

**CURRENT STATUS OF THE TECHNOLOGIES OF VACUUM DEPOSITION
OF COATINGS FROM THE Ti-AL-C MAX PHASES***Alexey Andreevich Maslov ^a, Kamil Nurullaevich Ramazanov*

Ufa University of Science and Technology, 32 Zaki Validi st., Ufa, 450076 Russia

^a alexey.maslov2011@yandex.ru

ABSTRACT

Modern industry makes ever-increasing demands on structural materials and coatings to ensure the desired functionality of products, and researchers are devoting more and more work to find new materials to provide the desired properties. Among many promising materials, a special place is occupied by the so-called $M_{n+1}AX_n$ (MAX) phases of various systems, which combine the properties of metals and ceramics. Among the most studied are the Ti-Al-C MAX phases, which have high mechanical properties and oxidation resistance at 1400 °C. This paper presents a review of the current level of development of methods for obtaining coatings from MAX phases of Ti-Al-C by physical vapor deposition (PVD) technology. The publications mainly devoted to magnetron sputtering in various configurations, for example, with unbalancing, in HiPIMS mode, as well as to cathodic-arc deposition, since these methods are among the most widespread methods of vacuum deposition of coatings. The functional properties of the resulting coatings are discussed, with a special interest in oxidation resistance in high-temperature environments.

KEYWORDS

Magnetron sputtering; cathodic arc deposition; MAX phase; oxidation resistance.

**ТЕКУЩЕЕ СОСТОЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ ВАКУУМНОГО ОСАЖДЕНИЯ
ПОКРЫТИЙ ИЗ MAX ФАЗ Ti-AL-C***Алексей Андреевич Маслов ^a, Камилль Нуруллаевич Рамазанов*

Уфимский университет науки и технологий, 450076, Россия, Уфа, ул. Заки Валиди, 32

^a alexey.maslov2011@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Современная промышленность предъявляет постоянно растущие запросы к конструкционным материалам и покрытиям, призванным обеспечить нужную функциональность изделий, исследователи посвящают все больше и больше работ поиску новых материалов для обеспечения нужных свойств. Среди множества перспективных материалов особое место занимают так называемые $M_{n+1}AX_n$ (MAX) фазы различных систем, сочетающие в себе свойства металлов

и керамик. Одними из наиболее изученных являются МАХ фазы системы Ti-Al-C, имеющие высокие механические характеристики и устойчивость к окислению при температуре 1400 °С. В данной работе представлен обзор текущего уровня развития методов получения покрытий из МАХ фаз Ti-Al-C технологией физического осаждения паров (PVD). Рассмотрены публикации, преимущественно посвященные магнетронному напылению в различных конфигурациях, например, с разбалансировкой, в режиме HiPIMS, а также катодно-дуговому осаждению, поскольку эти методы являются одними из самых распространенных методов вакуумного нанесения покрытий. Рассмотрены функциональные свойства получаемых покрытий, предметом особого интереса является стойкость к окислению в высокотемпературных средах.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Магнетронное напыление; катодно-дуговое осаждение; МАХ фаза; жаростойкость.

Введение

МАХ фазы представляют собой группу тройных гексагональных карбидов и нитридов с общей формулой $M_{n+1}AX_n$, где $n=1 \dots 3$, М – переходный d-металл; А – р-элемент (например, Si, Ge, Al, S, Sn и др.); X – углерод или азот [1, 2]. Для этой группы соединений характерно уникальное сочетание физических и механических свойств, делающих их перспективными материалами в различных областях и располагающих их между металлами и керамикой. Как металлы, они легко поддаются механической обработке. Все МАХ фазы являются проводниками электрического тока с удельным сопротивлением в диапазоне от 0,07 до 2 мВм [3]. В некоторых случаях их проводимость даже может быть даже выше, чем у их чистого М-элемента. Также МАХ-фазы обладают хорошими механическими свойствами, легко деформируются при сжатии [4, 5]. Они также имеют сравнительно невысокую твердость, обычно это значения по Виккерсу в диапазоне от 1,4 до 8 ГПа, устойчивы к трещинам и деформациям и пластичны при высоких температурах [6]. Помимо электропроводности, МАХ фазы имеют достаточно высокую теплопроводность, при комнатной температуре она находится в диапазоне от 12 до 60 Вт/(К·м). Они достаточно устойчивы к тепловым ударам, проявляя в некоторых случаях аномальное поведение и демонстрируя аномально высокую прочность после за-

калки, превосходящую таковую у исходного материала [7, 8]. Так, в работе [9] изучались материалы на основе МАХ-фазы Ti_3AlC_2 , содержащие включение карбида титана. Исследования показали, что с увеличением содержания последнего с 2 до 99 мас.% нанотвердость и модуль Юнга увеличивались от $(2,0 \pm 0,4)$ до $(23,6 \pm 1,2)$ ГПа и от (137 ± 21) до (447 ± 11) Гпа соответственно. Показатель степени в уравнении ползучести для этих образцов находится в пределах от 104 до 140, что свидетельствует о слабой зависимости механических свойств материалов от скорости деформации. При этом наблюдались широкие петли гистерезиса, что свидетельствует о больших потерях энергии при циклической деформации. Это указывает на перспективность применения данного материала в качестве демпфирующего. Результаты измерения микротвердости показали, что микротвердость образца, состоящего на 98% из Ti_3AlC_2 , при нагрузке 4,9 Н составляла 2,1 ГПа, а его трещиностойкость была высокой (трещины из углов отпечатка отсутствовали даже при нагрузке в 149 Н). Микротвердость и трещиностойкость материала, состоящего из 71% Ti_3AlC , 6% Ti_2AlC и 23% TiC , были равны $(3,0 \pm 0,6)$ ГПа и $(4,3 \pm 1,4)$ МПа·м^{1/2} соответственно.

Особый интерес представляют покрытия из МАХ фаз [10, 11], которые могут иметь различные функциональные свойства. Также определенные перспективы имеют покрытия из МАХ фаз систем Ti-Si-C [12–14] и Ti-Al-C,

обладающие хорошими механическими свойствами и высокой жаростойкостью. Этот обзор фокусируется на фазах группы Ti-Al-C и на их использовании в качестве жаростойких покрытий из-за их упомянутых высоких механических характеристик в высокотемпературных средах и хорошего сопротивления окислению за счет формирования на поверхности плотного и стабильного оксида алюминия, сохраняющего стабильность до 1400 °С. Зачастую МАХ фазы имеют перспективные трибологические свойства. Так, МАХ фазы Ti_3SiC_2 , Ti_2AlN и Cr_2AlC были рассмотрены авторами работы [15]. В работе рассматриваются трибологические свойства пленок из этих соединений при испытаниях контртелом из подшипниковой стали марки 1.3505 (табл. 1). Пленки из МАХ фаз были получены методом магнетронного распыления элементарных многослойных покрытий с последующим термическим отжигом. Для различных МАХ фаз механизмы износа различны, как полагают авторы. В осажденной пленке Ti_3SiC_2 изнашивающаяся поверхность состоит из Ti, C, Si и Fe, а само покрытие имеет наилучшие трибологические характеристики. Трибологическое поведение многослойных покрытий Ti-Al-N в значительной степени зависит от кристаллической структуры и образования трещин в пленке. Механизм износа можно сопоставить с поверхностной усталостью. Фаза Ti_2AlN имеет сравнительно низкий коэффициент трения при малых приложенных нагрузках. В данном случае состав поверхности играет важную роль в отношении механизма износа. Адгезионный износ контртела, вызванный частицами оксида железа, присутствует при более высоких приложенных нагрузках. МАХ фаза Cr_2AlC имеет несколько больший коэффициент трения. Продукты износа состоят из элементов пленки (Cr, Al, C и O) и кислорода. Помимо этого, образуются частицы, которые состоят из CrC, при этом покрытие не разрушается полностью, как в случае

с многослойным покрытием Ti-Al-N после осаждения. Авторы предполагают, что имеет место зависимость образования частиц и нормальной нагрузки.

