الجمهورية العربية السورية
جامعة دمشق
كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية
قسم هندسة التصميم الميكانيكي



تعديل الخواصّ السطحيّة لبعض الموادّ المعدنيّة الحيويّة من أجل تحسين مواءمتها الحيويّة

دراسة أُعدت لنيل درجة الدكتوراه في هندسة التصميم الميكانيكي
اختصاص "علم المواد وهندستها"

إعداد المهندس: أحمد محمد خضر

المشرف العلمي
أ.د.م. محمد علي سلامة
(جامعة دمشق)

المشرف المشارك
أ.د.م. مصطفى حسن الموالدي
(جامعة دمشق)

عام: (1444 هـ/ 2022 م)

كلمة الشكر

(وَاشْكُرُوا نِعْمَةَ اللَّهِ إِن كُنتُمْ إِيَّاهُ تَعْبُدُونَ)

أحمد الله عز وجل على أن يسر لي الانتهاء من هذا العمل العلمي، وأتوجه بخـــالص الشـــكر والتقدير إلى سيد الوطن وراعي العلم والعلماء السيد الرئيس الفريق بشار الأسد، وإلى الأيادي الكريمة وأصحاب الفضل في هذا العمل، الـذين لم يبخلوا بأي جهدٍ من علمهم ووقتـهم الثمين لإنجاح هذا البحث، حتـى تم بعـون الله مـن الانتهاء منه علـى هـذا النحو، الأستاذ الدكتور محمد علي سلامة والأستاذ الدكتور مصطفى حسن الموالدي.

ويسرني تقديم خالص الشكر والامتنان للأستاذ الدكتور إبراهيم عثمان مدير عام هيئة الطاقة الذرية، الذي أتاح لي فرصة استخدام بعض مخابر هيئة الطاقة الذرية في قسمي الفيزياء و الكيمياء، كما أخص بالشكر كل من الدكتور صقر سلّوم والدكتور أنس الخوّام من قسم الفيزياء في الهيئة للمناقشة العلمية القيّمة للنتائج. وأتقدم بالشكر للأساتذة الذين يرجع لهم الفضل بعد الله عز وجل في تلقيني العلوم، كما أقدم الشكر والتقدير للكادر التدريسـي في قسم التصـميم الميكانيكي في جامعة دمشق ورئيس القسم وعميد كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية على جهودهم الطيبة المباركة لتوفيرهم وتسـهيلهم الخدمات العلمية ومسـاعدتهم في كل ما من شـأنه أن يُهوّن العمل في البحث العلمي، وأتوجه بالشكر للأستاذ المساعد الدكتور أيمن المصري والأستاذ الدكتور إبراهيم غريبي على جهودهم العظيمة المبذولة ونصائحهم العلمية القيمة ... كما أتقدم بجزيل الشـكر إلى أعضـاء لجنة المناقشة الموقرة، وفي النهاية أوجه شكري وتقديري واحترامي لكل من ساهم في إنجاح هذا البحث.

الإهداء

إلى أرواح شهداء هذا الوطن وجرحاه وأخص بالذكر أخي الشهيد أنمار محمد خضر

إلى أبويَّ الكريمين حفظهما الله ورعاهما

إلى الغالية زوجتي حبيبتي وشريكتي في الحياة

إلى مهجة فؤادي أولادي سارة ومحمد وأنمار

إلى أخواتي الأعزاء

إلى أصحاب الفضل في استمرار هذا البحث.....

إلى الجنود المجهولة المساهمة في إنتاج هذا العمل.....

إلى كُلِّ من ساندني ودعمني خلال فترة البحث.....

الفهرس

فهرس البحث	V
فهرس الأشكال	X
فهرس الجداول	XVI
جدول الاختصارات والمصطلحات الواردة في البحث	XVIII
جدول الرموز ووحدات القياس المستخدمة في البحث	XIX
ملخص الدراسة باللغة العربية	1
ملخص الدراسة باللغة الإنكليزية	2
الفصل الأول: مقدمة عامة	3
1-1) مقدمة.	4
2-1) المشكلة العلمية في البحث.	5
3-1) أهداف البحث.	7
4-1) أهمية الأغشية الرقيقة في المعادن الطبية المستخدمة في البحث.	8
1-4-1) معدن التنتاليوم Tantalum (Ta) والغشاء الرقيق المحضر منه.	8
2-4-1) سداسي ميثيل الديسيلوكسان HMDSO.	9
5-1) الدراسات المرجعية.	10
الفصل الثاني: المعادن الطبية الحيوية	16
1-2) مقدمة.	17
2-2) خواص المواد الحيوية ومتطلباتها.	18
1-2-2) اختبار الشد البسيط STRESS VERSUS STRIN.	19
2-2-2) مقاومة التآكل الكيميائي للمعادن.	21
3-2-2) التسامح البيولوجي للمعادن.	23
3-2) طرائق تشكيل المعادن الطبية الحيوية.	24
1-3-2) صب المعادن وتشكيلها.	24
2-3-2) التشكيل على البارد وعلى الساخن للسبائك المعدنية.	25
3-3-2) تعدين المساحيق.	26
4-2) البنية البلورية والمعالجة الحرارية للمعادن الطبية الحيوية	26
1-4-2) البنية البلورية للمعادن الطبية الحيوية.	26
2-4-2) بعض المعالجات الحرارية للمعادن الطبية.	27

2-5) المعادن الطبية الحيوية.	28
2-5-1) الفولاذ المقاوم للصدأ.	28
2-5-1-1) المحتوى الكيميائي للفولاذ المقاوم للصدأ.	30
2-5-1-2) البنية المجهرية للفولاذ المقاوم للصدأ.	31
2-5-1-3) الخواص الميكانيكية.	32
2-5-2) السبائك التي أساسها الكوبالت.	33
2-5-2-1) التركيب الكيميائي.	33
2-5-2-2) البنية المجهرية.	35
2-5-2-3) الخواص الميكانيكية.	36
2-5-3) التيتانيوم وسبائكه.	37
2-5-3-1) التركيب الكيميائي.	37
2-5-3-2) البنية المجهرية.	38
2-5-3-3) الخواص الميكانيكية.	39
2-5-4) النتينول TiNi سبائك حافظة للشكل (Shape Memory Alloy).	40
2-5-4-1) حفظ الشكل والمرونة الزائفة Shape Memory and Pseudo-elasticity.	40
2-5-4-2) البنية البلورية والخواص الميكانيكية.	42
2-6) المُستنتج من الدراسة المرجعية للمعادن الطبية.	43
الفصل الثالث: الأغشية الرقيقة	47
3-1) الغشاء الرقيق.	48
3-2) عملية التوضيع.	48
3-3) تقنيات التوضيع.	48
3-3-1) التوضيع الفيزيائي للبخار (PVD: Physical Vapor Deposition).	48
3-3-1-1) التبخير (Evaporation) .	48
3-3-1-2) الرشرشة (Sputtering).	48
3-3-2) التوضيع الكيميائي للبخار (CVD: Chemical Vapor Deposition).	49
3-3-2-1) توضيع كيميائي للبخار بالضغط المنخفض LPCVD: Low Pressure CVD.	49
3-3-2-2) توضيع كيميائي المُحسن بالبلازما PECVD: Plasma-Enhanced CVD .	49
3-3-2-3) توضيع كيميائي للبخار بالضغط الجوي APCVD: Atmosphere-Pressure CVD	49
3-3-2-4) توضيع كيميائي للبخار العضوي المعدني MOCVD: Metal-Organic CVD .	49
3-3-3) الأكسدة Oxidation	49

4-3-3) تقنيات محلول هلام Sol-Gel	49
4-3) الخصائص العامة لتوضيع الأغشية الرقيقة.	50
5-3) التوضيع الفيزيائي للبخار (PVD).	50
1-5-3) التبخير Evaporation.	50
1-1-5-3) التبخير الحراري.	50
2-1-5-3) التبخير بالحزمة الالكترونية.	51
2-5-3) الرشرشة بتيار مستمر (DC Sputtering Deposition).	51
1-2-5-3) مبدأ العمل.	51
3-5-3) الرشرشة المغنترونية بتيار مستمر.	53
1-3-5-3) مبدأ العمل.	53
5-5-3) الرشرشة بترددات راديوية RF (Radio Frequency) Sputtering:	54
1-5-5-3) مبدأ العمل:	54
6-3) التوضيع الكيميائي للبخار (CVD).	54
1-6-3) مبدأ العمل.	54
2-6-3) أنواع التفاعلات التي تحدث في تقنية CVD.	55
3-6-3) التوضيع الكيميائي للبخار عند ضغط منخفض (LPCVD Low-Pressure CVD)	56
4-6-3) التوضيع الكيميائي للبخار المُحسن بالبلازما Plasma-Enhanced CVD (PECVD)	56
1-4-6-3) مبدأ العمل.	56
2-4-6-3) متطلبات تشكُّل البلازما.	56
3-4-6-3) معدل التوضيع بدلالة ضغط الحجرة.	57
7-3) تقنيات توصيف الأغشية الرقيقة في هذا البحث والبنى النانوية.	57
1-7-3) تقنيات قياس مقاومة التآكل (Corrosion Resistance)	57
1-1-7-3) تقنية الجهد الديناميكي(Dynamic Voltammetry)	57
2-1-7-3) تقنية الاستقطاب الخطي للمقاومة (Linear Polarization Resistance)	58
3-1-7-3) تقنية استقراء تافل (Tafel Extrapolation Method)	60
2-7-3) تقنية انعراج الأشعة السينية (X-Ray Diffraction (XRD)	61
1-2-7-3) قانون براغ.	61
2-2-7-3) حساب الإجهادات المتبقية باستخدام تقنية XRD .	62
3-7-3) تقنية مجهر القوة الذرية Atomic Force Microscope (AFM).	62
1-3-7-3) المكونات الأساسية لمجهر القوة الذرية AFM.	63

2-3-7-3) مبدأ العمل:	63
8-3) تطبيقات الأغشية الرقيقة.	64
1-8-3) الأغشية الرقيقة في مجال الصناعة.	64
2-8-3) الأغشية الرقيقة في مجال تصنيع الخلايا الشمسية.	64
3-8-3) الأغشية الرقيقة في مجال الحساسات الغازية (gases sensing):	65
4-8-3) الأغشية الرقيقة في المجال الحيوي (Biomaterial):	65
الفصل الرابع: المنظومات المستعملة وتحضير العينات	69
1-4) المنظومات المستعملة لتوضيع الأغشية الرقيقة.	70
1-1-4) منظومة التوضيع بالليزر النبضي (PLD)	70
2-1-4) التوضيع الكيميائي للبخار المعَّزز بالبلازما (PECVD).	71
2-4) التركيب الكيميائي للركائز المستخدمة في هذا البحث.	73
3-4) الأجهزة المستعملة لتوصيف الأغشية الرقيقة.	77
1-3-4) جهاز قياس القساوة الميكروية.	77
2-3-4) جهاز قياس التآكل الكهروكيميائي (Electrochemical Corrosion).	78
1-2-3-4) وسط التآكل.	78
3-3-4) المجاهر المستخدمة.	78
1-3-3-4) المجهر الضوئي.	78
2-3-3-4) مجهر القوة الذرية AFM (Atomic Force Microscope).	79
4-3-4) جهاز انعراج الأشعة السينية.	79
5-3-4) جهاز قياس زاوية التماس لقطرة الماء (التبللية).	80
4-4) تحضير العينات.	81
1-4-4) خطوات تحضير العينات.	83
الفصل الخامس: تحضير أغشية رقيقة من سداسي ميثيل الدسيلوكسان HMDSO، وأخرى من معدن التنتاليوم Ta على ركائز مختلفة، ودراسة الخواص السطحية لهذه الأغشية.	86
1-5) تحضير أغشية رقيقة من معدن التنتاليوم Ta بالتذرية الليزرية على ركائز معدَّة من الفولاذ المقاوم للصدأ SS316L والتيتانيوم Ti والكوبالت كروم CoCr .	87
1-1-5) مقدمة.	87
2-1-5) تحضير أغشية رقيقة من معدن التنتاليوم Ta بالتذرية الليزرية.	87
3-1-5) حساب ثخانة الغشاء.	89
2-5) دراسة الخواص السطحية لغشاء التنتاليوم المُوضَّع على الخلائط المعدنية الثلاث.	90

5-2-1) القساوة الميكروية.	90
5-2-1-1) الفولاذ المقاوم للصدأ	90
5-2-1-2) SS316L التيتانيوم Ti.	91
5-2-1-3) الكوبالت كروم CoCr.	92
5-2-2) قياسات التآكل الكهروكيميائي بتقنية الجهد الديناميكي (طريقة تافل).	93
5-2-2-1) الفولاذ المقاوم للصدأ SS316L.	94
5-2-2-2) التيتانيوم Ti.	95
5-2-2-3) الكوبالت كروم CoCr.	97
5-2-2-4) النتائج من تحليل التآكل للعينات الثلاث.	99
5-2-3) تحليل المورفولوجية.	100
5-2-4) التوصيف البنيوي بانعراج الأشعة السينية (XRD).	102
5-2-5) قياس زاوية التماس لقطرة الماء.	105
5-3) تحضير أغشية رقيقة من سداسي ميثيل الدسيلوكسان HMDSO على ركائز معدَّة من الفولاذ المقاوم للصدأ SS316L والتيتانيوم Ti والكوبالت كروم CoCr .	106
5-4-1) مقدمة.	106
5-4-2) تحضير أغشية رقيقة من سداسي ميثيل الدسيلوكسان HMDSO.	106
5-4-3) حساب ثخانة الغشاء.	107
5-4) دراسة الخواص السطحية لغشاء سداسي ميثيل الديسلوكسان HMDSO المُوضَّع على الخلائط المعدنية الثلاث.	108
5-4-1) القساوة الميكروية.	109
5-4-1-1) الفولاذ المقاوم للصدأ SS316L.	109
5-4-1-2) التيتانيوم Ti.	110
5-4-1-3) الكوبالت كروم CoCr.	111
5-4-2) قياسات التآكل الكهروكيميائي بتقنية الجهد الديناميكي (طريقة تافل).	112
5-4-2-1) الفولاذ المقاوم للصدأ SS316L.	112
5-4-2-2) التيتانيوم Ti.	114
5-4-2-3) الكوبالت كروم CoCr.	116
5-4-3) تحليل المورفولوجية.	119
5-4-5) قياس زاوية التماس لقطرة الماء.	121
الفصل السادس: الاستنتاجات والتوصيات	122
6-1) الاستنتاجات.	123
6-2) التوصيات.	126
المراجع	127

فهرس الأشكال

الشكل (1-1) بعض المواد المصنوعة من التيتانيوم والمستخدمة في الزرعات الطبية المختلفة	6
الشكل (1-2) بعض مواد الاستجدال الطبية المعدنية الحيوية التي تم الحصول عليها	7
الشكل (1-3) البنية البلورية لمعدن التنتاليوم Ta	9
الشكل (1-4) الهيكل الشبكي لجزيء سداسي ميثيل الديسيلوكسان	10
الشكل (2-1) سبيكة معدنية حيوية نموذجية جرى استخدامها في استبدال مفصل الورك البشري، وصنعت من سبيكة الكوبالت الكروم (Co-Cr) وقمع البولي إيثيلين الذي يتموضع ضمن الجوف الحقي لمفصل الورك. (بترخيص من شركة DePuy)	18
الشكل (2-2) نتيجة نموذجية لاختبار الشد لعينة معدنية. تم الحصول على منحنى الإجهاد–الانفعال لسبيكة الألمنيوم T812024-Al	19
الشكل (2-3) المنحني اختبار الشد والخواص المستخلصة من علاقة الإجهاد–الانفعال	20
الشكل (2-4) التآكل الكيميائي للمعادن في محلول مائي. تحدث الأكسدة في موقع القطب الموجب، حيث يكون تركيز الأكسجين في المحلول منخفضاً	22
الشكل (2-5) مخطط توضيحي للصب بقالب رملي يزود المعدن المصهور من خلال قناة السكب والساحب والبوابة وتشكل مجتمعة كمية زائدة من المعدن المصهور لتزويد المصبوبة بالمعدن المنصهر أثناء التبريد وانكماشها	24
الشكل (2-6) تشكيل المعادن بأربع طرائق على البارد	25
الشكل (2-7) البنى البلورية الشائعة للمعادن	27
الشكل (2-8) مخطط الطور وشروط المعالجة بالتعتيق	28
الشكل (2-9) متطلبات تكوين أنواع مختلفة من الفولاذ المقاوم للصدأ. المكافئ من النيكل والكروم يعطى بمعادلات لحساب تأثير العناصر الإضافية الأخرى غير النيكل والكروم	30
الشكل(2-10) البنية البلورية للفولاذ المقاوم للصدأ الأوستنيتي 316 الملدن متساوي الحبيبات	31
الشكل (2-11) صورة البنية البلورية للفولاذ المقاوم للصدأ الأوستنيتي 316L المشكل على البارد. تكشف البنية البلورية لأنواع الفولاذ المقاوم للصدأ 316 التي يكون إنتاجها صعباً في علم المعدن تبعاً لمقاومتها العالية للتآكل الكيميائي	32
الشكل (2-12) العلاقة بين الخواص الميكانيكية ومقدار التشكيل على البارد للفولاذ المقاوم للصدأ. يشير تقلص البرودة على نسبة مئوية من الشكيل على البارد (ASTM 1980)	33
الشكل (2-13) مخطط الطور لنظام الكوبالت والكروم حسب الجمعية الأميركي للمعادن ASM	34
الشكل (2-14) a) البنية المجهرية النموذجية لسبيكة F75 المصبوبة b) حيث يتم الحصول على حبيبات ناعمة وتكون البنية البلورية خالية من الكربيدات وذلك في السبيكة F75 المشكلة بالطرق الساخن حسب الجمعية الأميركية للمعادن ASM	35

الشكل (2-15) البنية المجهرية لسبيكة كوبالت F562. الحبيبات المتجانسة من مكعبات متمركزة وجهياً FCC ممزوجة بصفائح من حبيبات لمواشير السداسية المنتظمة الكثيفة بالذرات HCP التي تظهر باللون الغامق	35
الشكل(2-16) تغيير الخواص الميكانيكية لسبيكة F562 مكونة من Co-Ni-Cr-Mo تبعاً لمقدار التشكيل على البارد	36
الشكل (2-17) رسم بياني تخطيطي لأطوار سبيكة التيتانيوم. يؤدي المحتوى العالي من العناصر السبائكية (وهي العناصر المثبتة للطور β مثل الفاناديوم والنيوبيوم) إلى تشكيل الطور الثنائي α+β كما هو الحال في سبيكة Ti-6Al-4V. يمثل كل من M_s و M_f درجة حرارة بدء التحول المارتنسيتي ونهايته	37
الشكل (2-18) صورة البنية البلورية α للتيتانيوم النقي Ti CP بعد مقدار تشغيل على البارد	39
الشكل (2-19) صورة مجهرية بصرية للبنية البلورية α−β لسبائك التيتانيوم	39
الشكل(2-20) مخطط توضيحي للتحول والتشوه في السبيكة الحافظة للشكل SMA	41
الشكل (2-21) منحنيات الإجهاد−الانفعال للسبائك حافظة الشكل SMA	42
الشكل (2-22) مخطط علاقة الإجهاد بدرجة الحرارة ، والذي يبين حالات كل من حافظة الشكل SME والمرونة الكاذبة PE.	42
الشكل(2-23) البنية البلورية للنيتينول المشكل على البارد بنسبة 25%	43
الشكل(2-24) منحنيات الإجهاد الانفعال للنتينول المشكل على البارد بنسبة 25% والمحمل عند درجة ^{o} 60C	43
الشكل (3-1) تقنية التبخير	49
الشكل(3-2) التسخين الحراري	49
الشكل (3-3) مبدأ التبخير بالحزمة الإلكترونية	50
الشكل (3-2) مبدأ الرشرشة بتيار مستمر	51
الشكل (3-5) مبدأ عمل تقنية الرشرشة المغنترونية بتيار مستمر	52
الشكل (3-6) تقنية الرشرشة المغنترونية باستخدام أكثر من هدف مغنتروني	52
الشكل (3-7) مبدأ عمل الرشرشة بترددات راديوية	53
الشكل (3-8) مبدأ عمل التوضيع الكيميائي للبخار CVD	54
الشكل (3-9) تقنية التوضيع الكيميائي للبخار عند ضغط منخفض	55
الشكل (3-10) التوضيع الكيميائي للبخار المُحسن بالبلازما Plasma-Enhanced CVD (PECVD)	56
الشكل (3-11) جهد الاستقطاب مع التيار	58
الشكل (3-12) منحني الاستقطاب وثوابت تافل β_a ،β_c	59
الشكل (3-13) منحني الاستقطاب ومنحنيات تافل	59
الشكل(3-14) مبدأ انعراج الأشعة السينية.	60
الشكل (3-15) مبدأ العمل ومكونات مجهر القوة الذريَّة AFM	62

الشكل (3-16) طبقة تغطية من نتريد التيتانيوم (a) شفرات محرك طائرة (b) ريشة تثقيب	63
الشكل (3-17) خلايا شمسية	64
الشكل (3-18) مقطع عرضي لخلية شمسية من سيلينيدات نحاس انديوم جاليوم (CIGS) ($Cu(In,Ga)Se_2$)	64
الشكل (3-19) براغي تثبيت الزرعات المعدنية	65
الشكل (3-20) استخدام الأغشية الرقيقة في الأدوات الجراحية والزرعات الاحتكاكية	66
الشكل (3-21) مفصل الركبة والمفصل الحقي وأدوات تعويضات الأسنان ودعامات الشرايين	67
الشكل (4-1) (a) المنظومة التجريبية للتوضع بواسطة الليزر النبضي (PLD) (b) حجرة من الفولاذ المقاوم للصدأ (SS316L) (c) التخلية الأولية للمنظومة التجريبية (d) الضغط أثناء التجربة	69
الشكل (4-2) مخطط لجهاز التوضيع بالليزر النبضي والبلازما المتشكلة.	70
الشكل(4-3) مخطط كتلي تمثيلي لمنظومة البلازما، ومنظومة التوضّيع وتشخيص البلازما	71
الشكل(4-4) a) نفاثات البلازما (plasma jet). b) منظومة التبخير المستخدمة. c) العينات على حامل ركازة وعلى مسافة 4.5 cm تحت منبع البلازما.	71
الشكل(4-5) استخدام الكوبالت كروم في التيجان البديلة	73
الشكل (4-6) مفصل ورك مصنوع من خلائط كوبالت كروم Co –Cr –Ni–Mo Wrought alloy	74
الشكل (4-7) بعض المواد المصنوعة من التيتانيوم والمستخدمة في الزرعات الطبية المختلفة	75
الشكل(4-8) a) جهاز قياس القساوة الميكروية نوع Galileo. b) أثر الهرم والقطرين d_1 وd_2	76
الشكل(4-9) a) منظومة اختبار وقياس التآكل الكهروكيميائي b) جهاز iviumstat.xr لتحليل التآكل c) خلية ثلاثية الأقطاب	77
الشكل (4-10) آلية عمل مجهر القوة الذرية.	78
الشكل (4-11) مجهر القوة الذرية من النوع nanoSurf	78
الشكل (4-12) جهاز انعراج الأشعة السينية XRD .	79
الشكل (4-13) جهاز انعراج الأشعة السينية جامعة البعث.	79
الشكل (4-14) جهاز قياس زاوية التماس (التبللية).	80
الشكل (4-15) المواد التي تم الحصول عليها من المشافي	81
الشكل (4-16) a) ساق مفصل ورك مصنوع من الفولاذ المقاوم للصدأ SS316L تم ترميزه بالحرف A. b) صفيحة تثبيت مصنوعة من التيتانيوم Ti تم ترميزها بالحرف R. c) ساق مفصل ورك مصنوع من الكوبالت كروم CoCr تم ترميزه بالحرف F.	81
الشكل(4-17) عملية الشحذ	82
الشكل(4-18) جهاز الصقل.	82
الشكل(4-19) تنظيف العينات بالأستون والماء المقطر قبل التوضيع.	83
الشكل (4-20) a) العينات الأسطوانية أثناء عمليات القص والتشغيل بالمخرطة. b) العينات المسطحة بعد عمليات القص والتفريز.	83
الشكل (4-21) العينات بعد انتهاء عمليات التشغيل والتحضير للشحذ والصقل، وترميز هذه العينات.	84

الشكل (5-1) (a) ليزر نبضي من نوع Nd-YAG طراز series YG Quantel 980. (b) مجموعة حوامل للمرايا العاكسة لشعاع الليزر. (c) العدسة المركزة لشعاع الليزر على الهدف.	87
الشكل (5-2) a) حامل الركازة يرفع درجتها حتى 500°C. b) الحامل الدوار للهدف (معدن التنتاليوم Ta).	87
الشكل (5-3) البلازما المحدثة بالليزر خلال توضيع الغشاء على إحدى الركائز.	88
الشكل (5-4) المقياس المكروي لبلورة الكوارتز Quartz crystal microbalance QCM	88
الشكل(5-5) صور المجهر الضوئي لأثر قساوة فيكرز a) الفولاذ المقاوم للصدأ SS316L. b) الفولاذ المقاوم للصدأ SS316L الموضع عليها معدن التنتاليوم Ta.	89
الشكل (5-6) المنحنيات البيانية للقساوة الميكروية المقاسة للفولاذ المقاوم للصدأ SS316L وSS316L/Ta.	90
الشكل(5-7) صور المجهر الضوئي لقساوة فيكرز. a) التيتانيوم Ti. b) التيتانيوم Ti الموضع عليها التنتاليوم Ta.	90
الشكل (5-8) المنحنيات البيانية للقساوة الميكروية المقاسة للتيتانيوم Ti وTi /Ta .	91
الشكل(5-9) صور المجهر الضوئي لأثر قساوة فيكرز. a) الكوبالت كروم CoCr. b) الكوبالت كروم CoCr الموضع عليها معدن التنتاليوم Ta.	91
الشكل (5-10) المنحنيات البيانية للقساوة الميكروية المقاسة للكوبالت كروم CoCr وCoCr/Ta .	92
الشكل(5-11) منحنيات وجداول الاستقطاب الديناميكي لاستقراء تافل لعينات SS316L.	93
الشكل (5-12) مقارنة منحنيات تافل للعينات الثلاث	94
الشكل(5-13) منحنيات وجداول الاستقطاب الديناميكي لاستقراء تافل لعينات Ti.	95
الشكل (5-14) مقارنة منحنيات تافل للعينات الثلاث	96
الشكل(5-15) منحنيات وجداول الاستقطاب الديناميكي لاستقراء تافل لعينات CoCr.	97
الشكل (5-16) مقارنة منحنيات تافل للعينات الثلاث	98
الشكل (5-17) صورة للأغشية الرقيقة Ta الموضَّعة على ركائز من السليكون (100) باستخدام المجهر الضوئي	99
الشكل (5-18) صورة للأغشية الرقيقة Ta الموضَّعة على ركائز من السليكون (100) بعد وضعه مدة عشرة أيام في المحلول الفيزيولوجي NaCl 0.9 %، وذلك باستخدام المجهر الضوئي	99
الشكل(5-19) واجهة البرنامج المُستخدم لتحليل المورفولوجية بمجهر القوة الذرية AFM	100
الشكل (5-20) صور مورفولوجية السطح لأغشية Tantalium باستخدام مجهر القوة الذرية AFM a) مساحة $2\times2\ \mu m^2$. b) مساحة $5\times5\ \mu m^2$. c) مساحة $10\times10\ \mu m^2$.	100
الشكل(5-21) مخططات انعراج الأشعة السينية لعينة SS316L والموضع عليها Ta.	101
الشكل (5-22) معلومات البيكات لتحليل عينة SS316L	102
الشكل(5-23) مخططات انعراج الأشعة السينية لعينة SS316L والموضع عليها Ta.	102
الشكل (5-24) معلومات البيكات لتحليل عينة Ti	103

الشكل (5-25) زاوية التماس قطرة الماء لأغشية التنتاليوم Ta الموضَّعه بطريقة الليزر النبضي PLD a) مباشرةً بعد سقوط قطرة الماء. b) بعد مرور 30 ثانية.	104
الشكل(5-26) a) المنظومة التجريبية الحقيقية لجهاز التوضيع المستخدم. b) مادة HMDSO	106
الشكل(5-27) a) تسمية العينات المسطحة. b) توضّع مجموعة من العينات المختلفة على حامل العينات لجهاز التوضيع.	106
الشكل(5-28) منظومة توضيع الكيميائي للبخار المعزز بالبلازما أثناء عملها من الداخل والخارج.	107
الشكل (5-29) العينات بعد توضيع غشاء سداسي ميثيل الديسلوكسان	107
الشكل(5-30) أثر الهرم المطبوع على الركائز a) الموضّع عليها الغشاء b) المرجعية c) الموضّع عليها الغشاء بعد وضعها في المحلول الملحي.	108
الشكل (5-31) المنحنيات البيانية للقساوة الميكروية المقاسة للفولاذ المقاوم للصدأ SS316L و SS316L/HMDSO.	109
الشكل(5-32) أثر الهرم المطبوع على الركائز a) الموضّع عليها الغشاء b) المرجعية c) الموضّع عليها الغشاء بعد وضعها في المحلول الملحي.	109
الشكل (5-33) المنحنيات البيانية للقساوة الميكروية المقاسة للتيتانيوم Ti و Ti/HMDSO قبل وبعد وضعها في المحلول.	110
الشكل(5-34) أثر الهرم المطبوع على الركائز a) الموضّع عليها الغشاء b) المرجعية c) الموضّع عليها الغشاء بعد وضعها في المحلول الملحي.	110
الشكل (5-35) المنحنيات البيانية للقساوة الميكروية المقاسة CoCr و CoCr /HMDSO قبل وبعد وضعها في المحلول.	111
الشكل(5-36) منحني الاستقطاب للفولاذ المقاوم للصدأ SS316L للفولاذ المطلي بسداسي ميثيل الديسيلوكسان pp-HMDSO وذلك بعد غمرهما	112
الشكل (5-37) مقارنة منحنيات تافل للعينات الثلاث	112
الشكل (5-38) مقارنة المنحنيات للعينات المرجعية SS316L والموضَّع عليها Ta و HMDSO.	113
الشكل(5-39) منحني الاستقطاب للتيتانيوم Ti المطلي بسداسي ميثيل الديسيلوكسان pp-HMDSO وذلك بعد غمرها	114
الشكل (5-40) مقارنة منحنيات تافل للعينات الثلاث	114
الشكل (5-41) مقارنة المنحنيات لكلٍ من العينات المرجعية Ti والموضَّع عليها كلٍ من Ta و HMDSO.	115
الشكل(5-42) منحني الاستقطاب الكوبالت كروم CoCr المطلي بسداسي ميثيل الديسيلوكسان pp-HMDSO وذلك بعد غمرها	116
الشكل (5-43) مقارنة منحنيات تافل للعينات الثلاث	116
الشكل (5-44) مقارنة المنحنيات العينات المرجعية CrCo والموضَّع عليها كلاً من معدن التنتاليوم و HMDSO	117

الشكل (5-45) صورة للأغشية الرقيقة pp-HMDSO الموضَّعة على ركائز من السليكون (100) باستخدام المجهر الضوئي	118
الشكل (5-46) صورة للأغشية الرقيقة pp-HMDSO الموضَّعة على ركائز من السليكون (100) بعد وضعه لمدة عشرة أيام في المحلول الفيزيولوجي NaCl 0.9 %، وذلك باستخدام المجهر الضوئي	118
الشكل (5-48) صور مورفولوجية السطح لأغشية Tantalium باستخدام مجهر القوة الذرية AFM a) مساحة $2\times2\ \mu m^2$. b) مساحة $5\times5\ \mu m^2$. c) مساحة $10\times10\ \mu m^2$.	119
الشكل (5-49) زاوية التماس قطرة الماء لأغشية HMDSO الموضَّعه بطريقة التوضيع الكيميائي للبخار المعزز بلازمياً CVD a) مباشرةً بعد سقوط قطرة الماء. b) بعد مرور 30 ثانية.	120

فهرس الجداول

الجدول(2-1) سلسلة القوة الدافعة الكهربائية القياسية (EMF)	22
الجدول (2-2) تحمل المعادن في جسم الانسان	23
الجدول (2-3) البنى البلورية للمعادن الشائعة	27
الجدول (2-4) التركيب الاسمي للفولاذ الأوستنيتي المستخدم للزرعات الطبية (%) حسب المعهد الأمريكي للحديد والصلب AISI	31
الجدول (2-5) الخواص الميكانيكية للفولاذ المقاوم للصدأ 316 و 316L حسب الجمعية الأميركية لاختبار المواد ASTM	33
الجدول (2-6) تركيب السبائك التي أساسها الكوبالت في الغرسات الطبية الحيوية (%)	34
الجدول (2-7) الخواص الميكانيكية لسبائك الكوبالت المستخدمة في الزرعات الطبية	36
الجدول (2-8) المحتوى المسموح به للشوائب في التيتانيوم وسبائكه المستخدم في الزرعات الطبية (%)	38
الجدول (2-9) الخواص الميكانيكية للتيتانيوم وسبائكة المستخدمة في الزرعات الطبية	40
الجدول (2-10) مقارنة خصائص المواد المعدنية المستخدمة في الزرعات الحيوية	45
الجدول (2-11) استخدامات المواد المعدنية في الزرعات الطبية	46
الجدول (3-1) تصنيف طرائق تحضير الأغشية الرقيقة	49
الجدول (4-1) نسب بعض العناصر الكيميائية في الفولاذ المقاوم للصدأ SS 316L	72
الجدول (4-2) بعض الخواص الميكانيكية للفولاذ المقاوم للصدأ 316L	73
جدول(4-3) نسب بعض العناصر الكيميائية لخليطة كوبالت كروم مولبيديوم Co– Cr–Mo Castable alloy	73
الجدول (4-4) بعض الخواص الميكانيكية لخليطة Co–Cr–Ni–Mo Wrought alloy	74
الجدول (4-5) التركيب الكيميائي للتيتانيوم التجاري	75
الجدول (4-6) بعض الخواص الميكانيكية للتيتانيوم التجاري (الصرف)	76
الجدول(5-1) قياسات القساوة التي أجريت على عينات من SS316L وعينات من SS316L\Ta قبل وضعها في المحلول وبعده.	90
الجدول(5-2) قياسات القساوة التي أجريت على عينات من التيتانيوم Ti وعينات من Ti/Ta.	91
الجدول(5-3) قياسات القساوة التي أجريت على عينات من الكوبالت كروم CoCr وعينات من CoCr\Ta.	92
الجدول (5-4) قيم اختبار التآكل لعينة SS316L.	93
الجدول (5-5) قيم اختبار التآكل لعينة SS316L بعد غمرها بالمحلول.	93
الجدول (5-6) قيم اختبار التآكل لعينة SS316L\Ta بعد غمرها بالمحلول.	93
الجدول(5-7) قيم كمون التآكل E_{corr} ولوغاريتم تيار التآكلi_{corr} وكثافتهI_{corr} ومقاومة التآكل Rp ومعدل التآكل C. Rate	94
الجدول (5-8) قيم اختبار التآكل لعينة Ti	95

الجدول (5-9) قيم اختبار التآكل لعينة Ti بعد غمرها بالمحلول	95
الجدول (5-10) قيم اختبار التآكل لعينة Ti\Ta بعد غمرها بالمحلول	95
الجدول(5-11) قيم كمون التآكل E_{corr} ولوغاريتم تيار التآكلi_{corr} وكثافتهI_{corr} ومقاومة التآكل Rp ومعدل التآكل C. Rate	95
الجدول (5-12) قيم اختبار التآكل لعينة CoCr	97
الجدول (5-13) قيم اختبار التآكل لعينة Ti بعد غمرها بالمحلول	97
الجدول (5-14) قيم اختبار التآكل لعينة Ti\Ta بعد غمرها بالمحلول	97
الجدول(5-15) قيم كمون التآكل E_{corr} وتيار التآكل i_{corr} وكثافته I_{corr} ومقاومة التآكل Rp ومعدل التآكل C. Rate	97
الجدول (5-16) خشونة السطح للأغشية الموضّعة حسب المساحة	101
جدول (5-17) لائحة البيكات لتحليل عينة SS316L	102
جدول (5-18) لائحة البيكات لتحليل عينة Ti	103
الجدول(5-19) قياسات القساوة لعينات من SS316L وعينات من SS316L\ HDMSO قبل وضعها في المحلول وبعده.	108
الجدول(5-20) قياسات القساوة لعينات من Ti وعينات من Ti\ HDMSO قبل وضعها في المحلول وبعده.	109
الجدول(5-21) قياسات القساوة لعينات من CoCr وعينات من CoCr\ HDMSO قبل وضعها في المحلول وبعده.	110
الجدول (5-22) قيم اختبار التآكل لعينة SS316L بعد غمرها بالمحلول	111
الجدول(5-23) قيم كمون التآكل E_{corr} وتيّار التآكل i_{corr} وكثافة I_{corr} ومقاومة التآكل Rp ومعدل التآكل C. Rate	112
الجدول (5-24) قيم اختبار التآكل لعينة Ti بعد غمرها بالمحلول	112
الجدول(5-25) قيم كمون التآكل E_{corr} وتيّار التآكل i_{corr} وكثافة I_{corr} ومقاومة التآكل Rp ومعدل التآكل C. Rate	113
الجدول (5-26) قيم اختبار التآكل لعينة Ti بعد غمرها بالمحلول	114
الجدول(5-27) قيم كمون التآكل E_{corr} وتيّار التآكل i_{corr} وكثافة I_{corr} ومقاومة التآكل Rp ومعدل التآكل C. Rate	115
الجدول(5-28) قيم الخشونة السطحية للأغشية الموضّعة حسب المساحة	119

جدول الاختصارات الواردة في البحث

الرمز	باللغة الإنكليزية	باللغة العربية
Ta	Tantalum	تنتاليوم
HMDSO	Hexamethyldisiloxan	سداسي ميتيل الدسيلوكسان
BCC	Body-Centered Cubic	المكعب المتمركز حجمياً (أوسطياً)
FCC	Face-Centered Cubic	المكعب المتمركز وجهياً
HCP	Hexagonal Close-Packed	الموشور السداسي المنتظم الكثيف بالذرات
SS316L	Stainless Steel 316L	الفولاذ المقاوم للصدأ 316L
CoCr	Cobalt Chrome	الكوبالت كروم
Ti	Titanium	تيتانيوم
TiCP	Titanium Commercially Pure	التيتانيوم النقي
SMA	Shape Memory Alloy	سبائك حافظة للشكل
SME	Shape Memory Effect	حفظ الشكل
TiNi	NiTiNOL	النتينول
SIMT	stress-induced martensitic transform	الإجهاد الناجم عن التحول المارتينسيتي
EMF	Electro Motive Forc	القوة الدافعة الكهربائية
-----	Thin Films	الأغشية الرقيقة
PVD	Physical Vapor Deposition	التوضيع الفيزيائي للبخار
CVD	Chemical Vapor Deposition	التوضيع الكيميائي للبخار
-----	Space Dark Crookes	منطقة الفضاء المظلم
LPCVD	Low Pressure CVD	توضيع كيميائي للبخار بالضغط المنخفض
PECVD	Plasma-Enhanced CVD	توضيع كيميائي المُحسن بالبلازما
APCVD	Atmosphere-Pressure CVD	توضيع كيميائي للبخار بالضغط الجوي
MOCVD	Metal-Organic CVD	توضيع كيميائي للبخار العضوي المعدني
RFS	Radio Frequency Sputtering	الرشرشة بترددات راديوية
------	Tafel Extrapolation Method	تقنية استقراء تافل
XRD	X-Ray Diffraction	انعراج الأشعة السينية
AFM	Atomic Force Microscope	مجهر القوة الذرية
PLD	Pulsed Laser Deposition	التوضُّع بواسطة الليزر النبضي
PLA	Pulsed Laser Ablation	التذرية بالليزر النبضي
-----	PLUME	غمامة البلازما المحدثة بالليزر
QCM	Quartz crystal microbalance	المقياس الميكروي لبلورة الكوارتز

جدول الرموز والمصطلحات ووحدات القياس المستخدمة في البحث

الرمز	المصطلح	وحدة القياس
σ	إجهاد الهندسي	Pa
P	الحمل المطبق على العينة	N
A_0	مساحة المقطع الأولي	m^2
ε	الانفعال الهندسي	----
σ_y	حد الخضوع	Pa
σ_u	إجهاد الشد الأعظم	Pa
σ_f	إجهاد الانهيار (الكسر)	Pa
M	الوزن الجزيئي	g/mol
I_{corr}	كثافة تيار التآكل	A/cm^2
t	الزمن	s
d	الكثافة	g/cm^3
$\Delta E_{applied}$	فرق الجهد المطبق	V
$\Delta I_{applied}$	فرق التيار المطبق	A
β_a	ثابت تافل وهو ميل مماس منحني تافل المصعدي (anodic)	V
β_c	ثابت تافل وهو ميل مماس منحني تافل المهبطي (cathodic)	V
θ	الزاوية بين الحزمة الواردة والسطح العاكس	°
d	المسافة بين مستويين بلوريين	nm
λ	طول موجة الأشعة السينية	nm
$FWHM$	العرض الكامل لمنتصف النبضة (القمة) الأعظمية	nm
α_f، α_s	معاملات التمدد الحراري للغشاء وللركازة.	
T_d، T_a	درجات حرارة التوضيع والوسط المحيط.	C°
E_f	معامل يونغ للغشاء	
ν_f	معامل بواسون للغشاء	
β_{hkl}	تعريض التوزيع الطبيعي (Gaussian)	
θ	زاوية براغ	
k	معامل الشكل	0.95
D	حجم الحبيبات محسوبة من معادلة شيرر	
ε	الانفعال	
Δf	تغير تواتر الاهتزاز	MHz
f_0	التواتر التجاوبي لبلورة الكوارتز المطلية بالذهب Au	6.0 MHz
ρ_q	كثافة الكوارتز	$2.65\ g.cm^{-3}$

$g.cm^{-3}$	كثافة المادة المراد توضيعها	ρ_f
$1.67\times10^{-5}Hz.cm$	ثابت اهتزاز الكوارتز	N_q
g	وزن المادة المُوضَّعه	Δm
nm	ثخانة الغشاء الرقيق	d_f
%	نسبة تدهور الغشاء	$DR(\%)$
HV	القساوة المقاسة للغشاء الموضَّع على ركازة	HV^0
HV	القساوة المقاسة للركائز المطلية بعد غمرها	HV^s
V	كمون التآكل	E_{corr}
A	تيار التآكل	i_{corr}
A/cm^2	كثافة تيار التآكل	I_{corr}
Ohm	مقاومة التآكل	Rp
mm/y	معدل التآكل	C.Rate

الملخص

تمّت في هذا البحث دراسة التحسُّن في الخواص البنيوية والميكانيكية وسلوك التآكل لأغشية رقيقة من معدن التنتاليوم (Ta) باستخدام تقنية التوضيع بالليزر النبضي (PLD)، ومادة هيكسا ميثيل الديسلوكسان المتبلمرة بلازمياً Hexamethyldisiloxane (pp-HMDSO) باستخدام تقنية توضيع البخار الكيميائي المعزز بالبلازما (PECVD)، وذلك بشروط توضيع محددة لكل تقنية. وُضِّعت الأغشية الرقيقة بالتقنيات السابقة على ركائز من كلٍ من الفولاذ المقاوم للصدأ SS316L والتيتانيوم Ti والكوبالت كروم CoCr والسليكون Si (100) بهدف تحليل مورفولوجية هذه الأغشية بمجهر القوة الذرية Atomic Force Microscope (AFM) وعلى مجاوب بلورة من مادة الكوارتز Quartz Crystal Microbalance (QCM) وذلك ضمن الشروط المحددة نفسها لتحديد ثخانة هذه الأغشية الرقيقة. تم استخدام هدف من معدن التنتاليوم Ta النقي 99.99% على مسافة 3 cm من الركازة، ومادة HMDSO بنقاوة 98%. أبدت قيم القساوة الميكروية المركبة المقاسة للأغشية المُوضَّعة والركائز تحسناً واضحاً بالمقارنة مع مثيلاتها المرجعية بنسبة تتراوح بين (60-25)% ونسبة التدهور لها (5-1)% بعد غمسها في المحلول مدة عشرة أيام. أجريت الاختبارات الكهروكيميائية باستخدام التقنية الرياضية لاستقراء تافل (Tafel Extrapolation Mathematical Technique) لدراسة مقاومتها للتآكل الكهروكيميائي، حيث أظهرت اختبارات التآكل في محلول فيزيولوجي ملحي طبيعي بتركيز (0,9% NaCl) مدة عشرة أيام بدرجة حرارة 25°C إن مقاومة التآكل للأغشية المُوضَّعة على عينات من المعادن المذكورة سابقاً قد ارتفعت بشكل ملحوظ مقارنةً مع قيمها المسجلة للركائز المرجعية. تم تحليل بنية أغشية التنتاليوم Ta باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية (XRD)، حيث أظهرت النتائج وجود الطور البلوري β للتنتاليوم ذو البنية البلورية المكعبة (Ta-c)، والطور α للتنتاليوم Ta بنظام بلوري مكعب مركزي BCC ويتكون الروتايل وهو أحد أشكال الأباتيت المستخدم بكثرة لتحسين سطوح المعادن الطبية الحيوية كونه بنفس بنية العظام. جرى قياس زاوية التماس للأغشية الرقيقة الموضَّعة، وأظهرت النتائج أن أغشية التنتاليوم محبة للماء (هيدروفيلية (Hydrophilic))، وبالتالي يمكن استخدامها في تغطية الزرعات السنية والمفاصل والشبكات لتحسين ارتباط الزرعات مع الأنسجة المحيطة، أما أغشية HMDSO فهي كارهه للماء (هيدروفوبية (Hydrophobic))، ويمكن استخدامها لتغطية صفائح تثبيت العظم. تبين أنه تم تحسين الخواص السطحية للمواد المعدنية السابقة، وزيادة مقاومة التآكل في الأوساط الحيوية وبالتالي عدم إطلاق نواتج التآكل من شوارد وأيونات في الجسم المضيف، وارتفعت قدرتها على تشكيل روابط آمنة مع الأنسجة المحيطة، حيث بالرغم من أن أفضل نتائج مقاومة تآكل وقيم قساوة ميكروية كانت للأغشية الرقيقة المُوضَّعة من معدن التنتاليوم (Ta) باستخدام تقنية التوضيع بالليزر النبضي (PLD)، فإن أغشية HMDSO حسنت بشكل ملحوظ من مقاومة التآكل والقساوة للمعادن الأساس بهدف استخدامها في الطب الحيوي بشكلٍ آمن.

الكلمات المفتاحية: الأغشية الرقيقة، التنتاليوم Ta، هيكسا ميثيل الديسلوكسان HMDSO، التوضيع بالليزر النبضي (PLD)، توضيع البخار الكيميائي المعزز بالبلازما (PECVD)، القساوة الميكروية، مقاومة التآكل.

Abstract

This research focused on the improvement investigation of the structural, mechanical properties and corrosion behavior are improvement of thin films from Tantalum (Ta) using Pulse Laser Deposited (PLD) technology, and Plasma Polymerized Hexamethyldisilxane (PP-HMDSO) using Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposited (PECVD) technique, with specific conditions for each technology. Thin films are deposited (using previous techniques) on substrates of, stainless steel (SS316L),Titanium (Ti), Cobalt Chrome (CoCr), Silicon Si (100) for analyzing thin films morphology with Atomic Form Microscope (AFM), and Quartz Crystal Microbalance (QCM), with the same specific conditions of deposited to measure thin film's thickness. A 99.99% purity of Tantalum target is used at (3 cm) distance from the substrate, and 98% purity of HMDSO. The values of composite micro-hardness of substrate and deposited thin films, witch is measured, are clearly improved compared to the reference substrate with a rate ranging between (25-60%) and the deterioration rate (1-5)% after immersion them for ten days. Electrochemical tests are conducted using Tafel Extrapitation Mathematic Technique for studying film's electrochemical corrosion resistance, where corrosion tests in a natural physiological solution with a concentration (0.9% NaCl) for ten days in 25°C temperature show that the corrosion resistance for deposited samples of the previously mentioned minerals is significantly increased compared with reference substrates. Tantalum thin films structure is analyzed using X-ray Diffraction (XRD), where the results, Where the results showed crystal structure phase (β) was exists for the cubic crystal structure (Ta-C), and (α) Tantalum phase with Body Central Cubic (BCC) Crystal structure system, Which was called the rutile, a form of apatite frequently used for improvement of biomedical metals surfaces, because it has same bone structure. The contact angle for the deposited thin films was measured, and results showed that Tantalum deposited thin films was hydrophilic, thus it can be used to be deposited on dental implants, hip joints, to improve implants association with surrounding tissues, while the HMDSO deposited thin films are Hydrophobic, thus it can be used to be deposited on bone fixing plates. It is found that the surface properties of the previous metal materials are improved, and the corrosion resistance increased in biological media, thus, toxic and/or carcinogenic corrosion products from atoms and ions weren't released in the host body, and their ability to form secure bonds with the surrounding tissues is increased. Although the best results of corrosion resistance and micro-hardness values are funded for Tantalum (Ta) thin films deposited by Pulsed Laser Deposited (PLD) technique, HMDSO thin films is significantly improved corrosion resistance and micro-hardness of base metals for safe uses as biomedical.

Keywords: Thin Films, Tantalium Ta, Hexamethyldisloxane HMDSO, Pulsed Laser Deposited (PLD), Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposited (PECVD), micro-hardness, corrosion resistance.

الفصل الأول: مقدمة عامة

1-1) مقدمة.

2-1) المشكلة العلمية في البحث.

3-1) أهداف البحث.

4-1) أهمية الأغشية الرقيقة في المعادن الطبية المستخدمة في البحث.

5-1) الدراسات المرجعية.

1-1) مقدمة:

يزداد الاحتياج للمواد الحيوية (وخاصةً المعدنية منها) مع شيخوخة الإنسان والرغبة في الحفاظ على الصحة والرفاه، حيث يقدر وصول سوق المواد الحيوية العالمية إلى 160 مليار دولار عام 2020. الجزء الرئيس الذي تتكون منه المواد الحيوية والأجهزة الطبية هي مواد تركيبية، والتي تنقسم إلى ثلاث فئات رئيسة هي: المعادن والسيراميك والبوليمرات. بينما الفئات الأخرى هي المركبات المستمدة من بيولوجيا المواد، حيث تمثل البوليمرات أكثر من نصف السوق والمعادن تمثل حوالي الثلث، في حين أن السيراميك لا يمثل إلا حوالي 5٪، حسب منظمة الصحة العالمية (2014). وتشير التقديرات في جميع أنحاء العالم إلى أن 10٪ من الرجال و 18٪ من النساء فوق سن 60 عاماً يعانون من أعراض هشاشة العظام، وقد زاد معدل استبدال الورك بنسبة 30 ٪ بين عامي 2000 و 2015 ومعدل استبدال الركبة تضاعف تقريباً [1]، حيث بلغ عدد الأشخاص الذين أجرو عمليات تبديل مفاصل في الولايات المتحدة عام 2010 أكثر من سبعة مليون ونصف نتيجة أمراض مختلفة منها هشاشة العظام (بخاصة عند السيدات) والروماتزم والتهاب المفاصل .....الخ، ومن المقدر أن يرتفع هذا العدد إلى أكثر من 11 مليون سنة 2030 [2]، أما في الوطن العربي بشكلٍ عام، والجمهورية العربية السورية بشكلٍ خاص، لا توجد احصائيات بهذا الخصوص، وتقدر زيادة نسبة مثل هذه العمليات في سوريا خلال هذه الحرب الكونية لتصل إلى 8%، وهذا معدل كبير جداً نتيجة للحرب وما ترتب عليها من إصابات خطيرة، والتي أدت في كثير من الأحيان إلى فقدان كتلة عظمية كبيرة أو الحاجة لبتر الأطراف.

يقسم تاريخ تطور المادة الحيوية إلى ثلاث مراحل:

- المرحلة الأولى قبل سنة 1850، حيث تم استخدام المواد غير المعدنية كالخشب والعاج أو المعادن بشكلها العادي مثل الحديد والذهب والفضة والنحاس في تصنيع بدائل صنعية بسيطة كالأسنان والأنوف ومن أجل وصل العظام المكسورة حتى تلتئم. حيث تم اختبار استخدام أسلاك الرصاص والذهب والفضة والبلاتينيوم سنة 1829 في الكلاب، ولكن هذه المواد فشلت في تحقيق النتيجة المرجوة منها.
- المرحلة الثانية بين سنتي 1850 – 1925، حيث جرى التطور السريع للجراحة كإجراء مخطط للقيام بالجراحة على أساس أنه عمل إسعافي، ومما ساعد على هذا التطور اكتشاف الأشعة السينية من قبل فيلهلم كونراد رونتجن (1845–1923) في أواخر القرن التاسع عشر (1895) وقد كشف للمرة الأولى حقيقة مشاكل العظام.
- المرحلة الثالثة بدأت منذ سنة 1925 وحتى يومنا هذا، ويعزى ذلك بسبب التطور الكبير الحاصل في مختلف الفروع وخاصةً تطور التقنيات الصناعية والطرق والأساليب الحديثة في الجراحات وخاصةً مفهوم زرعات الأعضاء والزرعات المستدامة للمعادن الطبية الحيوية، حيث جرت تطورات عديدة في هذه المرحلة على المواد الحيوية بشكلٍ عام، وكانت من أهم هذه القفزات ثلاث قفزات رئيسة، هي:

1. تطوير مادة الكروم الكوبالت وسبائك الفولاذ المقاوم للصدأ بين ثلاثينات وأربعينات القرن العشرين.
2. تطوير كيمياء البوليمرات والبلاستيك بين أربعينات وخمسينات القرن العشرين.
3. تطوير طرائق إنتاج البنسلين والمضادات الحيوية بكميات كبيرة، ما ساعد على تقليل الالتهابات التي تحدث بعد العمليات الجراحية.

يوجد حول العالم ملايين الأشخاص يستخدمون الأجزاء الطبية أو المواد المعدنية الحيوية كزرعات داخل جسم الإنسان أو استبدال الأجزاء للقيام بوظيفتها بدل الجزء المتضرر، ويكمن الهدف الرئيس لهذه الزرعات في الحفاظ على حياة الأشخاص أو تحسين حياتهم، ويمكن لمعظم هذه الأجزاء أن تتلف بعد وقت معين، حيث يكون السبب الأساسي لفشل المواد المعدنية الطبية هو عدم التوافق الحيوي بين المادة المزروعة والنسيج الحي، وتعرُّض هذه المعادن لهجمات من النسيج الحي يؤدي لتآكله وإطلاقه أيونات (شوارد) مسببة لأضرار صحية (سرطانات) بعيدة عن أماكن الزرعات.

تستخدم المواد المعدنية الحيوية بشكلٍ شائعٍ في التطبيقات الطبية المختلفة مثل القلب والأوعية الدموية والجهاز الهضمي والمسالك البولية والعظام والأسنان والجراحات التجميلية وفي التئام الجروح وهندسة الأنسجة وطب العيون، حيث ينبغي في تحديد المادة الحيوية الالتزام بشكلٍ شديدٍ على أنها ذات مواءمة حيوية لأنها عبارة عن تطبيق محدد لحالة محددة لها خصوصيتها، بحيث تكون المادة الحيوية ذات المواءمة الحيوية المناسبة لتطبيق ما غير موائمة حيوياً مع تطبيق آخر أو لجسم آخر، ومن الضروري في التطبيقات الطبية الحيوية التحكم في سطح المواد لأنه يلعب دوراً رئيساً في الاستجابة الحيوية. تؤدي العيوب السطحية للزرعات المعدنية إلى عدم وجود تكامل وظيفي بينها وبين الأنسجة المحيطة، حيث تتمتع المعادن بطاقةٍ سطحيةٍ عاليةٍ، وكذلك المواد العضوية تتمتع بنشاط كيميائي كبير، وهذا قد يؤدي إلى تشكل طبقة أكسدة ملوثة للسطح المعدني وتفاعلات غير مرغوب بها ينشأ عنها مركبات مسرطنة، وهذه الحالة غير مناسبة لتطبيقات الطب الحيوي.

تم تطوير العديد من التعديلات على السطح لمواجهة هذه المشاكل وتوفير خصائص سطح محددة منها:

-التشطيب الميكانيكي ويشمل بشكلٍ عام (عمليات تشغيل الميكانيكي وتشغيل سطح المنتج من تسوية وتلميع....الخ): وذلك بهدف الحصول على درجة الخشونة السطحية المناسبة لبيئة العمل، ولتنظيف سطح المشغولات بغية تحسين التصاقها وتماسكها مع الأنسجة الحيَّة بعد عمليات الزرع.

-التشطيب الكيميائي ويشمل بشكل عام المحاليل (القلوية أو الحمضية أو بيروكسيد الهيدروجين، وأنوديك الأكسدة): وذلك بهدف إزالة الأكاسيد والملوثات جميعها، وتحسين مقاومة التآكل، بحيث يتم تعزيز التوافق الحيوي والنشاط الحيوي، وذلك لتفادي رفض الجسم للزرعات وظهور رد فعل تحسسي لها.

-التشطيب المادي (توضّيع البخار المعزز، زرع أيون وترسيبه): تعديل السطح ، وتحسين خصائصه ومقاومته للتآكل.

-الطلاء الكيميائي (التعديل والتطعيم من خلال تملّيح السطح (salinization)، الكيمياء الضوئية، وما إلى ذلك): وذلك بهدف التقليل من نشاط البوليمرات النشطة حيوياً، الببتيدات Peptides، البروتينات أو عوامل النمو، تحفز استجابة خلايا وأنسجة معينة.

-الطلاء المادي (لهب أو رذاذ البلازما): تحسين مقاومة التآكل، وتعزيز الخصائص الحيوية.

2-1) المشكلة العلمية في البحث

يبلغ عدد سكان العالم حوالي 8 مليار نسمة، ووفقاً لإحصاءات غير كاملة، هناك ما يقرب من 400 مليون ذوو احتياجات خاصة، منهم 60 مليون فاقدين لأطرافهم، كما يوجد 2.5 مليار مرضى الأسنان بحاجة

لتعويضات سنية، بينما في الوقت الحاضر لا يتوافر سوى 35 مليون فقط من الغرسات الحيوية والمواد، بينما نحتاج إلى حوالي 1.5 مليون عملية استبدال مفاصل سنويا، وهذا كُلُهُ أبعد ما يكون عن العدد الفعلي للأشخاص الذين يحتاجون إلى عمليات زرع واستبدال. ولذلك، فإن الطلب في السوق على المواد الطبية الحيوية ضخم جداً [3].

يتميز كلٌ من الفولاذ المقاوم للصدأ SS316L والتيتانيوم Ti والكوبالت كروم CoCr بمقاومة تآكل عالية في معظم الأوساط المؤكسدة، ويعود ذلك إلى تشكل طبقة أكسيد من تلك المعادن، وتعمل هذه الطبقة السطحية على منع اختراق التآكل الناتج عن المحلول أو الغاز إلى قلب المعدن وبالتالي حمايته من الانهيار والفشل، ويعدُّ ذلك من أهم تطبيقات هذه المعادن في المجالات الطبية الحيوية. ومع ذلك فإن مقاومة التآكل لهذه المعادن غير فعّالة في بعض محاليل الحموض غير المؤكسدة والكلوريدات وعند الاستخدام طويل الأمد في الزرعات ضمن جسم الإنسان، ويُعدُّ هذا العيب الرئيس لهذه المعادن. وتكمن إحدى أهم الأسباب الشائعة لفشل تلك المعادن الطبية الحيوية إلى التلف الناتج عن التآكل، وهذا التآكل للمعادن المذكورة وغيرها لا يمكن تفاديه بالكامل، لكن يمكن التقليل قدر الإمكان من معدل التدهور نتيجة هذا التآكل، وذلك من خلال اختيار خلائط مناسبة لتطبيقات الزرعات حسب مكانها والإجهادات المطبقة عليها والبيئة المحيطة بهذه المعادن، واستخدام خلائط جديدة، وطبقات حماية ذات توافقية حيوية عالية، وأغشية متوضّعة على سطح المعدن بشكل خاص ذات مقاومة تآكل عالية في البيئات الأكالة [4].

نتج عن الحرب الكونية التي نعيشها في الجمهورية العربية السورية من الانعكاسات على الصعد الاجتماعية والاقتصادية والثقافية والصحية كافة، ما أبرز الحاجة الماسة للمواد الطبية الحيوية نتيجةً لعدد الإصابات الكبير الناتجة عن الأعيرة النارية وقذائف الهاون والإصابات المتعددة التي نتجت عن الأعمال الإرهابية، كل هذا أدى عند الإصابة إلى فقد كبير في الكتلة العظمية وتشوهات كبيرة أو فقدان أطراف لعدد كبير من أفراد القوات المسلحة في الجيش العربي السوري أو في صفوف المواطنين، حيث تخطى عدد الإصابات حاجز 1.7 مليون شخص وهي تختلف من كسور بسيطة إلى كسور مركبة تحتاج إلى صفائح وبراغي تثبيت الشكل (1-1) إلى تبديل أطراف صناعية أو زراعة مفاصل ورك أو ركبة أو كتف، ناهيك عن عمليات زرع الأسنان والتعويضات السنية الذي قُدّر بأنه تجاوز 3.5 مليون زرعة سنوياً، وكذلك زراعة القسطرة القلبية والذي ازداد بشكل ملحوظ في السنوات الماضية، ويمكن إضافة حوادث السيارات والسقوط السنوية في الجمهورية العربية السورية.



الشكل (1–1) بعض المواد المصنوعة من التيتانيوم والمستخدمة في الزرعات الطبية المختلفة [4]

وبعد مخاطبة من الجهات منها وزارة الصحة ووزارة الدفاع (إدارة الخدمات الطبية) وتوجيهنا لإجراء جولات عديدة في مشافي القطر منها: مشفى تشرين ومشفى الشهيد عبد القادر شقفة ومشفى المواساة وغيرها، وذلك للاطلاع على وضع المواد المعدنية الطبية المتوافرة لدى هذه الجهات أو ما يسمى مواد استجدال (منزوعة من جسم الأنسان بعد أدائها مهمتها) (Osteosynthesis)، وُجِدَت مستودعات ضخمة من هذه المواد تقدر قيمتها بملايين الدولارات فيها مواد استجدال مختلفة الاستخدام والاستعمال من معادن طبية حيوية وقطع بوليميرية ومواد سيراميكية (مواد استجدال) تنتظر تشكيل لجان إتلاف لها، وبعد المراسلات مع الجهات المختصة تم الحصول على بعض هذه المواد الطبية المعدنية الحيوية من المشافي الشكل (1-2).

إن هذه المواد الطبية المعدنية الحيوية، التي تم الحصول عليها، لم تفقد متانة الشد المصممة على أساسها، وخاصةً أن عامل الأمان المصممة عليه يكون كبيراً وذلك كونها ستكون مزروعة في جسم الإنسان ولمدةٍ زمنيةٍ طويلةٍ، لكن بالمقابل إن هذه المواد تعرَّضت لفترة طويلة من الزمن وخلال مدة الزرع لعوامل وأوساط تآكل مختلفة، وبالتالي فقد فقدت الطبقة السطحية قدرتها لمقاومة التآكل العالية، وأصبحت غير قابلة للزرع مرة أخرى بدون إجراء المعالجات السطحية المناسبة لهذه المعادن، وذلك بهدف إعادة استخدامها مرة أخرى، وتوفير شراء مثل هذه القطع من الخارج وبالقطع النادر



الشكل (1-2) بعض مواد الاستجدال الطبية المعدنية الحيوية التي تم الحصول عليها

1-3) أهداف البحث:

- يوجد في الوقت الحاضر اهتمام كبير بتطوير أنواع مختلفة من الأغشية الرقيقة (النانوية) وذلك حسب متطلبات التطبيقات اللاحقة، ويتم تحضير هذه الأغشية بهدف الحماية من التآكل في التطبيقات التقانية المختلفة، وعليه هناك حاجة للاستجابة إلى متطلبات العديد من التطبيقات التقانية الجديدة لحماية المواد

المعدنية من التآكل عند تعرضها للبيئات الأكالة، ومن ثُمَّ توسيع استخدامها في قطاعات الصناعة المختلفة وخاصةٍ الصناعات الطبية.

