

EDN: RZQZSM

УДК 621.762

Synthesis, Properties and Applications of MAX-Phase Cr_2AlC (Overview)

Yuri L. Krutsky^a,
Tatiana S. Gudyma^a, Alexander I. Aparnev^a,
Tatiana M. Krutskaya^b and Sergei L. Busygin^{*c}

^a*Novosibirsk State Technical University
Novosibirsk, Russian Federation*

^b*Novosibirsk State University of Architecture
and Civil Engineering (Sibstrin)
Novosibirsk, Russian Federation*

^c*Siberian Federal University
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 28.05.2024, received in revised form 13.08.2024, accepted 29.08.2024

Abstract. The research of foreign and Russian scientists on obtaining, studying the properties and possible use of one of their promising MAX-phases, Cr_2AlC , is summarized. This compound, like all MAX phases, has properties of both metals and ceramics. The MAX phase of Cr_2AlC has a relatively low density compared to heat-resistant alloys, high values of thermal and electrical conductivity, strength, increased modulus of elasticity, excellent resistance to high-temperature oxidation and thermal shock, has a high melting point, and is easily machined. This compound is promising for use in protective coatings. It is also a precursor for the production of MXene Cr_2CT_x (2D molecular compound), which has unique adsorption and catalytic characteristics.

Keywords: triple layered compounds, MAX phase Cr_2AlC , properties of metals and ceramics, high temperature oxidation, protective coatings, MXene Cr_2CT_x .

Acknowledgements. «The work was carried out within the framework of the state assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (scientific topic code FSUN-2023–0008).»

Citation: Krutsky Yu. L., Gudyma T. S., Aparnev A. I., Krutskaya T. M., Busygin S. L. Synthesis, properties and applications of MAX-phase Cr_2AlC (overview). J. Sib. Fed. Univ. Eng. & Technol., 2024, 17(6), 739–757.
EDN: RZQZSM



© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-Non Commercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: politex_1999@bk.ru

Синтез, свойства и области применения

МАХ-фазы Cr_2AlC (обзор)

Ю. Л. Крутский^а, Т. С. Гудыма^а,

А. И. Апарнев^а, Т. М. Крутская^б, С. Л. Бусыгин^в

^аНовосибирский государственный технический университет

Российская Федерация, Новосибирск

^бНовосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин),

Российская Федерация, Новосибирск

^вСибирский федеральный университет

Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Обобщены исследования зарубежных и российских ученых по получению, изучению свойств и возможному использованию одной из перспективных МАХ-фаз – Cr_2AlC . Это соединение, как и все МАХ фазы, имеет свойства как металлов, так и керамики. МАХ-фаза Cr_2AlC обладает сравнительно малой по сравнению с жаропрочными сплавами плотностью, высокими значениями тепло- и электропроводности, прочности, повышенным модулем упругости, превосходной стойкостью к высокотемпературному окислению и термическим ударам, имеет высокую температуру плавления, легко поддается механической обработке. Это соединение перспективно для использования в защитных покрытиях. Также оно является прекурсором для получения МХена Cr_2CT_x (2D-молекулярного соединения), обладающего уникальными адсорбционными и каталитическими характеристиками.

Ключевые слова: тройные слоистые соединения, МАХ-фаза Cr_2AlC , свойства металлов и керамики, высокотемпературное окисление, защитные покрытия, МХен Cr_2CT_x .

Благодарности. «Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (код научной темы FSUN-2023–0008)».

Цитирование: Крутский Ю. Л. Синтез, свойства и области применения МАХ-фазы Cr_2AlC (обзор) / Ю. Л. Крутский, Т. С. Гудыма, А. И. Апарнев, Т. М. Крутская, С. Л. Бусыгин // Журн. Сиб. федер. ун-та. Техника и технологии, 2024, 17(6). С. 739–757. EDN: RZQZSM

1. Введение

МАХ-фазы (тройные карбиды или нитриды) имеют общую формулу $M_{n+1}AX_n$, где М – переходные металлы (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Y, Zr, Nb, Mo, Lu, Hf, Ta, W), А – элементы подгрупп IIIA или IVA (Al, Si, P, S, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Pd, Cd, In, Sn, Ir, Au, Tl, Pb, Bi) и X – С или N. Индекс n в химической формуле равен 1, 2 или 3 соответственно для 211, 312 и 413 типов МАХ-фаз. В настоящее время известно уже более 150 таких соединений. К такому классу соединений относится и карбоалюминид хрома Cr_2AlC . Как и все МАХ-фазы, это соединение имеет уникальную комбинацию свойств, характерных как для металлов, так и для керамики. Он обладает сравнительно малой по сравнению с жаропрочными сплавами плотностью, высокими значениями тепло- и электропроводности, механической прочностью, превосходной коррозионной стойкостью в жидких агрессивных средах, стойкостью к высокотемпературному окислению и термическим ударам. Карбоалюминид хрома имеет высокую температуру плавления и является достаточно стабильным в инертной среде при температуре до ~ 1000 °С. Как и металлы, он легко поддается

механической обработке. Данный материал получается следующими методами: механосинтез, реакционное спекание, горячее прессование, плазменно-искровое спекание, самораспространяющийся высокотемпературный синтез. С позиции аппаратного оформления процессы синтеза МАХ-фазы Cr_2AlC подразделяются на следующие группы: получение порошков, компактных изделий (керамики), литых изделий, тонких пленок и покрытий. МАХ-фаза Cr_2AlC является перспективной для применения в следующих областях: защитные покрытия, антифрикционные присадки. Следует добавить, что этот материал является прекурсором для получения МХена Cr_2Cr_x (2D-молекулярного соединения), обладающего уникальными адсорбционными и каталитическими характеристиками [1, 2].

Цель настоящей работы – анализ сведений о методах получения, свойствах и областях применения МАХ-фазы Cr_2AlC .

2. Методы синтеза

Известны следующие методы синтеза МАХ-фазы Cr_2AlC : получение порошков безнапорным спеканием и в солевом расплаве, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) (образуются преимущественно литые образцы), изготовление керамики горячим прессованием и электроимпульсным спеканием (ЭИС), получение покрытий.

Безнапорное спекание

В работе [3] синтез МАХ-фазы Cr_2AlC выполнялся в две стадии. Первоначально осуществлялось смешивание порошков хрома и графита в мольном отношении $\text{Cr}: \text{C}=2:1$. Смесь нагревалась в среде аргона при 1150°C в течение двух часов для получения карбидов хрома CrC_x . Карбиды хрома измельчались и смешивались с порошком алюминия в мольном отношении $\text{CrC}_x: \text{Al}=1,0:1,2$. Шихта подвергалась безнапорному прессованию в среде аргона при 1150°C в течение одного часа. В [4] реагенты в мольном отношении $\text{Cr}: \text{Al}: \text{C}=2:1,2:1$ смешивались и подвергались холодному изостатическому прессованию при 400 МПа с последующим безнапорным спеканием в аргоне при 1300°C в течение четырех часов. В работе [5] сообщается о двухстадийном изготовлении порошка Cr_2AlC . Первоначально порошок $\text{CrC}_x(x=0,5)$ получали нагреванием смеси хрома и графита в аргоне в течение одного часа при 1550°C . На второй стадии смесь полученного карбида и алюминия в мольном отношении $2:1,1$ нагревалась в атмосфере аргона. Порошок, полученный при 1100°C , подвергался холодному изостатическому прессованию, далее следовало безнапорное спекание. Термообработанные в аргоне при температуре 1350°C в течение четырех часов образцы легко растирались в порошок (средний размер частиц $\sim 9\text{ мкм}$) и состояли из одной фазы – Cr_2AlC . В [6] реагентами служили порошки хрома, алюминия и графита. Они были смешаны в мольном отношении $\text{Cr}: \text{Al}: \text{C}=2:1,15:1$. Смесь подвергалась холодному прессованию и после этого безнапорному спеканию в среде аргона в течение одного часа. При температуре термообработки 1400°C образцы состояли только из одной фазы – Cr_2AlC . Размер подвергнутых измельчению частиц составлял $1\dots 3\text{ мкм}$.

