Al-Khwarizmi Engineering Journal

Al-Khwarizmi Engineering Journal, Vol. 8, No. 3, P.P. 94-100 (2013)

تأثير زيادة نسبة الكاربون على الخواص الميكانيكية لكاربيد التيتانيوم المنجز بالافلام الرقيقة

احمد محمد حسن الغبان
قسم هندسة المواد/ الجامعة التكنولوجية
البريد الالكتروني: ahmed_gaban@yahoo.com

(Received 12 March 2012; accepted 18 Feburary 2013)

الخلاصة

تمثل الافلام الرقيقة المكونة من مواد كاربيدية او نايتريدية ذات اهمية فائقة في مجال الصناعة لما لها من خواص ميكانيكية ممتازة مثل الصلادة اضافة الى امكانية الطلاء بدرجات حرارية واطئة تخدم السطوح الحساسة لدرجات عالية. في هذا البحث تمت دراسة تاثير نسبة الكاربون على الخواص الميكانيكية ممثلة بمعامل المرونة لافلام رقيقة من كاربيد التيتانيوم المنتج بواسطة التذرية المغنترونية لمدى معين من التراكيب الكيمياوية. وقد لوحظ ان هنالك استقرارية للخواص البنيوية للطور الناتج مع نسبة الكاربون المضافه حيث ان الطور الناتج هو في الغالب لكاربيد التيتانيوم بغض النظر عن نسبة الكاربون من حدود ٣٤% الى غاية اقل من ٦٥%. لوحظ ارتباط الخواص الميكانيكية للطور الكاربيدي بنسبة الكاربون. حيث تزداد الخواص الميكانيكية (تزداد الصلادة) للطور المنتج لغاية نسبة كاربون بمقدار ٥٠% وثم تبدا بالتناقص بنسب كاربون اعلى. قد تشير هذه النتائج الى علاقة وثيقة بين الخواص البنيوية (Microstructure) والميكانيكية من جهة وبين الاجهادات المتبقية في الفلم الناتج من جهة ثانية.

الكلمات المفتاحية: *رقائق كاربيد التيتانيوم، التذرية المغنترونية، المعاملة الحرارية، قياس التغلغل النانوي.*

