

НАЦІОНАЛЬНИЙ НАУКОВИЙ ЦЕНТР “ХАРКІВСЬКИЙ ФІЗИКО
ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ” НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

*Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису*

Бортницька Маргарита Олександрівна

УДК: 539.234+620.1+621.793.18

ДИСЕРТАЦІЯ

**«ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ ІОННО-
ПЛАЗМОВИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ МАХ ФАЗ»**

Спеціальність 104 – «Фізика та астрономія»
(Галузь знань 10 – Природничі науки)

Подается на здобуття ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело


_____ Бортницька М.О.

Науковий керівник:

Купрін Олександр Сергійович, кандидат технічних наук, старший науковий
співробітник

Харків – 2024

АНОТАЦІЯ

Бортницька М.О. Закономірності формування та властивості іонно-плазмових покриттів на основі МАХ фаз. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 – Фізика та астрономія (Галузь знань 10 – Природничі науки). – Національний науковий центр “Харківський фізико-технічний інститут” Національної Академії Наук України, Харків, 2024.

Технології модифікації поверхні отримали широке застосування, як ефективний спосіб підвищення комплексних характеристик матеріалів. Перспективним матеріалом для багатофункціональних покриттів стійких до високотемпературного окислення, корозії, зношування, опромінення тощо є МАХ фази, які поєднують властивості кераміки та металів, що обумовлено їх особливою наношаруватою структурою і комбінованим типом зв'язку. Проте високі температури синтезу МАХ фаз є важливою перешкодою для їх широкого застосування. Використання іонно-плазмових методів фізичного осадження може дозволити значно знизити температуру синтезу за рахунок високої енергії частинок, які утворюють покриття. Тому актуальним є розроблення простих і економічних процесів синтезу покриттів з використанням багатокомпонентного катоду, що забезпечує стехіометрію МАХ фази.

Представлена дисертаційна робота спрямована на вивчення закономірностей формування структури іонно-плазмових покриттів, які осаджені з катодів на основі МАХ фаз системи Ti-Al-C та встановлення зв'язків між параметрами їх синтезу, хімічним складом, структурою і фізико-механічними властивостями.

Вперше проведені комплексні порівняльні дослідження складу, структури та властивостей покриттів, осаджених різними іонно-плазмовими методами з катодів на основі МАХ фаз системи Ti-Al-C, що були виготовлені гарячим пресуванням порошкових сумішей. Відпрацьовано процеси осадження якісних покриттів товщиною до 10 мкм на технологічно-значущих підкладках методами: іонного розпилення за допомогою дугового джерела газової плазми, вакуумно-дугового осадження та магнетронного розпилення.

Для досліджень складу і структури катодів та осаджених покриттів використовували рентгенофлуоресцентний аналіз, скануючу електронну мікроскопію з системою рентгеноспектрального енергодисперсійного мікроаналізу, Оже-спектроскопію, рентгеноструктурний аналіз. Визначали наступні властивості матеріалів: нанотвердість та модуль Юнга, опір зношуванню і кавітаційну стійкість, опір фретинг-втомі, стійкість до окислення та електропровідність.

Показано, що MAX фаза Ti_2AlC належить до важкорозпилюваних матеріалів. Коефіцієнт розпилення мішені на основі Ti_2AlC іонами Ar^+ у 1,5 рази нижчий, ніж мішені з титану, та знижується від 0,7 до 0,2 атом/іон при зменшенні енергії іонів від 1200 до 400 еВ. Внаслідок бомбардування іонами Ar^+ на поверхні мішені відбуваються фазові перетворення, пов'язані з розпадом MAX фази та селективним розпиленням легких елементів.

Встановлено, що при застосуванні катоду (мішені) на основі MAX фази Ti_2AlC магнетронні покриття мають хімічний склад, близький до складу катоду і стовбчасту наноструктуру незалежно від потужності розряду в діапазоні 600-2800 Вт. Елементний склад іонних і вакуумно-дугових покриттів при потенціалі підкладки 50 В також практично відповідає складу катоду, однак з ростом потенціалу до 100-200 В відносний вміст алюмінію в покриттях різко падає внаслідок селективного розпилення. Основною фазою в таких покриттях є твердий розчин алюмінію у кристалічній ґратці TiC , яка має кубічну структуру типу $NaCl$, що зумовлено низькою температурою підкладки ($\leq 450^\circ C$), невідповідністю стехіометрії і низькою енергією частинок, що формують покриття.

З'ясовано, що формуванню MAX фаз Ti_2AlC та Ti_3AlC_2 у вакуумно-дугових покриттях сприяють застосування катоду з підвищеним вмістом алюмінію та збільшення потужності іонного бомбардування поверхні росту важкими іонами, чого досягають введенням у вакуумну камеру аргону та/або легуванням матеріалу катода ніобієм (що замінює 10 – 20 ат.% Ti). За легування матеріалу катода оловом (що замінює до 50 ат.% Al) зростання вмісту MAX фази не спостерігали. У разі легування обома елементами, олово пригнічує вплив ніобію на підвищення вмісту MAX фази і стабілізує структуру карбиду TiC .

Виявлено, що вакуумно-дугове покриття $Ti_{0,65}Al_{0,07}C_{0,28}$ з двофазною структурою твердих розчинів на основі $TiC+(\alpha-Ti)$ має опір зношуванню і кавітаційну стійкість у 1,5-2 рази вищі, ніж широко застосовуване покриття TiN . При коефіцієнті тертя 0,5-0,6 питома швидкість зношування покриття $Ti_{0,65}Al_{0,07}C_{0,28}$ становить $1,26 \times 10^{-4}$ $mm^3/Нм$ за кімнатної температури і зменшується до $7,18 \times 10^{-5}$ $mm^3/Нм$ при $500^\circ C$. Легування матеріалу катода ніобієм має негативний вплив на трибологічні характеристики покриттів з двофазною структурою твердих розчинів на основі $TiC+Ti_3AlC_2$. Проте, за легування оловом питома швидкість зношування покриттів зменшується на порядок при температурі $20^\circ C$ і у 6 разів при температурі $500^\circ C$. При цьому вакуумно-дугове покриття, що містять МАХ фазу Ti_3AlC_2 , дозволяють підвищити опір фретинг-втомі сталевих зразків у 1,5 рази за легування матеріалу катода оловом і у 5 разів за відсутності легування оловом і ніобієм.

Встановлено, що магнетронні і вакуумно-дугове покриття з високим вмістом алюмінію демонструють високу стійкість до окислення при $600^\circ C$ впродовж 1000 год.: приріст маси вакуумно-дугового покриття, що містить МАХ фазу Ti_2AlC складає всього $0,07$ mg/cm^2 за високої поверхневої електропровідності $1,3 \cdot 10^6$ $См/м$ внаслідок утворення складних сполук $Ti-Al-(C,N,O)$.

Результати проведених досліджень доповнюють і розширюють існуючі уявлення про фізичні механізми формування структури та властивостей іонно-плазмових конденсатів. Вони є науковою основою для вибору оптимальних технологічних режимів формування функціональних покриттів на основі МАХ фаз з необхідними характеристиками з метою підвищення довговічності виробів зі сталей і титанових сплавів. Вакуумно-дугове покриття, осаджені з катодів на основі МАХ фази Ti_2AlC , у тому числі легованих оловом, перспективні для захисту сталей і титанових сплавів від кавітаційного і високотемпературного абразивного зношування та підвищення їх опору фретинг-втомі. Покриття, осаджені з використанням Ti_2AlC і $Ti_2(Al_{0,75}Sn_{0,25})C$ катодів рекомендовано для нанесення на титанові з'єднання середньотемпературних ($600^\circ C$) полегшених твердооксидних паливних комірок.

Ключові слова: MAX фаза, Ti-Al-C покриття, іонне розпилення, вакуумно-дугове осадження, магнетронне розпилення, склад катоду, твердість, зносостійкість, коефіцієнт тертя, стійкість до окислення.

ABSTRACT

Bortnytska M.O. Formation regularities and properties of ion-plasma coatings based on MAX phases - Qualification scientific work on the rights of manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in specialty 104 - Physics and Astronomy (Field of Knowledge 10 - Natural Sciences) - National Research Center "Kharkiv Institute of Physics and Technology" of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv, 2024.

Surface modification technologies are widely used as an effective way to improve the complex characteristics of materials. MAX phases, which combine the properties of ceramics and metals due to their special nanolayered structure and combined type of bonding, are a promising material for multifunctional coatings resistant to high-temperature oxidation, corrosion, wear, irradiation, etc. However, the high synthesis temperatures of MAX phases are an important obstacle to their widespread use. Application of ion-plasma methods of physical deposition can significantly reduce the synthesis temperature due to the high energy of the particles that form the coating. Therefore, it is important to develop simple and economical processes for the synthesis of coatings using a multicomponent cathode that provides MAX phase stoichiometry.

The presented thesis is aimed at studying the regularities of the structure formation of ion-plasma coatings deposited from cathodes based on MAX phases of the Ti-Al-C system and establishing the relationship between the parameters of their synthesis, chemical composition, structure and physical and mechanical properties.

For the first time, comprehensive comparative studies of the composition, structure and properties of coatings deposited by different ion-plasma methods from cathodes based on MAX phases of the Ti-Al-C system, which were made by hot pressing powder mixtures, were carried out. The processes of deposition of high-quality coatings up to 10 μm thick on technologically

significant substrates by the following methods were worked out: ion sputtering using an arc gas plasma source, vacuum arc deposition, and magnetron sputtering.

X-ray fluorescence analysis, scanning electron microscopy with an X-ray energy dispersive microanalysis system, Auger spectroscopy, and X-ray diffraction analysis were used to study the composition and structure of cathodes and deposited coatings. The following material properties were determined: nanohardness and Young's modulus, wear resistance and cavitation resistance, fretting fatigue resistance, oxidation resistance and electrical conductivity.

It has been shown that the MAX phase of Ti_2AlC belongs to the hard-to-spray materials. The sputtering coefficient of a target based on Ti_2AlC with Ar^+ ions is 1.5 times lower than that of titanium targets and decreases from 0.7 to 0.2 atoms/ion when the ion energy decreases from 1200 to 400 eV. As a result of bombardment with Ar^+ ions, phase transformations occur on the target surface associated with the decay of the MAX phase and selective sputtering of light elements.

It has been established that when using a cathode (target) based on the MAX phase of Ti_2AlC , magnetron coatings have a chemical composition close to that of the cathode and a columnar nanostructure regardless of the discharge power in the range of 600-2800 W. The elemental composition of ionic and vacuum-arc coatings at a substrate potential of 50 V also practically corresponds to the cathode composition, but with an increase in potential to 100-200 V, the relative aluminium content in the coatings drops sharply due to selective sputtering. The main phase in such coatings is a solid solution of aluminium in the TiC crystal lattice, which has a cubic structure such as NaCl, due to the low temperature of the substrate ($\leq 450^\circ C$), the mismatch of stoichiometry and the low energy of the particles forming the coating.

It has been found that the formation of the MAX phases Ti_2AlC and Ti_3AlC_2 in vacuum-arc coatings is facilitated by the use of a cathode with a high aluminium content and an increase in the power of ion bombardment of the growth surface with heavy ions, which is achieved by introducing argon into the vacuum chamber and/or doping the cathode material with niobium (replacing 10-20 at.% Ti). No increase in the MAX phase content was observed when the cathode material was alloyed with tin (replacing up to 50 at% Al). In the case of alloying with both elements, tin suppresses the effect of niobium on increasing the content of the MAX phase and stabilises the structure of TiC carbide.

It has been found that the vacuum-arc coating $\text{Ti}_{0.65}\text{Al}_{0.07}\text{C}_{0.28}$ with a two-phase structure of solid solutions based on $\text{TiC}+(\alpha\text{-Ti})$ has a wear resistance and cavitation resistance 1.5-2 times higher than the widely used TiN coating. With a friction coefficient of 0.5-0.6, the specific wear rate of the $\text{Ti}_{0.65}\text{Al}_{0.07}\text{C}_{0.28}$ coating is $1.26 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ at room temperature and decreases to $7.18 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ at 500°C . Alloying the cathode material with niobium has a negative effect on the tribological characteristics of coatings with a two-phase structure of solid solutions based on $\text{TiC}+\text{Ti}_3\text{AlC}_2$. However, with tin alloying, the specific wear rate of coatings decreases by an order of magnitude at 20°C and by a factor of 6 at 500°C . At the same time, vacuum-arc coatings containing the MAX phase of Ti_3AlC_2 can increase the resistance to fretting fatigue of steel samples by 1.5 times when the cathode material is alloyed with tin and by 5 times in the absence of tin and niobium alloying.

It was established that magnetron and vacuum-arc coatings with a high aluminium content demonstrate high resistance to oxidation at 600°C for 1000 h: the mass gain of the vacuum-arc coating containing the MAX phase of Ti_2AlC is only $0.07 \text{ mg}/\text{cm}^2$ with a high surface electrical conductivity of $1.3 \cdot 10^6 \text{ S}/\text{m}$ due to the formation of complex Ti-Al-(C,N,O) compounds.

The results of the research complement and extend the existing understanding of the physical mechanisms of formation of the structure and properties of ion-plasma condensates. They are the scientific basis for selecting optimal technological modes for the formation of functional coatings based on MAX phases with the required characteristics to increase the durability of products made of steel and titanium alloys. Vacuum-arc coatings deposited from cathodes based on the Ti_2AlC MAX phase, including tin-alloyed ones, are promising for protecting steels and titanium alloys from cavitation and high-temperature abrasive wear and increasing their resistance to fretting fatigue. Coatings deposited using Ti_2AlC and $\text{Ti}_2(\text{Al}_{0.75}\text{Sn}_{0.25})\text{C}$ cathodes are recommended for application to titanium joints of medium-temperature (600°C) lightweight solid oxide fuel cells.

Keywords: MAX phase, Ti-Al-C coating, ion sputtering, vacuum arc deposition, magnetron sputtering, cathode composition, hardness, wear resistance, friction coefficient, oxidation resistance.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ
Наукові праці в наукових фахових виданнях України, що входять до
міжнародних наукометричних баз Scopus та Web of Science:

1. Kuprin A.S., Prikhna T.A., Reshetnyak E.N., **Bortnitskaya M.A.**, Kolodiy I.V., Belous V.A., Dub S.N., Ilchenko A.V., Sverdun V.B. Coatings deposition by ion-plasma sputtering of MAX phase Ti₂AlC target. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2020. Vol.12. Iss. 5. Art. 05031.

[https://doi.org/10.21272/jnep.12\(5\).05011](https://doi.org/10.21272/jnep.12(5).05011)

(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, аналізі літературних даних, проведенні експериментів по осадженню покриттів, вимірюванню елементного складу та твердості зразків з покриттям, інтерпретації результатів.)

2. **Bortnitskaya M.A.**, Reshetnyak E.N., Kuprin A.S., Prikhna T.A., Sverdun V.B., Kolodiy I.V., Belous V.A., Marinin V.G., Serbenyuk T.B. Structure and Mechanical Characteristics of Ti₂AlC MAX Phase Cathodes and Deposited Ion-Plasma Coatings. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2021. Vol.13. Iss. 5. Art. 05031.

[https://doi.org/10.21272/jnep.13\(5\).05031](https://doi.org/10.21272/jnep.13(5).05031)

(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, аналізі літературних даних, проведенні експериментів по осадженню покриттів, вимірюванню елементного складу та твердості зразків з покриттям, інтерпретації результатів.)

3. Reshetnyak E.N., Kuprin A.S., Prikhna T.A., **Bortnitskaya M.A.**, Belous V.A. Synthesis, structure and protective properties of PVD MAX phase coatings. A review. Part I. MAX phase coatings deposition. *Problems of Atomic Science and Technology*. 2023. Vol. 147. Iss.5. P. 111-125.

<https://doi.org/10.46813/2023-147-111>

(Особистий внесок здобувача: участь у аналізі літературних даних, написанні статті.)

4. Reshetnyak E.N., Kuprin A.S., Prikhna T.A., **Bortnitskaya M.A.**, Belous V.A. Synthesis, structure and protective properties of PVD MAX phase coatings. A review. Part II. Structure, properties, application prospects. *Problems of Atomic Science and Technology*. 2024. Vol. 150. Iss.2. P. 76-96.

<https://doi.org/10.46813/2024-150-076>

(Особистий внесок здобувача: участь у аналізі літературних даних, написанні статті.)

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації у періодичних наукових виданнях інших держав, які входять до міжнародних наукометричних баз Scopus або Web of Science:

5. Prikhna T.A., Ostash O.P., Kuprin A.S., Podhurska V.Ya., Serbenyuk T.B., Gevorkyan E.S., Rucki M., Zurowski W., Kucharczyk W., Sverdun V.B., Karpets M.V., Ponomaryov S.S., Vasyliv B.D., Moshchil V.E., **Bortnitskaya M.A.** A new MAX phases-based electroconductive coating for high-temperature oxidizing environment. *Composite Structures*. 2021. Vol. 227. Art. 114649.

<https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.114649>

(Особистий внесок здобувача: участь у підготовці зразків, осадженні покриттів, вимірюванню твердості зразків, інтерпретації результатів)

6. Podhurska V., Prikhna T., Ostash O., Vasyliv B., Holovatyuk Y., Sverdun V., Serbeniuk T., Kuprin O., **Bortnitskaya M.** Investigation of Long-Term Oxidation Resistance of Titanium Alloys with a Coating Based on Ti–Al–C System Nanocomposites. *Springer Proceedings in Physics*. 2023. Vol. 279. P. 59-66.

https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-031-18096-5_6

(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, аналізі літературних даних, осадженні покриттів, вимірюванні твердості зразків, інтерпретації результатів)

7. Podhurska V.Ya., Kuprin O.S., Chepil R.V., Ostash O.P., Prikhna T.O., Sverdun V.B., **Bortnytska M.O.** Physicomechanical Properties of Coatings Based on Max Ti_2AlC and $(Ti, Nb)_2AlC$ Phases at 20°C and 500°C. *Materials Science*. 2023. P. 1-8.

<https://link.springer.com/article/10.1007/s11003-023-00737-8>

(Особистий внесок здобувача: участь у аналізі літературних даних, осадженні покриттів, інтерпретації результатів)

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації у періодичних наукових виданнях інших держав:

8. Podhurska V., Kuprin O., **Bortnitskaya M.**, Ostash O., Prikhna T., Chepil R., Sverdun V., Kolodiy I., Belous V. Structural and Tribology Properties of Ti-Al-C Coatings Deposited by Vacuum Arc Method. *Solid State Phenomena*. 2024. Vol. 355. P. 107-115.

<https://doi.org/10.4028/p-w89OBM>

(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, аналізі літературних даних, осадженні покриттів, інтерпретації результатів)

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

9. **Бортницька М.О.**, Білоус В.А., Купрін О.С., Овчаренко В.Д., Колодій І.В., Решетняк О.М., Ільченко О.В., Толмачова Г.М., Пріхна Т.О., Дуб С.М., Сverdun В.Б. Захисні покриття отримані при іонно-плазмовому розпиленні мішені із МАХ фази Ti_2AlC . *IV Міжнародна конференція «Високочисті матеріали: отримання, застосування, властивості»*. 12-15 вересня: тези доп. Харків, Україна 2017. С. 49.

(Особистий внесок здобувача: участь у проведенні аналізу літературних даних, участь у формулюванні задач дослідження, осадженні покриттів, вимірюванні твердості зразків, інтерпретації результатів, постерна доповідь)

10. **Бортницька М.О.**, Білоус В.А., Купрін О.С., Овчаренко В.Д., Колодій І.В., Решетняк О.М., Ільченко О.В., Толмачова Г.М. Захисні покриття на основі МАХ фази Ti_2AlC . *XIII міжнародна наук.-техніч. конференція молодих вчених та фахівців «Проблеми сучасної ядерної енергетики»*. 18-20 жовтня: тези доп. Харків, Україна 2017. С. 38.

(Особистий внесок здобувача: участь у проведенні аналізу літературних даних, підготовці зразків, осадженні покриттів, вимірюванні твердості зразків, інтерпретації результатів, доповідь)

11. Kuprin A., Belous V., Prikhna T., Marinin V., Kovalenko V., Kolodiy I., Dub S., **Bortnitskaya M.**, Ilchenko A. Cavitation wear of the MAX-phase Ti_2AlC and vacuum arc coatings on its basis. *10th International Conference: Advanced Materials and Technologies*, 24-26 October, Ninghai, China 2018. P. 117.

(Особистий внесок здобувача: участь у проведенні аналізу літературних даних, участь у формулюванні задач дослідження, осадженні покриттів, вимірюванні твердості зразків, інтерпретації результатів)

12.Пріхна Т.О., Купрін О.С., **Бортницька М.О.**, Білоус В.А., Маринин В.Г., Коваленко В.І., Колодій І.В., Ільченко О.В. Кавітаційне та ерозійне зношення МАХ-фази Ti_2AlC та вакуумно-дугових покриттів на її основі. *XVI Міжнародна наук.-техніч. конференція молодих вчених та фахівців «Проблеми Сучасної Ядерної Енергетики»* 14-16 листопада: тези доп. Харків, Україна 2018. С. 6-7.

(Особистий внесок здобувача: участь у проведенні аналізу літературних даних, участь у формулюванні задач дослідження, осадженні покриттів, вимірюванні твердості зразків, інтерпретації результатів, доповідь)

13.Т.О. Пріхна, О.С. Купрін, В.Я. Подгурська, О.П. Остащ, Т.Б. Сербенюк, В.Б. Сverdun, М.В. Карпець, Б.Д. Васильїв, **М.О. Бортницька**. Нове електропровідне покриття на основі МАХ фази Ti_2AlC для високотемпературного середовища. *XIV Міжнародна конференція «Високочисті матеріали: отримання, застосування, властивості»* 13-15 вересня: тези доп. Харків, Україна 2021. С. 62.

(Особистий внесок здобувача: участь у проведенні аналізу літературних даних, участь у формулюванні задач дослідження, осадження покриттів, вимірюванню твердості зразків, інтерпретації результатів, постерна доповідь)

14.Prikhna T.A., Serbenyuk T.B., Ostash O.P., Kuprin A.S., Podhurska V.Ya., Sverdun V.B., Ponomaryov S.S., Karpets M.V., Moshchil V.E., Tolmachova G.N., **Bortnitskaya M.A.**, Zimych T.V., Matsenko A.V. MAX phases-based electroconductive coating for application in oxidizing environment at high-temperatures. *46th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites (ICACC2022)*. 23–28 January, Daytona Beach 2022. Virtual only.

(Особистий внесок здобувача: участь у проведенні аналізу літературних даних, участь у формулюванні задач дослідження, осадження покриттів, інтерпретації результатів)

15.Podhurska V.Ya., Prikhna T.O., Ostash O.P., Sverdun V.B., Kuprin A.S., Serbeniuk T.B., **Bortnitskaya M.A.** Investigation of long-term oxidation resistance of titanium alloy with

a Ti,Me-Al-C nanocomposite coating. *International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2022)*, 25-27 August, Lviv, Ukraine 2022. P. 196.

(Особистий внесок здобувача: участь у проведенні аналізу літературних даних, осадження покриттів, інтерпретації результатів, написання тез)

16. Prikhna T.A., Serbenyuk T.B., Ostash O.P., Kuprin A.S., Podhurska V.Ya., Büchner B., Sverdun V.B., Ponomaryov S.S., Karpets M.V., Moshchil V.E., Tolmachova G. N., **Bortnitskaya M.A.**, Matsenko A.V. MAX phases-based electro conductive and were resistant coating for application in oxidizing environment at high-temperatures. *Twenty-Third Annual Conference YUCOMAT 2022; Twelfth World Round Table Conference On Sintering XII WRTCS* August 29 – September 2, Herceg Novi 2022. P. 56.

(Особистий внесок здобувача: участь у проведенні аналізу літературних даних, осадження покриттів, інтерпретації результатів)

17. **Бортницька М.О.**, Білоус В.А., Прихна Т.О, Купрін О.С. Перспективи застосування матеріалів на основі MAX фаз в ядерній енергетиці. *XVI Міжнародна науково-технічна конференція молодих вчених та фахівців «Проблеми сучасної ядерної енергетики»* 16 – 18 листопада: тези доп. Харків, Україна 2022. С. 41.

(Особистий внесок здобувача: участь у проведенні аналізу літературних даних, участь у формулюванні задач дослідження, інтерпретації результатів, написання тез)

18. **Bortnitskaya M.A.**, Podhurska V.Ya., Kuprin A.S., Prikhna T.O., Ostash O.P., Sverdun V.B., Serbeniuk T.B., Belous V.A. Tribology Properties of Coatings Based on MAX Phase $Ti_2(Al,Sn)C$. *International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2023)*, 16-19 August, Bukovel, Ukraine 2023. P.146.

(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, інтерпретації результатів, написання тез)

19. Podhurska V., Kuprin O., **Bortnitskaya M.**, Ostash O., Prikhna T., Chepil R., Sverdun V., Kolodiy I., Belous V. Tribology Properties of Ti_2AlC MAX Phase Based Coatings Deposited by Vacuum Arc Method. *8-th International Materials Science Conference HighMatTech-2023* October 2-6, Kyiv, Ukraine 2023. P. 91.

(Особистий внесок здобувача: участь у проведенні аналізу літературних даних, участь у формулюванні задач дослідження, інтерпретації результатів).

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ, УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА ТЕРМІНІВ	16
ВСТУП.....	17
РОЗДІЛ 1. ФОРМУВАННЯ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ МАХ ФАЗ ІОННО-ПЛАЗМОВИМИ МЕТОДАМИ.....	23
1.1. Структура та властивості МАХ фаз	25
1.2. Методи синтезу покриттів на основі МАХ фаз	27
1.2.1. Іонно-плазмове осадження.....	30
1.2.2. Магнетронне осадження.....	34
1.2.3. Вакуумно-дугове осадження.....	38
1.2.4. Комбіновані методи осадження.....	40
1.3. Властивості покриттів на основі МАХ фаз.....	41
1.3.1. Ерозійна стійкість.....	41
1.3.2. Трибологічні властивості	42
1.3.3. Стійкість до окислення	44
1.4. Сфери застосування покриттів на основі МАХ фаз.....	47
Висновки до розділу 1	52
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	54
2.1. Методика виготовлення катодів (мішеней) на основі МАХ фаз	54
2.2. Методики застосовані для осадження покриттів.....	55
2.2.1. Іонне розпилення за допомогою дугового джерела газової плазми	55
2.2.2. Вакуумно-дугове осадження.....	56
2.2.3. Магнетронне розпилення	58
2.3. Методики дослідження складу і структури зразків.....	59
2.3.1. Методики визначення товщини та вивчення морфології покриттів	59
2.3.2. Методики визначення елементного складу.....	59
2.3.3. Рентгеноструктурний аналіз	61

2.4. Методи дослідження властивостей матеріалів	62
2.4.1. Вимірювання мікротвердості	62
2.4.2. Наноіндентування покриттів	62
2.4.3. Дослідження кавітаційної стійкості	64
2.4.4. Дослідження стійкості до окислення на повітрі	65
2.4.5. Трибологічні випробування та випробування на опір фретинг-втомі	65
2.4.6. Вимірювання електропровідності	67
Висновки до розділу 2	67
РОЗДІЛ 3. ОСОБЛИВОСТІ ПРОЦЕСІВ СИНТЕЗУ, СКЛАД І СТРУКТУРА	
ПОКРИТТІВ	68
3.1. Особливості застосування катодів (мішеней) на основі МАХ фаз для іонно-плазмового осадження покриттів	68
3.2. Склад і структура покриттів, отриманих методом іонного розпилення	76
3.3. Склад і структура вакуумно-дугових покриттів	81
3.3.1. Покриття осаджені із катодів на основі МАХ фаз системи Ti-Al-C	81
3.3.2. Покриття осаджені із катодів на основі МАХ фаз системи Ti-Al-C із додаванням Nb та Sn	87
3.4. Склад і структура покриттів, отриманих методом магнетронного розпилення	92
Висновки до розділу 3	96
РОЗДІЛ 4. МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТІВ	98
4.1. Результати наноіндентування покриттів осаджених іонно-плазмовими методами з використанням катодів на основі МАХ фази Ti ₂ AlC	98
4.2. Результати кавітаційних випробувань	102
4.3. Дослідження трибологічних характеристик вакуумно-дугових покриттів .	104
4.3.1 Вплив потенціалу зсуву на трибологічні властивості покриттів Ti-Al-C	104
4.3.2 Вплив легування Nb та Sn на трибологічні властивості та фретинг-втому покриттів Ti-Al-C	108
Висновки до розділу 4	114

РОЗДІЛ 5. СТІЙКІСТЬ ПОКРИТТІВ ДО ОКИСЛЕННЯ	116
5.1. Вплив потужності магнетронного розпилення на стійкість покриттів Ti-Al-C до окислення.....	116
5.2. Особливості окислення вакуумно-дугового покриття Ti-Al-C, що містить МАХ фазу Ti_2AlC	118
Висновки до розділу 5	128
ВИСНОВКИ	129
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	131
ДОДАТОК А	152
ДОДАТОК Б.....	158
ДОДАТОК В.....	159
ДОДАТОК Г.....	160

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ, УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА ТЕРМІНІВ

PVD	методи фізичного осадження
CVD	методи хімічного осадження
ДГП	джерело газової плазми
TS	термічне напилення
EDX	енерго-дисперсійний рентгенівський аналіз
SEM	скануюча електронна мікроскопія
HV	твердість за Віккерсом
Δm	приріст маси
I	інтенсивність
ε	мікродеформація
δ	товщина покриття
μ	коефіцієнт тертя
t	час експерименту
T_c	текстурний коефіцієнт
H	твердість
E	модуль пружності твердого тіла (Юнга)
H/E	пружна деформація руйнування
H^3/E^2	спротив пластичній деформації
W	питома швидкість зношування
U_b	напруга зміщення на підкладці
U_s	потенціал розпилення мішені
U_M	потенціал зміщення
D_{Ar}	доза опромінення іонами аргону
S	коефіцієнт розпилення мішені

ВСТУП

Актуальність теми. Технології модифікації поверхні отримали широку увагу як ефективний спосіб підвищення комплексних характеристик матеріалів. В останні роки захисні керамічні покриття гексагональних карбідів і нітридів з загальною формулою $M_{(n+1)}AX_n$ (M: ранній перехідний метал, A: елемент групи IIIA або IVA, X: вуглець або азот, $n = 1-3$). завойовують популярність серед багатьох інших композитних покриттів. Особлива нанометрова шарувата структура і комбінований тип зв'язку надають МАХ фазам переваги як металевих, так і керамічних матеріалів. Al – вмісні МАХ фази, такі як Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 і Cr_2AlC , є багатообіцяючими матеріалами для покриттів через їх гарні механічні і трибологічні властивості, чудову стійкість до високотемпературного окислення, здатність до самовідновлення, електропровідність. Додатково керувати властивостями МАХ фаз вдається за рахунок створення твердих розчинів, при додаванні легуючих елементів.

Високостійкі захисні покриття для титанових сплавів та сталей дуже затребувані і мають важливе значення для різних галузей. Зокрема, підвищення довговічності трибомуфт авіаційних двигунів, які працюють в умовах високих температур, сухого тертя і фретинг-втоми, є актуальним завданням. Покриття МАХ фаз системи Ti-Al-C перспективні, як альтернатива покриттям на основі нітридів перехідних металів, ефективність яких знижується при високих температурах. Ще один важливий напрямок застосування покриттів – міжкомпонентні з'єднання для твердих оксидних паливних елементів, які повинні мати високу електро- і теплопровідність, фазову стабільність при високих температурах, задовільну міцність і низьку густину, особливо для аерокосмічного та автомобільного використання.

Високі температури синтезу є важливою перешкодою для широкого застосування покриттів МАХ фаз. Застосування іонно-плазмових методів фізичного осадження може дозволити значно знизити температуру синтезу за рахунок високої енергії частинок, які утворюють покриття, що важливо для термочутливих підкладок. В даний час найбільш дослідженими є магнетронні покриття МАХ фаз. Методи вакуумно-дугового осадження та іонного розпилення менш вивчені, незважаючи на високий потенціал для подальшого зниження температури. Особливий інтерес має розробка простих і економічних процесів

синтезу з використанням одного багатокomпонентного катоду, що забезпечує стехіометрію МАХ фази.

Успішне застосування покриттів МАХ фаз вимагає розуміння того, як спосіб виробництва та параметри осадження впливають на склад, кристалографічну будову та морфологію. У свою чергу, важливо знати, як вони визначають фізико-механічні і технологічні властивості отриманого матеріалу. Все зазначене вище зумовлює актуальність теми дисертаційної роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась в лабораторії «Іонно-плазмової обробки матеріалів», Інституту Фізики Твердого Тіла, Матеріалознавства та Технологій Національного наукового центру «Харківський фізико-технічний інститут» у відповідності до плану науково-дослідних робіт, виконавцем яких була автор дисертації, № 0116U005058, НАН України, 2016-2020 рр., «Створення фундаментальних основ та дослідження процесів формування мікро- та нанокристалічних поверхневих функціональних шарів шляхом іонно-плазмової обробки поверхні конструкційних матеріалів для використання в новітніх розробках в атомній енергетиці та сферах енергетичного, авіакосмічного, загального машинобудування та медицини»; № 0115U001516, НАН України, 2015-2019 рр., «Фундаментальні основи вакуумно-деформаційних та іонно-плазмових технологій створення наноструктурованих мультифункційних покриттів і радіаційно-захисних ламінатів»; № 0121U108688, 2021-2025 рр., НАН України, «Фізико-технологічні основи процесів іонно-плазмової обробки конструкційних матеріалів, створення новітніх функціональних покриттів та дослідження їх фундаментальних властивостей для використання в атомній енергетиці, машинобудуванні та медицині».

Мета дисертаційної роботи полягала у виявленні закономірностей формування структури іонно-плазмових покриттів, що осаджуються з катодів на основі МАХ фази системи Ti-Al-C, а також, встановлення зв'язків між параметрами синтезу, складом, структурою, механічними і трибологічними властивостями покриттів та їх стійкістю до окислення.

Для досягнення цієї мети було поставлено **такі завдання:**

1. На основі аналізу сучасного стану досліджень стосовно функціональних іонно-плазмових покриттів з МАХ фаз визначити найбільш перспективні матеріали і технології осадження та розробити процеси нанесення захисних покриттів системи Ti-Al-C.
2. Дослідити вплив параметрів осадження різними іонно-плазмовими методами на елементний склад та структуру покриттів.
3. Дослідити механічні і трибологічні властивості покриттів, провести випробування на кавітаційне зношування та фретинг-втому, визначити стійкість покриттів до окислення.
4. Визначити оптимальні параметри легування катодів на основі МАХ фаз з метою покращення характеристик покриттів.
5. Проаналізувати зв'язки між параметрами осадження, структурою покриттів, їх властивостями та визначити перспективні напрями застосування.

Об'єкт досліджень – процеси синтезу, особливості формування структури та їх зв'язок з властивостями покриттів Ti-Al-C, одержаних з катодів на основі МАХ фаз методами іонного і магнетронного розпилення та вакуумно-дугового осадження.

Предмет досліджень – елементний та фазовий склад, морфологія, структура, механічні властивості, трибологічні характеристики, стійкість до кавітації, опір фретинг-втомі та електропровідність іонно-плазмових покриттів Ti-Al-C у початковому стані та після окислення у повітрі.

Методи досліджень. В роботі для синтезу покриттів використовували методи іонного розпилення за допомогою дугового джерела газової плазми, вакуумно-дугового осадження і магнетронного розпилення постійного струму. Для досліджень складу та структури покриттів застосовували рентгенофлуоресцентний аналіз, рентгенівський мікроаналіз, Оже-спектроскопію, рентгеноструктурний аналіз, скануючу електронну та оптичну мікроскопію.

Твердість та модуль Юнга покриттів визначали методом наноіндентування. Трибологічні дослідження проводили при зворотньо-поступальному русі за схемою "пластина – кулька" при навантаженні 2 Н за кімнатної температури та при 500°C. Стійкість до кавітації вивчали на установці з магніострикційним вібратором МСВ-1 при частоті коливань 20 кГц у дистильованій воді при кімнатній температурі. Випробування на фретинг-втому проводили на машині жорсткого циклічного навантаження згином з

амплітудою 0,9 мм і частотою 13 Гц. Для визначення електропровідності зразків використовували метод вимірювання чотириточковим зондом. Випробування на стійкість до окислення проводилися в 4 етапи, загальна тривалість яких склала 1000 год. Кожен етап включав нагрівання зразка до 600°C на повітрі, витримку протягом 250 год та охолодження до кімнатної температури. Приріст маси зразка вимірювали на аналітичних вагах марки Radwag-AS до та після кожного етапу випробування.

Наукова новизна отриманих результатів. Серед наукових результатів, отриманих у дисертації вперше, можна виділити наступні:

— Вперше проведені комплексні порівняльні дослідження складу, структури та властивостей покриттів, одержаних різними іонно-плазмовими методами з катодів на основі МАХ фаз системи Ti-Al-C, виготовлених шляхом гарячого пресування порошкових сумішей. Показано, що МАХ фаза Ti_2AlC належить до важкорозпилюваних матеріалів. Коефіцієнт розпилення мішені на основі МАХ фази в 1,5 рази нижче, ніж коефіцієнти розпилення мішені з титану.

— З'ясовано, що при синтезі покриттів вакуумно-дуговим способом при низьких температурах підкладки ($\leq 450^\circ C$) формуванню МАХ фаз Ti_2AlC та Ti_3AlC_2 сприяє застосування катода з підвищеним вмістом алюмінію та посилення потужності іонного бомбардування поверхні росту важкими іонами, яке реалізується завдяки введенню у вакуумну камеру Ar та/або додавання до складу катода Nb. При додаванні до складу катода Sn збільшення вмісту МАХ фази не спостерігається. У разі подвійного легування, Sn пригнічує ефект по збільшенню вмісту МАХ фази від Nb і стабілізує структуру карбиду TiC.

— Вперше методом вакуумно-дугового осадження на підкладках з Ti фольги синтезовані наноструктурні покриття з МАХ фазою Ti_2AlC , що показали стійкість до окислення при температурі 600°C протягом 1000 годин вищу, ніж стійкість об'ємної Ti_2AlC внаслідок утворення на поверхні складних сполук Ti-Al-(C,N,O), причому поверхня покриття зберігає високу електропровідність $1,3 \cdot 10^6$ См/м.

— Вперше виявлено негативний вплив додавання Nb на трибологічні характеристики покриттів з двофазною структурою твердих розчинів на основі TiC+ Ti_3AlC_2 . Навпаки, при додаванні Sn питома швидкість зношування покриттів зменшується на порядок при температурі 20°C і у 6 разів при температурі 500°C.

— Нанесення на сталеві зразки вакуумно-дугових покриттів, що містять МАХ фазу Ti_3AlC_2 , збільшує опір фретинг-втомі. Найбільше посилення опору фретинг-втомі забезпечує покриття без добавок. Показано, що вакуумно-дугове покриття на основі $TiC+\alpha-Ti$ має високу зносостійкість при кавітаційних та трибологічних випробуваннях.

Практичне значення одержаних результатів. Результати проведених досліджень доповнюють і розширюють існуючі уявлення про фізичні механізми формування структури та властивостей іонно-плазмових конденсатів. Важливість дисертаційної роботи для вирішення широкого кола прикладних задач полягає в тому, що одержані результати є науковою основою для вибору оптимальних технологічних режимів формування функціональних покриттів на основі МАХ фаз з необхідними характеристиками.

Результати досліджень впроваджено у Навчально-науковому інституті «Фізико-технічний факультет» Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна в освітньому процесі при опануванні магістерської освітньо-професійної програми «Прикладна фізика».

Використання в Інституті надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України основних положень дисертації дозволяє суттєво знизити витрати на вибір складу, виготовлення та підвищити якість матеріалів на основі МАХ фази Ti_2AlC .

Рекомендовано оптимальні енергетичні і часові параметри процесу нанесення вакуумно-дугових і магнетронних покриттів за використання катодів (мішеней) на основі МАХ фаз Ti_2AlC і $Ti_2(Al_{0,75}Sn_{0,25})C$, які запропоновано для інтерконектів середньотемпературних ($600^\circ C$) полегшених твердооксидних паливних комірок у Фізико-механічному інституті ім. Г.В. Карпенка НАН України.

Особистий внесок здобувача. Дисертантка брала участь у пошуку та аналізі літературних даних, присвячених темі дисертаційного дослідження, а саме покриттям на основі МАХ фаз. Разом із науковим керівником кандидатом технічних наук Купріним О.С були визначені цілі та завдання дослідження, обрані експериментальні методи дослідження покриттів на основі МАХ фази Ti_2AlC , а також визначені методи і технологічні параметри осадження. В Інституті надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України було виготовлено катоди на основі МАХ фази Ti_2AlC для процесу отримання покриттів та досліджено їх структуру. Вимірювання електропровідності, стійкості до окислення, зносу

та фретинг втоми зразків із покриттями були проведені у Фізико-механічному інституті ім. Г.В. Карпенка НАН України. У наукових дослідженнях, які були опубліковані у співавторстві, здобувачу належать: приготування зразків, осадження покриттів, аналіз мікроструктури, вимірювання нанотвердості покриттів, участь в обговоренні результатів, підготовка текстів статей та тез доповідей; обґрунтування технологічних параметрів осадження покриттів, які можуть призвести до підвищення тривалості експлуатації виробів та збільшення ефективності робочих процесів.

Апробація результатів дисертації. Основні наукові й практичні результати дисертаційної роботи оприлюднені та обговорені на одинадцятьох міжнародних конференціях: 4 та 14- *Міжнародна конференція «Високочисті матеріали: отримання, застосування, властивості»* (Харків, Україна, 2017 р.); *Міжнародна конференція «Високочисті матеріали: отримання, застосування, властивості»* (Харків, Україна, 2021 р.); 13 та 16 - *Міжнародна наук.-техніч. конференція молодих вчених та фахівців «Проблеми сучасної ядерної енергетики»* (Харків, Україна, 2017 р.); *Міжнародна наук.-техніч. конференція молодих вчених та фахівців «Проблеми сучасної ядерної енергетики»* (Харків, Україна, 2018 р.); *10th International Conference: Advanced Materials and Technologies* (Ninghai, China, 2018); *46th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites (ICACC2022)* (Daytona Beach, 2022); *International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2022)* (Lviv, Ukraine, 2022); *International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2023)* (Bukovel, Ukraine, 2023); *Twenty-Third Annual Conference YUCOMAT 2022*; *Twelfth World Round Table Conference On Sintering XII WRTCS* (Herceg Novi, 2022); *8-th International Materials Science Conference HighMatTech-2023* (Kyiv, Ukraine, 2023).

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи опубліковано у 8 наукових працях та фахових виданнях України, що індексуються в наукометричній базі «Scopus», та 11 тез доповідей на міжнародних наукових конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел та 4 додатків. Загальний обсяг дисертації складає 160 сторінок. Дисертація містить 53 рисунка 13 таблиць. Список використаних джерел містить 201 найменування.

РОЗДІЛ 1

ФОРМУВАННЯ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ МАХ ФАЗ ІОННО-ПЛАЗМОВИМИ МЕТОДАМИ

У багатьох галузях промисловості користуються попитом матеріали з підвищеними функціональними властивостями, як високоміцні, так і легкі, стійкі до зносу, тиску, температури та різного роду випромінювань. Останніми роками МАХ фази привернули значну увагу завдяки своїй характерній наночаруватій структурі та властивостям, займаючи нішу між керамікою та металами завдяки різним типам зв'язків. Вони утворюють значну групу безкисневої кераміки, що налічує понад 150 різних композицій. Вони названі відповідно до їх хімічної формули наступним чином $M_{n+1}AX_n$ - де M - перехідний метал, A - елемент з групи А періодичної системи (переважно елементи з груп 13 і 14), X - вуглець або азот, а $n = 1, 2, 3$ або більше [1- 5].

Історію відкриття та розробки МАХ фаз можна розділити на два етапи. Перший почався на початку 1960-х років, коли група В.Г. Новотного у Відні синтезувала серію нових шаруватих потрійних карбідів і нітридів. Серед них були так звані "Н-фази" з хімічним складом M_2AX (тобто $n = 1$) та їхні родичі Ti_3SiC_2 і Ti_3GeC_2 [6, 7]. Довгий час ця тема не викликала особливого інтересу до середини 1990-х років. Другий історичний етап у розвитку МАХ фаз розпочався, коли в 1996 році M.W. Barsoum і T.El-Raghy з Університету Дрекселя (США) синтезували перший повністю щільний фазово-чистий Ti_3SiC_2 і показали, що цей матеріал поєднує найкращі властивості металів і технічної кераміки [8]. Матеріал легко піддавався механічній обробці завдяки своїй м'якості і мав хорошу електро- і теплопровідність. Він також продемонстрував чудову стійкість до термічного удару та окислення до $1400^\circ C$. Пізніше відкриття сполуки Ti_4AlN_3 вченими цієї групи показало, що ці фази мають спільну базову структуру, і ця подібність у властивостях призвела до пропозиції назви МАХ фази та її подальшої класифікації [1, 9].

Чудові властивості МАХ фаз призвели до стрімкого зростання експериментальних і теоретичних досліджень, а також спроб комерціалізації результатів протягом останніх 25 років у глобальному масштабі. Синтез і властивості об'ємних МАХ фаз, а також

кристалічна структура та історія досліджень багатокomпонентних карбідів і нітридів детально описано в [1-4, 9-11].

На сьогоднішній день деякі з найбільш широко вивчених масивних MAX фаз є системами, що містять титан ($Ti_{n+1}AlC_n$, $Ti_{n+1}AlN_n$, $Ti_{n+1}SiC_n$) або хром ($Cr_{n+1}AlC_n$). Ці матеріали, як правило, синтезуються такими методами, як гаряче ізостатичне пресування, спікання в плазмовому розряді та високотемпературний саморозповсюджуваний синтез [2, 4, 12-14]. Існуючі на даний момент методи, як правило, є технологічно складними та енергоємними. Вони іноді вимагають кількох тривалих додаткових етапів, наприклад, щоб збільшити щільність початкових пористих матеріалів або забезпечити необхідну частку MAX фази у кінцевому продукті. У цьому сенсі синтез MAX фаз у вигляді тонких плівок і покриттів видається більш економічним, оскільки стан і властивості поверхневого шару матеріалу багато в чому визначають експлуатаційні характеристики виробу в цілому.

Результати експериментальних і теоретичних досліджень свідчать про високий потенціал використання покриттів на основі MAX фаз [15-19]. Чудові механічні властивості, висока електро- та теплопровідність, стійкість до пошкоджень, здатність до самовідновлення, висока термічна стабільність і стійкість до окислення, корозії та стирання, роблять такі покриття корисними для багатьох застосувань. Особливо для високотемпературних електричних контактів, мікроелектронних покриттів, магнітних і оптичних матеріалів, теплових бар'єрів, захисту конструкційних матеріалів для турбін, двигунів, насосів, підшипників, аварійно стійких оболонок палива для атомних електростанцій, захисних покриттів для аерокосмічної промисловості тощо. За останні кілька десятиліть було зроблено багато спроб виростити високоякісні плівки з різними MAX фазами за допомогою методів термічного напилення (TS), хімічного осадження з газової фази (CVD) і фізичного осадження з газової фази (PVD) та плазми. Методи TS і CVD вимагають дуже високих температур ($>1000^{\circ}C$), які не підходять для багатьох матеріалів підкладки. Застосування іонно-плазмових методів PVD дозволяє значно знизити температуру синтезу за рахунок високої енергії частинок, що утворюють покриття [15, 16].

1.1. Структура та властивості МАХ фаз

На даний час відомо близько 85 потрійних карбідів і нітридів МАХ, з різними елементами в М-положеннях (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Y, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W і більшість лантаноїдів) і А-положеннях (Al, Si, P, S, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Pd, Cd, In, Sn, Sb, Ir, Au, Tl, Pb, Bi) [5, 12]. Подібними до МАХ фаз є наноламіновані бориди, які зазвичай називають МАВ фазами. Вважається, що МАВ фази містять менше комбінацій елементів, але мають більшу кількість структурних варіацій. Оскільки МАВ фази та МАХ фази мають спільні структурні особливості та властивості, нещодавно обговорювалася можливість розширення $X = C, N$ шляхом додавання В до списку МАХ фаз [20-22]. Останнім часом з'явився ще один підхід до збільшення хімічної різноманітності МАХ фаз, який полягає у формуванні твердого розчину шляхом легування положень М, А або Х [3, 16]. Тверді розчини елементів з різними атомними радіусами та електронною валентністю в однаковій кристалічній структурі забезпечують різноманітні фізичні та хімічні властивості. На рисунку 1.1. показані різні елементи М, А і Х, про які йдеться в синтезованих потрійних і четверних МАХ фазах. Це ілюструє надзвичайно широкий діапазон варіацій у складі МАХ фаз.

Більшість МАХ фаз мають гексагональну кристалічну решітку, що належить до просторової група $P6_3/mmc$. Вона складається з майже щільно упакованих шарів, утворених керамічними октаедрами $[M_6X]$ зі спільними ребрами, розділеними металопоподібними шарами елемента А, як показано на рис. 1.2. Цей тип решітки називається природними наноламінатами. Х-атоми розташовані в октаедричних позиціях між М-шарами. Восьмигранна частина елементарної комірки $[M_6X]$ ідентична структурам типу NaCl, знайденим у відповідних карбідах або нітридах МХ. А-елемент розташований у центрі тригональної призми, утвореної М-атомами. Таким чином, дивовижний набір властивостей МАХ фаз (див. рис. 1.2) зумовлений шаруватою структурою та змішаним характером зв'язків [2-4, 16].

$M_{n+1}AX_n$

M M елемент
A A елемент групи
X X елемент

Рис. 1.1. Періодична таблиця, що показує розташування елементів M, A та X у MAX фазах [5, 12].

Властивості

- висока електро- та теплопровідність
- висока твердість по Вікерсу та модуль Юнга
- низька сила тертя
- висока корозійна стійкість та опір до окислення
- високий опір термічному удару
- висока стійкість до радіаційних пошкоджень
- магнетизм та надпровідність
- каталізатор

$M_{n+1}AX_n$ ($n = 1, 2, \text{ or } 3$)

M_2AX
 M_3AX_2
 M_4AX_3

Методи синтезу тонких плівок

Магнетронне розпилення, хімічне осадження з газової фази, імпульсне лазерне осадження, вакуумно-дугове осадження

Застосування

- високотемпературні електронні технології
- високотемпературні промислові технології
- мастильний матеріал
- високотемпературний матеріал покриття
- поглинач мікрохвиль
- космічна промисловість, сонячні панелі та ядерні технології
- спінтроніка
- відновлювальна енергія

Рис. 1.2. Багатошарова структура потрійної $M_{n+1}AX_n$ фази для n в діапазоні від 1 до 3, включаючи короткий огляд їх типових властивостей і потенційних застосувань [19].

Залежно від значення n , M_2AX , M_3AX_2 і M_4AX_3 фази зазвичай називаються 211, 312 і 413 фазами відповідно. Основні відмінності в структурах фаз 211, 312 і 413 полягають у кількості M-шарів між кожною парою A-шарів [3]. Коли $n = 1$, A-шари розділені двома

M-шарами (M_2AX на рис. 1.2). При $n = 2$ вони розділені трьома шарами (M_3AX_2 на рис. 1.2). При $n = 3$ вони розділені чотирма шарами (M_4AX_3 на рис. 1.2). Нещодавно деякі інші фази з більш високим значенням n були знайдені в сімействі MAX, такі як 523 фаза ($Ti_5Al_2C_3$), 615 фаза (Ta_6AlC_5), 725 фаза ($Ti_7I_2C_5$) тощо.

