

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
جامعة الإخوة منتوري قسنطينة 1  
كلية العلوم الدقيقة  
قسم الفيزياء

رقم التسجيل : .....  
السلسلة: .....

## رسالة

مقدمة لنيل شهادة دكتوراه ل م د

تخصص: فيزياء المواد

فرع: المواد النانومترية و المواد المتقدمة

## العنوان

تحضير و دراسة خصائص الانورثيت المحضر انطلاقا من  
الكاولان DD2 والكلسيت

من طرف:

زعيو سمية

تاريخ المناقشة: 03/07/2017

أمام لجنة المناقشة:

زين الدين ويلي	أستاذ	رئيسا	جامعة الإخوة منتوري قسنطينة 1
عبد الحميد حرابي	أستاذ	مقررا	جامعة الإخوة منتوري قسنطينة 1
محمد توفيق سلطاني	أستاذ	ممتحنا	جامعة محمد خيضر بسكرة
فرحات بوزرارة	أستاذا محاضرا	ممتحنا	جامعة محمد الصديق بن يحيى جيجل

## إهداء

"اللهم لك الحمد حمدا كثيرا مباركاً فيه ملئ السموات و ملئ الأرض كما ينبغي لجلال وجهك و عظيم سلطانك"  
أهدي ثمرة سنوات دراستي هذه إلى أمي و أبي، حبي لكما يا أغلى و أعز الناس و رغبتني الكبيرة في الفوز برضاكما كان دافعي الكبير  
للاجتهاد والعمل.

إلى من أرى التفاؤل بأعينهم و السعادة في ضحكاتهم إلى إخوتي:  
سعيدة، عبد الحكيم، نور الدين، عبد الحق، نبيل، الخير، وليد.  
إلى هبة ربي لي أختي الحبيبة صبيحة و أختي أسيا اللتان يبقى  
شكري لهما غير كاف مقارنة مع ما قدمتا لي من دعم معنوي

إلى من سار معي نحو الحلم... خطوة بخطوة

بداناه معا ..... و سنحصده معا

بكل الحب.... إلى رفيقي دربي زوجي محمد صهيب .... شكرا

جزيلاً

إلى أجمل و أروع ما منحني الله، نبض قلبي ابني

تيم الله يزن

## شكر و عرفان

أتقدم بالشكر الجزيل بكل ما تحمله هذه الكلمة من معاني التقدير والاحترام للأستاذ **عبد الحميد حرابي** - أستاذ بقسم الفيزياء كلية العلوم بجامعة الإخوة منتوري قسنطينة -1 على إشرافه على هذا البحث، وتقديمه لنا يد العون والمساعدة في سبيل الوصول إلى أحسن النتائج، فشكرا أيها الأستاذ الرمزي. كما أتقدم بالشكر والتقدير إلى الأستاذ **زين الدين ويلي** - أستاذ بقسم الفيزياء كلية العلوم بجامعة الإخوة منتوري قسنطينة -1 على تفضله برئاسة لجنة المناقشة.

أتوجه بشكري الجزيل أيضا إلى كل من الأساتذة: **فرحات بوزرارة** - أستاذ محاضر بقسم الفيزياء كلية العلوم بجامعة محمد الصديق بن يحيى جيجل، الأستاذ **محمد توفيق سلطاني** - أستاذ بقسم الفيزياء كلية العلوم بجامعة محمد خيضر بسكرة - على موافقتهم المشاركة كأساتذة ممتحنين في لجنة المناقشة.

وأتقدم بالشكر والعرفان إلى الأستاذة مزاحي فاطمة الزهراء من جامعة المسيلة، الأستاذ لزهرة فغالي من جامعة أم البواقي والأستاذ بن محمد من جامعة سطيف على نصائحهم ومساعدتهم.

كما أتقدم بالشكر الكبير إلى الصديقات: **بلجبل و داد**، **خوله غزالي**، فهيمه **زنيخري**، **شهيرة عمران** على دعمهم ومساندتهم المطلقة.

في الأخير اشكر كل الزملاء والزميلات بوحدة البحث - فيزياء المواد بجامعة قسنطينة وخاصة مخبر الخزفيات. كما اشكر كل من ساهم من بعيد أو قريب في انجاز وإتمام هذا البحث.

الفهرس  
الفهرس

## الفهرس

01	..... مدخل عام ..
	..... الجزء الأول : الدراسة المرجعية
03	..... الفصل الأول: عموميات حول الخزفيات الحيوية
04	..... 1-I تعريف الخزفيات
05	..... 2-I المواد والخزفيات الحيوية
05	..... 3-I المواد الخاملة والنشطة والممتصة حيويا
05	..... 1-3-I المواد الخاملة حيويا
05	..... 2-3-I المواد النشطة حيويا
06	..... 3-3-I المواد الممتصة
08	..... 4-I دراسة بعض الخزفيات الحيوية
08	..... 1-4-I أكسيد الألمنيوم ( $Al_2O_3$ )
08	..... 2-4-I الزيركونيا ( $ZrO_2$ )
08	..... 3-4-I فوسفات الكالسيوم
09	..... 4-4-I الهيدروكسيد أباتيت
09	..... 5-I الخزفيات الزجاجية و الزجاجيات الفعالة حيويا
09	..... 1-5-I الخزفيات الزجاجية
09	..... 2-5-I الزجاجيات
09	..... 6-I تطبيقات الخزفيات الحيوية طبييا
10	..... 1-6-I تطبيقات الخزفيات الحيوية في طب الأسنان
10	..... 2-6-I تطبيقات الخزفيات الحيوية في ترميم العظام
11	..... 7-I صناعة الخزفيات الحيوية و تفاعلها مع النسيج الحي
12	..... 8-I الدراسة البيولوجية للمواد الخزفية الحيوية
14	..... الفصل الثاني : دراسة مرجعية حول مركب الأنورثيت
15	..... 1-II فئة الفيلسبات
16	..... 2-II الأنورثيت
16	..... 1-2-II تعريف الأنورثيت
16	..... 2-2-II التركيب الكيميائي للأنورثيت
16	..... 3-2-II البنية البلورية للأنورثيت
17	..... 4-2-II مخطط أطوار النظام $CaO- Al_2O_3- SiO_2$
18	..... 5-2-II خصائص وتطبيقات الانورثيت
19	..... 3-II اهم المواد الداخلة في تركيب الانورثيت
19	..... 1-3-II الكاولان
21	..... 2-3-II كربونات الكالسيوم
23	..... 3-3-II أكسيد الكالسيوم
25	..... 4-II طرق تحضير مركب الأنورثيت
25	..... 1-4-II تحضير الانورثيت انطلاقا من المواد الأولية الصلبة
28	..... 5-II نبذة عن تاريخ تحضير الانورثيت

## الجزء الثاني: الدراسة التجريبية

30	الفصل الثالث: دراسة المواد الأولية والطرق التجريبية المتبعة.....
31	1-III دراسة المواد الأولية.....
31	1-1-III الكاولان DD2.....
31	1- التحليل الكيميائي للكاولان (DD2).....
33	2- انعراج الأشعة السينية.....
33	2-1-III كربونات الكالسيوم (CaCO <sub>3</sub> ).....
34	1- التحليل الكيميائي لكربونات الكالسيوم (CaCO <sub>3</sub> ) ..
34	2- انعراج الأشعة السينية.....
35	3-1-III استخلاص أكسيد الكالسيوم CaO.....
36	4-1-III الإضافات.....
36	1- كربونات الصوديوم (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ).....
37	2- أكسيد الحديد الثلاثي (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....
38	2-III الطرق التجريبية المعتمدة.....
39	1-2-III مراحل تحضير مركب الأنورثيت.....
41	2-2-III دراسة النشاط الحيوي بواسطة سائل الجسم المقلد.....
44	3-III طرق التحليل و القياس المعتمدة.....
44	1-3-III التحليل باستعمال الأشعة السينية.....
46	2-3-III التحليل باستعمال مطيافية رامان.....
47	3-3-III المجهر الالكتروني الماسح.....
47	4-3-III حساب الكتلة الحجمية.....
48	5-3-III قياس مقاومة الشد.....
48	6-3-III قياس الصلادة المهجرية.....
49	الفصل الرابع: نتائج تحضير و دراسة الأنورثيت و مناقشتها.....
50	1-IV دراسة بعض شروط تحضير الأنورثيت.....
50	1-1-IV دراسة تأثير طريقة التحضير في تلييد الأنورثيت.....
54	2-1-IV دراسة تأثير ضغط الكبس في تلييد الأنورثيت.....
55	3-1-IV دراسة تأثير زمن التلييد في تلييد الأنورثيت.....
58	4-1-IV دراسة تأثير درجة الحرارة و الإضافات في تلييد الأنورثيت.....
59	1 - تأثير درجة الحرارة في تلييد مركب الانورثيث.....
62	2 - دراسة تأثير الحرارة في تلييد مركب الانورثيث بعد الإضافة.....
66	3 - دراسة تأثير نسبة الإضافة في تلييد مركب الأنورثيت.....
69	4-1-IV دراسة تأثير درجة الحرارة و الإضافات في تبلور الأنورثيت.....
69	1 - تأثير درجة الحرارة في تبلور مركب الأنورثيث.....
72	2 - تأثير الإضافات في تبلور الأنورثيث.....
77	3- البنية المهجرية لمركب الانورثيث.....
79	2-IV دراسة بعض خصائص مركب الأنورثيث.....
79	1-2-IV الخصائص الميكانيكية.....

79	..... 1 - الصلادة المهجرية
85	..... 2- مقاومة الشد
92	..... 2-2-IV الخصائص الحيوية لمركب الانورثيث المحضر
92	..... 1- دراسة تغير الكتلة الحجمية
95	..... 2- دراسة نسبة فقدان في الكتلة
98	..... 3- دراسة تغير درجة حموضة (pH) سائل الجسم المقلد
101	..... 4- دراسة تشكل الأباتيت على سطح الانورثيث
103	..... خلاصة عامة
105	..... المراجع

مدخل عام



### مدخل عام

ارتبط ظهور الخزفيات وتطورها ارتباطا وثيقا بتطور البشرية ونمو الحضارات. فمند آلاف السنين سعى الإنسان للاستفادة من المواد المحيطة به، فاستعمل الطين و الصلصال في تشكيل بعض اللوازم المنزلية التي كان يحتاجها خلال حياته اليومية ( أواني، لوازم للبناء...) و يعود ذلك لتوفر المادة الأولية وسهولة تشكيلها. و لقد دام استخدام المواد الخزفية في المجال التقليدي حقبة طويلة من الزمن إلى غاية الأزمة البترولية عام 1970م أين تنبه فيها العلماء الى الخصائص التي تملكها الخزفيات والتي لا يمكن للمعادن والمواد العضوية أن تمتلكها، منذ ذلك الوقت بدأت الكثير من مراكز البحث و المخابر المختصة في دراسة المواد توجه محاور أبحاثها باتجاه الخزفيات بمختلف أنواعها حيث اعتبرت فرعا مهمًا وحيويًا. فرقة البحث بمختبر الخزفيات بقسنطينة "الجزائر" وتحت إشراف الأستاذ عبد الحميد حرابي كانت لهم أيضا وجهة واسعة في هذا المجال خلفت ورآها بصمة عالمية، حيث سجلوا عدة انجازات و دراسات تمس مختلف التطبيقات للخزفيات من بينها: الخزفيات الحديثة (مختلف الميادين الصناعية) [1]- [10]، الخزفيات البيئية (تصفية الماء) [11-25] و الخزفيات الحيوية ( ترميم العظام و الأسنان) [26-39].

يعتبر مركب الانورثيت (Anorthite) ذي الصيغة الكيميائية  $(Ca Al_2 Si_2 O_8)$  أحد المركبات الخزفية التقنية لما يمتاز به من خصائص فيزيائية جيدة مثل مقاومته للإجهاد الحراري، درجة حرارة انصهار عالية نسبيًا، و معامل تمدد حراري و ثابت عزل كهربائي ضعيفين مما يؤهله لاستعماله في عدة ميادين كالإلكترونيات و الحرارية وغيرها. مما سبق ونظرا لأهمية هذا المركب ظهرت خلال السنوات الأخيرة عدة نشرات اهتمت بدراسة وتحضير الأنورثيت وفق طرق و مواد أولية مختلفة، بغرض تحسين خصائصه الفيزيائية و الكيميائية، إضافة إلى الاهتمام به طبيًا ومحاولة استعماله كمادة خزفية حيوية بديلة.

إن الهدف من هذا البحث هو محاولة تحضير مركب الأنورثيت كمرحلة أولى انطلاقا من مواد أولية محلية بسيطة متواجدة بكثرة في الجزائر، و المتمثلة في كاو لان صنف DD2 المتحصل عليها من جبل الدباغ بضواحي مدينة قالمة و أكسيد الكالسيوم (CaO) المستخلص من كربونات الكالسيوم  $(CaCO_3)$  المتحصل عليه من محجره بونواره ضواحي مدينة الخروب بالشرق الجزائري. بعدها دراسة الخصائص الفيزيائية و الكيميائية له ومحاولة تحسينها من خلال

إضافة كربونات الصوديوم و أكسيد الحديد الثلاثي كمرحلة ثانية. ثم و كمرحلة أخيرة النظرفي دراسة نشاطه وخصائصه الحيوية من خلال غمس عينات الانورثيت المحضرة في سائل الجسم المقلد (SBF) ذي التركيبة القريبة من بلازما الإنسان، حيث تعتبر هذه العملية كدراسة مبدئية تعطينا فكرة أولية عن قدرة المادة الانورثيت على تشكيل طبقة الهيدروكسيد-أباتيت على سطحها.

على ضوء هذه الأهداف تم تقسيم الرسالة إلى أربعة فصول، خصص اثنان منها إلى المسح المرجعي والنظري للموضوع، بينما تطرق الفصل الثالث و الرابع إلى الدراسة التجريبية و ذلك كما يلي:

**الفصل الأول:** عبارة عن دراسة عامة للخزفيات الحيوية من خلال تعريفها وتصنيفها وكذا التطرق إلى أهم خصائصها وبعض التطبيقات الطبية لها.

**الفصل الثاني:** يمثل الدراسة المرجعية حول مركب الانورثيت، فيما يخص التعريف بالمركب وكذا مميزاته وخصائصه الفيزيائية. بالإضافة إلى بعض طرق تحضيره، و بعض الأبحاث التي تمت في إطار تحضير ودراسة بعض الخصائص الفيزيائية لهذا المركب.

**الفصل الثالث:** تطرقنا فيه إلى دراسة المواد الأولية و الطرق التجريبية المستعملة في تحضير مركب الأنورثيت وكذا طريقة تحضير سائل الجسم المقلد SBF، كما تم من عرض طرق التحليل والقياس وكذا أهم الأجهزة المستعملة .

**الفصل الرابع:** يشمل أهم النتائج التجريبية المحصل عليها من خلال تحضير ودراسة خصائص مركب الأنورثيت ومناقشتها. حيث قمنا في مرحلة أولى بدراسة تأثير بعض شروط تحضير العينات في تليد و تبلور الأنورثيت ثم في مرحلة ثانية وبعد الحصول على مركب الأنورثيت بنسبة تليد مقبولة، قمنا بدراسة بعض الخصائص الفيزيائية لهذا الأخير، كالخصائص الميكانيكية والخصائص الحيوية وتأثير إضافة كل من كربونات الصوديوم وأكسيد الحديد الثلاثي في هذه الخصائص.

الجزء الأول  
الجزء الأول

الدراسة المرجعية

## الفصل الأول

### عموميات حول الخزفيات الحيوية

يتضمن هذا الفصل نظرة عامة حول:

- ✓ تعريف عام للخزفيات
- ✓ المواد والخزفيات الحيوية
- ✓ المواد والخزفيات الخاملة النشطة والممتصة حيويًا
- ✓ أهم أنواع الخزفيات الحيوية
- ✓ تطبيقات الخزفيات الحيوية طبيًا
- ✓ الدراسة البيولوجية للمواد الخزفية الحيوية

## عموميات حول الخزفيات الحيوية

### 1-I تعريف الخزفيات

كلمة خزفيات (CERAMIQUE) هي كلمة ذات أصل يوناني (KERAMOS) ومعناها الفخار أي ما عُمل من طين وأُحرق بالنَّار. من الناحية التقليدية تعرف الخزفيات على أنها فن صناعة الفخار، وتعتمد أساساً على خاصية تحويل الغضار أو الصلصال ( كمادة أولية ) عند مزجه بكمية من الماء إلى عجينة بلاستيكية سهلة التشكيل يتم بعد ذلك تسخينها عند درجات حرارة عالية نسبياً، لتتصلب في النهاية على مادة صلبة و صلدة [40]. أما من الناحية الحديثة و حسب الجمعية البريطانية للخزفيات (1979م) تعرف الخزفيات على أنها مادة صلبة ومصنعة ولا هي معدنية ولا هي عضوية، ذات بنية بلورية أو لا بلورية، يتحصل عليها غالباً بالمعالجة الحرارية [41-42].

تكون الخزفيات على أشكال مختلفة مركبة أو بسيطة، أكاسيد و نتريدات و كربيدات و بوريدات (الجدول 1-I) [41].

الجدول 1-I: بعض أنواع الخزفيات [41].

$B_4C$ ، $SiC$	كربيدات
$BN$ ، $TiN$ ، $AlN$ ، $Si_3N_4$	نتريدات
$TiO_2$ ، $MgO$ ، $SiO_2$ ، $Al_2O_3$ ، $ZrO_3$	أكاسيد بسيطة
$2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$	كورديريت
$3Al_2O_3.2SiO_2$	ميليت
$CaO. Al_2O_3. 2SiO_2$	الأنورثيت

## I-2 المواد والخزفيات الحيوية

المواد الحيوية عبارة عن مواد غير حية، تستعمل لمتطلبات طبية معينة بحيث تتأقلم مع النظام البيولوجي للكائن الحي من دون أن تسبب أي رد فعل سام، هذه المواد إما معدنية أو لدائن كما قد تكون مواد خزفية تأخذ أشكال مختلفة حسب الوظيفة التي ستؤديها. هذا المفهوم للمواد الحيوية تم وضعه أثناء الملتقى العلمي الأوروبي الذي انعقد سنة 1986 م [43-46].

تنقسم المواد الحيوية إلى ثلاث أصناف أساسية: مواد خاملة حيوية، مواد نشطة حيوية وأخيرا مواد ممتصة وذلك تبعا لآلية قبولها داخل النظام البيولوجي للكائن الحي [47-49]. إن ما تقدم من تصنيف للمادة يمكن أن ينطبق كذلك على مجموعة من الخزفيات تدعى الخزفيات الحيوية. حيث تشهد المواد الخزفية الحيوية اليوم نهضة صناعية و تطورا مستمرا مدعوما بكم كبير من الأبحاث الطبية بهدف تطوير صناعة الخزفيات الطبية واكتشاف مواد خزفية حديثة ذات خصائص باهرة.

## I-3 المواد الخاملة والنشطة والممتصة حيوية

### I-3-1 المواد الخاملة حيوية

تعتبر المواد الخاملة حيوية من أوائل المواد المستعملة في عمليات زراعة المواد البديلة داخل جسم الكائن الحي. هذه المواد تلقى قبولا داخل النظام البيولوجي للكائن الحي (الشكل I-1) تتميز بخصائص ميكانيكية جيدة لكونها مواد صلبة، غير أنها تعيش بعد زراعتها مجاورة لخلايا النسيج الحي دون أن تتفاعل معه، الأمر الذي يتطلب تثبيتا ميكانيكيا داخل جسم الكائن الحي، كما أن هذه المواد تقريبا لا تسبب أي رد فعل (التهاب) وكذلك لا تقابل بالرفض من قبل الأنسجة المحيطة [48]. يعتبر الذهب المثال الكلاسيكي لاستعمال المواد الخاملة حيوية في عمليات زراعة المواد البديلة. واهم المواد الخزفية الحيوية المستعملة كماد خاملة حيوية هي : الألومينا ( $Al_2O_3$ ) و الزركونيوم ( $ZrO_2$ ) وكذلك أكسيد السيلكون  $SiO_2$ .

### I-3-2 المواد النشطة حيوية

تضم المواد التي تملك خصائص بيولوجية جيدة، حيث تتفاعل وتندمج مع النسيج الحي (الشكل I-2). أهمية استخدام هذا الصنف المتمثل في المواد الفعالة حيوية تكمن في قدرتها على تحفيز تجديد العظم الذي يحدث عادة في إحدى عشرة مرحلة [49-51].

من بين المواد ككل جلبت المواد الخزفية النشطة حيوية الانتباه لتقدمها إمكانية أكبر لعلاج الاعتلال العظمي داخل الجسم عن طريق استبداله بها. في العقد الأخير سجل توجه كبير نحو

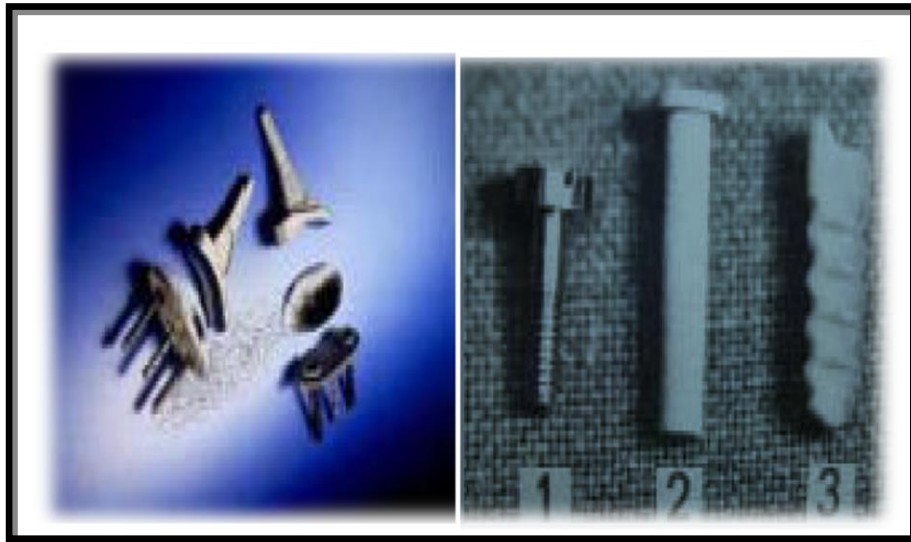
استخدام المواد النشطة حيويًا و تعرف هذه المواد بإمكانية الالتصاق بين سطحها والنسيج وذلك عن طريق تشكيل طبقة الهيدروكسيد أباتيت. أهم المواد الخزفية الفعالة حيويًا [52]:

- ✓ الهيدروكسيد أباتيت الجد شبيهة بالعظم وذو الصيغة الكيميائية العامة  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$
- ✓ الولسطنيت  $(CaSiO_3)$
- ✓ الديكاليسيوم سيليكات  $(Ca_2SiO_4)$
- ✓ الديوبسيد  $(CaMgSi_2O)$

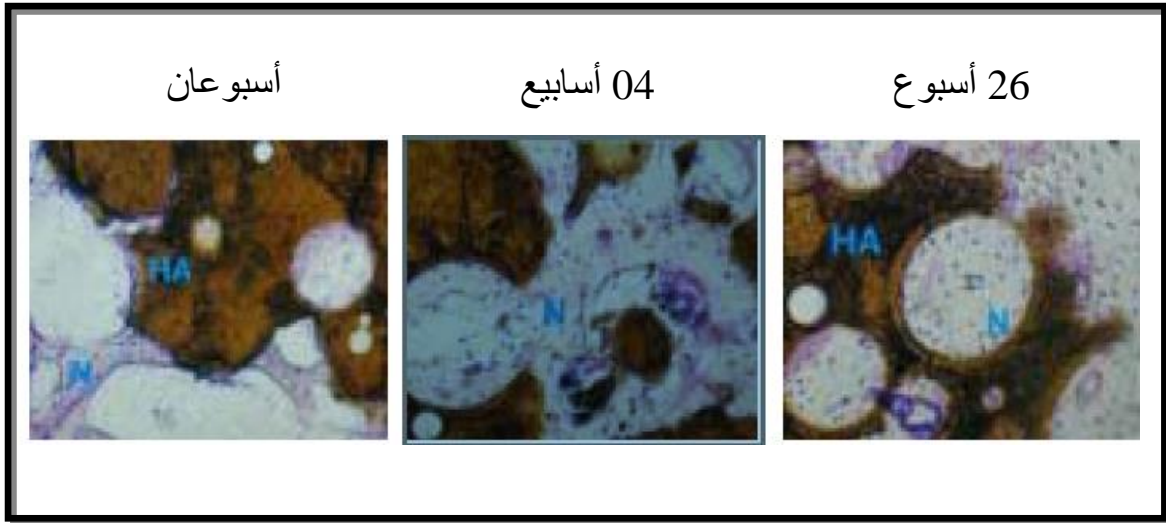
### I-3-3 المواد الممتصة

تضم المواد التي تختفي بشكل تدريجي مع الوقت وتستبدل بالنسيج الجديد، أي أن هذه المواد تقريبًا قابلة للتفكك داخل النسيج الحي (الشكل I-3) ، ومثال عن ذلك الخياطات القابلة للتفكك المصنوعة من متعدد حمض اللين أو متعدد حمض غروي (جلايكولي) من أهم المواد الخزفية الممتصة نذكر [53]:

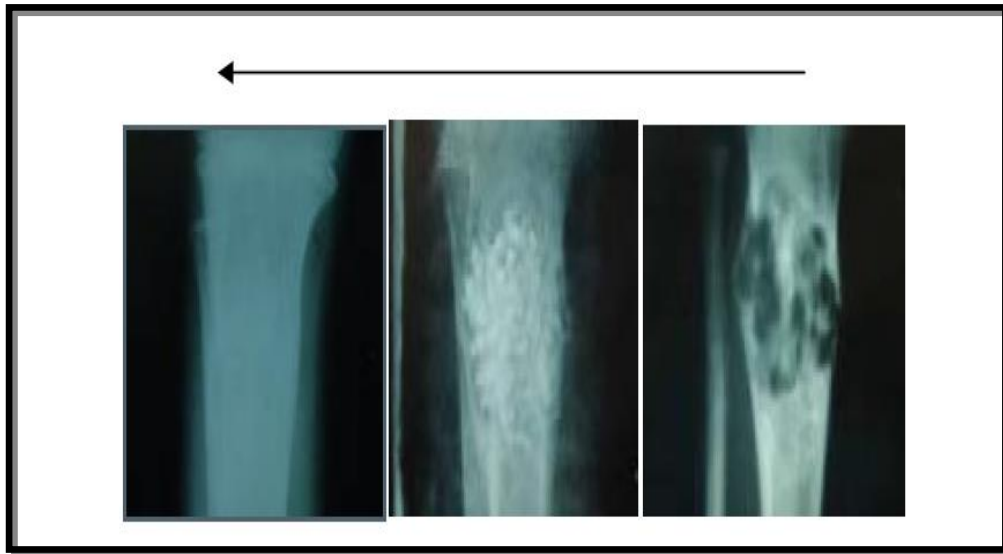
- ✓ كربونات الكالسيوم  $(CaCO_3)$
- ✓ كبريتات الكالسيوم  $(CaSO_4)$
- ✓ الفوسفات ثلاثي الكالسيوم  $(Ca_3(PO_4)_2)$  (TCP) الذي يتحول إلى هيدروكسيد أباتيت HA داخل الوسط الحي.



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



الشكل I-2 صورة ملتقطة بواسطة الماسح الإلكتروني (SEM) لمادة الهيدروكسيد أباتيت النشطة حيويًا مزروعة بجوار نسيج عظمي حي لفترات زمنية مختلفة



الشكل I-3 صورة ملتقطة لمادة ممتصة داخل نسيج عظمي حي لفترات زمنية مختلفة



**4-I دراسة بعض الخزفيات الحيوية**

نتطرق من خلال هذه الفقرة إلى بعض واهم المواد التي يمكن أن تصنف كخزفيات حيوية وفق نشاطها [54-56].

**1-4-I أكسيد الألمنيوم (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)**

تقدر الكتلة الحجمية لأكسيد الألمنيوم بحوالي 3.94 g/cm<sup>3</sup>، كما تصل مقاومة الثني إلى حوالي 450 MPa وهذا بإضافة كميات بسيطة لأكسيد المغنيزيوم ببضعة أعشار بالمائة. إضافة إلى أن لأكسيد الألمنيوم حجم حبيبي صغير 4.5µm و مسامية قليلة. هذه الخصائص المميزة و النقاوة المطلوبة لأكسيد الألمنيوم أهله لان يستخدم في التطبيقات الطبية الحيوية.

**2-4-I الزركونيا (ZrO<sub>2</sub>)**

تنتج الزركونيا من سيليكات الزركونيوم (ZrSiO<sub>4</sub>) و تترأس الزركونيا ميكانيكا مجموعة الخزفيات المستخدمة للتطبيقات الطبية، تتميز الزركونيا بكتلة الحجمية تتراوح بين 6.05g/cm<sup>3</sup> و 6.09 g/cm<sup>3</sup>، مقاومة الشد أكثر من 650 MPa، إضافة لحجم حبيبي صغير جدا 0.2 µm كما أن الزركونيا معروفة بأنها أهم مادة خاملة حيويا.

**3-4-I فوسفات الكالسيوم**

فوسفات الكالسيوم هو الاسم الذي يطلق على عائلة من المعادن التي تحتوي على أيونات الكالسيوم (Ca<sup>+2</sup>) جنبا إلى جنب مع مجموعات أورتوفوسفات (PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>) او الميتافوسفات أو البيروفوسفات (P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>-3</sup>) و أحيانا ايونات الهيدروكسيد أو الهيدروجين . كما يعتمد استقرار مراحل فوسفات الكالسيوم على حضور الماء و درجة الحرارة في المعالجة. يوجد فوسفات الكالسيوم على عدة أشكال مختلفة كما يعتبر مادة ذات توافق حيوي جيد (المقوم اللاعضوي الأساسي في الأسنان والعظام). هذا وأكثر من ذلك فهي ممتصة أي أنها ستنوب وتنحل في الوسط الفسيولوجي .

**4-4-I الهيدروكسيدأباتيت Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(O, OH, F)<sub>2</sub>**

يعتبر الهيدروكسيدأباتيت من أفضل المواد الخزفية التي تستعمل كغرائس داخل الجسم نظرا لخصائصه الفيزيائية والكيميائية القريبة من الجزء المعدني للعظم. كما أن قابلية الانسجام مع النسيج الحي لهذا المركب جيدة، تتشكل طبقة من هيدروكسيدأباتيت على سطح المادة النشطة حيويا اثر ذوبان السيليكا وأيونات الكالسيوم في النسيج المحيط، الأمر الذي يعتبر عاملا أساسيا لسرعة التصاق هذه المواد مع النسيج، لأن ظهور الهيدروكسي كربونات الاباتيت (HCA) على سطح المادة يحفز النمو الذاتي للنسيج العظمي مع المادة النشطة حيويا [57]. هذا و ما تزال الدراسات الحيوانية و التجارب الطبية مستمرة بغرض اقتراح بدائل تجريبية مطورة.

**5-I الخزف الزجاجي والزجاج الفعال حيويًا****1-5-I الخزف الزجاجي**

يمتاز الخزف الزجاجي بالغياب الشبه كلي للفراغات مع وجود طور بلوري متجانس، و هي مواد ذات أساس خزفي. و يمكن إنتاج الخزف الزجاجي بتذويب خليط زجاجي من الاكاسيد الأولية وإعادة تشكيله و معالجته حراريا حتى يتبلور الناتج.

إن الشيء المهم في الخزف الزجاجي الحيوي هو الحصول على حبيبات صغيرة الأبعاد تكون لها إمكانية الانتشار في الحدود الحبيبية و الفراغات، و بالتالي يعطي كثافة حجمية عالية، و هي عموما ذات التركيب الأساسي  $(\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5)$ . ومن أهم الخزف الزجاجي الحيوي نذكر الولسطانيت  $(\beta\text{-CaO.SiO}_2)$  و الفلوقوييت  $((\text{Na,K})\text{Mg}_3(\text{AlSiO}_{10})\text{F}_2)$  [58].

**2-5-I الزجاج**

تعرف المواد الزجاجية على أنها مواد صلبة غير بلورية، تنتج عن عملية التبريد الجيد للسائل المشكل من جملة من المواد غير العضوية، طبقا لهذا التعريف يمكن أن نفكر بان العديد من المواد يمكن أن تنتظم في هذا الشكل. على أية حال تجميد السائل المذاب ليس الطريقة الوحيدة للحصول على مواد زجاجية كذلك يمكن تكثيف المادة من مرحلة البخار على ركييزة باردة لكي يبقى على الشكل الغير منتظم للحالة الغازية. وعلى العموم تحمل لفظة الحالة الزجاجية معنى المواد الصلبة غير البلورية [58].

تمكن هيننتش وزملاؤه من تركيب أول مادة نشطة حيويًا (زجاجية) بنجاح سنة 1971م و أطلقوا عليها تسمية 45S5 وهو المركب الذي يعرف حاليا بالزجاجيات، هذه المادة تبدي عند زراعتها داخل الجسم سلسلة من ردود الأفعال التي يؤدي في الأخير لتشكيل رابطة من الزرع إلى العظم. المكونات الأساسية العادية للزجاجيات الحيوية هي  $\text{P}_2\text{O}_5, \text{CaO}, \text{Na}_2\text{O}, \text{SiO}_2$ .

**6-I تطبيقات الخزفيات الحيوية طبيًا**

استخدمت الخزفيات الحيوية في العديد من المجالات وقد لقيت قبولا كبيرا في مجال الطب، فالمواد الخزفية الحيوية تشهد نهضة صناعية و تطورا مستمرا مدعوما بكم كبير من الأبحاث الطبية بهدف تطوير صناعة الخزفيات الطبية. كما انتشرت حاليا الأسنان والعظام الاصطناعية وكثيرا ما تحاط المفاصل الصناعية بمواد خزفية حيوية لتقليل احتمال التآكل والالتهاب. ومن تطبيقات الخزفيات الطبية نذكر ناظمت القلب الاصطناعية. كما أن الدراسات الحديثة تركز

كثيرا على الخصائص الكيميائية وبنية المواد لتحسين انسجامها مع الأنسجة الحية. ونقدم فيما يلي أهم تطبيقات الخزفيات الحيوية طبيا [59-61].

### I-6-1 تطبيقات الخزفيات الحيوية في طب الأسنان

معالجة الأسنان تعني إصلاح وترميم الأجزاء المفقودة من السن نتيجة التسويس أو الكسر وحتى استبدال السن المتأذية و هذا بغرض الحفاظ عليها أو تحسين نوعية حياة مريض الأسنان، استخدام الخزف الطبي في ميدان طب الأسنان ولقي قبولا كبيرا سواء تعلق الأمر بعملية زراعة الأسنان أو ترميمها. حيث تنصب معظم الدراسات في البحث عن المادة الخزفية و التي تتمتع بالميزات الأربعة التالية:

- ✓ أن تكون ذات توافقية حيوية (Biocompatible materials).
- ✓ أن ترتبط بشكل شبه دائم بالأسنان، أو الجزء العظمي المحيط بها.
- ✓ أن تطابق المظهر الطبيعي للبنية السنية.
- ✓ أن تتمتع بخواص ميكانيكية تؤهلها لأداء العمل الذي أسند لها.

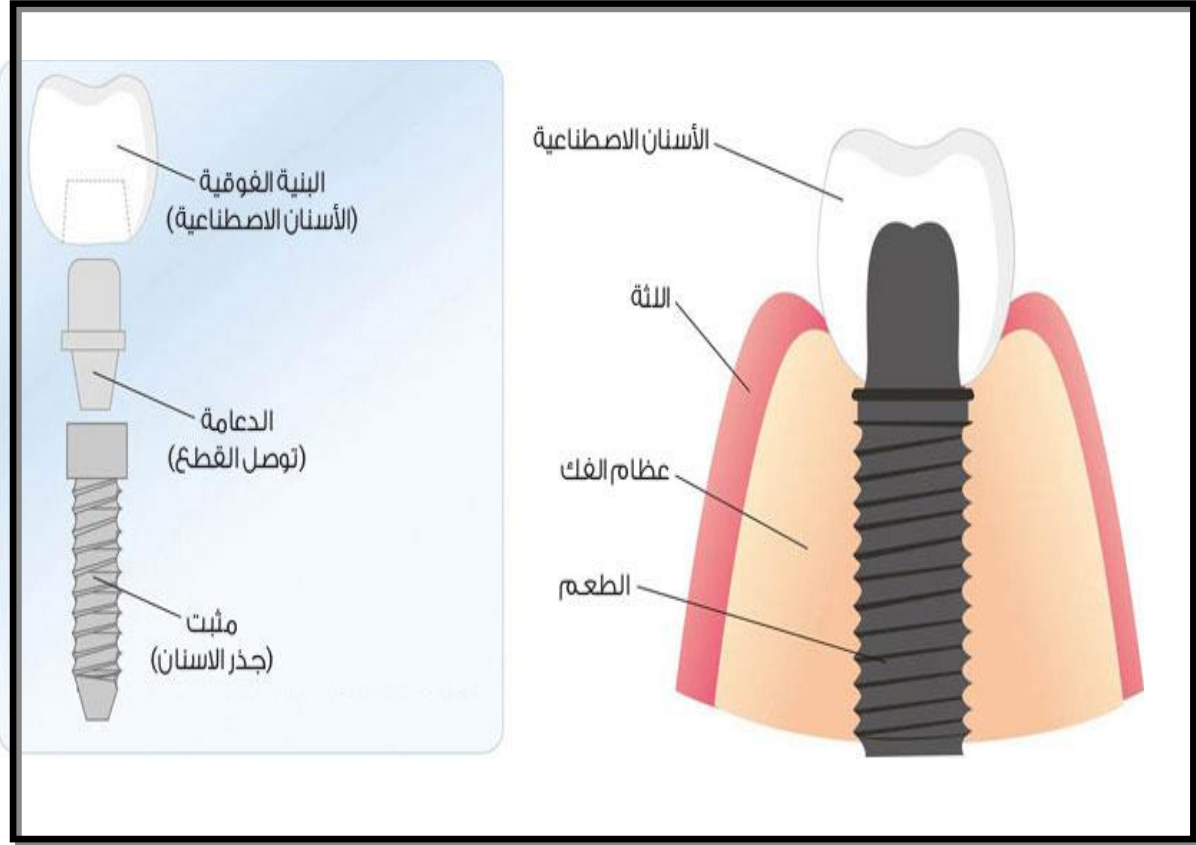
تعتمد زراعة الأسنان على وضع غرسات مصنوعة من مادة التيتانيوم القادرة على التأقلم و الالتصاق البيولوجي بالنسيج المضيف، تثبت الغرسات في عظم الفك لحمل الأسنان البديلة و تترك لفترة نلتئم خلالها عظم الفك والغرسة (الالتحام العظمي)، بعدما يحصل الالتحام العظمي تصبح الزراعة أساسا قويا يمكن تثبيت تاج أو جسر أو طقم أسنان متحرك يعوض المريض عن أسنانه المفقودة (الشكل I-4).

عملية ترميم الأسنان تتطلب بدورها استخدام مواد خزفية حيوية صلبة (حشو للأسنان من المواد الخزفية) ومقاومة للاحتكاك كما يجب أن تكون بنفس اللون الطبيعي للسن بهدف إظهار السن بشكل طبيعي لا يختلف عن البقية، مما يحسن من المظهر والابتسامة.

### I-6-2 تطبيقات الخزفيات الحيوية في ترميم العظام

تساعد الخزفيات في دعم وترميم ما يمكن أن تتعرض له العظام من صدمات أو جراحة نستخدم مواد خزفية نشطة حيويا مثل الفوسفات ثلاثي الكالسيوم أو مواد خاملة حيويا بعد تغليفها بالفوسفات ثلاثي الكالسيوم ليتم مع الزمن نمو العظم داخل منطقة المادة النشطة حيويا. مؤخرا وجدت مواد خزفية وزجاجية طبقت بنجاح كمادة بديلة للعظام وفي إعادة بناء الحائط الخلفي لقناة الأذن الخارجية وعظيمات اصطناعية لبدائل الأذن الوسطى وكذلك في حشو عيوب الجمجمة وكمواد لاصقة لعقد الكسر لكن الخصائص الميكانيكية والصلابة المنخفضة للمواد حددت من إمكانية استعمالها في التطبيق السريري [62]، فما تزال المعادن سائدة في الجراحة التجريبية

وبالتالي بصفة عامة تفتقد المواد الخزفية للثقة الميكانيكية مقارنة بالمعادن هذا ما يستدعي تكثيف الأبحاث في ميدان تطوير واستحداث مواد بديلة للتحكم في عمليات الزراعة.



الشكل I-4 أقسام النظام البديل للأسنان

### I-7 صناعة الخزفيات الحيوية وتفاعلها مع النسيج الحي

تعتمد صناعة الخزفيات الحيوية على نفس الطرق المتبعة لمعالجة الخزفيات الصناعية وتتطلب صناعة الخزفيات الحيوية مواد ذات نقاوة عالية ومراقبة جيدة لنمو الطور والمسامية بغية تحسين خاصية الالتصاق هذا ما يستدعي تقنيات صناعة غير عادية [63].  
المشكل الرئيسي الذي يعترض عملية زراعة المواد البديلة داخل جسم الكائن الحي هو اختيار المادة التي تصنع منها القطع المزروعة، إذ تتطلب هذه العملية مواد ذات خصائص مميزة هذا ما يستدعي تكثيف الأبحاث في ميدان التفاعل بين المادة والنسيج الحي بهدف التحكم في عمليات الزراعة. استجابة النسيج الحي مع المادة المزروعة تخضع أيضا لمجموعة متغيرات معقدة أهمها [62-65]:

✓ عامل الزمن أي ما تتطلبه المادة البديلة من وقت حتى تتفاعل مع النسيج الحي الذي له علاقة مباشرة بالعامل الكيميائي ومدى التفاعل مع بلازما جسم الإنسان.

✓ عامل المسامية و توزيع المسامات داخل حجم المادة المزروعة وهذا بالنسبة للمواد المسامية.

