، أسود	التركيب الكيميائي	مكوناته الرئيسية MgCO ₃ %45.73 و CaCO ₃ % 54.27 بالإضافة إلى بعض الشوائب [32]
		قابلية الذوبان	قابل للذوبان بصعوبة في HCl مخفف إلا إذا كان مسحوقا

يتم استخلاص أكسيدي الكالسيوم و المغنزيوم الواجب إضافته لأكسيد السيليسيوم، بغرض تحضير الديوبسايد من الدولوميت (CaCO₃.MgCO₃) الذي تم جلبه من ضواحي مدينة باتنة، ومن خلال نتائج التحليل الحراري التفاضلي (DTA) للدولوميت (الشكل 4-II) تبين أنه يتحلل كلياً في حدود 900°C، و ذلك بخروج أكسيد الكربون نهائياً لتتصل على الدولوما، ذات التركيب الكيميائي المبين في الجدول 2-II مع ملاحظة الضياع في الوزن نتيجة التسخين للدولوميت.

الجدول 2-II التركيب الكيميائي للدولوما [8].

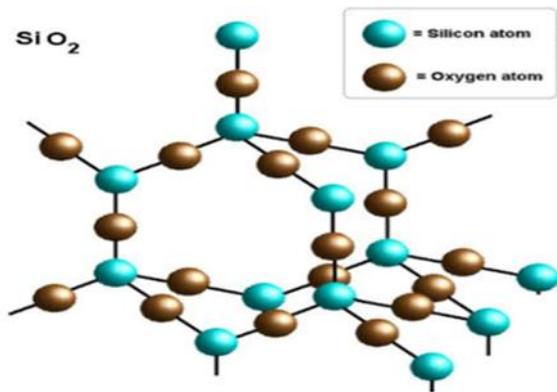
المكونات	CaO	MgO	SO ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	SiO ₂	الفقد في الكتلة
الوزن (%)	30.41	21.86	0.046	0.27	0.07	0.02	0.0	47.324



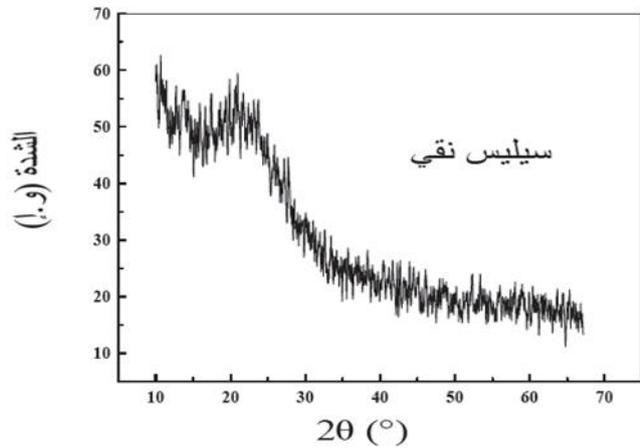
الشكل 4-II منحني DTA لعينات الدولوميت المحلي [8].

2.1.II. أكسيد السيليسيوم (SiO_2)

يتواجد أكسيد السيليسيوم في الطبيعة بنسب جيدة وبنى بلورية متعددة (الشكل 5-II) و نذكر منها الكوارتز و التريديميت و الكريستوباليت [14] الذي يتبلور على شكل خلية مكعبة، بينما استعملنا خلال هذه الدراسة أكسيد السيليسيوم النقي في الحالة اللابلورية (الشكل 6-II).



الشكل 5-II يمثل البنية الذرية لأكسيد السيليسيوم.



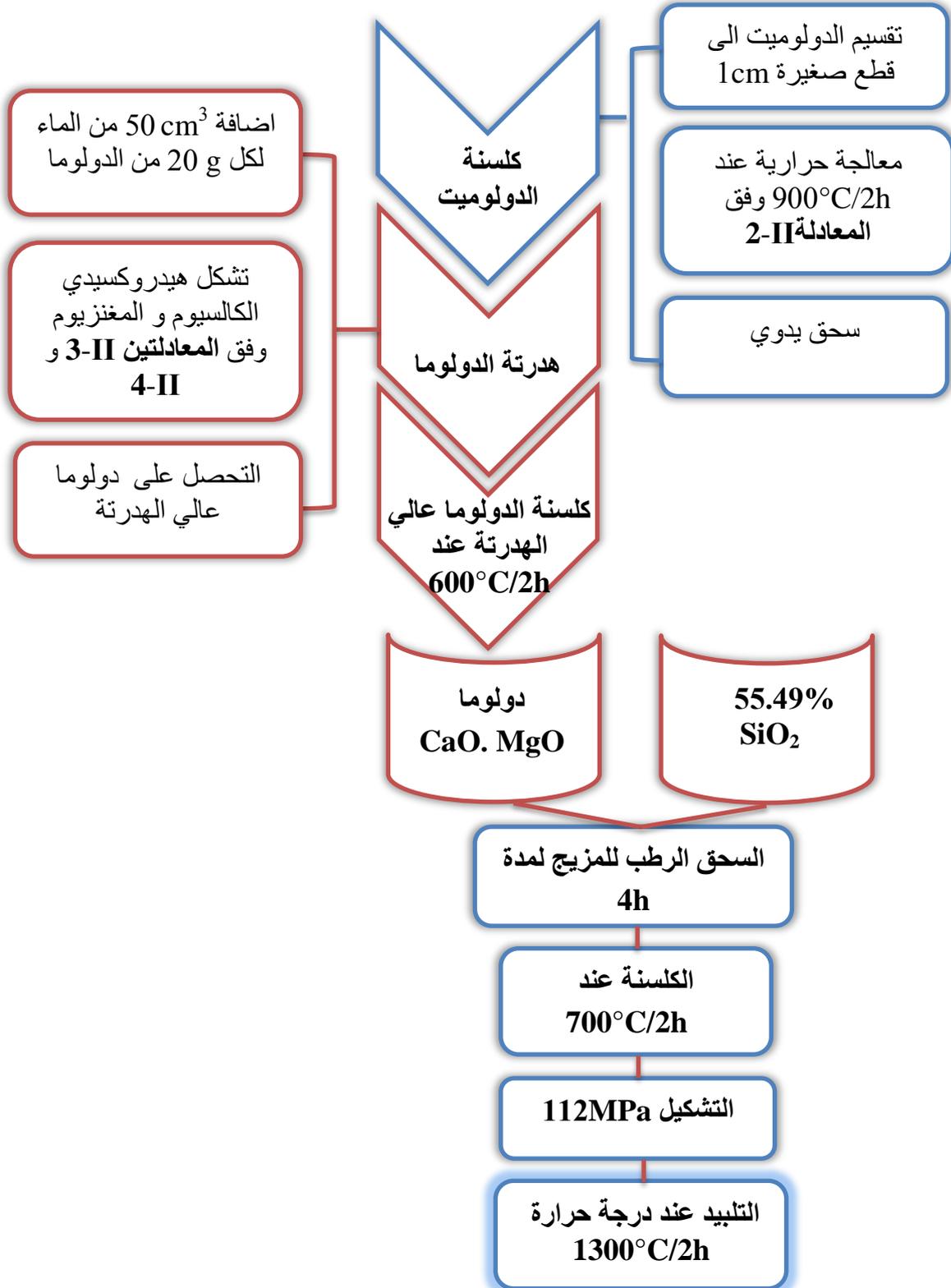
الشكل 6-II يمثل طيف انعراج الأشعة السينية لأكسيد السيليسيوم النقي.

2.II. الدراسة التجريبية المتبعة لتحضير الديوبسايد

لتحقيق ما نهدف إليه من خلال هذا البحث و هو دراسة النشاط الحيوي لمركب الديوبسايد المحضر من مواد أولية بخسة قمنا باستخدام الدولوما المستخلصة من الدولوميت المحلي في عملية التحضير.

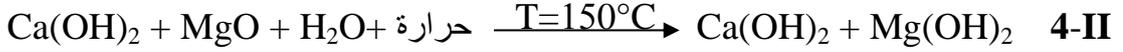
1.2.II. تحضير الديوبسايد

يبين المخطط 1-II وبصفة عامة الطريقة المتبعة لتحضير و تشكيل عينات الديوبسايد.

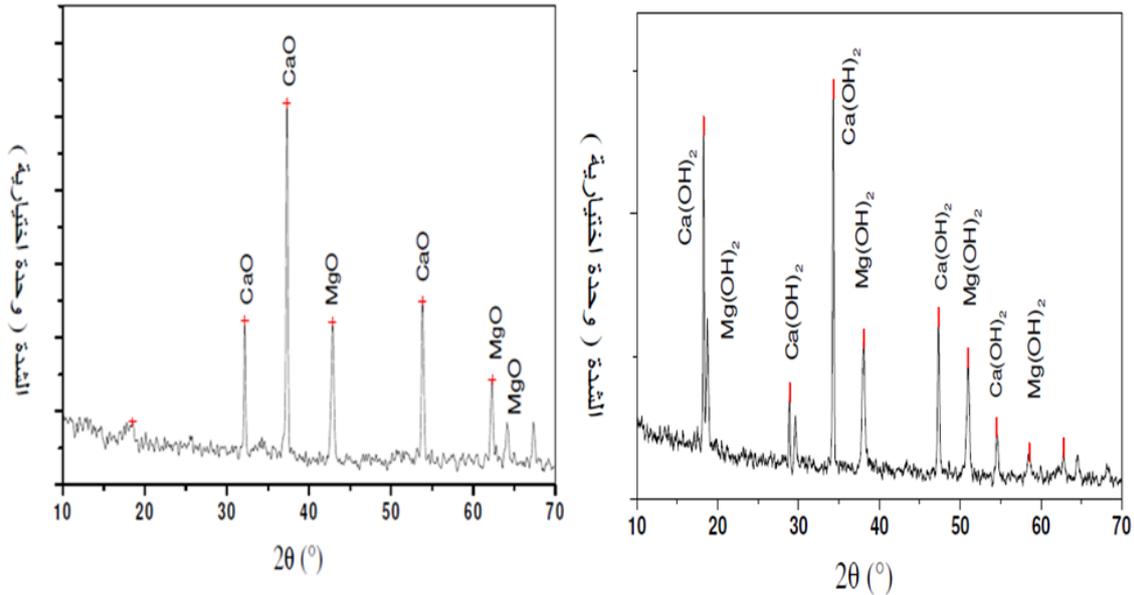


المخطط 1-II مراحل تحضير الديوبسايد.