Кількість виявлених фазових складів MAX постійно зростає завдяки поєднанню експериментальних робіт і теоретичних розрахунків. Однак не всі можливі комбінації є термодинамічно стабільними. Наприклад, у системі Ti-Al-C, Ti_2AlC і Ti_3AlC_2 фази ($n = 1$ і 2 відповідно) стабільні в широкому діапазоні температур, але в таких системах, як Cr-Al-C і Ti-Si-C, є тільки одна стабільна фаза - Cr_2AlC і Ti_3SiC_2 . В роботах [15, 16] описано стійкі тверді розчини $(Cr_{2/3}Ti_{1/3})_3AlC_2$ і $(Cr_{5/8}Ti_{3/8})_4AlC_3$, хоча Si_3AlC_2 , Si_4AlC_3 і Ti_4AlC_3 не є термодинамічно стабільними. Стабільність розчинів пояснюється утворенням і підвищеною стійкістю порядку двох елементів M у двох різних положеннях [2].

Хімічне різноманіття MAX фаз є ключовим для оптимізації їхніх властивостей для потенційних застосувань. Наявність міцних зв'язків M-X і більш слабких зв'язків M-A надає цим сполукам унікальну комбінацію властивостей [3, 4, 14-17]:

- оскільки метали характеризуються високою тепло- та електропровідністю, стійкістю до термічного удару та руйнування, пластичні при високих температурах, легко піддаються механічній обробці;

- як керамічні матеріали стійкі до окислення, корозії, втоми, термостійкі, зберігають міцність при високих температурах, мають малу питому вагу, характеризуються високими модулями пружності та низьким коефіцієнтом тертя;

- водночас вони можуть мати слабкі магнітні властивості, високі демпфуючі властивості, радіаційну стійкість, здатність до самовідновлення.

1.2. Методи синтезу покриттів на основі MAX фаз

Основною складністю синтезу MAX фаз є забезпечення їх високого вмісту в отриманих матеріалах (≥ 95 мас.%), оскільки MAX фази можуть співіснувати з іншими термодинамічно стабільними фазами, такими як карбіди або нітриди та інтерметаліди [15, 16]. Крім того, забезпечення високих функціональних властивостей покриттів вимагає

формування однорідного, щільного покриття із задовільним рівнем адгезії. На рис. 1.3 представлена загальна класифікація основних методів нанесення покриттів МАХ фаз.

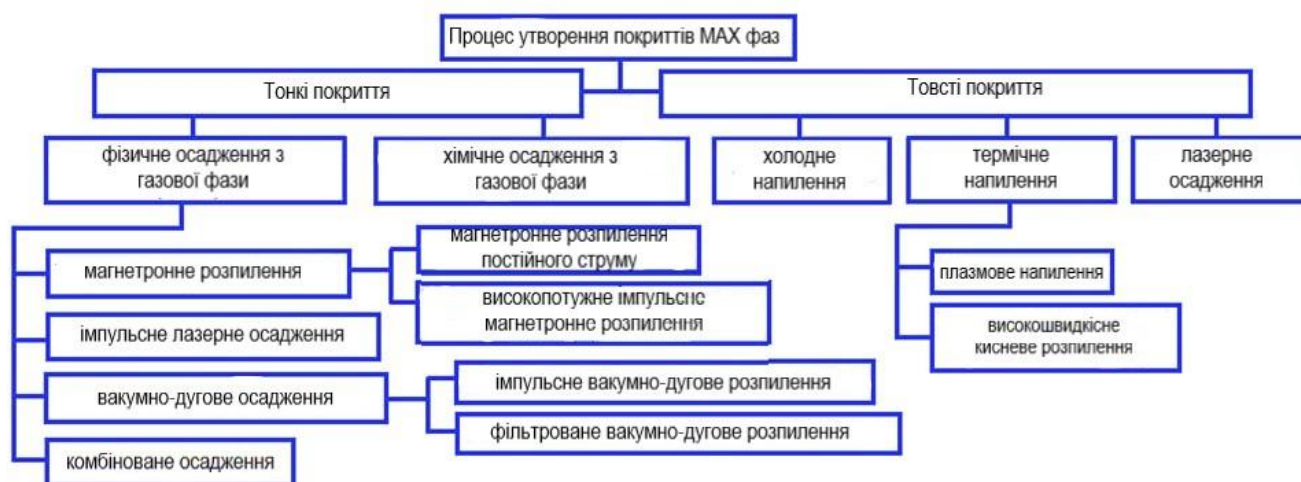


Рис. 1.3. Класифікація методів нанесення покриттів МАХ фаз.

Для більш товстих покриттів (>100 мікрон) перевагу надають технологіям термічного та холодного напилення, які базуються на нанесенні порошкоподібних МАХ фаз на поверхню, що підлягає обробці, за допомогою газових (плазмових) потоків [24-34]. Таким чином можна наносити покриття товщиною до кількох міліметрів на вироби різного розміру та геометрії. Залежно від джерела тепла, що використовується в процесі, застосовуються різні методи газотермічного напилення: плазмове напилення [25, 26] і високошвидкісне кисневе (HVOF) напилення [27-31]. Однак технологія термічного напилення вимагає використання високих температур (>2000°C), що може спричинити окислення та навіть розкладання МАХ фаз. Це призводить до високого вмісту в покриттях небажаних фаз, що погіршує їх функціональні властивості. Крім того, під час термічного напилення неминуче виникають розтягуючі напруження, що спричиняють розтріскування і навіть відшарування покриттів.

У технології холодного напилення частинки наносяться на основу при нижчій температурі (<1000°C), але з дуже високою швидкістю (до 1200 м/с). З такими покриттями інколи важко забезпечити міцність зчеплення з поверхнею металевої підкладки, яка деградує під впливом високошвидкісного бомбардування [32-34]. Досі лише кілька

систем покриттів із великого сімейства MAX фаз були синтезовані вищевказаними методами (переважно Ti_3AlC_2 , Ti_3SiC_2 , Si_2AlC і Ti_2AlC), оскільки в даний час існує дуже мало комерційних джерел порошків [2].

Лазерне осадження — ще один варіант отримання товстих покриттів MAX фаз. Його переваги включають здатність утворювати металургійний зв'язок між різнорідними матеріалами та малу зону теплового впливу. Нанесення покриттів здійснюється як з використанням порошку MAX фази, так і з суміші елементних порошків відповідного складу, що відкриває можливість здешевлення процесу. Композитні покриття, що містять Ti_3SiC_2 [35] або Ti_2AlC було отримано в роботах [36, 37], які демонструють високу адгезію до основи та відсутність наявних дефектів, таких як пори та тріщини, але була потрібна додаткова постлазерна обробка для збільшення вмісту MAX фази [36]. Таким чином, осадження товстих покриттів із складом і властивостями MAX фаз залишається складним завданням.

Для синтезу тонких (< 100 мікрон) плівок фаз використовуються різні методи хімічного та фізичного осадження з газової фази. Використання методів хімічного осадження з газової фази почалося з Ti_3SiC_2 . Осадження проводили з газової суміші $TiCl_4$, $SiCl_4$, X_2 і CCl_4 або CH_4 як джерело вуглецю [15]. Метод хімічного осадження з газової фази базується на процесах, близьких до термодинамічної рівноваги, тому він ближче до методів синтезу масивних матеріалів. Для утворення MAX фаз потрібні досить високі температури (1000 -1300 C). Крім того, отримати однофазні плівки досить складно. Наприклад, у більшості синтезованих плівок методом хімічного осадження з газової фази, Ti_3SiC_2 фаза співіснує з іншими фазами (TiC , $TiSi_2$, SiC і $Ti_5Si_3C_x$) [38-41].

Високоякісні, високочисті та щільні тонкі плівки MAX-фаз можуть бути нанесені методами іонно-плазмового осадження при відносно низьких температурах, що, безумовно, є вирішальним для покриттів на чутливих підкладках, таких як певні типи сталі. [15, 16, 19]. Товщина цих плівок зазвичай коливається від кількох нм до ~ 50 мкм. Перший комплексний огляд осадження покриттів на основі MAX фаз, механізмів зародження, росту та кінцевих властивостей опублікували Eklund та ін. у 2010 році [15]. Серед останніх оглядів варто відзначити роботу О. Бергер 2019 р., яка присвячена аналізу взаємозв'язку між структурою, властивостями та застосуванням покриттів MAX фаз [16-

18], а також огляд, опублікований А. Biswas та ін. в 2021 р., який підсумовує прогрес епітаксійного росту покриттів [19]. Слід зазначити, що спочатку іонно-плазмове осадження проводилося при температурах підкладки від 800 до 1000 С. Поступово зусилля були зосереджені на зниженні температур осадження, і було досягнуто значного прогресу.

1.2.1. Іонно-плазмове осадження

Методи іонно-плазмового осадження з газової фази широко застосовуються для синтезу високоякісних покриттів на основі МАХ-фаз різного складу [2, 15, 16]. Особливістю іонно-плазмових методів є те, що вони працюють в умовах, далеких від термодинамічної рівноваги [42-46]. Енергія надходить в систему не стільки за рахунок підтримки високої температури підкладки, скільки за рахунок бомбардування енергетичними частинками. Крім термічних факторів на кінетику плівкоутворення впливають інші чинники (ступінь іонізації, щільність потоку, енергія частинок), що дозволяє осаджувати високоякісні плівки різних сполук при значно нижчих температурах. У результаті бомбардування теплова енергія замінюється кінетичною енергією частинок [47, 48], однак таке бомбардування є нерівноважним процесом, який не тотожний звичайному нагріванню, оскільки кінетична енергія бомбардуючих частинок передається на локальні області нанометрового розміру і супроводжується надмірно швидким охолодженням зі швидкістю приблизно 10^{13} - 10^{14} К/с. Крім того, інжекція реакційноздатних газів у вакуумну камеру вже давно використовується для реактивного іонно-плазмового синтезу плівок тугоплавких сполук, які важко отримати іншими методами [42, 45], тому може бути ефективно використана для отримання МАХ фази.

Загалом, для синтезу тонких плівок МАХ фази використовуються три основні іонно-плазмові методи фізичного осадження з газової фази: магнетронне розпилення (MS) [49-111], вакуумно-дугове осадження (CVAD) [112-118] та імпульсне лазерне осадження (PLD) [119-125]. Іноді використовується комбінація методів [126-132]. Кожен із цих методів має свої переваги та недоліки, але всі вони мають одну спільну рису: немає необхідності підтримувати високу температуру підкладки під час процесу, оскільки в процесі осадження беруть участь енергійні частинки (іони та нейтралі).

Іонно-плазмовий синтез покриттів є складним багатофакторним процесом, який складається з кількох етапів: формування потоку частинок, перенесення його на поверхню осадження, взаємодія частинок, що конденсуються, з газовим середовищем і поверхнею осадження, формування покриття. Хімічний склад поверхні, структура, морфологія та, згодом, властивості зростаючої плівки впливають на всіх стадіях синтезу та значною мірою визначаються енергією іонів у потоці, яка контролюється негативним потенціалом зміщення на підкладці. Чим вищий ступінь іонізації потоку, тим більша кількість частинок з більшою енергією осідає на підкладці. Проте надмірне іонне бомбардування може мати негативні наслідки, що призводять до атомізації осадженого матеріалу, розкладання МАХ фаз, утворення дефектних структур та аморфізації покриттів [15, 16, 107].

За умови збереження відповідного елементного складу покриття на поверхні підкладки існують два підходи до синтезу МАХ фази. Процес можна виконувати в одну стадію, що вимагає більш високої температури підкладки або енергії частинок, що утворюють покриття [49, 50, 60, 68-73, 91, 105, 109, 110, 112, 113]. Типовим прикладом розробки одностадійного процесу є робота J. Frodelius та ін. [49]. Спільне магнетронне розпилення мішеней Ti_2AlC і Ti дозволило сформувати епітаксійні шари на основі МАХ фази Ti_2AlC на підкладці Al_2O_3 (0001) при температурі підкладки $700^\circ C$ (густина потужності $\sim 3,2$ Вт/см², плаваючий потенціал підкладки -10 В). ТЕМ-зображення поперечного перерізу покриття після осадження (рис. 1.4 а-в) демонструє стовпчасту структуру з двома орієнтаціями зерен Ti_2AlC , що підтверджено результатами рентгеноструктурного аналізу (рис. 1.4 г): Ti_2AlC з базовими площинами, перпендикулярними до напрямку росту, що відповідає епітаксійному співвідношенню $Ti_2AlC(0001)//Al_2O_3(0001)$ і Ti_2AlC з базовими площинами, нахиленими на 37° від напрямку росту, що відповідає співвідношенню $Ti_2AlC(10\bar{1}7)//Al_2O_3(0001)$. У покритті також міститься невелика кількість кубічного карбиду TiC .

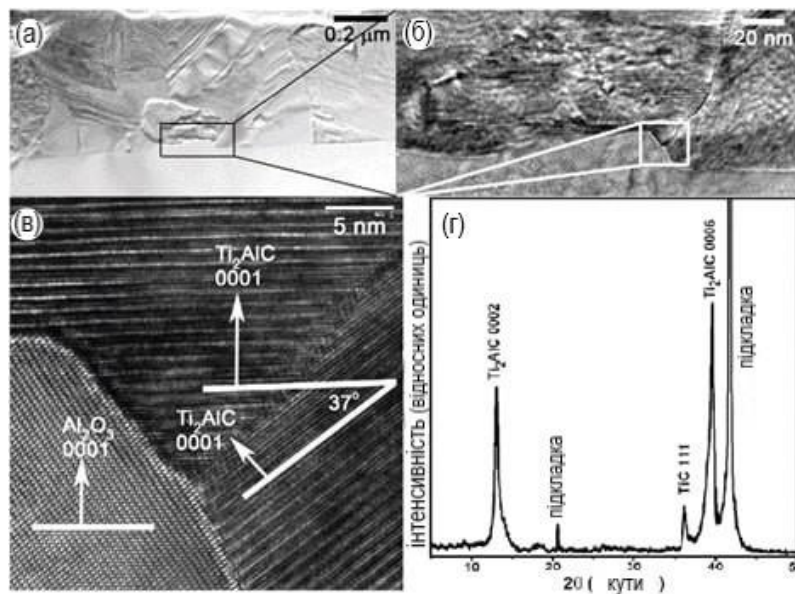


Рис. 1.4. Отримання покриттів Ti_2AlC шляхом спільного розпилення мішеней Ti_2AlC і Ti на підкладку Al_2O_3 (0001) при $700^\circ C$. ТЕМ-зображення поперечного перерізу покриття (а-в): а - загальний вигляд, б - збільшена ділянка з (а), в - НРЕМ-зображення з (б). Рентгенівська дифрактограма отриманого покриття (г) [49].

Інший підхід синтезу МАХ фази у покритті є багатоетапний процес, заснований на реакціях у твердому стані. Спочатку осаджують плівку з потрібною стехіометрією, а на наступному етапі проводять відпал для кристалізації МАХ фази. Покриття мають бути в метастабільному стані, наприклад аморфні або багатошарові. Відпал проводять при температурі вище температури осадження, щоб ініціювати перетворення [51-53, 78-80, 84, 90, 94, 95, 106, 126-131].

Зокрема, хороші результати дає відпал багатошарових покриттів, так як за певних умов такий відпал не потребує значних температур, а змінюючи склад і товщину шарів композиції, можна керувати значенням n у формулі $M_{n+1}AX_n$ [51, 78, 80, 95, 126-131]. Наприклад, Z. Wang et al. [126] успішно підготували покриття Ti_2AlC шляхом відпалу багатошарового покриття $TiC_{0,65}/Al$. Електронно-мікроскопічні зображення та дані рентгенівської енергодисперсійної спектроскопії поперечного перерізу одного з покриттів показують, що після відпалу при $550^\circ C$ протягом 100 годин межі шарів $TiC_{0,65}$ і Al зникають (рис.1.5 а-е). За даними рентгенівської дифракції (рис. 1.5 е), покриття утворює МАХ фазу Ti_2AlC . Схематичне зображення

процесу дифузії показано на рис. 1.5 є. Слід зазначити, що подовження часу відпалу не менш ефективно, ніж підвищення температури. Зразок, відпалений при 580°C протягом 100 годин, має значно вищий вміст Ti_2AlC , ніж зразок, відпалений при 600°C протягом 20 годин (рис. 1.5 ж).

Дослідження МАХ фаз загалом було прискорено впровадженням методів фізичного осадження з газової плазми для синтезу тонких плівок. Іонно-плазмові технології використовуються для синтезу монокристалічного матеріалу шляхом епітаксійного росту, що дозволяє досліджувати фундаментальні властивості МАХ фаз. Проте слід зазначити, що властивості покриттів і об'ємних МАХ фаз не завжди повністю ідентичні, зокрема, розпад тонких покриттів $M_{n+1}AX_n$ з утворенням сполук MX відбувається при температурах 1000-1100°C, що значно нижче, ніж температури розкладання, які зазвичай вказуються для відповідного об'ємного матеріалу [15, 19].

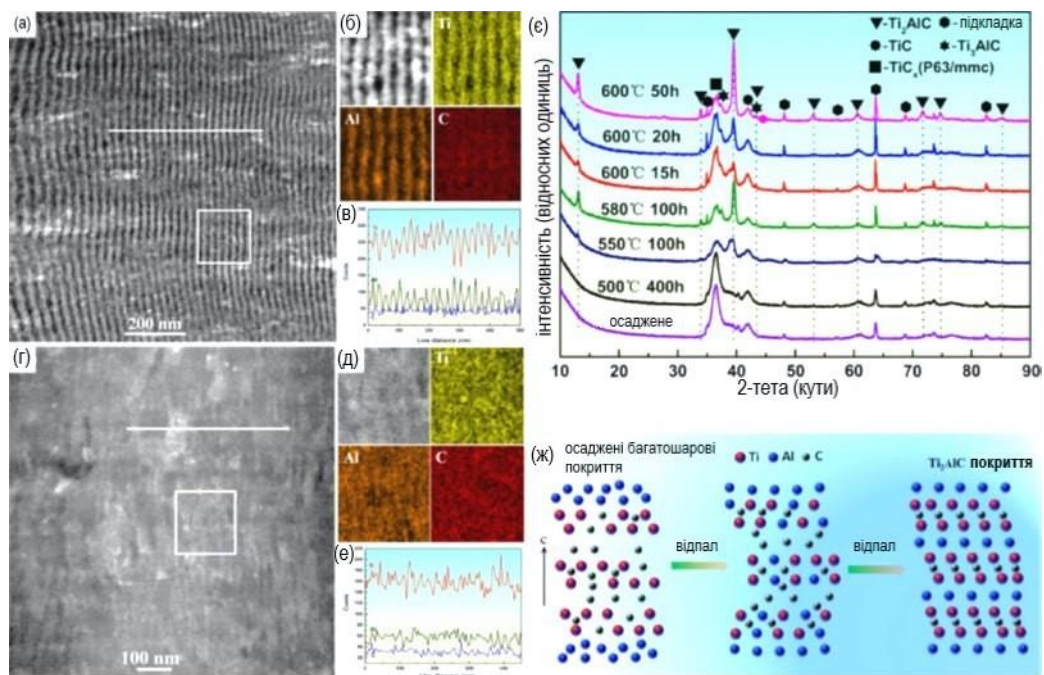


Рис. 1.5. Отримання покриттів Ti_2AlC шляхом низькотемпературного тривалого відпалу багатшарового покриття $TiC_{0,65}/Al$: (а) - STEM зображення поперечного перерізу синтезованого покриття; (б), (в) - результати EDX синтезованого покриття; (г) - STEM зображення покриття, відпаленого при 550°C протягом 100 год; (д), (е) - результати EDX покриття після відпалу; (є) - рентгенограми покриттів, відпалених

при різних температурах за різний час; (ж) - принципова схема процесу утворення МАХ фази [126].

1.2.2. Магнетронне осадження

Магнетронне нанесення покриттів є найбільш часто використовуваним методом синтезу МАХ фази завдяки його відносній простоті впровадження, високій гнучкості процесу та якісному контролю за чистотою та складом фази [15, 16, 19, 49-111]. Покриття, отримані цим методом, характеризуються високою однорідністю, низькою пористістю і задовільною адгезією до основи, що дозволяє наносити покриття на велику площу. Магнетронне осадження дозволяє отримати високі густини іонного струму і, отже, високі швидкості розпилення при відносно низьких тисках робочого газу (зазвичай Ar) приблизно 0,3 Па і нижче [42, 43].

Синтез покриттів МАХ фаз вимагає доставки потоку частинок відповідного елементного складу на підкладку. На малюнку 1.6 показано три основні схеми, які використовуються для нанесення покриттів МАХ фази за допомогою магнетронного осадження. Для карбідних МАХ покриттів даний метод почав своє існування з одночасного використання 3 джерел постійного струму (DC), кожне з яких відповідає за один елемент (рис. 1.6 а). Використання М, А та графітової мішені залишається найпоширенішим методом лабораторного синтезу та використовується для осадження широкого діапазону МАХ фаз: Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 [51, 52, 54, 58, 57,], Ti_3SiC_2 , Ti_4SiC_3 [60-63, 80, 81], Ti_2GeC , Ti_3GeC_2 , Ti_4GeC_3 [81, 83], Ti_2SnC , Ti_3SnC_2 [67], V_2AlC [89], Nb_2AlC [92], Cr_2GeC [82], Cr_2AlC [58, 68, 70, 78, 80]. Такий підхід дозволяє якісно та гнучко контролювати елементний склад покриттів. Бажане співвідношення атомів різних елементів у покриттях досягається шляхом застосування відповідної потужності до кожної мішені. Використовуючи мішені більш складного складу, можна формувати тверді розчини в покриттях на основі МАХ фаз. У роботі [84] МАХ фази $(Ti,Zr)_2AlC$ і $(Ti,Zr)_3AlC_2$ були синтезовані розпиленням елементарних мішеней Al, C і мішені сплаву $Ti_{0,5}Zr_{0,5}$.

З іншого боку, для спрощення промислових процесів бажано використовувати єдиний сплав, спечений порошок або комбіновану мішень з М, А і Х елементів, що

забезпечує максимальну фазову стехіометрію, що дозволяє спростити промислові процеси. (рис. 1.6 б). Поширеною проблемою при розпиленні складної мішені є те, що хімічний склад отриманого покриття може сильно відрізнятись від мішені. Ця проблема не характерна для МАХ фаз, але часто спостерігається для них [15, 16]. Наприклад, розпилення мішеней із МАХ фаз систем Ti-Si-C або Ti-Al-C призводить до утворення покриттів із підвищеним вмістом С, тому для утворення МАХ фази в покритті потрібно додавати Ti до потоку осадження [49, 64]. Крім того, існує тенденція до десорбції Al при високих температурах осадження (понад 700°C). Однак, коли розпилюється мішень Cr₂AlC, склад покриття часто близький до мішені [67, 75, 110].

Автори [53] вирішують проблему невідповідності складу мішені та покриття шляхом оптимізації складу мішені. Ti₂AlC і Ti₃AlC₂ покриття були нанесені з використанням економічно ефективних мішеней, синтезованих шляхом гарячого пресування (800°C) елементних порошків з молярним співвідношенням Ti:Al:C 2:1,5:1 і 3:2:2 відповідно. МАХ фази були сформовані двоетапним методом з початковим магнетронним розпиленням при температурі навколишнього середовища з наступним відпалом при 800°C, але високі напруги в покриттях спричинили їх розтріскування після відпалу.

В роботі [111] досліджено склад покриттів M-Al-C (M = Cr, Zr, Hf), осаджених методом магнетронного розпилення зі стехіометричних композитних мішеней M₂AlC. Встановлено, що склад покриття Cr-Al-C близький до стехіометричного, а вміст Al у покриттях Zr-Al-C та Hf-Al-C значно знижений порівняно з мішенню. Таким чином, склад плівки сильно залежить від атомної маси перехідного металу. Атоми Zr і Hf в 1,8 і 3,4 рази важчі за Cr відповідно. На основі моделювання автори дійшли висновку, що повторне розпилення Al в осадженому покритті енергійними нейтральними іонами Ar, які утворюються в результаті відбиття розпилювальних іонів аргону від мішені, є значним. Як енергія, так і потік Ar, відбитого від мішені, зростають зі збільшенням маси перехідного металу в мішені.

Крім бомбардування поверхні зростаючого покриття нейтральними атомами Ar, відмінності в складі плівок і покриттів викликають ще кілька факторів: селективне розпилення мішені, розсіювання потоку розпилених частинок у газовій фазі, випаровування А-елемента, відмінності в кутовому та енергетичному розподілі для різних

елементів тощо. Склад покриттів значною мірою залежить від тиску робочого газу (Ar) під час осадження. При високому тиску розпорошені атоми, відбиті від мішені, стикаються з робочим газом на шляху до підкладки. При цьому їх енергетичний розподіл зміщується в бік нижчих значень [15, 16], що може впливати не лише на елементний склад покриттів, але й на температуру підкладки, необхідну для утворення МАХ фази.

Результати численних досліджень показують, що температури, необхідні для синтезу більшості МАХ фаз в іонно-плазмових покриттях, знаходяться в діапазоні 500-900°C і завжди нижчі, ніж для об'ємного синтезу. Порядок МАХ фази (211, 312 або 413) важливий для визначення температури росту. Більші елементарні комірки потребують вищої температури росту через більшу довжину дифузії. Крім того, на температуру впливає енергія зв'язку. Наприклад, для МАХ карбідів енергія зв'язку М-С зменшується при переході від групи 4 до групи 6 (наприклад, від Ti до Cr), що призводить до зниження температури [15]. Рекордно низькі температури утворення (370-450°C) були продемонстровані для МАХ фази Cr₂AlC [67, 71], що значно менше, ніж у Ti₂AlC, Ti₃SiC₂ і покриття Nb₂AlC [52, 59, 88]. Разом із високою стійкістю до окислення та гарячої корозії завдяки утворенню суцільного, добре зчепленого та інертного захисного шару Al₂O₃ [68, 74], призвело до значного зростання цікавості до синтезу покриттів на основі Cr₂AlC різними методами [67-79, 107-111, 120, 125, 129-131].

Реактивне осадження зазвичай використовується для отримання МАХ нітридів (рис. 1.6 в) з використанням N₂ як джерела азоту в покритті [96-103]. Наприклад, реакційне осадження Ti₂AlN досягається розпиленням мішені 2Ti:Al в Ar/N₂ суміші [97, 98] або з однокомпонентних мішеней Ti та Al [96, 99-101]. Були й інші спроби реактивного осадження нітридів МАХ фази, зокрема в системі Sc-Al-N [102, 103]. Це можна пояснити надзвичайно вузьким вікном процесу з точки зору парціального тиску N₂ для осадження монофазного покриття [96, 98]. У роботі [86] була зроблена спроба реактивного осадження карбонітридних покриттів МАХ. Осадження проводили методом розпилення мішеней МАХ фаз Ti_{2-x}Cr_xAlC (де x = 0, 0,5, 1,5 і 2) в атмосфері Ar або в газовій суміші Ar+N₂, що дозволило провести порівняльні дослідження структури та властивостей покриттів TiAlC(N), TiCrAlC(N), CrAlC(N). Покриття мали нижчий вміст Al, ніж мішені, що запобігало утворенню МАХ фаз.

Реактивне осадження карбідів зазвичай використовує ацетилен або метан як джерело вуглецю [15]. Наприклад, в роботі [77] покриття на основі Cr_2AlC були осаджені шляхом спільного розпилення мішеней Cr_2Al і Al в атмосферній суміші CH_4/Ar з подальшим відпалом при 750°C . Атомний вміст Al контролювали зміною струму через Al -мішень. Однак через відносну легкість, з якою MAX карбіди можуть бути отримані за іншими схемами осадження, використання реактивного методу для синтезу магнетронних карбідів MAX не викликає особливого інтересу [55, 56, 85].

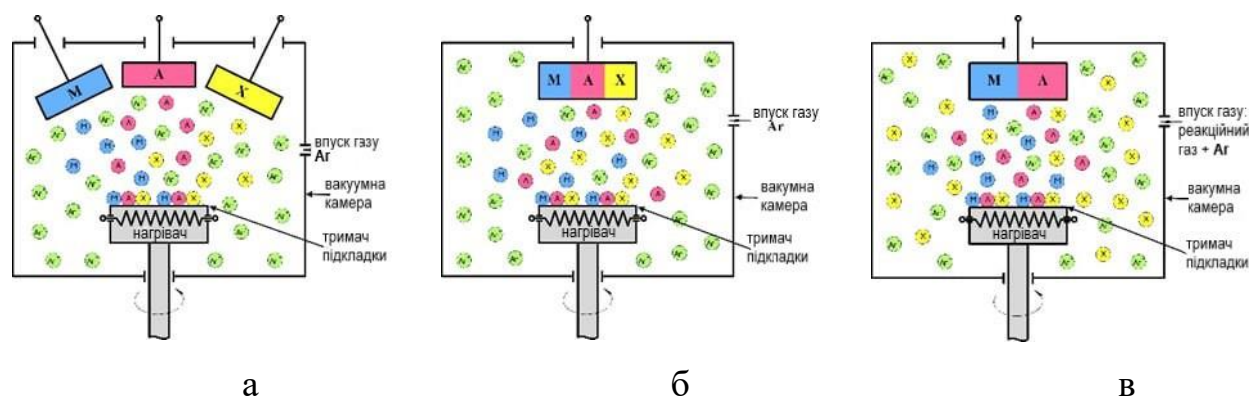


Рис. 1.6. Типові схеми осадження покриттів MAX фаз магнетронним та вакуумно-дуговим методами: а – кожен елемент М, А, Х має свій катод (мішень); б – використовується композитний катод (мішень), що містить усі необхідні компоненти; в – реактивне осадження, коли джерелом Х є реакційний газ, а катодом (мішенню) використовується для М і А.

Можливість одностадійного синтезу MAX-фаз при зниженій температурі осадження в першу чергу визначається високою енергією частинок, що утворюють покриття. Низький ступінь іонізації потоку частинок, що утворюють покриття при магнетронному розпиленні на постійному струмі не дозволяє ефективно реалізувати механізм керування енергією за допомогою негативного потенціалу зміщення на підкладці. Інноваційним підходом є застосування до мішені імпульсів великої потужності, а не постійного струму [43]. Цей метод називається високопотужним імпульсним магнетронним розпиленням (HIPIMS) і дещо імітує вакуумно-дугове осадження, але без відповідних недоліків [44].

Потужні імпульси, прикладені до мішені, створюють високоіонізований потік осадження, що дозволяє контролювати склад потоку та розподіл енергії іонів за допомогою прикладених електричних і магнітних полів. Швидкість осадження покриттів зазвичай становить 2-3 мкм/год. Високопотужне імпульсне магнетронне розпилення полегшує виробництво більш щільних, гладких покриттів зі специфічною текстурою та морфологією порівняно з методом магнетронного розпилення на постійному струмі [43, 44, 48]. На прикладі системи Ti-Si-C було показано, що для осадження методом високопотужного імпульсного магнетронного розпилення зі складної мішені ступінь іонізації є особливо важливим параметром, який відрізняється між елементами (наприклад, кілька відсотків для C і до 90% для Ti). Це означає, що контроль структури та складу плівки вимагає ретельного вибору параметрів процесу, таких як тиск, кут підкладки та потенціал зміщення. Крім того, на вміст C сильно впливає газова фаза, що подібно до результатів магнетронного розпилення постійного струму [104].

1.2.3. Вакуумно-дугове осадження

Вакуумно-дугове осадження не знайшло такого широкого застосування, як магнетронне розпилення для синтезу MAX фаз через вищу складність процесу та обладнання [112-118]. Процес заснований на генерації високоіонізованих потоків плазми за допомогою дугового розряду. Як катод використовується електропровідний матеріал. Зокрема, катода на основі MAX фаз демонструють гарні характеристики та високі швидкості осадження, зокрема для катода Ti_2AlC , швидкість становить близько 5 мкм/год [117]. На відміну від магнетронного методу, вакуумно-дуговий процес не вимагає використання інертного газу, що дозволяє уникнути введення в покриття небажаних газових домішок. Високий ступінь іонізації плазми катодної дуги (70-90%), у тому числі для всіх елементів складних катодів, і можливість регулювання параметрів процесу синтезу в широкому діапазоні дозволяють гнучко і цілеспрямовано впливати на структурні властивості покриттів. Вакуумно-дуговий метод дозволяє краще контролювати енергію іонів для зниження температури осадження порівняно з магнетронним розпиленням [44, 45].

Особливістю та недоліком дугового розряду є наявність у потоці плазми крапель катодного матеріалу – макрочастинок, які, потрапляючи в покриття, порушують його однорідність і призводять до збільшення шорсткості поверхні, погіршення адгезії, що може негативно вплинути на покриття. Як правило, розмір макрочастинок у покриттях знаходиться в межах 0,1-10 мкм [45]. Наявність макрочастинок прийнятна для багатьох промислових застосувань вакуумно-дугової технології, однак при синтезі МАХ фаз доцільно запобігати потраплянню макрочастинок у покриття. Цього можна досягти за допомогою режиму імпульсного розряду струму [112, 113] або за допомогою магнітоелектричних фільтрів [115], хоча наявність фільтрів знижує продуктивність процесу.

Для синтезу вакуумно-дугових покриттів можуть бути використані ті ж схеми осадження покриттів МАХ фаз, що і при магнетронному напиленні: з одного або кількох катодів, а також реактивне осадження (див. рис. 1.6). У роботах [112, 113] синтез епітаксійного Ti_2AlC було отримано з використанням імпульсної вакуумно-дугової установки з елементарних катодів Ti , Al та C при температурі підкладки $900^\circ C$.

Вакуумно-дуговий метод традиційно використовується для реактивного нанесення захисних покриттів на основі нітридів, оксидів і карбідів перехідних металів. Переваги реактивного осадження полягають у тому, що складні тугоплавкі сполуки можуть бути утворені з використанням легко виготовлених металевих мішеней. Тому реактивне осадження виглядає досить привабливим для вакуумно-дугового синтезу МАХ фаз. В огляді [15] повідомляється про реактивне вакуумно-дугове осадження покриття Ti_2AlN з катода $2Ti:Al$. Примітно, що таким чином вдалося осадити Ti_2AlN на підкладці при температурі $500^\circ C$, що на $\sim 200^\circ C$ нижче, ніж повідомляється для напилення.

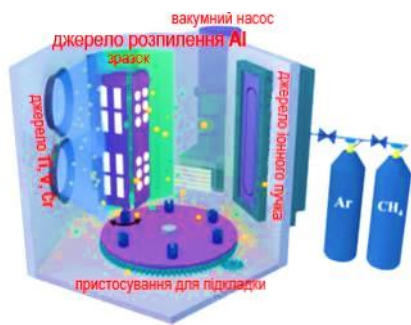
У роботах [114-116] утворення МАХ фаз Ti_2AlC і Ti_3AlC_2 спостерігали двостадійним реактивним вакуумно-дуговим осадженням із катодів зі сплаву $Ti-Al$ в газовій суміші C_2H_2/Ar з наступним вакуумним відпалом. Дослідження показало, що утворення МАХ фази у відпаленому покритті залежить від швидкості потоку C_2H_2 під час осадження, складу катода та температури відпалу. Виявляється, що оптимальними умовами для процесу є температура відпалу $800^\circ C$ і C_2H_2/Ar співвідношення 1/4. Після відпалу при

800°C лише МАХ фаза Ti_2AlC була утворена з мішені $1Ti-2Al$, тоді як відпал мішені $1Ti-1Al$ утворив три карбіди, включаючи МАХ фази Ti_2AlC і Ti_3AlC_2 [114].

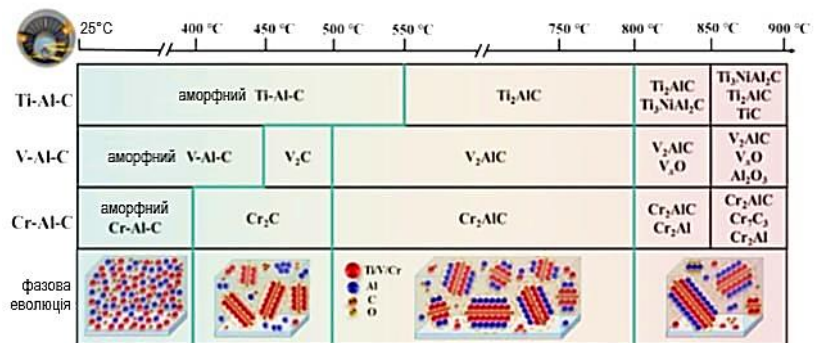
Метод вакуумно-дугового осадження МАХ фаз демонструє потенціал і вимагає подальшого дослідження. Особливо цікаво провести широке дослідження впливу потенціалу зміщення підкладки на склад і структуру покриттів у процесі формування.

1.2.4. Комбіновані методи осадження

Оригінальний метод осадження, який поєднує магнетронне та вакуумно-дугове осадження, був використаний авторами [126-131] для синтезу МАХ покриттів Ti_2AlN , Ti_2AlC , V_2AlC і фази Cr_2AlC . Принципова схема обладнання для синтезу покриттів наведена на рис. 1.7а. Для магнетронного розпилення використовували Al мішень, а як джерело дуги – катоди Ti , V і Cr . Реактивні гази N_2 і CH_4 використовувалися як джерело азоту та вуглецю відповідно. Такий підхід поєднує в собі переваги обох методів і забезпечує гнучкий контроль елементного складу при високій швидкості осадження і зниженому вмісті макрочастинок, які б генерувалися катодом, що містить легкий Al . На рисунку 1.7б показано деталі послідовного утворення та розкладання МАХ фаз у покриттях як функції температури відпалу, яка підвищується від кімнатної температури (RT, ~25°C) до 900°C [131].



а



б

Рис. 1.7. Принципова схема комбінованої вакуумно-дугової/магнетронної схеми осадження (а), фазовий склад і принципова діаграма утворення покриттів $M-Al-C$ в залежності від температури відпалу за результатами рентгенівського дифракційного аналізу (б) [131].

1.3. Властивості покриттів на основі МАХ фаз

1.3.1. Ерозійна стійкість

Розуміння механізму ерозії є ключовим для запобігання пошкодженням і підвищення довговічності та надійності матеріалів. На ерозійну поведінку можуть суттєво впливати мікроструктура, твердість, залишкові напруження, в'язкість руйнування та довготривала стабільність (наприклад, стійкість до окислення). Тверда основа може бути добре захищена твердим покриттям, тоді як відносно м'який матеріал основи, який пластично деформується під ерозійним навантаженням, призведе до шкідливого відшарування твердого покриття. При пошуку правильної комбінації покриття і підкладки особливо корисними є багат шарові системи з чергуванням твердих і пластичних шарів. Такі системи є достатньо міцними, щоб запобігти проникненню частинок на поверхню матеріалів, але достатньо пластичними, щоб перетворити енергію удару частинок в енергію деформації [133, 134]. У зв'язку з цим МАХ-фази, завдяки своїй специфічній наношаровій структурі, є кандидатами для досягнення цієї мети.

В огляді [16] проаналізовано результати ерозійних випробувань покриттів МАХ фази при ударі сферичними скляними мікросферами з середнім діаметром 70 мкм. Швидкість ударних частинок становила 260 м/с при кімнатній температурі, а кут падіння - 90°. Схематичне зображення кореляції між параметрами осадження HIPMS, структурою та механізмом ерозії покриттів Cr_2AlC на підкладках IN718 показано на рис.1.8 е - і. Механізми ерозії покриттів визначалися їхньою щільністю та морфологією. Покриття, які були щільнішими і дрібнозернистими, з сильними вузькими межами зерен, демонстрували поведінку транскристалічного руйнування (рис.1.8ж). Ерозія була спричинена когезійним розшаруванням паралельно підкладці. Напруження розтягування навколо ударної частинки призводили до утворення тріщин, які поширювалися через стовпчасті кристали під поверхнею, перш ніж повертати вгору вздовж площин основи, що призводило до локального пошкодження з утворенням тонких пластівців (рис.1.8и). На противагу цьому, пористі та грубозернисті покриття з широкими, слабкими границями зерен руйнуються міжкристалічним способом (рис.1.8з). За допомогою спеціальної термічної обробки у вакуумі вдалося підвищити ерозійну стійкість покриттів, що

пов'язано з фазовими перетвореннями, які відбуваються в процесі відпалу. Крім того, вакуумний відпал призвів до покращення адгезії між покриттями та підкладкою завдяки утворенню змішаного дифузійного шару та зменшенню стискаючих внутрішніх напружень.

Осадження щільного покриття Cr_2AlC товщиною 7 мкм на підкладки зі сплаву IN718 призвело до 10-кратного зменшення швидкості ерозії і, таким чином, до значного збільшення ерозійної стійкості порівняно з матеріалом підкладки без покриття. Збільшення товщини покриття до 20 мкм призводить до збільшення терміну служби приблизно втричі [108].

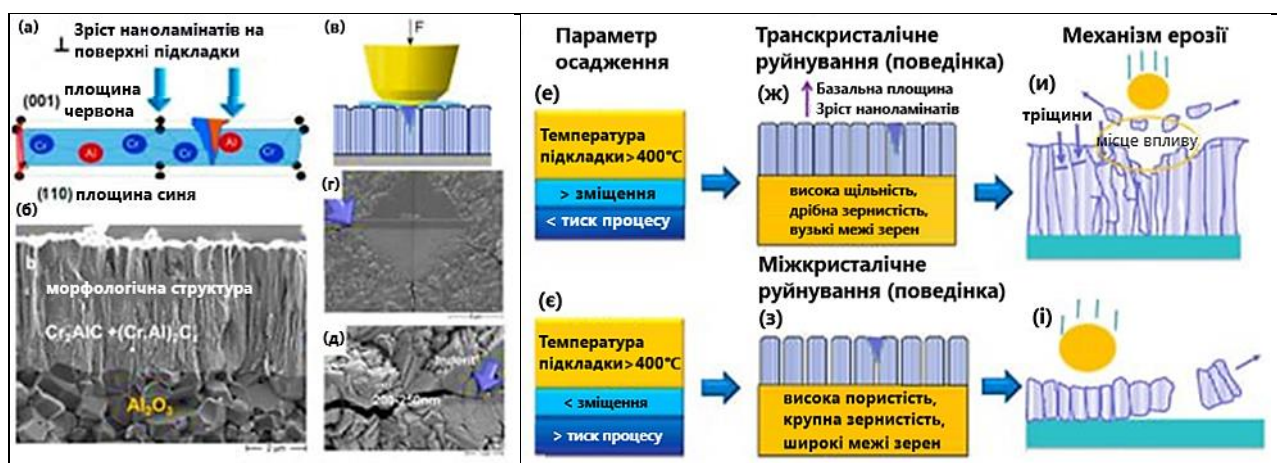


Рис. 1.8. Схематичне зображення кристалічної текстури покриття Cr_2AlC , нанесеного методом HPIMS (а). SEM зображення поперечного перерізу покриття (б). Схематичне зображення індентора Віккерса (в). SEM-зображення індентора Віккерса з навантаженням 200 г (г). Поширення тріщини на поверхні покриття після індентування (д). Схематичне зображення кореляції між параметрами осадження HPIMS (е, е), структурою (ж, з) та механізмом руйнування покриття під час випробування на зносостійкість (и, і) [16].

1.3.2. Трибологічні властивості

Трибологічні випробування епітаксійних плівок MAX фаз показали значну залежність властивостей від рівня навантаження. Наприклад, для тонких плівок Ti_3SiC_2 (0001) при збільшенні нормального навантаження від 0,1 мН до 0,24 Н коефіцієнт тертя μ

зростав від 0,1 до 0,8 [135]. Високе тертя і швидке зношування при експлуатаційних навантаженнях пояснювали надмірною кількістю продуктів зношування, що діють як абразиви. Активне утворення твердих уламків відбувалося внаслідок розшарування по базових площинах через слабкий зв'язок між шарами МХ і А. Таким чином, текстурована плівка (0001) погано підходить для зносостійких застосувань.

Автори роботи [136] запропонували концепцію дизайну покриттів з низьким коефіцієнтом тертя, використовуючи Ti-Al-C як модельну систему. Механізм самозмащувального тертя базувався на структурі, що складається з карбідних частинок в аморфній вуглецевій матриці. Під час трибологічного контакту аморфний вуглець може графітізуватися, зменшуючи коефіцієнт тертя більш ніж на 50% без значної втрати механічних властивостей. В роботі [16] повідомляється про покращення трибологічних властивостей для полікристалічних текстурованих покриттів Cr_2AlC з базовими площинами (0001), орієнтованими перпендикулярно до поверхні зразка.

В роботі [128] досліджено трибологічні властивості покриттів V-Al-C, в яких МАХ фаза V_2AlC була сформована шляхом відпалу аморфних магнетронних шарів. Випробування проводили при кімнатній температурі за схемою Al_2O_3 кулька/диск при нормальному навантаженні 10 Н. Середній коефіцієнт тертя покриттів з різним вмістом МАХ фази був близьким до значення 0,4. Найкращі результати були отримані для покриттів, відпалених при 600°C , які мали найвищі твердість і модуль Юнга завдяки композиційній структурі нанорозмірного V_2AlC в аморфній вуглецевій матриці. Найнижчий коефіцієнт тертя 0,35 призвів до швидкості зношування $1,8 \times 10^{-7} \text{ мм}^3\text{Н}^{-1}\text{м}^{-1}$.

За допомогою комбінованого методу катодно-дугового/магнетронного осадження з наступним відпалом були отримані покриття МАХ фаз Cr_2AlC та твердих розчинів $(\text{Cr}_{0,76}, \text{V}_{0,24})_2\text{AlC}$ $(\text{Cr}_{0,53}, \text{V}_{0,47})_2\text{AlC}$ (рис.1.9а-д) [137]. Трибологічну поведінку покриттів досліджували при 900°C в атмосферному середовищі. Випробування проводили за схемою Al_2O_3 кулька/диск при нормальному навантаженні 2 Н. Під час випробувань покриття Cr_2AlC показало середній коефіцієнт тертя 0,36 і відносно низьку швидкість зношування $7,88 \times 10^{-5} \text{ мм}^3\text{Н}^{-1}\text{м}^{-1}$ завдяки утворенню на поверхні щільного подвійного оксидного шару, що містить шар Cr_2O_3 зверху і шар Al_2O_3 в глибині. Розташування шарів можна побачити на рисунку 1.9є, де показані електронно-мікроскопічні зображення

поперечного перерізу доріжок зносу покриттів після трибологічних випробувань. Шар Cr_2O_3 сприяв змащуванню, а щільний шар Al_2O_3 забезпечував додатковий захист покриття, запобігаючи внутрішній дифузії кисню.

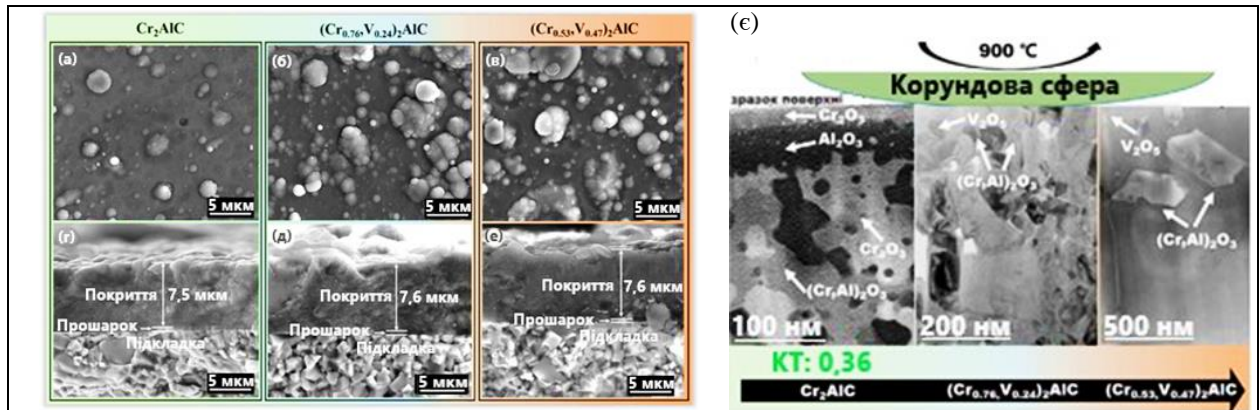


Рис. 1.9. Морфологія поверхні (а, б, в) та поперечний переріз (г, д, е) зразків з покриттями МАХ фази Cr_2AlC та твердих розчинів $(\text{Cr},\text{V})_2\text{AlC}$ різного складу, отриманих комбінованим методом катодно-дугового/магнетронного осадження з подальшим відпалом. Зображення поперечних перерізів слідів зносу покриттів після трибологічних випробувань за схемою кулька/диск, проведених при 900°C , із зазначенням коефіцієнтів тертя (є) [137].

Наявність дефектів на поверхні покриттів у вигляді макрочастинок катодного матеріалу не вплинула на хороші трибологічні властивості. Ці результати демонструють, що оптимізація складу твердого розчину в покритті забезпечує отримання твердих, але міцних, високотемпературних трибологічних самозмащувальних покриттів.

1.3.3. Стійкість до окислення

Відомо, що стійкість до окиснення навіть об'ємних МАХ фаз сильно залежить від характеристик підкладки, тому випробування покриттів на окиснення за високих температур у повітряній атмосфері є дуже бажаним [17, 94]. Показано, що покриття МАХ фази систем Ti-Al-C і Cr-Al-C , як і їхні об'ємні аналоги, мають високу стійкість до окиснення, але відзначено значний вплив матеріалу підкладки і температури. У роботі

[94] досліджено стійкість до окислення полікристалічних покриттів Ti_2AlN товщиною близько 10 мкм на монокристалічних підкладках Al_2O_3 , отриманих методом розпилення МАХ фази з подальшим відпалом у вакуумі при $800^\circ C$. Поперечні дослідження покриттів Ti_2AlN після окислення при $900^\circ C$ протягом 1-20 год показують, що товщина оксидного шару на поверхні збільшується від 0,7 мкм до 2 мкм. Кінетика окислення показала параболічну поведінку по відношенню до часу окислення, що вказує на те, що окислення відбувається шляхом дифузії кисню через шар оксиду. Оксидний шар на поверхні, що складається в основному з Al_2O_3 , був суцільним і щільним, а вміст кисню в решті покриття Ti_2AlN був дуже низьким. На дифрактограмах піки $\alpha-Al_2O_3$ були виявлені після окислення протягом 2 годин, тоді як слабкі піки TiO_2 були виявлені тільки після окислення протягом 5 годин. Тобто механізм високої корозійної стійкості покриттів пояснюється швидким формуванням шару Al_2O на поверхні за рахунок дифузії більш рухливих атомів Al в наночаровій структурі МАХ фаз [69]. Цей механізм формування захисної плівки Al_2O_3 в Al-вмісних МАХ фазах є ключовим механізмом, який визначає поведінку цих матеріалів під час самовідновлення.

Для покриттів Cr_2AlC було показано, що стійкість до окислення можна покращити, змінивши морфологію покриття з стовпчастої на рівноважну, оскільки стовпчасті покриття швидко окислюються через підвищену дифузію кисню в покриття вздовж границь зерен [73, 76]. Крім морфології, фазова чистота покриттів має важливе значення під час окиснення, оскільки вона також впливає на швидкість міграції атомів алюмінію. В роботі [106] було показано, що плівки МАХ фази Ti_2AlC мають кращу стійкість до окислення порівняно з аморфними вихідними плівками Ti-Al-C, оскільки вони характеризуються меншою швидкістю приросту маси і більш тонким оксидним шаром.