توصف عملية زراعة مواد معدنية بديلة داخل جسم الكائن الحي مثل التيتانيوم والفولاذ الصلب بالمؤقتة نظرا لضعف التصاقها بالنسيج المضيف، كذلك الأمر بالنسبة للخزفيات الحاملة حيويًا مثل  $Si_3O_4$  و  $Al_2O_3$  و  $ZrO_4$  إذ لا تبدي هذه المواد أي نمو عند السطح البيني مع النسيج الحي، أما المواد الخزفية النشطة حيويًا فتسبب عند زراعتها داخل النسيج الحي نمواً فعالاً لطبقة التصاق قوية.

## I-8 الدراسة البيولوجية للمواد الخزفية الحيوية

المراحل التي تمر بها المادة البديلة داخل جسم الكائن الحي حتى الالتصاق النهائي، يمكن التنبؤ بها ودراستها بيولوجياً وذلك خارج جسم الكائن الحي. لقد اقترح كوكيب وزملاؤه سنة 1990م مائعا زائفا أطلق عليه تسمية المائع الزائف أو سائل الجسم المقلد (SBF) ، ويساعدنا هذا المائع في دراسة خصائص المواد الخزفية النشطة خارج جسم الكائن الحي [62].

تم تركيب هذا المائع مخبرياً ليكون مماثلاً بالتقريب لبلازما دم الإنسان من حيث التركيز الأيوني ودرجة الحموضة (pH) كما هو مبين في الجدول I-2.

كما يتطلب استخدام سائل الجسم المقلد (SBF) معطيات مماثلة لجسم الكائن الحي، كالعمل على تثبيت درجة حرارة وسط الدراسة عند الدرجة  $37^{\circ}C$  وهي درجة حرارة جسم الإنسان تقريباً لهذا يعتبر الاختبار بواسطة سائل الجسم المقلد معياراً رائجاً وناجحاً كاختبار تمهيدي للمواد النشطة حيويًا.

الجدول 2-I تركيز الأيونات (mM) في SBF وبلازما الإنسان [63]

تركيز الأيونات (Mm)								
	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
<b>SBF</b>	142.0	5.0	2.5	1.5	147.8	4.2	1.0	0.5
بلازما الدم	142.0	5.0	2.5	1.5	103.0	27.0	1.0	0.5

## الفصل الثاني

### دراسة مرجعية حول مركب الأنورثيت

يتناول هذا الفصل دراسة مرجعية حول :

- ✓ تعريف عام لمركب الأنورثيت
- ✓ خصائص وتطبيقات مركب الأنورثيت
- ✓ أهم المواد الداخلة في تركيب الأنورثيت
- ✓ طرق تحضير مركب الأنورثيت
- ✓ نبذة عن تاريخ تحضير الأنورثيت

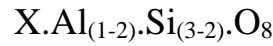
## دراسة مرجعية حول مركب الأنورثيت

## II-1 فئة الفلدسبات

الفلدسبات عبارة عن صخور متكونة من مزيج سيليكات الألمنيوم الكلسية و القلوية [66]- [68] ، تشكل نحو 60% من صخور القشرة الأرضية وتعتبر المكون الرئيسي لبعض أنواع الصخور النارية وبعض أنواع الصخور المتحولة والصخور الرسوبية. تنتمي فئة الفلدسبات إلى عائلة التيكوسيلكايت (Tectosilicate)، هذه الفئة عبارة عن مجموعة واسعة تحتوي على ما يقارب عشرون مركبا، لكن تسعة مركبات فقط تعتبر معروفة جيدا [67،68].

الفلدسبات هي فئة لها خصائص متشابهة، و يرجع ذلك أساسا لتشابه البنية البلورية. فمثلا كل مركبات فئة الفلدسبات لها تناظر منخفض أحادية الميل  $2/m$  ( monoclinic )، ثلاثية الميل 1 (triclinic).

الصيغة الكيميائية العامة لفئة الفلدسبات هي [69] :



بحيث X يمكن أن يكون الصوديوم ( Na ) أو الكالسيوم ( Ca ) أو البوتاسيوم ( K ). تنقسم فئة الفلدسبات إلى سلسلتين، سلسلة البلاجيوكلاس وسلسلة الألكافيلسبات حيث تتميز الأولى باحتواء مركباتها على عنصري الصوديوم و الكالسيوم في حين تتميز الثانية باحتواء مركباتها على عنصر البوتاسيوم.

تتميز مركبات الفيلدسبات ببريقها الزجاجي واختلاف لونها من الأبيض أو عديم اللون إلى الوردي أو الأصفر وقد تأخذ اللون الأخضر أو الأحمر [70] ، تملك كثافة حجمية تتراوح ما بين  $2.5g/cm^3$  و  $2.8g/cm^3$ ، تكون صلابتها في حدود 6 GPa كما تتراوح درجة نوبانها ما بين  $1260^\circ C$  و  $1285^\circ C$ . تستخدم الفلدسبات في العديد من الصناعات أهمها صناعة الزجاج والسيراميك ومواد الكشط وكذلك تستخدم كمواد حشو في صناعة البلاستيك والدهانات في صناعة العوازل الكهربائية.



## II-2 الأنورثيت

## II-2-1 تعريف الأنورثيت

الأنورثيت مركبا فلديسباتي نادر طبيعيا، واسع الانتشار في الصخور النارية البركانية وبعض الصخور المتحولة. تم العثور عليه أول مرة سنة 1823م من طرف العالم ROSE ضواحي مدينة نابل الإيطالية [71].

يتكون الأنورثيت من سليكات الألمنيوم و الكالسيوم ( من سلسلة البلاجيوكلاس Plagioclase) [72]. اشتق اسمه من الكلمة اليونانية "Anorthose" [72] و التي تعني مائل ( Oblique) و هنا إشارة إلى نضامه البلوري ثلاثي الميل ( Triclinique). يتميز الأنورثيت بلون أبيض أو رمادي، صلادة ما بين 6 GPa إلى 6.5 GPa و كثافة تقدر بحوالي  $2.74 \text{ g/cm}^3$  إلى  $2.76 \text{ g/cm}^3$  [73].

## II-2-2 التركيب الكيميائي للأنورثيت

يمتاز الأنورثيت بصيغة كيميائية تكون على الشكل  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  [74] وهذا حسب النسب الوزنية التالية %20.16 وزنا من CaO و %43.19 وزنا من  $\text{SiO}_2$  و %36.65 وزنا من  $\text{Al}_2\text{O}_3$  كما يمكن أن تأخذ ذرات الصوديوم مكان ذرات الكالسيوم على أن لا تتجاوز %10.

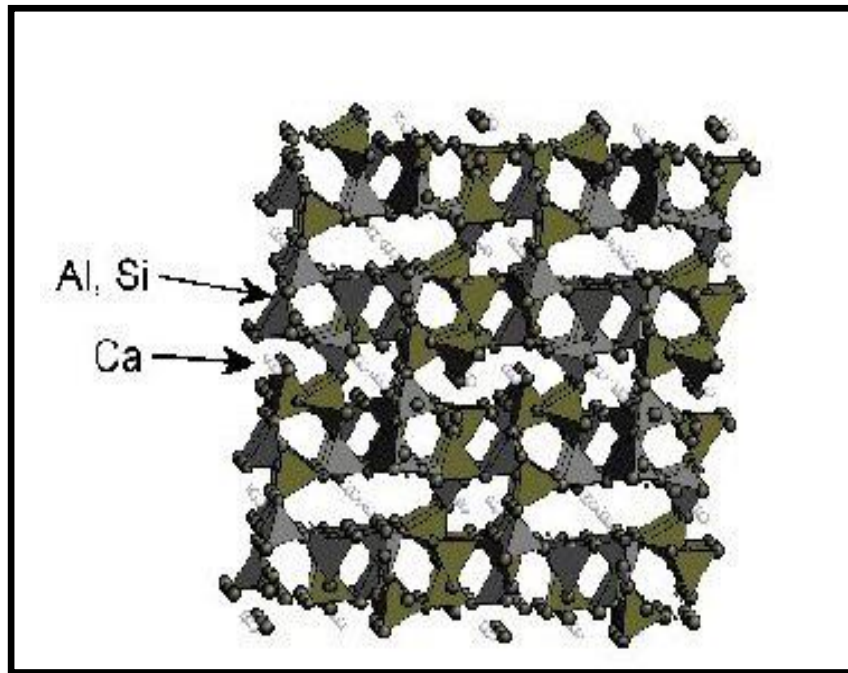
## II-2-3 البنية البلورية للأنورثيت

يظهر الأنورثيت ببنية بلورية ثلاثية الميل (triclinique) [73]، (نوعان فلسباتيان من الأنورثيت)، الأولى ذات خلية بسيطة (P) و الأخرى لها نفس الأبعاد تقريبا ولكن ذات خلية ممركرة (I).

الأنورثيت P له الثوابت الشبكية التالية [73]:

$$\begin{aligned} a &= 8.177\text{Å} & b &= 12.877\text{Å} & c &= 14.169\text{Å} \\ \gamma &= 91.22 & \beta &= 115.85 & \alpha &= 93.17^\circ \end{aligned}$$

تحتوي خلية الشبكة P على  $8Ca Al_2 Si_2 O_8$ ، أي ست عشر مواقع رباعية الوجوه متميزة عن بعضها البعض بلورياً. يكون متوسط البعد بين مركز الجسم الرباعي و ذرات الأكسجين (T-O) مساوياً تقريباً  $1.614 \text{ \AA}$  في ثمانية مواقع رباعية و مشغولة بذرات السليسيوم (Si)، الثمانية المتبقية يكون متوسط البعد (T-O) مساوياً  $1.749 \text{ \AA}$  و يكون مشغولاً بذرات الألمنيوم Al. ذرات الكالسيوم تتوزع على فراغات غير منتظمة محصورة بين عشر ذرات من الأكسجين، أين السبعة الأقرب جوار يتواجدون على بعد  $2.5 \text{ \AA}$  (الشكل 1-II).



الشكل 1-II البنية البلورية لمركب الأنورثيت

#### 4-2-II مخطط أطوار النظام $CaO-Al_2O_3-SiO_2$

مخطط الجملة  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$  موضح في الشكل 2-II، نجد في هذا المخطط الثلاثي خمسة عشرة مركباً كيميائياً [75]، عشر مركبات تنفكك:  $3CaO \cdot 2SiO_2$  و  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  و  $3CaO \cdot Al_2O_3$  و  $3CaO \cdot SiO_2$  و  $CaO \cdot Al_2O_3$  وخمسة مركبات تتصهر:  $CaO \cdot 2Al_2O_3$  و  $2CaO \cdot SiO_2$  و  $CaO \cdot SiO_2$  و  $5CaO \cdot 3Al_2O_3$



- ✓ معامل تمدد حراري ضعيف تتراوح قيمته بين 4,5 و  $6.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$
- ✓ عازليه عالية

يستعمل الأنورثيت في صناعة الخزفيات التقليدية كما يستعمل في الصناعات الكهربائية كعوازل و الإلكترونية كمساند للذرات التكاملية [76]. ومن التطبيقات الممكنة والمتوقعة كذلك لمركب الأنورثيت هي استعماله كمادة طبية فيما يخص العظم الاصطناعي وكذلك كل ما يتعلق بصناعة الأسنان ( الزراعة و الترميم ) انطلاقا من هذا المركب، وذلك لأن العديد من الزجاجيات والخزفيات الزجاجية بالإضافة إلى الخزفيات التي تحتوي على  $\text{CaO-SiO}_2$  أظهرت انسجاما حيويا جيدا [77،78].

## II-3 أهم المواد الداخلة في تحضير الأنورثيت

### II-3-1 الكاولان

الكاولان مادة طبيعية منتشرة بكثرة في جميع أنحاء العالم، تستخدم في صناعة الخزفيات التقليدية و الحديثة [79]. من أهم تطبيقاتها صناعة الورق والاسمنت وتبطين الأفران نظرا لدرجة انصهارها العالية [80].

إن أصل كلمة كاولان هو صيني ( اسم مدينة صينية ) أين كان استغلال هذه المادة لأول مرة، تتواجد الكاولان في الطبيعة في شكل قشور رقيقة وصغيرة جدا معينة أو سداسية الشكل، كما تتواجد في هيئة كتل طينية متماسكة أو هشّة [80]. تاخذ الكاولان اللون الأبيض أو الرمادي وذلك حسب تواجد المواد العضوية و بعض الشوائب كالكوارتز و الميكا [79،81].

الصيغة الكيميائية للكاولان النقي هي  $(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  وهذا يوافق النسب الوزنية التالية: % 39.53 وزنا من  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و % 46.50 وزنا من  $\text{SiO}_2$  بالإضافة إلى % 13.95 وزنا من  $\text{H}_2\text{O}$ . وبما أن الكاولان ليست نقية في الحالة الطبيعية فإن هذه النسب تتغير حسب نوع و طبيعة الشوائب المتواجدة بها [79،82،83].

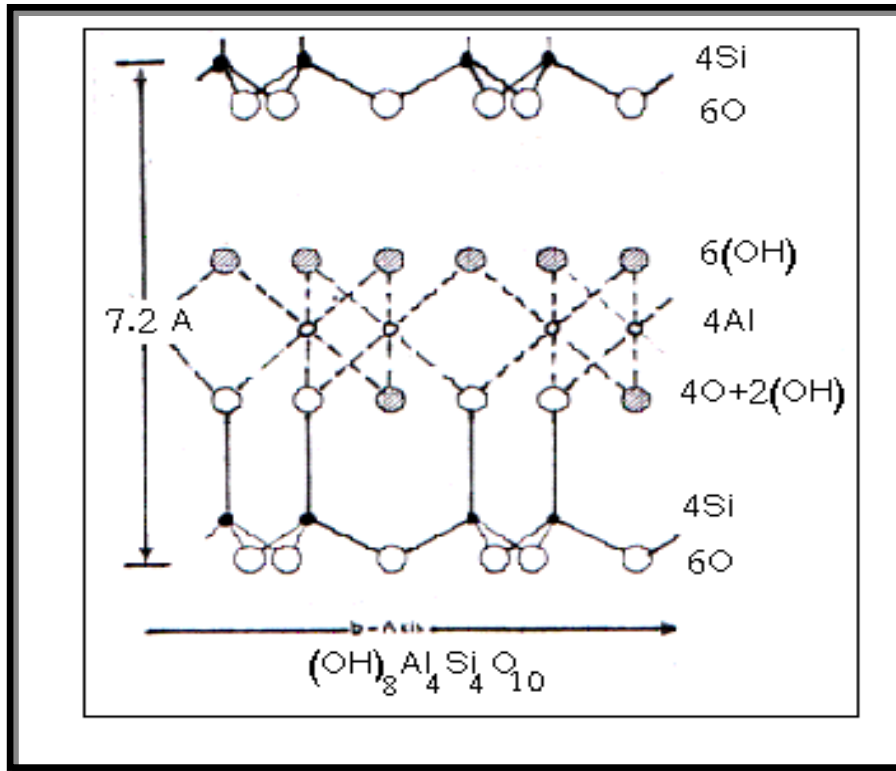
### 1- البنية البلورية

الكاولان في الأصل تتكون من صفائح عنصرية للمواد المشكلة لها، تتوضع فوق بعضا البعض [84]، هذه الصفائح تتكون عن طريق تجمع طبقات ثمانية الوجوه لعنصر Al الواقعة تحت الطبقة السداسية لرباعي السليكون، حيث تحنل ايونات السيليكون ( $\text{OH}^-$ ) رؤوس الثمانيات

غير المرتبطة برباعي وجوه السيليكون . يسمى هذا الجزء المتبلور من الكاولان بالكاولنيت، والذي يملك بنية بلورية ثلاثية الميل (الشكل 3-II) أبعاد خلقتها الأولية هي [85].

$$a=5.119 \text{ \AA} \quad b=8.932 \text{ \AA} \quad c=7.391 \text{ \AA}$$

$$\alpha=91.6^\circ \quad \beta=104.8^\circ \quad \gamma=89.9^\circ$$



الشكل 3-II البنية البلورية للكاولنيت

## 2- خصائصها

تمتاز الكاولان بخصائص ميكانيكية عالية من الصلادة ومقاومة الشد ، كما أن لها معامل تمدد حراري ضعيف و ناقلية حرارية منخفضة، كما تمتاز أيضا بمقاومتها لدرجات الحرارة العالية [87،86،81]

✓ الصلادة 2.5 GPa - 2.0 GPa

✓ مقاومة الشد 210 MPa - 50 MPa

✓ معامل التمدد الحراري  $10^{-6} / ^\circ\text{C}$  ( 7 – 5 )

✓ الناقلية الحرارية  $10^{-3} \text{ cal / cm.s.}^\circ\text{C}$  ( 5 – 4 )

✓ درجة حرارة الاستعمال  $1400^\circ\text{C}$

✓ الكتلة الحجمية  $2.63 \text{ g/cm}^3 - 2.6 \text{ cm}^3/\text{g}$

## II-3-2 كربونات الكالسيوم

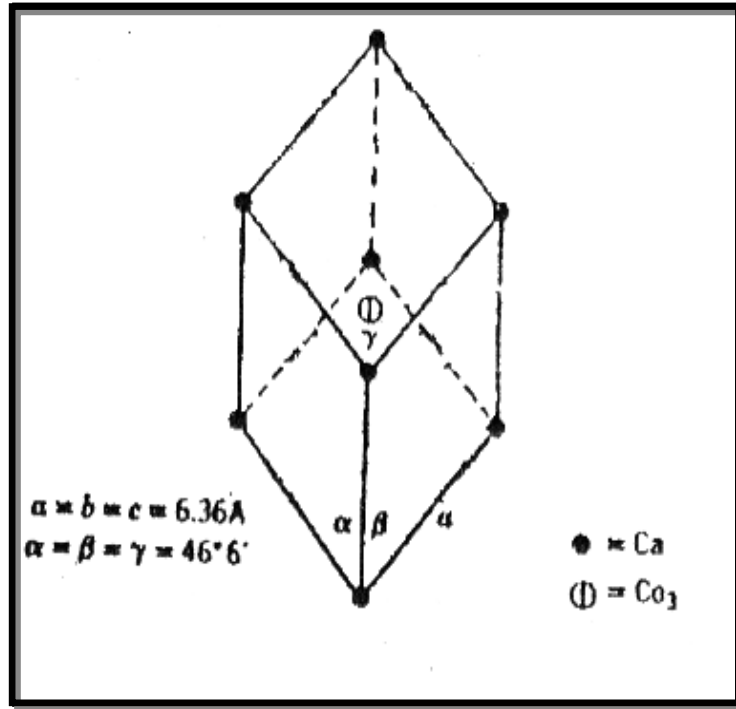
تتواجد كربونات الكالسيوم على شكل صخور في جميع أنحاء العالم منها الجزائر، تأخذ اللون الأبيض في حالة ما اذا كانت نقية، صيغتها الكيميائية  $\text{CaCO}_3$  وكتلتها المولية تقدر بحوالي  $(M= 100.1 \text{ g/mol})$ ، كتلتها الحجمية النظرية حوالي  $2.71 \text{ g/cm}^3$  [88].

درجة نقاوة  $\text{CaCO}_3$  الطبيعية عالية جدا مقارنة مع بقية المواد الأولية الأخرى، حيث تصل درجة نقاوة  $\text{CaCO}_3$  الطبيعية إلى أكثر من 98%. أما النسبة المتبقية أي % 2 فهي عموما عبارة عن أكاسيد مثل  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  و  $\text{SiO}_2$  [91،88]. كما يمكن أن تحتوي كذلك على شوائب ككربونات المغنيزيوم ( $\text{MgCO}_3$ )، حيث أن هذه الشوائب يمكن أن تكون موزعة بانتظام على المادة الأم أو على شكل تجمعات بالشقوق الصخرية [91]

### 1- خصائصها الفيزيائية

بنية الكلس الحجري ( $\text{CaCO}_3$ ) هي سداسي موشوري (شبكة ثلاثية متساوية الأحرف [88]). حيث تتوزع ذرات الكالسيوم على رؤوس متوازي السطوح وجزيئات  $\text{CO}_3$  بمركزه كما يبينه الشكل II-4.

لا تصل كثافة كربونات الكالسيوم الطبيعية إلى الكثافة النظرية، نظرا لتواجد الفراغات بين الحبيبات وداخلها وهذا نتيجة تكوينها الأولي. تختلف نسبة هذه الفراغات باختلاف مناطق تواجدها وهي عادة لا تتجاوز % 20 ولا تقل عن % 0.3 من الحجم الكلي [91،88]



الشكل II-4 بنية الخلية الأولية لكريونات الكالسيوم [91].

## 2- خصائصها الميكانيكية

تمتاز كربونات الكالسيوم بخصائص ميكانيكية جيدة، حيث نجد [92،93]:

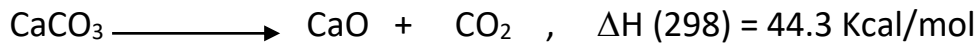
✓ صلادة ما بين 80 GPa و 190 GPa .

✓ معامل التمدد  $5.10^{-6} \text{ m/}^\circ\text{C}$ .

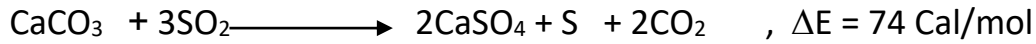
✓ معامل يونغ ما بين  $2.2.10^4 \text{ N/m}^2$  و  $8.48.10^4 \text{ N/m}^2$ .

## 3- خصائصها الكيميائية

تعتبر كربونات الكالسيوم مركباً غير خامل، لهذا فاستعمالاتها الفيزيائية أكثر من استعمالاتها الكيميائية. من أهم خصائصها الكيميائية تفككها بارتفاع درجة الحرارة، لتعطي أكسيد الكالسيوم وغاز ثاني أكسيد الكربون وفق المعادلة الكيميائية التالية [94].



كربونات الكالسيوم تتفاعل بسهولة مع الأحماض القوية لتعطي ملحا زائد غاز ثاني أكسيد الكربون مع انتشار حرارة، و تتفاعل مع أكسيد الكبريت عند درجات حرارة عالية نسبيا ( $T \geq 95^\circ\text{C}$ ) [95]، فتعطي الكبريت مع المادة الأساسية لصناعة الجبس و ذلك وفق المعادلة أدناه.



#### 4- الكلسنة

عند تسخين الكلس الحجري ( $\text{CaCO}_3$ ) إلى درجات حرارة ملائمة ولزمن كاف يتفكك إلى غاز ثاني أكسيد الكربون  $\text{CO}_2$  والكلس  $\text{CaO}$ ، فلكل 1 Kg من الكربونات نحتاج إلى طاقة قدرها 1.7 MJ عند درجة الحرارة  $T(c) = 900^\circ\text{C}$  [95].

إن درجة حرارة التفكك والزمن اللازم لذلك مرتبط بعدة عوامل، منها خاصة الوسط المحيط بالمادة المعالجة ( $\text{CaCO}_3$ )، حيث أنه كلما قل ضغط  $\text{CO}_2$  في الجو المحيط بها كلما كانت درجة التفكك  $T(c)$  اللازمة لذلك أقل. فالوسط الذي يحتوي على % 100 من  $\text{CO}_2$  وضغط يساوي إلى الضغط الجوي فإن درجة حرارة التفكك تقدر بحوالي  $T(c) = 990^\circ\text{C}$ ، ودرجة التفكك في الهواء هي  $T(c) = 700^\circ\text{C}$ ، أما إذا كان ضغط البخار منخفضا مثلا عندما يكون  $P = 2.10^{-5} \text{ Pa}$  فإن درجة حرارة التفكك تنخفض إلى  $T(c) \leq 500^\circ\text{C}$  [95-97].

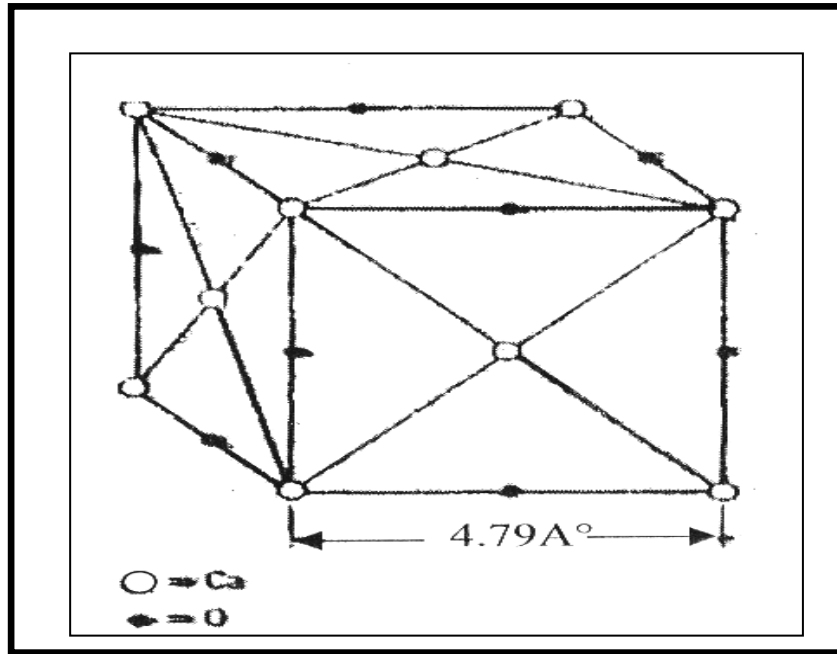
#### II-3-3 أكسيد الكالسيوم ( $\text{CaO}$ )

أكسيد الكالسيوم عبارة عن مسحوق أبيض يستخلص بواسطة عملية تسخين كربونات الكالسيوم ( $\text{CaCO}_3$ ). يدخل في صناعة الإسمنت كمادة أساسية [98]. وكذا في صناعة الزجاج بمختلف أنواعه [99،100] والنحاس والذهب [101،102]، كما يستعمل أيضا في تصفية الحديد، حيث يضاف إلى خام الحديد المصهور ليتفاعل مع أكسيد السيليسيوم [103]، إضافة إلى أنه مادة حرارية مهمة جدا في كثير من التطبيقات الصناعية. يعتبر الكلس ( $\text{CaO}$ ) مادة غير مستقرة كيميائيا، حيث أنه يتفاعل مع الماء بسهولة ليعطي ماءات الكالسيوم.



1- بنيته

إن بلورة الكلس (CaO) عبارة عن شبكتين مكعبتين ممرزيتي الوجوه متداخلتين (الشكل II- 5) ، إحداهما للكالسيوم والأخرى للأوكسجين ، يضم كل ذرة أوكسجين إلى ذرة كالسيوم أو العكس نحصل على شبكة مكعبة بسيطة (SC). المسافة بين كل ذرتين من نفس النوع تساوي  $a = 4.81 \text{ \AA}$  [89].



الشكل II- 5- بنية الخلية الأولية لأوكسيد الكالسيوم [89]

2- خصائص الميكانيكية

- ✓ قساوته ما بين 2 و3 على سلم موهس
- ✓ معامل تمدده ضئيل جدا بحيث يقدر بحوالي  $1.38 \cdot 10^{-7} \text{ m/}^\circ\text{C}$  عند درجات الحرارة المحصورة من  $T = 0 \text{ }^\circ\text{C}$  إلى  $T = 1700 \text{ }^\circ\text{C}$  [91]
- ✓ درجة انصهاره عالية جدا  $T(f) = 2625 \text{ }^\circ\text{C}$  [104]

### 3- خصائص الكيمائية

إن أهم خاصية يمتاز بها أكسيد الكالسيوم هو تفاعله مع الماء، فعند إضافة الماء له فإنه يعطي ماءات الكالسيوم وحرارة شديدة منتشرة وفق المعادلة التالية:



الناتج من التفاعل عبارة عن مسحوق ذو حبيبات دقيقة جدا وأشد بياضا من الكلس، ويرجع ذلك إلى سرعة التفاعل والطاقة العالية الناتجة منه. وبالإضافة إلى تفاعله مع الماء فإن CaO يتفاعل مع الأحماض سواء كانت قوية أو ضعيفة [91].

### II-4 طرق تحضير مركب الأنورثيت

الانورثيت احد الخزفيات التقنية الحديثة النادرة طبيعيا. الشيء الذي حث الباحثين خلال السنوات الأخيرة إلى البحث عن الطرق الممكنة لتحضيره بأقل تكلفة ممكنة مع الحفاظ على أهم خصائصه الفيزيائية و الكيمائية و بنسبة تليد جيدة. بالاستناد إلى الدراسة النظرية وبعض الأبحاث التي أجريت في نفس السياق تبين وجود ثلاث طرق ممكنة لتحضير الأنورثيت [105،106] تتمثل في:

✚ طريقة الصول - جال.

✚ طريقة الخزفيات الزجاجية.

✚ طريقة التحضير انطلاقا من المواد الأولية الصلبة.

### II-4-1 تحضير الانورثيت انطلاقا من المواد الأولية الصلبة

طريقة التحضير انطلاقا من المواد الأولية الصلبة هي الطريقة البسيطة و الغير مكلفة مقارنة مع بقية الطرق الأخرى. بصفة عامة يتم خلال هذه الطريقة تحضير مركب الانورثيت كما تحضر أي قطعة خزفية وفق المراحل الأساسية التالية.

**1- تحضير وتنشيط المسحوق**

يتم في هذه المرحلة سحق المواد الأولية ومجانستها من اجل الحصول على مسحوق ذو حبيبات أولية صغيرة جدا، فتخلق مساحات تلامس أكبر وبالتالي ترفع من فعالية التليبد [107]. أكثر تقنيات السحق استعمالا في الصناعة هي السحق بواسطة الكريات، حيث يتم وضع المادة المراد سحقها داخل علبه ذات شكل أسطواني قابلة للدوران حول محور ثابت مع الاهتزاز، أين تتواجد كريات من الألومين ويتم السحق في وجود الماء المقطر [107] ويعرف هذا السحق بالسحق الرطب.

**2- التشكيل**

تسمح عملية التشكيل بإعطاء المادة الأولية شكلاً معيناً يتناسب و الهدف منها. من أهم طرق التشكيل تقنية الكبس المحوري يتم فيها التشكيل عن طريق آلة ضغط مناسبة، أين يطبق على المسحوق الموجود داخل القالب ضغطا مناسباً يسمح بتشكيله ( الشكل II-6). الضغط المطبق يولد التحام أولي بين الحبيبات، أين نحصل في النهاية على عينة متماسكة بشكل كاف يسمح بنقلها إلى الفرن [107].

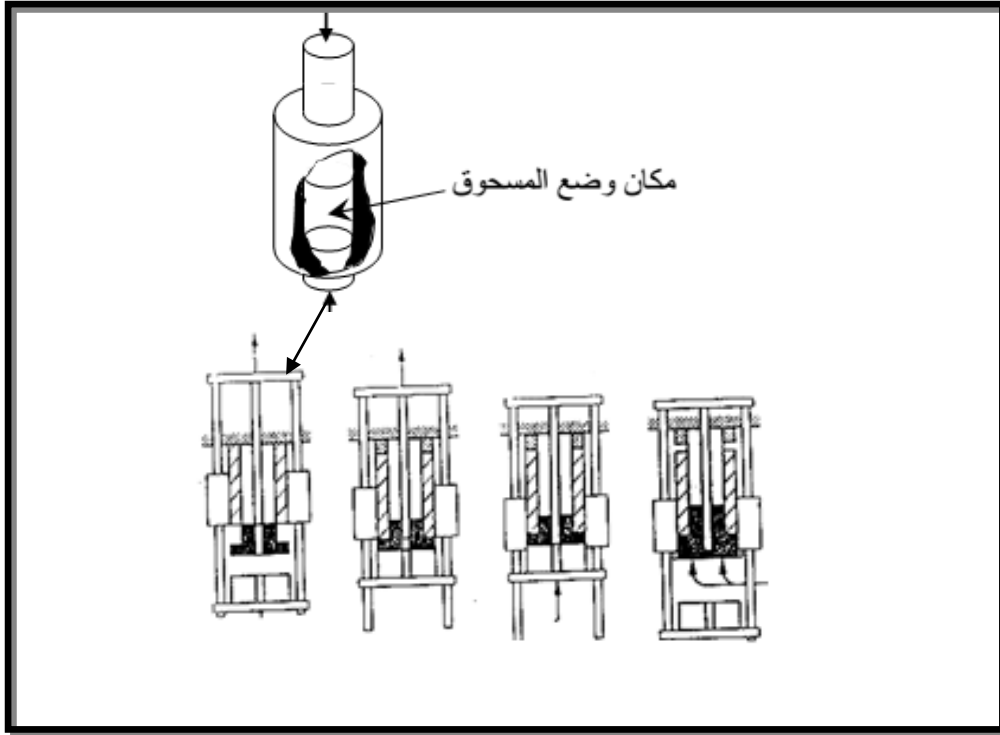
**3- التليبد**

التليبد أهم مرحلة في صناعة الخزفيات، وهو ظاهرة معقدة ولا يوجد مفهوم دقيق ومحدد لها وهذا بسبب تداخل مختلف عوامل وشروط التليبد في ما بينها. على الرغم من ذلك يكمن القول أن التليبد هو عملية معالجة حرارية تعمل أساسا على إزالة الفراغات بين حبيبات المادة الأولية و التي تكون علي شكل مسحوق مضغوط غير متماسك جيدا وتطورها إلى مادة صلبة و صلدة ذات خصائص أهمها (الشكل II -7) [108-110]:

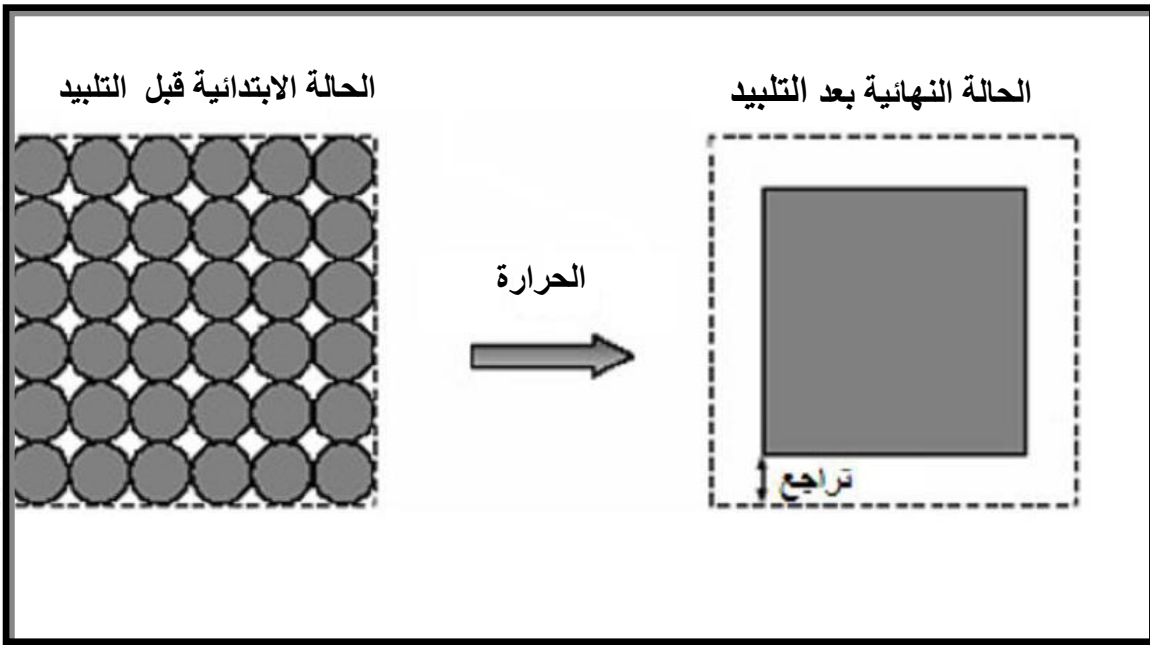
- ✓ نقص في الأبعاد الأولية للعينة وزيادة في الكتلة الحجمية.
- ✓ نقص في الطاقة السطحية الإجمالية للمادة نتيجة نمو الحبيبات
- ✓ زيادة في عدد الروابط بين الحبيبات وكذا شدة التماسك بينها.
- ✓ تحسن في الخصائص الميكانيكية

**4- التحسين والإتقان**

بعد عملية التليبد تكسب القطعة الخزفية ميزاتها النهائية، و يصبح من غير الممكن التغيير في شكلها، بينما يمكن التحسين في سطحها مثلا باستعمال أدوات ماسية مناسبة.



الشكل II-6 قالب مخبري لصنع العينات بواسطة تقنية الكبس المحوري



الشكل II-7 نظام مكون من أفراس مرتبة في شبكة مربعة قبل وبعد التليد

## II-5 نبذة عن تاريخ تحضير الأنورثيت

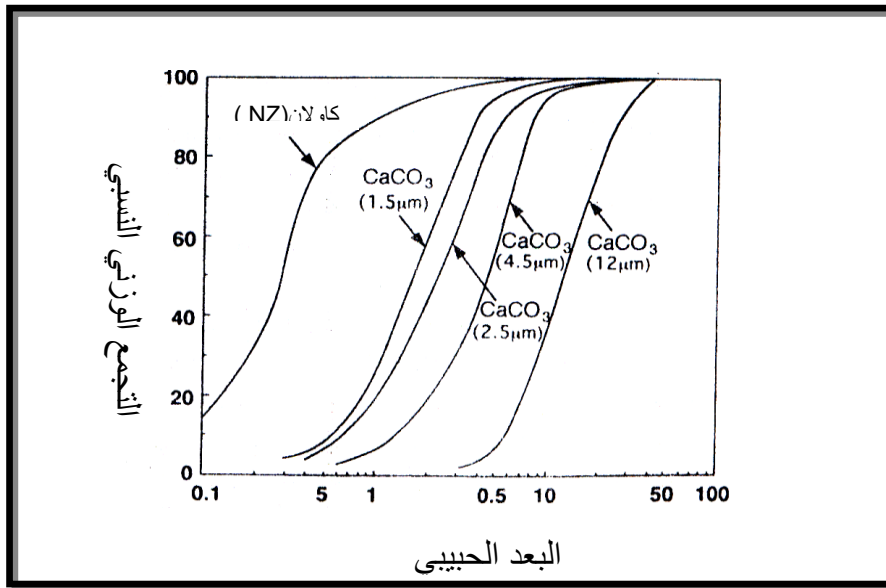
يتشكل الأنورثيت صناعيا عن طريق خلط و سحق مواد ألنوسليكاتية تتواجد بنسب عالية في مادة الكاولان بمختلف أنواعها و مركبات كالسيومية مثل كربونات الكالسيوم، هيدروأكسيد الكالسيوم، وأكسيد الكالسيوم [111]. ظهرت خلال السنوات الأخيرة عدة نشرات اهتمت بدراسة وتحضير الأنورثيت، ففي عام 1994م تمكن كوباشي و رفقاؤه [112،113] و لأول مرة من تحضير مركب الأنورثيت انطلاقا من مواد أولية بسيطة تتمثل في الكاولان و كربونات الكالسيوم و تحصلوا على نسبة 94% من الكثافة النظرية عند درجة حرارة منخفضة 1000°C. الباحث كوباشي اعتمد على عدة عوامل أهمها:

- ✓ نقاوة الكاولان (نقي نسبيا)
- ✓ صغر حجم حبيبات كربونات الكالسيوم (الشكل II-8)
- ✓ السحق بالكريات و المجانسة عن طريق الاهتزازات فوق السمعية

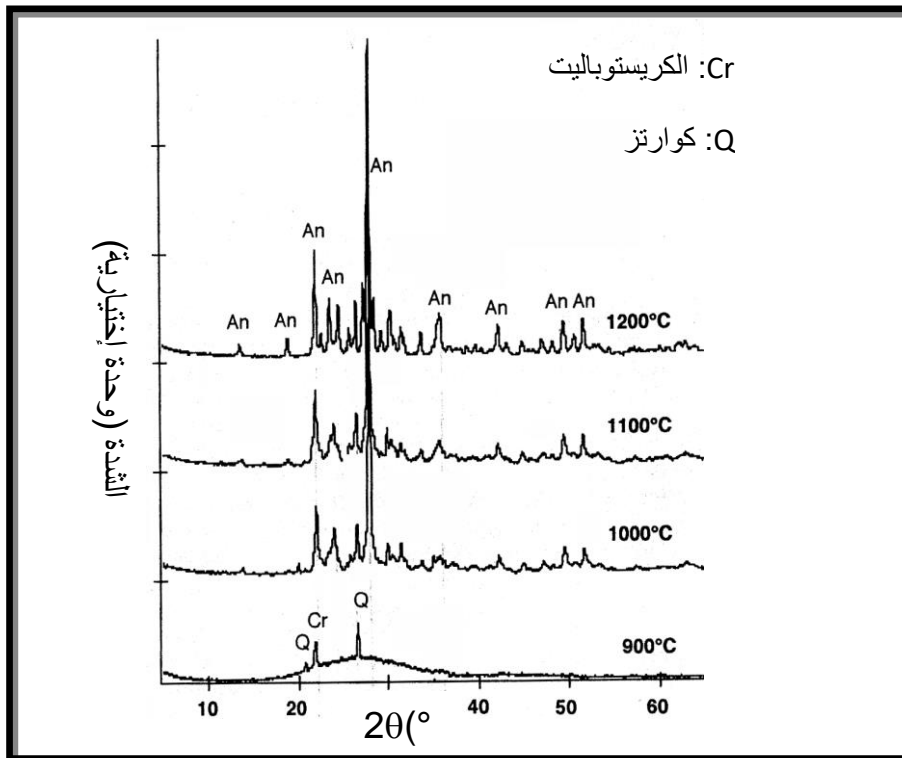
الباحث كوباشي قام بدراسة تطور مختلف التغيرات البلورية الحاصلة أثناء المعالجة الحرارية، و تبين تشكل الطور اللابلوري عند درجات الحرارة الأقل من 900°C و تبلور مركب الأنورثيت بعد ذلك كما هو مبين في الشكل II-9. يعتبر كوبياشي أول من تحصل على هذه النتائج باستعماله هذه الطريقة.

تمكن بودشيشة و رفقاؤه [2] من تحضير مركب الأنورثيت انطلاقا من الكاولان المحلية ( صنف DD<sub>2</sub>) و هيدروأكسيد الكالسيوم ، المضاف بالنسب الوزنية ما بين 15 % و 20%. تمت المعالجة عند درجات الحرارة من 950°C إلى 1200°C، بدا التشكل و التليد ما بين 850°C و 900°C. وقد وصلت الكثافة الحجمية إلى 2.56 g/cm<sup>3</sup> للعينات الملبد عند 900°C بينما تصل هذه الأخيرة إلى حوالي 2.63 g/cm<sup>3</sup> عند الدرجة 1000°C.