حيث:



و بغرض توضيح كلسنة الدولوما قمنا بتعريض المسحوق الناتج بعد المعالجة الحرارية للتحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية فتحصلنا على المخطط المبين في الشكل II-7. أما الهدرته فتعتبر طريقة لتحسين التلبيد و خفض درجة حرارة تكثيف الديوبسايد عن طريق تغيير الشكل الحبيبي للدولوما، و يحدث هذا بحدوث تفاعل أكسيد الكالسيوم و أكسيد المغنيزيوم مع الماء مشكلا هيدروكسيدي الكالسيوم و المغنيزيوم، و ليتحول أكسيد المغنيزيوم كليا إلى هيدروكسيد نحتاج إلى التسخين عند 150°C ، و يسمى الناتج دولوما عالي الهدرته، و نتائج تحليله بواسطة انعراج الأشعة السينية مبينة في الشكل II-8. و نحصل بعد الكلسنة عند 600°C لمدة ساعتين على مسحوق الدولوما.



الشكل II-8 طيف انعراج الأشعة السينية لمسحوق الدولوما عالي الهدرته. الشكل II-7 طيف انعراج الأشعة السينية لمسحوق الدولوما

II.2.2. دراسة النشاط الحيوي خارج الجسم

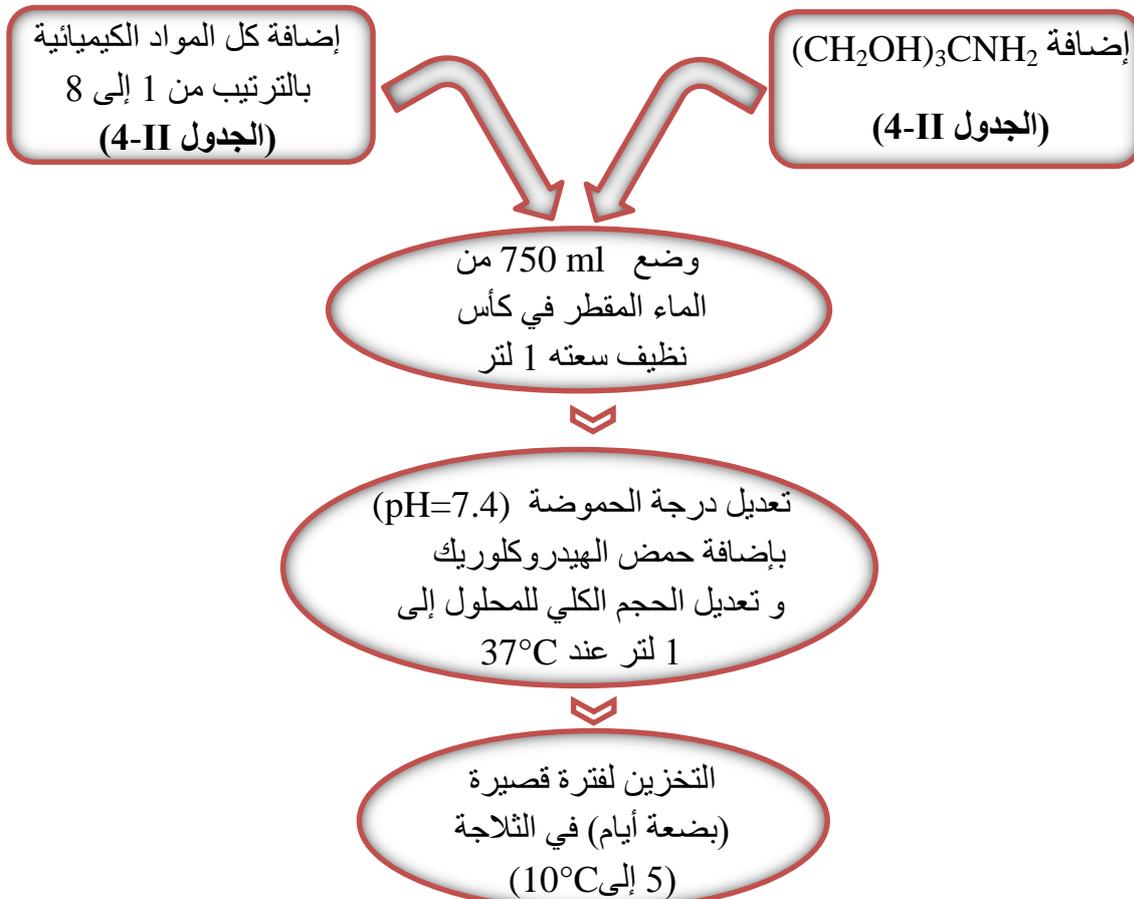
تعد الدراسة خارج الجسم اختبارا أساسيا و رائجا لغرض دراسة مدى امكانية التفاعل مع النسيج الحي، لأجل ذلك قمنا بهذا الاختبار على عينات الديوبسايد المحضرة عند 1300°C و هذا بغمس العينات في كميات محددة من سائل الجسم المقلد SBF و لفترات زمنية محددة (2 و 7 و 14 و 21 يوم).

1- التركيب الكيميائي و طريقة تحضير محلول SBF

سائل الجسم المقلد هو سائل فيزيولوجي أو مركب اصطناعي يحوي تركيز أيوني مماثل لبلازما دم الإنسان (الجدول 3-II) من حيث درجة الحموضة و تركيز أيوناته، يتطلب استخدامه توفير شروط ملائمة أي مماثلة لجسم الكائن الحي، كأن نعمل على تثبيت درجة الحرارة إلى 37°C و تزويد وسط الدراسة باهتزاز بسيط. و لتحضير محلول سائل الجسم المقلد اتبعنا الطريقة المقترحة من قبل كوكيبو [22،39]، و أهم مراحلها ملخصة في المخطط 2-II.

الجدول 3-II مقارنة بين تركيز الأيونات في كل من SBF و بلازما دم الإنسان [22].

تركيز الأيونات (mM/L)								النوع
SO_4^{2-}	HPO_4^{2-}	HCO_3^-	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+	
0.5	1.0	4.2	147.8	2.5	1.5	5.0	142.0	SBF
0.5	1.0	27.0	103.0	2.5	1.5	5.0	142.0	بلازما الدم



المخطط 2-II مراحل تحضير سائل الجسم المقلد.

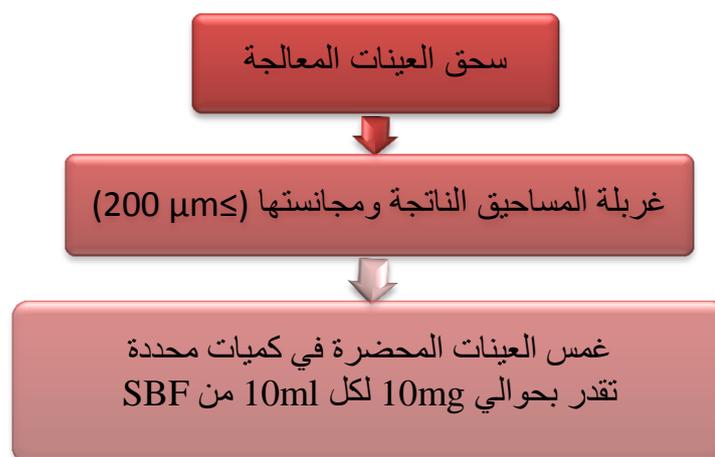
الجدول II-4 المركبات اللازمة لإعداد سائل الجسم المقلد وفق الترتيب المبين.

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	محلول HCl 1N	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	المحلول المخفف HCl 1N	10 ml

2- غمس العينات في SBF

يتم صقل كل عينات الديوبسايد المراد دراستها و تلميعها على أوراق الصقل و من ثم تنظيفها بالغسيل فوق الصوتي في منظف الحمام الصوتي، و هذا طبعا بعد قياس كثافتها بغرض غمسها في SBF، و بعد إزالتها من SBF تغسل بلطف في 10ml من الماء المقطر لمدة 5 دقائق ثم التجفيف عند درجة حرارة الغرفة، من ثم نقيس مرة ثانية وزن و كثافة هذه العينات.

بينما يتم تحضير العينات على شكل مسحوق للغمس في محلول SBF وفقا للخطوات التالية:



المخطط II-3 يبين مراحل تحضير العينات للغمس في SBF.

3.II. طرق التحليل و القياس

تستعمل طرق التحليل الفيزيائية في دراسة نتائج استجابة المواد و ذلك بعد اثارها بواسطة منابع محددة، تتمثل في حزم من الجسيمات المشحونة مثل الإلكترونات أو الأيونات، الأشعة تحت الحمراء، و أشعة X، إذ مكنت هذه الأخيرة منذ اكتشافها من فتح مجال واسع في تحليل المواد و دراستها، وذلك بجمع المعلومات الهامة و الدقيقة عن بنية المادة.

1.3.II. التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR)

تعتبر تقنية FTIR من أسهل طرق التحليل المتبعة في المخابر، و تستعمل هذه التقنية للتعرف على الطبيعة الكيميائية للمواد حيث تركز على إرسال حزمة من الأشعة تحت الحمراء على العينة المدروسة، لتسقط فيما بعد هذه الأشعة على الكاشف، ليحولها بدوره إلى إشارة كهربائية، و بواسطة عملية تحويل رياضية تسمى بتحويل فورييه للإشارة الملتقطة، نحصل على طيف انعراج يمثل عدد الموجة بدلالة الامتصاص. و للقيام بعملية التحليل الكيفي للمادة المدروسة يكفي تحديد التناسب بين أطوال الموجات الممتصة مع المجموعات الكيميائية الحاضرة في المادة، و يلخص الجدول 5-II بعض أطوال الموجة الممتصة و المجموعات الكيميائية المناسبة لها.

