

**В. Г. Гречанюк<sup>1,2</sup>, О. В. Маценко<sup>1</sup>, А. В. Козирєв<sup>1,\*</sup>,  
І. М. Гречанюк<sup>1</sup>, В. О. Шаповалов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Київський національний університет будівництва  
та архітектури, м. Київ, Україна

<sup>2</sup>Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона  
НАН України, м. Київ, Україна

\*artem.v.kozyrev@gmail.com

## **Структура та механічні властивості товстих вакуумних конденсатів TiC, одержаних методом електронно-променевого випаровування**

*Досліджено можливість одержання товстих конденсованих матеріалів TiC методом швидкісного електронно-променевого випаровування-конденсації графіту і титану у вакуумі. Одержано залежності щільності, пористості, мікротвердості вихідних і відпалених за температури 1000 °С конденсатів від температури підкладки. Аналіз механічних властивостей в залежності від вмісту вуглецю в конденсатах TiC показав, що межа міцності на згин досягає максимуму за вмісту вуглецю 12–14 % (за масою), а мікротвердість за 18–20 % (за масою).*

**Ключові слова:** конденсація, конденсовані матеріали, електронно-променеве випаровування, випаровування-конденсація, карбід титану.

### **ВСТУП**

Використання тугоплавких матеріалів з високим рівнем механічних властивостей для потреб сучасної техніки, що безперервно оновлюються і розширюються, вимагає розробки нових високоефективних методів одержання матеріалів з наперед заданим складним комплексом фізичних, хімічних, експлуатаційних та технологічних характеристик, що потребує глибокого розуміння кристалічної, атомно-молекулярної та електронної будови сполук. Однією із важливіших тугоплавких сполук є карбід титану, що має високу твердість, теплопровідність, стійкість до корозії і зносостійкість [1–3]. Його широко використовують як інструментальний, абразивний, електротехнічний та захисний матеріал [4, 5].

На теперішній час існує багато методів і технологій отримання (синтезу) карбіду титану [6], проте всі вони мають свої недоліки. Постійно відбувається пошук і адаптація нових технологій і методів для одержання таких матеріалів. Одним із таких є метод електронно-променевого випаровування та конденсації у вакуумі.

Ця технологія дозволяє одержувати різні матеріали за допомогою тонкого впливу на стехіометрію, розмір зерен і макроскопічну структуру вихідних сполук через склад парового потоку і швидкість осадження.

Раніше одержували матеріали на основі карбідів різних металів прямим електронно-променевим випаровуванням і конденсацією тугоплавких сполук [7].

Вихідним матеріалом у попередніх дослідях була та ж сама сполука, що випаровувалась. У представленій роботі досліджено можливість синтезу карбіду титану за допомогою випаровування титану та вуглецю із двох незалежних джерел.

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Одержання конденсованого карбіду титану проводили методом електронно-променевого випаровуванням-конденсації вихідних речовин. Процес синтезу відбувався на атомно-молекулярному рівні в паровому потоці. Перевагою такого методу є можливість отримувати ідеально змішані фази матеріалів, що випаровуються, через їхнє рівномірне (на атомно-молекулярному рівні) надходження до підкладки. Крім того, це дозволяє здійснювати регулювання товщини, складу, структури та інших важливих характеристик конденсованого матеріалу [8].

У даній роботі представлено результати дослідження структури та фізико-механічних властивостей металоподібних карбідів титану, що було одержано за допомогою електронно-променевого випаровування-конденсації у вакуумі за різних температур конденсації. Схему одержання карбіду титану з двох окремих незалежних джерел показано на рис. 1.

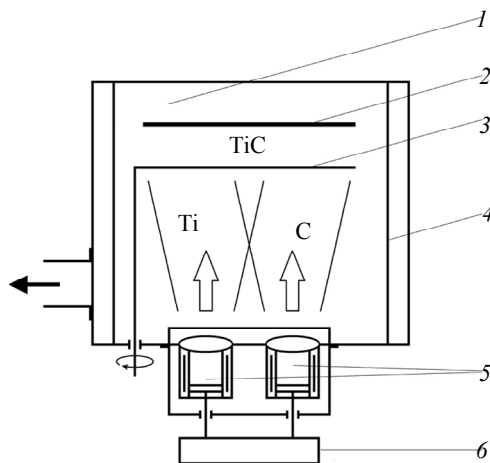


Рис. 1. Схема одержання карбіду титану через конденсацію після електронно-променевого випаровування з двох окремих джерел (титан і графіт): 1 – вакуумна камера; 2 – металева підкладка; 3 – заслінка; 4 – кожух; 5 – кристалізатор; 6 – механізм подачі зливу.