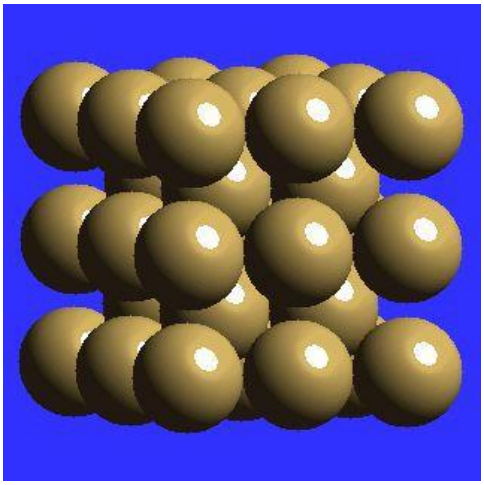
- ❖ إعادة استخدام المواد المعدنية الحيوية (مواد الاستجدال) قيد الدراسة المتواجدة في مستودعات المشافي والتوفير على خزينة الدولة من استيرادها بالعملات الصعبة.
- ❖ إطالة عمر الخدمة للمعادن الطبية الحيوية قيد البحث، وهي الفولاذ المقاوم للصدأ SS316L والتيتانيوم Ti والكروم كوبالت CrCo المستعملة (مواد استجدال)، وذلك من خلال تحسين المواصفات السطحية لهذه المعادن وزيادة مقاومتها للتآكل.
- ❖ تحضير أغشية رقيقة من معدن التنتاليوم Ta وسداسيّ ميثيل الديسيلوكسان المتبلمر بلازمياً PP–HMDSO بهدف استخدامها لتحسين مقاومة التآكل للمعادن الطبية المذكورة آنفاً.
- ❖ توضيع الأغشية السابقة بطريقتين مختلفتين على المعادن الطبية الثلاثة (طريقة التوضيع الكيميائي للبخار CVD، والتوضيع الفيزيائي للبخار PVD، وذلك ضمن شروط توضيع معينة للحصول على أفضل النتائج المرجوة.
- ❖ توصيف الأغشية الرقيقة الناتجة.
- ❖ دراسة تأثير توضيع أغشية رقيقة في مقاومة التآكل للمعادن الطبية المذكورة آنفاً.
- ❖ اجراء دراسة بين المعادن الطبية الثلاث السابقة الموضَّع عليها الأغشية وبين المعادن العارية.
- ❖ توسيع استخدام المعادن الطبية الثلاث، وذلك بتشغيلها لاستخدامها معادنَ زرعٍ في أماكن أخرى من الجسم.
- ❖ تقليل التكاليف الناتجة عن استيراد المعادن الطبية الحيوية واستخدام المتوافر منها كمواد استجدال وتوفير الهدر بالقطع النادر.

1-4) أهمية الاغشية الرقيقة في المعادن الطبية المستخدمة في البحث:

1-4-1) معدن التنتاليوم (Tantalum (Ta والغشاء الرقيق المحضر منه:

يُعدُّ التنتالوم من المعادن الانتقالية هو معدن بلون رمادي غامق، كثيف مطيلي شديد الصلابة سهل التصنيع، رقمه الذري 73، بنيته البلورية مكعبية متمركز حجمياً (body-centred cubic) bcc الشكل (1-3) وهو موصل جيد للحرارة والكهرباء. ويشتهر هذا المعدن بمقاومته للتآكل بفعل الأحماض، وفي الحقيقة، عند درجات الحرارة تحت 150°C، فالتنتالوم يكاد يكون ذا مناعة تامة حتى لهجمات الماء الملكي (مزيج من حمض النيتريك وحمض الهيدروكلوريك)، كثافته ($16.69\ g/cm^3$)، ينصهر التنتاليوم عند الدرجة 2996°C، وهو معدن قاسٍ جداً وقابل للطرق والسحب، ولا يتأثر بالحموض، ما عدا حمض فلور الماء HF، ولا يتأثر بالأوساط القلويه. تُحدِد خواصه الميكانيكية من متانة وناقلية عالية للحرارة والتيار الكهربائي والخاصيَّة الأهم وهي المقاومة العالية للتآكل; بشكل كبير استخدامات هذا المعدن الأساسية اليوم، فهو يدخل في الصناعات العسكرية والطاقة والتكنولوجيا الفائقة والفضاء، ويستخدم أيضاً في صناعة أدوات من الكربيد في آلات تشغيل المعادن وفي إنتاج السبائك الفائقة Superalloys لمكونات المحركات النفاثة ومعدات العمليات الكيميائية والمفاعلات النووية وأجزاء

الصواريخ. بسبب مطيليته, فيمكن سحب التنتالوم في أسلاك رفيعة أو شعيرات، ويُستعمل في تبخير المعادن الأخرى مثل الألمنيوم [5].



الشكل (1-3) البنية البلورية لمعدن التنتاليوم Ta

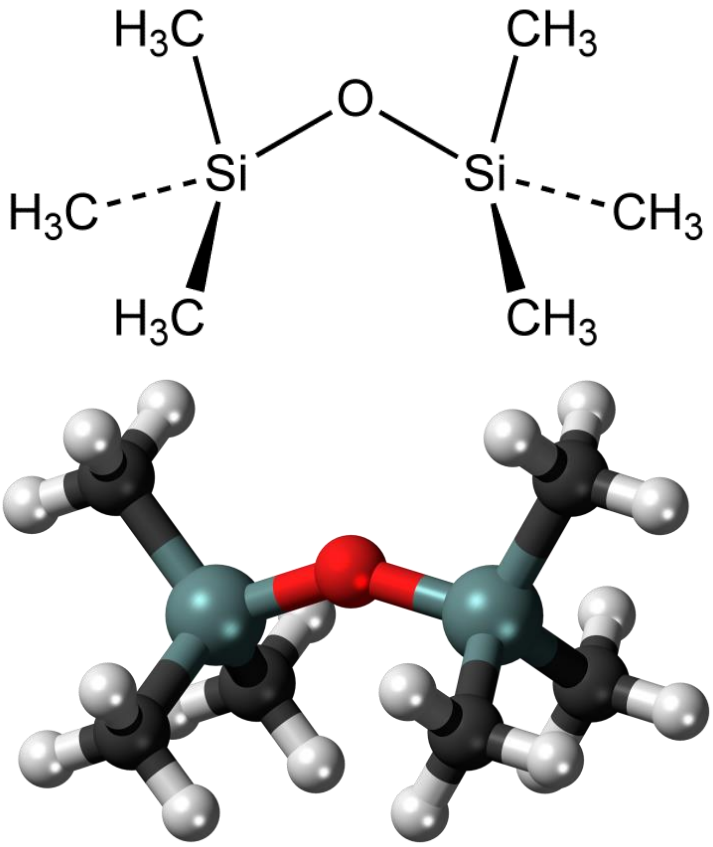
يُعدُّ التنتاليوم Ta من أهم المعادن المستخدمة في القطاعات الطبية، حيث تستخدم أغشية التنتالوم المسامية (أغشية رقيقة) في صناعة أعضاء عظميّة تعويضية بسبب قدرة هذا المعدن على تشكيل رابطة مباشرة وقوية مع الأنسجة الحية الصلبة [6].

ظهر التنتالوم مؤخراً كمواد حيوية جديدة محتملة لزراعة العظام والأسنان، وتم اكتشاف أن معدن التنتاليوم يتمتع بمقاومة أفضل للتآكل وخصائص تجديد العظام مقارنة بسبائك التيتانيوم Ti الأكثر استخداماً في الوقت الحاضر لصناعة زرعات العظام [7]. حالياً لا يمكن استخدام التنتالوم على نطاق واسع حتى الآن نظراً لتوفره المحدود ونقطة انصهاره العالية والإنتاج المرتفع التكلفة، يوفر التصميم المسامي كثافة أقل، ومساحة سطح أوسع، ومتانة محددة أكبر بكثير من المعدن الأساس، وزيادة قوة الترابط مع الأنسجة الصلبة (العظمية)، فضلاً عن تحسين الخصائص الميكانيكية، ويمكن أيضاً للتصميم المسامي لمعدن التنتاليوم رفع الخصائص الحيوية والنفاذية للمادة. مع التقدم الحالي في تقانة التصنيع، يمكن حل الصعوبات في معالجة التنتالوم وإنتاجه. لذلك يجب عدُّ التنتالوم مادة مرشحة ومهمة للغاية لزراعة العظام والأسنان في المستقبل [8].

1-4-2) سداسي ميثيل الديسيلوكسان HMDSO:

يُعدُّ سداسي ميثيل الديسيلوكسان Hexamethyldisiloxane (HMDSO) من المركبات العضوية السيليكونية ذي الصيغة الكيميائية $O[Si_2(CH_3)_3]_2$، وهو جزيء مذيب السيليكون العضوي Organosilicon Solvent Molecule، ويكون بشكل سائلٍ شفافٍ عديم اللون أو مصفر في درجة حرارة الغرفة علماً أن نقطة انصهاره تساوي (-68.2 °C) درجة مئوية ونقطة غليانه (100.5 °C) درجة مئوية عند ضغط 1013 هيكتو باسكال. ويوضح الشكل (1-4) الهيكل الشبكي لجزيء سداسي ميثيل الديسيلوكسان، ويتم تحضيره بطريقة التحلل المائي لكلوريد ثلاثي ميثيل سيليل $(-Si(CH_3)_3)$ TMS، ويستخدم كمذيب وككاشف في التخليق العضوي، غسول كريم البشرة وزيوت الاستحمام وتلميع الأظافر ومضادات التعرق ومزيلات العرق وبخاخات الشعر

ومستحضرات التجميل ومنتجات العناية بالشعر الأخرى، وكونه مركب أساسه السيليكون يمكن استخدامه لإنشاء مواد متوافقة حيوياً [9].



الشكل (1-4) الهيكل الشبكي لجزيء سداسي ميثيل الديسيلوكسان

يتم استخدام سداسي ميثيل ديسيلوكسان كمادة بداية غير مكلفة لتحضير العديد من مشتقات ثلاثي ميثيل السيليل المفيدة صناعياً، ويُعدُّ الاستخدام الأكثر شيوعاً للمادة الكيميائية الأولية من سداسي ميثيل ديسيلوكسان (HMDSO) والتي ستنتج مع إضافة الهيليوم والأكسجين لأغشية السيليكا، كما يتم استخدامه في مجموعة متنوعة من التطبيقات الاستهلاكية ويمكن استخدامه كوسيط في إنتاج بوليمرات السيليكون.

1-5) الدراسات المرجعية :

- وَجد كلٍ من Daniel J. Tilkorn, Heiko Sorg وآخرون عام 2022 أن عمليات الزراعة الذاتية لا تزال حتى وقتنا الحاضر هي الوسيلة المفضلة لجراحة الأعضاء. فضلاً عن التحمل الجيد، هناك انخفاض في التجلط وانخفاض في تضخم النيوينتيما neointima (يمكن أن يتكون Neointima نتيجة لجراحة الأوعية الدموية مثل رأب الوعاء أو وضع الدعامة) مقارنة بالمواد الاصطناعية. وبالرغم من ذلك، ونظراً لأن عمليات الزرع القابلة للحياة محدودة، تُبذل محاولات لتحسين المواد الوعائية الاصطناعية الموجودة. بجانب الحد من التخثر، يجب أن يُقلَلُ التكاثر البطاني الوعائي السريع من فرط التنسج الداخلي وبالتالي يمنع التضيُّقات. لذلك كان تأثير أغشية أكسيد السيليكون المطوَّرة حديثاً على نمو الخلايا البطانية هو الهدف من هذا العمل. استُنتِجَ من هذا العمل إلى وجود إمكانات كبيرة لمادة

السيليكون كغشاء للدعامات الاصطناعية للأوعية الدموية. يمكن تنفيذ هذا الغشاء بالبلازما بسهولة، أظهرت تجارب زراعة الخلايا ميلاً نحو نمو أفضل للخلايا على الغشاء الرقيق بنسبة 200:1 ونمواً ضعيفاً على الطلاء الغني بالكربون 1:1 مقارنةً بالمادة غير المطلية. يبدو أن غشاء أكسيد السيليكون بثخانة 500 نانومتر ونسبة الأكسجين إلى HMDSO تساوي 200:1، وتكون طبقة منخفضة الكربون بشكل خاص، لذلك يجب إجراء مزيد من التحقيق لتأثيراته على التجلط والتضخم الداخلي [10].

- يجب أن تتمتع مادة الدُّعامة المثالية لتكوين الأوعية بمتانة ميكانيكية مناسبة، وأن توفر بنية هيكلية فسيولوجية ملاءمة وصغيرة يسهل اختراقها من قبل أنسجة الجسم الحية ومشابه لبيئة المصفوفة البنيوية للخلايا الحية. قام كل من Zhao, Z, Wang, M, Shao, F, Liu, G, Li, J, Wei, X, et al عام 2022 ببناء مادة دُعامة متكاملة ثلاثية الأبعاد باستخدام التنتاليوم المسامي porous Tantalum (pTa)، وهيدروجيل الجيلاتين النانوي Gelatin Nanoparticles (GNPs)، وبذره بالخلايا الجذعية الوسيطة للنخاع العظمي Bone Marrow Mesenchymal Stem Cells (BMSCs) المستمدة من الخلايا البطانية Endothelial Cells (ECs) لهندسة الأنسجة الوعائية. جرى تقييم الخصائص والتوافق الحيوي لهيدروجيل pTa و GNPs عن طريق الاختبار الميكانيكي، والفحص المجهري الإلكتروني، ومجموعة عدّ الخلايا، ومقياس الخلية الحية. تم تحديد ECs المشتقة من BMSCs عن طريق قياس التدفق الخلوي ومقياس تكوين الأوعية. جرى زرع ECs المشتقة من BMSCs على دُعامة الهيدروجيل pTa–GNPs وزُرعت تحت الجلد في الفئران العارية. بعد أربعة أسابيع من العملية، تم تقييم مادة السقالة من خلال علم الأنسجة. لوحظت القدرةُ التوافق الحيوي الفائقة لدُعامة الهيدروجيل pTa–GNPs. تشير النتائج في الجسم الحي إلى أنه بعد 28 يوماً من الزرع، يمكن تعزيز تشكيل شبكة تشبه الشعيرات الدموية المستقرة في مادة السقالة بشكل كبير. وُجِدَ أن دُعامة الهيدروجيل pTa– GNPs الجديدة والمتكاملة متوافقة حيوياً مع المضيف، وتُعطي خواص ميكانيكية وحيوية فضلاً عن توليد أوعية جديدة. علاوة على ذلك، جنباً إلى جنب مع ECs المشتقة من BMSCs، يمكن أن تُبنى أنسجة الأوعية الدموية في الجسم الحي. قد توفر هذه الدراسة أساساً لتطبيق pTa في تجديد العظام و BMSCs الذاتية في تخليق الأوعية الدموية المهندسة للأنسجة [11].
- تم التحقيق من قبل كلٍ من Gerrit Wulf. Bernd Mayer. Uwe Lommatzsch عام 2022 في البلمرة المشتركة بالبلازما مع السليكون العضوي (HMDSO) والمُركب العضوي (limonene) باستخدام(atmospheric pressure plasma jet) APPJ. يحتوي (co-polymers) co-p على مركبات وظيفية مميزة تنشأ من المُركبين الأساسيين. المركبات الوظيفية لـ co-p هي مركبات C=O، $NO_{2/3}$، siloxane، aliphatic. لُوحِظَ أنه في البلمرة المشتركة مع APPJ، يُعدُّ معدل تدفق limonene بارامتر مهم لضبط بنية الغشاء وتكوين co-p. تمت دراسة تأثير البلمرة المشتركة على آلية تكوين المجموعات الوظيفية بمزيد من التفصيل.

تُظِهرُ الدراسة أن البلمرة المشتركة مع APPJ تسمح للفرد بتجميع الأغشية مع مركبات وظيفية تنشأ من مادة عضوية organic ومادة غير عضوية inorganic (السليكون العضوي organosilicon). تم

العثور على معدل تدفق المركبات العضوية في المزيج لتكون فعَّالة للغاية في ضبط بنية الشبكة وكمية ونوعية المجموعات الوظيفية مثل $NO_{2/3}$ أو C=O. لذلك قد تكون عمليات التوضيع ذات أهمية خاصة لتركيب الأغشية الرقيقة المرنة المتمتعة بخواص التصاق جيدة [12].

- درس الباحث S.Saloum et al وآخرون عام (2017)، خصائص الحماية من التآكل للأغشية الرقيقة من سداسي ميثيل الديسيلوكسان المتبلمر بلازمياً PP–HMDSO، حيث كانت الحماية جيدة بحدود 84% في محلول ملحي (0.3M NaCl) وحصل الباحثون على حماية مقدارها 66% في محلول من حمض الكبريت ($0.3M\ H_2SO_4$) بالنسبة للفولاذ المقاوم للصدأ SS316 المغطى بغشاء رقيق من سداسي ميثيل الديسيلوكسان المتبلمر بلازمياً PP–HMDSO وذلك بعد غمر هذه الركازات لمدة أسبوع في الأوساط المخرشة آنفة الذكر [13].
- درس م.البرغوث، م.سلامة، ا.عبد الهادي عام 2010 تأثير تغيير قيم بعض البارامترات لشعاع ليزر CO_2 في كل من البنية البلورية والخواص الميكانيكية لسطوح عينات من الفولاذ الكربوني والفولاذ السبائكي منخفض نسب السبائكية حيث أظهرت النتائج أن هناك مجالاً واسعاً لتغيير قيم كل من سرعة شعاع الليزر واستطاعته والبعد المحرقي دون حدوث عملية صهر موضعي، وإنما تحدث تغيرات بنيوية لعمق يزيد على 0.5 mm، حيث بينت انقسام الطبقة المعالجة إلى أربع بنى مختلفة مارتنسيتية متجانسة وأخرى غير متجانسة ومارتنسيتية غير متجانسة ونسبة من البنية الفريتية والمنطقة الرابعة شبيهه لبنية المعدن المعالج [14].
- وكذلك درس الباحثون السابقون في السنة نفسها استنباط نموذج رياضي بسيط يمكن استخدامه في حساب عمق المنطقة المعالجة بمصدر حراري نقطي عبارة عن شعاع ليزر CO_2 لأنواع مختلفة من الفولاذ الكربوني (متباينة نسبة الكربون) حيث يؤخذ بالحسبان بارامترات الدخل (استطاعة – سرعة خطية – زمن المعالجة – المواصفات الفيزيائية والحرارية للمعدن المراد معالجتة) [15].
- وجد كل من Chung CJ, Su RT, Chu HJ, Chen HT, Tsou HK, He JL J Biomed عام 2013 بالبحث في التوافق العكسي لزرعات التيتانيوم الطبية الحيوية في المرضى هدفاً مهماً. ومع ذلك، يوجد جدل كبير حول فعالية معالجة الطبقة السطحية عن طريق الأكسدة الكهربائية بالبلازما (PEO)، وهو تعديل السطح المفضل على نطاق واسع للزرعات المستندة إلى ركائز من التيتانيوم. وقد تم استخدم مختلف أنواع الطلاء السطحي، بما في ذلك anatase-TiO_2 (A-TiO_2) ،rutile-TiO_2 (R-TiO_2) ،hydroxyapatite (HAp)، حيث جرى ترسيبها على ركائز من التيتانيوم بواسطة PEO. وتم إجراء دراسة مقارنة لأداء التوافق العظمي (سواء في المختبر أو في الجسم الحي) وقوة الالتصاق العظام/الغرسة، والتي أجريت باستخدام قوة الدفع للخارج (انتزاع الغرسة). تتفق نتائج الاختبار التجريبي في المختبر مع نتائج الاختبار في الجسم الحي. يؤدي طلاء HAp–TiO_2 ثنائي الطور إلى التصاق الخلايا العظمية بالزرعة أكثر من الطلاءات الأخرى في الاختبارات المختبرية، وبالتالي لديه أعلى رابطة دفع للخارج بقوة (انتزاع) 5.37 MPa وذلك بعد 12 أسبوعاً من زرع اختباري في الجسم الحي. تستفيد الطلاءات المحتوية على HAp من نشاطها الحيوي، وبالتالي تؤدي عمليات

الطلاء الأخرى من حيث نمو خلايا على المدى الطويل (من النتائج المختبرية) ومدى الاندماج العظمي (من النتائج في الجسم الحي). يوفر طلاء $HAp–TiO_2$ ثنائي الطور مزايا كل من HAp النشط بيولوجياً والتعزيز الهيكلي بواسطة TiO_2، ما يعزز بصورة فعالة عملية التوافق والاندماج العظمي [16].

- حضر Roger W. Christian R. وآخرون في عام (2018) جزيئات نانوية تشبه السيليكا في جو من الأكسجين والأرغون وسداسي ميثيل الديسيلوكسان (HMDSO)، ولاحظوا أن هذه الجزيئات يمكن الحصول عليها عندما تكون نسبة الأكسجين (20%) ويكون التردد عالياً، أي إن هذه الجزيئات تتشكل عندما يكون هناك زمن كافٍ للتفكك والتشكل والنمو [17].
- قام كل من A.R. Rafieerad , M.R. Ashra , R. Mahmoodian, A.R. Bushroa عام 2015 بتعديل السطح Ti–base بعملية الأكسدة الكهربائية بالبلازما PEO القادرة على هيكلة طبقة الأكسيد النشط حيوياً على سطح هذه السبائك من خلال عملية PEO،مايؤدي إلى أشكال مختلفة من حيث الحجم والثخانة وطبيعة بلورات الطبقة المركبة من قاعدة فوسفات الكالسيوم، مثل HA وHA/TiO_2. للحصول على ثخانة أعلى يمكن السيطرة على قوة الترابط، وتُمكِّن المعالجات الحرارية المائية الأكسدة الكهربائية بالبلازما PEO من تصنيع الطلاء عالي الالتصاق. الأهم من ذلك يجب الحصول على طبقة ذات توافق حيوي مناسب للتطبيق الطبي بطريقة PEO. فضلاً عن ذلك، على الرغم من أن المواد المستخدمة للترسيب تتضمن Ca و P، فإن الأكاسيد الناتجة للطبقة الموضَّعة يمكن أن تحتوي على مرحلة من HA و Ca في هيكلها. على الرغم من أن هذه المواد تتمتع بالميزات نفسها مثل الأباتيت، لكن يتميز Ca بهيكلية متطابقة حيوياً، ما يدل على توافق حيوي أفضل من HA. وبالتالي، يمكن زيادة شدة التركيب البلوري بواسطة عملية PEO [18].
- رسب (Jiaojiao LI) وآخرون أغشية رقيقة من السليكون العضوي من مادة سداسي ميثيل الديسيلوكسان (HMDSO) عند تردد (50 كيلوهرتز/33 ميغاهرتز) مع وجود مزيج من الغازات من (HMDSO) و(Ar) في عام (2017)، جرى اختبار القساوة الميكروية للأغشية المُحضرة من قبلهم ولاحظوا أنه مع ازدياد التردد ازدادت القساوة [19] .
- درس A. Mahajan and S. S. Sidhu عام 2017 مراجعة شاملة لتقنيات التعديل السطحي للعديد من المعادن الأساسية المستخدمة كمواد حيوية. ومن هذه المواد الفولاذ المقاوم للصدأ والمغنزيوم والتيتانيوم والكروم والكوبالت. وتعرض دراستهم أيضاً طريقة مستقبلية فريدة وجديدة لتعديل السطح عن طريق آليات التفريغ الكهربائي (EDM). ولا تزال هذه الطريقة العملية، التي تنتظر بعض الدراسات المعمقة والتطبيقات الفعلية لإثبات إمكاناتها في المجال الطبي الحيوي. أنشئ في السابق عمل بحثي على عملية تصنيع آلات غير تقليدية يوضح أن سطحاً مناسباً يمكن أن يحقق التكامل الحيوي السليم من خلال التحكم في معاملات عملية آليات التفريغ الكهربائي EDM الهامة مثل نبض التشغيل ونبض الإيقاف والتيار والقطبية والوسط العازل والأدوات المستخدمة في الأقطاب الكهربائية. لذلك هناك نطاق واسع للمعالجة بطريقة EDM عن طريق التشكيل الدقيق لسطح الزرعة الحيوية [20].

- وضحت الدراسة التي قدمها كل من R.I.M. Asri, W.S.W. Harun, M.A. Hassan, S.A.C. Ghani, Z. Buyong عام 2015 تقنيات واعدة ومختلفة لطلاء المواد الحيوية المعدنية يجري التحقق منها باستمرار. عموماً، تقنيات التوضيع هذه، تدعى التغليف (الطلاء) العميق محلول–هلام sol–gel dip coating، ويطبق التوضيع الكهروكيميائي غالباً لتوضيع غشاء هيدروكسيباتيت (HAp) على ركائز ذات أساس معدني. جرى مناقشة مزايا كلتا التقنيتين، وتم إجراء مقارنة كمية غشاء HAp لكلتا طريقتي التوضيع على معدن الركازة. استناداً لذلك، يمكن لطريقة الطلاء العميق محلول–هلام sol–gel dip coating أن تشكل سطح غشاء أفضل مقارنةً بتقنية التوضيع الكهروكيميائية. ومع ذلك، فقد أدخلت معالجة مبدئية مثل الطلاء بأكسيد الألمنيوم بطريقة التوضيع الكهروكيميائية لتحسين قوة الالتصاق ومقاومة التآكل [21].
- في الدراسة التي أجراها Zhi-Ye Qiu, Cen Chen Xiu-Mei Wang1 and In -Seop Lee, عن زمن زرع الغرسات المرتبطة بالعظام في جسم الإنسان، يكون هناك مجموعة متنوعة من الاستجابات البيولوجية المتعلقة بسطح هذه المواد والتي تحدث بسبب كيمياء السطح والحالة الفيزيائية. تحتوي المواد الحيوية شائعة الاستخدام (مثل التيتانيوم وسبائكه وسبيكة Co-Cr والفولاذ المقاوم للصدأ والبولي ايثيلين عالي الوزن الجزيئي (Polyether ether ketone) ومختلف فوسفات الكالسيوم) على العديد من العيوب مثل عدم التوافق الحيوي والخواص الميكانيكية غير المتطابقة مع مثيلاتها للعظام. إن عمليات التعديل السطحية هي تقنية واعدة جداً من أجل التغلب على مثل هذه المشاكل، وتم التحقق في مجموعة متنوعة من طرائق تعديل السطح. وهذه التطورات الحديثة في تقنيات تعديل السطح للمواد المتعلقة بالعظام، بما في ذلك عمليات الطلاء الكيميا–فيزيائية والتطعيم بالإشعاع وهندسة السطح بالبلازما والمعالجة بشعاع الأيونات وتقنيات التصميم (التشكيل) السطحية [22].
- إن الغرض من الدراسة التي أجراها كل من Tohru Hayakawaa , Masao Yoshinarib, Kimiya Nemoto هو توصيف الأفلام الموضَّعة من سداسي ميثيل الديسيلوكسان HMDSO على التيتانيوم ودراسة خواصها وامتصاصها للبروتين. تم ترسيب غشاء رقيق من سداسي ميثيل الديسيلوكسان (HMDSO) بالبلازما المبلمرة على التيتانيوم باستخدام جهاز التردد اللاسلكي لتعديل سطح التيتانيوم. تم تلميع قرص التيتانيوم لأول مرة باستخدام السيليكا الإبرية عند P^H=9.8. تم ترسيب أفلام سداسي ميثيل الديسيلوكسان HMDSO بالبلازما المبلمرة على التيتانيوم عن طريق تسخين التيتانيوم حتى درجة حرارة 250°C ،حيث تكون سماكة الفيلم المرسب تقريباً mm (0.35-0.7) بعد 10–60 دقيقة من زمن البلمرة بالبلازما. ازدادت زاوية الاتصال بشكل كبيرة عند التبليل المزدوج بالماء وذلك بعد الطلاء بـسداسي ميثيل الديسيلوكسان HMDSO. كشف التحليل الطيفي الضوئي للأشعة السينية أن الأغشية الرقيقة المرسبة تتكون من ذرات Si و C و O. لم يلاحظ أي قمم تيتانيوم Ti على السطح المرسب. كان الفيلم سداسي ميثيل الديسيلوكسان HMDSO المرسب مستقراً خلال أسبوعين من الغمر في محلول الفوسفات الملحي. أظهر تحليل فوريه الطيفي للامتصاص والانعكاس تشكيل الروابط Si-H و Si-C و C-H و C-O فضلاً عن روابط Si-O-Si. إن قياس التَّغيُّر في تردد

مرنان كريستال الكوارتز أثبتت أن امتصاص الفيبرونكتين (نوع من البروتينات) عند ترسيب الأفلام الرقيقة من سداسي ميثيل الديسيلوكسان HMDSO على التيتانيوم لا يحصل في البداية. لهذا تُعدُّ بلمرة البلازما تقنية واعدة لتعديل سطح التيتانيوم، وتستخدم في ترسيب أغشية رقيقة من HMDSO على التيتانيوم كمادة لزرع الأسنان [23].

الفصل الثاني:

المعادن الطبية الحيوية

2-1) مقدمة.

2-2) خواص ومتطلبات المواد الحيوية.

2-3) طرائق تشكيل المعادن الطبية الحيوية.

2-4) البنية البلورية والمعالجة الحرارية للمعادن الطبية الحيوية.

2-5) المعادن الطبية الحيوية.

2-6) المُستنتج من الدراسة المرجعية للمعادن الطبية.

1-2) مقدمة:

تجدر الاشارة إلى أن المواد الحيوية تُعدُّ من المواد التقليدية الإنشائية، أي إنَّ كلاً من المعادن والسيراميك والبوليمرات والمواد المركبة تقع ضمن قائمة هذه المواد التقليدية [24]. ولذلك فإن أي مادة هندسية إنشائية يمكن استخدامها في بعض الحالات كمادة طبية حيوية، وذلك بعد اجراء المعالجات الضرورية لهذه المادة ووفقاً للمواصفات العالمية الناظمة لها، وبحيث تبدي هذه المادة الملائَمة اللازمة للجسم البشري من حيث خواصها الفيزيائية والميكانيكية والفيزيولوجية. لهذا، ركز الباحثون في العقود الأخيرة من القرن الماضي على المواد المعدنية الحيوية كونها أكثر رسوخاً من غيرها من المواد الأخرى (بما في ذلك البوليميرات والمواد المركبة وغيرها). ولكنهم اكتشفوا أن هناك بعض المواد السيراميكية يمكن أن تستخدم كمواد بديلة للمواد آنفة الذكر[24].

جرى استخدام الغرسات المعدنية في تطبيقات تقويم العظام في العصور القديمة [25]. وفي العصر الحديث، وحتى عام 1875، جرى استخدام المعادن النقية نسبياً كالذهب والفضة والنحاس في المقام الأول، ولكن استخدامها لم يتمتع بنجاح كبير نظراً للظروف الجراحية البدائية، وأصبحت السبائك المعدنية الهندسية تستخدم على نطاق واسع بين عامي 1875 و 1925 بالتزامن مع تحسن كبير في التقنيات الجراحية، ويمكن عدّ الفترة، الواقعة بعد عام 1925، بمنزلة العصر الحديث للمواد الحيوية المعدنية، إذ جرى، تطوير مجموعة واسعة من السبائك المعدنية لاستخدامها في الجراحات العظمية مثل الفولاذ المقاوم للصدأ (SS316L) وسبائك الكوبالت- كروم (Co-Cr) وسبائك التيتانيوم Ti (مثل Ti6Al4V). يوضح الشكل (2-1) سبيكة معدنية حيوية نموذجية جرى استخدامها في استبدال مفصل الورك البشري، وصنعت من سبيكة الكوبالت- الكروم (Co-Cr) وقمع البولي إيثيلين، الذي يتموضع ضمن الجوف الحقي لمفصل الورك.

تتمتع المواد البوليمرية الحيوية بتطبيقات واسعة في العمليات الجراحية المختلفة كالأطراف الصناعية والمواد الحيوية الملاصقة للأنسجة البشرية وصمامات القلب والعدسات والخيوط الجراحية [26]. وتدل الأبحاث المختلفة على استخدام أدلة خيوط الكتان في إغلاق الجروح قبل 4000 عام، وفي القرن الثاني الميلادي جرى استخدام أوتار مصنوعة من أمعاء الأغنام أو الخيول، وجرى استخدام الحرير لهذا الغرض في القرن الحادي عشر. أما في الجراحة الحديثة فستخدم مجموعة متنوعة من البوليمرات الصناعية المعاصرة كالبولي إيثيلين (Polyethylene) والبوليستر (polyester) وحمض البولي جلي كوليك (polyglycolic acid) والنايلون.



الشكل (2-1) سبيكة معدنية حيوية نموذجية جرى استخدامها في استبدال مفصل الورك البشري، وصنعت من سبيكة الكوبالت الكروم (Co–Cr) وقمع البولي إيثيلين الذي يتموضع ضمن الجوف الحقي لمفصل الورك. (بترخيص من شركة DePuy)

يستخدم الإسمنت الطبي المصنع من مادة بوليميثيل ميثاكريليت ((PMMA) Polymethylmethacrylat) وقمع البولي ايثيلين للجوف الحقي في مفصل الورك البشري. استخدمت المركبات المتقدمة في التطبيقات الطبية الحيوية، ولكن استخدامها ما يزال محدوداً نسبياً حتى الآن. استخدمت البوليمرات المقواة بألياف الكربون في التطبيقات الهيكلية كجذع الفخذ عند استبدال الورك الكلي، وتتمثل الصفة المميزة لاستخدام ألياف الكربون في القدرة على التحكم في شكل الساق، ولكن تقابلها المخاوف بشأن التفاعلات الفزيولوجية للألياف التي قد تتحرر في البيئة الحيوية. علاوة على ذلك، فإن استخدام هذه المواد وغيرها من المواد "الجديدة" يمثل تحدياً أكبر في الولايات المتحدة بسبب السياسات المحافظة نسبياً لإدارة الغذاء والدواء ((FDA) Food and Drug Administration).

2-2) خواص ومتطلبات المواد الحيوية:

لابد من التركيز على فهم الخواص الأساسية للمواد عند اختيارها للتطبيقات الصناعية أو الطبية الحيوية. يرتبط التوافق الحيوي بسلوك المواد الحيوية في بيئات مختلفة في ظل ظروف كيميائية وفيزيائية مختلفة. قد يشير المصطلح إلى خواص معينة للمادة دون تحديد مكان أو كيفية استخدامها. على سبيل المثال، قد تثير مادة ما استجابة مناعية قليلة أو معدومة في كائن حي معين، وقد تكون قادرة أو غير قادرة على الاندماج مع نوع خلية أو نسيج معين. تُعدُّ المواد الحيوية المستثيرة للمناعة والتي توجه الاستجابة المناعية بدلاً من محاولة التحايل على العملية أحد الأساليب التي تبشر بالخير [27]. يعكس غموض المصطلح التطور المستمر للرؤى حول "كيفية تفاعل المواد الحيوية مع جسم الإنسان" وفي النهاية "كيف تحدد هذه التفاعلات النجاح الإكلينيكي لجهاز طبي (مثل منظم ضربات القلب أو استبدال مفصل الورك)". غالباً ما تُصنع الأجهزة الطبية الحديثة والأطراف الاصطناعية من أكثر من مادة واحدة، لذلك قد لا يكون من الكافي الاهتمام بالتوافق الحيوي لمادة معينة دون أخرى [28]. يؤدي الزرع الجراحي لمادة حيوية في الجسم إلى تفاعل التهابي مع شفاء الأنسجة

التالفة، وذلك اعتماداً على كلٍ من تركيبة المادة المزروعة وسطح الغرسة وحدّ التعب وديناميكية التحميل والتحلل الكيميائي، وهناك العديد من التفاعلات الأخرى الممكنة.

تشمل الاستجابة المناعية، ورد فعل الجسم الغريب في عزل الغرسات بنسيج ضام وعائي، واحتمال حدوث عدوى، وتأثير ذلك على العمر الافتراضي للغرسات. تُبدي أمراض واضطرابات المناعة الذاتية مساراً سريرياً متغيراً، ويمكن أن تظهر هذه الأمراض بشكل حاد أو مزمن، ما يؤثر على أعضاء وأنسجة متعددة ويسبب مضاعفات خطيرة على الصحة العامة للجسم، وذلك أثناء الزرع واستخدام المواد المعدنية الحيوية على مدى طويل خلال حياة الانسان [29].

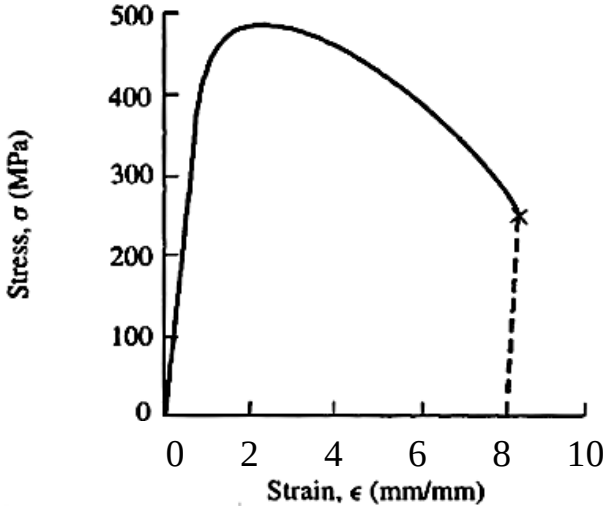
2-2-1) اختبار الشد البسيط STRESS VERSUS STRIN :

يُعد اختبار الشد البسيط من أهم الاختبارات الميكانيكية والذي يوفر المعلومات الأساسية حول السلوك الميكانيكي للمادة، ويشير هذا الاختبار على وجه التحديد إلى مقاومة المادة ومدى تشوهها. تكمن النتيجة العامة لاختبار الشد الكامل في منحنى الإجهاد – الانفعال. والمثال الأفضل على ذلك سبيكة صناعية نموذجية معدَّة من (الألومنيوم Al-2024T81)، حيث تمثل المحاور في الشكل (2-2) الإجهاد الهندسي والانفعال الهندسي.

$$\sigma = P/A_0 \qquad (1\text{-}2)$$

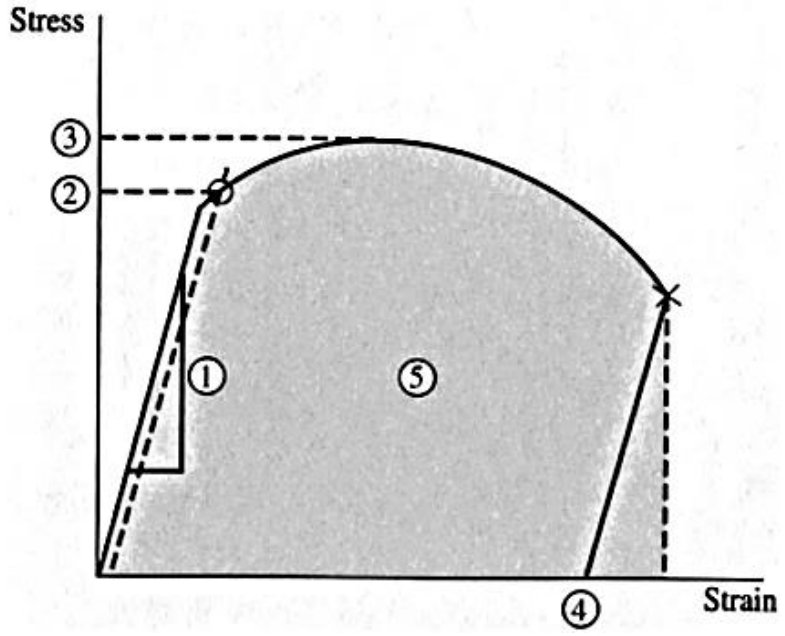
$$\varepsilon = (l - l_0)/l_0 = \Delta l/l_0 \qquad (2\text{-}2)$$

حيث P هو الحمل المطبق على العينة ذات مساحة المقطع الأولي (قبل الاختبار) A_0 ، l هو طول العينة عند تطبيق حمل شد معين، l_0 هو طول العينة الأصلي (قبل الاختبار). بالنسبة للمواد الإنشائية المعدنية، فإن السلوك الموضح في الشكل (2-2) يعد نموذجياً. يمثل الجزء الأولي الخطي من منحنى الإجهاد–الإنفعال انفعالاً مرناً، وهو مؤقت في طبيعتة ويرتبط بامتداد الروابط الذرية بين الذرات المتجاورة في السبيكة. ويتبع الانفعال المرن انفعال غير مرن يبقى بعد زوال الحمل المطبق على عينة الاختبار، ويرتبط هذا الانفعال بتشويه وإعادة الروابط الذرية خارج الحدود المرنة للسبيكة، إذ تنزلق المستويات الذرية بالنسبة لبعضها البعض متجاوزة العودة إلى الوضع الأولي وذلك وفقاً لمستوى الإجهاد الهندسي المُطبق المتزايد.



الشكل (2-2) نتيجة نموذجية لاختبار الشد لعينة معدنية. تم الحصول على منحنى الإجهاد–الإنفعال لسبيكة الألمنيوم Al-2024T81

يوجد أربع خواص ميكانيكية أساسية محددة يمكن استنتاجها من منحنى الإجهاد–الانفعال. ويلخص الشكل (2-3) هذه الخواص: معامل المرونة (معامل يونغ) E ويتحدد من خلال زاوية ميل منحنى الإجهاد–الإنفعال في المنطقة المرنة، بينما الخاصية الثانية، والمتجلية في حد الخضوع σ_y فهو عبارة عن الإجهاد المولد لانفعال قدرة (0.2٪) من مقدار الانفعال المتبقي. يستمر الانفعال غير المرن عند ازدياد قيم الإجهاد عن حد الخضوع، إذ يزداد هذا الإجهاد باتجاه الحدود القصوى، والتي يطلق عليها اجهاد الشد الأعظم (الحدي) σ_u. يحدث تصلب انفعالي في السبيكة في المجال الواقع بين حد الخضوع σ_y واجهاد الشد الأعظم σ_u. ويكون الانخفاض الواضح في الإجهاد، بعد اجهاد الشد الأعظم σ_u، نتيجة تقلص المقطع العرضي للعينة. ينخفض الإجهاد الهندسي، كما هو محدد في المعادلة (2–1)، لأن المقام A_0 أكبر من المساحة الفعلية بسبب تقلص المقطع العرضي للعينة. إذ يستمر الإجهاد الحقيقي ($\sigma_{actual} = P / A_{actual}$) في الارتفاع إلى درجة الكسر أو الانهيار، وهذا الإجهاد هو عبارة عن اجهاد الانهيار (الكسر) σ_f. يؤدي تعقيد المراحل النهائية من تقلص المقطع العرضي إلى انخفاض قيمة إجهاد الانهيار σ_f انخفاضاً كبيراً من عينة إلى عينة. يوضح الشكل(2-2) الخواص الميكانيكية الأساسية لمنحنى الإجهاد–الانفعال.



الشكل (2-3) المنحني اختبار الشد والخواص المستخلصة من علاقة الإجهاد–الانفعال

1) معامل المرونة E 2) حد الخضوع σ_y 3) اجهاد الشد σ_u 4) اجهاد الانهيار σ_f 5) العمل المصروف (المتانة)

تتطلب التوافقية الحيوية كما رأينا حتى الآن تحديد مادة للتطبيق الطبي الحيوي أكثر من التحقق من الخواص الميكانيكية، ويجب أن تكون مقاومة هذه المواد للتآكل الميكانيكي والكيميائي (التآكل بالحت والتآكل الكيميائي) كبيرة نسبياً. وفضلاً عنالدراسة الهندسية التقليدية للمواد الطبية الحيوية، فإن استخدام هذه المواد في الطب الحيوي له متطلبات إضافية من التوافق الحيوي، أي التوافق الفزيولوجي طويل الأمد، حيث من المتوقع أن تعمل عملية الزرع لسنوات طويلة، وكذلك يجب مراعاة ألا تكون التغيرات التي تحدث في عملية الزرع وحولها ضارة من الناحية الفزيولوجية، والتأكد من عدم إطلاق المادة الحيوية أيونات سامة وتراكم تلك الأيونات في الجسم البشري، أو على الأقل يجب ألا تتراكم هذه الأيونات لدرجة أنها ستنتج استجابة مناعية مضادة. لا ينبغي أن

تغير عملية الزرع من توزيع الإجهادات في الأنسجة الحيوية المجاورة إلى الحد الذي يتم فيه إعادة تشكيل الأنسجة الطبيعية نتيجة اختلاف توزيع الإجهادات فيها وذلك من منظور الميكانيك الحيوي، ويجب أن نعلم أن الكائنات الحية قد تطورت مع مبدأ البقاء على قيد الحياة، وهذا من تحديات التوافق الحيوي، إذ تسعى جميع الكائنات الحية إلى منع دخول المواد الغريبة إليها، وسيحاول الكائن الحي عموماً التخلص من العنصر الدخيل على المستوى الجزيئي أو تغليفه بغلاف خليوي لعزله عن المادة الحيوية المحيطة. إن حل مشكلة رفض الجسم للزرعات الطبية عن طريق تثبيط دفاعات الجسم (الجهاز المناعي) هو عملية خطيرة جداً على حياة الكائن الحي، والأكثر جدوى هو اختيار مادة الزرع بحيث تكون مجهولة "غير مرئية" لأجهزة الاستشعار الكيميائية الخاصة بالجهاز المناعي في جسم الكائن الحي، والأفضل من ذلك أيضاً هو العثور على مادة من طبيعة الجسم "جذابة" لعمل ووظائف الأعضاء في الجسم. يعود النجاح الأخير إلى استخدام مواد زرع مثل مادة هيدروكسيباتيت (الاسمنت العظمي) نظراً لتشابه هذه المواد مع المعادن العظمية والترابط الناتج مع العظام عند الزرع في الهيكل العظمي.

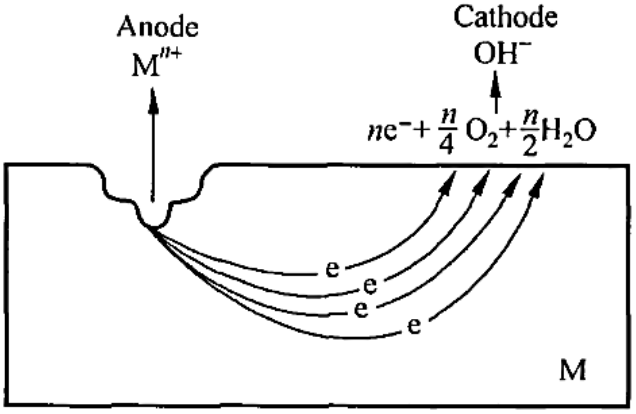
2-2-2) مقاومة التآكل الكيميائي للمعادن:

تواجه المواد المعدنية مشاكل تآكل خطيرة في المحاليل المائية، على الرغم من وجود خواص ميكانيكية ممتازة لها، وخاصةً المعادن الطبية الحيوية لأنها تكون على تلامس مباشر مع سوائل الجسم الفيزيولوجية ولفترة زمنية طويلة. يؤدي التآكل إلى إطلاق الأيونات المعدنية السامة داخل الجسم وتضعضع الزرعات (انخفاض في قيم خواصها الميكانيكية). وبالتالي فإن مقاومة التآكل هي المعيار الرئيس في تحديد استخدام المعادن كمواد طبية حيوية. يتضمن التفاعل الكهروكيميائي إعادة نقل الإلكترونات من القطب الموجب إلى السالب. التآكل في البيئة الفزيولوجية هو تفاعل كهروكيميائي ضمن سوائل الجسم المائية والمتواجد فيها الأكسجين المنحل بشكل طبيعي [30]. يوضح الشكل (2-4) آلية التآكل في محلول مائي. عندما يحيط بالمعادن محلول مائي، تحدث الأكسدة في موقع التلامس مع المحلول أي على سطح المعدن وتتركز في الشقوق الميكروية (منطقة تركيز التآكل الكيميائي)، ويصبح تركيز الأكسجين في المحلول أقل من المستوى الطبيعي بسبب استنفاذه عن طريق معادلات التفاعل (التآكل) الكيميائي (2-3) و(2-4). يصبح مثل هذا المكان القطب الموجب للخلية الكهروكيميائية، حيث تفقد جزيئات المعدن إلكترونات التكافؤ في تفاعل الأكسدة حسب المعادلة (2-3) وتتحول إلى أيونات (شوارد):

$$M \longrightarrow M^{n+} + ne^- \qquad (3\text{-}2)$$

خلال ذلك، تتحرك الإلكترونات عبر الجسم المعدني إلى السطح حيث يكون تركيز الأكسجين أعلى. يصبح هذا السطح السالب للخلية الكهروكيميائية، حيث تتفاعل الإلكترونات مع جزيئات الأكسجين والماء لتصبح أيونات هيدروكسيل في تفاعل الاختزال حسب المعادلة (2-4):

$$\frac{n}{4}O_2 + \frac{n}{2}H_2O \rightarrow nOH^- \qquad (4\text{-}2)$$



الشكل (2-4) التآكل الكيميائي للمعادن في محلول مائي. تحدث الأكسدة في موقع القطب الموجب، حيث يكون تركيز الأكسجين في المحلول منخفضاً

تحرر أيونات المعادن نتيجة لتفاعلات الأكسدة في السائل الفيزيولوجي في الجسم، وتفقد عملية الزرع تدريجياً السلامة الميكانيكية. تُظهر المعادن المختلفة ميلاً مختلفاً لفقد إلكترونات التكافؤ (أي تأكسدها)، ويتم تصنيف قابلية المعدن للتأكسد تبعاً لقوته المحركة الكهربائية ((Electro Motive Force (emf) تبعاً لكمونه القياسي، كما هو موضح في الجدول(2-1). إن المعدن الذي يكون كمونه القياسي أعلى يكون أكثر مقاومة لفقدان إلكترونات التكافؤ، أي أنه أكثر مقاومة للتأكسد وبالتالي للتآكل الكيميائي [31].

الجدول(2-1) سلسلة الكمونات الكهربائية القياسية (EF)

Metal ⟶ Metal Ion	جهد القطب القياسي Standard Electroede Potential (V)	
$Au \longrightarrow Au^{3+}$	+1.50	
$Pt \longrightarrow Pt^{2+}$	+1.2	
$Pd \longrightarrow Pd^{2+}$	+0.99	
$Ag \longrightarrow Ag^{+}$	+0.80	
$Cu \longrightarrow Cu^{2+}$	+0.34	
$H \longrightarrow H^{+}$	0	
$Ni \longrightarrow Ni^{2+}$	−0.25	ازدياد التخامل
$Co \longrightarrow Co^{2+}$	−0.28	ازدياد النشاط
$Fe \longrightarrow Fe^{2+}$	−0.44	
$Cr \longrightarrow Cr^{2+}$	−0.74	
$Al \longrightarrow Al^{3+}$	−1.66	
$Ti \longrightarrow Ti^{3+}$	−2.00	
$Mg \longrightarrow Mg^{2+}$	−2.36	

بتماس معدنين مختلفين بكموناتهما القياسية في وسط التآكل، فإن المعدن الأكثر كهرسلبية سيلعب دور المصعد (القطب السالب)، حيث يفقد عدداً من إلكتروناته إلى المعدن الآخر الأكثر كهرجابية الذي يلعب دور المهبط (القطب الموجب)، بالتالي سيتآكل المعدن الأكثر كهرجابية، ويدعى هذا التآكل بالتآكل الغلفاني، ولذلك ينبغي تجنب وجود أكثر من نوع واحد من المعادن في عملية الغرس لمنعه من التآكل الغلفاني. يمكننا أن نفهم من الجدول (2-1) سبب اختيار المعادن النبيلة للتطبيقات الطبية الحيوية، وذلك بسبب الكمون القياسي (Standard Electrode Potential) الأكثر كهرجابية، فهي خاملة في الأساس. نلحظ مع ذلك أن التيتانيوم والكوبالت

والكروم ليس لديهم جهد قطب كهربائي قياسي عالي، لكنها شائعة الاستخدام في التطبيقات الطبية الحيوية. في الواقع هناك نوعان من المواد المقاومة للتآكل الكيميائي: (أ) تلك الخاملة بشكل طبيعي (ب) تلك الخاملة وظيفياً بسبب تكوين غشاء تَمنُّع (سلبي) على السطح. الغشاء السلبي هو عبارة عن غشاء لأكاسيد كثيفة على السطوح المعدنية يمنع بشكلٍ فعال المعدن المتموضع تحت السطح من التأكسد، فعلى سبيل المثال، تُعزى مقاومة التآكل للقطع المصنوعة من الفولاذ المقاوم للصدأ إلى غشاء من أكسيد الكروم المتشكل على سطحه، وبالمثل يحمي غشاء أكسيد التيتانيوم معدن التيتانيوم الأساس من الأكسدة. تسمى عملية تشكيل طبقة الأكسيد بالتخميل أو تدعى بطبقة التمنّع حيث تمنع أو تقطع تيار التآكل بين المعدن ووسط التآكل [32].

2-2-3) التسامح البيولوجي للمعادن:

يُعدُّ تآكل الغرسات المعدنية في جسم الإنسان مشكلة أساسية يجب مراعاتها لأنها لا تضعف الزرعات الطبية نفسها فحسب، بل تخاطر أيضاً بالتسبب في التسمم والتلف للجسم، وذلك بإطلاق الأيونات المعدنية في سوائل وأنسجة الجسم. يمكن أن يحدث هذا التآكل بطريقتين: (1) التآكل المادي (الميكانيكي أو بالإحتكاك) عن طريق الاهتراء (كما هو الحال في المفاصل الصناعية) (2) التآكل الكهروكيميائي. يحتوي جسمنا البشري على كميات ضئيلة من العناصر المعدنية (مثل الحديد والمنغنيز والمغنيزيوم والزنك وما إلى ذلك)، وهي ضرورية للوظائف البيولوجية الطبيعية ومع ذلك فإن كميات أكبر من المسموح بها لهذه العناصر تسبب ردود فعل سامة. قد تسبب أيونات المعادن التي تم إطلاقها من عمليات الزرع التهاباً موضعياً أو التحول (الطفرات) أو حتى سرطاناً (التسرطن). يبين الجدول (2-2) المقادير المسموح بها للعناصر المعدنية التي يشيع استخدامها في الغرسات المعدنية والتي يستطيع الجسم البشري تحملها [33].

الجدول (2-2) تحمل المعادن في جسم الانسان

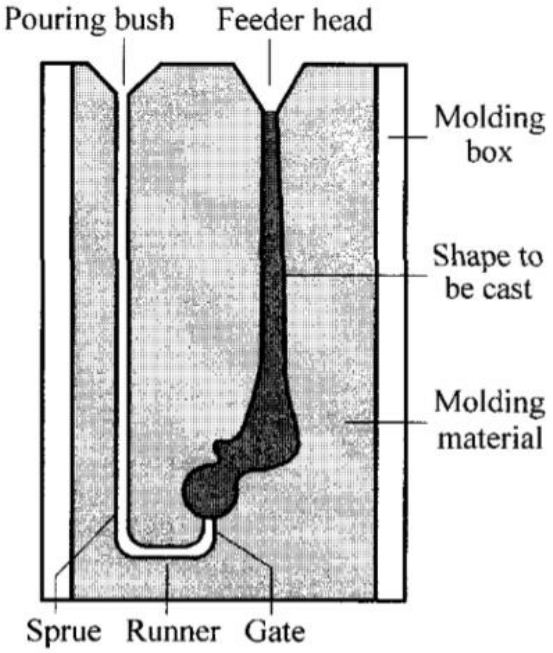
المعدن	الكميّة الطبيعية	التواجد والتأثير
الحديد Fe	(4-5 g) في كلّ الجسم	عنصر في كريات الدّم الحمراء. واحد من أقل العناصر ذات التأثير السُمّي.
الكوبالت Co	يتواجد في فيتامين ب^{12}	عنصر من عناصر فيتامين ب^{12}، لا يوجد للكوبالت الحرّ وظيفة حيويّة، قد يكون الكوبالت النقي سام للأنسجة العظميّة، خلائط الكوبالت كروم CoCr غير سامّة، الجرعات المرتفعة منه قد تكون مسرطنة.
الكروم Cr	2.8µg لكل 100g من الدم	سام ويؤثر على بقاء الخلايا والتقليل من تصنيع DNA. الكروم سداسي التكافؤ مسرطن.
المنغنيز Mn	(12-20mg) في الجسم	عنصر ضوري للخلايا. يُعدّ من أقل العناصر ذات التأثير السُميّ.
المولبيديوم Mo	(1-3) جزء من المليون في الكبد	عنصر أساسي لأداء وظائف لأنزيمات محددة. سام عند الجرعات العالية. وربما يدخل في التمثيل الغذائي للكالسيوم Ca والفوسفور P.
النيكل Ni	(5 mg/L) في الدم	عنصر أساسي في أنشطة حيويّة محددة. لجرعات العالية سامّة ويمكن أن تكون مسرطنة.
الفضة Ag	------	غير داخلة في الجسم. مثبطات قوية وذات آثار مبيدة للجراثيم.
التيتانيوم Ti	------	ليس له وظيفة عادية، ولكن غير مسرطن.
الألمنيوم Al	------	ذو تأثير سلبي. يتسبب في قصور تكلُّس العظام والاضطرابات العصبية.
الفناديوم V	-------	سامّ

2-3) طرائق تشكيل المعادن الطبية الحيوية:

تستخدم المعادن كمواد طبية حيوية بسبب خواصها الميكانيكية الممتازة والتوافق الحيوي الناجح. تُظهر المعادن متانة ومقاومة ممتازة للكسر والانهيار، وهما أمران حاسمان للتطبيقات الطبية التي تتطلب تحمل الإجهادات. من بين الأنواع الواسعة من المواد المعدنية، يُظهر عدد منها توافقاً حيوياً جيداً، أي إنها لا تسبب تفاعلات سامة خطيرة في جسم الإنسان، بما في ذلك الفولاذ المقاوم للصدأ وسبائك الكوبالت وسبائك التيتانيوم والمعادن النبيلة. تولى المواد الخاصة بالأجهزة اهتماماً أقل في توافقها البيولوجي مع جسم الإنسان عن تلك الخاصة بالزرع. نُقدّم هنا المواد المعدنية المستخدمة الآن للزرع الطبي باستثناء المعادن النبيلة في تطبيقات طب الأسنان. توفر الأقسام الأولى المعرفة الأساسية للمعادن ذات الصلة بمعادن الغرس، لأولئك القراء الذين يفتقرون إلى الخلفية في علوم المواد. تصف الأقسام اللاحقة عمليات إنتاج سبائك معينة قيد الاستخدام وقيد الدراسة وتورد عيوبها وسلبياتها.

2-3-1) صب المعادن وتشكيلها:

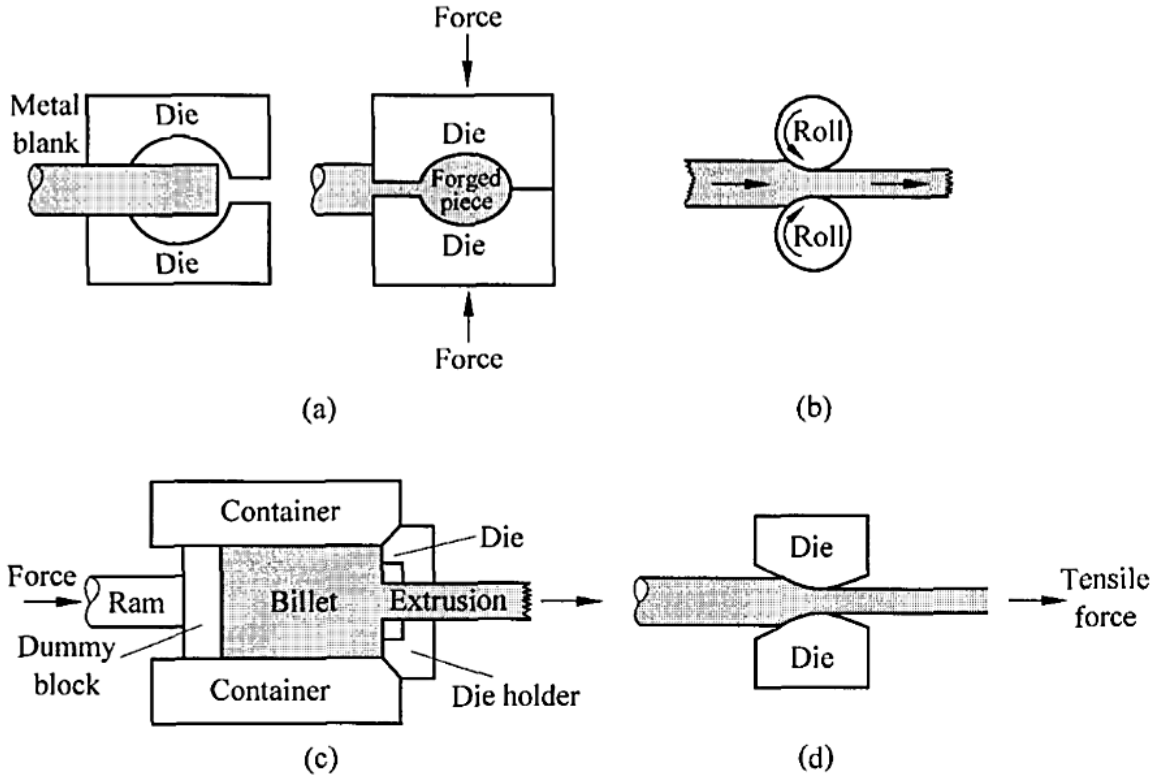
هو صب المعادن السائلة في قوالب والسماح لها بالتصلب من أجل الحصول على شكل محدد وأبعاد محددة، كما هو موضح في الشكل(2-5) وتعد من أبسط الطرائق لتصنيع المنتجات المعدنية المتمتعة بهندسة معقدة. تصنع قوالب الصب عادة من الرمل أو السيراميك أو المعادن المقاومة للحرارة. الصب التقليدي هو تقنية لصنع منتجات تتمتع بدقة هندسية ممتازة، حيث يتم أولاً إنتاج تجويف القالب للشكل المرغوب من نموذج الشمع، وبعد ذوبان نموذج الشمع، يتم سكب المعدن السائل في القالب مع نسخ شكل نموذج الشمع. الصب هو عملية رخيصة نسبياً لتشكيل المعادن. ومع ذلك، ينتج عن عملية الصب بنية مجهرية غير متجانسة وعيوب محتملة مثل المسامية أثناء التصلب. يستخدم التلدين في كثير من الأحيان لتحسين خواص المسبوكات.



الشكل (2-5) مخطط توضيحي للصب بقالب رملي يزود المعدن المصهور من خلال قناة السكب والساحب والبوابة وتشكل مجتمعة كمية زائدة من المعدن المصهور لتزويد المصبوبة بالمعدن المنصهر أثناء التبريد وانكماشها

2-3-2) التشكيل على البارد وعلى الساخن للسبائك المعدنية:

يمكن للسبائك المعدنية أن تحافظ على تشوه دائم (تشوه لدن) من خلال عمليات تشكيل ميكانيكية مثل الكبس والدرفلة والبثق والسحب كما هو موضح في الشكل (2-6) يتم تطبيق التشكيل الميكانيكي لا لتغيير الشكل إلى الشكل المطلوب وحسب، ولكن لتحسين البنية البلورية والخواص الميكانيكية أيضاً. ينقسم التشكيل الميكانيكي حسب درجة الحرارة إلى نوعين: التشكيل على البارد والتشكيل على الساخن. يشير التشكيل على البارد للمعادن إلى التشوه الميكانيكي عند درجة حرارة أقل بكثير من درجة حرارة الانصهار (T_M)، وعادة يكون أقل من نصف درجة حرارة الانصهار. يزداد المعدن صلابةً أثناء التشكيل على البارد وذلك بسبب تأثير التصلّب الانفعالي أو الإجهادات المتبقية، وبالتالي يستخدم التشكيل على البارد بشكل كبير من أجل زيادة الصلابة والمتانة والمقاومة. قد تفضّل الحبيبات البلورية للمعادن توجيهاً تفضيلياً على طول اتجاه معين في المعدن، وعادةً يكون باتجاه التشكيل وبالتالي فإن المعدن المشكل على البارد يظهر تباين كبير للخواص الميكانيكية حسب مستوي تأثير الإجهاد. يشير التشكيل على الساخن للمعادن إلى أن التشوه الميكانيكي يحدث بدرجة حرارة أعلى من نصف درجة حرارة الانصهار. يشير المعدن المطاوع إلى المعدن الذي يمر بالتشكيل على الساخن من أجل تغيير البنية المجهرية الأصلية المتشكلة أثناء التصلب. لا يولد التشكيل على الساخن اجهادات متبقية كما هي الحال في التشكيل البارد، والبنية البلورية المجهرية للسبائك المشكلة على الساخن تكون عادةً أكثر تجانساً واستقراراً.