Авторы статьи [7] считают, что синтез тройных соединений (к которым относятся и МАХ-фазы) осуществляется по нескольким последовательным стадиям. Первоначально начинается взаимная диффузия между разнородными частицами. На следующем этапе происходит образование твердых растворов или промежуточных фаз. Если промежуточная фаза

стабильна, она действует как диффузионный барьер, окружающий непрореагировавшие частицы. Это, естественно, замедляет процесс. На последней стадии промежуточные фазы реагируют между собой, образуя целевое соединение. Эта стадия обычно самая медленная. Для ее интенсификации повышают температуру или осуществляют механическую активацию. В данной работе реагентами служили порошки хрома, алюминия и графита. Синтез МАХ-фазы Cr_2AlC выполнялся в три стадии. На первой стадии осуществлялся синтез карбидов хрома CrC_x из порошков хрома и углерода в мольном отношении $\text{Cr} : \text{C} = 2:1$. Термообработка проводилась два часа при 1100°C в аргоне. На второй стадии полученные материалы измельчались в одинаковых условиях 15 и 30 часов. На третьей стадии порошки карбидов смешивались с алюминием в мольном отношении $\text{CrC}_x : \text{Al} = 1:1,4$ и выдерживались по два часа при температурах $700 \dots 1100^\circ\text{C}$. Предполагается, что процесс образования МАХ фазы Cr_2AlC протекает по реакции взаимодействия карбидов хрома Cr_7C_3 и Cr_3C_2 с алюминием. Практически чистый Cr_2AlC с размером частиц < 400 нм получен при относительно низкой температуре (800°C) и времени измельчения 30 часов.

В [8] реагентами служили хром, карбид хрома Cr_3C_2 , алюминий и сажа. Для проведения экспериментов были приготовлены два типа шихт с мольным соотношением $\text{Cr} : \text{Al} : \text{Cr}_3\text{C}_2 = 1:2,4:1$ и $\text{Cr} : \text{Al} : \text{C} = 2:1,2:1$. Синтез осуществлялся безнапорным процессом на установке электроискрового спекания в температурном диапазоне $700 \dots 1200^\circ\text{C}$ в среде аргона. Для системы $\text{Cr}/\text{Al}/\text{C}$ Cr_2AlC с очень малым содержанием примеси AlCr_2 был получен при температуре 1200°C . Для системы $\text{Cr}/\text{Al}/\text{Cr}_3\text{C}_2$ высокочистый порошок Cr_2AlC был получен при менее высокой температуре – 1000°C . Авторы считают, что причинами трудности изготовления высокочистого Cr_2AlC являются значительная термичность реакции между хромом и углеродом и разложение Cr_2AlC при температурах выше 1400°C .

В [9] для получения Cr_2AlC в порошкообразном состоянии использовались порошки хрома, алюминия и графита со средним размером частиц 75, 100 и 2 мкм соответственно. Смешение в мольном отношении $\text{Cr} : \text{Al} : \text{C} = 2:1,2:1$ осуществлялось в шаровой мельнице в атмосфере аргона. Затем следовало одноосное прессование при давлении 120 МПа и далее безнапорное спекание в среде аргона при 1400°C . Полученный материал был однофазным (Cr_2AlC).

В работе [10] шихта из хрома, алюминия и графита подвергалась безнапорному спеканию в аргоне в течение одного часа при 1200 и 1300°C . В образцах, полученных при 1200°C , содержались примеси Cr_7C_3 и Cr_2Al . В образцах, полученных при 1300°C , содержание Cr_2AlC было выше, присутствовала примесь Cr_7C_3 . Оптимальными параметрами процесса в данном случае являются температура 1300°C и мольное отношение $\text{Cr} : \text{Al} : \text{C} = 2:1,4:1$. При таких условиях содержание в продуктах реакции Cr_2AlC составило 98,17 масс.%, а Cr_7C_3 1,82 масс.%

В [11] смесь хрома, алюминия и графита в мольном отношении 2:1,4:1 подвергалась дифференциально-термическому анализу в атмосфере аргона до температуры 1250°C . При нагреве образца наблюдались эндотермические эффекты при $\sim 660^\circ\text{C}$ и $\sim 1053^\circ\text{C}$. Первый явно связан с плавлением алюминия, второй – с образованием Cr_2AlC . Дифференциально-термическим анализом в сочетании с рентгенофазовым установлено следующее. Жидкий алюминий при $700 \dots 800^\circ\text{C}$ реагирует с хромом с образованием Cr_5Al_8 . При повышении температуры до 900°C образуются фазы Cr_2Al и Cr_2AlC , причем содержание Cr_2Al превышает аналогичные значения для Cr_2AlC , Cr_5Al_8 , Cr , и C . С дальнейшим повышением температуры об-

разец состоит преимущественно из Cr_2AlC с незначительным содержанием Cr_7C_3 . Авторы объясняют образование этого карбида взаимодействием непрореагировавших хрома и углерода.

В работе [12] реагентами служили порошки хрома, алюминия и графита. Они смешивались в мольном отношении $2\text{Cr}/x\text{Al}/\text{C}$ ($x=1,0; 1,1; 1,2$) и прессовались при давлении 30 МПа. Далее следовало безнапорное спекание в течение 30 минут в среде аргона в диапазоне температур 1300...1400 °С. Полученные спеки измельчались. Рентгенофазовым анализом установлено, что при 1400 °С содержание фазы Cr_2AlC в образцах максимально. Представлен механизм синтеза этого соединения. На первой стадии в жидком алюминии растворяются хром и углерод. При повышении температуры до 850 °С образуются соединения Al_8Cr_5 и Cr_2AlC . При 1050 °С в образце также появляется фаза AlCr_2 . При 1200 °С фаза Al_8Cr_5 исчезала, появлялась фаза Cr_7C_3 . При температуре 1400 °С в образце содержится только целевое соединение – Cr_2AlC , имеющее слоистую структуру. Поэтому оно перспективно для применения в качестве антифрикционной присадки. В работе [13] при синтезе Cr_2AlC использовались два источника углерода: графит и карбид Cr_3C_2 . Установлено, что чистота Cr_2AlC зависит от температуры синтеза и используемых материалов. В обоих случаях компоненты шихты смешивались и подвергались холодному прессованию. Термообработка спрессованных образцов осуществлялась в аргоне. Для системы Cr-Al-C с мольным отношением $2\text{Cr}/1\text{Al}/1\text{C}$ Cr_2AlC с минимальным содержанием Cr_7C_3 синтезирован при 1100 °С в течение трех минут. Для системы Cr-Al- Cr_3C_2 с мольным отношением $1\text{Cr}/2\text{Al}/1\text{Cr}_3\text{C}_2$ высокочистый Cr_2AlC был синтезирован при 1050 °С в течение трех минут. При измельчении продуктов реакции в шаровой мельнице с последующей ультразвуковой обработкой размер частиц его составляет 500 нм. Ультрадисперсный Cr_2AlC показывает лучшие трибологические свойства по сравнению с широко используемой антифрикционной присадкой – MoS_2 . Авторы считают, что такой материал может быть полезен в качестве добавки к моторным маслам.

Получение из солевого расплава

В статье [14] сообщается о несложном и недорогом процессе получения высококачественного и однородного по размерам Cr_2AlC электрохимическим восстановлением спрессованной с использованием биндера (связующего) смеси порошков углерода, оксидов алюминия и трехвалентного хрома. В состав биндера входили изопропиловый и поливиниловый спирты, полиэтиленгликоль, CaCl_2 . Смесь прессовалась в таблетки, которые в электролизере служили катодом, а стержни из спектрально чистого графита – анодом. Электролитом служил чистый безводный CaCl_2 . Во время процесса в электролизер подавался аргон. Во всех случаях время электролиза составляло 22 часа, температура 850 °С. Катод после охлаждения извлекался из печи и промывался несколько раз деионизированной водой. Оптимальным является состав $1\text{Cr}_2\text{O}_3/0,75\text{Al}_2\text{O}_3/1\text{C}$, после обработки водой он содержит только фазу Cr_2AlC . Размеры частиц находятся на уровне 2 мкм. Авторы считают, что Cr_2AlC образуется трехстадийным процессом. Сначала Cr_2O_3 восстанавливается до металлического хрома, который реагирует с углеродом с образованием карбидов хрома Cr_mC_n . Затем полученные карбиды Cr_mC_n реагируют с алюминием (полученным при восстановлении оксида алюминия) с получением Cr_2AlC . Результаты растровой электронной микроскопии и дифференциально-термического анализа показывают качественную слоистую структуру и хорошую стойкость к окислению порошка Cr_2AlC . При окислении на воздухе кри-