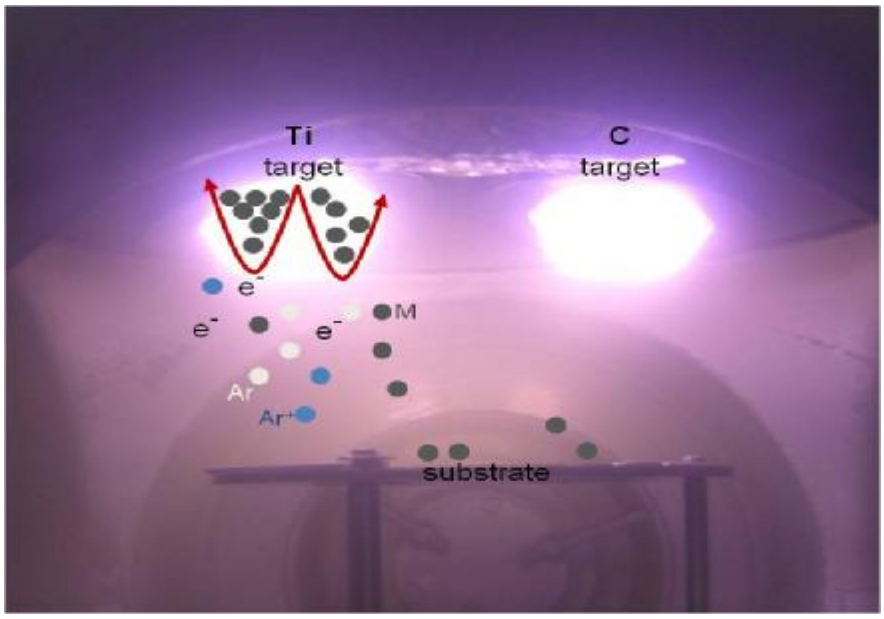
١. المقدمة

تعد كاربيدات المعادن الانتقالية مثل كاربيد التيتانيوم او كاربيد التنكستن من المواد الصناعية الفائقة الخواص اذ انها من ناحية جيدة حراريا وكيميائيا (مقاومة لدرجات الحرارة العالية و مقاومة للتأكل) اضافة الى خواصها الميكانيكية العالية من ناحية اخرى [١]. هذه المواد تجمع في العادة بين خواص المواد المعدنية من جهة كالتوصيلية الكهربائية والحرارية العالية علاوة على خواص المواد السيراميكية كمقاومة البلى ودرجة الانصهار العالية من جهة اخرى [٢]. كثيرا ما يستخدم كاربيد التيتانيوم كطلاء واقي على سطوح المواد المعدنية بالنظر لما يمتاز به من خواص مقاومة للاحتكاك تجعله في المقدمة لمقاومة البلى الميكانيكي كما هو الحال في عدد القطع والحوامل الكروية . كذلك تستخدم في طلاء الحاويات المقاومة لدرجات الحرارة العالية او التي تستخدم في حفظ منصهرات المعادن وتطبيقات اخرى كثيرة [١,٢,٣]. وسائل متعددة تستخدم للطلاء بكاربيد التيتانيوم ولكن اكثر الطرق الحديثة المستخدمة في هذا المجال هي الترسيب الفيزيائي(PVD) والترسيب الكيميائي (CVD) [٣,٤]. اذ انه يمكن بواسطة هذه التقنيات طلاء اغلب سطوح المواد الهندسية وخصوصا السطوح الحساسة لدرجات الحرارة العالية كاغلب انواع الصلب وسبائكه [٤]. وفي هذا المجال يمتاز الترسيب الفيزيائي بكافة تقنياته اذ يجمع بين خاصية الطلاء بدرجات واطئة وامكانية السيطرة على التركيب الكيمياوي للكاربيد [٤]. يحافظ كاربيد التيتانيوم على بنيته الذرية لمدى من التراكيب الكيمياوية من التيتانيوم والكاربون وحسب مخطط الاتزان [٥]. وكما هو معلوم فان العلاقة بين التركيب الكيمياوي للمادة والخواص البنيوية هي علاقة وثيقة يمكن ان تؤثر على مجمل الخواص الفيزيائية والميكانيكية. لم تدرس هذه العلاقة بشكل مستفيض من قبل الباحثين المهتمين بالموضوع ولكن تم التركيز في الغالب على التركيب الكيمياوي القريب الى التجانس حيث تكون نسبة الكاربون الى التيتانيوم متعادلة حيث C/Ti يساوي واحد [٥]. من هنا تبرز اهمية دراسة تاثير التركيب الكيمياوي لكربيد التيتانيوم على مجمل خواص هذه المادة الهندسية الفائقة. في هذا البحث تم تشكيل سلسلة من الافلام الرقيقة لكاربيد التيتانيوم المختلف في التركيب الكيمياوي من حدود نسبة C/Ti=34% الى غاية C/Ti=65%. لم تظهر النتائج اي اختلاف في البنية البلورية على طول المدى المختلف للتركيب الكيمياوي ما عدا اختلاف في اتجاه النمو البلوري. تزداد الابعاد الذرية مع زيادة نسبة الكربون. تزداد الخواص الميكانيكية للطور الناتج ممثلتا بمعامل " يونك E " مع زيادة نسبة الكربون الى غاية C/Ti=1 ثم تبدا بالتناقص مع استمرار الزيادة بنسبة الكربون مما يعطي دليل على تكون اجهادات داخلية ضغطية تؤدي الى تراجع في الخواص الميكانيكية للغشاء الرقيق المنتج.

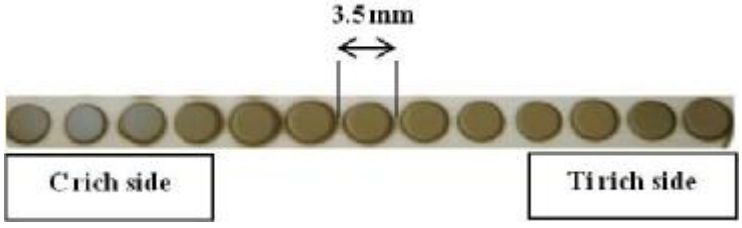
٢. الجزء العملي

في هذا البحث تم استخدام نفس حجرة الضغط المذكورة في [٦]. اذ صممت منظومة الطلاء من قبل الباحث في جامعة اخن - المانيا ونفذت وفق متطلبات انتاج افلام مختلفة التركيب الكيمياوي كدفعة واحدة باستخدام التذرية المغنترونية الاندماجية Combinatorial magnetron sputtring.