Моделирование стабильности МАХ фаз Ti-Al-C в работе [16] показывает, что фазы Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 в системе Ti-Al-C более стабильны, чем конкурирующие фазы при всех температурах, при этом для фазы Ti_2AlC конкурирующими являются TiAl и Ti_3AlC_2 , а для фазы Ti_3AlC_2 – Ti_2AlC и Ti_4AlC_3 . Эти результаты хорошо коррелируют с количеством публикаций, в которых упоминание системы Zr-Al-C встречается намного реже, чем системы Ti-Al-C, МАХ фазы которой, к тому же, уже имеют определенные промышленные и коммерческие перспективы. В то же время авторы показывают, что чистые МАХ фазы системы $Zr_{n+1}AlC$ вообще не могут быть стабильны при комнатной температуре и их синтез вряд ли возможен. Тем не менее, фазы этой группы можно получить, когда в них включены замещающие примеси, такие как Nb и Si, объяснение же этого эффекта остается вопросом для будущих исследований. Эволюцию фазового состава покрытий исследовали авторы работы [17]. В работе покрытия M-Al-C (M = Ti, V, Cr) были нанесены на подложки из жаропрочного никелевого сплава, затем подвергнуты нагреву при одновременном *In situ* рентгенофазовом анализе состава. Авторы показывают, что температуры образования и декомпозиции Ti_2AlC были выше, чем у покрытий V_2AlC и Cr_2AlC из-за их большой энергии образования и плотности состояний. Отмечается, что в системе Ti-Al-C никаких промежуточных фазовых превращений не происходило вплоть до появления рефлексов фазы Ti_2AlC МАХ; в системах V-Al-C и Cr-Al-C зафиксированы фазы V_2C и Cr_2AlC , предшествующие образованию фаз V_2AlC и Cr_2AlC . Обнаружены диффузионные процессы, обусловленные реакцией Ti_2AlC с никелем с образованием фазы Ti_3NiAl_2C .

Таблица 1. Коэффициенты трения покрытий после осаждения и после термообработки [15]**Table 1.** Friction coefficients of coatings after deposition and after heat treatment

Система / System	Коэффициент трения после осаждения, 50 мН / Friction coefficient after deposition, 50 mN	Коэффициент трения после отжига, 50 мН / Friction coefficient after annealing, 50 mN	Коэффициент трения после осаждения, 125 мН / Friction coefficient after deposition, 125 mN	Коэффициент трения после отжига, 125 мН / Friction coefficient after annealing, 125 mN
Ti-Si-C	0,21...0,26	0,23...0,24	0,17...0,18	0,21...0,22
Ti-Al-N	0,34...0,44	0,15...0,16	0,45...0,50	0,46...0,50
Cr-Al-C	0,30...0,37	0,63...0,66	0,18...0,19	0,44...0,49

1. Жаростойкость покрытий MAX фаз Ti-Al-C

Рассматриваемые публикации преимущественно посвящены исследованию основного функционального свойства покрытий из MAX фаз Ti-Al-C – сопротивлению окислению для защиты материалов от высокотемпературной коррозии. Во многих работах подробно рассматриваются диффузионные процессы и фазовые превращения в покрытиях. Механизм окисления MAX фаз Ti-Al-C и сопутствующие ему феномены подробно рассмотрены в работе [18]. Образцы Ti_2AlC были получены искровым плазменным спеканием (FAST/SPS), что позволило достичь высокой плотности со средним размером зерна менее 1 мкм. Затем образцы были выдержаны в атмосферной печи при температуре 1200 °C в течение различных периодов времени – от 24 до 1300 часов – с целью изучить механизм окисления. Авторы описывают феномен окисления поверхностей образцов с формированием «пузырей» из смеси оксидов TiO_2 и Al_2O_3 (рис. 1), проявление этого эффек-

та связывается с шероховатостью и повреждениями поверхности. Образование пузырей авторы связывают с обширным смятием оксидной пленки под действием напряжений за счет коробления слоя оксида алюминия. Эти пузыри демонстрируют способность пластически деформироваться при высокой температуре, что приводит к росту их размеров вплоть до миллиметра, сохраняющихся на протяжении времени окисления более 1200 ч. Однако для их механического разрушения требовалось совсем небольшое усилие. Тем не менее в дальнейшем такой рост пузырей TiO_2 приводил к разрушению поверхностной оксидной пленки. Разрушение пузырей инициирует катастрофическое окисление материала, которое приводит к образованию рыхлого смешанного оксидного слоя. Разрушение материала преимущественно происходило на кромках образцов. Данный феномен также наблюдается в некоторых других работах [19–21], однако полноценного понимания его природы на данный момент нет.

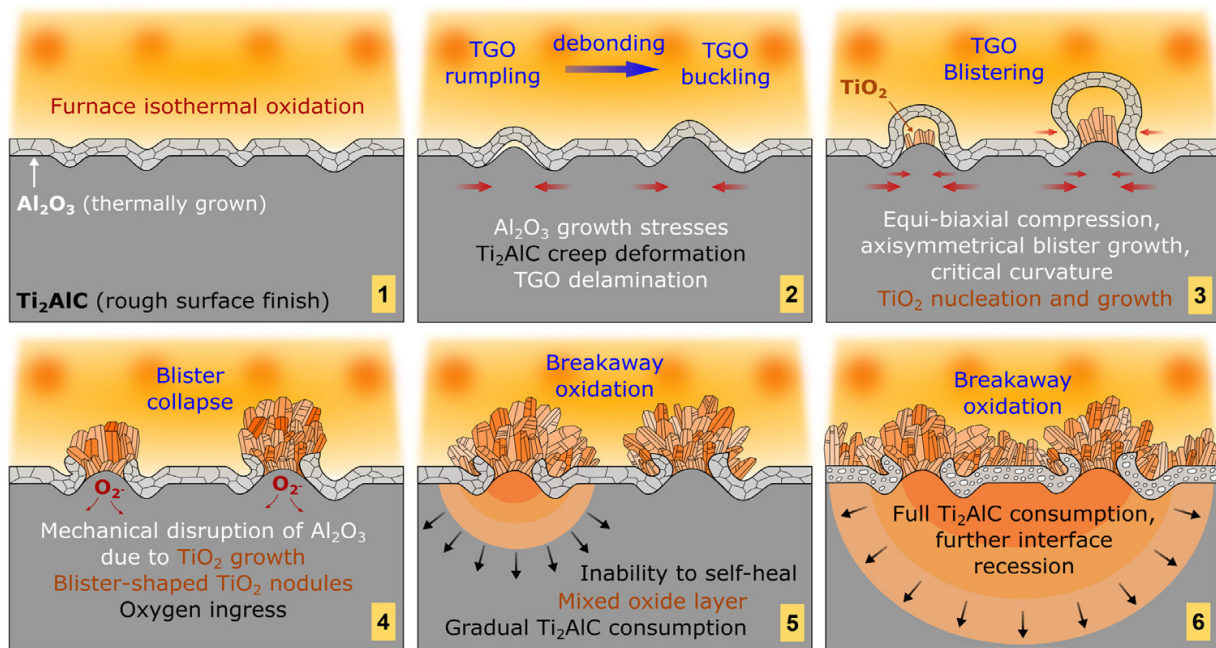


Рис. 1. Схематическое изображение механизма окисления с образованием вспучиваний оксидной пленки [18]

Fig. 1. Schematic representation of the oxidation mechanism with the formation of swellings of the oxide film [18]

Результаты авторов работы [22] показывают эффекты при сравнительно низкотемпературном ($500\text{ }^{\circ}\text{C}$) окислении МАХ фазы Ti_2AlC . Авторы установили, что во время окисления на поверхности образуются кластеры оксида Al_2O_3 и сложного оксида титана TiO_xC_y . Установлено, что положения кластеров Al_2O_3 связаны с миграцией атомов алюминия, которые диффундируют из кристаллов МАХ фазы Ti_2AlC . Al_2O_3 первоначально образуется во впадинах или на плато (рис. 2), в то время как оксид TiO_xC_y образуется путем диффузии кислорода в вакансии алюминия в решетке Ti_2AlC . При $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ миграция атомов алюминия происходит быстрее, чем образование Al_2O_3 (низкая кинетика), поэтому возможно образование TiO_xC_y . Смешанная оксидная пленка из соединений пленки Al_2O_3 и TiO_xC_y не предоставляет МАХ фазе достаточной защиты от дальнейшего окисления и разрушения. В то же время установлено, что формирование плотной защитной пленки Al_2O_3 наиболее эффективно при температурах $\geq 700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Более высокая скорость диффузии алюминия на поверхность делает его склонным к образованию плотного оксида, поэтому авторы заключают, что МАХ

фаза Ti_2AlC требует температуры окисления $\geq 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ для обеспечения хорошей жаростойкости.