الشكل (2-6) تشكيل المعادن بأربع طرائق على البارد a) الطرق b) الدرفلة c) البثق d) السحب [34].

2-3-3) تعدين المساحيق:

تعدين المساحيق (Powder Metallurgy) (P/M) عبارة عن عملية لتشكيل المعادن لصنع منتجات من مسحوق المعادن. أثناء المعالجة، يتم ضغط المسحوق المعدني في قالب تحت ضغط عالٍ، ثم يتم تسخين المسحوق "المضغوط" إلى درجة حرارة عالية (أقل من نقطة الانصهار) لفترة طويلة من الزمن، وتسمى هذه العملية بالتلبيد. تترابط جزيئات المسحوق أثناء التلبيد معاً عن طريق انتشار شامل وكبير extensive mass flow and eventually وتشكل في النهاية منتجاً صلباً. من الطرق الشائعة لتلبيد البودرة المضغوطة بتطبيق ضغط ثابت على الساخن ((hot-isostatic presser(HIP)). تُعدُّ المنتجات المعالجة بطريقة HIP أفضل من منتجات التلبيد التقليدية (conventional sintering) لأن عملية الضغط الثابت على الساخن HIP تحسن بشكل فعال الترابط بين جزيئات المسحوق وتقلل من مسامية المنتجات. تشابه تقانة تعدين المساحيق كلاً من التشكيل بالصب والتشكيل الميكانيكي في بعض النواحي، ومع ذلك تتميّز هذه التقانة باثنيتن من الخواص الفريدة: 1. يمكن إنتاج سبائك معدنية بتركيب وبنية مجهرية أكثر تجانساً 2. يمكن أن تنتج سبائك ذات تركيب كيميائي لا يمكن إنتاجها عن طريق الصب، لأنه لا يوجد حدود معينة لتركيب مسحوق الخلط.

2-4) البنية البلورية والمعالجة الحرارية للمعادن الطبية الحيوية:

تستمد المواد المعدنية خواصها مباشرة من تركيبها الكيميائي ونوع المعالجة الحرارية و/أو الميكانيكية المجراة على هذه المواد أو كلاهما، وهذا ما يحدد بنيتها البلورية. وبالتالي فإن المعرفة الأساسية بتكوين المعادن وبنيتها البلورية ومعالجتها الحرارية وطرائق إنتاجها مهمة جداً عند اختيار أو تطوير مادة معدنية لتطبيق طبي معين.

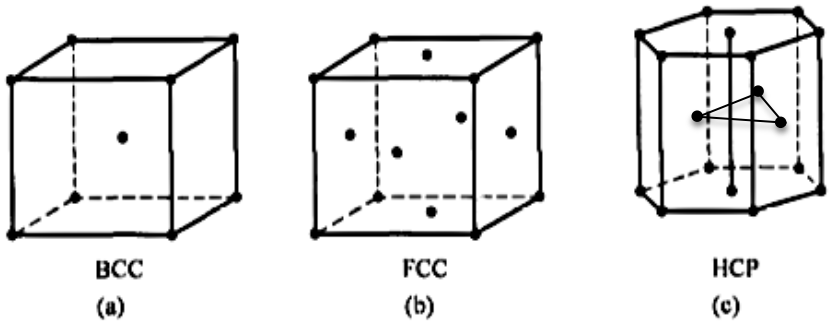
2-4-1) البنية البلورية للمعادن الطبية الحيوية:

تتمتع المعادن الطبية ببنى بلورية تتبع للأنواع المعروفة للبنى البلورية للمعادن بشكل عام، حيث تكون الهياكل البلورية للمعادن بسيطة نسبياً مقارنةً بالبنى المصنوعة من السيراميك. تتوافر ثلاث بنى شبكية رئيسة هي المكعب المتمركز حجمياً (أوسطياً) ((Body–Centered Cubic(BCC) والمكعب المتمركز وجهياً ((Face–Centered Cubic(FCC) والموشور السداسي المنتظم الكثيف بالذرات ((Hexagonal (HCP) Close–Packed) كما هو مبين في الشكل (2-7). يسرد الجدول (2-3) الهياكل البلورية للمعادن شائعة الاستخدام كمواد هندسية وتكون المعادن ذات البنى البلورية المتشابهة لها بعض الميزات المشتركة، فعلى سبيل المثال، عادة ما تكون المعادن ذات البنية البلورية المؤلفة من مكعبات متمركزة وجهياً (FCC) أكثر لدونة، ويمكن أن تتحمل تشوها (انفعالاً مرناً) وبدون كسر أكثر من المواد القصيفة.

يكون هذا أحد الأسباب الرئيسة لاستخدام بعض المعادن التي تكون بلوراتها مؤلفة من مكعبات متمركزة وجهياً FCC في التعويضات السنية. نلحظ أن الحديد والتيتانيوم والكوبالت، لهم أكثر من نوع واحد من البنية البلورية، ويطلق على هذه المعادن بأنها متعددة البنى البلورية. تخضع المعادن متعددة البنى البلورية بسهولة لتحول طوري (تحول ألوتروبي) في الحالة الصلبة، من طور إلى آخر، وكذلك تتباين هذه التحولات الصلبة من معدن إلى آخر. على سبيل المثال يشمل الفولاذ (سبائك الحديد) على كلٍ من تلك التي لها بنية بلورية من نوع

المكعبات المتمركزة وجهياً FCC (فولاذ أوستنيتي) وتلك ذات البنية البلورية من نوع المكعب المتمركز حجمياً BCC (فولاذ فريتي). غالبية المواد المعدنية عبارة عن خلائط وليست معادن نقية. السبائك هي الأنظمة المعدنية التي تحتوي على أكثر من عنصر كيميائي مكون للسبيكة، وقد تحتوي السبائك على واحدة أو أكثر من البنى البلورية. نقوم غالباً بتسمية نظام السبائك وفقاً للعنصر الكيميائي الرئيس أو الأساس، مثل سبائك التيتانيوم، وسبائك الكوبالت، وما إلى ذلك. يمكن معالجة البنية البلورية عن طريق تغيير التركيب الكيميائي، وعلى سبيل المثال، ينتج عن زيادة نسبة النيكل في الفولاذ المقاوم للصدأ ذي البنية البلورية من مكعبات متمركزة وجهياً FCC، بدلاً من أنواع الفولاذ المقاوم للصدأ التي لها بنية بلورية من مكعبات متمركزة حجمياً BCC.

تتغير خواص المادة المعدنية، مثل متانتها ومقاومتها للكسر ومقاومة التآكل، وذلك تبعاً لظروف صناعة السبيكة المعدنية ونوع المعالجة الحرارية المجراة ومقدار التشوه اللدن الحاصل أثناء تشكيل السبائك المعدنية، وغالباً ما نرى أن الخواص الميكانيكية للسبائك المعدنية لا تتحدد فقط بتركيبها الكيميائي ولكن بشروط معالجتها الحرارية أيضاً وتقانة تشكيلها، فعلى سبيل المثال، يؤدي التشوه الميكانيكي لسبائك التيتانيوم في درجة الحرارة المحيطة إلى زيادة كبيرة في حد الخضوع واجهاد الشد [35].



الشكل (2-7) البنى البلورية الشائعة للمعادن

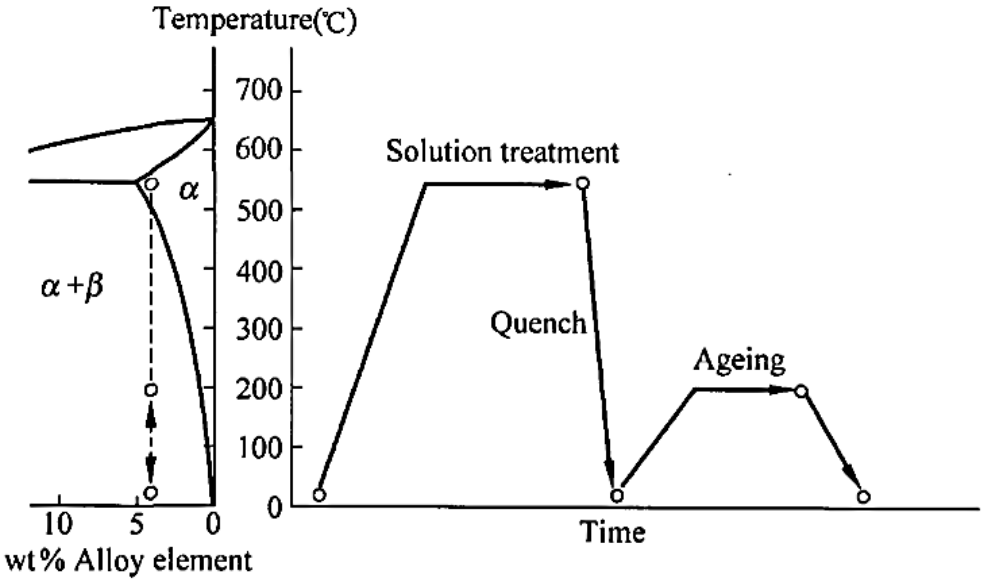
a) مكعب متمركز حجمياً (BCC) b) مكعب متمركز وجهياً (FCC) c) الموشور السداسي المنتظم الكثيف بالذرات (HCP)

الجدول (2-3) البنى البلورية للمعادن الشائعة

المعادن ذات البنية البلورية (HCB)	المعادن ذات البنية البلورية (BCC)	المعادن ذات البنية البلورية (FCC)
الكوبالت Cobalt (Co)ε	الكروم Chromium (Cr)	الألمنيوم Aluminum (AL)
مغنيزيوم Magnesium (Mg)	النوبيوم Niobium (Nb)	الكوبالت Cobalt (Co)α
تيتانيوم Titanium (Ti)α	الحديد Iron (Fe)α	الذهب Gold (Au)
زنك Zinc (Zn)	الموليبديوم Molybdenum (Mo)	النحاس Copper (Cu)
زركونيوم Zirconium (Zr)	تنتاليوم Tantalum (Ta)	الحديد Iron (Fe)γ
	تيتانيوم Titanium (Ti)β	الرصاص Lead (Pb)
	تنغستن Tungsten (W)	النيكل Nickel (Ni)
	فاناديوم Vanadium (V)	البلاتينيوم Platinum (Pt)
		الفضة Silver (Ag)
		البلاديوم Palladium (Pd)

2-4-2) بعض المعالجات الحرارية للمعادن الطبية:

- **التلدين:** وهي العملية التي يتم بها تسخين السبيكة المعدنية إلى درجة حرارة مرتفعة لفترة طويلة ثم تبريدها ببطء (في فرن التسخين نفسه)، ويكمن الهدف الرئيس من التلدين في الحصول على بنية بلورية أكثر استقراراً. تشمل وظائف المعالجات الحرارية للفولاذ: (أ) تخفيف الإجهادات الداخلية الناتجة عن التشوه اللدن. (ب) زيادة المتانة. (ج) إحداث تجانس في البنية البلورية والخواص الميكانيكية. عادة ما تكون المعادن الصلبة ذات بنى بلورية ناعمة.
- **السقاية:** يتم من خلالها الحصول على بنية بلورية أكثر استقراراً، وذلك عن طريق التبريد السريع للسبيكة المعدنية من درجة الحرارة العالية($800-900^{o}C$) إلى درجة الحرارة المحيطة باستخدام وسيط تبريد مثل الماء أو الزيت أو الهواء المضغوط. يكون المارتنسيت هو الطور النموذجي الأساس في بنية الفولاذ البلورية عن طريق السقاية. يمكن أن تزداد صلابة الفولاذ عن طريق السقاية لأن المارتنسيت هو البنية البلورية الأكثر قساوة من البنى البلورية المختلفة للفولاذ.
- **التعتيق:** تتمثل وظيفة المعالجة بالتعتيق في تقوية السبائك المعدنية من خلال إحداث الترسيب على نطاق ميكرومتري (التصلب بالترسيب)، ويوضح الشكل (2-8) طريقة التعتيق. تكون المعالجة بالتعتيق أكثر فعّاليّةً فقط مع وجود سبيكة وحيدة البنية البلورية في درجات حرارة مرتفعة، ولكن يكون لها بنى بلورية متعددة في درجة الحرارة المحيطة. وبالتالي، يكون للسبائك المعدنية بنية بلورية وحيدة مشبعة عند إخمادها (تبريدها بشكل سريع) من حالة البنية الأحادية عند درجات الحرارة المرتفعة. ثم يحدث استنفاذ للطور الثاني من المحلول الصلب المشبع، ويحدث ذلك على مدى فترة زمنية ممتدة، وذلك عند درجات الحرارة المحيطة أو في درجة حرارة مرتفعة داخل المنطقة ذات الطورين كما هو موضح في مخطط الطور في الشكل (2-8) والذي تُظهر فيه السبيكة المعدنية المعتّقة متانة أعلى وليونةً أقل من نظيرتها الملدَّنة.



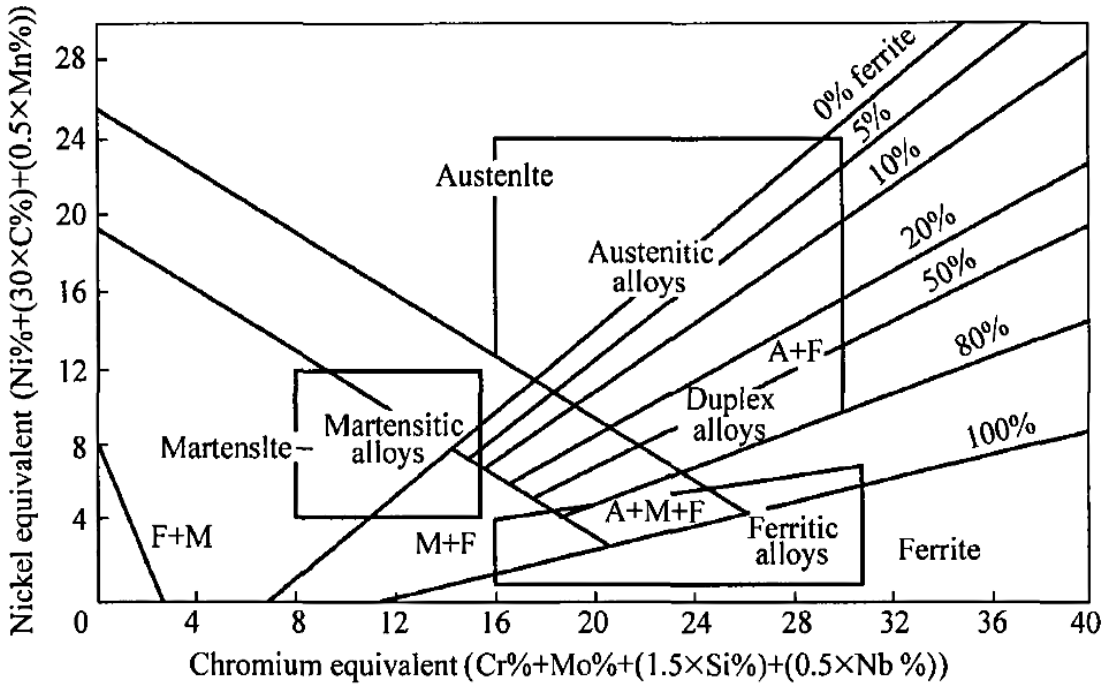
الشكل (2-8) مخطط الطور وشروط المعالجة بالتعتيق

2-5) المعادن الطبية الحيوية:

2-5-1) الفولاذ المقاوم للصدأ:

الفولاذ المقاوم للصدأ، هو نوع خاص من سبائك الفولاذ مع مقاومة عالية للتآكل، لديه التاريخ الأطول بين المواد المعدنية المستخدمة في عمليات الزرع. تستمد مقاومته الفائقة للتآكل من غشاء كثيف من أكسيد الكروم (الحماية بغشاء سلبي) يتكون بشكل طبيعي على سطح الحديد. وبالتالي فإن المحتوى العالي من الكروم (11٪ على الأقل) هو المتطلب الأساس للفولاذ المقاوم للصدأ. تشتمل السبائك الأخرى التي يكثر استخدامها في الفولاذ المقاوم للصدأ على عناصر أخرى مثل النيكل والموليبدينوم والمنغنيز. هناك ثلاثة أنواع من الفولاذ المقاوم للصدأ مصنفة حسب بنيتها البلورية: فريتية وأوستينية ومارتينسيتية. يتمتع الفولاذ الفريتي ببنية بلورية مؤلفة من مكعبات متمركزة حجمياً BCC أما الفولاذ الأوستنيتي فيتمتع ببنية بلورية من مكعبات متمركزة وجهياً FCC ، ويمكن أن تتشكل البنية البلورية المارتنسيتية من طور مارتينسيتي انتقالي من خلال عملية التبريد، حيث يتم استخدام الفولاذ المقاوم للصدأ المارتنسيتي لأدوات الجراحة الطبية (والمارتنسيت في الفولاذ الكربوني هو عبارة عن محلول الكربون الصلب في الهياكل الشبكية لحديد α بشكل يتعدى حد الإشباع). إن المتانة والصلادة العاليتين للفولاذ المقاوم للصدأ ذي البنية المارتنسيتية ضرورية للأدوات الجراحية من سكاكين ومشابك، والتي لا يمكن تحقيقها عن طريق الفولاذ المقاوم للصدأ ذي البنية الأوستنيتية، حيث يتم الحصول على الصلادة العالية للفولاذ المقاوم للصدأ ذي البنية المارتينسية عن طريق التحول الطوري من الأوستينيت إلى مارتينسيت بالمعالجة الحرارية. من أجل الحصول على التحول المارتينيسي، يجب أن يكون محتوى الكربون في الفولاذ مرتفعاً بما فيه الكفاية. يختلف محتوى الكربون في الفولاذ المقاوم للصدأ من 0.15٪ إلى 1٪. يحتوي كل من الفولاذ ذي البنية الفريتية والأوستنيتية على كربون أقل من الموجود في الفولاذ ذي البنيــة المارتينسية. على الرغم من أن الفولاذ ذي البنية الفريتية رخيص نسبياً بسبب انخفاض محتوى النيكل الغالي الثمن، إلا أنه أقل مقاومةً للتآكل وأقلُ مطيليةً من الفولاذ ذي البنية الأوستنيتية. يتم اختيار الفولاذ المقاوم للصدأ ذي البنية الأوستنيتية (ذو المقاومة الأعلى للتآكل واللدونة الأكبر) من بين سبائك الفولاذ المقاوم للصدأ المستخدم للزرعات الطبية، وذلك بالرغم من التكلفة المرتفعة المترتبة لإنتاج الفولاذ المقاوم للصدأ الأوستنيتي [36].

يختلف الفولاذ المقاوم للصدأ ذو البنية الأوستنيتية عن الأنواع الأخرى في التركيب الكيميائي. يوضح الشكل (2-9) تكوين الفولاذ المقاوم للصدأ، حيث يتم تمييز أطوار الفولاذ المقاوم للصدأ ذي البنية الفريتية والأوستنيتية والمارتينسيتة تبعاً لمحتوياتها من مكافئ النيكل ومكافئ الكروم. يشير الشكل(2-9) إلى أن حوالي 8٪ من النيكل ضروري للفولاذ المقاوم للصدأ ذي البنية الأوستنيتية بمحتوى نسبة 15٪ من الكروم. يجعلُ التركيزُ العالي للنيكل البنية البلورية للفولاذ المقاوم للصدأ الأوستنيتي، التي هي بنية بلورية مؤلفة من المكعبات المتمركزة وجهياً FCC والتي تكون أكثر استقراراً لأن البنية البلورية للنيكل هي مكعبات متمركزة وجهياً FCC.



الشكل (2-9) متطلبات تكوين أنواع مختلفة من الفولاذ المقاوم للصدأ. المكافئ من النيكل والكروم يعطى بمعادلات لحساب تأثير العناصر الإضافية الاخرى غير النيكل والكروم [37]

2-5-1-1) المحتوى الكيميائي للفولاذ المقاوم للصدأ:

يجب أن يحتوي الفولاذ المقاوم للصدأ الأوستنيتي والمستخدم في الزرعات المعدنية على نسبة منخفضة من الكربون وذلك من أجل تحسين مقاومة التآكل الكيميائي لأن تقليل محتوى الكربون يقلل بالمقابل من تشكيل كربيدات مثل $Cr_{23}C_6$، حيث يتسبب تكوين هذا الكربيد عند حدود الحبيبات في استنفاذ الكروم في المناطق المجاورة، وهذا أمر لا يمكن تحمله إلى حد كبير لأن انخفاض الكروم في المنطقة القريبة من حدود الحبيبات يقلل من توافر غشاء أكسيد الكروم لحماية الحديد من التآكل. استُخدم أول فولاذ مقاوم للصدأ ذو التركيب 8N18Cr (النوع 302) للزرع في جسم الإنسان، والذي كان متمتعاً بمتانة ومقاومة للتآكل الكيميائي عاليتين. ثم استُكمل فولاذ مقاوم للصدأ (النوع 302) بنسبة صغيرة من الموليبدينوم والسيليكون في وقت لاحق لإنتاج (النوع 316)، وأصبحت هذة السبيكة المعدنية قياسية للغرسات الطبية. إن إضافة الموليبدينوم يعزز من مقاومة التآكل الكيميائي عند وجود أيونات الكلوريد والمتوفر في جميع سوائل الجسم وخاصةً في الدم. تم تطوير نسخة منخفضة الكربون في الخمسينيات من الفولاذ المقاوم للصدأ نوع 316 وسمّيت الفولاذ المقاوم للصدأ نوع 316L، وذلك من خلال بتقليل محتوى الكربون من 0.08٪ إلى 0.03٪ لتحسين مقاومة التآكل الكيميائي بشكل أكبر. يبين الجدول (2-4) تركيبات مختلفة من الفولاذ ذي البنية الأوستنيتية المستخدمة للغرسات الطبية. وعلى الرغم من تجربة العديد من السبائك، وما يزال الفولاذ المقاوم للصدأ 316L هو الفولاذ الأكثر استخداماً في تصنيع الغرسات المعدنية الطبية.

الجدول (2-4) التركيب الاسمي للفولاذ الأوستنيتي المستخدم للزرعات الطبية (%) حسب المعهد الأمريكي للحديد والصلب AISI

النوع AISI number*	Fe	C (max)	Cr	Ni	Mo	Mn
302	balance	0.15	18	9	----	2.0
304	balance	0.08	19	9	----	2.0
316	balance	0.08	17	12	2.5	2.0
316L	balance	0.03	17	12	2.5	2.0

*AISI stands for American Iron and Steel Institute معهد الحديد والفولاذ الأميركي

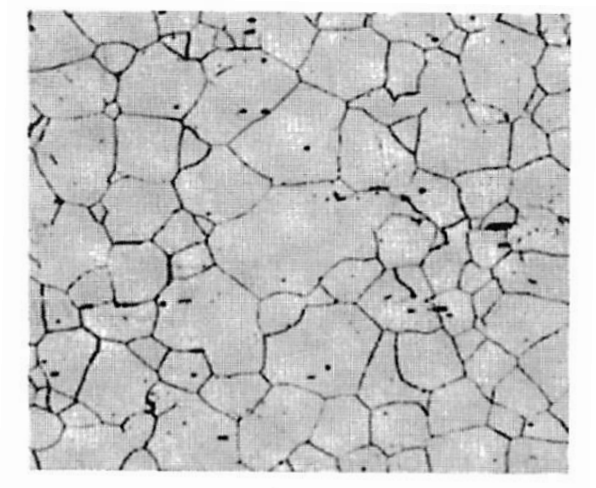
2-1-5-2) البنية المجهرية للفولاذ المقاوم للصدأ:

يوجد ميزتان للبنية المجهرية للفولاذ المقاوم للصدأ الأوستنيتي، وتؤثر هاتان الميزتان بشكل مباشر في خواصة وهما حجم الحبيبات وشكلها. حجم الحبيبات الموصى به للفولاذ المقاوم للصدأ 316L هو 100µm أو أقل، وكلما كانت الحبيبات أصغر كان الفولاذ أكثر متانةً وصلادةً، وذلك لأن الحبيبات الصغيرة تعني المزيد من حدود الحبيبات، حيث توفر حدود الحبيبات مقاومة للتشوه اللدن لأنها عبارةً عن حواجز طبيعية لمستويات الانزلاق بسبب الانخلاعات. يتم تحديد العلاقة بين حد الخضوع وحجم الحبيبات لأن حد الخضوع يتناسب مع $l/d^{1/2}$ ، حيث d هو متوسط قطر الحبيبات حسب العلاقة(2−5)(علاقة Hall−Patch):

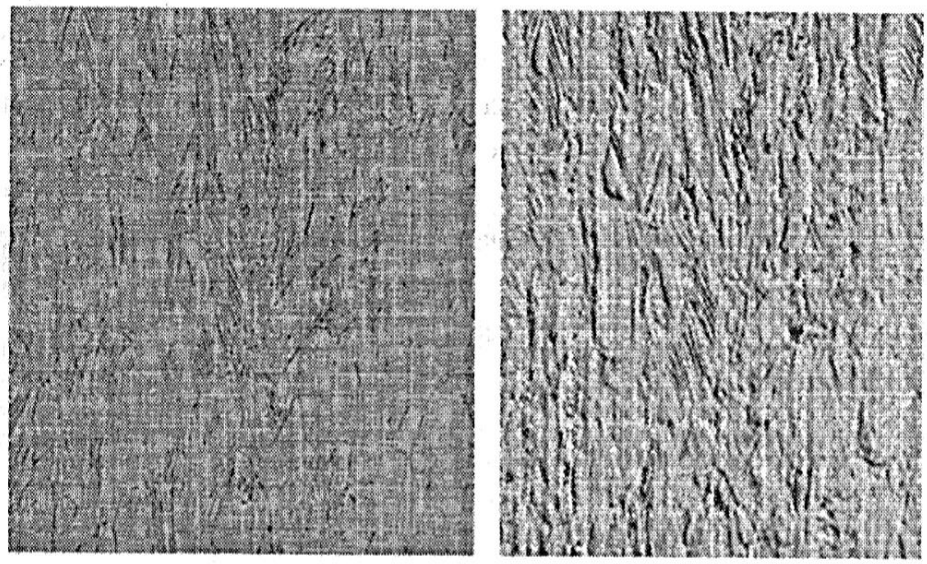
$$\sigma_y = \sigma_0 + \frac{k_y}{\sqrt{d}} \qquad (5-2)$$

حيث: σ_y حد الخضوع. σ_0 الإجهاد اللازم لبداية حركة الإنخلاعات (أي المقاومة الهيكلية لحركة الانخلاعات). k_y معامل الإجهاد (ثابت خاص لكل مادة). d هو متوسط قطر الحبيبات.

تقوم الجمعية الأمريكية لاختبار المواد (ASTM) بتصنيف حجم الحبيبات بالأرقام، حيث تتوافق الأرقام الأعلى مع الحبيبات الأصغر. على سبيل المثال، يعني الرقم # 6 حجم حبيبات يبلغ حوالي 100µm. يعتمد شكل حبيبات الفولاذ ذي البنية الأوستنيتية على نوع المعالجة الحرارية. تتمتع حبيبات الأوستينيت في الفولاذ المقاوم للصدأ في الحالة الصلبة بأبعاد متساوية تقريباً أي إن شكل الحبيبات متجانس، كما هو موضح في الشكل (2-10)، ومع ذلك يمكن أن تتطاول الحبيبات أي تستطيل في حالة التشكل على البارد، وذلك حسب اتجاه التشكيل (الدرفلة)، ويعتمد ذلك على مقدار التشكيل على البارد، يؤدي التشوه اللدن الكبير إلى تدوير الحبيبات وزيادة في إحكام البنية البلورية وتماسكها ومحاذاة الحبيبات بعضها ببعض، وذلك بمستويات بلورية معينة كما نرى في الشكل (2-11)، لذلك يتمتع الفولاذ المقاوم للصدأ المشكل على البارد بخواص ميكانيكية متباينة.



الشكل(2-10) البنية البلورية للفولاذ المقاوم للصدأ الأوستنيتي 316 الملدن متساوي الحبيبات [37].

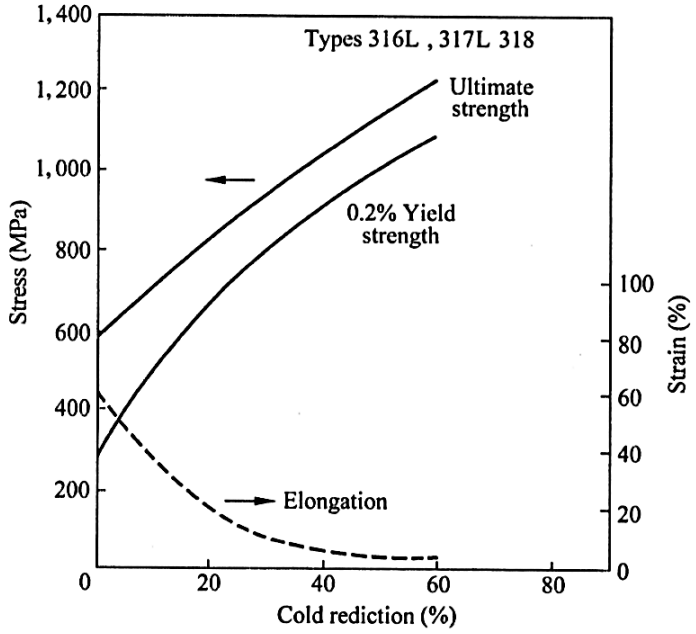


الشكل (2-11) صورة البنية البلورية للفولاذ المقاوم للصدأ الأوستنيتي 316L a) المشكل على الساخن b) المشكل على البارد (بالدرفلة). تكشف البنية البلورية لأنواع الفولاذ المقاوم للصدأ 316 التي يكون إنتاجها صعباً في علم المعدن تبعاً لمقاومتها العالية للتآكل الكيميائي [37].

2-5-1-3) الخواص الميكانيكية:

يجعل المحتوى المنخفض من الكربون في الفولاذ المقاوم للصدأ ذي البنية الأوستنيتية من الصعب معالجتها حرارياً، وعوضاً عن ذلك يستخدم التشكيل على البارد لزيادة المقاومة الميكانيكية. يُنتج التشكيل على البارد تشوهاً دائماً ويولد مايسمى تأثير التصلب الانفعالي، والذي بدوره يُحسّن فعلياً كلاً من حد الخضوع ومقاومة الشدّ للفولاذ المقاوم للصدأ. يعتمد مقدار التشكيل على البارد بشكل عام على نسبة مساحة المقطع العرضي الخاضعة للتشكيل (التشوه اللدن)، وهذا يعبر عنه بالتقلص البارد cold reduction. وكمثال على ذلك إذا تم إنتاج قضيب معدني ذي مقطع عرضي (100 * 10 mm) بالتشكيل على البارد من قضيب مقطعه العرضي (100 * 20 mm) فيكون التقلص البارد 50%. يوضح الشكل(2-12) تأثير التصليد الانفعالي في الخواص الميكانيكي للفولاذ المقاوم للصدأ 316L. نلحظ أننا نضحي بالليونة إلى حدٍ معين مقابل تحسين مقاومة الشد.

ونظراً لأن مقدار التشكيل على البارد يحدد بشكل كبير خواص الفولاذ المقاوم للصدأ ذي البنية الأوستنيتية، يجب الانتباه إلى مقدار التشكيل على البارد عند اختيار الفولاذ لغرض معين. يبين الجدول (2-5) قيم الخواص الميكانيكية لكل نوع من الفولاذ المقاوم للصدأ 316 و 316L في ظروف التشكيل على البارد.



الشكل (2-12) العلاقة بين الخواص الميكانيكية ومقدار التشكيل على البارد للفولاذ المقاوم للصدأ. يشير تقلص البرودة على نسبة مئوية من الشكيل على البارد (ASTM 1980)

الجدول (2-5) الخواص الميكانيكية للفولاذ المقاوم للصدأ 316 و 316L حسب الجمعية الأميركية لاختبار المواد ASTM

النوع Type	شروط المعالجة Treatment Condition	معامل يونغ (GPa)	حدّ الخضوع (MPa)	متانة الشد (MPa)	الاستطالة (%)
316L*	الملدَّن Annealed	190	172	485	40
	المشكَّل على البارد Cold worked	190	690	860	12
316	الملدَّن Annealed	190	205	515	40
	المشكَّل على البارد Cold worked	190	690	860	12

*بيانات 316 L مأخوذة من ASTM F139-86 ، ص. 61 1992. كود ASTM 316L هو F138 أو F139. قامت لجنة ASTM F-4الخاصة بمواد الزرع الجراحية بكتابة مواصفات قياسية للمعادن المستخدمة في الغرسات. وبالتالي يتم تعيين المواصفات على أنها الحرف F متبوعًا من 1 إلى 3 أعداد صحيحة

***316L data are from ASTM F139-86, p. 61 1992. The ASTM code of 316L is F138 or F139. ASTM Committee F-4 on Surgical Implant Materials has written standard specifications for the metals using for implants. Thus specifications are designated as letter F followed by 1 to 3 integers.**

2-5-2) السبائك التي أساسها الكوبالت:

تتمتع سبائك الكوبالت بمقاومة أفضل للتآكل من الفولاذ المقاوم للصدأ وذلك في البيئات الفزيولوجية. كما أن سبائك الكوبالت على الرغم من أنها أثقل نوعياً من الفولاذ المقاوم للصدأ إلا أنها أكثر مقاومة للتآكل بنوعيه الحتي والكيميائي.

1-2-5-2) التركيب الكيميائي:

تُستمد سبائك الكوبالت من أجل الغرسات من النظام السبائكي Co–Cr أو Co–Ni–Cr ذات المقاومة العالية والمقاومة الكبيرة للتآكل الكيميائي. هناك ثلاث سبائك شائعة الاستخدام في الغرسات الطبية:

المشكلة بالسباكة (cast) أو بتعدين المسحوق Co − Cr − Mo (F75 Stellite 21) P/M

المشكلة بالتشغيل (wrought) Co - Cr - W − Ni (F90 Stellite 25)

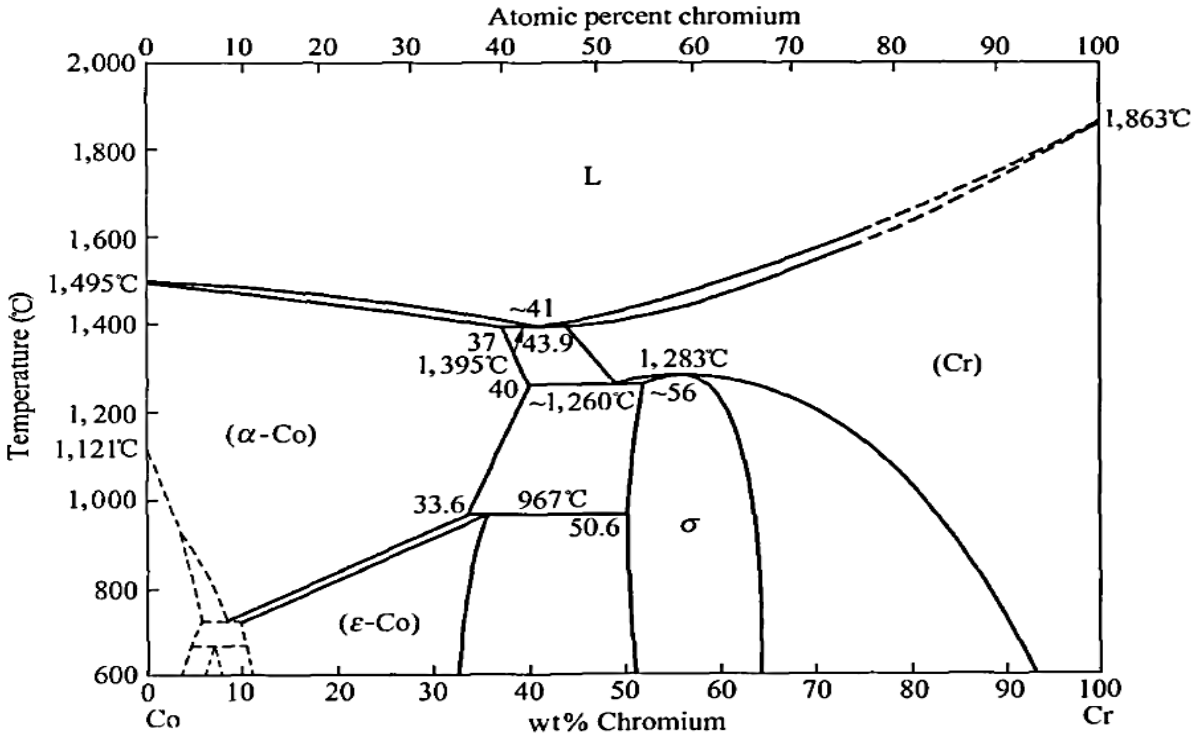
Co —Ni —Cr—Mo —Ti (F562 or MP35N).

تكون جميع السبائك المستخدمة في الغرسات الطبية هي سبائك منخفضة نسبة الكربون (0.25٪ أو أقل)، ويبين الجدول (2-6) نسب باقي العناصر.

الجدول (2-6) تركيب السبائك التي أساسها الكوبالت في الغرسات الطبية الحيوية (%)

الخلائط وطرائق التصنيع	تصنيف ASTM	Co	Cr	Mo	Ni	Fe	Si	Mn
Co - Cr – Mo المسبوكة أو تعدين المسحوق	**F75**	**Bal**	**27-30**	**5-7**	**2.75**	**0.75**	**1**	**1**
Co - Cr - W - Ni المشغلة	**F90**	**Bal**	**19-21**	**---**	**9-11**	**9 max**	**0.4**	**1-2**
Co —Ni —Cr—Mo المشغلة	**F562**	**Bal**	**19-21**	**9-10.5**	**33-37**	**1 max**	**0.15 max**	**0.15 max**

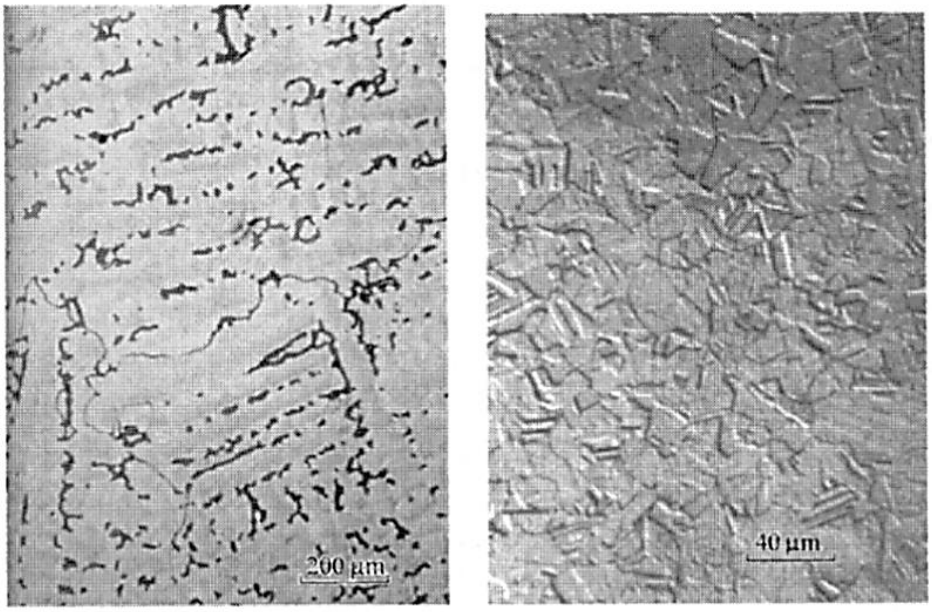
يُشكل الكوبالت والكروم في السبائك F75 و F90 محاليل معدنية صلبة (ε–Co) كما هو موضح في مخطط التوازن Co–Cr الشكل (2-13). يزيد الكروم من مقاومة التآكل ويوفر تقوية المحلول الصلب. يضاف الموليبدينوم لإنتاج حبيبات ناعمة وتقوية المحلول الصلب. يضاف التنغستن والنيكل في سبيكة F90 وذلك لتحسين قابلية التشغيل والتصنيع الميكانيكية. تم تصميم السبيكة F75 (Stellite 21) بشكل خاص لصنع الغرسات عن طريق الصب. تحتوي السبيكة F562 على كمية كبيرة من النيكل وهي عبارة عن سبيكة متعددة الأطوار، والتي تجعل من البنية البلورية المؤلفة من مكعبات متمركزة وجهياً FCC أكثر استقراراً في مرحلة المحلول الصلب (α–Co)، بحيث نضمن من خلال هذا التركيب إمكانية تحول مرحلة الحالة الصلبة من (α) ذات البنية البلورية من مكعبات متمركزة وجهياً FCC إلى الحالة الصلبة (ε) ذات البنية البلورية من الموشور السداسي المنتظم الكثيف بالذرات HCP وذلك عند التشغيل على البارد، ونستطيع بالإضافة لذلك زيادة ترسيب كوبالت المولبيديوم Co_3Mo عن طريق التعتيق اللاحق [38].



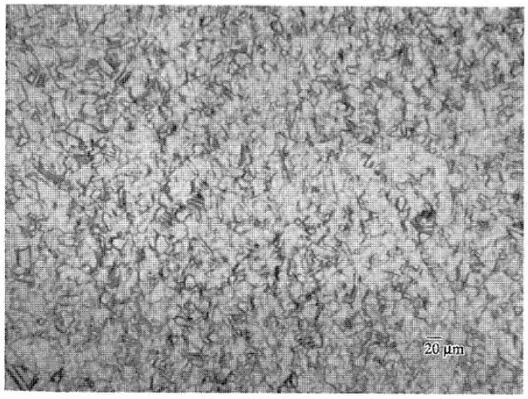
الشكل (2-13) مخطط الطور لنظام الكوبالت والكروم حسب الجمعية الأميركي للمعادن ASM [38] .

2-2-5-2) البنية المجهرية:

تتباين البنية البلورية لسبائك الكوبالت الطبية الحيوية تبايناً كبيراً فيما بينها، وذلك وفقاً لشروط تشكلها. يوضح الشكل (2-14-a) البنية المجهرية النموذجية لسبيكة F75 المنتجة بالسباكة والتي تحتوي على كوبالت بالطور ε (المناطق الفاتحة) مع الكربيدات المتداخلة (المناطق الغامقة) حيث تولد عملية السباكة حبيباتٍ كبيرةٍ نسبياً وهو أمرٌ غير مرغوبٍ فيه بسبب انخفاض خواصها الميكانيكية. يُنتِج الطرق على الساخن سبيكة مشكلة تُعدَّل فيها البنية البلورية كما هو مبين في الشكل (2-14-b) حيث يتم الحصول على حبيبات ناعمة وتكون البنية البلورية خالية من الكربيدات وذلك في السبيكة F75 المشكلة بالطرق على الساخن وهذا بدوره يؤدي إلى تحسين الخواص الميكانيكية للسبيكة. تتكون السبيكة F562 من حبيباتٍ ناعمةٍ من مكعبات متمركزة وجهياً FCC وصفائحٍ من حبيبات الموشور السداسي المنتظم الكثيفة بالذرات HCP كما هو موضح في الشكل (2-15). تعطي هذه البنية المجهرية المتعددة الأطوار متانة عالية لسبائك الكوبالت، وذلك بسبب تقوية المحلول الصلب. تدعم كل من الحبيبات والطور الثانوي الانتشار الفعال بعد التشكيل على البارد والتعتيق.



الشكل (2-14) a) البنية المجهرية النموذجية لسبيكة F75 المصبوبة b) حيث يتم الحصول على حبيبات ناعمة وتكون البنية البلورية خالية من الكربيدات وذلك في السبيكة F75 المشكلة بالطرق الساخن حسب الجمعية الأميركية للمعادن ASM [39].



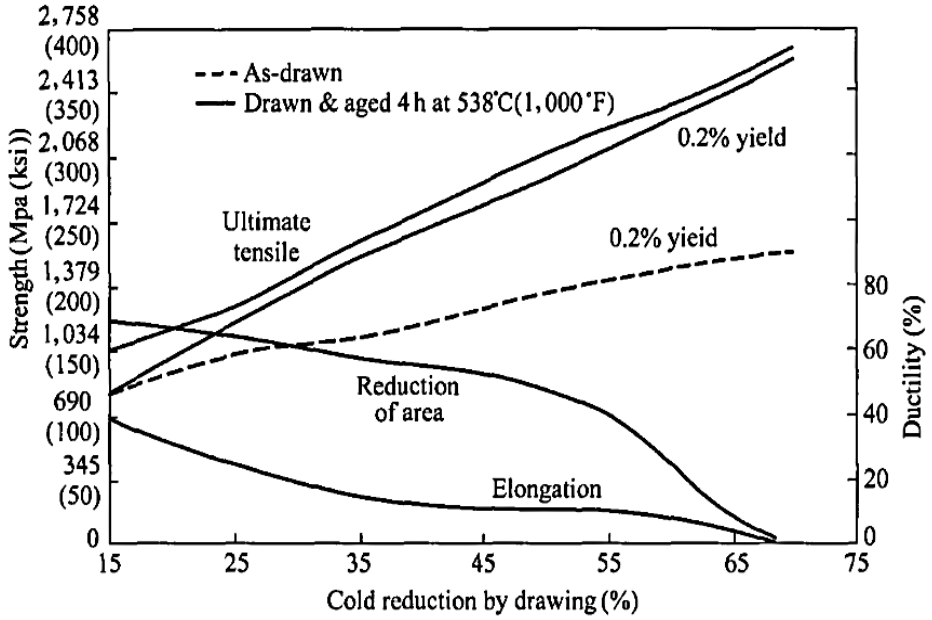
الشكل (2-15) البنية المجهرية لسبيكة كوبالت F562. الحبيبات المتجانسة من مكعبات متمركزة وجهياً FCC ممزوجة بصفائح من حبيبات لمواشير السداسية المنتظمة الكثيفة بالذرات HCP التي تظهر باللون الغامق [40].

2-5-2-3) الخواص الميكانيكية:

تُظهر سبائك الكوبالت، بصورةٍ عامّة معامل يونغ عالي القيم ومقاومة شدّ أعلى من الفولاذ المقاوم للصدأ ولكن لدونتها أقل قليلاً، كما وتبدي هذه السبائك خاصية مهمة وهي مقاومة الحت العالية بالمقارنة مع سبائك أخرى. تعود مقاومة التآكل بالحت للمعادن الطبية إلى قساوتها العالية وتزداد القساوة مع زيادة حد الخضوع ومقاومة الشد. يمكن أن نوصف المقاومة العالية للحت لسبائك الكوبالت حسب المتانة كما هو موضح في الجدول(2-7). تعد مقاومة الشد لسبائك الكوبالت عالية الحساسية لشروط معالجتها. تُظهر السبيكة F799، والمصنعة بالتشكيل على الساخن من السبيكة F75، حد خضوع ومقاومة شد أعلى بكثير ولدونة محسنة مقارنة بمثيلاتها المشكلة بالصب. يزيد التشكيل على البارد من متانة السبيكة F90 كما هو موضح بالجدول(2-7). يكون استخدام كلٍّ من التشكيل على البارد فضلاً عن المعالجة بالتعتيق أكثر تأثيراً على المتانة من استخدام التشكيل على البارد وحده كما هو مبين في الشكل(2-16) للسبيكة F562 متعددة البنى البلورية Multiphase.

الجدول (2-7) الخواص الميكانيكية لسبائك الكوبالت المستخدمة في الزرعات الطبية

نوع الخليطة	شروط المعالجة Treatment Condition	تصنيف ASTM	معامل يونغ (GPa)	حدّ الخضوع (MPa)	مقاومة الشد (MPa)	الاستطالة (%)
Co - Cr – Mo	المسبوكة Cast	F75	248	450	655	8
Co - Cr – Mo	المشكَّلة بالتشغيل Wrought	F799	----	827	1172	12
Co - Cr - W - Ni	المشكَّلة بالتشغيل Wrought	F90	242	379	896	---
	مشكل على البارد 44% Cold worked	F90	----	1606	1896	---
Co —Ni —Cr—Mo	الملدَّن Annealed	F562	228	241-448	793-1000	50
	المشكل على البارد Cold worked والمعتق aged	F562	----	1586	1793	8

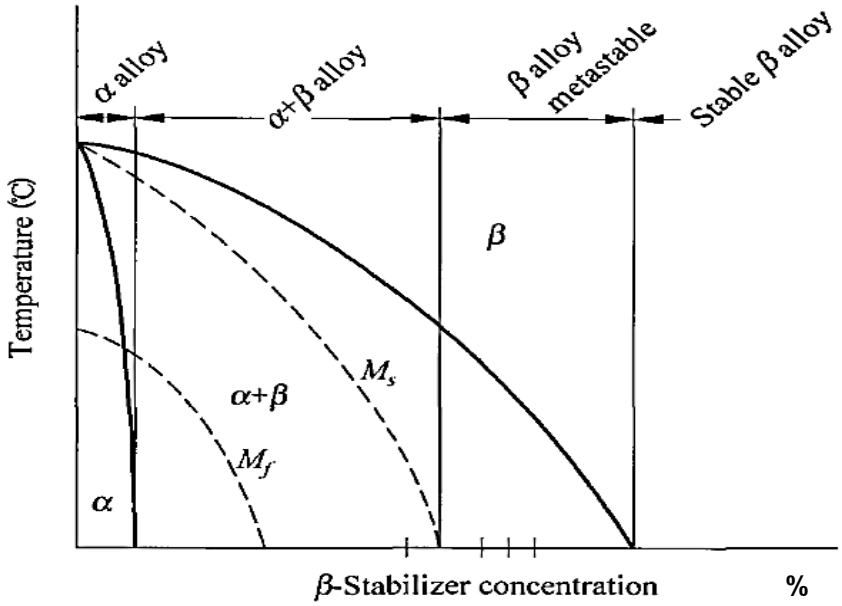


الشكل(2-16) تغيير الخواص الميكانيكية لسبيكة F562 مكونة من Co-Ni-Cr-Mo تبعاً لمقدار التشكيل على البارد [40].

2-5-3) التيتانيوم وسبائكه:

يُستَخدمُ التيتانيوم وسبائكه بشكل متزايد في الغرسات الطبية بسبب التوافق الحيوي الممتاز ومقاومة التآكل وكثافته المنخفضة نسبياً. تشكل سبائك التيتانيوم أغشية سلبية على أسطحها مثل الفولاذ المقاوم للصدأ. ويعدّ غشاء أكسيد التيتانيوم TiO_2 مصدراً لمقاومة سبائك التيتانيوم للتآكل. إن التيتانيوم مثل الحديد متعدد البنى البلورية. كما يوضح المخطط في الشكل(2-17)، حيث يظهر عند درجات الحرارة المنخفضة لسبائك التيتانيوم الطور ألفا α−Ti ببنيتة البلورية من الموشور السداسي المنتظم الكثيف بالذرات HCP وفي مرحلة الحرارة العالية يكون الطور بيتا β −Ti ببنيته البلوريه من مكعبات متمركزة حجمياً BCC. يمكن أن نحصل على الطور الموحد ألفا α −Ti في درجة الحرارة المحيطة، أو الطورين ألفا وبيتا α + β ، وحتى سبائك التيتانيوم أحادية

الطـور β–Ti، اعتماداً على التركيب الكيميائي للسبائك. تستخدم العناصر السبائكية، والتي من ضمنها الألمنيوم والقصدير، لتثبيت الطور ألفـا α–Ti، أما العناصر التي يمكن أن تجعل الطور بيتا β مستقراً هي الموليبدينوم والفاناديوم والكروم والنيوبيوم [41].



الشكل (2-17) رسم بياني تخطيطي لأطوار سبيكة التيتانيوم. يؤدي المحتوى العالي من العناصر السبائكية (وهي العناصر المثبتة للطور β مثل الفاناديوم والنيوبيوم) إلى تشكيل الطور الثنائي α+β كما هو الحال في سبيكة Ti-6Al-4V. يمثل كل من M_s و M_f درجة حرارة بدء التحول المارتنسيتي ونهايتة [41].

2-3-5-1) التركيب الكيميائي:

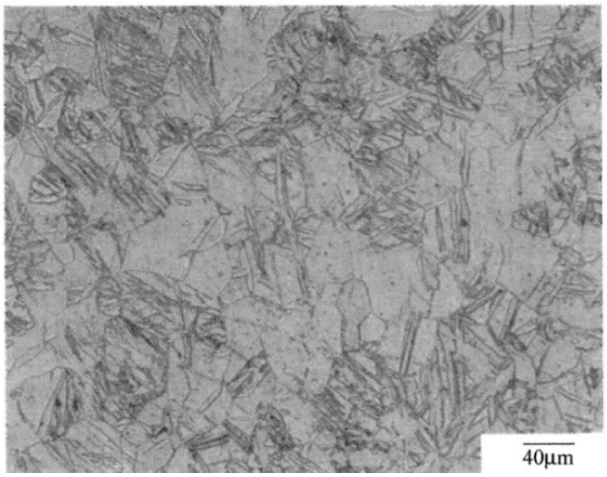
يستخدم التيتانيوم النقي والمعروف تجارياً ((Commercially Pure (CP) في عمليات الزرع لأنه أكثر مقاومة للتآكل الكيميائي. يصنف التيتانيوم النقي TiC إلى أربع درجات وفقاً لمحتوى العنصر النذر الخاص به. يحتوي التصنيف الرابع (Ti CP-4) على أعلى مستوى من العناصر النذرة من الأكسجين والحديد والكربون. وتسمى هذه العناصر الشوائب في التيتانيوم لأنها تشكل محاليل معدنية صلبة بينية. تتم تسمية سبائك التيتانيوم حسب تكوينها ، مثلاً تحتوي سبيكة Ti–6A1–4V على 6٪ من الألومنيوم و 4٪ من الفاناديوم، وتتمتع ببنية بلورية β + α ، وهي من السبائك الأكثر استخداماً بسبب متانتها العالية. يحتوي الصنف الطبي Ti–6A1–4V على محتوى منخفض للغاية من الشوائب extremely low interstitial (ELI). تحوي سبيكة Ti –13Nb –13Zr ، ذات البنية البلورية β + α والحديثة نسبياً، النيوبيوم كعنصر استقرار للبنية البلورية β ، وتتمتع هذة السبيكة بمعامل مرونة منخفض مثيراً للاهتمام. تؤثر الشوائب مثل العناصر البينية بشكل كبير في الخواص الميكانيكية للتيتانيوم وسبائكه، ويتم التحكم في محتوياتها بإحكام أثناء التصنيع كما هو محدد في الجدول (2-8).

الجدول (2-8) المحتوى المسموح به للشوائب في التيتانيوم وسبائكه المستخدم في الزرعات الطبية (%)

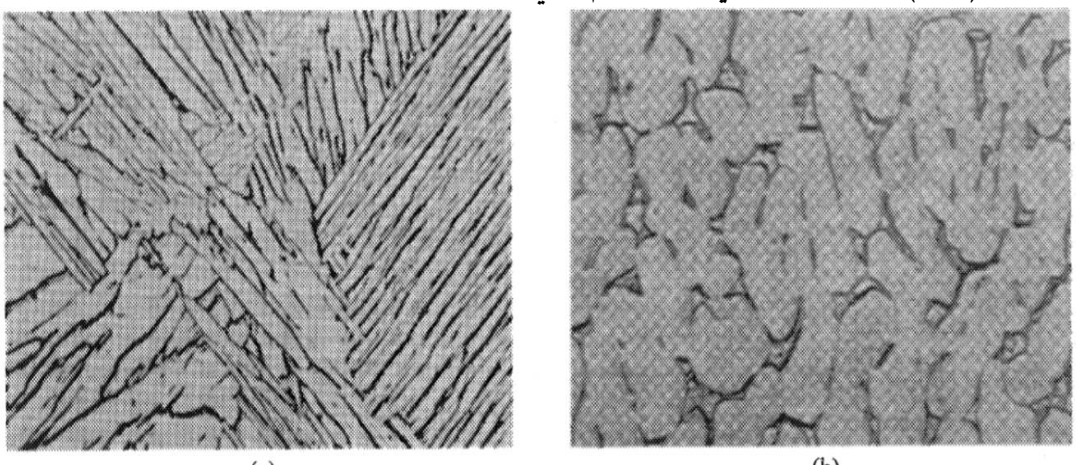
نوع الخليطة	تصنيف ASTM	Ti	C (max)	Fe (max)	H (max)	N (max)	O (max)
TiCP-4	F67	balance	0.10	0.50	0.015	0.05	0.40
Ti-6Al-4V	F136	balance	0.10	0.20	0.015	0.03	0.13
Ti-13Nb-13Zr	F1713	balance	0.08	0.10	0.02	0.01	0.10

2-3-5-2) البنية المجهرية:

تتكون البنية المجهرية للتيتانيوم النقي النموذجي المستخدم في الزرع الطبي والمعروف تجاريا TiCP من البنية البلورية الأحادية ألفا α–Ti كما هو مبين بالشكل(2-18). تتراوح حجم الحبيبات ما بين μm (150– 10) حسب طرائق المعالجة الحرارية، وفي المقابل، يتكون 90٪ من البنية البلورية ألفا α–Ti و10٪ من البنية البلورية بيتا β–Ti. يمكن تغيير بنيتها المجهرية بشكل كبير عن طريق المعالجة الحرارية كما ذُكر سابقاً. فالتبريد البطيء من منطقة البنية البلورية β–Ti (والتي هي عبارة عن بنية مجهرية صفائحية) تتحول للبنية البلورية α–Ti (بنية حلقية) مفصولة بالطور β-Ti الشكل (2-19) (a). يمكن أن يؤدي التبريد السريع إلى إنشاء مرحلة مارتنسيتة (يشار إليها بواسطة درجة حرارة بداية التحول المارتنسيتي ونهايته M_s وM_f في الشكل(2-17). تحتوي حبيبات الطور المارتنسيتي أيضاً على بنية حلقية، ويصعب تمييزها عن حبيبات الطور α–Ti. يؤدي التشكيل بالكبس أو الدرفلة عند درجة الحرارة العالية لكلا الطورين إلى تشكل بنية حبيبات متجانسة الشكل (2-19) (b) .تُسمى هذة البنية الحبيبية المتجانسة أيضاً " إعادة التبلور الصلب " لأن الحبيبات الحلقية الأصلية للطور α–Ti يتم استبدالها بحبيبات أخرى أثناء إعادة التبلور الصلب بعد التشكيل على البارد. تؤدي هذه البنية المجهرية إلى تحسين مقاومة التعب للسبائك.



الشكل (2-18) صورة البنية البلورية α للتيتانيوم النقي Ti CP بعد مقدار تشغيل على البارد معتدل [39].



الشكل (2-19) صورة مجهرية بصرية للبنية البلورية α–β لسبائك التيتانيوم a) البنية المجهرية للطور الأحادي β عند التبريد البطيء b) البنية المجهرية للتلدين عند التشغيل الساخن [39].

2-5-3-3) الخواص الميكانيكية:

تتلخص الخواص الميكانيكية لسبائك التيتانيوم في الجدول (2-8). تعتمد الخواص الميكانيكية للتيتانيوم النقي Ti CP على ظروف التشكيل على البارد والمعالجة بالتلدين وذلك بهدف الحصول على درجة معينة من مستويات العناصر النذرة. يُظهر التيتانيوم النقي Ti CP الملدن ذو الحبيبات المتجانسة مقاومة شدّ أقل من التيتانيوم المشكل على البارد. تتمتع سبيكة التيتانيوم Ti-6A1-4V ذات البنية البلورية المتجانسة بمتانةً و لدونةً أعلى من مثيلتها سبيكة التيتانيوم Ti-6A1-4V ذات البنية البلورية الحلقية، ومع ذلك تزيد البنية البورية الحلقية لهذه السبيكة من مقاومة الكسر أو التصدع (أي تتمتع بمقاومة تصدع عالية). تتمتع سبيكة التيتانيوم Ti-6A1-4V المشكلة بالسباكة بقيم منخفضة لخواصها الميكانيكية كما هو موضح في الجدول (2-9). نلحظ أن سبيكة Ti-13Nb-13Zr تظهر معامل يونغ منخفض القيم مع الحفاظ على قيم مرتفعة لحد المتانة مقارنةً بسبيكة التيتانيوم Ti-6A1-4V. عادة ما تُظهر سبائك التيتانيوم قيماً منخفضة لكل من معامل يونغ وإجهاد القص مقارنة مع كلٍ من الفولاذ المقاوم للصدأ وسبائك الكوبالت.

الجدول (2-9) الخواص الميكانيكية للتيتانيوم وسبائكة المستخدمة في الزرعات الطبية

نوع الخليطة	شروط المعالجة Treatment Condition	تصنيف ASTM	معامل يونغ (GPa)	حدّ الخضوع (MPa)	متانة الشد (MPa)	الاستطالة (%)
TiCP-4	الملدَّن Annealed	F67	110	480	550	15
Ti-6Al-4V	Forged and annealed مشكل بالتزوير وملدَّن	F136	110	825	890	14
Ti-13Nb-13Zr	المسبوكة Casting	---	110	758	827	13
	المعتَّق aged	F1713	79	725	860	8

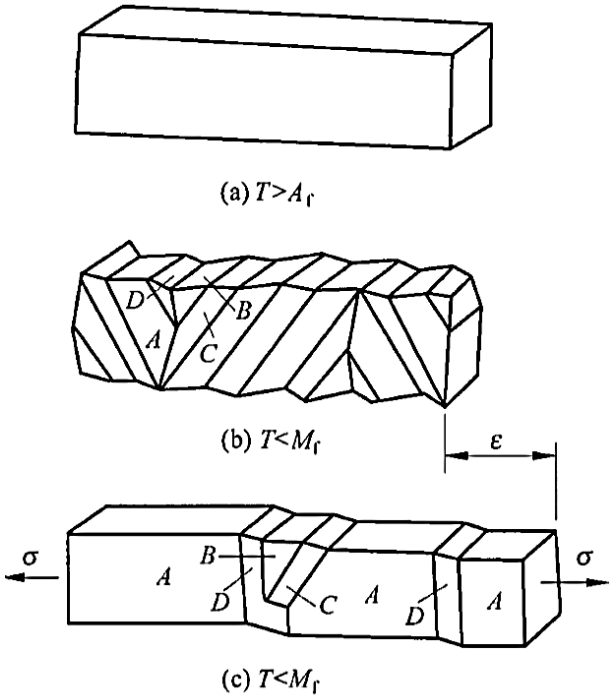
2-5-4) النتينول TiNi سبائك حافظة للشكل (Shape Memory Alloy):

يتمتع النتينول TiNi بميّزتين هما، حفظ الشكل (Shape Memory Effect) (SME)، والمرونة الزائفة pseudo-elasticity (PE) أو مرونة فائقة super-elasticity (SE)، والنتينول TiNi هو خليطة تتكون من معدني التيتانيوم والنيكل بتركيب متكافئ تقريباً (50٪ Ni).تم اكتشاف ظاهرة حفظ الشكل في هذه السبيكة في مختبر الذخائر البحرية Naval Ordnance Laboratory (NOL)، ولذلك سمَّيت نيتينول NiTiNOL. يوجد عدد متزايد من تطبيقات النيتينول في الطب بسبب مزاياه في تصحيح شكل الأسنان (أسلاك تقويم الأسنان) وتوسيع الأوعية الدموية (الدعامات الوعائية)، وحديثاً في أجهزة إزالة الجلطات الدماغية إلخ. يُظهر النيتينول أيضاً توافقاً حيوياً ممتازاً ومقاومة للتآكل الكيميائي والحتي.