استخدمت اقطاب من كل من التيتانيوم والكاربون الصلب العالي النقاوة وبميلان عن السطح الواقع في الاسفل مقداره ١٤ درجة كما موضح في الشكل- ١. هذا الميلان يعطي الامكانية للتحكم بمدى كبير من التراكيب الكمياوية لنفس المكونات. قطبا الكاربون والتيتانيوم بقطر ٣٩ مليمتر وسمك ٣ مليمتر ويبعدان عن السطح المستقبل للغشاء بحدود ٥٠ مليمتر. السطح المستقبل عبارة عن رقاقة من اوكسيد الالمنيوم عالي النقاوة بسطح صقيل واحد وبقطر ٥٠.٨ مليمتر. تم وضع رقاقة مثقبة من الصلب فوق السطح المستقبل لغرض حجز الطلاء عن مناطق محددة ولانتاج عدة مساحات دائرية حسب الشكل ٢. كل مساحة دائرية تمثل تركيب كيمياوي محدد مفصول عن الاخر بالاتجاه من اليمين الى اليسار او العكس وحسب جهة كل قطب (تيتانيوم او كاربون). بعد اكمال وضع السطح المستقبل للطلاء والاقطاب في اماكنها يتم تفريغ الحجرة من الهواء لغاية ضغط مقداره 10^{-4} باسكال للتخلص من اغلب الشوائب بعد ذلك يضخ غاز الاركون بضغط ٠.٣ باسكال. تم تسليط طاقة مقدرها ٤.٢ و ٦.٧ واط لكل سنتيمتر مربع لكل من قطبي التيتانيوم والكاربون على التوالي ليتم انتاج البلازما اللازمة للطلاء. الطلاء او الترسيب تم بدون اي مصدر حراري لتسخين السطح المستقبل للطلاء ولم ترتفع درجة حرارة السطح عن اكثر من ٥٠ درجة مئوية في الغالب. بعد انجاز الطلاء بسمك يقارب ١.٥ ميكرون توقف المنظومة ليتم استخراج السطح المستقبل للغشاء الرقيق ويتم تقطيع العينة لعدة اجزاء من الاسفل الى الاعلى للحصول على شرائح متعددة كل شريحة تحتوي عدة مساحات دائرية وكل مساحة تمثل تركيب كيمياوي مختلف. في هذا البحث استخدمت شريحة واحدة فقط حاوية على ١٣ عينة كما موضح في الشكل ٢. تم فحص التركيب الكيمياوي لكل مساحة دائرية في الوسط بواسطة جهاز EDX ياباني المنشأ المربوط لمجهر الكتروني ماسح والمتواجد في قسم كيمياء المواد في جامعة اخن-المانيا. استعملت عينة قياسية لغرض المعايرة من مادة كاربيد التيتانيوم لغرض المقارنة. البنية البلورية تم فحصها لكل منطقة في الشريحة بواسطة اشعة اكس بجهاز GADDS. هذا الجهاز يعطي امكانية كبيرة لفحص الافلام الرقيقة بزاوية حيود واحدة وبالامكان تدوير العينة بكافة الاتجاهات للحصول على افضل نتيجة لحيود الاشعة السينية. اما الخواص الميكانيكية متمثلة بمعامل يونك لكل مساحة صغيرة فلقد تم احتسابها بعد الحصول على النتائج التفصيلية من جهاز قياس الخواص الميكانيكية النانوي The nanoindentation measurements. اذ يتم ادخال الشريحة بعد تثبيتها على حامل ومن ثم تثبت النقاط المراد فحصها وتاخذ عدة نقاط لكل مساحة دائرية لغرض احتساب معدل القراءة ومن ثم يستخرج معامل" يونك E " لكل مساحة طلاء.