Важливою характеристикою захисних покриттів є їхня стійкість до окиснення в атмосфері високотемпературної пари. У роботі [138] досліджено стійкість до окислення в чистій парі при $1000-1200^\circ C$ покриття Ti_2AlC товщиною 12 мкм, нанесеного на сплав Zirlo комбінованим катодно-дуговим/магнетронним методом з подальшим вакуумним відпалом. Окислювальну стійкість підкладки Zirlo значно покращило покриття з щільною безстовпчастою мікроструктурою завдяки утворенню потрійної оксидної шкали $\alpha-Al_2O_3+RTiO_2/\alpha-Al_2O_3/TiO_2$. Більш тонке, але однофазне і щільне магнетронне покриття

Ti₂AlC товщиною 5 мкм на підкладці Zircaloy-4 також демонструє високу стійкість до окислення в парі при 800°C. Оксидна плівка являє собою багатошарову структуру з метастабільним шаром, багатим на θ -Al₂O₃, на поверхні. Однак швидке окиснення при 1000°C призвело до розтріскування і відшарування покриттів [139].

Одним з обмежувальних факторів для використання MAX фаз як захисних покриттів на металевих підкладках є недостатня термічна стабільність цієї межі поділу фаз. Зокрема, дифузія Al з MAX фази в металеву підкладку, таку як нержавіюча сталь [140], сплав Ti з Al [58], суперсплав на основі нікелю [141, 142] або сплав Zr [139, 143]. У роботі [58] на сплав TiAl48-2-2 методом магнетронного розпилення наносили покриття систем Ti-Al-C і Cr-Al-C товщиною понад 7 мкм. MAX фази Ti₃AlC₂, Ti₂AlC або Cr₂AlC формувалися в покриттях в результаті відпалу на повітрі з одночасним розвитком захисних оксидних шарів, що замінило традиційну додаткову посттермічну обробку в інертній атмосфері. Окислювальну стійкість MAX фаз досліджували шляхом тривалого відпалу при 800-850°C. Фази Ti₃AlC₂ і Ti₂AlC на підкладках з глинозему або сплаву TiAl48-2-2 показали високу термодинамічну стабільність і відмінну стійкість до окислення завдяки утворенню повільно зростаючих захисних оксидних шарів. Для покриттів Ti₂AlC було підтверджено відмінну окислювальну поведінку на сплаві протягом 300 годин витримки при 850°C. Однак MAX фаза Cr₂AlC на сплаві TiAl48-2-2 виявилася термодинамічно нестабільною. Покриття Cr₂AlC руйнується через 100 годин при 800°C внаслідок взаємної дифузії між покриттям і підкладкою та супутнього перетворення MAX фази в карбіди і нітриди.

Для пригнічення дифузії Al в металеву підкладку і стабілізації MAX фази успішно використовується осадження металевого або керамічного шару між підкладкою і покриттям, який виконує роль дифузійного бар'єру. В роботі [69] між магнетронним покриттям Cr₂AlC і підкладкою Zr було осаджено подвійний бар'єрний шар, що складається з ZrN і AlN загальною товщиною ~2 мкм. Для захисту від високотемпературного окислення в парі між сплавом Zr і магнетронним покриттям Ti₂AlC був нанесений шар TiC товщиною 0,5 мкм [139].

В роботі [144] між сплавом Zircaloy-4 і магнетронним багатошаровим покриттям Cr/C/Al наносили буферний шар Cr товщиною 0,5 мкм, який успішно запобігав дифузії Al в підкладку під час високотемпературних випробувань, але не зміг запобігти утворенню

мікротріщин на поверхні покриття товщиною 6,5 мкм внаслідок відпалу при 550°C, який використовувався для формування МАХ фази Cr₂AlC. Поява тріщин була викликана великою різницею в коефіцієнті термічного розширення між Cr₂AlC і Zircaloy, що обмежує можливість використання покриття для АТФ. Ці мікротріщини можуть призвести до раннього руйнування покриття за нормальних умов роботи реактора [145]. Крім того, температура відпалу 550°C є дещо вищою за типову температуру відпалу для зняття напружень для труб з цирконієвих сплавів (~400°C) згідно з сучасними промисловими процесами виробництва. Автори роботи [144] запропонували використовувати альтернативне покриття, відпалене при нижчій температурі 400°C, яке не мало тріщин, але ця температура була недостатньою для формування МАХ фази, тому нанокompatитна структура покриття складалася з бінарних карбідів та інтерметалідних фаз. Цікаво, що покриття, відпалені при 400°C і 550°C, мали однакові механізми окислення і значно покращили стійкість до високотемпературного окислення сплаву Zircaloy-4 у випробуваннях від 300 до 1000°C з подальшою витримкою протягом 10 хвилин при 1000°C. Це пов'язано з перетворенням структури покриття, яка не містила МАХ фази, на Cr₂AlC під час нагрівання (температура фазового перетворення ~480°C). Випробування термоударом показали, що покриття мають високу адгезію, а мікротріщини можуть самовідновлюватися при високій температурі завдяки утворенню глинозему. Випробування в автоклаві при 330°C і 18 МПа протягом 30 днів показали, що покриття, відпалене при 400°C, має відмінну стійкість до гідротермічної корозії завдяки тонкому пасивувальному шару Cr₂O₃. Тому відпал покриття при 400°C замість 550°C є розумним рішенням, щоб уникнути розтріскування покриття МАХ фази і зберегти його відмінну стійкість.

1.4. Сфери застосування покриттів на основі МАХ фаз

Основною характеристикою МАХ фаз є унікальне поєднання металевих і керамічних властивостей. Подібно до металів, МАХ фази є хорошими провідниками з питомим опором від 0,02 до 2 мкОм при кімнатній температурі, який лінійно зростає зі збільшенням температури [2]. У деяких випадках (Ti₃SiC₂ або Ti₃AlC₂), їх провідність вища, ніж у чистого металевого Ti. З термічної точки зору МАХ фази, як і інші

провідники, мають хороші теплові властивості, з теплопровідністю від 26 до 60 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ при температурі навколишнього середовища і понад 20 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ при високих температурах ($\sim 800\text{ K}$). Це значення іноді вище, ніж у металів або сплавів, таких як чистий Ti і Zircaloy [146]. Крім того, МАХ фази термостійкі та досить вогнетривкі, що робить їх перспективним матеріалом для різноманітних високотемпературних застосувань. При температурах нижче 1000 °С більшість МАХ фаз є структурно стабільними. У вакуумі, температури фазового розпаду об'ємних зразків Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 і Ti_3SiC_2 діапазон від 1500 до 2200 °С. На практиці точна температура розкладання залежить від наявності домішок і хімічного середовища [147]. Коефіцієнт теплового розширення (КТР) МАХ фаз знаходиться між показниками безкисневої кераміки та металів. Як правило, середній КТР коливається в межах $8 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ і $10 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$, хоча деякі композиції мають нижчі або вищі значення (рис.1.10а) [2].

Подібно до керамічних подвійних карбідів і нітридів МХ, сімейство МАХ фаз демонструє пружну жорсткість із модулями Юнга та модулями зсуву в діапазоні 200–350 ГПа та 120–140 ГПа відповідно. У поєднанні з тим фактом, що щільність більшості МАХ фаз є відносно низькою (4–5 $\text{г}/\text{см}^3$), їх питома жорсткість може бути досить високою. Коефіцієнти Пуассона для всіх МАХ фаз коливаються близько 0,2, що нижче значення 0,3 для Ti і ближче до 0,19 для майже стехіометричного TiC. Порівняння експериментальних і теоретичних значень модуля Юнга (E) і модуля об'ємної пружності (B) обраних МАХ фаз показано на рис.1.10а. Кілька теоретичних робіт показали відповідність між модулем B бінарних сполук МХ і потрійних сполук МАХ, що цілком очікувано, оскільки останні складаються з блоків перших. У більшості випадків збіг між вимірними та розрахованими значеннями E і B є прийнятним.

МАХ фази, на відміну від своїх аналогів МХ, відносно м'які та надзвичайно стійкі до пошкоджень. Значення твердості за Віккерсом полікристалічних МАХ фаз знаходяться в межах 2–8 ГПа. Це можна пояснити легким ковзанням базової площини завдяки шаруватій структурі та відносно слабкому зв'язку між шарами МХ і А. Таким чином, МАХ фази м'якші, ніж більшість конструкційної кераміки, але твердіші, ніж більшість металів. Дослідження монокристалів показали, що твердість МАХ фаз анізотропна і має більш високе значення при навантаженні вздовж напрямку *c* [11,146].

Шарувата структура передбачає хорошу трибологічну поведінку. Наднизький коефіцієнт тертя (μ) було виміряно для базальних площин Ti_3SiC_2 ($2-5 \times 10^{-3}$) за допомогою скануючого силового мікроскопа. Однак опубліковані пізніше результати для полікристалічних зразків не такі вражаючі. Загалом початкове значення μ при кімнатній температурі було низьким ($< 0,2$), але швидко зросло до вищих значень ($> 0,4$). Швидкість зносу була відносно високою і майже лінійно залежала від відстані ковзання. Крім того, трибологічна відповідь полікристалічних МАХ фаз контролюється складними трибохімічними реакціями та залежить від багатьох факторів: мікроструктури (розмір зерна, чистота, пористість), протитіла (метал, кераміка) та умов випробування (температура, атмосфера, швидкість, тиск, мастило). Було виявлено, що трибологічні властивості зразків МАХ фази можна покращити шляхом додавання вторинної фази, такої як Al_2O_3 , BN , B_4C , SiC , Ti_5I_3 та Ag [2].

МАХ фази зберігають хороші механічні властивості навіть при підвищених температурах. Механічна реакція при підвищених температурах особливо цікава через перехід крихкого в пластичний приблизно при $1000-1100$ °С, залежно від складу та мікроструктури. Нижче цієї температури переходу деякі МАХ фази крихкі, як кераміка, але вище вони пластичні з деформацією при розриві до 25%. Більшість кераміки чутливі до термічного удару через свою крихкість. Реакція МАХ фаз на термічний удар відрізняється від іншої кераміки. В результаті Ti_3AlC_2 і Ti_3SiC_2 виявляють чудову стійкість до термічного удару, що пов'язано з утворенням стискаючих напружень в поверхневому оксидному шарі, наявністю металевої природи сполуки та утворенням смуг перегинів [2, 16, 147].

На додаток до стійкості до високих температур, багато МАХ фаз мають високу стійкість до радіаційних пошкоджень. Такі сполуки Ti_3SiC_2 , Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 , Cr_2AlC , V_2AlC , Zr_2AlC , Zr_3AlC_2 , і Nb_4AlC_3 були запропоновані як матеріали для ядерної енергетики через їх гарну радіаційну стійкість при кімнатних і високих температурах [2, 147]. При опроміненні важкими іонами виявлено, що пружні зіткнення та електронні взаємодії призводять до розширення елементарної комірки вздовж осі с, розпилення на межі зерен та селективного розпилення як функції кристалічної орієнтації, трансформації кристалічної структури та аморфізації МАХ фаз [148].]. При опроміненні в діапазоні до

0,1 сна Ti_2AlC і Ti_3SiC_2 фази демонструють хорошу динаміку відновлення, а підвищені температури забезпечують достатню енергію міграції та рекомбінацію точкових дефектів і відпал пошкоджень. МАХ фаза Ti_3AlC_2 демонструє відмінну толерантність до опромінення. Аморфізація не відбувається до 31 сна, хоча наноламелярна структура зникає через утворення дефектів і фазовий перехід від α до β фази Ti_3AlC_2 . Подібні фазові переходи від ГПУ до ГЦК структури були виявлені в Ti_2AlN , Ti_2AlC і Ti_4AlN_3 [2, 147]. Крім того, нещодавно з'явилися МАХ фази на основі Zr і Nb, які є перспективними завдяки малому нейтронному перерізу Zr і сприятливим властивостям тугоплавкого Nb. Після опромінення Zr_3AlC_2 і $(Zr_{0.5},Ti_{0.5})AlC_2$ було виявлено, що вони мають відмінну здатність виправляти дефекти при температурі вище $400^\circ C$ [149, 150].

З точки зору стійкості до окислення, не всі МАХ фази поведуться однаково, оскільки процес окислення залежить головним чином від елементного складу. Найбільш перспективними МАХ фазами є ті, що містять Al, які утворюють безперервний, щільний і термодинамічно стабільний захисний шар термічно вирошеного оксиду (ТВО), що містить оксид алюмінію ($\alpha-Al_2O_3$) на поверхні. Високоадгезивний шар ТВО ефективно захищає від подальшої дифузії кисню всередину при температурах до $1400^\circ C$ [151]. На жаль, не всі МАХ фази на основі Al утворюють зовнішній захисний шар оксиду алюмінію, що пов'язано з конкуренцією між окисленням елементів «М» і «А». Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 , і Cr_2AlC фази утворюють захисні шари Al_2O_3 , але V_2AlC , Ta_2AlC і Nb_2AlC [152, 153] переважно утворюють М-оксиди, такі як V_2O_5 , Ta_2O_5 і Nb_2O_5 , відповідно, на поверхні. Таким чином, МАХ фази Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 , і Cr_2AlC вважаються найефективнішими для експлуатації в агресивних середовищах при високих температурах ($900^\circ C$ - $1400^\circ C$) протягом тривалого періоду часу як у повітрі, так і у вологій атмосфері. Однак на реакцію окислення сильно впливають структурні фактори, такі як розмір частинок, орієнтація, вторинні фази (карбіди та інтерметаліди), співвідношення Al/M і шорсткість поверхні. [2]. Багато МАХ фаз, наприклад Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC і Cr_2AlC показали відмінну корозійну стійкість до різних середовищ, включаючи розплавлені сплави Pb, Na та Pb-Bi, розплавлені солі Na_2SO_4 і KNO_3 - $NaNO_3$, водні розчини NaCl, H_2SO_4 , і HCl [2, 146, 154-156].

Досягнення хімічної різноманітності та контроль властивостей МАХ фаз значною мірою залежить від підходів на основі твердих розчинів. Було виявлено, що для деяких систем твердий розчин відхиляється від закону Вегарда, і найкращі властивості може бути досягнута в твердому розчині [157].

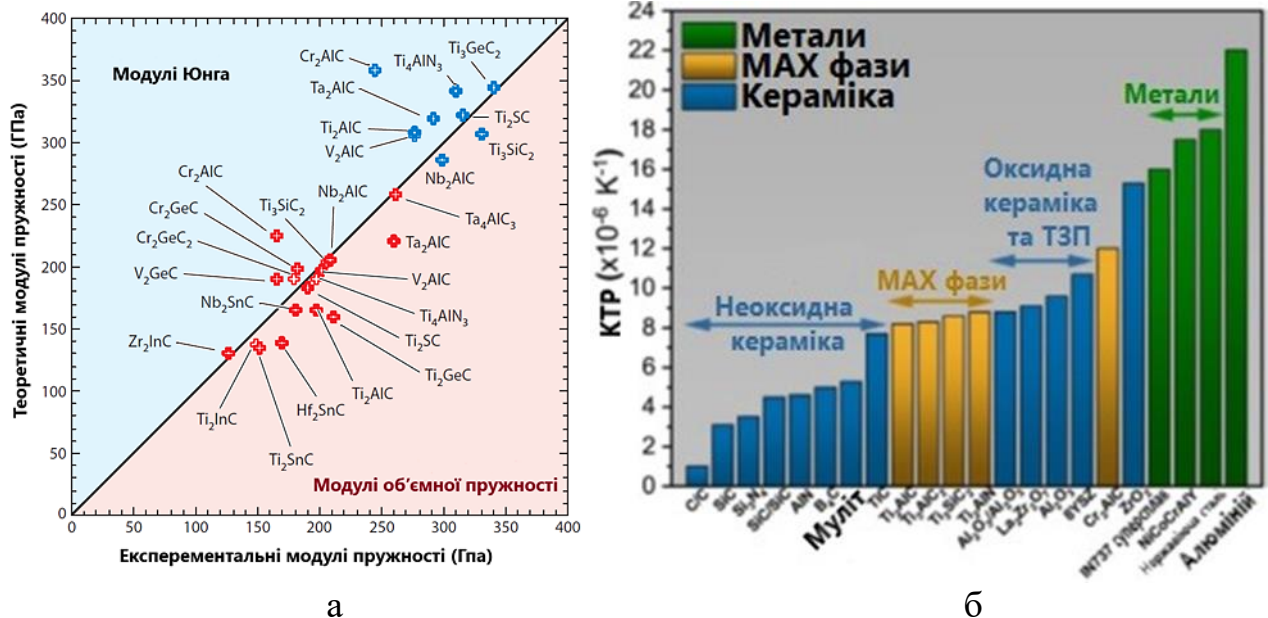


Рис. 1.10. Порівняння експериментальних і теоретичних модулів пружності вибраних МАХ фаз (а) [11] та коефіцієнтів термічного розширення (КТР) кераміки, МАХ фаз і металів (б) [2].

Методи PVD осадження дозволяють синтезувати покриття МАХ фаз при температурах на сотні градусів нижчих за температуру синтезу основного матеріалу, що значно розширює можливі області застосування. Тонкі шари МАХ фаз товщиною 500 - 800 нм є перспективними для використання на малих площах і при помірних навантаженнях, наприклад, в якості ковзних електричних контактів, сенсорів, анодних матеріалів, тонких демпфуючих шарів мікроелектромеханічних систем MEMS, омичних контактів для високотемпературної силової електроніки [15, 19, 115, 146, 158]. Останнім часом, завдяки успіхам у розвитку PVD-процесів для синтезу більш товстих покриттів на різних типах підкладок, було показано, що покриття МАХ фаз можуть бути ефективно використані для комплексного захисту підкладок в таких жорстких умовах, як висока температура, корозія та радіація [2, 9, 15, 18, 19, 114, 147, 137, 159-161]. Високостійкі

захисні покриття для титанових, алюмінієвих, цирконієвих сплавів, сталей та суперсплавів на основі нікелю активно розробляються і мають важливе значення для аерокосмічної, автомобільної, морської, хімічної та атомної промисловості.

До найбільш перспективних сфер застосування захисних покриттів МАХ фази відносяться:

- високотемпературні покриття для захисту деталей і вузлів газотурбінних двигунів;
- сполучні шари в термобар'єрних покриттях (ТБП);
- з'єднувальні покриття для твердооксидних паливних елементів;
- покриття для аварійно-стійких паливних оболонок ядерних реакторів;
- радіаційно-стійкі покриття для матеріалів ядерної енергетики;
- стійкі до окислення/корозії та ерозії покриття для титанових, алюмінієвих та нікелевих сплавів;
- покриття для захисту від сонячної радіації;
- високотемпературні трибологічні покриття.

Екстремальні умови експлуатації вимагають ретельного підбору складу покриття, процесу та параметрів нанесення. Добре відомо, що властивості покриттів можуть суттєво відрізнятися від властивостей того самого вихідного матеріалу. На властивості PVD-покриттів суттєво впливають структурні характеристики, такі як домішки, фазова чистота, морфологія, розмір зерна, кристалічні дефекти, текстура, напруження та адгезія до підкладки, які можуть суттєво змінюватися залежно від параметрів осадження. Крім того, властивості покриттів можуть змінюватися з товщиною [57]. Таким чином, виявлення взаємозв'язків між параметрами PVD осадження, структурою та властивостями покриттів МАХ фази є нагальною потребою для впровадження цих матеріалів у різних галузях.

Висновки до розділу 1

1. Матеріали з $M_{n+1}AX_n$ фаз, які мають наноламінатну гексагональну кристалічну структуру зі змішаним зв'язком, привернули значну увагу наукового співтовариства завдяки своєму унікальному та незвичайному поєднанню металевих і керамічних властивостей.

2. Якісні захисні покриття на основі МАХ фаз можуть бути нанесені методами іонно-плазмового осадження при відносно низьких температурах, що, безумовно, критично для покриттів на чутливих підкладках. Зниження температури синтезу відбувається за рахунок додаткового потоку енергії в результаті бомбардування поверхні росту енергетичними частинками. В даний час найбільш дослідженими є магнетронні покриття МАХ фаз. Методи вакуумно-дугового осадження та іонного розпилення менш вивчені, незважаючи на високий потенціал для подальшого зниження температури. Використання одного багатоконпонентного катоду, що забезпечує стехіометрію МАХ фази, виглядає перспективним для спрощення промислових процесів.

3. На сьогоднішній день розроблено декілька схем осадження покриттів на основі МАХ фаз: з багатоконпонентного катода (мішені), з кількох різних катодів (мішеней) і реактивним осадженням. За умови збереження відповідного елементного складу покриття на поверхні підкладки існують два підходи до синтезу МАХ фази. По-перше, процес можна виконувати в один етап, що вимагає більш високої температури підкладки або енергії частинок, що утворюють покриття. По-друге, можна використовувати поетапний процес, у якому покриття потрібної стехіометрії осаджують при низькій температурі з наступною термічною обробкою.

4. Успіхи в розробці процесів PVD для синтезу покриттів МАХ фаз системи Ti-Al-S товщиною до 10 мкм при низьких температурах на технологічно важливих підкладках відкривають значні перспективи для створення багатофункціональних покриттів, стійких до високих температур, окиснення, корозії, деформації, зносу та опромінення. Такі покриття можуть бути ефективно використані для комплексного захисту титанових, алюмінієвих, цирконієвих сплавів, сталей і суперсплавів на основі нікелю, що працюють у важких високотемпературних, корозійних і радіаційних умовах, важливих для аерокосмічної, автомобільної, морської, хімічної та атомної енергетики.

5. Аналіз літературних даних свідчить, що для впровадження покриттів на основі МАХ фаз у різних сферах необхідні дослідження у багатьох напрямках. Виявлення закономірностей формування структури іонно-плазмових покриттів на основі МАХ фаз та встановлення зв'язків між параметрами осадження, структурою і властивостями покриттів залишається нагальною потребою, як з наукової так із прикладної точки зору.

Розділ 2

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ

В роботі було досліджено склад, структуру і властивості іонно-плазмових покриттів, що осаджували з використанням катодів (мішеней) на основі МАХ фаз системи Ti-Al-C в тому числі багатокомпонентних з додаванням Nb та/або Sn. Три поширених метода було застосовано для отримання покриттів товщиною 3-15 мкм: іонне розпилення, вакуумно-дугове осадження та магнетронне розпилення. Для проведення структурних і функціональних випробувань покриття наносили на підкладки з різних матеріалів: зразки полірованої нержавіючої сталі 410 з розмірами 10×20×1 мм, поліровані диски зі сплаву Ti6Al4V діаметром 12 мм і товщиною 5 мм, фольга виготовлена зі сплаву Ti-0.3Fe-0.1Si-0.07C товщиною 0,5 мм розміром 25×50 мм, поліровані зразки з титанового сплаву OT4-1 розмірами 25×25×0,4 мм, зразки полірованої сталі 15X16K5H2MBФAB-III розмірами 20×36×3 мм та 14×50×3 мм, пластинки монокристалічного кремнію з орієнтацією [111] розмірами 20×20×0,3 мм. Температура підкладок під час осадження для всіх використаних методів не перевищувала 450 С для запобігання структурних змін в матеріалі підкладок та виникнення значних термічних напружень.

2.1. Методика виготовлення катодів (мішеней) на основі МАХ фаз

Католи (мішені) на основі МАХ фаз системи Ti-Al-C були синтезовані в Інституті надтвердих матеріалів ім. Бакуля методом гарячого пресування за оригінальною технологічною схемою, що описана в роботі [162]. В якості вихідних матеріалів використовували суміші порошків TiC (ТУ 6-09-492-75), TiH₂ (ТУ У 14-10-026-98) та Al, одержаний методом електроерозійного диспергування. При синтезі катодів МАХ фаз легованих систем (Ti,Nb)-Al-C, Ti-(Al,Sn)-C та (Ti,Nb)-(Al,Sn)-C до вищезазначеної суміші додавали порошкоподібні Nb та Sn. Порошки спікали при температурі 1350°C у повітряній атмосфері під тиском 15 або 30 МПа протягом 30 хвилин.

Початкова суміш порошків, з яких пресується матеріал системи Ti-Al-C методом гарячого пресування, повинен містити надлишок алюмінію, (порівняно з потрібною стехіометрією) через його високу летючість і випаровування певної кількості під час процесу. В залежності від співвідношення компонентів у суміші було отримано два типи катодів. Із суміші порошків TiC, TiH₂ та Al, взятих у стехіометрії Ti₂Al_{1,25}C було синтезовано катоди на основі МАХ фази Ti₂AlC, вміст якої складав від 83–85 мас.%. При застосуванні суміші порошків взятих у стехіометрії Ti₂Al_{1,6}C, тобто з підвищеним вмістом алюмінію, катоди одночасно містили дві МАХ фази: Ti₂AlC та Ti₃AlC₂, причому вміст останньої досягав 17 мас.%. Катоди виготовляли у формі дисків Ø 60 мм і товщиною 10 мм або пластин розміром 180×90 мм і товщиною 6 мм. Катоди для вакуумно-дугового осадження були поміщені в оправку виготовлену з титанового сплаву VT1-0. Для порівняння властивостей матеріалів у масивному і плівковому стані із спечених катодних заготовок вирізали об'ємні зразки розміром 4×4×35 мм або 20×20×10 мм.

2.2. Методики застосовані для осадження покриттів

2.2.1. Іонне розпилення за допомогою дугового джерела газової плазми

Для осадження покриттів методом іонного розпилення використовували вакуумну установку, яка містила дугове джерело газової плазми (ДГП). Схема установки представлена на рис. 2.1 [164]. ДГП складалося з трубчастого анода діаметром 200 мм і довжиною 380 мм і вольфрамового термокатоду. Зовні анода розташовувалася фокусувальна котушка, яка створювала магнітне поле величиною до 50 Е. Струм розжарювання вольфрамової спіралі становив 130 А. Джерело працювало так: під час напуску в систему робочого газу запалювався дуговий розряд низького тиску з термокатодом у схрещених електричному і магнітному полях. Розпилення мішені (катоду) діаметром 60 мм на основі МАХ фази Ti₂AlC здійснювалося газовими іонами, що витягувалися з плазми розряду, під час подачі на мішень негативного потенціалу.

Попереднє відкачування установки здійснювалося до досягнення вакууму в камері не гірше 0,001 Па. В якості робочого газу використовували Ar, тиск якого становив 0,8 Па.

Експерименти проводили за позитивного потенціалу анода $+50\text{ В}$ і струму розряду 20 А . Відстань між анодом і мішенню з МАХ фази становила 100 мм , а щільність іонного струму на мішені - 15 мА/см^2 . Енергія іонів аргону Ar^+ , що розпилюють мішень, регулювалася величиною негативного потенціалу зміщення U_M в інтервалі від -400 до -1200 В , який подавали на мішень.

Покриття осаджували на підкладки з полірованої нержавіючої сталі 410. На підкладки подавався негативний потенціал зміщення U_b в інтервалі від 50 до 200 В . Час осадження покриттів складав 60 хвилин.

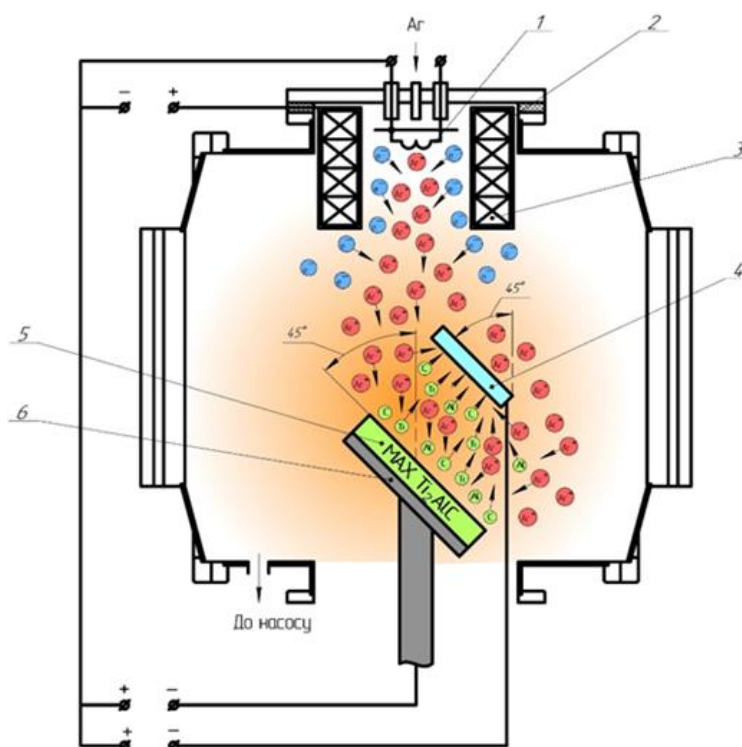


Рис. 2.1. Схема установки для отримання покриттів методом іонного розпилення за допомогою дугового джерела газової плазми: 1 - вольфрамовий термокатод; 2 - катодний екран; 3 - анод; 4 - підкладкотримач зі зразками; 5 – мішень з МАХ фази; 6 – тримач мішені.

2.2.2. Вакуумно-дугове осадження

Вакуумно-дугові покриття осаджували на модернізованій установці типу "Булат" з камерою довжиною 50 см і діаметром 50 см , що схематично представлена на рис.2.2 [165]. Вакуумно-дугове джерело плазми з магнітною стабілізацією катодної плями, вміщувало

катод діаметром 60 мм на основі МАХ фаз системи Ti-Al-C. Для кращого формування плазмового потоку було встановлено фокусувальний соленоїд із внутрішнім діаметром 18 і довжиною 27 см. Осадження покриттів з катодів на основі МАХ фаз проводили із застосуванням модернізованого випарника. Модернізація випарника полягала в створенні спеціального тримача катоду в якому вставка з МАХ фази може бути швидко замінена без демонтажу всього випарника. Це досягається за рахунок спеціальної утримуючої гайки, яка забезпечує щільний електричний та тепловий контакт вставки з тримачем катоду.

Катоди різного складу було застосовано: на основі однієї МАХ фази Ti_2AlC , двох МАХ фаз Ti_2AlC та Ti_3AlC_2 , а також, із додаванням Nb та Sn. Вакуумно-дуговий розряд генерувався на катоді за залишкового тиску у вакуумній камері $\sim 10^{-3}$ Па. Струм вакуумно-дугового розряду становив 60 А. Зразки розміщувались на вертикальному тримачі підкладки, який міг обертатися або стаціонарно знаходитись навпроти катоду чи мішені. Підкладка, яка була розташована на відстані 25 см від катоду. Перед осадженням покриттів поверхню підкладки розпилювали прискореними іонами катодного матеріалу при напрузі зсуву 1,1 кВ. Під час осадження покриттів на підкладку подавався негативний потенціал зміщення від 50 до 100 В. Час осадження покриттів знаходився в межах 90-120 хвилин.

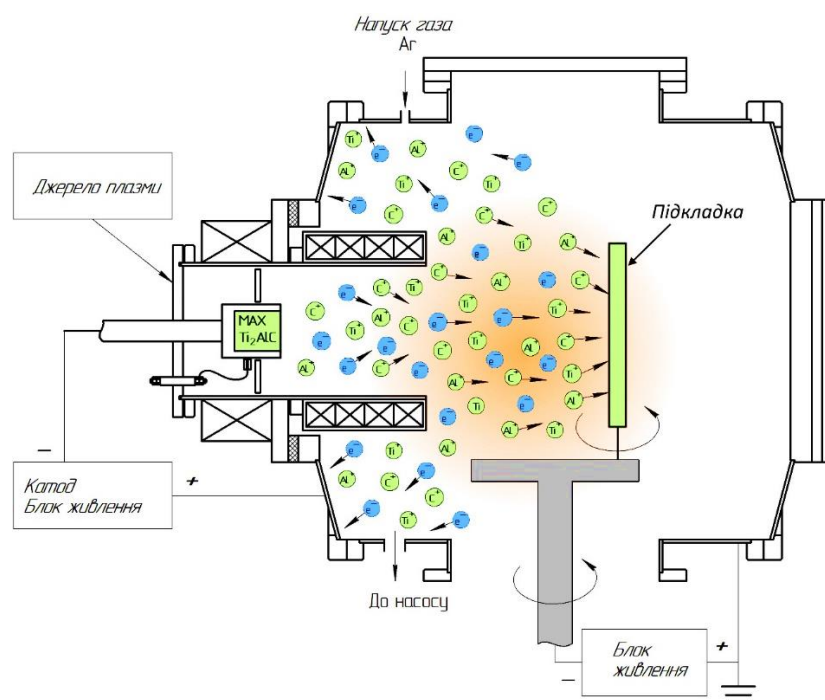


Рис. 2.2. Схема установки для вакуумно-дугового осадження покриттів з катоду на основі МАХ фаз.

2.2.3. Магнетронне розпилення

Схема установки для осадження покриттів методом магнетронного розпилення представлена на рис.2.3. Установка дозволяє проводити комбіноване осадження покриттів із одночасним використанням вакуумно-дугового випарника та магнетрону збалансованого типу на постійних магнітах. Для нанесення покриттів методом магнетронного розпилення на постійному струмі використовували плоску прямокутну мішень на основі МАХ фази Ti_2AlC . Попередньо проводили вакуумування установки до досягнення вакууму в камері не менше 10^{-3} Па. В якості робочого газу для розпилення використовували Ar при тиску 2 Па. Відстань між мішенню та підкладками, що оберталися, становила 120 мм. До підкладок подавався негативний потенціал зсуву 50 В.

Потужність магнетронного розряду постійного струму регулювали, змінюючи напругу розряду від 320 до 430 В [163]. Осадження покриттів проводили при різних рівнях потужності магнетронного розряду: висока потужність (ВП) 2800 Вт, середня потужність (СП) 930 – 960 Вт, низька потужність (НП) 600 Вт. Час осадження покриттів знаходився в межах 90-180 хвилин.

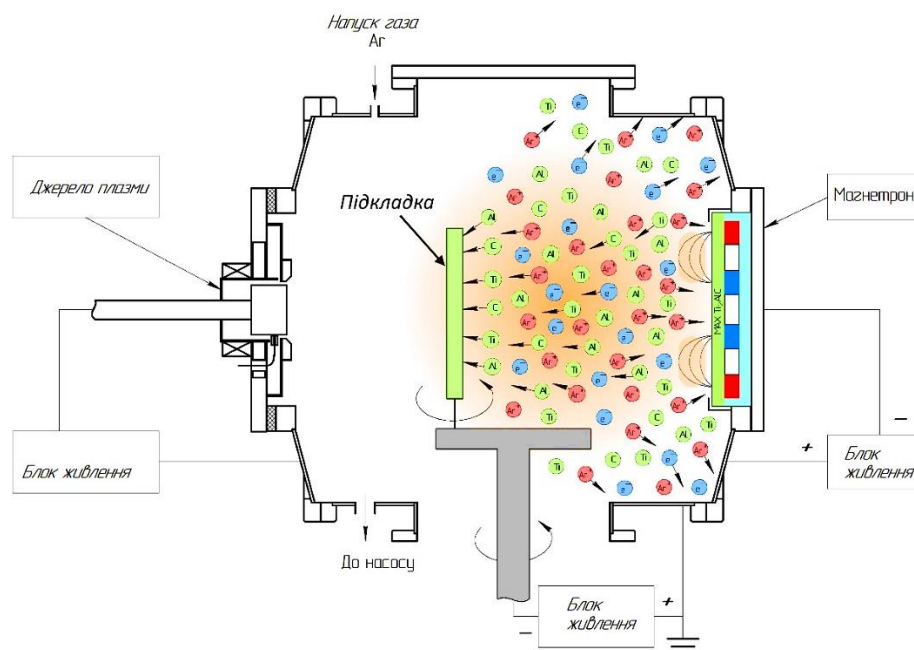


Рис. 2.3. Схема установки для осадження покриттів методом магнетронного розпилення мішені з МАХ фази.

2.3. Методики дослідження складу і структури зразків

2.3.1. Методики визначення товщини та вивчення морфології покриттів

Товщину покриттів визначали методом "тіньових ножів" на оптичному мікроскопі МІІІ-4. Даний метод полягає в накладенні маски на поверхню зразка перед осадженням покриття. Після осадження маска видаляється і по висоті сходинок, що утворилася, за допомогою інтерферометрії вимірюється товщина покриття. Швидкість осадження покриттів визначали виходячи з їх товщини та часу осадження.

Морфологія поверхні та структура поперечних зламів зразків з покриттями були проаналізовані методом скануючої електронної мікроскопії за допомогою Jeol JSM-7001F та JAMP 9500F. Для дослідження морфології росту у поперечному перерізі покриттів зразки з покриттями розламувалися після охолодження їх в рідкому азоті. Крім того, виходячи з зображень поперечних зламів зразків додатково контролювали товщину покриттів.

2.3.2. Методики визначення елементного складу

Елементний склад катодних матеріалів і зразків з покриттями і визначали із застосуванням низки методів. По перше, елементний склад покриттів визначали методом рентгенівського флуоресцентного аналізу на вакуумному скануючому рентгенівському спектрометрі СПРУТ-ВМ (виробництво АТ Укррентген) із модернізованою рентгенооптичною схемою Бреґґа-Соллера [166], який здатний аналізувати елементи від С (ат.№6) до U (ат.№92). Джерелом первинного випромінювання слугувала рентгенівська трубка БС-21 з анодом прострільного типу зі срібла. Як кристали-аналізатори використовували: монокристал графіту (002) (діапазон довжин хвиль 0,04-0,36 нм); багатопарове рентгенівське дзеркало Мо-В₄С з періодом 2,95 нм (діапазон довжин хвиль 0,4-1,3 нм); багатопарове рентгенівське дзеркало Ni-C з періодом 4,65 нм (діапазон довжин хвиль 1,4-5,5 нм). Кут падіння первинного випромінювання на зразок становив 48 градусів. Проточно-пропорційний детектор був оснащений вхідним полімерним вікном товщиною 0,65 мкм фірми

Мохтек (США). Визначення концентрації елементів, виявлених у плівці, проводилося розрахунковим способом за інтенсивністю характеристичних $K\alpha$ ліній у наближенні однорідного зразка з використанням однокомпонентних еталонів. Під час розрахунків складу з розгляду виключалися лінії підкладки, присутні на спектральних кривих тонких покриттів.

Крім того, елементний склад визначали методом енерго-дисперсійного рентгенівського аналізу (EDX) з використанням приладу Oxford Instruments AZTek EDX, яким був оснащений скануючий електронний мікроскоп (SEM) JEOL 7001F-TTLS. Струм на зонд становив ~ 20 нА при звичайному збільшенні 12,000.

Аналіз елементного складу покриттів на нанорівні проводили за допомогою Оже-спектрометра Scanning Auger Microprobe (SAM) JAMP-9500F (рис. 2.4), який оснащений автоемісійною електронною гарматою та складається зі скануючого електронного мікроскопу (SEM) з камерою для зразків з ультра-високим вакуумом (UHV) та Оже аналізатора і устаткування для іонного травлення безпосередньо у вакуумній камері. Проводячи елементний аналіз за допомогою JAMP-9500F можна одержати інформацію про те, які елементи входять до складу речовини, про їх концентрацію і стан хімічних зв'язків у субмікронних районах (близько 10 нм у діаметрі) на поверхні, а також в глибину від поверхні на декілька нанометрів.



Рис. 2.4. Оже-спектрометр Scanning Auger Microprobe (SAM) JAMP-9500F, оснащений автоемісійною електронною гарматою, що складається зі скануючого електронного мікроскопу (SEM) з камерою для зразків з ультра-високим вакуумом (UHV).

2.3.3. Рентгеноструктурний аналіз

Для дослідження фазового складу і субструктури катодних матеріалів і зразків з покриттями було застосовано метод рентгеноструктурного аналізу на дифрактометрах ДРОН-3 та Ultima IV (Rigaku). Зйомку дифрактограм для фазового аналізу проводили за схемою θ - 2θ з фокусуванням за Бреггом-Брентано в інтервалі кутів від 15° до 120° способом ступінчастого сканування з кроком $0,05^\circ$ і часом експозиції 2 с в кожній точці. Дослідження проводили у фільтрованому (нікелевий фільтр) або монохроматизованому (монокристал графіту) випромінюванні мідного аноду Cu-K α (0,15418 нм). Для розшифровки дифрактограм використовували таблиці міжнародного центру дифракційних даних Powder Diffraction File [167]. Обробку дифрактограм здійснювали відповідно до методу Рітвельда з використанням програмного забезпечення PowderCell 2.4 [168]. Профілі дифракційних піків були підігнані за допомогою псевдо-функції Войта. За допомогою підходу Рітвельда було уточнено такі параметри: функціональні параметри дифракційних максимумів, відносний вміст фаз, параметри кристалічної ґратки, параметри зсуву зразка від нульового значення, коефіцієнти полінома п'ятого порядку для опису фону та коефіцієнт текстури. Ваговий R-фактор (R_{wt}) та очікуваний R-фактор (R_{exp}) індекси розбіжності аналізу Рітвельда були розраховані за стандартною методикою [169, 170]. Крім того, якість підгонки Рітвельда (χ^2) оцінювали як відношення $(R_{wt}/R_{exp})^2$. Уточнення профілю вважається досконалим, коли χ^2 дорівнює 1, тоді як при більших значеннях доброякісність зменшується.

Розмір областей когерентного розсіювання (ОКР) виявлених фаз розраховувався по розширенню піків за формулою Шеррера. [171]. Аналіз аксіальної текстури в покриттях проводився шляхом розрахунку текстурних коефіцієнтів відбиттів (T_c) з використанням співвідношення, що наведено в роботі [183]:

$$T_c = \left[n I_m^{(hkl)} / I_0^{(hkl)} \right] / \left[\sum I_m^{(hkl)} / I_0^{(hkl)} \right], \quad (2.1)$$

де $I_m^{(hkl)}$ – виміряна інтегральна інтенсивність відбиття (hkl); $I_0^{(hkl)}$ – відносна інтенсивність відбиття (hkl) для порошкового нетекстурованого матеріалу; n – число врахованих відбиттів.

2.4. Методи дослідження властивостей матеріалів

2.4.1. Вимірювання мікротвердості

Визначення мікротвердості зразків проводилися методом Віккерса на приладі ПМТ-3. Принцип дії приладу ґрунтується на вдавлюванні алмазної піраміди в досліджуваний матеріал під певним навантаженням і вимірювання лінійної величини діагоналі отриманого відбитка. Твердість (Н) визначається як частка від ділення навантаження Р (у кг) на бічну поверхню S (мм²) відбитка в припущенні, що кути відбитка відповідають кутам піраміди:

$$H = P/S \quad (2.2)$$

Різниця відбитків, помножена на дійсне значення ціни поділки барабанчика, дає справжню величину діагоналі відбитка. Тому число мікротвердості рахувалося за формулою:

$$HV = 1854P/d^2 \quad (2.3)$$

де Р - нормальне навантаження, прикладене до алмазного наконечника, Н (кгс); d - середнє арифметичне довжин обох діагоналей квадратного відбитка, мм.

Вимірювання здійснювали при навантаженні на індентор 50 г. Тривалість навантаження на індентор складала 5 с. При дослідженнях мікротвердості покриттів експериментально підбиралося навантаження так, щоб виключити вплив підкладки на показник мікротвердості. Кінцевий експериментальний показник обирали за усередненням 5 – 10 відбитків.

2.4.2. Наноіндентування покриттів

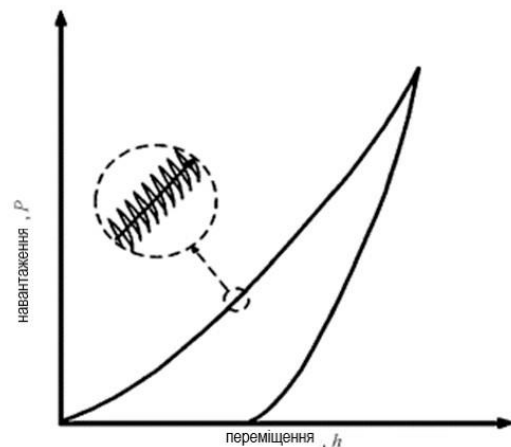
Наноіндентування зразків з покриттями проводили на приладі Nanoindenter G200 виробництва США з використанням алмазної тетраедричної пірамідки Берковича (рис.2.5а). Найпоширенішим методом аналізу даних під час наноіндентування є метод Олівера і Фара, який дозволяє знайти твердість і модуль пружності зразка без вимірювання його розмірів прямими методами. Однак суттєвим недоліком класичного методу Олівера і Фара є те, що за результатами випробувань визначають нанотвердість Н і модуль пружності Е зразка тільки при максимальному навантаженні на індентор, що

може призвести до певних похибок. Тому було вирішено провести випробування з використанням модуля CSM-continuous stiffness measurement (безперервного вимірювання жорсткості) з безперервним записом кривої навантаження і розвантаження [172]. Він полягає в тому, що на повільно змінне випробувальне навантаження подається гармонічне збурення $F = F_0 \sin \omega_0 t$ малої амплітуди і вимірюванні амплітудного і фазового зсуву індентора на частоті ω_0 (зазвичай від одиниць до десятків Гц) за допомогою синхронного детектора. Внаслідок такої модуляції на кривій введення індентора періодично з'являються ділянки короткочасного зменшення навантаження (рис. 2.5б). За результатами одного випробування отримують безперервну залежність твердості та модуля пружності зразка від глибини індентування. При цьому швидкість деформації в контакті залишається постійною.

Для виключення впливу на результат аналізу тонких поверхневих шарів або підкладки глибина індентування складала 200 нм. Відбитки робили у різних точках по поверхні покриття на відстані 15 мкм один від одного. Кожен зразок пройшов 10 вимірювань, після чого результати усереднювалися.



а



б

Рис. 2.5. Фотографія установки Nano Indenter G200 для вимірювання модуля Юнга та твердості (а) та схематичне зображення діаграми вдавлювання індентора, отриманої під час наноіндентування (б).

2.4.3. Дослідження кавітаційної стійкості

Ерозійну стійкість покриттів оцінювали за результатами кавітаційних випробувань. Середня швидкість зносу була використана як критерій стійкості покриття. Ерозія під дією кавітації у дистильованій воді при кімнатній температурі вивчалася на обладнанні з магнітострикційним вібратором МСВ-1. Схема стану для проведення кавітаційної стійкості матеріалу катодів і зразків з покриттями наведена на рис.2.6. Кавітаційна зона створювалась під торцевою поверхнею концентратора експоненціального профілю, який з'єднаний з магнітострикційним перетворювачем, на який подаються сигнали від генератора. Зразки були розміщені на відстані 0,55 мм від торцевої поверхні концентратора в зоні кавітації (рис 2.6). Амплітуда коливань для торцевої поверхні концентратора становила (30 ± 2) мкм, а частота - 20 кГц. Втрата маси зразків, яка відбувається за рахунок їх ерозії під дією кавітації, була виміряна гравіметричним методом з точністю $\pm 0,015$ мг. Відповідно до отриманих даних були побудовані кінетичні криві зміни маси зразків. За цими кривими визначали середню швидкість руйнування зразка (V_m) шляхом ділення втрат маси Δm на величину часу витримки зразка в умовах кавітації (t). Також було визначено середню лінійну швидкість руйнування (V_h) по глибині зразка [173-176].

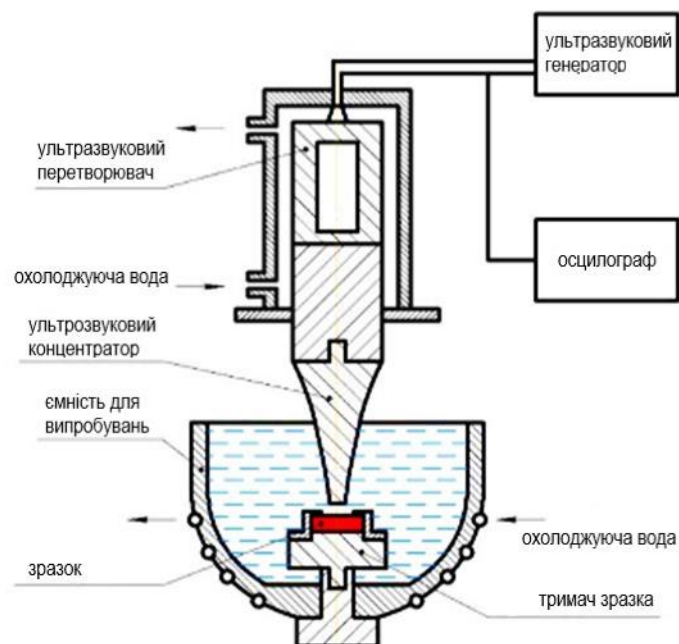


Рис. 2.6. Схема експериментального стану для випробувань на кавітацію [173].

2.4.4. Дослідження стійкості до окислення на повітрі

Випробування матеріалів та покриттів на жаростійкість проводили в чотири етапи. Зразки попередньо зважували на аналітичних терезах Radwag-AS з точністю $\pm 0,1$ мг, їх лінійні розміри визначали за допомогою мікрометра МК-25. На кожному етапі зразки розміщували в печі електроопору, у яку забезпечувався вільний доступ повітря в зону нагріву і нагрівали до $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Після витримки впродовж 250 год. Зразки охолоджували до кімнатної температури разом з піччю, повторно зважували і заміряли. Потім зразки знову поміщали в піч для проведення наступного етапу випробувань. Загальна тривалість випробування становила 1000 год. Жаростійкість досліджуваних сплавів оцінювали за приростом маси на одиницю площі поверхні зразка $\Delta m_i/S_i$ на кожному етапі випробування (i – номер етапу випробування, Δm_i – приріст маси на i -му етапі випробування, S_i – площа поверхні зразка на i -му етапі випробування). Приріст маси Δm_i визначали за формулою:

$$\Delta m_i = m_i - m_{i-1} \quad (2.4)$$

де m_i – маса зразка на i -му етапі випробування; m_{i-1} – маса зразка на $i-1$ -му етапі випробування.

2.4.5. Трибологічні випробування та випробування на опір фретинг-втомі

Трибологічні випробування проводили на установці (рис. 2.7а), яка працює за схемою зворотньо-поступального руху між парою «пластина $20 \times 36 \times 3$ мм – кулька $\varnothing 10$ мм» (рис. 2.7б). Матеріал пластини – сталь 15X16K5H2MBФАБ-III з нанесеним покриттям варіантів 2–4, а кульки – сталь ШХ15 з твердістю 60 HRC. Визначали часову залежність коефіцієнта тертя $\mu = F_T / F$, де $F = 2$ Н – сила притиску кульки 1 до зразка 2, який кріпиться на столику 3, F_T – сила тертя, яка вимірюється тензодавачем з похибкою $\pm 0,05$ Н на шляху $L = 2l \cdot f \cdot t$, де $l = 10$ мм – довжина доріжки тертя, $f = 0,9$ Гц – частота циклу переміщення столика, $t = 15$ хв – час випробування. Дослідження проводили при 20°C і $500 \pm 5^{\circ}\text{C}$, використовуючи термостат 4 з нагрівом ніхромовою спіраллю.

Опір зношуванню покриття оцінювали за площею S профілю доріжки зношування, який встановлювали профілографом-профілометром “Калибр С-265”, за формулою:

$$S = \int_0^b f(h)dh, \text{ мм}^2 \quad (2.5)$$

де b – ширина, h – змінна по ширині глибина доріжки, а також за питомою швидкістю зносу

$$W = \frac{\bar{S} \cdot l}{F \cdot L}, \text{ мм}^3 / \text{Н} \cdot \text{м} \quad (2.6)$$

де \bar{S} – середнє по довжині доріжки значення площі її профілю.