2-5-4-1) حفظ الشكل والمرونة الزائفة Shape Memory and Pseudo-elasticity:

يكمن حفظ الشكل (SME) لسبيكة ما في قدرتها على استعادة شكلها الأصلي عند درجة حرارة معينة، وذلك بعد اخضاعها لإجهاد أعلى من حدّ المرونة (أي حد الخضوع) عند درجة حرارة أقل من السابقة. تبدو ظاهرة حفظ الشكل (SME) من خلال تحول الحالة الصلبة بين الأوستينيت (البنية البلورية عند درجة حرارة عالية) والمارتينسيت (البنية البلورية عند درجة حرارة منخفضة). بما أن الأوستينيت والمارتينسيت لهما بنية بلورية وكثافة مختلفة، فإن التحول من الأوستينيت إلى المارتينسيت يجب أن يؤدي إلى تغيّرات هندسية كبيرة. بما يخصُّ

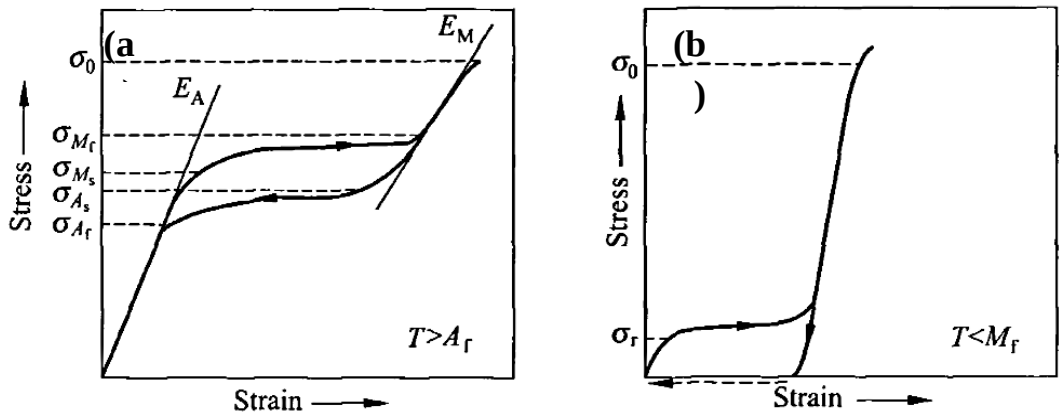
السبائك حافظة الشكل Shape Memory Alloys (SMA)، كما هو موضح في الشكل(2-20)، يتكون المارتينسيت من مناطق منفردة تدعى المناطق المتباينة variants (أي تلك المشار اليها بالرموز A و B و C و D في الشكل (2-20) (b). يتم ترتيب هذا التباين باتباع أسلوب (الاستيعاب الذاتي)، حيث التغير الهندسي الممكن يكون في حدوده الدنيا عند حدوث التحول الطوري من الأوستينيت إلى المارتنسينت. عندما يكون الطور المارتنسيتي خاضعاً لانفعال ما، تنمو المناطق المتباينة بالاتجاه الذي يحبذ إستطالة نسبية أكبر باتجاه حمل الشد المطبق، بينما تعيد المناطق المتباينة الأخرى تشكيل ذاتها بغية احتواء هذا الانفعال حسب الشكل (2-20)(c). يمكن استعادة الانفعال في المناطق المتباينة عند تسخين السبائك الحافظة للشكل Shape Memory Alloy (SMA) حتى النقطة التي يتم فيها تحول المارتينسيت إلى أوستينيت [42].



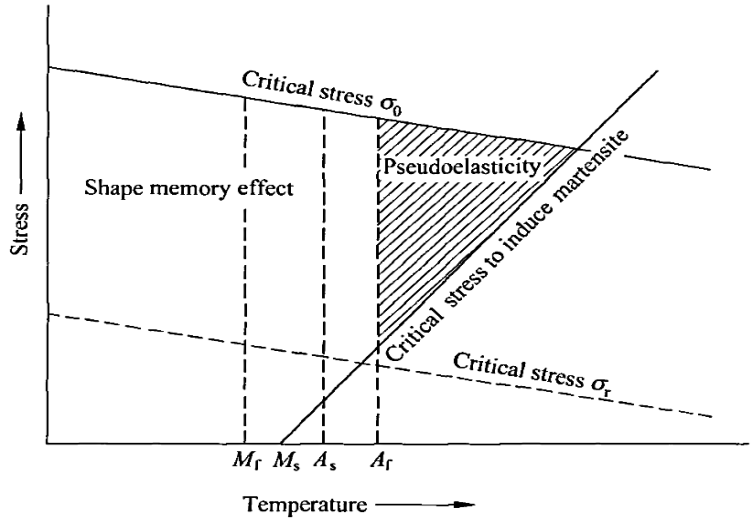
الشكل(2-20) مخطط توضيحي للتحول والتشوه في السبيكة الحافظة للشكل SMA (a) الشكل الأصلي فيه البنية البلورية الأوستينيتية (b) شكل المارتنسيت في المناطق المتباينة التي انتظمت حافظةً لشكلها الأصلي (c) أثناء الانفعال، المنطقة المتباينة A في الطور المارتنسيتي تتشوه بشكل تفاضلي باتجاهٍ موازٍ لزيادة الإجهاد الخارجي [40].

تشير المرونة الزائفة (PE)، والمعروفة أيضاً باسم المرونة الفائقة (SE)، للسبائك إلى قدرتها على استعادة شكلها الأصلي بعد ان تتشكل السبائك الحافظة للشكل SMA خارج حدود المرونة (أي بمقدار ~ 6 ٪ في سبيكة النتينول TiNi، وذلك عندما تتحرر من تأثير القوة الميكانيكية. ويكمن التمييز بين المرونة الزائفة PE وحفظ الشكل SME في أن المرونة الزائفة PE تتطلب تشوهاً عند درجة حرارة أعلى من درجة حرارة بداية التحول المارتينيسي (M_s)، وذلك لأن المرونة الزائفة PE تتطلب توفر إجهاد التحول المارتينسيتي (SIMT) Stress–Induced Martensitic Transform. يُنتج إجهاد التحول المارتينسيتي للمنطقة المتباينة (متخالفة) variant، والتي بدورها تولد أكبر تغير في الشكل وباتجاه الحمل المطبق. يمكن وبشكلٍ مشابهٍ لحفظ الشكل SME استعادة الانفعال في المنطقة المتباينة، وذلك عندما يتم التحرر من الحمل المطبق، ويتحول المارتينسيت مرة أخرى إلى الأوستينيت. يُوضّح الشكل (2-21) منحنيات الإجهاد–الانفعال النموذجية للسبائك الحافظة للشكل

SMA في حالة المرونة الزائفة PE. يعتمد سلوك كل من حافظة الشكل SME والمرونة الزائفة PE على قيم الإجهاد ودرجة الحرارة، وذلك كما هو موضح في الشكل (2-22) يتوافر حفظ الشكل SME في درجات حرارة أقل من درجة حرارة بدء التحول الأوستنيتي A_s وعند مستويات اجهاد أعلى من الإجهاد الحرج المطلوبة لإعادة توجيه المناطق المتباينة المارتنسيتية. بينما المرونة الكاذبة PE تحدث عند درجات حرارة أعلى من درجة حرارة بدء التحول الأوستنيتي A_s وعند مستويات إجهاد أعلى من الإجهاد الناجم عن التحول المارتينسيتي (SIMT) stress-induced martensitic transform. يمكن لحافظة الشكل SME والمرونة الزائفة PE أن تتوافر جزئياً بين درجتي حرارة التحول الأوستنيتي A_s ونهايته A_f. يمثل الحد الأعلى لحافظة الشكل SME والمرونة الزائفة PE حد الإجهاد الحرج للانفعال اللدن وذلك عند انزلاق الانخلاعات.



الشكل (2-21) منحنيات الإجهاد–الانفعال للسبائك حافظة الشكل SMA .تشير الأسهم إلى مسارات التحميل والتفريغ. يعيد الإجهاد الحرج σ_0 الانفعال اللدن من خلال انزلاق الانخلاعات. a) يمثل الانفعال في الطور الأوستنيتي. يمثل المنحدر الأولي (E_A) معامل يونغ للطور الأوستنيتي. منطقة المعامل المنخفض هي الانفعال الزائف. بعد حدوث الانفعال الزائف، يمثل المنحدر الثاني (E_M) معامل يونغ لطور المارتينسيتي. b) الانفعال في الطور المارتينسيتي.يمثل σ_r الإجهاد الحرج اللازم لبدء إعادة توجيه المنطقة المتباينة. يمكن استعادة الانفعال الناتج عن إعادة توجيه المنطقة المتباينة في الطور المارتينسيتي بشكلٍ كامل عند درجة حرارة أعلى من درجة حرارة انتهاء التحول الأوستنيتي A_f.

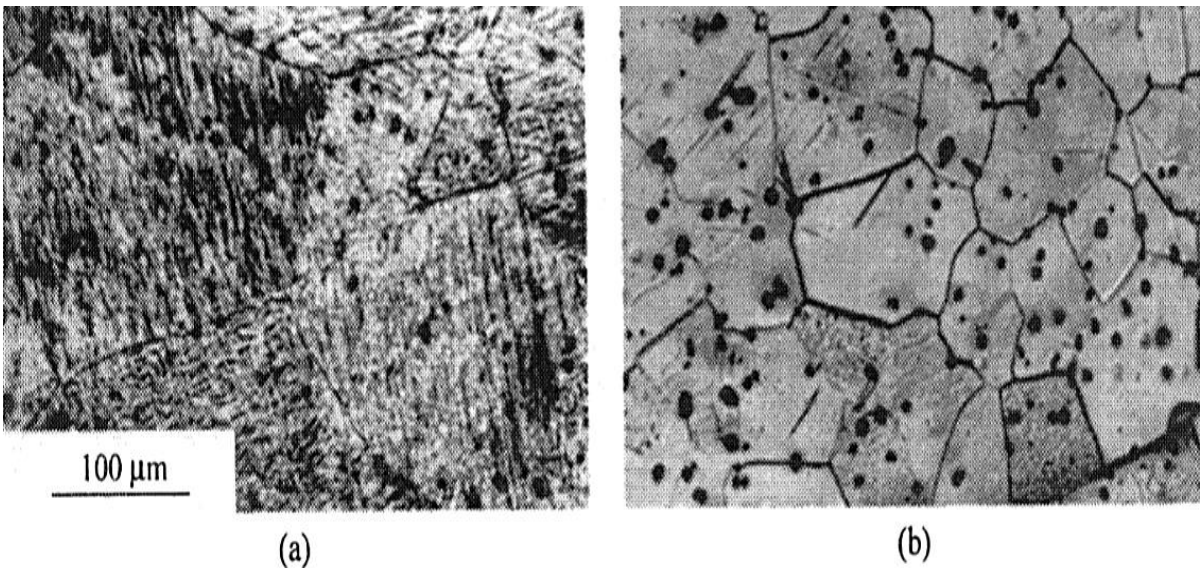


الشكل (2-22) مخطط علاقة الإجهاد بدرجة الحرارة ، والذي يبين حالات كل من حافظة الشكل SME والمرونة الكاذبة PE. يمثل σ_r الإجهاد الحرج اللازم لإعادة توجيه المناطق المتباينة للطور المارتينسيتي. يمثل σ_0 الإجهاد الحرج للانفعال اللدن بسبب حركة الانخلاعات

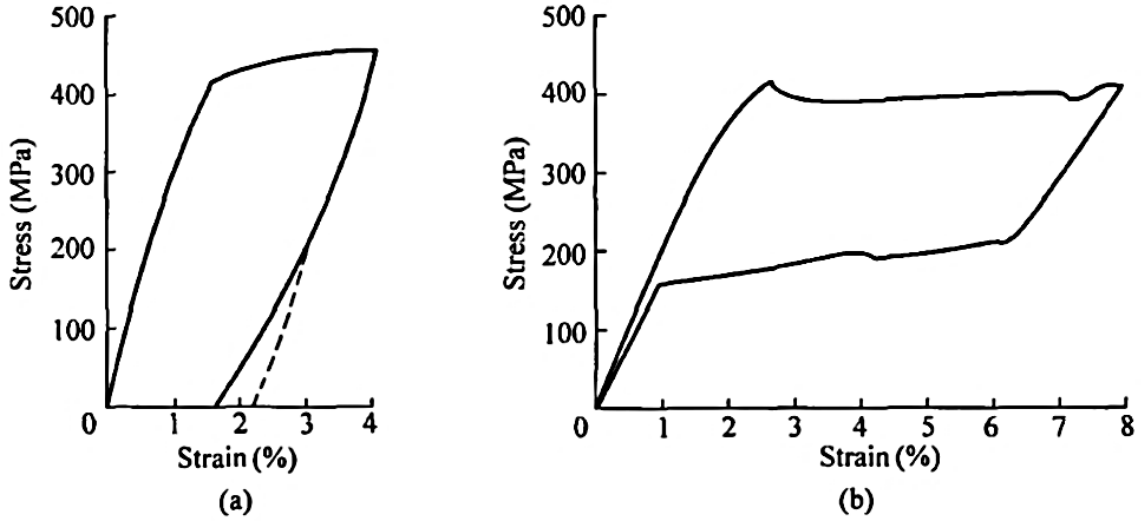
2-4-5-2) البنية البلورية والخواص الميكانيكية:

تحتوي السبيكة الحافظة للشكل SMA للنتينول TiNi على نسب متساوية أو شبه متساوية من عنصري التيتانوم Ti والنيكل Ni، ويكون الطورالأوستنيتي للنتينول TiNi عبارة عن بنية بلورية منتظمة من النوع CsCl أو بنية بلورية من النوع B2 . يوجد نوعان من البنية البلورية المارتنسيتية للنيتينول هما: البنية البلورية المعينية السطوح R، والبنية البلورية أحادية الميل B19. تُؤدي المعالجة الميكانيكية الحرارية إلى حدوث مرحلتين من التحول البلوري $B2 \rightarrow R \rightarrow B19$.

تكون كُلّ من المرونة الزائفة PE وحفظ الشكل SME حساستين للمعالجات الميكانيكية والحرارية. يظهر الشكل(2-23) البنية البلورية للنيتينول في شروط تلدين مختلفة بعد درفلتها على البارد بنسبة 25%. يؤدي التلدين الكامل إلى إعادة تشكيل البلورات من الحبيبات المشكلة على البارد، وتتشكل حبيبات خالية من الإجهاد المتبقي كما نرى في الشكل(2-23)(a)، بينما تحافظ درجة حرارة التلدين المنخفضة على تشوه الحبيبات وخضوع البنية البلورية كما هو موضح في الشكل(2-23)(b). تؤدي عملية تلدين إعادة التبلور (أي التلدين الكامل) للنيتينول إلى اكتسابه مقاومة لانزلاق الانخلاعات وتوافر المرونة الزائفة PE وحفظ الشكل SME جزئياً كما هو موضح في الشكل(2-24)(a). تُحسَّن المرونة الزائفة PE وحفظ الشكل SME بالتلدين بدرجة حرارة أقل من درجة حرارة التبلور (873 K) هو موضح في الشكل(2-24) (b)، وذلك لأن النتينول يحتفظ بالمتانة التي تنشأ عند التشكيل على البارد. يمكن إنتاج المرونة الزائفة PE وحفظ الشكل SME باستخدام طرائق أخرى من المعالجة مثل زيادة مقدار التشكيل على البارد وزيادة حجم الحبيبات [42]. من ناحية أخرى إن خفض درجة التشوه تكون أيضاً جيدة لحفظ الشكل SME بسبب الإجهاد الحرج العالي لانزلاق الانخلاعات كما هو موضح في الشكل(2-24).



الشكل(2-23) البنية البلورية للنيتينول المشكل على البارد بنسبة 25% والملدن عند a) 400° C b) 800° C [42].



الشكل(2-24) منحنيات الإجهاد الانفعال للنتينول المشكل على البارد بنسبة 25% والمحمل عند درجة 60^oC a) بعد التلدين عند درجة حرارة 850^oC. يشار إلى المرونة الزائفة PE بالفرق بين الخط المتقطع ومثيله المتصل لمنحنى عدم التحميل. يشير السهم إلى مستوى حفظ الشكل SME . b) تستعيد المرونة الزائفة PE الانفعال بالكامل، وذلك بعد التلدين عند 400^oC [42].

تتطلب بعض التطبيقات الطبية استعادة الشكل عند درجة حرارة الجسم. يحتوي النتينول TiNi ذو التركيبة المتكافئة (50٪ Ni) على أعلى درجة حرارة لاستعادة الشكل (حوالي 120^o C). تنخفض درجة الحرارة هذه بزيادة تركيز النيكل Ni على حساب التيتانيوم Ti في سبيكة النتينول TiNi. تؤدي إضافة عناصر خلائطية إلى تغيير درجات حرارة التحول بشكل فعّال أيضاً، وبالتالي تُخفِّض درجة حرارة استعادة الشكل. يخفض استبدال كل من الكوبالت والحديد بالنيكل من درجة حرارة التحول الطوري، وكذلك استبدال النيكل بكلٍ من العناصر التالية فناديوم وكروم ومنغنيز والتيتانيوم يقلل أيضاً من درجة حرارة التحول الطوري. تكون درجة حرارة التحول الطوري حساسة لتركيز الأكسجين والكربون في النتينول TiNi. يستنفذ كُلٌّ من الأكسجين والكربون التيتانيوم، وذلك لتشكيل الأكاسيد مثل Ti_4Ni_2O وكربيد التيتانيوم TiC، ويغير هذان المركبان من تكوين النتينول TiNi بشكلٍ فعال وذلك باستهلاك نسبة من التيتانيوم Ti، وينتج عنه خفض درجة حرارة التحول الطوري. تؤدي حساسية النتينول TiNi للمرونة الزائفة PE وحفظ الشكل SME لكل من العناصر السبائكية وظروف معالجته إلى اختيار هذه السبيكة للاستخدام في تطبيقات طبية حيوية محددة.

2-6) المُستنتج من الدراسة المرجعية للمعادن الطبية:

تجعل الخواص الميكانيكية الممتازة للمواد المعدنية صاحبة الأفضلية من بين مواد الزرع. يقارن الجدول (2-9) الخواص الميكانيكية للسبائك المعدنية المستخدمة كغرساتٍ طبية. توجد علامات مميزة للمواد المعدنية وهي أن خواصها الميكانيكية تكون حساسةً لطرق الإنتاج وللمعالجة الحرارية. تمكن هاتان الميزتان من معالجتها دون الحاجة إلى تغيير تركيبها الكيميائي لتناسب استخداماتٍ طبيةٍ معينةٍ في الجراحة. تحدد مقاومة التآكل والتوافق الحيوي اختيارنا للعديد من السبائك المعدنية المستخدمة كمواد طبية حيوية. تبرز سبائك التيتانيوم من بين المواد المدرجة في الجدول (2-10) باعتبارها الخيار الأمثل بسبب التوافق الحيوي الممتاز، في حين أن للفولاذ المقاوم للصدأ تطبيقات تقليدية واسعة وذلك لأسباب اقتصادية. تستخدم السبائك القائمة على الكوبالت

بشكل أكثر شيوعاً في عمليات الزرع التي تتطلب مقاومة عالية للاحتكاك (الاهتراء الحتي)[43]. يتضمن الجدول (2-11) بعض التطبيقات الحالية لكل من الفولاذ غير القابل للصدأ وسبائك الكوبالت وسبائك التيتانيوم والسبيكة الحافظة للشكل النتينول TiNi والتي يشيع استخدامها كمواد طبية حيوية في الجراحة. تتزايد تطبيقات المواد المعدنية الحيوية ولا تقتصر بالضرورة على تلك الواردة في الجدول (2-11)، فعلى الرغم من تطوير مواد حيوية جديدة، لكن تلعب المواد المعدنية باستمرار دوراً رئيسياً كمواد لزراعة العظام وتقويم الأسنان وكثير من التطبيقات الطبية الحيوية [44].

الجدول (2-10) مقارنة خصائص المواد المعدنية المستخدمة في الزرعات الحيوية

Alloys **السبائك**	**Density** **الكثافة** **(g/cm^3)**	**Modulus Young's** **معامل يونغ** **(GPa)**	**Yield Strength** **اجهاد الخضوع** **(MPa)**	**Corrosion Resistance*** **مقاومة التآكل**
Ti and its alloys **التيتانيوم وسبائكه**	**4.5**	**79–116**	**485–1034**	+++
Stainless steel 316 **الفولاذ المقاوم للصدأ 316**	**7.9**	**190**	**221–1213**	+
Co–based alloys **السبائك ذات الأساس الكوبالت**	**8.3-9.2**	**210–253**	**448–1500**	++++
TiNi SMA **النتينول سبائك حافظة الشكل**	**6.7**	**~ 60****	**....**	++

*** يدل العدد الأكبر لاشارة + على مقاومة تآكل كيميائي أفضل.**

**** الطور الأوستنيتي**

الجدول (2-11) استخدامات المواد المعدنية في الزرعات الطبية

Applications التطبيق		Metals المعادن
Orthopedics طب العظام	Bone plates صفائح عظمية	Stainless steels, Titanium alloys الفولاذ المقاوم للصدأ وسبائك التيتانيوم
	Screws مسامير او براغي	Stainless steels, Cobalt-based alloys, Titanium alloys فولاذ المقاوم للصدأ، سبائك أساسها الكوبالت، سبائك التيتانيوم
	Intramedullary pins دبابيس داخل النخاع	Stainless steels فولاذ المقاوم للصدأ
	Hip joint مفصل الورك	Stainless steels, Cobalt-based alloys, Titanium alloys فولاذ مقاوم للصدأ، سبائك أساسها الكوبالت، سبائك التيتانيوم
	Knee joint مفصل الركبة	Stainless steels, Cobalt-based alloys فولاذ مقاوم للصدأ، سبائك أساسها الكوبالت
	Spine disc cages أقفاص أقراص العمود الفقري	Stainless steel, Titanium alloys الفولاذ المقاوم للصدأ وسبائك التيتانيوم
	Rods for scoliosis correction قضبان تصحيح الجنف	TiNi shape memory alloys النتينول سبائك حافظة للشكل
Dentistry طب الأسنان	Inlay, Crowns, Bridges ترصيع ، تيجان ، جسور	Noble-based, Sliver-based, and Nickel-based alloys السبائك النبيلة، سبائك الفضة، سبائك النيكل
	Root form implants غرسات الجذر	Titanium alloys سبائك التيتانيوم
	Blade implants غرسات النصل (الشفرة)	Stainless steels, Titanium alloys الفولاذ المقاوم للصدأ وسبائك التيتانيوم
	Subperiosteal implants غرسات تحت السمحاق	Cobalt-based alloys سبائك أساسها الكوبالت
	Ramus frame implants زرعات شكل راموس	Stainless steels, Titanium alloys الفولاذ المقاوم للصدأ وسبائك التيتانيوم
	Arch wire سلك مقوس	Stainless steels, TiNi shape memory alloys الفولاذ المقاوم للصدأ والنتينول سبائك حافظة للشكل
Cardiology طب القلب	Heart valves صمامات القلب	Cobalt-based alloys, TiNi shape memory alloys سبائك أساسها الكوبالت والنتينول سبائك حافظة للشكل
	Vascular stents دعامات الأوعية الدموية	Stainless steels, Cobalt-based alloys, TiNi shape memory alloys الفولاذ المقاوم للصدأ، سبائك أساسها الكوبالت والنتينول سبائك حافظة للشكل
	Cardiac pacemaker جهاز تنظيم ضربات القلب	Titanium alloys سبائك التيتانيوم

الفصل الثالث:

الأغشية الرقيقة

3-1) الغشاء الرقيق.

3-2) عملية التوضيع.

3-3) تقنيات التوضيع.

3-4) الخصائص العامة لتوضيع الأغشية الرقيقة.

3-5) التوضيع الفيزيائي للبخار (PVD).

3-6) التوضيع الكيميائي للبخار (CVD).

3-7) توصيف الأغشية الرقيقة.

3-8) تطبيقات الأغشية الرقيقة.

3-1) الغشاء الرقيق:

يُعرف الغشاء الرقيق بأنه طبقة من المادة تتراوح ثخانتها من جزء من النانومتر (أحادي الطبقة) إلى عدة ميكرونات، ويُعدُّ التحكم بالمواد لتكوين أغشية رقيقة خطوة أساسية في العديد من التطبيقات، حيثُ تُعرف هذه العملية باسم عملية التوضيع (deposition process) [45]. إن المثال الشائع على ذلك هو المرآة المنزلية، التي تحتوي على طبقة رقيقة من المعدن مُوضَّعة على لوحٍ من الزجاج لتشكل السطح العاكس باستخدام عملية الغلفنة، في حين في الآونة الأخيرة جرى توضيع الطبقة المعدنية باستخدام تقنيات أخرى على سبيل المثال الرشرشةSputtering [46]. أعطى التطور في تقنيات توضيع الأغشية الرقيقة خلال القرن العشرين مجموعة واسعة من الابتكارات التقانية في مجالات عديدة، مثل: وسائط التسجيل المغناطيسي magnetic recording (media) والأجهزة الإلكترونية من أنصاف النواقل(electronic semiconductor devices) والطلاءات الضوئية (مثل الطلاءات المضادة للانعكاس) والطلاءات الصلبة المُوضَّعة على أدوات القطع، ومن أجل كُلٍ من توليد الطاقة (مثل الأغشية الرقيقة المستخدمة في الخلايا الشمسية) وتخزينها (الأغشية الرقيقة المستخدمة في البطاريات) [47,48].

3-2) عملية التوضيع:

توضيع الغشاء الرقيق هي عملية توضيع طبقة رقيقة على السطح؛ أي إيداع غشاء رقيق من المادة على الركازة أو على طبقات مُوضَّعة سابقاً، ولكن معظم تقنيات التوضيع تتحكم في ثخانة الطبقة، وهو مفيد في تصنيع البصريات والإلكترونيات .... الخ، تقسم تقنيات التوضيع بشكل أساسي إلى فئتين، وذلك وفقاً ما إذا كانت عملية التوضيع كيميائية أو فيزيائية [49].

3-3) تقنيات التوضيع:

يوجد العديد من تقنيات التوضيع للأغشية الرقيقة حسب ما يُوضحهُ الجدول (3-1) من تصنيف لهذه الطرائق.

3-3-1) التوضيع الفيزيائي للبخار (PVD: Physical Vapor Deposition):

يتشكل الفيلم في هذه التقنيات من خلال ذرات يتم نقلها مباشرة من المصدر (الهدف) إلى الركازة [46,50].

3-3-1-1) التبخير(Evaporation) :

-التبخير الحراري (Thermal evaporation).

-تبخير بالحزمة الإلكترونية (beam-E evaporation).

3-3-1-2) الرشرشة (Sputtering):

- الرشرشة بتيار مستمر (DC sputtering).
- الرشرشة المغنترونية بتيار مستمر (DC Magnetron sputtering).

- الرشرشة بترددات راديوية (RF sputtering).

2-3-3) التوضيع الكيميائي للبخار (CVD: Chemical Vapor Deposition):

يتشكل الغشاء من خلال حدوث تفاعل كيميائي على سطح الركازة [46].

1-2-3-3) توضيع كيميائي للبخار بالضغط المنخفض LPCVD: Low Pressure CVD.

2-2-3-3) توضيع كيميائي المُحسن بالبلازما PECVD: Plasma-Enhanced CVD .

3-2-3-3) توضيع كيميائي للبخار بالضغط الجوي APCVD: Atmosphere-Pressure CVD

4-2-3-3) توضيع كيميائي للبخار العضوي المعدني MOCVD: Metal-Organic CVD .

3-3-3) الأكسدة Oxidation

4-3-3) تقنيات محلول هلام Sol-Gel

يتم الحصول على غشاء رقيق عندما تصل لزوجة المحلول إلى حد معين، وبعد ذلك تُستخدم عدة تقنيات، أهمها: الطلاء الدوراني Spin Coating والطلاء بالغطس وبخ الرذاذ (Spraying) [50,51].

الجدول (3-1) تصنيف طرائق تحضير الأغشية الرقيقة

طرائق تحضير الاغشية الرقيقة			
فيزيائية (Phyiscal)		**كيميائية (Chimerical)**	
Sputtering الرشرشة(الترذيذ)	**Evaporation التبخير**	**Gas Phase الطور الغازي**	**Liquid Phase الطور السائل**
Glow discharge DC sputtering	**Vacuum evaporation**	**Chemical Vapor deposition**	**Electro-deposition**
Triode sputtering	**Resistive heating evaporation**	**Laser Chemical Vapor deposition التوضيع الكيميائي للبخار بالليزر**	**Chemical bath deposition (CBD) Arrested precipitation Technique (APT)**
Getter Sputtering	**Flash Evaporation**	**Photo – Chemical Vapor deposition**	**Elect less deposition**
Radio Frequency Sputtering	**Electron beam evaporation**	**Plasma enhanced Vapor deposition**	**Anodization Liquid phase Epitaxy**
Magnetron sputtering الرشرشة المغنترونية	**Laser evaporation التبخير بالليزر**	**Metal-oregano chemical vapor deposition (MO-CVD)**	**Sol – gel Spin coating Spray – pyrolysis technique (SPT)**
A.C.Sputtring الرشرشة بتيار متناوب	**Arc R.F.Heating**		**Ultrasonic (SPT)**
			Polymer assisted deposition (PAD)

4-3) الخصائص العامة لتوضيع الأغشية الرقيقة:

ـ معدل التوضيع ـ تجانس الغشاء

-المواد (الركائز) التي يمكن توضيع طبقة عليها:- المعادن – العوازل – البوليمر

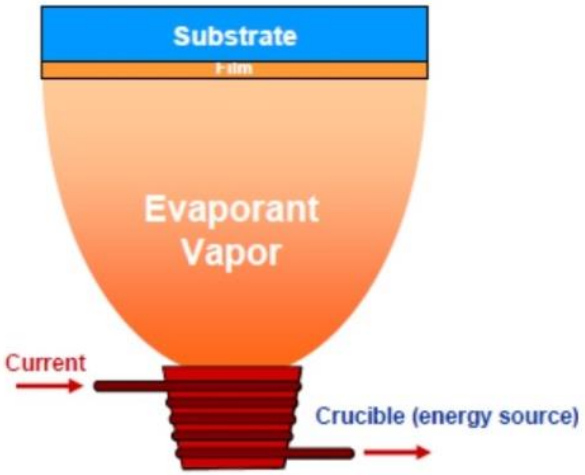
- جودة الغشاء (الخصائص الفيزيائية والكيميائية): – الإجهاد – الالتصاقية – الستيكيومترية (نسبة العناصر الكيميائية المُكوِّنة للغشاء) – كثافة الغشاء- كثافة المسامات – حجم الحبيبات – المستوي البلوري وخواص الحبيبات – مستوى الشوائب.

- اتجاه التوضيع. - تكلفة العملية.

5-3) التوضيع الفيزيائي للبخار:

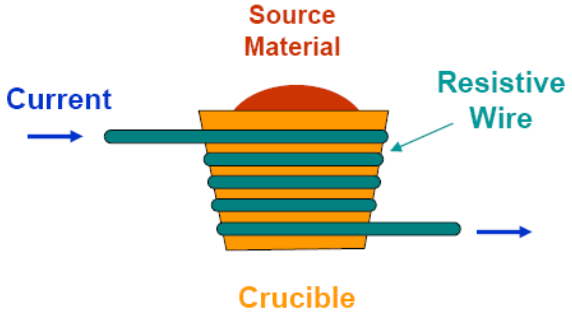
1-5-3) التبخير Evaporation:

يتم بتسخين مصدر المادة المراد توضيعها (المُبخَّرة) لدرجة حرارة عالية؛ لتتبخر هذه المادة وينتقل بخارها إلى سطح الركازة، فيتكثف، ويمتَّز البخار على السطح كما في الشكل (3–1) [51].



الشكل (3-1) تقنية التبخير

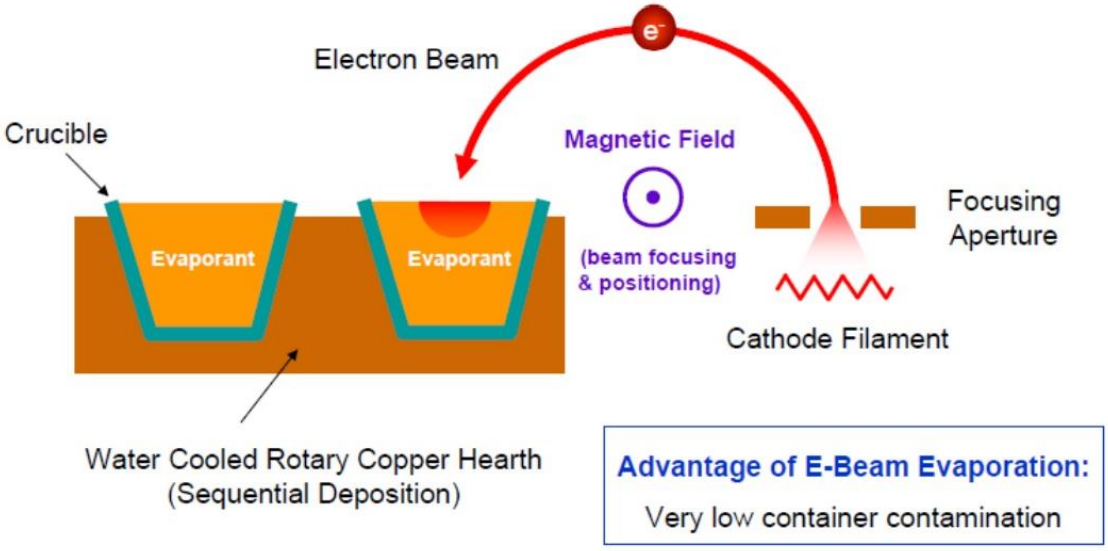
1-1-5-3) التبخير الحراري: في هذه التقنية تكون طريقة التسخين حرارية باستخدام أسلاك مقاومة (Heater Resist) كما في الشكل (3-2).



الشكل(3-2) التسخين الحراري

يتم عادة استخدام بوتقة من المعادن المقاومة للصهر Refractory Metal مثل التنغستين W المطلي بالكروم أو التنتاليوم Ta أو في بوتقة من السيراميك المقاوم للصهر Refractory Ceramics، توضع فيها المادة المُراد توضيعها، ومن مساوئ هذه التقنية هي مشكلة التلوث حيث تتبخر مواد البوتقة مع المادة المُراد توضيعهاما يلوث الغشاء الرقيق.

3-5-1-2) التبخير بالحزمة الالكترونية: يتم التسخين في هذه التقنية من خلال إسقاط حزمة إلكترونية على المادة المُراد تبخيرها، وتمر هذه الحزمة من خلال عدسة لتركيز الحزمة، وحقل مغناطيسي لتسريعها وتحديد الموقع كما في الشكل(3-3)، وتتميز هذه الطريقة بأن التلوث قليل جداً مقارنةً بالطريقة السابقة وذلك بسبب وجود أنبوب من النحاس يمر به الماء لتبريد البوتقة [52] .



الشكل (3-3) مبدأ التبخير بالحزمة الإلكترونية

تكمن المشكلة الأساسية التي تظهر في تقنية التبخير بالحزمة الالكترونية هي تفكك المواد المُكونة من أكثر من مادة عند درجات الحرارة المرتفعة، وعليه فإن كل عنصر له ضغط بخار مختلف عن الآخر؛ وبالتالي معدل توضيع مختلف؛ ما يؤدي إلى تشكل غشاء رقيق بنسب عناصر مختلفة عن نسب العناصر الكيميائية المُكونة للمادة المصدر.

3-5-2) الرشرشة بتيار مستمر (DC Sputtering Deposition):

3-5-2-1) مبدأ العمل:

يتم وضع الهدف (Target) والركازة مقابل بعضهما داخل حجرة مليئة بالغاز الخامل (Ar)، ويتم وصلهم بالأقطاب الكهربائية (ديود:Diode) وتطبيق الجهد مستمر DC (2~5 كيلو فولت) عليهم، يتم تسريع الإلكترونات الحرة في الحجرة عن طريق الحقل الكهربائي كما في الشكل (3-4-a)، وبعد ذلك

تتصادم هذه الإلكترونات الحرة النشطة بشكل غير مرن مع ذرات Ar، وهذا يؤدي إلى توهج الغاز gas glows وتأينه $Ar \rightarrow Ar^{+} + e^{-}$ [53]، ويؤدي تكرار العملية إلى تفكك الغاز واشتعال البلازما. تتحرك الإلكترونات بسرعة أكبر من الأيونات بالقرب من القطب السالب (الكاثود)؛ بسبب الكتلة الأصغر؛ ما يؤدي إلى:

– تراكم الشحنة الموجبة بالقرب من الكاثود؛ مما يزيد من احتمالية تشكل البلازما.

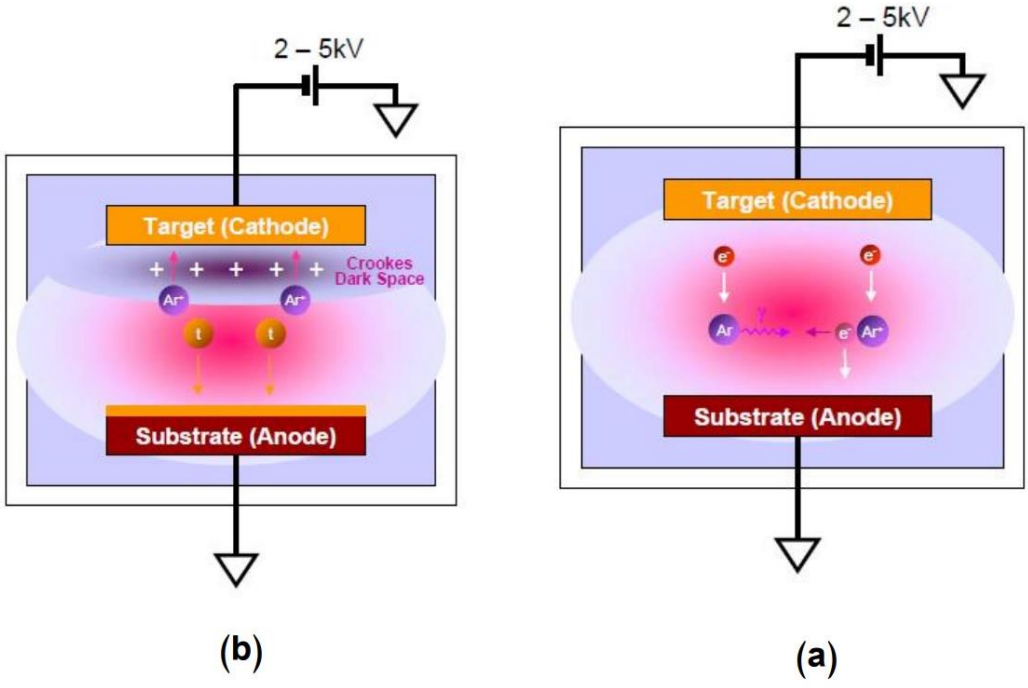
– تتصادم إلكترونات أقل مع Ar؛ما يؤدي إلى تأينه.

– تتشكل منطقة الفضاء المظلم (Space Dark Crookes)، كما في الشكل (3-4-b).

يتم تسريع الأيونات الموجبة التي تدخل إلى منطقة الفضاء المظلم باتجاه الكاثود (الهدف)، وتقذفه بقوة (الرش).

– تنتقل الذرات المقتلعة من الهدف إلى الركازة (تنتقل بقوة وليس تبخير).

– يُعدُّ تشكل البلازما استمرار توليد الإلكترونات دعماً لتشكُّل البلازما.



الشكل (3-4) مبدأ الرشرشة بتيار مستمر

3-5-3) الرشرشة المغنترونية بتيار مستمر:

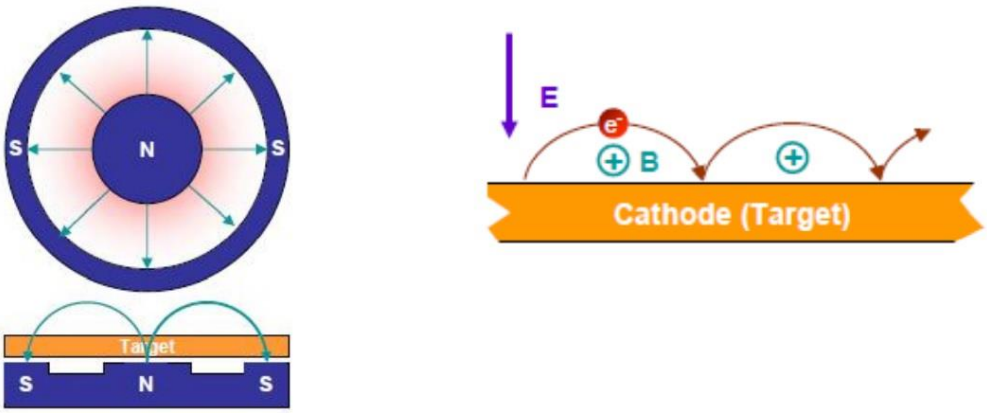
3-5-3-1) مبدأ العمل:

1 –يتم استخدام ضغط غازات منخفض للحفاظ على معدل توضيع عالٍ في هذه التقنية.

2 – يُستخدم مجال مغناطيسي لحصر الإلكترونات بالقرب من الهدف للحفاظ على البلازما.

3 –يتم تطبيق المجال المغناطيسي بشكل موازٍ لسطح الكاثود كما في الشكل (3-5).

4 –تتحرك الإلكترونات وفق مسار نصف دائري بالقرب من السطح [54].



الشكل (3-5) مبدأ عمل تقنية الرشرشة المغنترونية بتيار مستمر

يُمكن توضيع طبقات عِدّة بهذه التقنية؛ وذلك باستخدام أكثر من كاثود مغنتروني كما في الشكل(3-6) ولدى استعمالها معاً يمكن الحصول على خليط (alloy) (طبقة واحدة من مواد عدة) أما عند استخدامها تباعاً، فإنه يمكن الحصول على أغشية متعددة الطبقات (sandwich) أو تدعى (multilayer) [55].



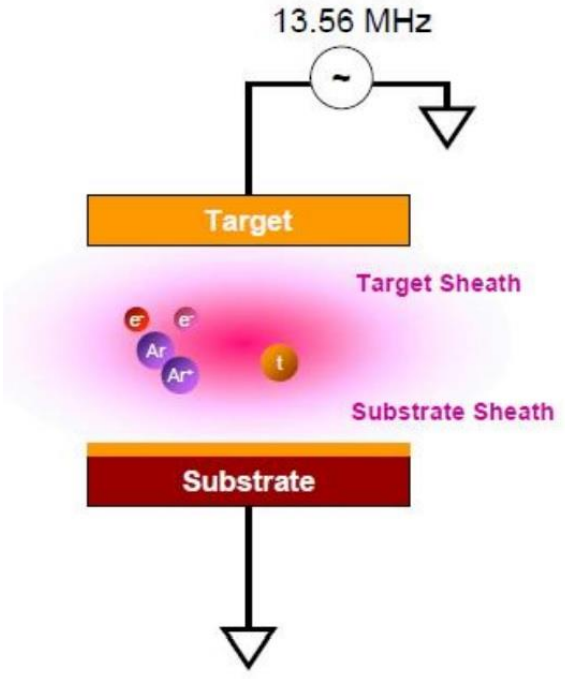
الشكل (3-6) تقنية الرشرشة المغنترونية باستخدام أكثر من هدف مغنتروني

3-5-5) الرشرشة بترددات راديوية RF (Radio Frequency) Sputtering:

3-5-5-1) مبدأ العمل:

لا يمكن استخدام تقنية الرشرشة DC لتوضيع غشاء رقيق من المواد العازلة؛ لأن الكاثود العازل سوف يسبب تراكم الشحنة في أثناء قذف أيونات الأرغون Ar^+ له؛ ما يؤدي إلى انخفاض الجهد بين الأقطاب الكهربائية، والحل كان باستخدام تيار متناوب AC:

- عند التردد المنخفض أقل من (100 كيلوهرتز)، يمكن أن يقوم كل من الإلكترونات والأيونات بتبديل الجهد؛ ليصبح كالرشرشة بتيار مستمر DC.
- عند التردد العالي (أكبر من 1 ميغاهرتز)، لا يمكن للأيونات متابعة تبديل الجهد طويلاً.
- يتم تسريع الأيونات بفعل جهد منطقة الفضاء المظلم.
- يحيد الإلكترون تراكم الشحنة الموجبة على كلا القطبين.
- على أية حال يوجد منطقتان من الفضاء المظلم المنطقة بالقرب من الهدف والمنطقة بالقرب من الركازة كما في الشكل (3-7) [56].



الشكل (3-7) مبدأ عمل الرشرشة بترددات راديوية

3-6) التوضيع الكيميائي للبخار (CVD) :

3-6-1) مبدأ العمل:

يتشكل الغشاء الرقيق بهذه التقنية من خلال التفاعل الكيميائي وامتصاص السطح.

أولاً: يتم إدخال الغازات التفاعلية إلى الحجرة.

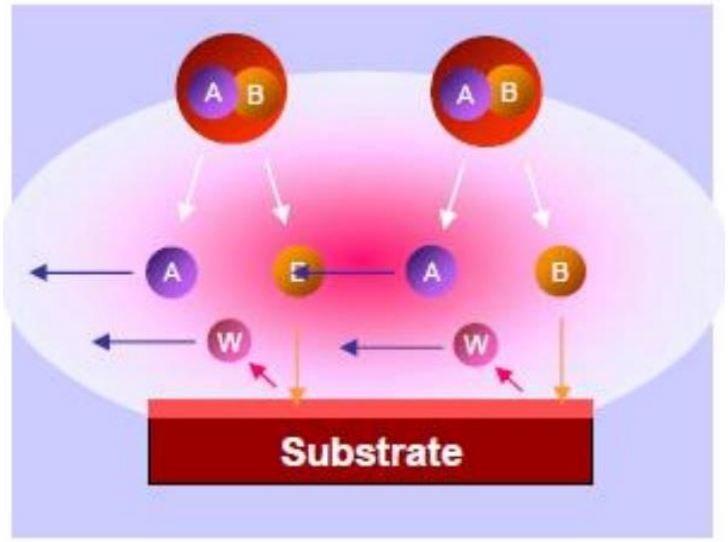
ثانياً: تنشيط الغازات (تتحلل) فيؤدي إلى ازدياد الحرارة وتشكل البلازما.

ثالثاً: يتم امتصاص الغازات من قبل سطح الركازة.

ربعاً: يحدث تفاعلات على سطح الركازة، ويتماسك الغشاء.

خامساً: تُنقل المُنتجات الثانوية المتطايرة بعيداً عن الركازة.

سادساً: يتم إخراج البخار المستنفذ (Exhaust waste) كما في الشكل (3-8) [57].



الشكل (3-8) مبدأ عمل التوضيع الكيميائي للبخار CVD

3-6-2) أنواع التفاعلات التي تحدث في تقنية CVD:

1- التفكك الحراري (Thermal Decomposition):

$$AB(gas) \rightarrow A(solid) + B(gas) \qquad (1\text{-}3)$$

2- الإرجاع (Reduction): يحدث عند درجات حرارة أقل من درجة حرارة التفكك الحراري:

$$AB(gas) + H_2(gas) \rightarrow A(solid) + HB(gas) \qquad (2\text{-}3)$$

3- الأكسدة (Oxidation):

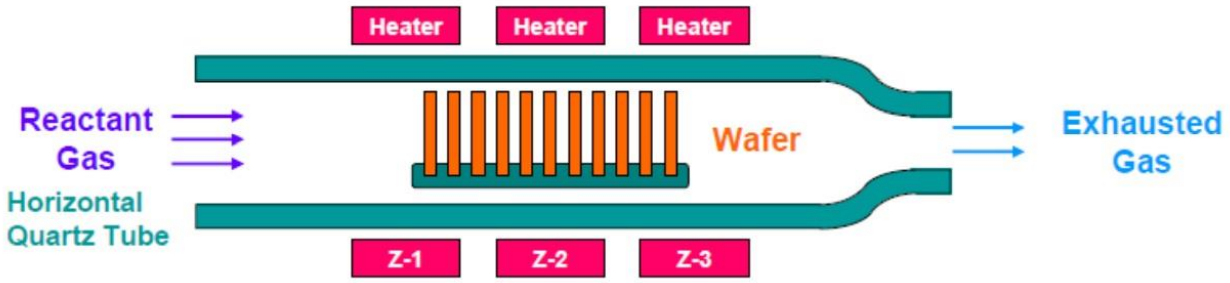
$$AB(gas\ or\ solid) + O_2(gas) \rightarrow AO(solid) + OB(gas) \qquad (3\text{-}3)$$

4- تشكيل مركب (Compound Formation):

$$AB(gas\ or\ solid) + XY(gas\ or\ solid) \rightarrow AX(solid) + BY(gas) \qquad (4\text{-}3)$$

3-6-3) التوضيع الكيميائي للبخار عند ضغط منخفض (Low-Pressure CVD (LPCVD)):

تُستخدم في هذه التقنية طاقة حرارية لتنشيط حدوث التفاعل الكيميائي، ويعمل النظام عند ضغط خلاء (~ 0.13-1.3 mbar) ؛ ما ينتج عنه انتشار عالٍ للمواد المتفاعلة. يمكن أن يتوضع الغشاء على الركازة دون أن يفقد التجانس طالما أنها تتمتع بدرجة الحرارة نفسها. يتم التحكم بدرجة الحرارة بين 600 - 900 درجة مئوية من خلال استخدام أجهزة تسخين متعددة، وهذا ما يوضحه الشكل (3-9). يقلل ضغط الغاز المنخفض من تفاعل الطور الغازي الذي يسبب وجود مجموعة من الجزيئات التي تلوث الركازة والنظام [50].



الشكل (3-9) تقنية التوضيع الكيميائي للبخار عند ضغط منخفض

4-6-3) التوضيع الكيميائي للبخار المُحسن بالبلازما Plasma-Enhanced CVD (PECVD)

1-4-6-3) مبدأ العمل:

تُستخدم في هذه التقنية بلازما بتيارات ترددية (كما هو الحال بالرشرشة) لتنتقل الطاقة إلى الغازات المتفاعلة كما في الشكل (3-10)، وهي عمليات تتم بدرجات حرارة منخفضة لتوضيع الغشاء على المعادن والمواد الأخرى التي لا تتحمل درجات حرارة عالية. تكون درجة حرارة الركازة نموذجية باردة؛ وذلك لضمان تجانس الغشاء الرقيق [52].

2-4-6-3) متطلبات تشكُّل البلازما:

- إذا كانت المسافة بين الكاثود والأنود (L) أقل من طول منطقة الفضاء المظلم، فيحدث تأين Ionization وقليل من التوهج.

- من ناحية أخرى، إذا كان ضغط الحجرة (P) منخفضاً جداً، فإن المسار الحر للإلكترونات يكون كبيراً، وعليه تصل الإلكترونات إلى القطب الموجب قبل الاصطدام بذرات الأرغون وتأينها، وعليه لا يحدث تفريغ (تشكل بلازما).

الشرط الأساسي لتشكل البلازما هو $L \times P > 0.667$ cm.mbar

3-4-6-3) معدل التوضيع بدلالة ضغط الحجرة:

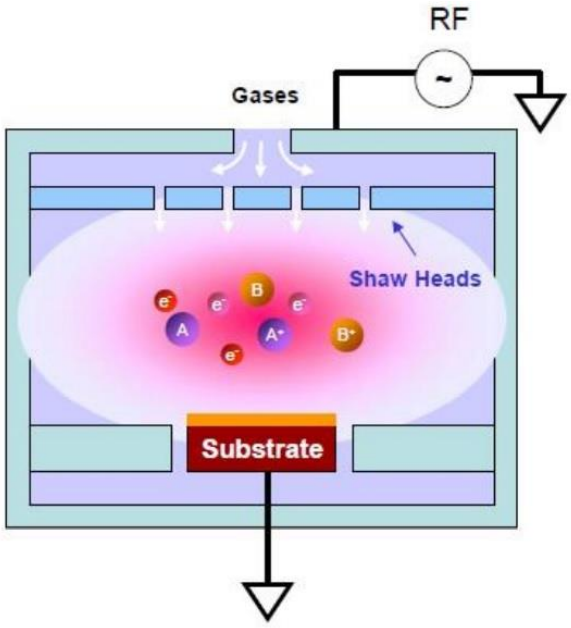
يؤدي الضغط العالي للغازات داخل حجرة التوضيع إلى انخفاض معدل التوضيع، وفي الواقع معدل التوضيع R يتناسب عكساً مع كلٍ من الضغط ومسافة التوضيع (P.L) كما في العلاقة (3−5):

$$R \propto \frac{1}{L.P} \qquad (5-3)$$

عندما يكون $L.P$ صغيراً يمكن الحصول على معدل توضيع جيد، وينخفض عدد الذرات المتبعثرة عشوائياً، حيث إن المسار الحر الوسطي لذرات الغاز (Mean-free path) يتناسب عكساً مع الضغط داخل الحجرة كما في العلاقة (3−6):

$$\lambda \propto \frac{5\times10^{-3}}{P(Torr)} \quad (\text{cm}) \qquad (6-3)$$

عندما يكون الضغط داخل حجرة التوضيع مرتفعاً، فإن الذرات المقتلعة من الهدف تتعرض لتصادمات أكثر قبل وصولها إلى الركازة، وهذا يؤدي إلى انخفاض معدل التوضيع.



الشكل (3-10) التوضيع الكيميائي للبخار المُحسن بالبلازما(Plasma-Enhanced CVD (PECVD

3-7) تقنيات توصيف الأغشية الرقيقة في هذا البحث والبنى النانوية:

3-7-1) تقنيات قياس مقاومة التآكل (Corrosion Resistance):

3-7-1-1) تقنية الجهد الديناميكي (Dynamic Voltammetry):

تُعدُّ الطرائق الكهروكيميائية لحساب معدلات التآكل طرائق حديثة نسبياً، وتعتمد على استخدام قانون فاراداي الذي يعبر عن معدل انتقال الإلكترونات، ويرتبط معدل التآكل للمعادن والسبائك بتيار التآكل؛ أي معدل تآكل

أيونات المعدن أو سريانها من خلال ما قد يتكون على السطح من مواد صلبة، ولذلك فإن فاعلية هذه الطبقة في تسهيل سير الإلكترونات أو عرقلتها لإتمام التفاعلين الأنودي والكاثودي تؤدي بالضرورة إلى تغيير في معدلات التآكل، وترتبط الكتلة الذائبة من معدن ما بتيار التآكل، وتعطى سرعة التآكل (C_R) مقدر بواحدة (cm/s) بالمعادلة التالية (3-7) [58]:

$$C_R = \frac{M.i_{corr}.t}{F.d.n} \rightarrow C_R = f(I) \qquad (7\text{-}3)$$

حيث:

M : الوزن الجزيئي (g/mol).

I_{corr}: كثافة تيار التآكل (A/cm^2)،.

t: الزمن (s).

F: ثابت فاراداي (96500 C/mol).

d: الكثافة (g/cm^3).

n: عدد الإلكترونات المتبادلة في التفاعل الناتج.

بتحويل الثواني إلى أعوام و السنتمتر إلى ميليمتر نحصل على C_R مقدر (mm/year) كما في المعادلة (3−8)[58]:

$$C_R = \frac{K.I.E_w}{d.S} \qquad (8\text{-}3)$$

حيث:

S: مساحة سطح العينة مقدرة بـcm^2.

$\frac{I}{S}$: كثافة تيار التآكل مقدر بـ A/cm^2.

E_w: الوزن المكافئ ويساوي واحدة(M/n)

K: ثابت ويساوي (K=3272 mm/(A.cm.year) وتختلف قيمته حسب سرعة التآكل C_R.

3-1-7-2) تقنية الاستقطاب الخطي للمقاومة (Linear Polarization Resistance):

تُعدُّ إحدى الطرائق الكهروكيميائية في تقدير معدلات التآكل، وهي طريقة سريعة سهلة الاستخدام في وجود أنظمة الحاسب المتطورة، ويتم حساب كثافة تيار التآكل من خلال فرق الكمون، ويتم رسم كثافة أو شدة التيار الناتج بدلالة فرق الكمون (كمونات منخفضة) كما في الشكل (3-11) فيكون ميل المستقيم هو عبارة عن مقاومة الاستقطاب الخطية حسب المعادلة الآتية(3-9) [58]:

$$\frac{\Delta E_{applied}}{\Delta I_{applied}} = R_p = \left(\frac{1}{2.3 \times i_{corr}}\right)\left(\frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c}\right) \qquad (9\text{-}3)$$

حيث:

$\Delta E_{applied}$: فرق الكمون المطبق بالفولت V.

$\Delta I_{applied}$: فرق شدة التيار المطبق بالأمبير A.

i_{corr} : كثافة تيار التآكل A/cm^2.

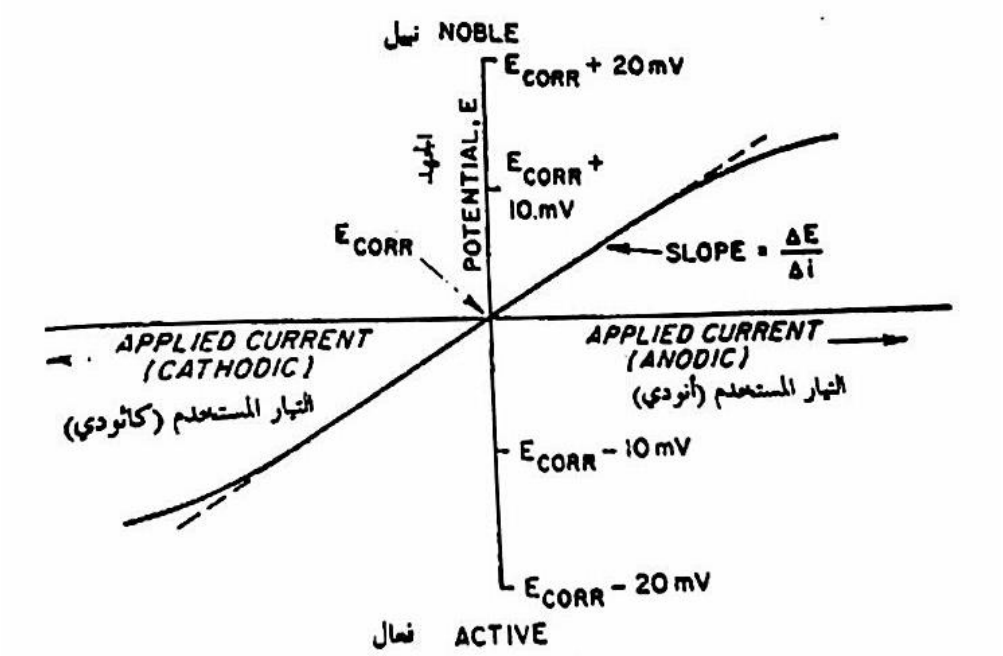
β_a : ثابت تافل (معامل التنسيق) وهو ميل مماس منحني تافل المصعدي (anodic) مقدَّر بالفولت V.

β_c : ثابت تافل وهو ميل مماس منحني تافل المهبطي (cathodic) مقدَّر بالفولت V.

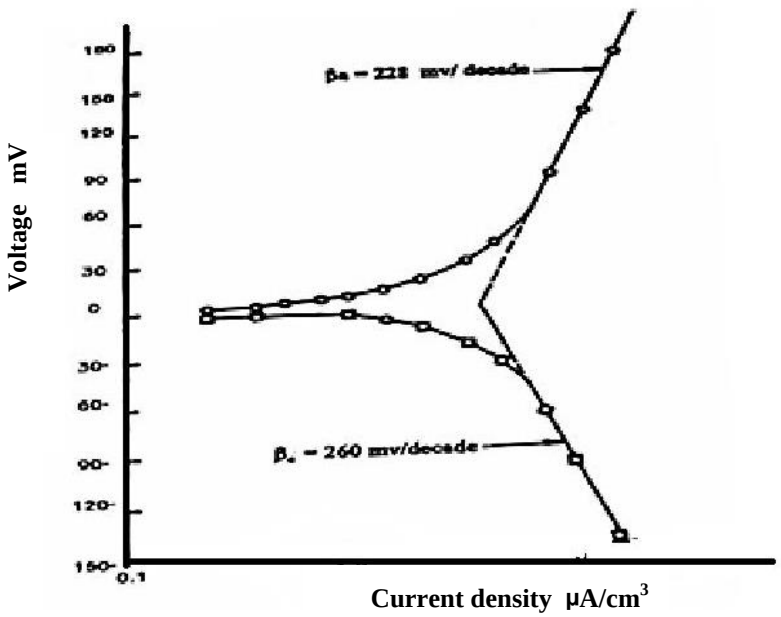
يبين الشكل (3–12) كيفية حساب ثوابت تافل β_a، β_c من منحنيات الاستقطاب، وبترتيب العلاقة السابقة نحصل على الشكل النهائي الآتي (3-10) [58]:

$$i_{corr} = \left(\frac{\beta_a \beta_c}{2.3 \times (\beta_a + \beta_c)}\right) . \frac{\Delta E_{applied}}{\Delta I_{applied}} \qquad (10\text{-}3)$$

يتم تعويضه بالعلاقة (3–7) بعد معرفة كثافة تيار التآكل، فنحصل على سرعة التآكل.



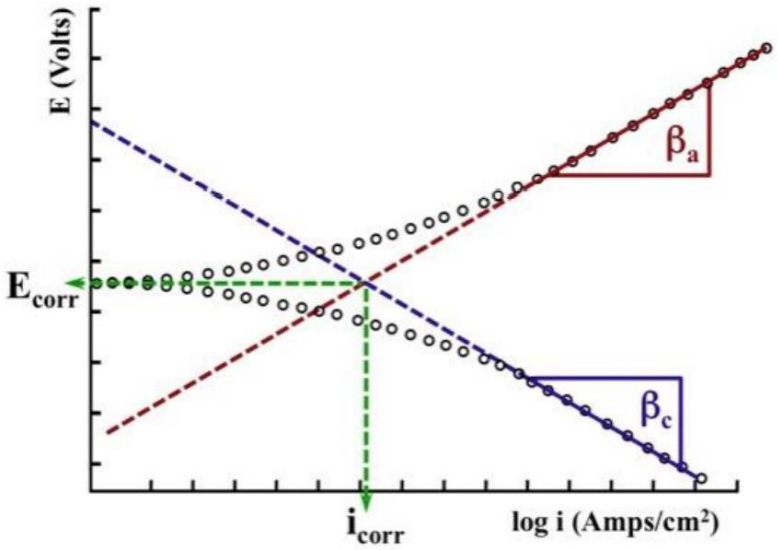
الشكل (3-11) كمون الاستقطاب مع التيار [58]



الشكل (3-12) منحني الاستقطاب وثوابت تافل β_a، β_c [58]

3-1-7-3) تقنية استقراء تافل (Tafel Extrapolation Method):

تم شرح البارامترات الكهروكيميائية المميزة في طريقة تافل من قبل Frankel [59]، ويبين الشكل (3-13) منحني الاستقطاب وملاءمة ذلك المنحني باستخدام علاقة تافل، ويعبر المحور X عن كثافة تيار التآكل i_{corr} والمحور Y عن جهد التآكل E_{corr} في مقياس لوغاريتمي حيث تتقاطع خطوط تافل في نقطة إحداثيات (E_{corr}، i_{corr}) تمثل كثافة تيار التآكل وكمون التآكل للعينة [60]. تتناسب كثافة تيار التآكل المأخوذة من منحنيات الاستقطاب مع سرعة التآكل [61]، وبتعويضها في العلاقة (3-8) نحصل على سرعة (معدل) التآكل.



الشكل (3-13) منحني الاستقطاب ومنحنيات تافل [59]

2-7-3) تقنية انعراج الأشعة السينية (X-Ray Diffraction (XRD):

تستخدم لتحديد خصائص البنية البلورية (بنية متعددة البلورات، و بنية ذات مستوي مفضل، و بنية وحيدة البلورة) والأطوار (طور مكعب، طور سداسي) [62].

1-2-7-3) قانون براغ:

تسقط موجات الأشعة السينية على سطح بلورة ما وتنعكس من المستويات الذرية المتوازية انعكاساً منتظماً، ويحدث الانعراج عندما تتداخل الحزم المنعكسة تداخلاً بناءً، ويحدث هذا التداخل عندما يكون فرق المسار مساوياً لعدد صحيح من أطوال الموجة، وعليه يتحقق شرط الانعراج عندما تتحقق المعادلة (3-11):

$$2d \sin\theta = n\lambda \qquad (11\text{-}3)$$

حيث:

θ : الزاوية بين الحزمة الواردة والسطح العاكس.

d : المسافة بين مستويين بلوريين.

n : عدد صحيح موجب.