الباحث قشي [114] تمكن هو الآخر من إعداد مركب الأنورثيت انطلاقا من مواد أولية محلية بسيطة متواجدة بكثرة في الجزائر و المتمثلة الكاولان (DD<sub>3</sub>) و أكسيد الكالسيوم (CaO) المستخلص من كربونات الكالسيوم (CaCO<sub>3</sub>)، تحصل على نسبة تليد مقبولة في مرحلة أولى تقدر بحوالي 94% من الكثافة النظرية لمركب الأنورثيت وهذا عند درجة الحرارة 1000°C.



الشكل II-8- توزيع البعد الحبيبي لكاربونات الكالسيوم و الكاولان



الشكل II-9- طيف انعراج الأشعة السينية لعينات مشكلة من المزيج كاولان - كربونات الكالسيوم

الجزء الثاني

الدراسة التجريبية

## الفصل الثالث

## دراسة المواد الأولية والطرق التجريبية المتبعة

نتطرق في هذا الفصل لدراسة :

✓ المواد الأولية المستعملة

✓ الإضافات المستعملة ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ;  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )

✓ الطرق التجريبية المتبعة

✓ طريقة تحضير سائل الجسم المقلد ( SBF )

✓ طرق التحليل والقياس بالإضافة لأهم الأجهزة المستعملة



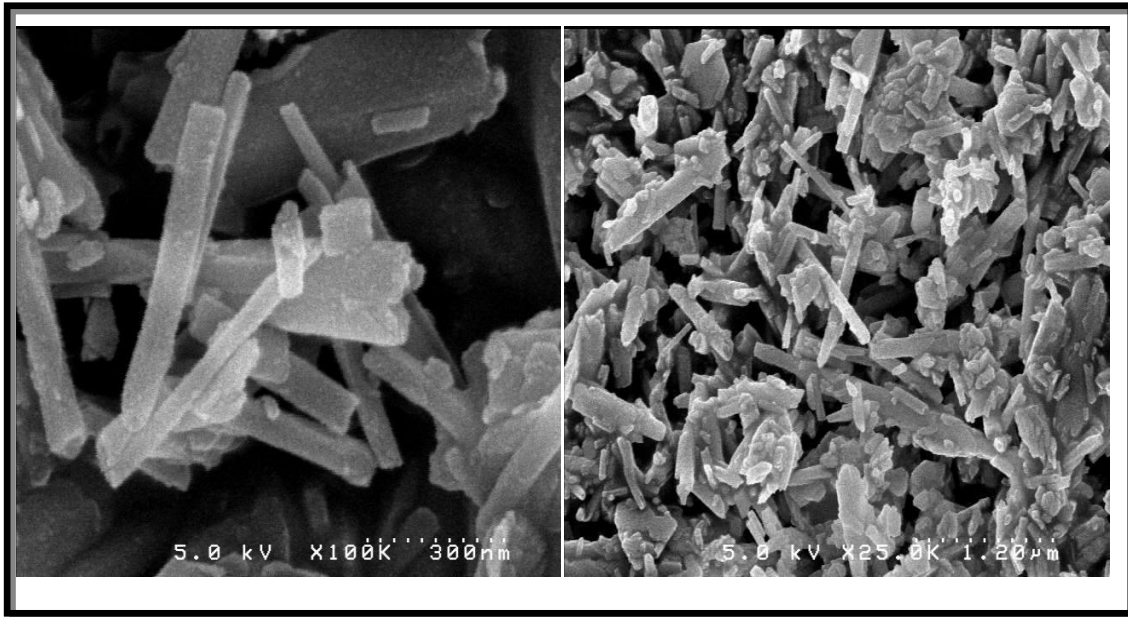
## دراسة المواد الأولية والطرق التجريبية المتبعة

## 1-III دراسة المواد الأولية:

في هذا العمل تم تحضير مركب الأنورثيت ذي الصيغة الكيميائية ( $2\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{CaO}$ ) انطلاقاً من مواد أولية صلبة، وهي أكسيد الألمنيوم وأكسيد السليسيوم المتواجدان معاً بنسب عالية في مادة الكاولان و أكسيد الكالسيوم المستخلص من كربونات الكالسيوم.

## III-1-1 الكاولان (DD2)

تعتبر الكاولان في بحثنا هذا المادة الأولية الأساسية لتحضير الأنورثيت وتم الحصول عليها من جبل الدباغ بضواحي مدينة قالمة (يرمز لها ب DD2)، تمتاز بلونها الأبيض وكتلة حجمية تقدر بحوالي  $2.53 \text{ g/cm}^3$ . الشكل 1-III يمثل صورة بالمجهر الإلكتروني لحبيبات المادة الخام والتي تبدو بشكل عصوي.



الشكل 1-III صورتان بالمجهر الإلكتروني الماسح لحبيبات مادة الكاولان الخام (DD2)

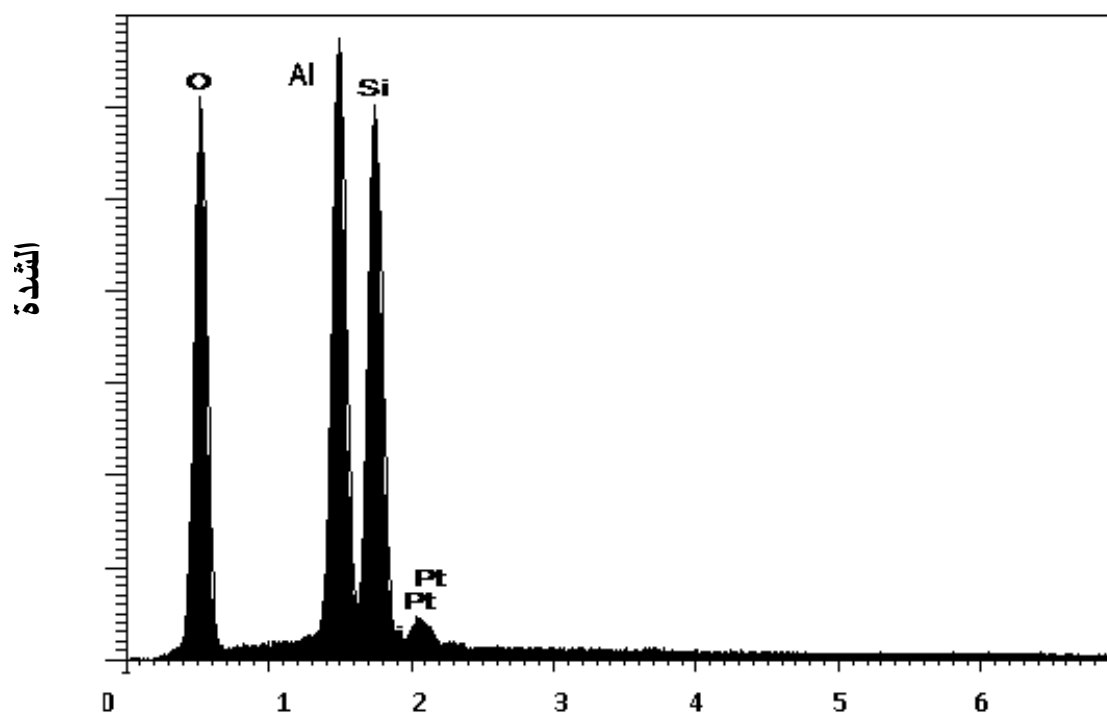
## 1- التحليل الكيميائي للكاولان (DD2)

استخدمت الأشعة السينية المفلورة لمعرفة التركيب الكيميائي وكذلك النسب الوزنية لمختلف العناصر الداخلة في تركيب المواد الأولية المستعملة في هذا البحث. حيث أعطى التحليل الكيميائي للكاولان (DD2) النتائج المبينة في الجدول 1-III، كما تبين النتائج أن الكاولان (DD2) تتكون أساساً من السيليس ( $\text{SiO}_2$ ) والألومين ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) وكذلك بعض الشوائب وهذا

ما تؤكدته نتائج التحليل الكيميائي للعناصر الموضحة في الشكل III-2. نشير فقط أن الخط الموافق لمادة البلاتين (Pt) ناتج عن استخدام هذه الأخيرة لتكسية سطح العينة ولا تدخل في تركيب الكاولان (DD2).

الجدول III-1 التركيب الكيميائي للكاولان (DD2)

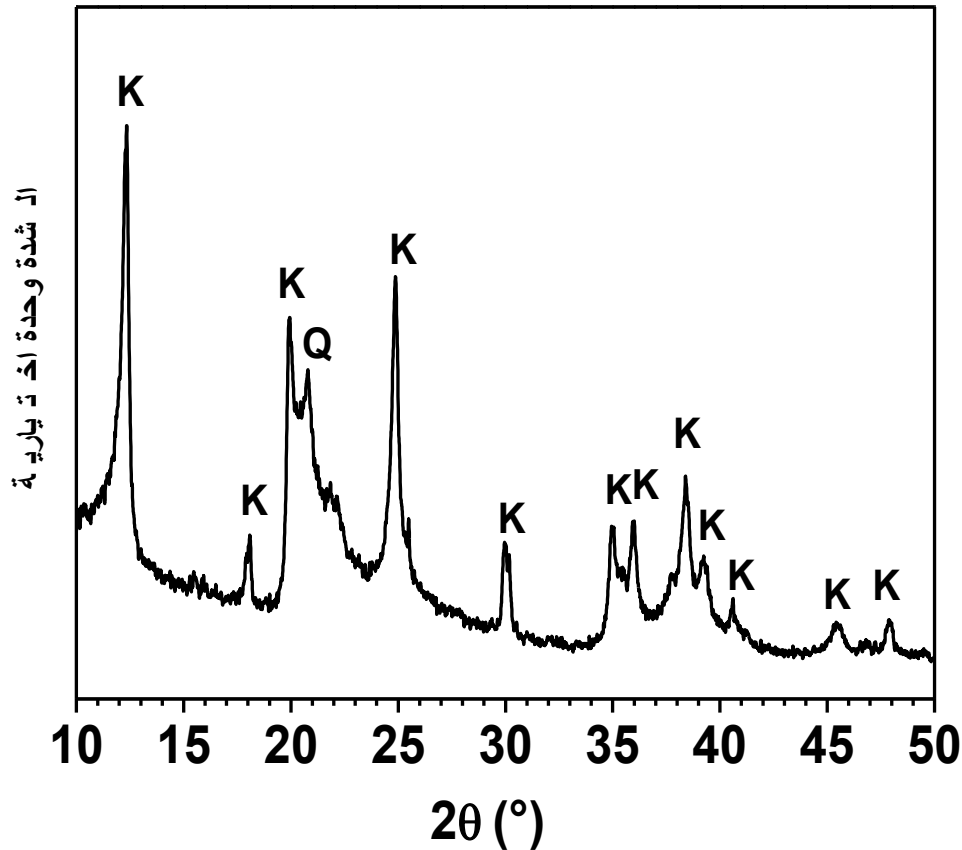
L.O.I	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	الأوكسيد
18.73	0.23	0.22	0.32	0.95	45.00	33.43	1.12	النسبة الوزنية (%)



الشكل III-2 التركيب الكيميائي للكاولان (DD2)

## 2-انعراج الأشعة السينية

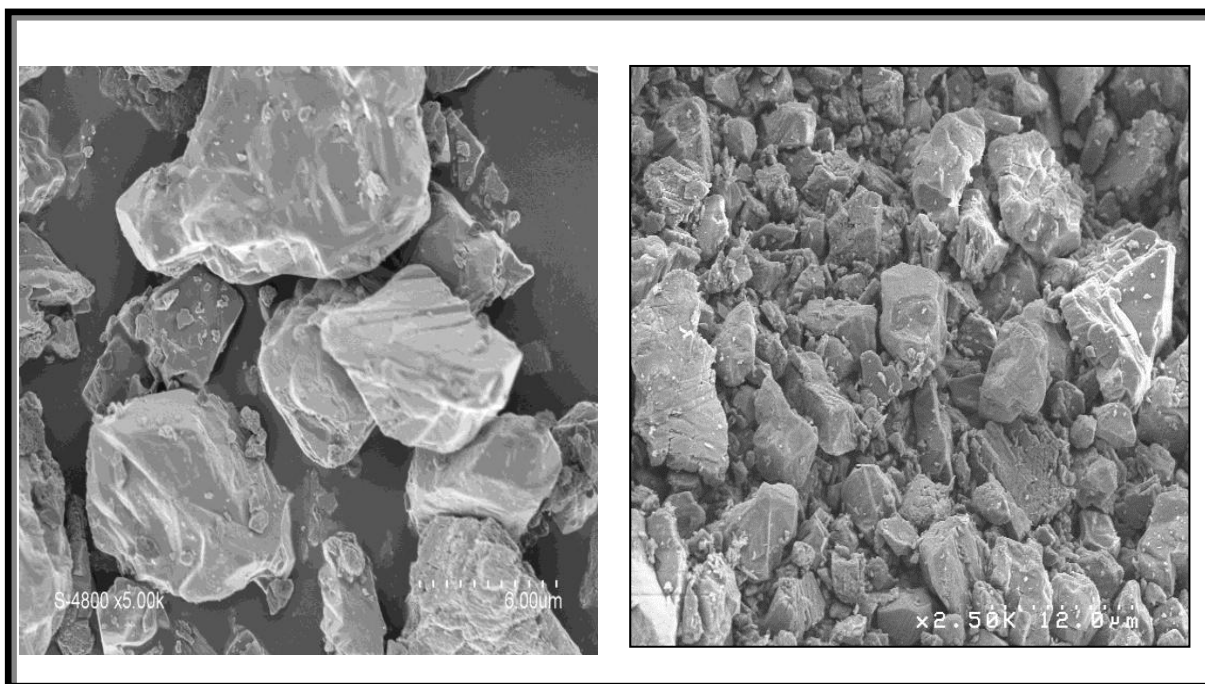
يبين الشكل III -3 طيف انعراج الأشعة السينية لمادة الكاولان (DD2) ، كما ان كل خطوط الانعراج التي تظهر هي تابعة لمادة الكاولان.



الشكل III -3 طيف انعراج الأشعة السينية ( $\lambda_{\text{K}\alpha\text{Cu}}$ ) للكاولان DD2 حيث K الكاولان و Q الكوارتز على الترتيب.

III -1-2 كربونات الكالسيوم ( $\text{CaCO}_3$ )

تم جلب كربونات الكالسيوم من محجره بونواره بضواحي مدينة قسنطينة، وهي عبارة عن مسحوق ذو لون أبيض ناصع، تقدر كتلتها الحجمية بحوالي  $2.68 \text{ g/cm}^3$  وهذا ما يعادل 98.90% من الكثافة النظرية. الشكل III-4 يمثل صورة بالمجهر الالكتروني الماسح لكربونات الكالسيوم ( $\text{CaCO}_3$ ) والتي تبدو على شكل حبيبات.



**الشكل III -4** صورتان بالمجهر الالكتروني الماسح لحبيبات مادة كاربونات الكالسيوم  
(  $\text{CaCO}_3$  )

**1- التحليل الكيميائي لكاربونات الكالسيوم ( $\text{CaCO}_3$ )**

أعطى التحليل الكيميائي لكاربونات الكالسيوم المستعملة النتائج المبينة في **الجدول III -2**.  
النتائج بينت نقاوة لكاربونات الكالسيوم.

**الجدول III -2** التركيب الكيميائي لكاربونات الكالسيوم ( $\text{CaCO}_3$ )

SO <sub>3</sub>	Cl	SrO	CaO	K <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	الأكسيد
0.011	0.037	0.013	99.692	0.007	0.145	0.088	0.006	النسبة الوزنية
								%

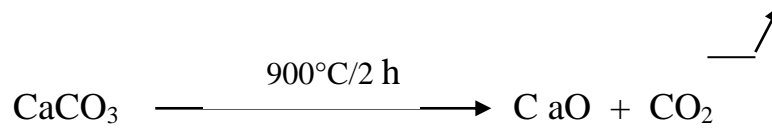
**2- انعراج الأشعة السينية**

بينت نتائج حيود الأشعة السينية الموضحة في **الشكل III -5** بعد تحليلها أن كل خطوط الانعراج تابعة لكاربونات الكالسيوم كما أنه يوجد تطابقاً تام مع طيف انعراج الأشعة السينية لكاربونات الكالسيوم المخبرية والتي تصل درجة نقاوتها إلى % 99.89.

## III- 3-1- استخلاص أكسيد الكالسيوم (CaO)

للحصول على مركب أكسيد الكالسيوم الواجب إضافتها إلى الكاولان لتشكيل مركب الأنورثيت اتبعنا نفس الخطوات التي قام بها سحنون وقشي [114] والمتمثلة في استخلاص CaO انطلاقا من كربونات الكالسيوم (CaCO<sub>3</sub>).

أخذنا كمية من كربونات الكالسيوم ثم توضع هذه الأخيرة في فرن كهربائي لغرض الكلسنة عند 900 °C لمدة 2 ساعة أين يمكننا استخلاص أكسيد الكالسيوم وفق المعادلة التالية:



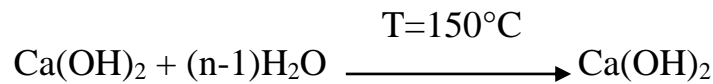
بعد عملية الكلسنة تحصلنا على مسحوق أكسيد الكالسيوم ذو لون أبيض وهش جدا فبمجرد تعرضه إلى أدنى ضغط ميكانيكي يتفتت و يصبح عبارة عن مسحوق ذو حبيبات دقيقة جدا.

بالرجوع لدراسة النظرية نعلم أن مركب CaO يتفاعل بسرعة مع الماء ولهذا أخذنا كمية من المسحوق الناتج عن الكلسنة وأضفنا له كمية من الماء كافية لإحداث التفاعل التالي:

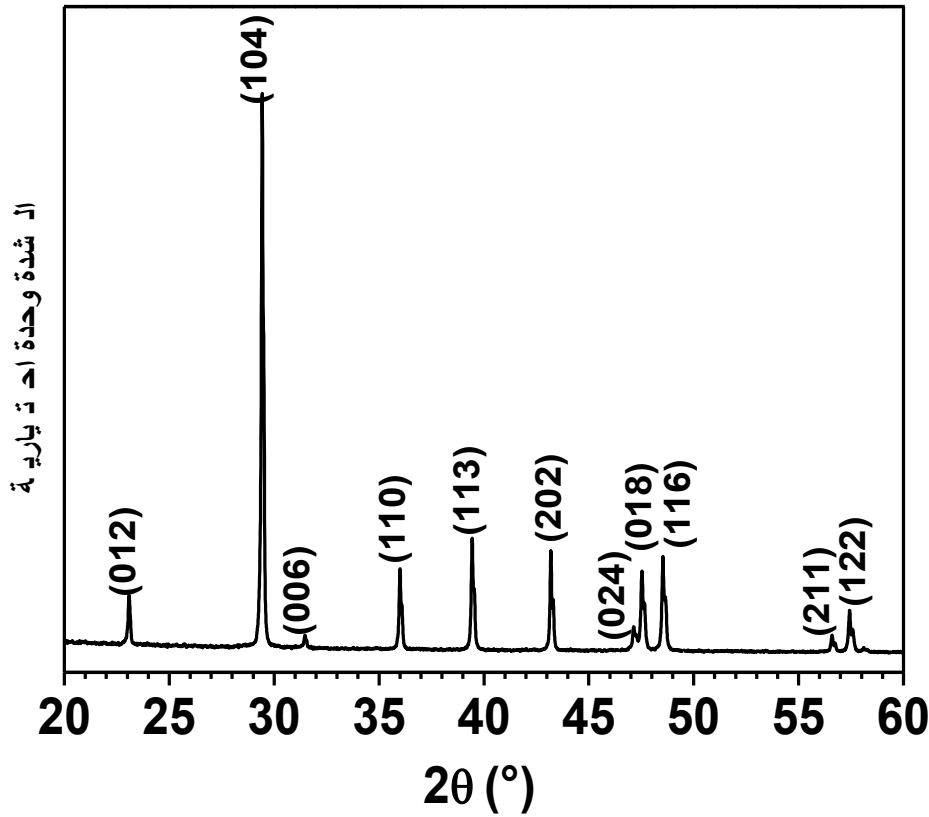
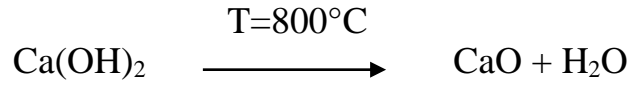


والتفاعل الحادث يكون شديدا وسريعا ومنتجا للحرارة حيث أنه بمجرد ملامسة الكلس للماء يتحلل معطيا حبيبات دقيقة جدا من ماءات الكالسيوم.

وللتخلص من الماء الزائد نجفف الناتج وفقا للمعادلة التالية:



اعتمادا على النتائج المتحصل عليها من طرف سحنون وشقي وشحلاط تم اختيار درجة الحرارة  $800^{\circ}\text{C}$  من اجل تفكك هيدروكسيد الكالسيوم ليعطي أكسيد الكالسيوم أما الماء فيتبخر حسب المعادلة التالية:



الشكل III-5- طيف انعراج الأشعة السينية ( $\lambda_{\text{Cu K}\alpha}$ ) لكاربونات الكالسيوم ( $\text{CaCO}_3$ )

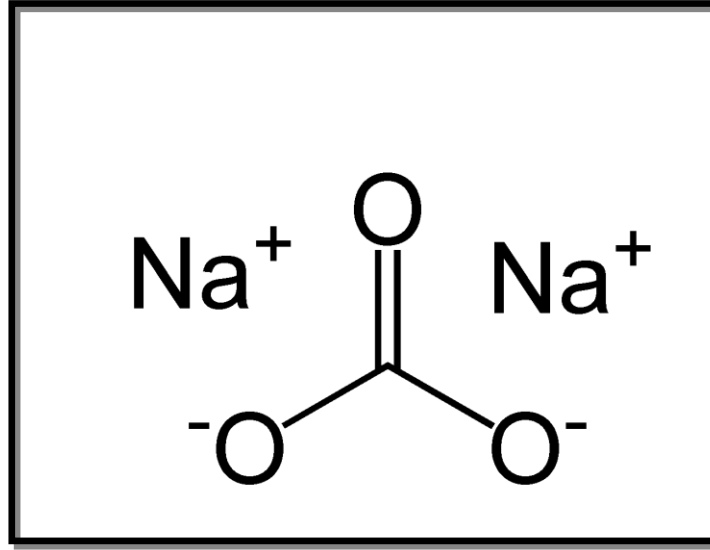
### III-1-3 الإضافات

لغرض تنشيط عملية تليبد مركب الانورثيت و تحسين خواصه الفيزيائية و الحيوية تمت إضافة كل من : كربونات الصوديوم ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ، أكسيد الحديد الثلاثي ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

#### 1- كربونات الصوديوم ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )

كربونات الصوديوم مركب كيميائي له الصيغة  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ويدعى أيضا بالاسم الشائع رماد الصودا أو صودا الغسيل (الشكل III-6) ، يتواجد بالشكل العادي على شكل بودرة بيضاء عالية

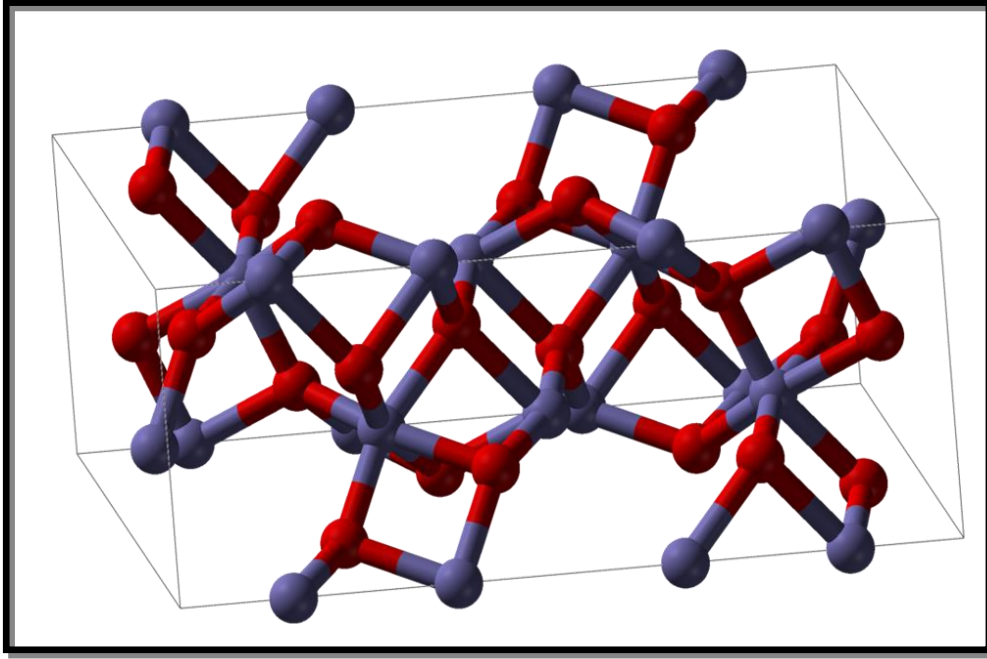
النقاوة، ومحاليله في الماء قلوية يمكن أن يتواجد طبيعيا أو صناعيا. تم إضافة مركب كربونات الصوديوم لأن الدراسة النظرية تؤكد إمكانية تواجد عنصر الصوديوم في موضع الكالسيوم ولكن لا يجب أن تتعدى 10% من تواجد الكالسيوم [115]. وبالتالي إمكانية تفاعل كربونات الصوديوم مع المواد الأولية مشكلا طوراً سائلا يساعد في تنشيط التلبيد، إضافة لإمكانية تحسين الخصائص الحيوية لمركب الانورثيت.



الشكل III-6 بنية كربونات الصوديوم

## 2- أكسيد الحديد الثلاثي (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

أكسيد الحديد مركب كيميائي له الصيغة Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، يكون على شكل مسحوق بلوري بني محمر يتواجد طبيعيا في معدن الهيماتيت والذي يمثل خامة الحديد الرئيسية (الشكل III-7). من خلال التحليل الكيميائي للكاولان نجد أن Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> يتواجد في مادة الكاولان كمادة شائبة. وسعياً منا لإثبات إمكانية استعمال الكاولان دون عائق Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> تم استعمال أكسيد الحديد كإضافة، كما نهدف أيضاً لدراسة تأثير إضافة بنسب معينة من أكسيد الحديد الثلاثي في التلبيد والخصائص الحيوية للانورثيت.



الشكل III-7- بنية أكسيد الحديد

### III-2 الطرق التجريبية المتبعة

#### III-2-1 تحضير مركب الأنورثيت

الهدف من خلال هذه البحث وكمحلة أولى هو محاولة تحضير مركب الأنورثيت انطلاقا من مواد أولية بسيطة مع السعي للحصول على نسبة تلبيد جيدة.

لتحضير مركب الأنورثيت ذي الصيغة الكيميائية (  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  ) وبعد القيام بعملية حسابية بسيطة تبين أن نسبة  $\text{CaO}$  الواجب إضافتها إلى الكاولان التي تحتوي على نسبة 43% من  $\text{SiO}_2$  و 37% من  $\text{Al}_2\text{O}_3$  هي 20.16%.

وبعد تحديد نسبة الأكسيد الداخلة في عملية التحضير اتبعنا الخطوات العامة لصناعة الخزفيات التقليدية كالتالي:

- ✓ سحق المواد الأولية ومجانستها (تحضير المسحوق).
- ✓ تشكيل العينات.
- ✓ تلبيد العينات.



**1- تحضير المسحوق**

من أجل التوصل إلى أفضل طريقة لتحضير وتلييد مركب الأنورثيت اعتمدنا طريقتين أساسيتين في تحضير المسحوق. **المخطط 1** يلخص أهم الخطوات المتبعة خلال عملية التحضير.

**❖ الطريقة 1**

أُتينا بالمادة الأولية المتمثلة في كاولان جبل الدباغ صنف DD<sub>2</sub> قمنا بكلستنتها عند 520°C لمدة 1 ساعة، بعد ذلك تضاف إليها نسبة 20% من مركب CaO المستخلص من كربونات الكالسيوم. نقوم بمزج الخليط جيدا داخل علبه أسطوانية وذلك بوجود كمية من من الماء المقطر 200 ml لكل 20g من المادة، و بواسطة جهاز السحق الميكانيكي يتم السحق الرطب الذي يعتمد أساسا على السحق بواسطة كريات الألومين (**الشكل III -8**). بعد السحق لمدة 17 ساعة يجفف المزيج عند حوالي 150°C، ثم بسحق يدوي بسيط نتحصل على مسحوق ناعم ومتجانس، من خلاله يمكن تشكيل العينات ثم تلييدها (الجزء الأول من **المخطط -1**)

**❖ الطريقة 2**

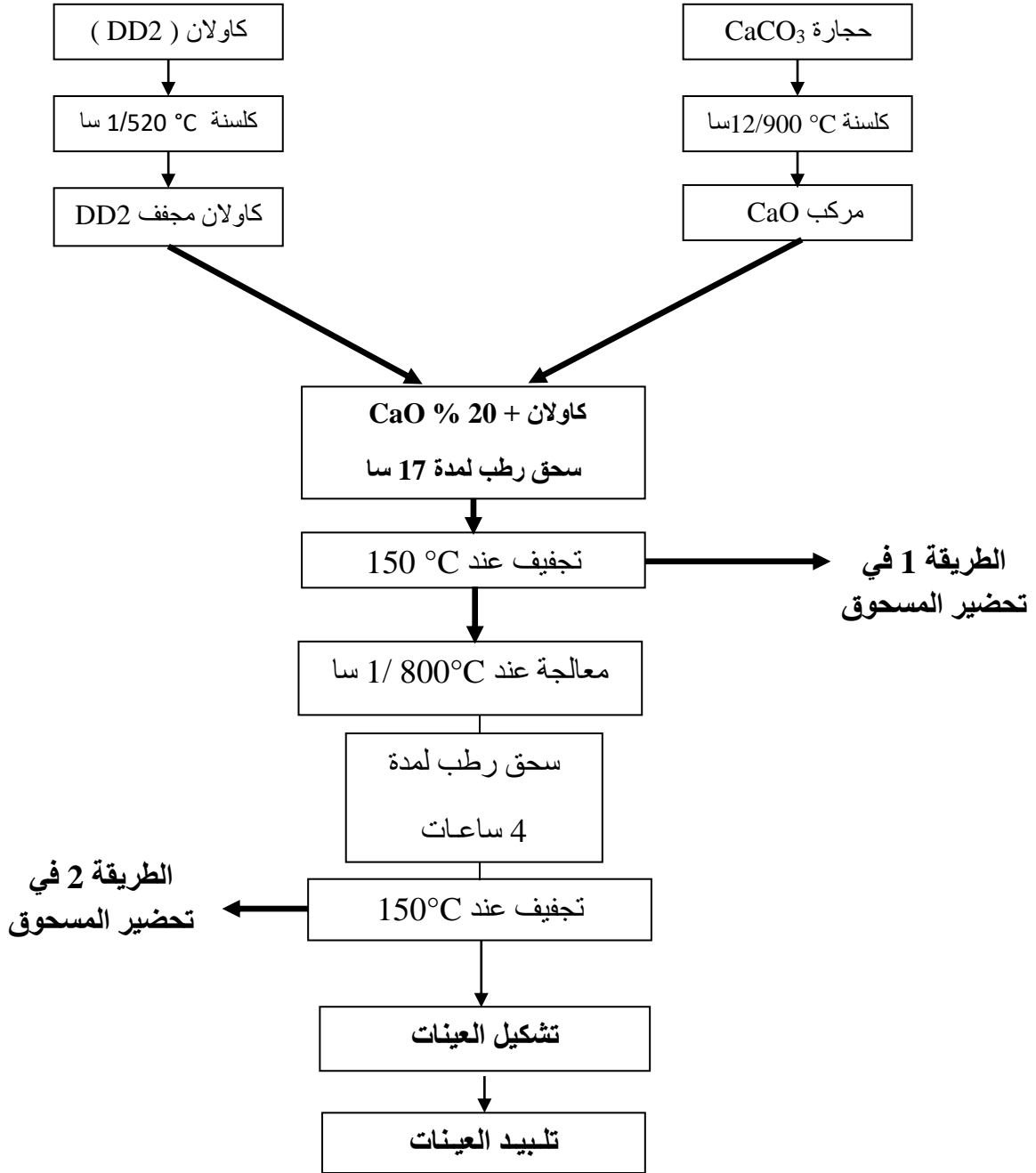
خلال هذه الطريقة تعاد نفس خطوات الطريقة الأولى عدى أننا نقوم بمعالجة حرارية (كلسنة) عند 800°C للمسحوق المحصل عليه من خلال الطريقة الأولى، إضافة لعملية السحق الرطب لمدة زمنية تقدر بـ 4 ساعات، و **المخطط - 1** يلخص أهم مراحل هذه الطريقة.

**2 - تشكيل العينات**

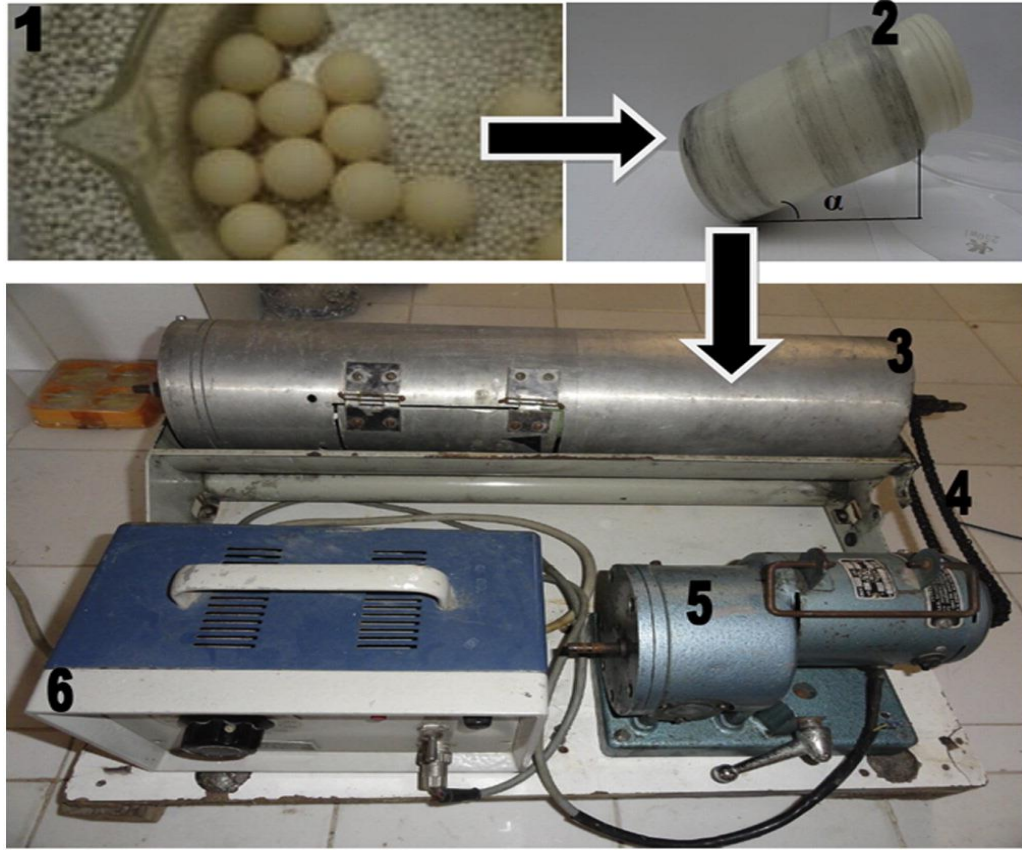
بعد الحصول على المسحوق النهائي قمنا بتشكيل العينات و ذلك بتطبيق ضغط مناسب، حيث تم استعمال جهاز كبس محوري تصل فيه قيمة الضغط القصوى إلي حوالي 2000 GPa، وبالنسبة للعينات المحصل عليها تكون عبارة عن أقراص ذات قطر ثابت يقدر بحوالي 13 mm و ارتفاع يتراوح ما بين 2 و 10 mm.

**3 - تلييد العينات**

العينات التي يتم تشكيلها نقوم بوضعها على حوامل خزفية مخصصة لهذا الغرض، ثم يوضع الكل داخل فرن كهربائي مبرمج يسمح لنا بتحكم في كلا من درجة حرارة التلييد، زمن التلييد، وكذا سرعة التسخين. المعالجة الحرارية تمت عند درجات الحرارة (800-1100 °C) لمدة ساعة.



المخطط -1: الطريقة المتبعة خلال الدراسة.



الشكل III- 8- جهاز السحق بالكريات المستعمل

### III-2-2- دراسة النشاط الحيوي بواسطة سائل SBF

يمكننا هذا الاختبار من دراسة الخصائص الحيوية للمواد النشطة حيويًا ومدى إمكانية تفاعلها مع النسيج الحي لجسم الكائن الحي، لأجل ذلك نقوم بهذا الاختبار على عينات الانورثيت المحضرة والمتمثل في غمس العينات في كميات محددة من سائل الجسم المقلد (SBF) الذي تكون درجة حموضته pH حوالي 7.4، بعد ذلك نضعها داخل وسط مع اهتزاز (الشكل III- 9) وعند درجة حرارة مقاربة لدرجة حرارة جسم الإنسان (عند الدرجة  $37^{\circ}\text{C}$ ) ويتم فيما بعد تعريض العينات للتحليل لمعرفة ما إذا تشكل الأباتيت على العينات أو لم يتشكل.

**1- طريقة تحضير سائل الجسم المقلد**

السائل SBF عبارة عن سائل فيزيولوجي أو بلازما صناعية أين يكون تركيز الايونات فيها قريب أو مشابه لتركيز الايونات في بلازما الإنسان كما تم توضيحه في الفصل الأول (الجدول 2-I). لتحضير محلول SBF اتبعنا الطريقة المقترحة من طرف كوكوبوز ومن المهم الحرص على تحضير هذا المحلول بعناية خاصة، حيث يتم تحضير ومزج محلولين ابتدائيين هما

Ca-SBF و P-SBF المتميزان بتركيز العناصر الموضحة في الجدول III-3 والجدول 4-III على الترتيب.

**الجدول III-3 محلول Ca-SBF (بوتقة حجمها 1 ل)**

المركب	الوزن المضاف (g)
$C_4H_{11}NO_3$	6.057
$CaCl_2$	0.5549
$MgCl_2$	0.6095

**الجدول III-4 محلول P-SBF (بوتقة حجمها 1 ل)**

المركب	الوزن المضاف (g)
$C_4H_{11}NO_3$	6.057
$K_2HPO_4, 3H_2O$	0.4566
$NaHCO_3$	0.7056
$KCl$	0.4473
$NaCl$	16.1061

كل محلول ابتدائي تم تحضيره على حدا بإتباع الخطوات التالية:

- ✓ تنضف كل القناني المطلوبة قوارير، بيشر.....الخ بغمرها في محلول حمض الهيدروكلوريك (HCl) المخفف لعدة ساعات بغرض تعقيمها. وبعد إزالتها من المحلول تغسل القناني بالماء المقطر جيدا.
- ✓ نضع أقل من 1 ل من الماء المقطر في بيشر سعته 1 ل، ثم نضع البشير في حمام مائي على صفيحة معدنية قابلة للتسخين مع الإهتزاز.
- ✓ عند درجة الحرارة  $37^{\circ}\text{C}$ ، نضع المواد المذكورة في الجدولين الواحدة تلو الأخرى وبنفس ترتيبها في الجدولين كل على حدا.
- ✓ نقوم بتعديل pH حتى الوصول إلى القيمة 7.4 بواسطة HCl 6N.
- ✓ نضع المحلول المتحصل عليه في بوتقة سعتها 1 ل، مع إضافة الماء المقطر الذي غسلنا به البيشر الذي تم تحضير المحلول بداخله، ثم نكمل بالماء المقطر ملء البوتقة حتى نصل إلى القيمة 1 ل.
- ✓ يتم حفظ المحلولين الابتدائيين المحصل عليهما في الثلاجة حتى وقت الاستعمال.
- ✓ تقدر صلاحية المحلولين المحضرين بحوالي شهر واحد، لكن عند خلطهما مع بعض يجب استعمال المحلول الناتج خلال مدة لا تتجاوز أربعة أيام .

## 2- غمس العينات في سائل SBF

عينات الانورثيت الخزفية والمعالجة حراريا بغرض الدراسة البيولوجية يتم صقلها وتلميعها على أوراق الصقل ومن ثم تنظيفها بالغسيل فوق الصوتي في منظف الحمام فوق الصوتي، وهذا طبعا بعد قياس كثافتها. وهذا بغرض غمسها في سائل الجسم المقلد بكميات محددة. وخلال هذه الفترة تفحص درجة حموضة سائل الجسم المقلد للعينات، وبعد إزالتها من سائل الجسم المقلد تغسل بلطف في الماء المقطر ثم بالإيثانول ويتم تجفيفها عند درجة حرارة الغرفة من تم نقيس مرة ثانية وزن وكثافة هذه العينات.



الشكل III-9- جهاز اهتزاز مخصص لوضع العينات المغموسة في SBF

### III-3 طرق التحليل والقياس

لدراسة المواد نستعمل طرق التحليل الفيزيائية و التي تعتبر من أهم المراحل التجريبية، حيث تعتمد هذه الطرق على دراسة نتائج استجابة المواد بعد إثارتها بمنبع محدد. منابع الإثارة بصفة عامة تكون عبارة عن حزم من الجسيمات المشحونة ( إلكترونات، أيونات ...) أو أشعة كهر ومغناطيسية كأشعة  $\gamma$  و الأشعة تحت الحمراء و أشعة X. وبالتالي جمع معلومات هامة ودقيقة حول بنية المواد.