вая TG свидетельствует о начале этого процесса с температуры 800 °С, что на 400 °С выше, чем у остальных тройных карбидов алюминия с переходными металлами. В работе [15] использовались порошки хрома и алюминия со средним размером частиц 3 мкм, графита (менее 5 мкм). Процесс осуществлялся в расплаве из хлоридов натрия и калия в мольном соотношении 1:1. Порошковые смеси реагентов были подготовлены в соответствии с мольными составами Cr: Al: C=2:1:1 и 2:1,1:1. Смеси порошков и солей в отношении 1:2, 1:1 или 2:1 смешивались в спирте 24 часа. Смесь после высушивания нагревалась в вакууме при 900...1200 °С в течение одного часа. Образующиеся блоки размалывались, многократно промывались водой, и полученные порошки высушивались. Продукты реакции состояли преимущественно из Cr₂AlC с незначительным содержанием примесей – Cr₇C₃ и Cr₂Al. В работе [16] для изготовления катода использовались оксиды алюминия, трехвалентного хрома и графит. Анодом служили графитовые стержни. Электролитом служила эвтектическая смесь хлоридов кальция и натрия. При изготовлении катода оксиды хрома и алюминия смешивались в стехиометрическом отношении. Смесь высушивалась, измельчалась. К ней добавлялся порошок графита, смесь прессовалась. Электрохимические эксперименты проводились в жидком электролите при 700 °С и напряжении 3 В. После процесса образцы удалялись из реактора, промывались водой и кислотой. Полученный материал представлял собой практически чистый Cr₂AlC.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

В публикации [17] приведены сведения по влиянию содержания в шихте Al и Al₄C₃ на состав продуктов и процесс синтеза Cr₂AlC. Мольный состав компонентов смеси был следующим: Cr₂O₃: Al: Al₄C₃=3:5x: y. Величина x менялась от 1,0 до 1,5. При x=1,0 соотношение было стехиометрическим. Реакция при точном стехиометрическом соотношении реагентов:

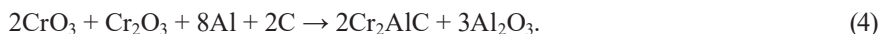


При увеличении x сверх стехиометрического температура процесса и скорость распространения фронта реакции возрастали, но снижались с увеличением содержания Al₄C₃. Кроме Cr₂AlC и Al₂O₃ полученные образцы всегда содержали примесную фазу – Cr₇C₃, содержание которой существенно снижалось при увеличении содержания в шихте Al и Al₄C₃. Для образца с соотношением Cr₂O₃: Al: Al₄C₃=3:7,5:1 (x=1,5) тепловыделение имело место с пиком температуры 1245 °С и содержание Cr₂AlC было максимальным наряду с уменьшением содержания Cr₇C₃. Al₄C₃ реагировал с Cr с образованием Cr₇C₃, Cr₂Al и Cr₂AlC. Считается целесообразным увеличение Al и Al₄C₃ сверх стехиометрического. Реагенты смешивались и подвергались холодному прессованию. Эксперименты проводились в среде аргона с предварительным нагревом шихты до 300 °С. В процессе СВС термитная реакция между Cr₂O₃ и Al не только действует как инициатор, но и способствует образованию, улучшающему механические свойства композита. Оптимальный состав шихты соответствовал соотношению Cr₂O₃: Al: Al₄C₃=3:7,5:1. В работе [18] получен литой Cr₂AlC из смеси Cr₂O₃, CrO₃, Al и C в среде инертного газа (аргон или азот) при давлении 5 МПа. Компоненты шихты смешивались, и реакция инициировалась. Процесс проходил по схеме:

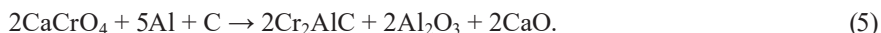




При оптимальных условиях получен материал, состоящий из Cr_2AlC и Cr_3C_2 в отношении 85:15. В работах [19, 20] в качестве шихт использовали смеси порошков оксидов хрома (III) и (VI) с алюминием и углеродом. Давление аргона в СВС-реакторе составляло 5 МПа. В экспериментах соотношения компонентов исходной смеси рассчитывали по уравнению химической реакции:



Во время горения смеси из-за высокой температуры образуются газообразные продукты (CO , CO_2 , Al_1 , AlO_1 , Al_2O_1), которые удаляются из расплава. Для устранения дефицита в исходную смесь вводят избыток алюминия и углерода. При оптимальных условиях получен материал с содержанием МАХ фазы Cr_2AlC более 95 %. Сопутствующими фазами являются Cr_5Al_8 и Cr_3C_2 . Для изучения воздействия кислотных растворов с различной концентрацией на состав полученного образца слитков измельчали в порошок и подвергали его химической обработке водными растворами HCl (30 %), HF (10 и 45 %) при комнатной температуре. Показана высокая стойкость материала на основе МАХ фазы Cr_2AlC к этим водным растворам. Даже при обработке в течение 120 часов в растворе HF (45 %) в образце остается Cr_2AlC , хотя появляется МХен Cr_2C . В работе [20] представлены экспериментальные данные по высокотемпературному синтезу литых композиционных материалов (состоящих из Cr_2AlC , карбидов и алюминидов хрома) в системе Cr-Al-C . Эксперименты выполнялись в среде аргона при давлении 5 МПа. Реагентами были хромат кальция, алюминий и углерод. Хромат кальция CaCrO_4 был выбран из следующих соображений. Он по сравнению с оксидом хрома CrO_3 более термодинамически стабилен и менее гигроскопичен. Суммарная реакция процесса:



Было установлено, что при стехиометрическом составе шихты продукты реакции состоят преимущественно из Cr_2AlC , а также Cr_7C_3 и Cr_5Al_8 . Избыток углерода сверх стехиометрического приводит к увеличению содержания Cr_2AlC , уменьшению содержания Cr_5Al_8 , исчезновению Cr_7C_3 и появлению Cr_3C_2 . Исследован процесс магнитермического получения МАХ фазы Cr_2AlC с использованием нового вида углеродного материала – отходов полиэтилена [21]. Синтез протекает по суммарной реакции:



Процесс осуществляли в автоклаве при температуре 800 °С в течение 10 часов. Продукты реакции обрабатывались для удаления примесей разбавленной соляной кислотой, дистиллированной водой и спиртом. Размер частиц Cr_2AlC составлял примерно 200 нм. По мнению авторов, предложенный процесс перспективен с позиции экологии, поскольку позволяет утилизировать отходы полиэтилена наряду с получением ценного продукта – МАХ фазы Cr_2AlC .

Горячее прессование

В работе [22] реагентами служили карбид хрома Cr_3C_2 , алюминий и хром, взятые в массовом соотношении Cr_3C_2 : Al : Cr =1:2,1:1 для получения высокочистого Cr_2AlC . Смесь термо-

обрабатывалась при 1300 °С в течение двух часов в аргоне. Полученный материал в виде спека измельчался и далее использовался для получения керамики горячим прессованием при температуре 1200 °С и давлении 50 МПа в вакууме. В работе [23] в качестве реагентов применялись алюминид хрома AlCr_2 и графит. Для получения AlCr_2 порошки алюминия и хрома смешивались в мольном отношении $\text{Al} : \text{Cr} = 1,2:2$. Далее следовало безнапорное спекание при 1100 °С в течение одного часа в среде аргона. Спеченный образец измельчался. После этого порошки AlCr_2 и графита смешивались в мольном отношении $\text{AlCr}_2 : \text{C} = 1:1$ и подвергались безнапорному спеканию в диапазоне 1050...1400 °С в среде аргона. Спеченный материал подвергался горячему прессованию в аргоне при 1400 °С в течение одного часа при давлении 20 МПа. Преимущества предложенного процесса, по мнению авторов, следующие. Он проще в технологическом отношении процессов с тремя компонентами ($\text{Cr}/\text{Al}/\text{C}$) или ($\text{Cr}/\text{Al}_4\text{C}_3/\text{C}$). Образование примесей, таких как Al_4C_3 , Cr_7C_3 , и соединений в системе $\text{Al}-\text{Cr}$ может быть предотвращено. Чистые порошки Cr_2AlC и (или) керамика могут изготавливаться в больших масштабах.

Обычно в данном случае в качестве реагентов используются простые вещества – хром, алюминий и углерод (чаще всего графит). В работе [24] реагенты в соотношении $\text{Cr} : \text{Al} : \text{C} = 2:1,1:1$ смешивались в абсолютном спирте в течение 24 часов. Далее смесь подвергали горячему прессованию при давлении 20 МПа и температуре 1400 °С в среде аргона в течение одного часа. Содержание примеси Cr_7C_3 в продуктах реакции составляло 5 %. Полученный Cr_2AlC имел по сравнению с другими МАХ-фазами высокую теплоемкость (при 25 °С и 590 Дж/(кг·К)), поэтому может быть использован в качестве теплоизолятора. В работе [25] применялись реагенты в мольном отношении $\text{Cr} : \text{Al} : \text{C} = 2:1,2:1$. Горячее прессование осуществлялось в аргоне в течение одного часа при температуре 1400 °С и давлении 30 МПа. Спеченные образцы состоят преимущественно из Cr_2AlC с примесью карбида Cr_7C_3 . Его наличие увеличивает механические свойства спеченных образцов, однако снижает величину трещиностойкости. В работе [26] керамика со средним размером частиц 2 мкм была приготовлена из простых веществ в мольном отношении $\text{Cr} : \text{Al} : \text{C} = 2:1,2:1$ горячим прессованием при 1100 °С в среде аргона за один час при давлении 30 МПа. Керамика со средним размером частиц 60 мкм получена горячим прессованием порошков AlCr_2 и C в мольном отношении 1:1 при 1400 °С при 20 МПа в течение одного часа в среде аргона. Изотермическое окисление выполнялось при 1100 и 1200 °С в течение разных промежутков времени в среде синтетического воздуха. Оба материала показали высокую стойкость к окислению из-за образования на поверхности прочной пленки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Скорость окисления керамики с высокодисперсными частицами была меньше, чем с крупнозернистыми.