λ : طول موجة الأشعة السينية الواردة وتساوي في حالة Cu Kα (λ =154.0 nm) كما في الشكل (3-14). يتم استخدام علاقة شيرر [63] لحساب حجم الحبيبات كما في العلاقة (3-12):

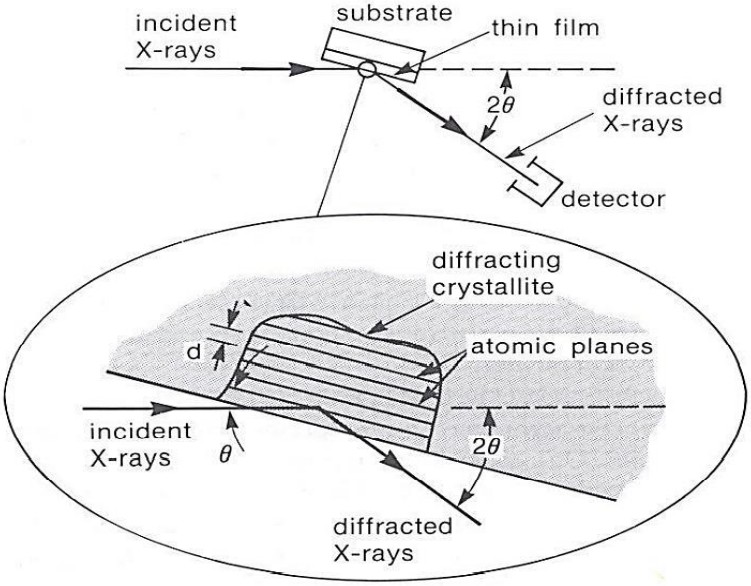
$$D = \frac{0.9 \times \lambda}{FWHM \cos\theta} \qquad (12\text{-}3)$$

حيث:

λ : طول موجة الأشعة السينية X -ray.

θ : زاوية براغ.

$FWHM$: العرض الكامل لمنتصف النبضة (القمة) الأعظمية.



الشكل(3-14) مبدأ انعراج الأشعة السينية.

3-2-7-2) حساب الإجهادات المتبقية باستخدام تقنية XRD

تُعرف الإجهادات المتبقية بأنها إجهادات تبقى بعد إزالة السبب الأساسي لحدوثه مثل القوى الخارجية اللازمة للتشغيل الميكانيكي والإجهادات الداخلية والإجهادات الحرارية الناتجة من انكماش المسبوكات والمعالجات الحرارية، ويتم حساب الإجهادات الحرارية من المعادلة (3-13) [64]:

$$\sigma_{the} = \frac{E_f}{1-\nu_f}(\alpha_f - \alpha_s)(T_d - T_a) \qquad (13\text{-}3)$$

حيث:

α_f، α_s: هي معاملات التمدد الحراري للغشاء وللركازة.

T_d, T_a: هي درجات حرارة التوضيع والوسط المحيط.

E_f ، ν_f: هي معامل يونغ ومعامل بواسون للغشاء على التوالي. ويتم حساب الإجهادات الداخلية من قانون هوك (3-14):

$$\sigma_{int} = E \times \varepsilon \qquad (14\text{-}3)$$

حيث: E: معامل يونغ للغشاء و ε: الانفعال.

لحساب الانفعال تم تحليل العرض المتكامل للقمة في XRD إلى مركبتين باستخدام نموذج Voigt وبعد ذلك تم تطبيق العلاقة (3-15) [65]، وبافتراض أن مركبة Cauchy من العرض المتكامل تعود فقط إلى حجم الحبيبات ومركبة Gaussian يرجع إلى الانفعال الميكروي.

$$\beta_{hkl}\cos\theta = \frac{k \times \lambda}{D} \times 4\varepsilon \sin\theta \qquad (15\text{-}3)$$

حيث:

β_{hkl}: هو تعريض Gaussian (التوزيع الطبيعي)، θ: زاوية براغ، λ: طول موجة الأشعة السينية، k : معامل الشكل ويساوي 0.95 ، D: حجم الحبيبات محسوبة من معادلة شيرر، ε : الانفعال.

3-7-3) تقنية مجهر القوة الذرية (Atomic Force Microscope (AFM:

يُستخدم في مجال تقنية النانو لرسم تضاريس السطوح ذات الأبعاد النانوية والميكروية بهيئتها المجسمة، وهو ذو قدرة تحليلية عالية وأداة تكبير وقياس وتحريك على المستوى النانوي، ويعتمد على مبدأ قياس قوى التجاذب أو التدافع الذري بين رأس المجس وسطح العينة ومن دون تخليه من الهواء وهو يصلح لدراسة سطوح العينات العازلة؛ فضلاً عن العينات الناقلة أو شبه الناقلة، ويفوق حد تكبيره المليون مرة [66].

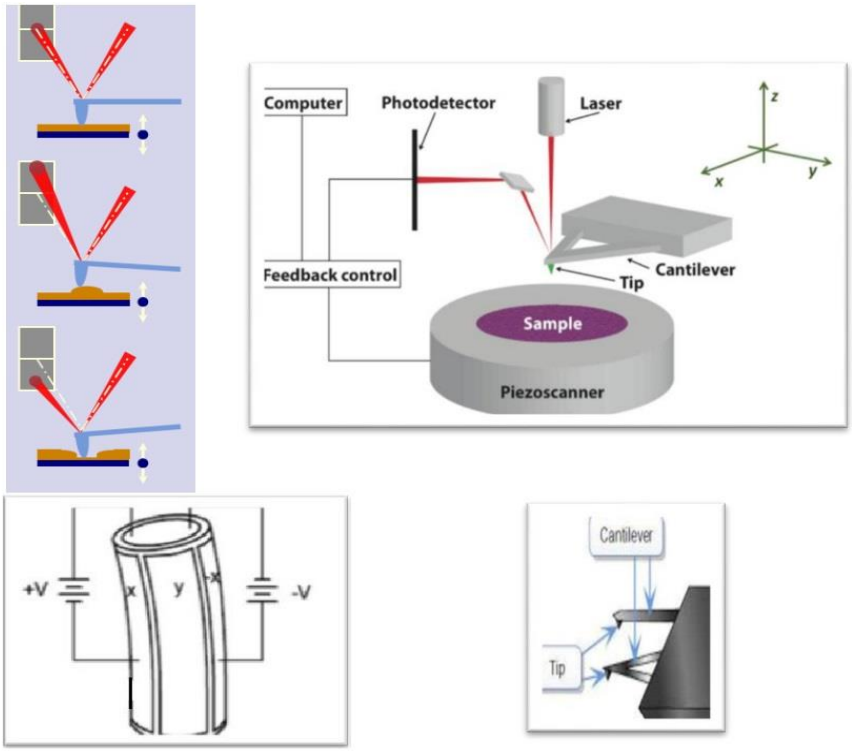
3-7-3-1) المكونات الأساسية لمجهر القوة الذرية AFM:

يتألف مجهر القوة الذريَّة من المكونات التالية:

- ❖ حامل العينة الماسح، وهو عبارة عن أنبوب أسطواني من مادة كهروضغطية (بيزوالكترك) (Piezoelectric) يمكنه تحريك سطح العينة على المستوي الأفقي على المحورين x y وفي الاتجاه العامودي على المحور z، والمادة الكهروضغطية تولّد جهداً كهربائياً عند تطبيق قوة ميكانيكية عليها، وبالعكس تنضغط أوتتمدد بتطبيق فرق جهد كهربائي عليها، وهذه الخاصية تستخدم في تحريك رأس المجس(Tip) فوق العينة أو تحريك العينة تحت رأس المجس بدقةٍ عالية في الاتجاهات X,Y, Z.
- ❖ ذراع (cantilever) في نهايته مجس probe مكون من رأس حاد يعرف بالإبرة tip والتي تستخدم في مسح سطح العينة، يصنع الذراع من مادة السيليكون أو نتريد السيليكون، ولها عدة أشكال مثلث أو صفيحة بعدة قياسات كما في الشكل (3-15) [67].

3-7-3-2) مبدأ العمل:

يُقاس انحراف الذراع بتسليط شعاع ليزري على السطح الخلفي للذراع؛ لينعكس بدوره إلى كاشف ضوئي حساس للموضع (PSD: detector sensitive position) مؤلف من مصفوفة من الفوتو ديود (photodiodes)التي ترصد انحراف الشعاع الليزري المنعكس نتيجة انحراف الذراع ومصفوفة الفوتو ديود موصولة إلى مكبر تفاضلي.

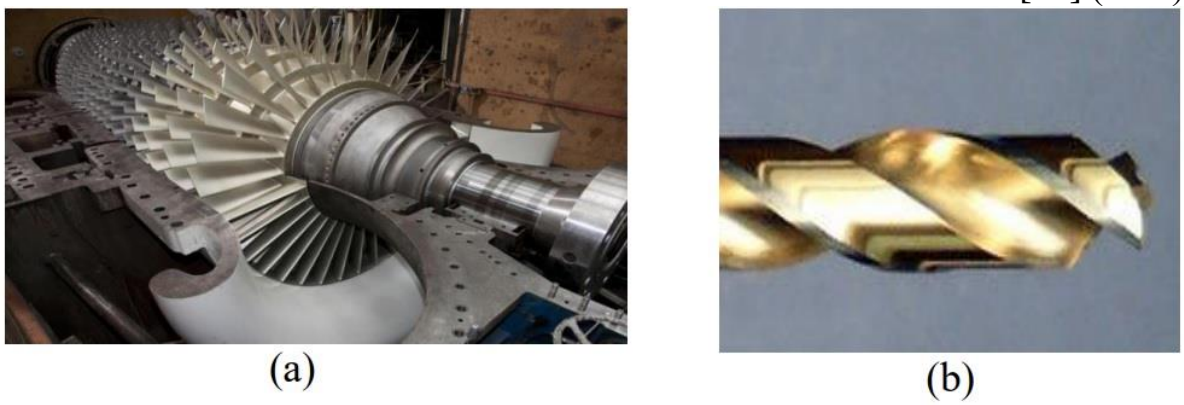


الشكل (3-15) مبدأ العمل ومكونات مجهر القوة الذريَّة AFM

3-8) تطبيقات الأغشية الرقيقة:

3-8-1) الأغشية الرقيقة في مجال الصناعة:

تتمتع الأغشية الرقيقة مثل نتريد التيتانيوم بمقاومة عالية للاهتراء (Erosion) والتآكل (Corrosion)، وتتحسن هذه الخواص عند إضافة عنصر الألمنيوم؛ لذا استخدمت هذه الأغشية في تغطية ريش القطع والثقب والتفريز [69] [68]. عند عملية التثقيب يتحول 97%–99 من العمل إلى حرارة وتحت ظروف القطع الجاف، سوف تتراكم هذه الحرارة، وتؤدي إلى اهتراء حراري كبير في حافة أداة القطع، لذلك فإنه إضافة للقساوة والصلابة التي تتصف بها طبقة التغطية لأداة القطع، فإن الاستقرار الحراري مهم جداً لأدوات القطع؛ وبالتالي فإن أداة القطع المصنوعة من فولاذ عالي سرعة القطع لا تناسب عملية القطع تلك، وذلك في الشروط الجافة، ولتفادي تلف أداة القطع عند الشروط آنفة الذكر فقد تم استخدام الأغشية الرقيقة لتغطية أدوات القطع كما في الشكل (3-16) [70].



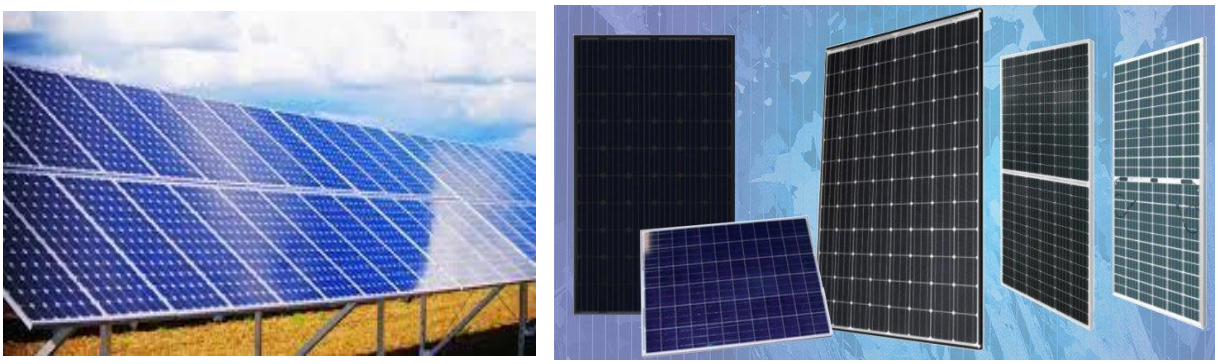
الشكل (3-16) طبقة تغطية من نتريد التيتانيوم (a) شفرات محرك طائرة (b) ريشة تثقيب

يعود السبب في استخدام الأغشية الرقيقة في أدوات القطع والمحركات النفاثة والعنفات، وبشكلٍ عام في الأماكن العاملة التي تحتاج لتحمل حرارة واحتكاك عالية، لما لديها من خواص فيزيائية وكيميائية فريدة كمقاومة التآكل ومقاومة ممتازة للتأكسد عند درجات الحرارة العالية، وتزيد تلك الأغشية كلاً من مقاومة الحت والاهتراء، وبالتالي تحسين نوعية السطح المنتج، وكذلك زيادة عمر أداة القطع ومعدل الإنتاج [71].

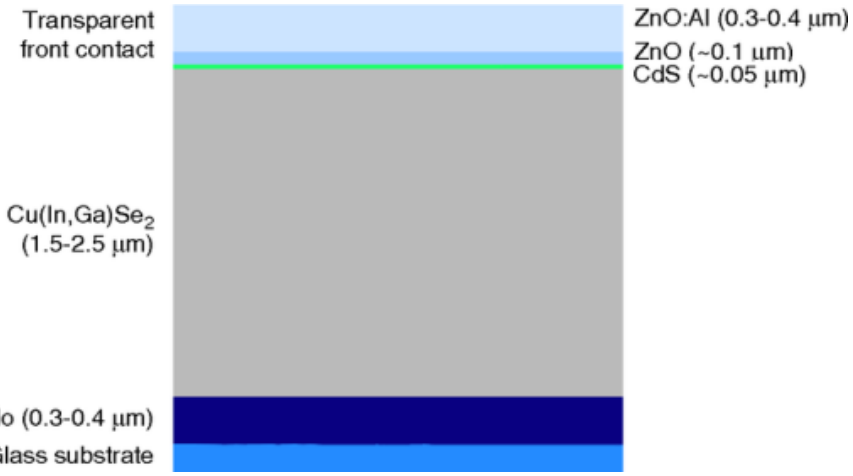
3–8–2) الأغشية الرقيقة في مجال تصنيع الخلايا الشمسية:

لا يزال البحث الحثيث وراء الطاقات المتجددة والنظيفة السبب وراء استخدام الطاقة الشمسية كمصدر للطاقة من خلال ما يعرف بالخلايا الشمسية، حيث يكمن تعريف الخلايا الشمسية بأنها عبارة عن محولات كهربائية ضوئية تقوم بتحويل ضوء الشمس المباشر إلى كهرباء الشكل (3-17) [72]، مثلاً يشكل مركب أكسيد الزنك ZnO أحد الأجزاء الأساسية في تكوين الخلايا الشمسية (المادة الماصة) لما يتمتع به من ناقلية كهربائية ونفوذية كبيرة للضوء، وعادة لتحسين الناقلية يتم إشابته بعناصر مثل الـ Ga Al، وتُعدُّ استخدام الأغشية الرقيقة في الخلايا الشمسية من الجيل الثاني، والتي تعتمد على تصنيع الخلايا الشمسية من طبقات

متعددة من مواد كهروضوئية (تمتص الطاقة الضوئية وتحولها لطاقة كهربية) وتعد أبرز المواد المستخدمة في صنع الخلايا الشمسية مثل تيلوريد الكادميوم (CdTe) أو سيلينيدات نحاس انديوم جاليوم (CIGS) كما في الشكل (3-18)، وقد تم بالفعل اقتراح خلايا الجيل الثالث الشمسية والمعتمدة كذلك بصورة كبيرة على الأغشية الرقيقة [73] [74].



الشكل (3-17) خلايا شمسية



الشكل (3-18) مقطع عرضي لخلية شمسية من سيلينيدات نحاس انديوم جاليوم (CIGS) ($Cu(In,Ga)Se_2$)

3-8-3) الأغشية الرقيقة في مجال الحساسات الغازية (gases sensing):

تُعرف أكاسيد المعادن بفاعليتها لكشف الغازات المتنوعة بحساسية كافية [75] [76]. يُستعمل من بين أكاسيد المعادن أكسيد الزنك (ZnO) لتحسس الميتانول أو الإيتانول [77]. يُعدُّ أكسيد التنغستن WO_3 واعداً لتطبيقات التحسس لغاز NO_2 [78]، لكنه يُستعمل عادةً في درجات حرارة من 200 إلى 500 درجة مئوية [79].

4-8-3) الأغشية الرقيقة في المجال الحيوي (Biomaterial):

تتمتع معادن المجموعات الرابعة والخامسة والسادسة وخلائطها في الجدول الدوري بخواص ميكانيكية وكيميائية وفيزيائية ممتازة مثل التيتانيوم Ti والمولبيدنيوم Mo والتنتاليوم Ta والكروم Cr؛ فضلاً عن مقاومتها العالية للتآكل والاهتراء، وتُعدُّ أغلبها مواد معدنية حيوية (Biomatels)؛ وهذا الأمر سمح لها باحتلال مجالٍ

كبيرٍ في التطبيقات الصناعية والطبية والحيوية [80]؛ إذ تم في الآونة الأخيرة توضيع أغشية رقيقة على سطوح معادن رخيصة، لكنها تحقق الغاية الميكانيكية، وكانت هذه الأغشية مقبولة حيوياً بدلاً من صناعة كامل هذه الأدوات من تلك المواد المعدنية الحيوية المكلفة [54].

تُستخدم الأغشية الرقيقة في الطب الحيوي بشكلٍ واسعٍ جداً، ولكن يكمن الهدف الرئيس لها في تعديل سطح الزرعات الطبية بشكلٍ عام وخاصةً براغي تثبيتها الشكل (3-19) من أجل منح سطحه مجموعة من الخواص لا تحققها المادة المعدنية الأساس في عمليات الزرع، وتشمل هذه الخواص، أن تكون هذه السطوح مضادة للبكتيريا [81]، وتحسين الالتصاق وانتشار نوى خلايا حقيقية على سطح هذه الزرعات المعدنية [82] [83]، وتثبيط التفاعل المناعي للكائن الحي (رفض جهاز المناعة للزرعات) [84]، وتعزيز توافق الخواص الميكانيكية بين الجهاز المزروع والأنسجة الحيوية [85]. وبسبب مشكلة المقاومة البكتيرية للمضادات الحيوية، كان هناك تطور هائل في الأغشية الرقيقة القادرة على التقليل أو حتى منع التصاق البكتيريا وتكاثرها. ومع ذلك، بالنسبة لبعض التطبيقات، فإن تطوير الأغشية الرقيقة التي تمنح خواص حيوية عالية لسطوح المعادن أمر في غاية الأهمية لتحسين تقبل الجسم لمعادن الزرعات بدون حدوث آثار جانبيه.



الشكل (3-19) براغي تثبيت الزرعات المعدنية

يُمكن أن يؤدي توضيع الأغشية الرقيقة على سطوح المعادن إلى تحسين مجموعة كبيرة من الخواص، بما في ذلك زيادة مقاومة التآكل للمعادن، تقليل الاحتكاك، التشحيم، تحسين الخواص الكهربائية والحرارية. يمكن للأغشية الرقيقة تحويل سطح المعدن إلى سطح ذي خواص جديدة تماماً، مثل المعادن التي تتمتع سطوحها بمقاومه لنمو الجراثيم والبكتيريا والتنظيف الذاتي (Self-cleaning)، وهذه المعادن نفسها بتغير نوع الغشاء أو طريقة التوضيع تصبح متمتعة بخواص سطحية مختلفة تماماً، وهذا ما يجعلها مفيدة إفادةً كبيرة في التعقيم للأدوات الجراحية والزرعات المعدنية كما في الشكل (3-20) [86][87].



الشكل (3-20) استخدام الأغشية الرقيقة في الأدوات الجراحية والزرعات الاحتكاكية

يتم استخدام الأغشية الرقيقة المقاومة للتآكل وذات احتكاك منخفض في جميع تطبيقات الطب الحيوي، لما تتمتع به من تحسين مقاومة التآكل وتشحيم الغرسات المتحركة مثل مفصل الركبة والمفصل الحقي، وأدوات تعويضات الأسنان، ومقاومة تآكل دعامات الشرايين (خاصةً الشريان التاجي) والمسالك البولية، وأجهزة تنظيف المسالك البولية الشكل (3-21).



الشكل (3-21) مفصل الركبة والمفصل الحقي وأدوات تعويضات الأسنان ودعامات الشرايين

تعود أهمية استخدام الأغشية الرقيقة في التطبيقات الطبية إلى حقيقة أن معظم المواد المعدنية الحيوية التي تُستخدم حالياً كأجهزة للزرع في جسم الانسان لم يتم تطويرها لهذا الغرض المحدد. في الواقع، يمكن العثور على معظم المواد (المعدنية وغير المعدنية) المستخدمة كمواد حيوية في حياتنا اليومية، وذلك بسبب تطويرها لأغراض مختلفة وفيما بعد استخدمت للزرعات، ومن الأمثلة على ذلك سبائك الفولاذ المقاوم للصدأ والكروم كوبالت، وسبائك التيتانيوم الخفيفة المستخدمة في قطع غيار السيارات أو المحركات النفاثة والطائرات والصواريخ والقطع المقواة بالكربون المستخدمة في الدراجات مثلاً. أثبتت التجارب السريرية أن الجسم يتحمل هذه المواد بشكل أو بآخر، وأن مجموعة الخواص العامة (الميكانيكية، الكهربائية، إلخ) مناسبة لاستخدام محدد لهذه المادة داخل الجسم. ومع ذلك، في معظم الحالات، إذا لم يتم تحسين السطح ليلائم البيئة الحيوية؛ وبغض النظر عن مدى جودة المادة الأساس وملاءمتها؛ أي إذا كان السطح لا يقدم الخواص المناسبة من التركيب الكيميائي، وقابلية التبلل، والتشكيل أي مورفولوجية السطح /الطبوغرافيا/، والشحنة السطحية، لن تصل الزرعات الحيوية إلى أداء المهام المرجوة منها بشكلٍ سليم بلا آثار جانبية. وبالتالي، غالباً، وبشكل أساسي، يتم تعديل سطح المواد الأساسية المستخدمة للزرعات في جسم الإنسان عن طريق توضيع غشاء رقيق [88].

الفصل الرابع:

المنظومات المستعملة وتحضير العينات

4-1) المنظومات المستعملة لتوضيع الأغشية الرقيقة.

4-2) التركيب الكيميائي للركائز المستخدمة في هذا البحث.

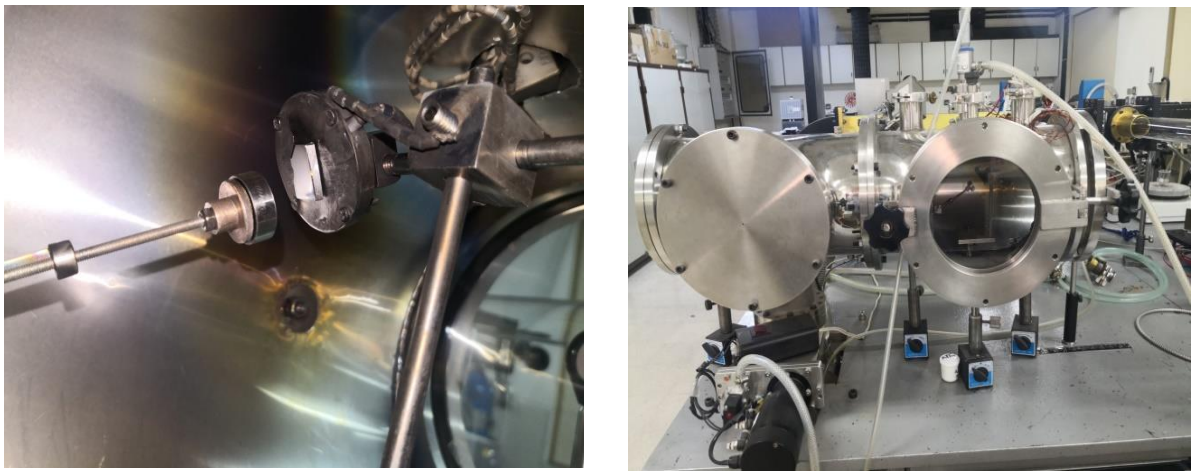
4-3) الأجهزة المستعملة لتوصيف الأغشية الرقيقة.

4-4) تحضير العينات.

1-4) المنظومات المستعملة لتوضيع الأغشية الرقيقة:

1-1-4) منظومة التوضيع بالليزر النبضي (PLD)Pulsed Laser Deposition :

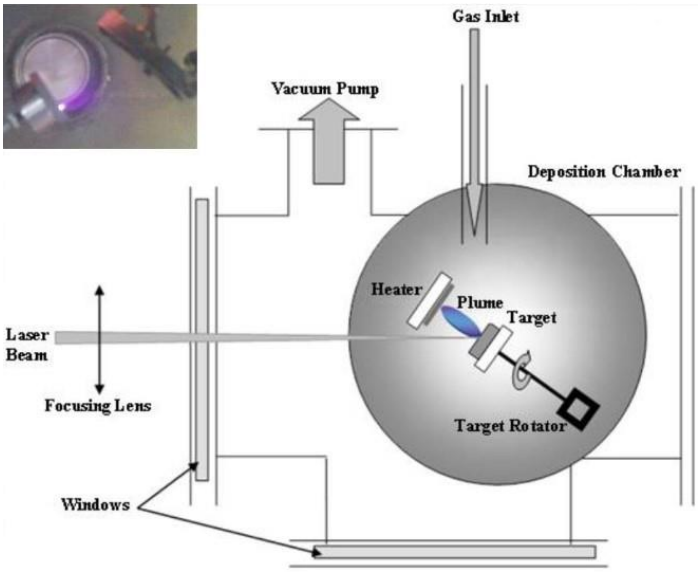
تُصنَّف تقنية التوضيع بالليزر النبضي (PLD) من تقانات توضيع البخار فيزيائياً (PVD)، حيث يتم تركيز شعاع ليزر نبضي عالي الطاقة داخل غرفة تفريغ لضرب هدف من المادة المراد توضيعها، وتتكون هذه التقنية من منظومة التوضيع بالليزر النبضي (PLD) الشكل (a-1-4) [89]، والتي أساسها حجرة من الفولاذ المقاوم للصدأ (SS316L) المبينة في الشكل (b-1-4)، ويتم تبخير هذه المادة من الهدف (في عمود البلازما) ما يؤدي إلى ترسبها كغشاء رقيق على ركيزة (مثل العينة التي تواجه الهدف). يمكن أن تحدث هذه العملية في فراغ عالي جداً أو في وجود غاز في الخلفية، مثل الأكسجين الذي يستخدم بشكل شائع عند ترسيب الأكاسيد لتزويد الأفلام المترسبة بالأكسجين بالكامل، حيث جرى تخليتها بواسطة مضخة توربينية جزيئية إلى ضغط أولي الشكل (c-1-4) وقدره $P=8,1\times10^{-6}$mbar، كما أصبح الضغط أثناء توضيع الغشاء الرقيق $P=1,8\times10^{-5}$mbar الشكل (d-1-4).



الشكل (4-1) (a) المنظومة التجريبية للتوضع بواسطة الليزر النبضي (PLD) (b) حجرة من الفولاذ المقاوم للصدأ (SS316L) (c) التخلية الأولية للمنظومة التجريبية (d) الضغط أثناء التجربة

تعتمد الفكرة الرئيسة لتقنية التوضع بواسطة الليزر النبضي(Pulsed Laser Deposition (PLD أو التذرية الليزرية (Laser Ablation) على تبئير النبضة الليزرية ذات كثافة استطاعة عالية قد تصل إلى عشرات ومئات GW/cm^2 على مساحة صغيرة من الهدف لتذرية كمية قليلة من سطحه، بحيث يمكن أن تكون كثافة الاستطاعة الليزرية الممتصة من قبل المادة كافية لكسر روابطها الكيميائية، ما يؤدي إلى تولد غاز ذي ضغط مرتفع القريب من السطح. تؤّين جسيمات هذه الطبقة عن طريق التصادمات فيما بينها وكذلك بامتصاص

جزئي أو كامل لطاقة الفوتونات، ونتيجةً لتدرج الضغط تتحرر الجسيمات تاركةً سطح الهدف ومشكلةً غمامة من الأيونات والذرات والجسيمات تدعى غمامة البلازما المحدثة بالليزر PLUME [90] [91]، ويوضح الشكل (2-4) مخطط لجهاز التوضيع بالليزر النبضي فضلاً عن البلازما المتشكلة.



الشكل (2-4) مخطط لجهاز التوضيع بالليزر النبضي والبلازما المتشكلة.

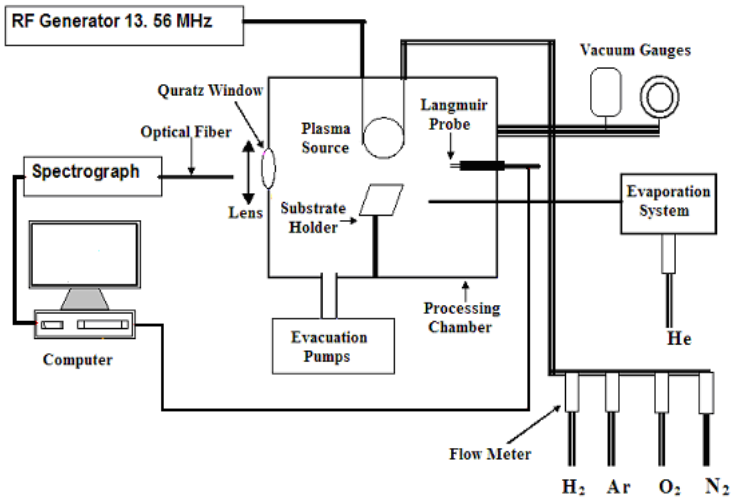
تستعمل تقنية التوضيع بوساطة الليزر النبضي عادة بهدف توضيع مواد ومركبات يكون فيها التركيب الكيميائي متشابه في كلٍ من الغشاء والهدف كما تستعمل كذلك لتوضيع أغشية ذات تراكيب وبنى جديدة تنجم من تفاعل المواد المقتلعة من الهدف مع الوسط الغازي المحيط.

يُؤثر في بنية الأغشية الموضعة وطبيعتها عدة آليات ومتغيرات وقد تتراكب فيما بينها، نُعدّد منها على سبيل المثال لا الحصر ما هو خاص بالليزر المستخدم مثل طول موجته، كثافة التدفق الإشعاعي، شكل النبضة الليزرية وزاوية ورود شعاع الليزر على الهدف، ومنها ما هو خاص بالهدف مثل (التركيب الكيميائي، الامتصاصية الضوئية والناقلية الحرارية)، ومنها المتعلق ببارامترات البلازما المتولدة وآلية انتشارها (درجة حرارتها، تركيز عناصرها وطاقة جسيماتها الحركية)، وأخيراً ما يتعلق بالركازة التي يتوضع عليها الغشاء (مادتها، بنيتها، طبوغرافية سطحها ودرجة حرارتها).

2-1-4) التوضيع الكيميائي للبخار المعزّز بالبلازما (PECVD):

تُعدُّ تقنية التوضيع الكيميائي للبخار (Chemical Vapor Deposition CVD) إحدى طرائق التوضيع التي تجري فيها تفاعلات كيميائية في الطور الغازي، وتستعمل للحصول على أغشية رقيقة ذات بنى نانوية عالية النقاوة. يتم خلال عملية التوضيع الكيميائي للبخار تعريض الركازة إلى مركب أو عدة مركبات أولية متطايرة تتفاعل و/أو تتفكك على سطح الركازة لتعطي المادة المطلوبة. وغالباً ما يكون لهذه العملية تطبيقات في مجال أنصاف النواقل ولإنتاج أكاسيد أونتريدات على شكل أغشية رقيقة ولتحضير الأنابيب النانوية الكربونية. جرى تطوير هذه التقنية بواسطة العديد من الأجهزة التطبيقية نذكر منها ما يتعلق بعملنا هنا فقط وهي طريقة التوضيع الكيميائي للبخار المعزز بالبلازما (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) PECVD حيث تستعمل البلازما لتحسين معدل سرعة التفاعلات الكيميائية للمواد المدخلة المُراد توضيعها بهذه

التقانة. وتتميز هذه الطريقة بأنها تمكننا من إجراء التوضيع عند درجات حرارة منخفضة نسبياً قد تصل إلى درجة حرارة الغرفة، ويبين الشكل (4-3) مخطط كتلي تمثيلي للبنية التجريبية المستخدمة من أجل عملية التوضيع وتشخيص البلازما.



الشكل(4-3) مخطط كتلي تمثيلي لمنظومة توضّيع وتشخيص البلازما

يتألف المنبع HCD-L 300 من أنبوبين متمحورين بطول 30cm، حيث الأنبوب الداخلي هو المهبط المجوف والأنبوب الخارجي يُشكل المصعد، وكلا الأنبوبين مزودان بثقوب متمحورة ومتراصفة مع بعضها منتجةً 30 نفاثاً بلازمياً (plasma jet) الشكل (4-4-a). تطبق الاستطاعة الراديوية (300 واط كحد أعظمي) عند 13.56MHz على المهبط. يتم تفريغ حجرة العمليات ذات الأبعاد($50 \times 50 \times 50\ cm^3$)، وذلك قبل إجراء عملية التوضيع إلى ضغط أولي يساوي $P=10^{-5}$ mbar باستخدام مضخة أولية (Alcatel 2063 C2) ومضخة دوارة Root (Alcatel RSV 301B). يتكون نظام تبخير مادة سداسي ميثيل ديسلوكسان HMDSO من مقياس تدفق سائل كتلي (Lintec−LM−2100A)، ومن مبخّر (Lintec-VU 410) مسخن إلى الدرجة 70°C الشكل (4-4-b) يبين منظومة التبخير المستخدمة. يُحمّل بخار HMDSO إلى حجرة البلازما بغاز الهليوم، وذلك من خلال أنبوب مسخن إلى الدرجة 50°C. استخدمت غازات تجارية من الأرغون و الهليوم بنقاوة (99.999 %) ومادة HMDSO من شركة Sigma−Aldrich وبنقاوة 98%. تم وضع العينات على حامل ركازة، وعلى مسافة 4.5cm تحت المنبع الشكل (4-4-c) [92].

c **b** **a**



الشكل(4-4) a) نفاثات البلازما (plasma jet). b) منظومة التبخير المستخدمة. c) العينات على حامل ركازة وعلى مسافة 4.5 cm تحت منبع البلازما.

2-4) التركيب الكيميائي للركائز المُستخدمة في هذا البحث:

- **السيليكون وحيد البلورة (Si100)** .
- **المقياس الميكروي لبلورة الكوارتز Quartz crystal microbalance QCM:** المقياس الكوارتز البلوري الدقيق (QCM) هو عبارة عن ميزان كتلة حساس للغاية يقيس التغيرات على مستوى النانوجرام إلى الميكروجرام في الكتلة لكل وحدة مساحة، والجزء العامل منه هو قرص الكوارتز، والكوارتز هي مادة كهرضغطية يمكن جعلها تهتز بتردد محدد عن طريق تطبيق جهد مناسب، ويتأثر تردد الاهتزاز بإضافة أو إزالة كميات صغيرة من الكتلة على سطح الكوارتز، حيث يمكن مراقبة هذا التغيير في التردد في الوقت الفعلي للحصول على معلومات مفيدة حول التفاعلات التي تحدث على سطح القطب مثل نمو الغشاء والأكسدة والتآكل / الاضمحلال وما إلى ذلك [93].
- **الفولاذ المقاوم للصدأ Stainless steel (SS 316L) 316L:** يُعدُّ الفولاذ المقاوم للصدأ بشكلٍ عام عبارة عن سبيكة تحتوى على الأقل 13% كروم مع بعض العناصر الأخرى مثل النيكل والمنغنيز، ويوضح الجدول (4-1) التركيب الكيميائي للفولاذ المقاوم للصدأ المستخدم في هذا البحث، ولدى الرجوع إلى المواصفات العالمية الناظمة لمثل هذه السبائك المعدنية، وُجد أن هذه السبيكة توافق الفولاذ المقاوم للصدأ نوع 316L؛ وفقاً للمواصفة الأمريكية AISI.

الجدول (4-1) نسب بعض العناصر الكيميائية في الفولاذ المقاوم للصدأ SS 316L [94]

Grade	Iron		C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Ni	N
316L	Balance	Max	0.03	2.0	0.75	0.045	0.03	18.0	3.00	14.0	0.10
	Balance	Min	-	-	-	-	-	16.0	2.00	10.0	-

كذلك يمكن إضافة الموليبديوم، ويُصنّف الفولاذ المقاوم للصدأ إلى مجموعات تبعاً للبنية البلورية:

1. مارتينسيتي (400 series) Martensitic steel.
2. فيريتي Ferritic steel.
3. أوستينتي(300 series) Austenitic steel.
4. مزدوج الطور من الفريت والأوستنيت Duplex steel.

يحدث التغير في البنية البلورية بسبب وجود العناصر السبائكية المستخدمة، وبخاصةٍ الكروم والنيكل. ولقد جرى تطوير كل مجموعة من هذه المجموعات الأربع لتغطي مجالاً معيناً من الخواص تناسب الاستخدامات المختلفة. وكلما ازدادت نسب الكروم والنيكل والموليبدنوم في الفولاذ المقاوم للصدأ زادت مقاومته للتآكل.

يستخدم الفولاذ المقاوم للصدأ Stainless Steel في مجالات واسعة منها معدات تحضير الطعام، خاصةً في بيئات الكلوريد، وكذلك من الناحية المعمارية تشمل الإكساء الداخلي والخارجي والقواطع والأبواب والنوافذ والسلالم وخاصة سلالم البحار وحمامات السباحة والدرابزينات والأحواض، وطبياً يستخدم للغرسات الطبية، بما في ذلك المسامير والبراغي وزرع العظام، مثل استبدال مفصل الورك، ويوضح الجدول (4-2) بعض الخواصّ الميكانيكية للفولاذ المقاوم للصدأ stainless steel 316L.

الجدول (4-2) بعض الخواص الميكانيكية للفولاذ المقاوم للصدأ 316L stainless steel [95]

Grade	Tensile Str. (MPa) min	Yield Str. 0.2% Proof (MPa) min	Elong. (% in 50 mm) min	Hardness	
				Rockwell B (HR B) max	Brinell (HB) max
316L	485	170	40	95	217

تكمن الايجابيات الرئيسة في استخدام الفولاذ المقاوم للصدأ في كلٍ من: مقاومته العالية للتآكل ومتانته العالية ووفرته وسهولة التعامل معه والكلفة المنخفضة وخصائص تصنيع ممتازة، ومقبول من ناحية التوافقية الحيوية واختباراتها، وتمتاز أنواع الفولاذ المقاوم للصدأ الأوستنيتي بأنها مواد غير ممغنطة.

أما السلبيات الرئيسة في استخدام هذا النوع من الفولاذ، فتكمن في تمتعه بمعامل مرونة مرتفع وهذه مزيّة سلبية عند استخدامه كبديل حيوي في العظام، والحاجة إلى إضافة عناصر غالية الثمن لمنع التآكل، وبالرغم من ميزاته بأنه مقاوم للتآكل إلا أن العديد من الزرعات المصنوعة منه قد تدهورت تحت ظروف معينة من تحميلها بإجهاد مرتفع وتواجدها في مناطق مُستنفذة للأوكسجين.

❖ **الكوبالت الكروم CoCr:** [96] قيّمت الجمعية الأمريكية لاختبار المعادن (ASTM) أربعة أنواع من خلائط الكوبالت – كروم، والتي يُوصى بها لتطبيقات الزرع الجراحية:

Co –Cr – Ni – Mo- alloy Co – Cr – Mo- alloy

Co –Cr –W –Mo –Fe –Ni –alloy Co–Cr -Ni –W –alloy

يتم في الوقت الحاضر استخدام اثنتين فقط من الخلائط الأربع آنفة الذكر في صناعة الزرعات التعويضية وهي: Co-Cr-Mo Castable Alloy : وتستخدم هذه السبائك من الكوبالت والكروم (غير الثمينة) لصنع الأسنان الاصطناعية، وهي بديل اقتصادي للسبائك القائمة على الذهب والفضة (الثمينة) فضلاً عن أدائها الجيد بسبب خواصها الميكانيكية والتوافق البيولوجي (الحيوي) وتم استخدامها لعدة عقود في طب الأسنان الشكل(4-5).



الشكل(4-5) استخدام الكوبالت كروم في التيجان البديلة [97]

تم استخدام الكوبالت كروم في التيجان البديلة، ومؤخراً أصبحت تستخدم في صناعة المفاصل البديلة. ويوضح الجدول(4-3) نسب بعض العناصر الكيميائية لهذا النوع من الخلائط.

جدول(4-3) نسب بعض العناصر الكيميائية لخليطة كوبالت كروم مولبيديوم Co–Cr –alloy Castable Mo [98]

Co	Cr	Mo	Mn	Si	Fe	الأخرى
60-62	29-31	5-6	≤ 8	≤1	≤1	≤ 5

تستخدم خليطة oC–Cr–Ni–Mo Wrought alloy : التي تُعدُّ جديدة نسبياً، الآن في صناعة جذوع المفاصل الإصطناعية المحملة بشدة مثل الركبة والورك الشكل (4-6)، ويبين الجدول (4-4) بعض الخواص الميكانيكية للخليطة Co-Cr-Mo Castable Alloy المستخدمة في البحث.

الجدول (4-4) بعض الخواص الميكانيكية لخليطة oC–Cr–Ni–Mo Wrought alloy

Alloys	Treatment Condition	ASTM Designation	Young's Modulus (GPa)	Yield Strength (MPa) min	Tensile Strength (MPa) min	Ductility (%Elongation)
Co–Cr –Mo	Cast	F75	248	450	655	8



الشكل (4-6) مفصل ورك مصنوع من خلائط كوبالت كروم "Wrought alloy" Co –Cr –Ni–Mo [99]

- **التيتانيوم Ti وسبائكه:** يدخل التيتانيوم في كثير من التطبيقات المهمة، ومنها صناعة التوربينات في الطائرات وأجزائها الأخرى، والتي تتطلب خفة وزن أي كثافة منخفضة ($4.5\ gr/cm^3$) مترافقة مع متانة عالية. وهاتان الخاصيتان تتوافران في التيتانيوم وسبائكه، فضلاً عن قدرتة على تحمل الظروف البيئية المختلفة المغايرة للظروف العادية (بما في ذلك ماء البحر والكلور)، إذ يُعد التيتانيوم معدناً خاملاً تجاه هذه الأوساط ومقاوماً للتآكل. ونظراً لخواصه العديدة، وأهمها تتمثل في أن معامل المرونة لهذا المعدن أقرب ما يكون إلى المواد المعدنية الأخرى ذات الأهمية الصناعية، لذلك يستخدم هذا المعدن وسبائكه في الطب لصناعة المفاصل كمفصل الورك ومفصل الركبة والدعامات للعظم والأقفاص الغضروفية وعلاج مشاكل الإنزلاق وألواح الجمجمة وبراغي الأسنان والفك الصناعي.... وغيرها الكثير كما يوضح الشكل (4-7) [100]، ويبين الجدول (4-5) التركيب الكيميائي للتيتانيوم التجاري (الصرف) والمستخدم في الدراسة.



الشكل (4-7) بعض المواد المصنوعة من التيتانيوم وخلائطه والمستخدمة في الزرعات الطبية المختلفة [101].

الجدول (4-5) التركيب الكيميائي للتيتانيوم التجاري [102].

Alloys	ASTM Designation	Ti	C max	Fe max	H max	N max	O max
TiCP-4	F67	Balance	0.10	0.5	0.015	0.05	0.40

ميزات استخدام التيتانيوم وسبائكة:

1- التوافقية الحيوية الممتازة.

2- خفة الوزن.

3- خواص ميكانيكية جيدة.

4- القدرة على التكامل بإحكام مع العظم، حيث إن هذه الميزة تُحسِّن من سلوك الزرعات الطبية، فضلاً عن مقاومة التآكل الجيدة، وخاصةً تلك الزرعات المستخدمة على المدى الطويل، وبالتالي تُخفض من مشاكل الفشل [103].

أما الخواص، التي تحد من استخدام خلائط التيتانيوم، فهي:

- الكلفة المرتفعة وصعوبة التصنيع.
- معامل احتكاك مرتفع: حيث إنها تتمتع بمقاومة منخفضة للاحتكاك، إذ عندما يحتك التيتانيوم مع نفسه أو مع معادن أخرى، فإنه يتعرض إلى تآكل شديد، وهذه مشكلة كبيرة يجب تجنبها، وخاصةً في المواد الطبية، ويكمن الاستدلال على ذلك أنه في مفصل الورك البديل يتم تجنب صناعة رأس المفصل من هذه الخلائط، بينما يمكن أن تستخدم في صناعة ساق المفصل.

- مقاومة منخفضة لقوى القص: وبالتالي يجب أخذ هذا الموضوع بالحسبان بالنسبة للتطبيقات التي تتعرض لمثل هذه الحمولات كالمسامير والبراغي والصفائح.
- التيتانيوم عنصر نشط وفعال وذو ألفة كيميائية عالية لكثير من العناصر وبخاصة العناصر غير المعدنية، فهو يعاني من التآكل الشديد في وجود غاز الكلور الجاف ومركباته، ولكن بمجرد وجود كمية بسيطة من الماء أو الرطوبة في الوسط المحيط بالتيتانيوم، يمكن أن تمنع أو تحد من ذلك التآكل، ونذكر بعض الخواص الميكانيكية للتيتانيوم التجاري المستخدم في هذه الدراسة في الجدول (4-6) [104].

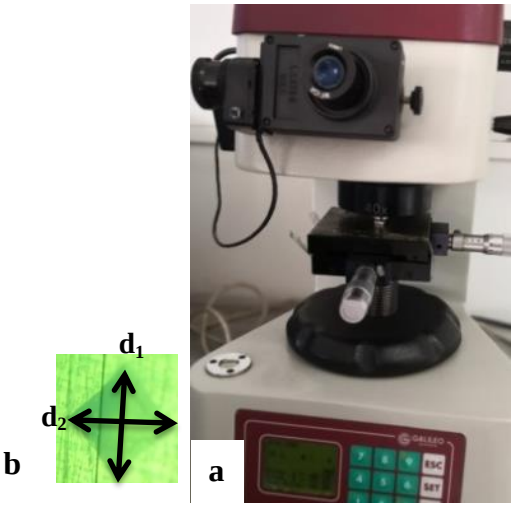
الجدول (4-6) بعض الخواص الميكانيكية للتيتانيوم التجاري (الصرف) [104].

Alloys	Treatment Condition	ASTM Designation	Young's Modulus (GPa)	Yield Strength (MPa) min	Tensile Strength (MPa) min	Ductility (%Elongation)
TiCP-4	Annealed	F67	110	480	550	15

4-3) الأجهزة المستعملة لتوصيف الأغشية الرقيقة:

4-3-1) جهاز قياس القساوة الميكروية:

أجريت تجارب القساوة وحساب القساوة الميكروية للأغشية باستخدام جهاز القساوة الميكروية نوع Galileo الشكل(4-8-a) المزود بالهرم الماسي بزاوية 136° وعند حمل مقداره 25 غرام مع زمن انغماس ثابت 15 ثانية وذلك لقياس قساوة فيكرز الميكروية للغشاء الموضَّع.



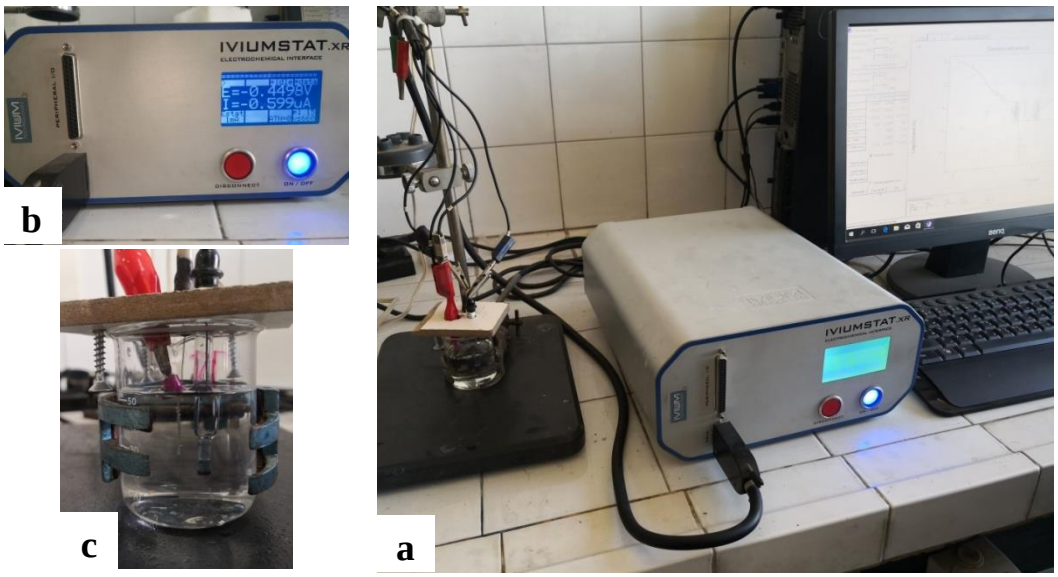
الشكل(4-8) a) جهاز قياس القساوة الميكروية نوع Galileo. b) أثر الهرم و القطرين d_1 وd_2

تم أخذ أربع قراءات للقساوة الميكروية وحساب المتوسط الحسابي لهذه القراءات، ويتم حساب قساوة فيكرز من المعادلة بعد إدخال قيمة حمل الانغماس مقدر بـ kg_f و d هو المتوسط الحسابي للقطرين d_1 و d_2 مُقدراً mm والموضح بالشكل (4-7-b):

$$VDH = 1.8544\frac{P}{d^2} \qquad (1\text{-}4)$$

2-3-4) جهاز قياس التآكل الكهروكيميائي (Electrochemical Corrosion):

استُخدِمَ جهاز التآكل الكهروكيميائي iviumstat لتحليل التآكل بتقنية الجهد الديناميكي (طريقة استقراء تافل) لتقييم أداء الأغشية المحضرة وهو موجود في جامعة دمشق كلية العلوم، ويبين الشكل (4-9-a) المنظومة المستخدمة للتحليل الكهروكيميائي، حيث تتكون المنظومة من حاسب وجهاز التحليل الكهروكيميائي iviumstat حسب الشكل (4-9-b)، ومن خلية ثلاثية الأقطاب وبسعة 51 مل يوجد بها ثلاثة أقطاب وهي حسب تسلسلها قطب عامل (Work Electrode) ويكون عبارة عن عينة الاختبار، وقطب كالوميل مشبع (SCE) كقطب مرجعي (Reference Electrode) وقطب من البلاتين كقطب عداد (Counter Electrode) كما في الشكل (4-9-c).



الشكل(4-9) a) منظومة اختبار وقياس التآكل الكهروكيميائي b) جهاز iviumstat.xr لتحليل التآكل c) خلية ثلاثية الأقطاب

1-2-3-4) وسط التآكل:

تم استخدام محلول مكافئ لسوائل الجسم المختلفة ويتكون من 9 جرام من الملح المعقَّم لكل لتر من الماء أي يكون تركيزه 0.9% ويسمى بالمحلول الفيزيولوجي لأن هذا المحلول ينقل التأثير العملي المعتاد لمصل الدم، ويكون أسه الهيدروجيني 5.5 أي يُعدُّ محلولاً حامضياً.

وضِعت الركائز من الفولاذ المقاوم للصدأ 316L والتيتانيوم والكروم كوبالت في المحلول مدة عشرة أيام بدرجة حرارة الغرفة 25°C وذلك قبل توضيع الأغشية الرقيقة وبعدها.

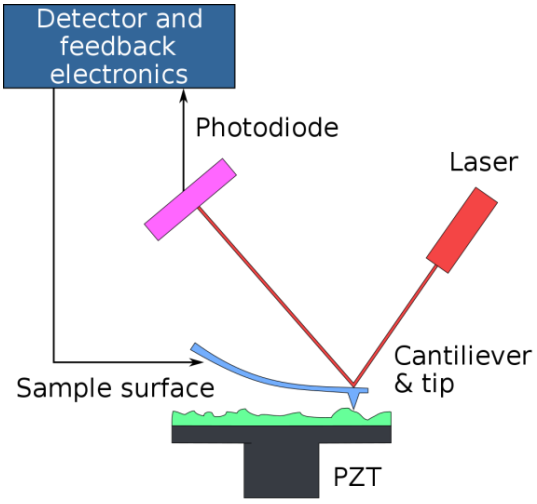
3-3-4) المجاهر المستخدمة:

1-3-3-4) المجهر الضوئي:

جرت دارسة مورفولوجية السطح للركازة وللأغشية الرقيقة المُحضرة قبل التآكل وبعده من خلال المجهر الضوئي، وبنسبة تكبير (400x) من أجل معرفة نسبة تدهور الغشاء.

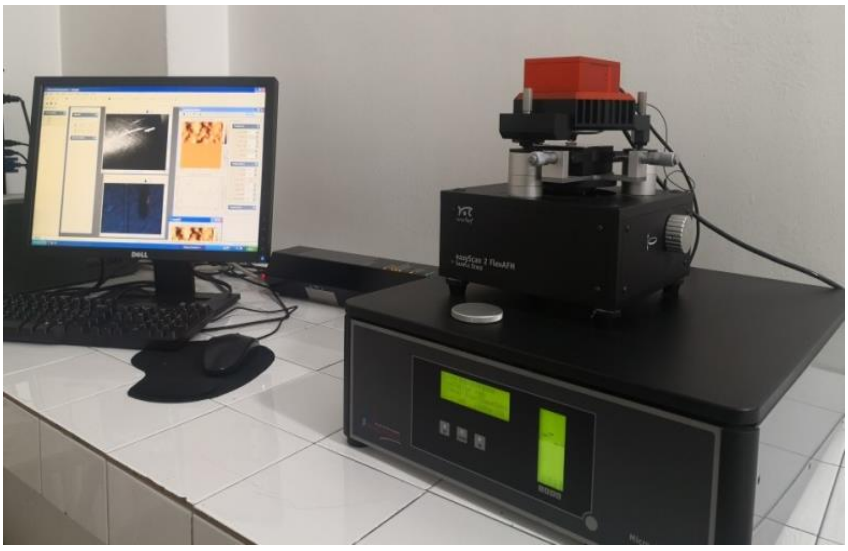
4-3-3-2) مجهر القوة الذرية AFM (Atomic Force Microscope):

يُستخدم مجهر القوة الذرية (AFM) في مجال تقنية النانو لمعرفة ورسم تضاريس السطوح ذات الأبعاد النانوية والميكروية، يتكون ميكروسكوب القوة الذرية AFM من ذراع cantilever في نهايته مجس probe مكون من رأس حاد يعرف بالـ tip يستخدم لمسح سطح العينة. تكون الذراع مصنوعة من مادة السليكون أو نتريد السيليكون بنصف قطر في حدود بضع نانومترات. وفي كل هذه المجاهر تحدث القوة المتبادلة باختلاف أنواعها انحراف في ذراع ميكروسكوب القوة الذرية يقاس هذا الانحراف بواسطة انحراف شعاع ليزر عن مرآة مثبتة على ذراع الميكروسكوب كما هو موضح بالشكل (4-10)، وشعاع الليزر المنعكس يرصد على مصفوفة خطيَّة من الفوتودايود [105].



الشكل (4-10) آلية عمل مجهر القوة الذرية.

يبين الشكل (4-11) مجهر القوة الذرية من النوع nanoSurf المستخدم والمتواجد في جامعة دمشق كلية العلوم.



الشكل (4-11) مجهر القوة الذرية من النوع nanoSurf

4-3-4) جهاز انعراج الأشعة السينية:

جرى تحليل خصائص البلورات وحساب حجم الحبيبات والإجهادات المتبقية للأغشية المُحضرة باستعمال جهاز انعراج الأشعة السينية الألماني الصنع (XRD Stoe transmission X-ray diffractometer Stadi P (Germany))، وباستعمال النمط المنعكس للمسح واصدار أشعة $CuK_{\alpha 1}$ بطول موجة (λ=0.15405 nm) وباستعمال كاشف خطي حساس للموضع ونمط مسح (θ-2θ) وهو موجود في هيئة الطاقة الذرية ويوضحه الشكل (4-12). علماً أن هذه الإجهادات ناشئة عن عملية التوضيع بسبب اصطدام الذرات والجزيئات بالركازة بطاقة حوالي 25 إلكترون فولت وهذا يؤثر في أبعاد الهياكل الشبكية، ويؤدي إلى تشوهها وتولد إجهادات داخلية فيها.



الشكل (4-12): جهاز انعراج الأشعة السينية XRD .

جرى تحليل العينات بجهاز انعراج الأشعة السينية XRD المتواجد في جامعة البعث كلية العلوم والموضَّح في الشكل(4-13).



الشكل (4-13) جهاز انعراج الأشعة السينية جامعة البعث.

4-3-5) جهاز قياس زاوية التماس لقطرة الماء (التبللية):

تعرف زاوية التماس من أجل أي نظام معين بأنها الزاوية بين خط المماس المتكون بين سائل ما والهواء والسطح الصلب المتوضع عليه هذا السائل، وهي تعتمد على التفاعل بين الأوساط الثلاثة (سائل، سطح صلب، هواء) [106]، تستخدم كاميرا في جهاز قياس زاوية التماس لالتقاط صورة لقطرة الماء على السطح الصلب ويتم تحليل محيط الصورة بجهاز حاسوب لقياس زاوية التلامس السطحية، يبين الشكل (4-14) الجهاز المستخدم لقياس زاوية التماس الموجود في هيئة الطاقة الذرية.



الشكل (4-14) جهاز قياس زاوية التماس (التبللية).

4-4) تحضير العينات:

تم مراسلة إدارة الخدمات الطبية في الجيش والقوات المسلحة من قبل جامعة دمشق كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية والاستعانة بمخزون المشافي العسكرية (مشفى تشرين ومشفى حاميش ومشفى 601) من مواد الاستجدال من أجل الحصول على قطع من المواد المطلوبة والمتوفرة بشكل كبير في مستودعات المشافي والمحضرة من أجل تشكيل لجان إتلاف لها وعدم استخدامها، وتم الحصول على العديد من قطع الزرع المعدنية وصفائح تثبيت العظام والبراغي كما هو مبين في الشكل (4-15).



الشكل (4-15) المواد التي تم الحصول عليها من المشافي

تم اختيار عينات من المواد حسب المطلوب من الفولاذ المقاوم للصدأ 316L والتيتانيوم Ti والكوبالت كروم CoCr وهي موضحة بالشكل (4-16) حيث تم ترميز القطع على الشكل التالي:

- الفولاذ المقاوم للصدأ SS316L بالحرف A الشكل (4-16-a).
- التيتانيوم Ti بالحرف R الشكل (4-16-b).
- الكوبالت كروم CoCr بالحرف F الشكل (4-16-c).



الشكل (4-16) a) ساق مفصل ورك مصنوع من الفولاذ المقاوم للصدأ SS316L تم ترميزه بالحرف A. b) صفيحة تثبيت مصنوعة من التيتانيوم Ti تم ترميزها بالحرف R. c) ساق مفصل ورك مصنوع من الكوبالت كروم CoCr تم ترميزه بالحرف F.

4-4-1) خطوات تحضير العينات:

1- **القص والتشذيب:** تم قص عينات من المواد السابقة، فضلاً عن خراطة وتسوية سطوحها بالمقشطة لعينات أخرى منها للحصول على أسطح مستوية وأبعاد مطلوبة تتناسب مع أجهزة التوضيع والاختبار.

2- **الشحذ:** تم استخدام أوراق شحذ بدرجات نعومة مختلفة (120-150-400-800-1000-1500-2500) وذلك بهدف ازالة جميع النتوءات ليصبح السطح أملس وناعماً قدر الإمكان كما في الشكل (4-17).



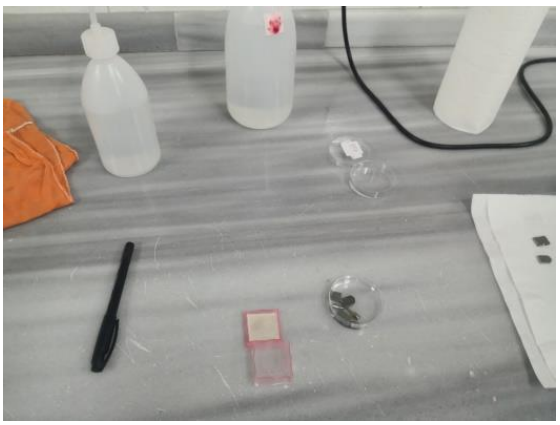
الشكل(4-17) عملية الشحذ

3- **عملية الصقل:** استُخدِم جهاز صقل مكون من قرص دوار مغطى باللباد يدور بواسطة محرك كهربائي، يتم وضع معجون الألماس على اللبادة وبنعومات مختلفة (3 ثم 1 ميكرون) كما هو موضح في الشكل (4-18).



الشكل(4-18) جهاز الصقل.

4- **عملية تنظيف العينات:** يتم تنظيف العينات بالأستون والماء المقطر قبل عمليات التوضيع للأغشية الرقيقة الشكل (4-19).




الشكل(4-19) تنظيف العينات بالأستون والماء المقطر قبل التوضيع.

5- **تنظيف السيليكون:** قبل عملية التوضيع بالتذرية الليزرية والتوضيع الكيميائي للبخار المعزز بالبلازما يتم غمس السيليكون (100) بمحلول حمض الفلور المُمدد (HF) لإزالة أي أكسيد متشكل على السطح. ويبين الشكل (4-20) عينات أثناء عملية التشغيل والتحضير وقبل إجراء عملية توضيع الأغشية الرقيقة، حيث شُغِّلت العينات الأسطوانية بالمخرطة لإجراء اختبار التآكل الكهروكيميائي كما في الشكل (4-19-a)، وشُغِّلت العينات الأخرى المسطحة بالفارزة والموضحة بالشكل (4-20-b) لدراسة الخواص البنيوية والميكانيكية، وعينات السيليكون لقياس الثخانة، وكما يوضح الشكل (4-21) ترميز العينات المسطحة والأسطوانية حسب الترميز السابق في الشكل (4-16).

a





b





الشكل (4-20) a) العينات الأسطوانية أثناء عمليات القص والتشغيل بالمخرطة. b) العينات المسطحة بعد عمليات القص والتفريز.



الشكل (4-21) العينات بعد انتهاء عمليات التشغيل والتحضير للشحذ والصقل، وترميز هذه العينات.

A ⟹ SS316L

F ⟹ CoCr

R ⟹ Ti

الفصل الخامس:

تحضير أغشية رقيقة من سداسي ميثيل الدسيلوكسان HMDSO، وأخرى من معدن التنتاليوم Ta على ركائز مختلفة، ودراسة الخواص السطحية لهذه الأغشية.

5-1) تحضير أغشية رقيقة من معدن التنتاليوم Ta بالتذرية الليزرية على ركائز معدَّة من كلٍ من الفولاذ المقاوم للصدأ SS316L والتيتانيوم Ti والكوبالت كروم CoCr .

5-2) دراسة الخواص السطحية لغشاء التنتاليوم المُوضَّع على الخلائط المعدنية الثلاث.

5-3) تحضير أغشية رقيقة من سداسي ميثيل الدسيلوكسان HMDSO على ركائز معدَّة من كلٍ من الفولاذ المقاوم للصدأ SS316L والتيتانيوم Ti والكوبالت كروم CoCr .

5-4) دراسة الخواص السطحية لغشاء سداسي ميثيل الديسلوكسان HMDSO المُوضَّع على الخلائط المعدنية الثلاث.

