

ГАЗОТЕРМІЧНЕ НАПИЛЕННЯ ПОКРИТТІВ, ЩО МІСТЯТЬ МАХ-ФАЗУ Cr_2AlC (Огляд)

Н.В. Вігілянська¹, Д.В. Філоненко¹, А.О. Ющенко¹, Ц. Сендеровскі², Ж.-К. Гривель³

¹ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: pewinataliya@gmail.com

²Варшавський політехнічний університет. 00-661, м. Варшава, Польща, пл. Політехніки, 1

³Данський технічний університет. Anker Engeldunds Vej, Building 301, Конгенс-Люнгбю, Данія, 2800.

Наведено огляд наукових робіт, присвячених формуванню покриттів, що містять МАХ-фазу Cr_2AlC , в умовах процесів газотермічного напилення. Основними методами одержання покриттів, що містять МАХ-фазу Cr_2AlC , є плазмове, високошвидкісне газополуменеве та холодне газодинамічне напилення. В якості матеріалів для напилення використовують як порошки з синтезованою МАХ-фазою Cr_2AlC , одержаних методом спікання, так і порошки механічної суміші вихідних компонентів. Для збереження МАХ-фази в порошок та запобігання окисленню частинок в процесі напилення, використовують високошвидкісні методи напилення (високошвидкісне плазмове, високошвидкісне газополуменеве та холодне газодинамічне). Швидкість польоту частинок при напиленні цими методами складає 500...900 м/с, тому в цих випадках формуються покриття, фазовий склад яких відповідає фазовому складу порошків, які напилюються, та вміст фази Cr_2AlC в таких покриттях складає 79...98 мас. %. У випадку використання механічної суміші компонентів для протікання синтезу МАХ-фази в процесі напилення використовують плазмовий метод, внаслідок чого формуються покриття з вмістом МАХ-фази до 42 мас. %. Показані дослідження фазових перетворень в частинках порошку при напиленні, механізми розкладання та/або утворення МАХ-фази, впливу параметрів напилення на структуру та властивості покриттів. Наведено перспективність подальшого практичного використання газотермічних покриттів, що містять МАХ-фазу Cr_2AlC , яка головним чином полягає у їх використанні при підвищених температурах, зокрема, в конструкціях теплозахисних покриттів. Бібліогр. 39, табл. 5, рис. 8.

Ключові слова: МАХ-фаза Cr_2AlC , газотермічні покриття, мікроструктура, механічні властивості, теплозахисні властивості

Вступ. МАХ-фази відносяться до класу потрійних карбідних та нітридних сполук, які об'єднані загальною структурною формулою $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$, де М – це ранній перехідний метал, А – елемент А-групи (переважно групи 13 та 14), а Х – це С та/або N [1]. МАХ-фази можна додатково класифікувати за їхнім значенням n як «211» для M_2AX ($n = 1$), «312» для M_3AX_2 ($n = 2$), «413» для M_4AX_3 ($n = 3$), тощо. Вони мають гексагональну кристалічну структуру, що складається з шарів МХ, які чергуються з шаром елементу А. Зв'язки М-Х є надзвичайно міцними через змішану ковалентну/іонну природу, тоді як металеві зв'язки М-А є відносно слабкими. Ця унікальна кристалічна структура відповідає за характерну шарувату наноламі-

нантну структуру МАХ-фаз (рис. 1) і забезпечує унікальну комбінацію властивостей, яка полягає в поєднанні властивостей як кераміки, так і металу.

На сьогоднішній день виявлено понад 150 МАХ-фаз і їх кількість регулярно зростає завдяки поєднанню експериментальних робіт і теоретичних розрахунків. Тим не менш, не всі можливі комбінації є термодинамічно стабільними. Наприклад, у системі Ti-Al-C фази Ti_2AlC і Ti_3AlC_2 ($n = 1$ і 2 , відповідно) є стабільними в широкому діапазоні температур, а в системі Cr-Al-C стабільною є лише фаза Cr_2AlC .

Потрійний карбід Cr_2AlC є однією з найбільш перспективних МАХ-фаз для потенційного застосування при високих температурах завдяки стійкості до високотемпературного окислення та гарячої корозії [3]. Водночас він демонструє відмінні механічні властивості, включаючи відносно високу твердість і модуль Юнга, стійкість до руйнування, міцність на вигин та міцність на стиск, електричні та теплопровідні властивості.

Властивості потрійного карбиду Cr_2AlC [4–7]

Густина, г/см ³	5,21...5,24
Твердість, ГПа	3,5...6,4
Модуль пружності, ГПа	245...288
Модуль зсуву, ГПа	102...116

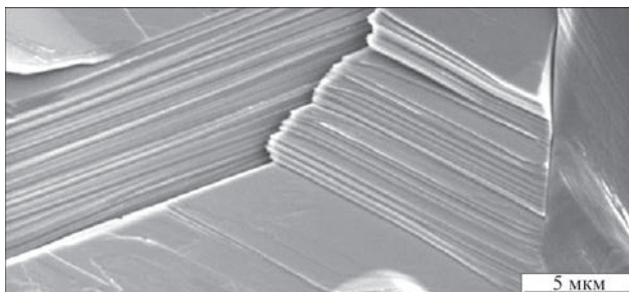


Рис. 1. Типова наноламінантна структура МАХ-фаз [2]

Вігілянська Н.В. – <https://orcid.org/0000-0001-8576-2095>, Філоненко Д.В. – <https://orcid.org/0009-0004-9021-2425>,
Ющенко А.О. – <https://orcid.org/0009-0005-6636-8275>, Сендеровскі Ц. – <https://orcid.org/0000-0002-0331-3702>,
Гривель Ж.-К. <https://orcid.org/0000-0001-7835-9054>

© Н.В. Вігілянська, Д.В. Філоненко, А.О. Ющенко, Ц. Сендеровскі, Ж.-К. Гривель, 2024

Міцність на згин, ГПа	305...513
Міцність на стиск, ГПа	1159
Показник тріщиностійкості, МПа·м ^{1/2}	4,7...6,2
Теплопровідність, Вт(м·К) (при 200 °С)	17,5
Коефіцієнт термічного розширення, К ⁻¹	1,33·10 ⁻⁵
Питома теплосмність, Дж(кг·К)	590
Електропровідність, См/м	1,4·10 ⁶
Коефіцієнт Пуассона	0,153

Традиційними методами виготовлення зразків кераміки Cr₂AlC є: гаряче пресування [8, 9], гаряче ізостатичне пресування [10], високотемпературне спікання [11–14], самопоширювальний високотемпературний синтез [15], іскрове плазмове спікання [16, 17] та інші технології механічного легування та спікання [18]. В якості сировини використовуються різні суміші елементів або сполук, включаючи Cr/Al/графіт (або сажу), CrC_x/Al, AlCr₂/графіт, Cr/Al₄C₃/графіт і Cr₂O₃/Al/Al₄C₃. Однак для синтезу фази Cr₂AlC необхідною вимогою є проведення перерахованих процесів за підвищених температур та високих тисках пресування, тому ці процеси є малопродуктивними та енерговитратними. Саме ці фактори обмежують масове виробництво матеріалів на основі МАХ-фаз.