شكل -١- التذرية المغنترونية لكاربيد التيتانيوم من قطبي الكاربون والتيتانيوم.
Magnetron Sputtering of TiC_x from Carbon and Titanium Cathodes.



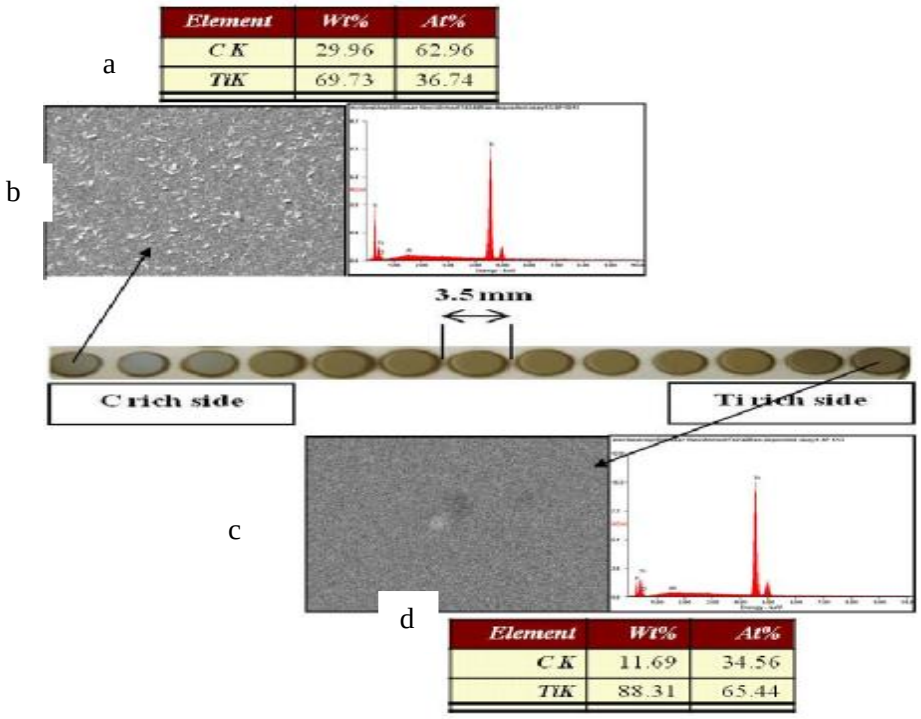
الشكل -٢- الغشاء الرقيق من كاربيد التيتانيوم بمساحات دائرية بعد عملية الطلاء على سطح من اوكسيد الالمنيوم.
The Deposited TiC_x Thin Films with Circular Shapes on a Al_2O_3 Substrate.

