

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

КАФЕДРА НАНОЕЛЕКТРОНІКИ ТА МОДИФІКАЦІЇ ПОВЕРХНІ

БАКАЛАВРСЬКА РОБОТА

зі спеціальності– 153 «Мікро- та нано системна техніка»

на тему:

«МАХ фази: методи отримання, структура та властивості»

Сідаша Олега Миколайовича

Завідувач кафедру

_____ проф. О.Д.Погребняк

Науковий керівник

_____ Багдасарян А.А.

« ___ » _____ 2021 р.

« ___ » _____ 2021 р.

РЕФЕРАТ

Об'єктом дослідження бакалаврської роботи є вивчення MAX фаз, методів їх отримання, їх структуру та властивості.

Фази MAX - це нова структурна і функціональна кераміка з багатошаровою структурою. MXenes - це 2D-матеріали з графеноподібними структурами, виготовленими шляхом відлущування фаз MAX. Обидві фази MAX і MXenes мають безпрецедентні властивості для вимогливих і екзотичних застосувань в 21 столітті. Фази MAX являють собою новий клас твердих тіл, які поєднують в собі деякі з кращих атрибутів металів і кераміки, які призводять до захоплюючих властивостей. Таким чином, фази MAX є повзучістю, втомою, переломами, термошокостійними та корозійно-стійкими, на додаток до демонстрації хорошої механічності, високої електропровідності та наднизького тертя. Ці кераміки можуть знайти застосування в ядерних дослідженнях, металургії, гірничодобувних і космічних польотах в силу своїх унікальних властивостей. Аналогічним чином, MXenes наділені рідкісним поєднанням хорошої електронної провідності та гідрофільності, які роблять їх особливими для широкого спектра потенційних застосувань, таких як зберігання енергії, полімерні нанокомпозитні наповнювачі, очищення води, прозорі оптичні провідні покриття, електромагнітне екранування / поглинання та електронні пристрої.

Робота викладена на 45 сторінках, у тому числі містить 12 рисунків, 2 формули, 1 таблицю, список цитованої літератури із джерел.

ЗМІСТ

Вступ	5
РОЗДІЛ 1. РОЗУМІННЯ РОЗРИВУ	6
1.1 Розуміння і поліпшення теплової стійкості багат шарових карбідів в керамічних матричних композитах	6
1.2 Корозійна стійкість в рідких металах	7
1.5 MXene.....	12
1.5.1 Фази та композити МАХ	14
1.6. Історія розвитку та модифікації МАХ-фазових плівок.....	15
РОЗДІЛ 2. СИНТЕЗ.....	20
2.1 Пам'ятайте про розрив.....	20
2.1.1 Синтез тонкої плівки.....	20
2.2. Механічні властивості.....	21
2.3 Допуск на пошкодження	22
2.4 Температура плавлення.....	22
2.5 Стійкість до окислення	23
2.6 Самовідновлення тріщини	25
2.7 Коефіцієнт теплового розширення	25
2.8 Трибологічні властивості	26
2.9 Електричні властивості	27
РОЗДІЛ 3. РЕАКЦІЇ	28
3.2 Реакція рідини / твердого стану	28
3.2.1 Синтез без тиску	29
3.2.2 Гаряче пресування.....	30
3.2.3 Гаряче ізостатичне пресування.....	31
3.2.4 Спечене плазмове спікання	31
3.2.5 Мікрохвильова піч.....	32
3.3 Розплавлені процеси.....	33

3.3.1 Реактивна інфільтрація розплаву	33
3.3.2 Розплавлена сіль	34
3.4 Пористі архітектури	36
3.5 Покриття.....	38
Висновок.....	42
Список використаних джерел.....	43

Вступ

В даний час досить перспективним є дослідження нових матеріалів та модифікація вже існуючих. В залежності від отриманих властивостей можна розглядати використання даних сполук в промислових масштабах, що може вплинути на подальший розвиток технологій та прогресу.

В даній роботі розглянуті MAX- фазні сполуки, їх основні властивості та процеси, що відбуваються під впливом таких факторів як температура, тиск, елементарний склад, тощо.

РОЗДІЛ 1. РОЗУМІННЯ РОЗРИВУ

1.1 Розуміння і поліпшення теплової стійкості багат шарових карбідів в керамічних матричних композитах

MAX фаза ($M_{n+1}AX_n$, де M є раннім перехідним металом, A є елементом групи A, X - вуглецем або азотом і $n = 1-3$) з шестикутною багат шаровою структурою (далі MAX) є досить перспективним матеріалом для досліджень через різноманіття їх застосувань, особливо при екстремальних та високотемпературних умовах. Пов'язано це з тим, що в даних матеріалах поєднуються металеві і керамічні властивості, а саме високі показники модуля Янга при високіх температурах, низька щільність та твердість, висока хімічна та температурна стійкість, а також специфічна електропровідність. Окремо можна виділити такий феномен як відсутність змін міцності фаз MAX при змінах температури, що і відрізняє даний матеріал від більшості сплавів. Вищеописане забезпечує перспективність використання MAX при високотемпературних умовах. Але, в свою чергу, є ряд проблем, таких як окислювальні властивості та високотемпературна стабільність, що обумовлюють складність використання цих сполук.

Представниками даної групи матеріалів є такі сполуки як: Ti_3N_2 , Ti_3AlC_2 , Ti_2Al і Ti_4Al_3 . На основі цих сполук можна дослідити доцільність використання цього класу матеріалів при високотемпературних умовах, але в наукових публікаціях даній проблемі присвячено мінімальну увагу. Дослідження цих властивостей та залежності її від структури матеріалу відкриє можливість використання MAX у промисловості.

У цьому розділі буде наведено огляд високотемпературної стабільності фаз MAX, що також продемонструє використання дифракції нейтронів при вивченні

властивостей у екстримальних умовах. Також будуть представлені можливі шляхи підвищення високотемпературної стійкості МАХ та розглянуті перспективні тенденції дослідження цих матеріалів.

1.2 Корозійна стійкість в рідких металах

МАХ фазове дослідження при високих значеннях температур, тисків і низькою концентрацією кисня може вимагати сумісності матеріалів з важкою рідкою фазою первинної охолоджуючої рідини. При даних умовах МАХ фази залишаються інертними, на відміну від нержавіючої сталі (Lambrinou *et al.*, 2017). Що і обумовлює корозійну стійкість досліджуваних сполук. Саме ця властивість обумовлює привабливість рідких металів фаз МАХ для використання у LFRs Gen-IV. В таблиці 1.1. представлені узагальнені результати досліджень впливу рідких Рb і LBE на фази МАХ, що вже описані в літературі. В цих експериментах комерційно доступна фазова кераміка МАХ, тобто Maxthal® 312 (Ti_3N_2 і TiC) і Макстал® 211 (Ti_2Al , Ti_3AlC_2 і $TiAl$), піддавалися впливу рідких Рb і LBE при відповідних реакторних температурних діапазонах та оцінка сумісності вищезазначених сполук з охолоджувачами НЛМ. Як можна побачити, серйозні корозійні ефекти були відсутні. Найбільший вплив охолоджувача був отриманий на рештки фази $TiAl$ в Ti_2AlC кераміка, в результаті чого рідкий метал потрапляв до об'ємного матеріалу (Heinzel *et al.*, 2016). Також спостерігалось утворення окису титану на Ti_3N_2 , що представлений у звіт про стабільність фазової кераміки 11 МАХ у бідних киснем ($C_o 2,2 \times 10 \leq 10$ маса%) рідкий ЛБ при $500^\circ C$ протягом 1000-3500 год Lарauw *та ін.* У статичних тестах на експозицію LBE МАХ фази не показали жодної взаємодії з НЛМ. Обумовлено це було тим, що дані фазові кераміки були або внутрішньо стійкі до

впливу охолоджувачів, або наявністю в сполуках нанометричного окису алюмінію або сіліцію.

Фаза MAX	LBE/Pb	T (°C)	Час (x)	Co (wt %)	Текти	Взаємодія	Посилання
Ti ₃ Nd ₂	LBE	700	1	5×10^{-6}	Статичні	Немає взаємодії	Рівай і Такахаші (2008)
	LBE	550/650	3	$10^{-6}/10^{-8}$	Статичні	TiO ₂ (рутил)	Хайнцель <i>та ін.</i> (2009)
	LBE	550/650/700	1/3/5/10	$10^{-6}/10^{-8}$	Статичні	TiO ₂ (рутил), розпад локальної поверхні	Хайнцель <i>та ін.</i> (2016)
	Pb	650/800	1	10^{-12a}	NC	Немає взаємодії	Барнс <i>та ін.</i> (2008)
	Pb	550/600/750	0.5/2/4	$10^{-6}/10^{-8}$	Статичні	TiO ₂ (рутил) формування	Хайнцель <i>та ін.</i> (2009)
	Pb	500	2	10^{-6}	1 м с^{-1}	Тонкий оксидний шар	Utili <i>et al.</i> (2011)

Фаза MAX	LBE/Pb	T (°C)	Час (х)	Co (wt %)	Текти	Взаємодія	Посилання
	LBE	500	3.5	10^{-10}	Статичні	Немає взаємодії	Ларауw та ін. (2019)
Ti₂AlC	LBE	550/650 700	1/3/5/1 0	$10^{-6}/10^{-8}$	Статичні	TiO ₂ (рутил) & Аль ₂ O ₃ формування (C ₀ =10 ⁻⁶) Розчинення вторинних фаз (C ₀ = 10 ⁻⁸ , T = 650, 750 °C)	Хайнцель та ін. (2016)
	Pb	650/800	1	10^{-12a}	NC	Немає взаємодії	Барнс та ін. (2008)
	LBE	500	3.5	10^{-10}	Статичні	Немає взаємодії	Ларауw та ін. (2019)
Ti₃AlC₂	LBE	500	3.5	10^{-10}	Статичні	локальне проникнення ГБ	Ларауw та ін. (2019)
(Ti,Nb)₂AlC	LBE	500	3.5	10^{-10}	Статичні	Немає взаємодії	Ларауw та ін. (2019)
Nb₂AlC	LBE	500	3.5	10^{-10}	Статичні	Немає взаємодії	Ларауw та ін. (2019)
Nb₄AlC₃	LBE	500	3.5	10^{-10}	Статичні	Немає взаємодії	Ларауw та ін. (2019)
(Nb_{0.85},Zr_{0.15})₄AlC₃	LBE	500	1	$\sim 10^{-11}$	Статичні	Немає взаємодії	Ларауw та ін. (2019)