Т. Prikhna и др. в работе [23] показали, что материалы на основе МАХ-фаз 211 и 312 смешанной системы Ti,Nb-Al-C устойчивы в водороде и окислительных средах при температуре $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ и имеют большую стойкость, чем хромсодержащие стали. Наиболее устойчивым в окислительной атмосфере при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1000 ч. выдержки среди исследованных материалов оказался материал, содержащий 73% по массе фазы Ti_2AlC (по данным рентгеноструктурного анализа). Этот материал состоял из кислородсодержащих фаз $\text{Ti}_{2,2-2,4}\text{AlC}_{1-1,1}\text{O}_{0,1-0,3}$ и $\text{Ti}_{3,2-4,2}\text{AlC}_{1,7-2}\text{O}_{0,4-0,9}$, $\text{AlO}_{3,8-2,3}\text{Ti}_{1,4-1,7}\text{C}_{0,3-0,5}$, $\text{Ti}_2\text{Al}_{0,7}\text{C}_{1,1}\text{O}_{1,5}$. Легирование ниобием повышает устойчивость материала на основе фазы 312-МАХ в оксидной среде и приводит к образованию на поверхности материала примерно в 10 раз более тонкого окисленного слоя. Авторы указывают, что большая жаростойкость связана именно с присутствием кислорода в исходном материале. Чем выше была концентрация кислорода, тем больше его жаростойкость.

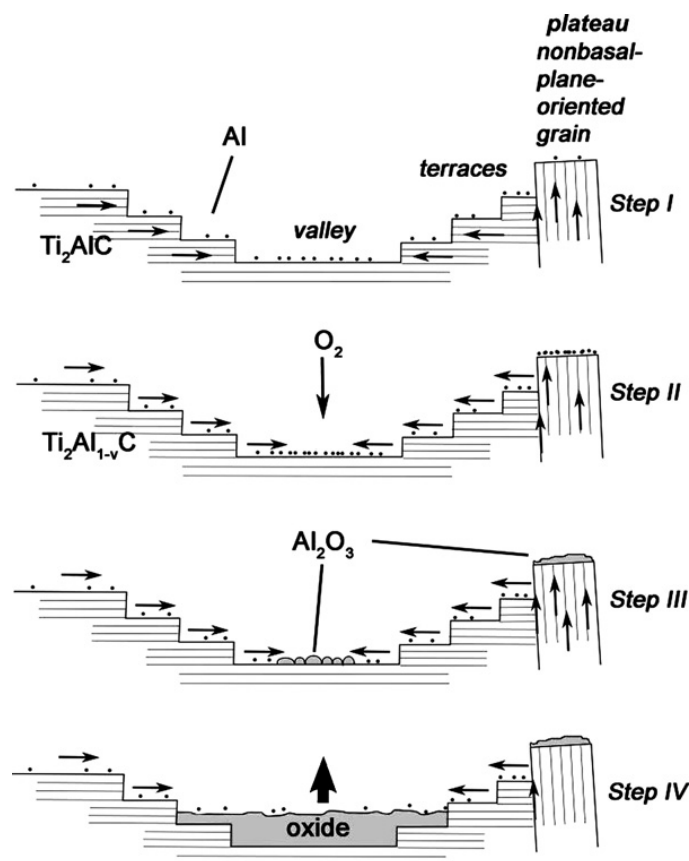


Рис. 2. Иллюстрация первоначального механизма окисления тонких пленок Ti_2AlC в окружающем воздухе при температуре $500\text{ }^\circ C$. Алюминий диффундирует из кристалла Ti_2AlC через базальные плоскости (этап I), мигрирует вниз по террасам, где он собирается во впадинах (этап II) и затем реагирует с кислородом, образуя аморфный оксид алюминия (этап III). Со временем оксид становится толще и распространяется на террасы (этап IV) [22]

Fig. 2. Illustration of the initial oxidation mechanism of Ti_2AlC thin films in ambient air at $500\text{ }^\circ C$. Al leaves the Ti_2AlC crystal via the basal planes (Step I), migrates down the terraces where it gathers in the valleys (Step II), and reacts with oxygen to form amorphous Al_2O_3 (Step III). With time, the oxide grows thicker and spreads out over the terraces (Step IV) [22]

2. Магнетронное напыление покрытий из MAX фаз Ti-Al-C

Магнетронное напыление является наиболее часто используемым методом получения функциональных покрытий благодаря сравнительной простоте, высокой гибкости, хорошему контролю над составом получаемого материала [24–26]. В данном способе обычно используются отдельные мишени, как правило, это три элемента: «М», «А» и «Х» (графит). Синтез покрытия может быть выполнен в одну стадию, которая включает в себя нагрев подложки во время осаждения и часто приводит к столбчатому росту покры-

тия. Альтернативный подход заключается в том, чтобы сначала нанести пленку с желаемым соотношением элементов, что осуществляется контролем магнетронного разряда, и затем отжечь покрытие при высокой температуре для кристаллизации и формирования нужной MAX-фазы. Как правило, магнетронным распылением можно получить очень плотные и чистые тонкие пленки толщиной от нескольких нанометров до нескольких микрометров. В основном используются техники обычного распыления постоянным током, наложение на разряд сильноточных импульсов HiPIMS, помимо этого применяют высокочастотное распыление.

Авторы работы [27] получили тонкие пленки МАХ-фаз методом несбалансированного магнетронного распыления постоянного тока с использованием мишеней из титана и алюминия высокой чистоты для синтеза карбидов и мишени из сплава Ti_2Al для синтеза нитридов системы $Ti-Al-N$. Процессы осаждения проводились при постоянном давлении в районе 4 мТорр, условия роста тонких пленок изучались на подложках Al_2O_3 (0001) и $MgO(111)$ с предварительным нанесением подслоя TiC , TiN или $Ti-Al-N$ в широком диапазоне температур подложки от комнатной до 1100 °С, однако акцент был сделан именно на температурах в диапазоне 900–1000 °С. Авторы показывают, что тонкие пленки МАХ-фазы из систем $Ti-Si-C$, $Ti-Ge-C$, $Ti-Al-C$ и $Ti-Al-N$ могут быть осаждены методом магнетронного распыления с использованием в том числе реактивных ($Ti-Al-N$) процессов при температурах значительно ниже, чем при объемном синтезе таких материалов. Известные фазы Ti_3SiC_2 , Ti_3GeC_2 , Ti_2GeC , Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC и Ti_2AlN , а также новые фазы Ti_4SiC_3 и Ti_4GeC_3 удалось эпитаксиально вырастить при температуре 900–1000 °С на подложках Al_2O_3 (0001) и $MgO(111)$ с нанесением предварительного подслоя TiC , TiN или $TiAlN$. Однако в системе $Nb-Si-C$ получить пленку из МАХ-фаз авторам не удалось. Из этих исследований предложена модель роста и зародышеобразования пленок из МАХ фаз, в которой зародышеобразование МАХ-фазы инициируется на поверхностных зернах подслоя с последующим ростом кристаллов МАХ фаз при высокой температуре подложки, которая авторами работы указывается как лимитирующий фактор процесса. Распылению магнетронным разрядом постоянного тока посвящена работа [28], в которой покрытие Ti_2AlC было получено при помощи магнетронного осаждения с трех однокомпонентных катодов (Ti , Al и C) на два вида подложек, Si и SiO_2 с последующим отжигом. Покрытие наносилось в виде трех наноразмерных слоев из Ti , Al и C с рассчитанными для оптимальной диффузии толщинами. Результаты исследований