Электроимпульсное спекание

В работе [27] в качестве реагентов использовали простые вещества с разным размером частиц. Для образца № 1 использовались порошки хрома, алюминия и графита с размером частиц, 32, 10 и 5 мкм соответственно, а для образца № 2–3, 3 и 5 мкм соответственно. Порошки дозировались в мольном отношении $\text{Cr} : \text{Al} : \text{C} = 2:1,1:1$ и перемешивались в абсолютном спирте 24 часа с использованием шаров из Si_3N_4 . Подготовленные смеси спекались методом ЭИС в течение 5 минут при 1400 °С и давлении 50 МПа или горячим прессованием в течение одного часа при такой же температуре и давлении 20 МПа. В обоих случаях спекание осуществлялось

в среде аргона. Результаты экспериментов показали следующее. В обоих случаях (для образцов № 1 и 2) качественная керамика получена при температуре 1400 °С. Для образцов основной фазой является Cr_2AlC с незначительным количеством Cr_7C_3 и следами Cr_2Al . При использовании измельченных порошков (образец № 2) содержание Cr_2AlC составило 99 %, а более крупнозернистых (образец № 1) – 97 %. При ЭИС твердость образца № 2 составила 5,6 ГПа, а образца № 1 – 3,9 ГПа. При реализации процесса горячего спекания твердость образца № 2 составила 4,5 ГПа, а образца № 1 – 3,5 ГПа. Дополнительным преимуществом процесса ЭИС является меньшее время спекания.

Имеются сведения [28, 29] о синтезе Cr_2AlC методом ЭИС из хрома, карбида алюминия Al_4C_3 и углерода (графита). Мольное соотношение реагентов составляло $\text{Cr}:\text{Al}:\text{C}=2:1,1:1$. Спекание выполнялось в вакууме при температуре 850...1350 °С и давлении 50 МПа. При температурах спекания выше 1250 °С в продуктах реакции находится преимущественно фаза Cr_2AlC с небольшим количеством Cr_7C_3 . Предполагается, что эта фаза образуется при диффузии в частицы Al_4C_3 хрома и углерода.

Влияние времени измельчения и температуры процесса ЭИС на микроструктурные аспекты и трибологические свойства Cr_2AlC было изучено в публикации [30]. Порошки прекурсоров смешивались в мольном отношении $\text{Cr}:\text{Al}:\text{C}=2:1,1:1$. Спекание осуществлялось в вакууме (10 Па) при давлении 30 МПа в течение 30 минут. Установлено, что в образцах, измельченных в течение двух часов, повышение температуры спекания от 1000 до 1300 °С лишь слегка увеличивает содержание Cr_2AlC в образцах – от 64,17 до 68,05 мас.%. При увеличении времени измельчения до 8 часов содержание нежелательного Cr_7C_3 значительно снижается, а Cr_2AlC увеличивается до максимального значения (97,24 мас.%). Твердость спеченных образцов находилась в пределах 4,6...6,3 ГПа. По результатам тестов по износу наилучшие показатели были характерны для образца, полученного при 8-часовом измельчении и температуре спекания 1100 °С.

В статье [31] приведены сведения по исследованию синтеза Cr_2AlC процессом ЭИС при температурах 1000, 1100 и 1200 °С и изучению твердости полученных образцов. Шихта состояла из простых веществ в элементном соотношении $\text{Cr}:\text{Al}:\text{C}=2:1,5:1$. Спекание осуществлялось в вакууме (10 Па) при 30 МПа. В продуктах реакции содержались примеси (Cr_7C_3 и Al_2O_3). Авторы считают, что процесс образования Cr_2AlC протекает следующим образом. Первоначально происходит плавление алюминия. С повышением температуры жидкий алюминий взаимодействует с хромом с образованием алюминидов Cr_3Al_8 и Cr_2Al . Синтез Cr_2AlC происходит при их реакциях с хромом и углеродом. Параллельно при взаимодействии хрома и углерода образуется некоторое количество карбида Cr_7C_3 . При температурах спекания: 1000, 1100 и 1200 °С микротвердость образцов составляла 8,52; 8,29 и 8,0 ГПа, соответственно. Уменьшение ее объясняется снижением содержания в образцах карбида Cr_7C_3 (более твердого по сравнению с карбоалюминидом).

Получение покрытий из Cr_2AlC

В качестве практического использования МАХ-фазы Cr_2AlC распространено ее применение для нанесения защитных покрытий. Для получения тонких покрытий разработаны физические (PVD) и химические (CVD) способы осаждения. Эти методы отличаются повышенной

сложностью получения однофазных покрытий и необходимостью подогрева подложки. Для получения толстых покрытий на крупногабаритных деталях применяются газотермические методы. Однако в обоих случаях покрытия не обладают необходимой фазовой чистотой. Перспективной технологией нанесения защитных покрытий является метод электроискрового осаждения (ЭИО), основанный на переносе материала электрода (анода) на деталь (катод) при импульсных разрядах в газовой среде.

В работе [32] исследован процесс низкоэнергетического пульсирующего электроискрового напыления на поверхность субстрата из титана с использованием электродов из Cr_2AlC . После отжига при $700\text{ }^\circ\text{C}$ в течение одного часа на воздухе покрытие состоит преимущественно из Cr_2AlC . Полученное покрытие показало высокую износостойкость и сравнительно низкий коэффициент трения (0,6 и 0,4 при $25\text{ }^\circ\text{C}$ и $700\text{ }^\circ\text{C}$ соответственно). Покрытия, не содержащие МАХ фазу, имеют меньшую стойкость к износу по сравнению с покрытиями, содержащими ее. В [33] изучено влияние содержания алюминия на фазовый состав и механические свойства отожженных в вакууме покрытий Al-Cr-C. Покрытия Al-Cr-C были нанесены совместным распылением таблеток Cr_2Al и Al в оптимизированной CH_4/Ar атмосфере. После 1,5 часов отжига при $750\text{ }^\circ\text{C}$ в вакууме на дифрактограммах образцов появлялись пики Cr_2AlC , а также фаз Al_8Cr_5 и Cr_7C_3 . С увеличением содержания алюминия твердость и модуль упругости покрытий увеличивались от 10,17 до 19,00 ГПа и от 198,43 до 267,62 ГПа соответственно. Однако избыточное содержание алюминия приводит к образованию фазы Al_8Cr_5 , сегрегации алюминия к границам зерен и в итоге к ухудшению механических свойств. Максимальное содержание в покрытии Cr_2AlC (86,62 мас.%) получено при нанесении состава, близкого к стехиометрическому на Cr_2AlC . Такое покрытие из-за относительно высокой твердости может быть стойким к износу. В статье [34] приведены сведения о разработке двухстадийного метода получения покрытий Cr_2AlC . Первоначально плазменной воздушной струей наносились покрытия Cr-Al-C из смеси Cr/Al/графит. Напыленное покрытие имеет слоистую структуру и состоит из Cr_7C_3 и остаточного Al. Далее следовал отжиг напыленного покрытия для трансформации его в Cr_2AlC . Образцы подвергались термообработке в среде аргона при температурах 400, 500, 600, 700 и $800\text{ }^\circ\text{C}$ в течение одного часа. С увеличением температуры содержание Al уменьшалось и появлялась фаза Cr_2AlC . Отжиг увеличивал твердость и трещиностойкость покрытий из-за образования фазы Cr_2AlC . При температуре $800\text{ }^\circ\text{C}$ содержание Cr_2AlC составило 23,7 %, а Cr_7C_3 76,3 %. Твердость покрытия при этом составляла 857 HV, трещиностойкость $1,80\text{ МПа}\cdot\text{м}^{0,5}$.