Фаза MAX	LBE/P b	T (°C)	Час (x)	Co (wt %)	Текти	Взаємодія	Посиланн я
				5×10^{-9}	$\sim 8 \text{ м с}^{-1}$	3–4 мкм Nb ₂ O ₅ -на основі масштабу	
Zr ₂ AlC	LBE	500	1	$\sim 10^{-11}$	Статич ні	LBE потрапляння у фазу MAX, Zr ₂ (Al,Vi,Pb) Формування C	Ларауw та ін. (2019)
				5×10^{-9}	$\sim 8 \text{ м с}^{-1}$	М'який ZrO ₂ формування	
Zr ₃ AlC ₂	LBE	500	1	$\sim 10^{-11}$	Статич ні	LBE потрапляння в MAX фази Zr ₃ (Al,Vi,Pb) C ₂ формування	Ларауw та ін. (2019)
				5×10^{-9}	$\sim 8 \text{ м с}^{-1}$	Важкий ZrO ₂ формування	
(Zr _{0.8} Ti _{0.2}) ₂ AlC & (Zr _{0.8} Ti _{0.2}) ₃ AlC ₂	LBE	500	1	$\sim 10^{-11}$	Статич ні	Потрапляння LBE у фазу MAX, розчинення інтерметаліку (Zr _{0.8} Ti _{0.2}) _{n+1} (Al,Pb, Vi) C _n формування	Ларауw та ін. (2019)
Ti ₂ SnC	LBE	500	1	$\sim 10^{-11}$	Статич ні	LBE потрапляння через GBs вторинної фази sn на GBs атакували	Ларауw та ін. (2019)

Таб. 1.1 - Огляд досліджень експозиції рідких Pb та LBE фаз МАХ у літературі

Примітка: Адаптовано з Lapaun, T., Tunka, B., Joris, J., та ін., 2019. Взаємодія $M_{n+1}AX_n$ фази з киснем бідним, статичним і швидко проточним рідким свинцево-вісмутовим евтектичним а Він вказує на обчислюване значення для C_0 .

Окрім цього спостерігалась взаємодія охолоджувача з сполукою Ti_2SnC , в якій фаза олова була розчинена і виявлена на границях зерен. Також Хайнцелем було отримано деструкцію фази $TiAl$ в сполуці Ti_2AlC . Вищеописане приводить до висновку о важливості фазової чистоти досліджених матеріалів на ЛМС-резистентності. Окремо можна виділити специфіку взаємодії сполук, що містять цирконій ($(Zr)_2AlC$, Zr_3AlC_2 , $(Zr_{0.8}, Ti_{0.2})_{n+1}AlC_n$), які піддаються статичної рідини охолоджувача LBE. Було виявлену локальну взаємодію LBE з зернами фази МАХ, але поверхнева цілісність кераміки підтримувалась. Даний процес призвів до перетворення зерен з великим вмістом цирконію на фазові тверді речовини МАХ ($Zr(Ti)_{n+1}(Al, Bi, Pb)C_n$). Окрім цього при температурах у $500\text{ }^\circ\text{C}$, часу взаємодії у 1000 годин і збідення киснем ($(C)_O \approx 5 \times 10^{-9}$ мас) рідина охолоджувача призвела до утворення оксиду ніобію товщиною от 3 до 4 мкм. В той час як сполуки Zr_2AlC і Zr_3AlC сформували шари пористого ZrO_2 . Слід зазначити, що процес окислення був менш виражений у першій сполуці. В свою чергу еталоний зразок нержавіючої сталі відпалу 316L був підвергнутий ерозії (рис.1.1), яка не спостерігалась у МАХ фазовій кераміці.

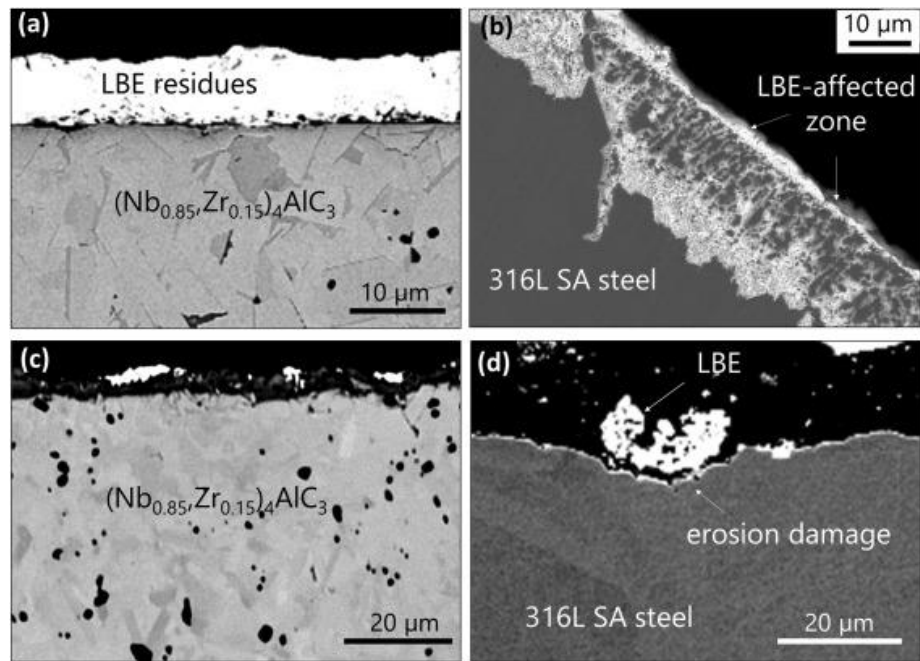


Рис. 1.1 - Пошкодження ерози [1. <https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/max-phases>]

1.5 MXene

В цьому підрозділі опишемо таку фазу МАХ, як «МХене». Для цього введемо таке поняття як фази МАХ.

Фази МАХ – це група багат шарових нітридів, карбонітридів та тернарних металів, що мають наступний хімічний склад: $M_{n+1}AX_n$ ($n=1, 2$ або 3), де M є раннім перехідним металом, A — елемент групи А, а X — С та/або N. Якщо провести процес селективного хімічного травлення шару А, утвориться 2D лист карбиду металу, нітриду або карбідонітриду що і має назву «МХене». Принцип цього

процесу показаний на риснку 1.2 на прикладі сполуки Ti_3AlC_2 . Також нижче представлення хімічні рівняння даного процесу.

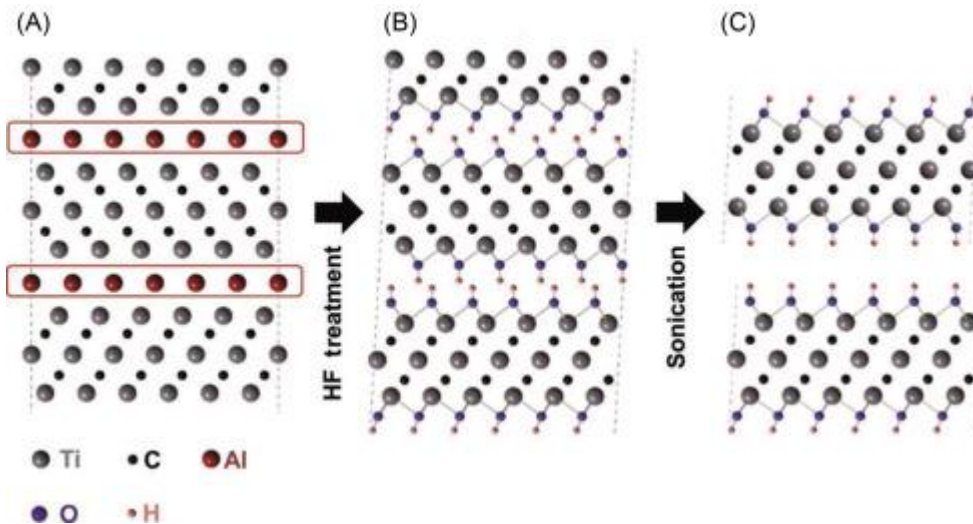
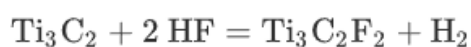
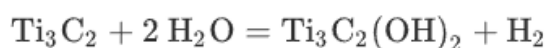


Рис. 1.2 - Схема процесу вибіркового травлення та відлуцування для Ti_3AlC_2 : (A) структура Ti_3AlC_2 , (B) Атоми Al замінені OH після реакції з HF, і (C) поломка водневих зв'язків і поділу нанопластинок після ультразвукової обробки в метанолі.

[2. <https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/max-phases>]



При хімічному травленні шару алюмінію 50 % плавиковою кислотою (HF) отримуються нанопластинки Ti_3C_2 , в яких алюміній заміщається гідроксильною групою (OH) та фтором. В свою чергу перевищення концентрації даної кислоти може привести до розпадання отриманих плівок. Через це плавикова кислота може замінюватись на соляну або на розчин фториду літію.

1.5.1 Фази та композити MAX

Сполуки типу $M_{n+1}AX_n$ (де $n = 1-3$, M - ранній перехідний метал, A - елемент групи А, а X - вуглець або азот) являють новий клас твердих речовин, які поєднують в собі властивості керамічних та металічних матеріалів. При певній просторовій конфігурації зерен ці матеріали також демонструють квазіпластичні властивості при нормальних температурах. Це забезпечується рухливістю дислокацій і кратністю девормацій, що викликані зсувом. Через це можливе застосування даних керамічних матеріалів у ядерних дослідженнях, металургії та космічних програмах. Наприклад сполука Ti_3AlC_2 має досить високу радіоаційну стійкість, що може бути використано при побудові ядерних реакторів. Ti_2AlC показує високу стійкість до окислення при середніх і високих температурах в сухому або вологому повітрі.

Для дослідження цих матеріалів у високих температурах (500-1400 °C) використовувались такі методи дослідження як вторинно-іонна маспектрометрія та установка для ядерно-магнітного резонанса. Ці методи забезпечили докази наявності дифузії алюмінію та сіліцію під час окислення матеріалів, що свідчить о наявності аморфної фази цих елементів.