Іншим напрямком застосування МАХ-фаз є формування їх у вигляді захисних покриттів на поверхні виробів. Для формування покриттів на основі МАХ-фази Cr₂AlC застосовуються такі методи вакуумного нанесення (PVD-методи), як катодно-дугове осадження [19-21], імпульсне лазерне осадження [22, 23] і магнетронне розпилення. Найбільшого поширення знаходить метод магнетронного розпилення, який дозволяє отримувати щільні однорідні покриття [24–27]. Для нанесення покриттів Cr₂AlC методами осадження зазвичай використовують окремі елементні мішені (наприклад, Cr, Al і графіт) або складені мішені (наприклад, AlCr₂ і Cr₂AlC).

Покриття, одержані методами осадження в вакуумі, мають товщину лише кілька мікрон і не відповідають вимогам для роботи в екстремальних умовах. Тому для нанесення покриттів на основі МАХ-фази Cr₂AlC зазвичай від десятків до сотень мікрметрів використовують методи газотермічного напилення.

Метою даної роботи є аналіз літературних даних щодо умов формування та властивостей газотермічних покриттів, що містять МАХ-фазу Cr₂AlC.

В даний час існує всього декілька робіт, присвячених дослідженню формування покриттів, що містять МАХ-фазу Cr₂AlC, в умовах плазмового [28–31], високошвидкісного газополуменового (High Velocity Oxygen Fuel, HVOF) [32, 33] та холодного газодинамічного напилення [34, 35]. Це, вочевидь, пов'язано з труднощами виготовлення матеріалів для напилення у вигляді порошку з високим вмістом МАХ-фази.

Методи плазмового, високошвидкісного газополуменового та холодного напилення відрізняються насамперед температурою струменя та швидкістю польоту частинок, що є одними з найважливіших параметрів процесів газотермічного напилення, які впливають на структуру та властивості покриттів. При плазмовому напиленні температура плазмового струменя становить 10000...15000 °С (максимальна швидкість польоту частинок – 400 м/с), що призводить до окислення частинок порошку та розкладання МАХ-фаз, як у випадку напилення порошку Ti₂AlC [36]. Для уникнення окислення та деградації МАХ-фаз можуть бути використані методи високошвидкісного газополуменового та холодного напилення, температура струменю в яких складає 2000...3000 °С та <1000 °С, відповідно. При цьому швидкість польоту частинок складає 500...900 м/с, що знижує час взаємодії частинок з киснем та високотемпературним струменем. При напиленні високошвидкісними методами порошків МАХ-фаз Ti₂AlC вдається мінімізувати окислення частинок та розвиток фазових перетворень в них [37, 38].

Формування покриттів, що містять МАХ-фазу Cr₂AlC, в умовах плазмового напилення. Методом високошвидкісного плазмового напилення одержані покриття завтовшки до 100 мкм з порошку Cr₂AlC, отриманого шляхом спікання елементних порошків Cr, Al та графіту (молярне співвідношення 2:1.1:1, відповідно) та подальшого подрібнення до розміру частинок $d_{10} = 5,5$ мкм, $d_{50} = 10,4$ мкм, $d_{90} = 18,3$ мкм [28]. Напилення проводили за допомогою плазмотрона TriplexProTM-210 (Oerlikon Metco). Оптимізація параметрів напилення показала, що на товщину покриття найбільше впливає дистанція напилення, зменшення якої зі 100 до 60 мм призводить до збільшення товщини покриття з 30 до 90 мкм. Формування покриттів більшою товщи-

Таблиця 1. Оптимальні режими напилення порошку Cr₂AlC методом високошвидкісного плазмового напилення

Параметри процесу						Характеристики покриття	
Q_1 (Ar), л/хв	I , А	V , мм/с	L , мм	$Q_{тр.}$ (Ar), л/хв	Q_2 (He), л/хв	Товщина, мкм	Маса, мг
170	450	500	60	7,5	40	90	0,39
				8	40	100	0,34
				7,5	20	70	0,36
<i>Примітки.</i> Q_1 – витрата первинного плазмоутворюючого газу; I – сила струму; V – швидкість переміщення плазматрону; L – дистанція напилення; $Q_{тр.}$ – витрата транспортуючого газу; Q_2 – витрата вторинного плазмоутворюючого газу. Напилення проводили за 5 проходів.							

ною на менших дистанціях розпилення може бути пов'язане з вищою швидкістю та температурою частинок. За результатами проведеної оптимізації параметрів плазмового напилення встановлені режими, які забезпечують формування покриттів Cr_2AlC з найкращими показниками товщини та маси покриття, що напилюється (табл. 1).

Напилені покриття мають гомогенну щільну структуру з вмістом пор на рівні 7...8 %. Вміст МАХ-фази Cr_2AlC дещо знижується відносно порошку (з 98 до 93 %) та в покриттях фіксуються вторинні фази, які важко ідентифікувати. Вторинними фазами можуть бути карбіди (Cr_2C , Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3) та/або алюмініди хрому (Al_3Cr_7 , $\text{Al}_{84}\text{Cr}_{14}$, AlCr_2). Ці фази формуються в результаті розкладання МАХ-фази Cr_2AlC через високу температуру процесу плазмового напилення.

Для дослідження працездатності покриття в якості підшару в системі теплозахисних покриттів проведено нанесення шару Cr_2AlC високошвидкісним плазмовим методом на жароміцний нікелевий сплав Inconel 738. Поверх нього методом плазмового напилення нанесено теплозахисне покриття діоксиду цирконію, стабілізованого оксидом ітрію ZrO_2 -8 мас. % Y_2O_3 . Товщина підшару Cr_2AlC становила ~ 40 мкм, основного теплозахисного шару ZrO_2 - Y_2O_3 – ~ 400 мкм. Адгезія між основою Inconel 738 і покриттями Cr_2AlC , а також

між покриттям Cr_2AlC та ZrO_2 - Y_2O_3 була візуально щільною без будь-яких тріщин та відшарувань на межі розділу (рис. 2). Проведено дослідження стійкості покриттів в умовах термоцикування при нагріванні пальником поверхні покриття до 1400°C (основи до 1050°C) і охолодженні до 70°C . Покриття руйнується через 745 циклів. Основними причинами руйнування є відкрита пористість та наявність вторинних фаз в підшару Cr_2AlC , а також взаємна дифузія між підшаром і основою. Тим не менш, проведені дослідження дозволяють розглядати можливість використання покриттів на основі МАХ-фази Cr_2AlC фази в якості підшару в системах теплозахисних покриттів.

Для одержання покриттів, що містять МАХ-фазу Cr_2AlC , запропоновано двостадійну технологію, яка складається з нанесення покриття плазмовим методом та подальшої термообробки (ТО) [29]. Для напилення використовували механічну суміш порошоків хрому ($d_q = 40...70$ мкм), алюмінію ($d_q = 20...35$ мкм) та графіту ($d_q = 1...5$ мкм) (молярне співвідношення 2:1:1, відповідно), яку одержано методом змішування, конгломерування та розпилювальним сушінням. Термообробку зразків з покриттями проводили у середовищі аргону при температурі 400, 500, 600, 700 та 800°C протягом 1 год.