Сведения о влиянии отжига на микроструктурные изменения аморфных покрытий Cr-Al-C приведены в публикации [35]. Аморфные покрытия Cr-Al-C были нанесены магнетронным распылением образцов, состоящих из Cr_2AlC , Cr_3C_2 , Cr_7C_3 и Cr_5Al_8 с атомным соотношением Cr: Al: C=2:1:1 на подложку из ZrO_2 , стабилизированного Y_2O_3 . При отжиге аморфное покрытие Cr-Al-C первоначально при $570\text{ }^\circ\text{C}$ преобразовывалось в твердый раствор (Cr, Al) $_2$ C, а затем при $700\text{ }^\circ\text{C}$ в карбоалюминид Cr_2AlC . Агломерированные порошки карбида хрома Cr_3C_2 , алюминия и хрома с разным содержанием алюминия ($x=0,2\dots1,5$) использовались для приготовления композиционных покрытий Cr-Al-C напылением воздушной плазмой с последующим отжигом [36]. В данной работе авторы сообщают о том, что при отжиге при температурах $500\dots700\text{ }^\circ\text{C}$ происходил незначительный переход фазы (Cr, Al) $_x$ C в фазу Cr_2AlC . При более высоких температурах ($700\dots800\text{ }^\circ\text{C}$) переход (Cr, Al) $_x$ C \rightarrow Cr_2AlC интенсифицируется, однако содержание

фазы Cr_2AlC в покрытии все еще незначительно. Отжиг в области температур 900...1000 °C привел к тому, что покрытие практически полностью состояло из Cr_2AlC . Твердость его при этом составляла 770...780 HV, а трещиностойкость 2,98 МПа·м^{0,5}. Практически такая же информация изложена в статье [37]. При плазменном напылении агломератов $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Al-Cr}$ с разным содержанием алюминия в соответствии с мольным отношением $\text{Cr}_3\text{C}_2 : \text{Al} : \text{Cr} = 1 : x : 1$ (где $x=0,5; 1,0; 2,0; 3,0$) на углеродистую сталь нанесенное покрытие состоит из Cr_2AlC , Cr_3C_2 , Cr_7C_3 и нестабильного соединения $(\text{Cr}, \text{Al})\text{C}_x$. Отжиг покрытия не проводился. При увеличении содержания алюминия (от $x=0,5$ до $x=3,0$) твердость незначительно снижалась (от 11,33 до 10,10 ГПа), а трещиностойкость находилась примерно на одном уровне (~ 2,5 МПа·м^{0,5}). Авторы считают, что предложенная агломерированная смесь $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Al-Cr}$ может успешно заменить коммерческую МАХ-фазу Cr_2AlC при нанесении покрытий.

3. Свойства МАХ-фазы Cr_2AlC

Общезвестно, что МАХ-фазы обладают как свойствами металлов, так и свойствами керамики. Так, МАХ-фаза Cr_2AlC имеет относительно низкую твердость (3,5...5,5 ГПа), высокие механические свойства при комнатной температуре (модуль упругости 278...288 ГПа, прочность на изгиб 378...494 МПа и прочность на сжатие 625...1159 МПа), высокую электро- (до $2,3 \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$) и теплопроводность (17,5...22,5 Вт/(м·К)), прекрасную стойкость к окислению при 800...1100 °C. Эти во многом уникальные свойства делают МАХ-фазу Cr_2AlC перспективной для ряда применений [38, 39].

Информация о свойствах другого характера приведена ниже.

В работе [40] образцы выдерживались в автоклаве в воде при 300 °C, давлении 12 МПа, < 5 ppm O_2 , 3 ppm H_2 , 2 ppm Li (LiOH) в течение 28 суток. Примерно при таких параметрах вода находится в системах охлаждения атомных реакторов. Установлено, что Cr_2AlC в таких условиях имеет высокую коррозионную стойкость. Это приписывается значительному содержанию хрома и алюминия, что приводит к образованию наружного пассивного слоя из оксида хрома и внутреннего слоя из оксида алюминия. В работе [41] изучены процессы окисления и коррозионной стойкости Cr_2AlC при температуре 750 °C. При тесте на окисление образцы выдерживались в среде воздуха при этой температуре 168 часов. После окисления на поверхности образцов были обнаружены Al_2O_3 и Cr_7C_3 . Эти слои плотные, поэтому стойкость к окислению Cr_2AlC велика. Тестирование на коррозию продолжалось 240 часов при парциальном давлении водяного пара 6500 Па. До теста насыщенный раствор NaCl напылялся на поверхность образца. После тестирования установлено, что оксидный слой на поверхности подразделяется на два слоя: наружный из Al_2O_3 и нижний из Cr_7C_3 . Из-за испарения продуктов реакции (HCl , CO , CO_2) поверхностный слой получается пористым, поэтому стойкость Cr_2AlC к горячей коррозии в присутствии NaCl невелика. В работе [42] покрытия были изготовлены дуговым распылением с последующим отжигом. Покрытие наносилось распылением таблеток из хрома и алюминия в среде Ar/CH_4 на сплав Hastelloy (Cr 23 %, Mo 16 %, остальное Ni). Отжиг проводился в течение пяти часов при 700 °C в вакууме (10^{-3} Па). Изотермическое окисление проводилось в потоке воздуха в течение 40 часов в интервале температур 900...1100 °C. Даже при 1100 °C покрытие на поверхности оставалось прочным. Это приписывается образованию плотного наружного слоя Al_2O_3 , а под ним слоя $(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$. В работе [43] изучен процесс окисления МАХ-фазы

Cr_2AlC в температурном диапазоне 800...1500 °С. Образцы готовились из хрома, карбида хрома и алюминия смешением в мольном отношении Cr: Cr_3C_2 : Al=0,525:0,475:1,2. Горячее изостатическое прессование осуществлялось в аргоне при давлении 150 МПа при температуре 1400 °С в течение 4 часов. Процесс окисления проводился в течение 1000 часов. На поверхности Cr_2AlC образовывался слой Cr_7C_3 , а на нем – наружный плотный слой Al_2O_3 . Увеличение температуры или времени процесса приводило к увеличению содержания оксида хрома в корунде.

Тесты на высокотемпературное окисление при контролируемой влажности воздуха проведены в [44]. Образцы готовились из хрома, алюминия и графита в мольном отношении Cr: Al: C=2:1,02:0,97. Спекание выполнялось методом ЭИС в вакууме при 1200 °С и давлении 30 МПа. При тестах в сухом воздухе образцы выдерживались при 800 и 1500 °С в течение 100 часов. При тестах во влажном воздухе время составляло 40 часов при температурах 1000, 1200 и 1400 °С. Давление паров воды составляло 1700, 3400 и 5100 Па. Природа процесса окисления была одинакова как для сухого, так и для влажного воздуха. На поверхности образовывалась плотная пленка Al_2O_3 , ниже появлялся подслой Cr_7C_3 . То есть водяные пары не влияют существенно на процесс окисления Cr_2AlC . В работе [45] в качестве субстрата использовался суперсплав K417G на основе никеля. На него наносился слой Cr_2AlC , а на него слой сплава NiCrAlY (Ni – основа, 27 % Cr, 11 % Al, 0,5 % Y). Покрытия наносились магнетронным напылением. Таким образом, Cr_2AlC являлся промежуточным защитным слоем. Испытывалась стойкость к окислению покрытия при 1000 °С. Авторами получены следующие результаты. Применение промежуточного слоя из Cr_2AlC эффективно предотвращало диффузию Al из NiCrAlY в субстрат. Также переходной слой снабжает алюминием покрытие NiCrAlY, что увеличивает срок его службы. Кроме того, Cr_2AlC , Cr_7C_3 и Cr_{23}C_6 по величинам коэффициентов термического расширения сопоставимы с субстратом и покрытием, что препятствует появлению трещин при циклическом окислении. В работе [46] изучена стойкость к окислению на воздухе при 700 и 800 °С и механические свойства покрытия из МАХ-фазы на основе Cr_2AlC на сплаве Ti-48Al-2Cr-2Nb (ат.%). Покрытия были получены магнетронным распылением с последующим отжигом. Стойкость титанового сплава к окислению существенно увеличивалась из-за образования защитной пленки $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$. Во время окисления алюминий диффундирует в субстрат, в покрытии появляется его дефицит и образуются фазы Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 , а также Cr_2Al . При достаточном времени окисления на поверхности образуются фазы: $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{Cr}_7\text{C}_3+\text{Cr}_{23}\text{C}_6$; Cr_2Al ; TiC; Ti-Al-C; TiAl_2 .

Термическая стабильность и селективное азотирование Cr_2AlC в азоте при высоких температурах изучены в статье [47]. Cr_2AlC начинал разлагаться в азоте при температуре 1073 К. Селективное азотирование приводило к образованию фазы AlN. Конечными продуктами процесса азотирования являлись фазы AlN, Cr_7C_3 и Cr_3C_2 . По мере прохождения реакции в образце появлялись микропоры, что облегчало диффузию азота внутрь образца. При нагреве образца в азоте прирост массы начинался с 1073 К, но значительных тепловых эффектов до 1800 К не наблюдалось. При 1273 К в образце зарегистрированы следующие фазы: Cr_2AlC , Al_8Cr_5 , AlCr₂, Cr_7C_3 , Cr_3C_2 , AlN (последние пять на следовом уровне). При 1773 К присутствовали фазы Cr_3C_2 , AlN, Cr_7C_3 (последняя на следовом уровне). Фаза Cr_2AlC исчезала выше температуры 1473 К. Образование поверхностного слоя AlN препятствует распространению реакции вглубь образца.