1.6. Історія розвитку та модифікації МАХ-фазових плівок

Історія класу МАХ є досить довгою та мала періоди взльотів та падінь. На початку 1960-х рр. У Відні (Австрія) Вольфганг Єїчко та Ганс Новотній провели велику роботу, яка відкрила понад 100 нових карбідів та нітридів. Серед них вони повідомили про новий клас потрійних систем на основі перехідного металу (М), металоїд (Ме) та вуглець (С), з кристалічною структурою, подібною до стабілізованої вуглецем β -марганцевої фази, тобто $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$. Вони були класифіковані як "Н-фази" через їх гексагональну кристалічну структуру, а деякі композиції знаходились у системах Ti-Al-C, V-Al-C, Nb-Al-C, Cr-Al-C, Ti Sn-C та V-Ga-C. Вони також синтезували Ti_2AlN за допомогою реакції порошоків TiN, Ti та Al із використанням гарячого пресування, а також інших Н-фаз у системах Ti-Ge-N і Ti-Sn-N. Більше фаз було виявлено під час наступних років. Наприклад, Ti_3SiC_2 піддавали гарячому пресуванню при 1200°C в атмосфері гелію, хоча також утворювались і інші фази, такі як TiSi_2 , SiC, TiC_{1-x} і $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_{1-x}$ протягом наступних десятиліть. Однак історія цих фаз змінилася в 1996 р., коли Мішель В. Барсум та ін. опублікували "Синтез та характеристику чудової кераміки: Ti_3SiC_2 ". У цій роботі було отримано повністю щільний переважно однофазний Ti_3SiC_2 шляхом реактивного гарячого пресування порошоків TiH_2 , SiC та графіту при 40 МПа та 1600°C протягом 4 годин. Мікроструктурна характеристика, стійкість до окислення, механічні властивості, оброблюваність, теплові та електричні властивості показали, що матеріал мав унікальну комбінацію керамічних та металевих властивостей. Основним проривом цієї роботи було привернення уваги до цього сімейства матеріалів, вибухування інтересу до цих фаз. Протягом наступних років було передбачено та синтезовано більше композицій, що демонструють однакою кристалічну структуру з " $\text{Mn} + 1\text{AX}_n$ " як загальна формула, де "М" відповідає перехідному металу, "А" - елемент групи А, "Х" дорівнює С та / або N, а "n" дорівнює 1, 2 або 3 (рис1) . Вперше застосовувався термін " $\text{Mn} + 1\text{AX}_n$ ", який останнім часом був спрощений до "МАХ" , що призводить до відомих нині фаз МАХ. Усі фази МАХ мають гексагональну кристалічну структуру (космічна група $\text{P63} / \text{mmc}$), де шари розділених по краю M_6X -октаедрів перемежуються шарами елементів "А", які розташовані в центрі

тригональних призм. Значення "n" вказує кількість шарів "М", що розділяють шари А. Зв'язки М-Х надзвичайно міцні через змішану металевалентну природу, тоді як зв'язки М-А відносно слабкі. Ця унікальна кристалічна структура відповідає за характерну шарувату структуру (рис. 1.3) та унікальну комбінацію властивостей, що перекриває щілину між керамікою та металами.

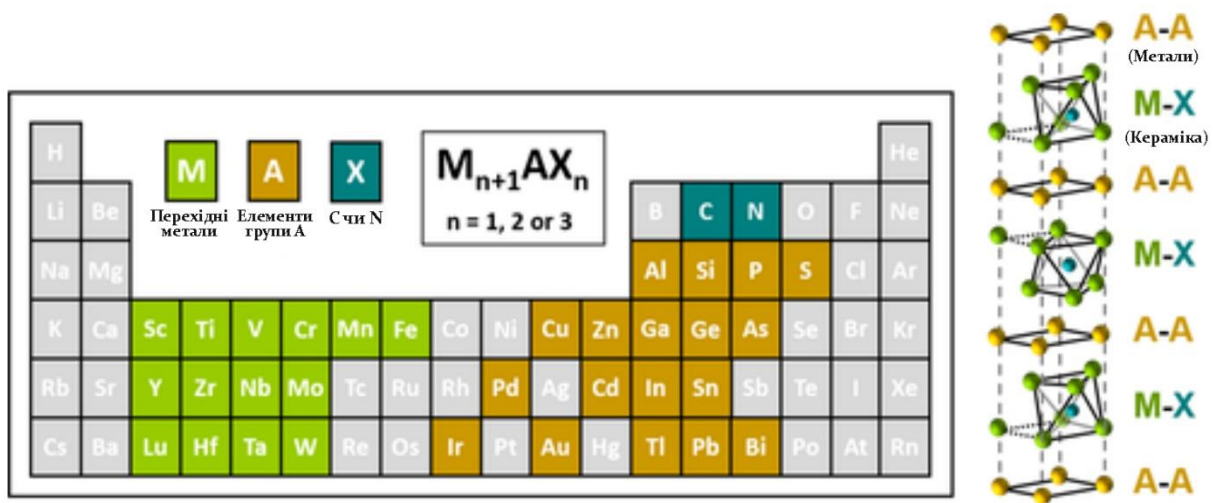


Рис. 1.3 - Елементи Періодичної таблиці, знайдені в MAX фазах та елементарній комірниці для $n = 1$ [3. [Processing of MAX phases: From synthesis to applications - Gonzalez-Julian - 2021 - Journal of the American Ceramic Society - Wiley Online Library](#)]

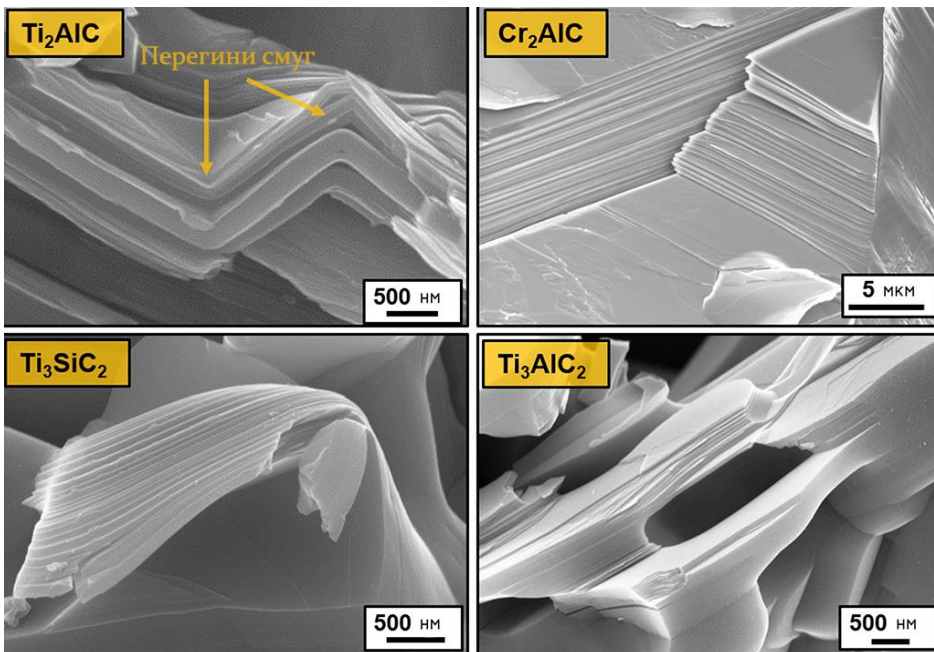


Рис. 1.4 - СЕМ-зображення характерної шаруватої структури та механічної реакції Ti_2AlC , Cr_2AlC , Ti_3SiC_2 та Ti_3AlC_2

[4. [Processing of MAX phases: From synthesis to applications - Gonzalez-Julian - 2021 - Journal of the American Ceramic Society - Wiley Online Library](#)]

На сьогоднішній день виявлено понад 150 різних композицій, і кількість регулярно зростає завдяки поєднанню експериментальних робіт та теоретичних розрахунків (наприклад, за допомогою теорії функціоналу щільності (DFT)). Проте, не всі можливі комбінації термодинамічно стабільні. Наприклад, у системі Ti-Al-C Ti_2AlC і Ti_3AlC_2 ($n = 1$ і 2 відповідно) стабільні в широкому діапазоні температур, але в таких системах, як Cr-Al-C та Ti-Si-C значення « n » є стабільним, тобто Cr_2AlC та Ti_3SiC_2 . Крім того, можлива практично необмежена кількість твердих розчинів шляхом заміщення на ділянках «M», «A» та / або «X». На основі величезної кількості потенційних перестановок композиції термодинамічно стабільних твердих розчинів не мають бути визначені, і максимальна розчинність для кожної системи невідома. Деякі елементи мають низьку розчинність, тобто <5 ат.% Cr у Ti_2AlC , тим часом інші

охоплюють весь діапазон, тобто $Ti_3 (Al_{1-x}Si_x) C_2$ при $0 < x < 1$. Цікаво, що деякі тверді розчини можуть бути синтезовані, навіть незважаючи на те, що кінцеві фази MAX нестабільні. Наприклад, повідомляється про $(Cr_2 / 3Ti_1 / 3) 3AlC_2$ та $(Cr_5 / 8Ti_3 / 8) 4AlC_3$, тоді як Cr_3AlC_2 , Cr_4AlC_3 та Ti_4AlC_3 не є термодинамічно стабільними. Стійкість розчинів пояснюється утворенням і вищою стабільністю впорядкування двох M-елементів на двох різних ділянках M Wускоff кристалічної структури. M-впорядкування було продемонстровано для інших композицій, таких як $(Cr_{0.5}V_{0.5}) 3AlC_2$, $(Mo_2 / 3Ti_1 / 3) 3AlC_2$, $Ti_{0.5}V_{0.5}AlC_2$, $(Nb_{0.5}V_{0.5}) 2AlC$ або $(Ti_1 - x, Zr_x) 2AlC$.

З 2000 року в дослідженнях фаз MAX домінують синтез нових фаз і твердих розчинів, розрахунок і подальше глибше розуміння структур, склеювання та дефектів, а також характеристика властивостей. Значна частина цих знань ретельно зібрана у видатній книзі, опублікованій у 2013 році Барсумом під назвою „MAX-фази: властивості потрійних карбідів та нітридів”, обов’язково для всіх дослідників, які хочуть ознайомитись із MAX-фазами.

Хоча 20 років - це реалістичний час для пошуку деяких застосувань на ринку але, на жаль, їх перенесення до широко розповсюджених промислових додатків ще не відбулося. Визначним винятком є Cr_2AlC , який використовується в пантографах для швидкісних поїздів у Китаї. Цікаво, що кілька років тому Kanthal® (частина Sandvik Group®) комерціалізував порошки MAX-фази, переважно Ti_2AlC та Ti_3SiC_2 , за ліцензією MAXTHAL®. Однак виробництво порошків MAXTHAL® в даний час неактивне. Запропоновано та випробувано численні програми, такі як заміна графіту при високій температурі, нагрівальні елементи, високотемпературні фольговані підшипники, форсунки газового пальника, інструменти для сухого свердління бетону, запалювальні пристрої та електричні контакти, але, як уже згадувалося, вони ще не комерціалізовані. Цю відсутність кінцевої продукції можна пояснити трьома основними причинами: i) складність цього великого сімейства матеріалів, ii) великий час для ліцензування продукції у таких стратегічних галузях, як ядерна або авіаційна, та iii) відсутність високочистих комерційних порошків. Однак передача MAX фаз на

ринок очікується найближчим часом, і цей період може бути спровокований відкриттям у 2011 році нового сімейства двовимірних матеріалів - іменованих як MXenes - 22, для яких МАХ фази в даний час є єдиним попередником.