#### III-3-1 التحليل باستعمال أشعة X

يعتبر التحليل باستعمال أشعة X من أهم الطرق المستعملة في دراسة بنية المواد، حيث توجد تقنيتين أساسيتين يستخدم من خلالهما طيف الانعراج، الأولى تعرف بتقنية ديبياي شرر ويتم فيها تسجيل الطيف على فيلم حساس عبارة عن شريط يوضع داخل غرفة تسمى غرفة ديبياي، أما التقنية الثانية تعتبر الأكثر دقة في معلوماتها وكذا في سرعة الحصول على النتائج من خلالها، حيث يتم تسجيل طيف الانعراج على شكل مخطط و ذلك باستعمال عداد أين يوصل هذا الأخير بجهاز راسم يقوم برسم شدة الانعراج بدلالة زاوية براغ  $2\theta$ ، حيث يمكن تأشير خطوط الانعراج بالثنائية ( شدة الانعراج I و الفاصلة  $d_{hkl}$  )، حيث  $d_{hkl}$  يحسب من قانون براغ :

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

و بالتالي يمكن الحصول على الثنائيات (  $d_{hkl}$  I ) والتي تكون مميزة لكل عنصر أو مركب، مثل هذه القوائم تم إعدادها مسبقا ووضعت على شكل كتب في نظام بطاقات تعرف ببطاقات ASTM، ومؤخرا 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 مادة ما.

استعملنا جهاز حيود أشعة X من نوع D8-Advanced من إنتاج شركة Beuker- Siemans كما استعملنا أيضا بطاقات ASTM الخاصة بمختلف الأطوار.



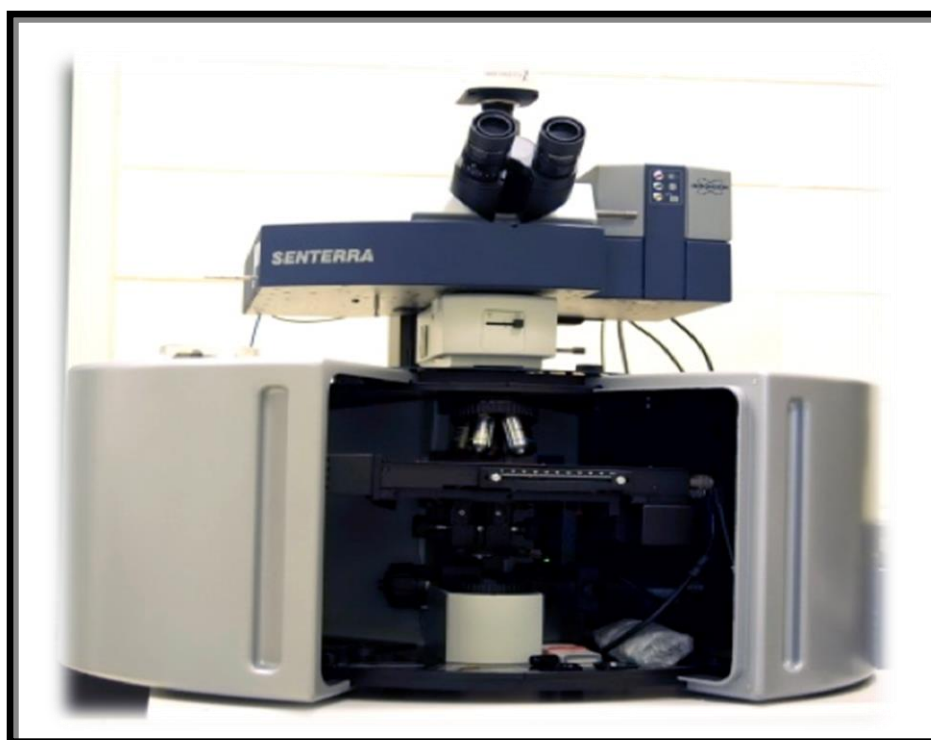
الشكل III- 10 جهاز حيود أشعة X المستعمل

## III-3-2 التحليل باستعمال مطيافية رامان

مطيافية رامان Raman تستخدم عادة في الكيمياء، لان الترددات مربوطة بالروابط الكيميائية و تماثل الجزيئات، هذه الأخيرة تحدد خصائص التركيب الجزيئي و بنية المواد. هذه الطريقة هي أيضا مكملة لطريقة الأشعة السينية.

مبدأ عمل هذه المطيافية هو تركيز حزمة من ضوء الليزر (عبر عدسة) أحادي اللون على العينة المراد دراستها حيث يتم تحليل الضوء المشتت الذي تم جمعه باستخدام عدسة أخرى ومن تم إرسالها إلى موحد اللون monochromator لقياس شدته بواسطة الكاشف (monocanal type photomulticateur ou CPM, multicanal type CCD).

نوع الجهاز المستعمل هو (BRUKER Raman SENTERRA R200L)(Germany) طول موجة التحريض هو 532nm، مجال المسح أو التحليل من 200 إلى  $1400\text{ cm}^{-1}$  و الاستطاعة تقدر بـ 20 ميلي واط.



الشكل III- 11 جهاز مطيافية رمان المستعمل



**III-3-3 المجهر الإلكتروني الماسح (MEB)**

من أجل التعرف على البنية المرفولوجية للعينات قمنا باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح، والذي يقوم مبدأه على إرسال حزمة الكترونات أولية على العينة، ينتج عن ذلك انبعاث العديد من الأشعة التي يتم تحليلها بواسطة كواشف مختلفة وهذا ما يسمح لنا بالحصول على صورة مفصلة لسطح العينة المدروسة، و بما إن العينات المدروسة عازلة كهربائياً يتم كسوتها بطبقة رقيقة من الذهب لإكسابها ناقلية تسمح لنا بالحصول على الصور المطلوبة.

الصور اخدت باستعمال جهاز من نوع (JSM-6301 F; HITACHI, Tokyo, Japan) وباستعمال توتر كهربائي يقدر ب 7 Kv.

**III-3-4 حساب الكتلة الحجمية**

تحسب الكتلة الحجمية لعينة بعد قياس أبعادها وكتلتها، فأبعاد العينات والمتمثلة في القطر و السمك يتم قياسها بواسطة جهاز البالمير والذي تقدر فيه دقة القياس بحوالي  $10 \mu\text{m}$ ، أما كتلة العينات فتقاس بواسطة ميزان كهر وميكانيكي.

استعملنا ميزان من نوع KERN ARS 220-4 تصل فيه دقة القياس  $10^{-4} \text{ g}$

**• حساب نسبة التلييد**

بعد حساب الكتلة الحجمية، تحسب نسبة التلييد بقسمة الكتلة الحجمية للعينة ( $\rho_{\text{exp}}$ ) على القيمة النظرية للكتلة الحجمية للمادة المدروسة ( $\rho_{\text{theo}}$ ) وفقاً للعلاقة التالية:

$$(\rho_{\text{exp}} / \rho_{\text{theo}}) \cdot 100 = (\%)$$



الشكل III-12 الميزان الكهروميكانيكي المستعمل خلال الدراسة

**III-3-5 قياس مقاومة الشد**

يتم قياس هذه المقاومة بتطبيق قوة ضغط خارجية قطريا على المساحة الجانبية للعينة، و لهذا من الأفضل أن يكون تناسق بين سمك العينة و قطريها، وتعطى عبارة مقاومة الشد بالعلاقة:

$$\sigma_t(\text{MPa}) = 2p/\pi dt$$

حيث : p هو ضغط التشدخ المطبق

d و t فهما قطر و سمك العينة على التوالي

كما يمكن استنتاج مقاومة الشد  $\sigma_f$  حسب حراي و آخرون من خلال العلاقة التالية:

$$\sigma_f \approx 2.7 \sigma_t$$

استخدمنا جهاز من نوع ( Form-Testseidner ) دقة قياسه تصل حوالي 0.04 KN. خلال هذه القياسات يجب أن تكون العينات خالية من العيوب الداخلية و الخارجية، و التي تؤثر في الخصائص الميكانيكية و لتفادي الأخطاء التجريبية أخذنا خمسة عينات لكل تجربة على الأقل.

**III-3-6 قياس الصلادة المهجرية**

يتم حساب الصلادة المهجرية بتطبيق العلاقة:

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

حيث p: هو الوزن المطبق و يقاس ب الكيلوغرام ثقلي

d: هو قطر فيكارس و يقاس بالمكرومتر.

استعملنا اختبار فيكارس للعينات الملبدة باستخدام جهاز من نوع ( Leitz Wetzlar )

Germany 6844 دقة قياسه  $0.5 \mu\text{m}$ ، الأخطاء التجريبية تقاس باستعمال العلاقة التالية:

$$\Delta \sigma = \frac{1}{n} \sqrt{\sum_{i=1}^n (\sigma_0 - \sigma_n)^2}$$

حيث  $\sigma_n$ : القيمة المتوسطة و n عدد العينات المختبرة في نفس الشروط و تكون كتابة القيمة الحقيقية بالشكل التالي:

$$\sigma = \sigma_0 \pm \Delta \sigma$$

## الفصل الرابع

## نتائج تحضير الأنورثيت و مناقشاتها

يشتمل هذا الفصل على نتائج :

- ✓ تحضير مركب الأنورثيت
- ✓ تأثير درجة الحرارة والإضافات في تلييد مركب الأنورثيت
- ✓ تأثير درجة الحرارة والإضافات في تبلور مركب الأنورثيت
- ✓ دراسة الخصائص الميكانيكية لمركب الأنورثيت
- ✓ دراسة الخصائص الحيوية لمركب الأنورثيت

## نتائج تحضير الأنورثيت و مناقشتها

يشتمل هذا الفصل على أهم النتائج التجريبية المحصل عليها مع محاولة مناقشتها بالاستناد إلى الدراسة المرجعية، حيث قمنا في مرحلة أولى بدراسة بعض شروط تحضير و تلييد مركب الأنورثيت، وذلك بدراسة تأثير طريقة و كيفية تحضير المساحيق، ضغط الكبس المطبق، درجة وزمن المعالجة بالإضافة إلى تأثير إضافة كل من كربونات الصوديوم ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) وأكسيد الحديد الثلاثي ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) على عملية التلييد والتبلور. ثم في مرحلة ثانية وبعد الحصول على مركب الأنورثيت بنسبة تلييد مقبولة، قمنا بدراسة الخصائص الميكانيكية لمركب الأنورثيت المحضر وكذا دراسة تأثير الإضافات في هذه الخصائص. وفي المرحلة الأخيرة من هذا البحث قمنا بدراسة الخصائص الحيوية لمركب الأنورثيت المحضر.

### 1-IV دراسة بعض شروط تحضير مركب الأنورثيت

#### 1-1-IV دراسة تأثير طريقة التحضير في تلييد الأنورثيت

إن طرق ومراحل تحضير المساحيق الأولية لها أثر كبير في تلييد وتبلور الخزفيات وخاصة الخزفيات التقنية منها. وسعياً منا إلى البحث عن أفضل طريقة تمكننا من تحضير مسحوق متجانس ذو حبيبات دقيقة وقابل للكبس، يقضي بنا لتشكيل مركب الأنورثيت بنسبة تلييد تكون مقبولة، قمنا بإتباع طريقتين مختلفتين لتحضير مركب الأنورثيت، والمخطط 1- من الفصل الثالث يوضح بشكل جيد مراحل كلتا الطريقتين. و في ما يلي تذكير بخصوصية كل طريقة.

#### ❖ الطريقة 1

خلال هذه الطريقة يتم كبس العينات مباشرة بعد عملية السحق الرطب لمدة 17 ساعة.

#### ❖ الطريقة 2

تتميز هذه الطريقة عن الأولى بإضافة عملية كلسنة للمسحوق المحصل عليه من خلال الطريقة الأولى (عند  $800^\circ\text{C}$  لمدة ساعة)، بعدها تضاف عملية سحق الرطب لمدة زمنية تقدر بأربع ساعات.

لمعرفة مدى تأثير كل طريقة في تلييد وتبلور مركب الأنورثيت، قمنا بتحضير عينات من كل طريقة عند نفس الشروط من درجة الحرارة و زمن التلييد، و الجدول 1-IV بين النتائج

المحصل عليها لكثافة التلييد و نسبة التلييد للعينات المحضرة وفق الطريقتين المتبعتين و التي تم تلييدها عند  $950^{\circ}\text{C}$  و لمدة ساعة. مع العلم أن اختيار هذه الدرجة راجع لكون أن الدراسة المرجعية [116،113] تبين أنه يمكن تلييد وتبلور مركب الأنورثيت عند درجة حرارة أقل من  $1000^{\circ}\text{C}$ .

**الجدول IV-1** نتائج تأثير الطريقتين المتبعتين في نسبة التلييد للعينات معالجة عند  $950^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعة.

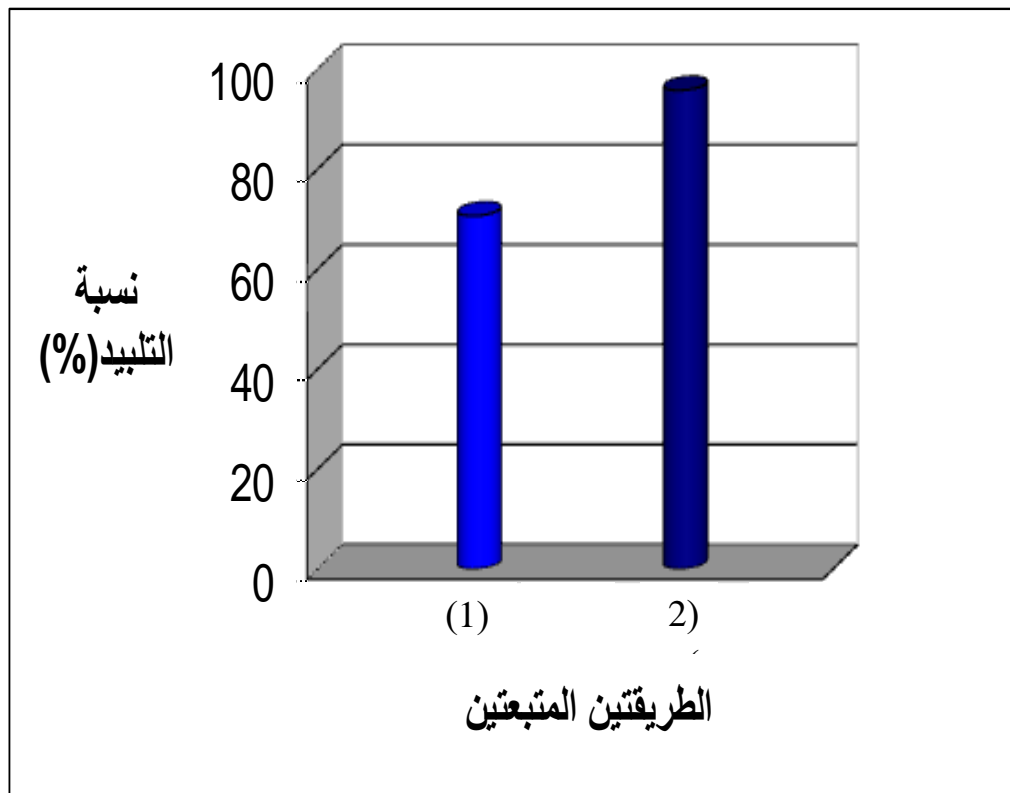
كثافة التلييد ( $\text{g/cm}^3$ )	نسبة التلييد (%)	
$1.95 \pm 0.03$	71%	الطريقة 1
$2.64 \pm 0.01$	96%	الطريقة 2

نلاحظ من خلال الجدول IV-1 و الشكل IV-1 الممثل لبيان يوضح تغير نسبة التلييد باختلاف الطريقتين المتبعتين التغير الواضح والكبير في نسبة التلييد حسب الطريقة المتبعة في تحضير المسحوق، فبالنسبة للطريقة الأولى كانت أقصى قيمة وصلت لها نسبة التلييد تقارب 71% من الكثافة النظرية لمركب الأنورثيت ( $2.75\text{g/cm}^3$ )، بينما تصل هذه الأخيرة إلى 96% بالنسبة للطريقة الثانية أي بزيادة في نسبة التلييد تقدر بحوالي 25%.

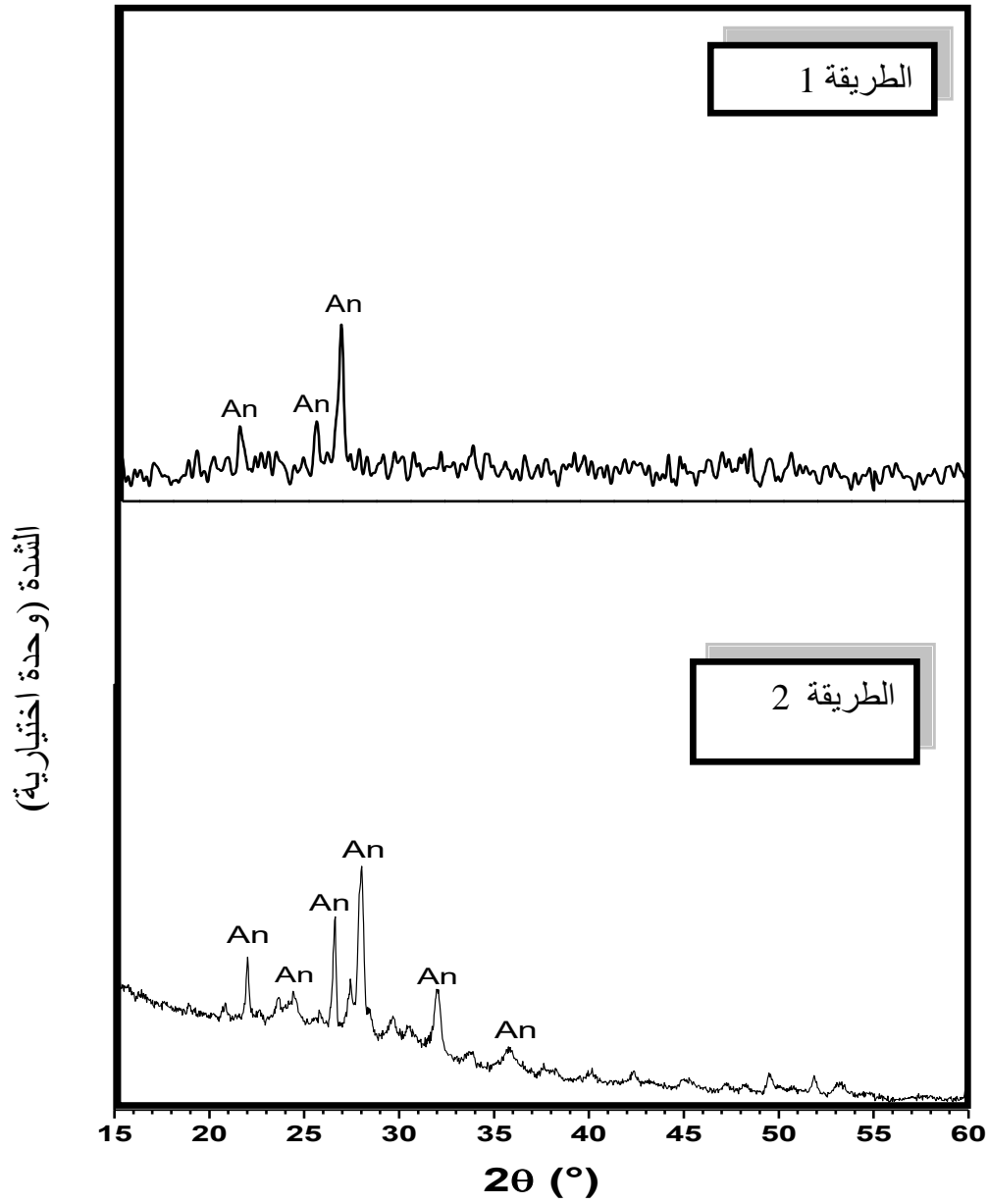
نلاحظ وبوضوح الفرق الكبير الذي أحدثته عمليتي الكلسنة و السحق من تحسين في نسبة تلييد مركب الأنورثيت بين الطريقتين الأولى والثانية وتفسير ذلك هو أن حجم وشكل الحبيبات المحصل عليها بعد الكلسنة و السحق لمدة 4 ساعات أكثر ملائمة و انسجاما مع بعضها البعض لعملية التلييد، كما أننا عرضنا العينات المحضرة وفق الطريقتين إلى انعراج أشعة X و كانت النتائج المبينة في الشكل IV-2 والذي يبين غيابا كليا لخطوط الانعراج سواء كانت تابعة لمركب أكسيد الكالسيوم أو الكاولان بحيث كل خطوط الانعراج تابعة لمركب الأنورثيت، و ذلك بالنسبة لأطياف الانعراج التابعة لكل طريقة. إن حصولنا على نسبة تلييد جيدة خلال الطريقة الثانية بالمقارنة مع الطريقة الأولى قد يعود أساسا إلى انطلاق عملية التلييد من مسحوق في طور بلوري والذي ساعد على تنشيط عملية التلييد وسهولة حركة الحبيبات وبالتالي تكثيف أحسن. انطلاق التلييد من الطور اللابلوري أثبتت فعاليته عند استعمال طريقة التحضير انطلاقا من المواد الأولية الصلبة و هذا ما تم أنباته بالفعل من طرف قشي خلال دراسته لتحضير مركب

الأنورثيت [114]. إن ما يمكن قوله ادن هو أن لمراحل تحضير المسحوق دور كبير في عملية التليد و الخفض من نسبة الفراغات، فمثلا للكلسنة دور كبير في تنشيط المسحوق وبدورها عملية السحق تؤدي إلى تفكيك التجمعات الحبيبية و تساهم في هدم النظام البلوري للمواد الأولية وبالتالي الحصول على مسحوق لا بلوري يساعد على عملية التكتيف.

إذا ما يمكن أن نستخلصه من خلال دراستنا لتأثير طريقة التحضير هو الدور الكبير لعملية السحق بعد الكلسنة في رفع نسبة التليد حيث وصلت إلى أكثر من 96% للعينات خلال الطريقة الثانية، وهي الطريقة التي يمكن الاعتماد عليها خلال بقية الدراسة.



الشكل IV-1 بيان يوضح اختلاف نسبة التليد مع اختلاف الطريقتين المتبعتين لتحضير المسحوق.



الشكل IV-2 أطياف الانعراج ( $\lambda_{k\alpha Cu}$ ) للعينات محضرة وفق الطريقتين المتعتين والمعالجة عند  $950^{\circ}C$  لمدة ساعة.

## IV-1-2 دراسة تأثير ضغط الكبس في تلييد الأنورثيت

بعد استخلاصنا للطريقة المثلى لتحضير مركب الأنورثيت والمتمثلة في الطريقة الثانية حيث توصلنا إلى نسبة تلييد تقدر بحوالي 96% من الكثافة النظرية لمركب الأنورثيت ( $2.75\text{g/cm}^3$ ) ، قمنا بدراسة تأثير ضغط الكبس في تلييد مركب الأنورثيت وذلك بالمرور بالخطوات التالية:

نأخذ المسحوق النهائي والذي تم الحصول عليه وفق مراحل الطريقة الثانية (المخطط 1- من الفصل الثالث) ثم نقوم بتشكيل عينات باستعمال قيم لضغط الكبس تتراوح ما بين 37 MPa و 262 MPa، بعدها تليد العينات عند الدرجة  $950^\circ\text{C}$  لمدة ساعة داخل الفرن الكهربائي. بعد عملية التلييد قمنا بحساب الكتلة الحجمية النسبية المحصل عليها وذلك بقياس كتلة وحجم العينات مع العلم أن الكثافة النظرية للأنورثيت هي  $2.75\text{g/cm}^3$ ، والنتائج المحصل عليها تم تدوينها في الجدول IV -2، بينما منحنى تغير كثافة التلييد و نسبة التلييد بدلالة تغير قيمة ضغط الكبس المطبق هو ممثل من خلال الشكل IV-3.

الجدول IV -2 نتائج تأثير ضغط الكبس في نسبة التلييد للعينات معالجة عند  $950^\circ\text{C}$  لمدة ساعة.

الضغط (MPa)	37	75	112	150	187	224	262
كثافة التلييد ( $\text{g/cm}^3$ )	2.36±0.01	2.48±0.02	2.51±0.02	2.63±0.01	2.61±0.01	2.54±0.02	2.50±0.02
نسبة التلييد (%)	85.8 ±0.4	90.1±0.7	91.2±0.5	95.6±0.3	95 ±0.7	92.3±0.7	91±0.4

من خلال منحنى تغير كل من كثافة التلييد ونسبة التلييد للعينات مع تغير ضغط الكبس (الشكل IV -3) نميز مرحلتين أساسيتين، بالنسبة للمرحلة الأولى والتي يمكن تحديدها بالمجال 37MPa - 150MPa نلاحظ زيادة سريعة في نسبة التلييد مع زيادة قيمة ضغط الكبس، حيث ترتفع نسبة التلييد من حوالي 86 % عند القيمة 37MPa إلى 96 % عند القيمة 150MPa أي



زيادة في نسبة التلييد تقدر بحوالي 10%. أما بالنسبة للمرحلة الثانية والتي يمكن تحديدها بالمجال 187MPa - 262MPa فنلاحظ من خلالها تناقص في نسبة التلييد مع زيادة قيمة ضغط الكبس، حيث تنخفض نسبة التلييد من 95% عند القيمة 187MPa إلى حوالي 91% عند القيمة 262MPa حيث يكون الانخفاض في نسبة التلييد مقدرًا بحوالي 4%.

إن الزيادة في نسبة التلييد خلال المرحلة الأولى تعود إلى الدور الكبير لارتفاع ضغط الكبس في زيادة تراص الحبيبات والتجمعات الحبيبية من خلال التقليل من حجم الفراغات أكثر فأكثر و تقرب الحبيبات من بعضها البعض مما يخلق مساحات تلامس أكثر وبالتالي يساعد في زيادة نسبة التلييد بشكل سريع. أما الانخفاض الملاحظ في نسبة التلييد مع زيادة قيمة ضغط خلال المرحلة الثانية يعود أساسًا إلى وصول الحبيبات الدقيقة إلى أقصى حد لها من التلامس و لم يعد للضغط قدرة في تقليل نسبة الفراغات أكثر و الزيادة المفرطة في ضغط الكبس تولد قوة زائدة تخزنها الحبيبات على شكل تقلص مرن يمكن أن يظهر على شكل تشققات بفعل هذه القوة في العينة وهذا قبل تلييد العينة أو بعد تلييدها مما يؤثر سلبًا في نسبة التلييد.

نستنتج أن للضغط دور فعال في التقليل من نسبة الفراغات وبالتالي التحسين في نسبة التلييد. حيث تمكنا عند تطبيق القيمة 150MPa من رفع نسبة التلييد إلى حوالي 96% و هي القيمة التي مكنتنا من الحصول على عينات خالية من التشققات، و عليه تم استعمال هذه القيمة عند تشكيل العينات خلال بقية الدراسة.

#### 3-1-IV دراسة تأثير زمن التلييد في تلييد الأنورثيت

بعدما تطرقنا إلى تأثير كلا من طريقة التحضير و ضغط الكبس في تلييد مركب الأنورثيت نقف الآن على مدى تأثير زمن التلييد في نسبة تلييد الأنورثيت.

قمنا بتشكيل عينات بتطبيق ضغط كبس (150MPa) المحصل عليه سالفًا، بعدها تمت معالجة العينات عند درجة الحرارة 950°C ولكن لأزمنة تلييد مختلفة تتراوح ما بين 15 دقيقة و 180 دقيقة، و بعد قياس كل من كتلة و حجم العينات الملبدة قمنا بحساب الكتلة الحجمية للعينات وبالتالي نسبة التلييد، و النتائج المحصل عليها تم تدوينها في الجدول 3- IV، أما منحنى تغير نسبة التلييد بدلالة زمن التلييد و كثافة التلييد هو مبين في الشكل 4- IV.

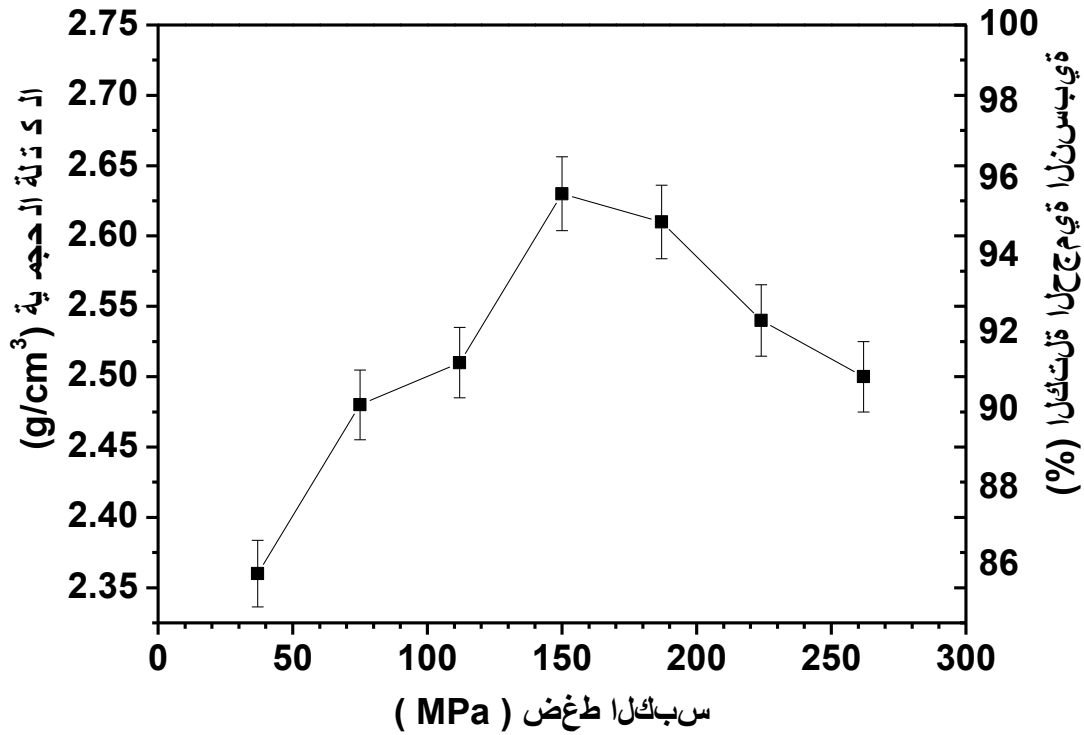
## الجدول IV -3 نتائج تأثير زمن التلييد في نسبة التلييد للعينات معالجة عند 950°C.

الزمن ( دقيقة )	15	60	120	180
كثافة التلييد ( g/cm <sup>3</sup> )	2.59 ±0.01	2.63±0.01	2.61±0.01	2.60±0.01
نسبة التلييد (%)	94.1 ±0.4	95.6±0.4	95 ±0.4	94.5 ±0.4

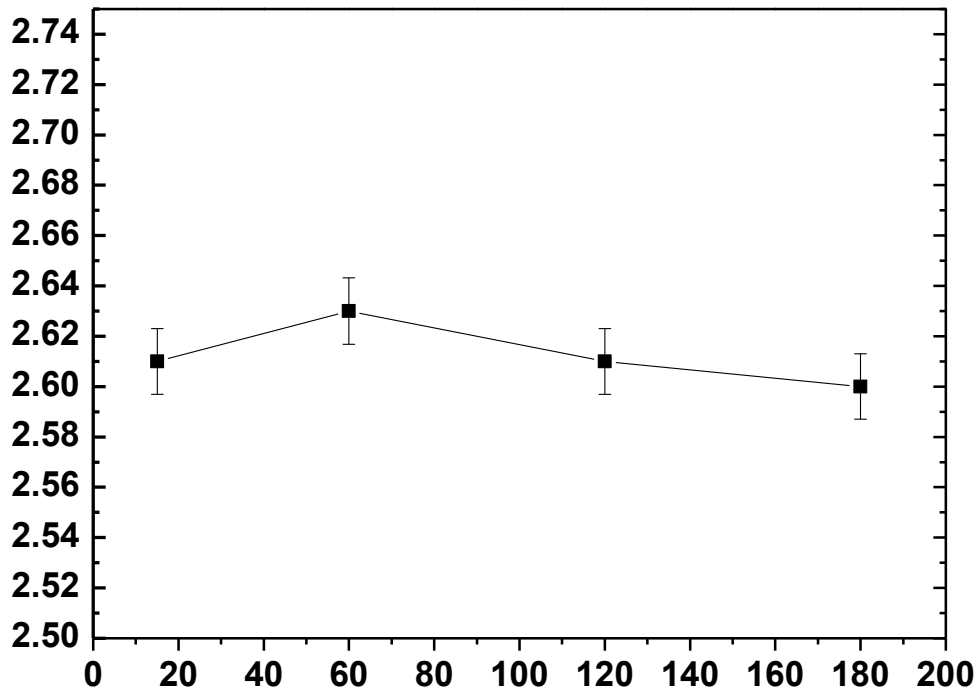
من خلال منحنى تغير نسبة التلييد مع تغير زمن التلييد (الشكل IV-4) يمكن أن نلاحظ زيادة نسبة التلييد مع زيادة زمن التلييد في المجال من 15 إلى 60 دقيقة، في بادئ الأمر من 2.59g/cm<sup>3</sup> (94%) عند التلييد لمدة 15 دقيقة إلى 2.63g/cm<sup>3</sup> (96%) عند التلييد لمدة 60 دقيقة، ثم تعود فتنخفض مع زيادة الزمن إلى أكثر من 60 دقيقة إلى أن تصل إلى 2.60g/cm<sup>3</sup> وذلك عند التلييد لمدة 180 دقيقة.

ارتفاع نسبة التلييد في بادئ الأمر قد يعود إلى أن زمن التلييد الأقل من 60 دقيقة لم يكن كافياً لعملية التكتيف الكلي و الجيد لكل الحبيبات، بينما تعتبر مدة ساعة و التي أعطت أحسن تلييد (96%) كانت كافية وفي نفس الوقت ملائمة لتكتيف أحسن للحبيبات، و لكن عودة انخفاض نسبة التلييد مع زيادة زمن التلييد بأكثر من 60 دقيقة قد يعود إلى التشكل المفرط لطور السائل وبالتالي إطلاق بعض الغازات الناتجة عن التركيب الأولي للمواد الأولية والتي تترك وراءها فراغات كبيرة يصعب ملؤها وبالتالي نقص في نسبة التلييد.

من خلال دراستنا لتأثير زمن التلييد في نسبة تلييد الأنورثيت يمكن أن نستخلص أنه لا يوجد تأثير كبير لزمن التلييد خلال المجال المدروس، حيث لم تتغير نسبة التلييد خلال هذا المجال بشكل كبير، كما أن زمن 60 دقيقة ملائم جيداً لتلييد مركب الأنورثيت. و بالإضافة إلى كل هذا فإن حصولنا على نسبة تلييد تقدر بحوالي 94% و هذا لمدة تلييد 15 دقيقة فقط يوحي لنا بإمكانية تلييد مركب الأنورثيت عند درجات حرارة أقل من 950°C، و هذا ما سنراه عند دراستنا لتأثير درجة الحرارة في تلييد مركب الأنورثيت.



الشكل IV- 3- تغير نسبة التلييد بدلالة تغير ضغط الكبس لعينات ملبدة عند 950°C لمدة ساعة.



الشكل IV- 4- تغير نسبة التلييد مع تغير زمن التلييد لعينات محضرة عند 950°C.

## IV-1-4 دراسة تأثير درجة الحرارة والإضافات في تليبد مركب الأنورثيت

تعتبر المعالجة الحرارية للعينات الخزفية عن طريق التليبد أهم مرحلة لتحضير القطعة الخزفية، ويتناسب تأثير هذه العملية مع درجة الحرارة، ويهدف تحقيق المتطلبات التطبيقية المرجوة من المواد الخزفية المحضرة من ناحية وتحسين الفوائد الاقتصادية من ناحية أخرى، كان من الضروري البحث عن عوامل تساعد على تخفيض درجة حرارة التليبد. ولتحقيق هذا الغرض قمنا في هذه الدراسة بإضافة نسب قليلة من كربونات الصوديوم ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) وأكسيد الحديد الثلاثي ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) حيث نعتقد أنهما تساعدان على تنشيط التليبد.

على ضوء متقدم من دراسة لعوامل تليبد مركب الأنورثيت والمتمثلة في طريقة و كيفية تحضير المساحيق الأولية ودرجة وزمن المعالجة وسعياً منا لدراسة تأثير درجة الحرارة في تليبد عينات الأنورثيت مع إضافة نسب ضئيلة من الإضافات (كربونات الصوديوم، أكسيد الحديد الثلاثي) في تليبد و تبلور مركب الأنورثيت، و كذا محاولة تخفيض درجة حرارة التليبد قمنا بإجراء التجارب الآتية :

أخذنا المسحوق المحضر وفق مراحل الطريقة الثانية (المخطط-1 من الفصل الثالث) ثم أضفنا إليه في كل مرة نسبة من مركبات  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  و  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  تتراوح بين 0.5% و 3%، و بعد عملية السحق والمجانسة التي دامت أربع ساعات بواسطة جهاز السحق قمنا بتشكيل عينات من مسحوق دون إضافات وعينات من مساحيق ذات الإضافات المذكورة أعلاه. أخضعنا فيما بعد العينات المحضرة للمعالجة الحرارية عند درجات حرارة مختلفة تتراوح بين  $800^\circ\text{C}$  و  $1100^\circ\text{C}$  لمدة ساعة. تم اختيار هذا المجال اعتماد على الدراسة المرجعية (بود شيشة و كوبياشي وقشي[2، 113-114]).

بعد حساب كثافة التليبد لمختلف العينات بدلالة درجة الحرارة و تركيز الإضافات (كربونات الصوديوم أو أكسيد الحديد الثلاثي) تم تدوين النتائج المحصل عليها في الجدول IV-4. (تم استعمال ثلاث عينات في نفس الشروط وهذا تفادياً لأخطاء التجربة المحتملة و من خلالها تم حساب الخطأ التجريبي).

الجدول IV -4 نتائج تأثير درجة حرارة التلييد (°C) ونسبة الإضافة المختلفة في تلييد الأنورثيت ( الكتلة الحجمية ( g/cm<sup>3</sup>)).

1100	1000	950	900	850	800		
1.75±0.03	2.63±0.01	2.64±0.01	2,61±0.03	1.9±0.06	1.68±0.03	0	تركيز Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (%)
2.2±0.05	2.62±0.02	2.62±0.01	2.63±0.01	2.1±0.04	1.9±0.02	0.5	
2.37±0.02	2.62±0.02	2.63±0.04	2.65±0.01	2.45±0.03	2.13±0.06	1.5	
2.42±0.01	2.65± 0.02	2.67±0.01	2.67±0.03	2.57±0.02	2.24±0.02	3	
2.28±0.05	2.64±0.02	2.64±0.01	2.65±0.01	2.17±0.04	1.94±0.06	0.5	تركيز Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)
2.50±0.02	2.65±0.03	2.7 ±0.01	2.7 ±0.02	2.59±0.06	2.26±0.04	1.5	
2.52±0.01	2.68± 0.04	2.69±0.01	2.7±0.01	2.58±0.02	2.3±0.03	3	

### 1- دراسة تأثير درجة الحرارة في تلييد مركب الأنورثيت

يمكننا دراسة تأثير درجة الحرارة من جانبين أساسيين. أولاً من جانب تأثيرها في تلييد مركب الأنورثيت وذلك خلال دراسة تغير نسبة التلييد مع تغير درجة الحرارة، ثم من جانب تأثيرها في عملية التبلور وذلك بتعريض العينات الملبدة عند مختلف درجات الحرارة إلى الأشعة السينية ومطيافية رامان. بالإضافة للمجهر الإلكتروني الماسح (MEB) من أجل دراسة البنية المجهرية.

## 1-1 من دون إضافة

إنّ نتائج تأثير درجة الحرارة في تلييد مركب الأنورثيت من دون إضافة مدونة في الجدول IV- 4 وممثلة في الشكل IV- 5، ويمكن تقسيم منحى تغير نسبة التلييد بدلالة درجة الحرارة إلى ثلاث مجالات أساسية :

## ❖ المجال 800- 950°C

في هذا المجال المتميز بدرجات الحرارة المنخفضة نسبياً، نلاحظ زيادة واضحة في نسبة التلييد (كثافة التلييد) مع ارتفاع درجة الحرارة، فمثلاً تنتقل نسبة التلييد للعينات من دون إضافة من 61% عند 800°C إلى 69% عند 850°C أي بزيادة في نسبة التلييد تقدر بحوالي 8%، ثم بعدها إلى 96% عند 950°C، أي ارتفعت في المجموع بحوالي 35% عند ارتفاع درجة الحرارة بمقدار 150°C وهو ما يبين الزيادة السريعة لنسبة التلييد مع ارتفاع درجة حرارة المعالجة.

إن ارتفاع نسبة التلييد بشكل سريع مع ارتفاع درجة الحرارة خلال هذا المجال يعتبر أمراً طبيعياً لأن عملية تلييد العينات تكون في مرحلتها الأولى، حيث أن العينات تحتوي على فراغات بنسبة عالية مفتوحة و كبيرة، مما يجعل لدرجة الحرارة دوراً بارزاً و معتبراً في تخفيض نسبة الفراغات و تكثيف أكثر للحبيبات، وجود الطاقة التي تكتسبها الحبيبات من خلال ارتفاع درجة الحرارة يحرض البحث عن حالة الاستقرار و ذلك بإعادة الانتشار و التوزيع وفق إحدى آليات التلييد، وبالتالي ملأ الفراغات وإعادة ترتيب و تكثيف للمادة.