الجدول 5-II بعض أطوال الموجات الفعالة (الممتصة) و المجموعات الكيميائية المناسبة لها.

النمط الاهتزازي	العدد الموجي (cm ⁻¹)
O-Mg-O انحاء [40]	470
O-Mg-O انحاء //	510
O-Si-O انحاء //	630
O-Si-O انحاء //	670
Si-O امتداد //	865
Si-O امتداد //	920
Si-O امتداد //	965
Si-O امتداد //	1075
P=O امتداد	1350-1080
(v2) P-O امتداد في الأباتيت [41]	470
(v4) P-O انحاء/ زجاجي [42]	550، 560
(v4) P-O امتداد في الأباتيت [43، 41]	570، 603
(v1) P-O امتداد في الأباتيت //	966، 963
C-O امتداد //	1426-1494
P- امتداد في الأباتيت [41]	1096-1045
O-H امتداد في H ₂ O	3600-3300
O-H امتداد في OH ⁻ [43، 41]	3570
H-O-H انحاء في H ₂ O [41]	1651

II.3.2. التحليل باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)

تم استعمال تقنية التحليل باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح لدراسة البنية المجهرية و هذا بهدف متابعة تشكل الأباتيت على سطح العينة، حيث تركز هذه التقنية على مبدأ التفاعل إلكترون- مادة وهي قادرة على إعطاء صور ثلاثية الأبعاد بتحليل عالي لسطح العينة المدروسة، فتصطدم هذه الحزمة عموديا بسطح العينة، يتم بعد ذلك تحليل الأشعة المنبعثة من العينة باستخدام كواشف مختلفة للحصول على معلومات تخص العينة المدروسة، بما أن العينات المدروسة عازلة كهربائيا يتم تغطيتها بطبقة رقيقة من الذهب لإكسابها ناقلية تسمح لنا بالحصول على الصور المطلوبة.

II.3.3. التحليل باستعمال الأشعة X

تعتبر طرق التحليل باستعمال الأشعة X من أهم الطرق في تحليل المواد و هي متعددة، نذكر من بينها طريقة المسحوق التي يركز مبدؤها على قذف العينات بحزمة من الأشعة السينية أحادية اللون، تتعرج عند اصطدامها بالمستويات البلورية وفق علاقة براغ:

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

θ : زاوية انعراج الأشعة.

n : رتبة الانعراج.

d_{hkl} : البعد بين المستويات البلورية.

λ : طول موجة الأشعة السينية.

يتم تسجيل طيف الانعراج بواسطة عداد أين يوصل هذا الأخير بجهاز راسم يقوم برسم مخطط يتمثل في شدة الانعراج (I) بدلالة زاوية براغ (2θ)، حيث يمكن تأشير خطوط الانعراج بالثنائية (d_{hkl}, I). و بواسطة برنامج خاص يحتوي على جميع بطاقات العناصر JCPDS للمركبات، نتعرف على جميع الأطوار المتشكلة.

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

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad 2-II$$

حيث: D حجم الحبيبات، K معامل الشكل، β العرض عند منتصف خط الانعراج.

II.4.3. قياس الكتلة الحجمية و حساب نسبة التليد

يتم قياس الكتلة الحجمية لعينة ما بواسطة قياس أبعادها المتمثلة في القطر والسك، بواسطة جهاز بالمر، و كذلك قياس كتلة العينات بواسطة ميزان حساس ذي دقة قياس $d=10^{-4}$ g.

أما نسبة التليد فتحسب بقسمة الكتلة الحجمية للعينة على القيمة النظرية لهذه الأخيرة وفق العلاقة II-3:

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

5.3.II. قياس نسبة الفراغات

يتم حساب نسبة الفراغات وفق العلاقة 4-II:

$$P(\%) = 100 - (\%) \text{نسبة التلييد} \quad 4-II$$

4.II. أهم الأجهزة المستعملة

1.4.II. جهاز التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR)

لتحليل بنية المساحيق نستعمل جهاز من النوع NICOL AVATAR 360mFT.

2.4.II. المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)

أخذت الصور باستعمال جهاز من نوع HITACHI, Tokyo, Japan; JSM-6301 F يعمل بكمون تسريع 7 KV.

3.4.II. جهاز حيود الأشعة السينية (XRD)

تم استخدام هذا الجهاز للتعرف على الأطوار والمركبات المتشكلة، جهاز حيود الأشعة المستعمل هو من نوع D8-Advanced من إنتاج شركة Beuker-Siemant وللقيام بعملية التحليل الكيفي للمادة يكفي تأشير خطوط الانعراج وترتيبها حسب تزايد شدتها ثم العودة إلى بطاقات JCPDS للكشف عن هذا العنصر أو الطور.

4.4.II. الأفران الكهربائية

تتم عملية الكلسنة للعينات باستخدام فرن كهربائي من Feredi Firman ذو درجة حرارة قصوى تصل إلى حوالي 1100°C مزود بإمكانية البرمجة لسرعة التسخين ودرجة الحرارة وزمن المعالجة. في عملية التلييد تم استعمال فرن NABERTHERM من نوع KANTHALAPM ذو درجة حرارة قصوى تصل إلى حوالي 1400°C.

5.4.II. الحاضنة الكهربائية

لغمس العينات نستعمل فرن الحاضنة الكهربائية و هو جهاز مبرمج على درجة حرارة 37°C باهتزاز دوراني يقدر ب 50 دورة/دقيقة.

6.4.II. جهاز السحق

جهاز سحق يعتمد على التصادم بين كريات الألومين نتيجة الحركة الدورانية الاهتزازية التي تتعرض لها وذلك بوجود كمية من الماء المقطر.

7.4.II. الميزان

يستعمل ميزان من نوع KS ERN ARS 220-4 وذي دقة قياس $d = 10^{-4} \text{ g}$.

8.4.II. جهاز بالمر

يستعمل جهاز بالمر لقياس قطر وسمك العينات الملبدة وتصل دقة قياسه إلى $10 \mu\text{m}$.



الفصل الثالث

"النتائج التجريبية

و مناقشتها"

النتائج التجريبية و مناقشتها

يشتمل هذا الفصل على النتائج التجريبية المتحصل عليها، و محاولة مناقشتها بالاستناد إلى الدراسة المرجعية، فبعد تحضير الديوبسايد الحيوي عند 1300°C لمدة ساعتين، تطرقنا لدراسة بعض خصائصه المميزة (الخصائص الحيوية)، وهذا بدراسة تأثير زمن الغمس في سائل الجسم المقلد على كل من المسامية (الكثافة) و التركيب الكيميائي و البلوري وكذا البنية المجهرية للعينات.

1.III دراسة تغير المسامية (نسبة الفراغات المفتوحة) للعينات بدلالة تغير زمن الغمس في SBF

لقد قمنا بدراسة تغير نسبة الفراغات المفتوحة لعينات الديوبسايد (المحضرة عند 1300°C لمدة ساعتين) و المغموسة مباشرة بعد قياس كثافتها (المسامية) لفترات زمنية تصل إلى 21 يوما في سائل الجسم المقلد SBF، و في كميات محددة (0.1g لكل 10ml) عند درجة حرارة 37°C وفي وسط مزود باهتزاز بسيط. و بعد إزالة العينات من سائل الجسم المقلد تغسل بلطف بالماء المقطر ثم تجفف عند درجة حرارة الغرفة من ثم تعاد عملية قياس الكثافة (نسبة الفراغات المفتوحة).

وكانت النتائج كما هي مبينة في الجدول 1-III، يمثل الشكل 1-III منحنى تغير نسبة الفراغات للعينات المدروسة بدلالة زمن الغمس في سائل الجسم المقلد (SBF).

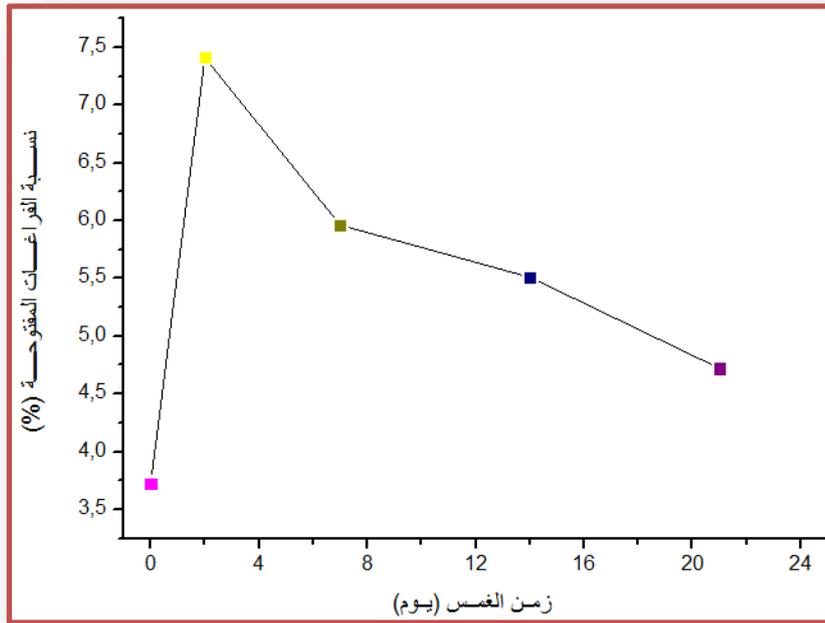
الجدول 1-III يمثل نتائج قياس نسبة الفراغات المفتوحة لعينات الديوبسايد بدلالة زمن الغمس في سائل الجسم المقلد (SBF).