РОЗДІЛ 2. СИНТЕЗ

2.1 Пам'ятайте про розрив

Як вже було зазначено у першому розділі MAX фази матеріалів є досить перспективним через поєднання в них властивостей як металів так і кераміки. В цьому розділі будуть розглянуті методи синтезу та основні властивості цих матеріалів на прикладах таких сполук як Ti_3SiC_2 , Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 та Cr_2AlC .

2.1.1 Синтез тонкої плівки

Перші тонкі плівки MAX фази були отримані методом CVD, але з розвитком технологій для їх отримання почали використовувати PVD метод, який забезпечив більшу якість кристалів. Зараз для синтезу даних матеріалів використовується магнетронне розпилення, що забезпечує реактивний ріст матеріалу на підкладці та використання складних мішенів. Використання інших методів осадження виявилось не продуктивним через зменшення якості отримуваних зразків та появи небажаних ефектів при росту плівки. Окрім цього це існує метод осадження MAX фази за допомогою катодної дуги. За допомогою цього методу були отримані плівки Ti_2AlC (використовувалась високострумова імпульсна дуга) та Ti_2AlN (використовувалась дуга постійного струму)

Також для синтезу МАХ фаз можуть використовуватись реакції в твердому стані або на межі розділу фаз. Саме цей метод забезпечив отримання плівки при найнижчому показнику температури (синтез Ti_2AlN при температурі $450\text{ }^\circ\text{C}$)

2.2. Механічні властивості

Специфікою МАХ фазної плівки є наявність п'яти незалежних систем ковзання та пластичність. Одним з пояснень даних явищ є наявність великих базальних площин, що є рухливими і здатними помножуватись при температурах близьких до нормальних (мається на увазі температури в проміжку від 20 до $25\text{ }^\circ\text{C}$). Якщо обмежити дислокації до базальних площин, буде утворено смуги перегину, що є характерним для МАХ фаз. Іншим поясненням механічних властивостей цих матеріалів є риплокація. На відміну від вищеописаного механізму риплокації мають місце на викривленні поверхонь у шарах Ван-дер-Ваальса. В свою чергу фази МАХ мають гістерезисну залежність для еластичності, на відміну від інших жорстких матеріалів. Прикладом може служити полікристалічна сполука Ti_3SiC_2 , яка при циклічному завантаженні та стисненні з тиском у 1 ГПа втрачає близько 25% механічної енергії та повністю відновлюється при усуненні навантажувального впливу. Слід зауважити, що вищеописані дані отримані при нормальних температурах.

В свою чергу при підвищенні температури (близько до $1000-1100\text{ }^\circ\text{C}$) відбувається перехід від крихкості до пластичності. На цей процес впливають такі фактори як склад та просторова структура матеріалу. Відсутність даного переходу може бути спровокована накопиченням пошкоджень, розшаруванням матеріалу, утворенням пір. Поява таких факторів можлива при температурах 1000 до $1300\text{ }^\circ\text{C}$, з енергіями активації в діапазоні від 400 до 550 кДж / моль та показниками напруги (n) ~ 2 , що обумовлюється механізмом повзучості та ковзанням межі зерен. Як свідчить

ПЕМ дослідження ці процеси відбуваються в базальних площинах та в неплоских дефектах. Також слід зауважити, що МАХ-фази є несприятливими до теплового удару, про що свідчить вищеописані фактори. Механізм даної поведінки ще до кінця не вивчений але допускається така теорія, що ці ефекти пов'язані з самовідновленням МАХ фаз та впливом оксидного шару, що утворюється на поверхні зразка.

2.3 Допуск на пошкодження

МАХ фази демонструють кращу стійкість до пошкоджень, ніж інша вдосконалена кераміка. Цей ефект можна спостерігати, виконуючи відступ Віккерса. Замість утворення та розповсюдження тріщин у сусідній зоні відступу активізуються інші механізми, такі як розшарування, згинання окремих зерен та витягування зерна (рис.2.1) Крім того, модуль Вейбулла з фаз МАХ є високим, тобто для полікристалічного Ti_3SiC_2 , хоча потрібні додаткові експерименти.

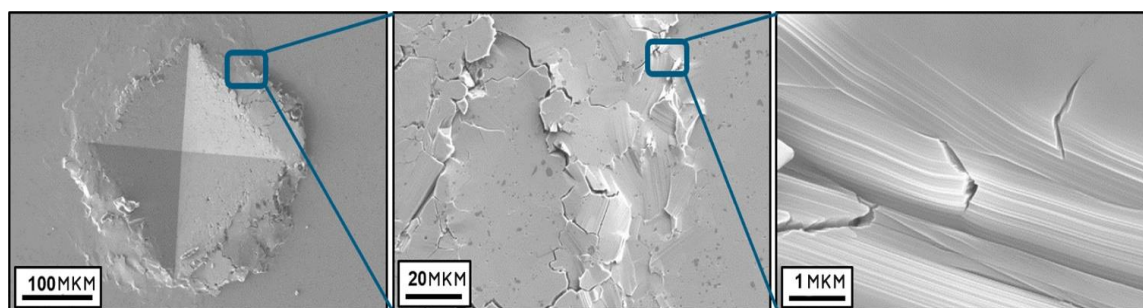


Рис. 2.1 - Мікрофотографії SEM при різному збільшенні відступу Віккерса на полірованій поверхні Cr_2AlC .

[5. [Processing of MAX phases: From synthesis to applications - Gonzalez-Julian - 2021 - Journal of the American Ceramic Society - Wiley Online Library](#)]

2.4 Температура плавлення

Плавлення МАХ фаз відбувається нерівномірно з утворенням сполук карбіду та нітриду (М-Х) та багаті на А складову рідини або інтерметаліди. Вплив на цей процес мають такі фактори як чистота установки та оточуюче середовище. Прикладом цих впливів може слугувати температура плавлення Ti_3SiC_2 , яка у вакуумі складає $2300\text{ }^\circ\text{C}$ і вище, а в окислювальних середовищах складає приблизно $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

2.5 Стійкість до окислення

Окислення фаз МАХ відбувається за схемою перетворень, що представлена нижче.



Температура окислення досить низька (приблизно $600\text{ }^\circ\text{C}$), що робить ці сполуки не придатними для використання в окислювальних атмосферах. Але при використанні алюмінія утворюється шар його оксиду, що забезпечує подальший захист від дифузії кисню. До таких сполук відносяться Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 і Cr_2AlC . В свою чергу слід зазначити, що наявність алюмінію не завжди є гарантією утворення такого захисного шару. Вплив на утворення цього шару можуть мати такі фактори як розмір частинок, їх просторова орієнтація, утворення вторинних фаз та співвідношення алюмінію до основного металу.

Досить висока увага з боку промисловості була надана сполучі Ti_2AlC . У 2004 році були отримані несподівані результати реакції після 8000 теплових циклів при $1350\text{ }^\circ\text{C}$ у повітрі. У цьому випадку на поверхні під час використання утворився захисний шар глинозему $15\text{ }\mu\text{m}$. Адгезія глиноземного накипу має важливе значення для високотемпературних застосувань.

Більшість високотемпературних сплавів мають досить високий коефіцієнт теплового розширення, який більший за значення у $13 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$, але $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ має

нижче значення, $8-10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Дана невідповідність є причиною появи напруження на межі розділу, що призводить до спалатування оксидної окалини. Але сновним недоліком все ще є наявність окиснення титану, що призводить до накипу глинозему (рисунок 2.2.А). Ця конфігурація є досить стійкою алі зі збільшенням температури зменшується час експозиції карбоу. В свою чергу таких проблем не має Cr_2AlC , який при тих же умовах утворює непроникний шар глинозему. Але недоліком цієї сполуки є утворення пористого шару при температурах вищих за 1150°C (Рисунок 2.2. В), що і призводить до деструкції плівки в подальшому.

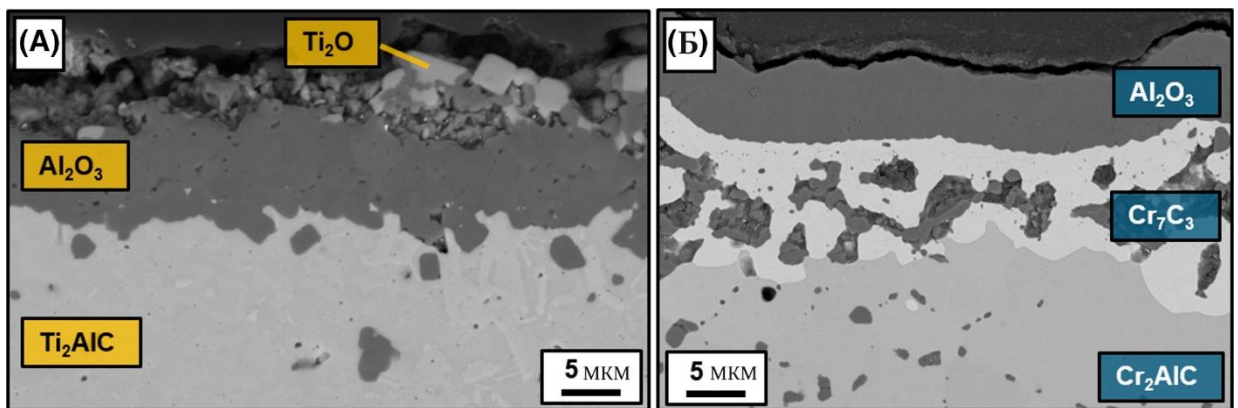


Рис. 2.2 - Репрезентативні мікрофотографії SEM полірованих перетинів після окислення при 1200°C (А) Ti_2AlC та (В) Cr_2AlC

[6. [Processing of MAX phases: From synthesis to applications - Gonzalez-Julian - 2021 - Journal of the American Ceramic Society - Wiley Online Library](#)]

Також слід відмітити, що наявність водяної пари при високих температурах має мінімальний вплив на кінетику росту окису, про що свідчать відповідні наукові напрацювання. Так експерименти з плівкою Ti_2AlC показали що через 500 годин не виявлено спалації покриття або спаду поверхні, де накіп глинозему 20 мкм залишався цілим під торцем YSZ, товщиною приблизно вдвічі

2.6 Самовідновлення тріщини

З вищеописаного зрозуміло, що захисний шар глинозему спричиняє об'ємне розширення матеріалу, але слід зауважити, що цей шар має аналогічні значення модуля Янга та коефіцієнту температурного розширення що і сама МАКС-фаза. Це забезпечує його можливість для відтворення тріщин. Про дане явище свідчать і експериментальні данні. Так у 2008 році дослідниками було виявлено самовідновлення тріщини у сполуки Ti_3AlC_2 з лінійними розмірами 7 мм на 5 мкм при температурі у $1100^\circ C$ протягом 2 годин.