покрытия на кремнии показывают, что после нанесения покрытие имеет элементный состав, близкий к таковому у фазы Ti_2AlC , однако концентрация углерода несколько меньше. Это можно объяснить плотностью осажденного углерода, которая обычно ниже теоретической плотности графита. Структура покрытия столбчатая. После отжига покрытие структура покрытия ухудшается, появляется диффузионный слой. В покрытие диффундировало значительное количество кремния, в подложку, в свою очередь, диффундировало заметное количество титана. Результаты фазового анализа показывают формирование в покрытии карбида Al_4C_3 и сложного интерметаллида $Ti_7Al_3Si_{12}$ и отсутствие каких-либо признаков МАХ фаз. Результаты исследования покрытия на оксиде кремния показывают, что покрытие после осаждения имеет слоистую структуру, после термообработки сформировался монослой. Содержание алюминия в покрытии становится меньше содержания углерода при температуре 800 °С, содержание элементов при этой температуре приблизительно соотносится как 2:1:1. После отжига при температуре 600 °С рентгенофазовый анализ показывает наличие в покрытии фаз Al_3Ti и TiC , однако пик карбида титана достаточно мал, авторы предполагают, что это проявляется некоторое количество аморфного углерода. После отжига при температуре 700 °С фазовый анализ показывает увеличение интенсивности рефлексов Al_3Ti , вероятно, это связано с крайне высокой диффузионной способностью алюминия после достижения температуры плавления (660 градусов Цельсия). В то же время в покрытии начинают проявляться рефлексы, связанные с плоскостями (002) и (006) МАХ фазы Ti_2AlC . Следовательно, температура ее кристаллизации при этом методе находится в диапазоне 600...700 °С. После отжига при температуре 800 градусов Цельсия в покрытии формируется чистая МАХ фаза Ti_2AlC . Формирования конкурирующих фаз $Ti-Al$, TiC , Ti_3AlC и Ti_3AlC_2 не наблюдается. После отжига при температуре 900 градусов меняется текстура

MAX фазы, возможно, это связано с ростом скоростей диффузии, что позволяет этой фазе быстро расти с меньшей ориентированностью. В работе [29] описан одноэтапный переход к MAX фазе Ti_2AlC , осажденной на нержавеющей сталь и кремний среднечастотным магнетронным распылением при *in-situ* температуре подложки $750\text{ }^\circ\text{C}$ и $500\text{ }^\circ\text{C}$. Последующий отжиг покрытия не производился. Результаты растровой электронной микроскопии покрытия показывают, что в обоих случаях покрытие формируется плотным, без расслоений и трещин. В случае осаждения при температуре $550\text{ }^\circ\text{C}$ на поперечном шлифе отчетливо виден подслоя из TiC , в случае более высокой температуры подслоя не наблюдается, что свидетельствует о диффузии алюминия вглубь подложки. Результаты EDS показывают, что при температуре $750\text{ }^\circ\text{C}$ стехиометрическое соотношение между Ti и Al в покрытии составляет $\sim 2:1$ (атм. %), что соответствует таковому у MAX фазы Ti_2AlC . Результаты PCA показывают, что при температуре 500 градусов в покрытии появляются пики фаз Ti_3AlC и TiC , которые легко формируются при таких низких температурах. При температуре подложки $750\text{ }^\circ\text{C}$ в покрытии отчетливо проявляются пики MAX фазы Ti_2AlC , для которой в данном случае характерен эпитаксиальный рост. Относительно низкая интенсивность пиков и большая ширина пиков объясняются особенностями пленки и малым размером зерен при съемке скользящим пучком. Оставшиеся пики принадлежат либо фазам TiC , либо комбинациям $TiC-Ti_3AlC$ и $Ti_2AlC-Ti_3AlC$. Результаты рамановской спектроскопии показывают формирование карбидов TiC и MAX фазы Ti_2AlC . Стоит отметить проявление углерода либо в качестве примеси, либо в форме графита в покрытии. Авторы [30] показали синтез покрытия, полученного магнетронным распылением, при помощи последующей термообработки. Заданная при помощи технологии осаждения структура покрытия состояла из отдельных наноразмерных монослоев (Ti , Al , C), архитектура которых позволяет контролировать

итоговую стехиометрию покрытия. Были получены покрытия из слоев Ti , Al , C толщиной 14 , 6 и $3,5$ нм соответственно. Авторами показано, что MAX-фаза Ti_2AlC образуется в диапазоне температур ниже $850\text{ }^\circ\text{C}$, тогда как MAX-фаза Ti_3AlC_2 начинает формироваться при температурах выше $850\text{ }^\circ\text{C}$ и достигает наибольшей фазовой чистоты при $950\text{ }^\circ\text{C}$. Твердость тонких пленок Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 составляла $(10,2 \pm 0,5)$ и $(3,2 \pm 0,8)$ ГПа соответственно. Удельное электрическое сопротивление Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 составило $0,65\text{ мкОм}\cdot\text{м}$ и $0,54\text{ мкОм}\cdot\text{м}$ соответственно. Как на твердость, так и на удельное электрическое сопротивление сильно влияет не только фазовый состав, но и размеры зерна, а также образование оксида Al_2O_3 при более высоких температурах. Авторы [31] получили Ti_2AlC и Ti_3AlC на подложках $MgO(100)$ с помощью радиочастотного (ВЧ) магнетронного напыления при температуре выше $600\text{ }^\circ\text{C}$. Монофазная тонкая пленка Ti_2AlC может быть синтезирована при температуре выше $600\text{ }^\circ\text{C}$. Результаты указывают на то, что для получения фазово-чистых пленок требуется почти стехиометрический состав Ti_2AlC . Пленки являлись поликристаллическими и имели произвольно ориентированные гексагональные пластинчатые зерна с поперечным размером от 150 до 400 нм в случае температуры осаждения в диапазоне от 600 до $710\text{ }^\circ\text{C}$. Перовскитная фаза Ti_3AlC наблюдалась в образце Ti_2AlC при мощности напыления 90 Вт при $615\text{ }^\circ\text{C}$, а однофазная пленка Ti_3AlC сформировалась при 110 Вт . В работе [32] тонкие пленки из фазы Ti_2AlC были синтезированы методом импульсного сильноточного магнетронного напыления (HiPIMS) с использованием мишени Ti_2AlC , полученной методом искрового плазменного спекания (SPS) при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ при давлении 30 МПа в вакууме. Пленки $Ti-Al-C$ с аморфной структурой осаждали при комнатной температуре, MAX фаза Ti_2AlC формировалась в процессе отжига пленок после осаждения. Результаты исследования покрытия показали, что пленки Ti_2AlC с MAX-фазой обладают лучшими антиокислительными и

антикоррозионными свойствами, чем пленки Ti-Al-C с аморфной структурой, что авторы связывают с быстрым образованием плотного слоя Al_2O_3 поверх пленок Ti_2AlC из-за быстрой диффузии атомов Al в типичной наноламинатной структуре МАХ-фазы. Авторы статьи [33] получили покрытия Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 с помощью магнетронного напыления с использованием готовой мишени и последующим отжигом при $800\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа в аргоне. Мишень была подготовлена спеканием порошков титана, алюминия и углерода в различных соотношениях в среде аргона, однако после спекания не содержала сформировавшихся МАХ фаз. После осаждения покрытия имели аморфную структуру с вариациями, поэтому был использован отжиг, после термообработки покрытия кристаллизовались с формированием нужных фаз, однако в связи с изменением объема произошло растрескивание покрытия.

Обычно существенным недостатком покрытий из МАХ фаз является необходимость высокотемпературного отжига в диапазоне температур $700\text{...}800\text{ }^\circ\text{C}$, что резко ограничивает спектр материалов, на которых возможно получение таких покрытий. Поэтому актуальной задачей является разработка низкотемпературных технологий нанесения покрытий из МАХ фаз и появляются работы, посвященные этой задаче. Так, в статье [34] описаны структурные, механические и трибологические свойства эпитаксиальных монокристаллических тонких пленок из МАХ фазы Ti_2AlC , полученных электронно-лучевым испарением и осаждением сравнительно низкой ($700\text{ }^\circ\text{C}$) температуре подложки. Формирование чистой фазы Ti_2AlC при сравнительно низкой температуре по сравнению с другими методами было осуществлено при низкой скорости и послойной технике осаждения. Рост пленок осуществлялся в сверхвысоком вакууме при давлении $6,7 \times 10^{-10}$ торр с помощью электронно-лучевого осаждения из паровой фазы. Материалы для испарения представляли собой алюминий (чистота 99,96%), титан (чистота 99,99%) и углерод (чистота 99,99%). Авторы пока-