Для одержання карбіду як вихідного матеріалу використовували титан та вуглець (графіт), що випаровувались з двох різних мідних тиглів з водяним охолодженням.

Металевий зливоч титану діаметром 65 мм отримували за допомогою вакуумної плавки титанової губки марки ВТ1-00. Як джерело вуглецю використовували дрібнозернистий графіт марки МГ-1 у вигляді стрижнів діаметром 52 мм.

Методом високошвидкісного випаровування вуглецю, розробленого НВП “Елтехмаш” (м. Вінниця), синтезували карбіди з пари вихідних речовин [9]. Змішаний паровий потік титану та аморфного вуглецю осаджувався на попередньо нагріту сталеву підкладку розміром 220×180×12 мм. Відстань, що долає паровий потік, становила 300 мм, тиск у робочій камері –  $1,33 \cdot 10^{-2}$  Па. Для легкого відділення конденсату від підкладки на неї попередньо наносили шар з хлориду кальцію товщиною 20 мкм. Швидкість осадження титану та вуглецю становила 15 та 4 мкм/хв відповідно. Одержані в роботі конденса-

ні матеріали були у формі листів розміром 220×180 мм (розмір підкладки) і товщиною 1–1,2 мм.

Структуру конденсатів досліджували методом оптичної мікроскопії на приладі “Neophot 21” із попереднім травленням поверхні реактивом, що містив фторидну кислоту, нітратну кислоту і гліцерин у співвідношенні 1:3:4. Мікротвердість і тріщиностійкість (значення критичного коефіцієнта інтенсивності напружень  $K_{Ic}$ ) визначали на поперечних шліфах з використанням приладу ПМТ-3 за навантаження 50 г. Використання більших навантажень є недоцільним, оскільки призводить до руйнування зразків.

Випробування на згин проводили за трьохточковою схемою навантаження з базою 8 мм за швидкості навантаження 1 мм/хв та записом діаграми зусилля–прогин. Для дослідження використовували плоскі зразки одержаного матеріалу розмірами 30×5 мм.

Рентгенівські дослідження карбіду титану проводили на пристрої ДРОН-3. Питому вагу і пористість конденсатів визначали гравіметричними і гідростатичними методами.

### РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ.

Дослідження мікроструктури конденсатів у поперечному перерізі показали, що вони мають стовпчасту структуру. У разі підвищення температури конденсації від 600 до 900 °С ширина стовпчастих кристалів помітно збільшується (рис. 2).

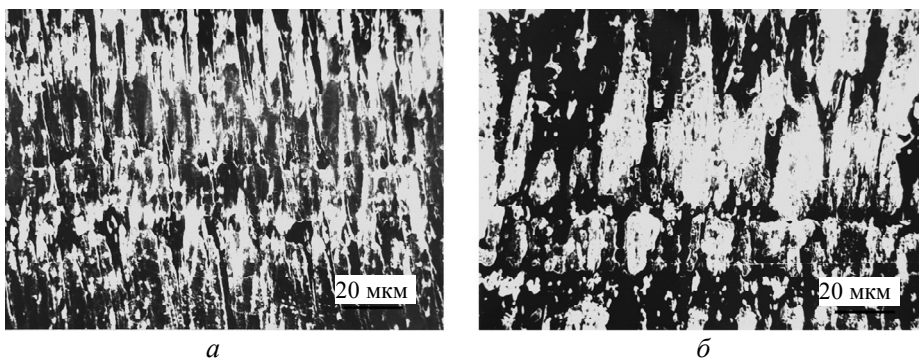


Рис. 2. Мікроструктура (×500) зразків конденсатів, що було одержано в процесі осадження парового потоку титану і вуглецю на підкладку за температури 600 (а) і 900 °С (б).