2.7 Коефіцієнт теплового розширення

Для МАХ-фаз середній коефіцієнт теплового розширення коливається в значеннях від $8 \times 10^{-6} K^{-1}$ до $10 \times 10^{-6} K^{-1}$, але слід зазначити, що це середне значення для цих матеріалів і вони можуть бути як більшими (Cr_2AlC значення коливається між $12,0$ і $13,3 \times 10^{-6} K^{-1}$) так і меншими (Nb_4AlC_3 має середній КТР $6,7 - 7,2 \times 10^{-6} K^{-1}$). На рисунку 5 показана залежність КТР для різних матеріалів, з якої можна побачити, що коефіцієнт температурного розширення для МАХ-фаз знаходиться між неоксидованою керамікою та металами.

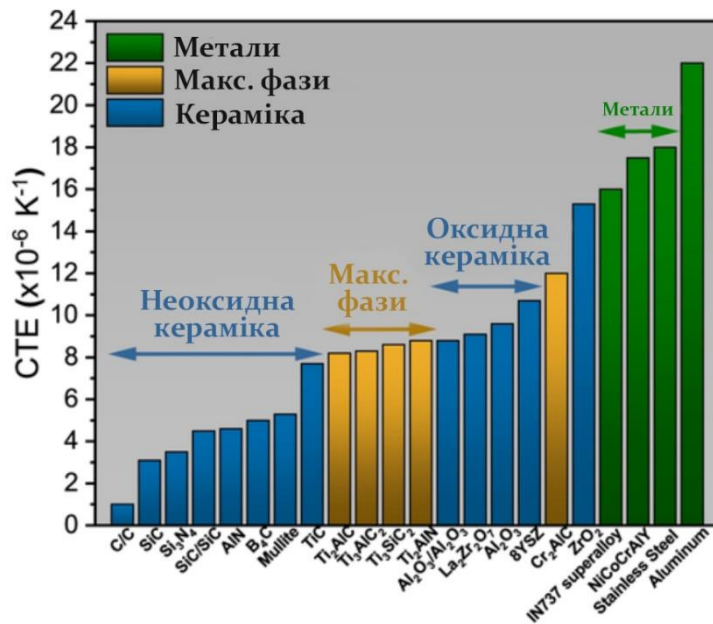


Рис 2.3 - Коефіцієнт теплового розширення (КТР) репрезентативної кераміки, МАХ фаз та металів

[7. [Processing of MAX phases: From synthesis to applications - Gonzalez-Julian - 2021 - Journal of the American Ceramic Society - Wiley Online Library](#)]

2.8 Трибологічні властивості

Через шаруватість структури МАХ-фаз, що обумовлює досить високу трибологічну реакцію. Перша робота з цього питання була опублікована у 1996 році, в ній описувалась наявність поведінки атеріала схожу на мастило, через декілька років за допомогою силового мікроскопу було отримане значення наднизького коефіцієнта тертя. Як показали подвльші експеременти при кімнатній температурі значення цього коефіцієнту були досить низькі та з її підвищенням швидкість зростання цього коефіцієнту досить сильно збільшувалась. Валив на даний показник мають такі фактори як мікроструктура та склад матеріалу, а також умови проведення дослідження.

В подальшому трибологічні показники покращувались за допомогою додавання вторинних фаз, а саме Al_2O_3 , BN , B_4C , SiC , подрібнені волокна SiC , Ti_5Si_3 та Ag .

2.9 Електричні властивості

За типом провідності МАХ-фази є провідниками, в яких опір лінійно зростає зі збільшення температури. В свою чергу є досить цікавим факт, що дані плівки мають менший електричний опір ніж їх масивні металічні аналоги. Обумовлюється це впливом на електропровідність розміру шарів і наявністю вторинних фаз та домішок. Значення коефіцієнта Зеебека для цих матеріалів є досить не великими і не мають ярко вираженої залежності від температури.

Як показують експериментальні дані електропровідність МАХ значно перевищує цей показник для сучасної кераміки, що забезпечує перспективність використання цих матеріалів для електрохімічних реакцій та електричних нагрівальних каталізаторів.

РОЗДІЛ 3. РЕАКЦІЇ

3.1 Масовий синтез

Під час масового синтезу відбувається спікання визідного матеріалу, що забезпечує ущільнення та отримання бажаного складу наноструктури. Можна виділити два види даного процесу, а саме твердотільне (всі складові процесу є твердотільними) та рідкофазне спікання(щонайменш одна складова є рідкою). Даний процес відбувається при зміні температури, тиску та атмосфери, в залежності від бажаного результату. Розмірність порошку та подальша конфігурація матеріалу в свою чергу залежить від первинної обробки вхідних матеріалів.

Для цього виду синтезу можуть бути використані такі методи як іскрове та плазмове спікання, гаряче ізостатичне пресування, механічне легування, тощо. В цій роботі розглядається синтез МАХ-фаз такими методами як холодне пресування порошків з подальшим застосуванням термообробки, а також безтискову реакцію у вакуумі. Повністю щільні зразки отримувались за допомогою гарячого пресування. Масовий синтез у роботі цієї дипломної роботи був виконаний у фазі МАХ і МХ_е

3.2 Реакція рідини / твердого стану

Найчастіше зустрічаємим методом для утворення МАХ-фаз є рідинна/ твердотільна реакція. Цей метод заснований на реакціях при високій температурі між вихідними порошковими елементами та іншими попередниками, такими як карбіди (МХ) або гідриди (МН). Температура синтезу, як правило, коливається між 1100 ° С і 1700 ° С і проводиться в інертній атмосфері, для уникнення окислення. Для утворення досліджуваних сполук можуть бути використані такі вхідні порошки як Ті для Ті₂АіС

і Ti_3AlC_2 , або Cr для Cr_2AlC . Також можуть бути використані карбіди або гідриди потрібних металів. В свою чергу використання других може бути небезпечним через вивільнення H_2 під час теплового процесу. Інші компоненти сполуки додаються як елементарні порошки та карбіди. З точки зору обробки, РСР є простим. Початкові порошки однорідно змішують у етанолі з подальшим висушуванням та пресуванням порошків. Потім гранули нагріваються в захисній атмосфері для синтезу. Під час термічного процесу відбувається реакцій, тому фази МАХ, як правило, співіснують з карбідами або нітридами та деякими інтерметалідними сполуками. Серед різних методів синтезу належать синтез без тиску (PLS), саморозмножувальний високотемпературний синтез (SHS), гаряче пресування (HP), гаряче ізостатичне пресування (HIP), спікання плазмовим спіканням (SPS) та мікрохвильова піч (MW).

3.2.1 Синтез без тиску

Для цього методу проводиться змішування компонентів та поміщення їх у тигель з подальшим підвищенням температури близької до $1400\text{ }^\circ\text{C}$ протягом декількох годин. Данна температура обрана через те, що при більш високих температурах відбувається виділення карбідів або нітридів в наслідок деградації МАХ-фаз. PLS призводить до високочистих, близько 95 мас.%, і пористих гранул із відносною щільністю до 90% – 92%. Цей процес зазвичай використовується для одержання порошків і, отже, часто супроводжується етапом подрібнення. На малюнку 6 наведено приклад партії Cr_2AlC 500 г, синтезованої PLS, з подальшим розмелюванням для отримання дрібних порошків. Загалом, PLS є простим, економічно вигідним, гнучким з точки зору попередників, масштабованим до великих кількостей і призводить до відносно високої чистоти. Обмеження пов'язані з тривалими термічними циклами, неможливістю одержання повністю щільних компонентів та необхідністю етапу подрібнення для отримання порошків.

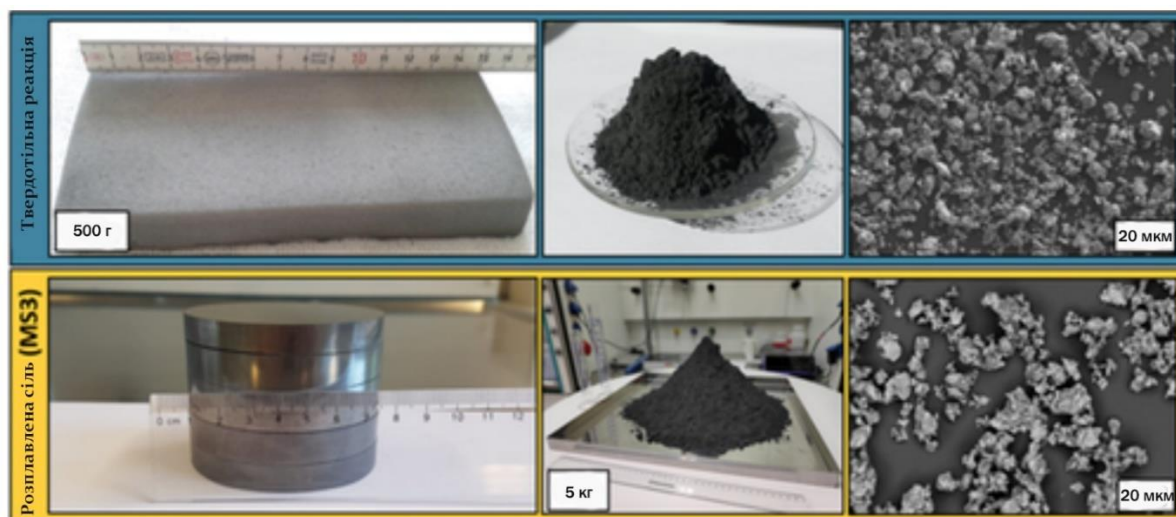


Рис. 3.1 - Фотографії та SEM-зображення твердотільної реакції для 500 г Cr_2AlC та розплавленого сольового екранованого синтезу (MS3) для 5 кг Ti_2AlC для отримання порошків MAX фази

[8. [Processing of MAX phases: From synthesis to applications - Gonzalez-Julian - 2021 - Journal of the American Ceramic Society - Wiley Online Library](#)]

3.2.2 Гаряче пресування

НР широко використовується для синтезу щільних зразків фази MAX з високою фазовою чистотою. Початковий порошок виливають у графітову матрицю і одноосно пресують між двома графітовими пуансонами, після чого проводять термічну обробку під аргоном або вакуумом. Одноосьовий тиск застосовується протягом усього теплового циклу, і максимальний тиск залежить від особливостей графіту, але зазвичай становить до 50 МПа. При температурах до 1000 °C-1200 °C для стимулювання синтезу використовуються нижчі тиски (5-10 МПа), тоді як більш високі тиски (до 50 МПа) повинні застосовуватися при більш високих температурах, щоб сприяти ущільненню. Максимальні температури (місця перебування) зазвичай

становлять від 1200 ° С до 1700 ° С, тоді як швидкість нагрівання часто досягає 20 ° С / хв при ізотермічному витримці до 10 годин при максимальній температурі перебування. Щільні зразки зазвичай містять крупні зерна (> 10-20 мкм), які орієнтовані перпендикулярно прикладеному тиску. Головна перевага полягає в тому, що НР призводить до повного згущення високочистих фаз МАХ. Однак отримуються прості геометрії - в основному диски висотою до 4-5 мм і діаметром 50 мм, що вимагає подальшого етапу формування перед використанням.