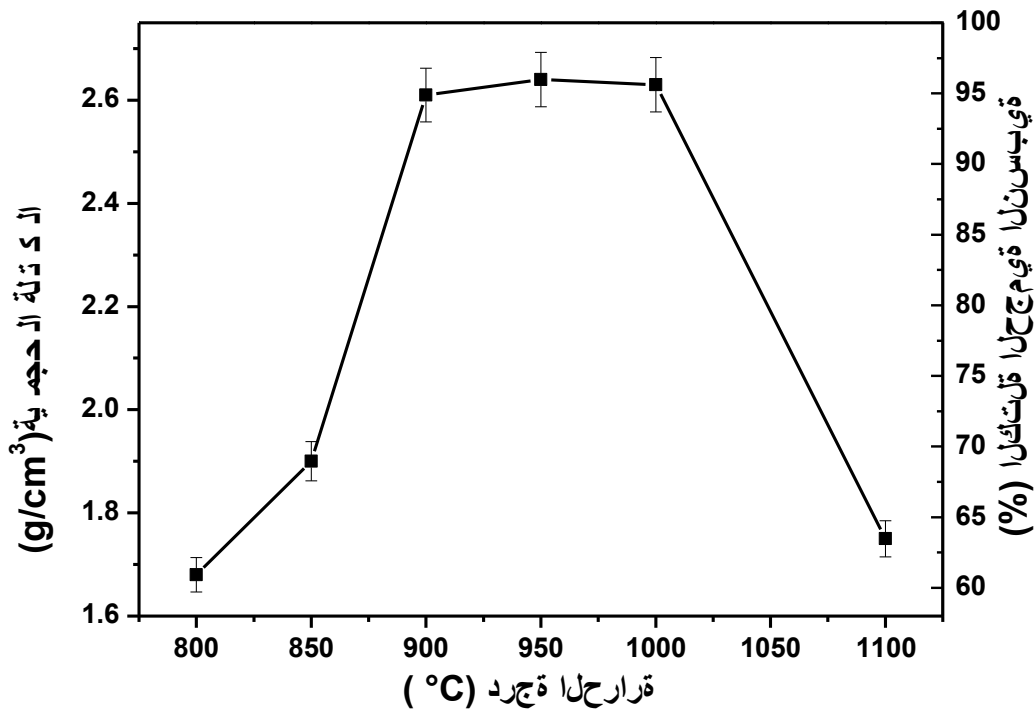
## ❖ المجال 950- 1000°C

نلاحظ خلال هذا المجال وصول نسبة التلييد إلى أقصى قيمة لها (96% عند درجة الحرارة 950°C) كما يمكن أن نلاحظ كذلك شبه الاستقرار في نسبة التلييد خلال هذا المجال، فبعد أن تصل نسبة تلييدها إلى 96% عند الدرجة 950°C لا تتغير كثيراً مع ارتفاع درجة الحرارة. فعند 1000°C تصل إلى 95.6% أي نقصان بنسبة 0.4% فقط خلال ارتفاع درجة الحرارة بمقدار 50°C. أي هناك استقرار في نسبة التلييد رغم رفع درجة الحرارة بمقدار 50°C، وهذا يدل على وصول عملية التلييد إلى مرحلتها النهائية حيث تتشكل الفراغات المغلقة والتي يصعب التخلص منها وعليه لم يعد لدرجة الحرارة القدرة على تخفيض نسبة الفراغات أكثر. وبالتالي يعتبر هذا المجال جديلاً ملائماً لتلييد مركب الأنورثيت من دون أية إضافات.

## ❖ المجال 1000-1100°C

في هذا المجال نميز بوضوح عودة انخفاض نسبة التلييد مع ارتفاع درجة الحرارة، حيث تنخفض نسبة التلييد من 96% عند الدرجة 1000°C إلى 64% عند الدرجة 1100°C أي بمقدار 32% وذلك عند ارتفاع درجة الحرارة بمقدار 100°C. إن انخفاض نسبة التلييد مع ارتفاع درجة حرارة التلييد في هذا المجال قد يعود إلى خروج بعض الغازات الداخلة في التركيب الكيميائي للمواد الأولية المستعملة بسبب ارتفاع درجة الحرارة والتي تترك وراءها فراغات يصعب ملؤها عند هذه المرحلة المتأخرة من التلييد.

إن ما يمكن استخلاصه من خلال دراستنا لتأثير درجة الحرارة في تلييد مركب الأنورثيت من دون إضافة هو حصولنا على نسبة تلييد أكثر من 96% عند درجة حرارة منخفضة نسبياً 950°C والذي قد يعود إلى ملائمة طريقة التحضير المتبعة وأهمية المواد الأولية المستعملة.



الشكل IV-5- تغير نسبة التلييد لمركب الأنورثيت من دون إضافة مع تغير درجات الحرارة، مدة التلييد ساعة.

## 2- دراسة تأثير درجة الحرارة في تلبيد مركب الأنورثيت بعد الإضافة

نسعى من خلال هذه الدراسة إلى محاولة تخفيض درجة حرارة التلبيد بإضافة نسب ضئيلة من كربونات الصوديوم و أكسيد الحديد الثلاثي. كما نلاحظ من خلال النتائج المدونة في الجدول IV-4 والتي تم تمثيلها في الشكل IV-6 و الشكل IV-7 رد الفعل المتمثل لنسب تلبيد العينات مع الإضافات المختلفة المستخدمة حيث ارتفعت نسبة التلبيد بالنسبة للعينات ذات نسب إضافة من  $Na_2CO_3$  و  $Fe_2O_3$  وبلغت قيمة معتبرة وذلك عند درجات حرارة منخفضة نسبياً، وهذا بوصول نسبة التلبيد إلى أعلى قيمة لها عند درجة الحرارة  $900^\circ C$  (97% بإضافة كربونات الصوديوم و 98% بإضافة أكسيد الحديد الثلاثي). بينما قدرت نسبة التلبيد للعينات من دون إضافة حوالي 95% عند نفس درجة الحرارة. يمكننا تقسيم تأثير درجات الحرارة في العينات ذات نسب ضئيلة من الإضافة إلى ثلاث مجالات متميزة كالتالي:

❖ المجال  $800^\circ C - 900^\circ C$ 

إن ما يميز هذا المجال هو الزيادة المعتبرة والسريعة لنسبة التلبيد وهذا بالنسبة لكل نسب الإضافة المختلفة من  $Na_2CO_3$ ، ونفس الشيء نلاحظه بالنسبة للعينات بإضافة نسب مختلفة من  $Fe_2O_3$ .

● بالنسبة لإضافة كربونات الصوديوم ( $Na_2CO_3$ ) الشكل IV-6

ترتفع نسبة التلبيد بالنسبة للعينات ذات نسبة إضافة 3% من 81% عند الدرجة  $800^\circ C$  إلى 93% عند الدرجة  $850^\circ C$ ، لتصل إلى غاية 97% عند الدرجة  $900^\circ C$  أي بزيادة في نسبة التلبيد تقدر ب 16%، وكذلك الأمر عند إضافة 0.5% و 1.5% وزنا من  $Na_2CO_3$  حيث بلغت نسبة التلبيد حوالي 95% و 96% على التوالي عند الدرجة  $900^\circ C$ ، أي بزيادة في نسبة التلبيد تقدر بحوالي 26% بالنسبة للعينات ذات نسبة الإضافة 0.5%. وبزيادة 19% بالنسبة للعينات ذات نسبة إضافة 1.5% من كربونات الصوديوم.

● بالنسبة لإضافة نسب من أكسيد الحديد ( $Fe_2O_3$ ) الشكل IV-7

نفس الشيء الملاحظ بالنسبة لتأثير كربونات الصوديوم نلاحظه أيضاً على العينات ذات النسب المختلفة من أكسيد الحديد الثلاثي. فمثلاً بالنسبة للعينات ذات إضافة 1.5% من أكسيد الحديد تنتقل نسبة التلبيد من 82% عند  $800^\circ C$  إلى 94% عند  $850^\circ C$  ثم بعدها إلى 98% عند  $900^\circ C$ ، أي بزيادة في نسبة التلبيد تقدر بحوالي 16% عند ارتفاع درجة الحرارة بمقدار  $100^\circ C$ ، وهو ما يبين الزيادة السريعة لنسبة التلبيد مع ارتفاع درجة حرارة المعالجة. أما



فيما يخص العينات ذات إضافات 0.5% و 3% من أكسيد الحديد فترتفع نسبة التلييد من % 70 و 84% عند درجة حرارة 800°C لتصل إلى 96% و 98% على التوالي عند درجة حرارة 900°C.

إن الملفت للانتباه خلال هذا المجال هو حصولنا على نسبة تلييد جد جيدة بنسبة تلييد 97% بالنسبة للعينات ذات إضافة 3% وزنا من كربونات الصوديوم ونسبة تلييد 98% بإضافة 1.5% من أكسيد الحديد الثلاثي وذلك عند درجة حرارة منخفضة نسبيا (900°C) الأمر الذي يبين الدور الكبير الذي تلعبه هذه الإضافات في تشكيل الطور السائل وبالتالي ملأ الفراغات وهذا يؤدي إلى تكثيف أحسن للمادة مقارنة مع العينات من دون إضافة.

#### ❖ المجال 900-1000°C

ما يمكن ملاحظته خلال هذا المجال هو شبه الاستقرار في نسبة التلييد. وهذا بالنسبة لجميع العينات التي تحوي نسب إضافة سواء من كربونات الصوديوم أو أكسيد الحديد.

#### • بالنسبة لإضافة كربونات الصوديوم (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) الشكل IV-6

بلغت نسبة التلييد للعينات المضاف إليها 3% وزنا من كربونات الصوديوم أكثر من 97% عند الدرجة 900°C كما أنها لا تتغير كثيرا مع ارتفاع درجة الحرارة. عند 1000°C تنخفض نسبة التلييد إلى 96.4% أي نقصان بنسبة 0.6% فقط خلال ارتفاع درجة الحرارة بمقدار 100°C. ونفس الشيء بالنسبة لتلييد العينات ذات 0.5% و 1.5% من كربونات الصوديوم حيث قدرت قيمة النقصان في نسبة بحوالي 0.4% و 1.1% على التوالي. أي هناك استقرار في نسبة التلييد رغم رفع درجة الحرارة بمقدار 100°C.

#### • بالنسبة لإضافة نسب من أكسيد الحديد (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) الشكل IV-7

أن ما يميز إضافة أكسيد الحديد في هذا المجال من درجات الحرارة هو وصول نسبة التلييد إلى أقصى قيمة لها مسجلة خلال هذه الدراسة والمثلة في 98% عند نسبة إضافة 1.5% وزنا من الإضافة وعند درجة الحرارة 900°C فقط. بالإضافة إلى ذلك نلاحظ خلال هذا المجال استقرار في نسبة التلييد وهذا بنسبة لجميع العينات ذات نسب 0.5% و 1.5% و 3% من الإضافة.

إن ما يمكن قوله حول هذا المجال لدرجات الحرارة وبصفة عامة بالنسبة للعينات ذات نسب مختلفة من الإضافة هو وصول نسبة التلييد إلى أقصى قيمة لها كما سبق الذكر. كما يمكننا القول إن شبه الاستقرار في نسبة التلييد خلال هذا المجال لدرجات الحرارة يجعل درجات الحرارة من

900°C إلى 1000°C جد ملائمة لتلييد مركب الانورثيت وهذا بإضافة كربونات الصوديوم أو أكسيد الحديد على حد سواء.

### ❖ المجال 1000-1100°C

ما يميز هذا المجال هو عودة انخفاض نسبة التلييد مع ارتفاع درجة الحرارة، وهذا بالنسبة لجميع العينات ذات إضافة وهو تقريبا نفس الشيء الملاحظ بالنسبة للعينات من دون إضافة.

#### • بالنسبة لإضافة كربونات الصوديوم (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) الشكل IV-6

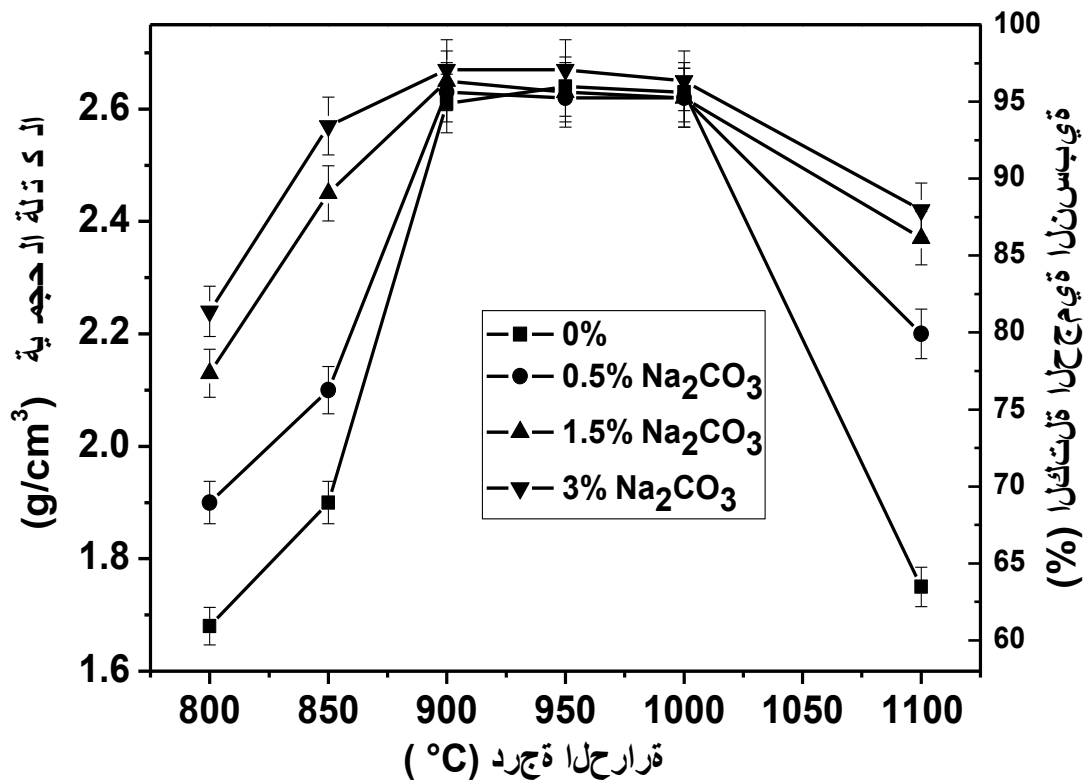
بالنسبة للعينات ذات 0.5 % وزنا من Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> تنخفض من 95.3% عند 1000°C إلى 80% عند الدرجة 1100°C أي بمقدار 15.3% عند ارتفاع درجة الحرارة بمقدار 100°C. ونفس الشيء بالنسبة للعينات ذات 1.5% و3% من الإضافة حيث تشهد هي الأخرى انخفاضا محسوسا. ما يمكن أن نلاحظه أيضا هو اختلاف مقدار انخفاض نسبة التلييد ما بين العينات ذات نسب إضافة من كربونات الصوديوم والعينات من دون إضافة.

#### • بالنسبة لإضافة نسب من أكسيد الحديد (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) الشكل IV-7

بالنسبة للعينات ذات نسب مختلفة من أكسيد الحديد في هذا المجال من درجات الحرارة نلاحظ انخفاض في نسبة تلييد العينات، فمثلا العينات ذات 0.5 % وزنا من Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> تنخفض نسبة التلييد لها من 96% عند 1000°C إلى 83% عند الدرجة 1100°C أي بمقدار 13% عند ارتفاع درجة الحرارة بمقدار 100°C.

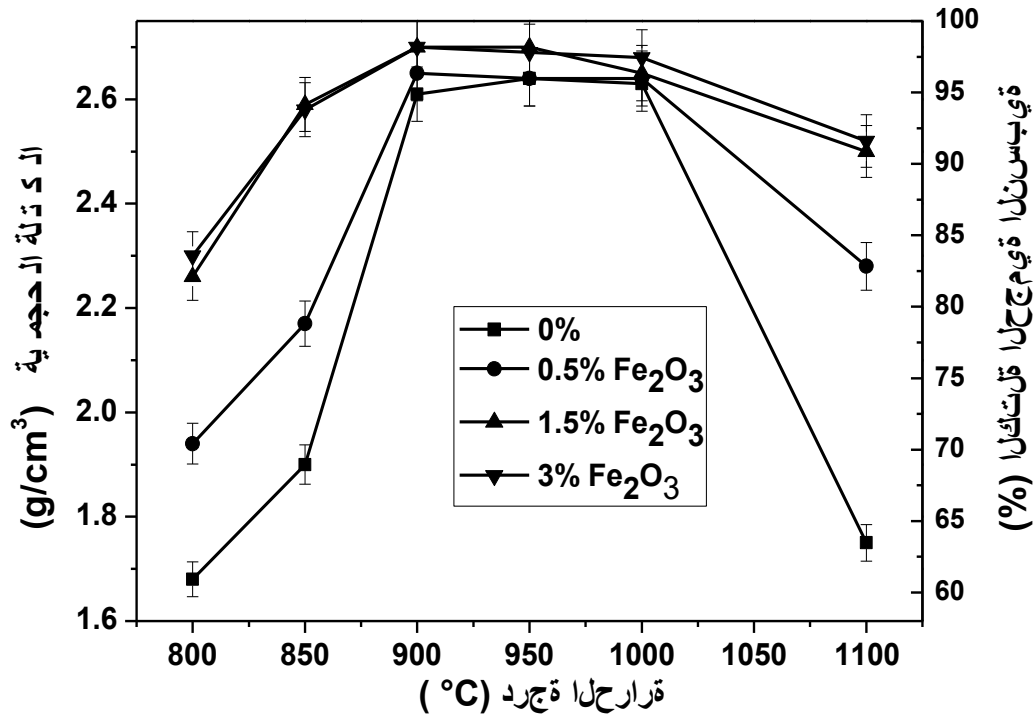
ان انخفاض نسبة التلييد مع ارتفاع درجة حرارة التلييد بالنسبة لمختلف أنواع الإضافة المدروسة ( كربونات الصوديوم أو أكسيد الحديد الثلاثي) قد يعود إلى خروج بعض الغازات الداخلة في التركيب الكيميائي للمواد الأولية المستعملة بسبب ارتفاع درجة الحرارة والتي تترك ورائها فراغات كبيرة يصعب ملؤها عند هذه المرحلة المتأخرة من التلييد. وهو الشيء الذي يؤدي إلى ارتفاع نسبة الفراغات على حساب نسبة التلييد وبالتالي انخفاض هذه الأخيرة. أما بخصوص الفرق في الانخفاض ما بين العينات ذات إضافة و من دون إضافة فقد يعود إلى الدور الكبير للإضافات في تشكيل الطور السائل وبالتالي ملئ الفراغات المتبقية مما يؤدي إلى تكثيف أحسن للمادة بالمقارنة مع العينات من دون إضافة، لكن برغم من ذلك تبقى الإضافات المستعملة غير كافية للحفاظ على نسبة التلييد مرتفعة عند درجات حرارة هذا المجال.

إن ما يمكن أن نستخلصه من خلال دراستنا لتأثير درجة الحرارة و إضافة كربونات الصوديوم أو أكسيد الحديد الثلاثي في تلبيد مركب الأنورثيت، هو الدور الكبير لهذه الإضافات في إزاحة درجة حرارة التلبيد، وذلك بتخفيض درجة حرارة التلبيد من الدرجة  $950^{\circ}\text{C}$  بالنسبة للعينات من دون إضافة إلى الدرجة  $900^{\circ}\text{C}$  بالنسبة للعينات ذات نسب إضافة 3% و 1.5% وزنا من كربونات الصوديوم و أكسيد الحديد الثلاثي على الترتيب.



الشكل IV-6 يمثل تغير نسبة التلبيد مع تغير درجة الحرارة للعينات مضاف إليها نسب

وزنيه مختلفة من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ، مدة التلبيد ساعة.



الشكل IV-7 يمثل تغير نسبة التلبيد مع تغير درجة الحرارة للعينات مضاف إليها نسب وزنيه مختلفة من  $Fe_2O_3$ ، مدة التلبيد ساعة.

### 3- دراسة تأثير نسبة الإضافة في تلبيد مركب الأنورثيت

لقد لاحظنا من خلال دراستنا لتأثير درجة الحرارة في نسبة التلبيد وجود ثلاث مجالات متميزة لتغير نسبة التلبيد مع درجة الحرارة، حيث ترتفع نسبة التلبيد في بادئ الأمر بشكل سريع ثم تثبت خلال المجال الثاني لتعود و تنخفض من جديد خلال المجال الثالث، و هذا ما كان ينطبق على جميع العينات سواء كانت بوجود إضافة أو بدونها، لكن وجود اختلاف واضح في ارتفاع أو انخفاض نسبة التلبيد بالنسبة لمختلف نسب الإضافات جعلنا نقوم بدراسة تأثير نسبة إضافة  $Na_2CO_3$  و  $Fe_2O_3$  خلال المجالات الثلاث المختلفة من درجة الحرارة وذلك برسم منحنيات تغير نسبة التلبيد مع تغير نسبة إضافة كربونات الصوديوم و أكسيد الحديد الثلاثي عند درجات الحرارة  $800^\circ C$  و  $900^\circ C$  و  $1100^\circ C$  الممثلين من خلال الأشكال IV-8-9.

#### ☒ عند الدرجة $800^\circ C$

نلاحظ من خلال المنحنى الممثل لتغير نسبة التلبيد عند درجة الحرارة  $800^\circ C$  مع نسبة الإضافة ( $Na_2CO_3$  أو  $Fe_2O_3$ ) تزايد نسبة التلبيد مع زيادة تركيز الإضافة.

ادن عموما نلاحظ التناسب الطردي بين نسبة الإضافة ونسبة تلييد العينات. حيث ترتفع نسبة التلييد من 61% بالنسبة للعينات من دون إضافة إلى 69% و 71% بالنسبة للعينات ذات 0.5% وزنا من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  و 0.5% وزنا من  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  على التوالي، ثم تزداد نسبة التلييد للعينات مع تزايد نسبة الإضافة لتصل نسبة التلييد إلى حوالي 81% و 84% بالنسبة للعينات ذات 3% وزنا من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  و 3% وزنا من  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  على التوالي.

إذا لإضافة نسب ضئيلة من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  و  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  دور كبير في رفع نسبة التلييد، حيث ارتفعت نسبة التلييد للعينات الملبدة عند درجة الحرارة  $800^\circ\text{C}$  بنسب 20% و 23% ما بين العينات من دون إضافة إلى العينات ذات نسبة إضافة 3% وزنا من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  و 3% وزنا من  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  على التوالي، والتي تعود أساسا إلى الدور الكبير الذي تلعبه كل من كربونات الصوديوم وأكسيد الحديد الثلاثي في تكوين الطور السائل والذي يساعد على انتشار الحبيبات وبالتالي التخفيض من نسبة الفراغات و هو ما يؤدي إلى ارتفاع نسبة التلييد.

#### ☒ عند الدرجة $900^\circ\text{C}$

إن أول ما نلاحظه عند هذه الدرجة هو أن نسبة التلييد لا تتغير كثيرا مع تغير تركيز الإضافة  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  أو  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  على عكس ما لاحظناه عند درجات الحرارة المنخفضة ( $800^\circ\text{C}$ ). فمثلا تنتقل نسبة التلييد من 95% للعينات من دون إضافة إلى 97% و 98% بالنسبة للعينات ذات النسب 3% وزنا من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  و 3% وزنا من  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  على التوالي أي أن نسبة التلييد لم تتغير خلال هذه الدرجة سوى بحوالي 3% على أكثر تقدير.

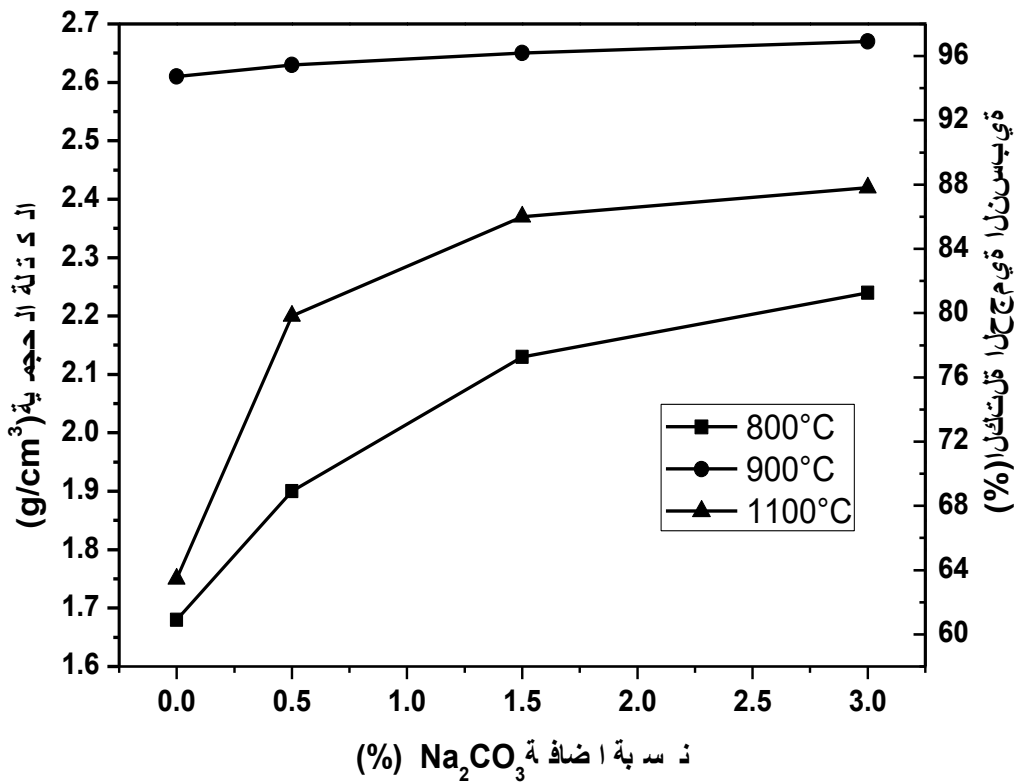
إن الدرجة  $900^\circ\text{C}$  ملائمة لتلييد مركب الأنورثيت كما بيناه خلال دراسة تأثير درجة الحرارة في تلييد مركب الأنورثيت وعليه فإنه لا يمكننا أن نلاحظ تأثيراً كبيراً في نسبة التلييد مع زيادة نسبة إضافة كربونات الصوديوم أو أكسيد الحديد الثلاثي، و إنما المهم في كل هذا هو تحسن نسبة التلييد بحوالي 2% و 3% عند إضافة نسبة 3% وزنا من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  و 1.5% وزنا من  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  على التوالي.

#### ☒ عند الدرجة $1100^\circ\text{C}$

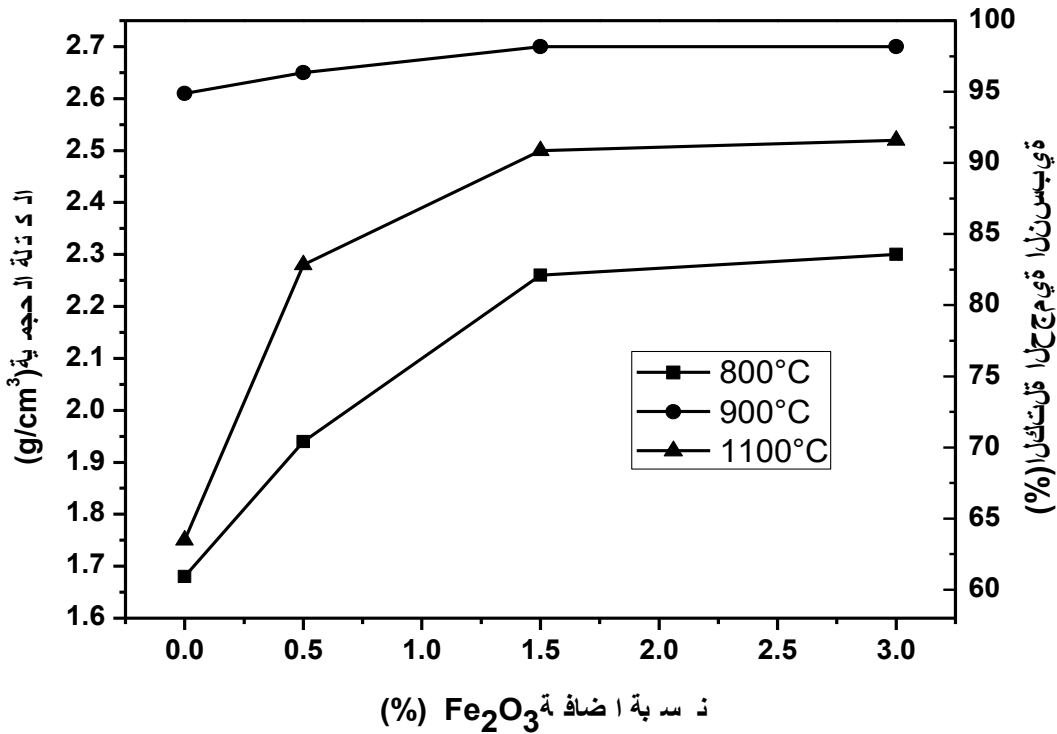
رغم أن نسبة التلييد عند هذه الدرجة تنخفض بالمقارنة مع درجات الحرارة السابقة إلا أن هذا الانخفاض يختلف باختلاف نسبة إضافة  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  أو  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . فمن خلال منحنيات تغير نسبة التلييد مع تغير نسبة الإضافة  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  أو  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  عند الدرجة  $1100^\circ\text{C}$ ، نلاحظ أن نسبة التلييد ترتفع بشكل سريع مع زيادة إضافة  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  و  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ، أي هناك تناسب طردي بينهما.

على سبيل المثال تنتقل نسبة التلييد من 80% بالنسبة للعينات ذات تركيز 0.5% وزنا من كربونات الصوديوم إلى 88% بالنسبة للعينات ذات تركيز 3% وزنا. بينما ترتفع نسبة التلييد من 83% بالنسبة للعينات ذات تركيز 0.5% وزنا من أكسيد الحديد الثلاثي إلى 92% بالنسبة للعينات ذات تركيز 3% وزنا.

إن ما يمكن قوله حول تأثير إضافة كربونات الصوديوم وأكسيد الحديد الثلاثي في تلييد مركب الأنورثيت هو الدور الكبير لهذه الإضافات في رفع نسبة التلييد خاصة عند درجات الحرارة المنخفضة، بالإضافة إلى تحسين نسبة التلييد بوصولها إلى أكثر من 97% و98% عند درجة حرارة منخفضة نسبياً (900°C)، وكذا الحفاظ على نسبة التلييد عند درجات الحرارة المرتفعة أين تبدأ نسبة التلييد في الانخفاض.



الشكل IV - 8 يمثل تغير نسبة التلييد بدلالة تغير نسبة إضافة  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  للعينات الأنورثيت الملبدة عند درجات حرارة مختلفة ولمدة ساعة.



الشكل IV-9 يمثل تغير نسبة التلييد بدلالة تغير نسبة إضافة Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> للعينات الانورثيت الملبدة عند درجات حرارة مختلفة ولمدة ساعة.

#### IV-5-1- دراسة تأثير درجة الحرارة والإضافة في تبلور مركب الأنورثيت

##### 1- تأثير درجة الحرارة في تبلور مركب الأنورثيت

لدراسة تأثير درجة الحرارة في تبلور مركب الأنورثيت، قمنا بتعريض العينات المعالجة عند درجات حرارة مختلفة من دون إضافة والمضاف لها نسب وزنيه مختلفة من Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> و Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> إلى انعراج أشعة X باستعمال شعاع وحيد اللون لمنبع النحاس ذو طول الموجة (λ<sub>αk</sub> = 0.154 nm)، كما تم تعريض العينات أيضا لمطيافية رامان في مجال المسح و التحليل من 200 إلى 1400 cm<sup>-1</sup>.

من خلال الشكل IV-10 الذي يمثل مقارنة بين أطيف الانعراج المسجلة عند مختلف درجات الحرارة للعينات من دون إضافة، نلاحظ ان أطيف الانعراج التابعة للعينات المعالجة عند الدرجة 800°C لا يبدو عليها أي خطوط انعراج، أي عدم تبلور مركب الأنورثيت عند هذه الدرجة (طور لا بلوري) وهذا رغم أن نسبة التلييد كانت مقبولة والتي وصلت إلى 61% مما

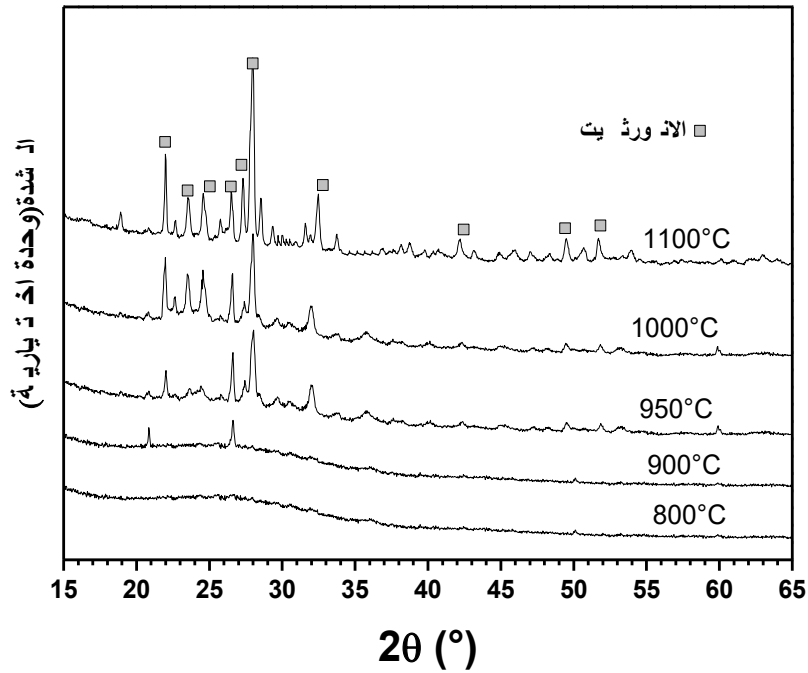
يبين أن عملية التكتيف تسبق عملية التبلور. بينما سجلنا بداية ظهور أول خطوط انعراج الأشعة السينية التابعة لمركب الأنورثيت عند الدرجة  $900^{\circ}\text{C}$  ، مما يدل على أن الدرجة  $900^{\circ}\text{C}$  كافية لتبلور مركب الأنورثيت. وهو ما بينه قشي حين بين بداية تبلور مركب الانورثيت عند الدرجة  $900^{\circ}\text{C}$  [114]، في حين لم تبدأ عملية التبلور بالنسبة لكوبياشي سوى عند الدرجة  $1000^{\circ}\text{C}$  [112].

بالنسبة لبقية الأطياف التابعة لدرجات الحرارة  $950^{\circ}\text{C}$  و  $1000^{\circ}\text{C}$  و  $1100^{\circ}\text{C}$  نلاحظ مواصلة تبلور مركب الأنورثيت بزيادة ظهور خطوط الانعراج مع ارتفاع درجة الحرارة وهو ما بين دور درجة الحرارة في تنشيط عملية التبلور. وكون كل خطوط الانعراج تابعة لمركب الانورثيت [JCPDS:20-0020] وعدم ظهور خطوط انعراج تابعة لمركبات أخرى فهذا دليل على التناسب الجيد ما بين المركبات الثلاثة ( $\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$ ) الداخلة في تشكيل مركب الأنورثيت والمتواجدة في المواد الأولية المستعملة.

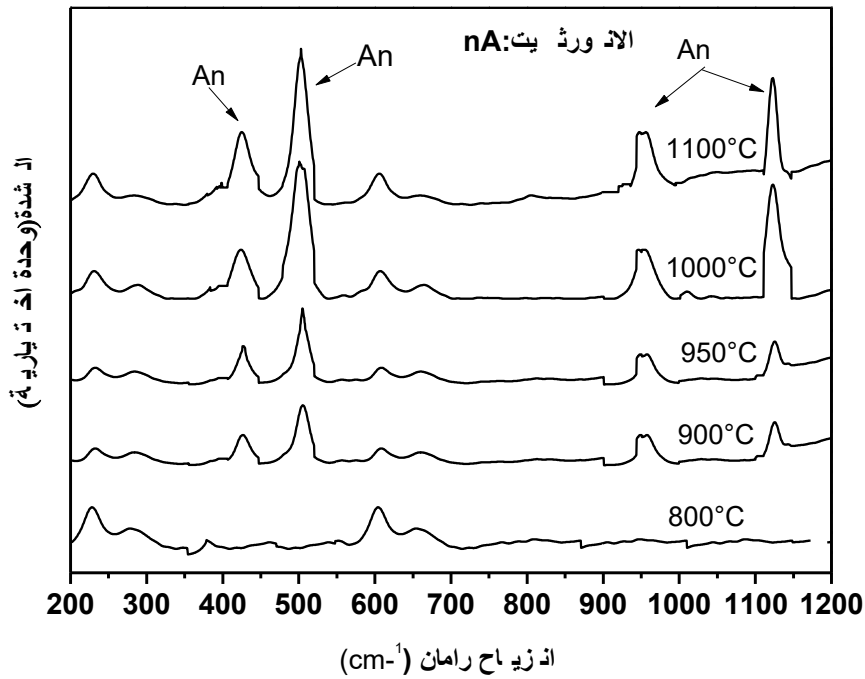
تؤكد مطيافية رامان (الشكل IV - 11) واعتمادا على نتائج الأبحاث [117 - 119]، أن القمم البارزة في الأطياف التي تظهر في المنحنى ( $426 \text{ cm}^{-1}$  و  $503 \text{ cm}^{-1}$  و  $630 \text{ cm}^{-1}$  و  $913 \text{ cm}^{-1}$  و  $1016 \text{ cm}^{-1}$  و  $1128 \text{ cm}^{-1}$ ) خلال الشريط الموجي الممتد من 400 إلى  $1200 \text{ cm}^{-1}$  هي تابعة لمركب الانورثيت كالتالي:

- ✓ القمة  $426 \text{ cm}^{-1}$  تمثل الاهتزاز Si-O-Al .
- ✓ القمة  $503 \text{ cm}^{-1}$  عبارة عن اهتزاز يتوافق مع حركة الأوكسجين T-O-T بحيث T: Si أو Al وهي مميزة لبنية الفلدسبات التي تحتوي على أربع عصابات.
- ✓ القمة  $630 \text{ cm}^{-1}$  محصورة في الشريط من 600 إلى  $800 \text{ cm}^{-1}$  الذي يرجع لاهتزاز Al أو Si داخل رباعي السطوح للأنورثيت.
- ✓ القمم  $913 \text{ cm}^{-1}$  و  $1016 \text{ cm}^{-1}$  خاصة بالاهتزازات غير المتماثلة  $[\text{V}_s(\text{T-O-T})]$  الاهتزاز اعلي الشدة يمثل  $\text{V}_{as}(\text{Si-O-Si})$ ، في حين تمثل الرابطة  $\text{V}_{as}(\text{Si-O-Al})$  الشدة الأقل.
- ✓ وجود قمة عند  $1125 \text{ cm}^{-1}$  يرجع ربما لوجود درجة صغيرة من اضطراب Al-Si في عينة الأنورثيت و النظام Al-Si غير مكتمل.





الشكل 10- IV مقارنة ما بين أطياف الانعراج ( $\lambda_{\text{K}\alpha\text{Cu}}$ ) للعينات من دون إضافة معالجة عند درجات حرارة مختلفة لمدة ساعة.



الشكل 11- IV مقارنة ما بين أطياف اشعة رامان للعينات من دون إضافة معالجة عند درجات حرارة مختلفة لمدة ساعة.

## 2- تأثير الإضافة في تبلور مركب الأنورثيت

بعدما تم توضيح تأثير درجة الحرارة في تبلور مركب الأنورثيت من دون إضافة ، نقف الآن على دراسة دور إضافة كل من كربونات الصوديوم و أكسيد الحديد الثلاثي في تنشيط عملية التبلور لمركب الأنورثيت، الأشكال 15-14-13-12-IV توضح مقارنة ما بين أطيف الانعراج التابعة لمختلف درجات الحرارة بالنسبة للتركيز 0.5% و 1.5% و 3% من مركب كربونات الصوديوم أو أكسيد الحديد الثلاثي.

### ❖ إضافة كربونات الصوديوم

إن تأثير نسبة إضافة كربونات الصوديوم في تبلور مركب الأنورثيت يتضح من خلال المقارنة بين أطيف الانعراج للعينات ذات النسب المختلفة من الإضافة و المعالجة عند الدرجة  $850^{\circ}\text{C}$  (الشكل IV -12)، أين نلاحظ بداية ظهور ( بروز ) الخط الأول لمركب الأنورثيت ثلاثي الميل عند زاوية الانعراج  $2\theta = 26.62^{\circ}$  بالنسبة للعينات ذات التركيز 1.5% و 3% من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . في حين لم يظهر أي خط على أطيف الانعراج التابعة للعينات ذات التركيز 0% و 0.5% ( طور لا بلوري )، ما يبين دور نسبة إضافة  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  في تحسين و تنشيط التبلور. كما أن بداية تبلور مركب الأنورثيت بالنسبة للعينات 1.5% و 3% قبل العينات 0% و 0.5% يعد أمرا طبيعيا إذا ما علمنا أن كثافة التلبيد بالنسبة للعينات 1.5% و 3% أكبر مما تحصلنا عليه بالنسبة للعينات 0% و 0.5% عند الدرجة  $850^{\circ}\text{C}$ .

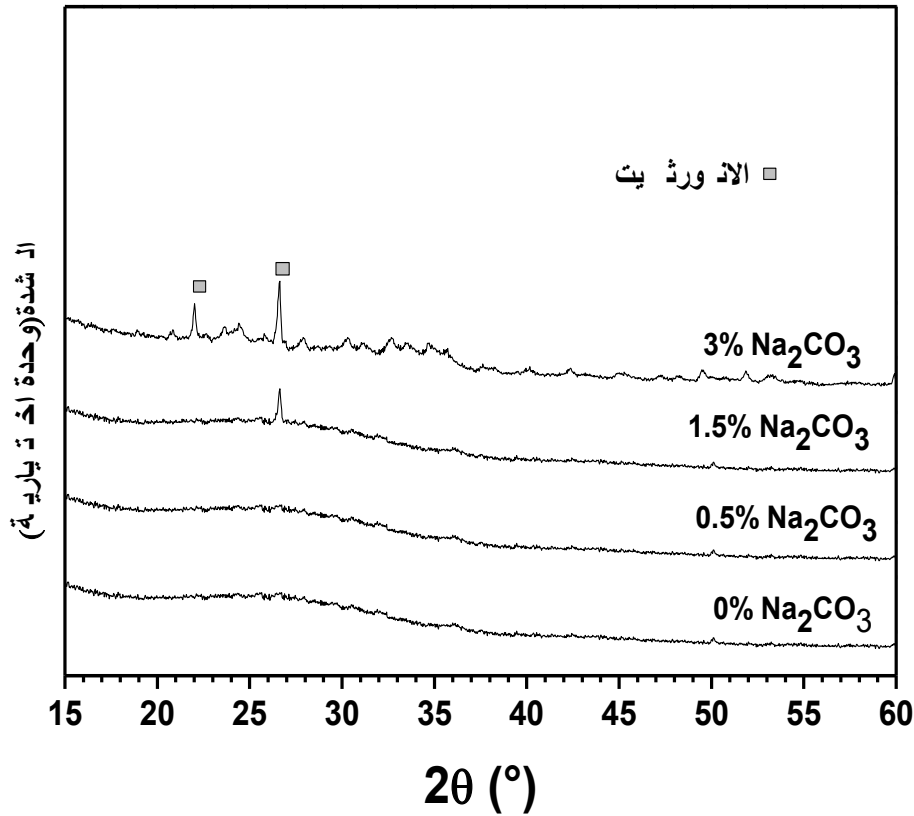
خلال المقارنة بين أطيف العينات مختلفة التركيز و المعالجة عند الدرجة  $900^{\circ}\text{C}$  نلاحظ زيادة شدة خطوط الانعراج كلما زادت نسبة إضافة  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ، وهو ما يبين تحسن تبلور مركب الأنورثيت مع زيادة نسبة إضافة كربونات الصوديوم وهذا يعود لدور  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  في المساعدة على انتشار الذرات و بالتالي تسهيل عملية التبلور بالإضافة إلى مساهمة ذرات الصوديوم (Na) في تعويض مراكز Ca الشاغرة [115] وبالتالي ملأ الفجوات أكثر فأكثر مما يؤدي إلى تبلور مبكر.