Напилене покриття (без ТО) складається переважно з фази Cr_7C_3 із залишковим Al; вміст МАХ-фази складає лише 1,6 мас. % (табл. 2). Термообробка при температурі $<600^\circ\text{C}$ не призводить до суттєвих змін у фазовому складі покриттів, але значно змінюється при температурі $>600^\circ\text{C}$. В по-

Таблиця 2. Фазовий склад покриттів системи Cr–Al–C за різних температур термообробки

Температура ТО, $^\circ\text{C}$	Вміст фаз, мас. %		
	Al	Cr_2AlC	Cr_7C_3
без ТО	9,3	4,6	89,1
400	6,7	2,7	90,6
500	5,1	4,5	90,4
600	–	8,2	91,8
700	–	14,8	85,2
800	–	23,7	76,3

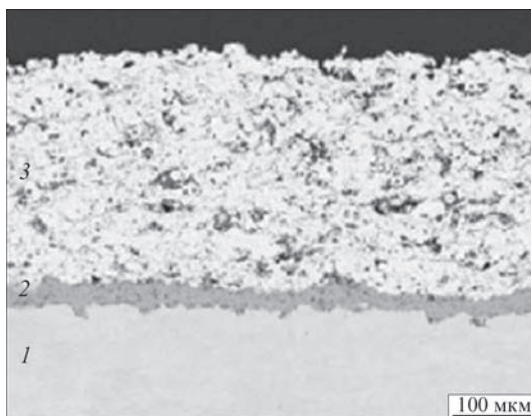


Рис. 2. Мікроструктура теплозахисного покриття: 1 – основа Inconel 738; 2 – покриття Cr_2AlC ; 3 – покриття ZrO_2 - Y_2O_3

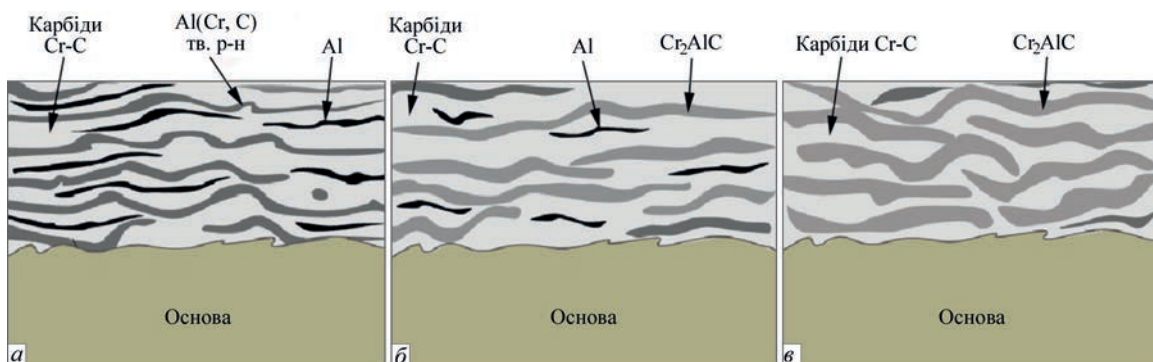


Рис. 3. Схематичне пояснення впливу температури ТО на напилене покриття системи Cr–Al–C: а – без ТО; б – ТО при температурі $<660^\circ\text{C}$; в – ТО при температурі $>660^\circ\text{C}$

криттях зникає алюміній та підвищується масова частка МАХ-фази Cr_2AlC до 8,2 % після ТО при 600 °С, до 14,8 % після ТО при 700 °С та до 23,7 % після ТО при 800 °С. Це означає, що рідкий Al сприяє дифузії атомів, таким чином прискорюючи зародження та збільшення вмісту фази Cr_2AlC . Оскільки Cr і С однорідно дисперговані на молярному рівні в карбідах Cr–С (Cr_7C_3 або Cr_{23}C_6), таким чином, вони можуть реагувати із залишковим Al з утворенням Cr_2AlC . Вплив температури ТО на формування композиційних покриттів на основі Cr_2AlC схематично наведено на рис. 3.

Покриття після напилення має щільну ламелярну структуру, після термообробки структура покриттів суттєво не змінюється та ламелярність структури зберігається (рис. 4).

На рис. 5 наведено значення мікротвердості та тріщиностійкості покриттів системи Cr–Al–C, одержаних плазмовим напиленням з подальшою ТО.

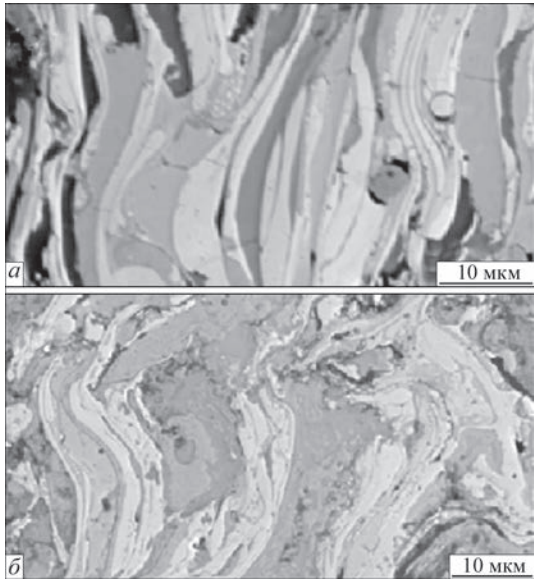


Рис. 4. Мікроструктура плазмового покриття системи Cr–Al–C: а – без ТО; б – після ТО при 800 °С

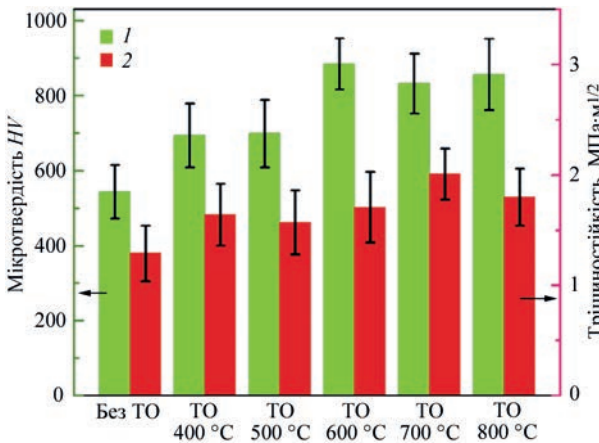


Рис. 5. Мікротвердість (1) та тріщиностійкість (2) плазмових покриттів системи Cr–Al–C

Твердість одержаних покриттів складає від 544 до 857 HV та залежить головним чином від вмісту карбідів хрому. Через наявність залишкового алюмінію в покриттях та пористості твердість є дещо меншою за твердість карбідів хрому. При термообробці покриттів кількість м'якого металу Al зменшується, а новоутвореної фази Cr_2AlC збільшується, що призводить до збільшення твердості, яка досягає максимального значення після ТО при температурі 600 °С. Після ТО при 700 та 800 °С твердість покриттів дещо зменшується через збільшення вмісту МАХ-фази Cr_2AlC , твердість якої складає 350-640 HV .