3.2.3 Гаряче ізостатичне пресування

НІР призводить до високочистих і щільних фаз МАХ як НР, але без будь-якої переважної орієнтації / текстурування зерен через умови ізостатичного тиску. Ізотропні мікроструктури можуть бути корисними для деяких конкретних застосувань, але обробка та обладнання є більш складними. Початковий порошок повинен бути капсульований у відповідний скляний або металевий контейнер з подальшою термічною обробкою під аргоном при високих тисках (100-300 МПа) протягом декількох годин. Як результат, хоча синтез можливий, НІР застосовується рідко.

3.2.4 Спечене плазмове спікання

Підготовка зразків подібна до НР, але основна відмінність полягає в тепловому циклі. SPS дозволяє прискорити швидкість нагрівання (50-200 ° С / хв) і коротший час зупинки (<10 хвилин), ніж НР, обмежуючи ріст зерна. Крім того, можна використовувати більш низькі температури, щоб отримати щільні зразки між 1100 і 1400 ° С. Звичайні зразки - це диски висотою 4-5 мм і діаметром 20-30 мм, хоча

можливі також більші зразки діаметром 100 мм (рис. 7А). Основною перевагою SPS є повне ущільнення сильно чистої фази MAX з контрольованими мікроструктурними особливостями, від дрібних (<10 мкм) до грубих зерен. Однак головним обмеженням є знову ж проста геометрія отриманих зразків.

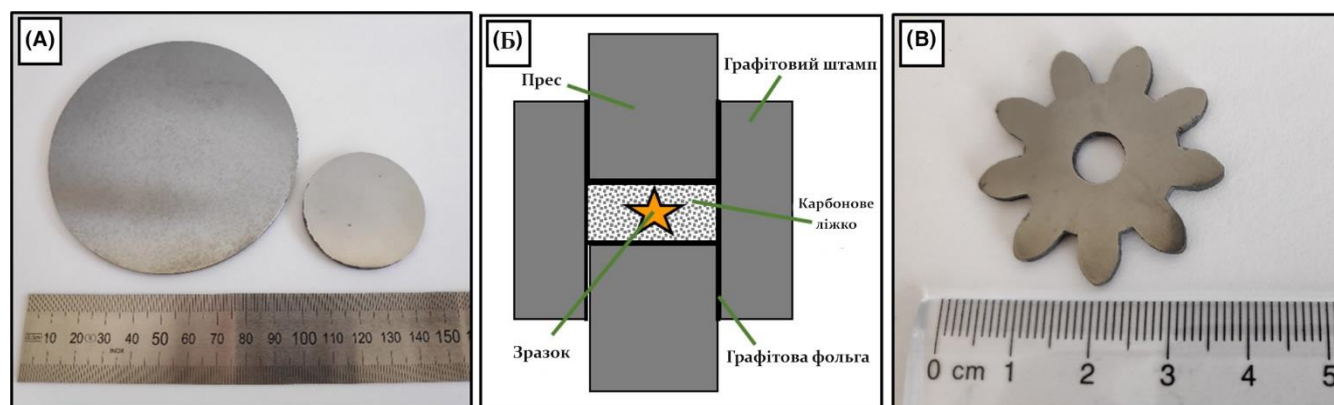


Рис. 3.2 - А, щільні зразки Cr_2AlC діаметром 100 і 45 мм, спікані за допомогою SPS, (Б) схема наближення вуглецевого шару SPS до складних форм агломерації, та с) дуже щільна (98,2%) шестерня Ti_2AlC , спечена за допомогою підходу до вуглецевого шару SPS

[9. [Processing of MAX phases: From synthesis to applications - Gonzalez-Julian - 2021 - Journal of the American Ceramic Society - Wiley Online Library](#)]

3.2.5 Мікрохвильова піч

Використання мікрохвильової печі - це метод нагрівання без тиску з високою швидкістю нагрівання, вибірковою зоною нагрівання та прямим подаванням та проникненням енергії. Це найменш досліджений процес методів SSR, хоча повідомляється про V_2AlC , Cr_2AlC , Ti_2AlN , Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 , Ti_2SiC , та Ti_3SiC_2 . Початкові попередники нагріваються в атмосфері аргону зі швидкістю нагрівання до $200^\circ\text{C} / \text{хв}$, максимальні температури від 850°C до 1480°C , та час перебування до

30 хвилин. Зниження температури спікання пов'язане з посиленою дифузією видів через їх взаємодію з мікрохвиль та повідомили про зменшення енергії активації на КДж / моль для утворення Ti_3SiC_2 . Синтезовані гранули мають високу чистоту зі значеннями до 97,5% та розміром зерен в діапазоні від 1 до 10 мкм. Синтезовані гранули зазвичай є пористими, хоча для Ti_3SiC_2 , легованого алюмінієм, повідомляється про відносну щільність до 95%. Як наслідок, для отримання порошків додають стадію подрібнення. Перевагами є висока чистота, короткі термічні цикли, простота, економія енергії та витрат, а також зниження максимальної температури. Однак MW має деякі обмеження при синтезі великих зразків через градієнти температури.

3.3 Розплавлені процеси

Реактивна інфільтрація розплаву (RMI) та розплавлена сіль (MS) класифікуються як розплавлені процеси, оскільки бере участь рідка фаза. Можливо, RMI та MS не є найпривабливішими методами синтезу певної фазової кераміки MAX для фундаментальних досліджень, але вони можуть суттєво сприяти переробці складних компонентів та синтезу порошків MAX фази.

3.3.1 Реактивна інфільтрація розплаву

RMI заснована на інфільтрації розплавленого металу в пористу заготовку з подальшою їх реакцією на синтез необхідного матеріалу. Цей метод широко застосовується для обробки композитів SiC / SiC та C / SiC , де заготовка на основі волокон SiC або C та пориста вуглецева матриця інфільтрується розплавленим кремнієм при температурах $1450\text{ }^\circ\text{C}$ або вище. Ця стратегія передбачає також

використовувались для синтезу Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 та Ti_2SnC , шляхом інфільтрації та подальшої реакції розплавленого кремнію, алюмінію та олова відповідно. Спочатку виробляється пориста заготовка, де повідомляється про такі композиції, як TiC_x ($0,5 < x < 1$), TiC / C , TiC / TiO_2 або TiC / Ti . Потім пористі заготовки інфільтруються розплавленим металом при високій температурі в атмосфері аргону. Кремній просочується при $1500\text{ }^\circ\text{C}$ - $1600\text{ }^\circ\text{C}$, тоді як алюміній та олово вимагали більш низьких температур, $> 1000\text{ }^\circ\text{C}$ та $> 500\text{ }^\circ\text{C}$, відповідно. Однак для сприяння реакції синтезу Ti_3AlC_2 та Ti_2SnC необхідні більш високі температури близько $1400\text{ }^\circ\text{C}$ та $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Можна досягти зразків із відносною щільністю близько 90% -95%, але вихід зазвичай є низьким через наявність карбідів, непрореагованого металу та інтерметалідів. Крім того, РМІ також використовувався для розробки КМЦ на основі МАХ фаз, зокрема Ti_3SiC_2 , зміцнених частинками SiC або вуглецевими волокнами.

3.3.2 Розплавлена сіль

МС - це метод синтезу при високій температурі, де реакціям і дифузії іонів і катіонів сприяє рідка фаза, саме розплавлена сіль. Дифузія посилюється в рідкому середовищі порівняно з твердотільною реакцією, отже, температури синтезу можуть бути знижені, хоча вони обмежуються випаровуванням солі. Обробка відносно проста і передбачає змішування попередників з сіллю з подальшим холодним пресуванням для утворення гранул. Зазвичай надлишок елемента "А", до 20 ат.%, Додається для протидії втратам. Звичайні солі зазвичай включають $NaCl$ або комбінацію $NaCl$ і KCl . Потім гранули поміщають у тигель та нагрівають до температури близько $1300\text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфері аргону, щоб уникнути окислення. Максимальна температура залежить від обраної системи, значення становить близько $1000\text{ }^\circ\text{C}$ - $1200\text{ }^\circ\text{C}$ для Cr_2AlC $1000\text{ }^\circ\text{C}$ для Ti_2AlC $1200\text{ }^\circ\text{C}$ - $1300\text{ }^\circ\text{C}$ для Ti_3AlC_2 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ для Ti_3SiC_2 і $1050\text{ }^\circ\text{C}$ для V_2AlC (хоча додатковий етап відпалу при $1400\text{ }^\circ\text{C}$ збільшує чистоту фази). Після охолодження гранули промивають гарячою водою для

видалення залишкової солі та фільтрують для отримання сипучих порошків. Чистота порошків висока (> 95 мас.%), Але вторинні фази та залишки солі важко повністю усунути. Розмір частинок залежить від попередників, співвідношення попередників до солі та термічної обробки, але він коливається в межах від ~ 100 нм до ~ 10 мкм. Співвідношення попередників до солі зазвичай становить 1: 1, але різні співвідношення дозволяють контролювати морфологію та розмір частинок синтезованих порошків МАХ-фази. Нещодавно повідомляється про новий процес під назвою Синтез розплавленої солі (MS3) потенціал методу РС. MS3 заснований на капсулюванні гранул у солі, наприклад KBr, що дозволяє синтезувати на повітрі замість аргону. Капсуляція солі повинна бути газонепроникною, щоб запобігти окисленню попередників до плавлення солі. Після розплаву солі уникають окислення, оскільки гранула повністю занурена в розплавлену сіль. Процес MS3 був продемонстрований для різних фаз МАХ, таких як Ti_3SiC_2 , Ti_2AlN , Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 і V_2AlC , а також $MoAlB$ і Cr_2AlB_2 .