Результати рентгенівського аналізу свідчать, що в матеріалах на основі TiC присутня фаза карбіду титану з кубічною гранецентрованою кристалічною решіткою. Крім того, у конденсатах, що було одержано за температури конденсації 600 °С, у складі матеріалу присутній вільний титан і графіт. У матеріалах, що було одержано за температури 900 °С, прості речовини відсутні, що може бути пояснено більш високою хімічною активністю компонентів парового потоку в момент високотемпературної конденсації.

Присутність компонентів у незв'язаному стані не лише свідчить про неповне протікання реакції, але також супроводжується відхиленнями в стехіометрії. Рентгеноструктурні дослідження параметрів кристалічної ґратки TiC показали, що за температури 600 °С відношення вуглець/титан становило 0,55, а за 900 °С – 0,64. TiC має кристалічну будову з орієнтацією 111, 200 в залежності від температури і швидкості осадження. Вільний вуглець існує у формі аморфного вуглецю.

Кількісне співвідношення фаз залежить від швидкості конденсації. Оскільки випаровування відбувається з двох незалежних джерел, причому швидкість випаровування вуглецю і титану різна, встановити вплив загальної швидкості випаровування на параметри решітки неможливо.

Проте дослідження параметрів кристалічної ґратки матеріалу TiC, який було одержано конденсацією парового потоку із одного джерела показали, що за високих швидкостей випаровування (0,37 мкм/хв) співвідношення C–Ti було 0,65 за температури осадження 700–800 °С, параметр ґратки становив  $(4,321\text{--}4,322)\pm 0,001$  Å. За більш високих (900–1000 °С) температур осадження співвідношення C–Ti було 0,93–0,78, параметр ґратки становив  $4,330\pm 0,001$  Å. За низьких (0,04 мкм/хв) швидкостей осадження співвідношення C–Ti було 0,65 (за всіма температурами осадження), параметр ґратки становив  $4,320\pm 0,001$  Å.

Було встановлено, що температура осадження помітно впливає на пористість одержаного матеріалу. На рис. 3 наведено залежності питомої ваги, загальної та відкритої пористості конденсатів TiC від температури підкладки в межах 600–900 °С.

Як видно на рис 3, у разі збільшення температури конденсації відбувається збільшення питомої ваги матеріалу як за рахунок зменшення кількості частинок вільного графіту, так і за рахунок зменшення пористості, у тому числі відкритої (особливо до 700 °С).

Дослідження механічних характеристик одержаних матеріалів показали, що пористість має значно менший вплив, ніж інші фактори, зокрема стехіометрія і структура.

Було встановлено, що значення  $K_{Ic}$  одержаних матеріалів із підвищенням температури підкладки помітно зменшується (рис. 4).

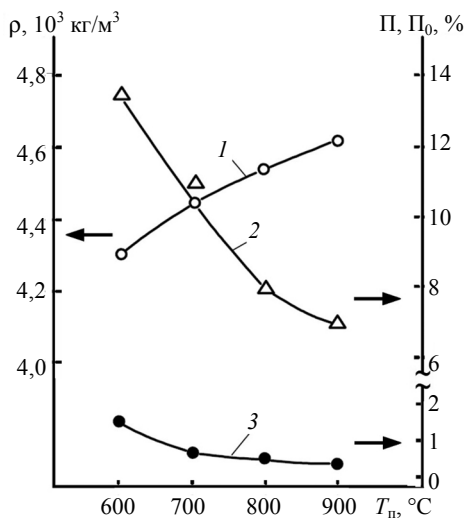


Рис. 3. Залежність питомої ваги  $\rho$  (1), загальної пористості  $\Pi$  (2) і відкритої пористості  $\Pi_0$  (3) конденсованого TiC від температури підкладки  $T_n$ .