Значення тріщиностійкості для напиленого покриття Cr_2AlC (без ТО) становить $1,29 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, тоді як після проведення ТО значення тріщиностійкості підвищується та досягає максимального значення ($2,02 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$) після проведення ТО при 700 °С. Підвищення тріщиностійкості покриттів після ТО пояснюється формуванням більш однорідної мікроструктури та більш рівномірним розподілом фаз у покриттях.

Можливість отримання плазмових покриттів з більш високим вмістом МАХ-фази Cr_2AlC (до ~43 %) без додаткового проведення ТО показана у випадку використання в якості джерела вуглецю карбіду хрому Cr_3C_2 замість графіту [30]. Порошок для напилення було виготовлено методом конгломерування з послідовним розпилювальним сушінням суміші вихідних порошків Cr_3C_2 , Al та Cr у молярному співвідношенні 1:х:1, де $x = 0,5, 1, 2, 3$.

Дослідження фазового складу показало, що всі покриття містять фази МАХ- Cr_2AlC , Cr_7C_3 і Cr_{23}C_6 , що свідчить про протікання процесу взаємодії вихідних компонентів порошку в процесі напилення з утворенням нових фаз. Вміст в покриттях карбідної складової та МАХ-фази наведено в табл. 3.

При напиленні порошків з вмістом Al 0,5 та 1 % в покриттях фіксується вихідна фаза Cr_3C_2 , тоді як при збільшенні в порошках Al до 2 та 3 % ця фаза зникає, що свідчить про повну взаємодію компонентів порошку. В покриттях також відмічається утворення субстабільного карбіду $(\text{Cr}, \text{Al})\text{C}_x$, який виникає внаслідок заміщення Al у решітці Cr–C. При концентрації алюмінію в порошку 2 % виникає більш інтенсивна взаємодія рідкого алюмінію з Cr_3C_2 та Cr з утворенням $(\text{Cr}, \text{Al})\text{C}_x$ та Cr_2AlC , внаслідок чого вміст МАХ-фази в покритті досягає 42,78 %. У той же час збільшен-

Вміст Al у порошку, мол. %	Вміст фаз у покритті, мас. %	
	Cr_2AlC	Cr–C
0,5	22,41	77,59
1	28,02	71,98
2	42,78	57,22
3	30,25	69,75

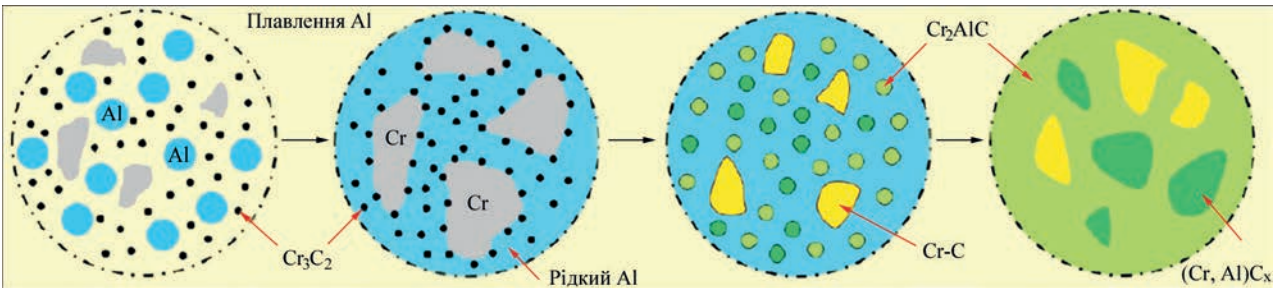


Рис. 6. Схема фазових перетворень при плазмовому напыленні порошку системи Cr₃C₂-Al-Cr

ня кількості Al в порошку до 3 % призводить до збільшення в покритті вмісту фази (Cr, Al)_x та зменшення кількості фази Cr₂AlC до 30,25 %. Механізм фазових перетворень при плазмовому напыленні порошку системи Cr₃C₂-Al-Cr наведено на рис. 6.

Мікротвердість покриттів складає 11,33, 10,64, 10,27 і 10,1 ГПа при вмісті Al в порошку 0,5, 1, 2, 3 %, відповідно. Твердість покриттів дещо зменшується зі збільшенням кількості Al в порошку, що пояснюється фазовим складом покриттів, оскільки твердість фаз має такий порядок: Cr-C > (Cr, Al)_x > Cr₂AlC.

Коефіцієнт тріщиностійкості покриттів становить 2,37, 2,5, 2,6 і 2,4 МПа·м^{1/2} при вмісті Al в порошку 0,5, 1, 2 та 3 %, відповідно. Міцність покриття забезпечується мікроламелярністю структури (рис. 7), яка складається з шарів карбідів та МАХ-фази, що чергуються. Оскільки сама по собі МАХ-фаза має нанощарувату структуру, наявність її в покриттях перешкоджає поширенню тріщин, завдяки чому підвищується міцність покриття в цілому.

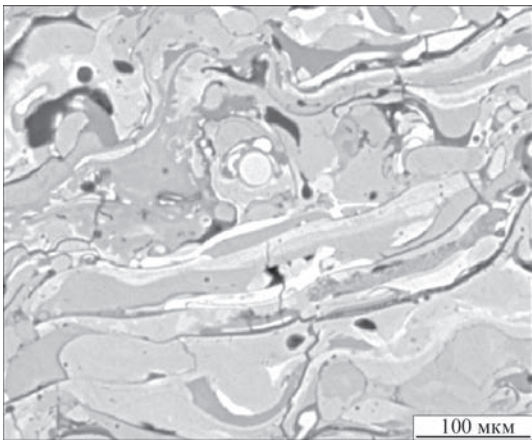


Рис. 7. Мікροструктура плазмового покриття системи Cr₃C₂-Al-Cr

Формування покриттів, що містять МАХ-фазу Cr₂AlC, в умовах високошвидкісного газополуменового напылення (HVOF). Проведено дослідження впливу додавання порошку МАХ-фази Cr₂AlC на формування та властивості покриттів на основі NiMoAl, отриманих методом HVOF-напылення [32]. Для напылення використовували механічну суміш порошку Ni-Mo-Al з додаванням порошку МАХ-фази Cr₂AlC в кількості 10, 20 та 50 мас. %. Порошок Cr₂AlC отримували в кількох стадіях: спіканням порошків хрому та графіту (Cr:C = 2:1 при 1550 °C протягом 1 год в атмосфері аргону), подрібненням порошку CrC_x (x = 0,5) протягом 15 год та послідовним спіканням порошків CrC_x і Al (CrC_x:Al = 2:1,4) при 800 °C протягом 2 год в атмосфері аргону) [39]. Порошок складається з >99 % фази Cr₂AlC з незначною домішкою карбіду хрому (<1 %). Характеристику порошків для напылення наведено в табл. 4.