### ❖ إضافة أكسيد الحديد الثلاثي

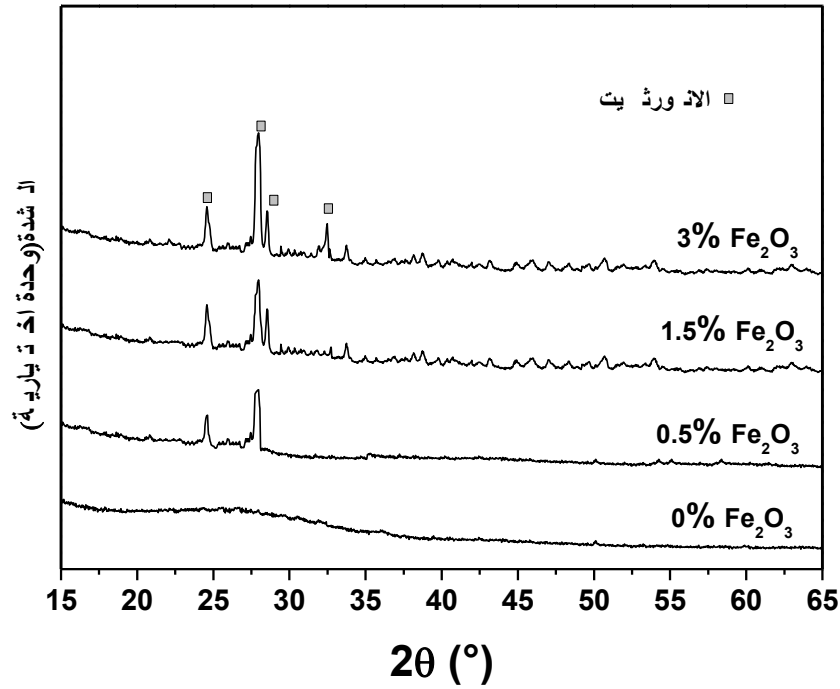
تأثير نسبة إضافة أكسيد الحديد الثلاثي في تبلور مركب الأنورثيت تتضح هي الأخرى من خلال المقارنة بين أطيف الانعراج للعينات ذات النسب المختلفة و المعالجة عند الدرجة  $850^{\circ}\text{C}$

( الشكل IV – 13)، أين تظهر أولى خطوط الانعراج التابعة لمركب الأنورثيت ذات التركيز 0.5% و 1.5% و 3% من أكسيد الحديد الثلاثي على عكس العينات من دون إضافة التي يتأخر فيها ظهور خطوط الانعراج إلى غاية الدرجة  $900^{\circ}\text{C}$ . وهذا ما يبين ويؤكد الدور الكبير لمركب  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  في تنشيط وتسريع عملية التبلور.

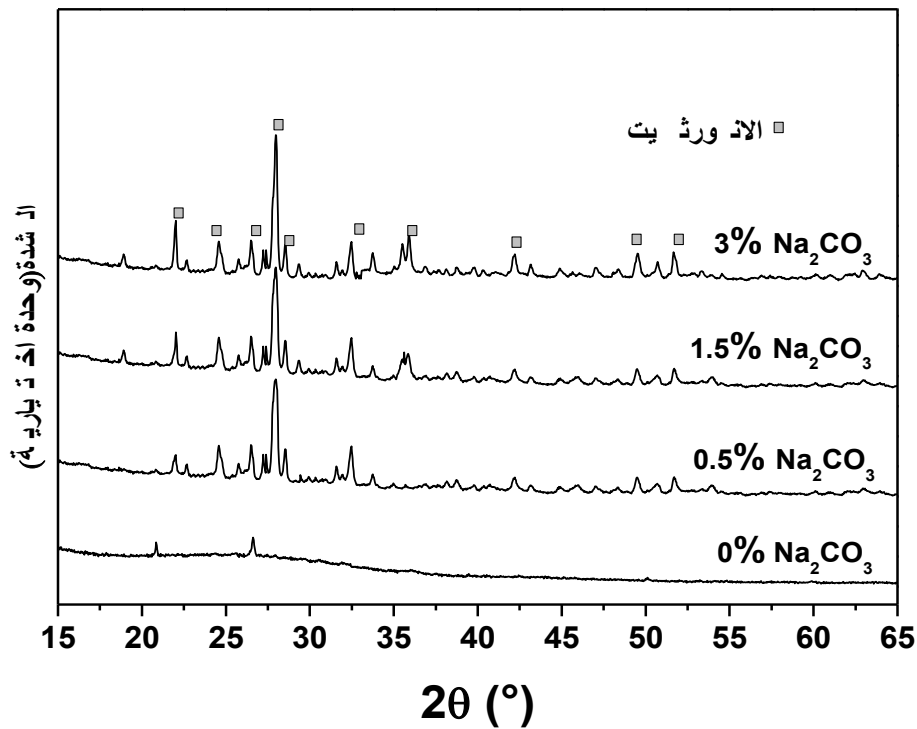
زيادة شدة وعدد خطوط الانعراج بزيادة نسبة إضافة  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  يظهر جالبا من خلال المقارنة بين أطيف العينات مختلفة التركيز و المعالجة عند الدرجة  $900^{\circ}\text{C}$  (الشكل IV - 15)، وبالتالي فإن إضافة  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  تلعب دور مهم في تسهيل عملية التبلور حتى مع نسب ضئيلة.



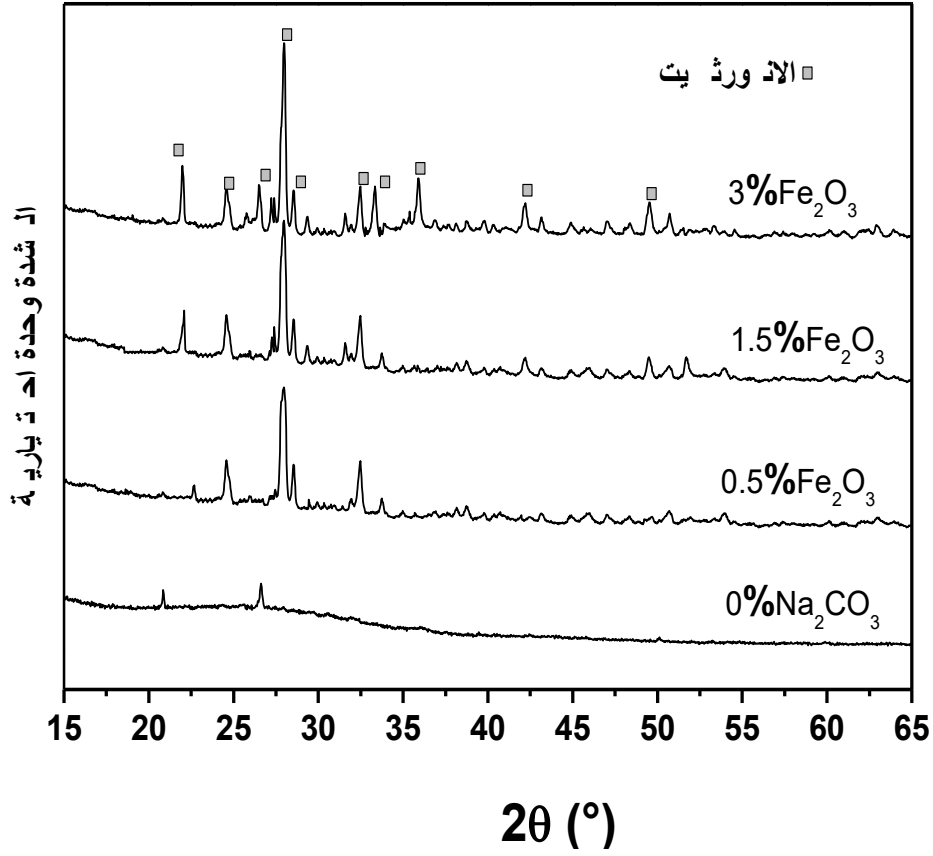
الشكل IV - 12 مقارنة ما بين أطيف الانعراج ( $\lambda_{\text{K}\alpha\text{Cu}}$ ) للعينات ذات نسب مختلفة من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  معالجة عند  $850^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعة.



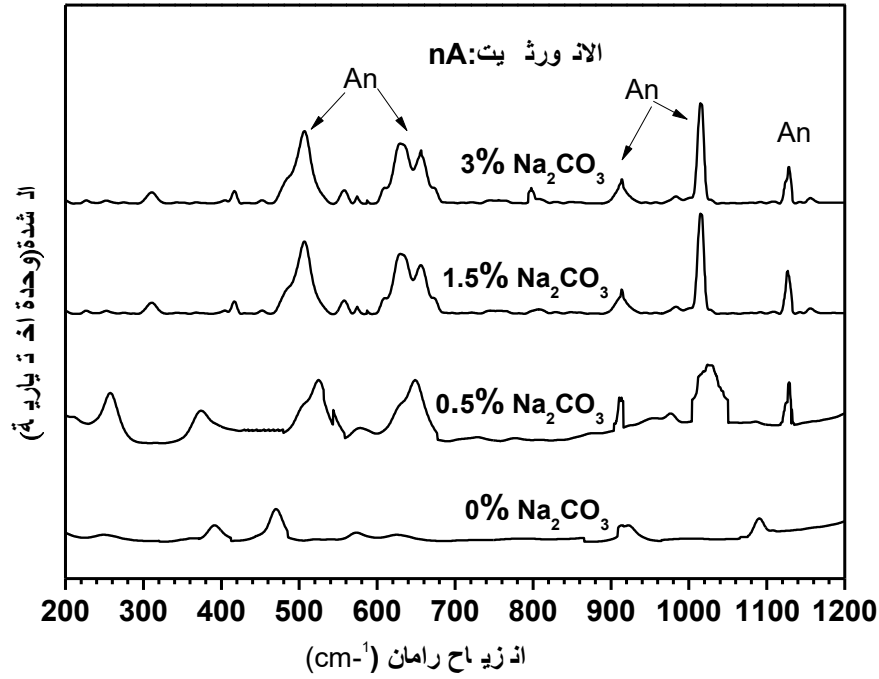
الشكل 13- IV مقارنة ما بين أطيف الانعراج ( $\lambda_{\text{K}\alpha\text{Cu}}$ ) للعينات ذات نسب مختلفة من  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  معالجة عند  $850^\circ\text{C}$  لمدة ساعة.



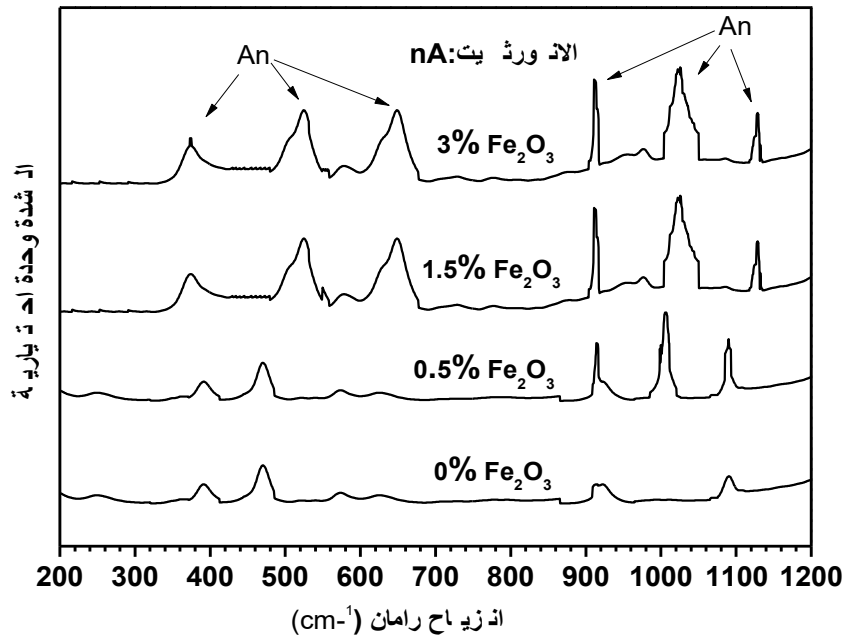
الشكل 14- IV مقارنة ما بين أطيف الانعراج ( $\lambda_{\text{K}\alpha\text{Cu}}$ ) للعينات ذات نسب مختلفة من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  معالجة عند  $900^\circ\text{C}$  لمدة ساعة.



الشكل 15- IV مقارنة ما بين أطياف الانعراج ( $\lambda_{\text{K}\alpha\text{Cu}}$ ) للعينات ذات نسب مختلفة من  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  معالجة عند  $900^\circ\text{C}$  لمدة ساعة.



الشكل IV- 16 التحليل باستخدام مطيافية رامان للعينات ذات نسب مختلفة من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  معالجة عند  $900^\circ\text{C}$  لمدة ساعة.

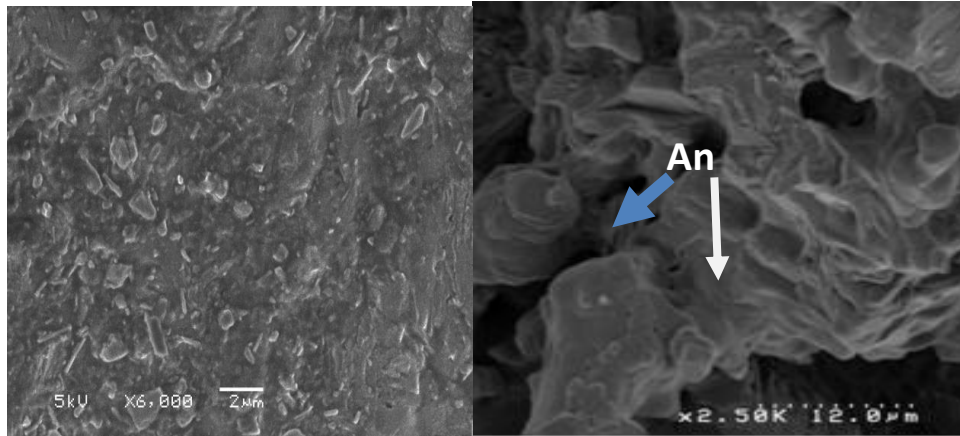


الشكل IV- 17 التحليل باستخدام مطيافية رامان للعينات ذات نسب مختلفة من  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  معالجة عند  $900^\circ\text{C}$  لمدة ساعة.

## 3- البنية المهجرية باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح (MEB)

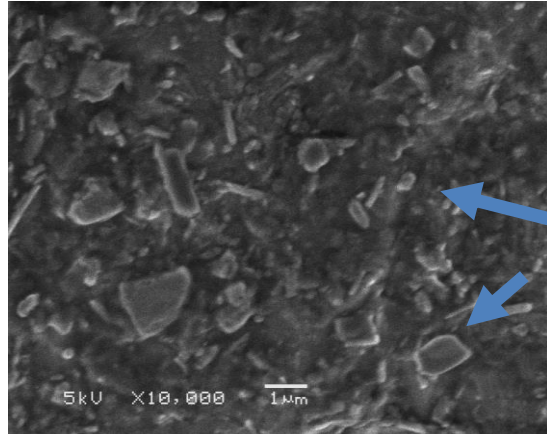
الشكل IV-18 يعطي إثباتا حتميا لجودة العينات الملبدة عند  $950^{\circ}\text{C}$  ، و بالتالي نجاح عملية التلييد. حيث يظهر الشكل صورة لبنية عينة من الانورثيت من دون إضافة و الملبدة عند درجة الحرارة  $950^{\circ}\text{C}$ . تبين هذه الصورة بشكل جيد توزيع بليرات الانورثيت التي تظهر بلون داكن ، فنلاحظ فهذه الصور بني متراصة نظرا لنسبة التلييد العالية وهو الأمر الذي يدل على حدوث نوع من الاستقرار للمادة المحضرة.

بنية عينات الانورثيت بوجود اضافات موضحة في الاشكال IV 19-20، حيث تمثل البنية المهجرية لعينات الانورثيت الملبدة عند درجة الحرارة  $900^{\circ}\text{C}$  وباضافات 3% و 1.5% من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  و  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  على الترتيب، عموما نلاحظ فهذه الصور عدد قليل جدا من الفراغات مع تشكل كميات اكبر من الانورثيت. هذه النتائج بدورها تمثل بوضوح تأثير إضافة كل من كربونات الصوديوم و أكسيد الحديد الثلاثي في رفع نسبة تلييد مركب الانورثيت. كما نلاحظ ايضا وجود اختلاف في بنية العينات المضافة لها 1.5% من  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  حيث تظهر بشكل ابر ممدودة ( الشكل IV - 20 ) مايفسر دور  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  في مرفولوجية عينات الانورثيت.

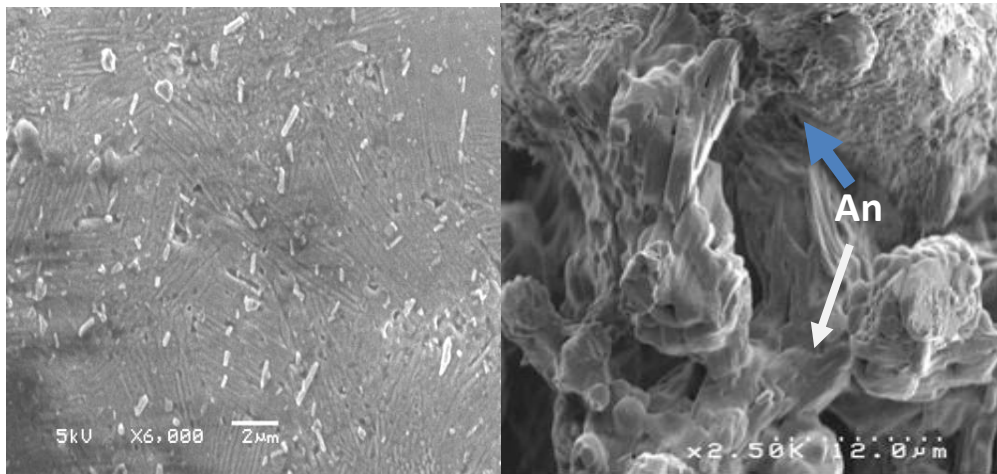


الشكل IV-18 صور بالمجهر الإلكتروني الماسح لعينات الانورثيت من

دون إضافة معالجة عند درجة حرارة  $900^{\circ}\text{C}$ .



الشكل IV- 19 صور بالمجهر الالكتروني الماسح لعينات بإضافة نسبة 3% وزنا من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  معالجة عند  $900^\circ\text{C}$  لمدة ساعة.



الشكل IV- 20 صور بالمجهر الالكتروني الماسح لعينات لعينات بإضافة نسبة 1.5% وزنا من  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  معالجة عند  $900^\circ\text{C}$  لمدة ساعة.



## 2-IV دراسة بعض خصائص مركب الأنورثيت

بعد ما تمكنا من تحضير مركب الأنورثيت بنسبة تلييد جيدة، بالإضافة لدراستنا لتأثير تغير درجة الحرارة و الإضافة في تلييد وتبلور مركب الأنورثيت، نقف الآن على بعض الخصائص المهمة لهذا المركب والتي تتعلق بتطبيقاته العلمية المختلفة ومقارنتها مع بعض الأعمال سواء كانت حول نفس المركب أو مركبات ذات خصائص مشابهة.

### 1-2-IV الخصائص الميكانيكية لمركب الانورثيت المحضر

نسعى للحصول على عينات انورثيت صلدة بما يكفي بالإضافة إلى قدرتها على تحمل ضغط كبير وذلك بغية قيامها بالوظيفة المرجوة منها على أحسن وجه، لذلك فقد ركزنا في دراسة الخواص الميكانيكية للأنورثيت على جانبيين أساسيين هما الصلادة المجهرية ومقاومة الشد.

#### 1- الصلادة المجهرية

##### 1-1 دراسة الصلادة المجهرية لعينات الانورثيت من دون إضافة

قمنا بدراسة الصلادة المجهرية للعينات المحضرة وذلك باستعمال اختبار فيكارس وبتطبيق كتلة 4000g. نتائج قياس الصلادة المجهرية للعينات ثم تدوينها في الجدول IV-5 كما تم تمثيلها بيانيا في الشكل IV-21.

نلاحظ من خلال نتائج تغير الصلادة المجهرية للعينات من دون إضافة بدلالة درجة الحرارة وجود ثلاث مجالات متميزة لتغير الصلادة المجهرية تشبه لحد كبير مجالات تغير التلييد لنفس العينات. ومن خلال الشكل IV-21 يتبين لنا التغير السريع للصلادة المجهرية التي تزداد بزيادة درجة الحرارة وهذا في المجال الأول ( $800^{\circ}\text{C}$  إلى  $950^{\circ}\text{C}$ )، حيث ترتفع من 1.9GPa عند درجة الحرارة  $800^{\circ}\text{C}$  إلى 7.1GPa إلى عند الدرجة  $950^{\circ}\text{C}$ ، أي أن الصلادة المجهرية قد ارتفعت خلال هذا المجال لدرجات الحرارة بحوالي 5.2GPa، بينما لم تتغير الصلادة المجهرية سوى بمقدار 0.1GPa وذلك عند انتقال درجة الحرارة ما بين  $950^{\circ}\text{C}$  و  $1000^{\circ}\text{C}$  (المجال الثاني لدرجات الحرارة). أما خلال المجال الأخير لدرجات الحرارة والذي يتراوح ما بين  $1000^{\circ}\text{C}$  و  $1100^{\circ}\text{C}$  فتنخفض الصلادة المجهرية إلى أن تصل إلى حوالي 5.1GPa عند درجة الحرارة  $1100^{\circ}\text{C}$ .

بعد دراسة الصلادة المجهرية لعينات الانورثيت من دون إضافة، و بمقارنتها مع تغيرات نسبة التلبيد مع تغير درجة الحرارة، وجودنا توافقا كبيرا بين تغير الصلادة المجهرية وتغير نسبة التلبيد في مجال درجات الحرارة المدروس، فهي تمر بثلاث مراحل ترتفع إلى أعلى قيمة لها، ثم تثبت عند درجات الحرارة التي يكون فيها التلبيد جيدا لتعود و تنخفض من جديد، و بالتالي تتبع وتتعلق تعلقا شديدا بنسبة التلبيد والعينات الأكثر كثيفا هي التي تكون ذات صلادة مجهرية عالية.

**الجدول IV -5 نتائج تغير الصلادة المجهرية (GPa) بدلالة درجات حرارة (°C)**

تلبيد عينات الانورثيت المحضرة من دون إضافة وبوجود الإضافات المختلفة.

1100	1000	950	900	850	800		
5.1±0.02	7.0 ±0.01	7.1 ±0.04	6.8 ±0.01	5.4±0.03	1.9±0.02	0	تركيز Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (%)
5.3±0.03	7.3 ±0.02	7.4 ±0.01	7.5 ±0.04	6.6 ±0.04	3.5±0.03	0.5	
5.5±0.01	8.0 ±0.05	8.2 ±0.02	8.2±0.03	7.3 ±0.05	5.6±0.02	1.5	
6.4±0.05	8.5± 0.04	8. 6±0.03	8.7±0.05	8.3 ±0.06	6.6±0.01	3	
6.8 ±0.05	7.4±0.02	7.9 ±0.01	7.7±0.01	7.2 ±0.03	3.4±0.05	0.5	تركيز Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)
7.9±0.01	8.4 ±0.01	9.1 ±0.05	9.1±0.06	7.7±0.04	3.9±0.01	1.5	
8.1±0.02	8.6± 0.03	8.9 ±0.02	9.1 ±0.01	7.8 ±0.02	4.1 ±0.04	3	

**2-1 دراسة الصلادة المجهرية للعينات ذات نسب إضافة**

درسنا هنا الصلادة المجهرية لعينات الانورثيت ذات نسب إضافة مختلفة من Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> و

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> والتي تتغير ما بين 0.5% و 3% في مجال درجة الحرارة المحصور بين 800°C

و  $1100^{\circ}\text{C}$ ، والنتائج المحصل عليها مدونة في الجدول IV -5، أما منحنيات تغير الصلادة المجهرية بدلالة درجة الحرارة فهي ممثلة في الأشكال IV 21-22.

• بالنسبة لإضافة كربونات الصوديوم ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) الشكل IV 21-

إن ما نلاحظه من خلال منحنى الصلادة المجهرية هو تزايدها السريع مع زيادة درجة الحرارة وهذا بالنسبة لجميع العينات ذات نسب مختلفة من الإضافة  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . فعلى سبيل المثال ترتفع قيمة الصلادة المجهرية للعينات ذات نسبة 3% وزنا من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  من 6.6GPa عند درجة الحرارة  $800^{\circ}\text{C}$  الى 8.7 GPa عند درجة الحرارة  $900^{\circ}\text{C}$  فقط. وكذلك الأمر بالنسبة للعينات ذات نسبة إضافة 0.5% و 1.5% حيث تصل قيمة الصلادة المجهرية إلى حوالي 7.5GPa و 8.2GPa على التوالي عند درجة الحرارة  $900^{\circ}\text{C}$ .

كما يمكن ملاحظة انه عند بلوغ قيم الصلادة المجهرية الحد الأقصى المسجل عند درجة الحرارة  $900^{\circ}\text{C}$  تنخفض الصلادة المجهرية لجميع العينات ذات النسب المختلفة من الإضافة بمقدار طفيف جدا مع رفع درجة الحرارة حتى الدرجة  $1000^{\circ}\text{C}$  لتوصل بعدها الانخفاض في المجال من  $1000^{\circ}\text{C}$  إلى  $1100^{\circ}\text{C}$ . حيث يمكن القول أن تغير الصلادة المجهرية خلال هذه الدراسة لدرجات الحرارة يتناسب مع زيادة نسبة التليد وعليه نستنتج التعلق الوثيق للصلادة المجهرية بنسبة التليد.

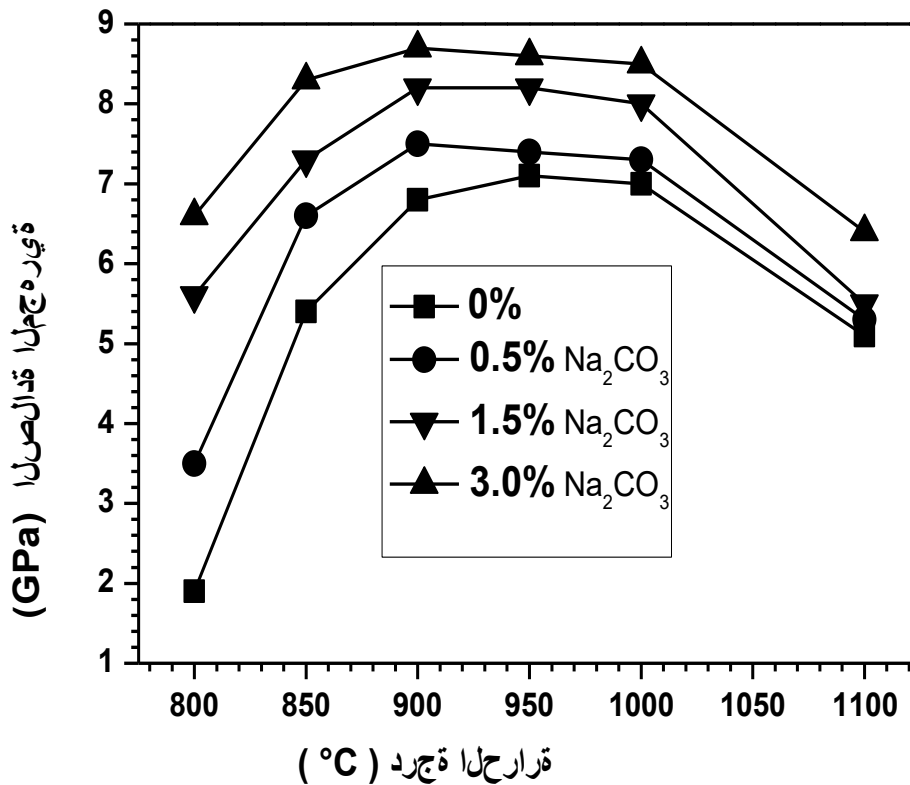
ونخلص هنا أن تأثير إضافة كربونات الصوديوم لم تقتصر على تحسين نسبة التليد وخفض درجة حرارته، بل تعدى ذلك إلى رفع قيمة الصلادة المجهرية للعينات بطريقة جد معتبرة. وعليه تحسين الخصائص الميكانيكية للعينات المحضرة.

• بالنسبة لإضافة نسب من أكسيد الحديد ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) الشكل IV 22-

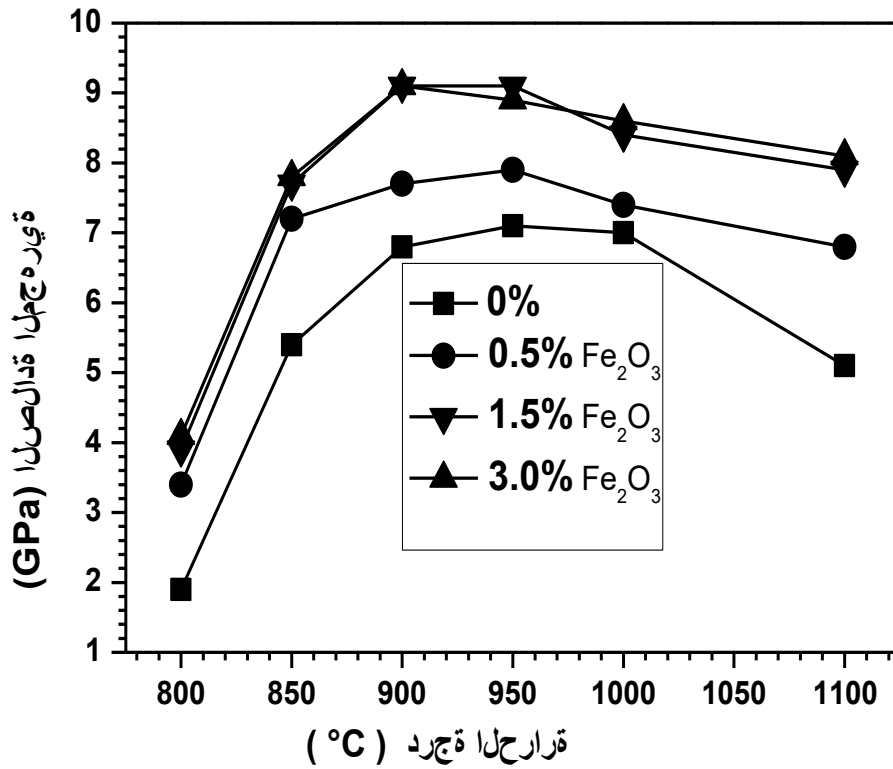
نلاحظ من المنحنى الممثل لتغير الصلادة المجهرية بدلالة درجة الحرارة ارتفاع الصلادة المجهرية بشكل سريع مع ارتفاع درجة الحرارة في المجال  $800^{\circ}\text{C}$  إلى  $900^{\circ}\text{C}$  وتصل إلى أقصى قيمة لها عند درجة الحرارة  $900^{\circ}\text{C}$  وهذا بالنسبة لإضافة  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  الشكل IV 22- وعلى سبيل المثال بالنسبة للعينات ذات 1.5% ترتفع الصلادة المجهرية من 3.9GPa عند درجة الحرارة  $800^{\circ}\text{C}$  الى 7.7 GPa عند درجة الحرارة  $850^{\circ}\text{C}$  لتصل إلى أقصى قيمة مسجلة لها بإضافة أكسيد الحديد بحوالي 9.1 GPa عند درجة الحرارة  $900^{\circ}\text{C}$  وهي اعلي من تلك المسجلة بالنسبة للعينات من دون إضافة بكثير كما تعد أعلى نوعا ما بالنسبة لتلك المسجلة

عند إضافة كربونات الصوديوم وهذا عند نفس درجة الحرارة. بينما تعود وتتخفض الصلادة المجهرية للعينات مع ارتفاع درجة الحرارة إلى أن تصل إلى حوالي 7.9 GPa عند درجة الحرارة 1100°C بالنسبة للعينات ذات 1.5% من أكسيد الحديد .

من خلال دراستنا لتأثير كلا من درجة الحرارة وإضافة نسب ضئيلة من  $Na_2CO_3$  و  $Fe_2O_3$  في الصلادة المجهرية لمركب الأنورثيت المحضر، نستخلص أن الصلادة المجهرية تتعلق بشكل كبير بنسبة التلييد للعينات، فكلما كانت العينات ذات نسبة تلييد جيدة كلما تميزت بصلادة أكثر فأكثر. كما نسجل الدور الكبير لإضافة نسب ضئيلة من مركب  $Na_2CO_3$  و  $Fe_2O_3$  في رفع الصلادة المجهرية لمركب الأنورثيت، فلقد ارتفعت من 7.1GPa من دون إضافة إلى حوالي 8.7GPa بوجود إضافة 3 % وزنا من  $Na_2CO_3$ . والى حوالي 9.1 GPa بوجود 1.5% وزنا من  $Fe_2O_3$  مع إزاحة قيم الصلادة المجهرية نحو درجات الحرارة الدنيا بحوالي 50°C .



الشكل IV- 21 تغير الصلادة المجهرية بدلالة تغير درجة حرارة التلييد لعينات ذات نسب مختلفة من  $Na_2CO_3$  والمليدة لمدة ساعة.



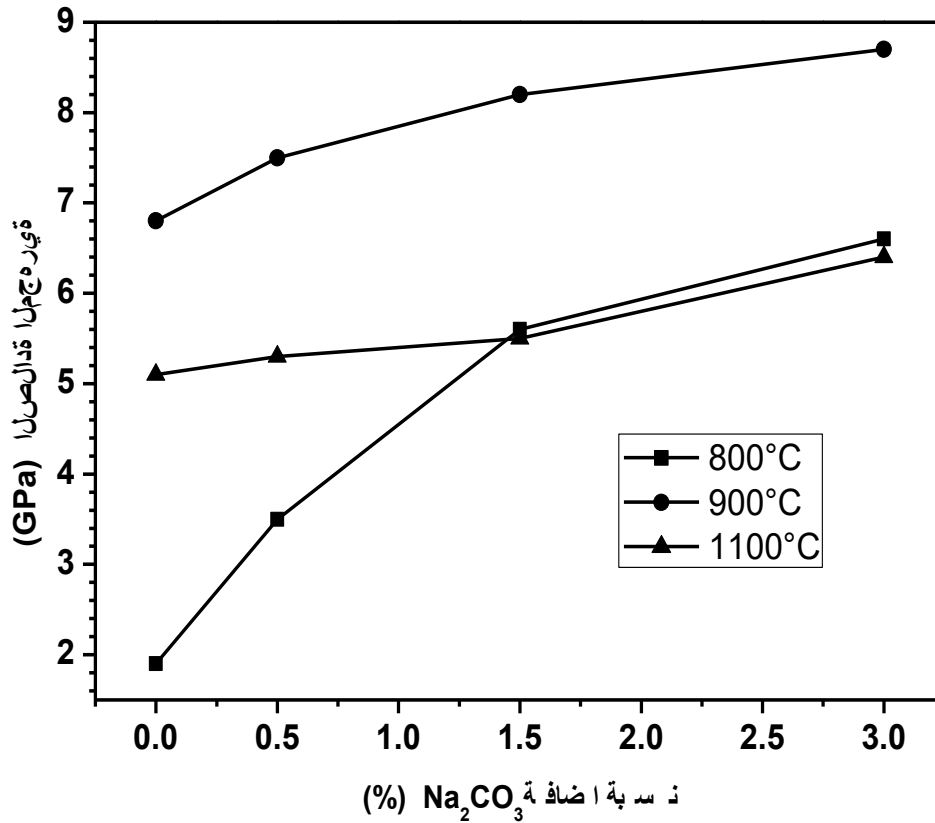
الشكل IV-22 تغير الصلادة المجهرية بدلالة تغير درجة حرارة التلييد لعينات ذات نسب مختلفة من Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> والمليدة لمدة ساعة.

### 3-1 دراسة تأثير نسب الإضافة في الصلادة المجهرية

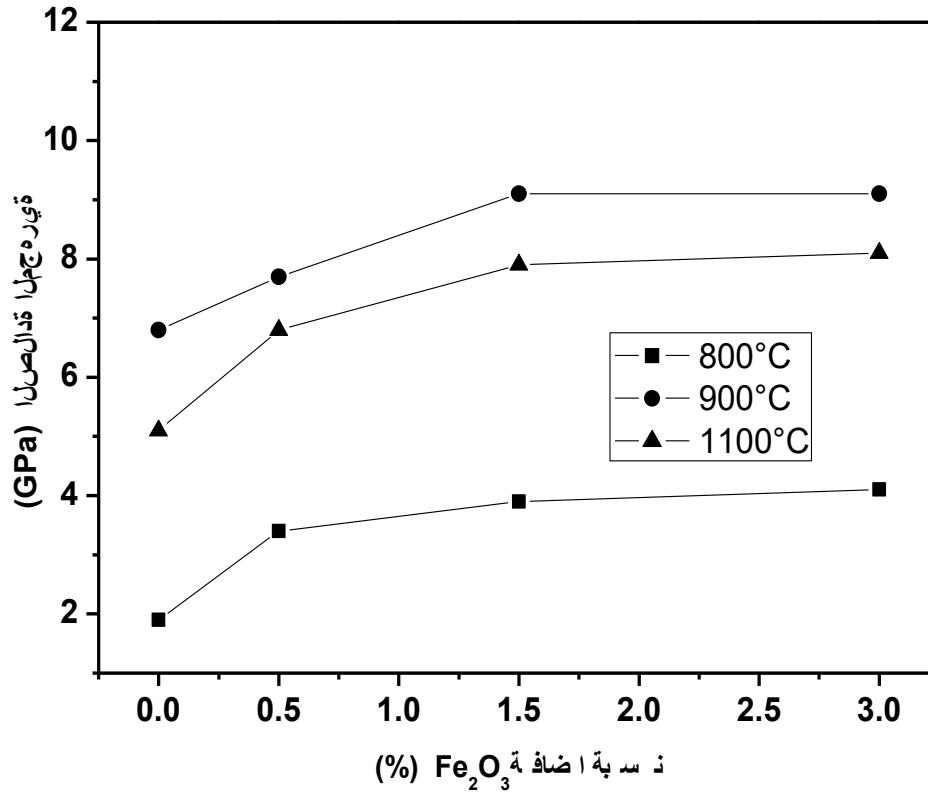
لدراسة تأثير إضافة كل من كربونات الصوديوم وأكسيد الحديد الثلاثي في الصلادة المجهرية قمنا برسم منحنيات تغير الصلادة المجهرية بدلالة تغير تركيز Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> و Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> هذا بالنسبة لدرجات حرارة مختلفة (1100°C، 900°C، 800°C) و كانت المنحنيات الموضحة في الأشكال IV-23-24 على الترتيب.

إن ما نلاحظه من خلال هذه المنحنيات هو ارتفاع الصلادة المجهرية مع زيادة تركيز إضافة Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> أو Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> عند درجات الحرارة (1100°C، 900°C، 800°C). كما ان النتائج المحصل عليها للصلادة المجهرية للعينات من دون إضافة والتي بلغت 7.1 GPa متوافقة إلى حد كبير مع الدراسة المرجعية التي تؤكد أن صلادة مركب الأنورثيت تكون في حدود 6.5 GPa [115]، لكن نسجل تحسناً في الصلادة المجهرية لمركب الأنورثيت بإضافة نسبة ضئيلة من Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> أو Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> لتصل إلى حوالي 8.1 GPa و 9.1 GPa على التوالي. هذه النتيجة تعد ممتازة اذا ما قورنت بالمادة الحيوية الأكثر استخداماً HA (0.61GPa) [63].

من خلال دراستنا لتأثير كلا من درجة الحرارة و تركيز  $Na_2CO_3$  و  $Fe_2O_3$  في الصلادة المجهرية لمركب الأنورثيت المحضر، نستخلص أن الصلادة المجهرية تتعلق بشكل كبير بنسبة التليد للعينات، فكلما كانت العينات ذات تليد جيد كلما تميزت بصلادة أكثر فأكثر. كما نسجل الدور الكبير لإضافة نسب ضئيلة من مركب  $Na_2CO_3$  و  $Fe_2O_3$  في رفع الصلادة المجهرية لمركب الأنورثيت.



**الشكل IV- 23** يمثل تغير الصلادة المجهرية بدلالة تغير نسبة إضافة  $Na_2CO_3$  للعينات الأنورثيت الملبدة عند درجات حرارة مختلفة ولمدة ساعة.



الشكل IV-24 يمثل تغير الصلادة المجهرية بدلالة تغير نسبة إضافة  $Fe_2O_3$  للعينات الانورثيت الملبدة عند درجات حرارة مختلفة ولمدة ساعة.

## 2- مقاومة الشد ( $\sigma_t$ )

بعد دراستنا للصلادة المجهرية لعينات الانورثيت، نتطرق هنا إلى دراسة خاصية أخرى من الخصائص الميكانيكية لهذا المركب والمتمثلة في مقاومة الشد. لأجل ذلك قمنا باختبار للعينات المحضرة من دون إضافة و ذات نسب ضئيلة من الإضافة والمعالجة عند درجات الحرارة من  $800^\circ C$ - $1100^\circ C$ ، حيث عرضنا هذه العينات للضغط بشكل قطري بواسطة آلة ضاغطة ومن خلال العلاقة المذكورة في الفصل الثالث، تم حساب مقاومة الشد ولتفادي الأخطاء التجريبية استعملنا خمس عينات في نفس الشروط. والنتائج المحصل عليها تم تدوينها في الجدول IV-6 بينما منحنيات تغير مقاومة الشد مع تغير درجة الحرارة للعينات ذات النسب المختلفة من  $Fe_2O_3$  و  $Na_2CO_3$  فهي موضحة في الشكل IV-25 والشكل IV-26 على التوالي.