زمن الغمس (يوم)	0	2	7	14	21
نسبة الفراغات المفتوحة (%)	03.72	07.41	05.96	05.51	04.72

إن ما نلاحظه من خلال المنحنى المبين في الشكل 1-III و ما تبينه النتائج المسجلة في الجدول أعلاه هو ارتفاع نسبة الفراغات مع زمن الغمس في سائل الجسم المقلد بشكل سريع ومعتبر عند زمن الغمس الأول (يومين) حيث انتقلت (نسبة الفراغات) من 3.72% بالنسبة للعينات قبل الغمس إلى حوالي 7.41% بالنسبة للعينات المغموسة لمدة يومين (في SBF)، و لكن عند بقية أزمنة الغمس (أكثر من يومين) أخذت نسبة الفراغات في الانخفاض بشكل تدريجي و منتظم تقريبا من 5.96% بالنسبة للعينات المغموسة لمدة

سبع أيام وصولاً إلى نسبة فراغات 4.72% و المسجلة بالنسبة للعينات المغموسة لمدة 21 يوماً كاملة في سائل الجسم المقلد.

بالاعتماد على الدراسة المرجعية و الملاحظات السابقة يمكن أن يرجع الارتفاع في نسبة الفراغات للعينات المغموسة حتى يومان إلى أنها أصبحت أكثر ثقباً نتيجة الانحلال للمادة، أما بالنسبة لباقي العينات (إلى 21 يوماً) فانخفضت نسبة الفراغات بارتفاع الكثافة النسبية للعينات و ذلك ما يمكن أن يرجع لملاً الفراغات نتيجة تشكل الأباتيت [44].



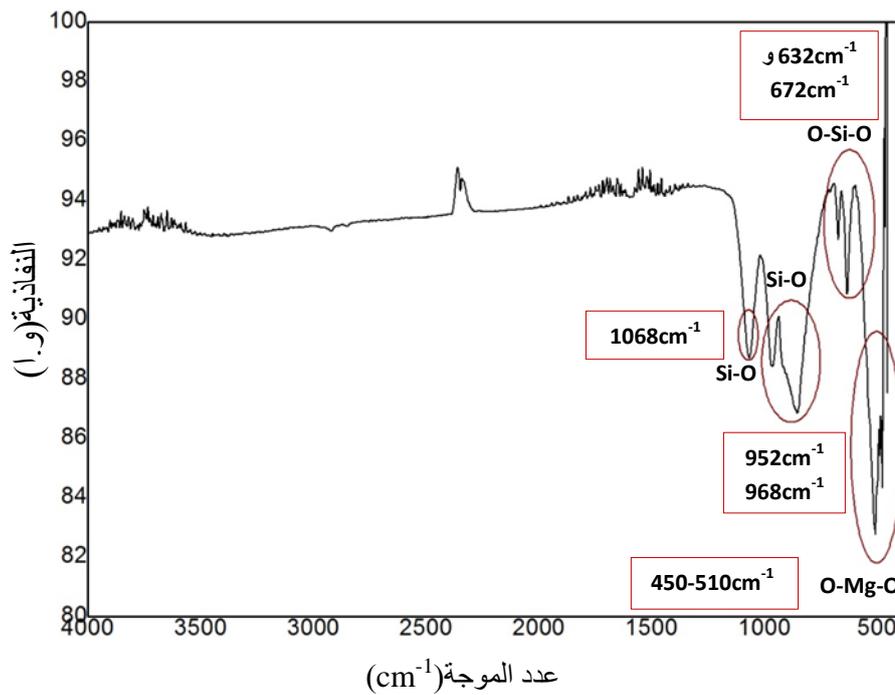
الشكل III-1 يمثل منحنى تغير نسبة الفراغات للعيينة المدروسة بدلالة زمن الغمس في سائل الجسم المقلد (SBF).

تتطلب دراسة بعض الخصائص المميزة للمواد الحيوية كالتركيب الكيميائي و الشكل المرفولوجي (البنية المجهرية) أن يتم سحق العينات و مجانستها، و في الدراسة الحالية تمت المجانسة إلى $200\mu\text{m}$ من ثم تم غمس المساحيق المحضرة لفترات زمنية تصل إلى 21 يوماً في سائل الجسم المقلد SBF و في كميات محددة (10mg لكل 10ml) عند درجة حرارة 37°C وفي وسط مزود باهتزاز بسيط و بعد إزالة المساحيق من سائل الجسم المقلد تغسل بلطف بالماء المقطر ثم تجفف عند درجة حرارة الغرفة من ثم تعرض للتحليل.

2.III. دراسة تغير التركيب الكيميائي بدلالة تغير زمن الغمس في SBF (التحليل باستخدام الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه FTIR)

1- قبل الغمس في محلول SBF

من أجل معرفة و تحديد التركيب الكيميائي لعينة الديوبسايد الملبدة عند 1300°C لمدة ساعتين (مسحوق $\leq 200\mu\text{m}$) قبل الغمس في سائل الجسم المقاد تم تحليلها باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه، حيث تم مسح مجال الترددات ($400-4000\text{cm}^{-1}$) فتحصلنا على الطيف الموضح في الشكل III-2، الذي من خلاله يمكن أن نلاحظ شريط امتصاص يمتد من 450cm^{-1} إلى 510cm^{-1} يوافق ترددات القمم 455cm^{-1} و 464cm^{-1} و 477cm^{-1} و 489cm^{-1} و 508cm^{-1} المميزة للرابطة (O-Mg-O) [40]، كما نلاحظ ظهور خطوط امتصاص عند 632cm^{-1} و 672cm^{-1} الخاصة بالسيليكات (O-Si-O) [40]، بينما ظهرت الترددات (Si-O) في حدود 952cm^{-1} و 968cm^{-1} و كذا 1068cm^{-1} و هي التي تعتبر النمط المميز للديوبسايد [40، 45]. و عليه يمكننا القول أن النتائج المتحصل عليها للعينة المحضرة تتوافق مع تلك المتحصل عليها للعينات المستخرجة من الطبيعة [21].

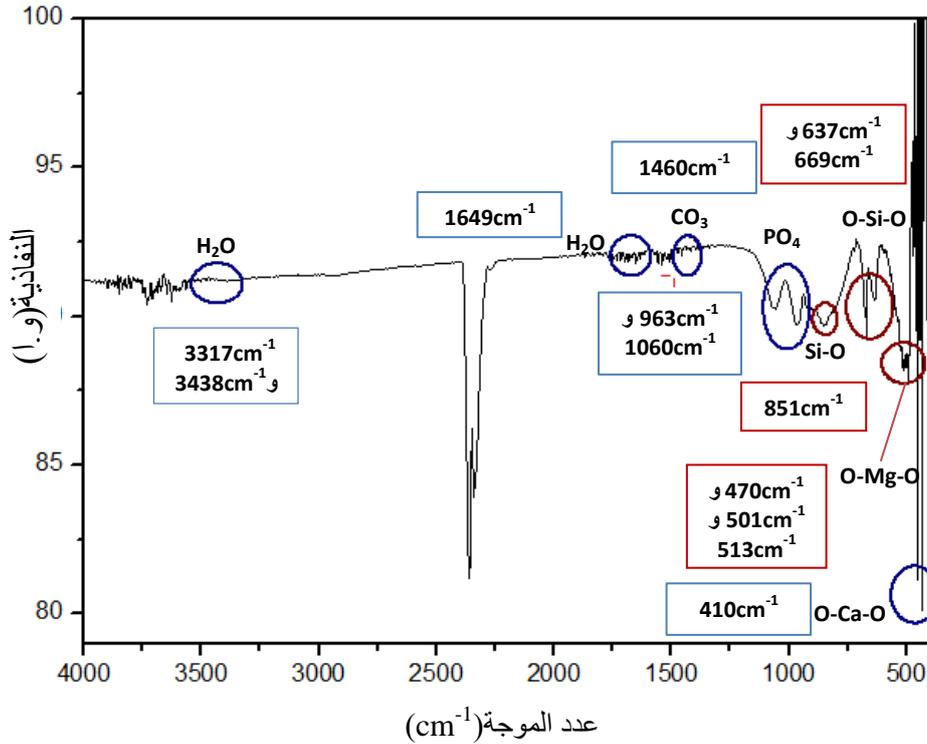


الشكل III-2 يمثل منحنى التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء FTIR لمسحوق عينة ديوبسايد ملبدة عند 1300°C قبل الغمس في SBF.

2- بعد الغمس في محلول SBF

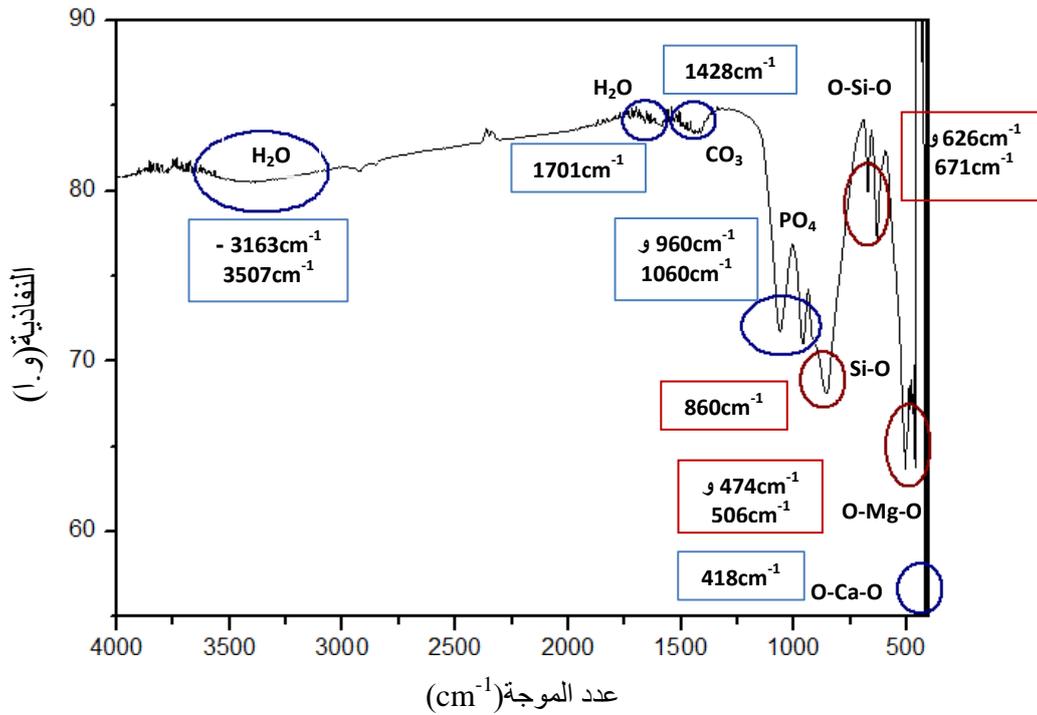
بعد غمس مسحوق عينة الديوبسايد في SBF لمدة تتراوح من يومين إلى غاية 21 يوماً، قمنا بتعريضها إلى التحليل باستخدام الأشعة تحت الحمراء فتحصلنا على الأطياف الممثلة في الأشكال 3-III و 4-III و 5-III و 6-III.