Показано, що в результаті HVOF-напылення розкладання та окислення порошків не відбувається і фазовий склад покриттів відповідає фазовому складу порошків. В той же час при напыленні порошків тих самих складів методом плазмового напылення [31] МАХ-фаза Cr₂AlC в покриттях відсутня, а внаслідок розкладання та окислення утворюються оксиди (Al₂O₃ і Cr₂O₃) та карбіди (Cr₇C₃ і Cr₃C₂). Це пов'язано з більш високою температурою струменя при плазмовому напыленні, ніж при HVOF-процесі. В інших роботах [33] зазначається, що в процесі HVOF-напылення відбувається часткове розкладання МАХ-фази Cr₂AlC з утворенням карбіду хрому Cr₇C₃. Мінімізувати процес окислення та збереження в покритті МАХ-фази в даному дослідженні вдалося за рахунок проведення процесу HVOF-напылення при зниженій витраті кисню (250 л/хв) та співвідношенні витрат пропан/кисень – 0,24.

Таблиця 4. Характеристика порошків системи NiMoAl-Cr₂AlC для HVOF-напылення

Найменування порошку	Елементний склад, мас. %					Фазовий склад	Середній розмір частинок, мкм
	Ni	Mo	Cr	Al	C		
NiMoAl	54	44	–	2	–	Ni, Mo	70,98 ± 1,5
NiMoAl-10 мас. % Cr ₂ AlC	48,3	39,3	5,43	5,54	1,43	Ni, Mo, Cr ₂ AlC	69,54 ± 3,5
NiMoAl-20 мас. %Cr ₂ AlC	43,2	35,2	11,2	7,5	2,9	Ni, Mo, Cr ₂ AlC	68,12 ± 4,0
NiMoAl-50 мас. %Cr ₂ AlC	27	22	27,96	15,99	7,05	Ni, Mo, Cr ₂ AlC	79,38 ± 5,0
Cr ₂ AlC	–	–	55,99	29,98	14,03	Cr ₂ AlC	66,34 ± 1,5

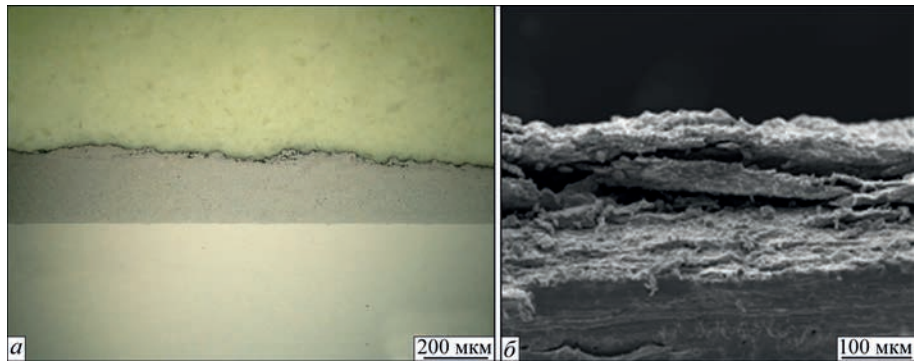


Рис. 8. Покриття Cr_2AlC , одержане методом холодного газодинамічного напilenня: *a* – мікроструктура; *б* – зовнішній вигляд розтріскування покриття

Одержані композиційні покриття системи $\text{NiMoAl-Cr}_2\text{AlC}$ мають щільну шарувату структуру; пористість покриттів знижується відносно покриттів NiMoAl з 4,6 до 3,6, 2,13 та 1,95 % при використанні порошків з додаванням 10, 20 та 50 мас. % порошку Cr_2AlC , відповідно. Формування більш щільної мікроструктури може бути наслідком додавання дрібних частинок Cr_2AlC в матрицю NiMoAl та їх рівномірного розподілу в структурі покриття, що призводить до їх ущільнення.

Додавання порошку Cr_2AlC до порошку сплаву NiMoAl призводить до підвищення як твердості, так і модуля пружності покриттів. Середня нанотвердість покриттів NiMoAl , $\text{NiMoAl-10\%Cr}_2\text{AlC}$, $\text{NiMoAl-20\%Cr}_2\text{AlC}$, $\text{NiMoAl-50\%Cr}_2\text{AlC}$ і Cr_2AlC становить 390 ± 20 , 446 ± 20 , 501 ± 20 , 637 ± 20 та $663 \pm 20 \text{ VHN}_{0.001}$, відповідно; модуль пружності – 193 ± 4 , 201 ± 5 , 209 ± 3 , 221 ± 6 та $264 \pm 5 \text{ ГПа}$, відповідно.

Серед досліджених композиційних покриттів покриття $\text{NiMoAl-20 мас. \% Cr}_2\text{AlC}$ володіє найнижчим коефіцієнтом тертя та найвищою зносостійкістю в умовах тертя-ковзання, яка визначена за методикою pin-on-disk. Збільшення кількості зміцнюючої фази до 50 мас. % Cr_2AlC призводить до зниження трибологічних властивостей через погану когезійну міцність покриття.

Формування покриттів, що містять МАХ-фазу Cr_2AlC , в умовах холодного газодинамічного напilenня. В роботі [34] проводили дослідження формування покриттів, що містять МАХ-фазу Cr_2AlC , в умовах холодного газодинамічного напilenня. Для напilenня використовували порошок фірми Sandvik (Швеція), який перед напilenням було подрібнено до розміру частинок $d_{10} = 2 \text{ мкм}$, $d_{50} = 9 \text{ мкм}$, $d_{90} = 23 \text{ мкм}$. Напilenня проводили за допомогою системи Impact 5/11 від Impact Innovations (Раттенкірхен, Німеччина). В якості транспортуючого та робочого газу використовували азот при тиску 50 бар та температурі 1000 °С.

В одержаному покритті, як і в порошку, основною фазою є МАХ-фаза Cr_2AlC (приблизно 68 %

у порошку та 79 % у покритті); вторинними фазами є карбіди хрому, такі як Cr_7C_3 (приблизно 17 % у порошку та 10 % у покритті) та Cr_3C_2 (приблизно 16 % у порошку та 12 % у покритті). Зазначається, що оскільки визначення вмісту фаз у покриттях та порошку визначалась шляхом порівняння висоти піків на рентгенограмах, отримані дані по їх кількості мають орієнтовний характер.

Показано, що при зіткненні частинок порошку МАХ-фази Cr_2AlC з основою відбувається їх пластична деформація та розтікання, за рахунок чого формується щільна мікроструктура покриття (пористість <3 %) та границя зі сталеву основою (рис. 8, *a*). Товщина покриття нерівномірна та варіюється від 200 до 320 мкм. Покриття характеризуються локальною неоднорідністю мікроструктури та наявністю тріщин та розшарувань (рис. 8, *б*), що визвано недостатньою когезійною міцністю між частинками. Наявність таких дефектів покриття пояснюється нерівномірністю подачі порошку за рахунок його низької текучості та вібраційним режимом роботи порошкового живильника, який може викликати розділення фракцій порошку на частинки різного розміру. Зазначається, що для покращення якості покриттів необхідне проведення подальших досліджень з удосконалення технологічних властивостей порошків та оптимізації параметрів холодного напilenня.

Мікротвердість покриття складає $585 \pm 63 \text{ HV}_{0.1}$, нанотвердість – $1153 \pm 321 \text{ HV}_{0.001}$. Різниця в значеннях мікро- і нанотвердості пояснюється різницею в методиках вимірювання. Навантаження при наноіндентуванні є значно меншим і тому відбитки обмежуються площиною однієї деформованої частинки покриття і відображають її властивості.