٣. النتائج والمناقشة

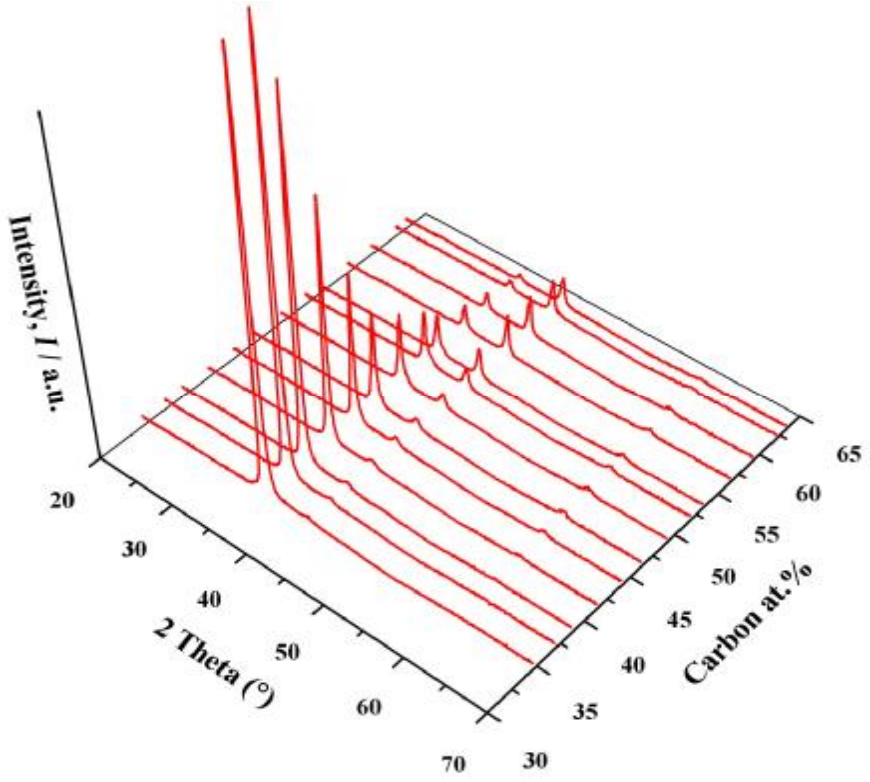
الشكل -٣ يوضح بعض نتائج التراكيب الكيمياوية لمساحات طلاء مختلفة. من خلالها يمكن ملاحظة تناقص نسبة الكاربون الى التيتانيوم C/Ti ratio في الجهة القريبة الى قطب التيتانيوم في حين تزداد هذه النسبة في حال القرب من قطب الكاربون. هذه احدى اهم الميزات التي توفرها طريقة التذرية المغنترونية الاندماجية Combinatorial magnetron sputtring .في عدة ابحاث سابقة اظهر كاربيد التيتانيوم المرسب كاغشية رقيقة امكانية عالية للتحكم بالتركيب الكيمياوي [٧,٨,٩,١٠]. هذا يعطي الامكانية لاجراء دراسات نظامية تحليلية لربط التركيب الكيمياوي للطور المنتج مع كافة الخواص الفيزيائية والميكانيكية وبامكانية غير ممكنة في حالة العينات الكتلوية Bulk material نظرا لعدم امكانية انتاج مجموعة كبيرة من العينات بتقنية المساحيق على سبيل المثال وللصعوبة في تكرار نفس الظروف المحيطة في كل حالة. الشكل ٤ يوضح نتائج الفحص بالاشعة السينية لما مجموعة ١٣ عينة مختلفة التركيب الكيمياوي. تظهر النتائج بروز كاربيد التيتانيوم كطور وحيد على الرغم من اختلاف التركيب الكيمياوي او نسبة الكاربون الى التيتانيوم صعودا او نزولا برغم اختلاف واضح في شدة الطور الناتج بزيادة نسبة الكاربون. يمكن ايضا ملاحظة فرق واسع في اتجاه نمو البلورات بزيادة نسبة الكاربون. حيث يتجه النمو للبلورات بالاتجاه (١ ١ ١) في النظام المكعب (نسبة الكاربون الاقل) الى النمو باتجاه بلوري (0 0 2) مع انخفاض نسبة الكاربون. موضوع التباين anisotropy في البنية المجهرية لافلام رقيقة ذات نفس التركيب قد تم مناقشتها في ابحاث سابقة [١١,١٢,١٣,١٤]. لم يتم توضيح السبب الرئيسي لهذه الظاهرة وسبب اختلافها من طريقة انتاج الى اخرى غير ان السبب العام يمكن اجماله في طاقة الانفعال The strain energy [١٤]. بعبارة اخرى تتجه البلورات باتجاه نمو (١١١) في حالة نسبة تيتانيوم اكبر لغرض تقليل الجهد اللازم للبناء البلوري في حين يتجه النمو البلوري الى (0 0 2) بزيادة نسبة الكربون في الطور المنتج. سوف يتم التطرق الى هذه النتائج بصورة تفصيلية اكثر في ابحاث مستقبلية لاحقة لغرض دراستها بشكل تفصيلي. تم في هذا البحث التركيز على العلاقة بين نسبة الكاربون