يتضح من خلال ملاحظة الشكل 3-III أن تشكل طبقة الأباتيت المتوقع يبدأ بانخفاض الأنماط الخاصة بمركب الديوبسايد، حيث نلاحظ تناقص شدة خطوط الامتصاص الخاصة بـ (O-Mg-O) و كذا إزاحة نمط السيليكات و زوال شريط الامتصاص الخاص بالمجموعة الوظيفية (Si-O) عند 1068cm^{-1} ، كما نلاحظ ظهور خطوط امتصاص تختلف عن تلك الخاصة بمركب الديوبسايد قبل الغمس، كأنماط الاهتزاز الممتدة عند 963cm^{-1} و 1060cm^{-1} المميزة لنوع الرابطة PO_4 [24، 46، 47] و التي تشير إلى بداية تشكل مرحلة (Ca-P) [48]، أما المجموعة المميزة للكربونات CO_3 فتظهر عند 1460cm^{-1} [49]، هذا بالإضافة إلى وجود أنماط اهتزاز منحنية للرابطة (O-Ca-O) عند 410cm^{-1} [24].

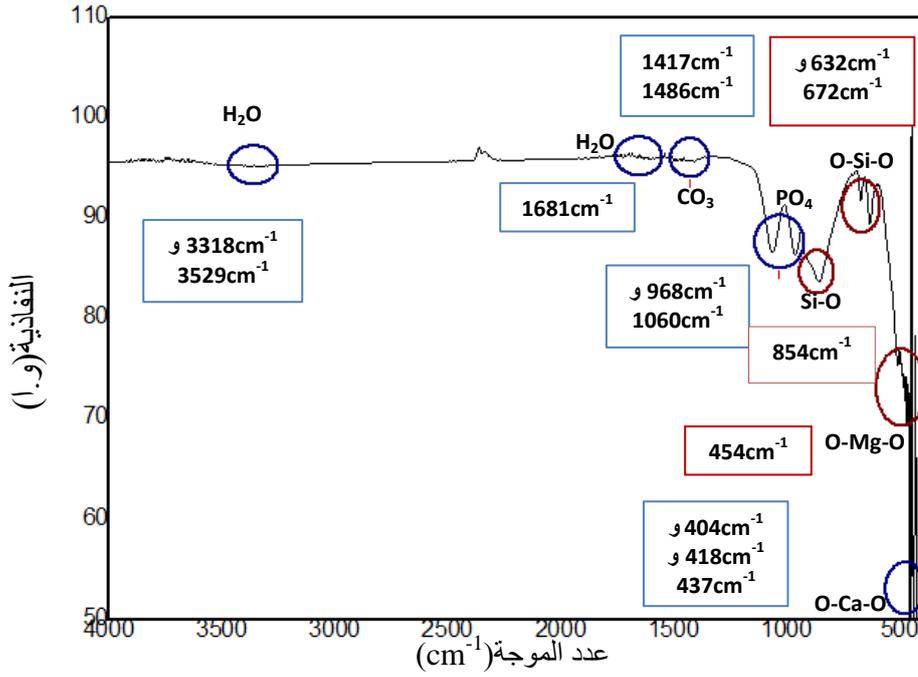


الشكل 3-III يمثل منحنى التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء FTIR لمسحوق عينة ديوبسايد ملبدة عند 1300°C بعد الغمس في SBF لمدة يومين.

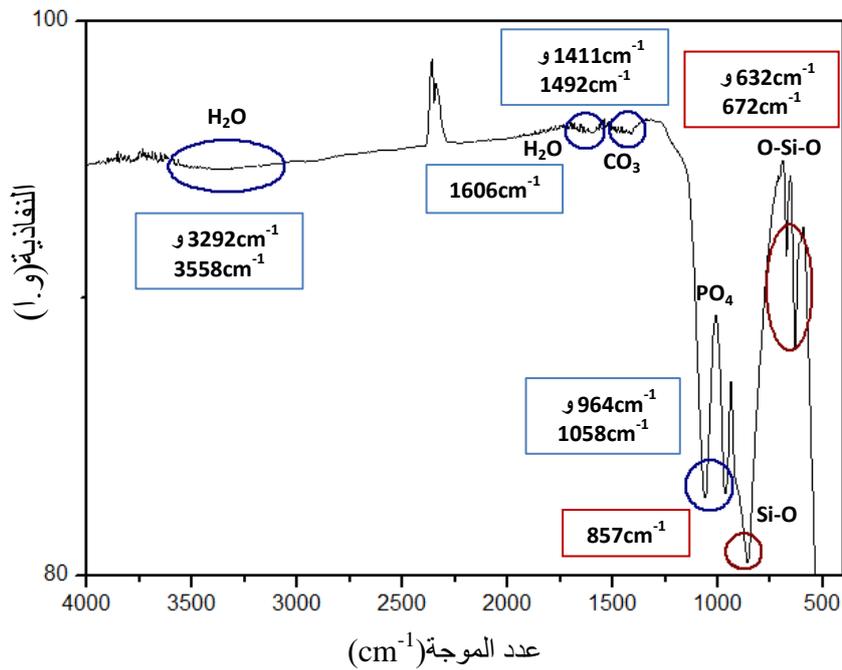
كما توضح بقية الأطياف للعينات التي تم غمسها من 7 إلى 14 يوما في SBF (الشكل III-4، III-5) بأن قمم الفوسفات أصبحت حادة و ذات شدة متزايدة مقارنة بمدة الغمس ليومين. فبوصول زمن الغمس إلى 14 يوم نلاحظ وجود أنماط اهتزاز ممتدة أساسية خاصة بـ PO_4 عند $968cm^{-1}$ و $1060cm^{-1}$ ، بينما يظهر نمط اهتزاز انحناء الرابطة (O-Ca-O) في المجال ما بين $404cm^{-1}$ إلى $437cm^{-1}$ و كذا اهتزاز الرابطة (O-Mg-O) عند $454cm^{-1}$. أما بالنسبة لشريط الامتصاص الممتد الخاص بـ (O-H) فيمكن ملاحظته بين $3318cm^{-1}$ و $3529cm^{-1}$ [49،50]. بالإضافة إلى ذلك ظهور شريط امتصاص ممتد ما بين $1417cm^{-1}$ و $1486cm^{-1}$ المميز للرابطة (C-O) [49،51] الخاص بـ CO_3 يؤكد أن الهيدروكسي-أباتيت المتشكل كربوني و الذي يعرف باسم الهيدروكسي-كربون-أباتيت (HCA) [52]، و ببلوغ زمن الغمس 21 يوم (الشكل III-6) تزداد شدة هذه الخطوط دلالة على تبلور أكبر للهيدروكسي-كربون-أباتيت.



الشكل III-4 يمثل منحنى التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء FTIR لمسحوق عينة ديوبسايد ملبدة عند $1300^{\circ}C$ بعد الغمس في SBF لمدة 7 أيام.



الشكل III-5 يمثل منحنى التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء FTIR لمسحوق عينة ديوبسايد ملبدة عند 1300°C بعد الغمس في SBF لمدة 14 يوم .



الشكل III-6 يمثل منحنى التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء FTIR لمسحوق عينة ديوبسايد ملبدة عند 1300°C بعد الغمس في SBF لمدة 21 يوم.



إن ما يمكن استخلاصه من خلال دراسة و مقارنة نتائج التحليل بواسطة FTIR لمسحوق عينات الديوبسايد قبل و بعد الغمس في محلول SBF مع النتائج التي تحصل عليها كل من الباحث راجان و زملاؤه [24] و كذا الباحث أمير حسين و زملاؤه [53]، هو أن هناك توافق بين هذه النتائج، إذ لاحظنا التطابق في مجالات ترددات اهتزاز الروابط الخاصة بمركب الديوبسايد قبل الغمس في SBF. أما بعد الغمس في SBF فقد لاحظنا تشكل نفس الروابط الجديدة و بنفس الآلية و ذلك باختفاء واحدة من مجموعات السيليكات و استبدالها بمجموعات الفوسفات، هذا بالإضافة إلى ظهور أنماط خاصة بـ CO_3 و التي مكنتنا من تحديد نوع الأباتيت المتشكل.

3.III. دراسة تغير البنية البلورية بدلالة تغير زمن الغمس في SBF (التحليل باستعمال الأشعة السينية X)

بغية التحقق من تغير البنية البلورية و كذا تحديد الحجم الحبيبي لطبقة الأباتيت المتوقع أن تترسب على سطح حبيبات عينات الديوبسايد عند غمسها في سائل الجسم المقلد، تم تعريض مساحيق العينات المحضرة عند $1300^{\circ}C$ لمدة ساعتين قبل و بعد الغمس لانعراج الأشعة السينية و النتائج المحصل عليها ممثلة في الشكل III-7.