Таблиця 5. Технологічні параметри холодного газодинамічного напilenня порошку на основі МАХ-фази Cr_2AlC

Тиск газу (N_2), бар	Дистанція напilenня, мм	Кількість проходів	Температура газу (N_2), °С
40	60	10	650
			750
			950

Результати мікроіндентування відображають усереднене значення мікротвердості всього покриття та значною мірою залежать від когезії між частинками та наявністю пор у покритті. Виходячи з фотографій відбитків від наноіндентора, виміряна нанотвердість відповідає твердості карбіду хрому та твердості межі розділу між частинками карбіду та включеннями Cr_2AlC .

В роботі [35] методом холодного газодинамічного напилення були отримані відносно щільні (пористість 9 %) покриття з вмістом МАХ-фази до 98 %. В якості матеріалу для напилення було використано порошок, отриманий спіканням суміші порошоків Cr_3C_2 , Cr , Al (у співвідношенні 1:1:2.05) при 1300°C у середовищі аргону протягом 2 год з послідовним подрібненням у планетарному млині протягом 2 год. Отриманий порошок має високу чистоту, основною (>98 %) фазою в якому є МАХ-фаза Cr_2AlC з домішками карбіду Cr_7C_3 , алюмініду Cr_2Al та оксиду Al_2O_3 . Розмір частинок складає $d_{10} = 4,1$ мкм, $d_{50} = 7,6$ мкм, $d_{90} = 13,2$ мкм.

Напилення проводили на основу з нержавіючої сталі за допомогою установки Kinetiks 8000 (Oerlikon Metco, Switzerland) з використанням технологічних параметрів, вказаних в табл. 5.

В результаті напилення сформовані покриття завтовшки 40...100 мкм. Фазовий склад покриттів відповідає фазовому складу порошку, що свідчить про відсутність окислення частинок під час напилення та деградації МАХ-фази Cr_2AlC .

Показано, що при підвищенні температури газу з 650 до 950°C формуються більш щільні покриття (пористість знижується з 12,4 до 9,1 %, відповідно) та зменшується кількість дефектів у вигляді тріщин. Це пояснюється підвищенням температури та швидкості частинок, що напилюються, та ступеню їх деформації при співударі з основою. В результаті чого збільшується когезія між частинками та формуються покриття з меншою кількістю дефектів. Тріщин та відшарувань на границі покриття-сталева основа не спостерігалось, що свідчить про хорошу міцність зчеплення покриття з основою. В той же час відмічається, що при збільшенні температури робочого газу з 650 до 950°C збільшується величина залишкових напружень в покриттях з 200 до 310 МПа, відповідно, що може призвести до відшарування покриттів в процесі роботи.

Розглянуто можливість використання покриття з МАХ-фазою Cr_2AlC в якості підшару в системі теплозахисного покриття підшар-основний теплозахисний шар $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$. На сталеву основу методом холодного напилення було нанесено підшар Cr_2AlC та поверх нього плазмовим методом покриття $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$. Сколів, відшарувань або утворення вторинних фаз в результаті реакції на гра-

ниці підшар-основний шар не спостерігається. Це свідчить про потенційну можливість використання покриття Cr_2AlC , отриманого методом холодного газодинамічного напилення, в якості підшару в системах теплозахисних покриттів.

Висновки

На основі проведеного аналізу спеціалізованої наукової літератури показана можливість отримання покриттів, що містять МАХ-фазу Cr_2AlC , методами газотермічного напилення при використанні як синтезованих порошоків з високим вмістом МАХ-фази, так і з порошоків механічної суміші окремих елементів.

Одним із найбільш критичних аспектів під час процесу газотермічного напилення покриттів, що містять МАХ-фазу Cr_2AlC , є окислення частинок та протікання небажаних реакцій з розкладанням МАХ-фази та зниженням її кількості в покриттях. Ці розкладання викликані неконгруентним плавленням МАХ-фаз, що, безумовно, є однією з основних труднощів їх напилення.

При використанні для напилення порошоків, основною фазою в яких є МАХ-фаза Cr_2AlC , доцільно застосовувати високошвидкісні методи газотермічного напилення, такі як високошвидкісне плазмове, високошвидкісне газополуменеве та холодне газодинамічне напилення. Завдяки високим швидкостям польоту частинок знижується час взаємодії з киснем та високотемпературним струменем, що дозволяє отримувати покриття, фазовий склад яких відповідає фазовому складу порошку, який напилюється. Однак покриття на основі МАХ-фази Cr_2AlC , одержані методом холодного газодинамічного напилення, характеризуються наявністю тріщин та внутрішніх розшарувань з огляду на низьку когезійну міцність.

При плазмовому напиленні використовуються порошки механічної суміші вихідних компонентів ($\text{Cr}+\text{Al}+\text{графіт}$, $\text{Cr}_3\text{C}_2+\text{Al}+\text{Cr}$). В цьому випадку синтез МАХ-фази Cr_2AlC відбувається безпосередньо під час напилення та формування шару покриття при взаємодії вихідних компонентів. Підвищення вмісту МАХ-фази в цих покриттях може бути досягнуто за рахунок їх подальшої термічної обробки.

В умовах зазначених методів напилення формуються щільні покриття з пористістю <9 % та щільною границею зі сталевими основами. Твердість покриттів залежить головним чином від їх фазового складу і варіюється від 5 до 11 ГПа.

В цілому в роботах, присвячених дослідженню формування газотермічних покриттів, що містять МАХ-фазу Cr_2AlC , зазначається про необхідність подальшої розробки матеріалів для напилення та оптимізації процесів одержання покриттів.