الى التيتانيوم في الطور الكاربيدي المنتج وبين الخواص الميكانيكية متمثلة بمعامل المرونة. فقد تم دراسة الخواص الميكانيكية بواسطة جهاز الفحص النانوي بدقة متناهية لغرض تجاهل خواص المادة الاساس متمثلة في رقيقة اوكسيد الالمنيوم. الشكل - ٥ يوضح العلاقة بين نسبة الكاربون الى التيتانيوم في الطور الناتج ومعامل المرونة المستحصل من فحص الخواص الميكانيكية. يمكن ملاحظة ان معامل المرونة يزداد طرديا بزيادة نسبة الكاربون الى غاية ما مقداره ٥٠% وحدة ذرية للكاربون في حين تبدأ قيمة معامل المرونة بالانخفاض تدريجيا بزيادة نسبة الكاربون اكثر من ٥٠% الى غاية حدود اقل من ٦٣%. قد يعود السبب الرئيسي لزيادة الخواص الميكانيكية في الطور الناتج مع زيادة نسبة الكاربون الى تزايد اعداد ذرات الكاربون التي تحتل المواقع ما بين الذرات Interstitial atoms. هذا النوع من التداخل الذري يتسبب في زيادة ملحوظة في الخواص الميكانيكية. من المفترض ان يتسبب الكاربون الفائض بنسبة اكبر من ٥٠% بظهور طور الكرافيت الحر في البنية الذرية للمنتج [١٥]. وفقا للفحص بالاشعة السينية لم يظهر اي دليل على وجود طور اخر مرافق للطور الكاربيدي الناتج مما يعطي سببا واضحا للتناقص في الخواص الميكانيكية بزيادة نسبة الكاربون اكثر من ٥٠%. من ذلك يمكن الاعتقاد بان السبب الرئيسي لانخفاض معامل المرونة في الغشاء الرقيق المنتج بنسبة كاربون عالي يمكن ارجاعه الى الاجهادات الداخلية الناتجة اثناء الترسيب. مع الاخذ بنظر الاعتبار ان الغشاء الرقيق المنتج تم ترسيبه دون اي مصدر حراري خارجي. مما قد يعطي المجال الواسع للاجهادات المرافقة للعب دور اساسي في هذه العملية [١٦]. لوحظ في دراسات سابقة وجود علاقة وثيقة بين الاجهادات المتكونة في الفلم الرقيق ومعامل المرونة [١٧]. اذ تتناقص الخواص الميكانيكية ممثلتا بمعامل المرونة مع زيادة حجم الاجهادات المتبقة المرافقة للترسيب. من هذا يمكن الاعتقاد ان سبب التناقص في الخواص الميكانيكية المرافق لزيادة نسبة الكربون في الغشاء الكاربيدي في هذا البحث يعود الى الاجهادات الضغطية كما وجد في ابحاث سابقة [١٨]. يمكن الاستنتاج ان الاجهادات الضغطية المتولدة نتيجة ظاهرة المزدوج الحراري لها اثر كبير في خفض الخواص الميكانيكية للغشاء الرقيق.