1- قبل الغمس في محلول SBF

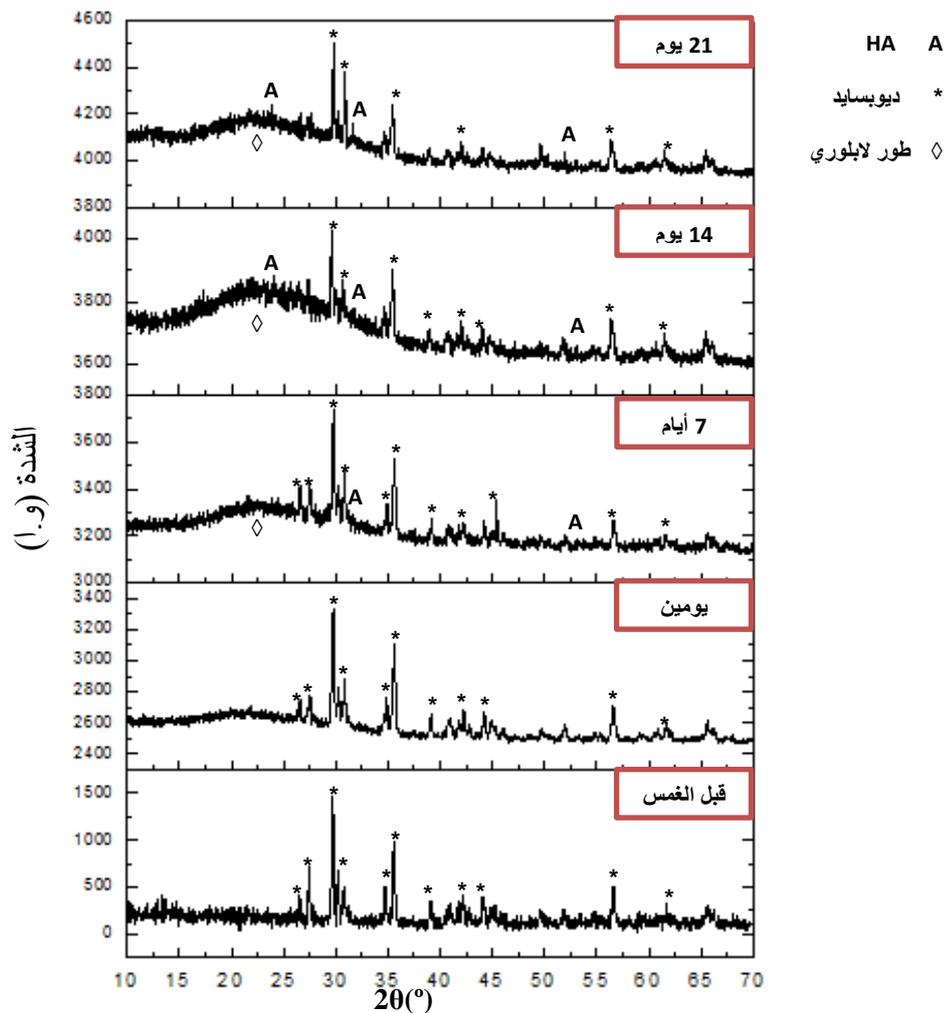
لاحظنا من خلال طيف الانعراج لمسحوق العينة قبل الغمس (الشكل III-7) أن كل خطوط الانعراج المسجلة هي تابعة لمركب الديوبسايد $CaMgSi_2O_6$ ، و أنها ذات شدة عالية و أهمها خطوط انعراج عند زوايا انعراج $2\theta=29.67^{\circ}$ و $2\theta=26.50^{\circ}$ و $2\theta=27.46^{\circ}$ و $2\theta=35.58^{\circ}$ و كذا $2\theta=56.59^{\circ}$ [24]، و هي تتطابق مع بطاقة بيانات JCPDS (96-900-1308).

2- بعد الغمس في محلول SBF

من خلال الشكل III-7 نلاحظ أنه بعد الغمس لمدة يومين تتناقص شدة خطوط الانعراج الخاصة بمركب الديوبسايد و يظهر هذا التناقص جليا بالنسبة للعينات المغموسة لمدة 7 أيام، كما لاحظنا الاختفاء النسبي لخطي الانعراج عند الزاويتين $2\theta=26.61^{\circ}$ و $2\theta=27.47^{\circ}$ بعد مرور 14 يوم من الغمس، الأمر الذي يمكن أن يرجع للانحلال الجزئي لمركب الديوبسايد بعد غمسه كما هو مبين في الدراسة المرجعية. كما تميزت مجمل الأطياف بعد الغمس بظهور خاصية الهضبة والتي يمكن أن تعود إلى الحالة اللابلورية الناتجة عن عملية الانحلال في المرحلة الأولى، كما يمكن أن تمثل الطور اللابلوري $CaO-P_2O_5$ الناتج عن بداية الترسيب فقد لاحظنا استمرار نموها بزيادة زمن الغمس (الشكل III-7). في نفس الوقت لاحظنا ظهور خط انعراج جديد عند الزاوية $2\theta=31.68^{\circ}$ بالنسبة للعينات المغموسة لمدة 7 أيام و هو خاص بطور الهيدروكسي-أباتيت (نتيجة عملية الترسيب) [53، 54]، كما لاحظنا أن هذا الخط تزداد شدته كلما زاد زمن الغمس إلى غاية 21 يوم، ليرافقه ظهور خطوط انعراج جديدة مميزة

لنفس الطور (HA) عند كل من الزاويتين $2\theta=23.86^\circ$ و $2\theta=51.96^\circ$ عند الغمس لمدة 14 يوم، هذه الخطوط تتطابق مع بطاقة بيانات JCPDS (1308-900-96) المميزة للأباتيت [53] و هذا كدلالة على زيادة تبلور و نمو حبيبات هذا الأخير، وعليه يمكن القول أن مركب الديوبسايد مادة نشطة حيوية تتغير بنيتها البلورية بدلالة زمن الغمس في سائل الجسم المقلد، و أن لها القدرة على إمكانية تشكيل طبقة من الأباتيت على سطحها.

تعتبر هذه النتائج متوافقة نسبيا مع التي تحصل عليها كل من الباحث ناجار [20] و كذا الباحث نوريوكي و زملاؤه [23]، الذين تمكنوا من إثبات أن بداية تشكل طبقة الأباتيت على سطح عينات الديوبسايد تتم بعد 7 أيام من الغمس بظهور خطوط انعراج جديدة خاصة بالأباتيت، كما تتوافق هذه النتائج أيضا مع تلك التي تحصل عليها الباحث راجان و زملاؤه [24] غير أن طور الديوبسايد يختفي نهائيا بعد مرور 21 يوم من الغمس لينتقل طور من الهيدروكسي-أباتيت فقط بالنسبة لدراسة الباحث راجان.

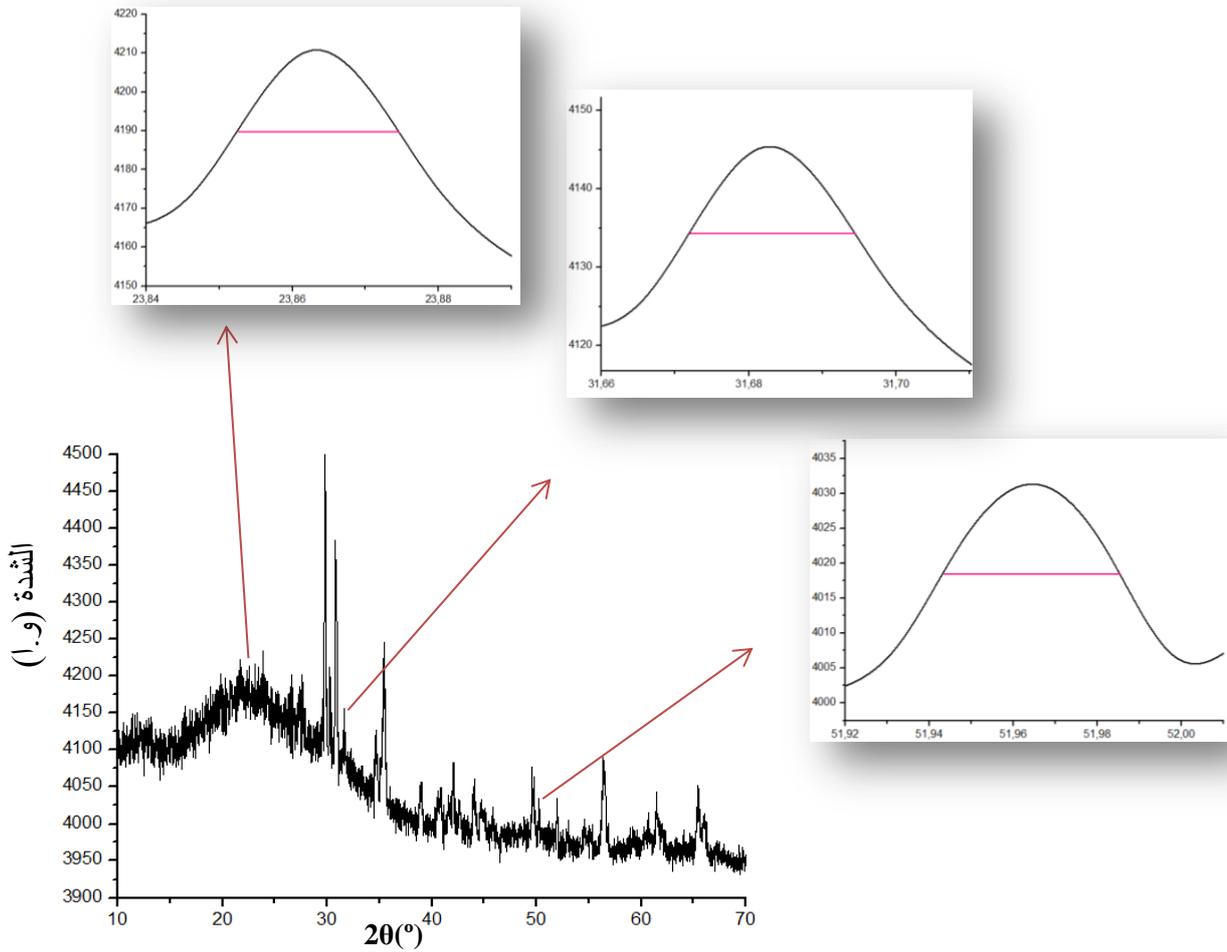


الشكل III-7 أطياف الانعراج لمساحيق عينات الديوبسايد قبل و بعد الغمس في SBF لفترات زمنية مختلفة.