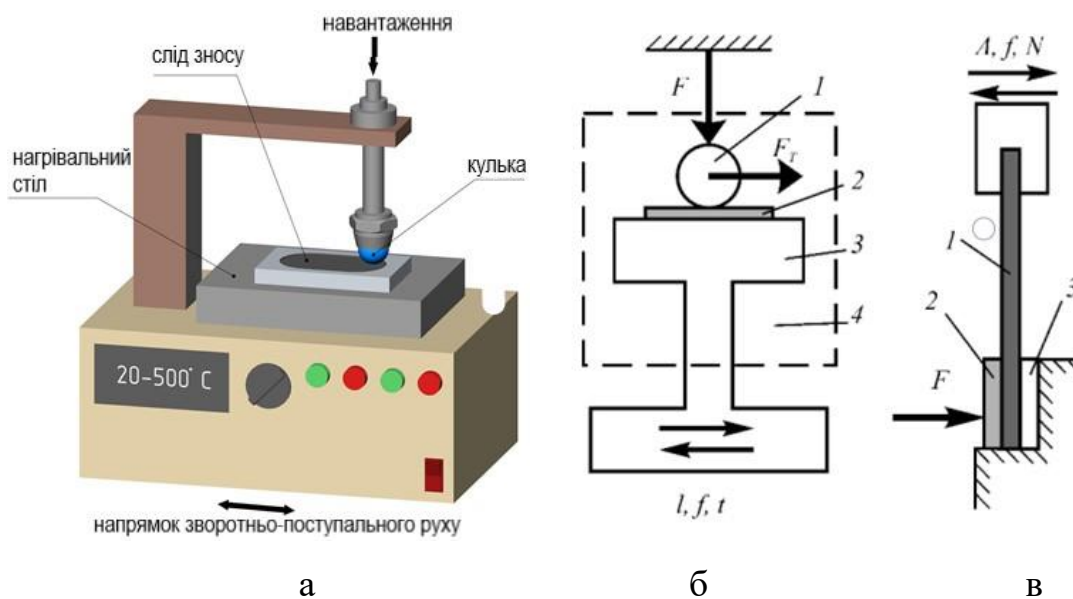


Рис. 2.7. Установка (а) та схеми випробувань для оцінювання трибологічних характеристик покриттів на пластинах при 20°C і 500°C (б) та опору фретинг-втому пластини з покриттям при 20°C (в).

Випробування на фретинг-втому зразків-пластин зі сталі 15X16K5H2МВФАБ-Ш з покриттям варіантів 2–4 проводили на машині жорсткого циклічного навантаження згином (рис. 2.7в). Нижню частину пластини 1 розміром 14×50×3 мм з боку покриття притискали до контртіла-пластини 2 зі сталі 58ХНВКТБЮ-ВИ, а з іншого боку – до пластини 3 з антифрикційного матеріалу розміром 14×15×3 мм зусиллям $F = 14 \text{ кг} \cdot \text{м}$ за допомогою динамометричного ключа з похибкою $\pm 0,2 \text{ кг} \cdot \text{м}$. До верхньої частини зразка

прикладали циклічне навантаження при заданій амплітуді переміщення $A = 0,9$ мм, яке вимірюють давачем лінійних переміщень з похибкою $\pm 0,05$ мм, і частоті $f = 13$ Гц. Значення A і F вибрали так, щоб забезпечити число циклів до руйнування зразка без покриття $N \geq 10^5$, тобто в діапазоні максимального прояву фретинг-ефекту [177].

2.4.6. Вимірювання електропровідності

Для визначення електропровідності зразків використовували стандартний метод вимірювання чотириточковим зондом [178] на приладі С2080.1. Електропровідність σ матеріалів визначали як $\sigma = 1/\rho$, де ρ – питомий опір матеріалу, виміряний на повітрі при 20°C .

Висновки до розділу 2

1. У розділі міститься інформація про методики отримання досліджених в роботі покриттів, що осаджувались різними іонно-плазмовими методами з використанням катодів (мішеней) на основі МАХ фаз системи Ti-Al-C, в тому числі багатокомпонентних з додаванням Nb та/або Sn.

2. Відпрацьовано та оптимізовано параметри синтезу покриттів методами іонного розпилення, вакуумно-дугового осадження та магнетронного розпилення. Наведено основні параметри осадження покриттів: тиск інертного газу, струм дугового розряду, потужність магнетрону та діапазон зміни потенціалу зсуву на підкладці (інші).

3. Для досліджень складу та структури покриттів застосовували рентгенофлуоресцентний аналіз, скануючу електронну мікроскопію з системою рентгеноспектрального енергодисперсійного мікроаналізу, Оже-спектроскопію, рентгеноструктурний аналіз.

4. Описано методики визначення механічних властивостей, кавітаційної стійкості, зносостійкості, стійкості до окислення та електропровідності зразків.

5. Обраний комплекс методів дозволяє всебічно та достовірно дослідити склад, структуру та властивості функціональних покриттів на основі МАХ фаз перспективних для зміцнення і захисту поверхні матеріалів.

РОЗДІЛ 3

ОСОБЛИВОСТІ ПРОЦЕСІВ СИНТЕЗУ, СКЛАД І СТРУКТУРА ПОКРИТТІВ

3.1. Особливості застосування катодів (мішеней) на основі МАХ фаз для іонно-плазмового осадження покриттів

Три поширені іонно-плазмові методи застосовували в даній роботі для синтезу покриттів: іонне розпилення, вакуумно-дугове осадження та магнетронне розпилення. Кожна з цих технік має свої переваги і недоліки. Спільний підхід, який було застосовано, полягає у тому, що багатокomпонентні покриття, осаджуються з одного джерела, що містить катод (мішень) на основі МАХ фаз системи Ti-Al-C. Застосовані катоди (мішені) виготовляли шляхом гарячого пресування порошкових сумішей відповідного складу, а не завдяки традиційним методам металургії. Відомо, що властивості отриманих спечених катодних матеріалів сильно залежать від їхньої кінцевої пористості, розподілу елементів, вмісту МАХ-фази. Особливості структури спечених катодів можуть впливати на процеси плазмоутворення і розпилення, тому потребують додаткового аналізу як у вихідному стані, так і на різних етапах процесу використання.

Рентгеноструктурний аналіз мішені Ti-Al-C, виготовленої методом гарячого пресування із суміші порошків взятих у стехіометрії $Ti_2Al_{1,25}C$, проводився у вихідному стані, а також після її використання для нанесення покриттів методом іонного розпилення. Отримані дифрактограми наведено на рис.3.1, а результати фазового аналізу - у таблиці 3.1.

На рис.3.1.a наведено дифрактограму мішені у вихідному стані. У вихідному стані в мішені виявлено 3 фази. Основною в мішені є МАХ фаза Ti_2AlC (гексагональна сингонія) з ваговим вмістом 83 мас.%. Крім цього, у зразку присутній графіт C (гексагональна сингонія) з ваговим вмістом 14 мас.%. і карбід титану TiC (кубічна сингонія) з ваговим вмістом 3 мас.%. Параметри кристалічної решітки виявлених фаз досить близькі до табличних значень. Рентгенофлуоресцентний аналіз

показав, що атомне співвідношення титану та алюмінію в поверхневому шарі мішені становить $Ti:Al = 3:1$.

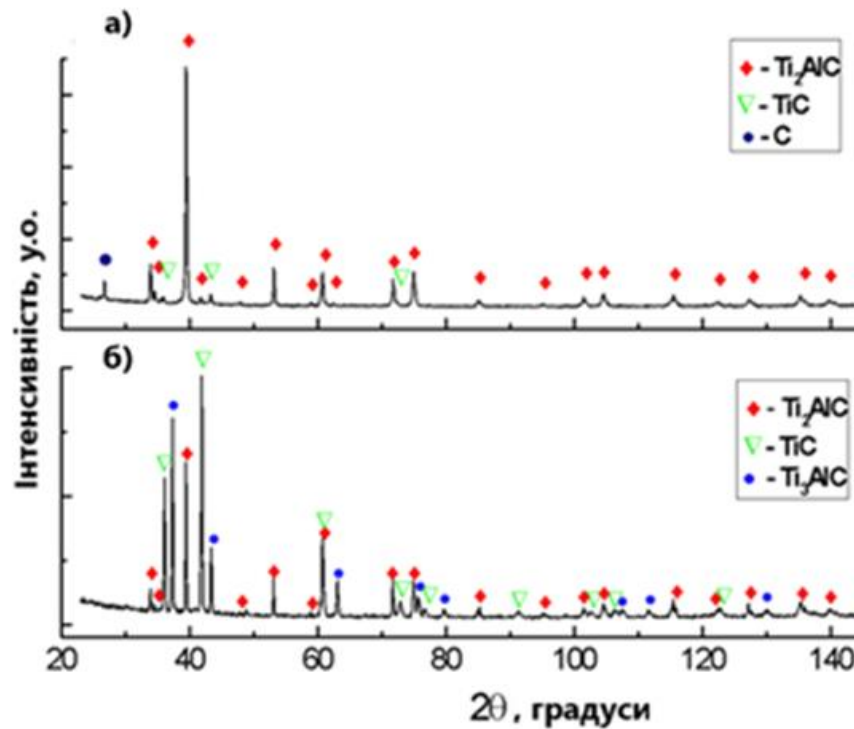


Рис. 3.1. Дифрактограми катоду (мішені) на основі МАХ фази Ti_2AlC до (а) і після розпилення (б) іонами аргону.

На рис.3.1.б наведено дифрактограму мішені після її розпилення іонами аргону при досягненні дози опромінення $D_{Ar} \sim 5 \times 10^{21}$ іон/см². Видно, що після розпилення мішені її фазовий склад змінюється. Основною фазою з ваговим вмістом 46 мас.% стає карбід титану TiC . Вміст МАХ фази Ti_2AlC зменшується до 26 мас.%, також у зразку присутня фаза Ti_3AlC_2 (кубічна сингонія) з ваговим вмістом 28 мас.%. Слід зазначити, що фазові перетворення, які відбуваються в мішені під час її розпилення, супроводжуються формуванням текстури. На дифрактограмі розпиленої мішені відносна інтенсивність лінії (200) карбіду TiC ($2\theta \sim 41,7$) є вищою за табличне значення для цієї фази, тобто наявна переважна орієнтація зерен кристалографічними площинами (h00) паралельно площині поверхні мішені. Зміна фазового складу поверхні мішені після її розпилення свідчить про зменшення відносного вмісту в ній Al і C . Рентгенофлуоресцентний аналіз підтверджує цей результат. Атомне

співвідношення титану й алюмінію в поверхневому шарі розпиленої мішені становить $Ti:Al = 12:1$.

Таблиця 3.1

Результати фазового аналізу мішені до і після розпилення іонами аргону.

Мішень	Фаза	Структурний тип	Вміст, мас. %	Параметри ґратки, нм	
				a	c
Початкова	Ti_2AlC	194: $R\bar{6}_3/mmc$	83,0	0,3048	1,3639
	TiC	225: $Fm\bar{3}m$	3,2	0,4330	
	C	194: $R\bar{6}_3/mmc$	13,8	0,2464	0,6657
Після розпилення $D_{Ar}=5 \times 10^{21}$ іон/см ²	Ti_2AlC	194: $R\bar{6}_3/mmc$	25,8	0,3045	1,3645
	TiC	225: $Fm\bar{3}m$	45,9	0,4305	
	Ti_3AlC	221: $Pm\bar{3}m$	28,3	0,4164	

Зміна елементного складу мішені після розпилення іонами аргону спричинена селективним розпиленням Al і C. Відомо [179], що під час іонного розпилення багатокомпонентних матеріалів, що містять елементи з різною атомною масою, спостерігається переважне розпилення легших елементів. Інтенсивне іонне опромінення призводить до розпаду MAX фаз на карбіди та утворення нижчих сполук [181]. Поява нової фази Ti_3AlC з меншим вмістом Al і C може бути пов'язана з фазовим перетворенням у матеріалі мішені, тому що її температура в процесі розпилення була на рівні 800-900 °C, що є достатньою умовою для протікання реакцій у системі Ti-Al-C [180].

У літературі відсутні дані щодо коефіцієнта розпилення MAX фази Ti_2AlC і нам відома лише одна робота, в якій досліджувалася плазма магнетронного розряду з мішенню з MAX фази Ti_2AlC [49]. Тому крім структурних досліджень мішені в роботі проводилося визначення коефіцієнта її розпилення. На рис.3.2 показано коефіцієнти розпилення мішені іонами аргону залежно від їхньої енергії в діапазоні від 400 до 1200 eV. Енергія іонів аргону задавалася відповідною зміною потенціалу на мішені U_M . Як матеріал порівняння було обрано мішень із чистого титану (99,9 %) такої самої площі, яку розпилювали за тих самих параметрів, що й мішень на основі MAX фази Ti_2AlC .

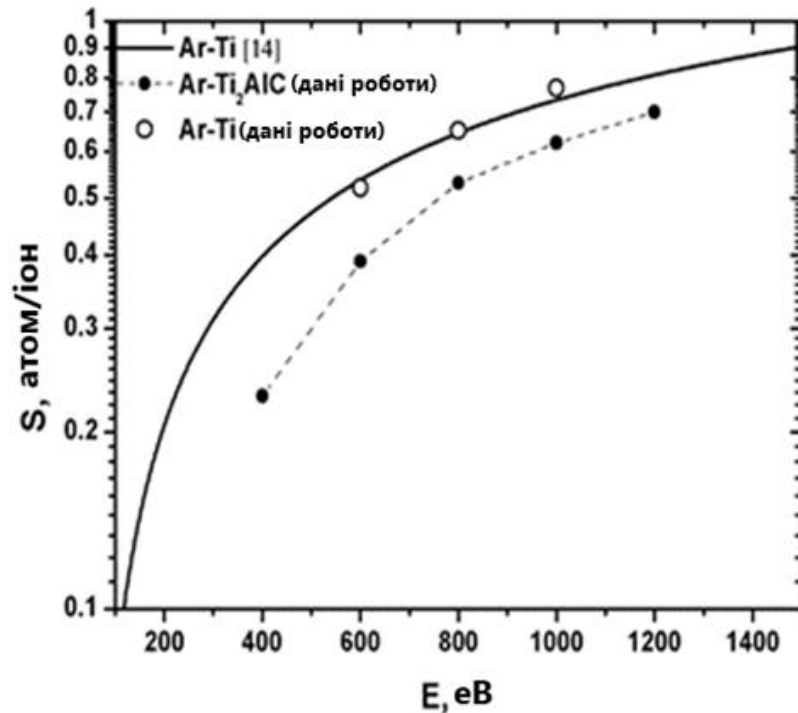


Рис. 3.2. Коефіцієнти розпилення мішені на основі МАХ фази Ti_2AlC і мішені з Ti залежно від енергії розпилювальних іонів аргону (суцільна лінія, дані роботи [182]).

Як видно з рис.3.2 зі зростанням енергії іонів аргону від 600 до 1000 еВ коефіцієнт розпилення титанової мішені зростає від 0,5 до 0,8 атом/іон. Отримані результати за коефіцієнтом розпилення титану добре узгоджуються з літературними даними [182], які показано на малюнку суцільною лінією. Для мішені на основі МАХ фази Ti_2AlC коефіцієнти розпилення приблизно в 1,5 рази нижчі, ніж для титану. Виходячи з цього, МАХ фазу Ti_2AlC можна віднести до важко розпилюваних матеріалів. Зі зростанням енергії іонів аргону від 400 до 1200 еВ коефіцієнт розпилення мішені на основі МАХ фази збільшується в інтервалі 0,2 - 0,7 атом/іон.

Результати визначення швидкості осадження покриттів, отриманих шляхом іонного розпилення мішені на основі МАХ фази Ti_2AlC наведено на рис.3.3. Залежність швидкості осадження від величини розпилювального потенціалу мішені U_M було отримано за потенціалу підкладки U_b , що дорівнює -50 В (рис.3.3а). Видно, що зі зростанням U_M від -400 до -1000 В швидкість осадження практично лінійно зростає від 1,5 до 4,5 мкм/год. При подальшому збільшенні розпилювального потенціалу до -1200 В спостерігається зниження швидкості осадження покриття до 4

мкм/год, незважаючи на зростання коефіцієнта розпилення мішені (рис.3.2). Це пов'язано із збільшенням енергії іонів та нейтралів аргону, що відбиваються від мішені та розпилюють покриття.

Потенціал мішені 1000 В був обраний для подальших експериментів, оскільки забезпечував максимальну швидкість осадження. На рис. 3.3б наведено залежність швидкості осадження покриттів від потенціалу зміщення на підкладці U_b . Збільшення U_b понад -100 В призводить до зниження швидкості осадження покриттів до значення 3,5 мкм/год при -200 В.

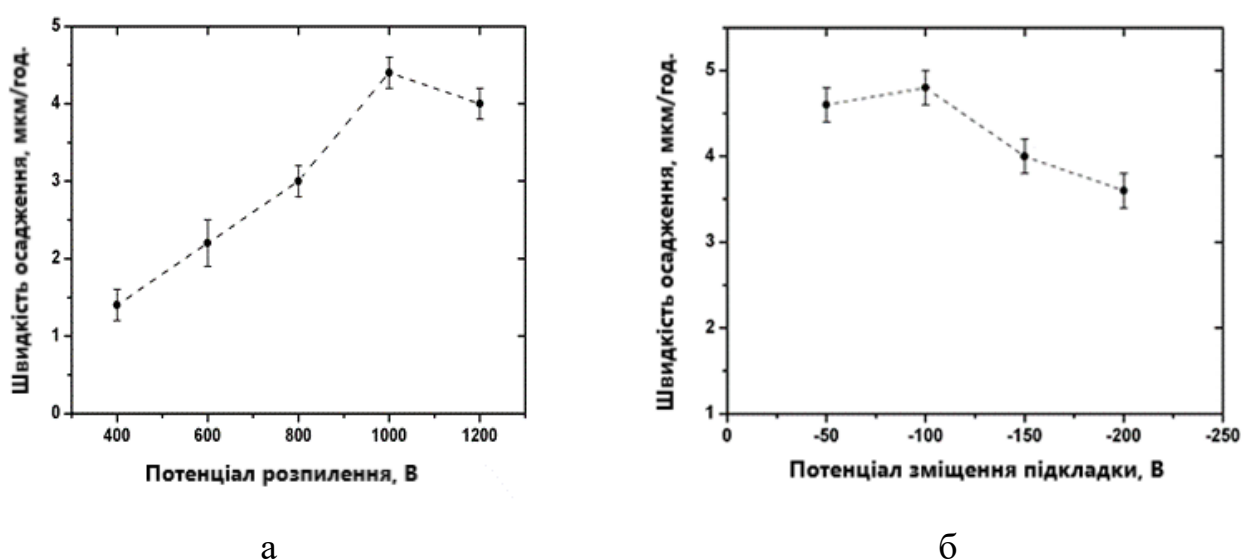


Рис.3.3. Швидкість осадження покриттів, отриманих іонним розпиленням мішені на основі МАХ фази Ti_2AlC : (а) залежність від потенціалу розпилення мішені ($U_b = -50$ В); (б) залежність від потенціалу підкладки ($U_M = -1000$ В)

Слід зазначити, що поверхня спечених катодів (мішеней) на основі МАХ фази системи $Ti-Al-C$ у вихідному стані гладка, щільна та однорідна. На рис. 3.4а показано фотографію одного з катодів на основі Ti_2AlC . Після застосування мішені для осадження покриттів методом іонного розпилення його поверхня залишається однорідною без наявності дефектів, неоднорідностей або тріщин, незважаючи на зміни в її елементному і фазовому складі. Те ж саме стосується мішені при осадженні покриттів методом магнетронного розпилення. Ерозія катоду є досить однорідною незалежно від потужності магнетрону. Вплив режиму роботи магнетрону на

швидкість осадження покриттів можна дослідити з таблиці 3.2. При низькій потужності розряду на мішені 612 Вт швидкість осадження покриття складає лише 1,3 мкм/год. З ростом потужності до 2800 Вт швидкість збільшується до 6 мкм/год.

Таблиця 3.2

Вплив режиму магнетронного розпилення на швидкість осадження покриттів

Номер зразка	Режим роботи магнетрону	Потужність розряду на мішені, Вт	Час осадження, мін	Товщина покриття, мкм	Швидкість осадження, мкм/год
МАХ-1	висока потужність	2800	90	9,0	6,0
МАХ-2	середня потужність	960	180	9,5	3,2
МАХ-3	середня потужність	930	120	4,8	2,4
МАХ-4	низька потужність	612	120	2,5	1,3

Випробування працездатності катоду на основі МАХ фази Ti_2AlC при вакуумно-дуговому синтезі покриттів свідчить, що катод стабільно працює та забезпечує досить високу швидкість осадження вакуумно-дугових покриттів до 5 мкм/год на підкладках, що обертаються навколо своєї осі на відстані від катоду 250 мм. Однак візуальний огляд катоду після 6 годин випробувань показав, що при певних режимах його поверхня стає неоднорідною і спостерігаються дві різні зони ерозій поверхні катоду: перша – гладка та заглиблена, друга більш шорстка. На рис. 3.4б показано фотографію катоду після його використання для нанесення покриттів. Видно, що по периметру катода спостерігається область із шорсткою оплавленою поверхнею. У центрі поверхня залишається гладенькою, проте з'являються тріщини. Поява тріщин не є критичною з точки зору подальшого використання катоді, проте доцільно запобігти їх появі. З одного боку, такі зміни поверхні катода можуть бути пов'язані з нерівномірним рухом катодного плями при горінні розряду, тому слід ретельно обирати параметри дуги. З іншого боку, наявність цих зон може бути обумовлена деякою нерівномірністю елементного або фазового складу катоду та відмінністю теплового контакту з водоохолоджуваним тримачем. Однак, вищезазначені

особливості не впливають на загальне переміщення катодної плями вакуумно-дугового розряду по поверхні катоду та швидкість осадження покриттів. Для запобігання виникнення неоднорідностей по поверхні розпилення була створена спеціальна вставка у катодному вузлі, яка забезпечувала підвищення температури катоду під час роботи.



Рис. 3.4. Фото поверхні катоду на основі МАХ фази Ti_2AlC в вихідному стані (а) та після вакуумно-дугового осадження покриттів (б).

Особливістю катоду з підвищеним вмістом алюмінію, спеченого з суміші порошків взятих у стехіометрії $Ti_2Al_{1.6}C$ є одночасна присутність двох МАХ фаз. Дифрактограму і результати фазового аналізу матеріалу такого катоду можна побачити на рис.3.5. Катод містив: 78 мас.% МАХ фази Ti_2AlC , 17 мас.% МАХ фази Ti_3AlC_2 і 5 мас.% домішки Al_2O_3 , що формується внаслідок високої спорідненості алюмінію до кисню. Мікроструктура і типовий локальний хімічний склад, отриманий за допомогою SEM та EDX досліджень поверхні катодного матеріалу наведені на рис.3.6 і у таблиці 3.3. Видно, що кисень розподілений по поверхні нерівномірно і головним чином міститься у включеннях, а не загальній матриці. При застосовуванні катоду для вакуумно-дугового синтезу покриттів, було з'ясовано, що додавання у вакуумну камеру Ar (до тиску 0,05 Па), сприяє покращенню горіння розряду і збільшенню вмісту Al в покритті.

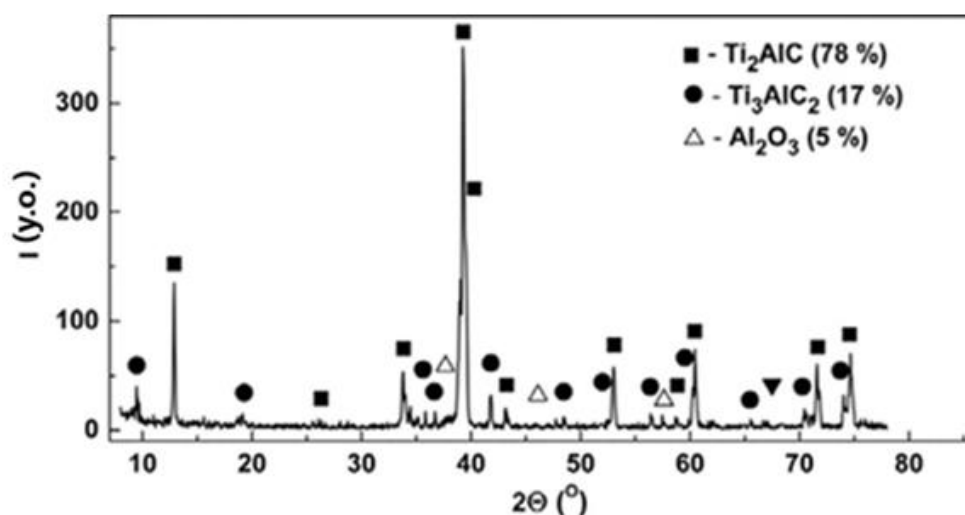


Рис. 3.5. Дифрактограма та результати фазового аналізу катоду на основі двох МАХ фаз: Ti_2AlC та Ti_3AlC_2

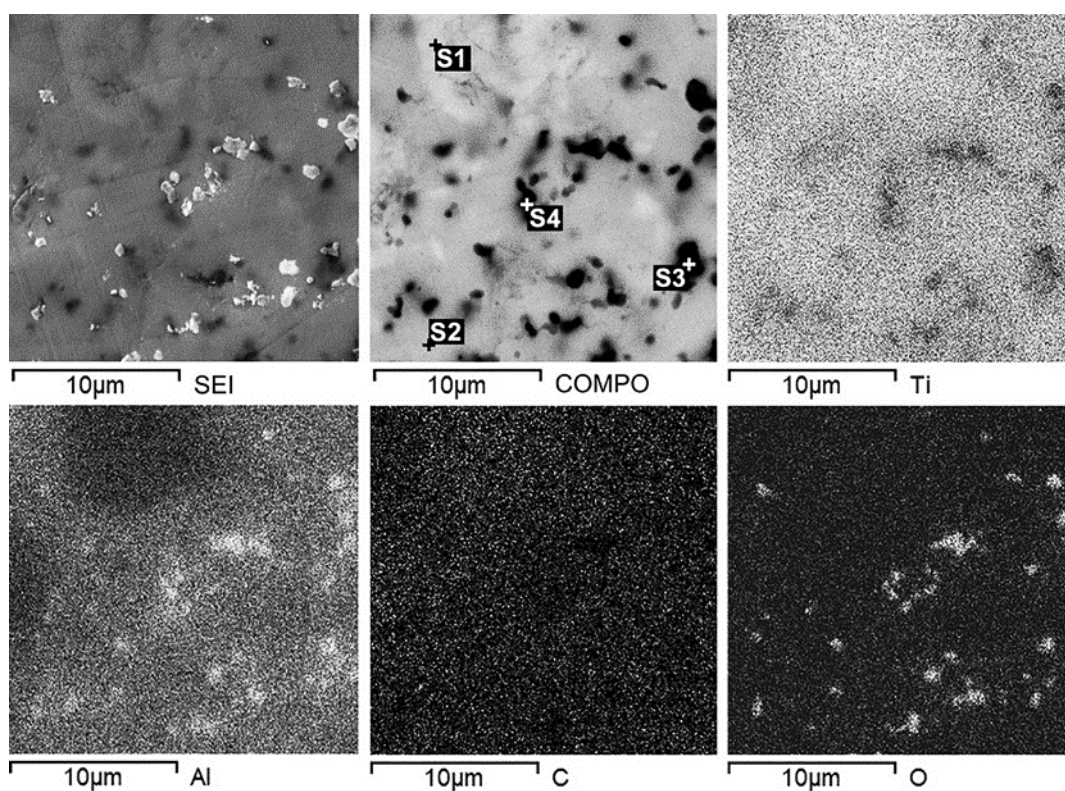


Рис. 3.6. SEM зображення та EDX карти розподілу елементів по поверхні катоду на основі двох МАХ фаз: Ti_2AlC та Ti_3AlC_2 .

Таблиця 3.3

Результати EDX-аналізу мішені в точках S1-S4, позначених на рис. 3.6

Точки	Елементний склад, ат.%				Всього	Приблизна стехіометрія	Локальна зона
	C	O	Al	Ti			
S1	29.56	0.00	16.51	53.93	100	$Ti_3Al_{0.9}C_{1.6}$	матриця
S2	22.65	3.75	21.86	51.74	100	$Ti_2Al_{0.8}C_{0.9}O_{0.14}$	матриця
S3	20.73	9.88	25.24	44.14	100	$Ti_2Al_{1.1}C_{0.9}O_{0.41}$	включення
S4	20.56	8.52	26.92	44.00	100	$Ti_2Al_{1.2}C_{0.9}O_{0.4}$	включення

Незважаючи на описані вище особливості роботи катодів, усі розглянуті методи осадження успішно були застосовані для синтезу покриттів товщиною до 10 мкм на різних підкладках. Таким чином, багатокомпонентні катоди (мішені) на основі МАХ фаз системи Ti-Al-C, що отримують шляхом гарячого пресування порошкових сумішей продемонстрували задовільну якість і працездатність, що робить їх цілком придатними для виготовлення функціональних покриттів у широкому діапазоні змін параметрів іонно-плазмового осадження.

3.2. Склад і структура покриттів, отриманих методом іонного розпилення

Типове електронно-мікроскопічне зображення поверхні зразка з покриттям товщиною 10 мкм, отриманим методом іонного розпилення мішені на основі МАХ фази Ti_2AlC (83 мас.%), наведено на рис.3.7. Поверхня покриття є достатньо гладкою, щільною та однорідною, без будь-яких пор чи тріщин. Рельєф поверхні іонно-плазмового покриття повторює рельєф підкладки з титанового сплаву Ti6Al4V, що має характерні подряпини від шліфування.

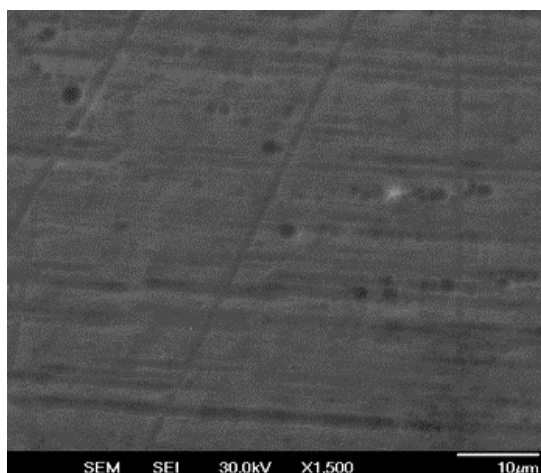


Рис. 3.7. Електронно-мікроскопічне зображення поверхні покриття отриманого методом іонного розпилення мішені на основі МАХ фази Ti_2AlC на підкладці з титанового сплаву $Ti6Al4V$.

Елементний склад покриттів, отриманих методом іонного розпилення покриттів, було вивчено методом енергодисперсійної спектроскопії. Виявлено, що хімічні елементи в покриттях розподілені досить рівномірно. Кількісний аналіз елементного складу покриттів показав, що він відрізняється від складу мішені на основі МАХ фази Ti_2AlC . Для поверхневого шару мішені атомне співвідношення елементів становить $Ti:Al:C = 2,8:1:1,4$. Мінімальна відмінність концентрації елементів від мішені спостерігається для покриття, отриманого при найнижчому потенціалі підкладки 50 В. Атомне співвідношення елементів у цьому покритті, становить $Ti:Al:C = 3,5:1:1,5$. Зі збільшенням потенціалу підкладки відносний вміст алюмінію в покриттях різко падає на користь титану. На рис.3.8 показано залежність атомного співвідношення титану та алюмінію в покриттях від потенціалу підкладки. Видно, що при потенціалі підкладки 200 В співвідношення досягає $Ti:Al = 48:1$, що суттєво відрізняється від співвідношення $Ti:Al = 2:1$, яке необхідне для формування в покритті МАХ фази Ti_2AlC стехіометричного складу. Той факт, що склад мішені та покриттів не збігається, часто описується в літературі [49, 52, 53, 55].

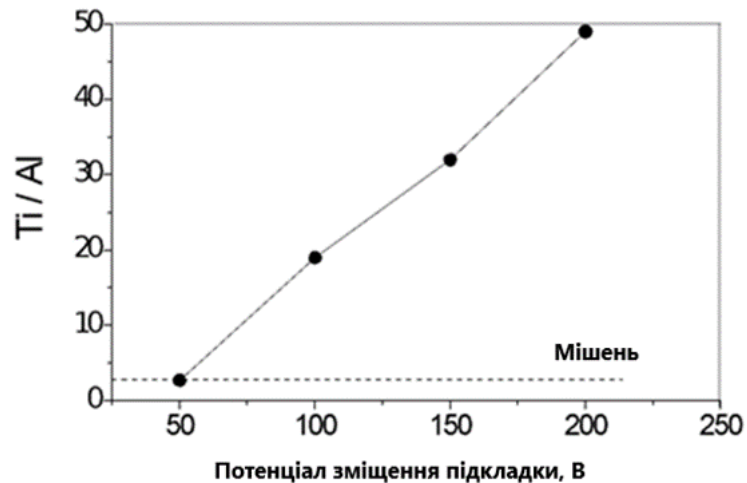


Рис. 3.8. Вплив потенціалу підкладки на співвідношення атомів Ti та Al в покриттях, осаджених методом іонного розпилення.

На рис.3.9 показано дифракційні картини покриттів, отриманих при різних потенціалах зміщення на підкладці в діапазоні від - 50 до - 200 В. На дифрактограмах, крім вузьких ліній підкладки (α -Fe, позначені S), присутні широкі лінії тільки кристалічної фази, яка утворюється в покриттях - твердого розчину (Ti, Al)C на основі карбиду TiC з кубічною кристалічною решіткою типу NaCl (кубічна сингонія, тип решітки 225, просторова група Fm3m). Розмір кристалітів карбиду в покриттях становить 10-15 нм. За даними рентгенофазового аналізу, МАХ фази Ti₂AlC в осаджених покриттях не виявлено.

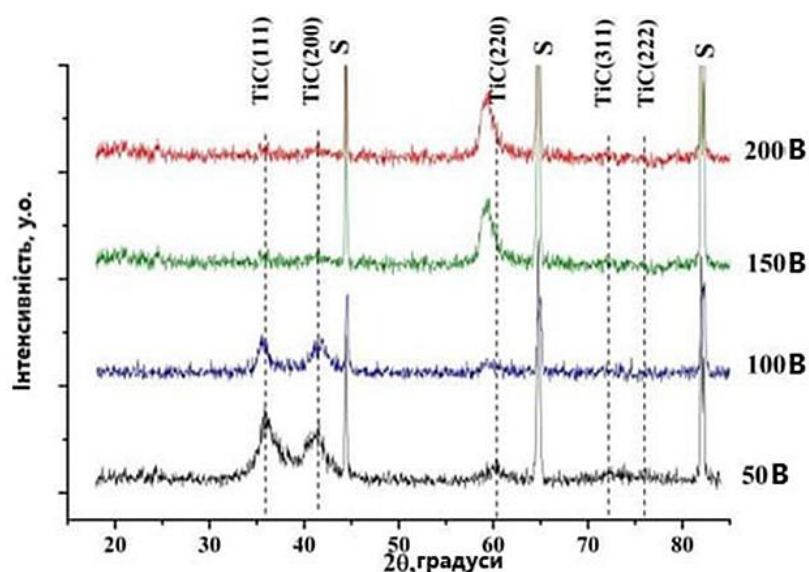


Рис. 3.9. Дифрактограми покриттів, осаджених методом іонного мішені на основі МАХ фази Ti₂AlC при різних потенціалах зміщення підкладки.

Зі збільшенням потенціалу підкладки лінії карбиду зміщуються в бік менших кутів, що свідчить про збільшення параметру кристалічної ґратки твердого розчину в напрямку нормалі до поверхні. На рис.3.10 показано залежність параметра кристалічної ґратки від потенціалу зміщення на підкладці під час осадження покриття. Збільшення параметра в діапазоні 0,4352-0,4405 нм, яке спостерігається зі збільшенням потенціалу, корелює зі зменшенням концентрації в покриттях менших за розміром атомів алюмінію, які заміщують великі атоми титану на вузлах кристалічної решітки TiC.

Співвідношення інтенсивності ліній твердого розчину вказує на наявність текстури в покриттях. Аналіз кривих качання показав, що в покриттях формується текстура осьового типу в покриттях формується текстура осьового типу. Чисельні оцінки переважної орієнтації в покриттях були проведені шляхом розрахунку коефіцієнтів текстури для площин (111), (200) і (220).

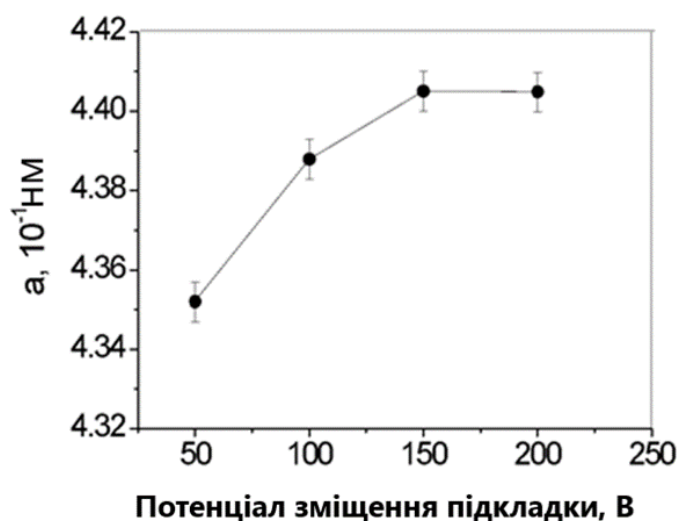


Рис. 3.10. Вплив потенціалу зміщення на параметр кристалічної решітки (Ti, Al)C в покриттях, осаджених методом іонного розпилення

На рис.3.11 показано зміну коефіцієнтів текстури для відбиттів (Ti, Al)C зі збільшенням потенціалу зміщення на підкладці. Видно, що зі збільшенням потенціалу переважна орієнтація карбідних зерен змінюється з (111) на (220). Подібні зміни раніше спостерігалися для покриттів зі структурою типу NaCl, які

осаджуються в умовах іонного бомбардування. Наприклад, у вакуумно-дугових покриттях TiN, (Ti, Al)N, (Ti, Cr)N, які осаджуються з високоіонізованого потоку фільтрованої вакуумно-дугової плазми, при збільшенні амплітуди імпульсу потенціалу зсуву, орієнтація зерен кубічного нітриду змінюється від (111) до (220), а потім до (200), що супроводжується зменшенням рівня залишкових стискаючих напружень [183-186]. Зміни розглядаються, як результат конкуренції між процесами появи та відпалу точкових дефектів у теплових піках бомбардуючих іонів, які спрямовані на мінімізацію вільної енергії системи [187]. Спостерігаються загальні тенденції, незважаючи на те, що під час осадження покриттів методом іонного розпилення ступінь іонізації потоку частинок, що осаджуються, значно нижча, ніж у випадку вакуумно-дугового осадження.

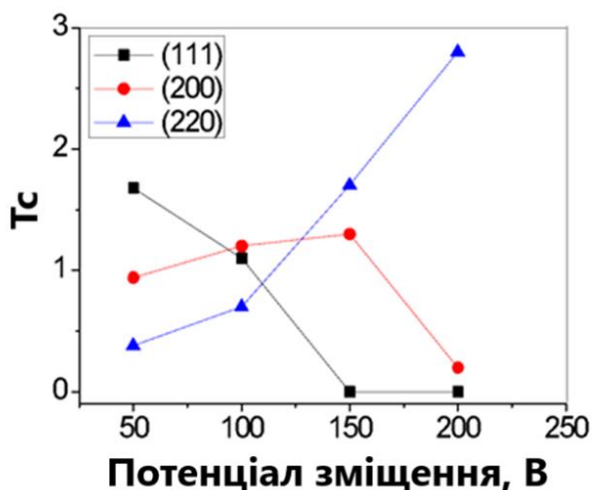


Рис. 3.11. Вплив потенціалу зміщення на текстуру (Ti, Al)C в покриттях, осаджених методом іонного розпилення

Таким чином, зростаюча інтенсивність бомбардування поверхні іонами має вирішальне значення для складу і структури синтезованих покриттів методом іонного розпилення. Бомбардуючими частинками можуть бути, як іонізовані частинки мішені, що розпилюється, так і іони аргону, витягнуті з плазми.

3.3. Склад і структура вакуумно-дугових покриттів

3.3.1. Покриття осаджені із катодів на основі МАХ фаз системи Ti-Al-C

Поверхня вакуумно-дугових покриттів, подібно покриттям осаджених методом іонного розпилення, є достатньо гладкою, щільною та однорідною, без пор чи тріщин, однак вони мають характерну комірчасту структуру з розміром комірки розміром 5-10 мкм. На рис. рис.3.12. наведені електронно-мікроскопічні зображення поверхні та поперечного зламу зразка з вакуумно-дуговим покриттям товщиною 10 мкм, що осаджували із застосуванням мішені на основі МАХ фази Ti_2AlC (83 мас.%). Взагалі, поява вираженого комірчастого мікрорельєфу на поверхні характерна для покриттів нітридів тугоплавких металів, отриманих методом вакуумно-дугового осадження [188]. Це може бути пов'язано з появою високих стискаючих внутрішніх напружень у площині покриття, які формуються при низьких потенціалах зсуву на підкладці. У поверхневому шарі покриття з'являються ділянки з локальною втратою зсувної стійкості, що призводить до формування рельєфу на поверхні росту.

Ще однією особливістю вакуумно-дугових покриттів є наявність невеликої кількості макрочастинок – крапель катодного матеріалу. Відносно невеликі краплі розміром до 1 мкм видно як на поверхні, так і в об'ємі покриття на зображенні його поперечного зламу (рис.3.12). Слід зазначити, що поява комірчастого мікрорельєфу в плівках іноді спричинена їхнім стовпчастим ростом, при якому на поверхні з'являються межі стовпчиків. На зображенні зламу чітко видно, що в отриманому покритті відсутня стовпчаста структура, а середній розмір структурних компонентів у покритті на порядок менший за розмір комірок на поверхні покриття.

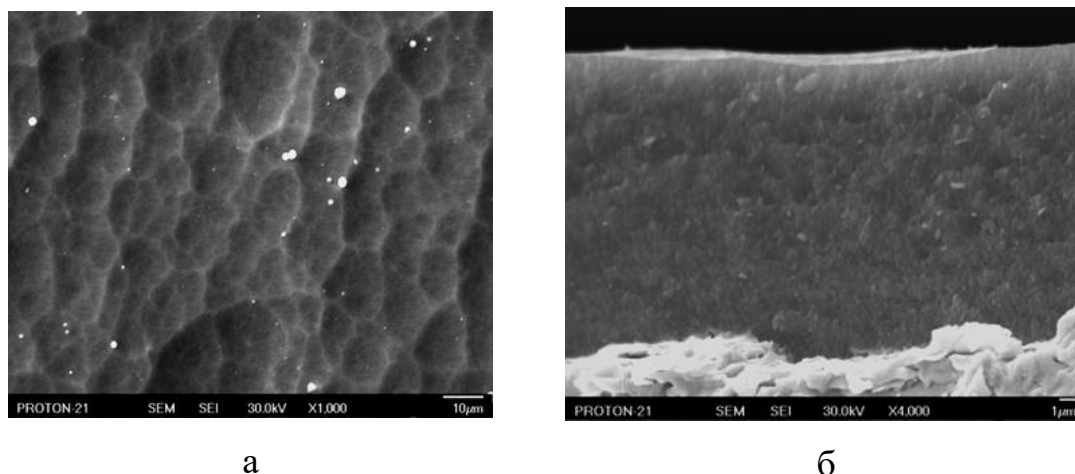


Рис. 3.12. Електронно-мікроскопічні зображення поверхні (а) та поперечного зламу зразка з вакуумно-дуговим покриттям (б) .

Згідно з даними ергодисперсійної спектроскопії, хімічні елементи в вакуумно-дугових покриттях розподілені досить рівномірно, подібно покриттям отриманим іонним розпиленням мішені на основі МАХ фази Ti_2AlC . Як ілюстрацію на рис.3.13 наведено карти розподілу титану, алюмінію та вуглецю по поверхні та по глибині вакуумно-дугового покриття.

Елементний склад вакуумно-дугових покриттів показано в таблиці 3.4. Для зручності порівняння у таблиці також наведені характеристики покриття, отриманого методом іонного розпилення, і катодного матеріалу, що було застосовано в обох процесах. Видно, що елементний склад покриттів дещо відрізняється від складу катоду. Для покриттів, отриманих обома способами при потенціалі підкладки 50 В, ця відмінність не дуже велика. Концентрації алюмінію і вуглецю всього на кілька ат.% нижчі, ніж у катоді. Для покриття, отриманого методом вакуумно-дугового осадження при тому ж потенціалі підкладки 100 В, ця відмінність значно сильніша - вміст алюмінію різко зменшується порівняно з катодом. Атомне співвідношення компонентів становить $Ti:Al:C = 9:1:4$, що значно відрізняється від співвідношення необхідного для формування МАХ фази Ti_2AlC стехіометричного складу.

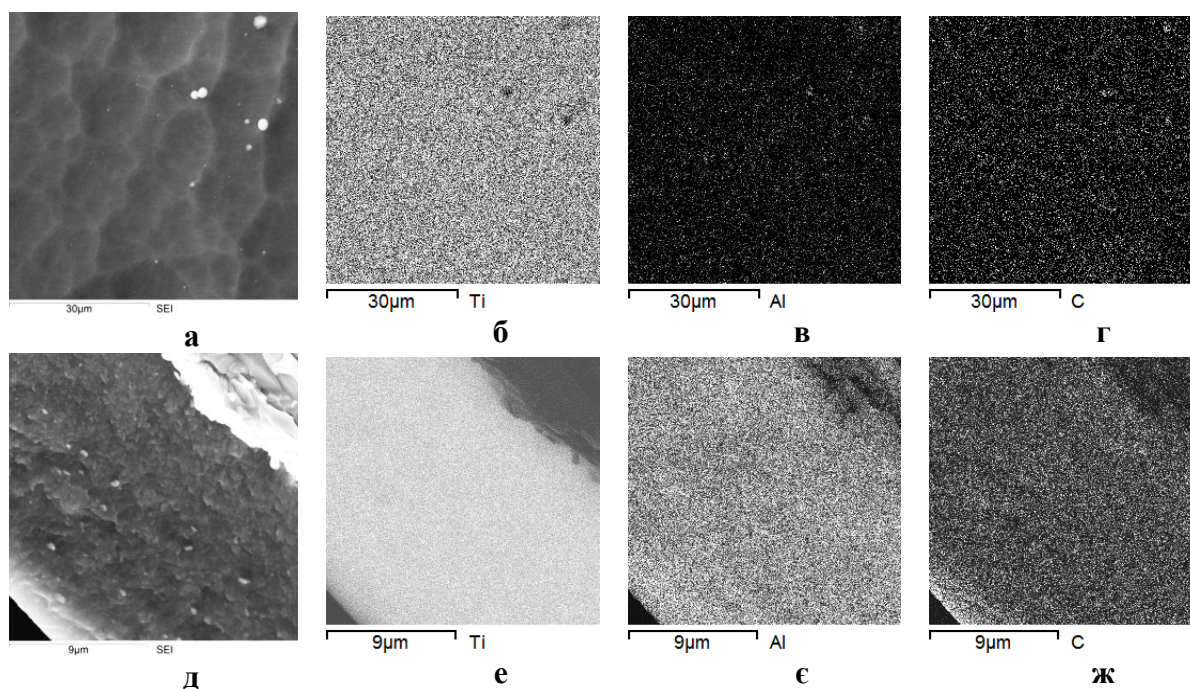


Рис. 3.13. SEM-зображення поверхні вакуумно-дугового покриття (а), його поперечного перерізу (д) та відповідні EDX-карти розподілу елементів на поверхні (б-г) і в поперечному перерізі (е-ж).

Факт невідповідності складу катоду та іонно-плазмових покриттів пояснюють різними причинами. Автори роботи [49], які осаджували плівки методом магнетронного розпилення мішені Ti_2AlC показали, що важливим фактором, що визначає концентрацію алюмінію в конденсатах, є температура підкладки. Вони вважають, що істотне зниження вмісту алюмінію в плівках спостерігається при високих температурах осадження через інтенсивне випаровування цього елемента. Однак, в даних експериментах температура під час осадження вакуумно-дугового покриття не була значно вищою, ніж покриття, отриманого іонним розпиленням. Таким чином, головна відмінність, яка визначає різницю в концентрації елементів, це селективне розпилення алюмінію при осадженні. Збільшення потенціалу підкладки призводить до росту енергії іонів, що бомбардують поверхню росту і посилює розпилення [189].

На рис. 3.14 показані дифрактограми покриттів, отриманих двома вищезазначеними способами. Результати фазового аналізу зразків наведені в

таблиці 3.3. На дифрактограмі покриття, отриманого методом іонного розпилення (рис.3.14 а), виявляються досить широкі лінії твердого розчину $(\text{Ti}, \text{Al})\text{C}$ на основі карбиду TiC з кубічною кристалічною решіткою типу NaCl . Жодних інших кристалічних фаз, зокрема МАХ фази Ti_2AlC , у покритті не виявлено, хоча склад покриття не сильно відрізняється від складу катоду.

На дифрактограмі покриття, осадженого вакуумно-дуговим способом при потенціалі підкладки 100 В, видно лінії двох фаз (рис.3.14 б). Основною фазою, як і у випадку іонного розпилення, є $(\text{Ti}, \text{Al})\text{C}$ на основі карбиду TiC . Крім того, на дифрактограмі присутні лінії $\alpha\text{-Ti}$ з гексагональною структурою. МАХ фаза в цьому покритті також не виявляється. Співвідношення інтенсивності дифракційних ліній виявлених фаз відрізняється від табличних значень, що свідчить про наявність текстури, і позбавляє можливості використовувати отримані дані для коректного проведення кількісного фазового аналізу. Відносна інтенсивність ліній (220) карбиду $(\text{Ti}, \text{Al})\text{C}$ і (110) $\alpha\text{-Ti}$, розташованих поблизу 60° , значно вища за відповідні значення для матеріалів із хаотичною орієнтацією кристалітів. Лінії на дифрактограмі цього покриття теж досить широкі, що зумовлено малим розміром областей когерентного розсіювання. Дійсно, оцінка показує, що розмір ОКР виявлених фаз незалежно від способу осадження покриття становить 8-15 нм.

Слід зазначити, що крім виявлених кристалічних фаз покриття можуть містити деяку кількість рентгеноаморфної складової. Про це свідчить досить низька інтегральна інтенсивність виявлених відображень і специфічний вигляд кривої фону на дифрактограмах.

При зменшенні потенціалу підкладки при вакуумно-дуговому осадженні, що призводить до росту вмісту Al , замість фази $\alpha\text{-Ti}$ в покритті формується сполука Ti_3AlC , однак, $(\text{Ti}, \text{Al})\text{C}$ залишається основною фазою в покритті (див. табл. 3.4).

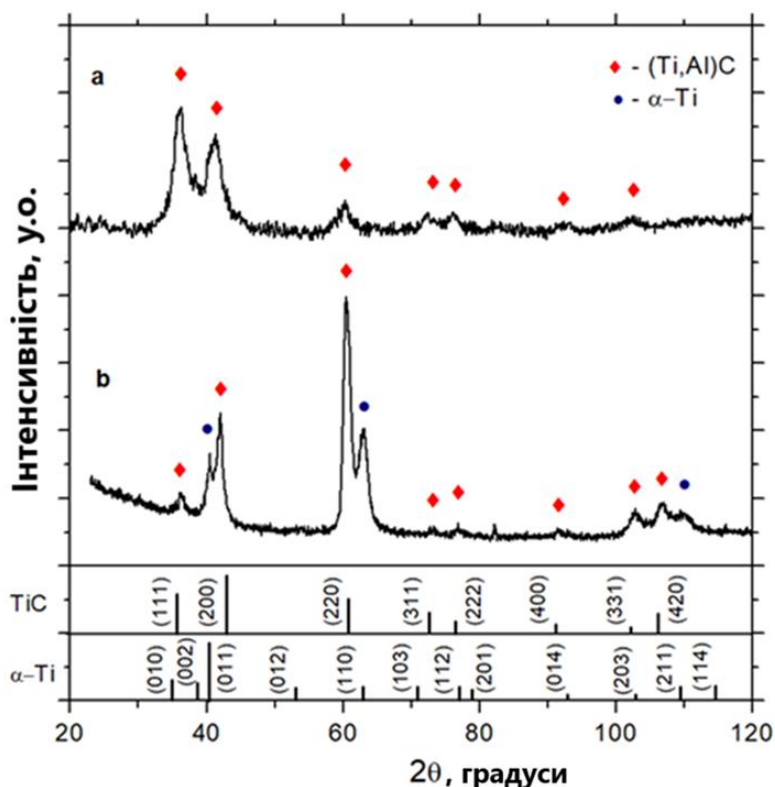


Рис. 3.14. Дифрактограми покриттів, отриманих за допомогою катода на основі МАХ фази Ti_2AlC методами іонного розпилення (а) і вакуумно-дугового осадження (б).