٤. الاستنتاجات

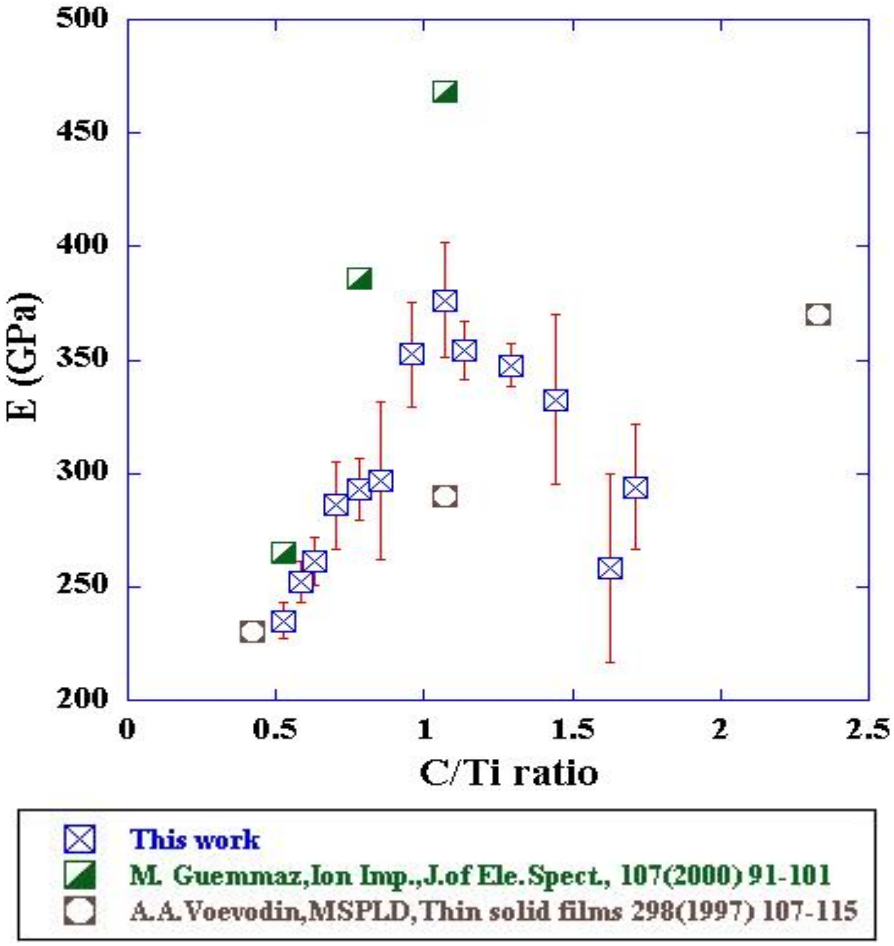
في هذا البحث تمت دراسة تاثير نسبه الكاربون على الخواص الميكانيكية ممثلة بمعامل المرونة (E) لافلام رقيقة من كاربيد التيتانيوم المنتج بواسطة التذرية المغنترونية لمدى من التراكيب الكيمياوية. لوحظ ان هنالك استقرارية للخواص البنيوية للطور الناتج مع اختلاف نسبة الكاربون المضافة اذا انه في الغالب كاربيد التيتانيوم بغض النظرعن نسبة الكاربون من حدود ٣٤% الى غاية اقل من ٦٥%. ترتبط الخواص الميكانيكية للطورالكاربيدي بنسبة الكاربون اذ تزداد لغاية نسبة كاربون بمقدار ٥٠% وثم تبدا بالتناقص بنسب كاربون اعلى . يستنتج من هذا البحث ان الاجهادات الضغطية المتولدة في الفلم الكاربيدي الرقيق لها اثر كبير في خفض الخواص الميكانيكية بصورة فعالة.



الشكل -٣- التركيب الكيمياوي لعينتين من كاربيد التيتانيوم وهي العينات الطرفية الحاوية على اعلى واقل نسبة كاربون.
The Chemical Composition of the Slide Edges of the Largest and Smallest Carbon Concentration.



الشكل -٤- نتائج فحص التركيب البلوري لكاربيد التيتانيوم المنتج كافلام رقيقة لما مجموعه ١٣ عينة وحسب التركيب الكيمياوي لنسبة الكاربون.
The XRD Results for TiC_x Thin Films of 13 Different Chemical Compositions.



الشكل -٥- نتائج فحص الخواص الميكانيكية لافلام رقيقة من كاربيد التايتانيوم وحسب نسبة الكاربون الى التيتانيوم لكل فلم مقارنة مع بعض الابحاث السابقة.

The Mechanical Properties of TiCx Thin Films as a Function Of Chemical Composition and the Comparison with Other Studies.

٥. المصادر

[1] J. Solda´n, J. Musil, "Structure and mechanical properties of DC magnetron sputtered TiC/Cu films", vacuum, vol. 81, pp. 531–583, 2006.

[2] M. T. Hosseinnejad, Z. Ghorannevis , M. Ghoranneviss, M. Soltanveisi, M. Shirazi, " Preparation of Titanium Carbide Thin Film Using Plasma Focus Device", J Fusion Energ, vol 30, pp. 516–522, 2011.

[3] K. Polychronopoulou, J. Lee, C. Tsotsos, N.G. Demas, R.L. Meschewski, C. Rebholz, A.A. Polycarpou," Deposition and Nanotribological Characterization of Sub-100-nm Thick Protective Ti-Based Coatings for Miniature Applications", Tribol Lett, vol. 44 pp. 213–221, 2011.

[4] E. Coronel, U. Wiklund, E. Olsson," The effect of carbon content on the microstructure of hydrogen-free physical vapour deposited titanium carbide films", Thin Solid Films vol. 518 pp. 71–76, 2009.