نشير أن مقاومة الشد ( $\sigma_t$ ) تتعلق مع مقاومة الشد ( $\sigma_f$ )، كما ورد في بعض البحوث [65] وذلك وفق العلاقة التالية:

$$\sigma_f \cong 2.7\sigma_t$$

الجدول IV -6 نتائج تغير مقاومة الشد (MPa) بدلالة درجات حرارة (°C) تليد عينات الانورثيت المحضرة من دون إضافة وبوجود الإضافات المختلفة.

1100	1000	950	900	850	800		
65±0.01	75±0.04	75±0.03	75±0.01	57 ±0.02	35±0.04	0	تركيز Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (%)
69±0.03	76±0.02	76±0.01	77 ±0.06	61 ±0.03	36 ±0.06	0.5	
70±0.02	73±0.06	75±0.04	79 ±0.03	68±0.01	40±0.02	1.5	
70±0.05	80± 0.02	82±0.03	82±0.02	70±0.03	47±0.01	3	
68±0.03	73±0.04	73±0.06	78 ±0.01	60±0.04	39±0.02	0.5	تركيز Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)
79 ±0.01	82±0.03	94±0.02	96±0.04	78±0.06	51±0.05	1.5	
96±0.04	94± 0.01	93±0.04	93±0.01	78±0.02	53±0.01	3	

إن تغير مقاومة الشد مع تغير درجة الحرارة بوجود نسب مختلفة من كربونات الصوديوم أو أكسيد الحديد الثلاثي تتميز بوجود ثلاث مجالات أساسية تشبه إلى حد كبير في تغيرها مجالات تغير نسبة التليد.

#### ❖ المجال 800-900°C

في هذا المجال نلاحظ ارتفاعا سريعا في مقاومة الشد وهذا بالنسبة لجميع العينات سواء كانت العينات من دون إضافة أو ذات نسب مختلفة من الإضافات (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> أو Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)، فمثلا بالنسبة للعينات من دون إضافة ترتفع مقاومة الشد من 35MPa عند الدرجة 800°C إلى 57MPa عند 850°C ثم بعدها إلى حوالي 75MPa عند الدرجة 900°C. أما بالنسبة للعينات ذات 3% وزنا من Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> فترتفع مقاومة الشد من 47MPa عند الدرجة 800°C إلى



70MPa عند الدرجة 850°C لتصل إلى حوالي 82 MPa عند الدرجة 900°C (أقصى قيمة). ونفس الشيء يمكن ملاحظته بالنسبة للعينات ذات النسب المختلفة من أكسيد الحديد، إذ ترتفع مقاومة الشد من 51MPa عند الدرجة 800°C إلى 78MPa عند 850°C ثم بعدها إلى حوالي 96MPa عند الدرجة 900°C بالنسبة للعينات ذات 1.5% وزنا من الإضافة. أي هناك ارتفاع معتبر لمقاومة الشد مع ارتفاع درجة الحرارة و هو نفس السلوك الذي تنتهجه نسبة التلييد خلال هذا المجال (بوجود إضافات). وعليه فإن مقاومة الشد تتعلق كثيرا بنسبة التلييد.

### ❖ المجال 1000°C-900

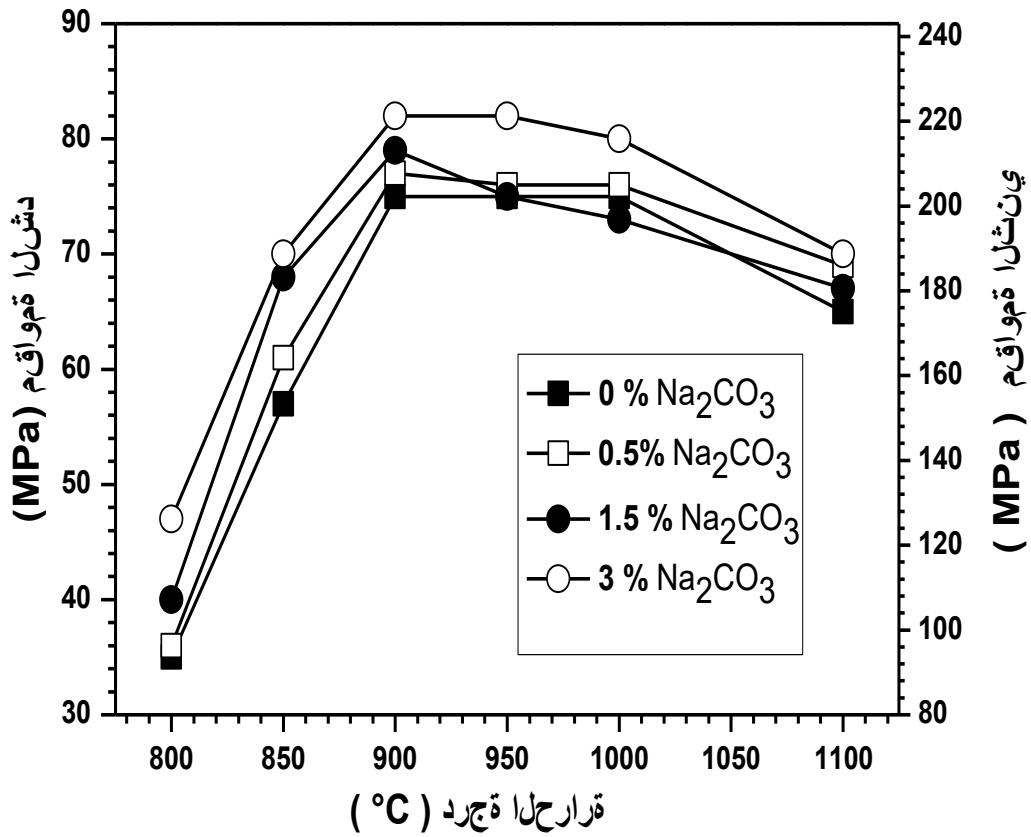
نلاحظ على العموم خلال هذا المجال شبه استقرار أو انخفاض طفيف في مقاومة الشد مع زيادة درجة الحرارة، فعلى سبيل المثال سجلنا على قيمة لمقاومة الشد (75 MPa) في هذا المجال للعينات من دون إضافة و تبقى هذه القيمة ثابتة حتى الدرجة 1000°C. أما بالنسبة للعينات ذات النسب 0.5% و 1.5% و 3% من كربونات الصوديوم أو أكسيد الحديد الثلاثي فقد لاحظنا انخفاض بسيط لا يتعدى 2% على أكثر تقدير. وعلى العموم كانت مقاومة الشد مرتفعة نسبيا (أكثر من 75 MPa بالنسبة لجميع النسب) خلال هذا المجال، والذي قد يعود إلى التلييد الجيد للعينات المعالجة عند درجات هذا المجال.

### ❖ المجال 1100°C-1000

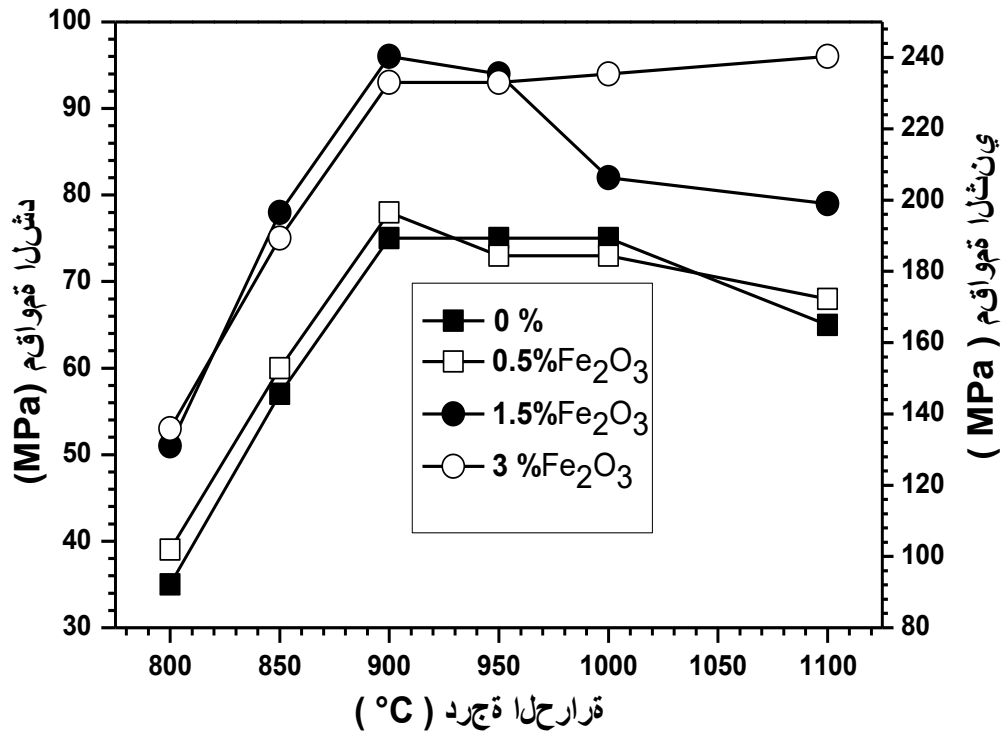
ما نلاحظه في هذا المجال هو انخفاض مقاومة الشد بالنسبة للعينات من دون إضافة و العينات ذات 0.5% و 1.5% و 3% من كربونات الصوديوم على ما كانت عليه خلال المجال السابق، نفس الشيء بالنسبة للعينات ذات 0.5% و 1.5% من أكسيد الحديد الثلاثي بينما ارتفعت شيئا ما بالنسبة للعينات ذات النسبة 3% من الإضافة. إن انخفاض مقاومة الشد بالنسبة للعينات من دون إضافة و العينات ذات نسب إضافة مختلفة من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  قد يعود إلى عودة انخفاض نسبة التلييد في هذا المجال. بينما ارتفع مقاومة الشد بالنسبة للعينات 3% من  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  خلال هذا المجال رغم أن نسبة التلييد تنخفض فلم نجد لذلك تفسيراً لحد الآن.

في الأخير، ما يمكن استخلاصه من خلال دراستنا لتأثير كلا من درجة الحرارة و إضافة نسب ضئيلة من  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  و  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  في مقاومة الشد، أن هذه الأخيرة تتعلق بشكل كبير بتغير نسبة التلييد مع بعض الاستثناءات البسيطة بالنسبة للعينات ذات 3% وزنا من أكسيد الحديد الثلاثي. و بمقارنة نتائج مقاومة الشد (بعد الحساب باستعمال العلاقة التي تربط مقاومة الشد بمقاومة التلييد والتي تم الإشارة لها سالفا) المحصل عليها بالتالي تحصل عليها كل من كوبياشي وقشي [60]،

حيث تحصل كوبياشي على مقاومة ثني في جوار 200MPa بالنسبة للعينات ذات تركيز 20 % وزنا من CaO و تحصل قشي على حوالي 174 MPa في حين تحصلنا في هذا البحث على مقاومة ثني تقدر بحوالي 202 MPa بالنسبة للعينات من دون إضافة، كما تصلنا على 221MPa و 259MPa بالنسبة للعينات ذات 3% وزنا من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  و 1.5% من  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  على التوالي ، ما يبين الدور الكبير لإضافة نسب ضئيلة من كربونات الصوديوم و أكسيد الحديد في تحسين مقاومة الثني لمركب الأنورثيت.



الشكل IV- 25 تغير مقاومة الشد بدلالة تغير درجة حرارة التليد لعينات ذات نسب مختلفة من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  والملبدة لمدة ساعة.



الشكل IV-26 تغير مقاومة الشد بدلالة تغير درجة حرارة التليد لعينات ذات نسب مختلفة من  $Fe_2O_3$  والمليدة لمدة ساعة.

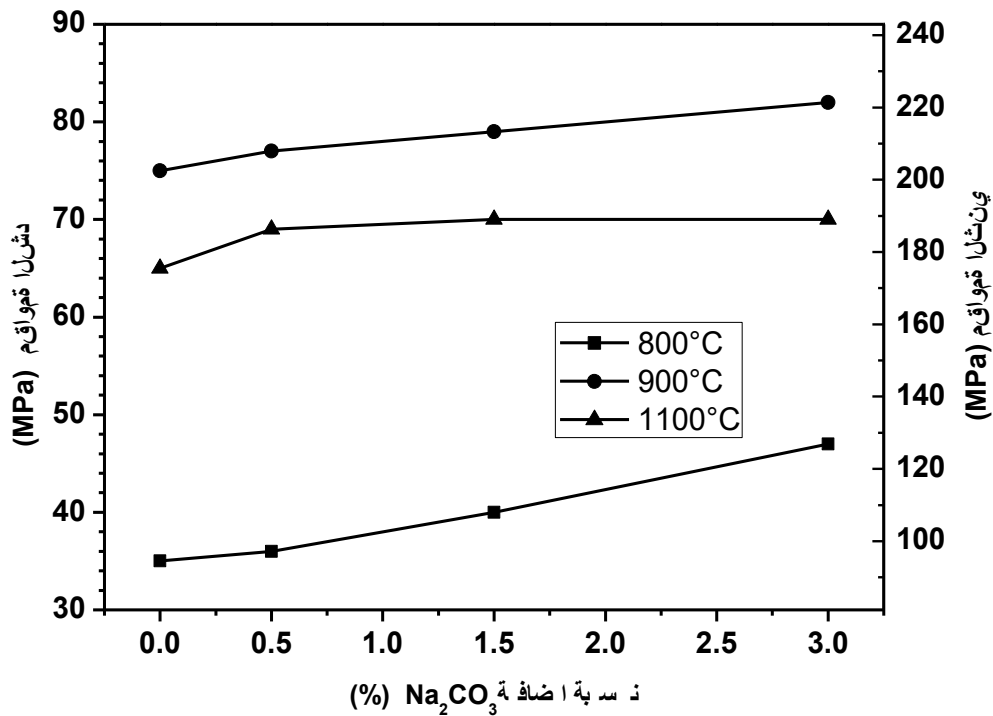
#### 4-1 دراسة تأثير نسبة الإضافة في مقاومة الشد

لإبراز تأثير نسبة إضافة  $Na_2CO_3$  و  $Fe_2O_3$  في مقاومة الشد أكثر قمنا برسم منحنيات تغير مقاومة الشد بدلالة تغير نسبة إضافة كربونات الصوديوم و أكسيد الحديد الثلاثي بالنسبة لمختلف درجات حرارة المعالجة، و كانت النتائج ممثلة في الشكل IV-28 و الشكل IV-29 على الترتيب.

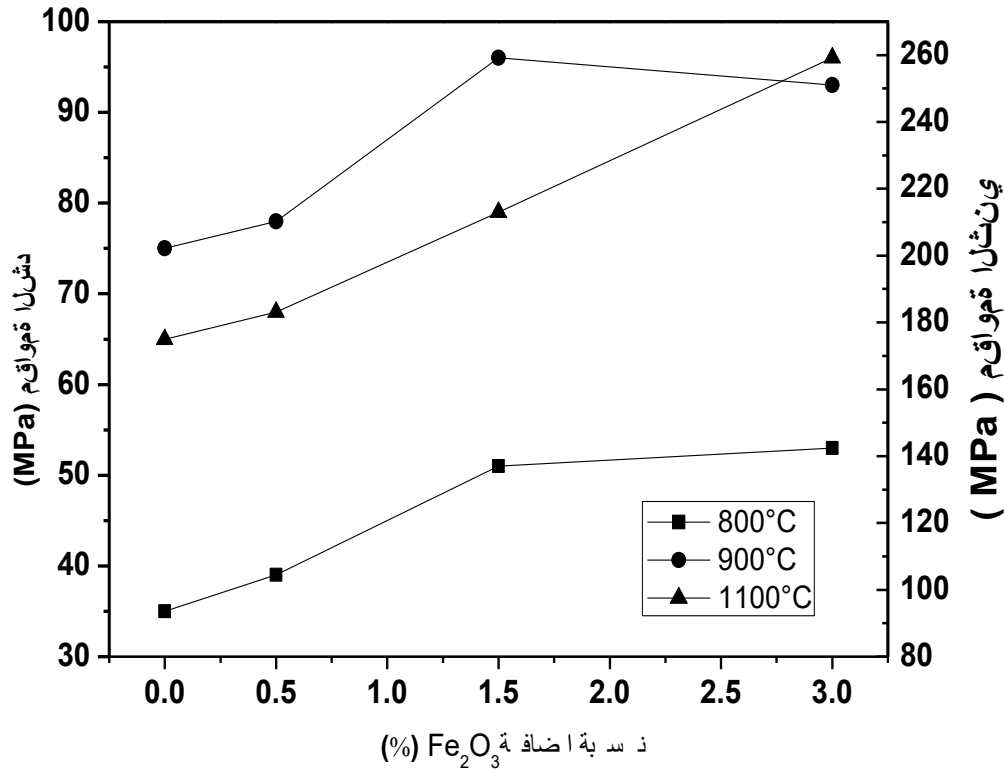
إن ما نلاحظه من خلال منحنى تغير مقاومة الشد بدلالة نسبة الإضافة للعينات المليدة عند الدرجة  $800^{\circ}C$  هو التأثير الايجابي للإضافة في رفع مقاومة الشد. فمثلا ترتفع مقاومة الشد من 35 MPa بالنسبة للعينات من دون إضافة إلى 47MPa بالنسبة للعينات ذات 3% وزنا  $Na_2CO_3$  أي بزيادة قدرة بحوالي 12%، في حين بلغت قيمة الزيادة في مقاومة الشد حوالي 14% بالنسبة للعينات من دون إضافة إلى 3% وزنا من  $Fe_2O_3$ . عند الدرجة  $900^{\circ}C$  المنحنيين الممثلين لتغير مقاومة الشد بدلالة نسبة إضافة  $Fe_2O_3$  و  $Na_2CO_3$  يوصلان الارتفاع بارتفاع تركيز الإضافة باستثناء نسبة إضافة 3% وزنا من  $Fe_2O_3$ .

أما، ما نلاحظه من خلال منحنى تغير مقاومة الشد بدلالة تغير نسبة إضافة  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  و  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  للعينات المعالجة عند  $1100^\circ\text{C}$  هو ارتفاع مقاومة الشد مع زيادة تركيز  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  و  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ، حيث ترتفع مقاومة الشد من 65MPa بالنسبة للعينات من دون إضافة لتصل إلى حوالي 70MPa و 96MPa بالنسبة للعينات ذات 3% وزنا من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  و 3% وزنا من  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  على التوالي.

إذا ربطنا النتائج المحصل عليها بالنسبة لتغير مقاومة الشد مع تلك الخاصة بتغير الصلادة المجهرية وتغير نسبة التليد نجد توافقا بين الزيادة في نسبة التليد للعينات وارتفاع الصلادة المجهرية ومقاومة الشد حيث نتحصل على أعلى القيم لمقاومة الشد في العينات ذات التركيز 3% و 1.5% وزنا من الإضافة  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  و  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  على التوالي. وهذا يثبت من جديد الدور الكبير للإضافة في تحسين الخصائص الميكانيكية لمركب الأنورثيت عند درجة حرارة منخفضة.



الشكل IV- 27 يمثل تغير مقاومة الشد بدلالة تغير نسبة إضافة  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  للعينات الأنورثيت الملبدة عند درجات حرارة مختلفة ولمدة ساعة.



الشكل IV-28 يمثل تغير مقاومة الشد بدلالة تغير نسبة إضافة  $Fe_2O_3$  للعينات الأنورثيت الملبدة عند درجات حرارة مختلفة ولمدة ساعة.

#### 2-2-IV الخصائص الحيوية لمركب الأنورثيت المحضر

بعدما قمنا بتحضير ودراسة الخصائص الميكانيكية لمركب الأنورثيت، المتوقع استخدامه كبدائل عظمية من خلال الدراسات المرجعية، وعند زراعة أي مادة حيوية في جوار النسيج الحي كالعظم مثلا، لا يمكنها أن تندمج معه إلا عن طريق تشكيل طبقة من الاباتيت على سطحها، لذلك يعد تشكيل هذه الطبقة على سطح مركب الأنورثيت المحضر ضروري لاعتباره مادة حيوية وامتلاكه خاصية الالتصاق المباشر بالعظام الحية. على هذا الأساس يعد اختبار غمس المركب المحضر في سائل الجسم المقلد (SBF) أساسي لتأكيد مميزاته الحيوية.

ان دراسة بعض الخصائص المميزة يتطلب استخدام العينات من دون سحقها ولا مجانستها كما هو الحال بالنسبة لدراسة تغير كل من الكتلة الحجمية والفقدان في الكتلة، ولان الهدف الأول

لهذه المرحلة من البحث هو اثبات إمكانية تشكيل الاباتيت على سطح الانورثيت فقط. لهذا الغرض وبعد تحضير سائل الجسم المقلد قمنا بالغمس المباشر لعينات الانورثيت المصقولة في سائل الجسم المقلد ، بعد الغمس في سائل الجسم المقلد وانقضاء الفترة المحددة للغمس يتم إزالة العينات من السائل، وتغسل بلطف في 10ملي لتر من الماء المقطر لمدة 5 دقائق ثم بالإيثانول من ثم تجفف في درجة حرارة الغرفة. في هذه الدراسة قمنا باختيار العينات التي أعطت نتائج جيدة من حيث نسبة التلبيد والخصائص الميكانيكية (عينات الانورثيت من دون إضافة المعالجة عند درجة حرارة 950°C والعينات ذات إضافة 1.5% و 3% من  $Na_2CO_3$  و  $Fe_2O_3$  على التوالي المعالجة عند درجة حرارة 900°C) من اجل دراسة الخصائص الحيوية لمركب الانورثيت خارج الجسم.

ولمعرفة تأثير سائل الجسم المقلد على العينات المدروسة وبغرض تقييم التغيرات المتوقعة على العينات المغموسة لفترات مختلفة قمنا بدراسة تغير كل من الكتلة الحجمية ونسبة فقدان الوزن لعينات الانورثيت بدلالة تغير زمن الغمس. وبهدف تقديم تفسير أوضح للنتائج المتحصل عليها قمنا بتحليل ودراسة تغير درجة حموضة (pH) سائل الجسم المقلد وهذا ما تجسده الفقرة التالية من هذه الدراسة.

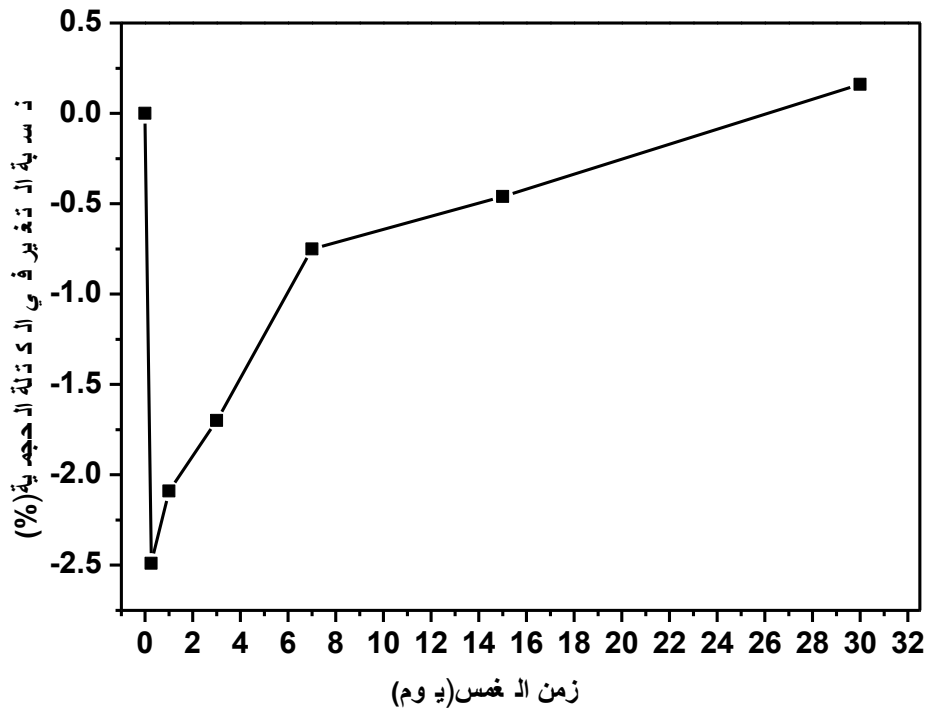
### 1-دراسة تغير الكتلة الحجمية

إن قياس الكتلة الحجمية لعينات الانورثيت، قبل وبعد الغمس في سائل الجسم المقلد لفترات زمنية مختلفة يعد أداة مفيدة جدا في تبيان درجة التغير بتركيب المادة الفعالة حيويًا (الانورثيت). قمنا بدراسة تأثير مدة الغمس في سائل الجسم المقلد على نسبة التغير في الكتلة الحجمية لعينات الانورثيت من دون إضافة وبإضافة نسبة 1.5% وزنا من أكسيد الحديد الثلاثي و 3% وزنا من كربونات الصوديوم ، حيث قمنا بغمس العينات المدروسة لمدة زمنية محددة ( 1/4 ، 1 ، 3 ، 7، 15 و 30 يوما) في سائل الجسم المقلد وعند درجة حرارة ثابتة 37°C وفي وسط مزود باهتزاز بسيط . فكانت النتائج موضحة في الجدول IV- 7 و ممثلة في الأشكال IV- 29- 30- 31- .

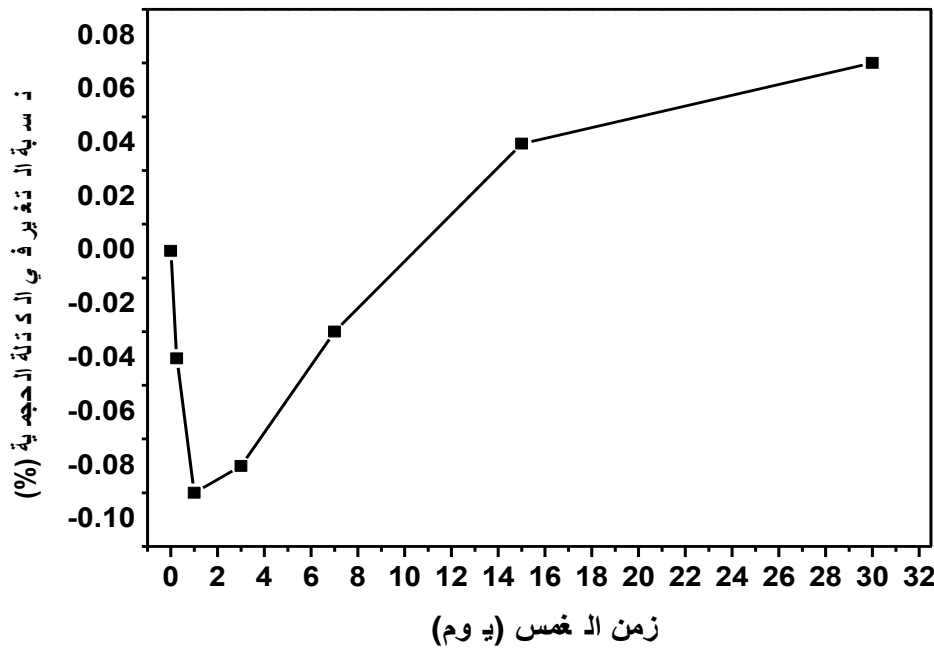
الجدول IV -7 تغير الكتلة الحجمية لعينات الانورثيت المغموسة في سائل الجسم المقلد (SBF) بدلالة زمن الغمس.

الزمن (يوم)	1/4	1	3	7	15	30
نسبة التغير	0%	-2.09	-1.7	-0.75	-0.46	0.16
في الكتلة الحجمية (%)	1.5% من Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0.09	-0.08	-0.03	+0.04	+0.07
	3% من Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-2.19	-1.84	-0.90	-0.66	0.31

من الملاحظة الأولية لنتائج تغير نسبة الكتلة الحجمية بدلالة مدة الغمس في سائل الجسم المقلد لعينات الانورثيت عند درجة حرارة 37°C لفترات زمنية مختلفة والمبينة في الجدول IV -7 والممثلة في الأشكال IV-29-30-31 ، نجد أن سائل الجسم المقلد قد اثر على عينات الانورثيت من دون إضافة و ذات إضافة 3% من كربونات الصوديوم دون التأثير على العينات المضاف لها 1.5% وزنا من أكسيد الحديد (في حدود أخطاء القياس) ، بحيث نلاحظ أن العينات المغموسة من 6 ساعات إلى غاية 15 يوما تبدي انخفاضا متباينا في الكتلة الحجمية مع سائل الجسم المقلد، أما العينات المغموسة لمدة 30 يوما فهي الوحيدة التي اطهرت زيادة في الكتلة الحجمية وهذا بالنسبة لحالتها الابتدائية قبل الغمس. الأمر الذي يمكن إرجاعه مبدئيا إلى إمكانية التفاعل بين المادة المغموسة وسائل الجسم المقلد. أي أن العينات في مجملها تعرضت إلى تغيرات في الكتلة الحجمية مع سائل الجسم المقلد.

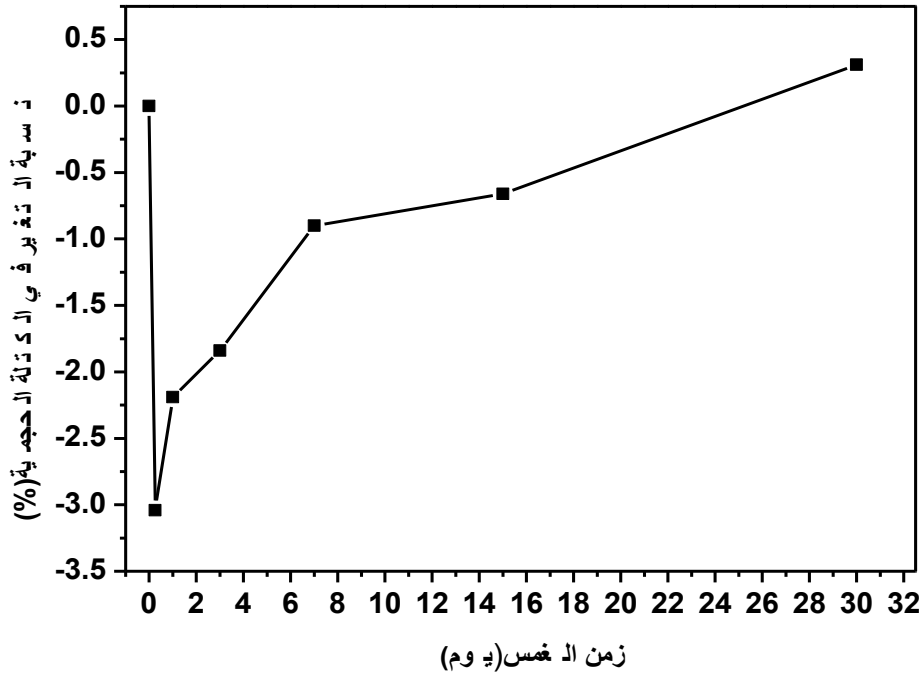


الشكل IV-29 نسبة تغير الكتلة الحجمية بدلالة زمن الغمس في سائل الجسم المقلد (SBF) لعينات الانورثيت من دون إضافة محضرة عند  $950^{\circ}\text{C}$ .



الشكل IV-30 نسبة تغير الكتلة الحجمية بدلالة زمن الغمس في سائل الجسم المقلد (SBF) لعينات الانورثيت بإضافة 1.5% وزنا من  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  محضرة عند  $900^{\circ}\text{C}$ .





الشكل IV-31 نسبة تغير الكتلة الحجمية بدلالة زمن الغمس في سائل الجسم المقلد (SBF) لعينات الانورثيت بإضافة 3% وزنا من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  محضرة عند  $900^\circ\text{C}$ .

## 2- دراسة نسبة فقدان في الكتلة

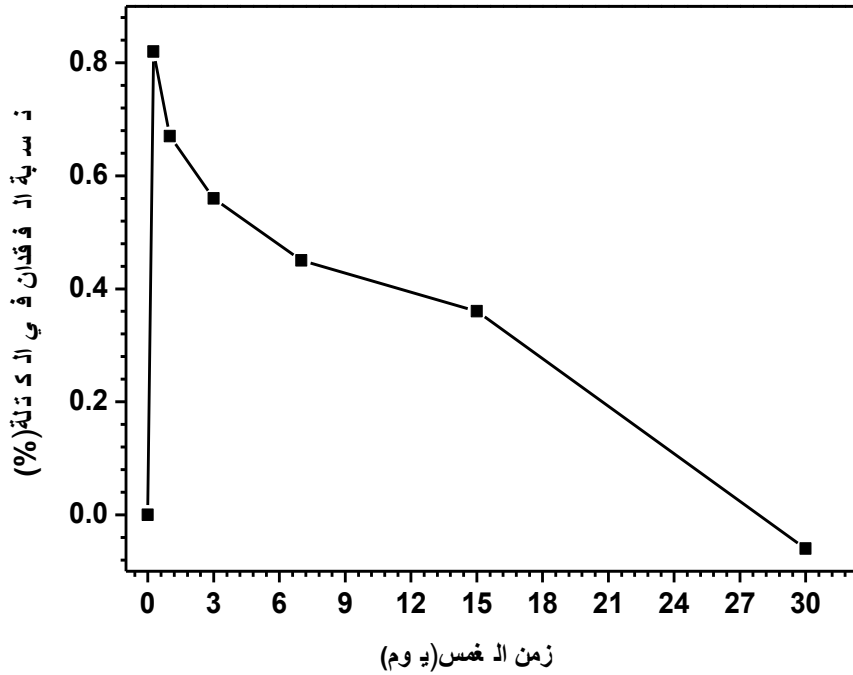
يعد قياس فقدان في الكتلة مع سائل الجسم المقلد أيضا مقياس جيد لدراسة التغيرات ومعرفة تأثير سائل الجسم المقلد على العينات المدروسة من حيث الكتلة.

ويوضح الجدول IV-8 والأشكال IV-32-33-34 نتائج قياس فقدان في الكتلة للعينات المدروسة بدلالة زمن الغمس في سائل الجسم المقلد (SBF).

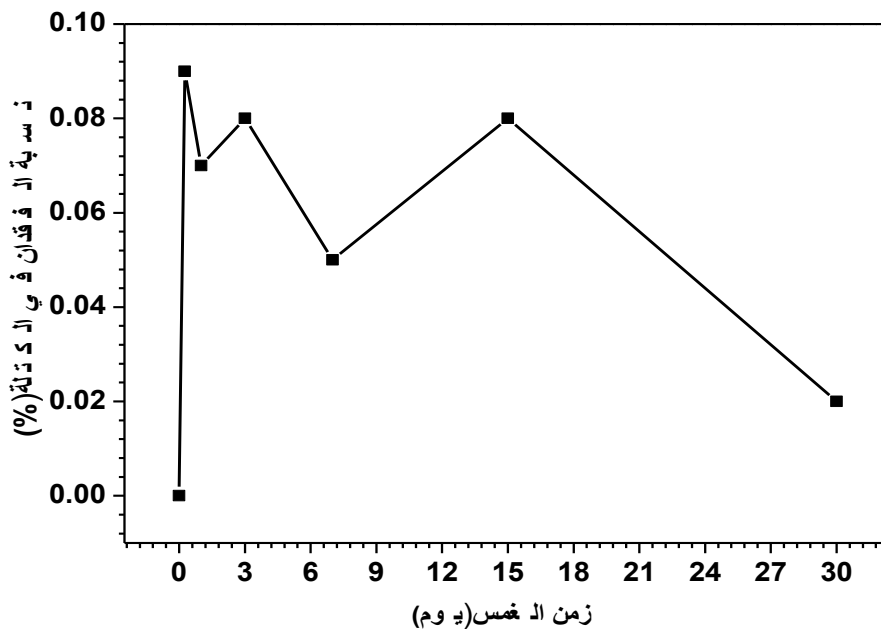
الجدول IV- 8 نتائج قياس نسبة فقدان في الكتلة لعينات الانورثيت بدلالة زمن الغمس في سائل الجسم المقلد (SBF).

الزمن (يوم)	1/4	1	3	7	15	30	
نسبة فقدان	0.82	0.67	0.56	0.45	0.36	-0.09	0%
في الكتلة (%)	0.09	0.07	0.08	0.05	0.08	0.02	1.5% من Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	0.94	0.79	0.64	0.52	0.44	-0.15	3% من Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>

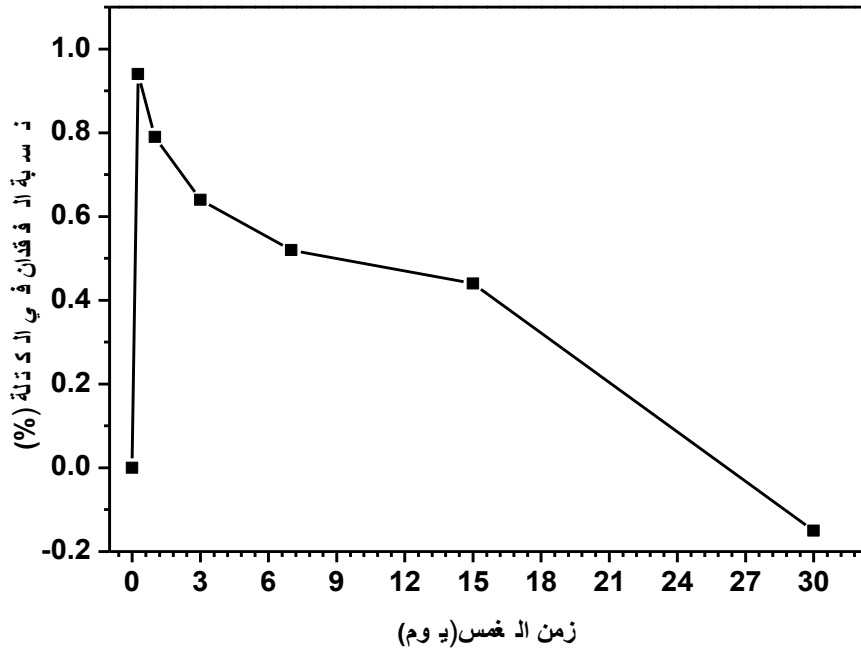
من خلال ملاحظة نتائج تغير نسبة فقدان في الكتلة بدلالة مدة الغمس في سائل الجسم المقلد لعينات الانورثيت عند درجة حرارة 37°C لفترات زمنية مختلفة والمبينة في الجدول IV 8 ، نجد انه من الواضح جدا تأثير سائل الجسم المقلد على عينات الانورثيت المغموسة (من دون إضافة وذات إضافة 3% وزنا من كربونات الصوديوم) وهذا التأثير يتوافق تماما مع التغير الملاحظ بالنسبة لتغير الكتلة الحجمية لنفس العينات اذ يظهر لنا جليا الانخفاض في الوزن للعينات المغموسة من 6 ساعات إلى غاية 15 يوما انخفاضا ، وهو ما يمكن إرجاعه مبدئيا إلى إمكانية انحلال مركب الانورثيت في سائل الجسم المقلد كمرحلة أولى من التفاعل. بينما العينات المغموسة لمدة 30 يوما هي الوحيدة التي اظهرت زيادة في الوزن عن حالتها قبل الغمس.



الشكل IV-32 تغير نسبة فقدان في الكتلة بدلالة زمن الغمس في سائل الجسم المقلد (SBF) لعينات الانورثيت من دون إضافة محضرة عند  $950^{\circ}\text{C}$ .



الشكل IV-33 تغير نسبة فقدان في الكتلة بدلالة زمن الغمس في سائل الجسم المقلد (SBF) لعينات الانورثيت بإضافة 1.5% وزنا من  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  محضرة عند  $900^{\circ}\text{C}$ .



الشكل 34-IV تغير نسبة فقدان في الكتلة بدلالة زمن الغمس في سائل الجسم المقلد (SBF) لعينات الانورثيت بإضافة 3% وزنا من Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> محضرة عند 900°C.

### 3- دراسة تغير درجة حموضة (pH) سائل الجسم المقلد

قمنا بقياس درجة الحموضة (pH) لسائل الجسم المقلد (SBF) للعينات المغموسة عند درجة الحرارة 37°C ولفترات زمنية مختلفة، النتائج مبينة في الجدول IV- 9- بينما منحنيات تغير درجة الحموضة بدلالة زمن الغمس للعينات فهي ممثلة في الأشكال IV- 35- 36- 37.

الجدول IV- 8- تغير درجة الحموضة (pH) لسائل الجسم المقلد (SBF) الموافق زمن الغمس.

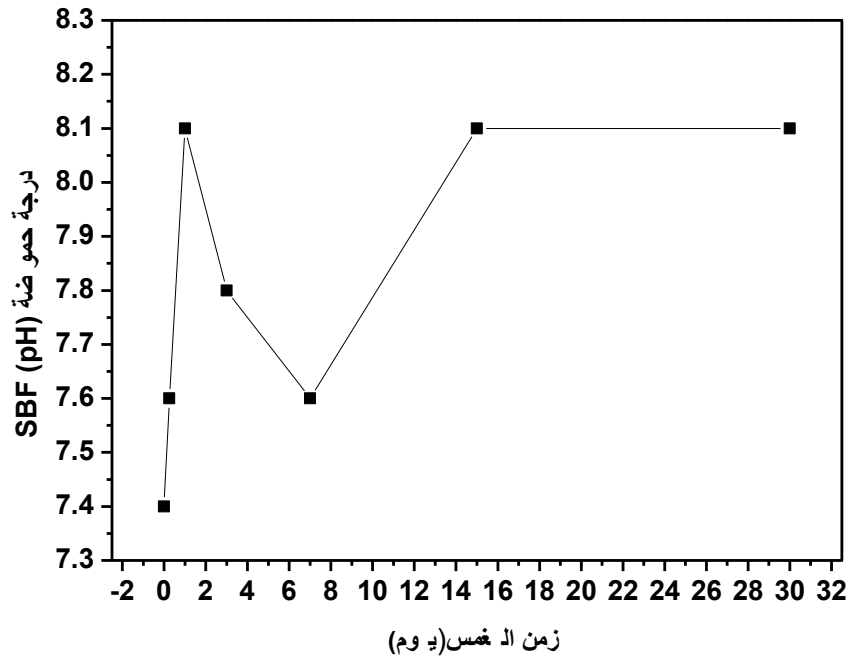
الزمن (يوم)	0	1/4	1	3	7	15	30	درجة الحموضة (pH)
0%	7.4	7.6	8.1	7.8	7.6	8.1	8.1	
1.5% من Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.4	7.4	7.4	7.5	7.4	7.6	7.6	
3% من Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	7.4	7.8	8.3	8.0	7.8	8.3	8.4	

من خلال النتائج المبينة في الجدول IV- 8 نلاحظ انه أثناء النقع في سائل الجسم المقلد تغيرت قيمة درجة الحموضة نسبياً، فانتقلت درجة الحموضة من 7.4 عند بداية النقع إلى 8.1 و 8.4 بالنسبة للعينات من دون إضافة وبإضافة 3% وزنا من كربونات الصوديوم على الترتيب وهذا بعد النقع لمدة 30 يوماً ، ومن خلال النتائج الممثلة في الأشكال IV- 35- 37 . المبينة لتغير درجة الحموضة مع زمن الغمس واستناداً للدراسة المرجعية ، نتوقع وجود ثلاث مراحل للتفاعل.