В работе [48] изучена стойкость Cr_2AlC к термическим ударам. Полностью плотный материал с размером частиц ~ 60 мкм был получен горячим прессованием AlCr_2 и C в мольном отношении 1:1 при температуре 1400 °C и давлении 20 МПа в течение одного часа в аргоне. Термоудары выполнялись закаливанием в воде при 25 °C с температуры нагрева ($825\dots 1325$ °C). Установлено, что керамика Cr_2AlC обладает способностью к самозалечиванию, поэтому поврежденные образцы сохраняют механические свойства. Из-за комбинации невосприимчивости к тепловым ударам и прекрасных высокотемпературных свойств эта керамика перспективна для тех областей, в которых имеют место значительные изменения температур и термические удары.

В работе [49] сообщается, что покрытия из МАХ-фазы Cr_2AlC имеют прекрасную стойкость к окислению и горячей коррозии, но характеризуются сравнительно низкой твердостью и трещиностойкостью, также и потерей смазывающих свойств при высоких температурах. Показано, что твердость покрытий из МАХ-фазы Cr_2AlC увеличивается на $34,3$ % при частичной замене хрома ванадием (на 47 %). Кроме того, при тестах на высокотемпературную трибometriю применительно к коэффициенту трения скорость износа покрытий при 900 °C против шаров Al_2O_3 была снижена на 47 %. Это может быть приписано образованию расплавленной V_2O_5 , обволакивающей твердые зерна $(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$, что обеспечивает жидкофазную смазку, а также предотвращает износ покрытия. Покрытия Cr-V-Al-C с разным содержанием V [$(\text{Cr}_{0,76}\text{V}_{0,24})_2\text{AlC}$ и $(\text{Cr}_{0,53}\text{V}_{0,47})_2\text{AlC}$] были нанесены комбинированным дуговым магнетронным распылением на подложки из сплава Ni-Cr и из твердого сплава. По сравнению с покрытием Cr_2AlC у покрытия из $(\text{Cr}_{0,53}\text{V}_{0,47})_2\text{AlC}$ увеличиваются значения твердости и модуля упругости на $34,3$ и $23,6$ % соответственно. При испытаниях на трение при 900 °C для покрытия Cr_2AlC поверхностный слой состоял из Cr_2O_3 , $(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$, Cr_2AlC , Cr_xC_y . Для покрытия $(\text{Cr}_{0,76}\text{V}_{0,24})_2\text{AlC}$ поверхностный слой состоял из V_2O_5 , $(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$, Ni-V-O . Для покрытия $(\text{Cr}_{0,53}\text{V}_{0,47})_2\text{AlC}$ поверхностный слой состоял из V_2O_5 и $(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$. Коэффициенты трения с увеличением содержания ванадия снижались и составляли $0,36$; $0,35$ и $0,27$ соответственно. По этой причине использование ванадия в покрытиях из МАХ-фаз перспективно.

В работе [50] изучена абляция Cr_2AlC в кислородно-ацетиленовом пламени. Изучены изменения микроструктуры и фазового состава. Керамика была получена из порошков AlCr_2 и углерода горячим прессованием при 1400 °C при 20 МПа в течение одного часа в среде аргона. Скорости подачи кислорода и ацетилена составляли 1512 л/час и 1116 л/час соответственно. Выдержка в факеле пламени составляла 30 и 60 с. После абляции в течение 60 с в поверхностном слое образца помимо Cr_2AlC обнаружены следующие соединения: Al_8Cr_5 , Cr_3C_2 и Cr_7C_3 . Результаты экспериментов показали, что это соединение обладает высокими стойкостью к окислению, к термическим ударам и способностью к самозалечиванию трещин.

Следует отметить, что коррозионная стойкость МАХ-фаз в жидких тяжелых металлах изучена недостаточно. В работе [51] приведены сведения о коррозионной стойкости МАХ-фазы Cr_2AlC в расплаве свинца, содержащего 10^{-6} мас.% кислорода, при 600 °C в течение 3200 часов. Покрытия, в том числе Cr_2AlC , были изготовлены осаждением из парогазовой фазы с последующим отжигом. После проведения испытаний на поверхности субстрата образовывалась оксидная пленка. Она имела небольшую толщину ($\sim 0,3$ мкм) и состояла из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с небольшим содержанием Cr_2O_3 . Также в поверхностном слое присутствовала фаза Cr_7C_3 . По стойкости

к кислороду в расплавленном свинце МАХ-фазы расположены в следующем порядке: $\text{Cr}_2\text{AlC} > \text{Ti}_2\text{AlC} > \text{Ti}_3\text{AlC}_2 > \text{V}_2\text{AlC}$.

4. Возможные области применения

В работе [3] показано, что Cr_2AlC может служить эффективным катализатором при разложении под действием солнечного света токсичного материала – синтетического красителя II класса опасности малахитового зеленого. Степень разложения составляет 99 %. Высказывается мнение [4], что Cr_2AlC вследствие высокой стойкости к окислению и механической прочности при высоких температурах может использоваться в качестве отдельных узлов теплообменников. В публикации [52] сообщается о возможности использования Cr_2AlC в коллекторах солнечной энергии благодаря его оптическим свойствам и стойкости к солевым расплавам. В работе [53] изучено влияние добавок наночастиц Cr_2AlC на трибологические свойства машинного масла 5W-30. Они снижали коэффициент трения на 22 % и оказались более эффективными по сравнению с такими антифрикционными присадками, как h-BN и MoS_2 .

Сведения о влиянии частиц Cr_2AlC на дисперсионное упрочнение хромистой ферритно-мартенситной стали CLF-1 (8 мас.% Cr) приведены в статье [54]. Частицы Cr_2AlC дают большее дисперсионное упрочнение по сравнению с Al_4C_3 и Ti_3SiC_2 из-за меньших размеров частиц и большей плотности. Это привело к существенной величине относительного удлинения (18,5 %), то есть улучшилась пластичность. В работе [55] приведены сведения о взаимодействии суперсплава на основе никеля Inconel-718 с Cr_2AlC . Хорошее сцепление суперсплава с Cr_2AlC достигается при горячем прессовании при 1000 °C и давлении 2 МПа. При этом происходит диффузия Cr и Ni из суперсплава в Cr_2AlC . По результатам двадцати термических циклов от комнатной температуры до 1000 °C установлено, что трещины, отслоения и другие поверхностные дефекты отсутствуют, поэтому МАХ-фаза Cr_2AlC может быть использована для защиты от окисления этого сплава.

В работе [56] изучена стойкость к окислению покрытий Cr_2AlC на субстрате из сплава Ti-48Al-2Cr-Nb (ат.%) при 700 и 800 °C на воздухе. Покрытия были получены магнетронным распылением с последующим отжигом в аргоне. Стойкость к окислению этого сплава высока из-за образования защитного слоя $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$. Во время окисления алюминий диффундирует из покрытия в субстрат. Вследствие этого преобладающими фазами в покрытии становятся Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 и Cr_2Al . Качество покрытия в начальный момент времени высокое, однако при действии высоких температур оно снижается.

Перспективной представляется возможность использования МАХ-фазы Cr_2AlC для получения двумерного карбида (МХена) Cr_2CT_x путем селективного вытравливания алюминия. Процессы получения МХенов осуществляются обработкой МАХ-фаз фтористоводородной кислотой или ее солями (LiF, NaF, KF, NH_4F) в кислой среде. В формуле МХенов T_x – поверхностные функциональные группы (–OH, =O, –F и др.), которые присоединяются к атомам переходных металлов МХенов в растворах в процессе получения и последующих технологических операций. Этот класс материалов представляет большой интерес из-за уникальной слоистой структуры, гидрофильной поверхности, высокой электропроводности, стабильности при высоких температурах. Поэтому они перспективны для применения в ряде отраслей промышленности и науки [2, 57].

Сообщается [58], что МХен Cr_2C был получен обработкой МАХ-фазы Cr_2AlC фторидом натрия и соляной кислотой. Оптимальная температура выщелачивания составляла 9°C . Ультразвуковая обработка интенсифицирует этот процесс. Изучение полученного материала показало, что он обладает магнитными свойствами.