[5] Ya-Feng Yang, Hui-Yuan Wang, Jin-Guo Wang, and Qi-Chuan Jiang," Lattice Parameter and Stoichiometry of TiCx Produced in Alloyed Ti–C Systems by Self-Propagating High-Temperature Synthesis", J. Am. Ceram. Soc., vol. 11, pp. 3813–3816, 2008.

[6] A. Abdulkadhim, T. Takahashi, D. Music, F. Munnik, J. M. Schneider," MAX phase formation by intercalation upon annealing of TiCx/Al ($0.4 \leq x \leq 1$) bilayer thin films", Acta Materialia, vol. 59, pp. 6168–6175, 2011.

[7] D. Galvan, Y.T. Pei, J.Th.M. De Hosson," Influence of deposition parameters on the structure and mechanical properties of nanocomposite coatings ", Surface and coating technology, vol. 201, pp. 590-598, 2006.

[8] A. LeonhardtU, H. Liepack, K. Bartsch," CVD of TiC_x /a-C-layers under d.c.-pulse discharge", Surface and Coatings Technology, vol. 133-134, pp. 186-190, 2000.

[9] E. Kusano, A. Satoh. M. Kitagawa. H. Canto, A. Kinbara," Titanium carbide film deposition by DC magnetron reactive sputtering using a solid carbon source", Thin Solid Films, vol. 343-344, pp. 254-256, 1999.

[10] A.A. VOEVODIN, J.S. ZABINSKI," Load-adaptive crystalline–amorphous nanocomposites", JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, vol. 33, pp. 319-327, 1998.

[11] R.S. Rawat, P. Leeb, T. White, Li Ying, S. Lee," Room temperature deposition of titanium carbide thin films using dense plasma focus device", Surface and Coatings Technology, vol.138, 159-165, 2001.

[12] P. J. Martin, R. P. Netterfield, T. J. Kinder," Deposition of TiN, TiC, and Ti02 films by filtered arc evaporation", Surface and Coatings Technology, vol. 49, pp. 239-243, 1991.

[13] R. KuZel, Jr., R. cernf, V. Valvoda, M. Blomberg, M. Merisalo, S. Kadlec," Complex XRD microstructural studies of hard coatings applied to PVDdeposited TiN films Part II Transition from porous to compact films and microstructural inhomogeneity of the layers", Thin Solid Films, vol. 268, pp. 72-82, 1995.

[14] U.C. Oh, J. Ho Je," Effects of strain energy on the preferred orientation of TIN thin films", J. Appl. Phys., vol. 74, pp. 1692-1698,1993.

[15] G.Li, L.F.Xia," Structural characterization of TiCx films prepared by plasma based ion implantation", vol. 396, pp. 16-22, 2001.

[16] A. Kinbara, S. Baba," INTERNAL STRESS AND YOUNG'S MODULUS OF TiC COATINGS", Thin Solid Films, vol. 107, pp. 359-364, 1983.

[17] C.T. Chuanga, C.K. Chaob, R.C. Changa, K.Y. Chub," Effects of internal stresses on the mechanical properties of deposition thin films", Journal of materials processing technology, vol. 2 0 1, pp. 770–774, 2 0 0 8.

[18] H. Liepack, K. Bartsch, W. Bru¨ckner, A. Leonhardt," Mechanical behavior of PACVD TiC–amorphous carbon composite layers", Surface and Coatings Technology, vol. 183, pp. 69–73. 2004.

The Effect of Increasing Carbon Concentration Increasing on the Mechanical Properties of TiC_x Thin Films

Ahmed M. H. Abdulkadhim Al-Ghaban
Department of Materials Engineering/ University of Technology
E-mail: ahmed_gaban@yahoo.com

Abstract

Carbides or nitrides thin films present materials with good mechanical properties for industrial applications as they can be coatings at low temperatures serve temperature sensitive surfaces. In this work the effect of the C percentage on the mechanical properties represented by the Young modulus (*E*) of combinatorial magnetron sputtered TiC_x (34%x 65%) has been studied. The structure of the produced films is TiC independent on the C concentration. The mechanical properties are increased with increasing the C concentration up to 50%, and then decreasing with further C % increasing. These results can be explained by considering the resultant residual stresses.