Таблиця 3.4

Результати елементного та фазового аналізу катода на основі МАХ фази Ti_2AlC і покриттів, що осаджували з його застосуванням

Зразок	Спосіб отримання	Потенціал підкладки, В	Склад, ат.%	Виявлені фази	Розмір кристалітів, нм	Параметри ґратки, нм	
						а	с
Катод	Гаряче пресування	-	$Ti_{0,54}Al_{0,19}C_{0,27}$	Ti_2AlC (основна)		0,3048	1,3639
				C		0,2464	0,6657
				TiC		0,4330	
Покриття	Вакуумно-дугове осадження	100	$Ti_{0,65}Al_{0,07}C_{0,28}$	(Ti, Al)C (основна)	12	0,4299	
				α -Ti	8	0,2936	0,4558
	50	$Ti_{0,56}Al_{0,19}C_{0,25}$	(Ti, Al)C (основна)	9	0,4291		
			Ti_3AlC	8	0,4107		
Іонне розпилення	50	$Ti_{0,58}Al_{0,17}C_{0,25}$	(Ti, Al)C	10	0,4352		

Можливість одноетапного синтезу МАХ фаз при зниженій температурі осадження в першу чергу визначається високою енергією частинок, що формують покриття. При іонно-плазмовому осадженні покриттів зниження температури синтезу забезпечується додатковим потоком енергії, що виникає внаслідок бомбардування поверхні росту енергетичними частинками. Високий ступінь іонізації вакуумно-дугової плазми (70-90%), у тому числі для усіх елементів складних катодів, дозволяє ефективно керувати енергією іонів плазми, що формують покриття, і відповідно, потужністю іонного бомбардування. Результати експериментів свідчать, що при потенціалі підкладки 50 В енергії частинок не достатньо для формування МАХ фаз в покриттях Ti-Al-C. Збільшення потенціалу підкладки до 100 В призводить до росту енергії і потужності іонного бомбардування, однак, при цьому елементний склад покриття значно відхиляється від катоду на основі МАХ фази Ti_2AlC . Зрозуміло, що для забезпечення необхідної стехіометрії доцільно застосовувати катод з більшим вмістом Al.

Дійсно, в покриттях, що осаджувалися при застосуванні катоду з підвищеним вмістом алюмінію на основі двох МАХ фаз, вдалося сформувати МАХ фазу Ti_2AlC безпосередньо під час осадження при температурі біля $450^{\circ}C$. Результати детального вивчення структури одного з таких покриттів наведені в розділі 5. Було з'ясовано, що додавання у вакуумну камеру Ar (до тиску 0,05 Па), сприяє формуванню МАХ фази при потенціалі підкладки 50 В. Інертний газ легко іонізується, впливаючи на процеси синтезу покриттів. Скоріш за все, достатньо важкі іони Ar не тільки стабілізують горіння розряду, але й приймають участь у бомбардуванні зростаючої поверхні покриття. Додавання Ar дає ефект подібний збільшенню потенціалу, однак, не такий різкий, оскільки при низькому тиску доля газових іонів у загальному потоці частинок незначна. Енергія іонів Ar менша, ніж багатозарядних іонів катоду, особливо Ti, тому ефект від такого бомбардування аргону практично не впливає на селективне розпилення легких елементів у покритті. Однак, збільшення тиску аргону вище 0,05 Па призводить до різкого зниження концентрація алюмінію (<5 мас.%) у покриттях.

3.3.2. Покриття осаджені із катодів на основі MAX фаз системи Ti-Al-C із додаванням Nb та Sn

На рис. 3.15 та рис. 3.16 наведено дифрактограми покриттів товщиною 11-13 мкм, які отримували методом вакуумно-дугового осадження на підкладках з нержавіючої сталі з використанням катодів на основі MAX фази Ti_2AlC з додаванням Nb та Sn, відповідно. Видно, що незалежно від застосовного катода на дифрактограмах присутні лінії, які належать двом кристалічним фазам: на основі карбиду TiC з кристалічною решіткою типу $NaCl$ (кубічна сингонія, пр. гр. №225) і MAX фази Ti_3AlC_2 (гексагональна сингонія, пр. гр. №194). Окрім ліній покриттів на дифрактограмах виявляються кілька вузьких ліній сталеві підкладки. Широкі лінії покриття (напівширина 1-2 град.) частково накладаються одна на одну, у тому числі ті, що належать різним фазам. Це ускладнює інтерпретацію отриманих результатів. Однак, при розкладанні дифракційних спектрів на складові видно, що напівширина ліній карбиду TiC більше і відповідає розміру областей когерентного розсіювання (ОКР) біля 5 нм. Розмір ОКР MAX фази Ti_3AlC_2 близький до 9 нм.

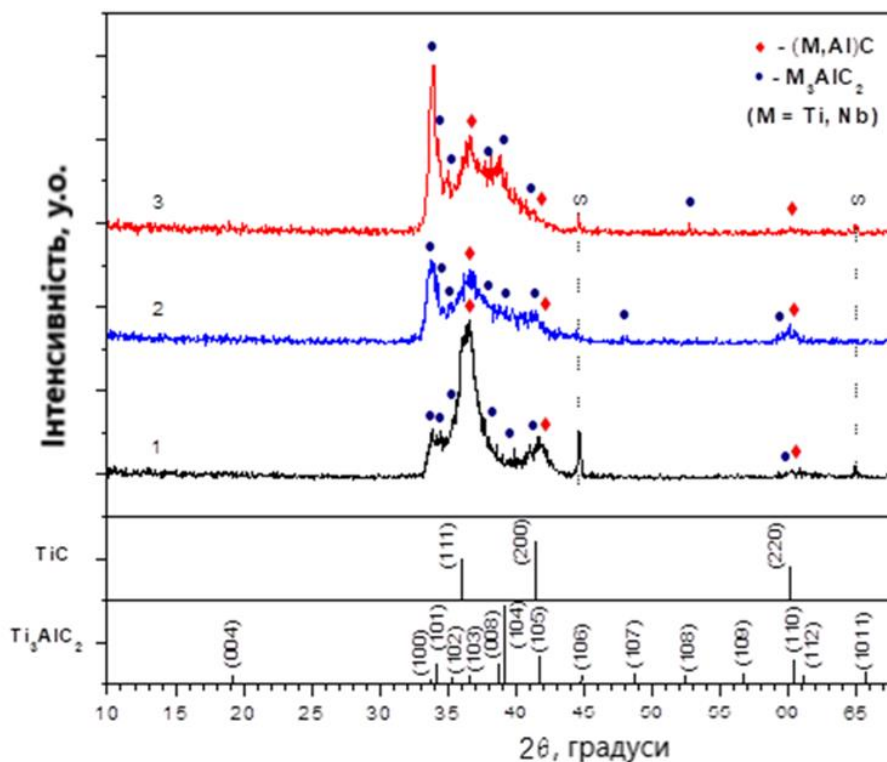


Рис. 3.15. Дифрактограми вакуумно-дугових покриттів, отриманих з використанням катодів на основі MAX фази Ti_2AlC із додаванням Nb: 1 – катод Ti_2AlC ; 2 – катод

$(\text{Ti}_{0,9}\text{Nb}_{0,1})_2\text{AlC}$; 3 –катод $(\text{Ti}_{0,8}\text{Nb}_{0,2})_2\text{AlC}$. Лінії на штрих-дифрактограмі представляють піки TiC згідно з JCPDS [32–1383] і MAX фази Ti_3AlC_2 згідно з JCPDS [52–0875].

Літерою S позначені лінії підкладки.

Співвідношення інтенсивності дифракційних ліній обох фаз відрізняється від табличних значень, що свідчить про наявність текстури, яка дещо змінюється в залежності від складу катода. Для покриття, осадженого з катода Ti_2AlC без додавання інших елементів, відносна інтенсивність ліній $(111)\text{TiC}$ та $(100)\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ значно вища, ніж відповідні значення для матеріалів з хаотичною орієнтацією кристалітів. При додаванні до складу катода Nb ця особливість зберігається, і навіть посилюється, однак, змінюється співвідношення інтенсивності ліній TiC і Ti_3AlC_2 між собою (рис. 3.15). Для покриття осадженого з катода Ti_2AlC , лінія $(111)\text{TiC}$ у три рази інтенсивніше, ніж всі інші. По мірі збільшення у складі катода вмісту Nb інтенсивність ліній TiC зменшується, а Ti_3AlC_2 зростає, і найбільш інтенсивною стає лінія $(100)\text{Ti}_3\text{AlC}_2$. Це свідчить про збільшення вмісту MAX фази у покриттях, що скоріш за все обумовлено посиленням впливу іонного бомбардування поверхні росту більш важкими і енергетичними (завдяки високій зарядності) іонами ніобію.

При додаванні до складу катода Sn збільшення вмісту MAX фази не спостерігається (рис. 3.16), оскільки іони олова (на відміну від ніобію) не здатні значно посилити вплив іонного бомбардування. Згідно літературним даними середня кратність іонізації у плазмі вакуумної дуги іонів Sn складає 1,5, що значно нижче значень 1,9 для Ti та 2,1 для Nb, тому вони не набувають достатньої енергії під впливом потенціалу підкладки. Лінії TiC на дифрактограмах покриттів зі Sn залишаються значно інтенсивнішими у порівнянні з Ti_3AlC_2 , а при максимальному вмісті Sn змінюється переважна орієнтація кристалітів карбиду з $(111)\text{TiC}$ на $(220)\text{TiC}$.

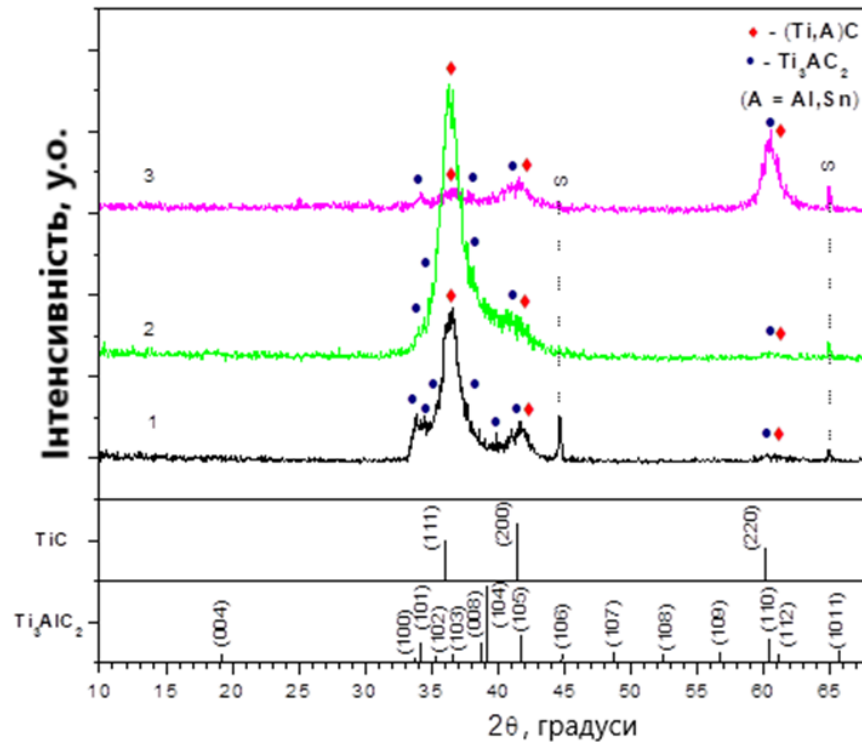


Рис. 3.16. Дифрактограми вакуумно-дугових покриттів, отриманих з використанням катодів на основі МАХ фази Ti_2AlC із додаванням Sn: 1 – катод Ti_2AlC ; 2 – катод $Ti_2(Al_{0.75}Sn_{0.25})C$; 3 – катод $Ti_2(Al_{0.5}Sn_{0.5})C$. Лінії на штрих-дифрактограмі представляють піки TiC згідно з JCPDS [32–1383] і МАХ фази Ti_3AlC_2 згідно з JCPDS [52–0875]. Літерою S позначені лінії підкладки.

На рис. 3.17 наведено дифрактограму покриття, що осаджували з використанням катоду на основі МАХ фази Ti_2AlC з одночасним додаванням Nb та Sn, який мав склад $(Ti_{0.9}Nb_{0.1})_2(Al_{0.75}Sn_{0.25})C$ (рис.3.17, крива 1). Якщо порівняти з іншими зразками, то подібний вигляд має дифрактограма покриття, яка відповідає катоду $Ti_2(Al_{0.5}Sn_{0.5})C$ (рис.3.17, крива 2). Таким чином, при подвійному легуванні, Sn пригнічує ефект по збільшенню вмісту МАХ фази внаслідок додавання Nb і стабілізує карбід TiC . У той же час Nb сприяє зміні переважної орієнтації карбиду з (111) TiC на (220) TiC при меншій концентрації Sn.

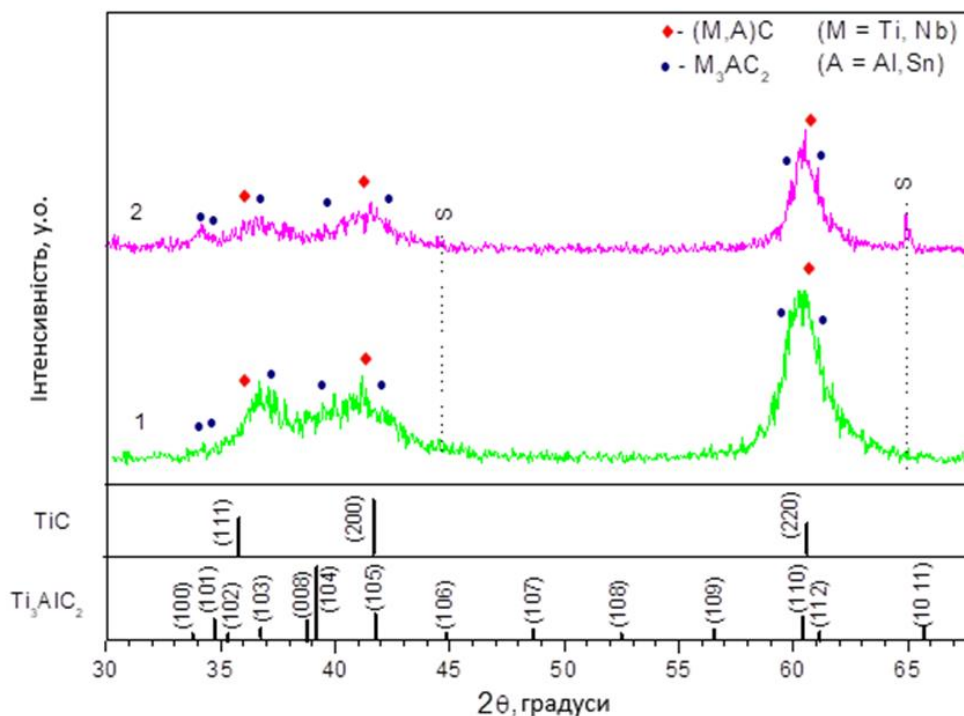


Рис. 3.17. Дифрактограми вакуумно-дугових покриттів, отриманих з використанням катодів на основі MAX фази Ti_2AlC із додаванням Nb та/або Sn: 1 – катод $(Ti_{0,5}Nb_{0,5})_2(Al_{0,75}Sn_{0,25})C$; 2 – катод $Ti_2(Al_{0,5}Sn_{0,5})C$. Лінії на штрих-дифрактограмі представляють піки TiC згідно з JCPDS [32–1383] і MAX фази Ti_3AlC_2 згідно з JCPDS [52–0875]. Літерою S позначені лінії підкладки.

Виходячи з положення ліній на дифрактограмах визначено параметри кристалічної решітки виявлених фаз в покриттях. Результати розрахунків наведено в таблиці 3.5. До розрахунків слід відноситися досить обережно, оскільки на результати впливає правильність розкладання спектрів на складові лінії. Параметр кристалічної решітки карбіду в покриттях знаходиться в межах 0,424-0,431 нм, що нижче табличного значення для TiC ($a=0,4327$ нм). Таке зменшення свідчить про утворення твердого розчину із заміщенням частини атомів Ti у структурі TiC меншими за розмірами атомами Al . При додаванні до складу катоду Nb параметр решітки твердого розчину зменшується, а Sn – зростає. Параметри решітки MAX фази у межах похибки співпадають, або більше відповідних значень для Ti_3AlC_2 ($a=0,3069$ нм, $c=1,850$ нм), що обумовлено заміщенням частини атомів Ti та Al у структурі MAX фази більшими за розмірами атомами Nb та Sn.

Таблиця 3.5

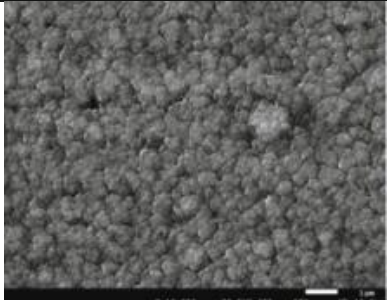
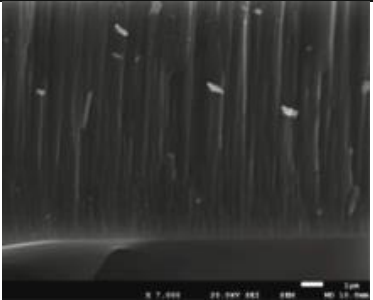
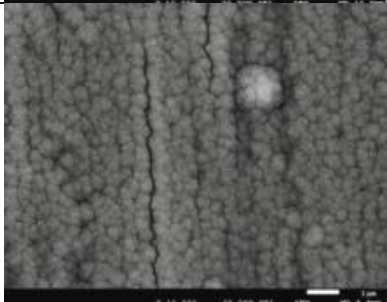
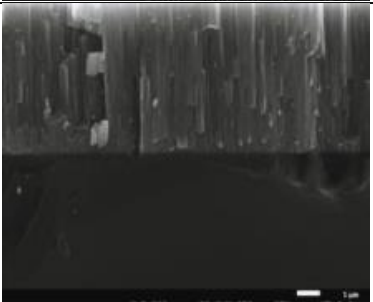
Результати рентгеноструктурного аналізу вакуумно-дугових покриттів осаджених з використанням легованих катодів різного складу на основі МАХ фази Ti_2AlC

Склад катоду	Виявлені фази	Структурний тип	Параметри решітки, нм	
			а	с
Ti_2AlC	TiC	225: Fm3m	0,4275	
	Ti_3AlC_2	194: P6 ₃ /mmc	0,3069	1,866
$(Ti_{0,9}Nb_{0,1})_2AlC$	TiC	225: Fm3m	0,4250	
	Ti_3AlC_2	194: P6 ₃ /mmc	0,3066	1,863
$(Ti_{0,8}Nb_{0,2})_2AlC$	TiC	225: Fm3m	0,4244	
	Ti_3AlC_2	194: P6 ₃ /mmc	0,3063	1,866
$Ti_2(Al_{0,75}Sn_{0,25})C$	TiC	225: Fm3m	0,4276	
	Ti_3AlC_2	194: P6 ₃ /mmc	0,3070	1,866
$Ti_2(Al_{0,5}Sn_{0,5})C$	TiC	225: Fm3m	0,4311	
	Ti_3AlC_2	194: P6 ₃ /mmc	0,3072	1,866
$(Ti_{0,5}Nb_{0,5})_2(Al_{0,75}Sn_{0,25})C$	TiC	225: Fm3m	0,4315	
	Ti_3AlC_2	194: P6 ₃ /mmc	0,3072	1,865

Таким чином, фазовий склад багатокомпонентних покриттів більш коректно охарактеризувати, як сукупність твердих розчинів (як це зазначено на рисунках). У системі з Nb - це $(M,Al)C$ та M_3AlC_2 (де $M = Ti, Nb$). У системі з Sn - це $(Ti,A)C$ та Ti_3AlC_2 (де $A = Al, Sn$). З іншого боку, наявність розчинення Nb та Sn у решітці- $(Ti, Al)C$ потребує додаткового вивчення у подальших дослідженнях із залученням просвічуючої електронної мікроскопії, оскільки існує надвелика різниця атомних радіусів для утворення твердого розчину, навіть в нерівноважних умовах вакуумно-дугового осадження. Наприклад, у подібній за структурою системі $(Ti, Al)N$ навіть менший за радіусом Y не розчиняється [185].

3.4. Склад і структура покриттів, отриманих методом магнетронного розпилення

Морфологія поверхні та поперечні злами покриттів, осаджених методом магнетронного розпилення з використанням мішені на основі МАХ фази Ti_2AlC (83 мас.%) на підкладках з титанового сплаву ОТ4-1 при різних режимах потужності магнетрону (див. таблицю 3.2), наведені на рис.3.18. На відміну від покриттів, осаджених методами іонного розпилення та вакуумно-дугового осадження, поверхня магнетронних покриттів має виражену глобулярну структуру, а на поперечних зламах чітко виявляється стовбчаста структура. Така морфологія характерна для покриттів, які осаджують методом магнетронного розпилення [52-54,57]. Розмір глобул на поверхні відповідає товщині стовпців у перетині зразків і дещо змінюється в залежності від потужності розряду. Результати визначення елементного складу покриттів можна побачити в таблиці 3.6. Співвідношення елементів у покриттях змінюється від $Ti:Al:C = 2:1:1,4$ при високій потужності магнетрону до $Ti:Al:C = 2:0,8:0,7$ при низькій. На відміну від інших застосованих методів синтезу, в магнетронних покриттях до зміни параметрів осадження більш чутливий вуглець, ніж алюміній.

Зразок №.	Мікроструктура покриттів	
	Поверхня	Поперечний переріз
МАХ-1		
МАХ-2		

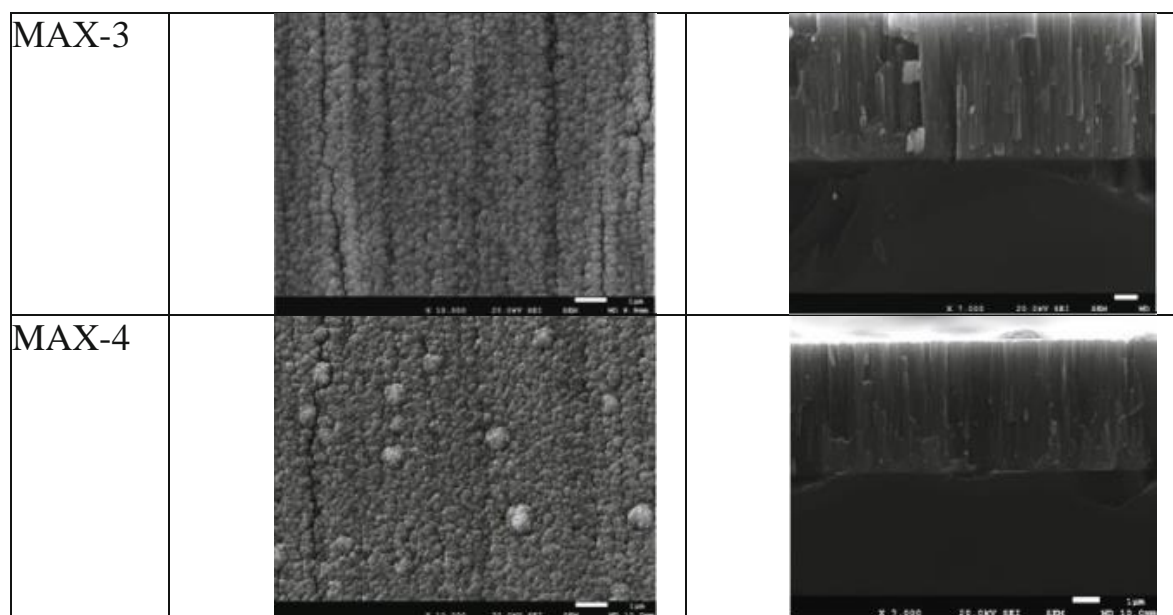


Рис. 3.18. СЕМ зображення мікроструктури поверхні та поперечного перерізу покриттів, осаджених магнетронним методом при різній потужності розряду.

На рис.3.19 наведено дифрактограми покриттів, осаджених методом магнетронного розпилення з використанням мішені на основі МАХ фази Ti_2AlC на підкладках з титанового сплаву ОТ4-1 у різних режимах потужності магнетрону (див. таблицю 3.2). Видно, що незалежно від застосованого режиму на дифрактограмах усіх покриттів виявляються широкі лінії покриття, які належать твердому розчину $(Ti,Al)C$ на основі карбиду TiC з кристалічною решіткою типу $NaCl$ (кубічна сингонія, пр. гр. №225). Досить чітко виявляються три перших відбиття цієї фази - (111), (200) та (220). Жодних інших кристалічних фаз, у тому числі МАХ фази Ti_2AlC , у покритті не виявлено. Слід зазначити, що лінії покриття на дифрактограмах досить широкі, їх на півширина досягає 3 град., що обумовлено малим розміром областей когерентного розсіювання (ОКР) карбиду.

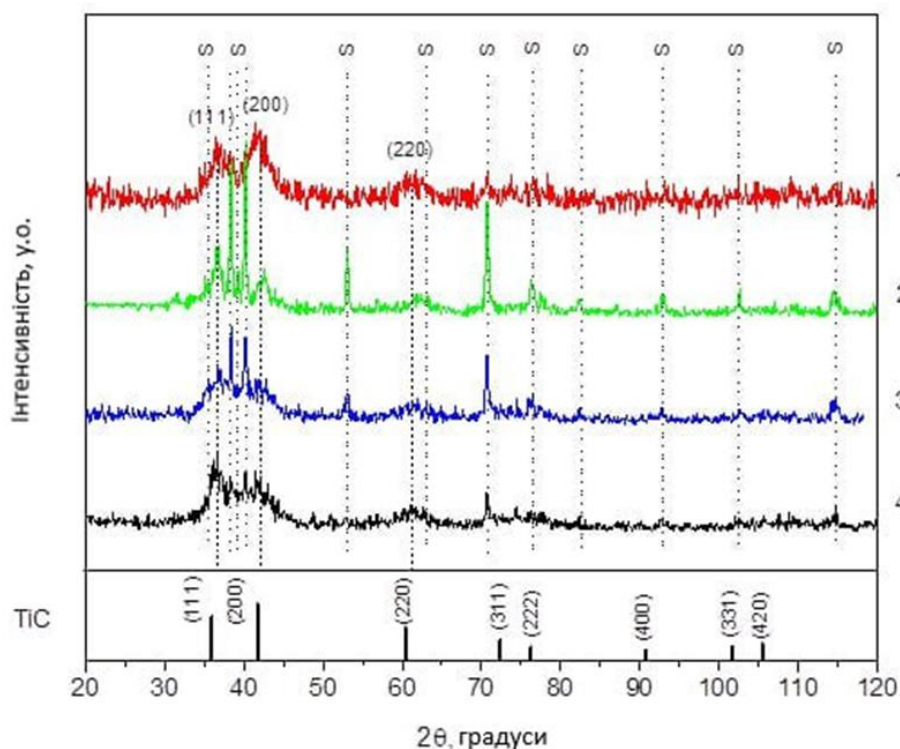


Рис. 3.19. Дифрактограми покриттів (Ti, Al)C, отриманих з використанням катоду на основі MAX фази Ti_2AlC методом магнетронного розпилення на підкладках з титанового сплаву ОТ4-1 у різних режимах потужності магнетрону: 1 – режим високої потужності (зразок MAX-1); 2 - режим низької потужності (MAX-4); 3 – режим середньої потужності (зразок MAX-3); 4 – режим середньої потужності (зразок MAX-2). Лінії на штрих-дифрактограмі представляють піки TiC згідно з JCPDS [32–1383]. Літеру S позначені лінії підкладки.

Окрім ліній покриття на дифрактограмах виявляються вузькі лінії підкладки, кількість і інтенсивність яких збільшуються при зменшенні товщини покриття. На дифрактограмі покриття товщиною біля 9 мкм, що осаджували в режимі високої потужності магнетрону, лінії підкладки майже не видні. На дифрактограмі найтоншого покриття товщиною біля 2,5 мкм, що осаджували в режимі низької потужності, виявляється до 10 ліній підкладки, причому інтенсивність деяких значно перевищує інтенсивність ліній покриття, що ускладнює інтерпретацію дифракційної картини. Щоб уникнути помилок в розшифровці ми проаналізували дифрактограми покриттів, що осаджувались в одному процесі на різні підкладки.

Було визначено, що в застосованих режимах осадження підкладка практично не впливає на структуру покриття, що формується. На рис. 3.20 для порівняння наведено дифрактограми трьох покриттів, отриманих одночасно у режимі зразка МАХ-1 на різних підкладках: з монокристалічного кремнію, титанового сплаву та нержавіючої сталі.

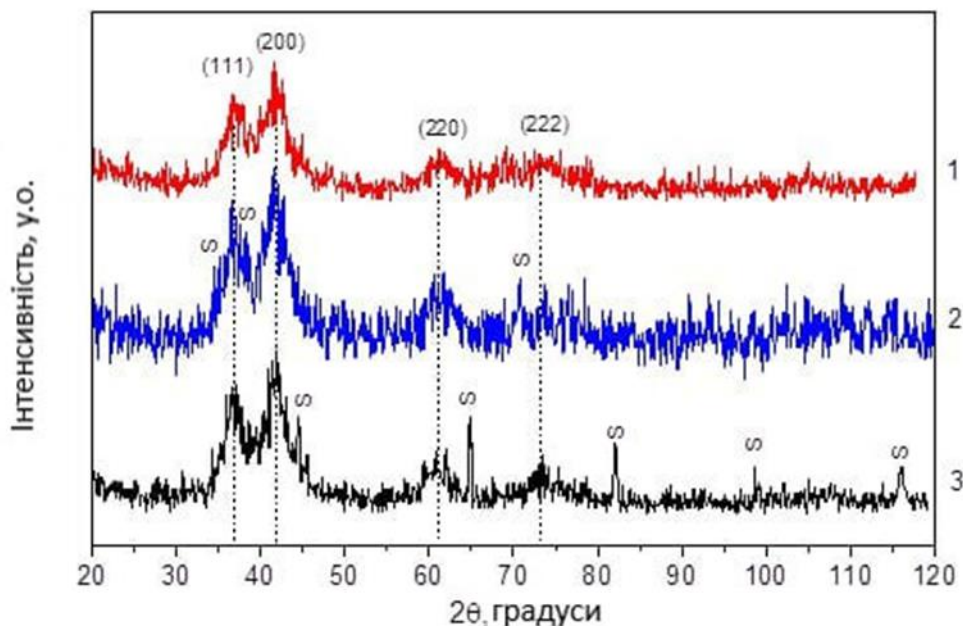


Рис. 3.20. Дифрактограми покриттів $(\text{Ti}, \text{Al})\text{C}$, отриманих з використанням катода на основі МАХ фази Ti_2AlC методом магнетронного розпилення у високої потужності на різних підкладках: 1 – підкладка з монокристалічного кремнію; 2 – підкладка з титанового сплаву ОТ4-1; 3 – підкладка з нержавіючої сталі 12Х17. Літерою S позначені лінії підкладок.

Видно, що дифрактограми мають подібний вигляд і відрізняються тільки лініями, що належать підкладкам. Незалежність структури покриття від структури підкладки опосередковано свідчить, що в режимі великої потужності, ступінь іонізації плазми магнетронного розряду достатньо висока та визначає структуру покриттів, як і при вакуумно-дуговому осадженні.

Виходячи з положення і розширення ліній на дифрактограмах визначено параметр кристалічної решітки та розмір областей когерентного розсіювання (ОКР) твердого розчину $(\text{Ti}, \text{Al})\text{C}$ в покриттях. Результати розрахунків наведено в таблиці

3.6. Параметр кристалічної решітки (Ti,Al)C в покриттях знаходиться в межах 0,423-0,428 нм, що нижче табличного значення для TiC - 0,4327 нм. Таке зменшення обумовлено двома чинниками. По перше, заміщенням частини атомів Ti у структурі TiC меншими за розмірами атомами Al, а по-друге меншим вмістом вуглецю в покриттях у порівнянні зі стехіометричним складом для цієї фази. Згідно з оцінкою за допомогою формули Шеррера розмір ОКР в усіх покриттях знаходиться на рівні 3-5 нм.

Таблиця. 3.6

Результати рентгеноструктурного аналізу покриттів (Ti,Al)C осаджених в різних режимах магнетронного осадження

№	Потужність магнетрону	Елементний склад, ат.%	Фазовий склад	Структурний тип	a, нм	L, нм
МАХ-1	висока	Ti _{0,45} Al _{0,23} C _{0,32}	TiC	225: Fm3m	0,427	3,9
МАХ-2	середня	Ti _{0,46} Al _{0,22} C _{0,32}			0,428	3,9
МАХ-3	середня	Ti _{0,53} Al _{0,20} C _{0,27}			0,426	3,2
МАХ-4	низька	Ti _{0,58} Al _{0,22} C _{0,20}			0,423	5,1

Висновки до розділу 3

1. Показано, що багатоконпонентні катоди на основі МАХ фаз системи Ti-Al-C, які отримують шляхом гарячого пресування порошкових сумішей, можуть бути ефективно застосовані для виготовлення функціональних покриттів у широкому діапазоні змін параметрів іонно-плазмового осадження. Відпрацьовано процеси осадження якісних покриттів товщиною до 10 мкм методами іонного розпилення, вакуумно-дугового осадження та магнетронного розпилення на технологічно-значущих підкладках

2. Досліджено процес розпилення мішені на основі МАХ фази Ti₂AlC за допомогою джерела газової плазми. З'ясовано, що МАХ фаза Ti₂AlC належить до важкорозпилюваних матеріалів. Зі зростанням енергії розпилювальних іонів Ar⁺ від 400 до 1200 еВ коефіцієнт розпилення мішені на основі МАХ фази зростає від 0,2 до 0,7

атом/іон. Отримані значення в 1,5 рази нижчі, ніж коефіцієнти розпилення мішені з титану. Внаслідок бомбардування іонами Ar^+ на поверхні мішені відбуваються фазові перетворення, пов'язані з розпадом MAX фази та селективним розпиленням легших елементів.

3. Виявлено, що на елементний склад наноструктурних покриттів, отриманих методами іонного розпилення та вакуумно-дугового осадження із застосуванням катода на основі MAX фази Ti_2AlC , значний вплив має величина потенціалу зміщення на підкладці. Склад покриттів досить добре відповідає складу катода при потенціалі підкладки -50 В, однак, при температурі підкладки $\leq 450^\circ C$ енергії іонів, що формують покриття, недостатньо для утворення MAX фаз в покриттях. З ростом потенціалу відносний вміст алюмінію в покриттях різко падає на користь титану внаслідок селективного розпилення, що ускладнює дотримання стехіометрії. Основною фазою в покриттях виявляється твердий розчин $(Ti,Al)C$ з кубічною кристалічною решіткою типу $NaCl$.

4. З'ясовано, що формуванню MAX фаз Ti_2AlC та Ti_3AlC_2 у вакуумно-дугових покриттях сприяє застосування катода з підвищеним вмістом алюмінію та посилення потужності іонного бомбардування поверхні росту важкими іонами. Посилення іонного бомбардування реалізується завдяки введенню у вакуумну камеру Ar та/або додавання до складу катода Nb (що замінює 10 – 20 ат.% Ti). Збільшення вмісту MAX фази не спостерігається при додаванні до складу катода Sn (що замінює до 50 ат.% Al). У разі подвійного легування, Sn пригнічує ефект по збільшенню вмісту MAX фази, який обумовлений Nb і стабілізує структуру карбіду TiC .

5. Фазовий склад багатокомпонентних покриттів можна охарактеризувати, як сукупність твердих розчинів. У системі з Nb - це $(M,Al)C$ та M_3AlC_2 (де $M = Ti, Nb$). У системі з Sn - це $(Ti,A)C$ та Ti_3AC_2 (де $A = Al, Sn$).

6. Наноструктурні покриття, що осаджуються методом магнетронного розпилення, незалежно від застосованої потужності розряду 600-2800 Вт мають склад близький до складу катода на основі MAX фази Ti_2AlC і характеризуються стовбчастою структурою. Твердий розчин $(Ti,Al)C$ виявляється єдиною кристалічною фазою в покриттях внаслідок низької енергії частинок, що його утворюють.

РОЗДІЛ 4

МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТІВ

4.1. Результати наноіндентування покриттів осаджених іонно-плазмовими методами з використанням катодів на основі МАХ фази Ti_2AlC

Всі покриття осаджені іонно-плазмовими методами з використанням катодів на основі МАХ фази Ti_2AlC показали досить високі показники при наноіндентуванні. На рис. 4.1. наведено діаграми проникнення індентору Берковича, отримані під час наноіндентування зразків, а саме: масивної МАХ фази Ti_2AlC та покриття осадженого з катоду на її основі. Діаграму проникнення для масивної МАХ фази Ti_2AlC отримано при навантаженні до 180 мН (рис. 4.1а). Її особливістю є наявність на кривій навантаження сходинок.

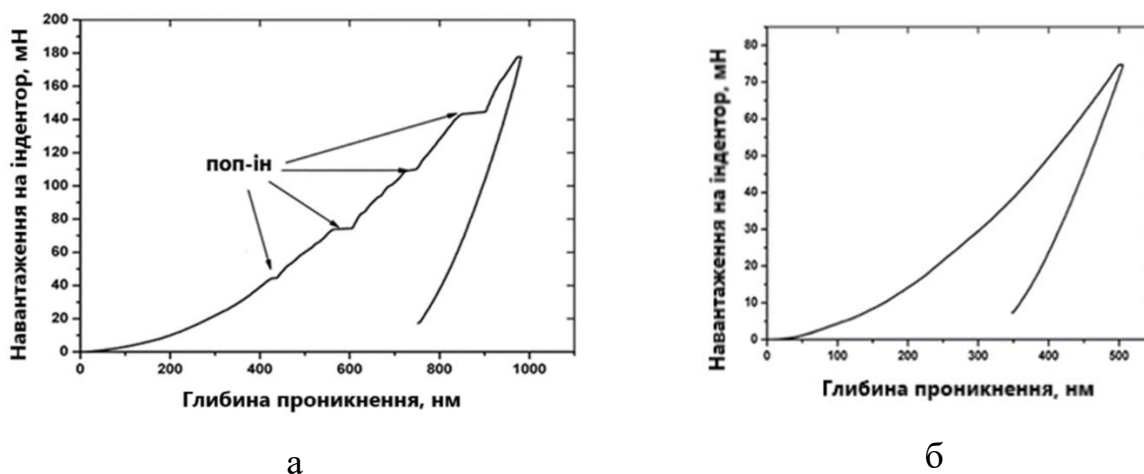


Рис. 4.1. Діаграми проникнення індентору Берковича, отримані під час наноіндентування матеріалу катоду на основі МАХ фази Ti_2AlC (а) і вакуумно-дугового покриття, осадженого з його використанням (б).

На початковій стадії деформування спостерігається монотонне зростання глибини проникнення зі збільшенням навантаження. При досягненні навантаженням значення ~ 40 мН відбувається стрибкоподібне збільшення деформації - спостерігається різке збільшення глибини відбитка на ~ 25 нм за частки секунди (pop-in), після якого триває плавне зростання. Подібна ситуація повторюється ще тричі при

досягненні навантаженням значень 80, 110 і 140 мН, причому з кожним стрибком приріст деформації збільшується, досягаючи 60 нм. Утворення сходинок на діаграмах наноіндентування МАХ-фаз пов'язують із виникненням під дією навантаження в шаруватій структурі тріщин або смуг вигину [191].

На діаграмах проникнення індентору для покриттів сходинки не спостерігаються. На рис. 4.2б наведено діаграму проникнення індентору, отриману під час наноіндентування вакуумно-дугового покриття. Максимальне навантаження 75 мН обрано так, щоб глибина впровадження індентора не перевищувала 10% від товщини покриття, що дає змогу виключити вплив підкладки на результати наноіндентування. Жодних особливостей на діаграмі для покриття не видно, і в усьому інтервалі спостерігається монотонне зростання глибини проникнення зі збільшенням навантаження.

За результатами опрацювання діаграм наноіндентування визначено значення модуля Юнга (E) і твердості (H) матеріалу катоду та покриттів, які наведені в таблиці 4.1. Так само в таблиці наведено значення параметра H/E , який часто використовують, щоб охарактеризувати стійкість матеріалу до пружної деформації руйнування. Зносостійкі покриття вимагають поєднання в них міцності, твердості та здатності до відновлення. Поєднання високої твердості і низького модуля пружності, тобто підвищених значень H/E , вважаються оптимальними для забезпечення високої зносостійкості, особливо при складних процесах, пов'язаних з ударними навантаженнями і ерозією. Катод на основі МАХ фази Ti_2AlC має твердість 10 ГПа і модуль Юнга 238 ГПа. Відношення H/E становить 0,04, що є типовим значенням для кристалічних матеріалів. Твердість катоду більш ніж удвічі перевищує значення, наведені в літературі для МАХ фази Ti_2AlC [15], що головним чином зумовлено впливом твердих включень карбиду титану TiC .

Твердість більшості отриманих покриттів вища, ніж катоду. Покриття, осаджене методом іонного розпилення, що має у своєму складі єдину кристалічну фазу $(Ti, Al)C$, має твердість 21 ГПа. Твердість вакуумно-дугового покриття, осадженого при потенціалі 100 В нижча - 13 ГПа, що імовірно пов'язано з наявністю в його складі $\alpha-Ti$. Дійсно, твердість вакуумно-дугового покриття, осадженого при потенціалі 50 В,

що містить тільки карбіди складає 19 ГПа. При цьому, співвідношення Н/Е у покриттів значно вище, ніж у катода, досягаючи значень 0,06...0,07, що характерно для зносостійких покриттів з нанокристалічною структурою.

Таблиця 4.1

Результати наноіндентування матеріалу катода на основі МАХ фази Ti_2AlC та покриттів, осаджених з його використанням

Зразок	Спосіб отримання	Примітка	Склад, ат. %	Н, ГПа	Е, ГПа	Н/Е
Катод	Гаряче пресування		$Ti_{0,54}Al_{0,19}C_{0,27}$	10	238	0,04
Покриття	Вакуумно-дугове осадження	Потенціал підкладки 100 В	$Ti_{0,65}Al_{0,07}C_{0,28}$	13	233	0,06
		Потенціал підкладки 50 В	$Ti_{0,56}Al_{0,19}C_{0,25}$	19	284	0,07
	Іонне розпилення	Потенціал підкладки 50 В	$Ti_{0,58}Al_{0,17}C_{0,25}$	21	293	0,07
	Магнетронне розпилення	Висока потужність	$Ti_{0,45}Al_{0,23}C_{0,32}$	15	240	0,06
		Середня потужність	$Ti_{0,46}Al_{0,22}C_{0,32}$	11	200	0,06
		Середня потужність	$Ti_{0,53}Al_{0,20}C_{0,27}$	10	170	0,06
		Низька потужність	$Ti_{0,58}Al_{0,22}C_{0,20}$	9	150	0,06

На рис.4.2 наведені результати наноіндентування покриттів, отриманих методом іонного розпилення при різних значеннях негативного потенціалу на підкладці. Видно, що при збільшенні потенціалу зміщення на підкладці від 50 до 200 В твердість покриттів зростає з 21 до 31 ГПа, а модуль Юнга - з 293 до 338 ГПа. Таким чином, порівняно з вихідною мішенню на основі МАХ фази Ti_2AlC покриття $(Ti, Al)C$ мають до 3 разів вищу твердість. При зменшенні вмісту алюмінію в покриттях, що відбувається з ростом потенціалу, твердість наближається до твердості TiC , яка за літературними даними становить 32 ГПа [191].

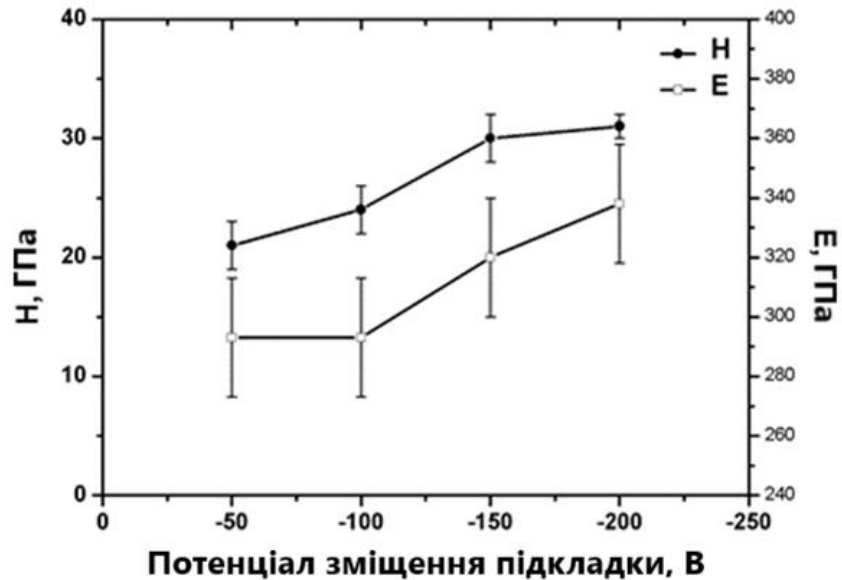


Рис. 4.2. Твердість і модуль Юнга покриттів, отриманих методом іонного розпилення, в залежності від потенціалу зміщення на підкладці.

Твердість і модуль Юнга покриттів отриманих методом магнетронного розпилення зменшуються при зниженні потужності магнетронного розряду в межах 15 – 9 ГПа та 240 – 50 ГПа, відповідно. Особливістю товстих (9 мкм) покриттів з високою твердістю, отриманих в режимі високої і середньої потужності, була наявність локальних зон утворення мікротріщин, які можуть бути пов'язані з високими напруженнями у покриттях. При зменшенні товщини покриття та потужності розряду утворення мікротріщин на поверхні зменшується завдяки зменшенню залишкових напружень стиску (рис.3.20). Зменшення параметру кристалічної решітки (Ti,Al)C підтверджує це припущення (див. табл. 3.6). Покриття отримане в режимі низької потужності товщиною 2,5 мкм має нанотвердість 9 ГПа і модуль Юнга 150 ГПа, що є найбільш близьким до характеристик, визначених для матеріалу підкладки титанового сплаву OT4-1 - 4,2 ГПа і 145 ГПа, відповідно. При цьому близькість фізико-механічних характеристик матеріалу покриття та підкладки обумовлює мінімальну кількість мікротріщин.

4.2. Результати кавітаційних випробувань

Стійкість до впливу кавітації вкрай важливий параметр для матеріалів конструкцій, які працюють в умовах впливу водяної пари або у воді. Наприклад це лопатки парових турбін теплових та атомних електростанцій, вузли насосів та регулюючої арматури. Титанові сплави із захисними нітридними покриттями (TiN) використовуються при виготовленні лопаток потужних парових турбін. Розробка нових кавітаційностійких покриттів підвищить надійність роботи цих виробів.

Результати кавітаційних випробувань зразків наведено на рис. 4.3. Показано кінетичні криві кавітаційного зносу матеріалу на основі MAX фази Ti_2AlC і вакуумно-дугового покриття, осадженого за допомогою цього катода на підкладці з титанового сплаву $Ti6Al4V$. Вакуумно-дугове покриття було обрано для випробувань, оскільки його твердість близька до твердості катода з MAX фази. Також, для порівняння на рис. 4.3 показано знос підкладки без покриття і з покриттям TiN, яке широко застосовують для зміцнення і захисту поверхні титанових сплавів [192]. Видно, що масивна MAX фаза має вкрай низьку кавітаційну стійкість. Кавітаційне зношування Ti_2AlC за 4 години випробувань досягає 1,3 мг, що в 4 рази вище, ніж зношування титанового сплаву $Ti6Al4V$. Осадження вакуумно-дугових покриттів дозволяє додатково збільшити стійкість поверхні сплаву $Ti6Al4V$. Знос поверхні обох зразків з покриттями після 2,5 годин кавітаційних випробувань не перевищує 0,07 мкг. Потім, знос покриття $Ti_{0,65}Al_{0,07}C_{0,28}$ сповільнюється порівняно з покриттям TiN. Середня швидкість зносу вакуумно-дугового покриття $Ti_{0,65}Al_{0,07}C_{0,28}$ становить 0,02 мкг/годину, що в 1,5 рази нижче, ніж TiN-покриття, та в 3 рази нижче, ніж для титанового сплаву $Ti6Al4V$ у вихідному стані.

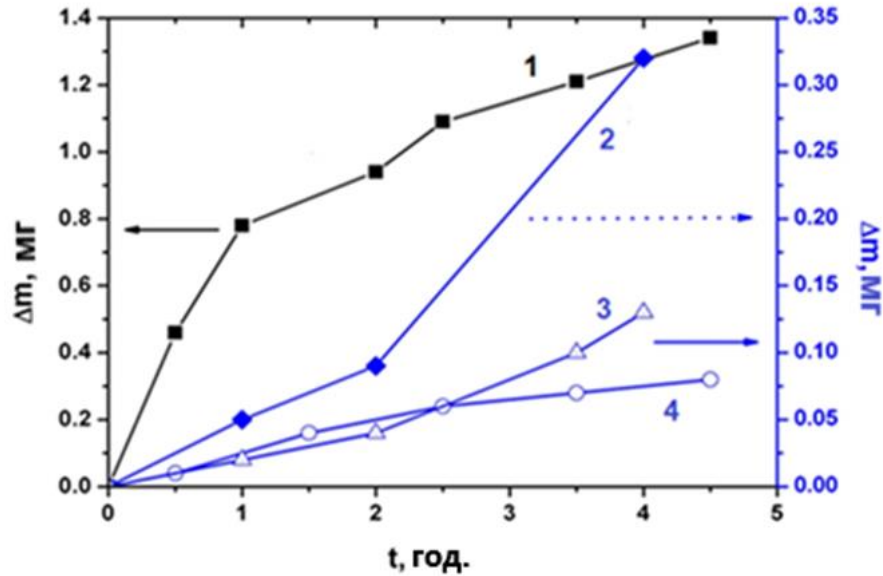


Рис. 4.3. Кінетичні криві кавітаційного зносу зразків: 1 – масивна МАХ фаза Ti_2AlC ; 2 - підкладка з титанового сплаву $Ti6Al4V$ без покриття; 3 - підкладка з покриттям TiN ; 4 - підкладка з вакуумно-дуговим покриттям $Ti_{0,65}Al_{0,07}C_{0,28}$.

Особливістю кінетики зносу масивної МАХ фази Ti_2AlC є швидке руйнування на початковій стадії випробувань. За першу годину зразок втрачає 0,8 мг. Потім швидкість кавітаційного зносу зменшується до 0,15 мг/год. Несподівано низька зносостійкість матеріалу катода може бути обумовлена шаруватою кристалічною структурою МАХ фази Ti_2AlC . Карбідні блоки, під дією квантаційного навантаження можуть легко сколюватися вздовж металевих прошарків. На початковій стадії зносу це відбувається особливо швидко в досить великих зернах, які сприятливо орієнтовані по відношенню до поверхні зразка площинами легкого сколювання. У наноструктурних карбідних покриттях така можливість відсутня.