5-1) تحضير أغشية رقيقة من معدن التنتاليوم Ta بالتذرية الليزرية على ركائز معدَّة من كلٍ من الفولاذ المقاوم للصدأ SS316L والتيتانيوم Ti والكوبالت كروم CoCr :

5-1-1) مقدمة:

استخدم H. Naser, Z. Hassan, عام 2022 تقنية التوضيع بالتذرية الليزرية (Pulsed Laser Ablation Deposition (PLAD في التوضيع، والتي تُعدُّ إحدى التقنيات الواعدة التي يمكن استخدامها لتوضيع المواد النانوية وتحسين السطوح للمواد وخاصةً المعادن الطبية الحيوية [107]، وذلك لقدرتها العالية بتوضيع أغشية رقيقة من معادن مختلفة تتمتع بمزايا خاصة من حيث التوافق الحيوي وتقبل الجسم البشري لها ومقاومة التآكل المميزة لهذه المعادن.

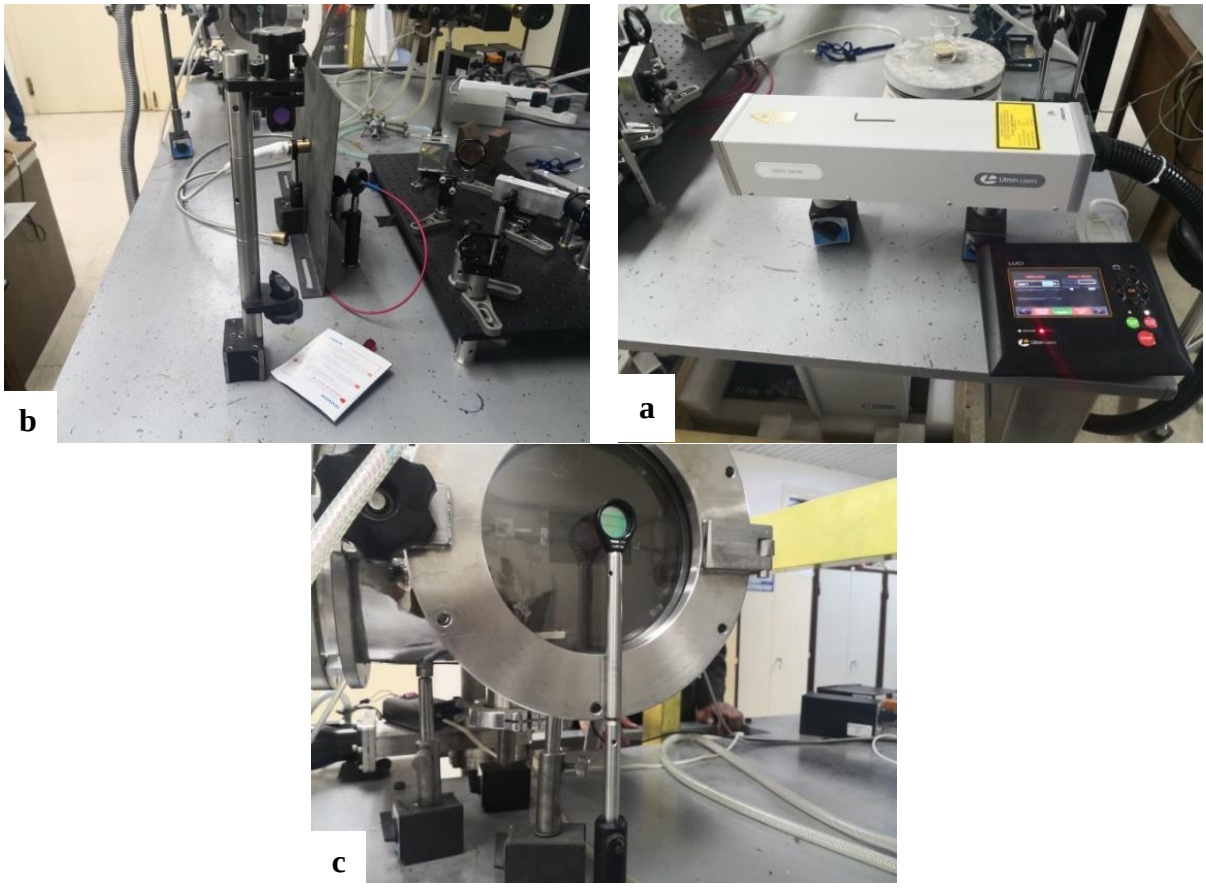
قام Marzo و Manso وآخرون بتوضيع طبقة من معدن التنتاليوم Ta باستخدام طريقة التوضيع البخار الكيميائي CVD بثخانة 30 µm على ركازة من الفولاذ المقاوم للصدأ Stainless steel 316L لخلية وقود غشاء البوليمر المنحل بالكهرباء، وجرى البحث بشكل مكثف للأغشية الموضعة من حيث مقاومة التآكل، حيث انخفضت قيمة تيار التآكل i_{corr} من قيمة 4×10^{-7} Acm^{-2} إلى $4.5\times10^{-9}Acm^{-2}$ وكانت زاوية التماس لقطرة الماء تزيد على 95° [108]. وتركزت المحاولات، التي أجراها كل من Liu و Meng وآخرون Guan وWang وآخرون بشكل مكثف على تطوير تقنيات تعديل السطوح المختلفة، وذلك من أجل تحسين الخواص السطحية للأغشية وخاصة بواسطة تقنية الليزر النبضي وتقنية الإذابة [109-110].

وجد كل من M. Ivošević, R. Knight وآخرون، وكذلك Lorenz وRamachandra إن طريقة التوضع بالليزر النبضي (PLD) طريقة جذابة لما لها من مردودية عالية بالرغم من أنها غير مستخدمة بشكل واسع ومتكرر في مجال توضع أغشية خلائط التنتاليوم، وتتمتع هذه الطريقة كذلك بإمكانية التحكم في بنية الأغشية وتركيبها، حيث تعد هذه الطريقة أداة مخبرية وبحثية مشهورة تستخدم لتطوير الأغشية الرقيقة في مجالات عريضة في أبحاث المواد مثل النواقل الفائقة والأكاسيد والمواد الكهروحديدية والبوليميرات[111-112].

5-1-2) تحضير أغشية رقيقة من معدن التنتاليوم Ta بالتذرية الليزرية:

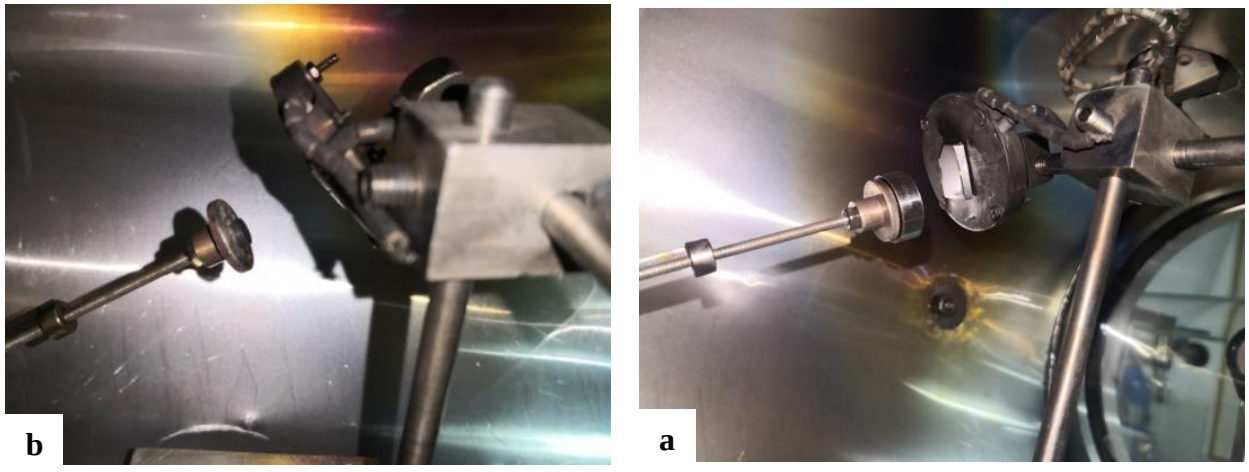
جرى توضع أغشية من معدن التنتاليوم (Ta) بواسطة التذرية بالليزر النبضي لهدف من معدن التنتاليوم (Ta) عالي النقاوة (99%) باستخدام ليزر نبضي من نوع Nd-YAG طراز series YG Quantel 980 الشكل (a-2-4) ذي خط إصدار للمدروج الثالث (355nm) ، وبزمن عرض للنبضة $T_p = 6$ ns وتواتر نبضات قدره F=5Hz، ويكون مقدار طاقة النبضة الواحدة E= 27 mJ وبزاوية ورود لشعاع الليزر قدرها 45°، وتدوم النبضة حوالي (10-40) ميكروثانية اعتماداً على معلمات الليزر، وكما ذُكِر سابقاً: إن الضغط الأولي قدره $P=8,1\times10^{-6}$mbar، والضغط أثناء توضيع الغشاء الرقيق $P=1,8\times10^{-5}$mbar.

يبين الشكل (a-1-5) جهاز ليزر نبضي من نوع Nd-YAG طراز series YG Quantel980، ويبين الشكل (b-1-5) مجموعة حوامل المرايا العاكسة لشعاع الليزر، والشكل (c-1-5) العدسة المركزة لشعاع الليزر وحاملها.



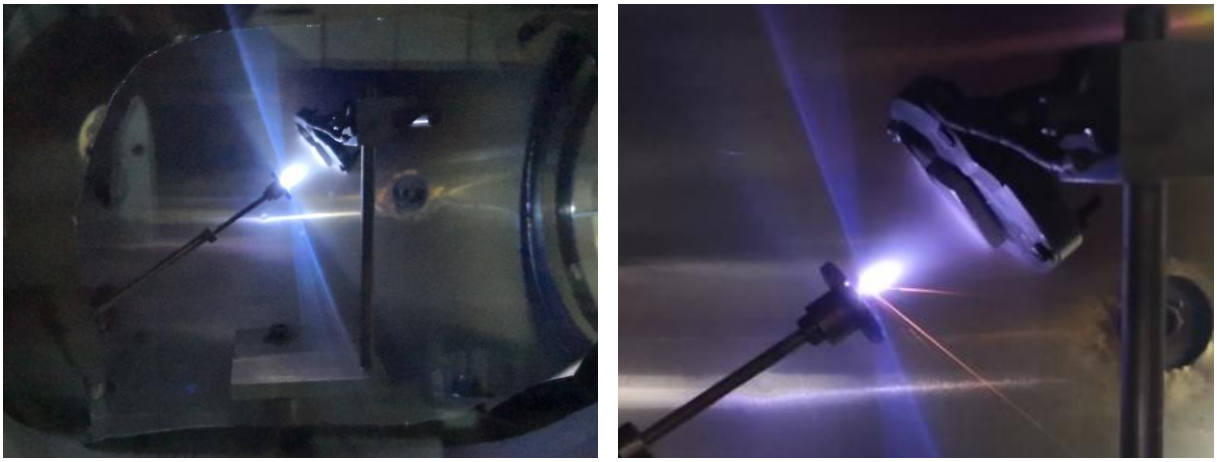
الشكل (5-1) (a) ليزر نبضي من نوع Nd-YAG طراز series YG Quantel 980. (b) مجموعة حوامل للمرايا العاكسة لشعاع الليزر. (c) العدسة المركزة لشعاع الليزر على الهدف.

يتم وضع الركائز في جهاز التوضيع على قاعدة بحيث يمكن تسخينها حتى 500°C كما يوضح الشكل (5-2-a)، ويوضع الهدف (معدن التنتاليوم Ta) على حامل دوار (20 دورة بالدقيقة) وعلى مسافة (3 cm) من حامل الركازة وهذا ما يبينه الشكل (5-2-b).



الشكل (5-2) a) حامل الركازة يرفع درجتها حتى 500°C. b) الحامل الدوار للهدف (معدن التنتاليوم Ta).

يُبين الشكل (5-3) صورة للبلازما المحدثة بالليزر خلال توضيع الغشاء على إحدى الركائز، حيث تنتقل البلازما المتشكلة ضمن الوسط المحيط متفاعلةً معه في طريقها نحو الركازة وتتوضَّع محتوياتها فوقها بُغية الحصول على الأغشية الرقيقة (Thin Films).



الشكل (5-3) البلازما المحدثة بالليزر خلال توضيع الغشاء على إحدى الركائز.

5-1-3) حساب ثخانة الغشاء:

جرى حساب ثخانة الغشاء الرقيق من معدن التنتاليوم Ta المُوضَّع بطريقة الليزر النبضي على الركائز وذلك بتطبيق شروط الترسيب السابقة نفسها على المقياس المكروي لبلورة الكوارتز Quartz crystal microbalance QCM لمراقبة عملية الترسيب الشكل (5-4)، حيث كان Saurbrey [113] أول من اقترح استخدام ربط تغير تواتر الاهتزاز(Δf) للبلورة بوزن المادة المُوضَّعه عليها (Δm) من خلال علاقته الشهيرة:

$$\Delta f = (f_0^2 \Delta m)/\rho_q N_q A \qquad (1\text{-}5)$$

حيث :

Δf: تغير تواتر الاهتزاز.

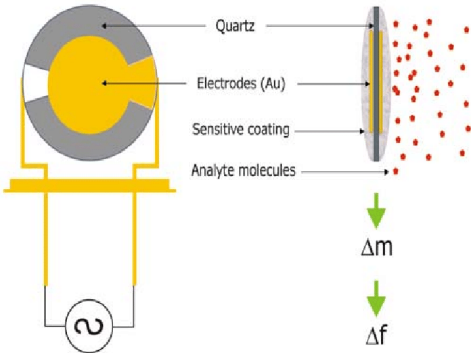
f_0: التواتر التجاوبي لبلورة الكوارتز المطلية بالذهب Au في عملنا هذا، وتكون ذات شكل دائري بقطر 1cm (f_0=6.0 MHz).

ρ_q : كثافة الكوارتز ($2.65\ g.cm^{-3}$).

N_q : ثابت اهتزاز الكوارتز ويساوي تقريباً $1.67\times10^{-5} Hz.cm$.

A : مساحة البلورة المطلية بالغشاء الرقيق $A=0.785\ cm^2$.

Δm: وزن المادة المُوضَّعه.



الشكل (5-4) المقياس المكروي لبلورة الكوارتز Quartz crystal microbalance QCM

ومن ثم ربط تغير الكتلة بثخانة الغشاء الرقيق (d_f) و كثافة المادة المراد توضيعها (ρ_f) من خلال العلاقة :

$$\Delta m = A.d_f\ \rho_f \qquad (2\text{-}5)$$

وبالتالي يتم حساب الثخن من العلاقة:

$$d_f = \frac{N_q \rho_q}{\rho_f f_0^2} \Delta f \qquad (3\text{-}5)$$

إن كثافة التنتاليوم Ta تساوي $\rho_f = 16.6\ g/cm3$، وتغيير تواتر الاهتزاز له هو $\Delta f\ (Ta) = 14.6\ kHz$

ومن التعويض بالعلاقات السابقة تكون ثخانة الفلم المُوضَّع من معدن التنتاليوم:

$$\Longrightarrow \mathbf{d_f\ (Ta) \approx 110\ nm.}$$

2-5) دراسة الخواص السطحية لغشاء التنتاليوم المُوضَّع على الخلائط المعدنية الثلاث:

1-2-5) القساوة الميكروية:

جرى قياس القساوة الميكروية للغشاء الموضع على الركائز، وذلك بأخذ القيمة الوسطى لأربع قياسات في نقاط مختلفة، وذلك بتطبيق حمل مقداره 25 غرام ثقلي لقياس القساوة المركبة للركازة والغشاء الرقيق وتلافي تأثير قساوة الركازة، وخاصةً عندما تكون ثخانة الأغشية المدروسة أقل من 1 ميكرومتر.

وتعطى نسبة تدهور الغشاء في هذا الوسط من العلاقة التالية [114]:

$$DR(\%) = \left(1 - \frac{HV^s}{HV^0}\right) \times 100 \qquad (4\text{-}5)$$

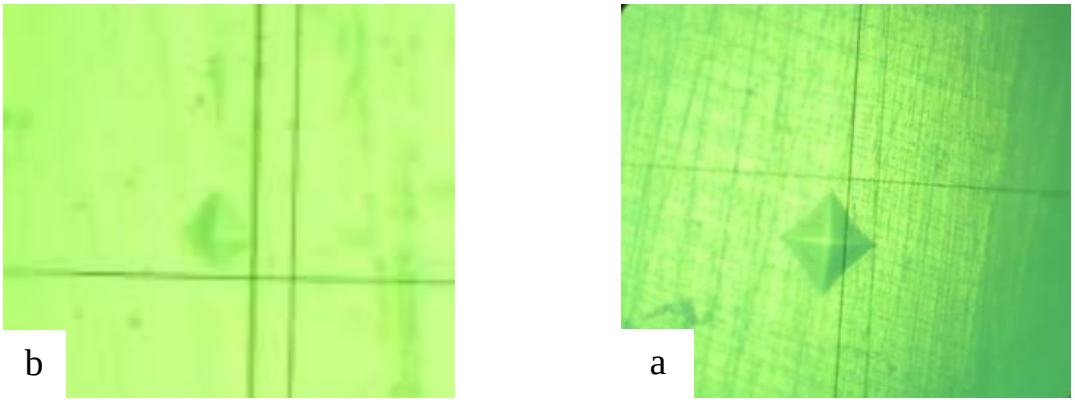
حيث:

HV^0 القساوة المقاسة للغشاء الموضَّع على ركازة.

HV^s القساوة المقاسة للركائز المطلية بعد غمرها مدة عشرة أيام في المحلول الملحي.

1) الفولاذ المقاوم للصدأ SS316L:

يبين الشكل(5-5) صور بالمجهر الالكتروني لأثر رأس هرم القساوة (الثلم) للعينة SS316L والعينة SS316L/Ta الموضَّعة بتقنية الليزر النبضي PLD ، حيث وجد أن قيم القساوة على التتالي حوالي 371HV و 474HV للغشاء الموضع بتقنية PLD كما هو موضح في الجدول(5-1).

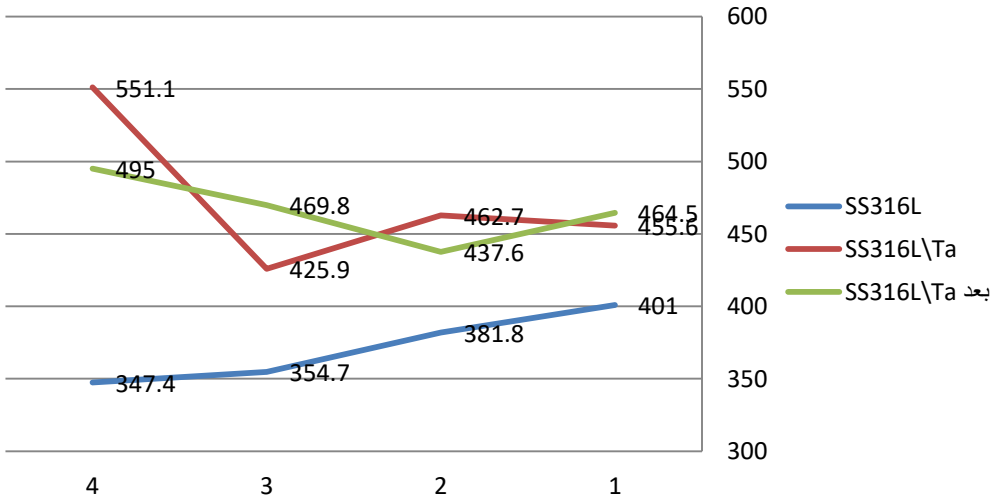


الشكل(5-5) صور المجهر الضوئي لأثر قساوة فيكرز a) الفولاذ المقاوم للصدأ SS316L. b) الفولاذ المقاوم للصدأ SS316L الموضع عليها معدن التنتاليوم Ta.

الجدول(5-1) قياسات القساوة التي أجريت على عينات من SS316L وعينات من SS316L\Ta قبل وبعد وضعها في المحلول

العينة	الحمولة g	زمن تطبيق الحمل s	القساوة للركازة دون غشاء من Ta (HV)	القساوة بعد توضيع غشاء من Ta (HV)	القساوة لغشاء من Ta بعد وضعه في المحلول (HV)
SS316L	25	15	401	455.6	464.5
	25	15	381.8	462.7	437.6
	25	15	354.7	425.9	469.8
	25	15	347.4	551.1	495
المتوسط الحسابي			371.225	473.825	466.725

يوضح الشكل (5-6) المنحنيات البيانية للقساوة الميكروية المقاسة لعينات من الفولاذ المقاوم للصدأ SS316L ولعينات موضَّع عليها غشاء التنتاليوم SS316L/Ta قبل وبعد وضعها في المحلول.



الشكل (5-6) المنحنيات البيانية للقساوة الميكروية المقاسة للفولاذ المقاوم للصدأ SS316L وSS316L/Ta.

وتكون نسبة تدهور غشاء التنتاليوم الموضع على SS316L بعد غمرها في المحلول الأكال حسب العلاقة (5-4):

$$DR(\%) = \left(1 - \frac{HV^s}{HV^0}\right) \times 100 = \left(1 - \frac{466.725}{473.825}\right) \times 100 \approx 2.5\%$$

2) التيتانيوم Ti:

يبين الشكل(5-7) صور بالمجهر الالكتروني لأثر رأس هرم القساوة (الثلم) لعينة تيتانيوم Ti والعينة Ti/Ta المُوضَّعة بتقنية الليزر النبضي PLD، حيث وجد أن قيم القساوة على التتالي حوالي 430HV و 818HV للغشاء الموضع بتقنية PLD كما هو موضح في الجدول(5-2).

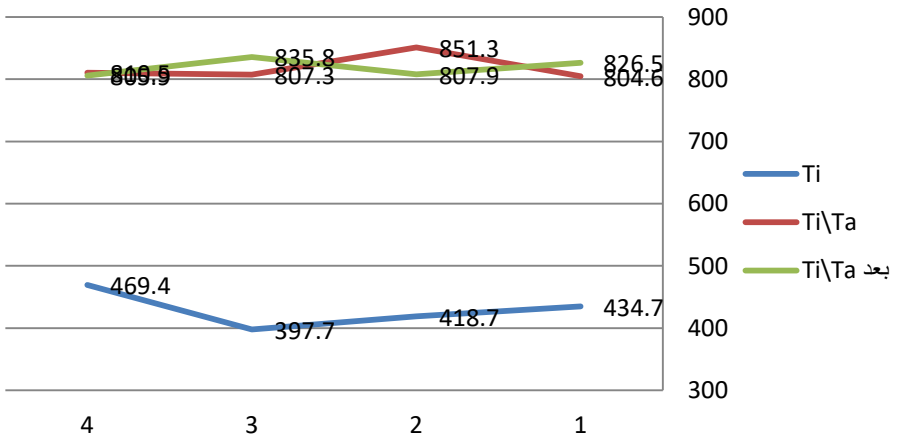


الشكل(5-7) صور المجهر الضوئي لقساوة فيكرز. a) التيتانيوم Ti. b) التيتانيوم Ti الموضع عليها التنتاليوم Ta.

الجدول(5-2) قياسات القساوة التي أجريت على عينات من التيتانيوم Ti وعينات من Ti/Ta.

العينة	الحمولة g	زمن تطبيق الحمل s	القساوة للركازة دون غشاء من Ta (HV)	القساوة بعد توضيع غشاء من Ta (HV)	القساوة لغشاء من Ta بعد وضعه في المحلول (HV)
Ti	25	15	434.7	804.6	826.5
	25	15	418.7	851.3	807.9
	25	15	397.7	807.3	835.8
	25	15	469.4	810.5	805.9
المتوسط الحسابي			430.125	818.425	815.95

يوضح الشكل (5-8) المنحنيات البيانية للقساوة الميكروية المقاسة لعينات من التيتانيوم Ti ولعينات موضَّع عليها غشاء التنتاليوم Ti\Ta.



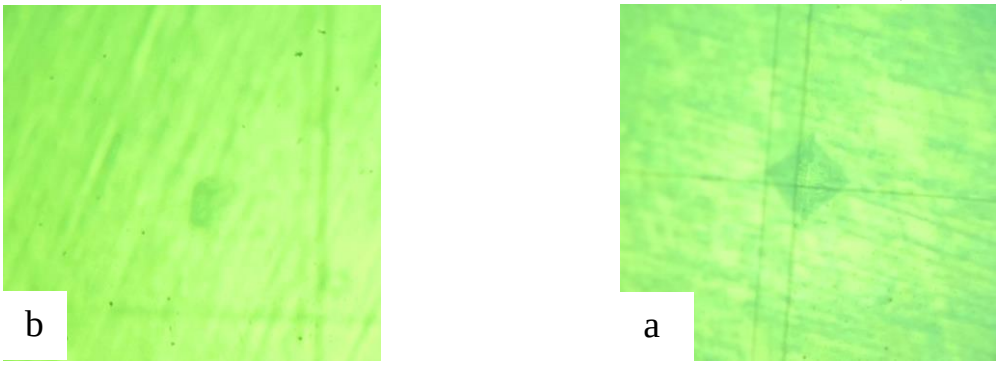
الشكل (5-8) المنحنيات البيانية للقساوة الميكروية المقاسة للتيتانيوم Ti وTi /Ta .

وتكون نسبة تدهور غشاء التنتاليوم الموضع على Ti بعد الغمر بالمحلول الأكال حسب العلاقة (5-4):

$$DR(\%) = \left(1 - \frac{HV^s}{HV^0}\right) \times 100 = \left(1 - \frac{815.95}{818.425}\right) \times 100 \approx 1\%$$

3) الكوبالت كروم CoCr:

يبين الشكل(5-9) صور بالمجهر الالكتروني لأثر رأس هرم القساوة (الثلم) لعينة من الكوبالت كروم CoCr والعينة CoCr/Ta الموضَّع عليها غشاء رقيق بتقنية الليزر النبضي PLD ، حيث وجد أن قيم القساوة على التتالي حوالي 443.5HV و 566HV للغشاء الموضع بتقنية PLD كما هو موضح في الجدول(5-3).

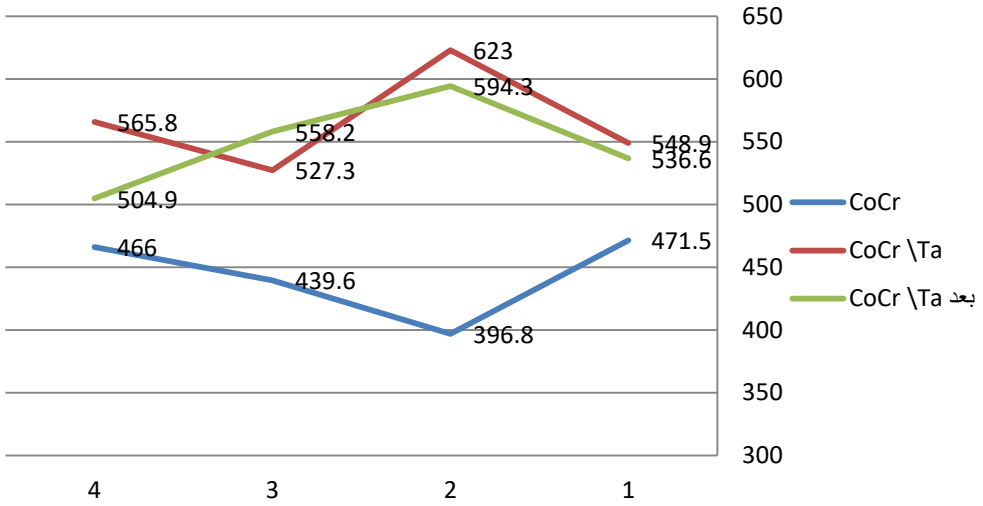


الشكل(5-9) صور المجهر الضوئي لأثر قساوة فيكرز. a) الكوبالت كروم CoCr. b) الكوبالت كروم CoCr الموضع عليها معدن التنتاليوم Ta.

الجدول(5-3) قياسات القساوة التي أجريت على عينات من الكوبالت كروم CoCr وعينات من CoCr\Ta.

العينة	الحمولة g	زمن تطبيق الحمل s	القساوة للركازة دون غشاء من Ta (HV)	القساوة بعد توضيع غشاء من Ta (HV)	القساوة لغشاء من Ta بعد وضعه في المحلول (HV)
CoCr	25	15	471.5	548.9	536.6
	25	15	396.8	623	594.3
	25	15	439.6	527.3	558.2
	25	15	466	565.8	504.9
المتوسط الحسابي			443.475	566.25	548.5

يوضح الشكل (5-10) المنحنيات البيانية للقساوة الميكروية المقاسة لعينات من الكوبالت كروم CoCr ولعينات موضَّع عليها غشاء التنتاليوم CoCr\Ta.



الشكل (5-10) المنحنيات البيانية للقساوة الميكروية المقاسة للكوبالت كروم CoCr وCoCr/Ta .

تكون نسبة تدهور غشاء التنتاليوم الموضع على التيتانيوم Ti حسب العلاقة (5-4):

$$DR(\%) = \left(1 - \frac{HV^s}{HV^0}\right) \times 100 = \left(1 - \frac{548.5}{566.25}\right) \times 100 \approx 1.5\%$$

5-2-2) قياسات التآكل الكهروكيميائي بتقنية الجهد الديناميكي (طريقة تافل):

حُددت البارامترات الكهروكميائية لمنحنيات تافل في أبحاث Frankel وآخرين [115]، حيث يُمثل E_{corr} كمون التآكل على المحور (x) و i_{corr} لوغاريتم تيار التآكل على المحور(y) ذي التدريج اللوغارتمي. تتناسب عادةً كثافة تيار التآكل المستنتجة من منحنيات الاستقطاب مع معدل التآكل [116]. يمكن أيضاً تقدير نسبة الحماية ($P_i(\%)$) باستخدام المعادلة [117-118]:

$$P_i(\%) = \left(1 - \frac{i_{corr}}{i^0_{corr}}\right) \times 100 \qquad (5\text{-}5)$$

حيث i_{corr} و i^0_{corr} هما كثافة تيار التآكل للعينة المُوضَّع عليها الغشاء والعينة العارية بالترتيب بعد وضعها في الوسط الأكال.

5-2-2-1) الفولاذ المقاوم للصدأ SS316L:

يُوضِّح الشكل (5-11) منحنيات الاستقطاب الديناميكي ومواءمة تافل لها (Tafel fit)، وتُبيّن الجداول (5-4) (5-5) (5-6) القيم المستنتجة من برنامج IviumSoft لكلٍ من a) عينة الشاهد (الركازة) SS316L. b) عينة الشاهد SS316L الموضوعة في المحلول الفيزيولوجي ذي التركيز (0.9% NaCl) في درجة حرارة 25° C . c) الغشاء الموضع بتقنية PLD الموضوعة في الشروط السابقة نفسها. تظهر الدراسة الحالية أن الغشاء الرقيق من معدن التنتاليوم Ta الموضع بتقنية PLD على الفولاذ المقاوم للصدأ SS316L، حيث يُبدي مقاومة تآكل أفضل من عينة الشاهد (الفولاذ غير المطلي) في الشروط نفسها والوسط الأكّال المختار.

الجدول (5-4) قيم اختبار التآكل لعينة SS316L

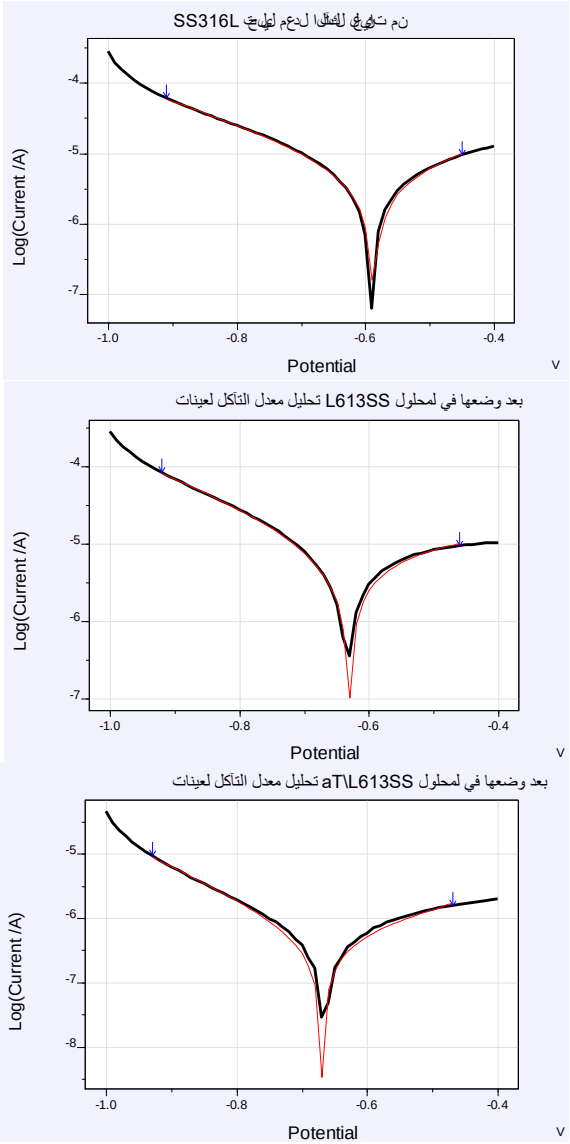
	Model data	Tafel data	Pol. Res.
E. corr (V)	-0.5878	-0.5571	-0.5874
I cor. (A)	5.54E-06	3.51E-06	3.88E-06
i cor. (A/cm^2)	3.69E-06	2.34E-06	2.59E-06
Rp (Ohm)	1.39E+04	1.62E+04	1.29E+04
ba (V/dec)	0.414	0.239	
bc (V/dec)	0.311	0.287	
C. Rate (mm/y)	4.29E-02	0.02718	0.03008

الجدول (5-5) قيم اختبار التآكل لعينة SS316L بعد غمرها بالمحلول

	Model data	Tafel data	Pol. Res.
E. corr (V)	-0.6312	-0.6103	-0.6262
I cor. (A)	9.01E-06	4.71E-06	4.87E-06
i cor. (A/cm^2)	6.01E-06	3.14E-06	3.25E-06
Rp (Ohm)	1.13E+04	1.49E+04	1.03E+04
ba (V/dec)	1.167	0.461	
bc (V/dec)	0.293	0.248	
C. Rate (mm/y)	6.97E-02	0.03645	0.03771

الجدول (5-6) قيم اختبار التآكل لعينةSS316L\Ta بعد غمرها بالمحلول

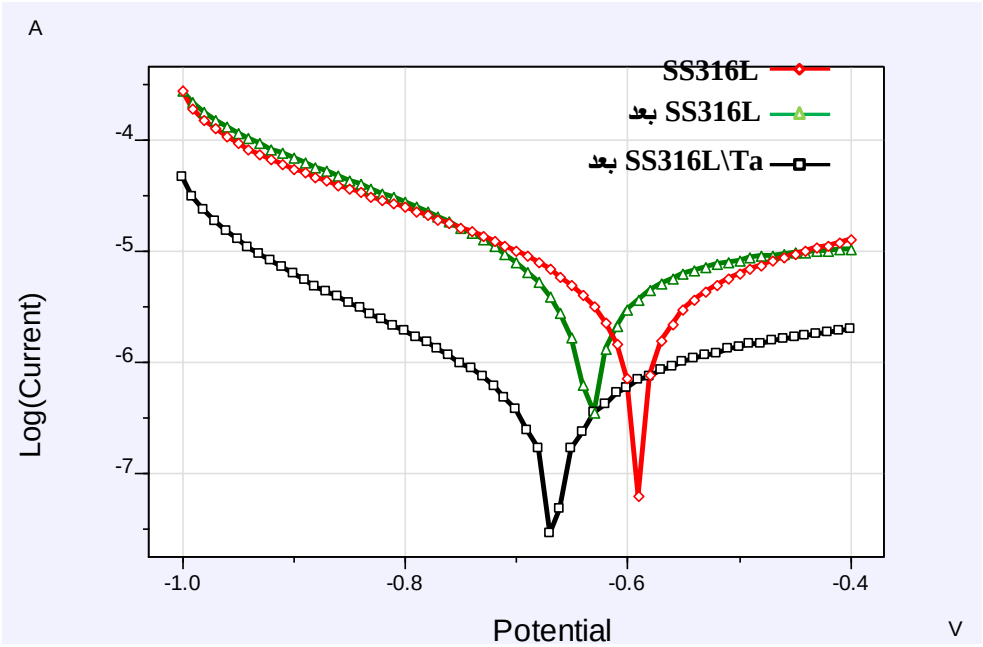
	Model data	Tafel data	Pol. Res.
E. corr (V)	-0.6696	-0.677	-0.6616
I cor. (A)	4.57E-07	4.37E-07	5.06E-07
i cor. (A/cm^2)	3.05E-07	2.91E-07	3.37E-07
Rp (Ohm)	1.20E+05	1.25E+05	9.88E+04
ba (V/dec)	0.34	0.36	
bc (V/dec)	0.2	0.192	
C. Rate (mm/y)	3.54E-03	0.00338	0.003918



الشكل(5-11) منحنيات وجداول الاستقطاب الديناميكي لاستقراء تافل لعينات SS316L.

يُبيّن الجدول(5-7) كلاً من قيم كمون التآكل E_{corr} وتيار التآكل I_{corr} وكثافة i_{corr} ومقاومة الاستقطاب Rp ومعدل التآكل C.Rate، كما يبين الشكل (5-12) مقارنة منحنيات تافل للعينات

الثلاث الفولاذ المقاوم للصدأ SS316L قبل وضعه في المحلول الفيزيولوجي وبعده، وكذلك الموضَّع عليه معدن التنتاليوم Ta وذلك بعد وضعه في المحلول نفسه.



الشكل (5-12) مقارنة منحنيات تافل للعينات الثلاث

الجدول(5-7) قيم كمون التآكل E_{corr} ولوغاريتم تيار التآكل I_{corr} ومقاومة الاستقطاب Rp ومعدل التآكل C. Rate

نوع العينات	C. Rate معدل التآكل (mm/y)	Rp مقاومة الاستقطاب (Ohm)	E_{corr} كمون التآكل (V)	I_{corr} تيار التآكل (A)	i_{corr} كثافة تيار التآكل (A/cm^2)
SS 316L قبل وضعها في المحلول	0.02723	1.61E+04	-0.5569	3.52E-06	2.34E-06
SS 316L بعد وضعها في المحلول	0.03645	1.49E+04	-0.6103	9.01E-06	3.14E-06
SS 316L مرسب عليها Ta بعد وضعها في المحلول	0.00338	1.25E+05	-0.677	4.37E-07	2.91E-07

تكون نسبة الحماية ($P_i(\%)$) حسب العلاقة (5-5):

$$P_i(\%) = \left(1 - \frac{i_{corr}}{i^0_{corr}}\right) \times 100 = \left(1 - \frac{2.91E-07}{3.14E-06}\right) \times 100 \approx 91\%$$

5-2-2-2) التيتانيوم Ti:

يُبيَّن الشكل (5-13) منحنيات الاستقطاب الديناميكي ومواءمة تافل لها (Tafel fit) والمدونة قيمها المستنتجة من برنامج IviumSoft في الجداول (5-8) (5-9) (5-10) وذلك لكلٍ من a) عينة الشاهد(الركازة) Ti. b) عينة الشاهد Ti الموضوعة في المحلول الفيزيولوجي ذي التركيز (0.9% NaCl) في درجة حرارة 25° C. c) الغشاء الموضع بتقنية PLD الموضوعة في الشروط السابقة نفسها. تُظهر الدراسة الحالية أن الغشاء الرقيق من معدن التنتاليوم Ta الموضع بتقنية PLD على التيتانيوم Ti يُظهر مقاومة تآكل أفضل من عينة الشاهد (التيتانيوم غير المطلي) في الشروط نفسها والوسط الأكّال المختار.

الجدول (5-8) قيم اختبار التآكل لعينة Ti

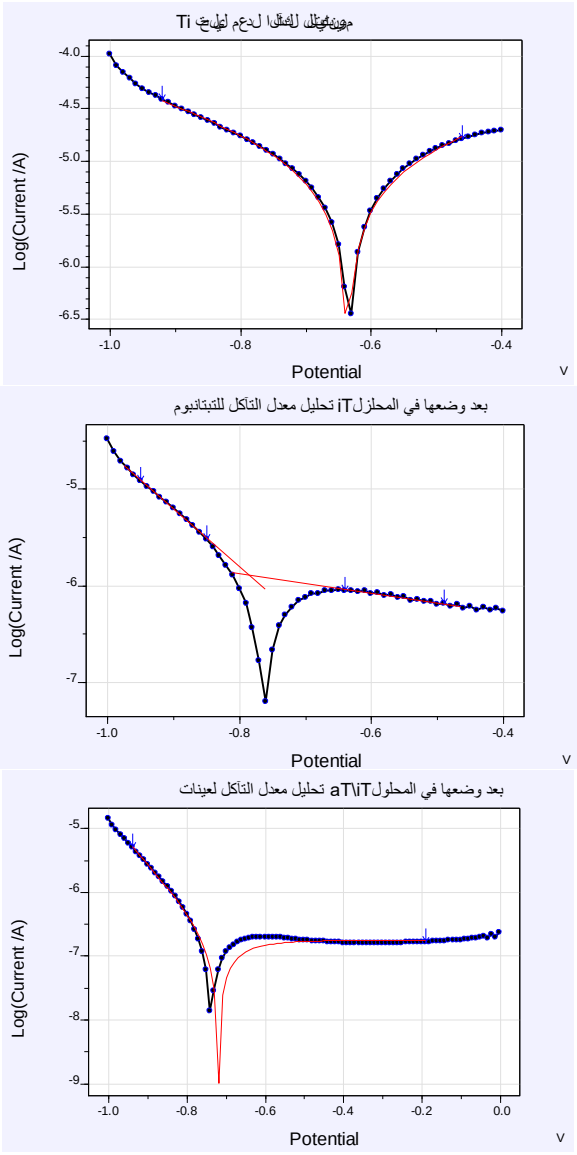
	Model data	Tafel data	Pol. Res.
E. corr (V)	-0.6361	-0.621	-0.6342
I cor. (A)	9.82E-06	5.02E-06	4.99E-06
i cor. (A/cm^2)	6.55E-06	3.35E-06	3.33E-06
Rp (Ohm)	1.09E+04	1.38E+04	1.00E+04
ba (V/dec)	0.523	0.3	
bc (V/dec)	0.464	0.337	
C. Rate (mm/y)	0.07604	0.03885	0.03861

الجدول (5-9) قيم اختبار التآكل لعينة Ti بعد غمرها بالمحلول

	Model data	Tafel data	Pol. Res.
E. corr (V)	0	-0.7868	-0.7463
I cor. (A)	3.15E-12	1.31E-06	1.01E-06
i cor. (A/cm^2)	2.10E-12	8.71E-07	6.71E-07
Rp (Ohm)	4.06E+03	6.74E+04	4.97E+04
ba (V/dec)	0	-0.962	
bc (V/dec)	0.144	0.168	
C. Rate (mm/y)	2.44E-08	0.01012	0.007794

الجدول (5-10) قيم اختبار التآكل لعينةTi\Ta بعد غمرها بالمحلول

	Model data	Tafel data	Pol. Res.
E. corr (V)	-0.7196	-0.7272	-0.7181
I cor. (A)	1.76E-07	1.71E-07	2.18E-07
i cor. (A/cm^2)	1.18E-07	1.14E-07	1.45E-07
Rp (Ohm)	3.67E+05	3.69E+05	2.29E+05
ba (V/dec)	1.87E+12	-18.204	
bc (V/dec)	0.149	0.144	
C. Rate (mm/y)	1.37E-03	0.001324	0.001688

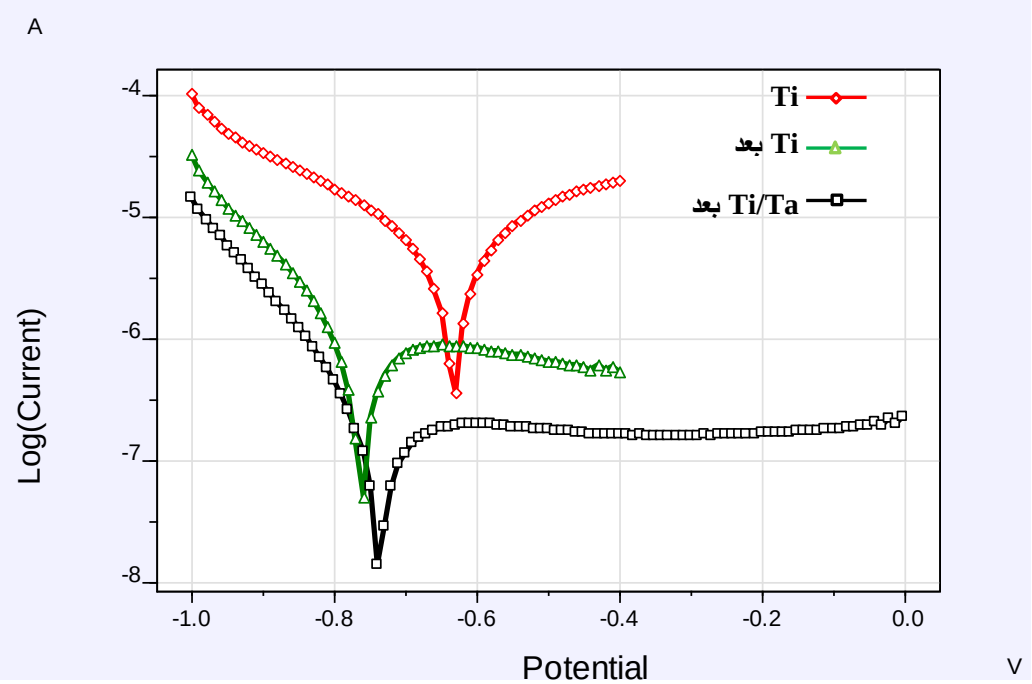


الشكل(5-13) منحنيات وجداول الاستقطاب الديناميكي لاستقراء تافل لعينات Ti.

يُبيَّن الجدول (5-11) كلاً من قيم كمون التآكل E_{corr} وتيار التآكل I_{corr} وكثافة i_{corr} ومقاومة الاستقطاب Rp ومعدل التآكل C.Rate كما يبين الشكل (5-14) مقارنة منحنيات تافل للعينات الثلاث التيتانيوم Ti قبل وضعه في المحلول الفيزيولوجي وبعده، وكذلك الموضَّع عليه معدن التنتاليوم Ta وذلك بعد وضعه في المحلول نفسه.

الجدول(5-11) قيم كمون التآكل E_{corr} ولوغاريتم تيار التآكل I_{corr} ومقاومة الاستقطاب Rp ومعدل التآكل C. Rate

نوع العينات	C. Rate معدل التآكل (mm/y)	Rp مقاومة الاستقطاب (Ohm)	E_{corr} كمون التآكل (V)	I_{corr} تيار التآكل (A)	i_{corr} كثافة تيار التآكل (A/cm^2)
Ti قبل وضعها في المحلول	0.03885	1.38E+04	-0.621	5.02E-06	3.35E-06
Ti بعد وضعها في المحلول	0.01012	6.74E+04	-0.7868	1.31E-06	8.71E-07
Ti موضَّع عليها Ta بعد وضعها في المحلول	0.001324	3.69E+05	-0.7272	1.71E-07	1.14E-07



الشكل (5-14) مقارنة منحنيات تافل للعينات الثلاث

تكون نسبة الحماية ($P_i(\%)$) حسب العلاقة (5-5):

$$P_i(\%) = \left(1 - \frac{i_{corr}}{i^0_{corr}}\right) \times 100 = \left(1 - \frac{1.14E-07}{8.71E-07}\right) \times 100 \approx 87\%$$

3-2-2-5) الكوبالت كروم CoCr:

يُبيَّن الشكل (5-15) منحنيات الاستقطاب الديناميكي ومواءمة تافل لها (Tafel fit) وتبين الجداول (5-12) (5-13) (5-14) القيم المستنتجة من برنامج IviumSoft لكلٍ من a) عينة الشاهد (الركازة) SS316L. b) عينة الشاهد الكوبالت كروم CoCr الموضوعة في المحلول الفيزيولوجي ذي التركيز (0.9% NaCl) في درجة حرارة 25° C. c) الغشاء الموضع بتقنية PLD الموضوعة في الشروط السابقة نفسها. تظهر الدراسة الحالية أن الغشاء الرقيق من معدن التنتاليوم Ta الموضع بتقنية PLD على الكوبالت كروم CoCr، حيث يُبدي مقاومة تآكل أفضل من عينة الشاهد (الكوبالت كروم CoCr غير المطلي) في الشروط نفسها والوسط الأكّال المختار.

يُبيّن الجدول(5-15) كلاً من قيم كمون التآكل E_{corr} وتيار التآكل I_{corr} وكثافته i_{corr} ومقاومة الاستقطاب Rp ومعدل التآكل C.Rate كما يبين الشكل (5-16) مقارنة منحنيات تافل للعينات الثلاث الكوبالت كروم CoCr قبل وضعه في المحلول الفيزيولوجي وبعده، وكذلك الموضَّع عليه معدن التنتاليوم Ta وذلك بعد وضعه في المحلول نفسه.

الجدول (5-12) قيم اختبار التآكل لعينة CoCr

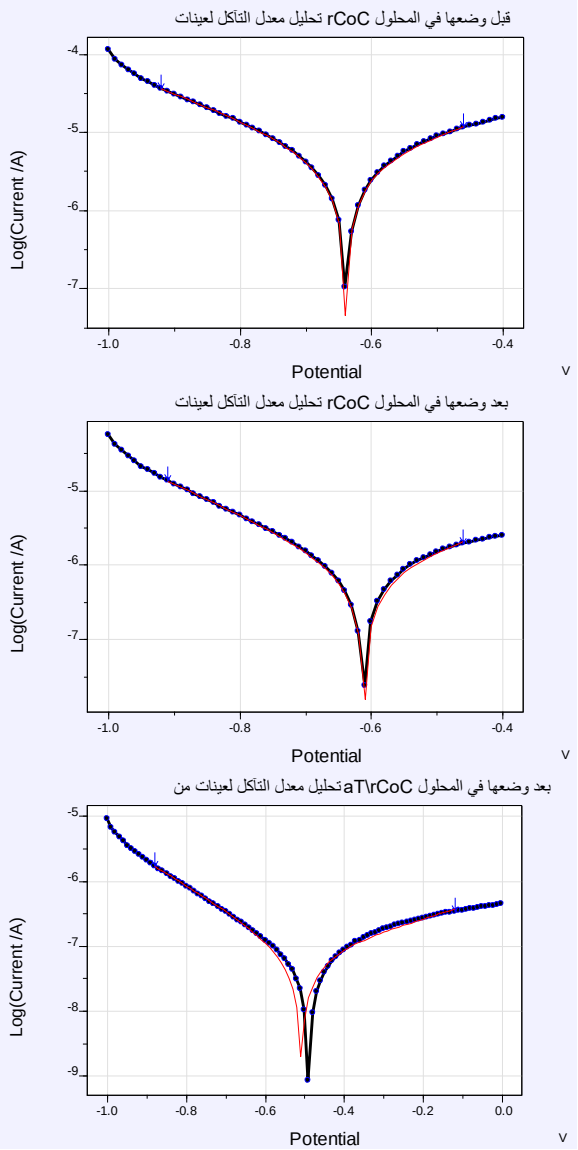
	Model data	Tafel data	Pol. Res.
E. corr (V)	-0.6393	-0.6246	-0.6371
i cor. (A)	4.88E-06	3.07E-06	3.26E-06
I cor. (A/cm^2)	3.26E-06	2.05E-06	2.17E-06
Rp (Ohm)	1.61E+04	1.95E+04	1.53E+04
ba (V/dec)	0.417	0.278	
bc (V/dec)	0.319	0.274	
C. Rate (mm/y)	3.78E-02	0.02379	0.02524

الجدول (5-13) قيم اختبار التآكل لعينةTiبعد غمرها بالمحلول

	Model data	Tafel data	Pol. Res.
E. corr (V)	-0.6112	-0.5997	-0.6087
i cor. (A)	8.48E-07	6.47E-07	7.64E-07
I cor. (A/cm^2)	5.66E-07	4.31E-07	5.10E-07
Rp (Ohm)	7.44E+04	8.63E+04	6.54E+04
ba (V/dec)	0.351	0.284	
bc (V/dec)	0.248	0.235	
C. Rate (mm/y)	6.57E-03	0.005011	0.005917

الجدول (5-14) قيم اختبار التآكل لعينةTi\Taبعد غمرها بالمحلول

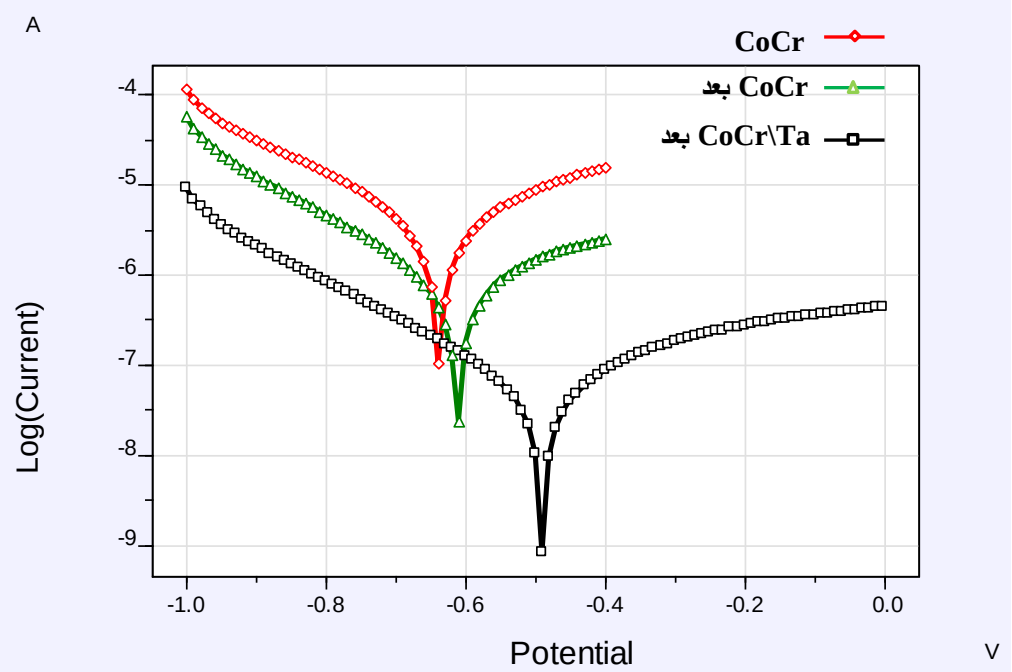
	Model data	Tafel data	Pol. Res.
E. corr (V)	-0.5079	-0.5374	-0.4881
i cor. (A)	7.41E-08	7.70E-08	5.03E-08
I cor. (A/cm^2)	4.94E-08	5.13E-08	3.35E-08
Rp (Ohm)	1.07E+06	1.02E+06	9.95E+05
ba (V/dec)	0.55	0.626	
bc (V/dec)	0.273	0.254	
C. Rate (mm/y)	5.74E-04	0.000596	0.000389



الشكل(5-15) منحنيات وجداول الاستقطاب الديناميكي لاستقراء تافل لعينات CoCr.

الجدول(5-15) قيم كمون التآكل E_{corr} وتيار التآكل I_{corr} وكثافته i_{corr} ومقاومة الاستقطاب Rp ومعدل التآكل C. Rate

نوع العينات	C. Rate معدل التآكل (mm/y)	Rp مقاومة الاستقطاب (Ohm)	E_{corr} كمون التآكل (V)	I_{corr} تيار التآكل (A)	i_{corr} كثافة تيار التآكل (A/cm^2)
CoCr قبل وضعها في المحلول	0.02379	1.95E+04	-0.6246	3.07E-06	2.05E-06
CoCr بعد وضعها في المحلول	0.005011	8.63E+04	-0.5997	6.47E-07	4.31E-07
CoCr موضَّع عليها Ta بعد وضعها في المحلول	0.000596	1.02E+06	-0.5374	7.70E-08	5.13E-08



الشكل (5-16) مقارنة منحنيات تافل للعينات الثلاث

تكون نسبة الحماية ($P_i(\%)$) حسب العلاقة 3:

$$P_i(\%) = \left(1 - \frac{i_{corr}}{i^0_{corr}}\right) \times 100 = \left(1 - \frac{5.13E-08}{4.31E-07}\right) \times 100 \approx 88\%$$

5-2-2-4) النتائج من تحليل التآكل للعينات الثلاث:

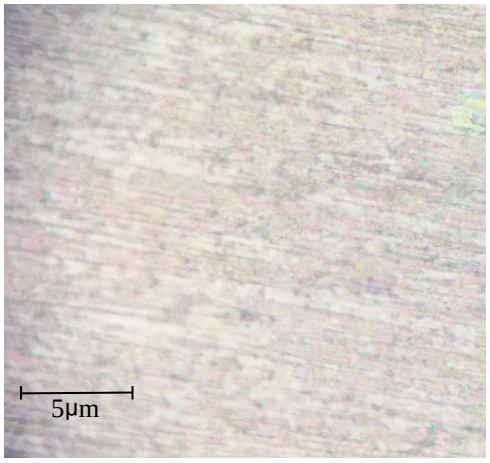
يُلحظ من خلال دراسة التآكل للمعادن الثلاثة تحسن في مقاومة التآكل نسبةً للعينات المرجعية، وذلك قبل وبعد وضعها في المحلول الفيزيولوجي، ويعزى ذلك إلى تشكل طبقة من الأكسيد التي تحميها، كما لوحظ أن قيمة تيار التآكل والموافقة لأعلى مقاومة تآكل توافق العينات المُوضَّع عليها أغشية رقيقة من التنتاليوم Ta بتقنية الليزر النبضي PLD وذلك لكون هذا الغشاء المكوَّن من معدن التنتاليوم Ta يتمتع بمقاومة تآكل عالية فضلاً عن الحصول على نعومة سطح عالية (خشونة منخفضة) بعد توضيع معدن التنتاليوم Ta ذي البنية البلورية من مكعبات متمركز الحجم، و/أو بسبب بنيته البلورية ذات حجم الحبيبات الناعم.

ترتبط عملية التآكل بشكل كبير بتفاصيل سطح الغشاء وبنيته الميكروية، والتي تحدد مدى مقاومته للتآكل، حيث تحدث تفاعلات التآكل في النقاط الأكثر فعالية على السطح، ويرتبط ذلك بعوامل عدة منها حدود ووجوه الحبيبات وحوافها وجودة التبلور والشوائب والشقوق والانخلاعات. يتركز معدل التآكل للعينات المدروسة حسب النخر المحلي أي على شكل حفر (التآكل النقري) ضمن الأخاديد والعيوب السطحية الناتجة أثناء عمليات الإنتاج المختلفة وكذلك الشقوق الميكروية والحدود بين الحبيبات، كما يحدث التآكل بشكل واسع على السطوح الخشنة [119]. وكما تؤكد النتائج المخبرية لتحليل العينات

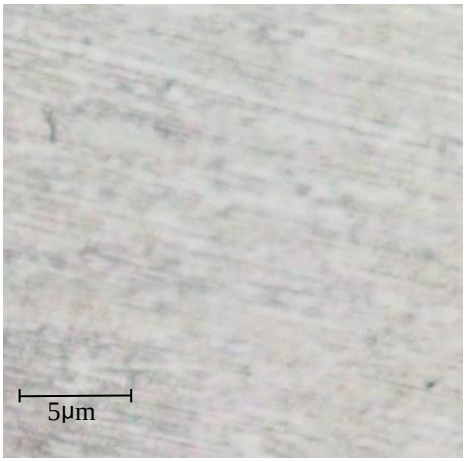
الموضَّع عليها غشاء رقيق من معدن التنتاليوم Ta بتقنية الليزر النبضي PLD أنه تم تحسين مقاومة التآكل بشكلٍ كبير لكافة العينات الموضَّع عليها غشاء رقيق من التنتاليوم Ta لكون سطحه ذي نعومة أعلى (أقل أخاديد وحفر)، ولكون معدن التنتاليوم Ta يتمتع بمقاومة تآكل عالية نتيجة تشكل طبقة من أكاسيد التنتاليوم TaO_n، هذا، وتتوافق النتائج التي جرى الحصول عليها مع دراسات علمية سابقة توضح أن حجم الحبيبات يعد من العوامل الأساسية في مقاومة التآكل لسطوح المعادن والخواص الميكانيكية [120-121]، حيث تتوافق أعلى مقاومة تآكل للأغشية ذات الحبيبات الأصغر.

5-2-3) تحليل المورفولوجية:

يُظهر الشكل(5-17) الصور المجهرية الضوئية للأغشية الرقيقة من معدن التنتاليوم Ta المُوضَّعة على ركائز من السليكون (100) بشروط التوضيع نفسها، بينما يبين الشكل(5-18) سطح هذا الغشاء بعد وضعه مدة عشرة أيام في محلول فيزيولوجي NaCl % 0.9. تتمتع النقور المتشكلة على السطح بأشكال غير منتظمة و بأحجام تتراوح بين 0.23µm و 0.86µm، وتم تقدير نسبة توزع النقور على السطح (كمؤشر على تدهور هذه الأغشية الرقيقة بسبب مهاجمة الأوساط المخرشة) باستخدام برنامج "Gwyddion" فكانت 0.5% في المحلول المذكور سابقاً، ما يعطينا فكرة واضحة عن العمر المديد للغشاء الرقيق من معدن التنتاليوم Ta في هذا الوسط، وهذا يؤكد النتائج التي استُنتجت من اختبار القساوة الميكروية المناقشة سابقاً.

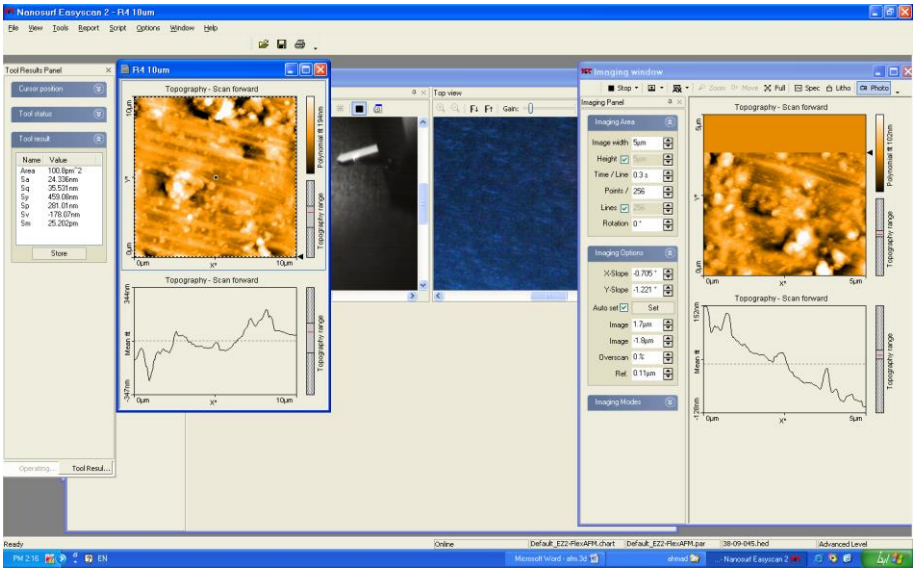


الشكل (5-17) صورة المجهر الضوئي للأغشية الرقيقة Ta الموضَّعة على ركائز من السليكون (100).