Приводятся сведения [59, 60] о том, что МХен Cr_2C может эффективно адсорбировать водород, до 7,6 % от массы материала. Проблема получения водорода как экологически безопасного топлива для «зеленой» энергетики очень актуальна. В работе [61] сообщается, что МХен Cr_2CT_x (T_x – поверхностная функциональная группа =O) может служить более эффективным катализатором по сравнению с металлами платиновой группы в реакциях получения водорода электрохимическим разложением воды.

В работе [62] обработка МАХ-фазы Cr_2AlC для получения Cr_2CT_x осуществлена H_2SO_4 и Li F. При этом получен композит $\text{Cr}_2\text{C} + \text{Cr}_2\text{CT}_x$ (T_x – поверхностная функциональная группа =O). Электрохимические тесты показали, что данный композит превышает при получении водорода электрохимическим разложением воды по эксплуатационным характеристикам такой катализатор, как платина. Каталитические свойства полученного материала не ослабли после 160 часов эксплуатации.

5. Заключение

Приведены сведения о методах получения, основных свойствах и возможных областях применения МАХ-фазы Cr_2AlC . В порошкообразном виде Cr_2AlC получается безнапорным спеканием или из солевого расплава. Процессом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) обычно изготавливаются литые образцы. Керамика Cr_2AlC может быть получена горячим прессованием и электроискровым плазменным спеканием (ЭИС). Покрытия обычно изготавливаются магнетронным напылением на субстрат. Для придания необходимых качеств такому покрытию после напыления следует отжиг. МАХ-фаза Cr_2AlC (как и все аналогичные соединения) обладает свойствами как металлов, так и керамики. Кроме того, она обладает стойкостью к высокотемпературному окислению, коррозионной и термической стойкостью. Принципиально возможно использование этого соединения в коллекторах солнечной энергии, в качестве катализатора, антифрикционной присадки в машинное масло, для дисперсионного упрочнения хромистой стали. Кроме того, Cr_2AlC является прекурсором для изготовления МХена Cr_2AlC . Этот материал может быть использован в качестве катализатора при электрохимическом разложении воды с целью получения водорода – перспективного экологически чистого топлива, а также адсорбента.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы / References

[1] Сметкин А. А., Майорова Ю. К. Свойства материалов на основе МАХ-фаз (Обзор). *ВЕСТНИК ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение*, 2015, 17(4), 120–138. [Smetkin A. A., Mayorova Yu. K. Properties of materials based on MAX phases (Review). *BULLETIN OF PNIPU. Mechanical engineering, materials science*, 2015, 17(4), 120–138 (In Rus.).]

[2] Gonzalez-Julian J. Processing of MAX phases: from synthesis to applications. *Journal of the American Ceramic Society*. 2021, 104, 659–690.

[3] Reghunath B. S., Davis D., Devi K. R.S. Synthesis and characterization of Cr_2AlC MAX phase for photocatalytic applications. *Chemosphere*. 2021, 283, 131281.

[4] Tabares E., Kitzmantel M., Neubauer E., Jimenez-Morales A., Tsipas S. A. Extrusion-based additive manufacturing of Ti_3SiC_2 and Cr_2AlC MAX phases as candidates for high temperature heat exchanges. *Journal of the European Ceramic Society*. 2022, 42, 841–849.

[5] Panigrahi B. B., Chu M.-C., Kim Y.-I., Cho S.-J., Gracio J. J. Reaction synthesis and pressureless sintering of Cr_2AlC powder. *Journal of the American Ceramic Society*. 2010, 93, 1530–1533.

[6] Duan X., Chen L., Jia D., Zhou Y., Van der Zwaag S., Sloof W. G. Synthesis of high-purity, isotropic or textured Cr_2AlC bulk ceramics by spark plasma sintering of pressure-less sintered powder. *Journal of the European Ceramic Society*. 2015, 35, 1393–1400.

[7] Rajkumar Y., Panigrahi B. B. Thermodynamic assessments and mechanically activated synthesis of ultrafine Cr_2AlC MAX phase powders. *Advanced Powder Technology*. 2017, 17, 732–739.

[8] Oh H.-C., Lee S.-H, Choi S.-C. The reaction mechanism for the low temperature synthesis of Cr_2AlC under electronic field. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014, 587, 296–302.

[9] Yan M., Duan X., Zhang Z., Liao X., Zhang X., Qiu B., Wei Z., He P., Rao J., Jia D., Zhou Y. Effect of ball milling treatment on the microstructures and properties of Cr_2AlC powders and hot pressed bulk ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2019, 39, 5140–5148.

[10] Sharma P., Pandey O. P. Non-isothermal oxidation kinetics of nano-laminated Cr_2AlC MAX phase. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019, 773, 872–882.

[11] Sharma P., Pandey O. P. Thermal kinetics involved during the solid-state synthesis of Cr_2AlC MAX phase. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2021, 143, 3997–4008.

[12] Xue M., Zhang X., Tang H., Li C. Synthesis of high purity Cr_2AlC nanolamellas with improved tribological properties for oil-based additives. *RSC Advances*. 2014, 4, 39280–39286.

[13] Tan L., Guan C., Tian Y., Dang P., Wang S., Li J., Li W., Zhao Z. Synthesis and tribological properties of ultrafine Cr_2AlC MAX phase. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2019, 127, 754–760.

[14] Liu P., Hu M., Hu L., Yin M., Wu H. Fabrication of Cr_2AlC powder by molten salt electrolysis at 850 °C with good oxidation resistance. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020, 826, 154003.

[15] Tian W.-B., Wang P.-L., Can Y.-M., Zhang G.-J. Cr_2AlC powders prepared by molten salt method. *Journal of Alloys and Compounds*. 2008, 461, 5–10.

[16] Abdelkader A. M. Molten salts electrochemical synthesis of Cr_2AlC . *Journal of the European Ceramic Society*. 2016, 36, 33–42.

[17] Yeh L. C., Cuo C. W. Effect of Al and Al_4C_3 contents on combustion synthesis of Cr_2AlC from Cr_2O_3 -Al- Al_4C_3 powder compacts. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011, 509, 651–655.

[18] Miloserdov P. A., Gorshkov V. A., Yuxhvid V. I. High-temperature synthesis of cast Cr_2AlC at an inert gas overpressure. *Inorganic Materials*. 2013, 49, 781–785.

[19] Горшков В. А., Милосердов П. А., Лугинина М. А., Сачкова Н. В., Беликова А. Ф. Высокотемпературный синтез литого материала с максимальным содержанием МАХ-фазы Cr_2AlC . *Неорганические материалы*, 2017, 53(3), 260–266. [Gorshkov V. A., Miloserdov P. A., Luginina M. A., Sachkova N. V., Belikova A. F. High-temperature synthesis of cast material with a maximum content of MAX phase Cr_2AlC . *Inorganic Materials*, 2017, 53(3), 260–266 (In Rus.)].