4.3. Дослідження трибологічних характеристик вакуумно-дугових покриттів

4.3.1 Вплив потенціалу зсуву на трибологічні властивості покриттів Ti-Al-C

В даному розділі наведені результати випробувань зразків з вакуумно-дуговими покриттями, осадженими із застосуванням катоду на основі МАХ фази Ti_2AlC при різних потенціалах зміщення на підкладці зі сталі 410: зразок №1 – 50 В та зразок №2 – 100 В. Для порівняння також наведені результати випробувань з традиційним вакуумно-дуговим покриттям, що застосовують для зміцнення поверхні TiN - зразок №3. Під час трибологічних випробувань за схемою "кулька на пластині" визначали коефіцієнти тертя покриттів μ та питому швидкість зношування W при кімнатній температурі 20°C та при нагріванні до 500°C. Часові залежності коефіцієнта тертя під час випробувань та профілі доріжок зносу наведені на рис.4.4 та 4.5, відповідно. Для наочності результати трибологічних досліджень та механічні характеристики покриттів зведені у таблиці 4.2.

Дослідження зміни коефіцієнта тертя з часом τ при 20°C показало, що для покриття №1 коефіцієнт μ збільшувався від 0,5 на початковій стадії до 0,8 на стаціонарній стадії (рис. 4.4 а). На початковій стадії найменше значення $\mu = 0,4$ було характерне для покриття №2, яке з часом зростало до значення 0,6, а потім стабілізувалося на рівні 0,5 (рис. 4.4 в). Це наочно демонструє позитивний вплив композиційної структури, що складається з TiC та α -Ti. Для покриття №3 коефіцієнт μ змінюється аналогічно, але протягом дещо більшого проміжку часу, перш ніж досягти сталого значення 0,5 (рис. 4.4 д).

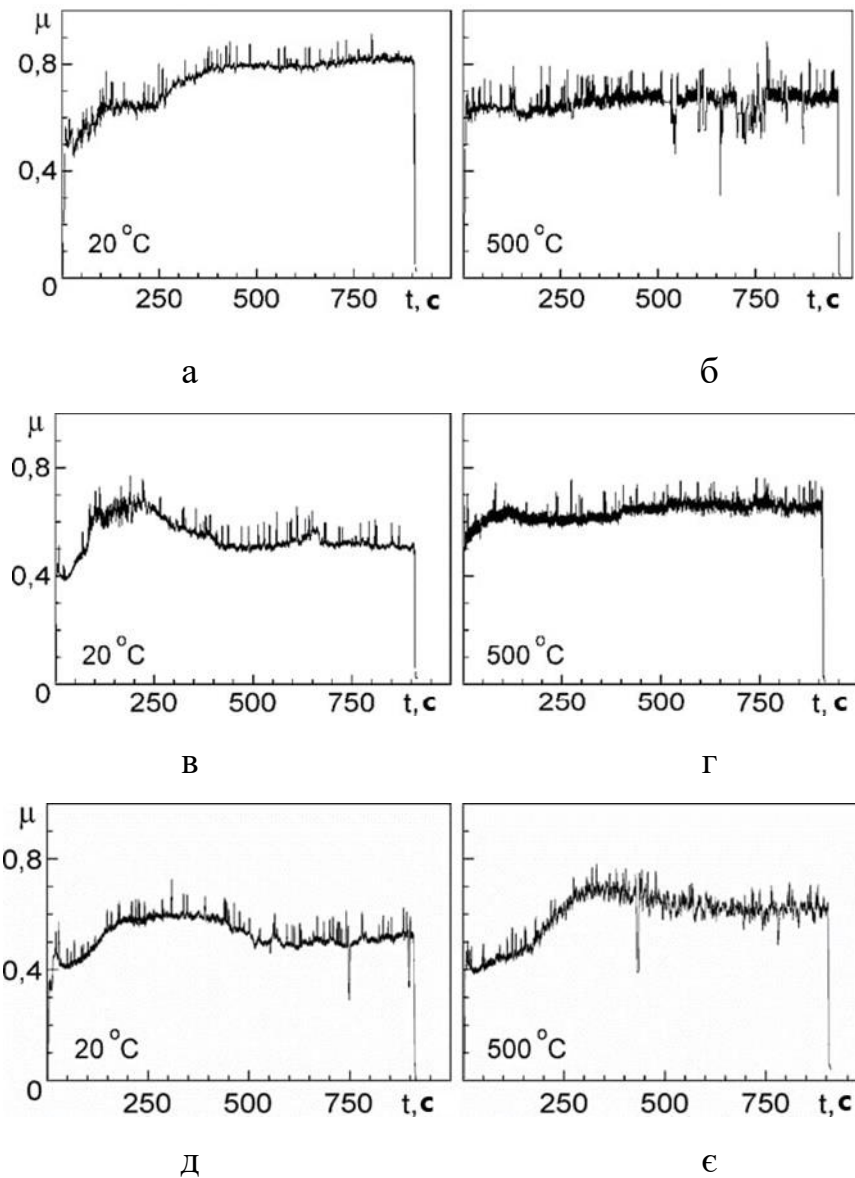


Рис. 4.4. Зміна коефіцієнта тертя під час тесту "кулька на пластині" при 20°C (а, в, д) та 500°C (б, г, є) для покриттів №1 (а, б), №2 (в, г) та №3 (д, є).

При 500°C коефіцієнт μ для покриття №1 порівняно з встановленим при 20°C зменшується до 0,7 (рис. 4.4 б). З іншого боку, для покриття №2 коефіцієнт μ зростає до 0,6 (рис. 4.4 г), як і для покриття №3 (рис. 4.4 д).

Аналіз профілів слідів зносу показує (рис. 4.5 а, в, д), що покриття №2 демонструє найменшу глибину сліду (рис. 4.5в). Дещо більший знос спостерігається для покриття №3 (рис. 4.5 д), тоді як покриття №1 зношується повністю до підкладки. Серед досліджуваних покриттів найбільшу питому швидкість зношування W при 20°C має покриття №1 ($7,56 \times 10^{-4}$ мм³/Нм), а найменшу - покриття №2 ($1,26 \times 10^{-4}$ мм³/Нм) (табл. 4.2)

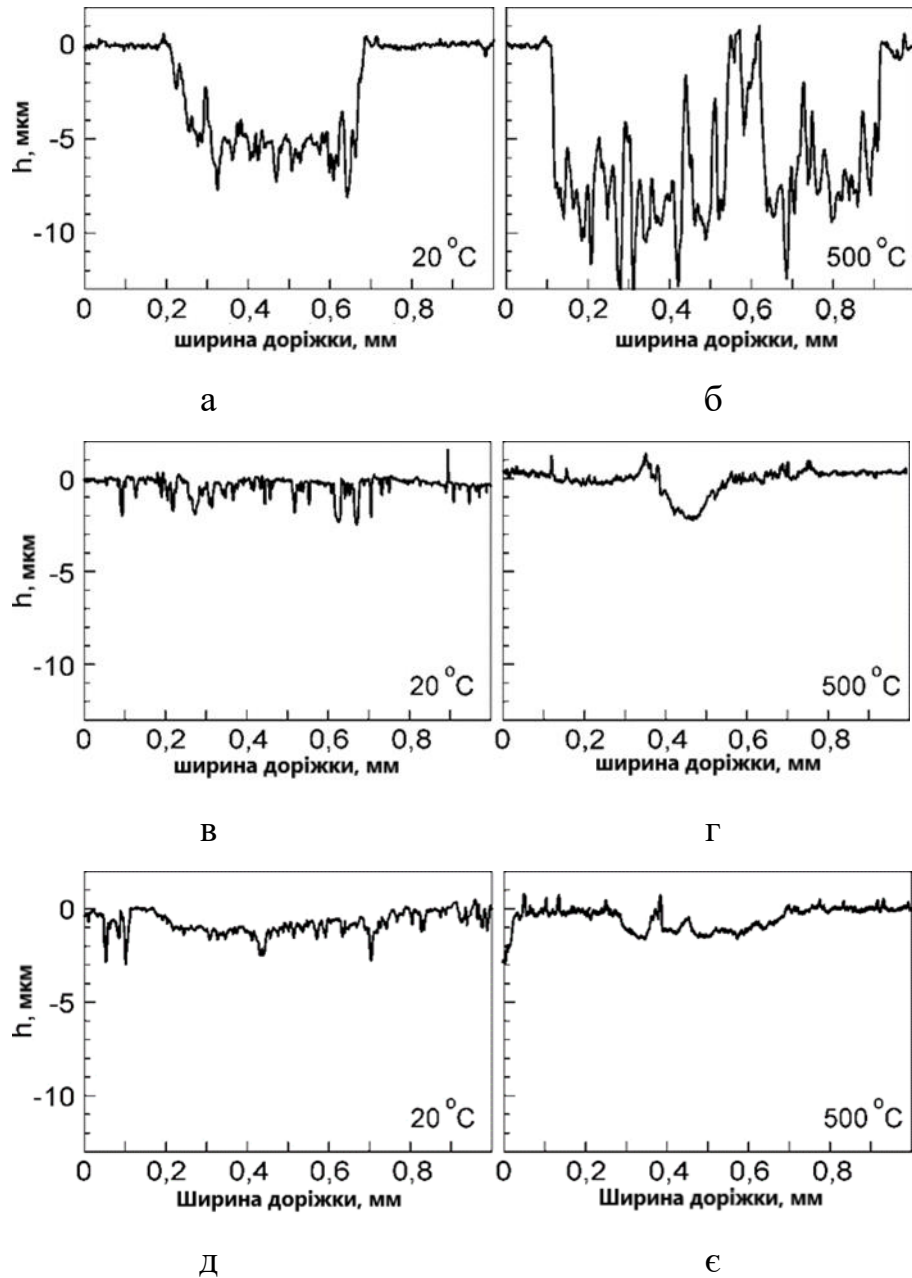


Рис. 4.5. Профілі зносу доріжок після тесту "кулька на пластині" при 20 °С (а, в, д) і 500 °С (б, г, е) для покриттів №1 (а, б), №2 (в, г) і №3 (д, е)

Профілі доріжок зносу суттєво відрізняються при 500°С: для покриття №1 глибина доріжки становить 10 мкм, що більше товщини покриття (рис. 4.5 б, табл. 1); для покриття №2 - на рівні 2 мкм і є відносно рівномірною (рис. 4.5 г); для покриття №3 - 1,7 мкм, але дещо ширше, ніж для №2 (рис. 4.5 е). В результаті значення W для покриття №1 зростає до $1,81 \times 10^{-3} \text{ мм}^3 / \text{Нм}$, для покриття №3 дещо зменшується до $1,46 \times 10^{-4} \text{ мм}^3 / \text{Нм}$ і суттєво зменшується до $7,18 \times 10^{-5} \text{ мм}^3 / \text{Нм}$ для покриття №2 (табл. 4.2). Це може свідчити про адаптивний характер високотемпературної зносостійкості композиційної

структури покриття №2. Титанокерамічні композити відомі своєю високою зносостійкістю [193]. В той же час, композиційна структура покриття №1, яка складається з фаз TiC та Ti₃AlC, не забезпечує високої зносостійкості порівняно з покриттям №3.

Твердість покриттів №1 становить 19 ГПа, а модуль Юнга - 284 ГПа. Збільшення потенціалу зміщення до -100 В призводить до зменшення твердості до 15 ГПа і модуля Юнга до 259 ГПа для покриття №2. Твердість покриття №3 становить 25 ГПа, а модуль Юнга - 442 ГПа, що є типовим для вакуумно-дугових покриттів нітриду титану [194]. Чіткого взаємозв'язку між механічними властивостями та трибологічними характеристиками матеріалів не спостерігається (табл. 4.2). Коефіцієнти H/E та H³/E², розраховані за даними наноіндентування для прогнозування зносостійкості покриттів, також не корелюють з питомою швидкістю зношування W покриттів.

Таблиця 4.2.

Механічні властивості та трибологічні характеристики досліджуваних покриттів.

Покриття	H, ГПа	E, ГПа	H/E	H ³ /E ² , ГПа	μ		W, мм ³ /Нм	
					20°C	500°C	20°C	500°C
№1 Ti-Al-C U=50 В	19	284	0.07	0.08	0.8	0.7	7.56×10 ⁻⁴	1.81×10 ⁻³
№2 Ti-Al-C U=100 В	15	259	0.06	0.05	0.5	0.6	1.26×10 ⁻⁴	7.18×10 ⁻⁵
№3 TiN	25	442	0.06	0.08	0.5	0.6	2.20×10 ⁻⁴	1.46×10 ⁻⁴

Слід зазначити, що в цих дослідженнях використовувалася кулька зі сталі ШХ15, яка значно зношується при контакті з покриттями №1 і №3. Зокрема, цей знос різко зростає при 500°C. Пошкодження поверхні кульки призводить до переважно абразивного зношування покриттів №1 і №3. У випадку покриття №2, яке має найнижчу нанотвердість і модуль Юнга, під впливом сталеві кульки відбувається трибохімічна адаптація поверхні.

4.3.2 Вплив легування Nb та Sn на трибологічні властивості та фретинг-втому покриттів Ti-Al-C

Досліджували зразки (таблиця 4.3) з непокритої сталі 15X16K5H2MBФAB-III – (варіант 1) та сталі з вакуумно-дуговими багатокомпонентними покриттями, отриманими за використанням катодів на основі Ti_2AlC (варіант 2), $(Ti_{0,9}Nb_{0,1})_2AlC$ (варіант 3), $(Ti_{0,8}Nb_{0,2})_2AlC$ (варіант 4) і $Ti_2(Al_{0,75}Sn_{0,25})C$ (варіант 5). Структура покриттів розглядається у розділі 3.3.2.

За вибраного технологічного режиму товщина отриманих покриттів становила 11-13 мкм за їх високої адгезії до основи: після вдавлення індентору тут практично відсутні відшарування і тріщини (рис. 4.6) і якість відповідає параметру HF1 і HF2 (таблиця 4.3).

Таблиця. 4.3.

Механічні характеристики досліджуваних матеріалів: мікротвердість (HV); коефіцієнт тертя (μ) на початковій стадії випробування; питома швидкість зношування покриття (W); кількість циклів до руйнування при $20^\circ C$ (N).

№ варіанта	Товщина покриття, мкм	Параметр адгезії	HV , GPa	μ		W , $mm^3/N \cdot m$		$N \times 10^3$, цикли
				$20^\circ C$	$500^\circ C$	$20^\circ C$	$500^\circ C$	
1	–	–	3,9	0,16	0,42	$3,9 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	67
2	13,3	HF2	15,8	0,30	0,42	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	324
3	11,4	HF2	9,6	0,25	0,50	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	133
4	12,3	HF1	10,3	0,20	0,53	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	86
5	11,5	HF3	18,6	0,35	0,65	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$0,2 \cdot 10^{-3}$	100

Примітка: показано усереднені дані випробувань не менше трьох зразків.

Мікротвердість покриттів у 2,5-4 рази вища, ніж сталевій основи, при цьому за легування МАХ фази ніобієм значення HV помітно зменшується. Не зафіксовано

однозначного зв'язку між мікротвердістю і трибологічними характеристиками матеріалів (таблиця 4.3).

Дослідження зміни коефіцієнта тертя μ трибопари від часу випробування τ при 20°C показало (рис. 4.7), що на початковій стадії найменше значення $\mu = 0,16$ властиве для зразка без покриття, яке майже незмінне в часі (таблиця 4.3, рис. 4.7 а). Очевидно, таким чином проявляється позитивний вплив комплексних карбідів цієї складнолегованої сталі на її опір зношуванню. Для зразків з покриттями коефіцієнт μ помітно більший на початковій стадії ($\mu = 0,2-0,3$), незважаючи на їх вищу мікротвердість, і зростає в часі, менше для варіанта 2 і більше для варіантів 3 і 4 (таблиця 4.3, рис.4.7 в, д, ж, є). Це зростання можна пов'язати, у першу чергу, зі зношуванням контртіла-кульки (рис. 4.6 г), оскільки у всіх випадках покриття не зношується повністю: при початковій товщині 11,4...13,3 мкм глибина доріжки зносу в межах 0,25...5,0 мкм (рис.4.8).

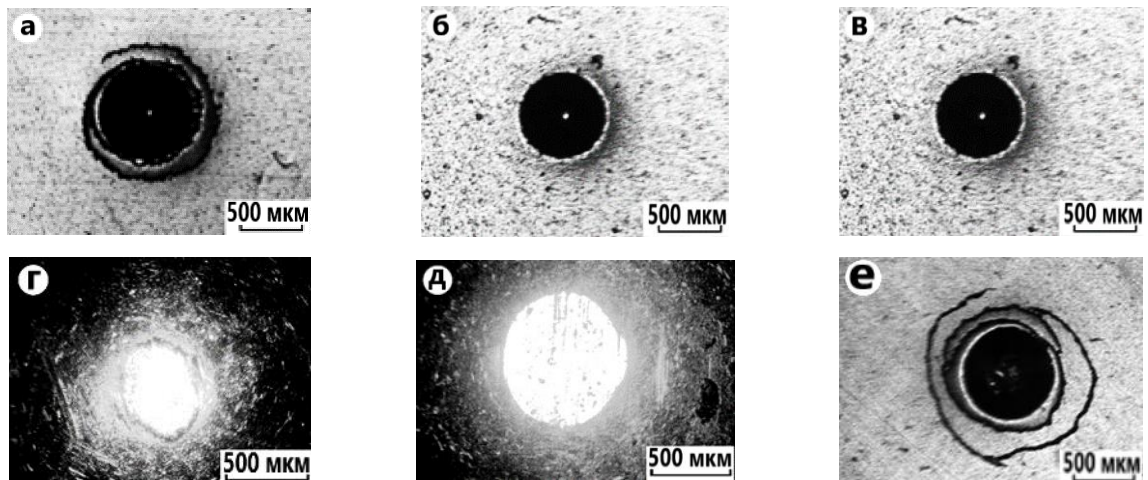


Рис. 4.6. Фото відбитків після інденування покриттів варіантів 2 (а), 3 (б) і 4 (в), 5 (е) а також поверхні кульки після випробування покриття варіанту 2 при 20°C (г) і 500°C (д). Номер варіанта відповідно до таблиці 4.3.

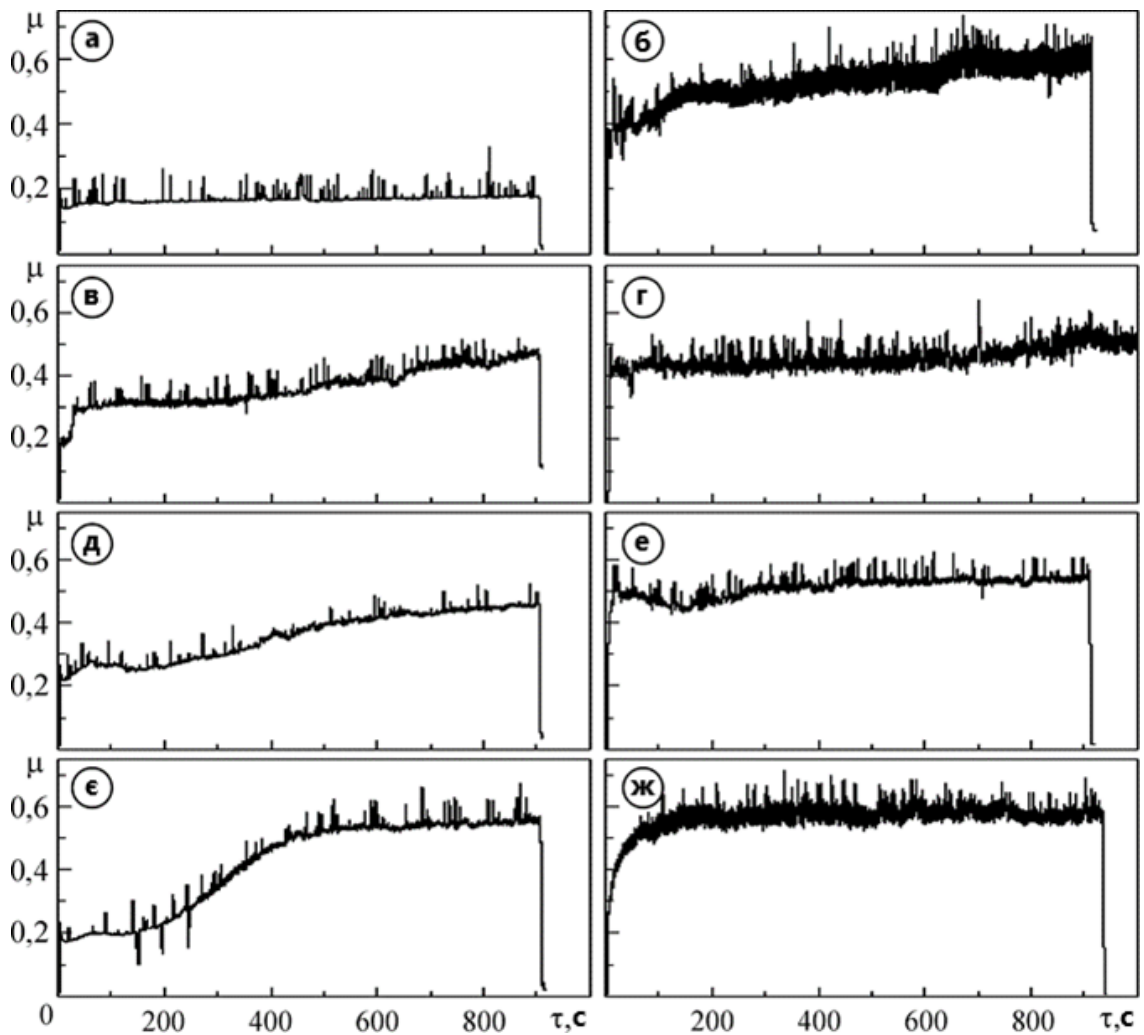


Рис. 4.7. Часові залежності коефіцієнта μ : а, б – сталь без покриття (варіант 1); в, г – покриття варіанта 2; д, е – варіант 3; є, ж – варіант 4; при 20°C (а, в, д, є) і 500°C (б, г, е, ж). Номер варіанта відповідно до таблиці 4.3.

Аналіз профілю доріжки зносу покриттів показує (рис.4.8), що найкращу ситуацію, особливо за глибиною зношування, маємо для покриття варіанта 2 (рис.4.8 в) проти 3 і 4 (рис.4.8 д, є). За параметром W зносостійкість досліджених покриттів при 20°C майже однакова, але гірша порівняно зі зразком без покриття (таблиця 4.3).

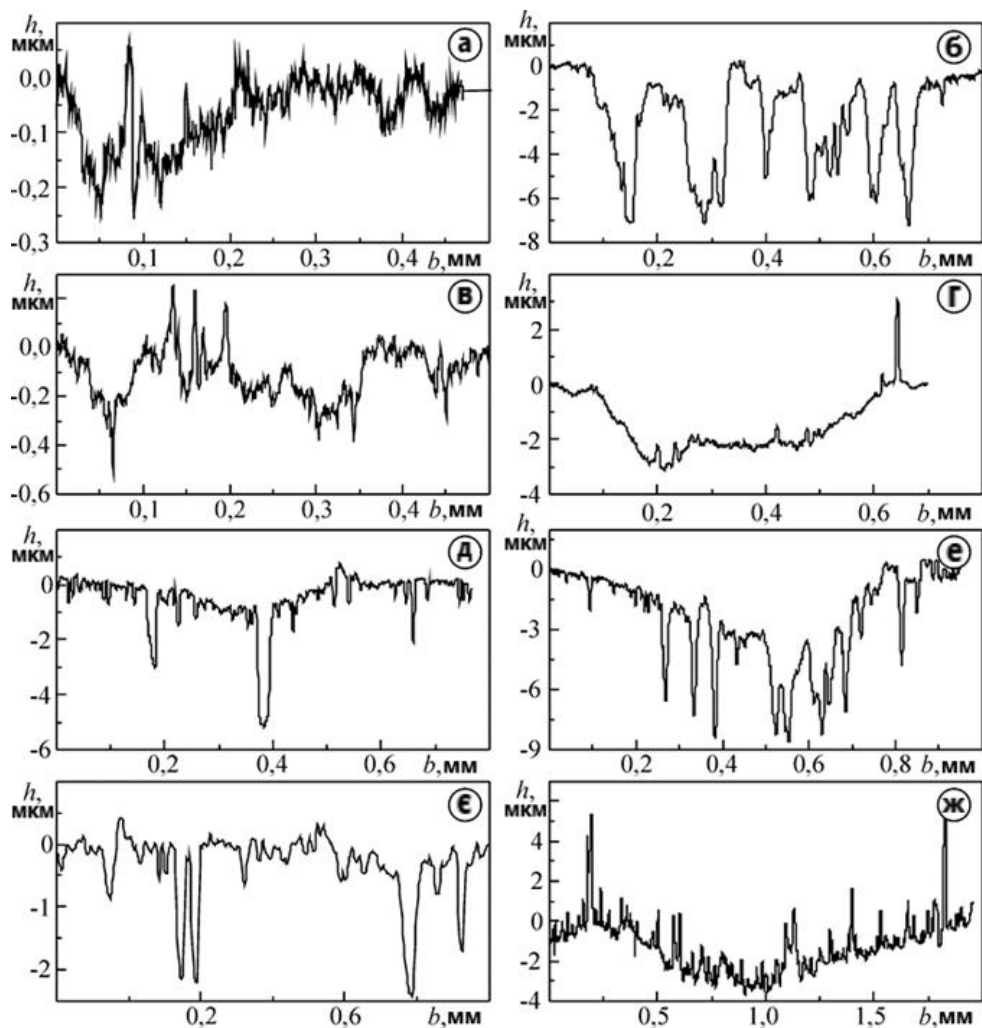


Рис. 4.8. Профілі доріжок тертя: а, б – сталь без покриття (варіант 1); в, г – покриття варіанта 2; д, е – варіанта 3; е, ж – варіант 4 при 20°C (а, в, д, е) і 500°C (б, г, е, ж). Номер варіанта відповідно до таблиці 4.3.

На рис.4.9 наведені результати трибологічних випробувань покриття варіанта 5 додатково легованого оловом $Ti(Al_{0.75}Sn_{0.25})$ замість ніобію. Коефіцієнт тертя цього покриття при температурах випробувань 20 та 500°C вище ніж для сталі та ніж для покриттів легованих ніобієм (табл.4.3). Однак зносостійкість цього покриття набагато вища ніж для сталі та для інших досліджених вакуумно-дугових покриттів (рис 4.9 б, в, табл.4.3 та табл.4.2).

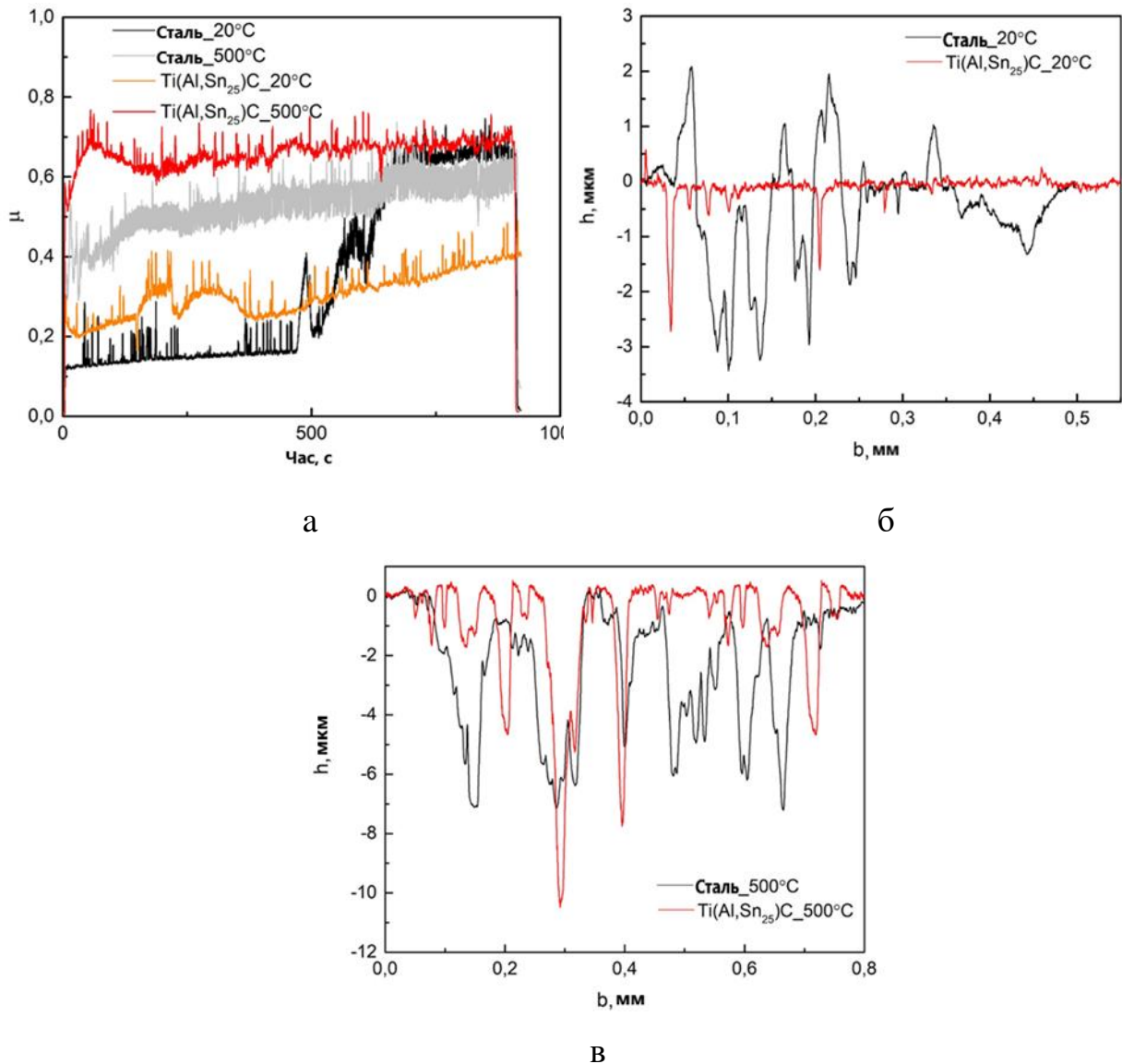


Рис 4.9. Покриття варіант 5: а – коефіцієнт тертя; б – профілі доріжок зносу при температурі випробувань б – 20°C та в – 500°C.

Однозначні результати отримано за випробувань на фретинг-втому за кімнатної температури. Тут опір руйнуванню зразків з покриттям варіантів 2–4 вищий, ніж зразка без покриття, особливо у випадку варіанта 2, коли кількість циклів до руйнування зростає у ~5 разів (таблиця 4.3) Зауважимо, що в праці [195] за використання покриття Cr/CrN порівняно зі зразком без покриття отримали зростання довговічності у ~ 2,5 рази за багатоциклічної ($N > 10^5$) фретинг-втоми при 25°C. Таким чином, за результатами випробувань за кімнатної температури оптимальним можна вважати покриття варіанта 2 та 5.

Випробування при 500°C виявили (таблиця 4.3, рис.4.7 і 4.8) чітку перевагу зразків з покриттям варіанта 2. За високої температури коефіцієнт тертя на початковій стадії тут підвищується до однакового зі зразком без покриття значення $\mu = 0,42$, проте для зразка без покриття він зростає в часі (рис.4.7 б), а для зразка з покриттям варіанта 2 він стабільний (рис.4.7 г). Суттєву відмінність маємо у профілю доріжок тертя: в зразку з покриттям варіанта 2 при глибині доріжки $h \approx 3 \text{ мкм}$ вона доволі однорідна (рис.4.8 г); в зразку без покриття при $h \approx 7 \text{ мкм}$ спостерігаємо локальні вищербини (рис.4.8 в). В результаті параметр W для зразків без покриття майже у 2 рази більший (таблиця 4.3). Це може свідчити про термічну нестабільність вихідних комплексних карбідів досліджуваної сталі при 500°C, які забезпечували низькі коефіцієнт μ і параметр W при 20°C (таблиця 4.3).

Високотемпературні трибологічні характеристики покриттів варіантів 3 і 4 (таблиця 4.3, рис.4.7е, ж і 4.8е, ж) гірші, ніж варіанта 2, що свідчить про недоцільність легування МАХ фаз ніобієм для створення ефективних покриттів, які працюють в умовах сухого тертя при 500°C.

Результати при 500°C для покриття варіанта 2 на основі Ti_2AlC (таблиця 4.3) співставні з відомими в літературі: для композиту на основі Ti_2AlC при 550°C отримали $\mu = 0,52$ і $W = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ [196], а для композиту на основі Ti_3AlC_2 в інтервалі 400...600°C – $\mu = 0,66 \dots 0,75$ і $W = (3,0 \dots 3,5) \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ [197]. Проте слід зазначити, що в дослідженнях [196, 197] контртіло керамічне і не зношується. У даній роботі воно зі сталі ШХ15, оскільки в авіадвигунах використовують трибопари "сталь-сталь". Під час випробувань при 500°C поверхня сталеві кульки помітно руйнується (рис. 4.6 д) і, як наслідок, збільшується площа її контакту з покриттям. В результаті зростає ширина b доріжки тертя (рис.4.8 б, г, е, ж) і параметр W відповідно до залежностей (1) і (2).

За кімнатної температури випробування найнижчі значення коефіцієнта тертя μ і питомої швидкості зношування W у контакті з кулькою зі сталі ШХ15 зафіксовано для пластини зі сталі 15X16K5H2MBФAB-Ш без покриття, що можна пов'язати з позитивним впливом комплексних карбідів цієї сталі. Трибологічні характеристики

покриттів на основі МАХ фаз Ti_2AlC і $(Ti_{1-x}Nb_x)_2AlC$, де $x = 0,1$ і $0,2$ гірші за коефіцієнтом μ (в $1,2 \dots 1,9$ рази) і суттєвіше (\sim на порядок) за параметром W . Проте опір фретинг-втомі зразків з покриттям на основі МАХ фази Ti_2AlC у $4,8$ рази більший, ніж зразка без покриття.

За випробувань при $500^\circ C$ трибологічні характеристики всіх матеріалів падають, особливо сталі без покриття, коли коефіцієнт μ зростає у $2,6$ рази, параметр W – майже на 2 порядки. Тут перевагу має покриття на основі Ti_2AlC , де коефіцієнт μ зростає лише в $1,4$ рази, а параметр W – майже у 5 разів. При цьому позитивного впливу легування МАХ фаз ніобієм на зносотривкість і фретингостійкість зразків з покриттям не виявлено. Найкращу зносостійкість показало покриття $Ti_2(Al_{0,75},Sn_{0,25})C$ варіант (5) при опорі фретинг втомі в $1,5$ рази більшим ніж сталь у вихідному стані. Не зафіксовано також однозначного зв'язку між мікротвердістю і трибологічними характеристиками матеріалів.

Висновки до розділу 4

1. Іонно-плазмові покриття, осадженні з катодів на основі МАХ фази системи $Ti-Al-C$, характеризуються значними діапазонами твердості $9-30$ ГПа та модуля Юнга $150-340$ ГПа, відповідно, що обумовлено різницею елементного і фазового складу. Твердість покриттів, осаджених методом іонного розпилення, зростає при збільшенні потенціалу зміщення на підкладці $50-200$ В, що, головним чином, обумовлено зменшенням концентрації алюмінію, а магнетронних – при збільшенні потужності розряду $600-2800$ Вт. Всі покриття мають високі значення показника H/E $0,06-0,07$, що притаманні наноструктурам.

2. Вакуумно-дугове покриття $(Ti_{0,65}Al_{0,07})C_{0,28}$ характеризується високою кавітаційною стійкістю: середня швидкість зношування в $1,5$ рази нижча, ніж у покриття TiN і в 3 рази нижча, ніж сплаву $Ti6Al4V$ без покриття.

3. Трибологічні випробування у контакті з кулькою зі сталі ШХ15 показали, що для вакуумно-дугових покриттів $(TiC+Ti_3AlC)$ коефіцієнт тертя становить $0,7-$

0,8, а питома швидкість зношування W зростає з $7,56 \times 10^{-4}$ при 20°C до $1,81 \times 10^{-3}$ $\text{мм}^3/\text{Нм}$ при 500°C . Коефіцієнт тертя вакуумно-дугових покриттів ($\text{TiC} + \text{Ti}_3\text{AlC}_2$), менше і становить 0,3-0,4, що знижує зношування у 2-3 рази. Натомість, найкращу зносостійкість має покриття ($\text{TiC} + \alpha\text{-Ti}$), для якого при коефіцієнті тертя 0,5-0,6 значення W становить $1,26 \times 10^{-4}$ при кімнатній температурі і зменшується до $7,18 \times 10^{-5}$ $\text{мм}^3/\text{Нм}$ при 500°C . Зносостійкість такого покриття в 1,5-2 рази вища порівняно з TiN покриттям.

4. Додавання Nb до складу катоду на основі MAX фази Ti_2AlC (що замінює 10 – 20 ат.% Ti), має негативний вплив на трибологічні характеристики вакуумно-дугових покриттів, що містять MAX фазу Ti_3AlC_2 . Навпаки, при додаванні до складу катоду Sn (що замінює 25 ат.% Al) питома швидкість зношування покриття зменшується на порядок при температурі 20°C і у 6 разів при температурі 500°C , що дозволяє значно покращити стійкість підкладки з нержавіючої сталі.

5. Нанесення на сталеві зразки вакуумно-дугових покриттів, що містять MAX фазу Ti_3AlC_2 , збільшує опір фретинг-втомі сталевих зразків. Число циклів до руйнування зразка легованого Sn, що показало найкращі трибологічні характеристики, у 1,5 рази вище, ніж сталі. Найбільше посилення опору фретинг-втомі майже у 5 разів забезпечувало покриття без добавок.

6. Результати досліджень властивостей вакуумно-дугових покриттів, осаджених з катодів на основі Ti_2AlC , свідчать, що покриття $(\text{Ti}_{0,65}\text{Al}_{0,07})\text{C}_{0,28}$, ефективні для захисту сплаву Ti6Al4V від кавітаційного зношування, а леговані покриття $\text{Ti}_2(\text{Al}_{0,75}\text{Sn}_{0,25})\text{C}$ - для зменшення зносу в парах тертя при температурах від 20 до 500°C в атмосфері повітря.

РОЗДІЛ 5

СТІЙКІСТЬ ПОКРИТТІВ ДО ОКИСЛЕННЯ

5.1. Вплив потужності магнетронного розпилення на стійкість покриттів Ti-Al-C до окислення

Покриття на основі на основі МАХ фаз системи Ti-Al-C розглядаються в якості матеріалу перспективного для покращення характеристик з'єднань твердопаливних оксидних комірок, що можна виготовити з титанових сплавів. Титановий сплав марки ОТ4-1, було обрано як матеріал підкладки для осадження покриттів методом магнетронного розпилення. При робочій температурі паливного елемента (600°C), ОТ4-1 відповідає вимогам до матеріалів з'єднань ($\sigma_{0.2} > 100$ МПа), на відміну від титану марки ВТ1-0. Хімічний склад сплавів наведено в таблиці 5.1. Були проведені порівняльні дослідження стійкості до окислення непокритих зразків титанових сплавів та зразків з карбідними покриттями, отриманими методом магнетронного розпилення (див. розділ 2.2.3). Криві приросту маси під час окиснення зразків в повітряній атмосфері при температурі 600°C протягом 1000 год наведені на рис. 5.1. Кінетика окислення показує параболічну поведінку щодо часу окислення, вказуючи на те, що окиснення відбувається шляхом дифузії кисню через тонкий шар поверхневого оксиду. Таким чином, при збільшенні часу випробування швидкість окислення всіх зразків поступово зменшується.

Таблиця 5.1

Хімічний склад (мас. %) досліджених титанових сплавів

Марка титану	Ti	Al	Mn	C	Fe	Si	Zr
ВТ1-0	Баланс	-	-	0.03	0.20	0.10	-
ОТ4-1	Баланс	1.83	1.54	0.04	0.09	0.14	0.11

Непокритий зразок титанового сплаву ВТ1-0 демонструє найбільший приріст маси внаслідок окислення ($\Delta m/S = 1,45$ мг/см² за 1000 годин), тобто найгіршу

стійкість. Зразки з покриттями, сформованими при середній потужності магнетрону (МАХ-2 і МАХ-3), мають стійкість до окиснення на рівні сплаву ОТ4-1 ($\Delta m/S = 0,73$ мг/см² за 1000 годин). Найкращу стійкість мають покриття товщиною 9 мкм, осаджені при високій потужності магнетрону 2800 Вт (МАХ-1), для яких $\Delta m/S = 0,22$ мг/см². Стійкість покриття, отриманого при низькій потужності 612 Вт (МАХ-4), була проміжною, хоча це покриття було значно тоншим, ніж інші, - 2,5 мкм.

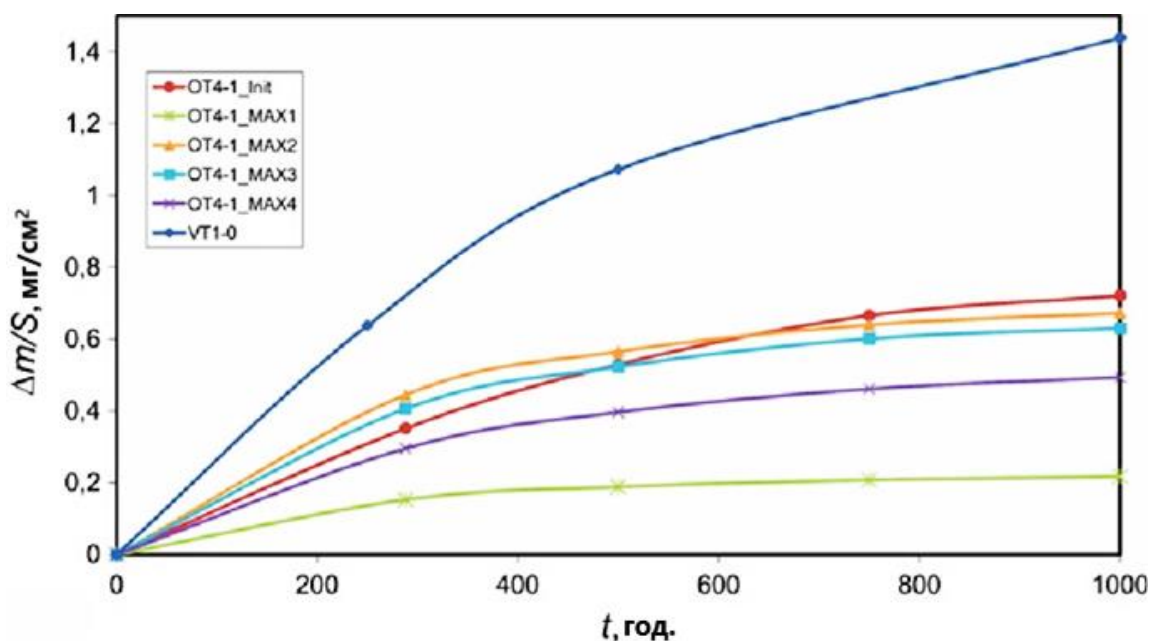


Рис. 5.1. Приріст маси під час окиснення у повітрі при температурі 600°C непокритих зразків з титанових сплавів VT1-0 і ОТ4-1 та зразків ОТ4-1 з магнетронними покриттями.

Локальний хімічний аналіз поверхні покриттів, отриманих в різних технологічних режимах, після процедури окиснення показав, що в їх фазовому складі присутні МАХ-фази різного структурного типу, очевидно, Ti_2AlC і Ti_3AlC_2 , які забезпечують високу електропровідність покриттів ($3-4 \times 10^5$ См/м). Крім того, слід зазначити, що характеристики матеріалу зразка МАХ-4 близькі до характеристик покриття, отриманого методом вакуумно-дугового осадження на титанову підкладку марки VT1-0 (табл. 4.3), із застосуванням якого було отримано з'єднувальний матеріал паливних елементів з високими функціональними властивостями [198].

5.2. Особливості окислення вакуумно-дугового покриття Ti-Al-C, що містить МАХ фазу Ti₂AlC

В даному розділі наведено результати порівняльних досліджень процесу окислення хромовмісної сталі Crofer 22, об'ємного матеріалу на основі МАХ фази Ti₂AlC та вакуумно-дугового композитного покриття, що містило у вихідному стані МАХ фазу Ti₂AlC. Окислення проводили шляхом відпалу зразків у повітряній атмосфері при 600°C тривалістю до 1000 годин. Кінетичні криві зміни відносної маси для зразків хромовмісної сталі Crofer 22 АРУ підтверджують високу окислювальну стійкість цієї сталі, але після витримки понад 800 год вона дещо знижується (крива 1 на рис. 5.2). Матеріал на основі об'ємної МАХ фази Ti₂AlC демонструє відносно високу стійкість до окислення, особливо після витримки протягом 1000 год. (крива 2). У порівнянні з об'ємним матеріалом, стійкість до окислення осадженого композитного покриття Ti-Al-C є вищою (крива 3). Однак після тривалого нагрівання приповерхневі шари сталі Crofer 22 АРУ та об'ємного матеріалу на основі МАХ фази стали електрично-поганопрвідними (вони є напівпровідниками) через окислення (табл. 5.2). З іншого боку, результати, представлені в таблиці 5.2, демонструють, що не спостерігалось зниження електропрвідності композитного покриття Ti-Al-C на підкладці Ti принаймні протягом 1000 годин нагрівання при 600°C.

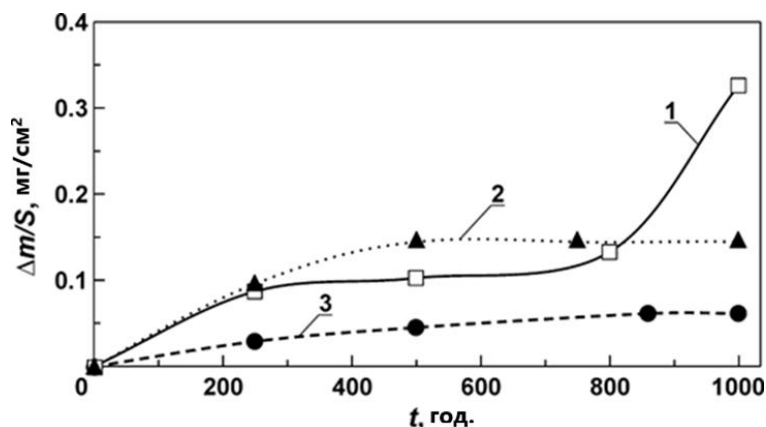


Рис. 5.2. Приріст маси під час окислення сталі Crofer 22 АРУ (крива 1), МАХ фази Ti₂AlC на основі об'ємного матеріалу (крива 2) та композиційного покриття Ti-Al-C на Ti фользі (крива 3).

Така суперечлива фізична поведінка об'ємних і плівкових матеріалів Ti-Al-C пов'язана з їхнім різним початковим фазовим складом і фазовими перетвореннями під час тривалого окиснення. Рентгенофазовий аналіз показав (табл. 5.3), що початковий фазовий склад об'ємного матеріалу Ti-Al-C після нагрівання на повітрі змінився незначно, за винятком тонкого поверхневого шару, який складався з непровідних оксидів алюмінію і титану.

Осаджене композиційне покриття Ti-Al-C містить фази Ti_2AlC , Ti_3AlC , TiC та Al_2Ti (табл. 5.3). Таким чином, на відміну від об'ємного матеріалу, в структурі осадженого покриття виявлено дві нові фази, а саме Ti_3AlC та Al_2Ti . Зменшений параметр решітки $a = 0,4288$ нм фази TiC в структурі осадженого покриття, порівняно з еталонним значенням, може бути результатом введення Al в структуру TiC. Це спостерігалось, наприклад, при утворенні Ti_3AlC [198]. Алюміній у структурі Ti_3AlC розподілений рівномірно, на відміну від структури Ti(C, Al).

Таблиця 5.2

Електропровідність і механічні характеристики матеріалів до і після окислення на повітрі при 600°C протягом 1000 год

Матеріал	Електропровідність, См/м		Нанотвердість, ГПа		Модуль Юнга, ГПа	
	до	після	до	після	до	після
Crofer 22 APU	$8,71 \times 10^5$	$2,05 \times 10^3$	-	-	-	-
Об'ємний зразок на основі MAX фази Ti_2AlC	$1,63 \times 10^6$	$1,73 \times 10^2$	-	-	-	-
Покриття з MAX фазою Ti_2AlC на титановій фользі	$1,33 \times 10^6$	$1,30 \times 10^6$	$5,5 \pm 0,5$	$9,5 \pm 1,5$	132 ± 10	190 ± 10

Таблиця 5.3

Структурні характеристики об'ємних і плівкових матеріалів з МАХ фазою Ti_2AlC до і після окислення при $600^\circ C$ протягом 1000 год на повітрі

Об'ємний зразок на основі МАХ фази Ti_2AlC			
Вихідний стан		Після окислення	
Фази (кількість мас.%)	Параметри ґратки, нм	Фази (кількість мас.%)	Параметри ґратки, нм
$Ti_2AlC(98)$	0,3046 1,3621	$Ti_2AlC(87)$	0,3048 1,3637
$TiC(2)$	0,4303	$TiC(8)$	0,4307
		$Al_2O_3(4)$	0,4754 1,2963
		$TiO_2(1)$	0,4599 0,2956
Покриття з МАХ фазою Ti_2AlC			
$\alpha-Ti(11)$	0,2946 0,4691	$\alpha-Ti(11)$	0,2954 0,4678
$Ti_2AlC(17)$	0,3043 1,3624	$Ti_2AlC(37)$	0,3046 1,3658
$Ti_3AlC(16)$	0,4157	$Ti_3AlC(15)$	0,4172
$TiC(19)$	0,4288	$TiC(2)$	0,4303
$Al_2Ti(37)$	1.2165 0.3933 0.4007	$AlTi(18)$	0,3992 0,4088
		$AlTi_3(17)$	0,5791 0,4690

SEM EDX аналіз, проведений в середині поверхні зламу покриття $Ti-Al-C$ до окислення (точка S1 на рис. 5.3), показує приблизну загальну стехіометрію $Ti_2AlCO_{0,26}$. Ця точка є найбільш оптимальною для рентгенівського мікрозондового аналізу, оскільки в цьому випадку площа (об'єм), з якої рентгенівський детектор мікроскопа збирає емітовані електрони, є тільки з речовини покриття, а не з підкладки, на яку нанесено покриття, або з мікроскопічного тримача зразка тощо. Це підтверджує відомий факт утворення таких фаз у тонкоплівкових матеріалах $Ti-Al-C$ [26]. Структура композиційного покриття $Ti-Al-C$ зазнає суттєвих змін після тривалого окислення, незважаючи на те, що зміни електропровідності не спостерігається (табл. 5.3). За даними EDX-аналізу, хімічний склад покриття після тривалого (1000 год) нагріву на повітрі при $600^\circ C$ в цілому суттєво не змінився, а відбулося формування стехіометрії $Ti_2AlCO_{0,6}$ з дещо вищим вмістом кисню, ніж у

вихідному покритті (точка S1, рис. 5.4). Однак, згідно з даними рентгеноструктурного дослідження, фазовий склад покриття змінювався наступним чином (табл. 5.3).

Кількість МАХ фази Ti_2AlC суттєво зростає, тоді як TiC практично зникає. Це підтверджує ідею про те, що при $600^\circ C$ відбувається впорядкування розподілу Al в структурі TiC , що призводить до утворення додаткової кількості Ti_2AlC . Кількість Ti_3AlC залишається практично незмінною, тоді як замість інтерметалідів $AlTi$ і $AlTi_3$ утворюються інтерметаліди Al_2Ti .