Список літератури/References

- Sokol, M., Natsu, V., Kota, S., Barsoum, M.W. (2019) On the chemical diversity of the MAX phases. *Trends in Chemistry*, 1(2), 210–223. Doi: 10.1016/j.trechm.2019.02.016.
- Gonzalez-Julian, J. (2021). Processing of MAX phases: From synthesis to applications. *Journal of the American Ceramic Society*, 104(2), 659–690. Doi: 10.1111/jace.17544.
- Lin, Z.J., Li, M.S., Wang, J.Y., Zhou, Y.C. (2007) High-temperature oxidation and hot corrosion of Cr₂AlC. *Acta Materialia*, 55(18), 6182–6191. Doi: 10.1016/j.actamat.2007.07.024.
- Barsoum, M.W., Radovic, M. (2011) Elastic and mechanical properties of the MAX phases. *Annual review of materials research*, 41, 195–227. Doi: 10.1146/annurev-matsci-062910-100448.
- Tian, W., Wang, P., Zhang, G. et al. (2006) Synthesis and thermal and electrical properties of bulk Cr₂AlC. *Scripta Materialia*, 54(5), 841–846. Doi:10.1016/j.scriptamat.2005.11.009.
- Tian, W.B., Wang, P.L., Zhang, G.J. et al. (2007) Mechanical properties of Cr₂AlC ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 90(5), 1663–1666. Doi: 10.1111/j.1551-2916.2007.01634.x.
- Li, S.B., Yu, W.B., Zhai, H.X. et al. (2011) Mechanical properties of low temperature synthesized dense and fine-grained Cr₂AlC ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 31(1-2), 217–224. Doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.08.014.
- Tian, W., Wang, P., Zhang, G. et al. (2007) Effect of composition and processing on phase assembly and mechanical property of Cr₂AlC ceramics. *Materials Science and Engineering: A*, 454, 132–138. Doi: 10.1016/j.msea.2006.11.032.
- Ying, G., He, X., Li, M. et al. (2011) Synthesis and mechanical properties of high-purity Cr₂AlC ceramic. *Materials Science and Engineering: A*, 528(6), 2635–2640. Doi: 10.1016/j.msea.2010.12.039.
- Manoun, B., Gulve, R.P., Saxena, S.K. et al. (2006) Compression behavior of M₂AlC (M = Ti, V, Cr, Nb, and Ta) phases to above 50 GPa. *Physical Review B*, 73(2), 024110. Doi: 10.1103/physrevb.73.024110.
- Tian, W., Sun, Z., Du, Y., Hashimoto, H. (2009) Mechanical properties of pulse discharge sintered Cr₂AlC at 25–1000 °C. *Materials Letters*, 63(8), 670–672. Doi: 10.1016/j.matlet.2008.12.024.
- Panigrahi, B.B., Chu, M.C., Kim, Y.I. et al. (2010) Reaction synthesis and pressureless sintering of Cr₂AlC powder. *Journal of the American Ceramic Society*, 93(6), 1530–1533. Doi: 10.1111/j.1551-2916.2009.03560.x.
- Xiao, L.O., Li, S.B., Song, G., Sloof, W.G. (2011) Synthesis and thermal stability of Cr₂AlC. *Journal of the European Ceramic Society*, 31(8), 1497–1502. Doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.01.009.
- Tian, W., Sun, Z., Du, Y., Hashimoto, H. (2008) Synthesis reactions of Cr₂AlC from Cr–Al₂C₃–C by pulse discharge sintering. *Materials Letters*, 62(23), 3852–3855. Doi: 10.1016/j.matlet.2008.05.001.
- Yeh, C.L., Kuo, C.W. (2011) Effects of Al and Al₂C₃ contents on combustion synthesis of Cr₂AlC from Cr₂O₃–Al–Al₂C₃ powder compacts. *Journal of alloys and compounds*, 509(3), 651–655. Doi: 10.1016/j.jallcom.2010.09.169.
- Duan, X., Shen, L., Jia, D. et al. (2015) Synthesis of high-purity, isotropic or textured Cr₂AlC bulk ceramics by spark plasma sintering of pressure-less sintered powders. *Journal of the European Ceramic Society*, 35(5), 1393–1400. Doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.11.008.
- Yeh, C.L., Yang, W.J. (2013) Formation of MAX solid solutions (Ti, V)₂AlC and (Cr, V)₂AlC with Al₂O₃ addition by SHS involving aluminothermic reduction. *Ceramics International*, 39(7), 7537–7544. Doi: 10.1016/j.ceramint.2013.03.005.
- Yembadi, R., Panigrahi, B.B. (2017) Thermodynamic Assessments and mechanically activated synthesis of ultrafine Cr₂AlC MAX phase powders. *Advanced Powder Technology*, 28(3), 732–739. Doi: 10.1016/j.apt.2016.11.020.
- Li, J.J., Qian, Y.H., Niu, D. et al. (2012) Phase formation and microstructure evolution of arc ion deposited Cr₂AlC coating after heat treatment. *Applied surface science*, 263, 457–464. Doi: 10.1016/j.apsusc.2012.09.082.
- Mockute, A., Persson, P.O., Magnus, F. et al. (2014) Synthesis and characterization of arc deposited magnetic (Cr, Mn)₂AlC MAX phase films. *Physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, 8(5), 420–423. Doi:10.1002/pssr.201409087.
- Wang, Z., Ma, G., Liu, L. et al. (2020) High-performance Cr₂AlC MAX phase coatings: Oxidation mechanisms in the 900–1100 °C temperature range. *Corrosion Science*, 167, 108492. Doi: 10.1016/j.corsci.2020.108492.
- Stevens, M., Pazniak, H., Jemioła, A. et al. (2021) Pulsed laser deposition of epitaxial Cr₂AlC MAX phase thin films on MgO (111) and Al₂O₃ (0001). *Materials Research Letters*, 9(8), 343–349. Doi: 10.1080/21663831.2021.1920510.
- Lange, C., Hopfeld, M., Wilke, M. et al. (2012) Pulsed laser deposition from a pre-synthesized Cr₂AlC MAX phase target with and without ion-beam assistance. *Physica status solidi (A)*, 209(3), 545–552. Doi: 10.1002/pssa.201127537.
- Li, Y., Zhao, G., Qian, Y. et al. (2018) Deposition of phase-pure Cr₂AlC coating by DC magnetron sputtering and post annealing using Cr–Al–C targets with controlled elemental composition but different phase compositions. *Journal of materials science & technology*, 34(3), 466–471. Doi: 10.1016/j.jmst.2017.01.029.
- Qureshi, M.W., Ma, X., Tang, G. et al. (2021) Fabrication and Mechanical Properties of Cr₂AlC MAX Phase Coatings on TiBw/Ti6Al4V Composite Prepared by HiPIMS. *Materials*, 14(4), 826. Doi.org/10.3390/ma14040826.
- Naveed, M., Obrossov, A., Zak, A. et al. (2016) Sputtering power effects on growth and mechanical properties of Cr₂AlC MAX phase coatings. *Metals*, 6(11), 265. Doi: 10.3390/met6110265.
- Liu, J., Zuo, X., Wang, Z. et al. (2018) Fabrication and mechanical properties of high purity of Cr₂AlC coatings by adjustable Al contents. *Journal of Alloys and Compounds*, 753, 11–17. Doi: 10.1016/j.jallcom.2018.04.100.
- Gonzalez-Julian, J., Mauer, G., Sebold, D. et al. (2020) Cr₂AlC MAX phase as bond coat for thermal barrier coatings: Processing, testing under thermal gradient loading, and future challenges. *Journal of the American Ceramic Society*, 103(4), 2362–2375. Doi:10.1111/jace.16935.
- Zhang, F., Yan, S., Li, C. et al. (2019) Synthesis and characterization of MAX phase Cr₂AlC based composite coatings by plasma spraying and post annealing. *Journal of the European Ceramic Society*, 39(16), 5132–5139. Doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2019.08.039.
- Zhang, F., Yu, G., Yan, S. et al. (2023) Characterization and reaction mechanism of in-situ micro-laminated Cr₂AlC coatings by plasma spraying Cr₃C₂/Al/Cr powder mixtures. *Surface and Coatings Technology*, 456, 129271. Doi: 10.1016/j.surfcoat.2023.129271.
- Davis, D., Srivastava, M., Malathi, M. et al. (2018) Effect of Cr₂AlC MAX phase addition on strengthening of Ni–Mo–Al alloy coating on piston ring: Tribological and twist-fatigue life assessment. *Applied Surface Science*, 449, 295–303. Doi: 10.1016/j.apsusc.2018.01.146.
- Davis, D., Singh, S., Chakradhar, R.P.S., Srivastava, M. (2020). Tribo–Mechanical Properties of HVOF-Sprayed NiMoAl–Cr₂AlC Composite Coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, 29, 1763–1783. Doi: 10.1007/s11666-020-01069-8.
- Chen, Y., Chu, M., Wang, L. et al. (2012) Microstructure and performance of Cr₂AlC coatings deposited by HVOF spraying. *Chinese Journal of Rare Metals*, 36(4), 568–573. 10.3969/j.issn.0258-7076.2012.04.011.
- Elsenberg, A., Busato, M., Gärtner, F. et al. (2021) Influence of MAX-phase deformability on coating formation by cold spraying. *Journal of Thermal Spray Technology*, 30, 617–642. Doi: 10.1007/s11666-020-01110-w.
- Go, T., Sohn, Y.J., Mauer, G. et al. (2019) Cold spray deposition of Cr₂AlC MAX phase for coatings and bond-coat layers. *Journal of the European Ceramic Society*, 39(4), 860–867. Doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.035.
- Zhang, Z., Lim, S.H., Chai, J. et al. (2017) Plasma spray of Ti₂AlC MAX phase powders: Effects of process parameters