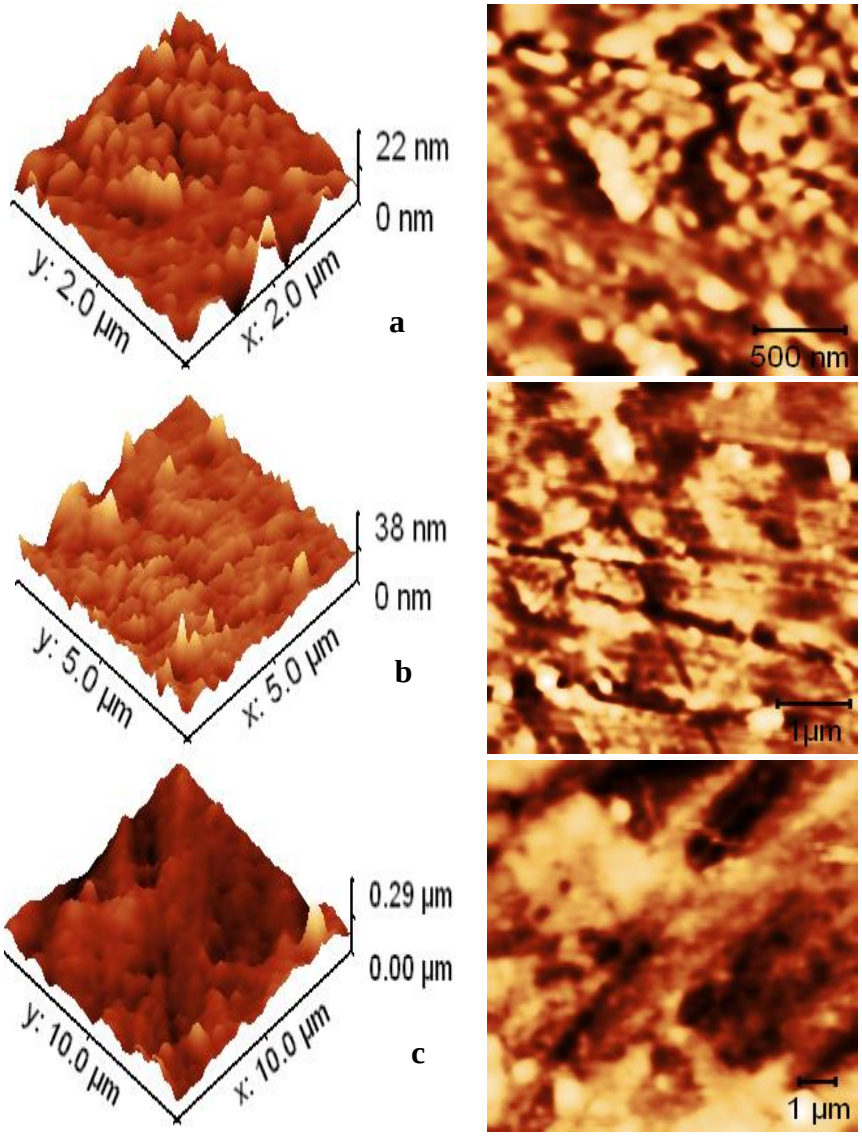


الشكل (5-18) صورة المجهر الضوئي للأغشية الرقيقة Ta الموضَّعة على ركائز من السليكون (100) بعد وضعه لمدة عشرة أيام في المحلول الفيزيولوجي NaCl % 0.9.

تم تحليل موروفولوجية السطح لغشاء Ta الرقيق المحضر بالتذرية الليزرية بمجهر القوة الذرية وذلك على عينة السليكون (100) والتي تم توضيع الغشاء عليها بالشروط ذاتها التي وضِّع بها على الخلائط الثلاث، ويبين الشكل(5-19) واجهة البرنامج المُستخدم لتحليل المورفولوجية بمجهر القوة الذرية AFM، والشكل (5-20) صور مورفولوجية السطح لأغشية Tantalium باستخدام مجهر القوة الذرية a AFM) مساحة $2\times2\ \mu m^2$ b. مساحة $5\times5\ \mu m^2$ c. مساحة $10\times10\ \mu m^2$.



الشكل(5-19) واجهة البرنامج المُستخدم لتحليل المورفولوجية بمجهر القوة الذرية AFM



الشكل (5-20) صور مورفولوجية السطح لأغشية Tantalium باستخدام مجهر القوة الذرية AFM a) مساحة $2\times2\ \mu m^2$. b) مساحة $5\times5\ \mu m^2$ c) مساحة $10\times10\ \mu m^2$.

يوضح الجدول (5-16) قيم الخشونة لسطح العينات الموضَّع عليها معدن التنتاليوم Ta وذلك حسب المساحة الممسوحة برأس مجهر القوة الذرية AFM.

الجدول (5-16) خشونة السطح للأغشية الموضّعة حسب المساحة

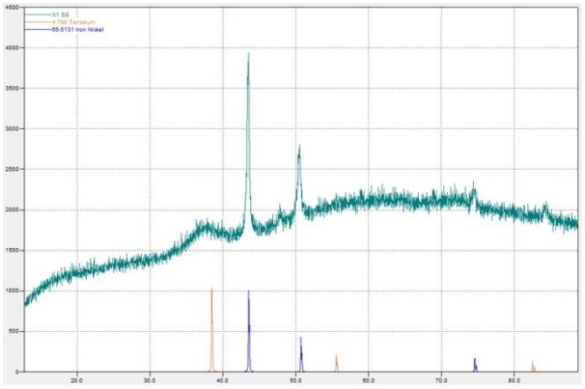
الغشاء الرقيق	الأبعاد µm	الخشونة السطحية Roughness (RMS) (nm)
Ta	2×2	1.8
	5×5	2.8
	10×10	12

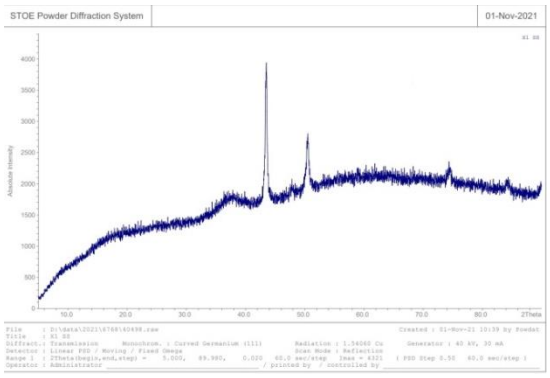
5-2-4) التوصيف البنيوي بانعراج الأشعة السينية (XRD):

1) الفولاذ المقاوم للصدأ SS316L:

يوضح الشكل (5-21) مخططات انعراج الأشعة السينية لعينة من الفولاذ المقاوم للصدأ SS316L الموضَّع عليها معدن التنتاليوم Ta بطريقة الليزر النبضي حسب الشروط الموضحة سابقاً.

يُلحظ من جدول لائحة القمم (5-17) والشكل (5-22) الذي يوضح معلومات البيكات، حيث لُوحظ وجود قمة عند الزاوية 38.79° تُنسب إلى التوجه البلوري (110) للطور المكعب والتي توافق الطور β ذا البنية المكعبة (Ta-c) الذي يُنسب إلى المجموعة الفضائية Fm-Im ذات أبعاد الخلية الأولية a=b=c=3.598Å بحسب قاعدة البيانات (PDF: 44-1288)، كما تنسب القمتان عند الزاويتين 44.39° و48.28° إلى التوجهين البلوريين (111) و (101) على الترتيب للطور α ذي البنية البلورية BCC والتي توافق المجموعة الفضائية P63/mmc، وعند الزوايا 50.8° و74.8° و90° إلى التوجهات البلورية (200) و (220) و(300) على التتالي للطور Fe γ الأوستنيتي للفولاذ المقاوم للصدأ SS316L.





الشكل(5-21) مخططات انعراج الأشعة السينية لعينة SS316L والموضع عليها Ta.

المعلومات من جهاز اختبار انعراج الأشعة السينية XRD

Card Information
Names: Iron Nickel Formula: Fe3 Ni2 Quality: calculated
Subfiles: inorganic alloy NST
Cell and Symmetry Information
System:cubic Space Group:Fm-3m (no. 225) a:3.598 Density (Dx):8.126 Z:0.8
Instrument Information
Radiation: CuKa1 Wavelength: 1.54060
Instrument(d): calculated Instrument(I): calculated I type: peak heights I/Icor: 7.71

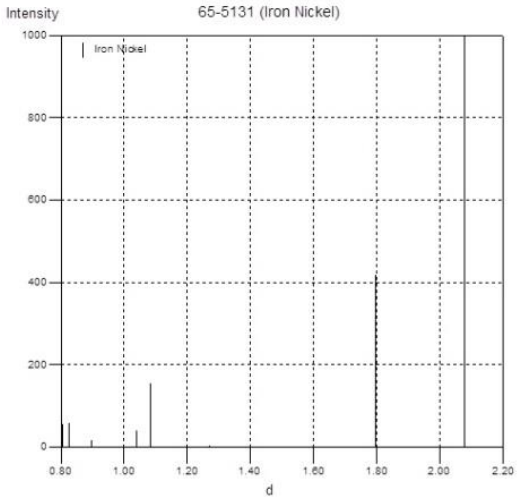
جدول (5-17) لائحة القمم لتحليل عينة SS316L

PeakList

I	d	l	k	h
999	2.0773	1	1	1
420	1.7990	0	0	2
170	1.2721	0	2	2
157	1.0848	1	1	3
19	0.8995	0	0	4
60	0.8254	1	3	3
58	0.8045	0	2	4

الشكل (5-22) معلومات البيكات لتحليل عينة SS316L

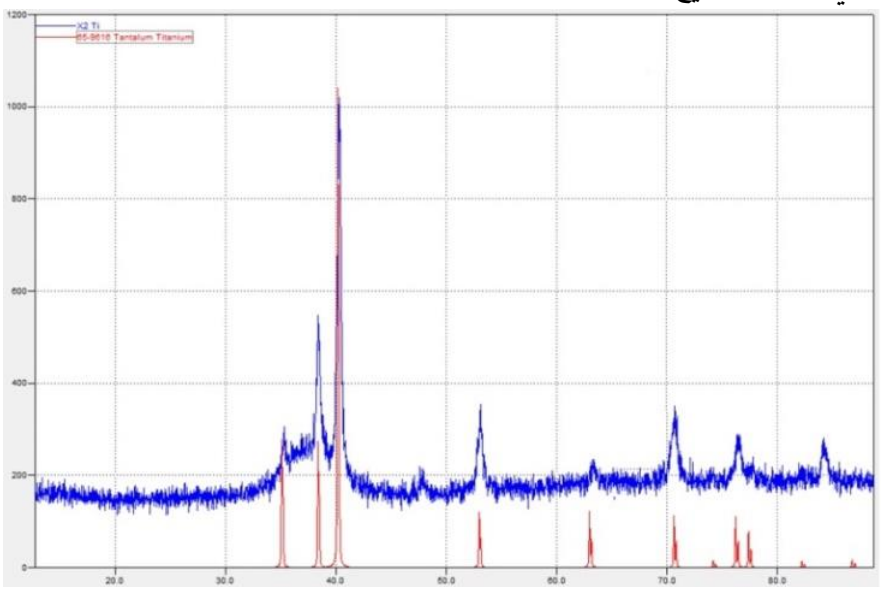
Peak Data



2) التيتانيوم Ti:

يوضح الشكل (5-23) مخططات انعراج الأشعة السينية لعينة من التيتانيوم Ti المُوضَّع عليها معدن التنتاليوم Ta بطريقة الليزر النبضي حسب الشروط الموضحة سابقاً.

يُلحظ من جدول لائحة البيكات (5-18) والشكل (5-24) الذي يوضح معلومات القمم، حيث لُوحظ وجود قمة عند الزاوية 38.2° وهذا يوافق الطور β والتوجه البلوري Ta (110) الذي يُنسب إلى المجموعة الفضائية P63/mmc ذات الخلية الأولية بنظام بلوري رباعي بسيط بأبعاد a=4.6873Å و c= 2.9502Å بحسب قاعدة البيانات (PDF: 44-1288)، والتوجه البلوري (101) عند الزاوية 40.1° وهذا يوافق الطور α للتنتاليوم Ta بنظام بلوري مكعب مركزي BCC وهذا ما يدعى الروتايل وهو أحد أشكال الأباتيت المستخدم بكثرة لتحسين سطوح المعادن الطبية الحيوية كونه يشبه بنية ومادة العظام، ويقارب خواصه الفيزيائية وهذا ما يساعد على تكوين العظم وزيادة تسلل الأنسجة السريع والواسع وبالتالي الشفاء السريع.



الشكل(5-23) مخططات انعراج الأشعة السينية لعينة التيتانيوم Ti والموضع عليها Ta.

المعلومات من جهاز اختبار انعراج الأشعة السينية XRD

Card Information
Names: Tantalum Titanium
Formula: Ta0.3 Ti19.7
PDF Number: 65-9616
Quality: calculated
Subfiles: inorganic alloy NST
Cell and Symmetry Information
System: hexagonal **Space Group:**P63/mmc (no. 194)
a:2.9502 **c:**4.6873
Density (Dx): 4.689 **Z:** 0.1
Instrument Information
Radiation: CuKa1 **Wavelength:**1.54060
Instrument(d): calculated
Instrument(I): calculated **I type:** peak heights
I/Icor: 6.64
Comments and Additional Information
MC L 49011 41218 0
Temperature factor: TF TF was not given, B set to 1.000 for calc.
TI Titanium-Tungsten and Titanium-Tantalum Systems

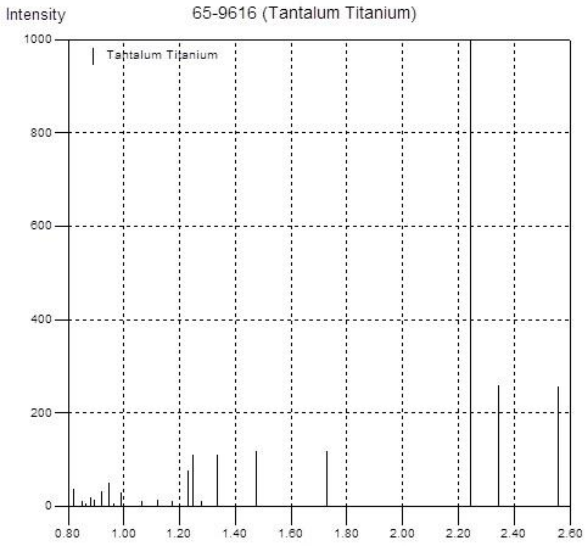
جدول (5-18) لائحة البيكات لتحليل عينة Ti

PeakList

I	d	l	k	h
260	2.5549	0	0	1
261	2.3437	2	0	0
999	2.2433	1	0	1
121	1.7271	2	0	1
121	1.4751	0	1	1
112	1.3329	3	0	1
15	1.2775	0	0	2
111	1.2484	2	1	1
79	1.2325	1	0	2
14	1.1718	4	0	0
17	1.1217	2	0	2
14	1.0651	4	0	1
31	0.9890	3	0	2
9	0.9657	0	1	2
54	0.9458	1	1	2
33	0.9175	4	1	1
16	0.8929	2	1	2
23	0.8801	5	0	1
7	0.8635	4	0	2
14	0.8516	0	0	3
41	0.8214	3	1	2
27	0.8004	2	0	3

الشكل (5-24) معلومات القمم لتحليل عينة Ti

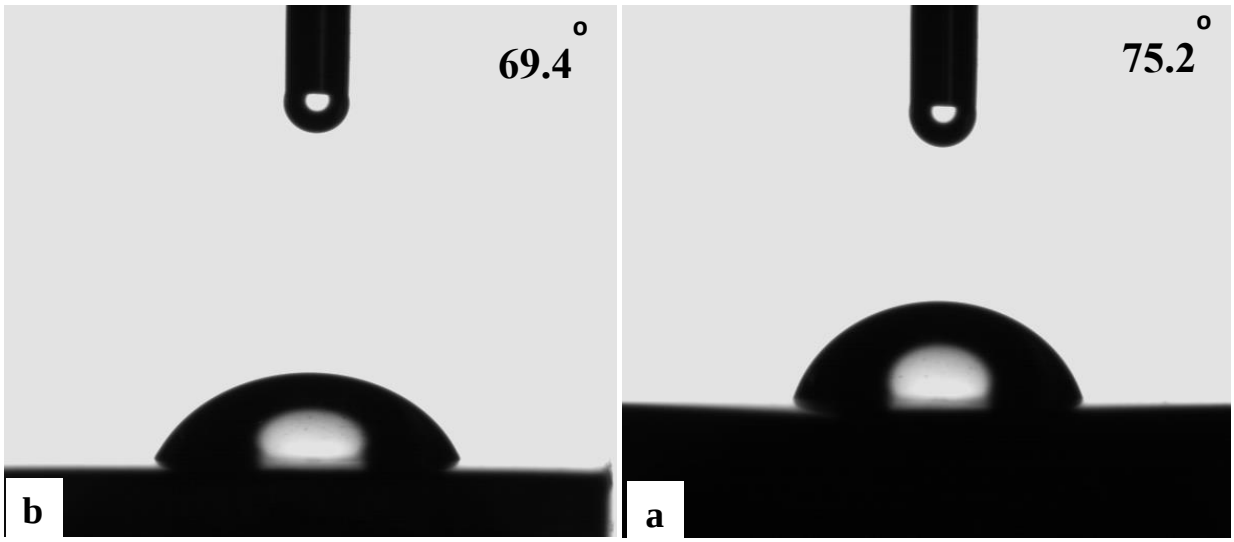
Peak Data



5-2-5) قياس زاوية التماس لقطرة الماء:

جرى قياس زوايا التماس للأغشية الرقيقة الموضّعة (من معدن التنتاليوم Ta) في هيئة الطاقة الذرية بواسطة جهاز قياس زاوية التماس Xiangyi .

يكون لزاوية التماس أهمية كبيرة في جميع التقانات الحديثة، أما في المواد المعدنية الطبية الحيوية فتكون زاوية التماس ذات موضوع نسبي وذلك حسب مكان الزرع ومدة أو زمن استمرارية الزرعات، ففي زراعة الأسنان والمفاصل مثلاً نحتاج إلى مواد هيدروفيليه (مواد محبّه للماء) وذلك لضمان سرعة الترابط وقوته مع الأنسجة الحيوية المحيطة ومن جهة أخرى استمرارية الزرعات لأكثر من 25 عاماً، أما بالنسبة لمواد الاستجذال فهي مواد مؤقته وتنزع عند الشفاء وبالتالي نحتاج إلى مواد هيدروفوبيه، يوضح الشكل (5-25) زاوية التماس قطرة الماء لأغشية التنتاليوم Ta الموضَّعه بطريقة الليزر النبضي PLD.



الشكل (5-25) زاوية التماس قطرة الماء لأغشية التنتاليوم Ta الموضَّعه بطريقة الليزر النبضي a PLD) مباشرةً بعد سقوط قطرة الماء. b) بعد مرور 30 ثانية.

يفسّر ذلك على أساسِ تشكيل روابطٍ فيزيائية قوية أو ضعيفة بين الماءِ وسطح المادة، فإذا كان السطح هيدروفيلي (Hydrophilic) فسوف تتمدد القطرة لتشكل أكبر عددٍ ممكنٍ من الروابط مع السطح، بينما إذا كان السطح هيدروفوبي (Hydrophobic) فسوف تتكوّر القطرةُ لتكون منطقة التماس أصغر ما يمكن مع سطح المادة، كونه لا توجد إمكانية لتشكيلِ الروابط كثيرة.

يُلحظ أن أغشية التنتاليوم Ta محبة للماء (هيدروفيلية) وبالتالي يمكن استخدامها في تغطية الزرعات السنية والمفاصل لتحسين ارتباط الزرعات مع الأنسجة المحيطة.

2-5) تحضير أغشية رقيقة من سداسي ميثيل الدسيلوكسان HMDSO على ركائز معدَّة من كلٍ من الفولاذ المقاوم للصدأ SS316L والتيتانيوم Ti والكوبالت كروم CoCr :

1-2-5) مقدمة:

تُعدُّ طريقة توضيع البخار الكيميائي المعزز بالبلازما (PECVD) إحدى التطبيقات التقانية والصناعية الهامة للأغشية الرقيقة المتبلمرة بلازمياً، حيث تستخدم بشكلٍ واسع لتحضير أغشية رقيقة شبه السليكونية ($Si:O_x:C_y:H_z$) للبوليميرات البلازمية (Plasma Polymers) المعتمدة على المونوميرات العضوية السليكونية (Organosilicon) مثل سداسي مثيل ثنائي السيلوكسان ($(CH_3)_6$-Si_2-O) [122-123]. وُجِد أن هذه الأغشية ذات بنية لابلورية (Amorphous) وخالية من الثقوب الإبرية (pinhole free) [124]، وتتمتع هذه الأغشية بخواص ميكانيكية جيدة [125,123]، ولهذه الأسباب يمكن توظيف هذه الأغشية في تطبيقات تقنية عديدة مثل استخدامها كأغشية مقاومة للخدش (scratch-resistant) [122]، كما ويمكن أن توضع هذه الأغشية على ركائز من السيراميك و السليكون [127,126].

دُرست خواص التآكل للأغشية الرقيقة الموضَّعة على الفولاذ بواسطة PECVD في المزيج O_2/HMDSO ضمن محلول 0.1m KCl [128]. وَجد كل من Gengenbach and Griesser [129] أن الأغشية الرقيقة pp-HMDSO تتمتع باستقرارية جيدة جداً على المدى الطويل عندما تتقادم في الهواء بعد التوضيع. وضَّع كل من Yeong-Muetal [130] pp-HNDSO على سطح من معدن Mg من أجل الحماية من التآكل في محلول 0.9% NaCl. كما حضر كل من الباحثين Mater, Mascagni وآخرين [131] أغشيةً رقيقةً من pp-HMDSO/O_2 موضَّعة على سطح سبيكة الألمنيوم 2024 من أجل الحماية من التآكل في محلول 3.5% NaCl. درس كل من Abourayana, Zreiba وآخرون [132] خواص التآكل لمادة pp-HMDSO/benzene المرسبة على سبيكة الألمنيوم 6061، وذلك في محلول 3.5% NaCl. درس Angelini وآخرون [133] أداء التآكل للأغشية الرقيقة pp-HMDSO/O_2 الموضَّعة على الفولاذ، في محلول من كبريتات الصوديوم 0.1m Na_2SO_4.

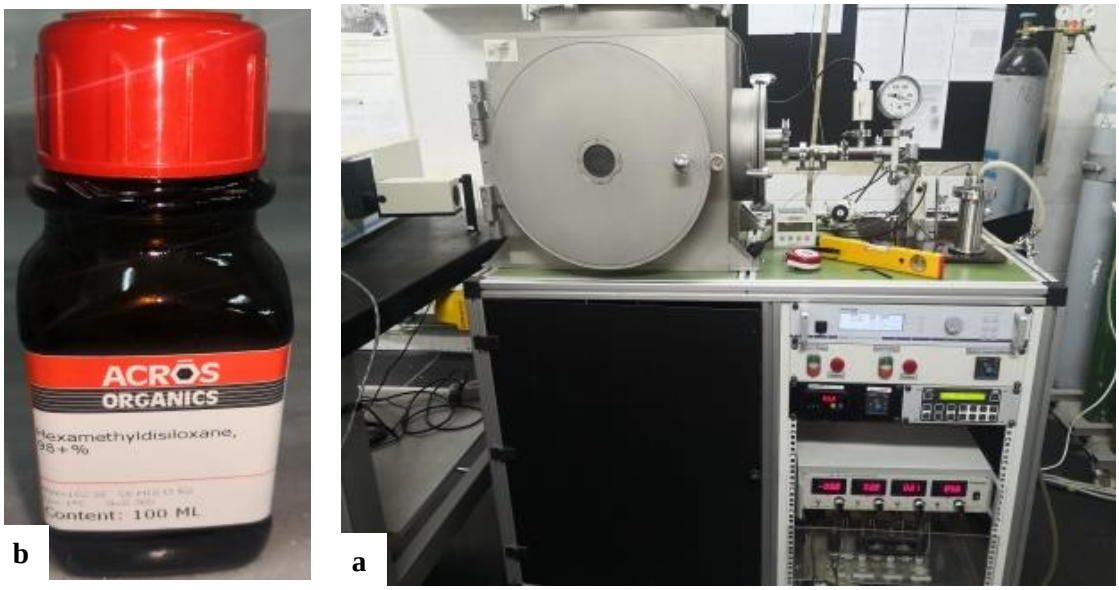
2-2-5) تحضير أغشية رقيقة من سداسي ميثيل الدسيلوكسان HMDSO:

وُضّعت الأغشية الرقيقة من مادة سداسي ميثيل ديسلوكسان المعزز بلازمياً pp−HDMSO في فراغ المهبط المجوف ذي التردد 13.56 MHz (Plasma Consult GmbH PlasCon HCD-L 300 System) منخفض الضغط حيث بلغ الضغط الأولي P=1×10^{-5} mbar، وذلك عند شروط تشغيل [134]:

- الاستطاعة الراديوية المطبقة تساوي 300 واط.
- معدل تدفق HDMSO يساوي 12 sccm.
- درجة حرارة المبخر 70°C.
- زمن التوضيع 30 دقيقة .
- ضغط التوضيع الكلي يساوي 12 Pa.

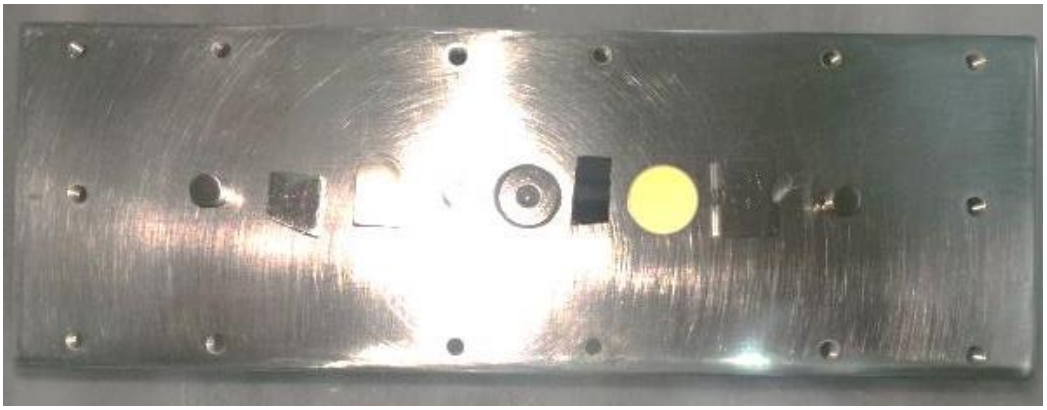
- تدفق غاز الأرغون 40 sccm.
- تدفق غاز الهليوم 50 sccm.

يبين الشكل (5-26-a) المنظومة التجريبية الحقيقية لجهاز التوضيع المستخدم لتوضيع مادة سداسي ميثيل ديسلوكسان HMDSO الشكل (5-26-b).



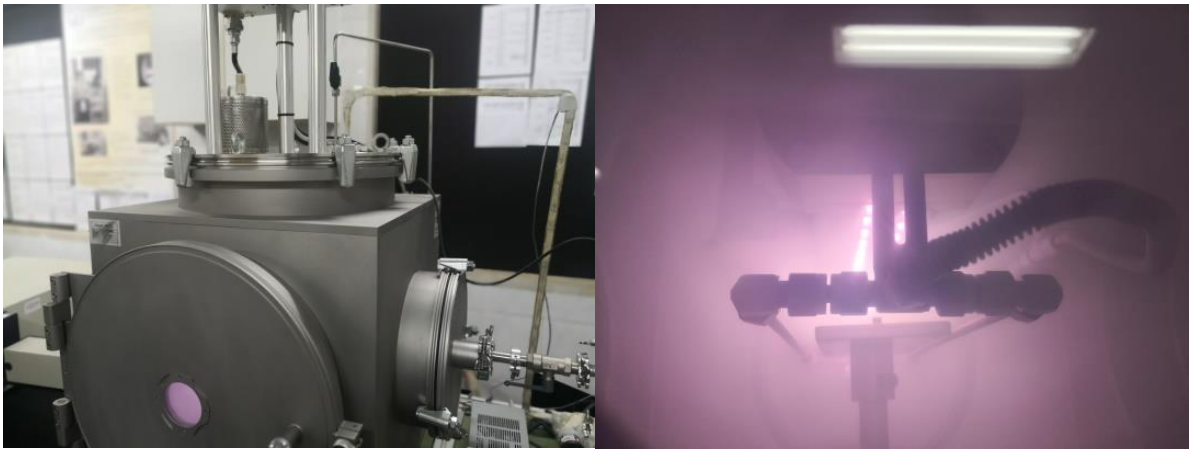
الشكل(5-26) a) المنظومة التجريبية الحقيقية لجهاز التوضيع المستخدم. b) مادة هيكسا ميثيل ديسلوكسان HMDSO

يُوضِّح الشكل (5-27) طريقة توضعها على حامل العينات قبل وضعها في جهاز التوضيع.



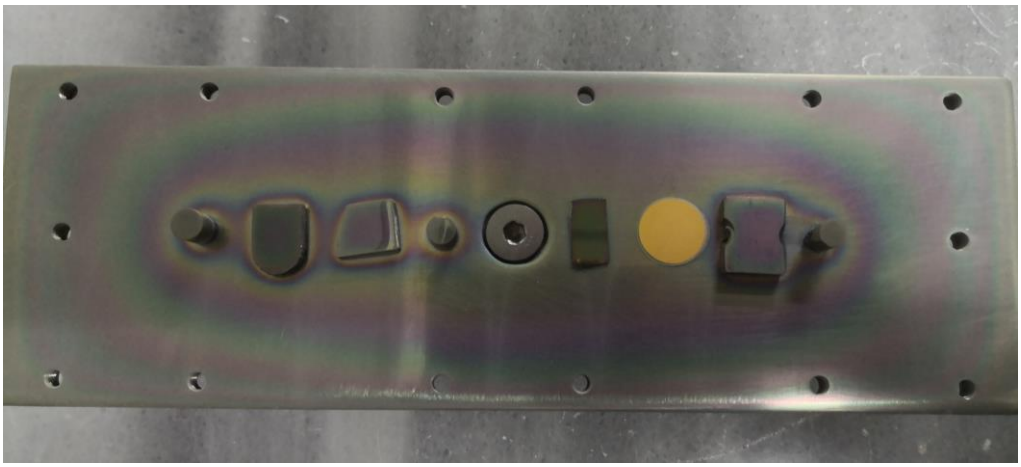
الشكل(5-27) توضع مجموعة من العينات المختلفة على حامل العينات لجهاز التوضيع.

يبين الشكل (5-28) منظومة التوضيع الكيميائي للبخار المعزز بالبلازما المستخدمة لتوضيع أغشية رقيقة من سداسي ميثيل دسيلوكسان HMDSO على العينات أثنا عملها.



الشكل(5-28) منظومة توضيع الكيميائي للبخار المعزز بالبلازما أثناء عملها من الداخل والخارج.

يبين الشكل (5-29) العينات بعد توضيع غشاء سداسي ميثيل الديسلوكسان عليها واخراجها من جهاز التوضيع.



الشكل (5-29) العينات بعد توضيع غشاء سداسي ميثيل الديسلوكسان

5-2-3) حساب ثخانة الغشاء:

حُسبت ثخانة الغشاء الرقيق pp-HMDSO الموضَّع على الركائز بطريقة توضيع البخار الكيميائي المعزز بالبلازما (PECVD)، وبتطبيق شروط التوضيع السابقة نفسها على المقياس الميكروي لبلورة الكوارتز Quartz crystal microbalance QCM لمراقبة عملية التوضيع، ومن خلال العلاقه المذكورة سابقاً (3-5) [113]:

$$d_f = \frac{N_q \rho_q}{\rho_f f_0^2} \Delta f \qquad (3\text{-}5)$$

تُقدَّر كثافة الغشاء الموضَّع بلازمياً من سداسي ميثيل الدسلوكسان HMDSO بـ ($1.8\ g/cm^3$) وذلك حسب دراسة كلٍ من S. Saloum وآخرين [135]، ومن تعويض القيم جميعها بالعلاقة السابقة باعتبار أن قيمة تغيير التردد لمقياس الكوارتز $\Delta f(HMDSO) = 4.4\ kHz$ تكون قيمة ثخانة الغشاء الموضَّع من HMDSO :

$$\mathbf{d_f\ (HMDSO) = 300\ nm}$$

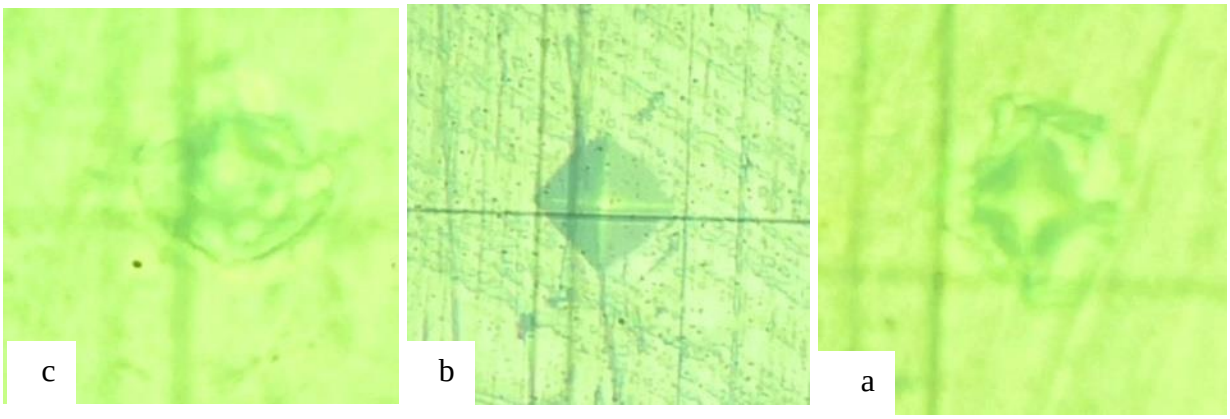
4-5) دراسة الخواص السطحية لغشاء سداسي ميثيل الديسلوكسان HMDSO المُوضَّع على الخلائط المعدنية الثلاث:

1-4-5) القساوة الميكروية:

تم قياس القساوة الميكروية للركائز بطريقة فيكزر، وذلك كما ذُكر سابقاً عند حمولة $25\ g_f$ وزمن تطبيق للحمل قدره 15s وقياس بُعدي أثر الهرم المطبوع على الركيزة، إذ جرى قياس القساوة الميكروية لكل من الركائز الموضّع عليها الغشاء ومثيلاتها المرجعية، وتلك الموضَّع عليها الغشاء بعد وضعها في المحلول الملحي.

1) الفولاذ المقاوم للصدأ SS316L:

يبين الشكل(5-30) أثر الهرم المطبوع على الركيزة وبينت النتائج الموضحة في الجدول(5-19) قيم القساوة الميكروية المقاسة للركائز المذكورة سابقاً، حيث أجريت أربع قياسات لكل ركازة، وتم حساب المتوسط الحسابي وكانت قيمة القساوة الميكروية للغشاء الموضَّع بلازمياً من HMDSO تساوي 578HV بينما للركائز الرجعية كانت قساوتها 371HV أي إنَّ قساوتها الميكروية قد ازدادت بمقدار أكثر من مرة ونصف.

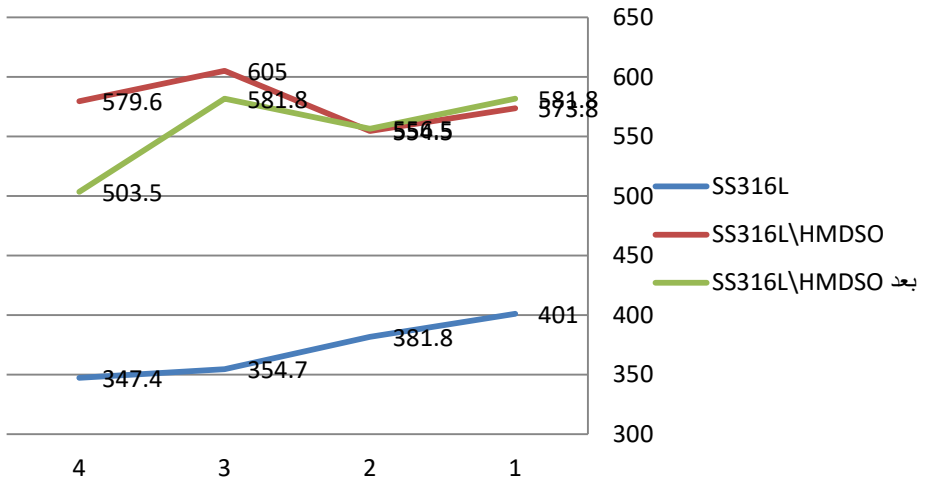


الشكل(5-30) أثر الهرم المطبوع على الركائز a) الموضّع عليها الغشاء b) المرجعية c) الموضّع عليها الغشاء بعد وضعها في المحلول الملحي.

الجدول(5-19) قياسات القساوة لعينات من SS316L وعينات من HDMSO \SS316L قبل وبعد وضعها في المحلول.

العينة	الحمولة g	زمن تطبيق الحمل s	القساوة للركازة دون غشاء (HV)	القساوة مع توضع غشاء من HDMSO (HV)	القساوة مع توضع غشاء من HDMSO بعد وضعها في المحلول (HV)
SS316L	25	15	401	573.8	581.8
	25	15	381.8	554.5	556.5
	25	15	354.7	605	581.8
	25	15	347.4	579.6	503.5
المتوسط الحسابي			371.225	578.225	555.9

يوضح الشكل (5-31) المنحنيات البيانية للقساوة الميكروية المقاسة لعينات من الفولاذ المقاوم للصدأ SS316L ولعينات موضَّع عليها غشاء سداسي ميثيل الدسلوكسان SS316L/ HMDSO قبل وبعد وضعها في المحلول.



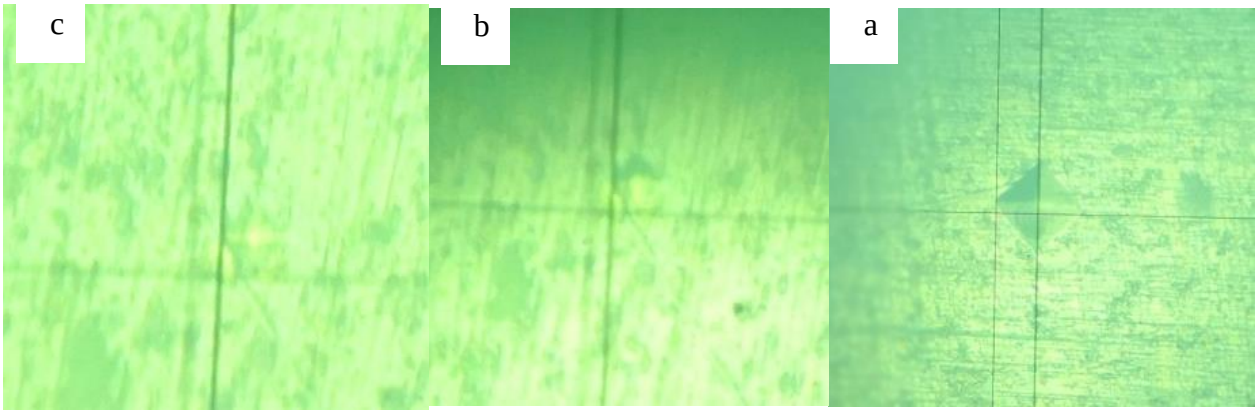
الشكل (5-31) المنحنيات البيانية للقساوة الميكروية المقاسة للفولاذ المقاوم للصدأ SS316L وSS316L/HMDSO.

تكون نسبة تدهور الغشاء في هذا الوسط من العلاقة (5-4) [114]:

$$DR(\%) = \left(1 - \frac{555.9}{578.225}\right) \times 100 \approx 4\%$$

2) التيتانيوم Ti:

يبين الشكل(5-32) أثر الهرم المطبوع على الركيزة وبينت النتائج الموضحة في الجدول (5-20) قيم القساوة الميكروية المقاسة للركائز المذكورة سابقاً حيث أجريت أربع قياسات لكل ركازة، وتم حساب المتوسط الحسابي.



الشكل(5-32) أثر الهرم المطبوع على الركائز a) الموضّع عليها الغشاء b) المرجعية c) الموضّع عليها الغشاء بعد وضعها في المحلول الملحي.

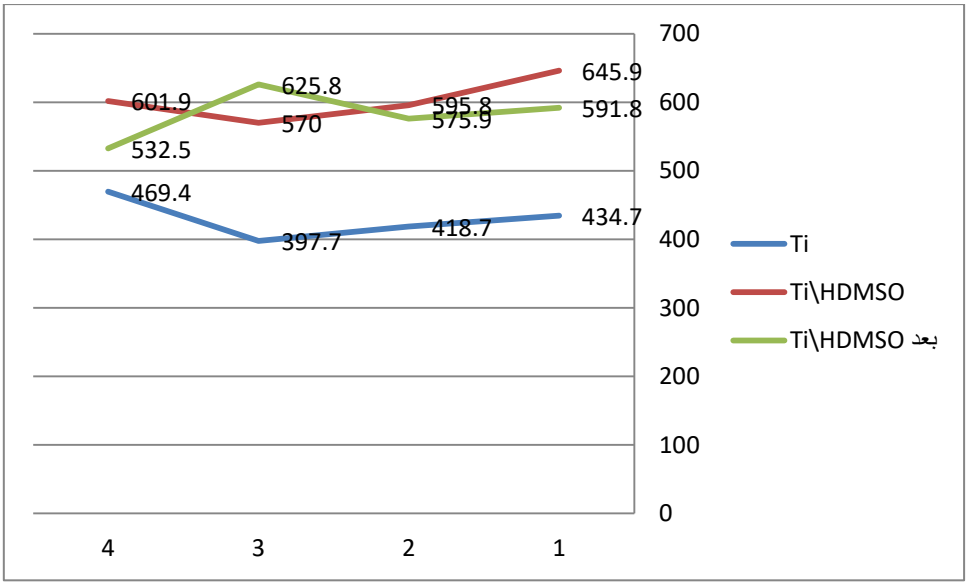
الجدول(5-20) قياسات القساوة لعينات من Ti وعينات من Ti\ HDMSO قبل وبعد وضعها في المحلول.

العينة	الحمولة g	زمن تطبيق الحمل s	القساوة للركازة دون غشاء (HV)	القساوة مع توضع غشاء من HDMSO (HV)	القساوة مع توضع غشاء من HDMSO بعد وضعها في المحلول (HV)
SS316L	25	15	434.7	645.9	591.8
	25	15	418.7	595.8	575.9
	25	15	397.7	570	625.8
	25	15	469.4	601.9	532.5
المتوسط الحسابي			430.125	603.4	581.5

تكون نسبة تدهور الغشاء في هذا الوسط من العلاقة (5-4) [114]:

$$DR(\%) = \left(1 - \frac{581.5}{603.4}\right) \times 100 \approx 4\%$$

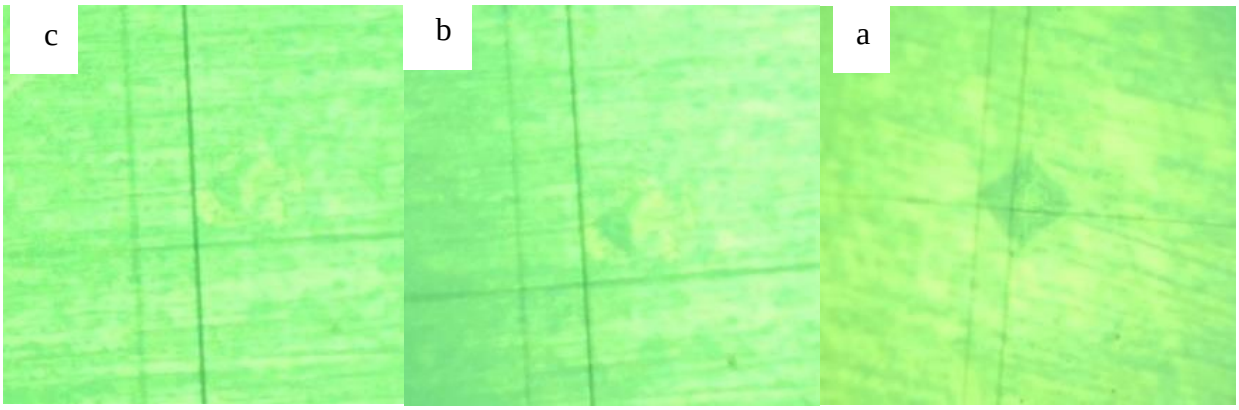
يوضح الشكل (5-33) المنحنيات البيانية للقساوة الميكروية المقاسة لعينات من التيتانيوم Ti ولعينات موضَّع عليها غشاء سداسي ميثيل الدسلوكسان Ti/ HMDSO قبل وبعد وضعها في المحلول.



الشكل (5-33) المنحنيات البيانية للقساوة الميكروية المقاسة للتيتانيوم Ti وTi/HMDSO قبل وبعد وضعها في المحلول.

3) الكوبالت كروم CoCr:

يبين الشكل(5-34) أثر الهرم المطبوع على الركيزة وبينت النتائج الموضحة في الجدول(5-21) قيم القساوة الميكروية المقاسة للركائز المذكورة سابقاً حيث أجريت أربع قياسات لكل ركازة، وتم حساب المتوسط الحسابي.



الشكل(5-34) أثر الهرم المطبوع على الركائز a) الموضّع عليها الغشاء b) المرجعية c) الموضّع عليها الغشاء بعد وضعها في المحلول الملحي.

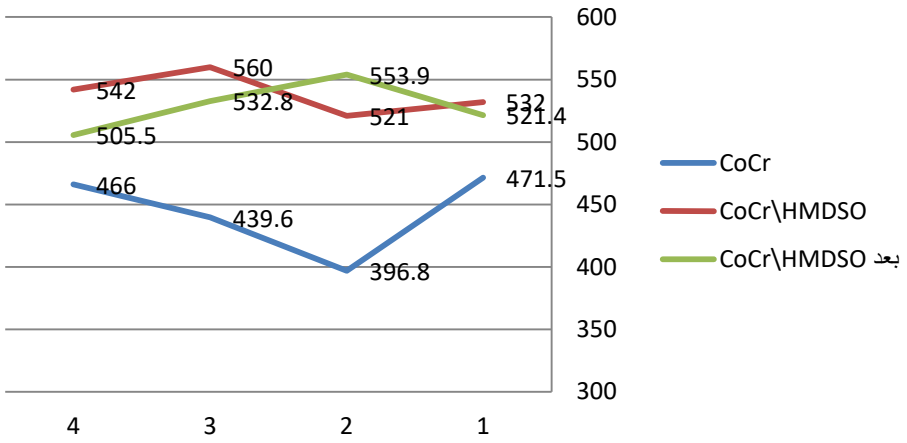
الجدول(5-21) قياسات القساوة لعينات من CoCr وعينات من CoCr\ HDMSO قبل وبعد وضعها في المحلول.

العينة	الحمولة g	زمن تطبيق الحمل s	القساوة للركازة دون غشاء (HV)	القساوة مع توضع غشاء من HDMSO (HV)	القساوة مع توضع غشاء من HDMSO بعد وضعها في المحلول (HV)
SS316L	25	15	471.5	532	521.4
	25	15	396.8	521	553.9
	25	15	439.6	560	532.8
	25	15	466	542	505.5
المتوسط الحسابي			443.475	538.755	528.4

تكون نسبة تدهور الغشاء في هذا الوسط من العلاقة (5-4):

$$DR(\%) = \left(1 - \frac{528.4}{538.755}\right) \times 100 \approx 2\%$$

يوضح الشكل (5-35) المنحنيات البيانية للقساوة الميكروية المقاسة لعينات من الكوبالت كروم CoCr ولعينات موضَّع عليها غشاء سداسي ميثيل الدسلوكسان CoCr/ HMDSO قبل وبعد وضعها في المحلول.



الشكل (5-35) المنحنيات البيانية للقساوة الميكروية المقاسة CoCr و CoCr /HMDSO قبل وبعد وضعها في المحلول.

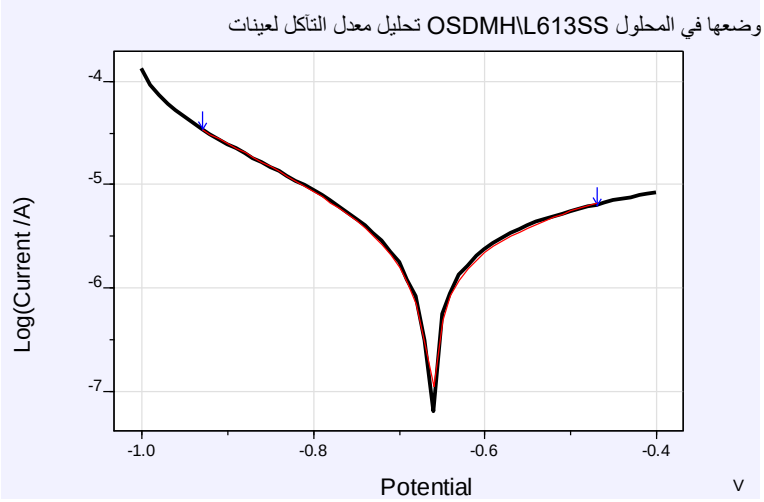
5-4-2) قياسات التآكل الكهروكيميائي بتقنية الجهد الديناميكي (طريقة تافل):

أجريت قياسات الاستقطاب في خلية كهروليتية تقليدية Cell-4EL بثلاثة إلكترودات، حيث استخدم فيها إلكترود الكالومل المشبع (SCE) وإلكترود بلاتين كإلكترود مرجعي ومساعد على الترتيب. يأخذ إلكترود العمل شكل أسطوانة بمساحة سطحية للمقطع العامل تساوي $0.7\ cm^2$، وكان المسح واقعاً في المجال بين القيمتين التاليتين [-1000, -400 mV] وبخطوة 10mV. سُمح بزمن استقرار 30 دقيقة قبل تسجيل كل منحني.

5-4-2-1) الفولاذ المقاوم للصدأ SS316L:

يُبيّن الشكل (5-36) منحني الاستقطاب تافل والجدول (5-22) القيم الحدية له، وذلك للفولاذ المقاوم للصدأ SS316L المطلي بسداسي ميثيل الديسيلوكسان pp-HMDSO بعد غمرهما في محلول (pH=5.5) 0.9% NaCl ولمدة عشرة أيام في درجة حرارة 25°C، علماً أنه تم تحليل العينات للفولاذ المقاوم للصدأ SS316L العارية قبل وبعد وضعها في المحلول في الشكل(5-37) والجدول (5-22).

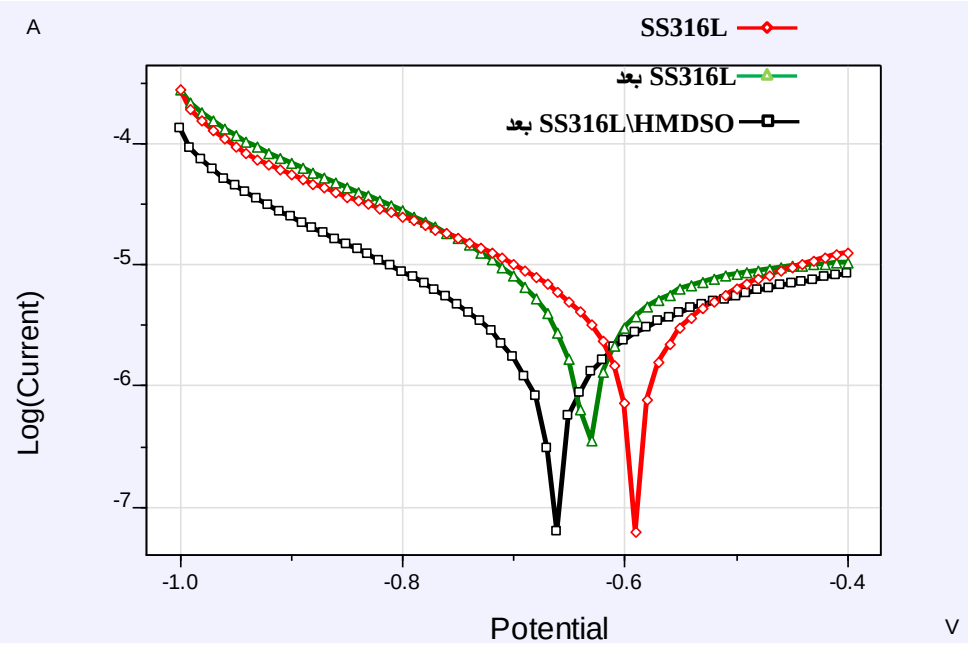
يبين الشكل (5-37) مقارنة منحنيات تافل للعينات الثلاث SS316L قبل وضعه في المحلول الفيزيولوجي وبعده، وكذلك الموضَّع عليه HMDSO وذلك بعد وضعه في المحلول.



الشكل(5-36) منحني الاستقطاب للفولاذ المقاوم للصدأ SS316L للفولاذ المطلي بسداسي ميثيل الديسيلوكسان pp-HMDSO وذلك بعد وضعها بالمحلول.

الجدول (5-22) قيم اختبار التآكل لعينة SS316L بعد غمرها بالمحلول

	Model data	Tafel data	Pol. Res.
E. corr (V)	-0.6629	-0.6571	-0.6574
I cor. (A)	2.63E-06	1.93E-06	2.16E-06
i cor. (A/cm^2)	1.75E-06	1.28E-06	1.44E-06
Rp (Ohm)	2.58E+04	3.03E+04	2.32E+04
ba (V/dec)	0.448	0.349	
bc (V/dec)	0.239	0.219	
C. Rate (mm/y)	0.02035	0.01492	0.01672



الشكل (5-37) مقارنة منحنيات تافل للعينات الثلاث

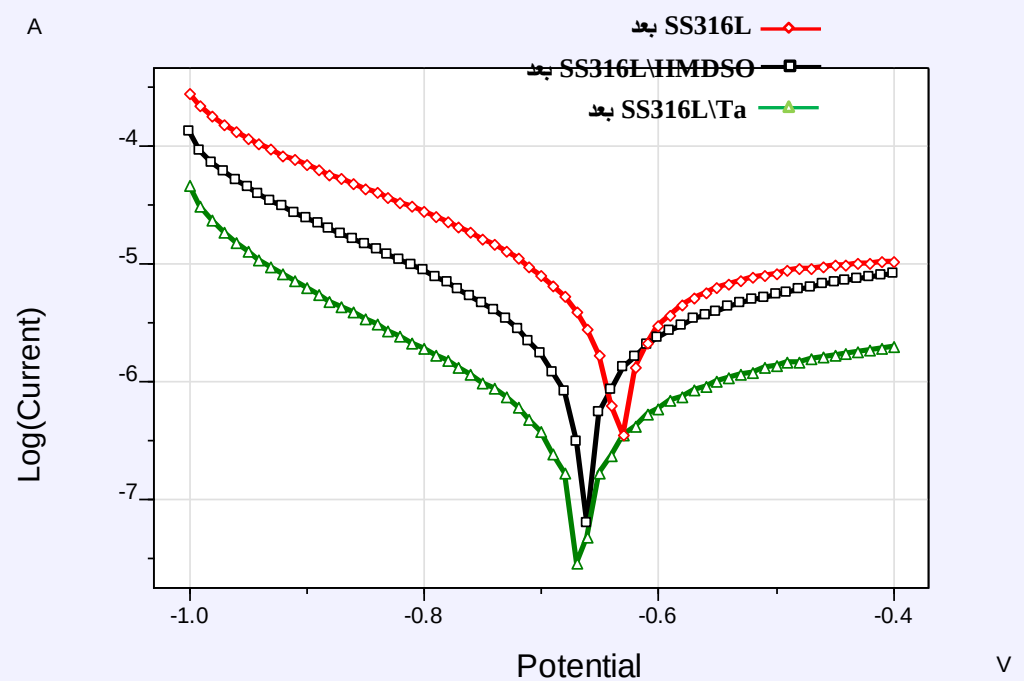
يُبيّن الجدول (5-23) كلاً من قيم كمون التآكل E_{corr} وتيّار التآكل I_{corr} وكثافة i_{corr} ومقاومة الاستقطاب Rp ومعدل التآكل C.Rate للعينات المرجعية والموضَّع عليها كلٍ من معدن التنتاليوم وسداسي ميثيل الديسيلوكسان، ويوضح الشكل (5-38) مقارنة المنحنيات الثلاث.

الجدول(5-23) قيم كمون التآكل E_{corr} وتيّار التآكل I_{corr}وكثافة i_{corr} ومقاومة الاستقطاب Rp ومعدل التآكل C. Rate

نوع العينات	C. Rate معدل التآكل (mm/y)	Rp مقاومة الاستقطاب (Ohm)	E_{corr} كمون التآكل (V)	I_{corr} تيار التآكل (A)	i_{corr} كثافة تيار التآكل (A/cm^2)
SS 316L قبل وضعها في المحلول	0.02723	1.61E+04	-0.5569	3.52E-06	2.34E-06
SS 316L بعد وضعها في المحلول	0.03645	1.49E+04	-0.6103	9.01E-06	3.14E-06
SS 316L مرسب عليها Ta بعد وضعها في المحلول	0.00338	1.25E+05	-0.677	4.37E-07	2.91E-07
SS 316L مرسب عليها HMDSO بعد وضعها في المحلول	0.01492	3.03E+04	-0.6571	1.93E-06	1.28E-06

تكون نسبة الحماية ($P_i(\%)$) حسب العلاقة (5-5):

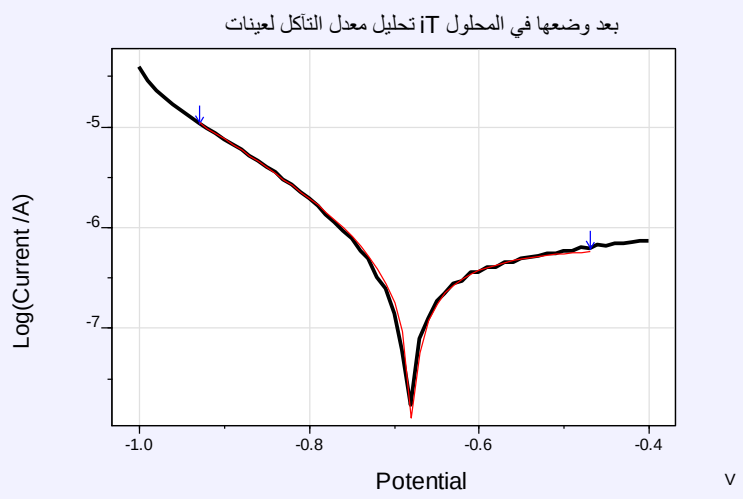
$$P_i(\%) = \left(1 - \frac{i_{corr}}{i^0_{corr}}\right) \times 100 = \left(1 - \frac{1.28E-06}{3.14E-06}\right) \times 100 \approx 60\%$$



الشكل (5-38) مقارنة المنحنيات لكلٍ من العينات المرجعية SS316L والموضَّع عليها Ta و HMDSO.

5-2-4-2) التيتانيوم Ti:

يُبيّن الشكل(5-39) منحني الاستقطاب تافل والجدول (5-24) القيم الحدية له، وذلك للتيتانيوم Ti المطلي بسداسي ميثيل الديسيلوكسان pp-HMDSO بعد غمرهما في محلول(pH=5.5) 0.9% NaCl مدة عشرة أيام في درجة حرارة 25°C، علماً أنه تم تحليل العينات للتيتانيوم Ti المرجعية قبل وبعد وضعه في المحلول في الشكل (5-40) والجدول (5-13).

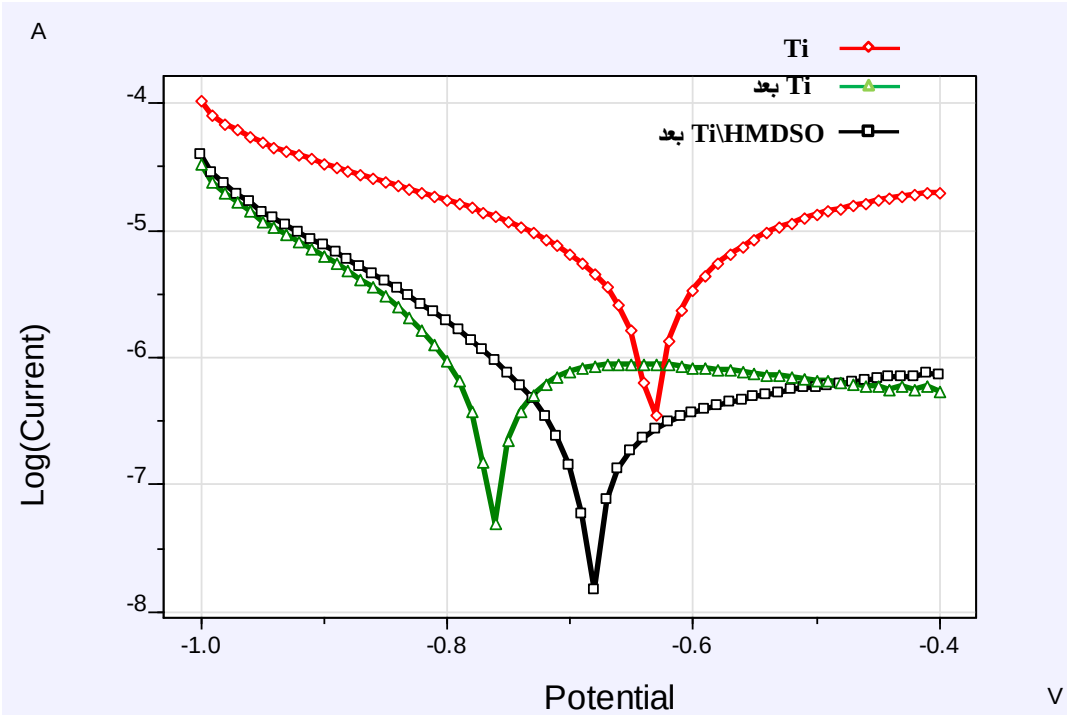


الشكل(5-39) منحني الاستقطاب للتيتانيوم Ti المطلي بسداسي ميثيل الديسيلوكسان pp-HMDSO وذلك بعد غمرها

الجدول (5-24) قيم اختبار التآكل لعينة Tiبعد غمرها بالمحلول

	Model data	Tafel data	Pol. Res.
E. corr (V)	-0.6808	-0.662	-0.6676
I cor. (A)	6.45E-07	3.08E-07	3.83E-07
i cor. (A/cm^2)	4.30E-07	2.05E-07	2.55E-07
Rp (Ohm)	1.34E+05	1.88E+05	1.31E+05
ba (V/dec)	923.999	0.594	
bc (V/dec)	0.199	0.171	
C. Rate (mm/y)	0.004994	0.002383	0.002962

يُبيّن الشكل (5-40) مقارنة منحنيات تافل للعينات الثلاث التيتانيوم Ti قبل وبعد وضعه في المحلول الفيزيولوجي، وكذلك الموضَّع عليه HMDSO وذلك بعد وضعه في المحلول نفسه.



الشكل (5-40) مقارنة منحنيات تافل للعينات الثلاث

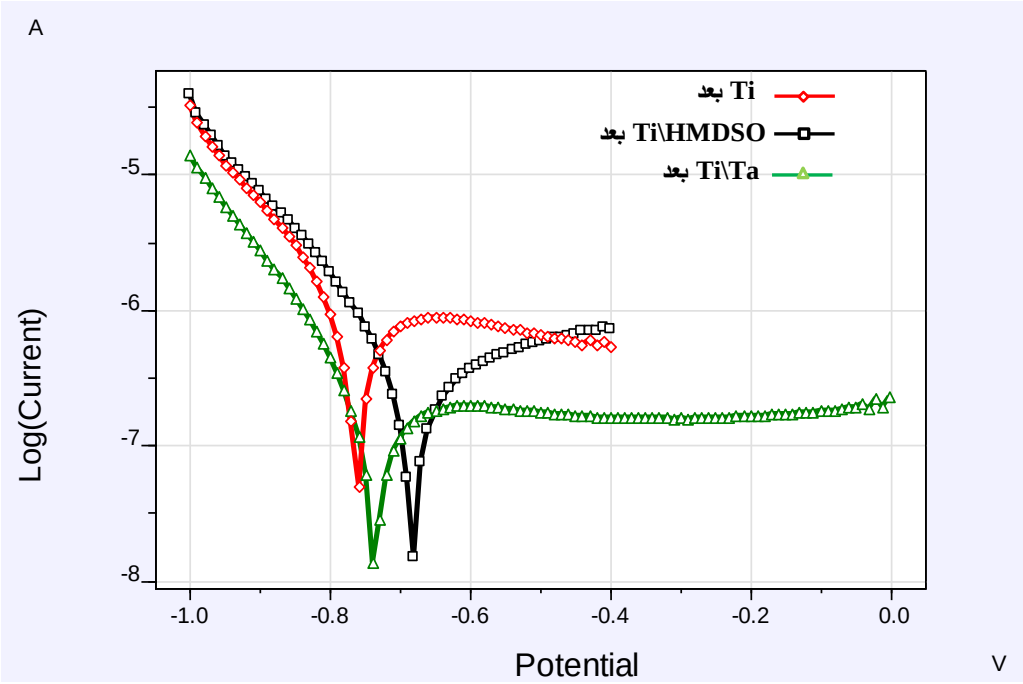
يُبيّن الجدول (5-25) كلاً من قيم كمون التآكل E_{corr} وتيّار التآكل i_{corr} وكثافة I_{corr} ومقاومة الاستقطاب Rp ومعدل التآكل C.Rate للعينات المرجعية والموضَّع عليها كلٍ من معدن التنتاليوم وسداسي ميثيل الديسيلوكسان، ويُوضِّح الشكل (5-41) مقارنة المنحنيات الثلاث.