Беручи до уваги описані спостереження, можна припустити наступні перетворення під час тривалого нагрівання є ймовірними:

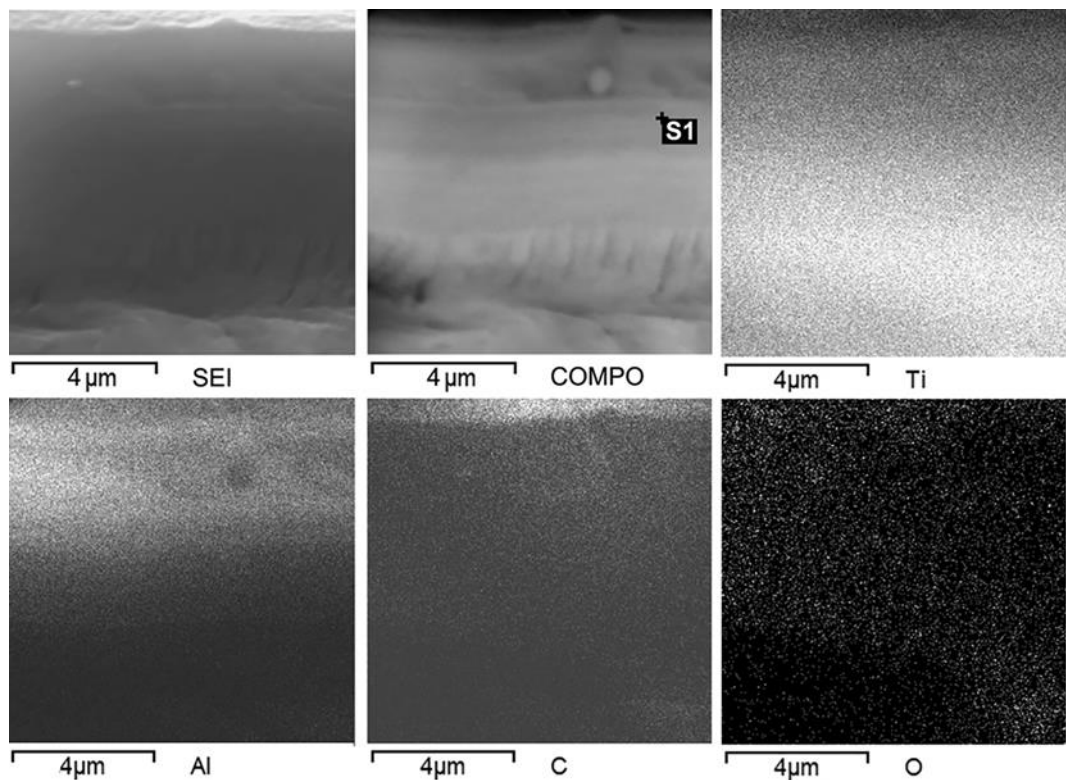
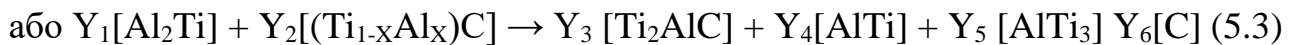


Рис. 5.3. SEM-мікроструктури поверхні зламу покриття Ti-Al-C до нагрівання та карти розподілу елементів.

Однак ймовірності таких реакцій є дуже низькими з точки зору балансу маси (що впливає з результатів уточнення Рітвельда). Звичайно, похибки всіх застосованих тут

кількісних аналізів можуть бути досить високими, але, виконуючи оцінку в еквівалентних умовах, ми мінімізували їх наскільки це можливо.

Таким чином, фаза Ti_3AlC зі структурою антиперовскіту та алюмінії $AlTi$ та $AlTi_3$ забезпечують високу окислювальну стійкість та електропровідність композиційного покриття $Ti-Al-C$ після тривалого нагрівання.

Слід зазначити, що покриття до (рис. 5.3) і після (рис. 5.4) тривалого нагрівання демонструють високу якість. Вони дуже щільні, бездефектні, добре зчеплені з матрицею. Їхні механічні характеристики (табл. 5.3), а саме нанотвердість H і модуль пружності E , можна порівняти з відомими для об'ємних [199] і плівкових [54] $Ti-Al-C$ матеріалів. Твердість при індентуванні та модуль Юнга для осаджених покриттів становлять 5,5 ГПа та 132 ГПа, відповідно. Було виявлено, що нанотвердість і модуль Юнга покриття збільшилися до $H = 9,5$ ГПа і $E = 190$ ГПа після тривалого нагрівання при $600^\circ C$ (див. табл. 5.3).

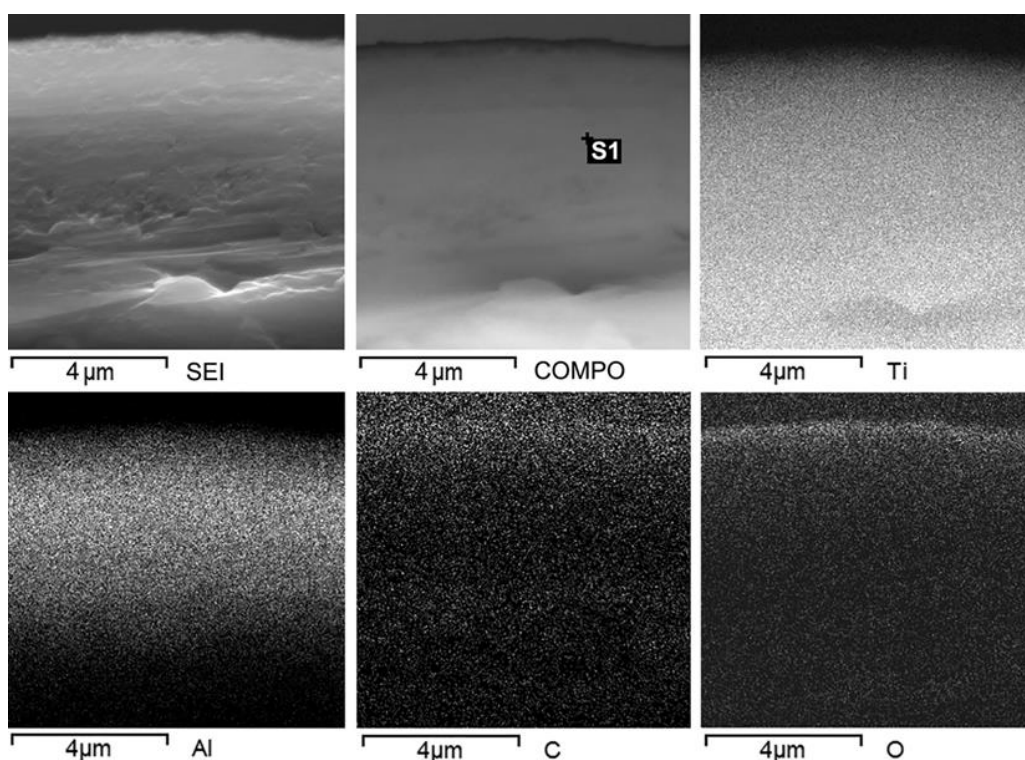


Рис. 5.4. Мікроструктура поверхні зламу покриття $Ti-Al-C$ після нагрівання протягом 1000 год при $600^\circ C$ на повітрі, отримана методом SEM, та карти розподілу елементів.

Збільшення твердості плівки та модуля Юнга зумовлено збільшенням вмісту N та O в тонкому поверхневому шарі товщиною близько $0,5$ мкм (рис. 5.6). Підвищення механічних властивостей покриттів Ti_2AlC після відпалу при $600^\circ C$ можна пояснити

утворенням нанокристалічної та підвищеної кристалічності МАХ фази Ti_2AlC [52], що підтверджується збільшенням інтенсивності ліній фази Ti_2AlC на рентгенограмі після окислення (рис. 5.5,в).

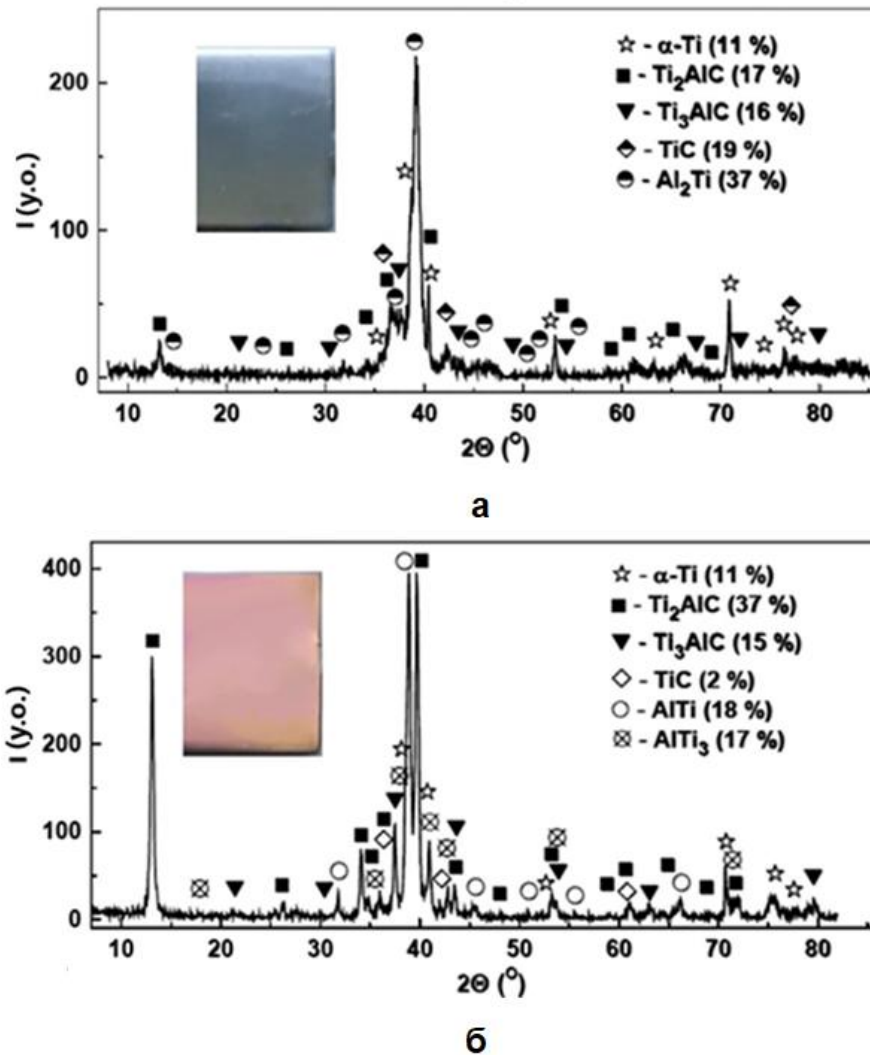


Рис. 5.5. Дифрактограми та результати фазового аналізу покриття Ti-Al-C, нанесеного методом вакуумно-дугового осадження на титанову фольгу до (а) та після (б) окислення при температурі $600^\circ C$ на повітрі протягом 1000 год. Вставки на рисунку - загальні види поверхні покриття до та після окислення, відповідно.

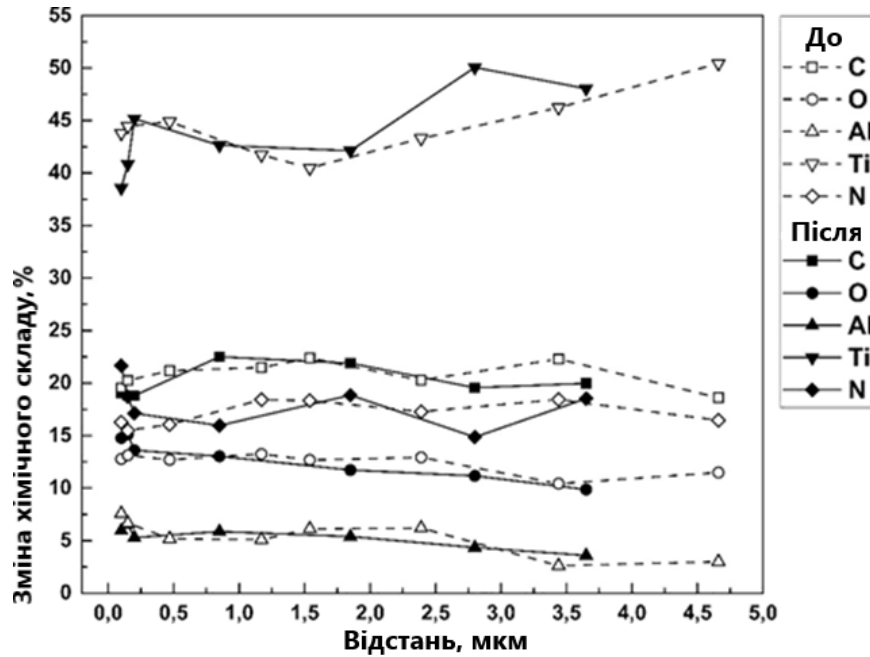


Рис. 5.6. Зміна хімічного складу (у масових відсотках) на поверхні зламу з відстанню від покриття Ti-Al-C до Ti підкладки до і після нагрівання протягом 1000 год при 600°C, отримана кількісним аналізом методом Оже-спектроскопії.

Про азотування поверхневого шару покриття свідчать зміна кольору поверхні покриття від металево-сірого до бронзово-рожевого (рис. 5.5 б,в), а також наступні Оже-спектроскопічні дослідження покриттів.

Найбільші структурні зміни під час нагрівання при 600°C на повітрі спостерігалися в тонкому поверхневому шарі (товщиною близько 0,5 мкм) покриття (товщиною близько 5-6 мкм) (рис. 5.6). Кількісні результати SEM EDX і Оже досліджень зазвичай дуже відрізняються і непорівнянні, що пов'язано з різною точністю оцінки властивостей макро-, мікро- і нанооб'ємів матеріалу методами рентгенівської дифракції, SEM EDS і Оже, відповідно. Згідно з даними Оже-спектроскопії, всі фази, присутні в поверхневому 0,5 мкм шарі покриття після тривалого нагрівання, додатково азотувалися та окислювалися. Результати дослідження хімічного складу покриття Ti-Al-C методом Оже-спектроскопії (після травлення в Ar), коли електронний пучок мікроскопа був перпендикулярний до поверхні зламу, наведені на рис. 5.6 і рис. 5.7а, наприклад. Коли електронний промінь був перпендикулярний до поверхні покриття, Оже- та EDX-аналізи пов'язані з рис.

5.7б та рис. 5.7в, відповідно. Травлення іонами Ar проводили для видалення оксидного шару, який, можливо, відклався під час формування поверхні зламу.

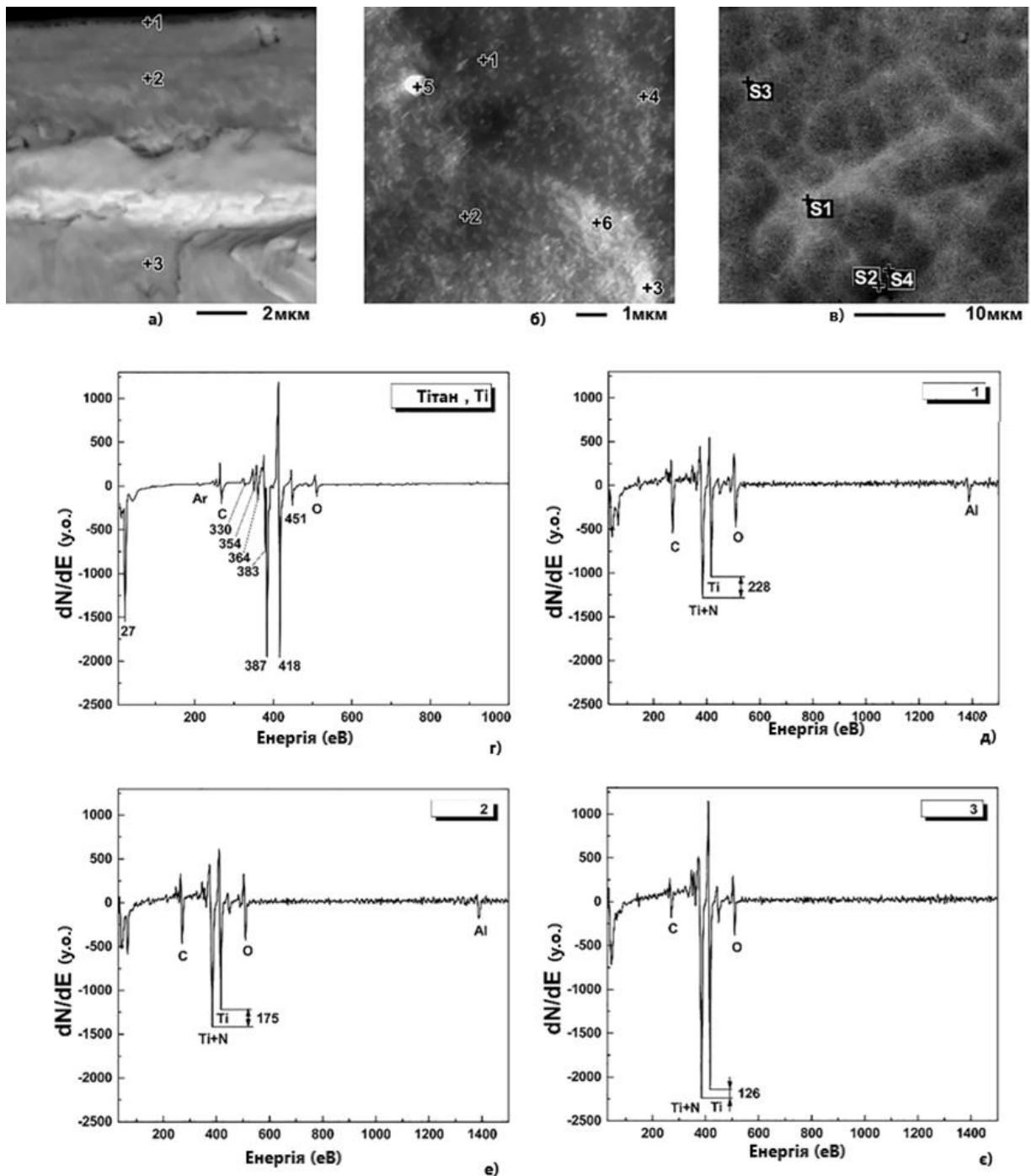


Рис. 5.7. а) SEM зображення в режимі SEI поверхні зламу покриття Ti-Al-C після тривалого нагрівання з відміченими точками 1-3, в яких отримані Оже-спектри, показані на рис. 5.7 д-є; (б, в) SEM зображення в режимі COMPO поверхні покриття Ti-Al-C з відміченими точками, в яких знято оже-спектри (точки 1-6 на рис. 5.6б) та проведено EDX-аналіз (точки S1-S4 на рис. 5.6в); (г) еталонний Оже-спектр титану.

Дослідження поверхні покриття після окислення (рис. 5.7б, точки 1-6) за допомогою Оже-аналізу виявило наступні фази приблизних складів: $Ti_2Al_{1.3}C_{0.8}O_{5.7}N_{4.3}$ для сірої матриці та $Ti_2Al_{2.7}C_{1.3}O_{8.1}N_{4.4}$ для яскравих включень. EDX-аналіз того ж покриття (в точках, позначених на рис. 5.7в, електронний пучок перпендикулярний до поверхні покриття) показав наступний приблизний склад $Ti_2Al_{0.94}C_{0.15}O_{3.8}$ (або $Ti_2Al_{0.82-1.0}C_{0.07-0.22}O_{3.5-4.1}$ з урахуванням відхилення) (табл. 5.4). Нажаль, наявність азоту не може бути виявлена за допомогою EDX-аналізу через присутність у матеріалі титану (лінії енергетичних спектрів Ti перекриваються зі спектрами для N у випадку рентгенівського мікрозондового аналізу). Тим не менше, після тривалого нагрівання 1000 год на повітрі при 600°C, бронзовий відтінок поверхні, як показано на рис. 5.5 в, свідчить про введення деякої кількості азоту в структуру.

Таблиця 5.4

Результати EDX аналізу поверхні покриття Ti-Al-C після тривалого окислення (точки S1-S4 аналізу позначені на рис. 5.7в)

Точки	Елементний склад, ат.%				Всього	Приблизна стехіометрія	Локальна зона
	C	O	Al	Ti			
S1	2.24	54.38	13.61	29.77	100	$Ti_2Al_{0.94}C_{0.15}O_{3.7}$	яскраве включення
S2	1.08	59.55	10.08	29.29	100	$Ti_2Al_{0.7}C_{0.07}O_{4.1}$	сіре включення
S3	2.29	57.77	13.16	26.78	100	$Ti_2AlC_{0.17}O_{4.3}$	яскраве включення
S4	2.27	57.23	11.63	28.87	100	$Ti_2Al_{0.82}C_{0.16}O_{3.7}$	сіре включення

Перевагою Оже-спектроскопічного дослідження є його дуже висока локальність. Однак оцінка кількості елементів є сумнівною, оскільки еталонні спектри багатьох сполук відсутні, тому отримані результати можуть бути використані лише для порівняльного дослідження. Оже-електрони можуть досить легко випромінюватися легкими елементами, що робить цей метод дуже чутливим для виявлення легких елементів. У випадку важких елементів ймовірність випромінювання кванта енергії набагато вища, ніж випромінювання Оже-електрона. Через це чутливість Оже-

спектроскопії до важких елементів набагато нижча, і дослідження займає набагато більше часу для випромінювання достатньої кількості Оже-електронів для проведення адекватного аналізу.

Як було зазначено вище, Оже-спектроскопія, на відміну від EDX-аналізу, виявляє присутність азоту (N) в покритті, осажденному на підкладку Ti. Справа в тому, що піки Ti і N на рентгенівських спектрах можна виявити при майже однакових енергіях (387 eV для Ti і 382 eV для N). Еталонний Оже-спектр Ti (взятий з опису мікроскопа JAMP - 9500F) містить два піки приблизно однакової висоти при енергіях 387 eV і 418 eV (рис. 5.7г). Крім того, на спектрі еталона можна побачити спектри домішок аргону (це результат травлення), кисню та вуглецю. Оже-спектр, знятий з фольги Ti (точка 3 на рис. 5.7а), виглядає дуже схожим (рис. 5.7є) на еталонний спектр Ti (рис. 5.6г), але пік з енергією 387 eV дещо вищий, ніж пік з енергією 418 eV, що пояснюється присутністю азоту. Більша різниця між значеннями висот цих піків спостерігалася всередині тонкого поверхневого шару (близько 0,5 мкм) покриття Ti-Al-C після тривалого нагрівання (рис. 5.7д) порівняно з їх різницею в точці 2 (рис. 5.7е). Ця різниця у висоті піків при 387 і 418 eV була використана для оцінки приблизного вмісту азоту до і після тривалого нагрівання. Як зазначалося вище, дані на рис. 5.5 можна використовувати лише для порівняння, але не для оцінки абсолютної кількості елементів. Отже, деяка кількість азоту була виявлена в покритті до і після тривалого нагрівання. З високою ймовірністю можна стверджувати, що азот був введений в кристалічну решітку фази Ti_2AlC , що утворює твердий розчин $Ti_2Al(C_{1-x}N_x)$, де $0,25 < x < 0,5$, оскільки параметри решітки цієї фази в осажденному покритті виявилися дещо нижчими ($a = 0,30463$ нм і $c = 1,36578$ нм), ніж для чистого Ti_2AlC ($a = 0,3069$ нм і $c = 1,3730$ нм). Цей ефект введення азоту в ґратку Ti_2AlC був встановлений авторами роботи [200]. Виходячи з результатів наших експериментальних досліджень, ми не можемо виключити азотування інших фаз, тобто AlTi та AlTi₃, а також фази Ti₃AlC з антиперовскітною структурою (табл.5.3).

Дещо вища концентрація кисню в поверхневому шарі покриття Ti-Al-C також спостерігається після тривалого нагрівання (див. карту розподілу кисню на рис. 5.4). Крім того, було виявлено дещо вищу концентрацію азоту в поверхневому шарі покриття після тривалого нагрівання (рис. 5.6). Можна зробити висновок, що азотування MAX

фази Ti_2AlC та всіх інших присутніх у композиційному покритті фаз відбувається паралельно з окисненням під час тривалого нагрівання при $600\text{ }^\circ\text{C}$, при цьому вуглець випаровується з поверхні покриття.

Відомо [10], що електропровідність фаз типу $Ti_2AlC_{0.5}N_{0.5}$ є високою ($\sigma = 2.4 \cdot 10^6$ См/м при кімнатній температурі). Азотування також використовується для стабілізації електричних властивостей з'єднувальних покриттів [201]. Тобто, азотування відповідає за підтримання високої електропровідності покриттів $Ti-Al-(C,N,O)$.

Висновки до розділу 5

1. Досліджено стійкість до окислення покриттів $(Ti,Al)C$, отриманих методом магнетронного осадження за різних режимів. Покриття товщиною 2,5 мкм, осаджене при низькій потужності розряду, представляється перспективним для використання у з'єднувачах паливних елементів, оскільки воно має стійкість до окислення вищу ніж сплав ВТ1-0 і характеризується модулем Юнга близьким до показника підкладки зі сплавом ОТ4-1.

2. Експериментально підтверджено, що окислювальна стійкість після тривалого нагрівання при $600\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 1000 год на повітрі як об'ємного матеріалу МАХ фази Ti_2AlC ($\Delta m/S = 0,13$ мг/см²), так і вакуумно-дугового покриття на її основі ($\Delta m/S = 0,07$ мг/см²) виявляється високою, але електропровідність матеріалів після окислення відрізняється. На поверхні об'ємного матеріалу формується шар з оксидів алюмінію і титану, що має властивості напівпровідника зі зниженою (у порівнянні з початковим станом) електропровідністю $\sigma = 1,7 \cdot 10^2$ См/м. Поверхня покриття зберігає високу електропровідність $1,3 \cdot 10^6$ См/м внаслідок утворення складних сполук $Ti-Al-(C,N,O)$.

3. Результати досліджень властивостей тонких титанових пластин з вакуумно-дуговими покриттями, які містять МАХ фазу Ti_2AlC , дозволяють розглядати їх як легкі замітники сталевих з'єднувачів Crofer для середньотемпературних ($600\text{ }^\circ\text{C}$) з'єднань твердооксидних паливних комірок завдяки поєднанню високої електропровідності, стійкості до окислення і гарних фізико-механічних характеристик.

ВИСНОВКИ

У процесі виконання дисертаційної роботи була вирішена важлива науково-технічна задача по виявленню закономірностей формування структури та властивостей іонно-плазмових покриттів, що осаджували з використанням катодів на основі МАХ фаз системи Ti-Al-C. За результатами досліджень можна зробити такі узагальнюючі висновки:

1. Вперше показано, що МАХ фаза Ti_2AlC належить до важкорозпилюваних матеріалів. Коефіцієнти розпилення мішені на основі Ti_2AlC іонами Ar^+ у 1,5 рази нижче, ніж мішені з Ti, та зменшуються від 0,7 до 0,2 атом/іон при зменшенні енергії іонів від 1200 до 400 еВ. Внаслідок бомбардування іонами Ar^+ на поверхні мішені відбуваються фазові перетворення, пов'язані з розпадом МАХ фази та селективним розпиленням легких елементів.

2. Проведені порівняльні дослідження складу і структури покриттів, що осаджуються з катодів на основі МАХ фази Ti_2AlC методами іонного і магнетронного розпилення та вакуумно-дугового осадження. Магнетронні покриття, незалежно від застосованої потужності розряду 600-2800 Вт, мають склад близький до складу катоду і характеризуються стовбчастою наноструктурою. Елементний склад іонних і вакуумно-дугових покриттів при потенціалі підкладки 50 В також добре відповідає складу катоду, однак, з ростом потенціалу до 100-200 В відносний вміст алюмінію в покриттях різко падає на користь титану завдяки селективному розпиленню. Внаслідок низької температури підкладки ($\leq 450^\circ C$), невідповідності стехіометрії або низької енергії частинок, що формують покриття, основною фазою в таких покриттях є твердий розчин Al у кристалічній решітці TiC з кубічною структурою типу NaCl.

3. З'ясовано, що формуванню МАХ фаз Ti_2AlC та Ti_3AlC_2 у вакуумно-дугових покриттях сприяє застосування катоду з підвищеним вмістом алюмінію та посилення потужності іонного бомбардування поверхні росту важкими іонами завдяки додавання до складу катоду Nb. Збільшення вмісту МАХ фази не спостерігається при додаванні до складу катоду Sn. У разі подвійного легування, Sn пригнічує ефект по збільшенню вмісту МАХ фази від Nb і стабілізує структуру карбиду TiC.

4. Досліджені іонно-плазмові покриття завдяки різниці елементного і фазового складу характеризуються значним розбігом твердості 9-30 ГПа та модуля Юнга 150-340 ГПа. Твердість покриттів, осаджених методом іонного розпилення, зростає при збільшенні потенціалу зміщення на підкладці, а магнетронних – при збільшенні потужності розряду.

5. Вакуумно-дугове покриття $Ti_{0,65}Al_{0,07}C_{0,28}$ з двофазною структурою твердих розчинів на основі $TiC+\alpha-Ti$ показало високу зносостійкість при кавітаційних та трибологічних випробуваннях, що 1,5-2 рази вища порівняно з TiN . Питома швидкість зношування покриття становить $1,26 \times 10^{-4}$ мм³/Нм за кімнатної температури і зменшується до $7,18 \times 10^{-5}$ мм³/Нм при 500°C при коефіцієнті тертя 0,5-0,6. Додавання Nb до катоду має негативний вплив на трибологічні характеристики покриттів з двофазною структурою твердих розчинів на основі $TiC+Ti_3AlC_2$. Навпаки, при додаванні до складу катоду Sn питома швидкість зношування покриттів зменшується на порядок при температурі 20°C і у 6 разів при температурі 500°C, що дозволяє значно покращити стійкість підкладки з нержавіючої сталі. Нанесення на сталеві зразки вакуумно-дугових покриттів, що містять МАХ фазу Ti_3AlC_2 , збільшує опір фретинг-втомі: число циклів до руйнування зразка зі Sn у 1,5 рази вище, ніж сталі. Найбільше посилення опору фретинг-втомі (майже у 5 разів) забезпечує покриття без домішок. Вакуумно-дугові покриття, осаджені з катодів на основі МАХ фази Ti_2AlC , у тому числі з додаванням Sn, перспективні для захисту сталей і титанових сплавів від кавітаційного і високотемпературного абразивного зношування та збільшення опору фретинг-втомі.

6. Показано, що вакуумно-дугові і магнетронні покриття системи Ti-Al-C мають високу стійкість до окислення при 600°C протягом 1000 год. Після окислення приріст маси вакуумно-дугового покриття, що містить МАХ фазу Ti_2AlC складає 0,07 мг/см², причому поверхня покриття зберігає високу електропровідність $1,3 \cdot 10^6$ См/м внаслідок утворення складних сполук Ti-Al-(C,N,O). Це дозволяє рекомендувати їх для нанесення на титанові інтерконекти середньотемпературних (600°C) полегшених твердооксидних паливних комірок.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. M.W. Barsoum. The $M_{n+1}AX_n$: a new class of solids; thermodynamically stable nanolaminates. *Prog. Solid St. Chem.* 2000. Vol. 28. P. 201–281.
2. J. Gonzalez-Julian. Processing of MAX phases: From synthesis to applications. *J. Am. Ceram. Soc.* 2021. Vol. 104. P. 659–690.
3. Z. Zhang, X. Duan, D. Jia, Y. Zhou, S. Van Der Zwaag. On the formation mechanisms and properties of MAX phases: A review. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021. Vol. 41. P. 3851–3878.
4. N. Goossens, B. Tunca, T. Lapauw, K. Lambrinou, J. Vleugels. MAX Phases, Structure, Processing, and Properties, In: Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses, Ed. M. Pomeroy. Oxford: Elsevier. 2021. P. 182-199.
5. M. Sokol, V. Natu, S. Kota, M.W. Barsoum. On the Chemical Diversity of the MAX Phases. *Trends in Chemistry.* 2019. Vol.1, No.2. P. 210-223.
6. W. Jeitschko, H. Nowotny, F. Benesovsky. Kohlenstoffhaltige ternäre Verbindungen (H-Phase). *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften.* 1963, Vol. 94. P. 672–676.
7. H. Nowotny, J.C. Schuster, P. Rogl. Structural chemistry of complex carbides and related compounds. *J. Solid State Chem.* 1982. Vol. 44. P. 126–133.
8. M.W. Barsoum, T. El-Raghy. Synthesis and characterization of a remarkable ceramic: Ti_3SiC_2 . *J. Am. Ceram. Soc.* 1996. Vol. 79. P. 1953-1956.
9. M.W. Barsoum, T. El-Raghy. The MAX phases: unique new carbide and nitride materials: ternary ceramics turn out to be surprisingly soft and machinable, yet al.so heat-tolerant, strong and lightweight. *American Scientist.* 2001. Vol. 89. No. 4. P. 334-343.
10. M.W. Barsoum, MAX Phases: Properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides, Weinheim: Wiley-VCH. 2013. P. 436.
11. M.W. Barsoum, M. Radovic. Elastic and Mechanical Properties of the MAX Phases. *Annu. Rev. Mater. Res.* 2011. Vol. 41. P. 195–227.

12. J. Lyu, E.B. Kashkarov, N. Travitzky, M.S. Syr-tanov, A. M. Lider. Sintering of MAX-phase materials by spark plasma and other methods. *J. Materials Science*. 2021. Vol. 56. P. 1980–2015.
13. A.V. Starostina, T.A. Prikhna, M.V. Karpets, S.N. Dub, P. Chartier, T. Cabiosh, V.B. Sverdun, V.E. Moshchil, A.V. Kozyrev. Synthesis of ternary compound of the Ti-Al-C system at high pressures and temperatures. *J. Superhard Mater*. 2011. Vol. 33. P. 307-314.
14. T.A. Prikhna, S.N. Dub, A.V. Starostina, M.V. Karpets, T. Cabiosh, P. Chartier. Mechanical properties of materials based on MAX phases of the Ti-Al-C system. *J. Superhard Mater*. 2012. Vol. 34. P.102-109.
15. P. Eklund, M. Beckers, U. Jansson, H. Högberg, L. Hultman. The $M_{n+1}AX_n$ phases: Materials science and thin-film processing. *Thin Solid Films*. 2010. Vol. 8. P.1851–1878.
16. O. Berger. The correlation between structure, multifunctional properties and application of PVD MAX phase coatings. Part I. Texture and room temperature properties. *Surface Engineering*. 2020. Vol. 36. No. 3. P. 225-267.
17. O. Berger. The correlation between structure, multifunctional properties and applications of PVD MAX phase coatings. Part II. Texture and high-temperature properties. *Surface Engineering*. 2020. Vol. 36. No. 3. P. 268-302.
18. O. Berger. The correlation between structure, multifunctional properties and application of PVD MAX phase coatings. Part III. Multifunctional applications. *Surface Engineering*. 2020. Vol. 36. No. 3. P. 303-325.
19. A. Biswas, V. Natu, A. B. Puthirath. Thin film growth of MAX phases as functional materials. *Oxford Open Materials Science*. 2021. Vol. 1. No. 1. itab020.
20. T. Rackl, D. Johrendt. The MAX phase borides Zr₂SB and Hf₂SB. *Solid State Sci*. 2020. Vol.106. P.106316.
21. Q. Zhang, Y. Zhou, X. San, W. Li, Y. Bao, Q. Feng, S. Grasso, C. Hu. Zr₂SeB and Hf₂SeB: Two new MAB phase compounds with the Cr₂AlC-type MAX phase (211 phase) crystal structures. *J. Advanced Ceramics*. 2022. Vol. 11. No.11. P. 1764–1776.

22. A. Carlsson, J. Rosen, M. Dahlvist. Theoretical predictions of phase stability for orthorhombic and hexagonal ternary MAB phases. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2022. Vol. 24. No.18. P. 11249–11258.
23. C. Hu, H. Zhang, F. Li, Q. Huang, Y. Bao. New phases' discovery in MAX family. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2013. Vol. 36. P. 300–312.
24. N. Markocsan, D. Manitsas, J. Jiang, S. Björklund. MAXphase Coatings Produced by Thermal Spraying. *J. Superhard Mater.* 2017. Vol. 39. No. 5. P. 355–364.
25. V. Pasumarthi, Y. Chen, S.R. Bakshi, A. Agarwal. Reaction synthesis of Ti_3SiC_2 phase in plasma sprayed coating. *J Alloy Compd.* 2009. Vol. 484. No.1–2. P. 113–117.
26. F. Zhang, S. Yan, C. Li, Y. Ding, J. He, F. Yin. Synthesis and characterization of MAX phase Cr_2AlC based composite coatings by plasma spraying and post annealing. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2019. Vol. 39. No.16. P. 5132-5139.
27. J. Frodelius, M. Sonestedt, S. Bjorklund, J.P. Palmquist, K. Stiller, H. Hogberg, L. Hultman. Ti_2AlC coatings deposited by high velocity oxy-fuel spraying. *Surf. Coat. Technol.* 2008. Vol. 202. No.24. P. 5976–5981.
28. Y. Chen, M. Chu, L. Wang, Z. Shi, X. Wang, B. Zhang. Microstructure and performance of Cr_2AlC coatings deposited by HVOF spraying. *Chin. J. Rare Met.* 2012. Vol. 36. P. 568–573.
29. J. Jiang, A. Fasth, P. Nylen, W.B. Choi. Microindentation and inverse analysis to characterize elastic-plastic properties for thermal sprayed Ti_2AlC and $NiCoCrAlY$. *J. Therm. Spray Technol.* 2009. Vol. 18. No. 2. P. 194–200.
30. M. Sonestedt, J. Frodelius, J.P. Palmquist, H. Hogberg, L. Hultman, K. Stiller. Microstructure of high velocity oxy-fuel sprayed Ti_2AlC coatings. *J. Mater. Sci.* 2010. Vol. 45. No. 10. P. 2760–2769.
31. Z. Zhang, S.H. Lim, J. Chai, D.M.Y. Lai, P.C. Lim, A.K.H. Cheong, S. Wang, H. Jin, J. Pan. Kerosene-fuelled high velocity oxy-fuel (HVOF) spray of Ti_2AlC MAX phase powders. *J. Alloy. Compd.* 2018. Vol. 735. P. 377–385.
32. W. Zhang, S. Li, X. Zhang, X. Chen. Research and Development on Cold-Sprayed MAX Phase Coatings. *Coatings.* 2023. Vol. 13. No. 5. P. 869.

33. T. Go, Y.J. Sohn, G. Mauer, R. Vaßen, J. Gonzalez-Julian. Cold spray deposition of Cr₂AlC MAX phase for coatings and bond-coat layers. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2019. Vol. 39. No. 4. P. 860-867.
34. A. Elsenberg, M. Busato, F. Gartner, A. List, A. Bruera, G. Bolelli, L. Lusvardi. Influence of MAX-Phase Deformability on Coating Formation by Cold Spraying. *J. Thermal Spray Technology.* 2021. Vol. 30. P. 617–642.
35. X. Li, C.H. Zhang, S. Zhang, C.L. Wu, Y. Liu, J.B. Zhang, M.B. Shahzad. Manufacturing of Ti₃SiC₂ lubricated Co-based alloy coatings using laser cladding technology. *Optics & Laser Technology.* 2019. Vol. 114. P. 209-215.
36. Y. Tian, H. Xiao, L. Ren, J. Feng, Y. Xiao, N. Chen, X. Zhou. A new strategy to fabricate Ti₂AlC MAX coatings by the two-step laser method. *Surf. Coat. Technol.* 2022. Vol. 448. P. 128944.
37. P. Richardson, D. Cuskelly, M. Brandt, E. Kisi. Microstructural analysis of in-situ reacted Ti₂AlC MAX phase composite coating by laser cladding. *Surf. Coat. Technol.* 2020. Vol. 385. P. 125360.
38. T. Goto, T. Hirai. Chemically vapor deposited Ti₃SiC₂. *Mater Res Bull.* 1987. Vol. 22. P. 1195–1201.
39. C. Racault, F. Langlais, R. Naslain, Y. Kihn. On the chemical vapour deposition of Ti₃SiC₂ from TiCl₄-SiCl₄-CH₄-H₂ gas mixtures. Part II. An experimental approach. *J Mater Sci.* 1994. Vol. 29. P. 3941–3948.
40. H. Fakhri, S. Jacques, M.-P. Berthet, F. Bosselet, O. Dezellus, J.-C. Viala. The growth of Ti₃SiC₂ coatings onto SiC by reactive chemical vapor deposition using H₂ and TiCl₄. *Surf. Coat. Technol.* 2006. Vol. 201. P. 3748–3755.
41. J.S. Espinoza, F. Trabelsi, C. Escape, L. Char-pentier, M. Fivel. E. Blanquet, F. Mercier. Ti₃SiC₂-SiC multilayer thin films deposited by high temperature reactive chemical vapor deposition. *Surf. Coat. Technol.* 2022. Vol. 447. P. 128815.
42. D.M. Mattox. Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing: Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control. Westwood, N.J.: Noyes Publications. 1998. P. 945.

43. G. Greczynski, I. Petrov, J. E. Greene, L. Hultman. Paradigm shift in thin-film growth by magnetron sputtering: From gas-ion to metal-ion irradiation of the growing film. *J. Vac. Sc. Technol. A*. 2019. Vol. 37. No.2. P. 060801.
44. A. Anders. A review comparing cathodic arcs and high power impulse magnetron sputtering (HiPIMS). *Surf. Coat. Technol.* 2014. Vol. 257. P. 308-325.
45. A. Anders. Cathodic Arcs: From Fractal Spots to Energetic Condensation. New York: Springer Inc. 2008. P. 540.
46. B. Subedi, V.S. Puli, I.W. Boyd, D.B. Chrisey. Pulsed Laser Deposition of Thin Films. In: Handbook of Laser Technology and Applications, Eds C. Guo, S.C.Sing. Boca Raton, FL: CRC Press. 2021. P. 111124.
47. A. Anders. A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching. *Thin Solid Films*. 2010. Vol. 518. P. 4087–4090.
48. D. Manova, J. W. Gerlach, S. Mandl. Thin Film Deposition Using Energetic Ions. *Materials*. 2010. Vol. 3. P. 4109-4141.
49. J. Frodelius, P. Eklund, M. Beckers, P.O.Å. Pers-son, H. Högberg, L. Hultman. Sputter deposition from a Ti₂AlC target: Process characterization and conditions for growth of. *Thin Solid Films*. 2010. Vol. 518. P. 1621–1626.
50. R.R. Su, H.L. Zhang, D.J. O'Connor, L.Q. Shi, X.P. Meng, H.B. Zhang. Deposition and characterization of Ti₂AlC MAX phase and Ti₃AlC thin films by magnetron sputtering. *Mater. Lett.* 2016. Vol. 179. P. 194–197.
51. A. Abdulkadhim, T. Takahashi, D. Music, F. Munnik, J.M. Schneider. MAX phase formation by intercalation upon annealing of TiC_x/Al (0.4≤x≤1) bilayer thin films. *Acta Mater.* 2011. Vol. 59. P. 6168–6175.
52. C. Tang, M. Klimenkov, U. Jaentsch, H. Leiste, M. Rinke, S. Ulrich, M. Steinbruck, H.J. Seifert, M. Stueber. Synthesis and characterization of Ti₂AlC coatings by magnetron sputtering from three elemental targets and ex-situ annealing. *Surf. Coat. Technol.* 2017. Vol. 309. P. 445-455.
53. Y. Li, G. Zhao, Y. Qian, J. Xu, M. Li. Deposition and characterization of phase-pure Ti₂AlC and Ti₃AlC₂ coatings by DC magnetron sputtering with cost-effective targets. *Vacuum*. 2018. Vol. 153. P. 62-69.

54. O. Wilhelmsson, J.P. Palmquist, E. Lewin, J. Emmerlich, P. Eklund, P.O. Å. Persson, H. Högberg, S. Li, R. Ahuja, O. Eriksson, L. Hultman, U. Jansson. Deposition and characterization of ternary thin films within the Ti–Al–C system by DC magnetron sputtering. *J. Cryst. Growth*. 2006. Vol. 291. P. 290.
55. Z. Feng, P. Ke, A. Wang. Preparation of Ti₂AlC MAX Phase Coating by DC Magnetron Sputtering Deposition and Vacuum Heat Treatment. *J. Mater. Sci. Technol.* 2015. Vol. 31. P. 1193–1197.
56. Z. Feng, P. Ke, Q. Huang, A. Wang. The scaling behavior and mechanism of Ti₂AlC MAX phase coatings in air and pure water vapor. *Surf. Coat. Technol.* 2015. Vol. 272. P. 380–386.
57. O. Wilhelmsson, J.P. Palmquist, T. Nyberg, U. Jansson. Deposition of Ti₂AlC and Ti₃AlC₂ epitaxial films by magnetron sputtering. *Appl. Phys. Lett.* 2004. Vol. 85. P. 1066.
58. N. Laska, P. Bauer, O. Helle, F. Kreps. Sputtering and Characterization of MAX-Phase Forming Cr–Al–C and Ti–Al–C Coatings and Their Application on γ -Based Titanium Aluminides. *Adv. Eng. Mater.* 2022. Vol. 24. P. 2100722.
59. T. Sonoda, S. Nakao, M. Ikeyama. Deposition and characterization of MAX-phase containing Ti–Si–C thin films by sputtering using elemental targets. *Vacuum*. 2013. Vol. 92. P. 95–99.
60. J. Emmerlich, H. Högberg, S. Sasvári, P.O.Å. Persson, L. Hultman, J.-P. Palmquist, U. Jansson, J.M. Molina-Aldareguia, Z. Czigány. Growth of Ti₃SiC₂ thin films by elemental target magnetron sputtering. *J. Appl. Phys.* 2004. Vol. 96. No. 9. P. 4817-4826.
61. J.-P. Palmquist, S. Li, P.O.Å. Persson, J. Emmerlich, O. Wilhelmsson, H. Högberg, M.I. Katsnelson, B. Johansson, R. Ahuja, O. Eriksson, L. Hultman, U. Jansson. M_{n+1}AX_n phases in the Ti-Si-C system studied by thin-film synthesis and ab initio calculations. *Phys. Rev. B*. 2004. Vol. 70. No. 6. P. 165401.
62. P. Eklund, A. Murugaiah, J. Emmerlich, Z. Czigany, J. Frodelius, M.W. Barsoum, H. Högberg, L. Hultman. Homoepitaxial growth of Ti–Si–C MAX-phase thin films on bulk Ti₃SiC₂ substrates. *J. Cryst. Growth*. 2007. Vol. 304. No. 1. P. 264-269.

63. M. Magnuson, M. Mattesini, O. Wilhelmsson, J. Emmerlich, J.-P. Palmquist, S. Li, R. Ahuja, L. Hultman, O. Eriksson, U. Jansson. Electronic structure and chemical bonding in Ti_4SiC_3 investigated by soft X-ray emission spectroscopy and first-principles theory. *Phys. Rev. B*. 2006. Vol. 74. P. 205102.
64. P. Eklund, M. Beckers, J. Frodelius, H. Högberg, L. Hultman. Magnetron sputtering of Ti_3SiC_2 thin films from a compound target. *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2007. Vol. 25. P. 1381–1388.
65. Z. Sun, J. Zhou, D. Music, R. Ahuja, J.M. Schneider. Phase stability of Ti_3SiC_2 at elevated temperatures. *Scripta Mater*. 2006. Vol. 54. No.1. P. 105-107.
66. M. Magnuson, L. Tengdelius, G. Greczynski, F. Eriksson, J. Jensen, J. Lu, M. Samuelsson, P. Eklund, L. Hultman, H. Högberg. Compositional dependence of epitaxial $\text{Ti}_{n+1}\text{SiC}_n$ MAX-phase thin films grown from a Ti_3SiC_2 compound target. *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2019. Vol. 37. P. 021506.
67. C. Walter, D.P. Sigumonrong, T. El-Raghy, J.M. Schneider. Towards large area deposition of Cr_2AlC on steel. *Thin Solid Films*. 2006. Vol. 515. No. 2. P. 389–393.
68. Q.M. Wang, A. Flores Renteria, O. Schroeter, R. Mykhaylonka, C. Leyens, W. Garkas, M. to Baben. Fabrication and oxidation behavior of Cr_2AlC coating on Ti6242 alloy. *Surf. Coat. Technol*. 2010. Vol. 204. No. 15. P. 2343–2352.
69. S. Mraz, M. Tyra, M. to Baben, M. Hans, X. Chen, F. Herrig, K. Lambrinou, J.M. Schneider. Thermal stability enhancement of Cr_2AlC coatings on Zr by utilizing a double layer diffusion barrier. *J. Eur. Ceram. Soc*. 2020. Vol. 40. No.4. P. 1119–1124.
70. M. Imtyazuddin, A. H. Mir, M. A. Tunes, V. M. Vishnyakov. Radiation resistance and mechanical properties of magnetron-sputtered Cr_2AlC thin films. *J. Nucl. Mater*. 2019. Vol. 526. P.151742.
71. J.J. Li, L.F. Hu, F.Z. Li, M.S. Li, Y.C. Zhou. Variation of microstructure and composition of the Cr_2AlC coating prepared by sputtering at 370 and 500°C. *Surf. Coat. Technol*. 2010. Vol. 204. P. 3838–3845.
72. M. Naveed, A. Obrosof, A. Zak, W. Dudzinski, A.A. Volinsky, Sabine Weiß. Sputtering Power Effects on Growth and Mechanical Properties of Cr_2AlC MAX Phase Coatings. *Metals*. 2016. Vol. 6. No. 11. P. 265.

73. A. Obrosov, R. Gulyaev, A. Zak, M. Ratzke, M. Naveed, W. Dudzinski, S. Weiß. Chemical and Morphological Characterization of Magnetron Sputtered at Different Bias Voltages Cr-Al-C Coatings. *Materials*. 2017. Vol. 10. No. 2. P. 156.
74. D.E. Hajas, M.T. Baben, B. Hallstedt, R. Iskandar, J. Mayer, J. Schneider. Oxidation of Cr₂AlC coatings in the temperature range of 1230 to 1410°C. *Surf. Coatings Technol.* 2011. Vol. 206. No. 4. P. 591–598.
75. J.M. Schneider, D.P. Sigumonrong, D. Music, C. Walter, J. Emmerlich, R. Iskandar, J. Mayer. Elastic properties of Cr₂AlC thin films probed by nanoindentation and ab initio molecular dynamics. *Scripta Mater.* 2007. Vol. 57. No. 12. P. 1137-1140.
76. X. Chen, B. Stelzer, M. Hans, R. Iskandar, J. Mayer, J. M. Schneidera. Enhancing the high temperature oxidation behavior of Cr₂AlC coatings by reducing grain boundary nanoporosity. *Mater. Res. Lett.* 2020. Vol. 9, No.3. P. 127–133.
77. J. Liu, X. Zuo, Z. Wang, L. Wang, X. Wu, P. Ke, A. Wang. Fabrication and mechanical properties of high purity of Cr₂AlC coatings by adjustable Al contents. *J. Alloys and Compounds*. 2018. Vol. 753. P. 11-17.
78. R. Grieseler, B. Hähnlein, M. Stubenrauch, T. Kups, M. Wilke, M. Hopfeld, J. Pezoldt, P. Schaaf. Nanostructured plasma etched, magnetron sputtered nanolaminar Cr₂AlC MAX phase thin films. *Applied Surface Science*. Vol. 292. P. 997-1001.
79. Z. Zhang, Y. Qian, J. Xu, J. Zuo, M. Li. Effect of annealing on microstructure evolution and corrosion resistance of an amorphous Cr-Al-C coating. *Corrosion Science*. 2021. Vol. 178. P. 10906.
80. M. Hopfeld, R. Grieseler, A. Vogel, H. Romanus, P. Schaaf. Tribological behavior of selected M_{n+1}AX_n phase thin films on silicon substrates. *Surf. Coatings Technol.* 2014. Vol. 257. P. 286–297.
81. H. Hfgberg, L. Hultman, J. Emmerlich, T. Joelsson, P. Eklund, J.M. Molina-Aldareguia, J.-P. Palmquist, O. Wilhelmsson, U. Jansson. Growth and characterization of MAX-phase thin films. *Surf. Coatings Technol.* 2005. Vol. 193. No.1-3. P. 6-10.
82. P. Eklund, M. Bugnet, V. Mauchamp, S. Dubois, T. Tromas, J. Jensen, L. Piraux, L. Gence, M. Jaouen, T. Cabioc'h. Epitaxial growth and electrical transport properties of Cr₂GeC thin films. *Phys Rev B*. 2011. Vol. 84. P. 075424.