- on coatings' properties. *Surface and Coatings Technology*, 325, 429–436. Doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.07.006.
37. Zhang, Z., Lai, D.M.Y., Lim, S.H. et al. (2018) Isothermal oxidation of the Ti_2AlC MAX phase coatings deposited by kerosene-fuelled HVOF spray. *Corrosion Science*, 138, 266–274. Doi.org/10.1016/j.corsci.2018.04.022.
38. Gutzmann, H., Gärtner, F., Höche, D. et al. (2013) Cold spraying of Ti_2AlC MAX-phase coatings. *Journal of thermal spray technology*, 22, 406–412. Doi: 10.1007/s11666-012-9843-1.
39. Rajkumar, Y., Rahul, B.M., Ananth Akash, P., Panigrahi, B.B. (2017) Nonisothermal sintering of Cr_2AlC powder. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 14(1), 63–67. Doi.org/10.1111/ijac.12617.

THERMAL SPRAYING OF COATINGS, CONTAINING Cr_2AlC MAX-PHASE (Review)

N.V. Vihilianska¹, D.V. Filonenko¹, A.O. Yushchenko¹, C. Senderowski², J.-C. Grivel³

¹E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine. 11 Kazymyr Malevych Str. 03150, Kyiv, Ukraine.

E-mail: pewinataliya@gmail.com

²Warsaw Polytechnic University. 1 Polytechnic Sq., 00-661, Warsaw, Poland

³Technical University of Denmark. Anker Engelsevej, Building 301, Kongens Lyngby, Denmark, 2800.

A review of research works is presented, devoted to formation of coatings, containing Cr_2AlC MAX-phase, under the processes of thermal spraying. The main methods for producing coatings containing Cr_2AlC MAX-phase is plasma, high-velocity oxygen fuel and cold gas-dynamic spraying. As spraying materials, both powders with synthesized Cr_2AlC MAX-phase, obtained by the sintering method as well as powders of the mechanical mixture of initial components are used. To preserve the MAX-phase in a powder and prevent the oxidation of particles in the process of spraying, high-velocity spraying methods (high-velocity plasma, high-velocity oxygen fuel and cold gas-dynamic) are used. The velocity of particles flight during spraying by these methods is 500...900 m/s. Therefore, in these cases coatings are formed, the phase composition of which corresponds to the phase composition of sprayed powders, and the content of Cr_2AlC phase in such coatings amounts to 79...98 wt.%. In the case of using mechanical mixture of components for the course of the synthesis of the MAX phase, the plasma method is used in the spray process, resulting in the formation of coatings with the contents of the MAX phase of up to 42 wt. %. Studies of phase transformations in powder particles during spraying, decomposition mechanisms and/or the formation of the MAX phase, the effects of spraying parameters on the structure and properties of coatings are shown. The prospect of further practical use of thermal coatings, containing Cr_2AlC MAX-phase is described, which mainly consists in using them at elevated temperatures, in particular, in the structures of heat protecting coatings. 39 Ref., 5 Tabl., 8 Fig.

Keywords: Cr_2AlC MAX-phase, thermal coatings, microstructure, mechanical properties, heat protection properties

Отримано 16.11.2023

Отримано у переглянутому вигляді 23.11.2023

Прийнято 14.12.2023

Вчені представили революційну сталь SS-H2

Група дослідників під керівництвом професора Мінсінг Хуана з університету в Гонконгу зробила прорив у виробництві нержавіючої сталі, що стійка до корозії. Їх остання розробка, SS-H2, є частиною проекту «Суперсталь», який раніше досяг успіху у створенні сталі, що захищає від COVID-19, та у розробці високоміцної сталі.

Ця нова сталь виявилася ефективною у виробництві зеленого водню, демонструючи високу стійкість до корозії у морській воді, що робить її ідеальною для застосування в електролізерах з солоною водою. Цікаво, що вона є значно дешевшою за традиційні матеріали, такі як титан.

Ключовим аспектом цього винаходу є її унікальна стійкість до корозії. Нержавіюча сталь зазвичай має хромовий шар для захисту від корозії, але SS-H2 використовує нову технологію двошарової пасивації. Вторинний шар на основі марганцю дозволяє SS-H2 витримувати екстремально високі рівні потенціалу корозії.

Ця революційна розробка може надати значні переваги в промисловості, особливо у виробництві водню. Проект вже отримав патенти в декількох країнах і має можливість знизити вартість виробництва водню, що робить цю технологію більш доступною та екологічно стійкою.

Додатково до своєї унікальної корозійної стійкості SS-H2 може спричинити значне скорочення витрат у промисловості завдяки своїй ефективності та доступності порівняно з традиційними матеріалами. Вона може замінити дорогі матеріали, такі як титан з покриттям золота або платини, що використовуються у водневих електролізерах. За оцінками, використання SS-H2 може знизити вартість конструкційного матеріалу приблизно в 40 разів, що є значним кроком вперед у зниженні загальних витрат на виробництво водню.

Цей прогрес в області нержавіючої сталі не лише відкриває нові можливості для галузі виробництва водню, але й може мати широкий спектр застосувань у різних індустріях, що залежать від корозійностійких матеріалів. Від морської промисловості до високотехнологічного обладнання, SS-H2 обіцяє бути революційним матеріалом, що відкриває нові горизонти у використанні нержавіючої сталі.

Крім того, це відкриття є прикладом того, як інноваційні наукові дослідження можуть впливати на різні галузі, підвищуючи ефективність та знижуючи вплив на довкілля. Це свідчить про значний потенціал наукової спільноти у вирішенні глобальних викликів, таких як сталий розвиток та екологічна безпека.

Досягнення професора Хуана та його команди ставить новий стандарт у галузі матеріалознавства та обіцяє відіграти ключову роль у майбутніх технологічних інноваціях. Опубліковані результати в журналі *Materials Today* (<https://www.materialstoday.com/>) вже привертають увагу в усьому світі, вказуючи на значний інтерес і потенціал для подальшого розвитку та застосування цього матеріалу.