3- حساب الحجم الحبيبي لطبقة الأباتيت المتشكلة

من خلال نتائج التحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية XRD لمسحوق عينة الديوبسايد بعد الغمس لمدة 21 يوم المبينة في الشكل III-8، تم حساب متوسط الحجم الحبيبي لطبقة الأباتيت المتشكلة بواسطة معادلة Scherrer (الفصل الثاني)، و ذلك بقياس عرض نصف القمة β لخطوط الانعراج الخاصة بطور الأباتيت عند $2\theta=23.86^\circ$ و $2\theta=31.68^\circ$ و $2\theta=51.96^\circ$ ، فقدر متوسط الحجم الحبيبي لطبقة الأباتيت المتشكلة بـ $D_{nm}=421.14 \text{ nm}$.

بمقارنة النتائج المتحصل عليها من حساب متوسط الحجم الحبيبي لطبقة الأباتيت المتشكلة مع النتائج التي أبلغ عنها بعض الباحثين سميرة و زملاؤها [55] و كذا تتسويا تاتيشي [56]، نلاحظ أن الحجم الحبيبي يختلف باختلاف عملية التحضير و كذا نسبة التلييد، إذ تتراوح قيمته بين 100 و 150 nm بالنسبة لدراسة الباحث تتسويا، و في حدود $32.0 \pm 2.5 \text{ nm}$ بالنسبة للباحثة سميرة و زملاؤها.



الشكل III-8 يمثل عرض نصف القمة من خلال طيف الانعراج لمسحوق عينة ديوبسايد بعد الغمس في SBF لمدة 21 يوم.

4.III. دراسة تغير البنية المجهرية بدلالة تغير زمن الغمس في SBF (التحليل باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح SEM)

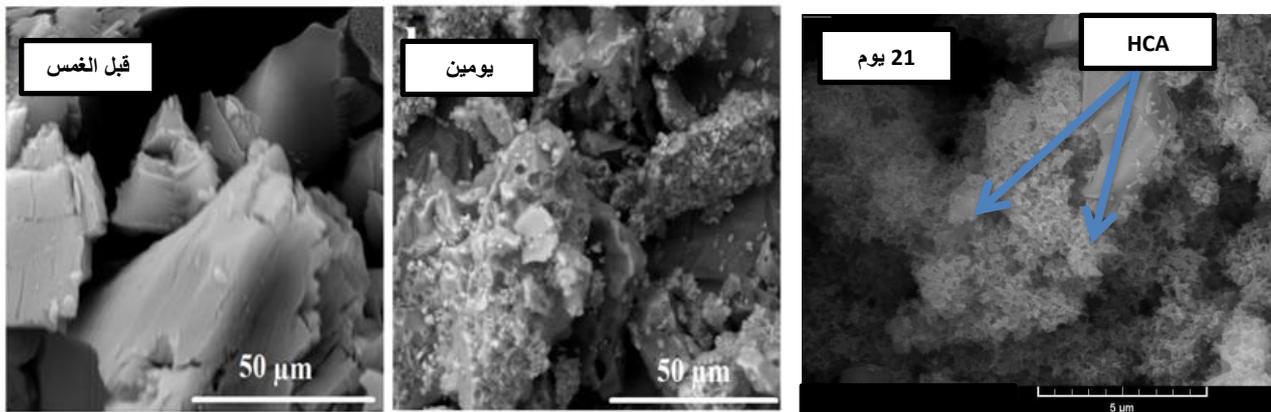
للبنية المجهرية أهمية في معرفة آلية تشكل طبقة الأباتيت على سطح العينة، و كذا حجم الحبيبات و توزيعها، و لتحديد هذه الخصائص المميزة قمنا بمشاهدة مجهرية باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح لعينات الديوبسايد الملبدة عند درجة حرارة 1300°C قبل و بعد الغمس في محلول SBF لفترتين زمنيتين مختلفتين.

1- قبل الغمس في محلول SBF

يظهر السطح الخارجي لمسحوق عينة الديوبسايد قبل الغمس (الشكل 9-III) على شكل حبيبات غير منتظمة ذات مسامية صغيرة (و هذا ما يتطابق مع نتائج تغير المسامية 3.72%)، تظهر عليها خطوط صغيرة (شقوق) متوازية الدال على خصائصها الميكانيكية الجيدة، وقد يكون تشكيل المسامات الصغيرة ناتج عن القضاء على المواد المتطايرة أثناء عملية الكلسنة و نجاح عملية التليبد عند 1300°C [24].

2- بعد الغمس في محلول SBF

بعد الغمس لمدة يومين نلاحظ من خلال صور SEM الظاهرة في الشكل 9-III أن البنية المجهرية لمسحوق عينة الديوبسايد قد تميز بحبيبات كروية صغيرة منتشرة على سطح هذه الحبيبات، تتخللها الكثير من الفراغات (بنسبة تصل إلى 7.41%) الأمر الذي يمكن أن يرجع إلى التآكل و الانحلال الجزئي للديوبسايد، أما ما يمكن ملاحظته بالنسبة للعينات المغموسة لزمن قدره 21 يوم هو تشكل طبقة كثيفة و متراسة من الأباتيت بعد النمو و الزيادة في حجم الحبيبات الصغيرة الملاحظة عند زمن الغمس لمدة يومين لتصل إلى ما يقارب 421.14 nm على سطح الديوبسايد (الشكل 9-III)، و هذا ما يفسر نسبة المسامية المنخفضة لهذه العينات (4.72%)، كما يمكن ملاحظة أن هذه الطبقة المتشكلة تتبلور في شكل إبري ذات حجم بلوري يكون في نطاق النانو إلى الميكرو ما يسمح لها بالالتصاق الجيد مع النسيج العظمي كما هو مبين في دراسة الباحث جيبسون وآخرون [57] وكذا الباحث كيم وآخرون [58].



الشكل 9-III يمثل الشكل المورفولوجي لمسحوق عينات الديوبسايد قبل و بعد الغمس في سائل الجسم المقلد لمدة يومين و 21 يوم.

"خلاصة عامة"

خلاصة عامة

إن أهم ما يمكن استخلاصه من خلال بحثنا هذا:

هو تمكننا من دراسة بعض الخصائص الفيزيائية والحيوية المميزة لمركب الديوبسايد ذي الصيغة الكيميائية $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ المستخلص من مادة أولية محلية بخسة (الدولوميت المحلية $(\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2)$) عن طريق عملية التلييد عند درجة الحرارة 1300°C لمدة ساعتين.

- قمنا أولاً بدراسة تأثير زمن الغمس في سائل الجسم المقلد على المسامية المفتوحة حيث بينت النتائج أن قيم المسامية للعينات تتزايد مع زيادة مدة الغمس أولاً بمقدار **03.96%** عند الغمس لمدة **يومين** (نتيجة الهدرتة و الانحلال) أما بزيادة زمن الغمس من **يومين** حتى **21** يوم أخذت قيم المسامية للعينات بالتناقص بمقدار **02.69%** (نتيجة ترسب الأباتيت على هذه الفراغات).
- قمنا كذلك بدراسة تأثير زمن الغمس في سائل الجسم المقلد على التركيب الكيميائي لمركب الديوبسايد $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ وذلك باستخدام الأشعة تحت الحمراء (FTIR) حيث ساهمت هذه التقنية في إثبات استبدال مجموعات السيليكات المميزة للديوبسايد بمجموعات الفوسفات هذا بالإضافة إلى تعريف مجموعات الكربون على سطح الحبيبات بعد الغمس ما يشير إلى تنوي طور الهيدروكسي-كربون-أباتيت (HCA).
- قمنا في المرحلة الأخيرة من بحثنا المتعلق بالخاصية الحيوية لمركب الديوبسايد بدراسة تغير البنية البلورية و الشكل المورفولوجي بعد اختبار غمس العينات في سائل الجسم المقلد (SBF) الذي يعد المقياس الأساسي لتأكيد ميزاته الحيوية فبينت النتائج المحصل عليها بواسطة انعراج الأشعة السينية (XRD) الانحلال الأولي للمادة الحيوية في سائل الجسم المقلد و أن طبقة الهيدروكسي-كربون-أباتيت تتنوى و تتبلور على سطح المادة الحيوية بحجم حبيبي نانومتري ($D_{nm}=421.14 \text{ nm}$) و هو ما يتوافق مع نتائج المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) و ما يؤهلها لأن تكون بدائل حيوية داخل جسم الكائن الحي.