зывают формирование фазы Ti_2AlC при пониженной температуре, однако сам процесс занял 8 часов. Альтернативный способ низкотемпературного синтеза МАХ фаз Ti-Al-C предложили авторы работы [35]. Покрытия Ti-Al-C были получены методом реактивного магнетронного напыления с использованием мишени $Ti_{1,5}Al$, затем подвергнуты отжигу в течение 100 часов при $550\text{ }^\circ\text{C}$ и отжигу в течение 1 часа при $750\text{ }^\circ\text{C}$ соответственно. Было установлено, что покрытия Ti_2AlC , отожженные при температуре $550\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 100 ч, были сопоставимы по составу с покрытиями, отожженными при температуре $750\text{ }^\circ\text{C}$. Результаты показывают, что температура синтеза покрытий из фазы Ti_2AlC может быть значительно снижена за счет увеличения длительности отжига осажденных аморфных покрытий, что расширяет технологические возможности получения покрытий из МАХ фаз. Однако столь длительный отжиг может быть весьма проблематичным с точки зрения технологичности. В работе [36] исследуются механизмы, участвующих в формировании тонкой пленки Ti_2AlC на подложке SiC-4H [0001]. Образцы с покрытием были отожжены при различных температурах ($700\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$) в течение различного времени. Наличие подслоя TiC на границе раздела позволяет предположить, что формирование этой структуры необходимо для получения Ti_2AlC , хотя в иных работах показано формирование данной МАХ фазы без такого подслоя. Помимо этого, отмечается взаимная диффузия алюминия и кремния из фаз $TiAl_2$ и SiC во время формирования подслоя TiC (рис. 3). Затем во время охлаждения диффузионная зона Al-Si разделяется, алюминий диффундирует к поверхности слоя $TiAl_2$, что приводит к образованию обогащенного слоя. Оставшийся кремний реагирует с титаном из фазы $TiAl_2$, образуя слой Ti_5Si_3 . Этот механизм приводит к наложению четырех различных слоев. Авторами показано, что между температурами 700 и $800\text{ }^\circ\text{C}$ механизм формирования МАХ фазы не зависит от времени. Однако кинетика реакций зависит и от температуры, и от времени экспозиции.

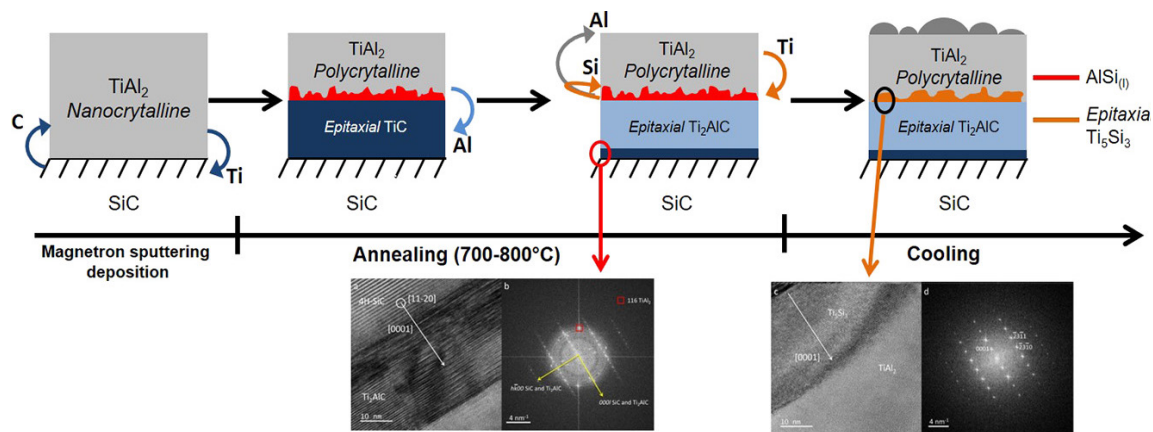


Рис. 3. Механизм формирования пленки Ti_2AlC , предложенный авторами работы [36]

Fig. 3. Mechanism of Ti_2AlC film formation proposed by the authors of [36]

3. Катодно-дуговое осаждение покрытий из MAX фаз Ti-Al-C

Катодно-дуговое (вакуумно-дуговое) осаждение MAX фаз менее изучено по сравнению с магнетронным напылением, несмотря на определенные преимущества этого метода, такие как сравнительно большая скорость и сравнительно меньшая стоимость [37, 38]. Процесс катодно-дугового осаждения MAX фаз обычно основан на распылении дуговым разрядом трех катодных мишеней (элементы M, A и X), либо на распылении мишеней из элементов M и A и реализации реактивного процесса в среде, содержащей X-элемент (метан, ацетилен или азот). Электрическая дуга создает высокую степень ионизации потока (вплоть до 100%), что в некоторых случаях позволяет снизить температуру синтеза требуемого соединения в покрытии [39, 40]. Процесс катодно-дугового осаждения позволяет достаточно точно контролировать конечный состав покрытия за счет управления потоками частиц различных материалов и контроля содержания реактивного газа. Однако использование дугового разряда дает отрицательный эффект, заключающийся в наличии макрочастиц катодмишени (микрокапель) в покрытии, которые по своим свойствам значительно отличаются от материала покрытия. Количество микрокапель можно уменьшить с помощью специальных фильтров, однако их использование

резко снижает скорость осаждения, поэтому актуальным вопросом является разработка технологий осаждения из нефильтрированной плазмы. Вопросам вакуумно-дугового осаждения MAX фаз Ti-Al-C посвящены работы [41, 42]. Mahmoudi Z. и др. [41] используют классическое катодно-дуговое осаждение в среде смеси ацетилена с аргоном в различных соотношениях и с использованием составных мишеней, а также варьируют температуру последующей термообработки. После осаждения покрытия отжигали в вакуумной печи при различных температурах от 600 до 1000 °C. Авторы показали, что MAX-фаза Ti_2AlC образуется при использовании мишени 1Ti–2Al, а MAX-фазы Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 – при использовании мишени 1Ti–1Al путем отжига при температурах 800 °C и выше. Наилучшее соотношение C_2H_2/Ar для формирования MAX фаз составило 1/4. Меньшее количество C_2H_2 приводило к недостаточному количеству углерода для образования MAX-фаз, в то время как при введении в камеру большего количества C_2H_2 в покрытии остается лишний углерод. Помимо этого, авторы отмечают, что повышение температуры последующей термообработки до 1000 градусов Цельсия нецелесообразно и только ухудшает условия формирования MAX фаз. Авторы работы [42] используют вакуумно-дуговое осаждение с фильтрацией плазменного потока в среде реактивного

газа для осаждения покрытия из МАХ фазы Ti_3AlC_2 . Осаждение было выполнено с применением составной мишени, состоящей из $Ti-Al$ в соотношении 1:1 в атмосфере из смеси C_2H_2 и Ar с подачей ацетилена 9, 12, 15 и $18 \text{ см}^3/\text{мин}$. После осаждения покрытие было отожжено в вакууме при температуре $800 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа. Результаты исследований показывают, что после осаждения покрытия имеют аморфную структуру, формирование МАХ фазы Ti_3AlC_2 (преимущественно) и Ti_2AlC (слабо выражено) происходит лишь после отжига в вакууме. При низкой подаче ацетилена содержание титана и алюминия в покрытии практически одинаково и соответствует мишени (1:1), при этом содержание углерода низкое, с ростом подачи ацетилена содержание алюминия начинает уменьшаться одновременно с ростом содержания углерода из-за протекания реакций, распыления и диффузии осажденного алюминия. Результаты картирования элементов показывают преимущественное содержание углерода в верхних слоях покрытия, где формируется МАХ фаза Ti_3AlC_2 . Алюминий при этом заметно диффундировал в подложку. Авторы также используют последующую термообработку покрытий для формирования нужных фаз, причем, в отличие от предыдущей работы, в данном случае сформировалась преимущественно фаза Ti_3AlC_2 . После отжига в покрытии формируется фаза Ti_3AlC_2 с появлением слабовыраженных пиков фазы Ti_2AlC , а также меняется атомарное соотношение $Ti:Al$ с 1:1 до 2:1 из-за потерь алюминия. Фазовый состав покрытия зависит от подачи ацетилена в камеру, при малых значениях подачи ацетилена в покрытии формируются нестехиометрические интерметаллиды системы $Ti-Al$, при увеличении подачи в покрытии явно проявляется фаза Ti_3AlC_2 , причем при достижении максимальной подачи меняется текстура МАХ фазы. Помимо этого, при высокой подаче ацетилена от избытка углерода в покрытии формируются фазы TiC и Al_4C_3 , в связи с чем возрастает твердость покрытия и уменьшается его жаростойкость. Авторам работы [43] удалось получить покрытие из

МАХ фазы Ti_2AlC путем отжига многослойной композиции $\alpha-TiC_{0.65}/Al$, осажденной методом дугового испарения при температуре $550 \text{ }^\circ\text{C}$. В отличие от обычно используемого сравнительно кратковременного отжига (1–3 ч), авторы используют длительный отжиг от 15 до 400 часов с целью обеспечить формирование МАХ фазы Ti_2AlC при более пониженной температуре. Авторы полагают, что ключевую роль здесь играет управляемая облегченная диффузия алюминия при осаждении нанометровых слоев покрытия. Результаты позволяют предположить, что формирование покрытий из МАХ фазы Ti_2AlC возможно для гораздо более широкого диапазона материалов.