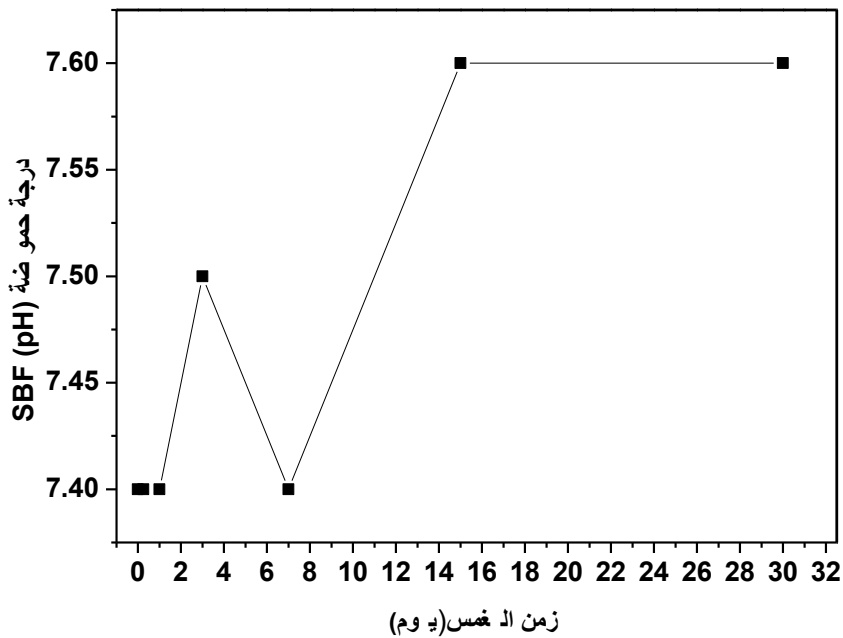
المرحلة الأولى من النقع والممتدة من بداية النقع إلى ثلاث أيام وجدنا أن درجة حموضة سائل الجسم المقلد قد ارتفعت من 7.4 إلى 7.8 و 8 بالنسبة للعينات من دون إضافة وبإضافة 3% وزنا من كربونات الصوديوم هذا عند نفع الأنورثيت في سائل الجسم المقلد عند  $37^{\circ}\text{C}$ . الأمر الذي يمكن تفسيره بإمكانية تناقص أيونات  $\text{H}_3\text{O}^+$  في سائل الجسم المقلد الذي نعتقد انه يرجع لتبادلها مع أيونات شبكة الأنورثيت.

في المجال الثاني من الدراسة والذي يمتد من ثلاث أيام إلى 15 يوماً نلاحظ استمرار التغير في درجة الحموضة لسائل الجسم المقلد ففي هذا المجال تناقصت درجة الحموضة ابتداء من الغمس لمدة ثلاث أيام إلى 7 أيام أين بلغت درجة الحموضة 7.6 و 7.8 بالنسبة للعينات من دون إضافة وبإضافة 3% وزنا من كربونات الصوديوم على الترتيب لتعود وترتفع بالنسبة للعينات المغموسة حتى 15 يوماً. أي ما يجعلنا نتوقع إمكانية استمرار عملية الانحلال لمادة الأنورثيت في سائل الجسم المقلد أولاً باستهلاك  $\text{H}_3\text{O}^+$  وبالتوافق مع بداية تشكيل طبقة الاباتيت التي يمكن أن تنمو أنياً باستهلاك  $\text{OH}^-$ .

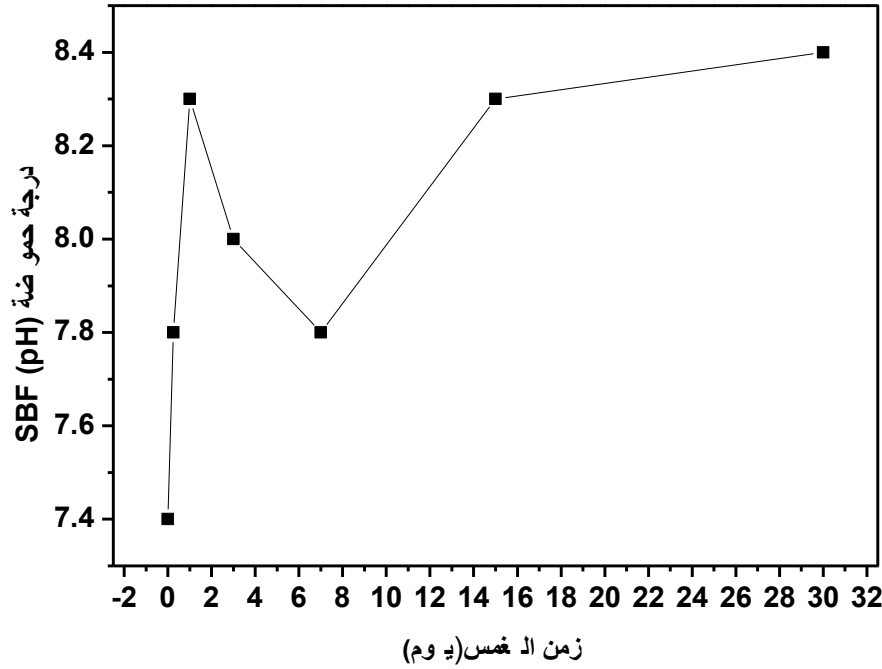
أما في المرحلة الثالثة والأخيرة من الدراسة فلقد لاحظنا أن درجة الحموضة لسائل الجسم المقلد لم تتغير كثير على مدى هذه المرحلة من التجربة و بقيت ثابتة عند  $\text{PH}=8.1$  و  $\text{PH}=8.4$  بالنسبة للعينات من دون إضافة وبإضافة 3% وزنا من كربونات الصوديوم على التوالي. الأمر الذي يرجع لتباطؤ نسبة الانحلال و التشكيل بشكل واضح مع سائل الجسم المقلد الراجع لتوقف التبادل الأيوني عبر شبكة طبقة الاباتيت الجديدة، وبالتالي توقف عملية التبادل. نشير إلى انه لم يتم التطرق لتفسير تغير درجة الحموضة مع إضافة أكسيد الحديد الثلاثي حيث لم يلاحظ تغير كبير.



الشكل IV-35 تغير درجة حموضة سائل الجسم المقلد (SBF) بدلالة زمن الغمس لعينات الأنورثيت من دون إضافة محضرة عند  $950^{\circ}\text{C}$ .



الشكل IV-36 تغير درجة حموضة سائل الجسم المقلد (SBF) بدلالة زمن الغمس لعينات الأنورثيت بإضافة 1.5% وزنا من  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  محضرة عند  $900^{\circ}\text{C}$ .



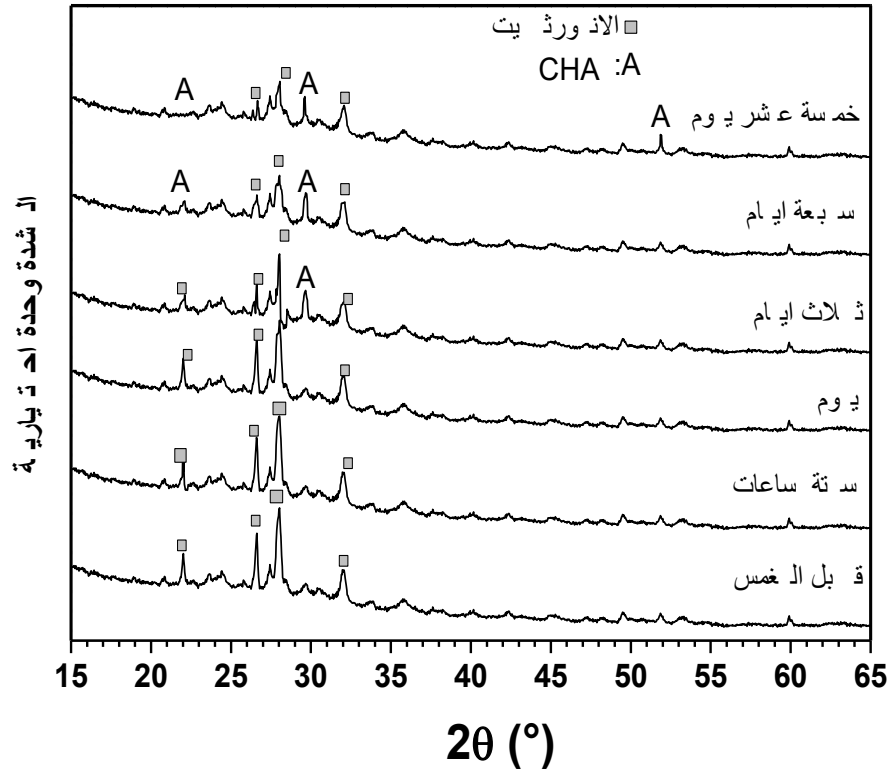
الشكل IV-37 تغير درجة حموضة سائل الجسم المقلد (SBF) بدلالة زمن الغمس لعينات الأنورثيت بإضافة 3% وزنا من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  محضرة عند  $900^\circ\text{C}$ .

#### 4 - دراسة تشكل الأباتيت على سطح الأنورثيت

لمعرفة مدى إمكانية تشكل الأباتيت في الأنورثيت، ارتئينا إجراء مقارنة بين أطياف الانعراج للعينات قبل الغمس والمغموسة في سائل الجسم المقلد لفترات زمنية مختلفة وكانت النتائج موضحة في الشكل IV-38

بالنظر إلى الشكل IV-38 وبالمقارنة بين أطياف الانعراج المحصل عليهما نجد اختلافا واضحا فيما بينهم فبالنسبة لاطياف الانعراج التابعة للعينة الأنورثيت التي لم تغمس في سائل SBF إلى غاية يوم الخطوط التي تظهر فيها هي تابعة لمركب الأنورثيت، كما أن الخطين الثاني و الثالث تكون شدتهما عالية أما بالنسبة لاطياف الانعراج الخاصة بالعينات المغموسة من ثلاث أيام إلى 15 يوما في محلول SBF، فما نلاحظه أولا هو تناقص شدة الخطوط التابعة للأنورثيت، في نفس الوقت نلاحظ ظهور خط جديد وهو خاص بطور الهيدروكسي أباتيت CHA [120-122].

وعليه يمكن القول بأن مركب الانورثيت المحضر يملك القدرة على أن يكون مادة جد نشطة حيويًا وهذه الدراسة مكنتنا مبدئيًا من إثبات أن مركب الانورثيت من المواد النشطة حيويًا والفعالة.



الشكل IV-38 مقارنة ما بين أطياف الانعراج لعينات الانورثيت قبل وبعد الغمس في سائل الجسم المقلد لفترات زمنية مختلفة.



## خلاصة عامة

إن من أهم النتائج المتحصل عليها خلال هذا البحث هو تمكنا من تحضير مركب الأنورثيت ذي الصيغة الكيميائية (  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  ) انطلاقا مواد محلية بسيطة والمتمثلة في الكاولان ذات الصنف  $\text{DD}_2$  وأكسيد الكالسيوم (  $\text{CaO}$  ) المستخلص من كربونات الكالسيوم بنسب مئوية كتلية دقيقة (80% كاولان و 20 % أكسيد الكالسيوم). مع تحكمنا وبشكل مرن في كثافته.

في الجزء الأول من هذا البحث ركزنا على تحضير الأنورثيت ودراسة خصائصه الفيزيائية. بدراسة تأثير طريقة تحضير المساحيق في تلييد وتبلور مركب الأنورثيت، حيث انتهجنا طريقتين رئيسيتين تختلفان في ما بينها في مراحل تحضير المسحوق، حيث تم في الطريقة الأولى تشكيل العينات مباشرة بعد عملية السحق الرطب لمدة 17 ساعة، بينما أضيفت عملية معالجة حرارية (كلسنة) للمسحوق خلال الطريقة الثانية، بالإضافة لعملية السحق الرطب بعد عملية الكلسنة. أعطت هذه الأخيرة ومن دون إضافات نسبة تلييد مقبولة في مرحلة أولى تقدر بحوالي 96% من الكثافة النظرية لمركب الأنورثيت ( $2.75 \text{ g/cm}^3$ ). و باعتماد هذه الطريقة تمت دراسة تأثير درجة الحرارة و إضافة نسب ضئيلة تتراوح ما بين 0.5 % و 3 % وزنا من كربونات الصوديوم و أكسيد الحديد الثلاثي في تلييد وتبلور الأنورثيت، حيث تم رفع نسبة التلييد إلى أكثر من 97% و 98% من الكثافة النظرية عند درجة حرارة منخفضة نسبيا  $900^\circ\text{C}$  و هذا بإضافة 3% وزنا من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  و 1.5% وزنا من  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  وزنا على الترتيب.

سجلنا تنشيط وتسريع لعملية التبلور عند إضافة كل من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  و  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ، حيث تم ظهور الخط الأول لمركب الأنورثيت عند الدرجة  $850^\circ\text{C}$ ، بينما تأخر حتى الدرجة  $900^\circ\text{C}$  في غياب الإضافات. وهي نتيجة جد مشجعة إذا ما قورنت بنتائج باحثون آخرون.

بالإضافة لما سبق درسنا لاحتضنا التحسن الجد جيد للخصائص الميكانيكية ، حيث تحصلنا على مقاومة شد تقدر بحوالي 82 MPa بإضافة 3% وزنا من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  وهو ما يوافق مقاومة ثني 222 MPa وصلادة مجهرية تقدر بحوالي 8.7 GPa. اما بالنسبة لإضافة 1.5% وزنا من  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ، فتحصلنا أيضا على مقاومة شد تقدر بحوالي 96 MPa وهو ما يوافق مقاومة ثني 259MPa وصلادة مجهرية تقدر بحوالي 9.1GPa .

قمنا في المرحلة الاخيرة من بحثنا المتعلق بمركب الانورثيث من دراسة خصائصه الحيوية، والذي يعد غمس العينات في سائل الجسم المقلد (SBF) لفترات زمنية مختلفة اساسي لتاكيد من مميزاته الحيوية . النتائج المحصل عليها للتحليل بواسطة DRX تبين ان تشكل طبقة الأباتيت HCA على سطح عينات الانورثيث المحضرة يكون اثر الانحلال الاولي للمادة الحيوية مع سائل الجسم المقلد وانها HCA تنمو وتتبلور بعد ثلاث ايام من الغمس. ونخلص اخيرا ان مركب الانورثيث المحضر له قابلية لان يكون مادة نشطة حيويًا.

المراجع  
المراجع

المراجع

- [1] A. Harabi, S. Achour, A process for sintering of MgO and CaO based ceramics, *J. Mater. Sci. Lett.* 18 (1999) 955-957.
- [2] M.R. Boudchicha, S. Achour, A. Harabi, Crystallization and sintering of cordierite and anorthite based binary ceramics, *J. Mater. Sci. Lett.* 20 (2001) 215-217.
- [3] A. Mecif, J. Soro, J.P. Bonnet, A. Harabi, Preparation of mullite and zircon based ceramics using kaolinite and zirconium oxide: a sintering study, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 1306–1312.
- [4] A. Harabi, N. Karboua, S. Achour, Effect of thickness and orientation of alumina fibrous thermal insulation on microwave heating in a modified domestic 2.45 GHz multi-mode cavity, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 9(1) (2012) 124-132.
- [5] A. Harabi, T.J. Davies, Densification and grain growth in sintered alumina- chromia powder mixtures, *Br. Ceram. Trans. J.* 94 (2) (1995) 79-84.
- [6] A. Harabi, T.J. Davies, Mechanical properties of sintered alumina - chromia refractories, *Br. Ceram. Trans. J.* 94 (3) (1995) 97-102.
- [7] S. Kitouni, A. Harabi, Sintering and mechanical properties of porcelains prepared from Algerian raw materials, *Cerâmica.* 57 (2011) 453-460.
- [8] O. Toumiat, S. Achour, A. Harabi, N. Tabet, M. Boumaour, M. Maallemi, Effect of nitrogen reactive gas on ZnO nanostructure development prepared thermal oxidation of sputtered metallic zinc, *Nanotechnology.* 17 (2006) 658-663.
- [9] O. Bourbia, S. Achour, N. Tabet, M. Parlinska, A. Harabi, Effect of tantalum addition on microstructure and optical properties of TiN thin films, *Thin Solid Films.* 515 (2007) 6758-6764.

- [10] F. Bouzerara, A. Harabi, S. Achour, A. Labrot, Porous ceramic supports for membranes prepared from kaolin and doloma mixtures, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) 1663-1671.
- [11] A. Harabi, F. Bouzerara, S. Condom, Preparation and characterization of tubular membrane supports using centrifugal casting, *Des. Wat. Treat.* 6 (2009) 222-226.
- [12] B. Boudaira, A. Harabi, F. Bouzerara, S. Condom, Preparation and characterization of microfiltration membranes and their supports using kaolin (DD2) and  $\text{CaCO}_3$ , *Des. Wat. Treat.* 9 (2009) 142-148.
- [13] F. Bouzerara, A. Harabi, S. Condom, Porous ceramic membranes prepared from kaolin, *Des. Wat. Treat.* 12 (2009) 415-419.
- [14] A. Harabi, A. Guechi, S. Condom, Production of supports and membranes filtration from kaolin and limestone, *Procedia Engineering.* 33 (2012) 220-224.
- [15] F. Bouzerara, A. Harabi, B. Ghouil, N. Medjemem, B. Boudaira, S. Condom, Elaboration and Properties of Zirconia Microfiltration Membranes, *Procedia Engineering.* 33 (2012) 78-84.
- [16] A. Harabi, F. Zenikheri, B. Boudaira, F. Bouzerara, A. Guechi, L. Foughali, A new and economic approach to fabricate resistant porous membrane supports using kaolin and  $\text{CaCO}_3$ , *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 1329-1340.
- [17] L. Foughali, A. Harabi, S.E. Barama, F. Bouzerara, A. Guechi, B. Boudaira, Effect of sodium phosphate additions on mechanical properties of porous Sigue quartz sand, *Des. Wat. Treat.* (2015) in Press. DOI:10.1080/19443994.2015.1021100.
- [18] F. Bouzerara, S. Boulanacer, A. Harabi, Shaping of microfiltration (MF)  $\text{ZrO}_2$  membranes using a centrifugal casting method, *Ceram. Inter.* 41 (2015) 5159-5163.

- [19] A. Harabi, B. Boudaira, F. Bouzerara, L. Foughali, F. Zenikheri, A. Guechi, B. Ghouil, S. Condom, Porous ceramic supports for membranes prepared from kaolin (DD3) and calcite mixtures, *Acta. Phys. Pol. A* 127 (2015) 1164-1166.
- [20] B. Boudaira, A. Harabi, F. Bouzerara, F. Zenikheri, A. Guechi, Preparation and characterization of membrane supports for microfiltration and ultra filtration using kaolin (DD2) and  $\text{CaCO}_3$ , *Des. Wat. Treat.* (2015) in Press. DOI:10.1080/19443994.2015.1021998.
- [21] A. Guechi, A. Harabi, S. Condom, F. Zenikheri, B. Boudaira, F. Bouzerara, L. Foughali, Elaboration and characterization of tubular supports for membranes filtration, *Des. Wat. Treat.* (2015) in Press. DOI:10.1080/19443994.2015.1021096.
- [22] B. Ghouil, A. Harabi, F. Bouzerara, Elaboration and characterization of ceramic membrane supports from raw materials used in microfiltration, *Des. Wat. Treat.* (2015) in Press. DOI:10.1080/19443994.2015.1021098.
- [23] B. Ghouil, A. Harabi, F. Bouzerara, B. Boudaira, A. Guechi, M.M .Demir, A. Figoli, Development and characterization of tubular composite ceramic membranes using natural alumino-silicates for microfiltration applications, *Materials Characterization.* 103 (2015) 18-27.
- [24] N. Mdjemem, A. Harabi, F. Bouzerara, L. Foughali, B. Boudaira, A. Guechi, N. Brihi, Elaboration and characterization of low cost ceramics microfiltration membranes applied to the sterilization of plant tissue culture media, *J. Taiwan. Inst. Chem. Eng.* (2015) in Press. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2015.07.032>.
- [25] A. Harabi, E. Harabi, S. Chehalatt, S. Zouai, N. Karboua and L. Foughali, Effect of  $\text{B}_2\text{O}_3$  on mechanical properties of porous natural hydroxyapatite derived from cortical bovine bones sintered at  $1050^\circ\text{C}$ , *Des. Wat. Treat.* (2015) in Press. DOI:10.1080/19443994.2015.1021997.

- [26] E. Harabi, A. Harabi, F.Z. Mezahi, S. Zouai, N. Karboua, S. Chehalatt, Effect of  $P_2O_5$  on mechanical properties of porous natural hydroxyapatite derived from cortical bovine bones sintered at 1050 °C, Des .Wat. Treat. (2015) in Press. DOI:10.1080/19443994.2015.1022000.
- [27] E. Harabi, A. Harabi, L. Foughali, S. Chehlatt, S. Zouai, F.Z. Mezahi, Grain growth in sintered natural hydroxyapatite, Acta Phys. Pol. A 127 (2015) 1161-1163.
- [28] L. Foughali, A. Harabi, J.P. Bonnet, D. Smith, B. Boudaira, Effect of calcium phosphate addition on sintering of El-Oued quartz sand raw materials, Cerâmica. 60 (2014) 546-551.
- [29] F.Z. Mezahi, H. Oudadesse, A. Harabi, A. Lucas-Girot, Y. Le Gal, H. Chaair, G. Cathelineau, Dissolution kinetic and structural behaviour of natural hydroxyapatite vs.thermal treatment, J. Therm. Anal. Calorim. 95 (2009) 21-29.
- [30] F.Z. Mezahi, H. Oudadesse, A. Harabi, A. Lucas-Girot, Effect of  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$  and  $Al_2O_3$  additions on process and Kinetics of bonelike apatite formation on sintered natural hydroxyapatite surfaces, Int. J. Appl. Ceram. Technol. 9 (2012) 529-540.
- [31] A. Harabi, S. Chehlatt, Preparation process of a highly resistant wollastonite bioceramics using local raw materials. Effect of  $B_2O_3$  additions on sintering and mechanical properties, J. Therm. Anal. Calorim. 111 (2013) 203-211.
- [32] A. Harabi, D. Belamri, N. Karboua, F.Z.Mezahi,Sintering of bioceramics using a modified domestic microwave oven: Natural hydroxyapatite sintering, J. Therm. Anal. Calorim. 104 (2011) 383-388.
- [33] 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. 11 (2014) 31–46.

- [34] S. Chehlatt, A. Harabi, E. Harabi, S. Zouai, H. Oudadesse, S.E. Barama, Biological properties study of bioactive wollastonite containing 5 wt.% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared from local raw materials, Des. Wat. Treat. (2015) in Press. DOI:10.1080/19443994.2015.1021105.
- [35] S. Chehlatt, A. Harabi, H. Oudadesse, E. Harabi, In vitro bioactivity study of pure wollastonite prepared from local raw materials, Acta Phys. Pol. A 127 (2015) 925-927.
- [36] A. Harabi, E. Harabi, A modified milling system, using a bimodal distribution of highly resistant ceramics. Part1. A natural hydroxyapatite study, Mater. Sci. Eng. C 51 (2015) 206-215.
- [37] 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 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> additions on diopside bioactivity and mechanical properties, Mater. Sci. Eng. C 61 (2016) 553-63.
- [38] A. Harabi, F. Guerfa, E. Harabi, M.T. Benhassine, L. Foughali, S. Zaiou, Preparation and characterization of new dental porcelains, using K-feldspar and quartz rawmaterials. Effect of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additions on sintering and mechanical properties, Mat. Sci. Eng. C 65 (2016) 33-42.
- [39] S. Zaiou, A. Harabi, E. Harabi, A. Guechi, N. Karboua, M.T, Benhassine S. Zouai, F. Guerfa, Sintering of anorthite based ceramics prepared from kaolin DD2 and calcite, Cerâmica. 62 (2016) 317-322.
- [40] L. Lécraivain, Technique de l'Ingénieur, A 7290 (1987) 1-23.
- [41] J. L. Chermant, Les Céramiques Thermomécaniques, Presse du CNRS. (1989) 20-40.
- [42] M. Chaupai, Technique de l'ingénieur, A 1996 (2010) 10-17.
- [43] B. D. Ratner, A. S. Hoffman, F. J. Schoen, J. E Lemmons, An Introduction to Materials in Medicine, Biomaterials Science. (1996) 484.



- [44] W. Cao, L. L. Hench, Bioactive Materials, *Ceramics International*, Vol. 22 (1996) 493–507.
- [45] L. L. Hench, Biomaterials: A forecast for the future, *Biomaterials*, Vol. 19 (1998) 1419–1423.
- [46] L. L. Hench, Bioceramics: From concept to clinic, *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 74 (7) (1991) 1487–1510.
- [47] L. L. Hench, Mechanisms of interfacial bonding between ceramics and bone, *J. Biomed. Mater. Res.* Vol. 2 (1971) 485-497.
- [48] L. L. Hench, Bonding mechanism at the interface of ceramic prosthetic materials, Part. I, *J. Biomed. Res.* Vol. 5 (1971) 117-141.
- [49] L. L. Hench, W. Cao, Bioactive materials, *Ceram. Int.* Vol. 22 (1996) 493-507.
- [50] 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) 94-103.
- [51] 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*. (1994) 28 –33.
- [52] L. L. Hench, J. M. Polak, Future Strategies for Tissue and Organ Replacement. (2002) 6-8
- [53] J. J. Vidueau, V. Dupuis, Phosphates and biomaterials, *European Journal of Solid State Inorganic Chemistry*. Vol. 28 (1991) 303–343.
- [54] J. D. Rinehart, T. D. Taylor, Y. Tian, Real-time dissolution measurement of sized and unsized calcium phosphate glass fibres, *J. Biomed. Mater. Res.* Vol. 48(6) (1999) 833–840.
- [55] M. M. Pereira, A. E. Clark, L. L. Hench, Effect of texture on the rate of hydroxyapatite formation on gel-silica surface, *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 78(9) (1995) 2463–2468.

- [56] M. M. Pereira, L. L. Hench, Mechanisms of hydroxyapatite formation on porous gel-silica substrates, *J. Sol-Gel Sci. and Tech.* Vol. 7 (1996) 59–68.
- [57] 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) 331.
- [58] M. A. Sainz, P. Pena, S. Serena, A. Caballero, Influence of design on bioactivity of novel  $\text{CaSiO}_3\text{-CaMg}(\text{SiO}_3)_2$  bioceramics: In vitro simulated body fluid test and thermodynamic simulation, *Acta Biomaterialia*. Vol. 6 (2010) 2797–2807.
- [59] M. M. Pereira, A. E. Clark, L. L. Hench, Calcium phosphate formation on sol-gel derived bioactive glasses in vitro, *J. Biomed. Mater. Res.* Vol. 28 (1994) 693–698.
- [60] K. Tsuru, C. Ohtsuki, A. Osaka, T. Iwamoto, J. D. Mackenzie, Bioactivity of sol-gel derived organically modified silicates, *J. Mater. Science: Materials in Medicine*. Vol. 8 (1997) 157–161.
- [61] R. Rohanzadeh, M. Padrines, J. M. Bouler, D. Couchoural, Y. Fortun, G. Daculsi, Apatite precipitation after incubation of biphasic calcium-phosphate ceramic in various solutions: Influence of seed species and protein, *J. Biomed. Mat. Res.* Vol. 42(4) (1998) 530–539.
- [62] S. Zouai, Thèse doctorat en science, Université de Constantine, Algérie. (2013).
- [63] S. Chehlatt, Thèse doctorat en science, Université de Constantine, Algérie. (2013).
- [64] T. Nonami, S. Tsutsumani, Study of diopside ceramics for biomaterials, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 10(8) (1999) 475-479.

- [65] T. J. BERRT, J. W. OSBORNE, Effect of zinc in two gamma-2 dental amalgam systems, *Dental Materials*. Vol. 1(3) 98-100 (1985).
- [66] Y. Chetat, thèse de Magister, Université de Constantine, Algérie. (2003).
- [67] J. Peyssou, *Le Frittage*, Institut de Céramique Française, France, 42 (1968).
- [68] R. W. Cann, P. Haasen, E. J. Kramer, *Structure and Properties of Ceramics*, *Material Science and Technology*, VCH .Verlagsgeslls chaft. 11 (1993).
- [69] A. Putnis, *An Introduction to Mineral Sciences*, Cambridge University Press. (1992) 175-178.
- [70] A. Engle, *The Egyptian Interlude*, Reading in glass history, Phoenix publication, Jerusalem (1974).
- [71] J. Miserey, *Industringramique*, N° 660 (1973).
- [72] *Acta. Crystallografica*, Vol. 15 (1962) 1005.
- [73] R. C. West, *Hand Book of Chimestry and Physics*, CRC Press. (1977) 855.
- [74] C. Prieur, *Indestrie Ceramique*, N° 693 (1976).
- [75] A. Ghotov, *Chimie physique pour les géologue*, Ed. OPU. (1989) 130-170.
- [76] G. Balakrishnan , F. C.Reid, D.Bruhn, L. Kohlstedt, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001) 2617-2624.
- [77] T. Kokubo, S. Ito, M. Shigematsu, S. Sakka, T. Yamamuro. Fatigue and life time of bioactive glass-ceramic A-W containing Apatite and Wollastonite, *J Mater Sci*. Vol. 22 (1987) 4067-4070.
- [78] Y. Abe, T. Kokubo, T. Yamanuro, Apatite coating on ceramics, metals and polymers utilizing a biological process, *J. Mater. Sci. Mater. Med*, Vol. 1 (1990) 233-238.

- [79] A. Jourdain, et F. Benot-Cation, La Technologie des Produits Céramiques Réfractaires, Paris. (1993) 20-40.
- [80] M. A. Hilmi, Métallurgie, Ed. Angelot, Egypte. (1977) 100-300.
- [81] C. Liv, G.Thomas, A. Caballero, G. S. Moya and S. Dezza, J. Am. Ceram. Soc, 77 (1994).
- [82] E. Dorre, H. Hubner, Alumina: Processing, and Application, New York: Springer-Verlag. (1984) 329.
- [83] A. Messif, Thèse de Magister, Université de Constantine, Algérie. (1996).
- [84] G. Aliprandi, Matériaux Réfractaires et Céramiques Techniques, Ed. Septima, Paris. (1979).
- [85] R. Arthar, V. Hippel, Les Diélectriques et Leurs Applications, Ed Dunod, Paris. (1961).
- [86] J. A. Pask, A.P.Tomsia, J. Am. Ceram. Soc. 74 (1991) 2367-2373
- [87] S. Cailler, S. Henin and M.Rautureau, Minéralogie des Argiles, Ed. Masson, (1982).
- [88] Y. G. Shi, G. L. Messing , J. Am. Ceram. Soc. (1984) 67-109.
- [89] D. G. Brant, J. Am. Ceram. Soc. Bull. (1984) 62-580.
- [90] R. S. Bouynton , Chemistry and Technology of Lime and limestone, (1966).
- [91] D. Kessler and W. Sligh , U. S. Bull of Stond, Tech Paper. (1927) 497.
- [92] S. Windes, Physical Properties of Mine Rock, U. S. Bull. Mines. (1950) 4469.
- [93] W. D. Kingrey, H. K. Bowen and D. D.Ruhlman, Introduction to Ceramics, and 2nd .Ed.John Wiley and sons, New York. (1975) 414-560.
- [94] A. P. Watkionson, J. K. Brimacombe, Metallurgical Transaction, (1982) 138-369.

- [95] W. Wendlandt, Thermol Methods of Analysis, John Wiley a Sons. (1974) 16.
- [96] R. S. Foster, Research Report to the natér lime, (1946).
- [97] Sous la direction de Paul Pascal, Nouveau Traité e chimie Minérale, (1966) 27.
- [98] A. Paul, A. Youssefi, J. Mater. Sci. 3 (1978) 7.
- [99] T. Hayashi, H . Saito , J. Mater. Sci. 15 (1980) 1971.
- [100] T. Kokubo, S. S. Sakka , J. Mater. Sci. 21 (1986) 586.
- [101] K. A. Gutshisk, J. Am. Ceram. Soc. Bull. 70 (1991) 873.
- [102] P. Williams. M. Sunderland, G. Briggs, Ironmaking and Stelmaking , 9 (1982) 150.
- [103] L. L.Wongand, R. C. Bradt, J. Am. Ceram. bull. 69 (1990) 1184.
- [104] I. Wadsworth, R. Stevens, J. Eur. Cur. Ceram. Soc. (1992) 153-163.
- [105] R. G. Duan, R. Stevens, Materials research Bulletin. 33 (1998) 1143-1149.
- [106] G. Cizeron, Le Frittage, Institut de Céramique, France. (1968) 1-17.
- [107] B. Boudaira, Thèse doctorat en science, Université de Constantine, Algérie. (2014).
- [108] L. GION, Aspect Théorique et Pratique du Frittage des Oxydes Purs, Extrait de l'industrie Céramique, France. (1969) 159-163.
- [109] A. Harabi, Ph. D. Thesis, Manchester. (1990).
- [110] S. Kawamura, R. Kurokawa, Yogyo kayokai, 88 (1980) 703-712.
- [111] R. A. Gdula, Am. Ceram. Soc. Bull. 50 (1971) 555-557.
- [112] Y. Kobayashi, E. Kato, J. Am. Ceram. Soc. 77 (1994) 833-834.
- [113] Y. Kobayashi, K. Sumi, E. Kato, J. Am. Ceram. Soc. Jpn. 105 (1997) 723-727.

- [114] A. Guechi, Thèse doctorat en science, Université de Constantine, Algérie. (2012).
- [115] L. GION, Aspect Théorique et Pratique du Frittage des Oxydes Purs, Extrait de l'industrie Céramique, France. (1969) 159-163.
- [116] S. Achour, M. R. Boudchicha, A. H. Harabi, Polush. Ceram. Bull. (2000) 357-360.
- [117] I. Daniel, P. Gillet, P.F. Mcmillan, P. Richet, Mineralogical. Magazine. 59 (1995) 26.
- [118] S.K. Sharma, B. Simons, H.S. Yoder, Amer. Mineral. 68 (1983) 1113.
- [119] R.L. Frost, Clay. Miner. 32 (1997) 65.
- [120] E. Saiza, M. Goldmana, J. M. Gomez-Vegaa, A. P. Tomsiaa, G. W. Marshallb, S. J. Marshallb, In vitro behavior of silicate glass coatings on  $Ti_6Al_4V$ , Biomaterials. 23 (2002) 3749–3756.
- [121] I. Kansal, D. U. Tulyaganov, A. Goel, M. J. Pascual, J. M. F. Ferreira, Structural analysis and thermal behavior of diopside fluorapatite–wollastonite-based glasses and glass– ceramics, Acta. Biomaterialia. 6 (2010) 4380–4388.
- [122] M. Zhang, C. Liu, J. Sun, X. Zhang, Hydroxyapatite/diopside ceramic composites and their behavior in simulated body fluid , Ceram. Int. 37 (2011) 2025-2029.

# Elaboration and Characterization of anorthite prepared from kaolin DD2 and calcite

## Abstract

In this work, anorthite have a chemical formula ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) was prepared from local kaolin and calcium oxide ( $\text{CaO}$ ) extracted from  $\text{CaCO}_3$ . In the first stage, two different methods were followed. The second method shows more efficiency, it gives a good sintering percentage over **96 %** of anorthite theoretical density.

The effect of different amounts of ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) and ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) on the anorthite sintering and crystallisation was studied, **3 wt%** sodium carbonate addition increases the density to values greater than **97 %** of theoretical. Moreover, the density of about **98 %** of the theoretical was reached for samples containing **1.5 wt%**  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sintered at **900 °C** for 1 h and promotes anorthite crystallisation at lower temperatures. The anorthite phase appeared earlier at **850°C**.

The prepared samples show a tensile strength of **82 MPa** for **3%** of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  addition which corresponds to a flexural strength of about **222 MPa**, a Vickers micro-hardness of **8.7 GPa** that were treated at **900°C**.

Excellent values of tensile strength about **96 MPa** which corresponding to a flexural strength of **259 MPa**, a Vickers micro-hardness of **9.1 GPa** for the samples with **1.5 %** weight of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  were also obtained.

Finally, the bioactivity of anorthite by the possibility of formation of apatite on the surface of anorthite immersed in simulated body fluid (**SBF**) was confirmed.

**Keywords:** Sintering; Anorthite; sodium carbonate; ferric oxide; Mechanical properties; Bioactivity.

# Elaboration et caractérisation d'Anorthite préparée à partir du kaolin (DD2) et calcite

## Résumé

La composition d'Anorthite (qui a la formule chimique  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) à partir des matières premières locales disponibles telles que le Kaolin de type **DD2**, et l'Oxyde de Calcium (**CaO**) extrait de Carbonate de Calcium; a été préparée pour la première fois. Premièrement; on a pu élaborer la poudre avec deux méthodes dont la deuxième était plus efficace et elle a donné un pourcentage de frittage égal à **96%** de la densité théorique d'Anorthite.

On a étudié l'effet de la température et de l'addition de petites quantités de **Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>** et **Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** sur le frittage et la cristallisation d'Anorthite. Pour une température relativement basse (**900 °C**) et une addition de **3%** en poids de **Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**; le taux de frittage atteint est plus élevé (estimé à **97%**). Pour cette même température et avec une addition de **1.5%** en poids de **Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**; ce taux de frittage est arrivé à **98%** de la densité théorique d'Anorthite.

La caractérisation par la DRX ainsi que par le RAMAN a confirmé l'accélération (activation) de la cristallisation d'Anorthite (par l'apparition du premier raie de l'Anorthite à la température **850°C**) lors de l'addition de **1.5%** en poids de Oxyde de fer. Par contre; pour l'Anorthite sans addition; ce pic n'apparaît qu'à **900 °C**.

Quelques propriétés mécaniques de ce composé (Anorthite) ont été étudiées; la résistance à l'attraction a donné une valeur de **82MPa**, qui correspond à une résistance à flexion estimée à **222MPa** pour les échantillons **3%** en poids de **Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**, et une micro-dureté de **8.7GPa**. L'étude de la résistance à la traction, a montré de très bons résultats égalants à **96MPa**, correspondants à une résistance à la flexion équivalente à **259MPa** pour les échantillons contenant **1.5 %** en poids de **Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**.

De plus, nous avons confirmé la possibilité de formation du composé apatite sur la surface des échantillons purs immergés dans le liquide vital (**SBF**).

**Mots clés :** Frittage - Anorthite -  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - propriétés mécaniques - Bioactivité.



## ملخص

### ملخص

إن أهم ما يمكن أن نلخص به هذا البحث هو تمكننا من تحضير مركب الأنورثيت ذي الصيغة الكيميائية (  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  ) انطلاقاً من مواد أولية محلية بسيطة والمتمثلة في الكاولان ذي الصنف DD2 وأكسيد الكالسيوم (  $\text{CaO}$  ) المستخلص من كربونات الكالسيوم. انتهجنا في بادئ الأمر طريقتين مختلفتين في تحضير المساحيق. وقد أثبتت الطريقة الثانية فعاليتها، حيث تمكنا من الوصول إلى نسبة تلييد تقدر بحوالي 96% من الكثافة النظرية عند درجة حرارة  $950^\circ\text{C}$ .

تمت دراسة تأثير درجة الحرارة وإضافة نسب ضئيلة من كربونات الصوديوم وأكسيد الحديد في تلييد وتبلور الأنورثيت، حيث تم رفع نسبة التلييد إلى أكثر من 97% من الكثافة النظرية عند درجة حرارة منخفضة نسبياً  $900^\circ\text{C}$ ، وبإضافة 3% وزناً من كربونات الصوديوم. أما بالنسبة لتأثير إضافة نسب ضئيلة من أكسيد الحديد في تلييد وتبلور الأنورثيت، فقد حصلنا على نسبة تلييد تقدر بحوالي 98% من الكثافة النظرية عند درجة حرارة  $900^\circ\text{C}$ ، وبإضافة 1.5% وزناً من أكسيد الحديد. كما سجلنا تنشيط وتسريع عملية التبلور عند إضافة 1.5% وزناً من أكسيد الحديد، حيث تم ظهور الخط الأول لمركب الأنورثيت عند الدرجة  $850^\circ\text{C}$ ، بينما تأخر حتى الدرجة  $900^\circ\text{C}$  في غياب الإضافات.

بالإضافة لما سبق درسنا بعض خصائص الكيميائية لهذا المركب، حيث تحصلنا على مقاومة شد تقدر بحوالي 82MPa بإضافة 3% وزناً من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  وهو ما يوافق مقاومة ثني 222 MPa وصلادة مجهرية تقدر بحوالي 8.7GPa. عند إضافة 1.5% وزناً من أكسيد الحديد، تحصلنا على مقاومة شد تقدر بحوالي 96 MPa وهو ما يوافق مقاومة ثني 259MPa وصلادة مجهرية تقدر بحوالي 9.1GPa.

تبين النتائج المحصل عليها للتحليل بواسطة DRX إمكانية تشكل طبقة الأباتيت HCA على سطح عينات الأنورثيت المحضرة بعد ثلاث أيام من الغمس في سائل الجسم المقلد.

**الكلمات المفتاحية:** التلييد- الأنورثيت- كربونات الصوديوم-أكسيد الحديد- الخصائص الميكانيكية- الخصائص الحيوية.