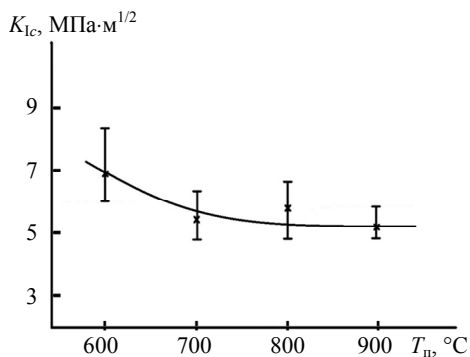


Рис. 4. Залежність критичного коефіцієнта інтенсивності напружень  $K_{Ic}$  від температури підкладки  $T_n$ .

Значення мікротвердості зростають від 600 до 700 °С і далі зменшуються до 900 °С (рис. 5). Цю закономірність спостерігали як для вихідних матеріалів, що були конденсовані з парового потоку, так і після їхньої витримки за температури 1000 °С протягом 60 хв.

Закономірність, що спостерігали, можна пояснити через комбінацію двох факторів. В умовах відносно низьких температур конденсації твердість є відносно низькою через не повну взаємодію компонентів. За температури 700 °С мікротвердість досягає максимуму завдяки зменшенню пористості та кількості незв'язаного вуглецю, що добре узгоджується з результатами рентгеноструктурного аналізу і характером зміни критичного коефіцієнта інтенсивності напружень. Подальше зменшення мікротвердості в разі збільшення температури підкладки можна пояснити зміною структури, насамперед зростанням ширини стовпчастих кристалів. Незначне збільшення мікротвердості після відпалу можна пояснити зв'язуванням вільного вуглецю.

На рис 6. наведено залежності механічних властивостей конденсатів від концентрації вуглецю в межах 12–24 % (за масою).

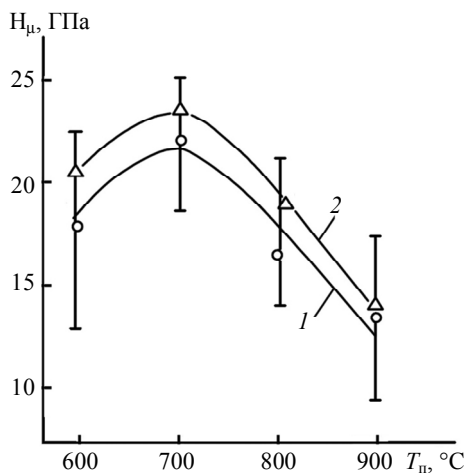


Рис. 5. Залежність мікротвердості конденсатів TiC від температури підкладки  $T_p$  для вихідних зразків (1) і відпалених за температури 1000 °С (2).

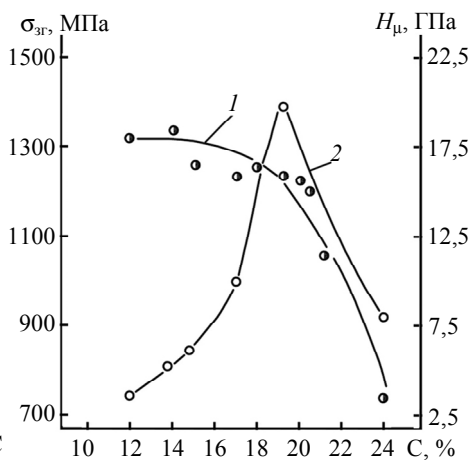


Рис. 6. Залежність межі міцності на згин  $\sigma_{zg}$  (1) і мікротвердості  $H_\mu$  (2) від вмісту вуглецю в конденсатах TiC, одержаного за температури підкладки 700 °С.

Межа міцності на згин досягає максимуму за наявності 12–14 % (за масою) вуглецю, а мікротвердість – 18–22 % (за масою). Зменшення цих характеристик за подальшого збільшення кількості вуглецю можна пояснити присутністю незв'язаного вуглецю.

## ВИСНОВКИ

Одержання TiC у вигляді товстих конденсатів за одночасного випаровування титану і графіту з різних джерел та подальшої конденсації парового потоку на поверхню гарячої підкладки за температури 600–900 °С є цілком можливим. Таким способом можна одержати матеріали, що характеризуються мікротвердістю 17–23 ГПа, пористістю 7–10 % і питомою вагою 4,3–4,6 г/см<sup>3</sup>. Характеристики матеріалів, що було одержано в результаті високошвидкісного випаровування-конденсації можуть бути підвищені в результаті додаткових технологічних операцій, зокрема відпалювання.