Помимо работ, посвященных применению дугового разряда постоянного тока, существуют публикации, в которых используются импульсные сильноточные дуговые разряды с фильтрацией плазмы магнитным полем. В работе [44] описано импульсное катодно-дуговое осаждение тонких пленок Ti_2AlC с ориентацией кристаллической решетки вдоль оси c на монокристаллические подложки $\alpha-Al_2O_3$ (001), нагретые до $900 \text{ }^\circ\text{C}$ без предварительного нанесения подслоя. Результаты этого исследования подтверждают, что предварительный подслои TiC_x , регулярно используемый в предыдущих исследованиях покрытий на основе Ti_2AlC , не является необходимым для обеспечения предпочтительной ориентации решетки по оси c . Авторами показано, что внутри пленок присутствует гексагональный титан (001) с сильной текстурированностью, и выдвинута гипотеза, что титан может играть определенную роль при эпитаксиальном росте Ti_2AlC . Фаза Ti_2AlC формируется, несмотря на достаточно широкий разброс элементного состава пленок. Тем не менее, отмечается, что достижение точной стехиометрии осаждаемого покрытия затруднительно, поскольку возможно повторное распыление под действием ионной бомбардировки. Поэтому установке напыления требуется определенная обратная связь для определения условий роста, при которых получается обеспечить

заданный стехиометрический состав пленки. Схожая методика импульсного сильноточного вакуумно-дугового осаждения использована в работе [45] для получения покрытия Ti_2AlC . Требуемая стехиометрия достигалась за счет чередования импульсов плазмы дугового разряда с трех независимых катодов. Авторам удалось обеспечить эпитаксиальный рост фазы Ti_2AlC при температуре подложки $900\text{ }^\circ\text{C}$. Пленки осаждались с использованием сильноточного источника плазмы дугового разряда с магнитным фильтром с тройной системой катодов, установленным в вакуумной камере, параметры импульсов были подобраны для получения заданной толщины пленки каждого элемента.

4. Диффузионные процессы в покрытиях из МАХ фаз Ti-Al-C и в подложке

Помимо проблематики получения покрытий нужного состава, в последнее время появляется все больше работ, свидетельствующих о проблемах со стабильностью МАХ фаз при экспозиции в высокотемпературных

средах, а также значительного влияния условий термообработки покрытия после нанесения на поведение такого покрытия. В работе [46] авторы получили покрытие на основе МАХ фазы Ti_2AlC методом магнетронного распыления при постоянном токе, используя три элементных мишени Ti, Al и C и планетарное вращение образцов. Покрытие толщиной $10\text{ }\mu\text{m}$ было нанесено на сплав $\gamma\text{-TiAl TiAl48-2-2}$. После процесса осаждения покрытие Ti_2AlC имело аморфную структуру, поэтому часть образцов была подвергнута термообработке в атмосфере аргона, а часть – в вакуумной печи. Затем были проведены испытания на жаростойкость при $850\text{ }^\circ\text{C}$. Авторы утверждают, что МАХ-фаза Ti_2AlC , нанесенная в качестве защитного покрытия от окисления, может обеспечить хорошую жаростойкость сплава TiAl48-2-2 при экспозиции в течение 100 часов при температуре $850\text{ }^\circ\text{C}$ в лабораторном воздухе. Однако жаростойкость покрытия очень существенно зависит от формирующейся на поверхности оксидной пленки.

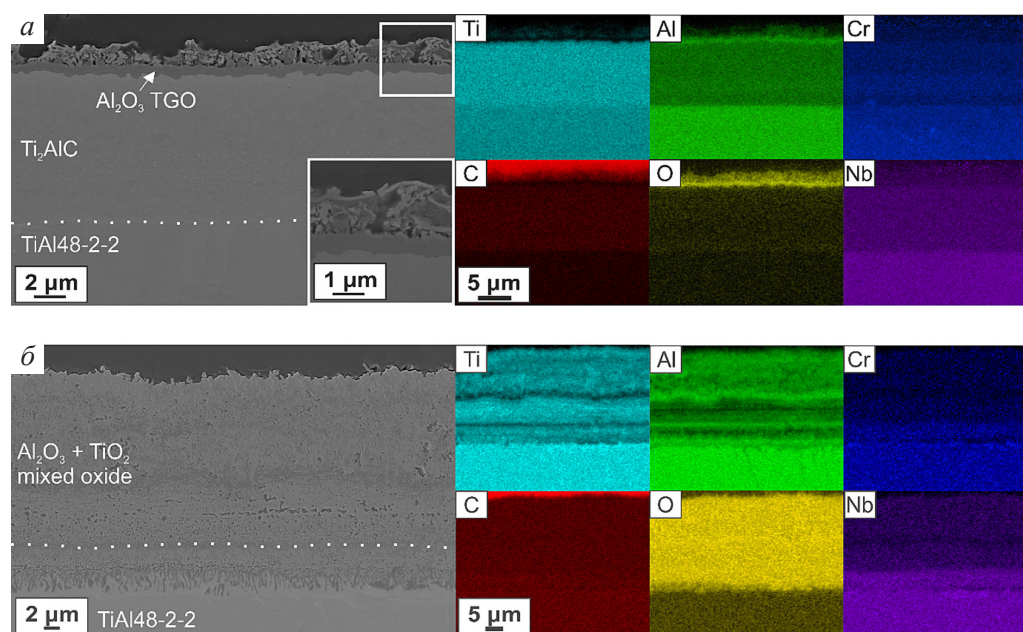


Рис. 4. Структура и элементный состав покрытия Ti_2AlC на сплаве TiAl48–2–2 после отжига покрытия в атмосфере аргона и после испытаний в течении 20 часов (а) и 50 часов (б) [46]

Fig. 4. Structure and elemental composition of the Ti_2AlC coating on the TiAl48–2–2 alloy after annealing the coating in an argon atmosphere and after testing for 20 hours (a) and 50 hours (b) [46]

Авторами показано, что оксид $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, обладающий защитным действием, может быть образован при отжиге образцов на воздухе при температуре $800\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа, тогда как аналогичная термообработка в инертной атмосфере приводит к образованию метастабильного оксида $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ с последующим разрушением покрытия во время испытаний (рис. 4). Разрушение покрытия вызвано формированием рыхлой смеси с оксидом TiO_2 , допускающего диффузию O_2 и N_2 к подложке, а также взаимодиффузии элементов покрытия и подложки, вследствие чего авторы делают вывод о предпочтительном атмосферном отжиге таких покрытий. Те же авторы [47] рассматривают высокотемпературное поведение покрытия Ti_2AlC , полученного магнетронным напылением, при нанесении на $\gamma\text{-Ti-Al}$ сплав, причем авторами выявлены различия состава покрытия при осаждении МАХ фаз на различные подложки. В случае осаждения на $\gamma\text{-TiAl}$ -содержащий сплав фаза Ti_2AlC термодинамически более стабильна, чем карбиды TiC , что подтвердило результаты авторов [48]. Высокая адгезия покрытия Ti-Al-C обеспечивается за счет схожих коэффициентов теплового расширения у МАХ-фазы Ti_2AlC и сплава TiAl48-2-2 , что во многом обуславливает высокий потенциал жаростойких покрытий из таких МАХ-фаз для сплавов на основе $\gamma\text{-TiAl}$. Схожее явление наблюдается в работе [49], в которой авторы установили, что результаты по высокотемпературному (1000 и $1200\text{ }^\circ\text{C}$) отжигу покрытий из МАХ фаз расходятся с результатами высокотемпературных исследований этих же фаз в виде объемных изделий. На данный момент известно, что с уменьшением толщины покрытия температура дестабилизации МАХ фаз снижается (обнаружено это для соединений Ti_2AlN и Ti_3SiC_2). Существует гипотеза, что меньшая толщина покрытия влечет за собой облегчение диффузии алюминия из покрытия, в то время как в макро-объеме этот эффект недостаточен для деградации макро-

скопических объемов МАХ фазы. Поэтому толщина покрытия может являться ключевым фактором в работоспособности таких покрытий. Увеличение толщины покрытий, селективное окисление для предварительного формирования защитной пленки из оксида алюминия и добавление М-элементов с высокой энергией связи с Al должны замедлить потерю алюминия в покрытии и повысить его стабильность в случае рассмотрения систем Ti-Al-C и Ti-Al-N . Отдельным методом стабилизации покрытий из МАХ фаз может стать нанесение противодиффузионного слоя под покрытие, однако этот вопрос на данный момент полноценно не изучен.