الجدول(5-25) قيم كمون التآكل E_{corr} وتيّار التآكل I_{corr} وكثافة i_{corr} ومقاومة الاستقطاب Rp ومعدل التآكل C. Rate

نوع العينات	C. Rate معدل التآكل (mm/y)	Rp مقاومة الاستقطاب (Ohm)	E_{corr} كمون التآكل (V)	I_{corr} تيار التآكل (A)	i_{corr} كثافة تيار التآكل (A/cm^2)
Ti قبل وضعها في المحلول	0.03885	1.38E+04	-0.621	5.02E-06	3.35E-06
Ti بعد وضعها في المحلول	0.01012	6.74E+04	-0.7868	1.31E-06	8.71E-07
Ti مرسب عليها Ta بعد وضعها في المحلول	0.001324	3.69E+05	-0.7272	1.71E-07	1.14E-07
Ti مرسب عليها HMDSO بعد وضعها في المحلول	0.002383	1.88E+05	-0.662	3.08E-07	2.05E-07

تكون نسبة الحماية ($P_i(\%)$) حسب العلاقة (5-5):

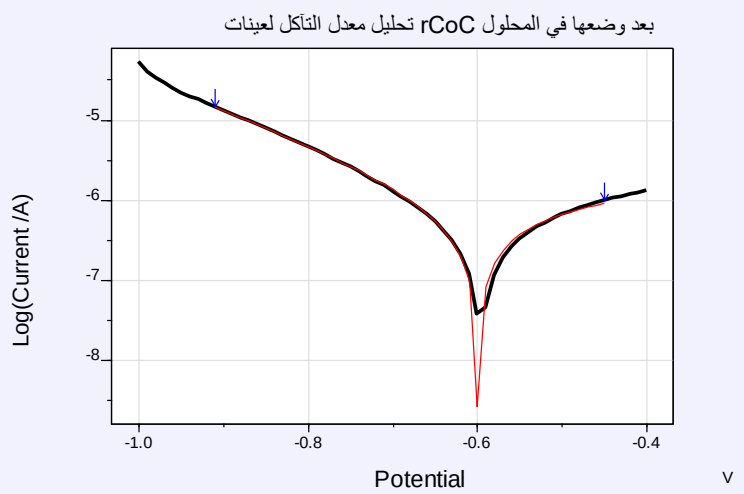
$$P_i(\%) = \left(1 - \frac{i_{corr}}{i^0_{corr}}\right) \times 100 = \left(1 - \frac{2.05E-07}{8.71E-07}\right) \times 100 \approx 76\%$$



الشكل (5-41) مقارنة المنحنيات لكلٍ من العينات المرجعية Ti والموضَّع عليها كلٍ من Ta و HMDSO.

5-2-4-3) الكوبالت كروم CoCr:

يبين الشكل(5-42) منحني الاستقطاب تافل والجدول (5-26) القيم الحدية له، وذلك للكوبالت كروم CoCr المطلي بسداسي ميثيل الديسيلوكسان pp-HMDSO بعد غمرهما في محلول 0.9% NaCl (pH=5.5) لمدة عشرة أيام في درجة حرارة 25°C، علماً أنه تم تحليل العينات الكوبالت كروم CoCr المرجعية قبل وبعد وضعها في المحلول في الشكل(5-43) والجدول (5-26).

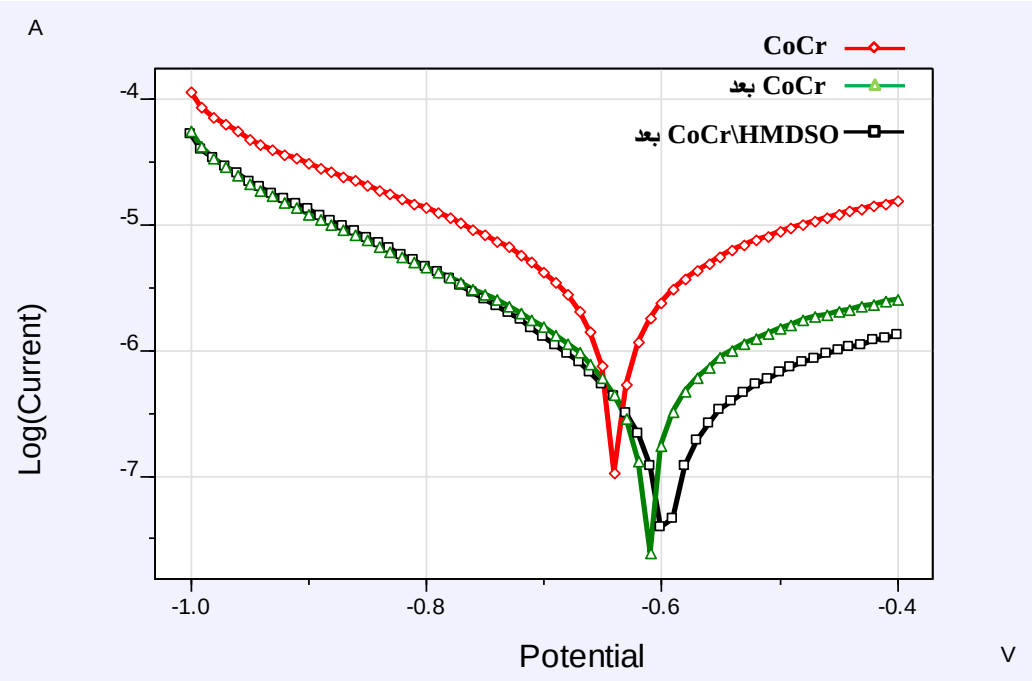


الشكل(5-42) منحني الاستقطاب الكوبالت كروم CoCr المطلي بسداسي ميثيل الديسيلوكسان pp-HMDSO وذلك بعد غمرها

الجدول (5-26) قيم اختبار التآكل لعينة Ti بعد غمرها بالمحلول

	Model data	Tafel data	Pol. Res.
E. corr (V)	-0.5997	-0.5654	-0.5887
I cor. (A)	6.98E-07	3.47E-07	4.20E-07
i cor. (A/cm^2)	4.65E-07	2.31E-07	2.80E-07
Rp (Ohm)	1.13E+05	1.42E+05	1.19E+05
ba (V/dec)	0.802	0.246	
bc (V/dec)	0.234	0.21	
C. Rate (mm/y)	0.005405	0.002685	0.003252

يبين الشكل (5-43) مقارنة منحنيات تافل للعينات الثلاث من الكوبالت كروم CoCr قبل وبعد وضعه في المحلول الفيزيولوجي، وكذلك الموضَّع عليه HMDSO وذلك بعد وضعه في المحلول نفسه.



الشكل (5-43) مقارنة منحنيات تافل للعينات الثلاث

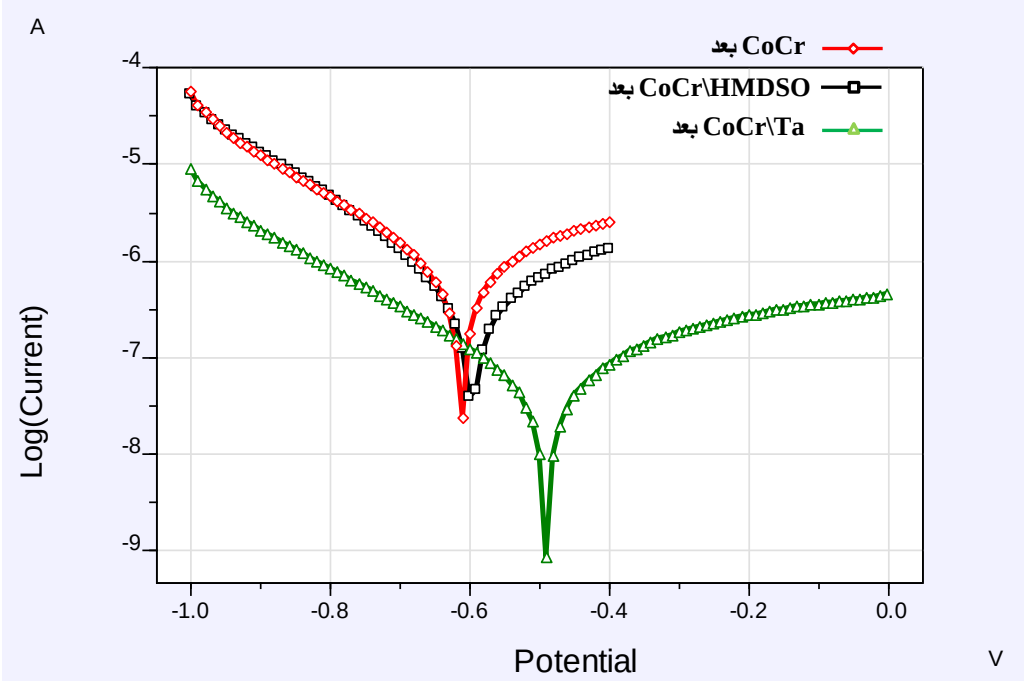
يبين الجدول(5-27) كلاً من قيم كمون التآكل E_{corr} وتيّار التآكل i_{corr} وكثافة I_{corr} ومقاومة الاستقطاب Rp ومعدل التآكل C.Rate للعينات المرجعية والموضَّع عليها كلٍ من معدن التنتاليوم وسداسي ميثيل الديسيلوكسان، ويوضح الشكل (5-44) مقارنة المنحنيات الثلاث.

الجدول(5-27) قيم كمون التآكل E_{corr} وتيّار التآكل I_{corr} وكثافة i_{corr} ومقاومة الاستقطاب Rp ومعدل التآكل C. Rate

i_{corr} كثافة تيار التآكل (A/cm^2)	I_{corr} تيار التآكل (A)	E_{corr} كمون التآكل (V)	Rp مقاومة الاستقطاب (Ohm)	C. Rate معدل التآكل (mm/y)	نوع العينات
2.05E-06	3.07E-06	-0.6246	1.95E+04	0.02379	CoCr قبل وضعها في المحلول
4.31E-07	6.47E-07	-0.5997	8.63E+04	0.005011	CoCr بعد وضعها في المحلول
5.13E-08	7.70E-08	-0.5374	1.02E+06	0.000596	CoCr مرسب عليها Ta بعد وضعها في المحلول
2.31E-07	3.47E-07	-0.5654	1.42E+05	0.002685	CoCr مرسب عليها HMDSO بعد وضعها في المحلول

تكون نسبة الحماية ($P_i(\%)$) حسب العلاقة (5-5):

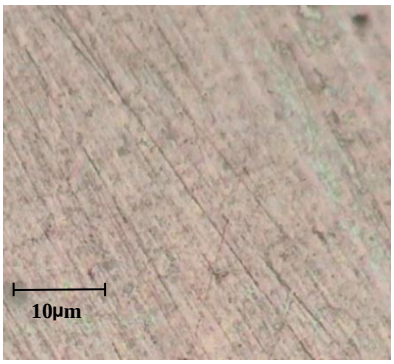
$$P_i(\%) = \left(1 - \frac{I_{corr}}{I_{corr}^0}\right) \times 100 = \left(1 - \frac{2.31E-07}{4.31E-07}\right) \times 100 \approx 46\%$$



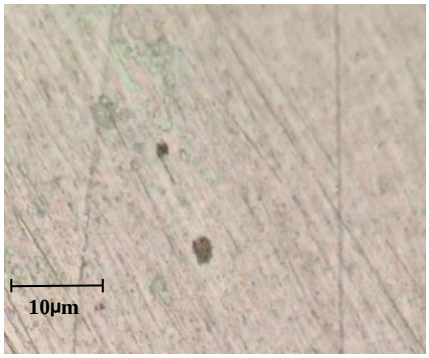
الشكل (5-44) مقارنة المنحنيات لكلٍ من العينات المرجعية CrCo والموضَّع عليها كلٍ من معدن التنتاليوم وHMDSO

3-4-5) تحليل المورفولوجية:

يظهر الشكل(5-45) الصور المجهرية الضوئية للأغشية الرقيقة pp-HMDSO الموضَّعة على ركائز من السليكون (100)، بينما يبين الشكل(5-46) سطح هذا الغشاء بعد وضعه مدة عشرة أيام في محلول فيزيولوجي NaCl % 0.9. تتمتع النقور المتشكلة على السطح بأشكال شبه منتظمة و بأحجام تتراوح بين 0.5µm و 5µm، وتم تقدير نسبة توزع النقور على السطح (كمؤشر على تدهور الأغشية الرقيقة المحضرة من pp-HMDSO بسبب مهاجمة الأوساط المخرشة) باستخدام برنامج "Gwyddion" فكانت 2% في المحلول المذكور سابقاً، ما يعطينا فكرة واضحة عن عمر الغشاء الرقيق من HMDSO في هذا الوسط، وهذا يؤكد النتائج التي استُنتجت من اختبار القساوة الميكروية المناقشة سابقاً.

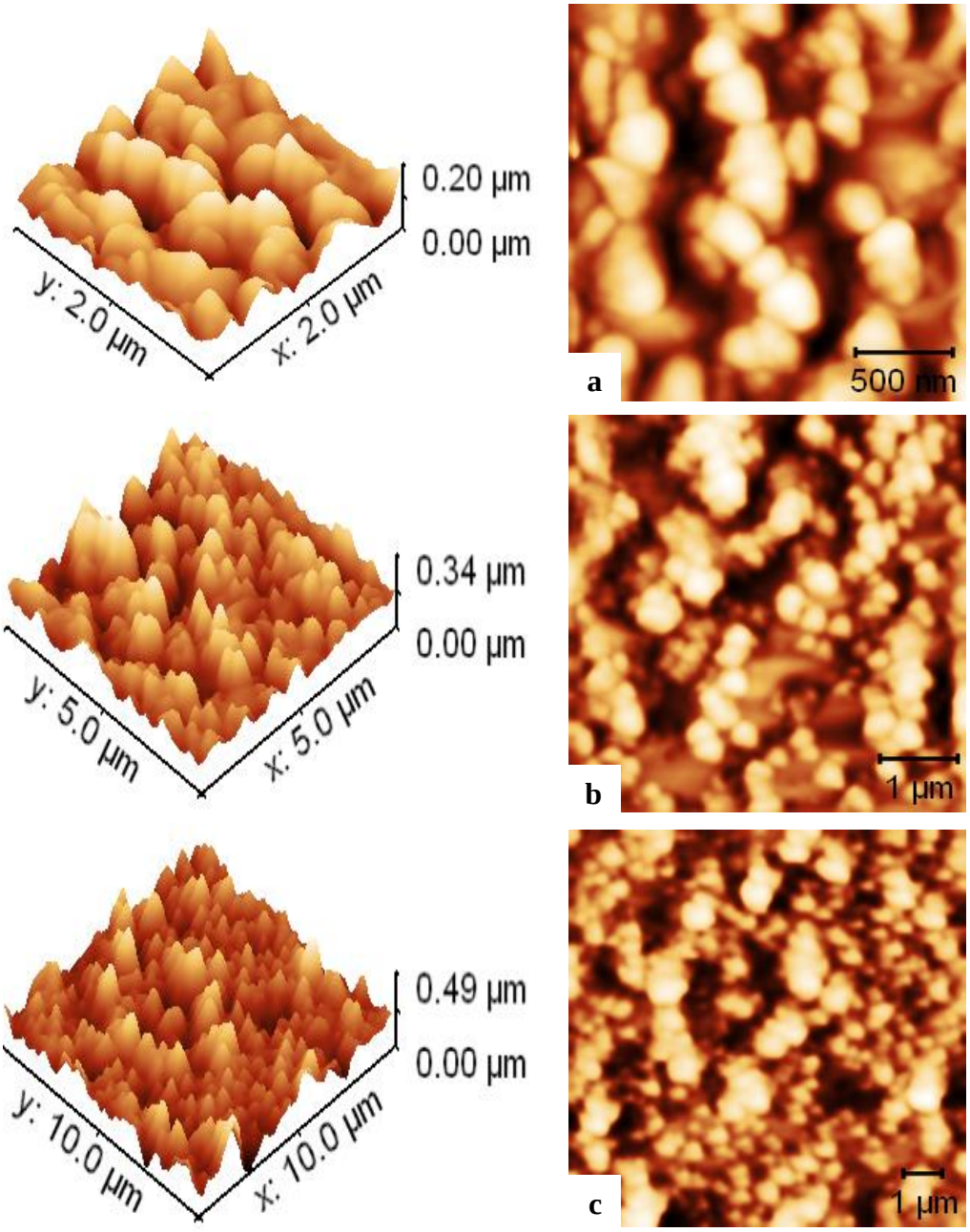


الشكل (5-45) صورة للأغشية الرقيقة pp-HMDSO الموضَّعة على ركائز من السليكون (100) باستخدام المجهر الضوئي



الشكل (5-46) صورة للأغشية الرقيقة pp-HMDSO الموضَّعة على ركائز من السليكون (100) بعد وضعه لمدة عشرة أيام في المحلول الفيزيولوجي NaCl % 0.9، وذلك باستخدام المجهر الضوئي

استُخدم مجهر القوة الذرية Atomic Force Microscope (AFM) من أجل رسم تضاريس السطوح للركائز من السليكون (100) المُوضَّع عليها سداسي ميثيل ديسيلوكسان. يوضح الشكل(5-48) المورفولوجية السطحية بأبعاد a) مساحة $2\times2\ \mu m^2$ .b) مساحة $5\times5\ \mu m^2$ .c) مساحة $10\times10\ \mu m^2$. حيث نلحظ أن عملية التوضيع للأغشية الرقيقة من HMDSO التي نفذت على ركائز السليكون (100) قد جعلت من السطح ذي خشونة معتدلة، وهذا يكون مناسباً لاستخدمها لتغطية الزرعات وحمايتها في الأوساط الأكالة المشابهة، وذلك في أماكن الزرع، وهي من ناحية أخرى تتمتع بتوافقيةٍ حيويةٍ عاليةٍ كونها مواد سليكونيه عضوية، ولذلك ينصح باستخدامها لتغليف الأدوات الجراحية أيضاً.



الشكل (5-48) صور مورفولوجية السطح لأغشية Tantalium باستخدام مجهر القوة الذرية a AFM) مساحة $2\times2\ \mu m^2$.
b) مساحة $5\times5\ \mu m^2$. c) مساحة $10\times10\ \mu m^2$.

يوضح الجدول(5-28) قيم الخشونة السطحية لكلٍ من العينات المرجعية، وتلك الموضّع عليها HMDSO وثالثة الموضوعة في المحلول المذكور آنفاً.

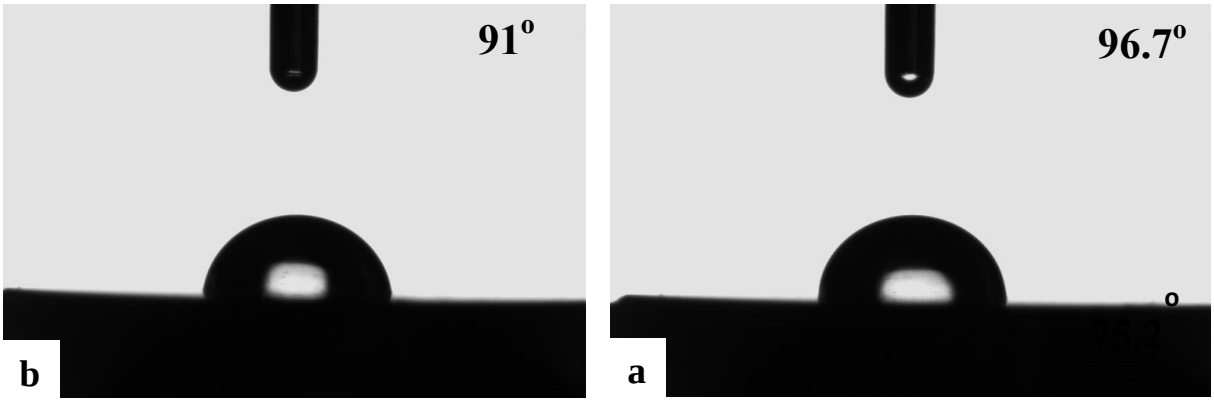
الجدول(5-28) قيم الخشونة السطحية للأغشية الموضّعة حسب المساحة

الغشاء الرقيق	الأبعاد µm	الخشونة السطحية Roughness (RMS) (nm)
HMDSO	2×2	7
	5×5	49.7
	10×10	63.8

5-4-5) قياس زاوية التماس لقطرة الماء:

جرى قياس زوايا التماس للأغشية الرقيقة الموضّعة (من HMDSO) كما ذُكر سابقاً في هيئة الطاقة الذرية بواسطة جهاز قياس زاوية التماس Xiangyi .

يوضح الشكل (5–49) زاوية التماس قطرة الماء لأغشية HMDSO الموضَّعه بطريقة التوضيع الكيميائي للبخار المعزز بلازمياً PECVD.



الشكل (5–49) زاوية التماس قطرة الماء لأغشية HMDSO الموضَّعه بطريقة التوضيع الكيميائي للبخار المعزز بلازمياً CVD a) مباشرةً بعد سقوط قطرة الماء. b) بعد مرور 30 ثانية.

يُلحظ ان أغشية HMDSO كارهه للماء (هيدروفبيية) وبالتالي يمكن استخدامها في تغطية زرعات تثبيت العظم بالبراغي وذلك من أجل الاستغناء عنها عند شفاء العظم بعد سنة أو سنتين بأقل الخسائر للروابط بينها وبين الأنسجة المحيطة وبالتالي أقل ضرر للنسيج الخليوي المحيط بالزرعات ومدة شفاء أقل بعد عملية الاستجدال.

الفصل السادس: الاستنتاجات والتوصيات

6-1) الاستنتاجات.

6-2) التوصيات.

1-6) الاستنتاجات:

1) تم توضيع أغشية رقيقة من معدن التنتاليوم Ta بطريقة التوضيع بالليزر النبضي PLD بشروط محددة وبثخانة بلغت 110 نانو متر على عينات حقيقية من معادن طبية حيوية تم الحصول عليها من المشافي الحكومية (مواد استجدال) وهي عبارة عن خلائط معدنية من كلٍ من: الفولاذ المقاوم للصدأ SS316L والتيتانيوم Ti والكوبالت كروم CoCr.

2) جرى توضيع أغشية رقيقة من سداسي ميثيل الديسلوكسان HMDSO بطريقة التوضيع الكيميائي للبخار المحسن بالبلازما PECVD بشروط محددة وبثخانة 300 نانو متر على العينات آنفة الذكر.

3) تحسنت الخواص الميكانيكية لمعادن الزرع (موضوع البحث)، حيث ازدادت قيم القساوة الميكروية المقاسة باستخدام طريقة فيكرز بتطبيق حمل قدره 25g ولمدة 15 ثانية وذلك للعينات الثلاث الموضع عليها الأغشية المذكورة سابقاً مقارنةً مع العينات المرجعية وكانت القيم حسب التالي:

- كانت قساوة عينات SS316L المرجعية 371.225HV، وازدادت بنسبة 28% للعينات الموضَّع عليها غشاء من معدن التنتاليوم Ta ووصلت إلى 473.825HV، وكانت نسبة تدهوره 2.5% بعد وضعه في الوسط الآكال بنسبة 0.9%NaCl لمدة عشرة أيام في درجة حرارة المخبر، وازدادت القساوة بنسبة 55% بالنسبة للعينات الموضَّع عليها غشاء من مادة سداسي ميثيل الدسيلوكسان HDMSO، حيث وصلت إلى 577.767HV، وكانت نسبة تدهوره 4% بعد وضعه في الوسط الأكال آنف الذكر والشروط نفسها.
- ازدادت قساوة عينات Ti من 430HV إلى 821HV عندما وضِّع عليها غشاء من معدن التنتاليوم Ta أي بزيادة قدرها 90%، وكانت نسبة تدهوره 1% في الوسط الأكال آنف الذكر والشروط نفسها، وعندما وضِّع عليها غشاء من مادة سداسي ميثيل الدسيلوكسان HDMSO أي ازدادت إلى 603.9HV بنسبة 40%، وكانت نسبة تدهوره 4% في الوسط الأكال آنف الذكر والشروط نفسها.
- ارتفعت قساوة عينات CoCr من 443.5HV إلى 566.4HV بنسبة زيادة 28% عند توضيع غشاء Ta، وكانت نسبة تدهوره 1.5% في الوسط الأكال آنف الذكر والشروط نفسها، وإلى 538.667HV بنسبة زيادة 21% عند توضيع غشاء HMDSO، وكانت نسبة تدهوره 2% في الوسط الأكال آنف الذكر والشروط نفسها.

4) جرى استخدام استقراء تافل لاستنتاج قيم مقاومة التآكل Rp وكثافة تيار التآكل I_{corr} ومعدل التآكل C.Rate للعينات الموضّع عليها الأغشية والعينات المرجعية في محلول NaCl 0.9% لمدة عشرة أيام بدرجة حرارة الغرفة، حيث وجد تحسن ملحوظ في مقاومة التآكل للعينات المذكورة حسب التالي:

- ارتفعت مقاومة التآكل لعينات الفولاذ المقاوم للصدأ SS316L من (1.49×10^{4}) إلى (1.25×10^{5}) أوم للعينات المُوضَّع عليها غشاء التنتاليوم Ta، وانخفض معدل التآكل من (0.03645) إلى (0.00338) مم بالسنة (أي بمقدار مرتبة)، وانخفضت كثافة تيار التآكل من 3.14×10^{-6}

إلى 2.91×10^{-7} (A/cm^2) بنسبة حماية للمعدن الأساس تجاوزت 91%، أما فيما يخصّ العينات المُوضَّع عليها غشاء HMDSO فقد ارتفعت مقاومة التآكل إلى 3.03×10^{4} أوم، وانخفض معدل التآكل من (0.03645 mm/y) إلى (0.01492 mm/y)، وانخفضت كثافة تيار التآكل إلى(1.28×10^{-6} A/cm^2)، بنسبة حماية 60%.

- ارتفعت مقاومة التآكل لعينات التيتانيوم Ti من (6.74×10^{4}) أوم إلى (3.69×10^{5}) أوم للعينات المُوضَّع عليها غشاء التنتاليوم Ta، وانخفض معدل التآكل من (0.01012) إلى (0.001324) مم بالسنة (أي بمقدار مرتبة أيضاً)، وانخفضت كثافة تيار التآكل من 8.71×10^{-7} إلى 1.1410^{-7} (A/cm2) بنسبة حماية للمعدن الأساس تُقارب 87%، وأما فيما يخصّ العينات للعينات المُوضَّع عليها غشاء HMDSO فقد ارتفعت مقاومة التآكل إلى 1.88×10^{5} أوم، وانخفض معدل التآكل من (0.01012) إلى (0.002383mm/y) وانخفضت كثافة تيار التآكل إلى ($2.05\times10^{-7}A/cm^2$)، بنسبة حماية 76%.
- ارتفعت مقاومة التآكل لعينات الكوبالت كروم CoCr من (8.63×10^{4}) إلى (1.02×10^{6}) أوم للعينات المُوضَّع عليها غشاء التنتاليوم Ta، وانخفض معدل التآكل من (0.005011) إلى (0.000596) مم بالسنة (أي بمقدار مرتبة أيضاً)، وانخفضت كثافة تيار التآكل من 4.31×10^{-7} إلى 5.13×10^{-8} (A/cm^2) بنسبة حماية للمعدن الأساس 88%، أما فيما يخصّ العينات المُوضَّع عليها HMDSO فقد ارتفعت مقاومة التآكل إلى 1.42×10^{5} أوم، وانخفض معدل التآكل من (0.005011) إلى (0.002685mm/y) وانخفضت كثافة تيار التآكل إلى ($2.31\times10^{-7}A/cm^2$)، بنسبة حماية 46%.

يُفسَّرُ هذا الاختلاف في قدرة الأغشية على حماية سطوح المواد اعتماداً على قدرة الغشاء على صدّ هجمات البيئة المحيطة، وتكون أغشية معدن التنتانيوم Ta المُحضَّرة بطريقة التذرية الليزرية أكثر قدرة على حماية السطوح من مادة HMDSO المُحضَّر بتوضيع البخار الكيميائي، ولكن لكل غشاء استخدام في مجال طبي محدد، ويعزى ذلك إلى تكوين غشاء التنتاليوم المُوضَّع روابط متينة بين الغشاء وبين المعدن الأساس عدا عن كونه معدن خامل كيميائياً.

5) تمت دراسة مورفولوجية السطح للأغشية الموضّعة وتوصيفها بواسطة المجهر الضوئي ومجهر القوة الذرية AFM، حيث تتمتع النقور المتشكلة على السطح بأشكال غير منتظمة وبأحجام تتراوح بين 0.23µm و 0.86µm، وقُدِرت نسبة توزع النقور على السطح 0.5% في المحلول المذكور سابقاً، ما يعطينا فكرة واضحة عن العمر المديد للغشاء الرقيق من معدن التنتاليوم Ta في الوسط الأكال وكانت خشونة السطح ((Roughness (RMS)=12 (nm)، أما فيما يخصّ الأغشية الموضّعة من مادة HMDSO ذات نقور متشكلة على السطح بأشكال شبه منتظمة وبأحجام تتراوح بين 0.5µm إلى 5µm، وتم تقدير نسبة توزع النقور على السطح 2% في المحلول المذكور سابقاً.

جعلت عملية التوضيع للأغشية الرقيقة من HMDSO التي نفذت على ركائز السليكون (100) من السطح ذي خشونة معتدلة (RMS=63.8 nm)، وهذا يكون مناسباً لاستخدمها لتغطية الزرعات

وحمايتها في الأوساط الأكالة المشابهة لأماكن زرع هذه المعادن، وهي من ناحية أخرى تتمتع بتوافقيةٍ حيويةٍ عاليةٍ كونها مواد سليكونيه عضوية، ولذلك ينصح باستخدامها لتغليف الأدوات الجراحية أيضاً..

6) لُوحظ من تحليل مخططات انعراج الاشعة السينية XRD للعينات مايلي:

1) وجود قمة في التحليل الطيفي عند الزاوية °38.79 تُنسب إلى التوجه البلوري (110) للطور المكعب والتي توافق الطور β ذا البنية المكعبة (Ta-c) الذي يُنسب إلى المجموعة الفضائية Fm-3m ذات أبعاد الخلية الأولية a=b=c=3.598Å بحسب قاعدة البيانات (PDF: 44-1288)، كما تنسب القمتان عند الزاويتين °44.39 و°48.28 إلى التوجهين البلوريين (111) و (101) على الترتيب للطور α ذي البنية البلورية BCC والتي توافق المجموعة الفضائية P63/mmc، وعند الزوايا °50.8 و°74.8 و°90 إلى التوجهات البلورية (200) و(220) و(300) على التتالي للطور γ Fe الأوستنيتي للفولاذ المقاوم للصدأ SS316L.

2) لُوحظ وجود قمة عند الزاوية °38.2 وهذا يوافق الطور β والتوجه البلوري Ta (110) الذي يُنسب إلى المجموعة الفضائية P63/mmc ذات الخلية الأولية بنظام بلوري رباعي بسيط بأبعاد a=4.6873Å و c= 2.9502Å بحسب قاعدة البيانات (PDF: 44-1288)، والتوجه البلوري (101) عند الزاوية °40.1 وهذا يوافق الطور α للتنتاليوم Ta بنظام بلوري مكعب متمركز حجمياً BCC وهذا ما يدعى الروتايل وهو أحد أشكال الأباتيت المستخدم بكثرة لتحسين سطوح المعادن الطبية الحيوية كونه يشبه بنية ومادة العظام، ويقارب بخواصه الفيزيائية وهذا ما يساعد على تكوين العظم وزيادة تسلل الأنسجة السريع والواسع، ومن ثُمَّ الشفاء السريع.

7) تبين من دراسة زاوية التلامس لقطرة الماء أن الأغشية الموضّعة من مادة Ta محبّة للماء بزاوية تماس °75.2، وبالتالي يمكن استخدامها في تغطية الزرعات السنية والمفاصل لتحسين ارتباط الزرعات مع الأنسجة المحيطة. والأغشية الموضّعه من مادة HMDSO كارهة للماء بزاوية تماس °96.7، بحيث يمكن استخدامها في تغطية زرعات تثبيت العظم بالبراغي، وذلك من أجل الإستغناء عنها عند شفاء العظم بعد سنة أو سنتين بأقل الخسائر للروابط بينها وبين الأنسجة المحيطة، وبالتالي أقل ضرراً للنسيج الخليوي المحيط بالزرعات ومدة شفاء أقل بعد عملية الاستجدال.

6-2) التوصيات:

1) تحضير أغشية رقيقة من مواد أخرى مثل نتريدات المعادن وأكاسيدها لتوضيعها على هذه المعادن الطبية الحيوية، واستخدام طرائق مختلفة لتوضيع هذه الأغشية، ودراسة تأثير هذه الأغشية على مواءمتها الحيوية، وذلك من حيث تحسين خواصها الميكانيكية ومقاومة التآكل الكهروكيميائي للزرعات، وتحديد تقنيات التوضيع المناسبة للأغشية، والأماكن الأكثر ملاءمةً لاستخدام كلٍ من هذه الأغشية.
2) دراسة تأثير الأغشية الرقيقة الموضّعة من التنتاليوم Ti و سداسي ميثيل الدسيلوكسان HMDSO في مقاومة الشد ومعامل المرونة (معامل يونغ) في كل من المعادن الحيوية الثلاثة SS316L وTi وCrCo، وإجراء دراسة مقاومة التآكل لها في أوساط أكالة أخرى.
3) استخدام تقنيات ومواد التوضيع السابقة في العديد من التطبيقات التي تحتاج إلى حماية من التآكل واستمرارية في العمل مدة تتجاوز عشرين سنة مثل المجالات الصحية كالزرعات العظمية والتعويضات السنية، والطاقات المتجددة كخلايا الطاقة الشمسية، وصناعة البطاريات مديدة العمر المستخدمة في إنتاج السيارات الكهربائية ذات الانتشار السريع في الوقت الحالي.
4) تطبيق نتائج هذا البحث على بعض الزرعات ووضعها في أجسام كائنات حية (حيوانات) ودراسة مدى تأثرها وقدرة هذه المعادن (موضوع البحث) على استعادة أداء وظيفتها بسلامة دون أية أعراض جانبية خطيرة مثل فشلها في أداء الوظيفة المحددة لها أو الإصابة بالسرطانات المختلفة.
5) تجديد مواد الاستجدال الموجودة في المشافي العامة بهدف إعادة استعمالها، وذلك للتقليل من الهدر الحاصل من خلال استنزاف العملات الصعبة لاستيرادها.

REFERENCES: المراجع:

[1] World Health Organization WHO (2014), "Chronic Rheumatic Conditions", Fact Sheet Geneva, available at:

[2] H. Kremers, D. R. Larson, C. S. Crowson , W. K. Kremers, R. E. Washington, C. A. Steiner , ad el, 2015 Prevalence of Total Hip and Knee Replacement in the United States.

[3] Baoji Smelting Metal Developer Sep 03, 2018 Co Development and application of biomedical titanium materials.

[4] ع. الكرعاوي 2018 "المفاصل الطبية ودعامات التيتانيوم" نشر في المجلة الإلكترونية لجامعة الكوفة.

[5] J. Sanz, O. Tomasa, A. Jimenez-Franco & N. Sidki-Rius. 2022. "Tantalum (Ta) [Z = 73]" Elements and Mineral Resources First Online: 12 April 2022 pp 213–215.

[6] B. Levine, C. J Della Valle, J. J Jacobs, 2007 "Applications of porous tantalum in total hip arthroplasty" National Center for Biotechnology Information Journal, 2007 Mar;15(3):137.

[7] G. Motomura, N. Mashima, H. Imai, A. Sudo, M. Hasegawa, & el, (2022) "Effects of porous tantalum on periprosthetic bone remodeling around metaphyseal filling femoral stem: a multicenter, prospective, randomized controlled study" Scientific Reports volume 12, Article number: 914.

[8] I. Ivan Putrantyo, N. Anilbhai, R. Vanjani, B. De Vega. 2021. "Tantalum as a Novel Biomaterial for Bone Implant" A Literature Review August 2021 Journal of Biomaterials and Biomedical Engineering 52:55-65

[9] M. Prado, S. Renata, L. Pacheco, & el. 2022. "Hexamethyldisiloxane coating by plasma to create a superhydrophobic surface for fabric masks" Journal of Materials Research and Technology Volume 17, March–April 2022, Pages 913-924.

[10] C. Daniel, J. Tilkorn, H. Sorg, and el. 2022. "Facilitation of adhesion and spreading of endothelial cells on silicone oxide-coated dacron material by microwave-excited low-pressure plasma" journal Innovative Surgical Sciences Published by De Gruyter January 14.

[11] B. Zhao, Z. Wang, M. Shao, et al. December 2021. "Porous tantalum-composited gelatin nanoparticles hydrogel integrated with mesenchymal stem cell-derived endothelial cells to construct vascularized tissue in vivo Regenerative Biomaterials, Volume 8, Issue 6.

[12] G. Wulf, B. Mayer, U. Lommatzsch, Published: 4 January 2022 "Plasma Co-Polymerization of HMDSO and Limonene with an Atmospheric Pressure Plasma Jet".Plasma 2022, 5(1), 44-59.

[13] S. Saloum, B. Alkhaled, W. Alsadat, M. Kakhia, S.A Shaker, 2018 "Plasma polymerized hexamethyldisiloxane thin films for corrosion protection". Modern Physics Letters B. Vol. 32, No. 03.

[14] ت. البرغوث، م. سلامة، ا. عبد الهادي 2010." تأثير بارامترات الليزر في البنية البلورية والخواص الميكانيكية للفولاذ" مجلة جامعة دمشق للعلوم الهندسية العدد الأول.

[15] ت. البرغوث، م. سلامة، ا. عبد الهادي 2010 "النمذجة الرياضية لتأثير بارامترات شعاع الليزر في عمق الطبقة الفولاذية المعالجة حرارياً" مجلة جامعة دمشق للعلوم العدد الثاني.

[16] C. CJ, S. RT, C. HJ, C. HT, et al, Biomed Mater Res B Appl Biomater 2013 Mar 26 "Plasma electrolytic oxidation of titanium and improvement in Osseo integration" National Center for Biotechnology Information 2013 Aug;101(6):1023-30

[17] W. Roger, R.Christian and et al. 07 March 2018 "Nanoparticle production from HMDSO in atmospheric pressure argon oxygen plasma".Plazma Processes and Polymers, Volume 15, Issue 5.

[18] A.R. Rafieerad, M.R. Ashra, R. Mahmoodian, A.R. Bushroa , 2015 "Surface characterization and corrosion behavior of calcium phosphate-base composite layer on titanium and its alloys via plasma electrolytic oxidation: A review paper".

[19] J. LI, Q. YUAN, X. CHANG, and et al, 2017 "Deposition of organosilicon thin film from hexamethyldisiloxane (HMDSO) with 50 kHz/33 MHz dual-frequency atmospheric-pressure plasma jet" Published 9 March • © 2017 Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences and IOP Publishing.

[20] A.Mahajan and S.S.Sidhu, 2017. "Surface modification of metallic biomaterials for enhanced functionality: a review", Materials Technology.

[21] R.I.M. Asri, W.S.W. Harun, M.A. Hassan, S.A.C. Ghani, Z. Buyong 30 November 2015 "A Review of Hydroxyapatite-based Coating Techniques: Sol-gel and Electrochemical Depositions on Biocompatible Metals" Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, Accepted date.

[22] Z. Qiu, C. Chen, X. Wang and et al, Korea.2014 "Advances in the surface modification techniques of bone-related implants for last 10 years" Institute of Natural Sciences, Yonsei University, Seoul.

[23] T. Hayakawa, M. Yoshinari, K. Nemoto (2004) "Characterization and protein-adsorption behavior of deposited organic thin film onto titanium by plasma polymerization with hexamethyldisiloxane" T. Hayakawa et al. Biomaterials 25 119–127.

[24] S. kelford, F. James et al, 2001 "Frontmatter" "Materials Science and Engineering Handbook" THIRD EDITION. Ed. James F. Shackelford & W. Alexander Boca Raton: CRC Press LLC.

[25] Fraker, Anna C., Ruff, A. W. 1977. " Metallic surgical implants: state of the art" JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, Vol. 29; Iss. 5.

[26] B. D. Ratner, A. S. Hoffman, F. J. Schoen, J. E. Lemons. Biomaterials Science. Academic Press, San Diego (1996).

[27] R. Sridharan, B. Kavanagh, A. R. Cameron, et al (February 2019). "Material stiffness influences the polarization state, function, and migration pattern of macrophages". Acta biomaterial. 89: 47-59. doi: 10.1016/j.actbio.2019.02.048. PMID 30826478 .

[28] R. G. Kammula, J. M. Morris, (May 1, 2001). Considerations for assessing the biocompatibility of medical devices. Medical devices and the diagnostic industry.

[29] T. Vilnar, G. Pons, R. Klobucar, L. Gradisnik, (2016). Biomaterials and host versus graft response: a short review. Bosnian Journal of Basic Medical Sciences. 16 (2): 82-90. doi: 10.17305/bjbms.2016.525. ISSN 1840-4812 . PMC 4853000. PMID 26894284.

[30] J. W. Nicholson, (2002) ."The Chemistry of Medical and Dental Materials, RSC Materials Monographs". Royal Society of Chemistry, Cambridge.

[31] E. C. Combe, F. J. Trevor, W. H. Douglas. (1999) "Dental Materials". Kluwer Academic Publishers, Boston

[32] J. B. Park, J. D. Bronzino. (2002) "Biomaterials-Principles and Applications". CRC Press, Boca Raton.

[33] F. H. Silver, D. L. Christiansen. (1999) "Biomaterials Science and Biocompatibility" Springer, New York .

[34] J. Wiley & S. Reprinted from Callister WD, copyright © 2003, "Materials Science and Engineering: An Introduction".

[35] W. F.Smith, (1993) "Structure and Properties of Engineering Alloys", 2nd edition, McGrawHill, New York.

[36] Davis, J. R. (1994) "ASM Special Handbook, Stainless Steels". ASM International, Materials Park, Ohio.

[37] Joseph R. Davis, 1994"ASM Specialty Handbook, Stainless Steels".2th Edition.

[38] J. R. Davis, (2000). "ASM Special Handbook, Nickel, Cobalt, and Their Alloys". ASM International, Materials Park, Ohio

[39] B. D. Ratner et al. copyright 1996, "Biomaterials Science: Introduction to Materials in Medicine" ,by Academic Press.

[40] D. M.Brunette, R. Tengvall, M. Textor, P. Thomsen. (2001) "Titanium in Medicine". Springer-Verlag Berlin.

[41] J. D. Matthew, (2000) "Titanium A Technical Guide", 2nd edition. ASM International, Materials Park, Ohio.

[42] K. Otsuka, C. M. Wayman. (1998). "Shape Memory Materials". Cambridge University Press, Cambridge, UK.

[43] S. V. Bhat, (2002) "Biomaterials". Kluwer Academic Publishers, Boston.

[44] M. G. Fontana, (1986). "Corrosion Engineering, 3rd edition". McGraw-Hill, New York.

[45] R. D. Gould, S. Kasap, & A. K. Ray, (2017)."Thin Films Handbook of Electronic and Photonic Materials". Springer International Publishing.

[46] M. Ohring, (1992). "The Materials Science of Thin Films". Academic Press. United States of America.

[47] R. Lambourne, & T. A. Strivens, (1999). "Paint and surface coatings Theory and Practice". Woodhead. Cambridge CB1 6AH, England

[48] M. T. Lin, C.-H. Wan, & W. Wu, (2014). "Enhanced Corrosion Resistance of SS304 Stainless Steel and Titanium Coated with Alternate Layers of TiN and ZrN in a Simulated O2-rich Environment of a Unitized Regenerative Fuel Cell". international journal of electrochemical science, vol. 9, pp. 7832 – 78450.

[49] D. Jameel, (2015). "Thin Film Deposition Processes ".

[50] D. M. Kennedy, Y. Xue, & E. Mihaylova, (2005). "Current and Future Applications of Surface Engineering". The Engineers Journal (Technical), vol. 59, pp. 287-2920.

[51] A. Jilani, , M. S. Abdel-wahab, & A. Hammad, (2017). "Advance Deposition Techniques for Thin Film and Coating ".

[52] R. S. Goeke, (2014). "Thin Films Deposition Methods". Sandia National Laboratories.

[53] C. Mitterer, P. Mayrhofer, E. Kelesoglu, and et al. (1999). "Internal growth parameters - a suitable basis for comparison of PVD coatings".

[54] N. Oláh, Z. Fogarassy, M. Furko, and et al. (2015). "Sputtered Nano crystalline ceramic TiC amorphous C thin films as potential materials for medical applications". Ceramics International, vol. 41, pp. 5863–5871.

[55] D. Biró, P. B. Barna, L. Székely, and et al. (2008). "Preparation of multilayered monocrystalline thin films with composition-modulated interfaces". Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A, pp. 99-106.

[56] M. A. Gharavi, (2017). "Nitride Thin Films for Thermoelectric Applications : Synthesis, Characterization and Theoretical Predictions: Linköping Studies in Science and Technology. Thesis". Linköping, Linköping University Electronic Press.

[57] K. E. Spear, (1982). "Principles and applications of chemical vapor deposition (CVD)". Pure and Applied Chemistry, vol. 54, No. 7, pp. 1297-1311.

[58] Bardal, E. (2004). "Corrosion and Protection". Engineering Materials and Processes. Springer,Verlag London.

[59] G. S. Frankel, (2016). "Fundamentals of Corrosion Kinetics". Dordrecht. Springer Netherlands.

[60] B. Abdallah, M. Kakhia, W. Alssadat, and et al. (2011)."Deposition of Ti6Al4V thin films by DC magnetron sputtering: effect of the current on structural, corrosion and mechanical properties". Iranian Journal of Science and Technology, pp. 1-9.

[61] Z. B. Wang, , J. Lu, & K. Lu, (2006). "Wear and corrosion properties of a low carbon steel processed by means of SMAT followed by lower temperature chromizing treatment". Surface and Coatings Technology, vol. 201, No. 6, pp. 2796-2801.

[62] P. Scherrer, (1918). "Determination of the size and internal structure of colloidal particles using Xrays". Nachr. Ges. Wiss. Gottingen, vol. 26, pp. 98-100.

[63] B. D. Cullity (2001) (Elements of X-ray Diffraction; Addison-Wesley: Reading), third edition, P 102-96.

[64] H. N shah, V. Chawla, R. Jayaganthan, and et al. (2010). "Microstructural characterizations and hardness evaluation of d.c. reactive magnetron sputtered CrN thin films on stainless steel substrate". Indian Academy of Sciences, vol. 33, No. 2, pp. 103-110.

[65] B. Abdallah, M. Naddaf, & M. A-Kharroub, (2013). "Structural, mechanical, electrical and wetting properties of ZrNx films deposited by Ar/N2 vacuum arc discharge: Effect of nitrogen partial pressure". Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, vol. 298, pp. 55-60.

[66] G. Binnig, C. F. Quate, & C. Gerber, (1986). "Atomic Force Microscope". Physical Review Letters, vol. 56, No. 9, pp. 930-933.

[67] B. Kyeyune, (2017). "Atomic Force Microscopy: African Institute for Mathematical Sciences (AIMS), Lappeenranta University Of Technology, Finland.

[68] M. Hagarová, J. Savkova, & D. Jakubéczyová, (2008). "Structure and Tribological Properties of Thin TiAlN Coating". Journal of Metals, Materials and Minerals, vol. 18, No.2, pp. 25-310 .

[69] Y. Ha Yoo, D. Phuong Le, J. Gu Kim, and et al. (2008). "Corrosion behavior of TiN, TiAlN, TiAlSiN thin films deposited on tool steel in the 3.5 wt.% NaCl solution". Thin Film Solid, vol. 516, No. 11, pp. 3544-3548.

[70] L. G. González, , M. G. Romo, J. H. Torres, and et al. (2007). "A study of TiAlN coatings prepared by rf co-sputtering". Brazilian Journal of Chemical Engineering, vol. 24, No. 2, pp. 249-257.

[71] A. Zeghni, (2003). "The Effect of Thin Film Coatings and Nitriding on the Mechanical Properties and Wear Resistance of Tool Steel: Materials Processing and Research Centre and The National Centre For Plasma Science and Technology". Dublin City University.

[72] C. Persson, (2006). "Thin-film ZnO/CdS/CuIn1-xGaxSe2 solar cells: Anomalous physical properties of the CuIn1-xGaxSe2 absorber". Brazilian Journal of Physics, vol. 36, No. 3, pp. 948-951.

[73] A. Dagamseh, B. Vet, F. D. Tichelaar, and et al. (2008). "ZnO:Al films prepared by rf magnetron sputtering applied as back reflectors in thin-film silicon solar cells". Thin Film Solid, vol. 516, No. 21, pp. 7844-7850.

[74] A. K. Jazmati, & B. Abdallah, (2018) "Optical and Structural Study of ZnO Thin Films Deposited by RF Magnetron Sputtering at Different Thicknesses: a Comparison with Single Crystal". Materials Research, vol. 21.

[75] K. Schneider, M. Lubecka, & A. Czapla, (2015). "VOx Thin Films for Gas Sensor Applications". Procedia Engineering, vol. 120, pp. 1153-1157.

[76] S. Boyadjiev, V. Georgieva, L. Vergov, and et al. (2014). "Gas sensing properties of very thin TiO_2 films prepared by atomic layer deposition (ALD)". Journal of Physics, vol. 559..

[77] I. G. Dimitrov, A. O. Dikovska, P. A. Atanasov, and et al. (2008). "Al doped ZnO thin films for gas sensor application". Journal of Physics, vol. 113.

[78] M. Bhuiyan, T. Ueda, T. Ikegami, and et al. (2006). "Gas Sensing Properties of Metal Doped WO_3 Thin Film Sensors Prepared by Pulsed Laser Deposition and DC Sputtering Process". Japanese Journal of Applied Physics, vol. 45, pp. 8469-8472.

[79] U. Muhammad, B. Qadria, P. Maria Cinta, and et al. (2011). "WO3 thin films for optical gas sensing". Procedia Engineering, vol. 25, pp. 260-263.

[80] H. C. Choe, Y. M. Ko, & H. O. Park, (2006). "Electrochemical Behavior of TiN Film Coated Ti-Nb Alloys for Dental Materials". Metals and Materials International, vol. 12, No. 4, pp. 365-369.

[81] D. Carvalho, T. Sousa, P. V. Morais, A. P. Piedade, Polymer/metal nanocomposite coating with antimicrobial activity against hospital isolated pathogen. Applied Surface Science. 2016;379:489-496. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.04.109

[82] C. J. Arias, R. L. Surmaitis, J. B. Schlenoff. Cell adhesion and proliferation on the living surface of a polyelectrolyte multilayer. Langmuir. 2016;32:5412-5421. DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b00784

[83] R. Daw, T. O'Leary, J. Kelly, and et al. Molecular engineering of surfaces by plasma copolymerization and enhanced cell attachment and spreading. Plasmas and Polymers. 1999;4:113-132. DOI: 10.1023/A:102184482

[84] A. C. Pinho, A. P. Piedade. Zeta potential, contact angles, and AFM imaging of protein conformation adsorbed on hybrid nanocomposite surfaces. ACS Applied Materials and Interfaces. 2013;5:8187-8194. DOI: 10.1021/am402302r.

[85] J. Nunes, R. J. Santos, V. Loureiro, A. P. Piedade. Nanocomposite thin films with hybrid inorganic/organic matrix for the modification of silicon-based implants. Plasma Processes and Polymers. 2012;9:709-717. DOI: 10.1002/ppap.201100089.

[86] P. M. Martin, Chapters 1& 4, Introduction to Surface Engineering and Functionally Engineered Materials, Wiley/Scrivener (2011).

[87] Ritwik Kumar Roy & Kwang-Ryeol Lee, (2007) " Biomedical applications of diamond-like carbon coatings: A review" Res Part B: Appl Biomater 83B 06 February 2007 P.72.

[88] R.N.S. Sodhi, Application of surface analytical and modification techniques to biomaterials research, J. Electr. Spectrosc. Phenom. 81 (1996) 269.

[89] A. Alkhawwam, B. Abdallah, A. K. Jazmati, M. Tootanji and F. Lahlah " Deposition of TiAlV Thin Films by Pulsed Laser and DC Magnetron Sputtering: Structural, Compositional and Electrochemical Corrosion Study". Surface Review and LettersVol. 27, No. 08, 1950188 (2020).

[90] Angleraud, These de l'Universite de Limoge (1995).

[91] P. G. Cor ،" Laser ablation and thin film deposition" ،Ph.D thesis, Spain 2002.

[92] S. Saloum, B. Alkhaled, W. Alsadat, M. Kakhia and S. A. Shaker Plasma polymerized hexamethyldisiloxane thin films for corrosion protection Published January 2018 Modern Physics Letters B Vol. 32, No. 3 (2018) 1850036 (9 pages).

[93] Y. Liu, A. Jaiswal, et al., Surface Plasmon Resonance and Quartz Crystal Microbalance Methods for Detection of Molecular Interactions, in Chemosensors: Principles, Strategies, and Applications. Wang B. and Anslyn E.V., (Eds), 2011.

[94] Stainless Steel Grade Datasheets Copyright © Atlas Steels Revised : August 2013 Atlas Steels Technical Department. www.atlassteels.com.au.

[95] Specification Sheet: Alloy 316/316L (UNS S31600, S31603) W. Nr. 1.4401, 1.4404, https://www.sandmeyersteel.com/images/316-316l-317l-spec-sheet.pdf.

[96] Cheng, H.; Xu, M.; Zhang, H.; Wu, W.; Zheng, M.; Li, X. Cyclic Fatigue Properties of Cobalt-Chromium Alloy Clasps for Partial Removable Dental Protheses. J. Prosthetic Dent. 2010, 104, 389-396.

[97] J. A. Kettelarij, C. Liden, E. Axen, A. Julander, 2014 Cobalt, Chromium Release from Dental Tools and Alloys. Contact Dermititis. 2014, 70, 3-10.

[98] S. Lee, N. Nomura, A. Chiba, 2008, Significant Improvement in Mechanical Properties of Biomedical Co-Cr-Mo Alloys with Combination of N Addition and Cr-Enrichment. Materials Transactions. 2008, *2*, 260-264.

[99] H. Hermawan, D. Ramdan, J. R. P. Djuansjah, 2011, Metals for Biomedical Applications. Biomedical Engineering – From Theory to Applications. 2011, 410-430.

[100] G. Lutjering, J. C. Williams, "Titanium" Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2003.

[101] B. Lavine, S. Marc (11 January 2018). "Make no bones about titanium". Science. 359 (6372): 173.6–174.

[102] K. M. Buettner, A. M. Valentine, (2012). "Bioinorganic Chemistry of Titanium". Chemical Reviews. 112 (3): 1863–81.

[103] Y. Wang, Y. Guo, Y. Jin, et al, First published: 28 February 2022, "Mechanical properties, corrosion resistance, and anti-adherence characterization of pure titanium fabricated by casting, milling, and selective laser melting", Journal of Biomedical Materials Research, Part B, Volume110, Issue7, July 2022, Pages 1523-1534.

[104] Y. Shi, Z. Luo, X. Zhou, et al, April 2022 "Post-fire mechanical properties of titanium–clad bimetallic steel in different cooling approaches" Journal of Constructional Steel Research, Volume 191, 107169.

[105] C. Xing, W. Jiang, M. Li, et al, August 2022, "Application of atomic force microscopy in bitumen materials at the nanoscale: A review", Construction and Building Materials, Volume 342, Part B, 128059.

[106] Y. Chen, B. He, J. Lee, et al, Received 29 March 2004, "Anisotropy in the wetting of rough surfaces", Journal of Colloid and Interface Science 281 (2005) 458–464; accepted 21 July 2004.

[107] H. Naser, Z. Hassan, M. Sabah, et al, (2022). "Parameters Influencing the Absorbance of Gold-Silver Alloy Nanomaterials Using the Pulsed Laser Ablation in Liquid (PLAL) Approach: a Review", Brazilian Journal of Physics volume 52, Article number: 100.

[108] A. P. Manso, F. F. Marzo, X. Garicano, et al, 2020 "Corrosion behavior of tantalum coatings on AISI 316L stainless steel substrate for bipolar plates of PEM fuel cells", 0360-3199/©, Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

[109] X. B. Liu, X. J. Meng, H. Q. Liu, and et al, (2014) "Materials & Design", (2014) 404.

[110] Z. Wang, K. Guan, M. Gao, and et al, (2012). "The microstructure and mechanical properties of deposited-IN718 by selective laser melting" Journal of Alloys and Compounds, 2012, p. 518.

[111] M. Ivosevic, R. Knight, S. R. Kalidindi, G. R. Palmese, January 2004. "Solid particle erosion resistance of thermally sprayed functionally graded polymer/ceramic coatings". Philadelphia USA, Researchgate. publication/289620445.

[112] M. Lorenz and M. S. Ramachandra Rao, " Special issue 25 years of pulsed laser deposition," J. Phys. D: Appl. Phys. 47, 030301 (2014).

[113] G. Sauerbrey, 1959 "Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung". Zeitschrift für Physik 155, 206–222 (1959). https://doi.org/10.1007/BF01337937.

[114] S. Saloum, M. Naddaf and B. Alkhaled, '' Plasma polymerized Hexamethyldisiloxane thin films for corrosion protection'' Vacuum 82 (2008) 742.

[115] S. Petrovskaya, V. A. Lapitskaya, G. B. Mel′nikova, et al, July, 2021. "Microstructure OF Thin Films OF Tantalum And Its Compounds" Journal of Engineering Physics and Thermophysics, Vol. 94, No. 4, UDC 539.211:539.231.

[116] G.S. Frankel, 2016, Fundamentals of Corrosion Kinetics, in Active Protective Coatings: New-Generation Coatings for Metals, A.E. Hughes, et al., Editors. Springer Netherlands: Dordrecht. p. 17.

[117] S. M. Yang, Y. Y. Chang, D. Y Wang, and et al, Journal of Alloys and Compounds. 440 (2008) 375.

[118] K. Nozawa and K. Aramaki, Corros. Sci. 41 (1999) 57.

[119] Z.B Wang,., J. Lu, and K. Lu, Surface and Coatings Technology, 6. (2006). 2796.

[120] G.S. Frankel, Active Protective Coatings. Materials Science 233. 2016: Springer.

[121] X.Y. Mao, D.Y. Li, F. Fang, R.S. Tan, and J.Q. Jiang, "Application of a simple surface nanocrystallization process to a Cu–30Ni alloy for enhanced resistances to wear and corrosive wear" Wear 271 (9-10), 1224-1230.

[122] A.M. Wrobel and M.R. Wertheimer, Plasma-polymerized organosilicones and organometallics Plasma Deposition,Treatment, and Etching of Polymers ed R d'Agostino (London: Academic), 1990, p.163

[123] L. Zajickova, V. Bursikova, J. Janca, Proceedings of the ICCP and 25th EPS Conference, Praha, Czech Republic, 22C, 1998, p. 2781.

[124] S. Gaur, G. Vergason, Society of Vacuum Coaters,43rd Annual Technical Conference Proceedings-Denver, April 15-20, 2000, p.267.

[125] A . Cremona, et al. J.Appl.Phys. 2005 ; 97 : 023533.

[126] M.A Lieberman, A.J Lichtenberg, Principles of Plasma Discharges and Materials Processing, Wiley, New York, 1994.

[127] Bonizzoni G,Vassallo E,Vacuum 2002;64: 327.

[128] S. Saloum, M. Naddaf and B. Alkhaled, ''Plasma polymerized Hexamethyldisiloxane thin films for corrosion protection'' Vacuum 82 (2008) 742.

[129] T. R. Gengenbach and H. J. Griesser, Polymer 40 (1999) 5079.

[130] Y. M. Ko, H. C. Choe, S. C. Jung and B. H. Kim, Prog. Org. Coat. 76 (2013) 1827.

[131] D. B. T. Mascagni et al., Mater. Res. 17 (2014) 1449.

[132] H. M. Abourayana, N. A. Zreiba and A. M. Elamin, Int. J. Chem. Mol. Nucl. Mater. Metall. Eng. 5 (2011) 117.

[133] E. Angelini, R. d'Agostino, F. Fracassi, S. Grassini and F. Rosalbino, Surf. Interface Anal. 34 (2002) 155.

[134] S. Saloum, M. Naddaf Optical constants of silicone-like (Si:Ox:Cy:Hz) thin films deposited on quartz using hexamethyldisiloxane in a remote RF hollow cathode discharge plasma accepted 29 March 2007 Vacuum 82 (2008) 50–55.

[135] S. Saloum, S. Abou Shaker , M. Nidal Alkafri , et al. Effect of surface modification on the properties of plasma-polymerized hexamethyldisiloxane thin films. Surf Interface Anal. 2019;51:754–762.

Abstract

This research focused on the improvement investigation of the structural, mechanical properties and corrosion behavior are improvement of thin films from Tantalum (Ta) using Pulse Laser Deposited (PLD) technology, and Plasma Polymerized Hexamethyldisilxane (PP-HMDSO) using Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposited (PECVD) technique, with specific conditions for each technology. Thin films are deposited (using previous techniques) on substrates of, stainless steel (SS316L),Titanium (Ti), Cobalt Chrome (CoCr), Silicon Si (100) for analyzing thin films morphology with Atomic Form Microscope (AFM), and Quartz Crystal Microbalance (QCM), with the same specific conditions of deposited to measure thin film's thickness. A 99.99% purity of Tantalum target is used at (3 cm) distance from the substrate, and 98% purity of HMDSO. The values of composite micro-hardness of substrate and deposited thin films, witch is measured, are clearly improved compared to the reference substrate with a rate ranging between (25-60%) and the deterioration rate (1-5)% after immersion them for ten days. Electrochemical tests are conducted using Tafel Extrapitation Mathematic Technique for studying film's electrochemical corrosion resistance, where corrosion tests in a natural physiological solution with a concentration (0.9% NaCl) for ten days in 25°C temperature show that the corrosion resistance for deposited samples of the previously mentioned minerals is significantly increased compared with reference substrates. Tantalum thin films structure is analyzed using X-ray Diffraction (XRD), where the results, Where the results showed crystal structure phase (β) was exists for the cubic crystal structure (Ta-C), and (α) Tantalum phase with Body Central Cubic (BCC) Crystal structure system, Which was called the rutile, a form of apatite frequently used for improvement of biomedical metals surfaces, because it has same bone structure. The contact angle for the deposited thin films was measured, and results showed that Tantalum deposited thin films was hydrophilic, thus it can be used to be deposited on dental implants, hip joints, to improve implants association with surrounding tissues, while the HMDSO deposited thin films are Hydrophobic, thus it can be used to be deposited on bone fixing plates. It is found that the surface properties of the previous metal materials are improved, and the corrosion resistance increased in biological media, thus, toxic and/or carcinogenic corrosion products from atoms and ions weren't released in the host body, and their ability to form secure bonds with the surrounding tissues is increased. Although the best results of corrosion resistance and micro-hardness values are funded for Tantalum (Ta) thin films deposited by Pulsed Laser Deposited (PLD) technique, HMDSO thin films is significantly improved corrosion resistance and micro-hardness of base metals for safe uses as biomedical.

Keywords: Thin Films, Tantalium Ta, Hexamethyldisloxane HMDSO, Pulsed Laser Deposited (PLD), Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposited (PECVD), micro-hardness, corrosion resistance.

Syrian Arab Republic
Damascus University
Faculty of M&E Engineering
Department of Mechanical Design Engineering

Surface Properties Modification of Some metallic Biomaterials to Improve Their Biocompatibility

A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the PH.D Degree in Material Science and Engineering

By
Eng. Ahmad Mohamad Khder

Supervisor
Prof. Dr. Eng. Mohamad Ali Salameh, Damascus University.
A.Prof. Dr. Eng. Moustafa Hasan Al-Mawaldi Damascus University.

(2022)