Крім того, МАХ-фази можуть бути синтезовані за допомогою електрохімічного процесу на основі MS. Спочатку суміш оксидів, таких як $Cr_2O_3 / Al_2O_3 / C$ або $TiO_2 / Al_2O_3 / C$ для Cr_2AlC та Ti_3AlC_2 , відповідно, консолідується при високій температурі. Ця гранула виконує роль катода, а графітові бари є анодом. Ці електроди вводяться в розплавлену сіль (тобто $CaCl_2$) при високій температурі, яка діє як електроліт, і застосовується постійна напруга приблизно 3 В. Протікає електрохімічна реакція, утворюючи гранулу з дуже щільною фазою МАХ із розміром зерен близько 10-15 мкм. Крім того, процес MS може бути використаний для синтезу нових фаз МАХ шляхом заміни елемента "А" у розплавленому сольовому середовищі. Nb_2CuC і $Ti_2(Al_xCu_{1-x})N$ синтезовані з порошків Nb_2AlC і Ti_2AlN із використанням солі $CuCl_2$ або CuI при $600^\circ C$ протягом 7 годин в атмосфері аргону.

MS3 простий, легкий, дешевий та масштабований (рис. 6). Крім того, для цього не потрібно спеціального обладнання, оскільки достатньо звичайної відкритої печі з максимальною робочою температурою $1300^\circ C$. Крім того, синтез відбувається при проміжних температурах ($900^\circ C$ - $1300^\circ C$) і не вимагає жодної стадії розмелювання

для отримання порошків. Розмір зерен можна контролювати, а процес є універсальним, оскільки можуть бути використані електрохімічні реакції з використанням дешевих оксидів та синтезуватися нові МАХ-фази. Основними недоліками є високий вміст води, необхідний для етапу промивання, і неможливість повністю згустити об'ємні зразки за один етап.

3.4 Пористі архітектури

Пористі структури МАХ фази мають відмінне поєднання таких властивостей, як низька щільність, хороша стійкість до корозії та окислення, висока площа поверхні, оброблюваність, чудові механічні властивості та електропровідність. Зміст і розмір пористості можна точно контролювати шляхом обробки, який класифікується за трьома основними групами: шаблон для жертвопринесення, метод копіювання та пряме спінювання (Рисунок 3.3) . Крім того, неповне ущільнення, очевидно, спричинює пористий матеріал, але у цьому випадку розмір пористості не можна контролювати (Рис. 3.4) .

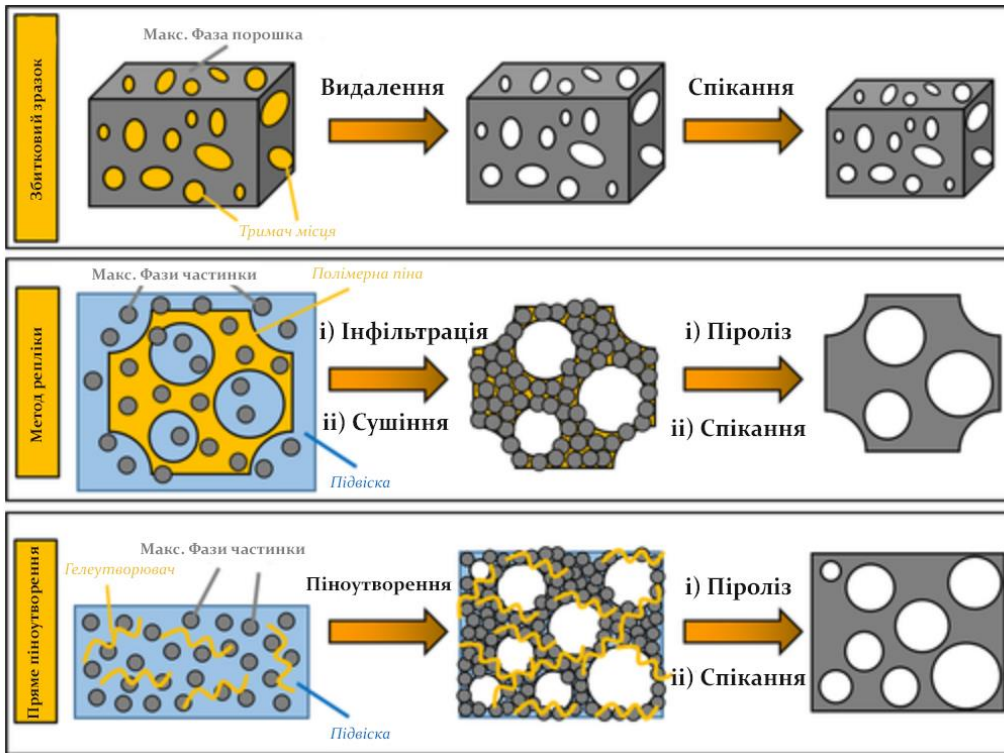


Рис. 3.3 - Схема шаблону тримача простору, метод репліки та прямого піноутворення для виробництва фазових пористих архітектур MAX

[10. [Processing of MAX phases: From synthesis to applications - Gonzalez-Julian - 2021 - Journal of the American Ceramic Society - Wiley Online Library](#)]

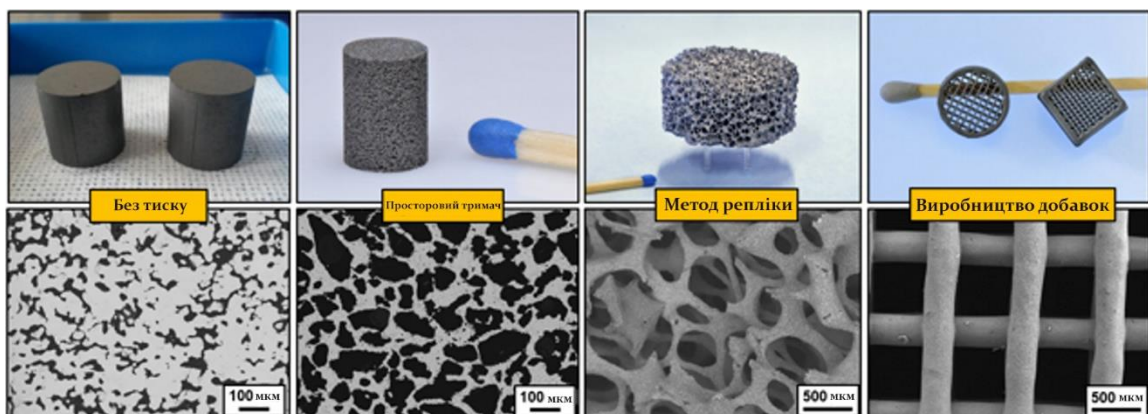


Рис. 3.4 - Фотографії та мікрофотографії SEM пористих конструкцій Cr₂AlC, оброблених безпировим спіканням, технікою просторових тримачів, методом копіювання та виготовленням добавок

[11. [Processing of MAX phases: From synthesis to applications - Gonzalez-Julian - 2021 - Journal of the American Ceramic Society - Wiley Online Library](#)]

3.5 Покриття

Дуже чисті та щільні тонкі плівки можуть наноситися PVD при досить низьких температурах, що, безумовно, може бути визначальним для покриття чутливих підкладок. Товщина цих плівок зазвичай коливається від декількох нм до ~ 50 мкм, але для більш товстих покриттів переважні технології терморозпилення. Коротко кажучи, осадження термічним розпиленням базується на викиді та прискоренні нагрітих та / або розплавлених частинок до основи. Можна отримати покриття до декількох міліметрів. Зазвичай для прискорення (100-500 м / с) частинок та їх нагрівання / розплавлення потрібні високі температури газів (> 10 000 ° C). Однак МАХ-фази можуть окислюватися та деградувати внаслідок цих високих температур газу та властивих їм неконгруентних плавлень, навіть за низького часу польоту частинок (<10-2 с). Так було під час осадження комерційних порошоків Ti₂AlC (початкова чистота 68,3%) плазмовим розпилювачем, де покриття були недостатньо щільними і мали лише 26% чистоти Ti₂AlC.²³⁷ Однією з альтернатив було використання високої температури газу для синтезу МАХ фаз in-situ під час обприскування. Вихідна сировина, що складається з порошоків Ti, Si та графіту, осідала плазмовим розпилювачем, але дуже короткий час (~ 10-4 с) обмежував утворення Ti₃SiC₂, досягаючи чистоти нижче 20% . Подібні результати були отримані після осадження Cr , Al та графітових порошоків плазмовим розпиленням, де

вихід Cr_2AlC становив лише 1,6 мас.%, що зросло до 23,7% після процесу відпалу при 800°C .

Найкраща альтернатива - уникати високих температур під час розпилення, таких як високошвидкісне кисневе паливо (HVOF) та холодне розпилення (CS), які використовують більш низькі температури газів, але більш високі швидкості для забезпечення достатньої кінетичної енергії частинок. Температури газу сильно знижуються до $2000\text{-}3000^\circ\text{C}$ та $300\text{-}1000^\circ\text{C}$ для HVOF та CS, відповідно, тоді як швидкість руху частинок коливається від 400 до 700 м / с та від 700 до 900 м / с. Високощільні покриття Ti_2AlC товщиною 200 мкм і прилипаючі підкладки Ti_2AlC наносились на підкладки Inconel за допомогою газового HVOF, хоча чистота становила лише 53 мас.%. Товщина -200 мкм містила частинки TiC та TiAl_3 . Незважаючи на високу щільність, товщину та адгезію покриттів HVOF, температура газу все ще змушує фази MAX розкладатися на карбіди та інтерметаліди. Ступінь деградації фаз MAX зменшується, коли порошки осідають CS. Більшість керамічних виробів неможливо осадити CS, але реакція на зсув і висока деформаційність фаз MAX дозволяють таку можливість (панель А). Прибл. Покриття Ti_2AlC товщиною 90 мкм з високою щільністю і хорошою адгезією наносились на підкладки Zircaloy-4. Загалом чистота підтримується CS, хоча покриття, як правило, мають тріщини між плямами. Високочисті порошки Cr_2AlC наносили CS (Рисунок 10 А, Б), отримання високочистих покриттів ($> 98\%$ за Рітвельдом) з переважно орієнтованими частинками. Що стосується інших фазових покриттів MAX, оброблених CS, було виявлено деякі тріщини між бризками, що призвело до кінцевої відносної щільності до 91%. CS, безумовно, є хорошою технікою для розробки фазових покриттів MAX, оскільки зберігається чистота і можуть бути досягнуті великі товщини і відносно висока щільність. Однак для збільшення щільності покриттів необхідна оптимізація характеристик порошку.