Заключение

Подводя итог рассмотрения публикаций, можно заключить, что интерес к покрытиям из МАХ фаз постоянно растет. Многими авторами получены перспективные результаты различными методами нанесения покрытий, преимущественно используются вариации магнетронного напыления с последующей термообработкой. Тем не менее, покрытия из МАХ фаз требуют дальнейших исследований и разработки технологий напыления, поскольку некоторые авторы сообщают о проблемах со стабильностью МАХ фаз Ti-Al-C в высокотемпературных средах. Необходимо изучить возможность легирования покрытия элементами, замедляющими обеднение покрытия А-элементом, либо разрабатывать архитектуру покрытия, включающую какой-либо слой, препятствующий диффузии, особенно это актуально при нанесении покрытия на интерметаллидные Ti-Al сплавы. Необходимо также более детально рассмотреть влияние состояния поверхности покрытий на процесс окисления и формирования защитной оксидной пленки. По мере дальнейших исследований и разработок архитектуры и составов покрытий можно ожидать постепенное распространение покрытий из МАХ фаз Ti-Al-C в различных отраслях промышленности.

Благодарности / Acknowledgments

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 22-19-20119.

The work was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation within the framework of project No. 22-19-20119.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Radovic, Miladin, and Michel W. Barsoum. MAX phases: bridging the gap between metals and ceramics.// American Ceramic Society Bulletin, 92.3, 20-27(2013).
2. Barsoum, Michel W. MAX phases: properties of machinable ternary carbides and nitrides. John Wiley & Sons, 2013.
3. Barsoum, Michel W. The $M_{n+1}AX_n$ phases: A new class of solids: Thermodynamically stable nanolaminates.// Progress in solid-state chemistry, 28.1-4, 201-281 (2000). DOI: 10.1016/S0079-6786(00)00006-6
4. Li, S., Li, H., Zhou, Y., Zhai, H. Mechanism for abnormal thermal shock behavior of Cr_2AlC .// Journal of the European Ceramic Society, 34.5, 1083-1088(2014). DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.12.003
5. Haftani, M., Heydari, M. S., Baharvandi, H. R., Ehsani, N. Studying the oxidation of Ti_2AlC MAX phase in atmosphere: A review.// International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 61, 51-60(2016). DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2016.07.006
6. Wang, X. H., & Zhou, Y. C. (2003). High-temperature oxidation behavior of Ti_2AlC in air.// Oxidation of Metals, 59, 303-320 (2003). DOI: 10.1023/A:1023092027697
7. Lane, N. J., Vogel, S. C., Caspi, E. A. N., Barsoum, M. W. (2013). High-temperature neutron diffraction and first-principles study of temperature-dependent crystal structures and atomic vibrations in Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC , and $Ti_3Al_2C_3$.// Journal of applied physics, 113.18, (2013). DOI: 10.1063/1.4803700
8. Scabarozzi, T. H., Amini, S., Leaffer, O., Ganguly, A., Gupta, S., Tambussi, W. Lofland, S. E. Thermal expansion of select $M_{n+1}AX_n$ (M= early transition metal, A= Agroupelement, X= C or N) phases measured by high temperature x-ray diffraction and dilatometry.// Journal of Applied Physics, 105.1, (2009). DOI: 10.1063/1.3021465
9. Прихна, Т. А., Дуб, С. Н., Старостина, А. В., Карпец, М. В., Кабьеш, Т., Шартье, П. (2012). Механические свойства материалов на основе MAX-фаз системы Ti-Al-C.// Сверхтвердые материалы 2, 38-48(2012).
10. Eklund, P., Beckers, M., Jansson, U., Högberg, H., Hultman, L. The $Mn^{+1}AX_n$ phases: Materials science and thin-film processing.// Thin Solid Films, 518(8), 1851-1878(2010). DOI: 10.1016/j.tsf.2009.07.184
11. Eklund, Per, Johanna Rosen, Per O. Å. Persson. Layered ternary $M_{n+1}AX_n$ phases and their 2D derivative MXene: an overview from a thin-film perspective.// Journal of Physics D: Applied Physics, 50.11, 113001 (2017). DOI: 10.1088/1361-6463/aa57bc
12. Kashkarov, E. B., Syrtanov, M. S., Sedanova, E. P., Ivashutenko, A. S., Lider, A. M., & Travitzky, N. Synthesis of Ti_3SiC_2 -based composites by spark plasma sintering of preceramic papers.// IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 597, 1, 012058 (2019). DOI:10.1088/1757-899X/597/1/012058
13. Bazhina, A. D., Konstantinov, A. S., Chizhikov, A. P., Avdeeva, V. V., Bazhin, P. M. Materials based on the MAX phases of the Ti-Al-C system obtained under combustion and high-temperature shear deformation.// Materials Letters, 318, 132196(2022). DOI: 10.1016/j.matlet.2022.132196
14. Prokopets, A. D., Konstantinov, A. S., Chizhikov, A. P., Bazhin, P. M., Stolin, A. M. General trends of structure formation in graded composite materials based on the Ti_3AlC_2 MAX Phase on titanium.// Inorganic Materials, 56, 1087-1091(2020). DOI: 10.1134/S002016852010012X
15. Hopfeld, M., Grieseler, R., Vogel, A., Romanus, H., Schaaf, P. Tribological behavior of selected $M_{n+1}AX_n$ phase thin films on silicon substrates.// Surface and Coatings Technology, 257, 286-294 (2014). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.08.034
16. Poulou, Angeliki, Thomas A. Mellan, Michael W. Finnis. Stability of Zr-Al-C and Ti-Al-C MAX phases: A theoretical study.// Physical Review Materials, 5.3, 033608(2021). DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.5.033608
17. Yuan, J., Wang, Z., Ma, G., Bai, X., Li, Y., Cheng, X., Wang, A. MAX phase forming mechanism of M-Al-C (M= Ti, V, Cr) coatings: In-situ X-ray diffraction and first-principle calculations.// Journal of Materials Science & Technology, 143, 140-152(2023). DOI: 10.1016/j.jmst.2022.09.045
18. Badie, S., Sebold, D., Vaßen, R., Guillon, O., Gonzalez-Julian, J. Mechanism for breakaway oxidation of the Ti_2AlC MAX phase.// Acta materialia, 215, 117025(2021). DOI: 10.1016/j.actamat.2021.117025
19. Lin, Z. J., Li, M. S., Wang, J. Y., Zhou, Y. C. Influence of water vapor on the oxidation behavior of Ti_3AlC_2 and Ti_2AlC .// Scripta Materialia, 58(1), 29-32(2008). DOI: 10.1016/j.scriptamat.2007.09.011
20. Li, X., Zheng, L., Qian, Y., Xu, J., Li, M. Breakaway oxidation of Ti_3AlC_2 during long-term exposure in air at 1100 °C.// Corrosion Science, 104, 112-122(2016). DOI: 10.1016/j.corsci.2015.12.001