Шар конденсованого матеріалу може бути нанесений на підкладки складної форми, зокрема на готові вироби. Високих механічних характеристик досягають за умови повної взаємодії компонентів і утворення дрібнозернистої структури. У даному разі оптимальним режимом є температура підкладки, що дорівнювала 700 °С.

## ФІНАНСУВАННЯ

Дана робота не фінансувалася із зовнішніх джерел.

## КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори заявляють, що вони не мають конфлікту інтересів.

V. G. Grechanyuk<sup>1, 2</sup>, O. V. Matsenko<sup>1</sup>, A. V. Kozyrev<sup>1</sup>,  
I. M. Grechanyuk<sup>1</sup>, V. O. Shapovalov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Kyiv National University of Construction and Architecture,  
Kyiv, Ukraine

<sup>2</sup>E.O. Paton Electric Welding Institute (PWI), Kyiv, Ukraine  
Structure and mechanical properties of thick vacuum TiC  
condensates obtained by electron beam evaporation

*There have been investigating the possibility of obtaining thick condensed TiC materials by the method of high-speed electron-beam evaporation-condensation of graphite and titanium in vacuum. We obtained the dependences of the density, porosity, and microhardness of the initial and annealed at 1000 °C condensates on the substrate temperature. Analysis of the mechanical properties depending on the carbon content in TiC condensates showed that the bending strength reaches a maximum at a carbon content of 12–14 wt %, and the microhardness at 18–20 wt %.*

**Keywords:** condensation, condensed materials, electron beam evaporation, evaporation-condensation, titanium carbide.

1. Yang Y., Lu H., Yu C., Chen J.M., First-principles calculations of mechanical properties of TiC and TiN. *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 485, is. 1–2. P. 542–547.
2. Mao H., Shen F., Zhang Y., Wang J., Cui K., Wang H., Lv T., Fu T., Tan T. Microstructure and mechanical properties of carbide reinforced TiC-based ultra-high temperature ceramics: A review. *Coatings*. 2021. Vol. 11, no. 12, art. 1444.
3. Гречанюк І.М., Гречанюк В.Г., Чорновол В.О., Дишко А. Жароміцні і жаростійкі сплави на основі титану. *V Міжнародна науково-практична інтернет-конференція “Маркетингові стратегії, підприємництво і торгівля: сучасний стан, напрямки розвитку”.* Київ, 18 квітня 2024 року. Тези доповідей. Київ: КНУБА, 2024. С. 510.
4. Кипарисов С.С., Левинский Ю.В., Петров А.П. Карбид титана: получение, свойства, применение. Москва: Металлургия, 1987. 217 с.
5. Самсонов Г.В., Упадхья Г.Ш., Нешпор В.С. Физическое материаловедение карбидов. Киев: Наук. думка, 1974. 465 с.
6. Боровий М.О., Куницький Ю.А., Каленик О.О., Овсієнко І.В., Цареградська Т.Л. Наноматеріали, нанотехнології, нанопристрої. Київ: “Інтерсервіс”, 2015. 350 с.
7. Патон Б.Е., Тригуб Н.П., Ахонин С.В. Электронно-лучевая плавка тугоплавких и высококорреакционных металлов. Київ: Наук. думка, 2008. 312 с.
8. Grechanyuk M.I., Grechanyuk V.G., Manulyk A.M., Grechanyuk I.M., Kozyrev A.V., Gots V.I. Massive dispersion-strengthened composition materials with metal matrix condensed from the vapor phase. *Nanosist., Nanomater., Nanotekhnol.* 2022. Vol. 20, no. 3. P. 683–692.
9. Grechanyuk N.I., Kucherenko P.P., Melnik A.G., Grechanyuk I.N., Grechanyuk V.G., Manulyk A. New electron-beam equipment and technologies for the production of advanced materials using vacuum melting and evaporation methods developed at SPE [“Elektkhmash”]. *Miner. Met. Mater. Ser.* 2019. P. 105–113.

Надійшла до редакції 02.12.24

Після доопрацювання 20.01.25

Прийнята до опублікування 23.01.25