«المر اجع»

المراجع

- [1] L. Hench, J. Wilson, An Introduction to Bioceramics, London, 1993, pp 1-2.
- [2] P. Ducheyne, G. W. Hastings, CRC metal and ceramic biomaterials, 1984, **1**.
- [3] B. H. Robert, Proceeding of the international school earth and planetary sciences Siena, J. Eng. Mine. Ceram. Mater., 2001.
- [4] L. Hench, J. M. Polak, Future Strategies for Tissue and Organ Replacement, London, 2002, pp 6-8.
- [5] H. Ming, Z. S. Ren, Z. X. Hua, Characterization and analysis of CaO–SiO₂–P₂O₅ ternary system ceramic, J. Mater. Sci. Mater. Electron., 2011, **22**, 389–393.
- [6] M. Zhang, C. Liu, J. Sun, X. Zhang, Hydroxyapatite/diopside ceramic composites and their behaviour in simulated body fluid, J. Ceram. Int., 2011, **37**, 2025–2029.
- [7] L. L. Hench, Bioceramics: from concept to clinic, J. Ame. Socie., 1991, **74**, 1487-1510.
- [8] S. Zouai, Thèse doctorat en science, Université de Constantine, (Algérie), 2013.
- [9] D. Muster, in Biomaterials- Hard Tissue Repair and Replacement, J. Elsevier., 1992, **3**.
- [10] T.J. Kinnari, et al, J. Biomed. Mater. Res., Part A, 2008.
- [11] L. Hao, Lawrence, K. S. Chian, Osteoblast cell adhesion on a laser modified zirconia based bioceramics, J. Mater. Scie., 2005, **16**, 719-726.
- [12] C. Wu, Y. Ramamswamy, H. Zreiqat, Porous diopside (CaMgSi₂O₆) scaffold: A promising bioactive material for bone tissue, J. Eng. Acta. Biomater., 2010, **6**, 2237-2245.
- [13] T. Nonami, S. Tsutsumani, Study of diopside ceramics for biomaterial, J. Mater. Sci. Mater. Med., 1999,**10**, 475-479.
- [14] W. D. Kingrey, H. K. Bowen, D. D. Ruhlman, Introduction to Ceramics, New York, 1975, p 414-560.
- [15] P. Bariand, J. P. Poirot, Larousse des pierres précieuses, 1998, pp 142-143.
- [16] M. P. Tahiri – Jouti, Diplôme d'université de gemmologie, Le diopside, 2008.
- [17] V. E. Hamilton, Thermal infrared emission spectroscopy of the pyroxene mineral series, J. Geophys. Res., 2000, **105**, 9701–9716.
- [18] L. Bozadiev, L. Donchevo, Methods For Diopside Synthesis, 2006.
- [19] I-H. Jung, A. S. Decterov, A. D. Pelton, Critical thermodynamic evaluation and optimization of the CaO–MgO–SiO₂ system , J. Europ. Ceram. Soc., 2005, **25**, 313–333.
- [20] R. Nagar, Thesis: Preparation of Diopside by Novel Sol-Gel Method Using Rice Husk Ash as Silica Sours, National Institute of Technology, (Rourkela), 2011.

- [21] 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**, 273–288.
- [22] 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.
- [23] N. Y. Iwata, G. Lee, S. Tsunakawa, Y. Tokuoka, N. Kawashima, Preparation of diopside with apatite-forming ability by sol–gel process using metal alkoxide and metal salt, *J. Biointer.*, 2004, **33**, 1–6.
- [24] R. Choudhary, J. Vecstaudza, G. Krishnamurthy, H. Raghavendran, M. Murali, T. Kamarul, S. Swamiappan, J. Locs, In-vitro bioactivity, biocompatibility and dissolution studies of diopside prepared from biowaste by using sol–gel combustion method, *J. Mater. Sci. and Eng.*, 2016, **68**, 89–100.
- [25] N. Y. Iwata, G. Lee, Y. Tokuoka, N. Kawashima, Sintering behaviour and apatite formation of diopside prepared by co-precipitation process, *J. Biointer.*, 2004, **34**, 239–245.
- [26] G. Cizeron, *Le Frittage*, Institut de Céramique, France, 1968, p1-7.
- [27] J. Haussonne, *Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique*, PPUR pres polytech, Xμ2002.
- [28] Y. Jorand, *Thèse d'état*, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (France), 1991.
- [29] J. Frenkel, Viscous flow of Crystalline bodies Under the action of Surface Tension, *J. Appl. Phys.*, 1945, **9**, 385-391.
- [30] R. L. Coble, Sintering Crystalline Solids. II Experimental test of Diffusion models in powder compacts, *J. Appl. Phys.*, 1961, **32**, 793-99.
- [31] M. Chaupai, *Technique de l'ingénieur*, 1996 A. (2010), pp10-17.
- [32] 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.
- [33] H. P. Eugster, Minerals in hot water, *Am. Mine.*, 1986, **71**, 655-673.
- [34] S. J. Burns, J. A. McKenzie, C. Vasconcelos, Dolomite formation and biogeochemical cycles in the Phanerozoic, *J. int. Ass. Sedimentology.*, 2000, **47**, 49–61.
- [35] J. F. Bowles, D. J. Vaughan, R. A. Howie, J. Zussman, *Rock-forming minerals*, 2nd ed., 1996, p 189-218.
- [36] R. S. Boynton, *Chemistry and Technology of Lime and limestone*, 2nd ed., New York, 1966, p 5.
- [37] M. Harron, T. Zhang, W. Zhao, B. Monlaron, dolomite: Perspectives on a Perplexing Mineral, *J. Oilfield Review.*, 2009, 33.

- [38] R. C. Weast, Handbook of Chemistry and Physics, Crc press, 68th, Boca Raton, 1987.
- [39] T. Kokubo, J. Biomater., 1991, **12**, 153-163.
- [40] A. Goel, D. U. Tulyaganov, I. K. Goel, E. R. Shaaban, M. F. Ferreira, Effect of BaO on the crystallization kinetics of glasses along the Diopside–Ca-Tschermak join, J. of Non Cryst. Solid., 2009, **355**, 193–202.
- [41] A. C. Tas, Combustion synthesis of calcium phosphate bioceramic powders, J. of the Europ. Ceram. Socie., 2000, **20**, 2389-2394.
- [42] E. Kontonasaki, T. Zobra, L. Papadopoulou, E. Pavlidou, X. Chatzistavrou, K. Paraskevopoulos, P. Koidis, Hydroxy Carbonate Apatite Formation on Particulate Bioglass In Vitro as a Function of Time, J. Cryst. Res. Technol., 2002, **37**, 1165–1171.
- [43] B. Mihailova, B. Kolev, C. Balarew, E. Dyulgerova, L. Konstantinov, Vibration spectroscopy study of hydrolyzed precursor for sintering calcium phosphate bio-ceramics, J. Mater. Scie., 2001, **36**, 4291-4297.
- [44] A. Harabi, S. Zouai, A New and Economic Approach to Synthesize and Fabricate Bioactive Diopside Ceramics Using a Modified Domestic Microwave Oven. Part 1: Study of Sintering and Bioactivity, Int. J. Appl. Ceram. Technol., 2013, 1–16.
- [45] K. Omori, Analysis of the infrared absorption spectrum of diopside, J. Am. Mineral., 1971, **56**, 1607-1616.
- [46] H. K. Varma, Y. Yokogawa, F. F. Espinosa, Y. Kawamoto, K. Nishizawa, F. Nagata, T. Kameyama, Porous calcium phosphate coating over phosphorylated chitosan film by a biomimetic method, J. Biomater., 1999, **20**, 879-884.
- [47] M. Zhang, C. Liu, X. Zhang, S. Pan, Y. Xue, Al₂O₃/diopside ceramic composites and their behavior in simulated body fluid, J. Ceram. Int., 2010, **36**, 2505–2509.
- [48] E. Roumeli, O. M. Goudouri, C. P. Yoganand, L. Papadopoulou, N. Kantiranis, V. Selvarajan, K. M. Paraskevopoulos, Study of the Bioactive Behavior of Hydroxyapatite/SiO₂–CaO–MgO Glass-Ceramics Synthesized by Transferred Arc Plasma (TAP), J. Bioceram. Dev. And Appl., 2011, **1**, 1-4.
- [49] A. C. Tas, Combustion synthesis of calcium phosphate bioceramic powders, J. Europ. Ceram. Soc., 2000, **20**, 2389-2394.
- [50] B. Mihailova, B. Kolev, C. Balarew, E. Dyulgerova, L. Konstantinov, Vibration spectroscopy study of hydrolyzed precursor for sintering calcium phosphate bio-ceramics, J. Mater. Scie., 2001, **36**, 4291-4297.
- [51] S. Sasikumar, R. Vijayaraghavan, Low temperature synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite from egg shells by combustion method, J. Trends. Biomater. Artif. Organs., 2006, **19**, 70-73.
- [52] R. Murugan, S. Ramakrishna, K. P. Rao, Nanoporous hydroxy-carbonate apatite scaffold made of natural bone, J. Mater. Let., 2006, **60**, 2845.



- [53] A. Kazemi , M.Abdellahi, A. Khajeh-Sharafabadi , A. Khandan, N.Ozada, Study of in vitro bioactivity and mechanical properties of diopside nano-bioceramic synthesized by a facile method using eggshell as raw material, *J. Mater. Scie and Eng. C.*, 2017, **71**, 604–610.
- [54] X. Liu, C. Ding, Z. Wang, Apatite formed on the surface of plasma-sprayed wollastonite coating immersed in simulated body fluid, *J. Biomater.*, 2001, **22**, 2007-2012.
- [55] S. Ramezani , R. Emadi , M. Kharaziha , F. Tavangarian, Synthesis, characterization and in vitro behavior of nanostructured diopside/biphasic calcium phosphate scaffolds, *J. Mater. Chem. And Phys.*, 2017, **186**, 415-425.
- [56] T.Tateishi, *Biomaterials in Asia : In Commemoration of the 1 st Asian Biomaterials Congress*, Tsukuba, 2008, pp 351.
- [57] I. R. Gibson, S.M. Best, W.Bonifield, *J. Biomed. Mater. Res.*, 1994, **4**, 422.
- [58] S. R. Kim, J. H. Lee, Y. T. Kim, D .H. Riu, S. J. Jung, Y. J. Lee, S. C. Chung, Y. H. Kim, *J. Biomater.*, 2003, **24**, 1389.