21. Tang, C., Steinbrück, M., Große, M., Bergfeldt, T., Seifert, H. J. Oxidation behavior of Ti_2AlC in the temperature range of 1400 °C–1600 °C in steam.// *Journal of Nuclear Materials*, 490, 130-142(2017).
22. Frodelius, J., Lu, J., Jensen, J., Paul, D., Hultman, L., Eklund, P. Phase stability and initial low-temperature oxidation mechanism of Ti_2AlC thin films.// *Journal of the European Ceramic Society*, 33(2), 375-382(2013). DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.09.003
23. Prikhna, T., Ostash, O., Sverdun, V., Karpets, M., Zimych, T., Ivashyshin, A., Starostina, A. Presence of oxygen in Ti-Al-C MAX phases-based materials and their stability in oxidizing environment at elevated temperatures.// *Acta Physica Polonica A*, 133(4), 789-793(2018). DOI: 10.12693/APhysPolA.133.789
24. Bräuer, G., Szyszka, B., Vergöhl, M., Bandorf, R. Magnetron sputtering – Milestones of 30 years. *Vacuum*, 84(12), 1354-1359(2010). DOI: 10.1016/j.vacuum.2009.12.014
25. Musil, J., Baroch, P., Vlček, J., Nam, K. H., Han, J. G. Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends.// *Thin solid films*, 475(1-2), 208-218(2005).
26. Rosnagel, S. M. Magnetron sputtering.// *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 38(6)(2020).
27. Семенов, В. А., Работкин, С. В., Гренадеров, А. С., Соловьев, А. А., Бердников, Н. С., Швелёв, М. В., Шкитов, Д. А. Металлизация методом магнетронного напыления пластин из пластика, изготовленных на 3D-принтере. // *Materials. Technologies. Design*, 5(3) (13), 61–70(2023). DOI: 10.54708/26587572_2023_531361
28. Оскирко, В. О., Захаров, А. Н., Гренадеров, А. С., Семенов, В. А., Соловьев, А. А. Зависимость потока энергии на подложку от длительности импульсов разрядного тока и потенциала смещения в процессе магнетронного распыления меди импульсами высокой мощности.// *Materials. Technologies. Design*, 5(4) (14), 70–79(2023). DOI:10.54708/26587572_2023_541470
29. Högberg, H., Hultman, L., Emmerlich, J., Joelsson, T., Eklund, P., Molina-Aldareguia, J. M., Jansson, U. Growth and characterization of MAX-phase thin films.// *Surface and Coatings Technology*, 193(1-3), 6-10(2005). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2004.08.174
30. Tang, C., Klimenkov, M., Jaentsch, U., Leiste, H., Rinke, M., Ulrich, S., Stueber, M.. Synthesis and characterization of Ti_2AlC coatings by magnetron sputtering from three elemental targets and ex-situ annealing.// *Surface and Coatings Technology*, 309, 445-455(2017). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.11.090
31. Abbas, N., Qin, X., Ali, S., Zhu, G., Lu, J., e Alam, F., Tang, J. Direct deposition of extremely low interface-contact-resistant Ti_2AlC MAX-phase coating on stainless-steel by mid-frequency magnetron sputtering method.// *Journal of the European Ceramic Society*, 40(8), 3338-3342(2020). DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.02.033
32. Torres, C., Quispe, R., Calderón, N. Z., Eggert, L., Hopfeld, M., Rojas, C., Grieseler, R. Development of the phase composition and the properties of Ti_2AlC and Ti_3AlC_2 MAX-phase thin films – A multilayer approach towards high phase purity.// *Applied Surface Science*, 537, 147864(2021). DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.147864
33. Su, R., Zhang, H., O'Connor, D. J., Shi, L., Meng, X., Zhang, H. Deposition and characterization of Ti_2AlC MAX phase and Ti_3AlC thin films by magnetron sputtering.// *Materials Letters*, 179, 194-197(2016). DOI: 10.1016/j.matlet.2016.05.086
34. Fu, J., Zhang, T. F., Xia, Q., Lim, S. H., Wan, Z., Lee, T. W., Kim, K. H. Oxidation and Corrosion Behavior of Nanolaminated MAX-Phase Ti_2AlC Film Synthesized by High-Power Impulse Magnetron Sputtering and Annealing.// *Journal of Nanomaterials*, 2015(1), 213128(2015). DOI: 10.1155/2015/213128
35. Li, Y., Zhao, G., Qian, Y., Xu, J., Li, M. Deposition and characterization of phase-pure Ti_2AlC and Ti_3AlC_2 coatings by DC magnetron sputtering with cost-effective targets.// *Vacuum*, 153, 62-69(2018). DOI: 10.1016/j.vacuum.2018.04.001
36. Pshyk, A. V., Coy, E., Kempinski, M., Scheibe, B., Jurga, S. J. Low-temperature growth of epitaxial Ti_2AlC MAX phase thin films by low-rate layer-by-layer PVD.// *Materials Research Letters*, 7(6), 244-250(2019). DOI: 10.1080/21663831.2019.1594428
37. Wang, Z., Li, W., Wang, C., Wu, H., Ke, P., Wang, A. Transforming the amorphous Ti-Al-C coatings to high-purity Ti_2AlC MAX phase coatings by prolonged annealing at 550 °C.// *Materials Letters*, 261, 127160(2020). DOI: 10.1016/j.matlet.2019.127160
38. Nicolaï, J., Furgeaud, C., Fonrose, B. W., Bail, C., Beaufort, M. F. Formation mechanisms of Ti_2AlC MAX phase on SiC-4H using magnetron sputtering and post-annealing.// *Materials & Design*, 144, 209-213(2018). DOI: 10.1016/j.matdes.2018.02.046
39. Андреев, А. А., Саблев, Л. П., Шулаев, В. М., Григорьев, С. Н. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия. 2005. С. 236.
40. Anders, A. Cathodic arcs: from fractal spots to energetic condensation. New York: Springer. 2008. P. 555
41. Li, J. J., Qian, Y. H., Niu, D., Zhang, M. M., Liu, Z. M., Li, M. S. Phase formation and microstructure evolution of arc ion deposited Cr_2AlC coating after heat treatment.// *Applied surface science*, 263, 457-464(2012). DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.09.082
42. Schramm, I. C., Pauly, C., Jöesaar, M. J., Eklund, P., Schmauch, J., Mücklich, F., Odén, M. Solid state formation of Ti_4AlN_3 in cathodic arc deposited $(Ti_{1-x}Al_x)$ Ny alloys.// *Acta Materialia*, 129, 268-277(2017). DOI: 10.1016/j.actamat.2017.03.001

43. Mahmoudi, Z., Tabaian, S. H., Rezaie, H. R., Mahboubi, F., Ghazali, M. J. Synthesis of Ti_2AlC & Ti_3AlC_2 MAX phases by Arc-PVD using Ti–Al target in C_2H_2/Ar gas mixture and subsequent annealing.// *Ceramics International*, 46(4), 4968-4975(2020). DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.10.235
44. Li, H., Cao, H., Liu, F., Li, Y., Qi, F., Ouyang, X., Zhao, N. Microstructure, mechanical and electrochemical properties of Ti_3AlC_2 coatings prepared by filtered cathode vacuum arc technology.// *Journal of the European Ceramic Society*, 42(5), 2073-2083(2022). DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.12.066
45. Wang, Z., Li, W., Liu, Y., Shuai, J., Ke, P., Wang, A. Diffusion-controlled intercalation approach to synthesize the Ti_2AlC MAX phase coatings at low temperature of 550 °C.// *Applied Surface Science*, 502, 144130(2020). DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.144130
46. Guenette, M. C., Tucker, M. D., Ionescu, M., Bilek, M. M. M., McKenzie, D. R. Cathodic arc co-deposition of highly oriented hexagonal Ti and Ti_2AlC MAX phase thin films.// *Thin Solid Films*, 519(2), 766-769(2010). DOI: 10.1016/j.tsf.2010.09.007
47. Rosén, J., Ryves, L., Persson, P. O., Bilek, M. M. M. Deposition of epitaxial Ti_2AlC thin films by pulsed cathodic arc.// *Journal of Applied Physics*, 101(5)(2007). DOI: 10.1063/1.2709571
48. Laska, N., Swadźba, R., Nellesen, P., Helle, O., Anton, R. Oxidation behavior of Ti_2AlC MAX phase-based coating on a γ -TiAl alloy TiAl48-2-2 produced by DC magnetron sputtering.// *Surface and Coatings Technology*, 480, 130601(2024). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2024.130601
49. Laska, N., Bauer, P. P., Helle, O., Kreps, F. Sputtering and Characterization of MAX-Phase Forming Cr–Al–C and Ti–Al–C Coatings and Their Application on γ -Based Titanium Aluminides.// *Advanced Engineering Materials*, 24(2), 2100722(2022). DOI: 10.1002/adem.202100722
50. Abdulkadhim, A., Takahashi, T., Music, D., Munnik, F., Schneider, J. M. MAX phase formation by intercalation upon annealing of TiC_x/Al ($0.4 \leq x \leq 1$) bilayer thin films.// *Acta Materialia*, 59(15), 6168-6175(2011). DOI: 10.1016/j.actamat.2011.06.029
51. Garkas, W., Leyens, C., Flores-Renteria, A. Synthesis and characterization of Ti_2AlC and Ti_2AlN MAX phase coatings manufactured in an industrial-size coater.// *Advanced Materials Research*, 89, 208-213(2010). DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.89-91.208