- [20] Gorshkov V.A., Miloserdov P.A., Sachkova N.V. High-temperature synthesis of cast materials based on the MAX phase Cr_2AlC using $\text{CaCrO}_4 + \text{Al} + \text{C}$ mixtures. *Inorganic Materials*. 2020, 56, 321–327.
- [21] Wang L., Dai W., Zhang K., Mei T., Zhuang H., Song S., Yang S., Zhou Q., Qian Y. One step conversion of waste polyethylene to Cr_3C_2 nanorods and Cr_2AlC particles under mild conditions. *Inorganic Chemistry Frontiers*. 2018, 5, 2893–2897.
- [22] Li X., Badie S., Gonzalez-Julian J., Schwaiger R., Malzbender J. Abrasive behavior of M_2AlC MAX phase materials and its relation to the brittleness index. *Ceramics International*. 2022, 48, 19501–19506.
- [23] Xiao L.-O., Li S.-B., Song G., Sloof W.G. Synthesis and thermal stability of Cr_2AlC . *Journal of the European Ceramic Society*. 2011, 31, 1497–1502.
- [24] Tian W., Wang P., Zhang G., Kan Y., Li Y., Yan D. Synthesis and thermal and electrical properties of bulk Cr_2AlC . *Scripta Materialia*. 2006, 54, 841–846.
- [25] Ying G., He X., Li M., Han W., He F., Du S. Synthesis and mechanical properties of high-purity Cr_2AlC ceramics. *Materials Science and Engineering A*. 2011, 528, 2635–2640.
- [26] Li S., Chen X., Zhou Y., Song G. Influence of grain size on high temperature oxidation behavior of Cr_2AlC ceramics. *Ceramics International*. 2013, 39, 2715–2721.
- [27] Tian W., Vanmeensel K., Wang P., Zhang G., Li Y., Vleugels G., Van der Biest O. Synthesis and characterization of Cr_2AlC ceramics prepared by spark plasma sintering. *Materials Letters*. 2007, 61, 4442–4445.
- [28] Tian W., Sun Z., Du Y., Hashimoto H. Synthesis reaction of Cr_2AlC from $\text{Cr}-\text{Al}_4\text{C}_3-\text{C}$ by pulse discharge sintering. *Materials Letters*. 2008, 62, 3852–3855.
- [29] Sun Z., Hashimoto H., Tian W., Zou Y. Synthesis of the MAX phases by pulse discharge sintering. *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2010, 7, 704–718.
- [30] Shamsipoor A., Farvizi M., Razavi M., Keynavi A. Influences of processing parameters on the microstructure and wear performance of Cr_2AlC MAX phase prepared by spark plasma sintering method. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020, 815, 153245.
- [31] Zakeri-Shahroudi F., Ghasemi B., Abdolapour H., Razavi M. Sintering behavior of Cr_2AlC MAX phase synthesized by spark plasma sintering. *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2022, 19, 1309–1318.
- [32] Zamulaeva E.I., Levashov E.A., Skryleva E.A., Sviridova T.A., Kiryukhatsev-Korneev Ph.V. Conditions for formation of MAX phase Cr_2AlC in electrospark coating deposited onto titanium alloy. *Surface & Coating Technology*. 2016, 298, 15–23.
- [33] Liu J., Zuo X., Wang Z., Wang L., Wu X., Ke P., Wang A. Fabrication and mechanical properties of high purity of Cr_2AlC coatings by adjustable Al contents. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018, 753, 11–17.
- [34] Zhang F., Yan S., Li C., Ding Y., He J., Yin F. Synthesis and characterization of MAX phase Cr_2AlC based composite coatings by plasma spraying and post annealing. *Journal of the European Ceramic Society*. 2019, 39, 5132–5139.
- [35] Zhang Z., Qian Y., Hu J., Zuo J., Li M. Effect of annealing on microstructure evolution and corrosion resistance of an amorphous Cr-Al-C coatings. *Corrosion Science*. 2021, 178, 109062.
- [36] Zhang F., Yu G., Yan S., Chen J., Wang L., Yun F. Influence of Al content and post-annealing on synthesis and mechanical properties of plasma sprayed Cr-Al-C composite coatings. *Ceramics International*. 2022, 48, 17343–17351.

[37] Zhang F., Yu G., Yan S., Chen J., Ma H., Yun F. Characterization and reaction mechanism of in-situ micro-laminated Cr_2AlC coatings by plasma spraying $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{Al}/\text{C}$ powder mixtures. *Surface & Coating Technology*. 2023, 456, 129271.

[38] Barsoum M. W., Brodtkin D., El-Radhy T. Layered machinable ceramics for high temperature applications. *Scripta Materialia*. 1996, 36, 535–541.

[39] Tian W.-b., Wang P.-l., Zhang G.-j., Kan Y.-m., Li Y.-h. Mechanical properties of Cr_2AlC ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 2017, 90(5), 1663–1666.

[40] Ward J., Bowden D., Prestat E., Holdsworth S., Steward D., Barsoum M. W., Preuss M., Francel P. Corrosion performance of Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 and Cr_2AlC MAX phases in simulated primary water conditions. *Corrosion Science*. 2018, 139, 444–453.

[41] Li H., Wang S., Wu G., Zhou D., Pu J., Yu M., Wang Q., Sun Q. Oxidation and hot corrosion behaviors of MAX-phase Ti_3SiC_2 , Ti_2AlC , Cr_2AlC . *Ceramics International*. 2022, 48, 26618–26628.

[42] Wang Z., Ma G., Liu L., Wang L., Ke P., Xie Q., Wang A. High-performance Cr_2AlC MAX phase coatings: Oxidation mechanisms in the 900–1100 °C temperature range. *Corrosion Science*. 2020, 167, 108492.

[43] Zuber A., Gauthier-Brunet V., Roger J., Gonzalez-Julian J., Ouisse T., Dubois S. Towards a better understanding of the high-temperature oxidation of MAX phase Cr_2AlC . *Journal of the European Ceramic Society*. 2022, 42, 2089–2096.

[44] Zuber A., Gauthier-Brunet V., Roger J., Gonzalez-Julian J., Ouisse T., Dubois S. Cr_2AlC high temperature oxidation under dry and wet air: Understanding of the oxidation mechanism. *Journal of the European Ceramic Society*. 2023, 43, 5159–5167.

[45] Li Y., Hu J., Li J., Ma K., Wang W., Zhang X., Zhang Y., Li M. Microstructure evolution and cyclic oxidation performance of Cr_2AlC transition layer as active diffusion barrier for Ni-based superalloy and NiCrAlY coatings. *Corrosion Science*. 2023, 222, 11416.

[46] Mengis L., Ockay C., Laska N., Galetz M. G. Synthesis, oxidation resistance and mechanical properties of a Cr_2AlC -based MAX-phase coating on TiAl. *Intermetallics*. 2023, 163, 108039.

[47] Hing G., Wan H., Deng C., Di Y., Ding J., Ma B., Wang Z., Zhu H., Yu C. Thermal stability and selective nitridation of Cr_2AlC in nitrogen at elevated temperatures. *Ceramics International*. 2022, 48, 33151–33159.

[48] Li S., Li H., Zhou Y., Zhou H. Mechanism of abnormal thermal shock behavior of Cr_2AlC . *Journal of the European Ceramic Society*. 2014, 34, 1083–1088.

[49] Wang Z., Wang C., Zhang Y., Wang A., Ke P. M-site solid solution of vanadium enables the promising mechanism and high-temperature tribological properties of Cr_2AlC coatings. *Materials & Design*. 2022, 222, 111060.

[50] Hu S., Li S., Li H., Zhou Y. Oxyacetylene torch testing and microstructural characterization of a Cr_2AlC ceramic. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018, 740, 77–81.

[51] Shi H., Azmi R., Han L., Tang C., Weisenburger A., Heinzl A., Maibach J., Stüber M., Wang K., Müller G. Corrosion behavior of Al-containing MAX-phase coatings exposed to oxygen containing molten Pb at 600 °C. *Corrosion Science*. 2022, 201, 110275.

[52] Azina K., Badie S., Litnovsky A., Silverstoni L., Sani E., Gonzalez-Julian J. Optical properties and corrosion resistance of Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 and Cr_2AlC as candidates for concentrated solar power receivers. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2023, 259, 112433.

- [53] Davis D., Shah A.F., Panigrahi B.P., Singh S. Effect of Cr₂AlC nanolamelle addition on tribological properties of 5W-30 engine oil. *Applied Surface Science*. 2019, 493, 1098–1105.
- [54] Yang S., Chen J., Chen P., Feng K., Li Q. Effect of Cr₂AlC particle on the dispersion strengthening of CLF-1 steel. *Fusion Engineering and Design*. 2022, 177, 113076.
- [55] Sokol M., Yang J., Keshavan H., Barsoum M. W. Bonding and oxidation protection of Ti₂AlC and Cr₂AlC for a Ni-based superalloy. *Journal of the European Ceramic Society*. 2019, 39, 878–882.
- [56] Mengis L., Ockay C., Laska N., Galetz M. G. Synthesis, oxidation resistance and mechanical properties of a Cr₂AlC-based MAX-phase coating on TiAl. *Intermetallics*. 2023, 163, 108039.
- [57] Шабалин И. Л. Перспективы нанотехнологии и дизайна материалов на основе тугоплавких соединений. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*, 2018, 4, 73–81. [Shabalin I. L. Prospects of nanotechnology and design of materials based on refractory compounds. *News of universities. Powder metallurgy and functional coatings*, 2018, 4, 73–81 (In Rus.)].
- [58] Akinola O., Chakraborty I., Celio H., Akinwande D., Incorvia J.A.C. Synthesis and characterization of Cr₂C MXenes. *Journal of Materials Research*. 2021, 36, 1980–1989.
- [59] Yadav A., Dashora A., Patel N., Miotello A., Press M., Kothari D.C. Study of 2D MXene Cr₂C material for hydrogen storage using density functional theory. *Applied Surface Science*. 2016, 389, 88–95.
- [60] Sun S., Liao C., Hafez A. M., Zhu H., Wu S. Two-dimensional MXenes for energy storage. *Chemical Engineering Journal*. 2018, 338, 27–45.
- [61] Cheng Y. W., Dai J. H., Zhang Y. M., Song Y. Transition method modification and carbon vacancy promoted Cr₂(CO₂) MXenes: a new opportunity for a highly active catalyst for the hydrogen evolution reaction. *Journal of Materials Chemistry A*. 2018, 42, 20956–20965.
- [62] Zou X., Liu H., Hu H., Wu X., Han X., Kang J., Reddy K. M. A simple approach to synthesis Cr₂CT_x MXene for efficient hydrogen evolution reaction. *Materials Today Energy*. 2021, 20, 100688.