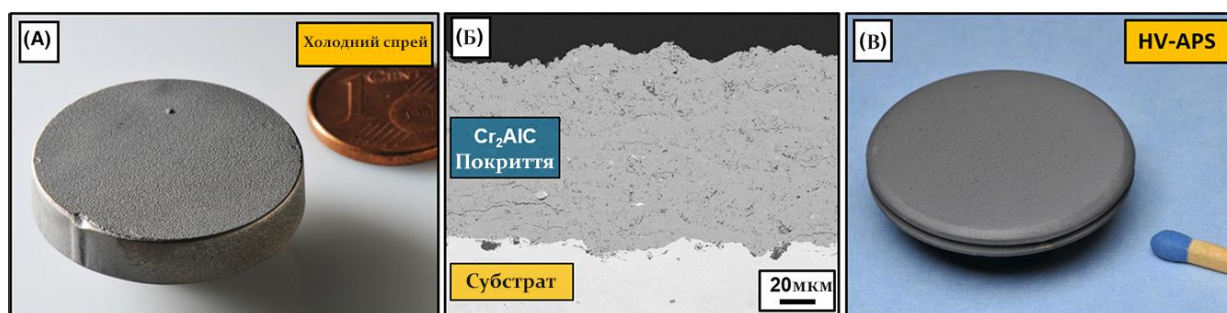


Рис. 3.5 - А, фотографія покриття Cr_2AlC на Inconel 738 холодним розпилювачем, (Б) поперечний переріз покриття Cr_2AlC CS, (В) фотографія покриття Cr_2AlC , нанесеного високою швидкістю - розпилення атмосферної плазми

[12. [Processing of MAX phases: From synthesis to applications - Gonzalez-Julian - 2021 - Journal of the American Ceramic Society - Wiley Online Library](#)]

Високошвидкісний атмосферний плазмовий розпилювач (HV - APS) і рідкий плазмовий розпилювач (LPS) використовувались для нанесення покриттів Cr_2AlC і Ti_3AlC_2 . Cr_2AlC товщиною до 100 мкм і відносною щільністю до 93% наносили на нержавіючу сталь і Inconel 738 від HV - APS (малюнок 10 С). Покриття демонстрували хорошу адгезію, але Cr_2AlC частково розкладався. Крім того, покриття Cr_2AlC використовувались як зв'язувальне покриття між підкладкою Інконеля та звичайним пористим шаром ТВС YSZ. Система Inconel / Cr_2AlC / YSZ була випробувана на установці пальника при 1400 ° С (температура поверхні) і витримала 745 циклів, що вказує на те, що Cr_2AlC має високий потенціал як зв'язувального покриття. Щодо осадження порошків Ti_3AlC_2 LPS, покриттів були товщиною 10-20 мкм з високою щільністю та чистотою, незважаючи на очікувану температуру вище 2200 К під час осадження. Розчинник і рН відіграють визначальну роль, але для підтвердження та поліпшення цих перспективних результатів потрібні додаткові дослідження. Нарешті, коротко досліджено електрофоретичне осадження (EPD) для розробки покриттів МАХ фази, однак у покриттях спостерігалися проблеми пористості. Порошки $\text{Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$ наносили при 3 В на підкладки оксиду індію з оловом із суспензії з твердим навантаженням 1 об.% При рН 9 без будь-якого диспергатора. Покриття не були

щільними та мали переважну орієнтацію (00 л). Крім того, пористі покриття Ti_3SiC_2 наносили EPD при 10 В з використанням 4,3 мас.% Твердого навантаження при рН 9. Потім тонке покриття швидко ущільнювали за допомогою лазера для 3D-друку, але після спікання залишається лише частина Ti_3SiC_2 .

3.6 Тонкі плівки

Фізика тонких плівок — це розділ матеріалознавства, що досліджує шари матеріалів товщина від одного моношару до декількох мікрметрів. Протягом останніх десятиліть, область фізики тонких плівок розширилася як область дослідження, так і за кількістю додатків. Найбільш простим застосуванням тонких плівок є покриття сипучого матеріалу відповідним покриття. Взаємодія з навколишнім середовищем відбувається на поверхні, а отже, і на належній поверхні модифікація може призвести до покращення характеристик матеріалів, наприклад, до зниження тертя, збільшення стійкості до пошкоджень, привабливий зовнішній вигляд тощо, що полегшує виготовлення та нижча вартість сипучого матеріалу під ним. Більш просунуті застосування включають укладання різних матеріалів різної товщини на багат шарові структури, де кінцева продуктивність визначається не однорідною фільм, а скоріше комбінація фільмів, також включаючи ефекти від інтерфейсів між ними. Прикладами багат шарових пристроїв є, наприклад, дзеркала Брегга, що використовуються в оптоелектроніці та жорсткому диску. накопичувачі для магнітного запису, останні засновані на ефекті гігантського магнітоопору в укладання ферромагнітних/немагнітних шарів.

Висновок

Більша частина робіт за останні два десятиліття була зосереджена на характеристиці властивостей. Загалом, механізми добре зрозумілі, хоча залишаються деякі відкриті питання, тобто існування рипплокацій, модуля Вейбулла та механізмів повзучості. Наступним завданням є дослідження реакції за реалістичних умов навколишнього середовища та тривалої дії (> місяців). Це особливо визначально для конструкційних матеріалів та покриттів для високих температур, таких як системи CSP та ядерна обшивка, але випробування вимагають складної інфраструктури та є дорогими. Однак окремі параметри (наприклад, водяна пара, корозійні частинки, CMAS, удари сторонніх предметів або тривала експозиція) можуть бути легко виміряні. Як вже згадувалося раніше, каталітична діяльність була недостатньо вивчена щодо високого потенціалу, кількості фаз та величезної кількості твердих розчинів / легування. Це величезне поле з багатьма можливостями для подальших досліджень.

Список використаних джерел

1. T. Schmidt, H. Assadi, F. Gärtner, H. Richter, T. Stoltenhoff, H. Kreye, and T. Klassen, "From particle acceleration to impact and bonding in cold spraying," *J Therm. Spray Technol.*, **18** [5-6] 794-808 (2009).
2. A. Loganathan, A. Sahu, C. Rudolf, C. Zhang, S. Rengifo, T. Laha, B. Boesl, and A. Agarwal, "Multi-scale tribological and nanomechanical behavior of cold sprayed Ti₂AlC MAX phase coating," *Surf. Coatings Technol.*, **334** [August 2017] 384-393 (2018).
3. H. Gutzmann, F. Gärtner, D. Höche, C. Blawert, and T. Klassen, "Cold spraying of Ti₂AlC MAX-phase coatings," *J Therm. Spray Technol.*, **22** [2-3] 406-412 (2013).
4. BR Maier, BL Garcia-Diaz, B. Hauch, LC Olson, RL Sindelar, and K. Sridharan, "Cold spray deposition of Ti₂AlC coatings for improved nuclear fuel cladding," *J Nucl. Mater.*, **466** 1-6 (2015).
5. T. Go, YJ Sohn, G. Mauer, and R. Vaßen, "Cold spray deposition of Cr₂AlC MAX phase for coatings and bond-coat layers," *J Eur. Ceram. Soc.*, **39** [4] 860-867 (2019).
6. JL Smialek, *Unusual Oxidative Limitations for Al-MAX Phases*. 2017.
7. S. Badie, A. Dash, YJ Sohn, R. Vassen, O. Guillon, and J. Gonzalez-Julian, "Synthesis, sintering and effect of surface roughness on oxidation of submicron Ti₂AlC," *J Am. Ceram. Soc.*, submitted (2020).
8. Sokol M, Natu V, Kota S, Barsoum MW. On the chemical diversity of the MAX phases. *Cell Press Rev.* 2019. 210-223.
9. Meng FL, Zhou YC, Wang JY. Strengthening of Ti₂AlC by substituting Ti with V. *Scr Mater.* 2005.69-72.

10. Zhang HB, Zhou YC, Bao YW, Li MS. Improving the oxidation resistance of Ti_3SiC_2 by forming a $\text{Ti}_3\text{Si}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{C}_2$ solid solution. *Acta Mater.* 2004.
 11. Gao H, Benitez R, Son W, Arroyave R, Radovic M. Structural, physical and mechanical properties of $\text{Ti}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)\text{C}_2$ solid solution with $x=0-1$. *Mater Sci Eng A.* 2016.197-208.
 12. Du YL, Sun ZM, Hashimoto H, Barsoum MW. Theoretical investigations on the elastic and thermodynamic properties of $\text{Ti}_2\text{AlC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ solid solution. *Phys Lett A.* 2009.78-82.
 13. Yu W, Mauchamp V, Cabioch T, Magne D, Gence L, Piraux L, et al. Solid solution effects in the $\text{Ti}_2\text{Al}(\text{C}_x\text{N}_y)$ MAX phases: Synthesis, microstructure, electronic structure and transport properties. *Acta Mater.* 2014.
 14. Naguib M, Bentzel GW, Shah J, Halim J, Caspi EN, Lu J, et al. New Solid solution MAX phases: $(\text{Ti}_{0.5}, \text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$, $(\text{Nb}_{0.5}, \text{V}_{0.5})_2\text{AlC}$, $(\text{Nb}_{0.5}, \text{V}_{0.5})_4\text{AlC}_3$ and $(\text{Nb}_{0.8}, \text{Zr}_{0.2})_2\text{AlC}$. *Mater Res Lett.* 2014.233-240.
 15. Liu Z, Wu E, Wang J, Qian Y, Xiang H, Li X, et al. Crystal structure and formation mechanism of $(\text{Cr}_{2/3}\text{Ti}_{1/3})_3\text{AlC}_2$ MAX phase. *Acta Mater.* 2014.186-193.
 16. Barsoum MW. MAX Phases: Properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides. Wiley VCH. 2013.
 17. Kushima A, Qian X, Zhao P, Zhang S, Li J. Ripplations in van der Waals layers. *Nano Lett.* 2015.
- Smialek JL. Oxidation of Al_2O_3 Scale-Forming MAX Phases in
18. Turbine Environments. *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci.* 2017.1-11.

19. Azina C, Mráz S, Hans M, Primetzhofer D, Schneider JM, Eklund P. Oxidation behaviour of V₂AlC MAX phase coatings. *J Eur Ceram Soc.* 2020.
20. Pei R, McDonald SA, Shen L, van der Zwaag S, Sloof WG, Withers PJ, et al. Crack healing behaviour of Cr₂AlC MAX phase studied by X-ray tomography. *J Eur Ceram Soc.* 2017.