83. H. Högberg, P. Eklund, J. Emmerlich, J. Birch, L. Hultman. Epitaxial Ti_2GeC , Ti_3GeC_2 , and Ti_4GeC_3 MAX-phase thin films grown by magnetron sputtering. *J. Mater. Res.* 2005. Vol. 20. P. 779.
84. C. Azina, P. Eklund. Effects of temperature and target power on the sputter-deposition of $(\text{Ti,Zr})_{n+1}\text{AlC}_n$ MAX-phase thin films. *Results in Materials.* 2021. Vol. 9. P. 100159.
85. Z. Wang, J. Sun, B. Xu, Y. Liu, P. Ke, A. Wang. Reducing the self-healing temperature of Ti_2AlC MAX phase coating by substituting Al with Sn. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2020. Vol. 40. P. 197–201.
86. D.V. Shtansky, Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, A.N. Sheveyko, B.N. Mavrin, C. Rojas, A. Fernandez, E.A. Levashov. Comparative investigation of TiAlC(N) , TiCrAlC(N) , and CrAlC(N) coatings deposited by sputtering of MAX-phase $\text{Ti}_{2-x}\text{Cr}_x\text{AlC}$ targets. *Surf. Coatings Technol.* 2009. Vol. 203. No. 23. P. 3595–3609.
87. H. Högberg, J. Emmerlich, P. Eklund, O. Wilhelmsson, J.-P. Palmquist, U. Jansson, L. Hultman. Growth and Property Characterization of Epitaxial MAX-Phase Thin Films from the $\text{Ti}_{n+1}(\text{Si, Ge, Sn})\text{C}_n$. *Systems Adv. Sci. Technol.* 2006. Vol. 45. P. 2648-2655.
88. Y. Li, Y. Qian, G. Zhao, J. Xu, M. Li. Preparation of Nb_2AlC coating by DC magnetron sputtering and subsequent annealing. *Ceram. Int.* 2017. Vol. 43, No. 8. P. 6622–6625.
89. J.M. Schneider, R. Mertens, D. Music. Structure of V_2AlC Studied by Theory and Experiment. *J. Appl. Phys.* 2006. Vol. 99. No. 1. P. 013501.
90. Z. Wang, X. Li, J. Zhou, P. Liu, Q. Huang, P. Ke, A. Wang. Microstructure evolution of V-Al-C coatings synthesized from a V_2AlC compound target after vacuum annealing treatment. *J. Alloys and Compounds.* Vol. 661. P. 476-482.
91. R. Shu, F.F. Ge, F.P. Meng, P. Li, J. Wang, Q. Huang, P. Eklund, F. Huang. One-step synthesis of polycrystalline V_2AlC thin films on amorphous substrates by magnetron co-sputtering. *Vacuum.* 2017. Vol. 146. P. 106–110.
92. T.H. Scabarozi, J. Roche, A. Rosenfeld, S.H. Lim, L. Salamanca-Riba, G. Yong, I. Takeuchi, M.W. Barsoum, J.D. Hettinger, S.E. Lofland. Synthesis and

characterization of Nb₂AlC thin films. *Thin Solid Films*. 2009. Vol. 517. No. 9. P. 2920-2923.

93. T.F. Zhang, Q. Xia, Z.Wan, Q.M. Wang, K.H. Kim. Microstructures and properties of amorphous, polycrystalline, and M_{n+1}AX_n-phase Ti–Al–N films synthesized from an M_{n+1}AX_n-phase Ti₂AlN compound target. *Ceramics International*. 2019. Vol. 45. No. 3. P. 3940-3947.

94. T. Zhanga, H. Myounga, D. Shinc, K. H. Kima. Syntheses and properties of Ti₂AlN MAX-phase films. *J. Ceram. Process. Res.* 2012. Vol. 13. No. S1. P. 149-153.

95. C. Höglund, M. Beckers, N. Schell, J.V. Borany, J. Birch, L. Hultman. Topotaxial growth of Ti₂AlN by solid state reaction in AlN/Ti (0001) multilayer thin films. *Appl. Phys. Lett.* 2007. Vol. 90. P. 174106.

96. P.O.Å. Persson, S. Kodambaka, I. Petrov, L. Hultman. Epitaxial Ti₂AlN (0001) thin film deposition by dual-target reactive magnetron sputtering. *Acta Mater.* 2007. Vol. 55. No. 13. P. 4401-4407.

97. T. Joelsson, A. Hörling, J. Birch, L. Hultman. Single-crystal Ti₂AlN thin films. *Appl. Phys. Lett.* 2006. Vol. 86. P. 111913.

98. T. Joelsson, A. Flink, J. Birch, L. Hultman. Deposition of single-crystal Ti₂AlN thin films by reactive magnetron sputtering from a 2Ti:Al compound target. *J. Appl. Phys.* 2007. Vol. 102. P. 074918.

99. M. Beckers, N. Schell, R.M.S. Martins, A. Mücklich, W. Möller. Phase stability of epitaxially grown Ti₂AlN thin films. *Appl. Phys. Lett.* 2006. Vol. 89. P. 074101.

100. M. Beckers, N. Schell, R.M.S. Martins, A. Mücklich, W. Möller, L. Hultman. Nucleation and growth of Ti₂AlN thin films deposited by reactive magnetron sputtering onto MgO (111). *J. Appl. Phys.* 2007. Vol. 102. P. 074916.

101. M. Magnuson, M. Mattesini, S. Li, C. Höglund, M. Beckers, L. Hultman, O. Eriksson. Bonding mechanism in the nitrides Ti₂AlN and TiN: An experimental and theoretical investigation. *Phys. Rev. B*. 2007. Vol. 76. P. 195127.

102. C. Höglund, J. Birch, M. Beckers, B. Alling, Z. Czigány, A. Mücklich, L. Hultman. Sc₃AlN – A New Perovskite. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008. Vol. 8. P. 1193-1195.

103. M. Magnuson, M. Mattesini, C. Höglund, I.A. Abrikosov, J. Birch, L. Hultman. Electronic structure investigation of the cubic inverse perovskite Sc_3AlN . *Phys. Rev. B*. 2008. Vol. 78. P. 235102.
104. J. Alami, P. Eklund, J. Emmerlich, O. Wilhelms-son, U. Jansson, H. Högberg, L. Hultman, U. Helmers-son. High-power impulse magnetron sputtering of Ti–Si–C thin films from a Ti_3SiC_2 compound target. *Thin Solid Films*. 2006. Vol. 515. P. 1731.
105. T. F. Zhang, Q. M. Wang, J. Lee, P. Ke, R. Nowak, K. H. Kim. Nanocrystalline thin films synthesized from a Ti_2AlN compound target by high power impulse magnetron sputtering technique. *Surf. Coatings Technol.* 2012. Vol. 212. P. 199–206.
106. J. Fu, T.F. Zhang, Q. Xia, S-H. Lim, Z. Wan, T.-W. Lee, K. H. Kim. Oxidation and Corrosion Behavior of Nanolaminated MAX-Phase Ti_2AlC Film Synthesized by High-Power Impulse Magnetron Sputtering and Annealing. *Journal of Nanomaterials*. 2015. Vol. 2015. P. 12.
107. H. Rueß, J. Werner, Y. Unutulmazsoy, J.W. Gerlach, X. Chen, B. Stelzer, D. Music, S. Kolozsvari, P. Polcik, T.E. Weirich, J. M. Schneider. Effect of target peak power density on the phase formation, microstructure evolution, and mechanical properties of Cr_2AlC MAX-phase coatings. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021. Vol. 41. P. 1841–1847.
108. D. Eichner, A. Schlieter, C. Leyens, L. Shang, S. Shayestehaminzadeh, J. M. Schneider. Solid particle erosion behavior of nanolaminated Cr_2AlC films. *Wear*. 2018. Vol. 402–403. P. 187–195.
109. O. Berger, C. Leyens, S. Heinze, R. Boucher, M. Ruhnaw. Characterization of Cr–Al–C and Cr–Al–C–Y films synthesized by High Power Impulse Magnetron Sputtering at a low deposition temperature. *Thin Solid Films*. 2015. Vol. 580. P. 6–11.
110. H. Rueß, M. to Baben, S. Mraz, L. Shang, P. Polcik, S. Kolozsvari, M. Hans, D. Primetzhofer, J.M. Schneider. HPPMS deposition from composite targets: Effect of two orders of magnitude target power density changes on the composition of sputtered Cr–Al–C thin films. *Vacuum*. 2017. Vol. 145. P. 285–289.
111. Y.-P. Chien, S. Mraz, M. Fekete, M. Hans, D. Primetzhofer, S. Kolozsvari, P. Polcik, J. M. Schneider. Deviations between film and target compositions induced by

backscattered Ar during sputtering from M_2 -Al-C (M = Cr, Zr, and Hf) composite targets. *Surf. Coatings Technol.* 2022. Vol. 446. P. 128764.

112. J. Rosén, L. Ryves, P.O.Å. Persson, M.M.M. Bilek. Deposition of epitaxial Ti_2AlC thin films by pulsed cathodic arc. *J. Appl. Phys.* 2007. Vol. 101. P. 56101.

113. M.C. Guenette, M.D. Tucker, M. Ionescu, M. Bilek, D.R. McKenzie. Cathodic arc co-deposition of highly oriented hexagonal Ti and Ti_2AlC MAX phase thin films. *Thin Solid Films.* 2010. Vol. 519. No. 2. P. 766-769.

114. Z. Mahmoudi, S.H. Tabaian, H.R. Rezaie, F. Mahboubi, M.J. Ghazali. Synthesis of Ti_2AlC & Ti_3AlC_2 MAX phases by arc-PVD using Ti–Al target in C_2H_2/Ar gas mixture and subsequent annealing. *Ceram. Int.* 2020. Vol. 46. No. 4. P. 4968–4975.

115. H. Li, H. Cao, J. Yang, Y. Li, F. Qi, N. Zhao, X. Ouyang. Influence of annealing temperature on the structure and properties of Ti_3AlC_2 coatings by FCVA method. *Materials Characterization.* 2022. Vol. 194. P. 112421.

116. H. Li, H. Cao, F. Liu, Y. Li, F. Qi, X. Ouyang, N. Zhao. Microstructure, mechanical and electro-chemical properties of Ti_3AlC_2 coatings prepared by filtered cathode vacuum arc technology. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2022. Vol. 42. No. 5. P. 2073–2083.

117. M.A. Bortnitskaya, E.N. Reshetnyak, A.S. Kuprin, T.A. Prikhna, V.B. Sverdun, I.V. Kolodiy, V.A. Belous, V.G. Marinin, T.B. Serbenyuk. Structure and mechanical characteristics of Ti_2AlC MAX phase cathodes and deposited ion-plasma coatings. *J. Nano- and Electronic Physics.* 2021. Vol. 13. No. 5. P. 05031 (7).

118. T.A. Prikhna, O.P. Ostash, A.S. Kuprin, V.Ya. Podhurska, T.B. Serbenyuk, E. S. Gevorkyan, M. Rucki, W. Zurowski, W. Kucharczyk, V.B. Sverdun, M.V. Karpets, S. S. Ponomaryov, B.D. Vasylyv, V.E. Moshchil, M.A. Bortnitskaya. A new MAX phases-based electroconductive coating for high-temperature oxidizing environment. *Composite Structures.* 2021. Vol. 277. P. 114649.

119. J.J. Hu, J.E. Bultman, S. Patton, J.S. Zabinski, T. Ti. Pulsed laser deposition and properties of $M_{n+1}AX_n$ phase formulated Ti_3SiC_2 thin films. *Tribol Lett.* 2004. Vol. 16. No.1–2. P. 113–22.

120. C. Lange, M. Hopfeld, M. Wilke, J. Schawohl, T. Kups, M.W. Barsoum. Pulsed laser deposition from a pre-synthesized Cr_2AlC MAX phase target with and without ion-beam assistance. *Physica Status Solidi (A)*. 2012. Vol. 209. No.3. P. 545-552.
121. J.J. Hu, J.S. Zabinski. Reply to the comment on ‘Pulsed laser deposition and properties of $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ phase formulated Ti_3SiC_2 thin films’. *Tribol Lett.* 2004. Vol. 17. P. 979–982.
122. P. Eklund, J.P. Palmquist, O. Wilhelmsson, U. Jansson, J. Emmerlich, H. Högberg, L. Hultman. Comment on ‘Pulsed laser deposition and properties of $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ phase formulated Ti_3SiC_2 thin films’. *Tribol Lett.* 2004. Vol. 17 P. 977–978.
123. C. Lange, M.W. Barsoum, P. Schaaf. Towards the synthesis of MAX-phase functional coatings by pulsed laser deposition. *Appl. Surf. Sci.* 2007. Vol. 254. No. 4. P. 1232–1235.
124. A. Biswas, A. Sengupta, U. Rajput, S. K. Singh, V. Antad, Sk M. Hossain, S. Parmar, D. Rout, A. Deshpande, S. Nair, S. Ogale. Growth, properties, and applications of pulsed laser deposited nanolaminate Ti_3AlC_2 thin films. *Phys Rev Appl.* 2020. Vol. 13. P. 044075.
125. M. Stevens, H. Pazniak, A. Jemiola, M. Felek, M. Farle, U. Wiedwald. Pulsed laser deposition of epitaxial Cr_2AlC MAX phase thin films on MgO (111) and Al_2O_3 (0001). *Mater. Res. Lett.* 2021. Vol. 9. No. 8. P. 343–349.
126. Z. Wang, W. Li, Y. Liu, J. Shuai, P. Ke, A. Wang. Diffusion-controlled intercalation approach to synthesize the Ti_2AlC MAX phase coatings at low temperature of 550°C . *Appl. Surf. Sci.* 2020. Vol. 502. P. 144130.
127. Z.Y. Wang, J.Z. Liu, L. Wang, X.W. Li, P.L. Ke, A.Y. Wang. Dense and high-stability Ti_2AlN MAX phase coatings prepared by the combined cathodic arc/sputter technique. *Appl. Surf. Sci.* 2017. Vol. 396. P. 1435–1442.
128. Z.Y. Wang, X.W. Li, J. Zhou, P. Liu, Q. Huang, P.L. Ke, A.Y. Wang. Microstructure evolution of V-Al-C coatings synthesized from a V_2AlC compound target after vacuum annealing treatment. *J. Alloys Compd.* 2016. Vol. 661. P. 476–482.

129. G. Ma, D. Zhang, P. Guo, H. Li, Y. Xin, Z. Wang, A. Wang. Phase orientation improved the corrosion resistance and conductivity of Cr₂AlC coatings for metal bipolar plates. *J. Mater. Sci. Technol.* 2022. Vol. 105. P. 36–44.
130. Z. Wang, G. Ma, L. Liu, L. Wang, P. Ke, Q. Xue, A. Wang. High-performance Cr₂AlC MAX phase coatings: Oxidation mechanisms in the 900–1100°C temperature range. *Corrosion Science.* 2020. Vol. 167. P. 108492.
131. J. Yuan, Z. Wang, G. Ma, X. Bai, Y. Li, X. Cheng, P. Ke, A. Wang. MAX phase forming mechanism of M–Al–C (M = Ti, V, Cr) coatings: In-situ X-ray diffraction and first-principle calculations. *J. Mater. Sci. Technol.* 2023. Vol. 143. P. 140–152.
132. A.S. Kuprin, T.A. Prikhna, E.N. Reshetnyak, M.A. Bortnitskaya, I.V. Kolodiy, V.A. Belous, S.N. Dub, A.V. Ilchenko, V.B. Sverdun. Coating Deposition by Ion-plasma Sputtering of MAX Phase Ti₂AlC Target. *J. Nano- and Electronic Physics.* 2020. Vol. 12. No.5. P. 05011(6).
133. Q. Yang, R. McKellar, Nanolayered CrAlTiN and multilayered CrAlTiN–AlTiN coatings for solid particle erosion protection. *Tribol. Int.* 2015. Vol. 83. P.12–20.
134. B. Borawski, et al., Multi-layer coating design architecture for optimum particulate erosion resistance. *Wear.* 2011. Vol. 271. P. 2782–2792.
135. Emmerlich J, Gassner G, Eklund P, et al. Micro and macroscale tribological behavior of epitaxial Ti₃SiC₂ thin films. *Wear.* 2008. Vol. 264. P. 914–919.
136. Wilhelmsson O, Råsander M, Carlsson M, et al. Design of nanocomposite low-friction coatings. *Adv. Funct. Mater.* 2007. Vol. 17. P. 1611–1616.
137. Z. Wang, C. Wang, Y. Zhang, A. Wang, P. Ke. M-site solid solution of vanadium enables the promising mechanical and high-temperature tribological properties of Cr₂AlC coating. *Materials & Design.* 2022. Vol. 222. P. 111060.
138. Li, W.; Wang, Z.; Shuai, J.; Xu, B.; Wang, A.; Ke, P. A high oxidation resistance Ti₂AlC coating on Zirloy substrates for loss-of-coolant accident conditions. *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45. P. 13912–13922.
139. C. Tang, M. Steinbrueck, M. Stueber, M. Grosse, X. Yu, S. Ulrich, H. J. Seifert. Deposition, characterization and high-temperature steam oxidation behavior of single-phase Ti₂AlC-coated Zircaloy-4. *Corrosion Science.* 2018. Vol. 135. P. 87-98.

140. L. Gröner, L. Mengis, M. Galetz, L. Kirste, P. Daum, M. Wirth, F. Meyer, A. Fromm, B. Blug, F. Burmeister. Investigations of the Deuterium Permeability of As-Deposited and Oxidized Ti₂AlN Coatings. *Materials*. 2020. Vol. 13. P. 2085.
141. D.E. Hajas, M. Scholz, S. Ershov, B. Hallstedt, J.-P. Palmquist, J.M. Schneider, Thermal and chemical stability of Cr₂AlC in contact with α-Al₂O₃ and NiAl. *Int. J. Mater. Res.* 2010. Vol. 101. P. 1519–1523.
142. M. Sokol, J. Yang, H. Keshavan, M.W. Barsoum, Bonding and oxidation protection of Ti₂AlC and Cr₂AlC for a Ni-based superalloy. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2019. Vol. 39. P. 878–882.
143. J. Zhang, Z. Tian, H. Zhang, L. Zhang, J. Wang. On the chemical compatibility between Zr-4 substrate and well-bonded Cr₂AlC coating. *J. Mater. Sci. Technol.* 2019. Vol. 35. P. 1–5.
144. C. Tang, M. Steinbrück, M. Grosse, S. Ulrich, M. Stüber. The Effect of Annealing Temperature on the Microstructure and Properties of Cr–C–Al Coatings on Zircaloy-4 for Accident-Tolerant Fuel (ATF) Applications. *Coatings*. 2022. Vol. 12. P. 167.
145. C. Tang, M. Große, S. Ulrich, M. Klimenkov, U. Jäntschi, H. J. Seifert, M. Stüber, M. Steinbrück. High-temperature oxidation and hydrothermal corrosion of textured Cr₂AlC-based coatings on zirconium alloy fuel cladding. *Surface and Coatings Technology*. 2021. Vol. 419. P. 127263.
146. Z. M. Sun. Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds. *International Materials Reviews*. 2011. Vol. 56. P. 143-166.
147. C. Wang, C. L. Tracy, R. C. Ewing. Radiation effects in M_{n+1}AX_n phases featured. *Appl. Phys. Rev.* 2020. Vol. 7. No. 4. P. 041311.
148. J.C. Nappé, P. Grosseau, F. Audubert, B. Guilhot, M. Beauvy, M. Benabdesselam, et al. Damages induced by heavy ions in titanium silicon carbide: Effects of nuclear and electronic interactions at room temperature. *J Nucl Mater.* 2009. Vol. 385. P. 304–307.
149. D. Bowden, J. Ward, S. Middleburgh, S.S. de Moraes, E. Zapata-Solvas, T. Lapauw, et al. The stability of irradiation-induced defects in Zr₃AlC₂, Nb₄AlC₃ and (Zr_{0.5}, Ti_{0.5})₃AlC₂ MAX phase-based ceramics. *Acta Mater.* 2020. Vol. 183. P. 24–35.

150. D. R. Hussein, K. K. Abbas, A. M.H. Abdulkadhim Al-Ghaban. Overview of structural, electronic, elastic, thermal, optical, and nuclear properties of Zr_2AC (A= Al, Si, P, S, Ge, As, Se In, Sn, Tl, and Pb) MAX phases: A brief review. *Heliyon*. 2023. Vol. 9(8). Art.e18303.
151. D.J. Tallman, B. Anasori, M.W. Barsoum. A critical review of the oxidation of Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 and Cr_2AlC in Air. *Mater Res Lett*. 2013. Vol. 1(3). P. 115–25.
152. C. Azina, S. Mráz, M. Hans, D. Primetzhofer, J.M. Schneider, P. Eklund. Oxidation behaviour of V_2AlC MAX phase coatings. *J Eur. Ceram Soc*. 2020. Vol. 40(13). P. 4436–44.
153. Salama I, El-Raghy T, Barsoum MW. Oxidation of Nb_2AlC and $(Ti, Nb)_2AlC$ in air. *J Electrochem. Soc*. 2003. Vol. 150(3). P. 152–8.135.
154. Y. Du, J. X. Liu, Y. Gu, X.G. Wang, F. Xu, G. J. Zhang. Anisotropic corrosion of Ti_2AlC and Ti_3AlC_2 in supercritical water at 500°C. *Ceramics International*. 2017. Vol. 43. No.9. P. 7166-7171.
155. Z. Zhang, Y. Qian, J. Xu, J. Zuo, M. Li. Effect of annealing on microstructure evolution and corrosion resistance of an amorphous Cr-Al-C coating. *Corrosion Science*. 2021. Vol. 178. P. 10906.
156. D. Li, Y. Liang, X. Liu, Y. Zhou. Corrosion behavior of Ti_3AlC_2 in NaOH and H_2SO_4 . *Journal of the European Ceramic Society*. 2010. Vol. 30(15). P. 3227-3234
157. Z. Tian, P. Zhang, W. Sun, B. Yan, Z. Sun. Vegard's law deviating $Ti_2(Sn_xAl_{1-x})C$ solid solution with enhanced properties. *Journal of Advanced Ceramics*. 2023. Vol. 12(8). P. 1655-1669.
158. A. Loganathan, A. Sahu, C. Rudolf, C. Zhang, S. R-engifo, T. Laha, B. Boesl, A. Agarwa. Multi-scale tribological and nanomechanical behavior of cold sprayed Ti_2AlC MAX phase coating. *Surface and Coatings Technology*. 2018. Vol. 334. P. 384-393
159. B. Garcia-Diaz, L. Olson, C. Verst, R. Sindelar, E. Hoffman, B. Hauch, B. Maier, K. Sridharan. MAX phase coatings for accident tolerant nuclear fuel. *Trans. Am. Nucl. Soc*. 2014. Vol. 110. P. 994–996.
160. Y. P. Chien, S. Mráz, C. Azina, S. Kolozsvári, P. Polcik, J. M. Schneider. Stoichiometric Cr_2AlC MAX phase as bond coat for thermal barrier coatings phase coatings

deposited by HPPMS from composite targets using industrial deposition technology. *Open Ceramics*. 2024. Vol. 17. P. 100538.

161. Z. Feng, P. Ke, A. Wang. Preparation of Ti₂AlC MAX Phase Coating by DC Magnetron Sputtering Deposition and Vacuum Heat Treatment. *J. Mater. Sci. Technol.* 2015. Vol. 31. P. 1193–1197.

162. T.A. Prikhna, A.V. Starostina, D. Lizkendorf, I.A. Petrusha, S.A. Ivakhnenko, A.I. Borimskii, Yu.D. Filatov, M.G. Loshak, M.A. Serga, V.N. Tkach, V.Z. Turkevich, V.B. Sverdun, S.A. Klimenko, D.V. Turkevich, S.N. Dub, T.V. Basyuk, M.V. Karpets, V.E. Moshchil, A.V. Kozyrev, G.D. Il'nitskaya, V.V. Kovylyayev, T. Cabiosh, P. Chartier. Studies of the oxidation stability, mechanical characteristics of materials based on MAX phases of the Ti-Al-(C, N) systems, and of the possibility of their use as tool bonds and materials for polishing. *Journal of Superhard Materials*. 2014. Vol. 36(1). P. 9-17.

163. Podhurska V., Prikhna T., Ostash O., Vasyliv B., Holovatyuk Y., Sverdun V., Serbeniuk T., Kuprin O., Bortnitskaya M. Investigation of Long-Term Oxidation Resistance of Titanium Alloys with a Coating Based on Ti–Al–C System Nanocomposites. *Springer Proceedings in Physics*. 2023. Vol. 279. P. 59-66.

164. В.А. Білоус, В.М. Луньов, Г.І. Носов, Г.М. Толмачова. Дослідження характеристик покриттів, синтезованих за допомогою джерела газової плазми. *Фізична інженерія поверхні*. 2011. Т. 9, №. 4. С. 256-262

165. Yu.V. Kovtun, A.S. Kuprin, V.M. Lunev. Investigation of the influence of Ar pressure on vacuum-arc plasma with Cr-, Cu-, and Zr-cathodes. *Probl. At. Sci. Tech.* 2019. No. 1(119). P. 145-148.

166. О.М. Решетняк. Особливості використання рентгенівського флуорисцентного аналізу для визначення складу вакуумно-дугових покриттів нітридів. *ФІИ*. 2013. Т. 11. №. 41. С. 318-325.

167. Powder Diffraction File. Inorganic Phases: International Center for Diffraction Data, 1985: ASTM.

168. Kraus W, Nolze G. POWDER CELL – a program for the representation and manipulation of crystal structure and calculation of the resulting X-ray powder pattern. *J. Appl. Crystallogr.* 1996. Vol. 29. P. 301–3.

169. Toby BH. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? *Powder Diffr.* 2006. Vol. 21(1). P. 67–70.
170. Rodriguez-Carvajal J. FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis. J. Rodriguez-Carvajal. Abstract of the satellite meeting on powder diffraction of the XV congress, Int. Union of Crystallography, Talence, France. - 1990.
171. Структура і фізичні властивості твердого тіла: Лабораторний практикум / за ред. Л.С. Палатника. - К: Вища школа, 1992. – 311 с.
172. W.C. Oliver, G.M. Pharr. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *Journal of Materials Research*, 2004, 19 (1), p. 3-20.
173. I. Pirson. Kavitation. М.:”Mir”, 1975P. 95.
174. A.Neville, B.A.B. McDougall. Erosion-and cavitation-corrosion of titanium and its alloys. *Wear.* 2001. Vol. 250. P. 726-735.
175. H. Mochizuki, M. Yokota, S. Hattori. Effects of materials and solution temperatures on cavitation erosion of pure titanium and titanium alloy in seawater. *Wear.* 2007. Vol. 262. P. 522-528.
176. V.G. Marinin, V.I. Kovalenko, N.S. Lomino, Yu.A. Zadneprovsky, V.D. Ovcharenko. Cavitation erosion of Ti coatings produced by the vacuum arc method. International Symposium on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum, ISDEIV. 2000. Vol. 2. P. 567-570.
177. Waterhouse R.B. Fretting Corrosion. Oxford: Pergamon Press, 1972.
178. ASTM F 43-99. Методи випробування питомого опору напівпровідникових матеріалів. СА, SEMI, 2005.
179. V.S. Smentkowski. Trends in sputtering. *Progress in Surface Science.* 2000. V.64. P. 1-58.
180. D. Bandyopadhyay, R.C. Sharma, N. Chakraborti. The Ti-Co-C system (titanium-cobalt-carbon). *J. Phase Equil.* 2000. Vol. 21. P. 179.

181. J. Ward, S. Middleburgh, M. Topping, A. Garner, D. Stewart, M.W. Barsoum, M. Preuss, P. Frankel. Crystallographic evolution of MAX phases in proton irradiating environments. *J. Nuclear Materials*. 2018. Vol. 502. P. 220.
182. Y. Yamamura, H. Tawara. Energy dependence of ion-induced sputtering yields from monatomic solids at normal incidence. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*. 1996. Vol. 62. P.149-253.
183. S. Mukherjee, F. Prokert, E. Richter, W. Moeller. Comparison of TiN and $Ti_{1-x}Al_xN$ coatings deposited on Al using plasma immersion ion implantation assisted deposition. *Surface and Coatings Technology*. 2005. V. 200. P. 2459.
184. S.S. Akkaya, V.V. Vasyliiev, E.N. Reshetnyak, K. Kazmanlı, N. Solak, V.E. Strel'nitskij, M. Urgan. Structure and properties of TiN coatings produced with PVD technique using high efficiency rectilinear filter cathodic arc plasma. *Surface and Coatings Technology*. 2013. Vol. 236. P. 332-340.
185. V.A. Belous, V.V. Vasyliiev, V.S. Goltvyanytsya, S.K. Goltvyanytsya, A.A. Luchaninov, E.N. Reshetnyak, V.E. Strel'nitskij, G.N. Tolmacheva, O. Danylina. Structure and properties of Ti-Al-Y-N coatings deposited from filtered vacuum-arc plasma. *Surface & Coatings Technology*. 2011. Vol. 206. P. 1720-1726.
186. V. Vasyliiev, A. Luchaninov, E. Reshetnyak, V. Strel'nitskij, B. Lorentz, S. Reichert, V. Zavaleyev, J. Walkowicz, M. Sawczak. Structure and properties of the (Cr, Al)N coatings deposited by PVD method. *Problems of Atomic Science and Technology*. 2016. Vol. 6. P. 244.-247.
187. D.R. McKenzie, M.M. Bilek. Thermodynamic theory for preferred orientation in materials prepared by energetic condensation. *Thin Solid Films*. 2001. Vol. 382. P. 280-287.
188. T. Kuznetsova, V. Lapitskaya, A. Khabarava, S. Chizhik, B. Warcholinski, A. Gilewicz, A. Kuprin, S. Aizikovich, B. Mitrin. Effect of Metallic or Non-Metallic Element Addition on Surface Topography and Mechanical Properties of CrN Coatings. *Nanomaterials*. 2020. Vol. 10. P. 2361.

189. I.I. Aksenov, V.A. Belous, Yu.A. Zadneprovskiy, A.S. Kuprin, N.S. Lomino, V.D. Ovcharenko, O. V. Sobol. Influence of nitrogen pressure on silicon content in Ti–Si–N coatings deposited by the vacuum-arc method. 24th ISDEIV 2010. 2010. P. 497-500.
190. T.O. Prikhna, V.Ya. Podhurs'ka, O.P. Ostash, B.D. Vasyliv, V.B. Sverdun, M.V. Karpets, T.B. Serbenyuk. Influence of the Technology of Production of Composites Based on the MAX Phases of Titanium on the Process of Wear in Contact with Copper. Part 2. Single-Stage Technology. *Materials Science*. 2019. V. 55. P. 1–8.
191. H. Goldschmidt. Metal Physics of Interstitial Alloys. *Springer Science*. 1967. P. 14–59.
192. V.A. Belous, V.N. Voevodin, V.M. Khoroshikh, G.I. Nosov, V.G. Marinin, S.A. Leonov, V.D. Ovcharenko, V.I. Kovalenko, A.A. Komar, A.S. Kuprin, L.O. Shpagina. Prototype equipment and techniques for obtaining cavitation-resistant coatings to be applied fo working surfaces of steam turbine lades made of VT6 titanium alloy in order to replace imported counterparts. *Science and innovation*. 2016. Vol.12(4). P. 27—35.
193. M.D. Hayat, H. Singh, Z. He, P. Cao, Titanium metal matrix composites: An overview. *Composites Part A. Applied Science and Manufacturing*. 2019. Vol.121. P. 418–438.
194. A.S. Kuprin, S.A. Leonov, V.D. Ovcharenko, E.N. Reshetnyak, et al., Deposition of TiN-based coatings using vacuum arc plasma in increased negative substrate bias voltage. *Problems of Atomic Science and Technology*. 2019. Vol. 123. P. 154–160.
195. H. Asgaribakhtiari, G.H. Majzoobi, H. Elmkhah. On the effect of Cr/CrN nanolayered coating deposited by Arc-PVD method on axial fretting fatigue behavior of Al7075-T6 alloy. *Surface and Coatings Technology*. 2023. Vol. 454. P. 129176.
196. S. Gupta, D. Filimonov, T. Palanisamy, M.W. Barsoum. Tribological behavior of select MAX phases against Al₂O₃ at elevated temperatures. *Wear*. 2008. Vol. 265. P. 560–565.
197. Sh. Wang, J. Ma, Sh. Zhu, J. Cheng, Zh. Qiao, J. Yang, W. Liu. High temperature tribological properties of Ti₃AlC₂ ceramics against SiC under different atmospheres. *Mater. and Des.* 2015. Vol. 67. P. 188–196.

198. T. Prikhna, O. Ostash, O. Kuprin, V. Podhurska, T. Serbenyuk, E. Gevorkyan, M. Rucki, W. Zurowski, W. Kucharczyk, V. Sverdun, M. Karpets, S. Ponomaryov, B. Vasyliv, V. Moshchil, M. Bortnitskaya. A new MAX phases-based electroconductive coating for high-temperature oxidizing environment. *Composite Structures*. 2021. Vol. 227. Art. 114649.
199. Yoshida M, Hoshiyama Y, Ommyoji J, Yamaguchi A. Reaction mechanism for the synthesis of Ti_3AlC_2 through an intermediate carbide of Ti_3AlC from elemental Ti, Al, and C powder mixture. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2010. Vol. 118. P. 37–42.
200. R. Arroyave', M. Radovic. Ab initio investigation of $Ti_2Al(C, N)$ solid solutions. *Physical Review B*. 2011. Vol. 84(13):134112.
201. M. Bianco, S. Poitel, J.E. Hong, S. Yang, Z.J. Wang, M. Willinger et al. Corrosion behavior of nitrated ferritic stainless steels for use in solid oxide fuel cell devices. *Corrosion Science*. 2020. Vol. 165. P. 1–10.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ
Наукові праці в наукових фахових виданнях України, що входять до
міжнародних наукометричних баз Scopus та Web of Science:

1. Kuprin A.S., Prikhna T.A., Reshetnyak E.N., **Bortnitskaya M.A.**, Kolodiy I.V., Belous V.A., Dub S.N., Ilchenko, A.V., Sverdun V.B. Coatings deposition by ion-plasma sputtering of MAX phase Ti_2AlC target. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2020. Vol.12. Iss. 5. Art. 05031.

[https://doi.org/10.21272/jnep.12\(5\).05011](https://doi.org/10.21272/jnep.12(5).05011)

(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, аналізі літературних даних, проведенні експериментів по осадженню покриттів, вимірюванню елементного складу та твердості зразків з покриттям, інтерпретації результатів.)

2. **Bortnitskaya M.A.**, Reshetnyak E.N., Kuprin A.S., Prikhna T.A., Sverdun V.B., Kolodiy I.V., Belous V.A., Marinin V.G., Serbenyuk T.B. Structure and Mechanical Characteristics of Ti_2AlC MAX Phase Cathodes and Deposited Ion-Plasma Coatings. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2021. Vol.13. Iss. 5. Art. 05031.

[https://doi.org/10.21272/jnep.13\(5\).05031](https://doi.org/10.21272/jnep.13(5).05031)

(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, аналізі літературних даних, проведенні експериментів по осадженню покриттів, вимірюванню елементного складу та твердості зразків з покриттям, інтерпретації результатів.)

3. Reshetnyak E.N., Kuprin A.S., Prikhna T.A., **Bortnitskaya M.A.**, Belous V.A. Synthesis, structure and protective properties of PVD MAX phase coatings. A review. Part I. MAX phase coatings deposition. *Problems of Atomic Science and Technology*. 2023. Vol. 147. Iss.5. P. 111-125.

<https://doi.org/10.46813/2023-147-111>

(Особистий внесок здобувача: участь у аналізі літературних даних, написанні статті.)

4. Reshetnyak E.N., Kuprin A.S., Prikhna T.A., **Bortnitskaya M.A.**, Belous V.A.

Synthesis, structure and protective properties of PVD MAX phase coatings. A review. Part II. Structure, properties, application prospects. *Problems of Atomic Science and Technology*. 2024. Vol. 150. Iss.2. P. 76-96.

<https://doi.org/10.46813/2024-150-076>

(Особистий внесок здобувача: участь у аналізі літературних даних, написанні статті.)

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації у періодичних наукових виданнях інших держав, які входять до міжнародних наукометричних баз Scopus або Web of Science:

5. Prikhna T.A., Ostash O.P., Kuprin A.S., Podhurska V.Ya., Serbenyuk T.B., Gevorkyan E.S., Rucki M., Zurowski W., Kucharczyk W., Sverdun V.B., Karpets M.V., Ponomaryov S.S., Vasyliv B.D., Moshchil V.E., **Bortnitskaya M.A.** A new MAX phases-based electroconductive coating for high-temperature oxidizing environment. *Composite Structures*. 2021. Vol. 227. Art. 114649.

<https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.114649>

(Особистий внесок здобувача: участь у підготовці зразків, осадженні покриттів, вимірюванню твердості зразків, інтерпретації результатів)

6. Podhurska V., Prikhna T., Ostash O., Vasyliv B., Holovatyuk Y., Sverdun V., Serbeniuk T., Kuprin O., **Bortnitskaya M.** Investigation of Long-Term Oxidation Resistance of Titanium Alloys with a Coating Based on Ti–Al–C System Nanocomposites. *Springer Proceedings in Physics*. 2023. Vol. 279. P. 59-66.

https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-031-18096-5_6

(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, аналізі літературних даних, осадженні покриттів, вимірюванні твердості зразків, інтерпретації результатів)

7. Podhurska V.Ya., Kuprin O.S., Chepil R.V., Ostash O.P., Prikhna T.O., Sverdun V.B., **Bortnytska M.O.** Physicomechanical Properties of Coatings Based on Max Ti_2AlC and $(Ti, Nb)_2AlC$ Phases at 20°C and 500°C. *Materials Science*. 2023. P. 1-8.

<https://link.springer.com/article/10.1007/s11003-023-00737-8>

(Особистий внесок здобувача: участь у аналізі літературних даних, осадженні покриттів, інтерпретації результатів)

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації у періодичних наукових виданнях інших держав:

8. Podhurska V., Kuprin O., **Bortnitskaya M.**, Ostash O., Prikhna T., Chepil R., Sverdun V., Kolodiy I., Belous V. Structural and Tribology Properties of Ti-Al-C Coatings Deposited by Vacuum Arc Method. *Solid State Phenomena*. 2024. Vol. 355. P. 107-115.

<https://doi.org/10.4028/p-w89OBM>

(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, аналізі літературних даних, осадженні покриттів, інтерпретації результатів)

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

9. **Бортницька М.О.**, Білоус В.А., Купрін О.С., Овчаренко В.Д., Колодій І.В., Решетняк О.М., Ільченко О.В., Толмачова Г.М., Пріхна Т.О., Дуб С.М., Сverdun В.Б. Захисні покриття отримані при іонно-плазмовому розпиленні мішені із МАХ фази Ti_2AlC . *IV Міжнародна конференція «Високочисті матеріали: отримання, застосування, властивості»*. 12-15 вересня: тези доп. Харків, Україна 2017. С. 49.

(Особистий внесок здобувача: участь у проведенні аналізу літературних даних, участь у формулюванні задач дослідження, осадженні покриттів, вимірюванні твердості зразків, інтерпретації результатів, постерна доповідь)

10. **Бортницька М.О.**, Білоус В.А., Купрін О.С., Овчаренко В.Д., Колодій І.В., Решетняк О.М., Ільченко О.В., Толмачова Г.М. Захисні покриття на основі МАХ фази Ti_2AlC . *XIII міжнародна наук.-техніч. конференція молодих вчених та фахівців*

«Проблеми сучасної ядерної енергетики». 18-20 жовтня: тези доп. Харків, Україна 2017. С. 38.

(Особистий внесок здобувача: участь у проведенні аналізу літературних даних, підготовці зразків, осадженні покриттів, вимірюванні твердості зразків, інтерпретації результатів, доповідь)

11. Kuprin A., Belous V., Prikhna T., Marinin V., Kovalenko V., Kolodiy I., Dub S., **Bortnitskaya M.**, Ilchenko A. Cavitation wear of the MAX-phase Ti_2AlC and vacuum arc coatings on its basis. *10th International Conference: Advanced Materials and Technologies*, 24-26 October, Ninghai, China 2018. P. 117.

(Особистий внесок здобувача: участь у проведенні аналізу літературних даних, участь у формулюванні задач дослідження, осадженні покриттів, вимірюванні твердості зразків, інтерпретації результатів)

12. Пріхна Т.О., Купрін О.С., **Бортницька М.О.**, Білоус В.А., Маринин В.Г., Коваленко В.І., Колодій І.В., Ільченко О.В. Кавітаційне та ерозійне зношення МАХ-фази Ti_2AlC та вакуумно-дугових покриттів на її основі. *XVI Міжнародна наук.-техніч. конференція молодих вчених та фахівців «Проблеми Сучасної Ядерної Енергетики»* 14-16 листопада: тези доп. Харків, Україна 2018. С. 6-7.

(Особистий внесок здобувача: участь у проведенні аналізу літературних даних, участь у формулюванні задач дослідження, осадженні покриттів, вимірюванні твердості зразків, інтерпретації результатів, доповідь)

13. Т.О. Пріхна, О.С. Купрін, В.Я. Подгурська, О.П. Остащ, Т.Б. Сербенюк, В.Б. Свердун, М.В. Карпець, Б.Д. Васильїв, **М.О. Бортницька**. Нове електропровідне покриття на основі МАХ фази Ti_2AlC для високотемпературного середовища. *XIV Міжнародна конференція «Високоякісні матеріали: отримання, застосування, властивості»* 13-15 вересня: тези доп. Харків, Україна 2021. С. 62.

(Особистий внесок здобувача: участь у проведенні аналізу літературних даних, участь у формулюванні задач дослідження, осадження покриттів, вимірюванню твердості зразків, інтерпретації результатів, постерна доповідь)

14. Prikhna T.A., Serbenyuk T.B., Ostash O.P., Kuprin A.S., Podhurska V.Ya., Sverdun V.B., Ponomaryov S.S., Karpets M.V., Moshchil V.E., Tolmachova G.N.,

Bortnitskaya M.A., Zimych T.V., Matsenko A.V. MAX phases-based electroconductive coating for application in oxidizing environment at high-temperatures. *46th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites (ICACC2022)*. 23–28 January, Daytona Beach 2022. Virtual only.

(Особистий внесок здобувача: участь у проведенні аналізу літературних даних, участь у формулюванні задач дослідження, осадження покриттів, інтерпретації результатів)

15. Podhurska V.Ya., Prikhna T.O., Ostash O.P., Sverdun V.B., Kuprin A.S., Serbeniuk T.B., **Bortnitskaya M.A.** Investigation of long-term oxidation resistance of titanium alloy with a Ti,Me-Al-C nanocomposite coating. *International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2022)*, 25-27 August, Lviv, Ukraine 2022. P. 196.

(Особистий внесок здобувача: участь у проведенні аналізу літературних даних, осадження покриттів, інтерпретації результатів, написання тез)

16. Prikhna T.A., Serbenyuk T.B., Ostash O.P., Kuprin A.S., Podhurska V.Ya., Büchner B., Sverdun V.B., Ponomaryov S.S., Karpets M.V., Moshchil V.E., Tolmachova G. N., **Bortnitskaya M.A.**, Matsenko A.V. MAX phases-based electro conductive and were resistant coating for application in oxidizing environment at high-temperatures. *Twenty-Third Annual Conference YUCOMAT 2022; Twelfth World Round Table Conference On Sintering XII WRTCS* August 29 – September 2, Herceg Novi 2022. P. 56.

(Особистий внесок здобувача: участь у проведенні аналізу літературних даних, осадження покриттів, інтерпретації результатів)

17. **Бортницька М.О.**, Білоус В.А., Пріхна Т.О, Купрін О.С. Перспективи застосування матеріалів на основі MAX фаз в ядерній енергетиці. *XVI Міжнародна науково-технічна конференція молодих вчених та фахівців «Проблеми сучасної ядерної енергетики»* 16 – 18 листопада: тези доп. Харків, Україна 2022. С. 41

(Особистий внесок здобувача: участь у проведенні аналізу літературних даних, участь у формулюванні задач дослідження, інтерпретації результатів, написання тез)

18. **Bortnitskaya M.A.**, Podhurska V.Ya., Kuprin A.S., Prikhna T.O., Ostash O.P., Sverdun V.B., Serbeniuk T.B., Belous V.A. Tribology Properties of Coatings Based on MAX Phase $Ti_2(Al,Sn)C$. *International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2023)*, 16-19 August Bukovel, Ukraine 2023. P.146.

(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, інтерпретації результатів, написання тез)

19. Podhurska V., Kuprin O., **Bortnitskaya M.**, Ostash O., Prikhna T., Chepil R., Sverdun V., Kolodiy I., Belous V. Tribology Properties of Ti_2AlC MAX Phase Based Coatings Deposited by Vacuum Arc Method. *8-th International Materials Science Conference HighMatTech-2023* October 2-6, Kyiv, Ukraine 2023. P. 91.

(Особистий внесок здобувача: участь у проведенні аналізу літературних даних, участь у формулюванні задач дослідження, інтерпретації результатів).

ДОДАТОК Б

Проректор
з науково-педагогічної роботи
Харківського національного університету
імені В.Н. Каразіна,
кандидат хімічних наук, доцент

Антон ПАНТЕЛЕЙМОНОВ



впровадження результатів науково-дослідної роботи

Даним актом підтверджується, що наукові результати дисертаційної роботи Бортницької Маргарити Олександрівни на тему «**Закономірності формування та властивості іонно-плазмових покриттів на основі МАХ фаз**», що виконана в Інституті фізики твердого тіла матеріалознавства і технологій Національного наукового центру «Харківський фізико-технічний інститут», впроваджено у Навчально-науковому інституті «Фізико-технічний факультет» Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна.

Термін впровадження – з лютого 2024 року.

Результати дисертаційного дослідження використовуються в освітньому процесі при опануванні магістерської освітньо-професійної програми «Прикладна фізика».

Форма впровадження результатів:

- нові параграфи лекційних курсів з дисциплін «Функціональні нанокompозитні покриття», «Наноматеріали та нанотехнології», «Сучасні неметалеві та функціональні матеріали»;
- нові експериментальні зразки при виконанні практикумів з дослідження функціональних матеріалів та покриттів.

Новизна впроваджених результатів: нові результати (лекції), модернізація існуючих (нові зразки в існуючих лабораторних роботах).

Ефективність впровадження (з соціальним, економічним чи науково-технічним ефектом): соціальний ефект впровадження – підтримання сучасного рівня при викладанні спеціальних фахових дисциплін для студентів-магістрантів спеціальності 105 – Прикладна фізика та наноматеріали, що забезпечує належний рівень конкурентоспроможності освітніх послуг університету.

Директор навчально-наукового інституту
«Фізико-технічний факультет»,
к.ф.-м.н., доц.

Пилип КУЗНЕЦОВ



ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор ІНМ НАНУ

академік НАНУ, д.х.н., проф.

Володимир ТУРКЕВИЧ

08 липня 2024 р.

АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

результатів дисертаційної роботи Бортницької Маргарити Олександрівни на тему "ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ ІОННО-ПЛАЗМОВИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ МАХ ФАЗ", що виконана в Інституті фізики твердого тіла матеріалознавства і технологій Національного наукового центру "Харківський фізико-технічний інститут"

Даним актом підтверджується, що основні наукові результати дисертації Бортницької Маргарити Олександрівни впроваджено у Інституті надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, що дозволило корегувати та оптимізувати склад та структуру катодів та мішеней на основі МАХ фази Ti_2AlC , у відповідності до вимог щодо призначення покриттів, які з них одержуються (стійкість до окислення, електропровідність, антифрикційні, антиабразивні та ін.). Отримані результати дозволяють більш точно вводити в шихту для спікання заготовок кількість, як основних, так і легуючих елементів (Ti, Al, C, Nb, Sn та ін.), що дає можливість заздалегідь прогнозувати одержання необхідних покриттів з відповідною структурою та властивостями, які найбільш відповідають вимогам Замовників.

В цілому використання в Інституті надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України основних положень дисертації Бортницької М.О. дозволяє суттєво знизити витрати на вибір складу, виготовлення та підвищити якість матеріалів на основі МАХ фази Ti_2AlC .

Голова комісії

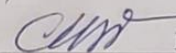
Зав. відділу № 7 ІНМ НАНУ,
академік НАНУ, д.т.н., проф.

Члени комісії:

Заст. зав. відділу № 7 ІНМ НАНУ, к.т.н., с.д.

С.н.с., к.т.н., с.д.

Тетяна ПРИХНА


 Віктор МОЦІЛЬ

Тетяна СЕРБЕНЮК



АКТ

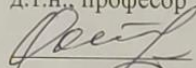
про використання результатів дисертаційної роботи Бортницької Маргарити Олександрівни на тему "ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ ІОННО-ПЛАЗМОВИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ МАХ ФАЗ", що виконана в Інституті фізики твердого тіла, матеріалознавства і технологій Національного наукового центру "Харківський фізико-технічний інститут"

Фізико-механічним інститутом ім. Г.В. Карпенка НАН України у співпраці з Інститутом фізики твердого тіла, матеріалознавства і технологій Національного наукового центру "Харківський фізико-технічний інститут" та Інститутом надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України в рамках виконання проєкту №2020.02/0301 «Розроблення нових функціональних матеріалів для потреб водневої енергетики» Національного фонду досліджень України (2020-2023 рр.) запропоновано технологію створення титанових інтерконектів для середньотемпературних (600°C) полегшених твердооксидних паливних комірок. Ця розробка базується на встановлених закономірностях зміни характеристик довготривалої жаростійкості та поверхневої електропровідності пластин з титанових сплавів, на які нанесені функціональні покриття з МАХ фаз титану системи Ti-Al-C. За результатами дисертаційної роботи М.О. Бортницької рекомендовано оптимальні енергетичні і часові параметри процесу нанесення вакуумно-дугових і магнетронних покриттів за використання катодів (мішеней) з титанових композитів на основі МАХ фаз Ti_2AlC і $Ti_2(Al_{0,75}Sn_{0,25})C$.

Від ФМІ НАНУ

Завідувач лабораторії №7-1

д.т.н., професор

 Орест ОСТАШ

Ст. наук. співробітник

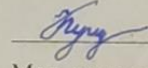
к.т.н.

 Вікторія ПОДГУРСЬКА

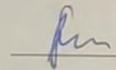
Від ННЦ "ХФТІ"

Начальник лабораторії №13-30

к.т.н.

 Олександр КУПРІН

Мол. наук. співробітник



Маргарита БОРТНИЦЬКА